İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DENİZ SUYU VE MİNERAL SULARDAKİ BAZI ESER ELEMENTLERİN $Al(OH)_3$ İLE BİRLİKTE ÇÖKTÜRÜLEREK AYRILMASI VE FAAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ASLI EGE

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

OCAK 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DENİZ SUYU VE MİNERAL SULARDAKİ BAZI ESER ELEMENTLERİN $Al(OH)_3$ İLE BİRLİKTE ÇÖKTÜRÜLEREK AYRILMASI VE FAAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslı EGE
(509011107)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Aralık 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Ocak 2005

Tez Danışmanı : **Doç.Dr. Güleren DÖNER**
Diğer Jüri Üyeleri **Prof.Dr. Süleyman AKMAN (İ.T.Ü.)**
Prof.Dr. Gönül KUNT (Y.Ü.)

OCAK 2005

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam sırasında beni yönlendiren, desteğini ve bilgisini benden esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Güleren DÖNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Tez seminerimi hazırlarken her türlü desteğini gördüğüm sevgili arkadaşım Araş. Gör. Nilgün Tokman'a çok teşekkür ederim.
Tüm öğrenim hayatım boyunca bana gösterdikleri sonsuz sabır, ilgi ve desteklerinden dolayı başta annem olmak üzere tüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Aralık, 2004 Aslı EGE

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **viii**
SUMMARY **ix**

1. GİRİŞ **1**
1.1.Giriş ve Amaç 1

2. ATOMİK SPEKTROSKOPİ **3**
2.1. Atomik Spektrometrinin Tarihçesi 3
2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrinin Teorisi 3
2.3. Atomik Spektrum 4
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri 5
2.4.1. Işın Kaynakları 5
2.4.1.1. Oyuk Katot Lambaları 5
2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları 6
2.4.2. Atomlaştırıcılar 6
2.4.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar 7
2.4.2.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar 9
2.4.3. Monokromatörler 10
2.4.4. Dedektörler 10
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Girişimler 11
2.5.1. Spektral Girişimler 11
2.5.2. Spektral Olmayan Girişimler 11
2.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz 12
2.6.1. Lineer Kalibrasyon Yöntemi 12
2.6.2. Standart Ekleme Yöntemi 12

3. ESER ELEMENT ANALİZLERİ **13**
3.1. Eser Element Analizlerinin Günümüz Dünyasındaki Önemi 13
3.2. Eser Element Ayırma ve Ön-Zenginleştirme Yöntemleri 13
3.2.1. Buharlaştırma ile Ön-Zenginleştirme 15
3.2.2. Ekstraksiyon ile Ön-Zenginleştirme 15
3.2.3. İyon Değiştirme ile Ön-zenginleştirme 16
3.2.4. Birlikte Çöktürme ile Ön-zenginleştirme 17
3.2.4.1. Anorganik Birlikte Çöktürücüler 20
3.2.4.2. Organik Birlikte Çöktürücüler 23
3.3. Çalışılan Eser Elementler Hakkında Genel Bilgi 24
3.3.1. Kurşun (Pb) 24
3.3.2. Bakır (Cu) 25

3.3.3. Kadmiyum (Cd) 25

4. DENEYSEL KISIM **26**
4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Hazırlanışları 26
4.2. Kullanılan Cihazlar 27
4.3. Birlikte Çöktürme İşlemi 27
4.3.1. Standart Kalibrasyon Yöntemi 28

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **30**
5.1. Farklı OH^- Kaynaklarının Çökme Üzerine Etkisi 30
5.2. Reaktiflerin Ekleniş Sırasının Çökme Üzerine Etkisi 31
5.3. Optimum Na_2CO_3 Miktarının ve pH'ın Belirlenmesi 32
5.4. Optimum Alüminyum Miktarının Belirlenmesi 33
5.5. Optimum Santrifüjleme Zamanının Belirlenmesi 34
5.6. Optimum Asit Konsantrasyonunun Belirlenmesi 35
5.7. Matris İyonların Etkisi 36
5.8. Metot Validasyonu 38
5.9. Sonuçlar 41

KAYNAKLAR **42**

ÖZGEÇMİŞ **46**

KISALTMALAR

AAS	**:** Atomik Absorpsiyon Spektrometri
ETA	**:** Elektrotermal Atomlaştırıcı
GFAAS	**:** Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri
ETAAS	**:** Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometri
FAAS	**:** Flame Atomic Absorption Spectrometry
ppm	**:** parts per million
ICP-MS	**:** Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
APDC	**:** Ammonium Pyrolidine Dithiocarbamate
DDTC	**:** Diethyldithiocarbamate
rpm	**:** rounds per minute
CRM-SW	**:** Certified Reference Material-Seawater

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1.	Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri……	8
Tablo 4.1.	Absorbans ölçümlerinde uygulanan aletsel parametreler…….	27
Tablo 5.1.	Na_2CO_3 miktarının analatların geri kazanımları üzerine etkisi….....	33
Tablo 5.2.	Alüminyum miktarının analatların geri kazanımları üzerine etkisi..	34
Tablo 5.3.	Nitrik asit konsantrasyonunun analatların geri kazanımları üzerine etkisi…….	36
Tablo 5.4.	Çeşitli mineral suyu örneklerindeki iyon içerikleri (mgL^{-1})……	37
Tablo 5.5.	Deniz suyu standart referans materyalinin element içeriği……..	37
Tablo 5.6.	Analatların geri kazanımları üzerine matriks iyonların etkisi……..	38
Tablo 5.7.	Deniz suyuna ve mineral suya eklenen analatların geri kazanımları……...	40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	**:** Tek yollu ve çift yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri...	5
Şekil 2.2	**:** Oyuk katot lambasının yapısı……..	6
Şekil 2.3	**:** Genel bir alevli atomlaştırıcı……...	7
Şekil 2.4	**:** Ön karıştırmasız(a) ve ön karıştırmalı (b) yakıcılar……	9
Şekil 3.1	**:** Çeşitli taşıyıcılarla birlikte çökerek ayrılan eser elementler……...	19
Şekil 4.1	**:** Kadmiyuma ait kalibrasyon grafiği……	28
Şekil 4.2	**:** Bakıra ait kalibrasyon grafiği……..	29
Şekil 4.3	**:** Kurşuna ait kalibrasyon grafiği……...	29
Şekil 5.1	**:** pH'ın birlikte çökme üzerine etkisi…….	33
Şekil 5.2	**:** Santrifüjleme zamanının analatların geri kazanımları üzerine etkisi……	35

DENİZ SUYU VE MİNERAL SULARDAKİ BAZI ESER ELEMENTLERİN $Al(OH)_3$ İLE BİRLİKTE ÇÖKTÜRÜLEREK AYRILMASI VE FAAS İLE TAYİNİ

ÖZET

Deniz suyu ve mineral sularda eser miktarlarda bulunan metallerin atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) ile doğrudan tayini, metal iyonlarının çok düşük seviyelerde bulunmasından ve su örneklerindeki ana bileşenlerin girişim oluşturmasından dolayı çok zordur. Bu nedenlerle, analizden önce bir zenginleştirme metodunun kullanılması gereklidir. Bu amaçla, solvent ekstraksiyon, iyon değiştirme, katı-faz ekstraksiyon, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme gibi çeşitli ön-zenginleştirme teknikleri kullanılmaktadır. Bu tekniklerden, birlikte çöktürme tekniği atomik absorpsiyon spektrometrik tayinleri etkileyen matrikslerden eser elementlerin zenginleştirilmesi için özellikle önerilen metotlardan biridir. Demir(III)-, indiyum-, galyum-, seryum(IV)-, lantanyum, magnezyum-, skandiyum-, zirkonyum-hidroksit gibi çok sayıda metal eser metal iyonların farklı ortamlardan zenginleştirilmesi için başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri (GFAAS) ile karşılaştırıldığında çok daha fazla kullanışlı bir tekniktir ve daha fazla avantaja sahiptir. FAAS'de matrisler, GFAAS'de olduğu kadar etkili değildir ve ayrıca FAAS daha geniş bir çalışma aralığı sağlar. Bunlar, FAAS'nin en önemli avantajlarıdır.

Bu çalışmada, FAAS'nin avantajlarını göz önüne alarak, sulu çözeltilerdeki, deniz suyundaki ve mineral sulardaki kadmiyum, bakır ve kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayinlerinden önce, ayrılması ve ön-zenginleştirilmesi için bir alüminyum hidroksitle birlikte çöktürme yöntemi geliştirilmiştir. Kurşun, bakır ve kadmiyumun tayini için, hava-asetilen yakıcı ekipmanlı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Spektral ışın kaynağı olarak bakır, kurşun ve kadmiyum oyuk katot lambaları kullanılmıştır.

Çalışılan elementler için, pH'ın etkisi, taşıyıcı element miktarı, santrifüjleme zamanı, asit konsantrasyonu ve olası matris iyonların etkisi, gibi birlikte çöktürme koşulları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Kadmiyum, bakır ve kurşunun, alüminyum hidroksitle birlikte pH 7'de % 2–3 civarında rölatif standart sapma ile kantitatif bir şekilde (≥ 95%) çöktüğü bulunmuştur. Tayin sınırları (3δ), kadmiyum için 6 ng mL^{-1}, bakır için 3 ng mL^{-1}, kurşun için 16 ng mL^{-1}'dır. Metot, standart eklenmiş mineral suyu ve deniz suyu örneklerinin ve CRM-SW 312205 standart referans materyalin analizi ile metodun geçerliliği test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, önerilen metodun eser miktarlarda Cu, Cd ve Pb içeren su örneklerinin analizine uygulanabileceğini göstermektedir.

SEPARATION OF SOME TRACE ELEMENTS IN SEAWATER AND MINERAL WATER BY COPRECIPITATION WITH ALUMINUM HYDROXIDE AND THEIR DETERMINATION BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

SUMMARY

The direct determination of the trace metals in sea water and mineral waters by atomic absorption spectrometry (AAS) is very difficult due to the low levels of metal ions and also interferic influences of main components of the water samples. Therefore, it has been necessary to use a preconcentration method prior to analysis. Several preconcentration techniques are used for this purpose including solvent extraction, ion exchange, solid-phase extraction, adsorption and coprecipitation. Among these techniques, coprecipitation method is particularly proposed to preconcentrate trace elements from matrices that adversely influence atomic absorption spectrometric detection. A number of metal hydroxides such as iron (III)-, indium-, gallium-, cerium (IV)-, lanthanum-, magnesium-, scandium-, zirconium-hydroxides have been widely used and successfully applied for the preconcentration of trace metal ions from different media.

Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) is much more convenient technique and has much more advantages comparing the graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The matrices are not as effective in FAAS as in GFAAS and FAAS provides larger working range than GFAAS does. These are the most important advantages of FAAS.

In this study, taking advantages of FAAS, an aluminum hydroxide coprecipitation method has been investigated for the separation/preconcentration of cadmium, copper and lead in aqueous solutions, seawater and mineral water samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determination. An atomic absorption spectrometer equipped with an air-acetylene burner was used for the determination of copper, cadmium and lead. Copper, cadmium and lead hollow cathode lamps were used as the spectral radiation sources.

The coprecipitation conditions, such as the effect of the pH, the amount of carrier element, centrifugation time, acid concentration and the effect of possible matrix ions were examined in detail for the studied elements. It was found that cadmium, copper and lead are coprecipitated quantitatively (≥ 95%) with aluminum hydroxide at pH 7 with low relative standart deviation values of around 2-3 %. Detection limits (3δ) were 6 ng mL^{-1} for Cd, 3 ng mL^{-1} for Cu and 16 ng mL^{-1} for Pb. The method proposed was validated by the analysis of CRM-SW 312205 seawater standard reference material and spiked mineral water and seawater samples. The obtained results showed that the proposed method is applicable to analyze the water samples containing trace amount of Cu, Cd and Pb.

1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Amaç

Eser element analizleri, günümüzde birçok alanda kullanılır ve analitik kimyanın en önemli dallarından biridir. Doğal su örneklerinin atomik absorpsiyon spektrometri ile eser analizi, literatürde en çok karşılaşılan çalışma konuları arasında yer almaktadır. Bununla birlikte, bu su örneklerinde analizi yapılmak istenen elementlerin çok düşük miktarlarda bulunmasından ve örnek bileşenlerinin girişim etkilerinden dolayı doğrudan tayin yapmak çok zordur. Bu yüzden tayinden önce, bir ön-zenginleştirme ve ayırma yönteminin uygulanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Eser elementlerin, daha küçük hacimlerde bir başka ortama alınarak konsantrasyonlarının arttırılması işlemine "Ön-zenginleştirme ve Ayırma" denir. En çok kullanılan ön-zenginleştirme ve ayırma yöntemleri; ekstraksiyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yöntemleridir. Birlikte çöktürme, verilen koşullar altında bir elementin kendi katı fazı oluşmuyorsa o elementin oluşturulan bir çökelti üzerine tutunarak çökmesidir. Birlikte çöktürücüleri genel olarak anorganik ve organik olarak ikiye ayırmak mümkündür. Anorganik çöktürücüler içinde metal hidroksitler, yüksek yüzey geri kazanımları sağlamasından ve toprak alkali metaller için etkin ayırma faktörüne sahip olmasından dolayı en çok kullanılan çöktürücülerdir. Bunlardan demir(III)-, indiyum-, galyum-, seryum(IV)-, lantanyum, magnezyum-, skandiyum-, zirkonyum-hidroksit gibi hidroksitler sıklıkla kullanılmakta ve metal iyonlarının farklı ortamlardan ayrılıp zenginleştirilmesine başarıyla uygulanmaktadır.

Bu çalışmada, deniz suyu ve mineral sularda eser miktarlarda bulunan kurşun, bakır ve kadmiyumun tayini için alüminyum hidroksitle birlikte çöktürme yöntemi

geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için, çöktürme için en uygun hidroksil kaynağının belirlenmesi, reaktiflerin ekleniş sırası, optimum pH, optimum taşıyıcı element (Al) miktarı, optimum santrifüjleme zamanı, optimum asit konsantrasyonu ve olası matriks iyonların birlikte çöktürme üzerine etkisi gibi deneysel parametreler detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Önerilen metodun doğruluğu, analat standartlarının eklendiği deniz suyu, mineral su ve deniz suyu standardı (CRM-SW 312205) örneklerinden analatları geri kazanma çalışmalarıyla test edilmiştir. Geliştirilen bu metot, basittir, hızlıdır ve yüksek miktarlardaki matrikslerin varlığında bile eser miktardaki analatların girişimsiz tayinini olanaklı kılar. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen $Al(OH)_3$ ile birlikte çöktürme metodunun eser miktarlarda Cu, Cd ve Pb içeren deniz suyu ve mineral su örneklerinin analizine uygulanabileceğini göstermiştir.

2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Atomik Spektrometrinin Tarihçesi

İlk spektroskopik gözlem, 1740'da Newtonun prizmadan geçen beyaz ışının farklı renklere ayrılmasını keşfetmesidir. Alev emisyon tekniğiyle ilk nicel analiz, 1873'te Champion, Pellet ve Grenier tarafından yapılmıştır. Bu analizde, iki çeşit alev kullanılarak sodyum tayin edilmiştir. Pnömatik sisleştirici ve hava-asetilen alevini ilk olarak Lundegardh uygulamıştır. Prizmanın ve şebekelerin gelişmesi de, bu döneme rastlamaktadır. İlk ticari alev fotometresi, 1937'de piyasaya çıkmıştır.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin temel fikri, ilk olarak 1955'te Walsh tarafından ortaya atılmıştır. AAS'nin kimyasal analizlerde pratik bir yöntem olarak kullanılmaya başlanması Walsh'ın oyuk katod lambasını bulmasıyla başlar. 1955'ten beri AAS en yaygın ve kullanışlı kimyasal analiz yöntemlerinden biri olmuştur. Aynı anda, Alkemade ve Milatz alevin hem ışın kaynağı hem de atomlaştırıcı olarak kullanıldığı bir atomik absorpsiyon spektrometresi geliştirmişlerdir.

Atomik absorpsiyon spektrometresinin gelişimi çok hızlı olduğu için, atomik absorpsiyon aletleri de çok hızlı bir şekilde yaygınlaşmıştır. Elektrotermal atomlaştırıcıların keşfiyle atomik absorpsiyonun kullanım alanı önemli ölçüde genişlemiştir. Bu teknikler ölçülebilir elementlerin sayısını arttırmış ve tayin sınırlarını düşürmüştür [1].

2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrinin Teorisi

Atomik absorpsiyon spektrometri (AAS), 70 kadar metal ve yarı metalin eser nicel tayini için kullanılan ve elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir analiz yöntemidir.

1760 yılında Lambert, homojen bir ortamın belli bir kalınlıktaki tabakasından geçen ışın bağıl miktarının, ışının geçtiği tabakanın kalınlığı d'ye bağlı olduğunu ve buna karşılık gelen ışın şiddetinin (I_0), ortamı terk eden ışın şiddetine (I) oranının, ışın şiddetinden bağımsız olduğunu ispatlamıştır.

$$I = I_0.e^{-xd} \quad (2.1)$$

x: absorpsiyon faktörüdür. Absorpsiyon faktörü, konsantrasyon (c) ile orantılıdır.

$$x = k.c \quad (2.2)$$

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülerek aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$A = \log (I_0/I) = k.c.d \text{ (Lambert-Beer Yasası)} \quad (2.3)$$

A = Absorbans, I_0 = Gelen ışın şiddeti, I = Geçen ışın şiddeti, k = Absorpsiyon katsayısı (Absorplanan maddenin türüne bağlı bir sabit), d = Absorpsiyon tabakasının kalınlığı, c = Absorplanan maddenin konsantrasyonu

Absorpsiyon ve emisyon olayları arasında bir ilişki olduğunu Kirchoff tespit etmiştir. Buna göre, belirli bir dalga boyunda emisyon ışını yayan maddeler, aynı dalga boyundaki ışını absorbe edebilirler.

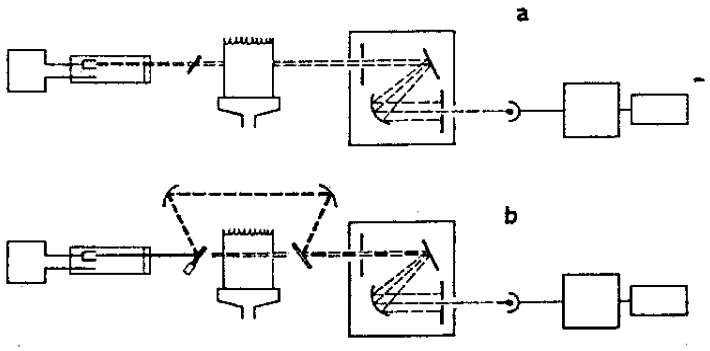
2.3. Atomik Spektrum

Işın enerjisinin sadece belirli dalga boyları bir atom tarafından absorplanabilir ve absorpsiyon sonucu atom yüksek enerjili yani uyarılmış hale gelir. Daha düşük enerji seviyesine dönerken, absorpladığı enerjiyi genellikle yine ışın şeklinde geri verir. Atomlar termal ya da elektriksel olarak uyarıldıktan sonra absorplanan enerji ışın yayılması şeklinde geri verilirse emisyon spektrumu; eğer atomlar ışın tarafından uyarılırlarsa ve bu şekilde absorplanmış enerji geri verilirken ışın yayılırsa, floresan spektrumu şeklinde adlandırılır. Atomlar sadece belli enerji seviyelerine sahip olduğundan atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin genel parçaları; analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapan bir ışın kaynağı, örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışın şiddetini ölçen bir dedektör, absorpsiyon sonuçlarını veren bir göstergedir.

Şekil 2.1'de tek yollu ve çift yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Tek yollu (a) ve çift yollu (b) atomik absorpsiyon spektrofotometreleri

2.4.1. Işın Kaynakları

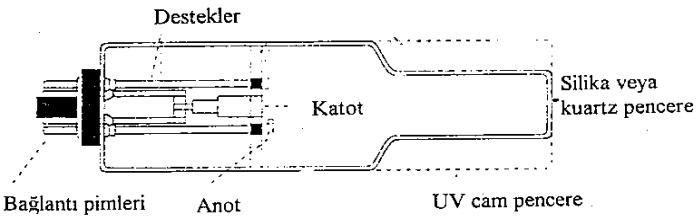
AAS'de, incelenen elementin çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması bir avantajdır. Bu nedenle, sürekli bir ışın kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmaya çalışmak yerine, absorpsiyon hattından daha dar bir emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlar.

AAS'de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir; oyuk katot lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, sürekli ışın kaynakları, buhar boşalım lambaları, yüksek ışımalı lambalar. Ancak, bunlardan en fazla kullanılan ilk iki tip lambanın özellikleri burada verilecektir.

2.4.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambası AAS'de en çok kullanılan ışın kaynağıdır. Oyuk katot lambaları, düşük basınçta (1-2 mmHg) neon ve argon gibi asal bir gazla doldurulmuş 3-4 cm eninde 8-10 cm boyunda silindir biçiminde lambalardır (Şekil 2.2). Bu lambalarda kullanılan katot, oyuk bir silindir biçimindedir ve analizi yapılacak elementten

yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru oldukça büyük hız kazanırlar ve katoda çarpmaları sonucunda katottaki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar.



Şekil 2.2. Oyuk katot lambası

AAS'de, oyuk katot lambası kullanımının en büyük dezavantajı; incelenen her element için o elemente özgü bir oyuk katot lambasının kullanımının ve spektrofotometreye yerleştirilmesinin gerekliliğidir. Bu nedenle, çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmiştir.

2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları 3-8 cm uzunluğunda ve yaklaşık 0.5-1 cm çapında kuartz tüplerden oluşmuştur. Tüp birkaç mg saf tayin metali (veya bunun uçucu bir tuzuyla) ve birkaç yüz paskal basınçta inert bir gazla doldurulmuştur. Lamba yüksek frekanslı bir jeneratörün sarımları içine monte edilmiştir.

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de floresans spektrometresinde kullanılır. Bu lambaların en büyük avantajı, özellikle kolay buharlaşan elementler için ışıma şiddetinin yüksek oluşudur. Bu nedenle vakum UV bölgede uygun bir şekilde kullanılabilirler. Günümüzde elektrotsuz boşalım lambaları, AAS'de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve birçok element için diğer ışın kaynaklarının yerini almaktadır.

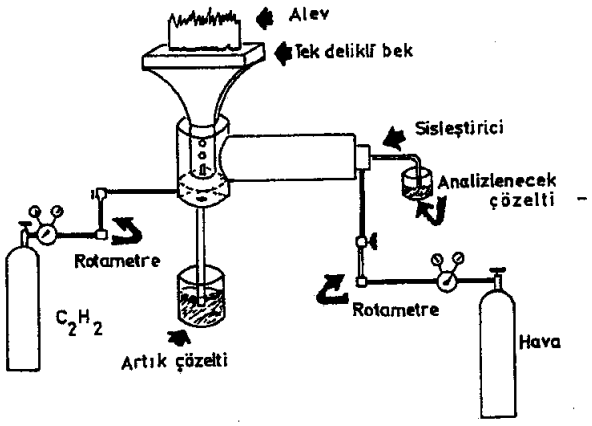
2.4.2. Atomlaştırıcılar

Bir atomlaştırıcının (absorpsiyon hücresinin) en önemli işlevi, bir örnekte bulunan iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin temel seviyedeki atomlarını üretmektir. AAS'de bir analizin başarısı, atomlaşmanın etkinliğine ve örnek içindeki

analizi yapılacak elementin atomlaşma derecesine doğrudan bağlıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır.

2.4.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi aleve bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür (Şekil 2.3). Örnek çözeltisi aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar erir, buharlaşır ve atomlaşır. Alevde organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazlarıyla tepkimeye girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra, oluşan gaz moleküller ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar.



Şekil 2.3. Genel bir alevli atomlaştırıcı

Çözeltilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Alev tarafından sağlanan enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan orantılıdır. Alev sıcaklığındaki küçük değişiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yanıcı gaza oranını değiştirerek ayarlanabilir. İyi bir absorbans ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği durumda yapılmalıdır. Genellikle alev, atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının yanma ürünleriyle ya da örnekteki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alevin yükseltgen ya da indirgen karakteri oldukça önemlidir. Tablo 2.1'de AAS'de kullanılan yakıcı ve yanıcı gazlar ve çeşitli alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

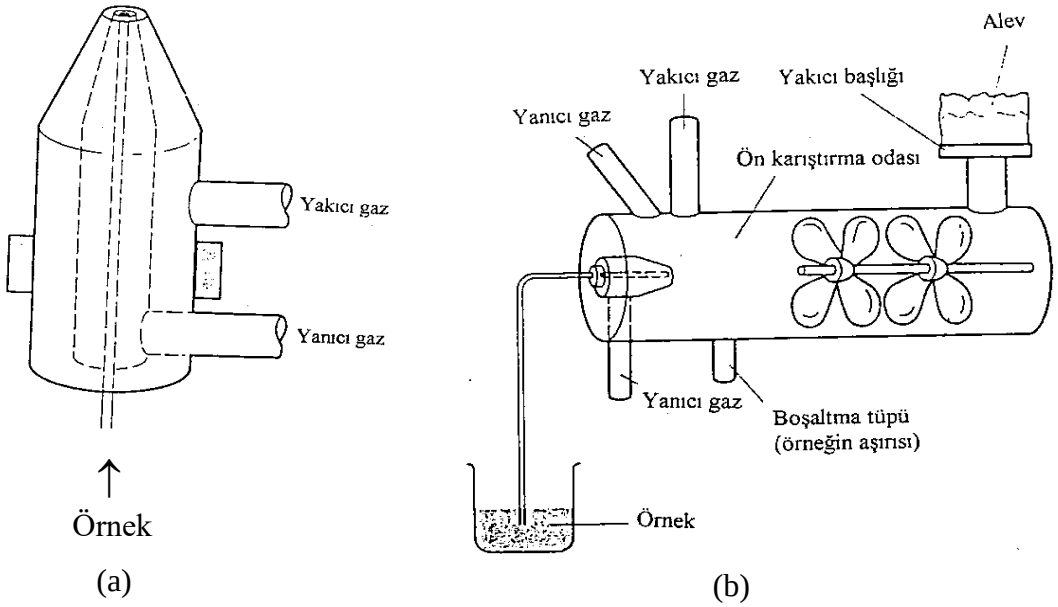
Tablo 2.1. Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Yaklaşık Maksimum Sıcaklık, °C
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Azotprotoksit	2650
Propan	Azotprotoksit	2650
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Azotprotoksit-asetilen alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir. Ancak hava-asetilen alevinin alevlenme sıcaklığı daha düşük olduğu için daha güvenlidir. Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak, sıcaklığı kontrol etmek için bazen alev gazları karışımı da kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak, argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir.

Örneğin aleve verilmesinde çoğunlukla iki tip uygulama kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda, ön karıştırmalı ve ön karıştırmasız iki tür yakıcı kullanılır.

Ön karıştırmasız yakıcılarda yükseltgeyici (yakıcı gaz), yakıt (yanıcı gaz) ve örnek doğrudan aleve gider [Şekil 2.4.(a)]. Bu yakıcıların avantajı, alev gazları yakılmadan önce karışmazlar. Bu patlama olasılığını ortadan kaldırır ve çabuk alev alan gazların güvenli bir şekilde kullanılmasını mümkün kılar. Dezavantajı ise, aleve büyük bir damla geldiği zaman bağıl gürültülü bir alevin oluşmasıdır. Alevde tamamen buharlaşmayan damla ışın yayar. Alevdeki gürültü, dedektör tarafından kaydedilen gürültü miktarını artırır. Bu da kararsız bir okumayla sonuçlanır. Bu yakıcılarda ışının alev içinde kat ettiği yol kısa olduğundan hassasiyet düşüktür. Bu sebeplerden dolayı bu tür yakıcılar AAS'de nadir kullanılır.



Şekil 2.4. Ön karıştırmasız (a) ve ön karıştırmalı (b) yakıcılar

Ön karıştırmalı yakıcılarda, yakıcı gaz-örnek karışımı, büyük damlaların ayrıldığı ve uzaklaştırıldığı bir ön karıştırma odasına doğru akar [Şekil 2.4.(b)]. Bu oda ayrıca yakıcı gaz ve örneğin, yakıtla karıştırılması için de kullanılır. Örnek, gaz karışımıyla odaya doğru taşınırken, küçük damlalar haricinde hepsi akış yoluna yerleştirilmiş engellere çarpar ve alt kısma akar. Akan damlalar atık biriktirme kabına gelir. Küçük damlalar aleve doğru ilerler. Örneğin yaklaşık %90'ı ön karıştırma odasında kaybolur.

Ön karıştırmasız yakıcılarda aleve daha fazla örnek girer. Ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ön karıştırmalı yakıcılarda, daha düzgün yanan alev yüksek sinyal/gürültü oranı verdiği için nicel analizlerde tercih edilir. Bunların dezavantajı, yakıcı gaz ve yanıcı gaz ön karıştırma odasında karıştığı zaman patlamalar oluşabilir.

2.4.2.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılar (ETA), gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan aygıtlardır. Çok çeşitli tarzda elektrotermal atomlaştırıcılar geliştirilmiştir. Bunlar; grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüplerdir. En çok kullanılan ETA, dirençle ısıtılan grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır.

Grafit tüp (fırın) etrafı kapatılmış bir şekilde yerleştirilmiş ve atmosferdeki oksijenden N_2, Ar gibi gaz akışı ile korunmuştur. Fırın atomik absorpsiyon spektrometresinin ışın yoluna yerleştirilir ve bir ışın kaynağından gelen karakteristik ışın, kuartz pencereden ve sonra grafit tüpten geçer. Bu ışın, monokromatör tarafından ayrılır, dedekte edilir ve kaydedilir. Genellikle 10-50 µL arasındaki sıvı örnek, örnek verme oyuğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına) veya tüpün içindeki platforma verilir. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Genel bir sıcaklık programı ilk olarak örneğin hafifçe ısıtıldığı ve çözücüsünün uçurulduğu kurutma basamağı, ikinci basamak analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı piroliz (ön atomlaşma) basamağı, üçüncü basamak tüpte serbest atom buharlarını oluşturan ve oluşan atomların ışın absorpsiyonunun ölçüldüğü atomlaşma basamağı, dördüncü basamak tüpün yüksek sıcaklıklara ısıtılarak kalıcı veya az uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı temizleme basamağı ve son olarak soğutma basamağı şeklindedir. Koruyucu gaz akışı ısıtma süresince devam eder. Sadece atomlaşma basamağında durdurulur.

2.4.3. Monokromatörler

Atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması AAS yöntemine büyük bir avantaj getirir. Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı olduğu halde, AAS' de bu o kadar önemli değildir. AAS' de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır ve normal bir monokromatörün ayırma gücünün üstünde değerlerdir. Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir.

2.4.4. Dedektörler

Dedektörler, ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işını elektrik sinyaline dönüştürürler. Bir dedektörün, ışına karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışına cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve ürettiği elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir.

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Girişimler

Bir elementin tayininin başka bir element ya da molekül tarafından engellenmesine "girişim" denir. AAS'de girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olmak üzere iki başlık altında toplanmaktadır.

2.5.1. Spektral Girişimler

AAS'de, bileşenlerin atomik ya da moleküler hatlarının çakışması, ışının tayin elementi dışında başka türler tarafından absorplanması ve bileşenlerden oluşmuş olan buharlaşmamış partiküller tarafından kaynaktan gelen ışının saçılması gibi durumlarda spektral girişimler olur. En yaygın spektral girişimler, ortamdaki buharlaşmış moleküllerin tayin elementi ile aynı dalga boyunda absorpsiyon yapması ve/veya bileşenlerden oluşan buharlaşmamış partiküllerin ışın kaynağından gelen ışını saçmasıdır. Bu iki etki zemin (background) absorpsiyonu olarak tanımlanır.

Moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışının saçılmasıyla oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için alev tekniğinde en iyi yöntem yüksek sıcaklıktaki alevin kullanılmasıdır. Grafit fırın tekniğinde matriks değiştirme zemin girişiminin belirgin bir şekilde azalması için etkin bir yoldur. Spektral girişimler ayrıca aletsel olarak, Çift Hat Metodu, Sürekli Işın Kaynaklı Düzeltme Metodu ve Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Metodu ile düzeltilebilmektedir.

2.5.2. Spektral Olmayan Girişimler

Bu tür girişimler örneğin özelliklerine bağlı olarak fiziksel, iyonlaşma ve kimyasal girişimler olarak sınıflandırılabilir.

Fiziksel girişimler, örnek çözeltisinin ve referans maddenin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklılığından dolayı oluşur ve aleve ulaşan örnek miktarı ve örnek buharlaşması gibi parametrelerden etkilenir. Örnek ve referans çözeltilerin özellikleri birbirine benzetilerek bu girişimler giderilebilir.

İyonlaşma girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkta iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerler elde edilir. Bu girişimlerin azaltılması için, atomlaşma sıcaklığının

düşürülmesi, standart ve örnek çözeltilerine iyonlaşma enerjisi küçük bir elementin eklenmesi yöntemleri uygulanır.

Kimyasal girişimlerin birçok nedeni vardır. Bunlar; tayin elementinin moleküler halde buharlaşması, zor buharlaşan tuzların oluşumu ve oluşan atomların ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon ortamında yeteri kadar uzun süre kalmamasıdır. Kimyasal girişimler, alev veya grafit fırın sıcaklığını artırarak veya kimyasal çevre değiştirilerek yok edilebilir. Bu yöntemler herhangi bir nedenden dolayı uygulanamazsa kimyasal girişimler, standart çözeltilere engelleyici iyonlardan ekleyip örnek ve standart matriksini birbirine benzeterek, girişim yapan anyonu örnek çözeltiye aşırı miktarda eklenen başka bir katyonla bağlayarak ve tayin elementini kompleks oluşumuyla koruyarak giderilebilir.

2.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz

AAS'de, kantitatif analiz için iki yöntem kullanılır.

2.6.1. Lineer Kalibrasyon Yöntemi

Analiz edilecek elementin saf bir bileşiğinden hazırlanmış, bir dizi standart çözeltinin absorbansları ölçülür. Konsantrasyon değerlerine karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen bu grafiğe "kalibrasyon grafiği" denir. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgeye "çalışma aralığı" denir ve nicel analiz bu bölgede yapılır. Kalibrasyon grafiği çizildikten sonra, aynı koşullar altında örnek çözeltisinin absorbansı ölçülür. Daha sonra, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak örnek çözeltisi içindeki analat miktarı belirlenir.

2.6.2. Standart Ekleme Yöntemi

Tayin edilen elementin birlikte bulunduğu yabancı maddelerden gelen etkilerin niteliği bilinmediğinde bu yöntem uygulanır. Bu yöntemde, analiz çözeltisi A, B, C gibi eşit kısımlara ayrılır. A kısmının doğrudan absorbansı okunur. B ve C kısımlarına ise farklı miktarlarda tayin elementine ait standart çözeltiden eklenir ve absorbansları okunur. İlave edilen standart konsantrasyonları, absorbans değerlerine karşı grafiğe geçirilir. Çizilen grafikte elde edilen doğrunun, konsantrasyon eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analat konsantrasyonunu verir.

3. ESER ELEMENT ANALİZLERİ

3.1. Eser Element Analizlerinin Günümüz Dünyasındaki Önemi

Anorganik ve organik numunelerde konsantrasyonu 100 μg/g'ın altında olan elementlerin analizi olarak tanımlanabilen "eser element analizi", uygun teknikler kullanılarak ng/l ve pg/g seviyelerinde bile doğru ve kesin olarak tayin edilebilir.

Eser elementler biyoloji, tarım ve tıp bilimlerinde, atmosfer, doğal sular, topraklar, bitkiler, hayvan ve insan besinleri, hayvan ve insan kanı, idrar ve dokularında sıklıkla analiz edilir. Örneğin, doğal sularda bulunan eser metallerin analizi jeokimya, çevre, biyoloji ve su araştırmaları çalışmalarında yararlı bilgiler verir [2].

Eser analiz ölçümleri endüstri, ticaret, devlet ve birey için birçok konuda anahtar görevi görür. Örneğin; birçok yeni materyalin ve güvenli pestisidlerin üretimi ve geliştirilmesi, spesifik eser analiz tekniklerinin bulunabilirliğine bağlıdır. Benzer şekilde, eser analiz devlet tarafından, çevreyi veya tüketiciyi korumak, iş yerlerinde sağlık açısından güvenliği sağlamak için limitlerin düzenlenmesi sırasında kullanılır. Eser analiz kısaca, tamamlanmış bir ürünün kalite kontrolünde, proses kontrolü ve optimizasyonu, çevrel sağlık düzenlemeleri, araştırma ve geliştirme gibi konularda uygulama alanına sahiptir [1].

3.2. Eser Element Ayırma ve Ön-zenginleştirme Yöntemleri

Birçok eser elemente, analiz edilmeden önce hem uygun ortama almak hem de zenginleştirmek amacıyla önzenginleştirme/ayırma işlemleri uygulanmaktadır.

Eser element analizlerinde ortamın etkisi sözkonusu değilse ve eser elementlerin konsantrasyonu kullanılacak yönteme göre yeterince yüksekse ortam analize uygundur. Eğer metal konsantrasyonu elementin tayin sınırının altında ise zenginleştirme uygulanır. Eser elementlerin çoğu, analiz öncesi ana bileşenlerden ayrılmalı ve sonra zenginleştirilmelidir. Zenginleştirme işlemi uygulandığında, numune kadar destile suya da aynı zenginleştirme işlemi ve diğer prosedürler

uygulanarak blank (kör) çalışması mutlaka yapılmalı ve bu değer numunenin analiz sonuçlarından çıkarılmalıdır.

Standart çözeltilerin bileşiminin, örneğin bileşimine benzemesi önemlidir. Tayin edilecek maddenin bulunduğu ortama "matriks" denir. Birçok durumda, matriks eser elementin tayini üzerinde olumsuz etki yapar ve yeterli kesinlik ve doğrulukta sonuç alınamaz. Hatta, bazı hallerde tayin bile mümkün değildir.

Farklı ortamlarda, aynı konsantrasyonda bulunan eser elementlerin farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması başka bir problemdir. Eser analizlerde kullanılan enstrümantal yöntemlerde, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince birbirine benzetilmesi gerekir.

Kullanılan ayırma ve ön-zenginleştirme yöntemleriyle şu kolaylıklar sağlanmaktadır;

i. Eser element konsantrasyonu artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılmış olur.

ii. Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilmiş olur. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.

iii. Büyük örnek hacimlerinden küçük örnek hacimlerine geçildiğinden örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenebilir.

iv. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen bir ortam içine alındığından, standartlar ile örneğin bulunduğu ortamı benzetmek kolaylaşır. Bunun sonucunda doğruluk artar.

v. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.

vi. Seçimlilik artar.

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde en önemli ölçüt, istenilen eser elementin ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi R_A;

$$\% R_A = (Q_A / Q^o_A) \times 100 \qquad (3.1)$$

ifadesi ile verilir. Bu ifadedeki, Q^o_A, numunede bulunan A elementinin miktarı, Q_A ise zenginleştirme sonrası ortamdaki A'nın miktarıdır. Pratikte %99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak pek mümkün olmayabilir. Çoğu anorganik eser analizlerde geri kazanma verimi en az %90 veya %95'in üzerinde olmalıdır [3].

Eser element analizlerinde en çok kullanılan ayırma ve ön-zenginleştirme yöntemleri buharlaştırma, ekstraksiyon, iyon değiştirme ve birlikte çöktürmedir.

3.2.1. Buharlaştırma ile Ön-Zenginleştirme

Örnek ısıtılarak, çözücünün buharlaşması ile zenginleştirme sağlanır veya analat uçucu bir bileşiğine dönüştürülüp matriksten ayrılır. Anorganik eser analizde, bu yöntemin kullanımı pek yaygın değildir. Bu yöntemde matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkının oldukça büyük olması gerekir. Bu yöntemin birçok dezavantajı bu yöntemin kullanımını sınırlar. Bu dezavantajlar,

i. Bazı eser elementler, elementel veya bileşikleri halinde zenginleştirme esnasında buharlaşıp kaybolabilirler. Bazıları ise buharlaşma işleminin gerçekleştirildiği cam kabın yüzeyine adsorbe olabilirler.

ii. Örneğin toplam çözünmüş katı içeriği yüksekse bu, buharlaştırma sonucu zenginleşerek ihmal edilemeyecek seviyeye çıkar. Hatta, bazen bazı bileşiklerin çözünürlükleri aşılarak çökelek oluşabilir ve kayıplar olabilir.

iii. İşlem yavaştır, zenginleştirme faktörüne bağlı olarak saatlerce sürebilir. Bu sırada, laboratuar ortamında her zaman kontaminasyon riski vardır.

iv. Buharlaşma sırasında kabın dibinde oluşan geniş yüzeye sahip tortunun (kireç vb.) tayin elementini adsorplama riski oldukça fazladır.

3.2.2. Ekstraksiyon ile Ön-Zenginleştirme

Ekstraksiyon ile zenginleştirme yöntemi, eser analizde kullanılan ön-zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı bir şekilde uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yer tutar. Ekstraksiyon, kimyasal bağların bir fazdan diğer bir faza taşınması olayıdır. İki faz içindeki madde miktarları, Berthelat-Jungfleisch ve Nernst [4] dağılım yasasıyla ifade edilmiştir. Bu durum aşağıdaki formülle ifade edilmektedir.

$$k = C_o/C_w \tag{3.2}$$

Bu ifadede k dağılım katsayısını, C_o organik fazdaki madde miktarını ve C_w ise sulu fazdaki madde miktarını göstermektedir. Ekstraksiyon sistemlerinde iki faz arasındaki dağılım katsayısını metal iyonu, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler

(maskeleme), ligand, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Seçimlilik bu değişkenlerden yararlanılarak sağlanır. Eser analiz uygulamalarında, bir faz genellikle su, diğer faz ise uygun organik çözücüdür. Eser elementler, şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. En önemli avantajı, istenmeyen matriksin genel olarak ekstrakte edilmemesi ve dolayısıyla tayin elementinden ayrılarak girişim yapmasının önlenmesidir. Bu yöntemin başlıca dezavantajları şunlardır. Kullanılan birçok kimyasal madde nedeniyle, bazı mekanik aktarmalar sırasında kontaminasyon ve kayıplar meydana gelmesidir. İşlem esnasında, organik çözücülerden dolayı laboratuar toksik buharla dolar. Ekstraksiyonun başarılı olması analizcinin bu konudaki tecrübesine bağlıdır. Özellikle ekstrattaki metal konsantrasyonunun, organik çözücünün kolay buharlaşması nedeniyle zamanla değişmesine dikkat edilmelidir. Ayrıca grafit fırın tekniği kullanılıyorsa, organik sıvının kolayca ve tekrarlanabilir şekilde enjeksiyonu oldukça zordur.

3.2.3. İyon Değiştirme ile Ön-zenginleştirme

İyon değiştirme, suda çözünmeyen katı bir maddenin yapısında bulunan iyonları temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla değiştirmesi özelliğine dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, organik ve anorganik olarak ikiye ayrılır. Anorganik iyon değiştiriciler, doğal (killer, zeolitler, vb.) ve sentetik (sentetik zeolitler, metal oksitler, asit tuzları, vb.) bileşiklerdir. Organik iyon değiştiriciler ise, gözenekli, çözünür olmayan ve sağlam bağlı organik fonksiyonel gruplar içeren polimerik bileşiklerdir. Bu fonksiyonel gruplara bağlı iyonlar çözeltideki iyonlarla yer değiştirir. Katyon değiştirenlere "katyonik iyon değiştiriciler", anyon değiştirenlere "anyonik iyon değiştiriciler" denir.

Eser elementlerin iyon değiştiricilerle matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi iki metotla yapılır. Bunlar; batch (çalkalama) metodu ve kolon metodudur. Batch metodunda, belli bir miktar örnek çözeltiye uygun bir pH'da belli bir miktar iyon değiştirici reçine ilave edilerek karışım, tayin elementinin reçineye bağlanmış ve çözeltide kalan miktarları arasında denge kurulana kadar çalkalanır. Tutunma tamamlandıktan sonra, reçine filtre edilerek tayin elementi ana çözeltideki matriksten ayrılmış olarak geri kazanılır. Bu metodun, zenginleştirme oranının sınırlı olması, alıkonma veriminin yüksek olmaması, kontaminasyona ve madde kaybına neden olması ve tekrarlanabilirliğin düşük olması gibi dezavantajları vardır. Kolon

metodunda ise, örnek çözelti uygun bir pH'da reçine doldurulmuş kolondan geçirilir. Kolondaki reçine tarafından tutulan iyonlar, küçük hacimde uygun bir elüent ile elue edilir. Böylece hem tayin elementinin ana matriksten ayrılması hem de çok büyük oranlarda zenginleştirilmesi sağlanmış olur.

3.2.4. Birlikte Çöktürme ile Ön-zenginleştirme

Ön-zenginleştirme ve ayırma metodu olarak birlikte çöktürme tekniği en sık kullanılan metotlardan biridir. Birlikte çöktürme, verilen koşullar altında bir elementin kendi katı fazı oluşmuyorsa o elementin, oluşturulan bir çökelti üzerine tutunarak çökmesidir. Birlikte çöktürme, çökelti oluşum prosesi, sulu fazın bileşimi, pH, sıcaklık, çökeltiyi oluşturan iyonların doğası, reaktiflerin çözeltiye ekleniş sırası ve çöktürücünün özellikleri gibi birçok faktöre bağlıdır. Bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve deneysel koşullara bağlı olarak eser miktardaki bileşenin çöktürücü yüzeyine adsorplanmasına ve kristallerin oluşumuna dayanır.

Oluşan kristallerin yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizması ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Burada özellikle Frens-Panet-Gan kuralı önemli rol oynar [5]. Bu kural şöyledir; kristalin yüzey alanı ne kadar büyükse ve kristal iyonla zıt yüklü eser element bileşiklerinin çözünürlüğü ne kadar düşükse adsorpsiyon o kadar fazladır. Çökelme hızlı bir şekilde gerçekleştiğinde ve kolloidal çökeltiler oluştuğunda, çökelti oluşurken eser elementi içeren çözeltiyi hapseder.

Tutunma özellikleri de oldukça önemlidir. Oluşan çökeltiler, geniş bir yüzeye ve gözenekli bir yapıya sahiptir ve bu sayede çözeltide bulunan iyonlar tüm çökelti yüzeyine kolaylıkla dağılabilirler. Bu, hem fiziksel hem de kimyasal nedenlerle gerçekleşen bir prosestir. Örneğin, sülfür ve hidroksitlerle birlikte çökme esnasında iyon alış-verişi gözlenir.

Eser element taşıyıcıları, bazı özel şartları sağlamalıdır. İlk olarak, matriks iyonları ve bazen ciddi girişimlere neden olan eser elementleri tutmadan istenilen elementi tutmalıdır. Genelde saf çökelti elde etmek için gerekli şartların bilinmesiyle yapılan ön-zenginleştirmeden emin olunabilir.

Çöktürücünün saf ve kolay elde edilebilen bir madde olması istenmektedir. Ayrıca, kullanılan tayin metodunun da gerektirdiği bazı şartlar vardır. Örneğin, atomik emisyon spektrometrik analizinde sağlanması gereken şartlardan biri de, alüminyum ve zirkonyum gibi spektrumu basit olan elementlerin kullanılmasıdır.

Uygulanan birlikte çöktürme prosedürünün uzun zaman almaması için, çökeltinin çözeltiden kolaylıkla ayrılabilmesi gerekir. Bu amaçla, santrifüjle ayırma ve flotasyon gibi teknikler kullanılır. Son yıllarda, birlikte çöktürme tekniğinin bu dezavantajından kurtulmak için hızlı birlikte çöktürme metodu geliştirilmiştir [6].

Birlikte çöktürmede kullanılan en genel teknik, taşıyıcı element ve uygun bir çöktürücü (organik veya anorganik) analizi yapılacak çözeltiye ilave edilir. Örneğin, çözeltiye herhangi bir demir(III) tuzu çözeltisi ve NH_3 veya NaOH eklenerek o çözeltideki eser elementler $Fe(OH)_3$ üzerine tutunarak çöktürülebilirler. Bir çöktürücü, eser miktarlarda (100-250 mL'de 0,1-100 μg, 10^{-8}-10^{-5} mol L^{-1}) iyonik bir tür içeren bir çözeltiye eklendiği zaman, oluşan ürünün çözünürlüğü çok yüksek olsa bile iyonik türün bir kısmı çöker. Çökelmenin hızlı bir biçimde gerçekleşmesini ve kolay süzme veya kolay santrifüjleme için etkin bir çökelti oluşmasını sağlamak amacıyla örnek çözeltisine yeterli miktarda toplayıcı ilave edilmelidir. Aynı zamanda, girişime neden olan elementlerin adsorpsiyonunun ihmal edilebilir düzeyde olmasını sağlamak için de toplayıcı miktarının yeteri kadar az olması gerekmektedir. Kullanılan toplayıcının miktarı, örnek çözeltisinin hacmine bağlıdır. Pratikte, 50-200 mL örnek çözeltisi için 2-5 mg toplayıcı kullanılır.

Elementlerin ayrılması için kullanılan birlikte çöktürme yöntemi, bu element bileşiklerinin sulu çözeltideki çözünürlüklerinin farkına dayanmaktadır. Bu yöntem, sadece eser elementlerin ayrılmasında kullanıldığı gibi ana bileşenlerin eser elementlerden ayrılmasında da kullanılmaktadır. Eser elementler, çeşitli toplayıcılar kullanılarak çözeltiden iyi bir biçimde ayrılırlar. Ana bileşenler çöktüğünde, eser elementlerin, büyük miktardaki ana bileşen çökeltisiyle birlikte çökmesini engellemek gerekir.

Çökelti oluşumu, karmaşık ve yavaş bir prosestir. Bu proses, çekirdekleşme ile başlar. Çekirdekleşme yavaş yavaş meydana geliyorsa, çözeltide sürekli bir aşırı doygunluk hali mevcuttur. Çekirdek, çöktürücünün ilk kısmı çözeltiye eklendiğinde oluşur. Çöktürülecek iyonların çözeltide yüksek miktarlarda bulunması, daha az çözünen bileşik oluşumuyla çekirdeğin kristal hale daha hızlı dönüşmesini sağlar. Eser türlerin çok düşük konsantrasyonlarda olması, bunların birlikte çöktürme ile ayrılmasına bir sınırlama getirmez. Birlikte çöktürme ile çok küçük miktarlar, ekstrakte edilen kompleksin kararlılığı ile sınırlama getirilmiş olan solvent ekstraksiyon metodundan daha iyi ayrılabilirler.

Eğer, eser element ve taşıyıcı element zıt kimyasal özelliklere sahiplerse (asidik, bazik vb.) birlikte çöktürme bir takım kimyasal bileşiklerin oluşumu ile sonuçlanabilir. Örneğin; eser miktarlardaki tungsten ve molibdenin $Fe(OH)_3$ ile birlikte çöktürülmesi esnasında Fe(III)tungstat ve –molibdat oluşurken, eser miktarlardaki germanyum ve vanadyumun Fe(III)-, Al- veya La-hidroksitlerle birlikte çöktürülmesi esnasında germanat ve vanadatlar oluşur.

Çeşitli taşıyıcılarla birlikte çöktürülerek ayrılan ve ön-zenginleştirilmesi yapılan elementler Şekil 3.1'de gösterilmektedir [7]. Bu şekilde, belli başlı bazı elementlerin birlikte çöktürülmesinde rol oynayan en önemli formlar verilmiştir.

	Be **a**															
	Mg **a,e**											Al **a,e**	Si **a**	P **a**		Cl **f**	
	Ca **e,c**	Sc **a,e**	Ti **a,e**	V **a,e**	Cr **a,e**	Mn **a,b**	Fe **a,b,e**	Co **a,b**	Ni **a,b**	Cu **a,b,d**	Zn **a,b**	Ga **a,e**	Ge **a,b**	As **b**		Br **f**	
	Sr **c,e**	Y **a,e**	Zr **a,e**	Nb **a,e**	Mo **b,e,a**		Ru **d,b**	Rh **d,b**	Pd **d,b**	Ag **b,d,a**	Cd **a,b**	In **a,b,e**	Sn **a,b**	Sb **a,b,d**		I **f**	
	Ba **c,e**	La **a,e**	Hf **a,e**	Ta **a,e**	W **a,e**	Re **b,a**	Os **d,b**	Ir **d,b**	Pt **d,b**	Au **d,a,b**	Hg **b,d**	Tl **a,b,e**	Pb **a,b,c**	Bi **a,b,d**			
	Ra **c**																

Ce	Th	U
a,e	**a,e**	**a,e**

a: hidroksitlerle, **b**: sülfitlerle, **c**: sülfatlarla, **d**: indirgendikten sonra, **e**: 8-hidroksikinolinatlarla, **f**: gümüş tuzlarıyla.

Şekil 3.1. Çeşitli taşıyıcılarla birlikte çökerek ayrılan eser elementler

Birlikte çöktürme, eser ağır metal iyonlarının tayini için etkin bir ayırma/ön-zenginleştirme tekniğidir ve içme suyu, deniz suyu, musluk suyu ve atık su gibi birçok su örneğinin analizi için sıklıkla kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme tekniğinin birtakım avantajları vardır. Bunlar; basit olması, hızlı bir metot olması ve çeşitli analat iyonlarının eş-zamanlı olarak ön-zenginleştirilmesi ve matrikslerden ayrılabilmesidir. Eser metal iyonlarının çöktürülmesi için anorganik ve organik birlikte çöktürücüler kullanılmaktadır.

3.2.4.1. Anorganik Birlikte Çöktürücüler

Eser elementlerin, anorganik çöktürücülerle birlikte çöktürülmesi sonucunda geniş aktif yüzeye sahip çökeltiler (hidroksitler, fosfatlar, sülfürler vb.) oluşur. Anorganik çöktürücüleri, en yaygın kullanılan çöktürücüler olarak metal hidroksitler ve fosfatlar olarak ikiye ayırmak mümkündür.

i. Metal Hidroksitler

Eser metal iyonlarının birlikte çöktürülmesinde metal hidroksitler, yüksek yüzey geri kazanımları sağlamasından ve toprak alkali metaller için etkin ayırma faktörüne sahip olmasından dolayı anorganik birlikte çöktürücüler içinde en çok kullanılan çöktürücülerdir. Metal hidroksitlerle birlikte çöktürme genellikle taşıyıcı elementin mg miktarlarını kullanarak, analatların eser miktarlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılır. Magnezyum hidroksit [8], seryum hidroksit [9], demir hidroksit [10,11], samaryum hidroksit [12], alüminyum-, galyum- ve indiyum hidroksit [13] vb. gibi çok sayıda metal hidroksit eser metal iyonlarının önzenginleştirilmesi için sıklıkla kullanılmaktadır.

Elçi ve diğ., dializ konsantresinde eser miktarlarda bulunan Cd, Co, Cu, Mn ve Ni'in tayini için $Mg(OH)_2$ ile birlikte çöktürme metodu geliştirmişlerdir. Deneysel koşullar optimize edildikten sonra analatlar $Mg(OH)_2$ ile birlikte çöktürülüp GFAAS ile tayin edilmiştir [8].

Divrikli ve diğ., sulu çözeltilerde, su ve sediment örneklerinde bulunan Cu, Co, Pb, Cd ve Ni gibi bazı eser elementlerin FAAS ile tayini için Ce (IV) hidroksit ile birlikte çöktürme metodu geliştirmişlerdir [9].

Nakajima ve diğ., deniz suyundaki kurşunun tayini için Fe (III) hidroksit ile birlikte çöktürme metodu geliştirmişlerdir. Bu mettota, kurşun $Fe(OH)_3$ ile birlikte çöktürülüp bir flow-injection sistemle ön-zenginleştirildikten sonra grafit fırınlı atomik absorbsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Geliştirilen bu sistemde, birlikte çöktürme prosedüründen sonra kurşunu, örnekte yüksek miktarda bulunan demirden ayırmak ve ön-zenginleştirmeyi sağlamak için bir Pb-SpecTM mikro kolonu kullanılmıştır [10].

Duan ve diğ., $Fe(OH)_3$ ile birlikte çöktürülmesinden sonra yüksek saflıktaki tellür içindeki safsızlıkları ICP-MS ile tayin etmek için bir metot geliştirmiştir. Çalışma koşulları optimize edildikten sonra Te dışında, Bi, Sn, Pb, In, Tl, Cd, Cu, Co, Ni, Zn,

Ti, Be ve Zr elementlerinin de aynı koşullarda kantitatif bir şekilde $Fe(OH)_3$ ile birlikte çöktüğü gözlemlenmiştir [11].

Saraçoğlu ve diğ., idrar, sediment örneklerindeki ve dializ konsantresindeki Cu, Fe, Ni, Co, Pb, Cd, Mn ve Cr'u samaryum hidroksitle birlikte çöktürme metodu kullanarak, ayırıp önzenginleştirme yapmışlar ve FAAS ile tayin etmişlerdir [12].

Hiraide ve diğ., Al-, Ga-, In- ve Fe(III) hidroksitin mg düzeyindeki farklı miktarlarında ve farklı pH'larda bakır ve kadmiyumu, bu hidroksitlerle birlikte çöktürmüş ve GFAAS ile tayin etmiştir. Bununla birlikte, kullanılan bu çöktürücülerin GFAAS'de yüksek zemin absorpsiyonuna neden olmasından dolayı, birlikte çöktürme metodunu geliştirmekten çok, bu sorunu ortadan kaldırmak için piroliz basamağında bunların, uçucu bileşikleri haline getirilerek uzaklaştırılmalarına çalışılmıştır. Buna rağmen, özellikle Cd'un tayininde yüksek zemin girişimi etkilerinden kurtulamamışlardır [13].

ii. Fosfatlar

Birlikte çöktürme yönteminde, anorganik çöktürücüler içinde fosfat bileşikleri, metal hidroksitlerden sonra en çok kullanılan çöktürücü sınıfıdır. Bunlardan, galyum fosfat ve lantanyum fosfat literatürde en çok karşılaşılanlarıdır.

Galyum fosfat, bazı metaller için iyi bir çöktürücü olarak bilinmektedir ve kurşunun zenginleştirilmesi için, elektrotermal atomik absorbsiyon spektrometri (ETAAS) ile tayininde kullanılmıştır [14].

Kagaya ve diğ.nin bir çalışmasında lantanyum fosfatın bazı ağır metalleri toplayabilme kabiliyeti araştırılmış ve seçimli olarak, asidik ortamda Fe (III), Pb, Cd ve In'u çöktürdüğü bulunmuştur. Aynı zamanda, indirgeyici olarak askorbik asitin eklenmesiyle demirin çökmesinin ciddi şekilde engellendiği bulunmuştur [15].

Birlikte çöktürme yönteminde, su örneklerinin büyük hacimleri kullanıldığı için tüm çökeltinin çökmesi ve süzülmesi zahmetli ve zaman alıcı bir işlemdir. Çökme işleminden sonra, son çözeltinin hacmi azaltılmış olsada dikkatlice küçük hacimlere ayarlamak bazen zor olabilir. Kagaya ve diğ., birlikte çöktürmedeki işlemleri kolaylaştırmak için bir hızlı birlikte çöktürme tekniği önermişlerdir [6,16]. Bu teknikte, istenen metali çöktürmek için taşıyıcı elementin bilinen bir miktarı kullanılır. Sonra, son çözeltideki çöktürülen metalin ve taşıyıcı elementin miktarları ölçülür. Orijinal örnek çözeltisindeki metal içeriği, başta eklenen taşıyıcı element

miktarının son çözeltideki taşıyıcı element miktarına oranından hesaplanır. Kagaya ve diğ., kurşunun FAAS ile tayininde hızlı çöktürme için galyum fosfatın mükemmel bir çöktürücü olduğunu önermişlerdir [6]. Bu metotta, galyumun bilinen bir miktarı (Ga_0, mg) örnek çözeltiye eklenmiştir ve birlikte çöktürme gerçekleştikten sonra son çözeltideki çöken Pb konsantrasyonu (Pb_1, μgmL^{-1}) ve galyum konsantrasyonu (Ga_1, $mgmL^{-1}$) ölçülmüştür. Orijinal örnek çözeltisindeki Pb içeriği (Pb_0, μg) aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$Pb_0 = (Pb_1 / Ga_1) \times Ga_0 \qquad (3.3)$$

Bu hızlı birlikte çöktürme tekniği, çökeltinin tamamen dibe çökmesini ve son çözeltinin hacminin hassasça ayarlanmasını gerektirmez. Bu teknik için kullanılan çöktürücünün şu şartları sağlaması gerekir;

i. orijinal örnek çözeltisinde taşıyıcı element içeriği ihmal edilebilecek kadar düşük olmalı,

ii. taşıyıcı element iyi bir şekilde çökebilmeli,

iii. çökme işleminden sonra tayin edilmek istenen metal tüm çökeltiye homojen bir şekilde dağılmalı,

iv. metal kadar taşıyıcı element de kolayca tayin edilebilmelidir.

Galyum fosfat, kurşunun FAAS ile tayininde tüm bu şartları sağlar. Fakat özellikle i. ve iv. sınırlı sayıda taşıyıcı element kullanımını gerektirir. Bu problem, iç standartlaştırma uygulanarak çözülebilir. Taşıyıcı element yerine i. ve iv. nolu şartları sağlayan bir iç standart kullanıldığında çöktürücünün bu şartları sağlamasına gerek kalmaz.

Yine Kagaya ve diğ.nin bir başka çalışmasında, kurşun ve demir (III)'ün FAAS tayininde lantanyum fosfatı bu hızlı birlikte çöktürme tekniğine uygulama yolları geliştirilmiştir [17]. Genellikle, Pb ve Fe (III)'ün tayini için kullanılan hava-asetilen aleviyle final çözeltisindeki lantanyum tayininde zorluklarla karşılaşılmıştır. Bu yüzden, lantanyum fosfat hızlı birlikte çöktürme yönteminde kullanılan çöktürücülerin sağlaması gereken şartları sağlayamamıştır. Bu problem, iç standart olarak indiyumun kullanıldığı iç standartlaştırma tekniğinin uygulanmasıyla çözülmüştür. Son çözeltideki çöktürücü miktarı, başta örnek çözeltisine lantanyumla birlikte ilave edilen indiyum miktarının ölçülmesiyle hesaplanabilir. Lantanyum

fosfat, diğer şartları sağlar ve iyi sonuçlar verir. Önerilen bu metot, bazı su örneklerindeki demir ve kurşunun tayini için başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.2. Organik Birlikte Çöktürücüler

Metal kelatları (kompleksleştiriciler), özellikle alkali ve toprak alkali metaller için etkin ayırma faktörüne sahip olmalarından ve çoklu element analizlerinde yüksek geri kazanımlar sağlamalarından dolayı birlikte çöktürücüler içinde en çok kullanılanlardır.

Zhang ve diğ. nin, doğal sularda eser miktarlarda bulunan arsenik ve kalayın tayini için geliştirdikleri bir metotta eser miktardaki arsenik ve kalay nikel-amonyum pirolidinditiyokarbamat (Ni-APDC) kompleksiyle birlikte çöktürülerek, ön-zenginleştirmeleri yapılmıştır. Burada APDC kompleksleyici, nikel de taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen çökeltiler, Ni-APDC kompleksi katı-örnekleme tekniği kullanılarak doğrudan GFAAS ile analiz edilmiştir [18].

Zhang ve diğ. bir başka çalışmalarında su örneklerindeki As(III) ve As(V)'in ayrı ayrı tayin edilmesi için taşıyıcı olarak nikel, bağlayıcı olarak APDC kullanılarak birlikte çöktürme koşulları detaylı bir şekilde incelenmiştir. As(III)'ün pH 2-3 aralığında Ni-APDC kompleksiyle birlikte iyi bir şekilde çöktüğü fakat aynı koşulda As(V)'in çok az miktarda çöktüğü bulunmuştur. Toplam As miktarının belirlenmesinde, As(V)'in As(III)'e indirgenmesi sağlanmış ve örnek çözeltisindeki As(V) konsantrasyonu, toplam As konsantrasyonu ile As(III) konsantrasyonu arasındaki farktan hesaplanmıştır [19].

Sato ve diğ. leri bir çalışmalarında nikel dietilditiyokarbamatın (Ni-DDTC) eser miktardaki Cd için mükemmel bir birlikte çöktürücü olduğunu, alkali ve toprak alkali metaller gibi matriks iyonlarını çok az çöktürdüğünü bulmuşlar ve Ni-DDTC kullanımının Cd'un ETAAS ile tayininde girişime neden olmadığını ve elde edilen çökeltinin herhangi bir çözünürleştirme ve ısıtma işlemine gerek kalmadan nitrik asit ve aseton (1:1) karışımında kolayca çözünebildiğini gözlemlemişlerdir [20].

Sato ve diğ. bir başka çalışmalarında, Ni-DDTC'nin aynı zamanda eser miktardaki altın için mükemmel bir çöktürücü olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada, suda eser miktarlarda bulunan altının Ni-DDTC ile birlikte çökmesi ve GFAAS ile tayini için temel koşullar verilmiştir [21].

Yine Sato ve diğ. Bi(III)-DDTC'nin Pb, Cu, Cd, Co ve Ni için iyi bir çöktürme yeteneğine sahip olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada, su örneklerinde eser miktarlarda bulunan kobaltın Bi(III)-DDTC ile birlikte çöktürülmesi ve GFAAS ile tayini için gereken temel koşullar verilmiştir [22].

Elçi ve diğ., taşıyıcı element olarak kobalt, kelatlayıcı olarak Na-DDTC'nin kullanıldığı birlikte çöktürme işleminden sonra, sulu çözeltilerde eser miktarlardaki Cu, Fe, Pb, Mn, Zn, Cd, Ni, Bi ve Cr'un FAAS ile tayini için bir metot geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, yüksek tuzluluğa sahip sulu çözeltilerdeki bu eser elementlerin Co-DDTC ile birlikte çökme koşulları araştırılmıştır [23].

Zhang ve diğ. doğal sulardaki ultra eser miktarlardaki kromun tayini için bir metot geliştirmişlerdir. Bu metotta kromun, yardımcı kompleksleyici araç olarak kullanılan tannik asit ve taşıyıcı element olarak kullanılan palladyum/8-kinolin ile birlikte çökerek ön-zenginleştirmesi yapılmış ve elde edilen çökelti katı-örnekleme tekniği kullanılarak GFAAS'de doğrudan tayin edilmiştir [24].

3.3. Çalışılan Eser Elementler Hakkında Genel Bilgi

Bu bölümde, kurşun, bakır ve kadmiyumun öneminin anlaşılması açısından, bunların kullanım alanları ve toksititesi hakkında bilgiler verilmektedir.

3.3.1. Kurşun (Pb)

Kurşun yalnız başına su borularının yapımında, levha halinde kaplama malzemesi olarak ve H_2SO_4 üretiminde aside dayanıklı kapların yapımında kullanılmaktadır. İçme suyu tesisatında Pb boruların kullanıldığı yerlerde kurşun içme suyunda problem yaratabilir.

Günlük kurşun alımı 1 mg'ı geçerse kronik zehirlenme belirtileri başlar. Kronik kurşun zehirlenmesi sonucu kansızlık (anemi) meydana gelir ve demir yokluğundaki anemiye benzer. Hareketi sağlayan sinir sistemine olan etkisi ile ellerde felç durumunun oluşmasına neden olur. Yorgunluk, baş dönmesi ve ağrısı, titreme, bayılma ve kasılmalar şeklinde belirtiler görülür. Epileptik kramplar ve psişik bozukluklar meydana gelir.

3.3.2. Bakır (Cu)

Başlıca kullanım alanı, elektrik iletici olarak bakır tel ve kablo yapımıdır. Bakır bileşikleri, kimyasal katalizör, ahşap koruyucu, algisid ve fungusid olarak, teknelerin dış cephe boyalarında, böceksavarlarda, petrol rafineri işlemlerinde ve mürekkeplerde de kullanılmaktadır.

Bakır, doğal sularda hem çözünmüş formu olan Cu^{2+} iyonu şeklinde hem de karbonat, klorür, hümik ve fülvik asit gibi bazı anorganik anyon ve ligandlarla kompleksleşmiş olarak bulunur. Çalışmalar, serbest Cu^{2+} iyonu konsantrasyonunun, suda asılı partiküllere ve dip sedimentlerine tutunmuş olan bakırın konsantrasyonundan çok daha düşük olduğunu göstermiştir.

Kronik etkisi, hemoglobin sentezinin zarar görmesi sonucu, anemi ile karakterize edilebilir. Akut zehirlenme etkileriyse, kusma, hipertansiyon, koma şeklinde görülür ve hatta ölümle sonuçlanabilir. Büyük miktarlarda bakıra maruz kalındığında karaciğerde yüksek miktarda bakır birikir, karaciğer ve böbrekler hasar görür. Bu durum "Wilson Hastalığı" olarak bilinir.

3.3.3. Kadmiyum (Cd)

Endüstride kullanılan alanları, elektrolizle kaplama suretiyle metallerin paslanmadan korunmasında, Ni-Cd gibi özel pillerin yapımında, yağlı boyalarda (sarı) pigment olarak, Cd buharlı lamba yapımında, düşük sıcaklıklarda eriyen alaşımların yapılmasında, polimer madde stabilizatörü olarak kullanılmaktadır.

Normal şartlarda, kadmiyumun besinlerdeki miktarı 0,1 mg/kg'dan azdır. Cd, başlıca kan, böbrek ve karaciğer dokusunda birikir. Kan dolaşımındaki kadmiyumun %90'ı eritrositlerdeki metallotiyonein ve hemoglobine bağlıdır. CdO'in 40-50 mg/m^3'lük konsantrasyonuna birkaç saat maruz kalma ölümle sonuçlanır. Cd(II) tuzlarının, insanlardaki letal (öldürücü) dozları tam olarak bilinmemekle beraber çözünürlüğe bağlı olarak 350-8500 μg arasında değişir. Kadmiyuma en duyarlı organ böbreklerdir. Gastrointestinal yolla akut dozda Cd absorpsiyonu, gastroenterite neden olur ve kusma, bulantı, ishal ve abdominal (karın) ağrılar ortaya çıkar.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Hazırlanışları

Deneylerde kullanılan kurşun, bakır ve kadmiyum standartları, titrisol standartlarından (Merck) (1000 mgL^{-1}'lık stok çözeltilerden) seyreltilerek hazırlandı. Alüminyum kaynağı olarak kullanılan $Al(NO_3)_3.9H_2O$'ın (Fluka) ve Na_2CO_3'ın (Merck) çözeltileri ve analatların tayinini etkileyebilecek matriksleri incelemek için kullanılan NaCl ve Na_2SO_4 çözeltileri analitik saflıktaki katılarından hazırlandı. Çökeltilerin çözülmesi için kullanılan 4mol L^{-1} HNO_3 çözeltisi derişik HNO_3 stok çözeltisinden (Merck) seyreltilerek hazırlandı. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında distile-deiyonize su kullanıldı. Kullanılan bu kimyasalların hazırlanışları ise şöyledir;

i. 10 mgl^{-1} Pb, Cu ve Cd standartlarının hazırlanması: 1000 mgL^{-1}'lik Pb, Cu ve Cd stok çözeltilerinin her birinden alınan 250 µL'lik hacmin ayrı ayrı polietilen balonjojelerde 25 mL'ye seyreltilmesiyle hazırlandı.

ii. 1 mol L^{-1} $Al(NO_3)_3.9H_2O$ çözeltisinin hazırlanması: Hassas olarak tartılan 37,5 g $Al(NO_3)_3.9H_2O$ katısı bir miktar su ile çözülerek balonjojeye alındı ve 100 mL'ye seyreltildi.

iii. 1 mol L^{-1} Na_2CO_3 çözeltisinin hazırlanması: Hassas olarak tartılan 10,6 g Na_2CO_3 katısı bir miktar su ile çözülerek balonjojeye alındı ve 100 mL'ye seyreltildi.

iv. % 1'lik Cl^- çözeltisinin hazırlanması: Hassas olarak tartılan 1,6479 g NaCl katısı bir miktar su ile çözülerek balonjojeye alındı ve 100 mL'ye seyreltildi.

v. % 1'lik SO_4^{2-} çözeltisinin hazırlanması: Hassas olarak tartılan 1,4792 g Na_2SO_4 katısı bir miktar su ile çözülerek balonjojeye alındı ve 100 mL'ye seyreltildi.

vi. 4 mol L^{-1} HNO_3 çözeltisinin hazırlanması: 14,34 mol L^{-1} derişik HNO_3 çözeltisinden alınan 27,9 mL'lik hacim içinde bir miktar su bulunan balonjojeye alınarak 100 mL'ye seyreltildi.

Metodun doğruluğunun araştırılması için CRM-SW 312205 deniz suyu standart referans materyali kullanıldı. Deniz suyu örnekleri İstanbul Boğazı'ndan alındı, hemen mavi bantlı süzgeç kağıdından süzüldü ve nitrik asitle asitlendirildikten sonra (pH=3) deneyler boyunca polietilen şişelerde saklandı. Mineral su örnekleri ise bir marketten satın alındı.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Çözeltilerin hazırlanması esnasında katı maddelerin tartılması için GEC AVERY marka hassas terazi kullanıldı. pH ölçümleri WTW pH 340-A/SET2 pH-metresi ile gerçekleştirildi. Çökeltileri santrifüjlemek için MSE MISTRAL 2000 marka santrifüj kullanıldı. Kurşun, bakır ve kadmiyum tayini için Analytic Jena Vario 6 atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Atomlaştırıcı olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Spektral ışın kaynağı olarak kurşun, bakır ve kadmiyum oyuk katot lambaları kullanıldı. Ölçümler esnasında uygulanan aletsel parametreler Tablo 4.1'de gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Absorbans ölçümlerinde uygulanan aletsel parametreler

Estrümantal Koşullar	**Element**		
	Pb	**Cu**	**Cd**
Işın kaynağı	Oyuk katot lambası	Oyuk katot lambası	Oyuk katot lambası
Maksimum Lamba akımı, mA	10	10	10
Kullanılan Lamba Akımı, mA	8,0	3,5	6,5
Dalga Boyu, nm	217,0	324,8	228,8
Slit Aralığı , nm	1,2	0,5	1,2
Alev Türü	Hava/Asetilen	Hava/Asetilen	Hava/Asetilen

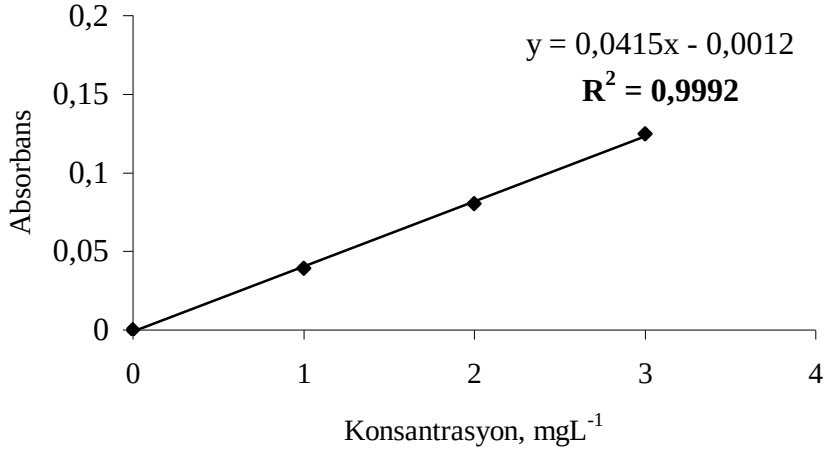
4.3. Birlikte Çöktürme İşlemi

Metal konsantrasyonları, 50 mL'de 0,2 mgL^{-1} Pb^{2+}, 0,1 mgL^{-1} Cu^{2+} ve Cd^{2+} olacak şekilde sulu çözelti hazırlandı. Sonra, 10 µg Pb, 5 µg Cu ve Cd içeren bu çözeltiye

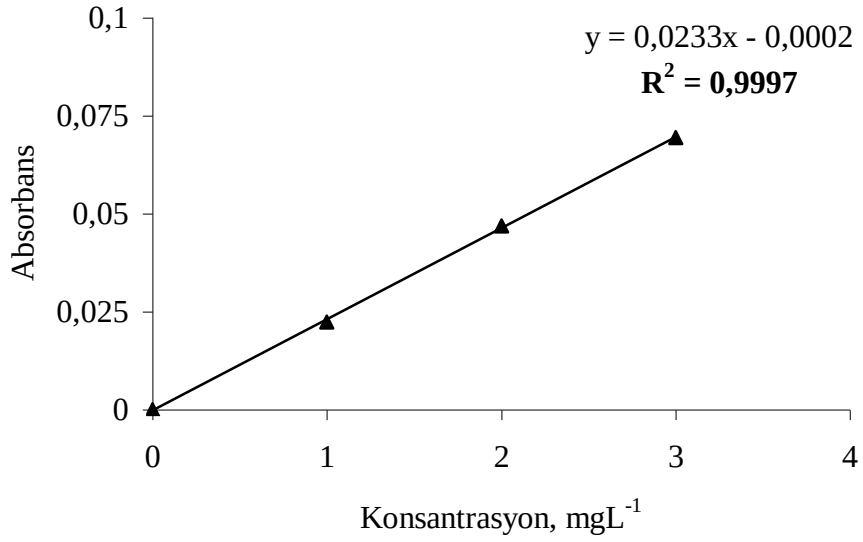
650 µl 1mol L^{-1} (68,9 mg) Na_2CO_3 çözeltisi, ardından 300 µL 1mol L^{-1} $Al(NO_3)_3.9H_2O$ çözeltisi (8,1 mg Al) eklendi ve böylece pH'ı 7'ye ayarlanan çözeltide $Al(OH)_3$ ile birlikte analatlar çöktürüldü. pH-metre ile pH kontrolü yapıldıktan sonra oluşan çökeltinin daha hızlı ve tamamen çökmesini sağlamak amacıyla 3500 rpm hızla 20 dakika süreyle santrifüjlendi. Süpernatant kolayca dekante edildikten sonra çökelti 500 µL 4mol L^{-1} HNO_3 ile kolayca çözüldü. Çözme işleminden sonra toplam hacim 2,5 mL'ye ulaştı. Böylelikle, deney sonunda 20 kat zenginleştirme yapılarak analatlar sulu çözeltiden ayrılmış oldu. Kurşun, bakır ve kadmiyum konsantrasyonları, her bir element için Tablo 4.1'de verilen aletsel koşullar altında alevli atomik absorbsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

4.4. Standart Kalibrasyon Yöntemi

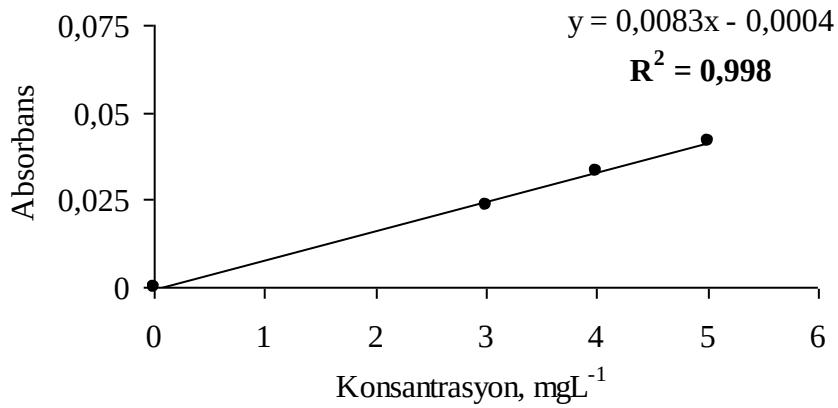
Her bir elementin lineer çalışma aralığı belirlendikten sonra, örnek çözeltisi içindeki analatların absorbanslarını ölçmeden önce her bir elemente ait kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Bunun için, sadece analatlar eklenmeden tüm prosedür uygulanıp elde edilen kör (blank) çözeltilere bilinen miktarlarda analatlar eklenerek bir seri Cd, Cu ve Pb standart çözeltisi hazırlandı ve bunların absorbansları ölçüldü. Ölçülen absorbanslara karşı konsantrasyonlar grafiğe geçirildi ve bu şekilde kadmiyum, bakır ve kurşuna ait kalibrasyon grafikleri oluşturuldu (Şekil 4.1-4.3). Kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra, örnekteki analatların absorbansları okundu. Kalibrasyon grafiğinde, bu absorbanslara karşılık gelen analat konsantrasyonları bulundu.



Şekil 4.1. Kadmiyuma ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.2. Bakıra ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.3. Kurşuna ait kalibrasyon grafiği

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Literatürde alüminyum hidroksitin taşıyıcı olarak kullanıldığı çok az sayıda çalışma mevcuttur. Son yıllarda yapılmış olan bir çalışmada, eser element olarak Cu(II), Cd(II)'un alüminyum, galyum, indiyum ve demir(III) hidroksitle birlikte çöktürülmelerine pH'ın etkisi Hiraide ve diğ. [13] tarafından incelenmiş ve metal iyonları GFAAS ile tayin edilmiştir. GFAAS'de özellikle yüksek düzeydeki matrikslerle çalışıldığında girişim etkilerinden uzaklaşılamaz. Hiraide ve diğ. bu çalışmalarında, aluminyum hidroksitten ileri gelen background (zemin) etkilerini azaltmak için uçuculaştırma yöntemi uygulamışlardır. Ancak diğer taşıyıcılarda etkin olan hidrobromik ve hidroklorik asit varlığında alüminyum hidroksitin etkileri ortadan kaldırılamamıştır. 5 kat zenginleştirme gerçekleştirilmiş, taşıyıcı olarak indiyum önerilmiştir. Girişim yapabilecek başka iyonlarla ve gerçek örneklerle çalışılmamıştır.

Bu çalışmada ise, alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin avantajlarını da dikkate alarak, alüminyum hidroksitin taşıyıcı olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki adımlarla birlikte çöktürme optimizasyonu yapılmış ve metot gerçek örneklere uygulanmıştır.

5.1. Farklı OH^- Kaynaklarının Çökme Üzerine Etkisi

$Al(OH)_3$'in farklı OH^- kaynaklarıyla oluşturulması sırasında elde edilecek çökeltinin karakteri, çözülebilirliği ve kullanılan bu kaynaklarla pH kontrolünün kolaylığı araştırıldı. $Al(OH)_3$ çöktürme çalışmaları NaOH, NH_3 (NH_4OH) ve Na_2CO_3 reaktifleri ile gerçekleştirildi. Yapılan deneyler sonucunda

- **NaOH** = NaOH çözeltisi kullanıldığında, kuvvetli bir baz olduğu için pH kontrolünün zor olduğu gözlendi.

- **NH_3 (NH_4OH)** = NH_3 çözeltisi kullanıldığında ise pH kontrolünün NaOH'den daha kolay olduğu fakat oluşan asılı partiküllerin fazla olduğu ve bu çökeltinin dibe çökme eğiliminin az olduğu gözlendi.
- **Na_2CO_3** = Na_2CO_3 çözeltisi kullanıldığında, hızlı koagülasyon sonucu çözeltide asılı partikül sayısının daha az olduğu, bu yüzden oluşan çökeltinin dibe çökme eğiliminin daha fazla olduğu, daha kısa sürede çöktüğü ve kullanılan diğer reaktiflerle karşılaştırıldığında daha az asit hacmiyle çökeleğin daha kolay çözündüğü gözlendi. Bu bulgular literatürle uyumludur [25].

Sonuç olarak, yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı $Al(OH)_3$ çöktürmek için en uygun hidroksil kaynağının Na_2CO_3 olduğuna karar verildi ve birlikte çöktürme deneyleri bu reaktifle gerçekleştirildi.

5.2. Reaktiflerin Ekleniş Sırasının Çökme Üzerine Etkisi

Çökme hızı ve oluşan çökeltinin miktarı açısından reaktiflerin ekleniş sırası oldukça önemlidir. OH^- kaynağı olarak Na_2CO_3 çözeltisi kullanıldığında, sulu çözeltide $Al(OH)_3$ çökmesi için gerekli olan OH^- iyonlarının oluşması için, ortam pH'ının 7'den büyük olması gerekir. Bu koşul ancak, pH'ı kendi başına ~12 olan Na_2CO_3 çözeltisinin sulu çözeltiye $Al(NO_3)_3.9H_2O$ çözeltisinden önce eklenmesiyle sağlandı. Sulu çözeltide, Na_2CO_3 varlığında OH^- iyonu aşağıdaki eşitliğe göre açığa çıkar.

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^- \ (pH>7) \qquad (5.1)$$

Sulu çözeltiye, Na_2CO_3 çözeltisinin ardından $Al(NO_3)_3.9H_2O$ çözeltisinin eklenmesiyle çözelti pH'ı, $Al(OH)_3$ çökeltisinin çözünürlüğünün minumuma yakın olduğu pH 7'ye ulaştı. Aksine, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ çözeltisi sulu çözeltiye Na_2CO_3 çözeltisinden önce eklendiğinde, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ çözeltisinin kendi başına pH'ı ~ 3 olduğu için çözelti pH'ı, ancak Na_2CO_3 çözeltisi eklendiğinde 7'ye ulaştı. Bu nedenle, 5.1'de verilen reaksiyonun tam verimle gerçekleşmesi için yeterli pH sağlanamadığından çözeltide çok daha az OH^- iyonu açığa çıktığı ve sonuçta daha az çökelti oluştuğu gözlendi.

Sonuç olarak, Na_2CO_3'ın sulu çözeltiye $Al(NO_3)_3.9H_2O$'dan önce eklenmesiyle pH'a bağlı olarak 5.1'de verilen reaksiyon tam verimle gerçekleşti ve çözeltide daha fazla

OH^- iyonu oluştuğu için daha fazla çökelti oluştu. Bu da, birlikte çöktürmede analatların geri kazanımlarıyla doğru orantılı olduğu için birlikte çöktürme deneyleri, çözeltiye Na_2CO_3'ın, $Al(NO_3)_3.9H_2O$'dan önce eklenmesiyle gerçekleştirildi.

5.3. Optimum Na_2CO_3 Miktarının ve pH'ın Belirlenmesi

Optimum pH'ı belirleme çalışmaları, alüminyum miktarının 8,1 mg'da sabit tutularak Na_2CO_3 miktarlarının 31,8-82,2 mg arasında değiştirilmesi ile gerçekleştirildi. Bir başka deyişle pH kontrolü, çözeltiye eklenmesiyle kontaminasyon riskini arttırabilecek başka bir reaktife gerek duyulmadan, kendi başına Na_2CO_3 çözeltisi ile sağlandı. $Al(OH)_3$'in pH 4'ün altındaki pH'larda çökmemesi ve eklenen bazın fazlasında yani pH>9'da meydana gelen çökeltinin çözünerek aluminat iyonun oluşması nedeniyle, optimum pH'ı belirleme çalışmaları pH 4-9 aralığında gerçekleştirildi. Alüminat iyonu pH 9-11 arasında kararlıdır. Bu pH'larda meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

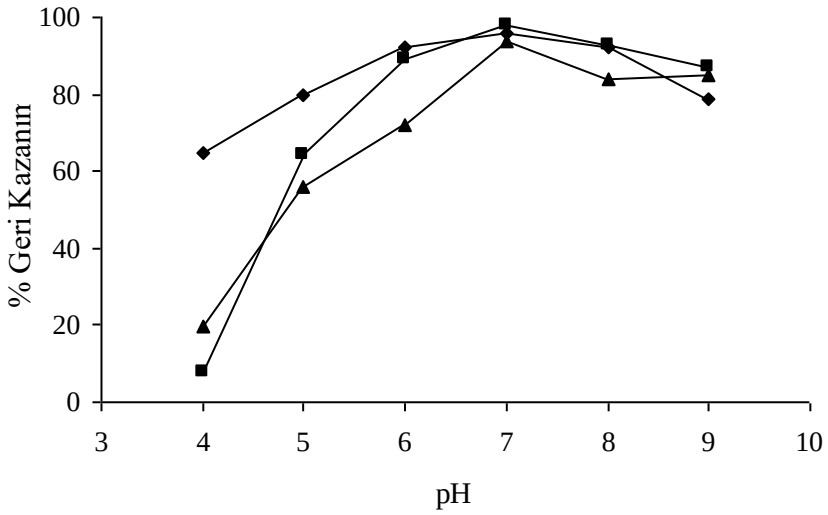
$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \qquad (pH=4\text{-}9) \qquad (5.2)$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow \underset{\text{alüminat}}{[Al(OH)_4]^-} \qquad (pH=\ 9\text{-}11) \qquad (5.3)$$

Sonradan eklenen $Al(NO_3)_3.9H_2O$ miktarı sabit tutularak, çözelti pH'ının 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 olmasını sağlayacak Na_2CO_3 miktarları ayrı ayrı belirlenip prosedür uygulandı. Optimum pH'ı belirleme deneylerinde kullanılan analat miktarları, 50 mL'de bakır ve kadmiyum için 5 μg, kurşun için 10 μg olup, deneyler 5 kez tekrarlandı. Na_2CO_3 miktarının ve dolayısıyla pH'ın kurşun, bakır ve kadmiyumun geri kazanımları üzerine etkisi sırasıyla Tablo 5.1 ve Şekil 5.1'de verilmektedir. Tablo 5.1 ve Şekil 5.1'den görüldüğü gibi, 68,9 mg Na_2CO_3'ın karşılık geldiği pH olan 7'de üç analat için de en yüksek geri kazanımlar elde edildiğinden analatların $Al(OH)_3$ ile birlikte çöktürülmesi için en uygun pH'ın, 7 olduğuna karar verildi.

Tablo 5.1. Na_2CO_3 miktarının analatların geri kazanımları üzerine etkisi

Na_2CO_3 miktarı, mg	**% Geri Kazanım**		
	Pb	**Cu**	**Cd**
31,8	65±2	-	-
45,3	80±3	64±2	56±2
50,4	92±3	89±2	72±3
68,9	96±2	98±2	94±2
74,2	92±2	93±3	84±2
82,2	79±2	87±2	85±2



Şekil 5.1. pH'ın analatların geri kazanımları üzerine etkisi (■:Bakır, ▲:Kadmiyum, ♦: Kurşun)

5.4. Optimum Alüminyum Miktarının Belirlenmesi

Optimum alüminyum miktarını belirleme çalışmaları, çözeltiye eklenen alüminyum miktarlarının değiştirilmesiyle gerçekleştirildi. Ancak pH'ın 7 olmasını sağlamak için, alüminyum miktarları değiştikçe Na_2CO_3 miktarlarının da değiştirilmesine gerek duyuldu. Bunun için, 4 mg alüminyum kullanıldığında 34,5 mg Na_2CO_3, 8,1 mg alüminyum kullanıldığında 68,9 mg Na_2CO_3 ve 16,2 mg alüminyum

kullanıldığında ise 137,8 mg Na_2CO_3 kullanıldı ve prosedür uygulandı. Optimum alüminyum miktarını belirleme çalışmalarında kullanılan analat miktarları, 50 mL'de bakır ve kadmiyum için 5 μg, kurşun için 10 μg olup, deneyler 5 kez tekrarlandı. Farklı miktarlarda alüminyum kullanıldığında kurşun, bakır ve kadmiyuma ait % geri kazanımlar Tablo 5.2'de verilmiştir.

Bu deneylerin yapılmasındaki amaç, geri kazanımların hala yüksek olduğu minimum alüminyum miktarının belirlenmesidir. Bu amaç için kullanılması gereken en uygun alüminyum miktarı, Tablo 5.2'den de görüldüğü üzere 8,1 miligramdır.

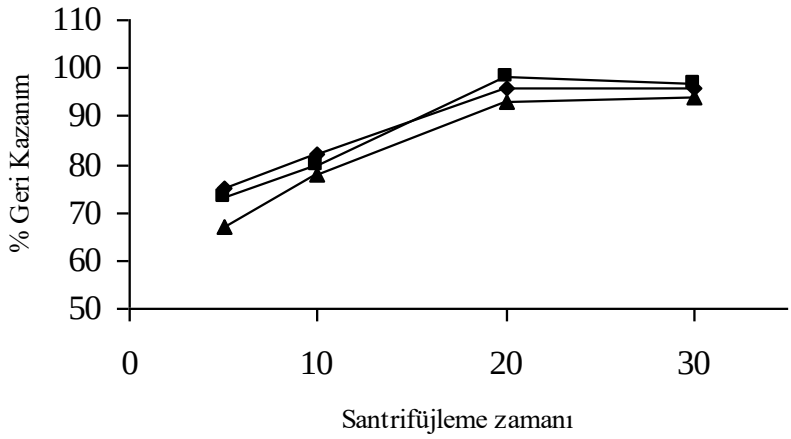
Tablo 5.2. Alüminyum miktarının analatların geri kazanımları üzerine etkisi

Al miktarı, mg	**% Geri Kazanım**		
	Pb	**Cu**	**Cd**
4,0	90±3	92±3	87±2
8,1	96±2	98±2	94±2
16,2	96±2	97±3	95±2

5.5. Optimum Santrifüjleme Zamanının Belirlenmesi

Optimum santrifüjleme zamanını belirlemek, çökeltinin çözelti fazından tamamen ayrılması ve bununla doğru orantılı olarak analatları yüksek oranda geri kazanma açısından önemlidir. Bunun için, analatlar alüminyum hidroksitle birlikte çöktürüldükten sonra, çökeltiler 3500 rpm hızla 5, 10, 20 ve 30 dakika santrifüjlendi. Optimum santrifüjleme zamanını belirleme çalışmalarında kullanılan analat miktarları, 50 mL'de bakır ve kadmiyum için 5 μg, kurşun için 10 μg olup, deneyler 5 kez tekrarlandı. 5 ve 10 dakika santrifüjleme sonucunda, çökeltilerin çözeltiden tam olarak ayrılmadığı ve buna bağlı olarak metal geri kazanımlarının düşük olduğu bulundu. 20 ve 30 dakika sonucunda, santrifüj tüpünün dibindeki çökelti hacimlerinin arasında fark olmadığı, 5 ve 10 dakika sonunda elde edilen çökelti hacimlerinden daha az olduğu, çökelti ve çözelti fazının tamamen ayrıldığı ve kurşun, bakır ve kadmiyum için geri kazanım yüzdelerinin oldukça yüksek ve birbirine çok yakın olduğu bulundu (Şekil 5.2).

Bu sonuçlar göz önüne alınarak, çökelti ve çözelti fazının tamamen ayrıldığı ve metal geri kazanımlarının yüksek olduğu minumum santrifüjleme zamanının 20 dakika olduğuna karar verildi.



Şekil 5.2. Santrifüjleme zamanının analatların geri kazanımları üzerine etkisi (■:Bakır, ▲:Kadmiyum, ♦: Kurşun)

5.6. Optimum Asit Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Alüminyum hidroksitle birlikte çöktürülerek zenginleştirilmiş olan Pb, Cu ve Cd'u tekrar sıvı faza alarak alevli atomik absorpsiyon spektrometri ile tayin etmeden önce çökelekleri çözmek için HNO_3 kullanıldı. H_2SO_4 ve HCl kullanımından özellikle kaçınıldı. Böylece, bu asitlerin kullanımıyla gerçek örneklerde de (mineral su ve deniz suyu) var olan SO_4^{2-} ve Cl^- iyonlarının konsantrasyonlarının arttırılmasının önüne geçilmiş oldu. Optimum asit konsantrasyonun belirlenmesi, çökeltilerin tamamen çözünmesini sağlamak ve bununla doğru orantılı olarak analatları yüksek oranda geri kazanma açısından önemlidir. Bu amaçla aynı prosedür uygulanarak elde edilen çökeltiler, hacim 500 μL'de sabit tutularak 2 mol L^{-1}, 4 mol L^{-1} ve 8 mol L^{-1} HNO_3 ile çözüldü. Optimum HNO_3 konsantrasyonunu belirleme çalışmalarında kullanılan analat miktarları, 50 mL'de bakır ve kadmiyum için 5 μg, kurşun için 10 μg olup, deneyler 5 kez tekrarlandı. Çözmek için 2 mol L^{-1} nitrik asit kullanıldığında, çökeltilerin tam olarak çözünmediği ve buna bağlı olarak metal geri kazanımlarının göreceli olarak düşük olduğu bulundu. 4 mol L^{-1} ve 8 mol L^{-1} HNO_3 kullanıldığında

ise çökeltilerin tam olarak çözündüğü ve geri kazanım yüzdelerinin daha yüksek ve birbirine yakın olduğu gözlendi (Tablo 5.3).

Sonuçta, çökeltileri çözmek için optimum HNO_3 konsantrasyonunun 4 mol L^{-1} olduğuna karar verildi. HNO_3 konsantrasyonunun 4 mol L^{-1} seçilmesiyle çökeleklerin daha az asit hacmiyle çözülmesi başarıldı ve bunun sonucu olarakta zenginleştirme oranı küçük örnek hacimlerinde (50ml) 20 olarak bulundu.

Tablo 5.3. Nitrik asit konsantrasyonunun analatların geri kazanımları üzerine etkisi

HNO_3 kons, mol L^{-1}	**% Geri Kazanım**		
	Pb	**Cu**	**Cd**
2	87±3	85±4	80±5
4	96±2	98±2	94±2
8	97±2	98±3	94±2

5.7. Matriks İyonların Etkisi

Alüminyum hidroksitle birlikte çöktürme yöntemini gerçek örneklere uygulamadan önce kurşun, bakır ve kadmiyumun FAAS ile tayinleri üzerine girişim yapabilecek iyonların etkisi incelendi. Bu amaçla, 10 µg Pb, 5 µg Cu ve Cd içeren 50 mL çözeltiye farklı miktarlarda, deniz suyunun ana bileşenleri olan Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları eklendi, optimize edilmiş prosedür uygulandı ve bu deneyler 5 kez tekrarlandı. Klorür kaynağı olarak NaCl çözeltisi ve sülfat kaynağı olarak Na_2SO_4 çözeltisi kullanıldı. Eklenen Cl^- ve SO_4^{2-} iyonu miktarları belirlenirken ticari olarak satılan çeşitli mineral sulardaki, deniz suyundaki ve deniz suyu standart referans materyalindeki (CRM-SW 312205) sülfat ve klorür miktarları baz alındı (Tablo 5.4-Tablo 5.5). Mineral sulardaki sülfat ve klorür iyonları içerikleri, şişenin üzerindeki etikette verilmektedir ve bu içerikler mineral su kaynağına göre değişmektedir.

Tablo 5.4. Çeşitli mineral suyu örneklerindeki iyon içerikleri (mgL^{-1})

İyon	Mineral Suyu 1	Mineral Suyu 2	Mineral Suyu 3	Mineral Suyu 4
Cl^-	-	202,4	-	21,837
SO_4^{2-}	29	-	14,20	9,250
HCO_3^-	-	2196	1156	834,053
NO_3^-	5,72	1,947	4,84	1,0
F^-	1,08	-	0,58	0,870
Na^+	-	407,813	20	51,725
Ca^{2+}	134,5	304,608	408,8	96,192
Mg^{2+}	62,2	106,972	24,3	87,516
Fe^{3+}-Al^{3+}	-	0,040	-	-

Tablo 5.5. Deniz suyu standart referans materyalinin element içeriği

Element	Konsantrasyon (mgL^{-1})
Alüminyum	0,5
Arsenik	0,02
Baryum	0,05
Bor	5,0
Brom	65,0
Kalsiyum	400,0
Kadmiyum	0,0001
Karbon	30,0
Krom	0,0003
Bakır	0,01
Klor	19000,0
Altın	0,000006
İyot	0,05
Demir	0,02
Kurşun	0,004
Lityum	0,1
Magnezyum	1250,0
Mangan	0,01
Civa	0,00003
Molibden	0,0005
Nikel	0,0001
Fosfor	0,1
Potasyum	380,00
Rubidyum	0,2
Skandiyum	0,00004
Selenyum	0,004
Silikon	4,0
Gümüş	0,0003
Sodyum	10500,0
Stronsiyum	12,0
Kükürt	900,0
Uranyum	0,0015
Vanadyum	0,0003
Çinko	0,005

Eklenen farklı miktarlardaki Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları varlığında elde edilen geri kazanımlar Tablo 5.6'da gösterilmiştir. Tablo 5.6'ten görüldüğü gibi, büyük miktarlardaki Cl^- ($\leq$ 10000 mgL^{-1}) ve SO_4^{2-} ($\leq$ 500 mgL^{-1}) iyonları kurşun, bakır ve kadmiyumun FAAS ile tayinini etkilememiştir. 35000 mgL^{-1} klorür iyonu varlığında bile, kurşun ve bakırın geri kazanımlarının yüksek olduğu fakat kadmiyumun geri kazanımının % 90'ın altına düştüğü görülmektedir.

Tablo 5.6. Analatların geri kazanımları üzerine matriks iyonların etkisi

İyon	**İyon Kaynağı**	**Kons., mgL^{-1}**	**% Geri Kazanım**		
			Pb	**Cu**	**Cd**
Cl^-	NaCl	0	96±2	98±2	94±2
		3000	96±2	97±4	90±6
		5000	95±4	95±5	91±5
		10000	102±5	94±3	90±7
		20000	101±3	90±2	87±5
		35000	98±4	105±4	88±6
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	0	96±2	98±2	94±2
		100	99±4	102±3	88±4
		200	102±4	99±5	87±5
		500	98±5	105±4	95±7
		1000	99±6	106±5	105±7

5.8. Metot Validasyonu

Önerilen metodun validasyonu, kurşun, bakır ve kadmiyumun bilinen miktarlarının eklendiği deniz suyu, mineral su ve deniz suyu standart referans materyali (CRM-SW 312205) örneklerinden analatları geri kazanma çalışmalarıyla gerçekleştirildi. Bu deneylerde, daha önce uygulanan prosedürden farklı olarak, gerçek örneklerdeki analat miktarlarının çok düşük olması nedeniyle 20 kattan daha yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşabilmek için daha büyük örnek hacimleri kullanıldı. Mineral su örneğiyle çalışılırken, piyasada çoğunlukla 200 mL'lik şişelerde satıldığı için, 200 mL örnek ve 32,4 mg Al kullanıldı. Deniz suyu örnekleriyle çalışılırken 250 mL örnek ve 40,5 mg Al kullanıldı ve deneyler pH 7'de gerçekleştirildi ve 3 kez tekrarlandı. Büyük hacimler kullanıldığından, çökeltilere santrifüjleme işlemi

uygulanamadı. Bu yüzden, oluşan çökeltiler su trompuyla vakum uygulayarak mavi bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Çökeltiler, 4 mol L^{-1} HNO_3 ile çözülmesi durumunda, daha fazla asit kullanımını gerektirmesi ve dolayısıyla istenilen zenginleştirme faktörüne ulaşılamaması nedeniyle 1 mL, 8 mol L^{-1} HNO_3 ile ve süzgeç kağıdı üzerinde çözüldü. Her üç örnekte de maksimum 125 kat zenginleştirme faktörüne ulaşıldı.

Validasyon çalışmaları sonucunda her üç element için elde edilen geri kazanımlar Tablo 5.7'de gösterilmektedir. Deniz suyu standart referans materyalindeki analat konsantrasyonları; 0,004 mgL^{-1} Pb, 0,01mgL^{-1} Cu, 0,0001 mgL^{-1} Cd olduğundan, deniz suyu standartında 125 kat zenginleştirme ile bakır tayin edildi, kurşun ve kadmiyum ise tayin sınırının altında kaldı. Pb ve Cu elementlerinde %95-96 kantitatif geri kazanım sağlandı. Cd için ise geri kazanımlar bir miktar düşük olup % 87-90 aralığında bulundu.

Tablo 5.7. Deniz suyuna ve mineral suya eklenen analatların geri kazanımları

Örnek	**Pb**			**Cu**			**Cd**		
	Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	% Geri Kazanım	Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	% Geri Kazanım	Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	% Geri Kazanım
Denizsuyu[a]	0	n.d.	-	0	n.d.	-	0	n.d.	-
	6	5,83±0,25	97	2	1,90±0,25	95	2	1,81±0,25	90
	8	7,59±0,25	95	4	3,91±0,25	98	4	3,52±0,25	88
	10	9,51±0,50	95	6	5,83±0,25	97	6	5,23±0,25	87
Denizsuyu[b]	0	n.d.	-	0	2,41±0,25	96	0	n.d.	-
	5	4,81±0,25	96	2,5	4,80±0,25	96	2,5	2,21±0,25	88
	8	7,62±0,50	95	4	6,21±0,25	95	4	3,59±0,25	90
Mineral Su	0	n.d.	-	0	n.d.	-	0	n.d.	-
	6	5,84±0,25	97	2	1,92±0,25	96	2	1,80±0,25	90
	8	6,78±0,50	96	4	3,88±0,25	97	4	3,60±0,25	90
	10	9,49±0,74	95	6	5,81±0,50	97	6	5,26±0,50	88

[a]İstanbul boğazından alınan deniz suyu örneği,
[b]Deniz suyu standart referans materyali (CRM-SW 312205)
n.d. not detected (tayin edilemedi)
ortalama±ts/√N (%95 güvenilirlik seviyesi)
Deniz suyu 250 mL, mineral su 200 mL

5.9. Sonuçlar

Deneyler sonunda 3δ için hesaplanan tayin sınırları, kurşun için 16 ng mL^{-1}, bakır için 3 ng mL^{-1} ve kadmiyum için 6 ng mL^{-1} ve bağıl standart sapmalar ise % 2-3 civarında bulundu.

Bu çalışmada geliştirilen alüminyum hidroksitle birlikte çöktürme metodu;

i. Basittir.

ii. Hızlıdır.

iii. Yüksek matriks (Cl^- ve SO_4^{2-}) miktarlarında bile, eser miktarlarda kurşun, bakır ve kadmiyum içeren deniz suyu ve mineral su örneklerinin girişim etkilerinden uzak bir şekilde analizine olanak vermektedir.

Zenginleştirme oranının artırılabilmesi için yüksek örnek hacimleriyle çalışmak ya da birlikte çöktürme sonucu ele geçen çökeleğin daha düşük asit hacmiyle çözülmesi gerekmektedir. Metodun uygulanışında santrifüjleme büyük bir çabukluk ve kolaylık sağladığından ikinci seçenek daha uygundur. Ancak bu durumda da son çözeltinin aleve verilmesi için, küçük hacimlerin aleve verilmesini sağlayan flow-injection yönteminin kullanılması gereklidir.

KAYNAKLAR

[1] **Prichard, E., MacKay, M., Points, J.,** 1996. Trace Analysis: A structured approach to obtaining reliable results, pp 98-99, 2-3, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

[2] **Mizuike , A.,** 1982. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, Berlin.

[3] **Benes, P., Majer, V.,** 1980. Trace Chemistry of Aqueous Solutions, General Chemistry and Radiochemistry, Amsterdam.

[4] **Demirel, E.,** 2002. Alevli AAS'de Pb ve Cd Tayini Öncesinde Reçine Filtreli Enjektör Kullanılarak Ayırma/Önzenginleştirme, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[5] **Zolotov Yu. A., Kuz'min N.M.,** 1990, Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry / Preconcentration of Trace Elements, pp.82-85 Elsevier, Amsterdam.

[6] **Kagaya, S., Araki, Y., Hasegawa, K.,** 2000. Flame Atomic Absorption spectrometric Determination of Lead in Waste Water and Effluent after Preconcentration Using a Rapid Coprecipitation Technique with Gallium Phosphate *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366, 842-845.

[7] **Marczenko, Z., Balcerzak, M.,** 2000. Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, pp.12-15, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

[8] **Elçi, L., Saraçoğlu, S.,** 1998. Applying magnesium hydroxide coprecipitation method for trace analysis to dialysis concentrate, *Talanta*, 45, 1305-1310.

[9] **Divrikli, Ü., Elçi, L.,** 2002. Determination of Some Trace Metals in Water and Sediments samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after coprecipitation with Cerium (IV) Hydroxide, *Anal. Chim. Acta*, 452, 231-235.

[10] **Nakajima, J., Hirano, Y., Oguma, K.,** 2003. "Determination of Lead in Seawater by Flow-Injection On-Line Preconcentration-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Iron(III) Hydroxide", Anal. Sci., 19, 585-588.

[11] **Duan, T., Kang, J., Chen, H., Zeng, X.,** 2003. Determination of Ultra-Trace Concentrations of Elements in High Purity Tellurium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after $Fe(OH)_3$ Coprecipitation, *Spectrochimica Acta/Part B*, 58, 1679-1685.

[12] **Saraçoğlu, S., Soylak, M., Elçi, L.,** 2003. Separation/Preconcentration of Trace Heavy Metals in Urine, Sediment and Dialysis Concentrates by Coprecipitation with Samarium Hydroxide for Atomic absorption Spectrometry, *Talanta*, 59, 287-293.

[13] **Hiraide, M., Chen, Z.S., Kawaguchi, H.,** 1997. Comprasion of Carrier Elements for Coprecipitation and Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Microchim. Acta*, 127, 119-123.

[14] **Kagaya, S., Ueda, J.,** 1997. Determination of lead (II) by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry after coprecipitation with gallium(III) phosphate, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 70, 1379-1383.

[15] **Kagaya, S., Saiki, M., Malek, Z.A., Araki, Y., Hasegawa, K.,** 2001. Coprecipitation with lanthanum phosphate as a technique for separation and preconcentration of iron(III) and lead, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 371, 391-393.

[16] **Kagaya, S., Hosomori, Y., Arai, H., Hasegawa, K.,** 2003. Determination of Cadmium in river Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Internal Standardization-Assisted Rapid Coprecipitation with Lanthanum Phosphate, *Anal. Sci*., 19, 1061-

1064.

[17] **Kagaya, S., Malek, Z.A., Araki, Y., Hasegawa, K.,** 2002. Application of Internal standardization to Rapid Coprecipitation Technique Using Lanthanum Phosphate for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Iron and Lead, *Anal. Sci*., 18, 923-926.

[18] **Zhang, Q., Minami, H., Inove, S., Atsuya, I.,** 2001. Preconcentration by Coprecipitation of Arsenic and Tin in Natural Waters with a Ni-Pyrrolidine Dithiocarbamate Complex and Their Direct Determination by Solid-Sampling Atomic Absorption Spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem*., 370, 860-864.

[19] **Zhang, Q., Minami, H., Inove, S., Atsuya, I.,** 2004. Differential Determination of Trace Amounts of Arsenic (III) and Arsenic (V) in Seawater by Solid Sampling Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration by Coprecipitation with a Nickel-Pyrrolidine Dithiocarbamate Complex, *Anal. Chim. Acta*, 508, 99-105.

[20] **Sato, H., Ueda, J.,** 2000. Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cadmium after Coprecipitation with Nickel Diethyldithiocarbamate, *Anal. Sci.*, 16, 299-301.

[21] **Sato, H., Ueda, J.,** 2000. Determination of Gold by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Nickel-Diethyldithiocarbamate, *Anal. Sciences*, 16, 1089-1090.

[22] **Sato, H., Ueda, J.,** 2001. Coprecipitation of Trace Metals Ions in Wate r with Bismuth(III) Diethyldithiocarbamate for an Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Anal. Sci.*, 17, 461-463.

[23] **Elçi, L., Şahin, U., Öztaş, S.,** 1997. Determination of Trace Amounts of Some Metals in Samples with High Salt Content by Atomic Absorption Spectrometry after Cobalt- Diethyldithiocarbamate Coprecipitation, *Talanta*, 44, 1017-1023.

[24] **Zhang, Q., Minami, H., Inove, S., Atsuya, I.,** 1999. Preconcentration by Coprecipitation of Chromium in Natural Waters with Pd/8-quinolinol/tannic Acid Complex and Its Direct Determination by Solid-Sampling Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 401, 277-282.

[25] **Demirata, B., Apak, R., Gümüş, G., Afşar,H.,** 2002. The Effect of the Reagent Addition on the Settling Rate of Aluminum Hydroxide in the Al(III)-Na_2CO_3 System, *Water, Air and Soil Pollution*, 133, 265-282.

ÖZGEÇMİŞ

19.01.1980'de İstanbul/Üsküdar'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 1997 yılında İstanbul Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Kimya Bölümü'ne girdi. 2001 yılında kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl, İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimyagerlik Programına yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi. Şubat/2003 tarihinde İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen-Edebiyat Fakültesi/Kimya Bölümü/Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen bu göreve devam etmektedir.