

**YENİ ÇÖKTÜRÜLMÜŞ DİTİYOKARBAMAT
BİLEŞİKLERİNİN ESER METALLERİN
FAAS İLE TAYİNİNDE
ÖNDERİŞTİRMEİŞLEMLERİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

ÇİĞDEM AKSU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ ÇÖKTÜRÜLMÜŞ DİTİYOKARBAMAT BİLEŞİKLERİNİN ESER
METALLERİN FAAS İLE TAYİNİNDE ÖNDERİŞTİRME İŞLEMLERİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

ÇİĞDEM AKSU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DOR. HASAN CESUR**

SAMSUN- 2005

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından/...../..... tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

Üye :

Üye :

Onay :

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2005
Prof. Dr. A. Nur Onar
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YENİ ÇÖKTÜRÜLMÜŞ DİTİYOKARBAMAT BİLEŞİKLERİNİN ESER METALLERİN FAAS İLE TAYİNİNDE ÖNDERİŞTİRME İŞLEMLERİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat [Mn(DDTC)_2] bileşiğinin kadmiyum, çinko ve kurşunun önderiştirilmesi ve ayrılması işlemlerinde kullanılabiliirliğı araştırıldı.

Reaktif olarak yeni çöktürülmüş Mn(DDTC)_2 kullanarak bazı gübre örneklerinde çinko, kadmiyum ve kurşunun seçici ekstraksiyonu için yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirildi. Bu yöntem, sulu fazda bulunan Zn(II) , Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının, yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat bileşiğı ile yerdeğıştirmesi, çökeleğın süzölüp, yıkandıktan sonra nitrik asitte çözölmesi ve metal içeriğının FAAS ile belirlenmesi temeline dayanmaktadır.

Buna göre son çözeltideki doğrusal aralık derişimi Cd, Zn ve Pb için sırasıyla 0.2-3 mg/L ($r^2=0.9959$), 0.2-4 mg/L ($r^2=0.9962$), 0.5-8 mg/L ($r^2=0.993$) olarak bulundu. Cd, Zn ve Pb için gözlenebilme sınırı sırasıyla 0.04 mg/L, 0.25 mg/L, 0.14 mg/L ve tayin sınırı ise 0.08 mg/L, 0.49 mg/L, 0.3 mg/L olarak hesaplandı.

Önerilen yöntemin doğruluğı standart referans maddeleri kullanılarak test edildi ve yöntem bazı gübre örneklerine uygulandı.

Anahtar kelimeler: Ditiyokarbamat, FAAS, kadmiyum, çinko, kurşun.

**INVESTIGATION OF USING THE FRESHLY PRECIPITATED
DITHIOCARBAMATE COMPOUNDS FOR THE PRE-CONCENTRATION OF
TRACE METALS IN AQUEOUS SYSTEM PRIOR TO THEIR
DETERMINATION BY FAAS**

ABSTRACT

In this study, it was investigated that the freshly precipitated manganese-diethyldithiocarbamate [$\text{Mn}(\text{DDTC}_2)$] can be used in the preconcentration and separation of cadmium, zinc and lead.

Using freshly precipitated $\text{Mn}(\text{DDTC})_2$ as reagent, a new solid phase extraction method has been developed for the selective extraction of zinc, cadmium and lead in fertilizer samples. This method based on that, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ in water rapidly exchanges for $\text{Mn}(\text{II})$ on $\text{Mn}(\text{DDTC})_2$ solid phase, after the solid product was filtered washed, then it was dissolved in nitric acid and the metal content of the solution was measured by FAAS.

It was observed that linear responses were produced when the concentration of Cd, Zn and Pb in final solution was about 0.2-3 mg/L ($r^2=0.9959$), 0.2-4 mg/L ($r^2=0.9962$), 0.5-8 mg/L ($r^2=0.993$), respectively. The detection limit was calculated for Cd, Zn and Pb as 0.04 mg/L, 0.25 mg/L, 0.14 mg/L, respectively and the determination limit was calculated for Cd, Zn and Pb as 0.08 mg/L, 0.49 mg/L, 0.3 mg/L, respectively.

The accuracy of the method was tested with standard reference materials, and the method was applied same fertilizer samples.

Key Words: Dithiocarbamate, FAAS, determination cadmium, zinc, lead.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında, bana çalışma imkanı sağlayan, çalışmanın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen, değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hasan CESUR'a teşekkürlerimi arz ederim.

Çalışma sırasında kullanılan cihazların hazırlanmasında katkılarından dolayı Uzm. Kazım CANBULAT'a ve Mustafa AL'a teşekkür ederim.

Hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak benim bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olup bana destek veren sevgili annem Sevim Ertekin AKSU'ya, kardeşim Nalan AKSU'ya sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

I.	GİRİŞ.....	1
II.	GENEL BİLGİLER.....	5
2. 1.	Ağır Metal Kirliliği	5
2. 2	Ağır Metal Tayininin Önemi ve Tayin Yöntemleri.....	9
2. 3	Gübrelerde Ağır Metal Tayin Yöntemleri.....	10
III.	ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ (AAS) İLE AĞIR METAL TAYİNLERİ.....	14
3. 1.	AAS Hakkında Genel Bilgiler.....	14
3. 2.	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Girişimler.....	16
3. 2. 1.	Spektral Girişimler.....	16
3. 2. 2.	Fiziksel Girişimler.....	16
3. 2. 3.	Kimyasal Girişimler.....	17
3. 2. 4.	İyonlaşma Girişimleri.....	18
3. 2. 5.	Zemin Absorpsiyonu Girişimleri.....	19
3. 3.	Önderiştirmenin Önemi ve Bazı Önderiştirme Yöntemleri.....	19
3. 3. 1.	Buharlaştırma.....	21
3. 3. 2.	İyon Değişirme.....	21
3. 3. 3.	Elektrokimyasal Yöntemler.....	22
3. 3. 4.	Biyosorpsiyon.....	22
3. 3. 5.	Adsorpsiyon.....	23
3. 3. 6.	Ekstraksiyon.....	24
3. 3. 7.	Çöktürme- Birlikte Çöktürme.....	25
IV.	DİTİYOKARBAMAT BİLEŞİKLERİ İLE ÖNDERİŞTİRME.....	27
4. 1.	Ditiyokarbamatlar Hakkında Genel Bilgiler.....	27
4. 2 .	Ditiyokarbamat Bileşiklerinin Analitik Özellikleri.....	28
4. 3.	Ditiyokarbamat Bileşikleri ile Önderiştirme İşlemleri.....	29
4. 3. 1.	Sıvı-sıvı Ekstraksiyon.....	30

4. 3. 2. Katı- faz Ekstraksiyonu.....	33
4. 3. 3. Birlikte Çöktürme.....	34
4. 3. 4 Yeni Çöktürülmüş Ditiyokarbamatlarla Ekstraksiyon.....	36

V. MATERYAL VE METOT

5. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Materyaller.....	39
5. 2. Kullanılan Cihazlar.....	40
5. 3. Kullanılan Reaktif ve Çözeltiler.....	40
5. 3. 1. Çözeltilerin Hazırlanması.....	40
5. 3. 2. Yeni Çöktürülmüş $Mn(DDTC)_2$ 'in Hazırlanması	41
5. 4. Zn, Cd ve Pb'un Önderiştirilmesinde $Mn(DDTC)_2$ 'in kullanılması.....	41
5. 4. 1. Genel Prosedür.....	41
5. 4. 2. Zn, Cd ve Pb Ekstraksiyonu için En Uygun Koşulların Belirlenmesi.....	42
5. 4. 2. 1. pH Etkisi.....	42
5. 4. 2. 2. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi.....	42
5. 4. 2. 3. Örnek Hacminin Etkisi.....	43
5. 4. 2. 4. Yabancı İyonların Etkisi.....	43
5. 4. 2. 5. Yeni Çöktürülmüş Mangan-dietilditiyokarmat Kapasite Miktarı.....	43
5. 4. 2. 6 Metal Tutturulmuş Mangan-dietilditiyokarbamat Çökeleğin Çözülmesinde Mineral Asit Türünün Etkisi.....	43
5. 5. Gübre Numunelerinde AAS ile Zn, Cd ve Pb Tayini için Metot Geliştirilmesi.....	44
5. 5. 1. Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması.....	45
5. 5. 2. Yöntemin Doğruluğunun Kontrolü.....	45
5. 5. 2. 1. Fosfat Kayası Standart Referans Maddesini Analizi.....	46
5. 5. 2. 2 . Standart Metal Alaşım Analizi.....	46
5. 5. 2. 3. Metal Eklenmiş Numune Analizi.....	46
5. 5. 3. Önerilen Yöntemin Gübre Numunelerinde Zn, Cd ve Pb Analizinde Kullanılması.....	47

VI. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	48
6. 1. Yeni Çöktürülmüş $Mn(DDTC)_2$ 'in Hazırlanması.....	48
6. 2. $Mn(DDTC)_2$ 'in Zn, Cd ve Pb'un Önderiştirilmesinde Kullanılması.....	48
6. 3. Gübrelerde Zn, Cd ve Pb tayini için Metot Geliştirilmesi.....	49
6. 3. 1. En Uygun Deneysel Koşulların Belirlenmesi.....	50
6. 3. 1. 1. pH'ın Etkisi.....	50
6. 3. 1. 2. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi.....	51
6. 3. 1. 3. Örnek Hacminin Etkisi.....	51
6. 3. 1. 4. Yabancı İyonların Etkisi.....	52
6. 3. 1. 5. Yeni Çöktürülmüş Mangan-dietilditiyokarbamat Kapasite Miktarının Etkisi.....	53
6. 3. 2. Kalibrasyon Eğrisi, Gözlenebilme sınırı ve Tayin Limiti.....	53
6. 3. 3. Standart Referans Madde Analizi ve Geri Kazanım.....	55
6. 3. 4. Bazı Gübre Örneklerinde Cd(II), Zn(II) ve Pb(II) Tayini.....	57
6. 3. 5. Yöntemin Geçerliliği.....	59
VI. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	60
VIII. KAYNAKLAR	62
IX. ÖZGEÇMİŞ.....	68

ŞEKİLLER VE GRAFİK LİSTESİ

Şekil 3. 1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinin Genel Şeması.....	15
Şekil 3. 2. .Oyuk Katot Lambası.....	15
Şekil 3. 3. Dinamik aralığının gösterilmesi.....	20
Şekil 3. 4. İyon değişimi ile önderiştirme.....	21
Şekil 4. 1.Ditiyokarbamat bileşikleri ile önderiştirme.....	30
Şekil 4. 2. Nikel-ditiyokarbamatla birlikte çöktürme ve FAAS'de tayini.....	36
Şekil 5. 1. Zn, Cd ve Pb'un yeni çöktürülmüş Mn(DDTC) ₂ ile ekstraksiyonu....	41
Şekil 6. 1. Yeni çöktürülmüş mangandietilditiyokarbamat verimine pH etkisi...	50
Şekil 6. 2. Ekstraksiyon süresinin etkisi.....	51
Şekil 6. 3. Örnek hacminin etkisi.....	52
Şekil 6. 4. FAAS ile belirlenen Cd için kalibrasyon grafiği.....	54
Şekil 6. 5. FAAS ile belirlenen Pb için kalibrasyon grafiği.....	54
Şekil 6. 6. FAAS ile belirlenen Zn için kalibrasyon grafiği.....	54

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. ABD sularındaki metaller, derişimleri ve izin verilen değerler (mg/L)..6	6
Tablo 2.2. Ülkemiz için TSE tarafından kabul edilen içme suyu standardı (TSE266)	7
Tablo 2. 3. İnsan tarafından alınan metaller.....	8
Tablo 2. 4. AAS' de tayin edilen gübrelerdeki metal derişimleri (mg/kg).....	12
Tablo 2. 5. Bazı gübrelerde bulunan metal derişimi (µg/g).....	13
Tablo 2.6. Nitrat/fosfat gübre solüsyonunda bulunan metal derişimi (mg/L).....	13
Tablo 3. 1. Bakırın AAS ve GF-AAS yöntemi ile tayininde gözlenebilme ve tayin sınırı.....	20
Tablo4.1. Bazı metal-dietilditiyokarbamatların su-CCl ₄ sistemindeki ekstraksiyon sabitleri ve karakteristik renkleri.....	32
Tablo4.2.Farklı metal-ditiyokarbamat kompleksleri ile metallerin ekstraksiyonu.....	37
Tablo 6. 1. Yabancı iyonların Zn, Cd ve Pb tayinine etkisi.....	52
Tablo 6.2. Yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamatın kapasite miktarı...	53
Tablo 6.3. Cd, Zn ve Pb için doğrusal aralık, doğru denklemi ve r^2 değeri.....	53
Tablo 6.4. Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı.....	55
Tablo 6.5. Fosfat kayası standart referans maddesinde Zn ve Cd tayini.....	56
Tablo 6.6. Standart metal alaşım analizi Pb tayini.....	56
Tablo 6.7. Farklı gübre numunelerinde Zn, Cd, ve Pb tayini.....	57
Tablo 6.8 Eklenmiş gübre numunelerinde Cd tayini.....	58
Tablo 6.9. Eklenmiş gübre numunelerinde Zn tayini.....	58
Tablo 6.10. Eklenmiş gübre numunelerinde Pb tayini.....	58

I. GİRİŞ

Dünya nüfusunun gittikçe artması, çağdaşlaşmayla birlikte hızla artan endüstrileşme, çevre üzerinde olumsuz bir kirlenmeye neden olmaktadır. Endüstriyel ürünlerin yoğun bir biçimde kullanılması nedeniyle, insanların ağır metallere maruz kalma oranı ciddi bir şekilde artmaktadır.

Civalı amalgam dolgular, boyalar, musluk suyundaki kurşun, işlenmiş gıdalar, kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri ve diş macunlarındaki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar her an ağır metallerle iç içe yaşamaktadır.

Bazı iş kollarında çalışan insanlar sözcgelimi; doktorlar, ilaç sanayinde, diş ürünlerinde ve laboratuarda çalışanlar, kuaförler, boyacılar, metal sanayi, kozmetik ve pil üretiminde çalışanlar ve fotoğrafçılar ağır metallere daha da yakın durumdadır.

Endüstriyel ve evsel atıklardaki ağır metaller yeraltı ve yüzey su kaynaklarına gelmekte ve bunu kullanan insan, bitki ve hayvanların çeşitli doku ve organlarında birikmektedir.

Metallerin normal olarak vücutta bulunma oranı çok düşüktür. Bu oran yükseldiği takdirde toksik etki yapmaktadır. Yaşadığımız ortama hava, su, yiyecekler, insanlar tarafından üretilen kimyasal madde ve ürünler vasıtasıyla karışan ağır metaller, nefes alma, yutma ve ciltten emilme yollarıyla vücudumuza girerler. Eğer ağır metallerin vücudumuza giriş hızı, vücudumuzun onları dışarı atma hızından büyükse, zaman içinde vücudumuzda birikim yaparlar.

Yapılan çalışmalar, ağır metallerin zihinsel ve nörolojik fonksiyonları, nörotransmitter üretimi ve kullanımı ile çeşitli hormonal faaliyetleri etkileyerek insan davranışlarında doğrudan rol aldığını ortaya koymuştur. Toksik metaller özellikle kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide-bağırsak, bağışıklık, sinir, üretim sistemleri ve boşaltım sistemlerine etki etmektedir.

Solunum yoluyla ağır metallerin çok az oranlarda dahi alınması durumunda allerjik reaksiyonlar, genlerin değişimi, faydalı bakterilerin ölümü gibi sonuçlar

ortaya çıkmaktadır. Ayrıca ağır metaller kanın asitliğini artırmakta, vücut bozulan asitlik oranını düzeltebilmek için de kemiklerden gereğinden fazla kalsiyum çekmekte, bu da osteoporozu artırmaktadır.

Bazı ağır metal iyonlarının çok düşük derişimleri bile canlı organizmalara zarar vermektedir. Bu zararlı etkileri önlemek ve kontrol altında tutmak için, eser metal tayininin önemi gün geçtikçe artmaktadır.

Çevresel atıklar, sular, yiyecek maddeleri, toprak ve gübreler gibi çok çeşitli numunelerde ağır metal tayini yapılmaktadır. Eser metal tayininde genellikle atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) [1,2,3], indüktif eşlemeli atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) [4,5], kromatografik yöntemler [6,7] voltametri [8], nötron aktivasyon analizi (NAA) [9] gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Bu yöntemler içinde atomik absorpsiyon spektrometrisi düşük maliyeti ve kullanım kolaylığı nedeniyle diğerlerine göre daha avantajlıdır. Bunun yanında AAS ile ağır metal tayininde başlıca iki problem vardır. Bunlar, metal iyonlarının çok düşük derişimlerde bulunması ve numunedeki diğer bileşenlerin girişim etkisidir. Bu problemleri ortadan kaldırmak için genellikle önderiştirme ve ön ayırma işlemlerine gerek duyulmaktadır. Bu amaçla ekstraksiyon [10,11,12], iyon değıştirme [13], reçinelerle sorpsiyon [14,15] ve birlikte çöktürme [16,17,18] gibi önderiştirme yöntemleri kullanılmaktadır.

Önderiştirme işlemlerinde genellikle kompleksleştirici reaktiflerden faydalanılmaktadır. Bu amaçla en çok kullanılan reaktifler, 8-hidroksikinolin ve türevleri, nitrozo fenoller, nitrozo aril hidroksi aminler, difenilditiyokarbazon ve türevleri, ksantatlar, dialkilditiyofosforik asitler, ditiyoller ve ditiyokarbamatlardır (DTC). Bu kompleksleştirici reaktifler içinde ditiyokarbamat bileşiklerin kullanılması oldukça yaygındır. Ditiyokarbamat bileşikleri, sahip oldukları iki adet elektron çifti vericisi (donör) kükürt atomu sayesinde çevresel öneme sahip çok sayıda metal ile genel formülü $M(DTC)_n$ olan kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır. Bu bileşiklerin sudaki çözünürlükleri oldukça düşük olup kloroform, karbontetraklorür ve metilizobütilketon gibi organik çözücülerdeki çözünürlükleri ise oldukça yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı metallerin sulu çözeltileri ile ditiyokarbamatların sodyum veya potasyum tuzlarının sulu

çözeltileri etkileştirilerek, metal-ditiyokarbamatlar oluşturulmakta daha sonra uygun bir organik çözücü (sıvı-sıvı ekstraksiyon) ya da katı ilave edilerek (katı faz ekstraksiyon) ayırma ve zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmektedir [19,20,21]. Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinin bazı eksik yönleri bulunmaktadır. Fazların ayrılması tam olarak sağlanamaz, yüksek hacimde çalışmak zordur, sürekli ekstraksiyon imkanı yoktur. Katı faz ekstraksiyon tekniğinde ise, adsorban üzerine tutunan metal-ditiyokarbamatların tutunmasında veya geri alınmasında verimin düşük olması, süzme ve ayrılma işlemlerinin zorluğu gibi güçlükler bulunmaktadır.

Ditiyokarbamatların kullanıldığı önderiştirme tekniklerinden biri de birlikte çöktürmedir. Bu yöntemde, sulu fazda çözelti ortamında bulunan metal iyonları içine taşıyıcı (kollektör) adı verilen metal iyonu (Co(II) ve Ni(II) gibi) ve ditiyokarbamat reaktifi ilave edilerek az çözünen metal-ditiyokarbamat bileşiği oluşturulur. Taşıyıcı metal iyonu ile ditiyokarbamat reaktifi az çözünen metal ditiyokarbamat bileşiği şeklinde çökerken çözelti ortamında bulunan eser metal iyonlarını da birlikte çöktürmektedir. Daha sonra çözültiden ayrılan bu çökelek uygun bir çözücü ile çözülerek metal içerikleri AAS' de belirlenmektedir. Birlikte çökme sırasında, çözelti ortamında bulunan istenmeyen metal iyonları veya diğer iyonlar da hapsetme, mekanik sürüklenme veya yüzeyde tutunma gibi mekanizmalarla çökelekle birlikte çökebilmektedir. Bu nedenle herhangi bir metal iyonunun önderiştirme işleminde seçicilik sağlanamamaktadır.

Son zamanlarda geliştirilen diğer bir ditiyokarbamat önderiştirme tekniğinde ise yeni çöktürülmüş ditiyokarbamat bileşikler kullanılmaktadır. Bu teknikte, metal iyonu ile ditiyokarbamat reaktifi ayrı bir çözeltide metal-ditiyokarbamat bileşiği şeklinde çöktürülmekte ve bu çökelek süzülerek biraz nemli bir şekilde biriktirilmektedir. Daha sonra bu taze çökelek deriştirilecek olan metal iyonları çözeltisine ilave edilerek katı faz ekstraksiyonu yapılmaktadır. Bu teknikte sadece, taze çökelek olarak kullanılan metal-ditiyokarbamat bileşiğinden daha kararlı ditiyokarbamat kompleksi oluşturabilen metal iyonları ekstrakte edilmekte ve seçicilik sağlanmaktadır. Reaktif olarak dietilditiyokarbamat kullanıldığında azalan kararlılık sırasının Hg, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Co, Zn ve Mn şeklinde olduğu gözlenmiştir. Bu seride taze çökelek olarak kullanılan metal-dietilditiyo-

karbamatlar yalnızca kendisinden daha yüksek kararlılıkta kompleks oluşturan metal iyonlarını katı faza ekstrakte edebilmekte düşük kararlılıkta kompleks oluşturanlar ise çözeltide kalmaktadır [21].

Birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonunun birleştirilmesinden oluşan bu son tekniğin herhangi bir metal iyonu açısından seçici olması, herhangi bir adsorban kullanılmaması nedeniyle ayırma işlemlerinde kolaylık oluşturması ve metal-ditiyokarbamat bileşikleri nitrik asit çözeltisi gibi çözücülerde tamamen çözündüğü için de yüksek geri kazanım gibi üstünlükleri bulunmaktadır [21].

Bu çalışmada, değişik gübre örneklerinde bulunan ve FAAS ile doğrudan tayini mümkün olmayan Zn, Cd ve Pb eser metallerinin önderiştirilmesi ve matriks ortamından ayrılması amaçlanmış ve bunun için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem, yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat çökeleği kullanılarak sulu fazda bulunan Zn(II), Cd(II), ve Pb(II) iyonlarının katı faz üzerine alınması, daha sonra katı fazın süzülerek ayrılması ve nitrik asit çözeltisinde çözülerek metal içeriklerinin FAAS' de ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

Mangan-dietilditiyokarbamatın kararlılığı Zn, Cd ve Pb-dietilditiyokarbamattan daha düşük olduğu için sulu fazda bulunan Zn(II), Cd(II), ve Pb(II) iyonları yeni çöktürülmüş katı mangan-dietilditiyokarbamat çökeleğindeki Mn(II) iyonları ile kolaylıkla yer değiştirmektedir.

Yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat çökeleği, sodyumdietilditiyokarbamatın sulu çözeltisi ile mangan (II) nitratın sulu çözeltisinin stokiyometrik oranda etkileştirilmesi ile hazırlanmıştır. Bu çökelek kullanılarak sulu fazda bulunan Zn(II), Cd(II), ve Pb(II) iyonlarının katı faza ekstraksiyonu incelenmiştir. Bu amaçla önce pH, süre, sulu faz hacmi ve yabancı iyonların etkisi gibi ekstraksiyon parametreleri belirlenerek en uygun deneysel koşullar oluşturulmuştur. Daha sonra, geliştirilen yöntem DAP, TSP, kompoze gübre, KNO₃, KCl, (NH₄)₂SO₄ gibi bazı gübre örneklerine uygulanarak Zn, Cd ve Pb tayini yapılmıştır. Yöntemin doğruluğu, eklenmiş gübre örnekleri, metal içeriği bilinen standart metal alaşım (Brass C31XB20) ve fosfat kayası standart referans maddesi (CRM, BCR-32) kullanılarak test edilmiştir.

II. GENEL BİLGİLER

2. 1. Ağır Metal Kirliliği

Canlı bünyesine girdiği zaman ona zararlı olan metallere toksik metaller denir. Bunlar organizmaya havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerle birlikte girerler [22]. Toksik metaller günümüzde çevre kirleticiler arasında olup toplam çevre kirliliğın en önemli kısımlarından birini oluşturmaktadır. Maden ocakları, dökümhaneler, metal levha üretiminin yapıldığı yerler, tabakhaneler gibi çok sayıda endüstrinin atık sularında ağır metal kirliliği bulunmaktadır [23] .

Kömürün yanması, otomobil emisyonları ve evsel atıkların çevre sularına karışması vb. gibi pek çok farklı yollarla bu zararlı metaller yaşadığımız çevreye bırakılmaktadır. Çevreye bırakılan ağır metaller nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü ve yer altı sularına ulaşarak su kirliliğine yol açmaktadır [24].

Sularda toplanma sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Böyle bir kirlenme şehir, endüstriyel ve zirai atıklardan geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de gelebilir. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Bir metal bileşiği bir başka bileşiğine dönüşür. Bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünen bileşiği de meydana gelebilir (metil-civa gibi). Metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular ile bir yerden bir başka yere sürüklenirler [22].

Yeryüzüne inen toksik metal bileşikler nehir, yağmur ve kar sularıyla birlikte eser oranda da olsa yer altı sularına da karışabilir. İçme suları da bu kaynaklardan sağlandığında, içlerinde çeşitli toksik metaller bulunabilir. ABD'de sularda bulunan başlıca toksik metaller ve bunların çeşitli sulardaki konsantrasyonları ve şehir sularında izin verilen sınır değerleri Tablo 2.1'de verilmiştir [22].

Tablo 2.1. ABD sularındaki metaller, konsantrasyonları ve izin verilen değerler (mg/L) [22]

Metal	Asgari (mg/L)	Azami (mg/L)	Ortalama (mg/L)	İzin verilen değer (mg/L)
Baryum	2	340	3	1000
Bakır	1	280	3	1000
Berilyum	0.01	1.22	0.19	-
Çinko	2	1183	64	50
Demir	1	4600	52	3
Gümüş	0.1	38	2.6	50
Kadmiyum	1	20	9.5	10
Kobalt	1	48	17	-
Krom	1	112	9.7	50
Kurşun	2	140	23	50
Mangan	0.3	3230	58	50
Molibden	2	140	23	-
Nikel	1	130	9	-
Vanadyum	2	300	40	-

Yeraltı, yerüstü ve atık sularda bulunması istenmeyen maddeleri belirli bir seviyenin altında tutmak için çeşitli kuruluşlar tarafından izin verilen sınır değerler önerilmiştir. Bunlar arasında dikkate değer olanları EPA ve WHO tarafından verilen standartlardır. Örneğin EPA, içme sularında izin verilen Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} derişimlerini sırasıyla 1; 0,05; 0,3 ve 0,05 ppm olarak ; WHO ise içme sularındaki izin verilen Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} derişimlerini sırasıyla 1; 0,01, ve 5 ppm olarak belirtmiştir. Ülkemiz için kabul edilen içme suyu standartları Tablo 2.2'de verilmiştir [24].

Tablo 2.2. Ülkemiz için TSE tarafından kabul edilen içme suyu standardı (TSE-266) [24]

Madde Adı	İzin Verilen Miktar(mg/L)	Maksimum Miktar(mg/L)
1. ZEHİRLİ MADDELER		
Kurşun (Pb)	-	0.05
Selenyum (Se)	-	0.01
Arsenik (As)	-	0.05
Krom (Cr VI)	-	0.05
Siyanür (CN ⁻)	-	0.20
Kadmiyum (Cd)	-	0.01
2.SAĞLIĞA ZARARLI MADDELER		
Florür (F ⁻)	10	1.5
Nitrat (NO ₃ ⁻)	-	45
İÇİLEBİLME ÖZELLİĞİNE ETKİ EDEN MADDELER		
Renk	5 birim	50 birim
Bulanıklılık	5 birim	25 birim
Koku ve tad	kokusuz normal	kokusuz normal
Buharlaştırma kalıntısı	500	1500
Demir (Fe)	0.3	1.0
Mangan (Mn)	0.1	0.5
Bakır (Cu)	1.0	1.5
Çinko (Zn)	5.0	15.0
Kalsiyum (Ca)	75	200
Magnezyum (Mg)	50	150
Sülfat (SO ₄ ²⁻)	200	400
Klorür (Cl ⁻)	200	600
PH	7.0-8.5	6.5-9.2
Bakiye klor	0.1	0.5
Fenolik maddeler	-	0.002
Alkali benzil sülfonat	0.5	1.0
Mg + Na ₂ SO ₄	500	1000
4.KİRLİLİK İNDİKATÖRLERİ		
Toplam organik madde	3,5	-
Nitrit (NO ₂ ⁻)	-	-
Amonyak (NH ₃)	-	-

En önemli konulardan birisi de toksik metallerin besin zincirine girmesi ve gıda yapısında birikmesidir. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonları sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Büyük oranda toksik metal içeren bir gıdayı alan insan ve hayvan zehirlenebilir. İnsan vücudunun toksik metalleri biriktirme özelliği de vardır. İnsan tarafından alınan metaller Tablo 2.3'te gösterilmiştir [22].

Tablo 2.3. İnsan Tarafından Alınan Metaller

Metal	Günlük Alınan Miktar (mg/kg) Besin, su	Hava (mg/kg)	Zehirleyici Miktar (mg/kg)	Vücuttaki Toplam Miktar (mg/kg)	Vücuttaki Yarılma Ömrü (gün)
Antimon	0.1	0.0017	100	7,9	38
Bakır	1.325	0.0014	250-500	72.0	80
Baryum	0.735	0.03	200	22	65
Berilyum	0.012	0.00004	-	0.03	180
Bizmut	0.02	0.00076	-	0.23	5
Civa	0.025	-	-	-	70
Çinko	14.5	0.0168	-	2300	933
Demir	15	0.084	-	4200	800
Gümüş	0.6	-	60	1	5
Kadmiyum	0.16	0.0074	3	50	200
Kalay	7.3	0.0006	2000	17	35
Kobalt	0.390	0.00012	500	1.5	9.5
Kurşun	0.3	0.046	-	12	17
Krom	0.245	0.0011	200	1.8	616
Mangan	4.4	0.0288	-	12	17
Molibden	0.335	0.006	-	9.3	5
Nikel	0.6	0.00236	-	10	667
Titan	1.375	0.0014	-	9	320
Uranyum	0.05	-	-	0.7	100
Zirkonyum	0.490	-	-	420	450

Bazı ağır metaller insanlarda bir takım rahatsızlık oluşturlar. Bakır, vücutta aşırı biriktiğinde karaciğerde tahribat yapar, mide ve bağırsak ağrısına, böbrek rahatsızlıklarına ve anemiye neden olabilir. Deriyi tahriş eder, gözlerde bozukluklara neden olur. Böbreklerde hasar, akciğer hastalıkları, hipertansiyon ve iktidarsızlık gibi pek çok hastalığın kadmiyum zehirlenmesi ile oluştuğu açıklanmıştır. Ayrıca kırmızı kan hücrelerini olumsuz yönde etkilemekte ve sinir sistemine zarar verebilmektedir. Çinko, bitkiler ve hayvanlar için gerekli bir element olmakla birlikte aşırı alındığında karın ağrısı, balgamlı öksürük gibi belirtiler vermektedir [24]. Civa, enzimlerde bulunan kükürt atomlarına bağlanarak biyokimyasal reaksiyonları ve vücuttaki hücre içi faaliyeti durdurmakta ve hücreler membran görevini yapmasını engellemektedir. Buhar halindeki metalik civa tenefüs edildiğinde akciğerlerden difüzyon yoluyla kana karışmakta oradan da beyine gitmektedir. Beyinde de çok tehlikeli akli bozukluklara neden olmaktadır. Kurşun, hemoglobinin çok önemli bir kısmı olan hemin sentezlenmesini önlemekte ve kansızlığa sebep olmaktadır. Ayrıca böbrek enzimlerini de inhibe etmekte ve zehirlenmelere sebep olmaktadır [22]. Nikel, solunum hastalıkları, astım ve nefes alma sistemlerinde rahatsızlık ve doğum kusurlarına neden olmaktadır. Vanadyum, solunum yolları iltihabı, astım ve sinirsel bozukluklara neden olmaktadır [25].

2.2. Ağır Metal Tayininin Önemi ve Tayin Yöntemleri

Dünya nüfusunun gittikçe artması, hızla artan endüstrileşme, çevre üzerinde olumsuz bir kirlenmeye neden olmaktadır. Endüstriyel ürünlerin yoğun bir biçimde kullanılması nedeniyle insanların ağır metallere maruz kalma oranı ciddi bir şekilde artmaktadır. Suni maddelerin doğal eko sistemin yerine geçmesi ile insan üzerinde kimyasal, fiziksel ve ruhsal etkileri ortaya çıkmaktadır [25]. Ağır metallerin suda veya yiyecek maddelerinde düşük derişimde bulunmaları bile insan sağlığına zarar verecek hastalıklara hatta ölümlere neden olabilmektedir. Bu metallerden özellikle Sb, Ag, Cd, Cr, Pb' un eser miktarlarının zararlı olduğu bilinmektedir [26].

Giderek artan çevre kirliliği ve etkilerinin araştırılmasında, çevresel numunelerde, klinik çalışmalarda, gıda maddelerinde, toprakta, gübrelerde, suda ve daha pek çok alanda eser metal tayini çok önemli bir yer tutmaktadır. Gün geçtikçe eser metal tayininin önemi daha da artmakta ve yeni yöntemlere gerek duyulmaktadır.

Eser metal tayinlerinde genellikle atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) [1,2,3], indüktif eşlemeli atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) [4,5], kromatografik teknikler [6,7], voltametri [8], nötron aktivasyon analizi (NAA) [9] gibi yöntemlerden faydalanılmaktadır.

2.3. Gübrelerde Ağır Metal Tayin Yöntemleri

Tarım topraklarının verim gücünü yükseltmek, ürünün nitelik ve niceliğini arttırmak amacıyla herhangi bir maddenin toprağa verilmesi işine gübreleme ve bu amaçla kullanılan maddelere de gübre denir. Gübrelemede iki amaç vardır. Bunlardan biri toprağın bitki besin elementleri açısından zenginleştirilmesi diğeri ise toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik yönden uygun duruma getirilerek verim gücünün artırılmasıdır.

Organik gübreler, bitkisel ve hayvansal kökenli materyallerden oluşmuş gübrelerdir. Bunlar, bitki besin elementleri yanında organik madde ve fazla miktarlarda da çeşitli mikroorganizmalar içerirler. Tarım topraklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri üzerine olumlu ve önemli etki yaparlar. Çevre bilincinin giderek yaygınlaşıp gelişmesiyle günümüzde organik gübrelere karşı ilgi artmaktadır. Bunun temel nedeni organik gübrelerin çevreye ve insan sağlığına zarar vermeden tarımsal ürünlerin nitelik ve niceliğini artırmasıdır.

Kimyasal gübreler bir ya da birden fazla bitki besin elementi içerirler. Bu özellikleriyle tarım topraklarını bitki besin elementleri yönünden zenginleştirir, ürünün nitelik ve niceliğini artırır. Tarım topraklarına gereğinden fazla ve bilinçsiz şekilde kimyasal gübre uygulanması, başta üreticinin aile bütçesi olmak üzere devlet bütçesini de olumsuz şekilde etkiler ve çevreye de onarılmaz büyüklükte zarar verebilir [27].

Tarımda fosfor, makro bitki besin elementi olarak değerlendirilmekte ve bitkilerin verimini arttırabilmek için kullanılan fosforlu gübreler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tarımsal üretimi arttırabilmek için kullanılan fosforlu gübreler ile beraber birçok element (ağır metal) tarım topraklarına gelmektedir. Bu elementlerin bir kısmı (Fe, Cu, Zn, Mn) bitkiler için gerekli mikro elementler olarak değerlendirilirken, diğerleri de (Cd, As, Cr, Hg, Pb vb) canlılara zararlı ve istenmeyen elementler olarak değerlendirilmektedir. Bu ağır metallerden Cd'un gübrelerdeki (genellikle fosforlu gübreler) derişimi, topraklardaki toplam Cd miktarından daha yüksektir. Yüksek derişimde Cd içeren fosforlu gübrelerin fazla miktarlarda her yıl uygulanması, zamanla topraklarda Cd miktarının sınır değerlere kadar yükselmesine neden olabilir. Tarım topraklarında Cd miktarının artması tarımsal ürünlerde de insan sağlığını olumsuz etkileyecek düzeyde Cd derişiminin artmasına neden olabilir. Fosfor, ham fosfat kayalarında genellikle primer kalsiyum fosfat $[Ca_3(PO_4)_2]$ formunda bulunur. Fosforlu gübrelerin ve fosforik asitin üretiminde ham fosfat kayaları hammadde olarak kullanılmaktadır. Doğal ham fosfat kayaları kaynaklarına ve üretim bölgelerine göre farklı oranlarda Cd içermektedir.

Ham fosfat kayalarında bulunan Cd'un %70-80'ni gübre yapımında kullanılan ürünlere geçmektedir. Bu ürünlerin kullanılmasıyla da Cd doğrudan fosfor içeren gübrelere geçmektedir [28].

Diğer kimyasal gübrelere ise ağır metaller, ham maddesinin alındığı kaynaktan, üretimden ve kullanılan kimyasal maddelerden bulaşmaktadır.

Başta fosforlu gübreler olmak üzere çeşitli kimyasal gübrelerin ağır metal içeriğinin kontrolü ve tayini son derecede önemli bir konudur. Bu amaçla çok çeşitli tekniklerle gübrelere ağır metal tayini yapılmaktadır. Bu teknikler arasında atomik absorpsiyon spektrometisi [1,29], indüktif eşlemeli atomik absorpsiyon spektrometrisi [5,29], kromatografik yöntemler [30,31,32], nötron aktivasyon analizi [33] ve akış enjeksiyon spektrofotometrisi [34] gelmektedir .

Raven ve Loeppert (1997) yaptıkları çalışmada, gübrelerin eser metal içeriklerini incelemiştir. Buna göre, ticari azot, üre, amonyum nitrat ve sülfat gübrelerinde eser elementler en düşük düzeyde olup, çoğu analitlerin derişimleri $1\mu g g^{-1}$ 'den daha azdır. Bu çalışmada, en yüksek Fe daha sonra Zn,

Cr bulunmuştur. Amonyum fosfat ve triple süperfosfat gübrelerde ise metal derişimi yüksek olup sadece Ag ve Hg $1\mu\text{gg}^{-1}$ den düşüktür. Bu numuneler Fe ve Ti bakımından oldukça zengindir. Ticari fosforlu gübrelerde Ce, Dy, Sb, Sc, U, V ve Zn derişimleri en yüksek düzeyde bulunmuştur. Ticari potasyum, potasyum klorür ve azotlu gübrelerde eser element derişimleri en düşüktür. Fosfat kayasında As, Be, Cd, Co, Eu, La, Lu, Mn, Nd, Ni, Sm, Sr Tl ve Yb derişimleri en yüksek düzeyde, Ag, Br, Cs ve Hg'nın derişimleri ise $1\mu\text{gg}^{-1}$ den daha az bulunmuştur [29].

Rauf ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, endüstriyel gübrelerde eser metal analizi için nötron aktivasyon analizi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniklerini kullanmışlardır. Gübre numunelerin 3 gramı % 5'lik HNO_3 'in 50 mL'inde çözülmüş, bazı durumlarda ise ısıtma işlemi uygulanmıştır. Son hacim deiyonize su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır. Çözeltilerin metal içerikleri herhangi bir önderiştirme ve ayırma işlemi yapılmadan doğrudan atomik absorpsiyon spektrometrik olarak tayin edilmiştir. Bu çalışmada gübrelerde bulunan metal derişimleri Tablo 2.4'te özetlenmiştir [35].

Tablo 2.4. AAS' de tayin edilen gübrelerdeki metal derişimleri (mg/kg)

Numune	Pb	Cu	Fe	Zn	Ni	Cd	Mn
Üre-1	<TL	4.00± 0.2	28.00±1.5	20.66±1.2	18.33±1.00	3.6±0.18	11.00±0.55
Üre-2	<TL	4.00±0.2	21.00±1.10	6.30±0.30	14.33±0.80	5.66±0.30	26.00±1.30
Üre-3	3.00±0.16	2.33±0.14	120±6.00	20.00±1.1	22.00±1.20	2.33±0.1	2.60±0.14
NH_4NO_3	4.33±0.2	7.66±0.40	73.33±3.70	<TL	7.00±0.28	2.66±0.10	31.66±1.80
NH_4Cl	<TL	18.33±1.00	60.00±3.20	8.00±0.40	60.00±2.40	16.66±0.80	2.80±0.10
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	<TL	3.66±0.14	31.00±1.5	<TL	19.66±1.00	6.66±0.2	2.60±0.12
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	3.66±0.19	7.00±0.36	2188.00±42.0	570.00±11.0	23.33±1.00	18.66±1.00	19.30±1.00
KNO_3	25.66±1.6	6.66±0.71	1350±27	214±10 .73	33±2.50	<TL	5.60±0.30
KSO_4	29.66±1.6	38.33±1.90	75.00±3.80	71.20±3.5	40.00±2.00	<TL	2.00±0.10
KCl	18.00±1.0	29.66±1.60	240.00±5.00	2.5±0.12	103.33±3.00	3.00±0.15	3.66±0.18

TL: Tayin Limiti

Soylak ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, gübre örneklerini sulu ortamda çözerek içinde bulunan bazı metal iyonlarını 1-nitro-2naftol çözeltisi ile etkileştirmişler ve oluşan metal komplekslerini Diaion HP-20 ile dolu kolondan geçirerek tutmuşlardır. Daha sonra metal şelatlarını 8-10 ml 1M HNO_3 çözeltisi

ile geri alarak metal içeriklerini atomik absorpsiyon spektrometrisinde tayin etmişlerdir [2]. Bu çalışmada gübrelerde bulunan metal derişimleri Tablo 2.5' te verilmiştir.

Tablo 2.5. Bazı gübrelerde bulunan metal derişimleri ($\mu\text{g/g}$)

Numune	Derişim ($\mu\text{g/g}$)				
	Cu	Co	Cd	Fe	Mn
Amonyumklorür	3.41 $\pm$ 0.23	<TL	<TL	4.54 $\pm$ 0.10	<TL
Amonyumnitrat	0.42 $\pm$ 0.12	<TL	0.49 $\pm$ 0.02	3.30 $\pm$ 0.17	3.38 $\pm$ 0.03
Gübre 1(Sodasan)	0.99 $\pm$ 0.10	2.65 $\pm$ 0.10	0.45 $\pm$ 0.02	3.36 $\pm$ 0.11	0.44 $\pm$ 0.02
Gübre 2(DAP)	3.32 $\pm$ 0.15	2.84 $\pm$ 0.25	<TL	5.35 $\pm$ 0.31	0.66 $\pm$ 0.04
Gübre 3(Etisod)	0.63 $\pm$ 0.05	1.45 $\pm$ 0.02	0.32 $\pm$ 0.01	5.00 $\pm$ 0.10	0.89 $\pm$ 0.04

TL: Tayin Limiti

Al-Shavi ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada, nitrat/fosfat gübre çözeltisinde Cu, Cd, Ni, Zn, Co, Pb ve Mn'ın belirlenmesi için bir iyon kromatografik yöntem geliştirmişler. Bu yeni metotta, ayırmanın gerçekleştirilebilmesi için karma işlevli kolon (anyon, katyon değiştirici) kullanılmıştır. Geri alma, gradient derişimli oksalik asit ve sodyum klorür ile gerçekleştirilip, 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) ile post-kolon reaksiyonu sonucu spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar AAS ve ICP-AES ile de karşılaştırılmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 2.6'da özetlenmiştir [31].

Tablo 2.6. Nitrat/ fosfat gübre solüsyonunda bulunan metal derişimi (mg/L)

Metal (mg/L)	IC	AAS	ICP-AES
Cu	17	17.2	16.9
Cd	<0.1	<0.1	<0.1
Ni	1.1	1.3	1.2
Zn	19	18.5	20.5
Co	1.2	1.4	1.6
Pb	<TL	<TL	<TL
Mn	134	138	141

TL: Tayin Limiti

III. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ (AAS) İLE AĞIR METAL TAYİNLERİ

3.1. AAS Hakkında Genel Bilgiler

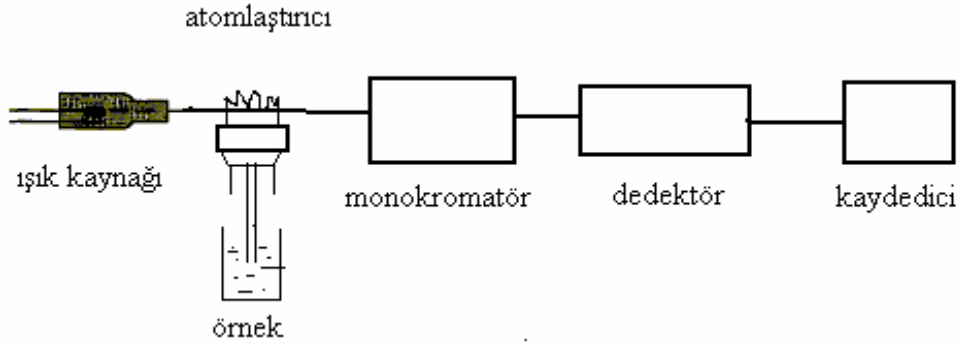
AAS tekniği ile analiz işleminde, aranan elementin çözeltisi (numune) ile o elemente ait standart çözeltilerin absorbanlarının karşılaştırılmasından faydalanılır. Maksimum duyarlılığı sağlamak için standartların ve örneğin matriks bileşeninin birbirine uyumlu olması gerekir. Bazı durumlarda matriks maddesinin bileşimi veya derişimindeki kontrol edilemeyen değışmeler, örneklerle uyum gösteren standartların hazırlanmasını güçleştirmektedir. Örneği seyrelterek ve skala genişletmesi yöntemini kullanarak bu güçlüklerin azaltılması mümkün olmakla birlikte standart ve örnek arasında yeterli uyum sağlanamadığı durumlarda standart ekleme metodu kullanılır [36].

Işık saçılma etkisinden veya farklı kompozisyondaki moleküllerin absorpsiyonundan dolayı ortaya çıkan hatalar, standart ekleme yöntemi ile düzeltilemez. Örnek içinde kimyasal engelleme yapabilecek az miktarda maddelerin bulunması bile hata oluşturabilir. Böyle durumlarda uygun bir ayırma tekniği ile veya bazı elementler için hidrüre çevirme, soğuk buhar yöntemi gibi işlemlerle tayin edilecek element matriks ortamından ayrılır. Bu ön ayırma işlemlerinin avantajları şu şekilde sıralanabilir.

- ◆ Matriksin uzaklaştırılması ve bozucu etkilerin önlenmesi.
- ◆ Eser madde derişimini artırarak duyarlılığın ve tayin kapasitesinin artırılması.
- ◆ Büyük örnek miktarı ile çalışarak numunenin homojen olmayışından gelecek hataların önlenmesi.
- ◆ Kalibrasyon işleminde kullanılan standart maddelerin örnek ile aynı tür (uyumlu) olmasını sağlayarak doğruluğun artırılması.

Bu avantajları sağlamak için ön ayırma işlemlerinde genellikle buharlaştırma, iyon değıştirme, çöktürme, adsorpsiyon ve en çok da ekstraksiyon tekniklerinden faydalanılır.

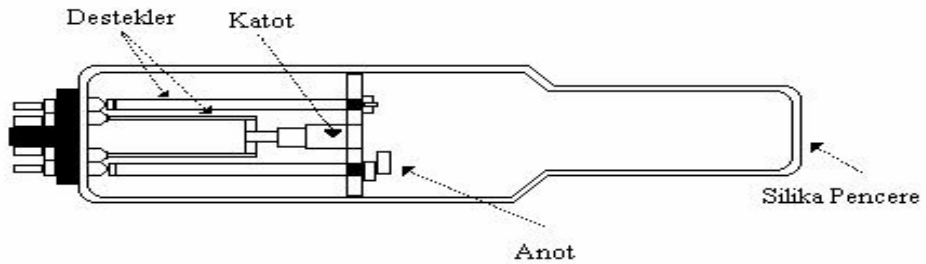
Genel bir atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, atomlaştırıcı monokromatör, dedektör, yazıcı ve kaydediciden oluşur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinin Genel Şeması

AAS de incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yaptığı için sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmak yerine, absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlamaktadır. Bu amaçla değişik ışık kaynakları kullanılmaktadır.

AAS de en çok kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla, örneğin argon veya neonla doldurulmuş, bir katot ve anot içeren cam bir tüptür (Şekil 3.2). Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise genellikle tungsten veya nikel bir teldir. Elektrotlar arasında yeterli gerilim uygulanarak 1 ila 50 mA lik bir akım oluşturulur. Bu gerilimle inert gaz, anotta iyonlaşarak yüksek bir hızla katoda doğru çekilir ve katoda çarparak metal atomu bulutu oluşturur. Daha sonra serbest atomlarla olan çarpışmalarla uyarılmış metal atomları elde edilir. Bunlar temel hale geçerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar [37].



Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambası

Lambanın yaydığı ışığın şiddeti akım arttıkça belli bir noktaya kadar artar. Ancak yüksek akımda ortaya çıkan doppler genişlemesi ve self-absorpsiyon hattı orta kısmının şiddeti azalırken yan kısımların genişlemesine neden olur. Hat şiddeti, ölçülen absorbans etkilemese de hat genişlemesi etkileyecektir. Dolayısıyla hat genişlemesini önleyecek ve iyi bir lamba kararlılığı sağlayacak en iyi çalışma akımı seçilmelidir.

3. 2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Girişimler

AAS ile tayin sırasında hatalara sebebiyet veren etkenlerin tümüne girişim denir ve bunlar; spektral, fiziksel, kimyasal, iyonlaşma ve zemin absorpsiyonu girişimleri olarak sınıflandırılabilir.

3. 2. 1. Spektral Girişimler

Spektral girişim, tayin edilecek bir elementin spektral hattının başka bir elementinki ile çakışmasıdır. Alternatif ışıklı bir sistemde iki nedenle spektral girişim olabilir. Eğer katot uygun olmayan bir element bileşiminden yapılmışsa, çok elementli bir lamba kullanılırsa veya çok elementli lambalarda tavsiye edilen yarık genişlikleri kullanılmazsa, incelenen element ile beraber başka bir elementin rezonans hattı da alıcıya düşebilir. İkinci nedeni ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin rezonans hattı ile çakışmasıdır [36].

3. 2. 2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar.

Çözeltilerin sisleşme verimi, yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellikler damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltinin viskozitesi

fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır.

Organik çözücüler kullanıldığında ise sinyalde artma görülür. Bir çok organik çözücünün viskozite ve özgül ağırlığı sudan az olduğu için daha kolaylıkla püskürtülürler. Daha düşük olan yüzey gerilimi sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını sağlar [36].

Fiziksel girişimler, örnek ve standardın fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır.

Bu tür fiziksel girişimler sisleştirme işlemi esnasında olduğundan, bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işlemi tekrarlanabilirliği etkiler.

Matriksin, incelenen elementin grafit yüzeyi ile temasını önlemesi, atomlaşmayı geciktirebilir. Bu durumda atomlaşma süresi uzar ve örnek atomlaşmadan ortamdan uzaklaşır, sonuç olarak duyarlılık azalır. Bu durum katılar ve derişik çözeltilerde de görülebilir. Tuzların ve karbon zerreciklerinin ısı iletkenlikleri çok zayıftır ve fırın sıcaklığı incelenen elemente çok yavaş aktarılır.

3. 2. 3. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır.

Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır: Ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve moleküller tam olarak ayrışamaz ya da serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom veya radikaller ile tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler.

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden başlıcası, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle tepkimeye girmesidir. Serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu oksitler, hidroksitler, karbürler ve nitrürler oluşur.

Örnek matriksinin oluşturduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarda göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa incelenen elementin derişimi düşük bulunacaktır. Buna karşılık standarda göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa sinyal artar ve pozitif bir hata oluşur.

Bir çok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile giderilebilir. Eğer bu yöntem pratik değil ise kimyasal girişimler kimyasal yolla giderilir. Bunun için, girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir veya örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.

Elektrotermal atomlaştırmalarda kimyasal girişimler, uçucu veya kararlı bir bileşiğin oluşumundan kaynaklanır. Analiz elementi, bozunma basamağında iki nedenden dolayı ortamdan uzaklaşabilir: Ya incelenen element, örnekte kullanılan yakma sıcaklığında uçucu bir bileşiği şeklinde bulunabilir, ya da örnek matriksi tarafından böyle bir bileşiğe dönüştürülebilir [36].

Eğer bir element atomlaşma sıcaklıklarında fırın içinde kolaylıkla ayrışmayan bir bileşiği halinde bulunuyorsa elementin sinyal yüksekliğinde bir azalma olacaktır. Böyle bir bileşiğin varlığı, atom oluşum hızını yavaşlatabileceği gibi tamamen de engelleyebilir. Bu tür girişimin en bilineni karbür oluşumudur. İncelenen element grafit yüzeyi ile karbür oluşturabileceği gibi matriksin ayrışma ürünleri ile de karbür oluşturabilir.

3. 2. 4. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle sıcak alevlerde bir çok element az veya çok iyonlaşır. Bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlık da azalır.

İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir: Ya atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevle yapılır ya da ortama kolay iyonlaşabilen potasyum ve sezyum gibi elementlerin bileşikleri eklenir. Bu maddeler aşırı elektron oluşturarak iyonlaşma dengesini sola kaydırır.

3. 2. 5. Zemin Absorpsiyonu Girişimleri

Atomik absorpsiyon analizlerinde, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki parçacıkların ışığı saçması da önemli hata kaynaklarındandır. Bu zemin absorpsiyon etkileri absorbands okumalarında gerçek olmayan artmalara neden olarak yanlış analizlere yol açarlar.

Işık saçılması, alevde yanmanın tam olmaması veya buharlaşmadan dolayı olabilir. Elektrotermal atomlaştırıcıda ise örneğin enjekte edildiği atomlaştırıcının orta kısmında sıcaklığın hızla artması sonucu oluşan tanecikler veya duman nedeni ile ışık saçılması meydana gelir. Çok yüksek atomlaşma sıcaklıklarında da tanecikler fırın yüzeyinden atılabilirler.

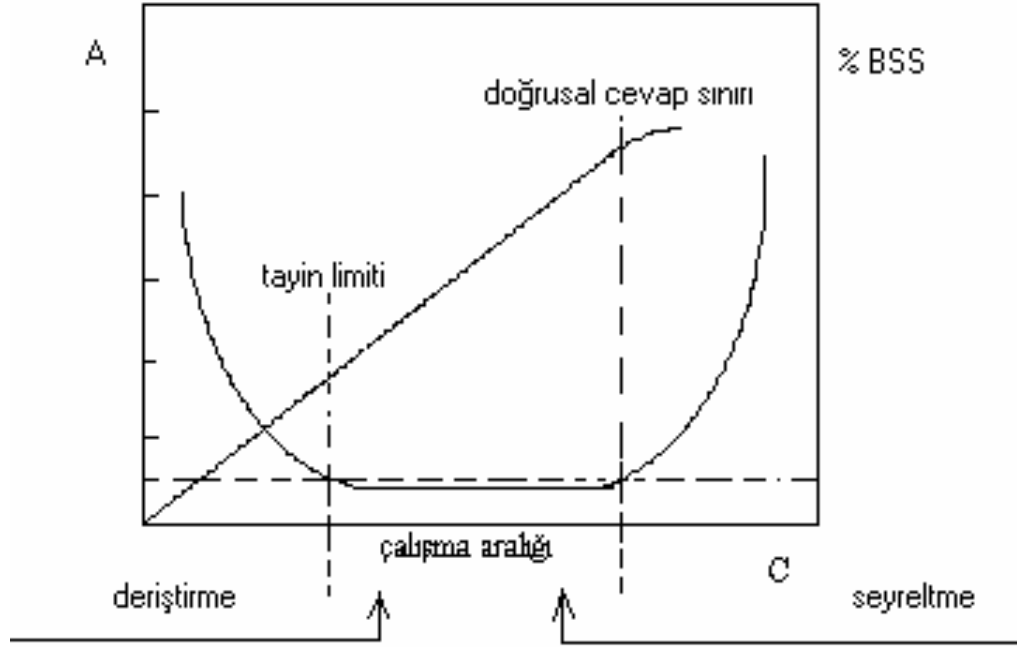
Zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorbands değeri ölçülüp girişimden doğan absorbands bundan çıkarılır. Bu amaçla çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanımı ve Zeeman hat yöntemi uygulanmaktadır [36].

3.3. Önderiştirmenin Önemi ve Bazı Önderiştirme Yöntemleri

Herhangi bir tayin yöntemi ancak belli bir derişim aralığında geçerlidir. Bu derişim aralığına dinamik aralık veya çalışma aralığı denir. Bir yöntemin uygulanabileceği en uygun derişim aralığı grafik üzerinde şu şekilde açıklanabilir. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi düşük derişimde yüzde bağıl standart sapma (% BSS) oldukça yüksektir. Bu nedenle % BSS düşük tutmak için yüksek derişimde çalışmak gerekir. Diğer taraftan yüksek derişimde sinyal-derişim ilişkisi doğrusallıktan saptığı için % BSS tekrar artış göstermektedir.

Yüksek % BSS dan dolayı bir örnekte belli derişimin altında olan maddeyi tayin etmek mümkün değildir. Bir maddenin tayin edilebileceği derişimin en az değerine tayin limiti denir. Tayin limiti altındaki derişimde bulunan bir örnekteki madde derişimini tayin limitinin üzerindeki değere çıkarmak için bir zenginleştirme işlemi gereklidir [36]. Sözgelimi AAS ve GF-AAS gibi iki farklı yöntem ile Cu tayini için Tablo 3.1'de bazı değerler verilmektedir [38]. Buna

göre bu tayin limiti değerlerinden daha düşük madde konsantrasyonuna sahip örneklerin herhangi bir zenginleştirme tekniğinin AAS ile birleştirilmesiyle yapılır.



Şekil 3. 3. Dinamik aralığın gösterilmesi

Tablo 3. 1. Bakırın AAS ve GF-AAS yöntemi ile tayininde gözlenebilme ve tayin sınırı

Yöntem	AAS	GF-AAS
Gözlenebilme Sınırı	0.041mg/L	0.06 µg/L
Tayin Sınırı	0.41 mg/L	0.6 µg/L
Dinamik Aralık	0.5 mg/L	0.8-8 µg/L

Su, toprak, bitki, yağ gibi çevresel ve biyolojik maddelerdeki eser miktarda metal içeriği insan yaşamında büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, eser metal iyonlarının tayini son derecede önemlidir. Bu amaçla FAAS düşük maliyeti sebebiyle metal tayininde geniş ölçüde kullanılmaktadır, ancak numunelerdeki düşük metal içeriği ve analit dışındaki bileşiklerin girişimleri yöntemin duyarlılığını düşürmektedir. Bu problemi çözmek amacıyla zenginleştirme ve matriks etkilerini giderme yoluna başvurulur.

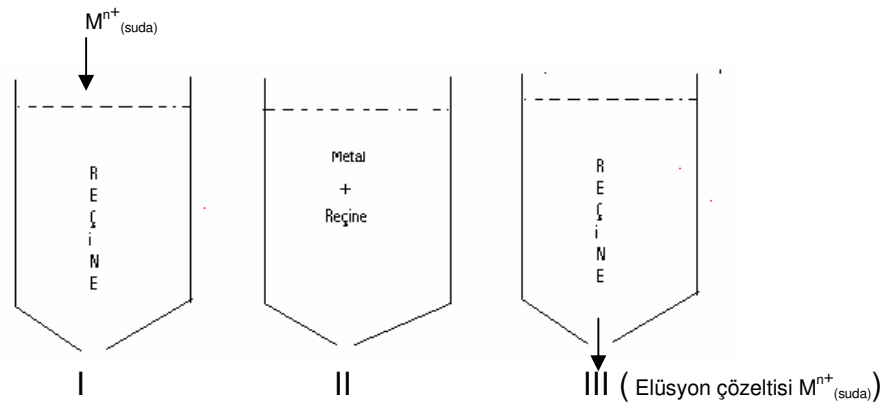
AAS' de en çok kullanılan önderiştirme ve ayırma yöntemleri: Buharlaştırma, iyon değıştirme [39,40], çöktürme-birlikte çöktürme [39], elektrokimyasal deriştirme [41], adsorpsiyon [42,43,44], biyosorpsiyon [45] ve ekstraksiyondur [46].

3. 3. 1. Buharlaştırma

En yaygın zenginleştirme tekniklerinden biridir. Bazı çözeltilerdeki metaller çözeltinin kaynatılarak çözücüsünün uzaklaştırılması yoluyla konsantre edilirler. Bu teknik, uçuculuğu yüksek olmayan metallere uygulanır. Yöntemin kötü tarafı metallerle birlikte ortamda bulunan diğer maddelerin de zenginleştirilmiş olması ve uçucu metallere uygulanamamasıdır.

3. 3. 2. İyon Değişirme

Kompleksleştirici iyon değışim reçineleri sulu çözeltilerden metal iyonlarının deriştirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. İyon değışirme tekniğı çok büyük çözelti hacimlerindeki metalleri iyon değıştirici reçine ile tutarak zenginleştirme esasına dayanır. Belirli pH'da ayarlanan çözelti reçine bulunan kolonlardan geçirilir. Reçine üzerinde biriktirilen metaller daha sonra başka bir çözelti ile geri alınarak analiz edilebilir. Yüksek saflıktaki suda bulunan anyon ve katyon tayinleri için başarıyla uygulanan iyon kromatografisi, su numunelerinde eser miktarda bulunan metallerin zenginleştirilmesi için de uygun olup kirlilik bulaşma riski azdır.



Şekil 3.4. İyon Değişimi ile Önderiştirme

3. 3. 3. Elektrokimyasal Yöntemler

Analiz çözeltisi içerisindeki metal iyonları zenginleştirme işlemi süresince matriksten ayrılır ve elektrot üzerinde birikir. Elektrot üzerinde biriken metalin elektrottan çözünerek ayrılması bir analitik sinyal oluşturur. Ortamda bulunan oksijen, yüzey aktif maddeler, inert tuzlar yöntemin analitik performansını sınırlandırır. Birçok metal, hidrojen iyonunu indirgenmesi ile yarış halindedir. Bunu önlemek için yüksek hidrojenli voltajlı elektroda ihtiyaç duyulur. Elektrotta biriken metale ait potansiyele yakın bir potansiyel kaydedilmesi elektrokimyasal metotlar için son derece önemlidir. Potansiyelin yerini alan herhangi bir elektrokimyasal olay olması halinde bu bir girişim olarak algılanmalıdır. Burada metalin ETAAS de kullanılan grafit üzerine birikerek zenginleştirilmesi de mümkündür. Grafit yüzeyin pürüzlü bir hal alması nedeniyle elektronegatif iyonların yüzeyde birikmesi zor bir hal alır.

3. 3. 4. Biyosorpsiyon

Su yosunu, mantar gibi biyolojik organizmalar sulu ortamdan ağır metalleri toplayabilir ya da zenginleştirebilir. Bu organizmaların karboksil, hidroksil gibi kimyasal fonksiyonel grupları vasıtasıyla organizma yüzeyinde metallerin adsorpsiyonuna biyosorpsiyon denir.

Eğer bir elementin herhangi bir fonksiyonel gruba bağlanma eğilimi varsa, bu element diğer pek çok elementin bulunduğu ortamda bulunuyorsa, bunlardan herbiri mikroorganizmanın hücre duvarında bulunan diğer fonksiyonel gruplardan herhangi biriyle kararlı kompleks oluşturabilir. Bu nedenle pH ya da elusyon şartları değiştirilerek seçicilik sağlanabilir.

Canlı ya da cansız organizmalar bir yüzeye tutuklanmakla biyosorpsiyon için kullanılabilir. Serbest hücreler immobilize edilmediklerinde kümeleşir, kullanımları zor ve zaman alıcı bir hal alır. Yüksek basınç uygulanmasına rağmen, gerekli akış hızına ulaşamaz.

Mikroorganizmanın polimerik bir maddeye fiziksel olarak tutturulması ve zenginleştirme için kullanılan katı yüzeyine kovalent immobilizasyonu olmak

üzere bir dizi immobilizasyon metodu vardır. İmmobilizasyonun avantajları, biyolojik kütlenin tekrar kullanılabilmesi, reaksiyon karışımından hücrelerin kolayca ayırımı, daha fazla biyolojik kütle yüklenebilmesi ve sürekli akış halindeki sistemlerde en az tıkanmanın sağlanabilmesidir. Buna ilave olarak partikül boyutu da ayarlanabilir ve yüksek akış hızlarına ulaşmak mümkün olabilir. İmmobilizasyon, gözenekli cam, talaş, iyon değişim reçineleri, paslanmaz çelik, polyester köpük ve sepiolit gibi çok çeşitli adsorbanlarla gerçekleştirilmektedir.

3. 3. 5. Adsorpsiyon

Bir yüzey veya arakesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır [42]. Ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir.

Bu teknikte analit, uygun bir reaktifle uygun bir bileşik haline dönüştürülür ve katı madde üzerine tutunması sağlanır. Bunlar naftalin, aktif karbon veya başka adsorbanlar olabilir.

Çözünmüş bir bileşiğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu üç adımda gerçekleştiği bilinmektedir [43].

- a) Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan maddenin taşınması,
- b) Dış yüzeyde oluşan adsorpsiyonun küçük miktarı hariç, karbonun gözeneklerine adsorplanan maddenin difüzyonu ve
- c) Adsorbanın iç yüzeylerinde çözeltinin adsorpsiyonudur.

Başka bir kaynakta adsorpsiyon üç temel adımda oluştuğu belirtilmektedir.

- a) Film Difüzyonu :** Adsorplanacak olan çözünen moleküller karbon partiküllerinin içine girerek yüzey filmi oluştururlar.
- b) Gözenek Difüzyonu :** Karbon gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine çözünen moleküllerin göçünü içerir.
- c) Karbon Yüzeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması :** Çözünen molekül, karbon gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir.

Adsorpsiyon Çeşitleri

Aktif karbon üzerinde meydana gelen adsorpsiyonun üç farklı süreçte olabileceği belirtilmektedir [44].

I) Fiziksel Adsorpsiyon : Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir.

II) Kimyasal Adsorpsiyon : Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır.

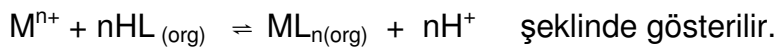
III) Elektrostatik Adsorpsiyon : Aktif karbon üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır.

3.3. 6. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon, metallerin organik bir ligant ile kompleks oluşturarak belirli pH da uygun bir çözücü ile başka ortama alınmasıdır. Hızlı, basit, seçici olması nedeniyle kantitatif analizde uygun bir kullanım alanına sahiptir.

Komplekşleştirici reaktifler olarak; 8-hidroksi kinolin ve türevleri, nitrozo fenoller, nitrozo aril hidroksi aminler, difenilditiyokarbazon ve türevleri, ksantatlar, dialkilditiyofosforik asitler, ditiyoller ve ditiyokarbamatlar bunlardan bazılarıdır.

Ekstraksiyon dengesi;



Şeklinde gösterilir ve bu dengenin sabiti:

$$K = \frac{[ML_n]_{(org)} [H^+]_{(su)}^n}{[M^{n+}]_{(su)} [HL]_{(org)}^n}$$

Şeklinde yazılır ve ekstraksiyon sabiti adını alır. Ekstraksiyon verimi kullanılan reaktifin türü, metal şelatının kararlılığı, çözelti pH'sı ekstraksiyon

süresi gibi çok çeşitli parametrelere bağlıdır. Herhangi bir sistem için bu parametrelerin teorik olarak hesaplanması ve en ideal şartların bulunması mümkün değildir. En uygun çalışma ortamının bulunması, ancak bu konuda yapılacak deneyler sonucunda ortaya çıkabilir.

Ekstraksiyon metodu, hızlı, basit, kullanışlı ve seçici olması dolayısıyla eser metallerin zenginleştirilmesi ve tayininde önemli bir rol oynar.

3. 3. 7. Çöktürme-Birlikte Çöktürme

Çöktürme: Analizi yapılacak madde az çözünen bir çökelek halinde çöktürülür. Bu çökelek daha sonra süzülür ve içerisinde bulunabilecek safsızlıklar yıkandıktan sonra uygun bir çözücü ile çözülerek metal tayini yapılır.

Birlikte Çöktürme: Birlikte çöktürme yöntemi, kolektör yada taşıyıcı adı verilen bir metal iyonunun uygun bir reaktif ile az çözünen bileşiği şeklinde çöktürülürken çözeltideki iyonların bu bileşikler üzerine tutunması esasına dayanır. Birlikte çöktürme, gerçekte çözünebilen bileşiklerinin çökelek oluşumu sırasında çözeltiden uzaklaştırılmasıdır. Dört çeşit birlikte çökme olayı vardır. Bunlar; yüzey adsorpsiyonu, karışık kristal oluşumu, hapsetme ve mekanik sürüklemedir [46].

Yüzey Adsorpsiyonu: Adsorpsiyon, spesifik yüzey alanı büyük olan çökeleklerin kirlenmesine yol açan en önemli birlikte çökme nedenidir. Adsorpsiyon olayı daha çok kristal katılarda gözlenmesine rağmen, bu katıların spesifik yüzey alanı nispeten küçük olduğundan dolayı adsorpsiyonun saflığa etkisi genellikle gözlenemeyecek kadar küçüktür. Pıhtılaşmış kolloitle birlikte çökmüş olan kirlilikte, pıhtılaşmadan önce yüzeyde adsorplanmış örgü iyonları ve taneciğe çok yakın sıvı filminde tutulmuş zıt yüklü karşı iyonlar bulunur. Bu yüzden yüzey adsorpsiyonun net etkisi, gerçekte çözünür maddelerin yüzey kirliliği olarak çökelekle birlikte taşınmasıdır.

Karışık Kristal Oluşumu: Kristalin normal örgüsünde bulunan bir iyonun ortamda bulunan başka bir iyonla yer değiştirerek birlikte çökmesidir. Bu yer değişiminin meydana gelebilmesi için, iki iyonun aynı yüke sahip olması ve büyüklükleri arasındaki farkında % 5'ten fazla olmaması gerekir. Karışık kristal

oluşumunun sebep olduğu birlikte çökme önlenmesi zordur. Önlemenin bir yolu, son çöktürme işleminden önce, bozucu etki yapan iyonun ortamdan uzaklaştırılmasıdır.

Hapsetme ve Mekanik Sürüklenme: Çökelek oluşumu süresince bir kristal hızlı bir şekilde büyüyorsa, karşı iyon tabakasındaki yabancı iyonlar büyüyen kristal içinde hapsedilebilir. Çökme işlemi süresince aşırı doymuşluk ve büyüme hızı azalacağından, kristalin ilk oluşan kısmında hapsedilen madde miktarı daha fazladır. Hapsetme, hızlı kristal büyümesi esnasında oluşan boşluklarda bir bileşiğinin hapsedilmesidir.

Mekanik sürüklenme, büyüme esnasında kristallerin birbirine yaklaştığı anda meydana gelir. Birkaç kristal bir araya gelirken çözeltinin bir kısmını katı içerisinde küçük cepte hapsederler.

Organik ve inorganik çöktürücülerin kullanılmasını kapsayan birçok birlikte çöktürme yöntemi geliştirilmiştir [47]. İnorganik çöktürücüler arasında metal hidroksitler, alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmaları ve geri kazanımlarının iyi olmasından dolayı kullanılmaktadır. Seryum [48], samaryum [49], magnezyum vb. hidroksitleri kapsayan metal hidroksit çöktürücülerini kullanılmıştır.

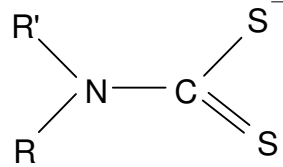
Elçi ve Divrikli (2002) yaptıkları çalışmada, su ve sediment numunelerinde bulunan bazı metal iyonlarının (Cu, Co, Pb, Cd ve Ni) FAAS ile tayininde önderiştirme için birlikte çöktürme yönteminde seryum(IV)hidroksit kullanmışlardır [16].

Organik şelatlaştırıcılar, alkali ve toprak alkali metallerle kararlı kompleks oluşturamaz. Birlikte çöktürme, alkali ve toprak alkali metallerin diğer metallerden etkili bir şekilde ayrılmasını sağlarlar. Bu özelliklerinden dolayı kompleks yapıcı bileşikler, birlikte çöktürme amacıyla da kullanılırlar. Bu amaçla, ditiyokarbamat bileşiklerinin kullanılması oldukça yaygındır [17,18].

IV. DİTİYOKARBAMAT BİLEŞİKLERİ İLE ÖNDERİŞTİRME

4. 1. Ditiyokarbamatlar Hakkında Genel Bilgiler

Eser metallerin zenginleştirilmesi ve ayrılmasında geniş uygulama alanına sahip ditiyokarbamatlar;

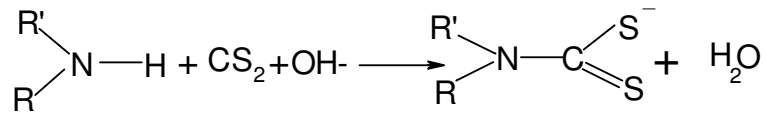


genel formülü ile gösterilir.

Ditiyokarbamatlar, organo-sülfür bileşikleri olup bu alanda ilk kimyasal bileşik sınıfı olarak keşfedilmiştir. Ditiyokarbamatların metallerle suda çözünmeyen fakat organik çözücülerde çözünebilen kompleksler oluşturması ve metal-ditiyokarbamatların karakteristik renklere sahip olmaları, organik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumlarının ölçülmesine dayanan metal tayin yöntemlerinin geliştirilmesi sonucunu doğurmuştur.

Analizle ilgili yapılan ilk çalışmaları Delepine başlatmış ve kimyasal analizlerde uzun yıllar boyunca dimetil ve dietil ditiyokarbamatlar kullanılmıştır. Daha sonra ditiyokarbamat grubuna yeni sübstitüentler ilave edilerek yeni reaktifler elde edilmiştir.

Ditiyokarbamatlar, bazik ortamda sekonder aminlerle karbondisülfür arasındaki reaksiyon sonucu elde edilir.

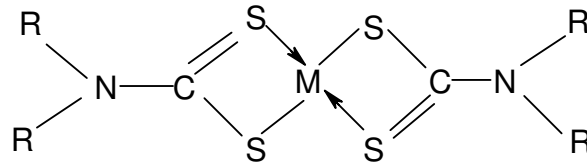


Azot üzerindeki sübstitüentlerin sayısına göre mono ve disübstitüe ditiyokarbamatlar elde edilir. Ditiyokarbamat iyonundaki R ve R' ile gösterilen gruplar metal-kükürt bağlanmasında önemli bir etki yapmazlar, fakat komplekslerin bazı analitik özelliklerini belirleyebilirler.

Analitik açıdan disüstitüe ditiyokarbamatlar daha kullanışlıdır. Monosüstitüe bileşikler kuvvetli indirgeyici özellikte olmaları ve hidrojen sülfüre bozunma eğilimleri daha büyük olduğundan kullanışlı değildir.

Ditiyokarbamatlar, alkali ve toprak alkali elementler dışındaki çeşitli elementler ile kuvvetli kompleksler verirler. Özellikle alkali halojenürler GFAAS ve X-ışınları floresans spektroskopisi gibi diğer tekniklerde ciddi olarak girişime neden olduğundan, bu özellik önemli bir avantaj sağlar.

Metal-ditiyokarbamat bileşiklerinin incelenmesinde ditiyokarbamat iyonunun iki dişli bir ligant olduğu ve dört üyeli kompleks halkası oluşturduğu X-ışınları analizi ile anlaşılmıştır. Ditiyokarbamat bileşikleri iki adet elektron çifti vericisi kükürt atomu sayesinde çok sayıda metal ile $M(DTC)_n$ olan kararlı koordinasyon bileşiklerini oluştururlar. Bu bileşiklerin genel formülleri aşağıdaki şekildedir.



4. 2. Ditiyokarbamat Bileşiklerinin Analitik Özellikleri

Metal-DTC komplekslerin özelliklerini dikkate alarak ditiyokarbamat reaktiflerini üç gruba ayırmak mümkündür.

A. Kompleksleri suda çözünmeyen, organik çözücülerle ekstrakte edilebilen hidrofobik gruba sahip ditiyokarbamatlar:

Bu grupta dipropilamin, dibütilamin, aromatik ve heterosiklik aminlerin türevleri, dibenzilamin difenilamin, prolidin, piperidin, indol, DTC' leri ile çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu reaktiflerin metal iyonlarıyla kompleks oluşturma etkisinde önemli farklar olmamakla birlikte kompleksleşme sabitlerinde logaritmik olarak iki birimden fazla olmayan değişiklikler tespit edilmiştir.

B. OH^- , COO^- gibi hidrofilik gruba sahip olan ve suda çözünen organik çözücülerde çözünmeyen ve ekstrakte edilemeyen ditiyokarbamatlar:

OH^- ve COO^- gruplarının varlığından dolayı metal kompleksleri suda çözünür ve organik çözücülerde çözünmezler. Sterik etkiler ve OH^- , COO^- gruplarının $-\text{CS}_2$ ye göre zayıf kompleksleştirici özelliklerinden dolayı I. Grup kompleksleri ile benzer özelliklere sahiptir. Bu grup reaktifler, sulu çözeltilerde doğrudan yapılan kolorimetrik tayinlerde ve girişim yapan metallerin maskelenmesinde kullanılmaktadır. Bu grup ditiyokarbamatlar ile detaylı çalışma yapılmamıştır.

C. İki donör $-\text{CS}_2$ grubu içeren ve bütün çözücülerde çözünmeyen polimerik şelatlar oluşturan ditiyokarbamatlar:

Piperazin türevi ile yapılan çalışmalarda onların şelatlarının suda ve organik çözücülerde çözünmemesi, on üyeden fazla olmayan bir zincir oluşturduğu ihtimalini ortaya koymuştur. Üçüncü grubu oluşturan bis-ditiyokarbamatlardan çöktürme ile metallerin konsantrasyonunda faydalanılmaktadır.

Ditiyokarbamat reaktiflerinin her bir grubunun analitik uygulamalarının bulunabileceği görülmektedir. Mono sübstitüe ditiyokarbamatlar, metal komplekslerin özelliklerine göre yukardaki grupların herhangi birinde yer alabilir, fakat onların metal sülfürleri oluşturma eğilimlerinin olması kullanımlarını sınırlandırmıştır.

Ditiyokarbamat anyonunun en önemli özelliği asidik çözeltide bozunarak karbon sülfür ve protonlanmış amine dönüşmesidir.

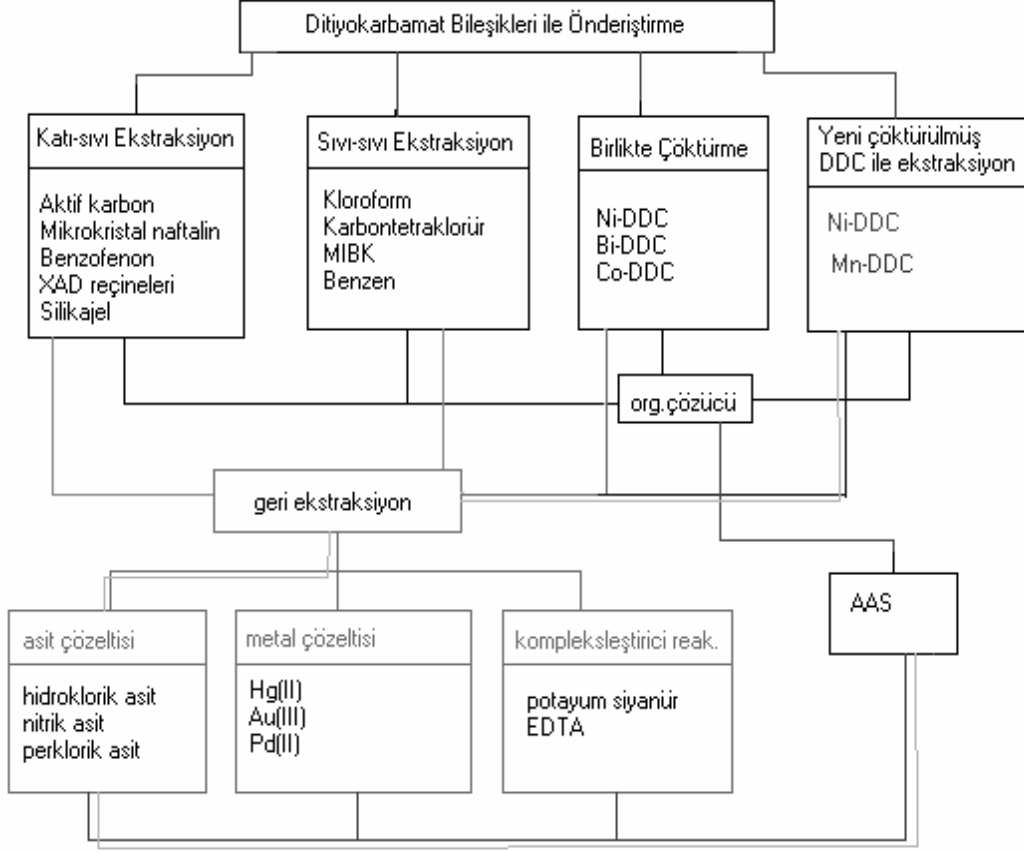
Avantajları; Alkali ve toprak alkali metallerle etkileşmemeleri, çoğu ağır metallerle oluşturdıkları koordinasyon bileşiklerinin kararlı olması, bazı metaller için seçici olması.

Dezavantajı; Sulu çözeltide kararsız olması, asitli çözeltilerde çabuk bozulmasıdır [40].

4. 3. Ditiyokarbamat Bileşikleriyle Önderiştirme İşlemleri

Ditiyokarbamat bileşikleriyle önderiştirme işlemleri değişik şekillerde yapılmaktadır. Bunlar genel olarak, sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme ve yeni çöktürülmüş ditiyokarbamat çökelekleri

ile ekstraksiyon şeklinde sınıflandırılabilir. Şekil 4.1'de ditiyokarbamat bileşikleri ile yapılan ön deriştirme işlemleri gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Ditiyokarbamat Bileşikleri ile Önderiştirme

4.3.1. Sıvı-sıvı Ekstraksiyon

Metaller bir kompleksleştirici yardımıyla sulu çözeltide kompleks haline getirilirler ve uygun çözelti ile sulu faza ekstrakte edilirler.

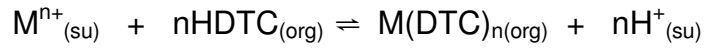
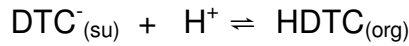
Ditiyokarbamat sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniği değişik şekillerde uygulanabilmektedir.

I. Sulu fazda çözünen sodyum dietilditiyokarbamat (NaDDC) ile örnek çözeltilerin etkileştirilmesi ve ortama organik çözücü ilavesi ile ekstraksiyon yapılması şeklinde uygulanır [50].

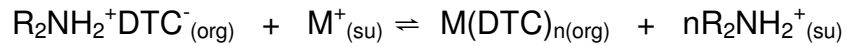
Sulu fazda metal-ditiyokarbamat kompleksi oluşumu;



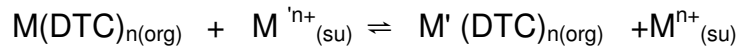
II. Bir diğer ekstraksiyon işleminde ise, ditiyokarbamat anyonunun asit çözeltilerinde kararsız olması ve çabuk bozunması sebebi ile Na(DTC), K(DTC) veya NH₄(DTC)' ın sulu çözeltilerinin organik bir çözücü ile ekstrakte edilmesi ve bu çözelti ile metallerin sulu çözeltilerinin etkileştirilmesi şeklindedir [51].



III. Benzer şekilde katı olarak alınan sekonder amin bileşiğinin ditiyokarbamik asit tuzu (R₂NH₂DTC) organik çözücünde çözülür ve metalin sulu çözeltisi ile etkileştirilir [52].



IV. Seçiciliği artırmak için uygulanan başka bir yöntem ise; ditiyokarbamatların metal kompleksleri sulu ortamda oluşturulup saflaştırılır ve organik çözücünde çözülür. Bu çözelti ile ekstrakte edilecek metal çözeltisi karıştırılarak ekstraksiyon işlemi yapılır. Bu maksatla reaktif olarak genellikle ekstraksiyon sabiti değeri küçük olan (Tablo 4. 1.) çinko, kadmiyum ve kurşun kompleksleri kullanılır ve metal iyonlarının yer değiştirmesi sağlanır [52].



Yukardaki dengenin 1 yönünde olması için M' metalinin K'ex değerinin M metalinin Kex değerinden büyük olması gerekir. K'ex, Kex den ne kadar büyük olursa ekstraksiyon verimi de o kadar büyük olur.

Ditiyokarbamat ekstraksiyon tekniklerinde zenginleştirme verimi Kex, pH, organik çözücü, ekstraksiyon süresi, reaktif derişimi gibi parametrelere bağı olduğu kadar ditiyokarbamat reaktifinin türüne de bağıdır.

Ekstraksiyon verimini artırmak için bazı parametrelerin bilinmesi ve ayarlanması gerekir. Çözelti pH sı yüksek tutulduğunda, metallerin hidrokso kompleksi oluşturma eğilimi ve sulu fazdaki metal derişimi artar. pH düşük tutulursa ditiyokarbamatın protonasyonu ve bozunması kolaylaşır.

Metal ditiyokarbamatların ekstraksiyon sabitleri değerlerini belirlemek için değışik yöntemler kullanılarak bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu elde edilen değıerler Tablo 4.1' de verilmiştir [52].

Tablo 4.1. Bazı metal-dietilditiyokarbamatların su-CCl₄ sistemindeki ekstraksiyon sabitleri ve karakteristik renkleri

Metal iyonu	Log Kex	Renkleri
Mn(II)	4,42	açık pembe
Tl(I)	0,53	renksiz
Fe(II)	1,20	siyah-kahverengi
Co(II)	2,33	koyu-yeşil
Zn(II)	2,96	renksiz
Cd(II)	5,41	renksiz
Pb(II)	7,77	renksiz
In(II)	10,34	renksiz
Ni(II)	11,58	açık yeşil
Ag(I)	11,90	sarı
Cu(II)	13,70	sarı-kahverengi
Bi(III)	16,79	sarı
Hg(II)	31,94	renksiz
Pd(II)	69,80	sarı
Au(III)	81,50	koyu sarı

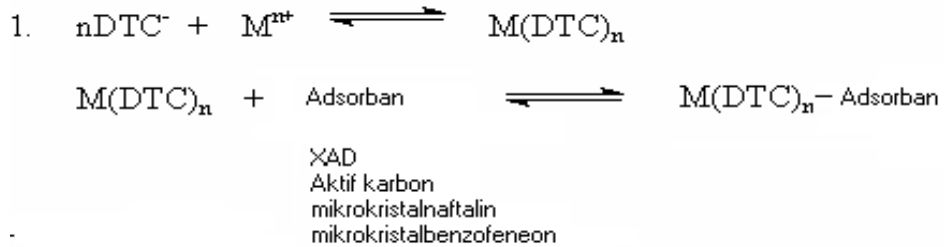
Ditiyokarbamat sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniği ile eser metallerin zenginleştirilmesi yaygın olarak kullanılmasına rağmen bazı eksik yönleri bulunmaktadır. Bunlar;

- Fazların ayrılması tam olarak sağlanamaz,
- Yüksek hacimde çalışmak zordur,
- Emülsiyon oluşumu nedeni ile fazların ayrılmasında güçlükler yaşanır,
- Sürekli ekstraksiyon imkanı yoktur,
- Bazı metal-ditiyokarbamatların organik çözücülerdeki dayanıklılığı düşüktür,
- Kullanılan çözücüler genellikle sağlığa zararlıdır.

Bu dezavantajları ortadan kaldırılması amacı ile ditiyokarbamatların ve diğer kompleksleştirici reaktiflerin kullanıldığı katı-sıvı ekstraksiyon teknikleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

4. 3. 2. Katı-faz Ekstraksiyonu

Katı-sıvı ekstraksiyon tekniği, farklı şekillerde uygulanmaktadır. Birincisinde; sulu fazda bulunan metal iyonları içine kompleksleştirici bir reaktif ilave edilir ve metal kompleksleri oluşturulur. Daha sonra çözelti içine katı bir adsorban ilave edilir, metal kompleksi katı faza tutunur ve katı faz süzülerek çözeltiden ayrılır (batch metodu), ya da katı adsorban bulunan bir kolondan geçirilerek metal kompleksleri kolonda tutulur (kolon metodu).



Bortoli ve ark. (1996) yaptıkları çalışmada, su örneklerinde bulunan metallerin (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn) dietilditiyokarbamat komplekslerini

oluşturarak aktif karbon üzerine adsorbe ederek zenginleştirmişler ve asit geri ekstraksiyonu sonucu da metal içeriklerini AAS ile ölçebilmişlerdir [53].

Soylak ve ark. (1996) yaptıkları çalışmada, su numunelerindeki bakır iyonlarını 1-nitrozo-2-naftol hegzametilditiyokarbamat ile kompleksleştirdikten sonra aktif karbon kolonu üzerinde zenginleştirme yapmışlar daha sonrada aseton içinde 2M HCl ile geri alarak AAS ile tayin etmişlerdir [54].

İkinci bir katı faz önderiştirme yönteminde ise, metal-ditiyokarbamat kompleksleri oluşturulduktan sonra bir adsorban üzerine tutturulmakta ve bu katı madde ile batch veya kolon metodu ile ekstraksiyon yapılmaktadır. Katı fazda metal iyonu değişimine dayanan bu teknikte, sadece metal-ditiyokarbamat kompleksleri kendisinden daha kararlı olan metal iyonlarını tutacağı için seçicilik sağlanmaktadır.

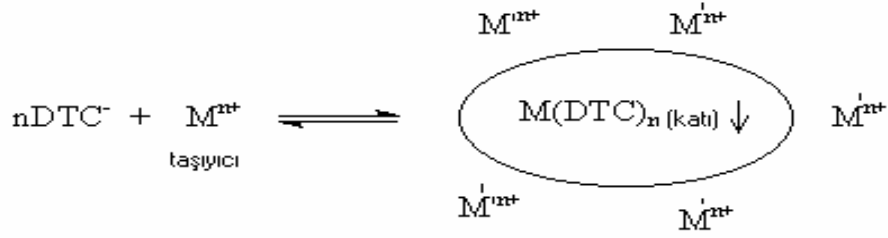


Cesur ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada, çinko-piperazinditiyokarbamat kompleksini aktif karbon üzerine tutturarak, su numunelerinde eser miktarda bulunan Cu(II), Ni(II), Cd(II) iyonlarını çinko-piperazinditiyokarbamat-mikrokristal naftalin üzerine tutturarak zenginleştirme yapmışlar. Daha sonra da 0.1M Hg(II) çözeltisi ile geri alarak FAAS' de tayin etmişlerdir [11].

Cesur ve Batı (2000) yaptıkları başka bir çalışmada ise, kolon metodunu kullanarak mikrokristal naftalin üzerine tutturulmuş kurşun-4-metilpiperidin-ditiyokarbamat ile su numunelerinde bulunan bakırı zenginleştirerek, 0.1M potasyum siyanür çözeltisi ile geri almışlardır [55].

4. 3. 3. Birlikte Çöktürme

Sulu fazda bulunan metal iyonları içine taşıyıcı (kolektör) adı verilen metal iyonu ve ditiyokarbamat reaktifi ilave edilerek az çözünen taşıyıcı metal-ditiyokarbamat kompleksi oluşturulur. Bu kompleks çökerken çözeltide bulunan deriştirilecek metal iyonlarını da birlikte çöktürür.



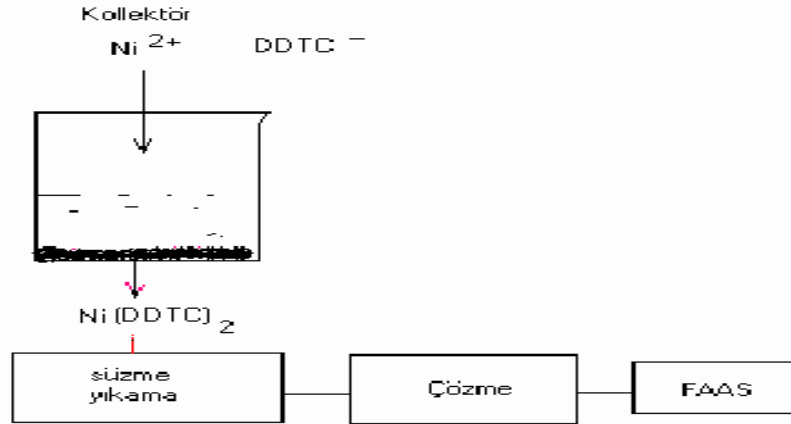
Elçi ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada, birlikte çöktürme yöntemi ile Cu(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Pb(II) ve Co(II)'nin önderiştirilmesi ve FAAS ile tayininde hekzametilen-ditiyokarbamik asit hekzametilenamonyum tuzunu kullanmışlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi atık su, sediment ve metalik çinko numunelerine uygulamışlardır [56].

Sato ve Ueda (2001) yaptıkları çalışmada, su numunelerinde bulunan Co, Cu ve Cd'un önderiştirilmesi ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) ile tayini için geliştirdikleri birlikte çöktürme yönteminde kolektör olarak Bi(III) ve reaktif olarak da sodyum dietilditiyokarbamat kullanmışlardır [18].

Sato ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada, su numunelerinde bulunan kadmiyumun önderiştirilmesi ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) ile tayini için birlikte çöktürme yönteminde taşıyıcı olarak Ni(II) iyonları ve reaktif olarak da sodyum dietilditiyokarbamatı kullanmışlardır [57]. Şekil 4.2'de gösterilen bu çalışmada nikel-dietilditiyokarbamat bileşiğinin eser miktardaki kadmiyum için mükemmel bir toplayıcı olduğunu göstermişlerdir. Üstelik nikel-dietilditiyokarbamat bileşiğini nitrik asit ve aseton karışımında herhangi bir parçalama, ıstma işlemine gerek kalmadan kolayca çözünbilmekte ve ETAAS ile metal tayinlerinde nikel girişim yapmamaktadır.

ET-AAS ile metal tayinlerinde birlikte çöktürme yöntemi ile önderiştirme işlemlerinde başka çöktürücüler de önerilmiştir. Bunlar demir(III), hafniyum, kobalt, demir pirrolidin ditiyokarbamatlar ve çinko dietilditiyokarbamat sayılabilir. Ancak burada, demir(III) hidroksit kullanılırsa kadmiyum tayininde girişim yapan toprak alkali metallerde büyük oranda çökerler. Hafniyum hidroksit pahalıdır. İndiyum hidroksit mükemmel bir toplayıcı olmasına rağmen zemin absorpsiyonuna yol açar. Kobalt pirrolidinditiyokarbamat kullanılması halinde çökeleğin parçalanması uzun zaman alır [57].

Bir kolektörün fonksiyonları çeşitli durumlara göre değişmektedir. Bazen basit bir fiziksel olay gibi kolektörler eser miktardaki maddenin çökeleğini ortamdan kolayca ayırabilir. Bazen de küçük miktardaki bileşen kolektör ile karışık kristal oluşturarak ortamdan ayrılır [39].

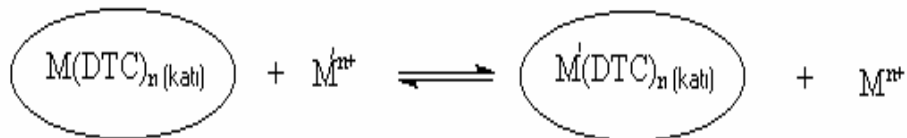


Şekil 4.2. Nikel-Ditiyokarbamatla Birlikte Çöktürme ve FASS' de Tayini

Birlikte çöktürme yönteminin eksik tarafları şu şekilde özetlenebilir; çözelti ortamında deriştirilecek metal iyonu kadar diğer iyonlar da çökeleğe tutunacağı için seçicilik söz konusu değildir. Ayrıca çökelek oluşurken yüzeyde veya çökelek içinde çözücü yada yabancı iyonlarca kirlenme meydana gelebilir.

4. 3. 4 .Yeni Çöktürülmüş Ditiyokarbamatlarla Ekstraksiyon

Bu yöntemde, taşıyıcı metal iyonu ile ditiyokarbamat iyonu ayrı bir çözeltide etkileştirilerek metal-ditiyokarbamat çökelekleri oluşturulmakta ve bu çökelekler kullanılarak katı faz ekstraksiyonu yapılmaktadır. Bu teknikte sadece, taze çökelek olarak kullanılan metal-ditiyokarbamat bileşiğinden daha kararlı ditiyokarbamat kompleksi oluşturabilen metal iyonları ekstrakte edilmekte ve seçicilik sağlanmaktadır.



Cesur (2003) yaptığı çalışmada, Hg, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Co, Zn ve Mn dietilditiyokarbamatın çökeleklerini hazırlayarak sulu fazda bulunan Hg(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Fe(III), Co(II), Zn(II) ve Mn(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu incelemiş ve mükemmel bir seçicilik sağlandığını göstermiştir. Bu sonuçlar Tablo 4.2'de özetlenmiştir [21]. Buna göre, metal-dietilditiyokarbamat bileşiklerinin kararlılık sırası Hg, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Co, Zn ve Mn şeklinde olduğu gözlenmiştir. Bu seride taze çökelek olarak kullanılan metal dietilditiyokarbamatlar yalnızca sol taraftaki metal iyonlarını katı faza ekstrakte edebilmekte sağ taraftakiler ise çözeltide kalmaktadır [21].

Yeni çöktürülmüş metal-ditiyokarbamatlarla ekstraksiyon yapmanın birçok avantajı vardır. Bunlar; adsorban yok (ayırmada kolaylık), seçicilik var, süzmede ve ayırma işlemleri daha kolay ve analit kaybı daha azdır.

Tablo 4.2. Farklı metal-ditiyokarbamat kompleksleri ile metallerin ekstraksiyonu

	Mn(II)	Zn (II)	Co(II)	Fe (III)	Cd (II)	Ni(II)	Pb(II)	Cu(II)	Hg(II)
Mn(DDTC) ₂		□	□	□	□	□	□	□	□
Zn(DDTC) ₂ ○			□	△	□	□	□	□	□
Co(DDTC) ₂ ○		○		△	○	○	○	△	□
Fe(DDTC) ₃ ○		○	○		△	○	△	□	□
Cd(DDTC) ₂ ○		○	○	○		○	△	□	□
Ni(DDTC) ₂ ○		○	○	○	○		△	□	□
Pb(DDTC) ₂ ○		○	○	○	○	○		□	□
Cu(DDTC) ₂ ○		○	○	○	○	○	○		□
Hg(DDTC) ₂ ○		○	○	○	○	○	○	○	

□ 10 dakikalık ekstraksiyonda (> 99 %)

△ 10 dakikalık ekstraksiyonda (30 - 80 %)

○ 10 dakikalık ekstraksiyonda (< % 1)

Kararlılık sırası Tablo 4.2'de görüldüğü gibi Hg, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Co, Zn, Mn' a doğru azalmaktadır.

Bu çalışmada, değişik gübre örneklerinde bulunan ve AAS ile doğrudan tayini mümkün olmayan Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi ve matriks ortamından ayrılması amaçlanmıştır. Bunun için yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat çökeleği kullanılarak sulu fazda bulunan Zn(II), Cd(II), ve Pb(II) iyonlarının katı faz üzerine alınması, daha sonra katı fazın süzülerek ayrılması ve uygun bir çözücüde çözülerek metal içeriklerinin FAAS' de ölçülmesi düşünülmüştür.

Mangan-dietilditiyokarbamatın kararlılığı Zn, Cd ve Pb-dietilditiyokarbamattan daha düşük olduğu için, sulu fazda bulunan Zn(II), Cd(II), ve Pb(II) iyonları yeni çöktürülmüş katı mangan-dietilditiyokarbamat çökeleğindeki Mn(II) ile kolaylıkla yer değiştirebilmektedir.

V. MATERYAL VE METOT

5. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Materyaller

1. Sodyum dietilditiyokarbamat (%99.5 Merck)
2. Mangan(II)nitrat (%99.5 Merck)
3. Kurşun(II)nitrat (%99.5 Merck)
4. Çinko (Merck)
5. Kadmiyum(II)nitrat (%99.5Merck)
6. Sodyum hidroksit (Carlo Erba)
7. Fosforik asit (%85 Merck)
8. Nitrik asit (%65 Merck)
9. Standart fosfat kayası standart referans maddesi (CRM BCR-32)
10. Standart metal alaşımı (Brass, C31XB20)
11. DAP (A) *
12. Üre (B) *
13. Amonyumsülfat gübresi (C) *
14. Amonyumnitrat gübresi (D) *
15. Potasyumnitrat gübresi (E) *
16. Kompoze gübre (A) *

* : Kimyasal gübrelerin temin edildiği firma isimleri verilmemiştir.

5. 2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada, metal içeriklerinin belirlenmesinde UNICAM 929 FAAS ve SHIMADZU 6800 GF-AAS Spektrometresi kullanılmıştır. Tartımlar, AVERY BERKEL 0.0001 duyarlılıkta terazi ile, pH ölçümleri ise JENWAY 3040 dijital pH-metre ile yapılmıştır.

5. 3. Kullanılan Reaktif ve Çözeltiler

Bu çalışmada, gübrelerde bulunan ve AAS ile doğrudan tayini zor olan eser miktardaki Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyon tekniği ile önderiştirilmesi ve çözelti ortamından ayrılması için yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat reaktifi kullanılmıştır.

5. 3. 1. Çözeltilerin Hazırlanması

Pb(II) ve Cd(II)'nin stok çözeltileri, bu metallerin nitrat tuzlarından hazırlandı. Bunun için $Pb(NO_3)_2$ ve $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dan hesaplanan miktarlarda tartılarak deiyonize suda çözüldü. Kap yüzeyine tutunmayı önlemek için nitrik asit ile asitlendirildi (asiti 0.1 mol/L olacak şekilde) ve deiyonize su ile litreye tamamlandı. Bu şekilde 1000 mg/L stok çözeltileri hazırlandı.

Zn(II) çözeltisi ise metalik çinkodan hesaplanan miktarda tartılarak, 5 mL derişik nitrik asitte çözüldü. Kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra deiyonize suda çözülüp nitrik asit ile 0.1 mol/L olacak şekilde asitlendirildi. Bu şekilde 1000 mg/L stok çözeltisi elde edildi.

Denemeler için metal iyonlarının stok çözeltilerinden uygun miktarda seyreltilmesi ile 5 µg/mL olan çözeltileri hazırlandı.

Çözeltinin pH' sını sabit tutmak için kullanılan fosfat tamponu, 1M fosforik asit ve 1M sodyum hidroksit çözeltilerinin uygun miktarlarının karıştırılmasıyla hazırlandı.

5. 3. 2. Yeni Çöktürülmüş $Mn(DDTC)_2$ 'ın Hazırlanması

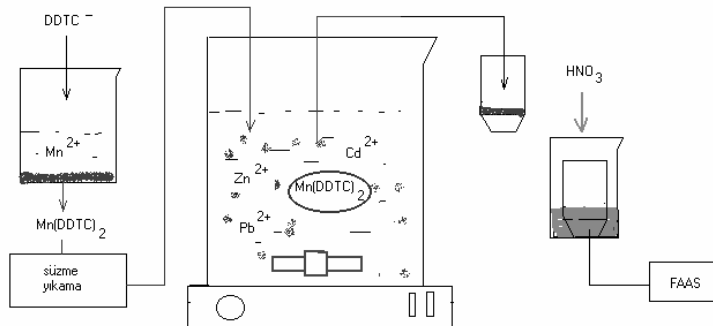
Mangan(II)nitrat ve sodyum dietilditiyokarbamat çözeltileri stokiometrik oranlarda karıştırılarak az çözünen mangan-dietilditiyokarbamat kompleksi oluşturuldu. Çökelek su trompu ile gooch krozeden süzülüp, deiyonize su ile birkaç kez yıkandı. Biraz nemli olacak şekilde küçük cam şişelere konularak saklandı.

5. 4. Zn, Cd ve Pb'un Önderiştirilmesinde $Mn(DDTC)_2$ 'ın Kullanılması

Bu çalışmada yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat kullanılarak, eser haldeki Zn, Cd, Pb'un önderiştirilmesi ve FAAS tayini için geliştirilen yeni yöntemin kullanılabilirliği araştırıldı.

5. 4. 1. Genel Prosedür

Zn, Cd ve Pb içeren 300 mL çözelti alındı. İçine 0.1 g yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat ilave edildi. Çözeltinin pH'ı fosfat tamponu ile 5-6 arasına ayarlandı. Sarsma makinasına alınan karışım 10 dakika hızlı bir şekilde çalkalandı. Bu süre sonunda katı faz gooch krozeden süzülerek ayrıldı ve deiyonize su ile birkaç kez yıkandı. Çökelek 2 mL derişik nitrik asitte çözülerek deiyonize su ile 10 mL'ye seyreltildi ve metal içeriği FAAS ile tayin edildi. Uygulanan prosedür Şekil 5.1' de görölmektedir.



Şekil 5.1. Zn, Cd ve Pb'un yeni çöktürülmüş $Mn(DDTC)_2$ ile Ekstraksiyonu

5. 4. 2. Zn, Cd ve Pb Ekstraksiyonu için En Uygun Koşulların Belirlenmesi

Ekstraksiyon veriminin, pH, ekstraksiyon süresi, sulu faz hacmi, kullanılan reaktifin kapasitesi ve yabancı iyonlar gibi parametrelere bağlı olduğu bilinmektedir. Çalışmamızda metal tayini için en yüksek ekstraksiyon verimini belirlemek amacıyla ekstraksiyon parametreleri aşağıdaki başlıklar altında incelenmiştir. Bunlar;

1. pH etkisi
2. Ekstraksiyon süresinin etkisi
3. Örnek hacminin etkisi
4. Yabancı iyonların etkisi
5. Yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamatın kapasite miktarının etkisi
6. Metal tutturulmuş mangan-dietilditiyokarbamat çökeleğin çözülmesinde mineral asit türünün etkisi

5. 4. 2. 1. pH Etkisi

Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) nin herbirinden 5 µg/mL içeren 50 mL çözelti alındı. 0.1 g yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat ilave edildi. pH HNO₃ ve NaOH çözeltileri ile 0-7 arasında ayarlanarak 5.4.1 de verilen genel prosedür uygulandı. Çözeltilerin metal içerikleri FAAS' de tayin edildi. pH ile % geri kazanım değişimi Şekil 6.1' de verilmiştir.

5. 4. 2. 2. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) nin herbirinden 5 µg/mL içeren 50 mL çözelti alındı. 0.1 g yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat ilave edildi. Genel prosedür uygulanarak metal içerikleri FAAS'de tayin edildi. Ekstraksiyon süresine göre absorpsiyon grafiği Şekil 6.2' de verilmiştir.

5. 4. 2. 3. Örnek Hacminin Etkisi

Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) nin herbirinden 5 µg/mL içeren 50 mL çözelti alınarak 100, 250, 500 mL' ye seyreltildi. Daha sonra genel prosedür uygulanarak metal içerikleri FAAS' de belirlendi. Sonuçlar Şekil 6.3'te verilmiştir.

5. 4. 2. 4. Yabancı İyonların etkisi

Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) nin herbirinden 5 µg/mL içeren çözeltiye değişik miktarlarda metal tuzları ilave edilerek 50 mL'ye seyreltildi. Elde edilen çözeltiye genel prosedür uygulanarak metal içerikleri FAAS' de okundu. FAAS' de absorbansı % 5 etkileyen miktarlar tolerans limiti olarak değerlendirildi. Sonuçlar Tablo 6.1'de verilmiştir.

5. 4. 2. 5. Yeni Çöktürülmüş Mangan-dietilditiyokarbamatın Kapasite Miktarı

0.1 g yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat kompleksi % 100 saf olarak kabul edildiğinde ($2.85 \cdot 10^{-4}$ mol) ve sulu fazda bulunan metal iyonları ile tamamen yer değiştirdiğinde teorik olarak 18.6 mg Zn, 31.9 mg Cd, 58.9 mg, Pb' u tutabilir.

Deneysel çalışmada, sulu fazda 18.6 mg içeren Zn iyonların içine 0.1 g mangandietilditiyokarbamat ilave edildi. Fosfat tamponuyla pH 5-6' a ayarlandı. Genel prosedür uygulanarak ne kadar Zn(II) tutunduğu tespit edildi. Buradan, her bir metal iyonu için 1.0 g yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamatın tutabileceği miktar kapasite olarak tanımlandı ve Tablo 6.2' de verildi.

5. 4. 2. 6. Metal Tutturulmuş Mangan-dietilditiyokarbamat Çökeleğin Çözülmesinde Mineral Asit Türünün Etkisi

5 µg/mL içeren Zn, Cd, Pb çözeltilerinden 50 mL alındı. 0.1 g yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat ilave edildi ve genel prosedür

uygulanarak elde edilen çökelek değişik mineral asitlerde çözüldü. Metal-ditiyokarbamatın çözülmesinde, değişik mineral asitler (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) denenmiş ve sonuç olarak, bileşiğin nitrik asitte kolayca çözüldüğü ve seyreltiğinde bir bulanıklık veya çökme olmadığı belirlenmiştir. H_2SO_4 ve HCl 'de yeterince çözünmediği görülmüş. En uygun asitin değişik HNO_3 olduğuna karar verilmiş ve deneysel işlemlerde bu asit kullanılmıştır.

5. 5. Gübre Numunelerinde AAS ile Zn, Cd ve Pb Tayini İçin Metot Geliştirilmesi

Atomik absorpsiyon spektrometrisi düşük maliyeti ve kullanım kolaylığı nedeni ile tercih edilmektedir. AAS ile metal tayininde başlıca iki problem bulunmaktadır. Bunlar, metal iyonlarının çok düşük derişimlerde bulunması ve numunedeki diğer bileşenlerin girişim etkisidir. Bu problemleri ortadan kaldırmak için genellikle önderiştirme ve ön ayırma işlemlerine gerek duyulmaktadır.

Ditiyokarbamat bileşikleri çevresel örneklerde oldukça fazla miktarda bulunan alkali ve toprak alkali metallerle etkileşmemesi önderiştirme işlemlerinde büyük kolaylık ve seçicilik sağlamaktadır.

Ditiyokarbamatlarla katı faz ekstraksiyon tekniğinde, büyük hacimde çalışılabilme, fazların ayrılmasının kolaylığı, zenginleştirme faktörünün büyüklüğü gibi avantajları yanında, adsorbanı ayırmada bazı zorluklar bulunmaktadır.

Yeni çöktürülmüş ditiyokarbamatların kullanıldığı birlikte çöktürme yönteminde, metal-dietilditiyokarbamatların kararlılık sırasının Hg , Cu , Pb , Ni , Cd , Fe , Co , Zn ve Mn şeklinde olduğu gözlenmiştir [21]. Bu seride taze çökelek olarak kullanılan metal-dietilditiyokarbamatlar yalnızca sol taraftaki metal iyonlarını katı faza ekstrakte edebilmekte sağ taraftakiler ise çözeltide kalmaktadır.

Mangan-dietilditiyokarbamatın kararlılığı Hg , Cu , Pb , Ni , Cd , Fe , Co ve Zn -dietilditiyokarbamattan daha düşük olduğu için sulu fazda bulunan $Zn(II)$, $Cd(II)$, ve $Pb(II)$ iyonları yeni çöktürülmüş katı mangan-dietilditiyokarbamat çökeleğindeki $Mn(II)$ iyonları ile kolaylıkla yer değiştirmektedir.

Bu çalışmada, bir adsorbana gerek kalmadan seçicilik ve sulu çözeltideki kararlılığı açısından yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat kompleksi kullanılarak gübre örneklerinde Cd(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini için yeni bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonunun birleştirilmesinden oluşan bu son tekniğin herhangi bir adsorban kullanılmaması nedeniyle ayırma işlemlerinde kolaylık sağlayacağı düşünülmüştür. Ayrıca, metal iyonlarını tutan manganditiyokarbamat bileşiğinin nitrik asit çözeltisinde tamamen çözünmesi metal iyonlarını geri almada avantaj sağlayacaktır.

Bu çalışmada, değişik gübre örneklerinde bulunan ve AAS ile doğrudan tayini mümkün olmayan Zn, Cd ve Pb' un önderiştirilmesi ve matriks ortamından ayrılması amaçlanmış ve bunun için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem, yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat çökeleği kullanılarak sulu fazda bulunan Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının katı faz üzerine alınması, daha sonra katı fazın süzülerek ayrılması ve nitrik asit çözeltisinde çözülerek metal içeriklerinin FAAS' de ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

5. 5. 1. Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

0.2- 8 µg/mL derişimlerde Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilere genel prosedür uygulanarak, FAAS' de Cd için 228.8 nm, Pb için 216.9 nm ve Zn için 213.9 nm dalga boyunda absorbanları ölçüldü. Derişime karşı absorban grafiği çizildi. Buna göre çinko, kadmiyum ve kurşun için elde edilen doğrusal aralık, doğru denklemleri ve r^2 değerleri Tablo 6.3'te verilmiştir.

5. 5. 2. Yöntemin Doğruluğunun Kontrolü

Önerilen yöntemin doğruluğu Pb için standart metal alaşımı (Brass, C31XB20), Cd ve Zn için fosfat kayası standart referans maddesi (CRM BCR-32) ve ayrıca Cd, Pb ve Zn eklenmiş gübre numuneleri kullanılarak test edildi.

5. 5. 2. 1. Fosfat Kayası Standart Referans Maddesinin Analizi

2.4 g CRM BCR-32 fosfat kayası standart referans maddesi alınarak 8 mL kral suyunda ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, 1:3) çözüldü. Karışım çeker ocakta ısıtılarak kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve kalıntı üzerine 4 mL kral suyu eklenerek tekrar çözüldü. Karışım 20 mL'ye seyreltildi ve süzülerek bir cam balona alındı. Daha sonra çözelti hacmi 50 mL'ye tamamlandı ve içindeki çinko ve kadmiyum miktarı genel prosedüre göre belirlendi. Sonuçlar Tablo 6.5'te verilmiştir.

5. 5. 2. 2. Standart Metal Alaşım Analizi

Kurşun içeren 1g standart alaşım örneği (Brass, C31XB20) tartılarak 50 mL'lik bir behere alındı ve üzerine damla damla 5 mL derişik nitrik asit ilave edilerek çözüldü. Karışım çeker ocakta ısıtılarak kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve kalıntı üzerine 10 mL derişik nitrik asit eklenerek tekrar çözüldü. Karışım büyük bir behere alınarak deiyonize su ile yaklaşık 750 mL'ye seyreltildi. Bu çözelti süzülerek cam balona alındı ve hacmi 1000 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltiden uygun miktarlar alınarak içindeki kurşun miktarı genel prosedüre göre belirlendi. Sonuçlar Tablo 6.6'da verilmiştir.

5. 5. 2. 3. Metal Eklenmiş Numune Analizi

Farklı yerlerden alınan gübre numunelerinin değişik hacimlerdeki çözeltilerine $1\mu\text{g/mL}$ olacak şekilde Zn, Cd ve Pb eklemesi yapılarak metal içerikleri genel prosedüre göre belirlendi. Geri kazanım değerleri aşağıdaki gibi hesaplandı ve sonuçlar kadmiyum için Tablo 6.8, çinko için Tablo 6.9, kurşun için Tablo 6.10' da verilmiştir.

X_0 =Örneğe ekleme yapılmadan önce buluna değer($\mu\text{g/mL}$)

X_a =Örneğe ekleme yapıldıktan sonra bulunan değer($\mu\text{g/mL}$)

X_{eklenen} = Örneğe yapılan ekleme miktarı

$X_{\text{bulunan}} = X_a - X_0$

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{X_{\text{bulunan}}}{X_{\text{eklenen}}} \times 100$$

5. 5. 3. Önerilen Yöntemin Gübre Numulerinde Zn, Cd ve Pb Analizinde Kullanılması

Geliştirilen tayin yöntemi bazı gübre örneklerine uygulandı. Gübre örnekleri olarak DAP, KNO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, kompoze ve üre alındı. Numunelerden 50-100 g alınıp deiyonize su ile çözeltileri hazırlandı. Genel prosedür uygulandı ve son hacimleri 10 mL'ye seyreltildi. Bu çözeltilerin metal içerikleri FAAS'de belirlendi. Sonuçlar Tablo 6.7' de verilmiştir.

VI. BULGULAR VE TARTIŞMA

6. 1. Yeni Çöktürülmüş $Mn(DDTC)_2$ 'in Hazırlanması

Bu çalışmamızda yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat, mangan(II)nitrat ve sodyum dietilditiyokarbamat çözeltilerinin stokiometrik oranlarda karıştırılması ile oluşturulmuştur. $Mn(DDTC)_2$ çökeleği biraz nemli olarak saklanmalı aksi takdirde tamamen kurutulduğunda, ekstraksiyon sırasında sulu çözelti ile karışması zor olmakta ve ekstraksiyon kapasitesi düşmektedir.

6. 2. $Mn(DDTC)_2$ 'in Zn, Cd ve Pb'un Önderiştirilmesinde Kullanılması

AAS ile eser elementlerin tayininde önderiştirme yöntemleri geniş ölçüde kullanılır. Eser metallerin, FAAS ile doğrudan ve güvenilir tayini, düşük derişimi ve matriks etkilerinden dolayı zordur. Bu nedenle modern enstrümental metotlarla eser metal analizlerinde olduğu gibi FAAS'de de ayırma ve deriştirme büyük önem taşır.

Ditiyokarbamat bileşiklerinin kullanıldığı önderiştirme teknikleri sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon olarak iki kısımda incelenebilir. Fazların ayrılması ve zenginleştirme faktörü açısından katı-sıvı ekstraksiyon tekniği bazı avantajlara sahiptir. Bunlar; büyük hacimde çalışılabilir, fazların ayrımı kolay, zenginleştirme faktörü büyük ve sürekli sisteme uygulanabilir. Bu teknikte eser metaller, ditiyokarbamik asitlerin sodyum, potasyum veya amonyum tuzları ile sulu çözeltide etkileştirilerek metal-ditiyokarbamatlar oluşturulmakta ve aktif karbon, mikrokristal naftalin, XAD reçineleri gibi katı adsorban üzerine biriktirilmektedir. Daha sonra da uygun bir çözücü ile geri alınarak AAS ile veya başka bir yöntemle tayin edilmektedir. Bu teknikte adsorban üzerine tutunan metal-ditiyokarbamatların tutunmasında veya geri alınmasında verimin düşük olması, süzme ve ayrılma işlemlerinde bazı güçlükler bulunmaktadır.

Ditiyokarbamatların kullanıldığı önderiştirme tekniklerinden biri de birlikte çöktürmedir. Bu yöntemde, çözelti ortamında bulunan ağır metaller içine

taşıyıcı (kolektör) metal iyonu ilave edilerek ditiyokarbamatlar ile az çözünen metal ditiyokarbamat bileşiği oluşturulur. Metal ditiyokarbamat bileşiği çökerken deriştirilecek metal iyonları da birlikte çöker. Bu yöntemde ortamda bulunan istenmeyen diğer metal iyonları da çökeceğinden seçicilik sağlanamamaktadır.

Herhangi bir metal için seçimli ekstraksiyon, pH'ın ayarlanması veya değişik maskeleme reaktiflerinin kullanılması ile mümkün olabilir ancak her metal için maskeleyici reaktif bulunamaması nedeni ile bu mümkün olmamaktadır.

Bu güçlükleri ortadan kaldırmak için, katı-faz ekstraksiyonunda reaktif olarak metal-ditiyokarbamatların kullanılması diğer bir alternatif olarak çalışılmıştır.

Yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat kompleksinin sulu fazda bulunan metal iyonu ile yer değiştirebilmesi için ortamda bulunan metal iyonunun, mangan-dietilditiyokarbamat kompleksinden daha kararlı olması gerekir. Tablo 4.2 'de görüldüğü gibi yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat reaktifinin sulu çözeltide bulunan Hg(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Fe(II), Co(II) ve Zn(II) iyonları ile kolayca yer değiştirildiği gözlenmiştir.

Mangan-dietilditiyokarbamatın kararlılığı Zn-, Cd- ve Pb-dietilditiyokarbamatlarından daha düşük olduğu için sulu fazda bulunan Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları yeni çöktürülmüş katı mangan-dietilditiyokarbamat çökeleğindeki Mn(II) iyonları ile kolaylıkla yer değiştirmektedir.

Yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamatla ekstraksiyon yapmanın birçok avantajı vardır. Bunlar; adsorban olmadığı için ayırmada kolaylık, süzmede kolaylık, analit kaybı daha azdır.

6. 3. Gübrelerde Zn, Cd ve Pb Tayini için Metot Geliştirilmesi

Yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat bileşiği ile eser miktarda bulunan kadmiyum, kurşun ve çinkonun ön deriştirilmesi ve AAS ile tayini için yeni bir yöntem geliştirildi. Bu yöntem, sulu fazda bulunan Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının, bu çözelti ortamına atılmış yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat bileşiğiyle yerdeğiştirmesi , çökeleğin süzülüp, yıkandıktan

sonra nitrik asitte çözülmesi ve metal içeriğinin FAAS ile belirlenmesi temeline dayanmaktadır.

Ekstraksiyon sırasında yer değiştirmenin verimliliğini birçok faktör etkilemektedir. Bunlar ekstraksiyon sabiti, kinetik faktörler, yer değiştirme mekanizması olarak sayılabilir.

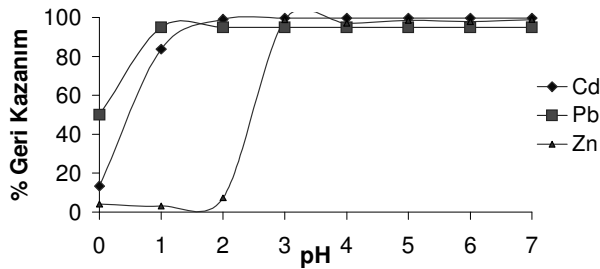
Eser metal iyonlarının yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat kompleksinde yer değiştirebilmesi için pH, yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamatın kapasite miktarı, yabancı iyonların etkisi, ekstraksiyon süresinin etkisi ve örnek hacminin etkisi gibi parametreler incelenerek en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir.

6. 3. 1. En Uygun Deneysel Koşulların Belirlenmesi

6. 3. 1. 1. pH'ın Etkisi

5 µg/L Zn, Cd, Pb içeren iyonlarının sulu fazda mangan-dietilditiyokarbamat ekstraksiyonu için 0-7 arasında pH değerinde çalışıldı. En yüksek geri kazanımlar Şekil 6.1'de görüldüğü gibi 3 ile 7 aralığında elde edilmiştir.

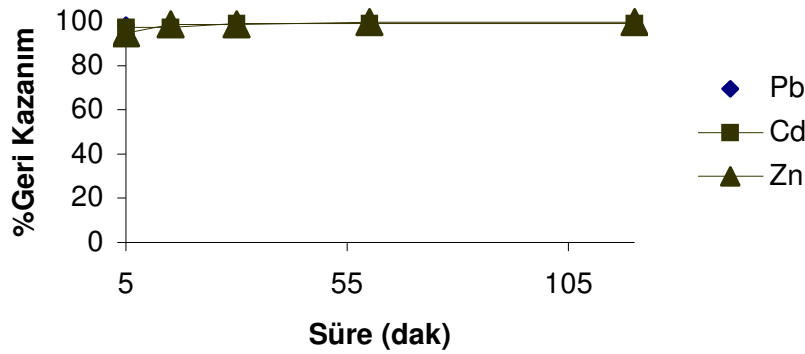
Ekstraksiyon işlemi sırasında çözeltinin pH'sı ekstraksiyon verimi kadar, çözeltide meydana gelebilecek yan reaksiyonlar açısından önemlidir. Düşük pH'lar reaktifin bozunma hızını arttırabileceği gibi , yüksek pH'lar ise, hidrokso komplekslerinin oluşumuna neden olabilir. Bu yüzden çalışma pH aralığı 5-6 seçildi. Bu pH aralığının sağlanabilmesi için fosfat tamponu kullanıldı.



Şekil 6. 1. Yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat verimine pH etkisi

6. 3.1. 2. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

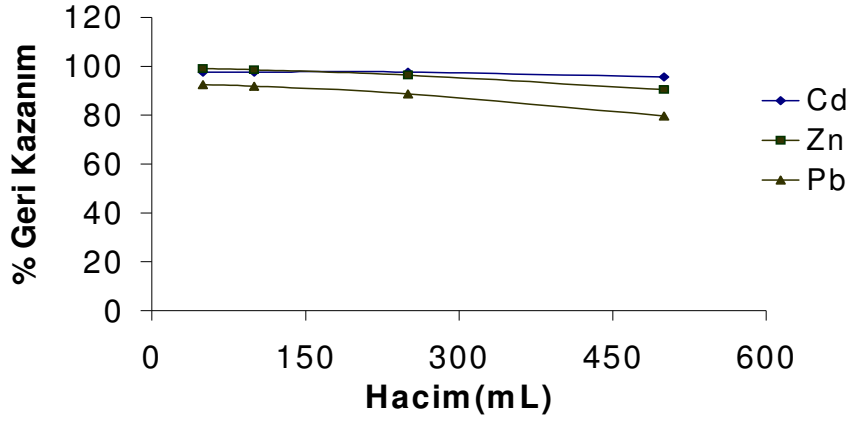
Mangan-dietilditiyokarbamatın metallerle yer değiştirebilmesi ve geliştirilen yöntemin rutin analizlerde pratik olarak kullanılabilmesi için ekstraksiyon süresi önemlidir. Bu sürenin uzun olması arzu edilmez. Bu amaçla elde edilen deneysel veriler en uygun ekstraksiyon süresinin her üç metal içinde 5 dakika olduğu Şekil 6.2'de belirlenmiştir. Verimi yüksek tutabilmek için süre 10 dakika olarak alınmıştır.



Şekil 6.2. Ekstraksiyon süresinin etkisi

6. 3. 1. 3. Örnek Hacminin Etkisi

Ekstraksiyon verimine sulu fazın etkisi zenginleştirme faktörü açısından önemlidir. Çalışmalarda sulu fazın hacmi 500 mL'ye kadar arttırılmış ve metallerin geri alımında çinko ve kadmiyum da bir farklılık gözlenmemiş, kurşunda verim biraz düşük bulunmuştur. Bu yüzden çalışmalarda 300 ile 500 mL arasına kadar numune hacmi alınmasının metallerin tayinine olumsuz etkisi olmayacaktır.



Şekil 6.3. Örnek hacminin etkisi

6. 3. 1. 4. Yabancı İyonların Etkisi

Zn(II), Cd(II), Pb(II) nin herbirinden 5 µg/mL ve değişik miktarlarda metal tuzları içeren 50 mL çözeltiye yöntem uygulandı. FAAS'de Zn, Cd ve Pb absorbans değerini % 5 etkileyen değerler tolerans limiti olarak değerlendirildi. Gübrelerin doygun çözeltisi ile çalışılacağından yabancı iyon etkisi incelenirken de iyonların yüksek miktarları alınmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 6.1'de özetlenmiştir.

Tablo 6.1. Yabancı iyonların çinko, kadmiyum, kurşun tayinine etkisi

Tolerans Limiti (g/L)

Yabancı İyon	Zn	Cd	Pb
KCl	140	140	140
Na ₂ SO ₄	70.6	70.6	70.6
KNO ₃	120	120	120
(NH ₄) ₃ PO ₄	60	60	60
KBr	120	120	120
NaAc	60.2	60.2	60.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	200	200	200
NaCl	160	160	160

Tolerans Limiti: Absorbansı % 5'ten daha fazla değiştiren miktar

6. 3. 1. 5. Yeni Çöktürülmüş Mangan-dietilditiyokarbamat Kapasite Miktarı

0.1 g yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbama ile yapılan çalışmada kapasite miktarı teorik olarak hesaplanandan daha düşük bulundu. Bu sonuç çökeleğin bir miktar nem içermesi veya metal değişiminin % 100 olmamasından kaynaklanmış olabilir. Ancak gübrelerdeki metal içeriği çok az olduğundan çökeleğin 0.1 g'ı bile gübrelerde eser miktarda bulunan metalleri tutmaya yetecektir. Kapasite sonuçları Tablo 6.2'de özetlenmiştir.

Tablo 6.2. Yeni Çöktürülmüş Mangan-dietilditiyokarbamatın Kapasite Miktarı

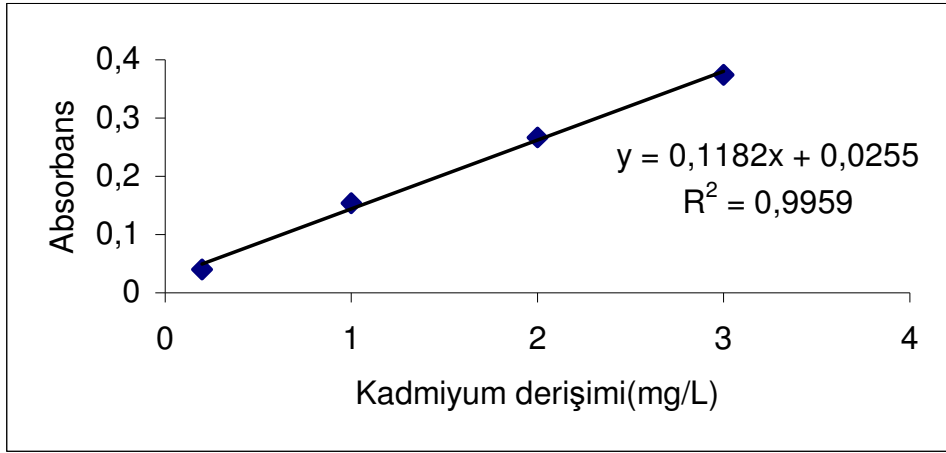
Metal	Miktar (mg/g)
Zn	116.1
Cd	199
Pb	367

6. 3. 2. Kalibrasyon Eğrisi, Gözlenebilme sınırı ve Tayin Limiti

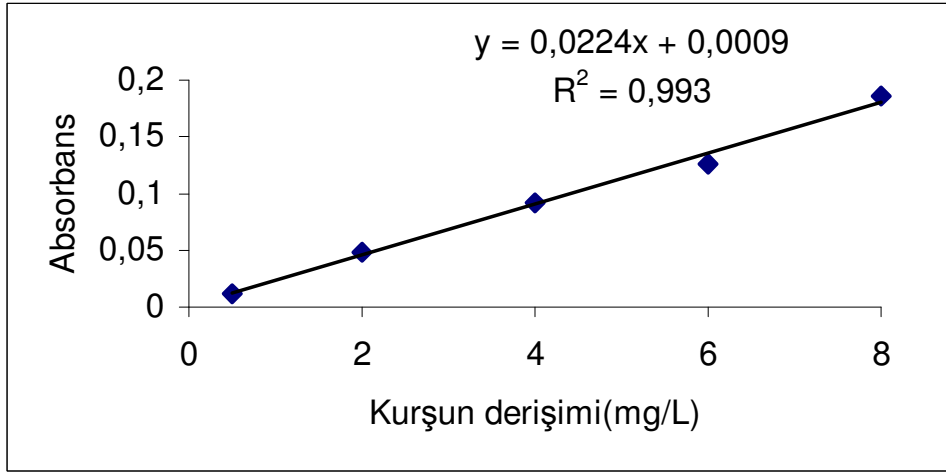
Kalibrasyon grafiği, metal çözeltilerine yöntemin uygulanması ile elde edilen çözeltilerin absorbanlarının FAAS'de Cd için 229.9 nm, Pb için 216.9 nm ve Zn için 213.9 nm dalga boylarında ölçülmesiyle elde edilmiştir. Kadmiyum, kurşun ve çinko için kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da ve elde edilen doğrusal aralık, doğru denklemi ve r^2 değerleri Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo6.3. Cd, Zn ve Pb için doğrusal aralık , doğru denklemi ve r^2 değeri(FAAS)

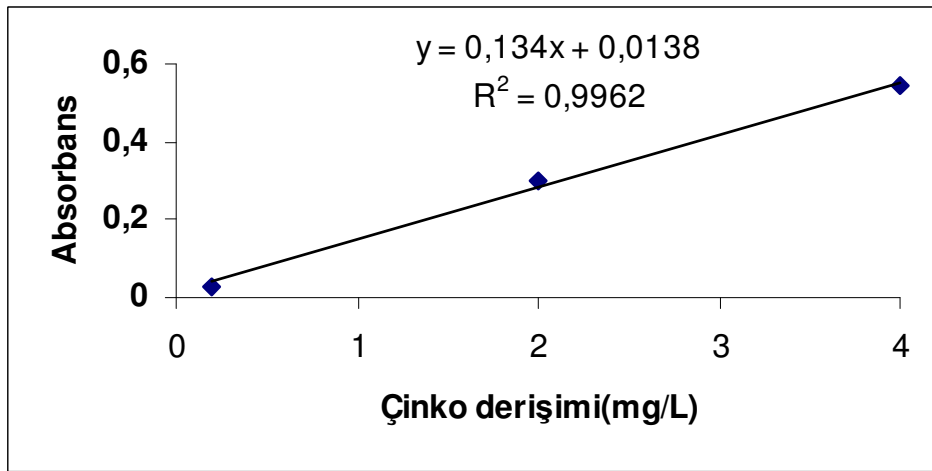
Metal	Doğrusal Aralık mg/L	Doğru Denklemi	r^2
Kadmiyum	0.2-3	$y=0.1295x+0.0255$	0.9959
Çinko	0.2-4	$y=0.134x+0.0138$	0.9962
Kurşun	0.5-8	$y=0.0224x+0.0009$	0.993



Şekil 6.4. FAAS ile belirlenen Cd için kalibrasyon grafiğı



Şekil 6.5. FAAS ile belirlenen Pb için kalibrasyon grafiğı



Şekil 6.6. FAAS ile belirlenen Zn için kalibrasyon grafiğı

Gözlenebilme sınırı: Kadmiyum, çinko ve kurşun içermeyen 10 adet tanık çözelti hazırlandı ve genel prosedürde açıklanan yöntem uygulanarak, elde edilen çözeltilerin absorbensları FAAS ile ölçüldü. Bu değerlerin standart sapması hesaplandı, standart sapmanın üç katı, tanık absorbensı ortalamasına eklenerek, bu değere karşılık gelen Cd, Zn ve Pb derişimleri gözlenebilme sınırı olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tayin Sınırı: Gözlenebilme sınırı tayininde elde edilen standart sapmanın on katı, tanık absorbensının ortalamasına eklenerek, bu değere karşılık gelen Cd, Zn ve Pb derişimi tayin sınırı olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6. 4. Cd, Zn ve Pb için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı

Metal	Gözlenebilme Sınırı (mg/L)	Tayin Limiti (mg/L)
Kadmiyum	0.04	0.08
Çinko	0.25	0.49
Kurşun	0.14	0.3

6. 3. 3. Standart Referans Madde Analizi ve Geri Kazanım

Yöntemin doğruluğu iki farklı standart referans maddeye uygulandı. Bu maddelerden biri, Cd ve Zn içeren standart fosfat kayası (CRM, BCR-32), diğeri ise Pb içeren standart metal alaşımıdır (Brass, C31XB20).

Bu referans maddelerin çözeltileri Bölüm 5'te anlatıldığı gibi hazırlandı ve bu çözeltilerden uygun miktarlarda alınarak kadmiyum, çinko içeriği genel prosedüre göre belirlendi. Elde edilen sonuçlar standart fosfat kayası için Tablo 6.5'te standart metal alaşımı için Tablo 6.6'da verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi geliştirilen yöntem ile her üç metal için oldukça yüksek geri kazanımlar elde edilmiştir.

Tablo6.5. Fosfat kayası standart referans maddesinde kadmiyum ve çinko tayini

SRM Adı	Verilen içeriği (µg/g)	Alınan (mg/L)	Bulunan * (mg/L)	Geri Kazanım * (%)
CRM-BCR-32	Cd: 20.8 Cu: 33.7 Cr: 257 As: 9.5 Co: 0.59 Mn: 18.8 Ni: 34.6 Ti: 171	0.99	0.98 ± 0.02	97.6 ± 2.0
	Zn: 253 V: 153 B: 22.6	1.00	0.98 ± 0.15	98.0 ± 15.0

* : Uç ölçümün ortalaması ve % 95 güven sınırı ($\bar{X} \pm ts/N^{1/2}$)**Tablo 6.6.** Standart metal alaşım analizinde Pb tayini

SRM Adı	Verilen içeriği (%)	Alınan (mg/L)	Bulunan * (mg/L)	Geri Kazanım * (%)
Brass, C31XB20	Pb:0.21 Cu:60.8 Fe:0.035 Ni:0.21 Al:0.15 Si:0.1 Mn:0.20 Sn:0.18 As:0.115 Bi:0.09 Sb:0.05	2.10	2.06±0.05	98.1±2.4

* : Uç ölçümün ortalaması ve % 95 güven sınırı ($\bar{X} \pm ts/N^{1/2}$)

6.3.4. Bazı Gübre Örneklerinde Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) Tayini

Gübre örnekleri olarak DAP, KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , kompoze ve üre kullanıldı. Örneklerden 50-100g arasında alınarak deiyonize suda çözüldü ve hacimleri 200-1000 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerden 100-300 mL alınarak genel prosedür uygulandı. Son hacimleri 10 mL'ye seyreltildi. DAP, kompoze için 10 kat, KNO_3 , NH_4NO_3 , üre için 30 kat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ için 20 kat deriştirme yapılmıştır. Çözeltilerin metal içerikleri çinko ve kurşun için FAAS'de kadmiyum için ise GFAAS' de belirlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.7'de özetlenmiştir.

Ayrıca geliştirilen yöntem Cd(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonu eklenmiş örneklere uygulandı. Başlangıçta hazırlanan gübre çözeltilerin her birinin derişimi 50 mL'de de aynı olacak şekilde uygun miktarlarda alındı. 5 µg/mL içeren Zn(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin her birinden 10'ar mL alınarak gübre çözeltilerin hacmi 50 mL'ye tamamlandı. Genel prosedür uygulanarak çözeltilerin hacmi 50 mL'ye seyreltildi. Metal içerikleri FAAS' de belirlendi. ve sonuçlar kadmiyum için Tablo 6.8, çinko için Tablo 6.9. ve kurşun için Tablo 6.10'da verilmiştir.

Tablo 6. 7. Farklı gübre numunelerinde kadmiyum, çinko ve kurşun tayini

Numune	Cd (µg/kg)	Zn (µg/kg)	Pb(µg/kg)
DAP	78.1±1.3	-	<TL
ÜRE	<TL	204±20	<TL
KOMPOZE	59.9±1.0	-	<TL
KNO_3	<TL	330±30	<TL
NH_4NO_3	17.2±1.4	200±17	<TL
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7.2±1.5	222±39	<TL

* : Üç ölçümün ortalaması ve %95 güven sınırı ($X \pm ts/N^{1/2}$)

Tablo 6.8. Eklenmiş gübre numunelerinde kadmiyum tayini

Numune	Eklenen Cd(mg/L)	Bulunan* (mg/L)	Geri Kazanım(mg/L)
DAP	1.00	0.97±0.06	96.8±6.0
ÜRE	1.00	0.92±0.03	92.0±3.0
KOMPOZE	1.00	0.88±0.03	87.7±3.0
KNO ₃	1.00	0.90±0.02	89.2±2.0
NH ₄ NO ₃	1.00	0.80±0.16	78.8±16.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.00	0.98±0.05	98.4±5.0

* : Üç ölçümün ortalaması ve % 95 güven sınırı ($X \pm ts/N^{1/2}$)

Tablo 6.9. Eklenmiş gübre numunelerinde çinko tayini

Numune	Eklenen Zn(mg/L)	Bulunan* (mg/L)	Geri Kazanım(mg/L)
DAP	-	-	-
ÜRE	1.00	0.92±0.01	91.6±1.0
KOMPOZE	-	-	-
KNO ₃	1.00	0.89±0.05	89.00±5.0
NH ₄ NO ₃	1.00	0.90±0.02	90.0±2.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.00	0.94±0.06	94.2±6.0

* : Üç ölçümün ortalaması ve % 95 güven sınırı ($X \pm ts/N^{1/2}$)

Tablo 6.10. Eklenmiş gübre numunelerinde kurşun tayini

Numune	Eklenen Pb(mg/L)	Bulunan* (mg/L)	Geri Kazanım(mg/L)
DAP	1.00	0.88±0.05	88.0±5.0
ÜRE	1.00	0.93±0.14	93.0±14.0
KOMPOZE	1.00	0.92±0.05	91.6±5.0
KNO ₃	1.00	0.97±0.07	96.8±7.0
NH ₄ NO ₃	1.00	0.92±0.07	91.6±6.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.00	0.94±0.05	94.0±5.0

* : Üç ölçümün ortalaması ve % 95 güven sınırı ($X \pm ts/N^{1/2}$)

6. 3. 5. Yöntemin Geçerliliği

Gübre örneklerinde, AAS ile metal tayini için geliştirilen yöntem, DAP, kompoze, üre, KNO_3 , NH_4NO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ numunelerinden oluşan toplam altı farklı gübre numunesine uygulanmıştır. Kadmiyum, çinko ve kurşun tayini için önerilen, sulu fazda bulunan Cd(II) , Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat bileşiği ile katı faza alınması ve oluşan çökeleğin süzülüp derişik nitrik asitte çözülerek metal içeriklerinin FAAS ile tayin edilmesi temeline dayanmaktadır.

Yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat bileşiğindeki Mn(II) iyonu ortamda bulunan çinko, kadmiyum ve kurşun iyonları ile kolay yer değiştirmektedir. Geliştirdiğimiz bu yöntemde gübre numunelerinden yola çıkarak, en son hacmi mümkün olduğunca düşük tutmak sureti ile metallerin 10 ile 30 kat arasında zenginleştirilmesi sağlanmıştır.

Ditiyokarbamat bileşikleri çevresel örneklerde bol bulunan ve tayinlerde girişim yapan alkali ve toprak alkali metallerle etkileşmezler. Dolayısıyla bu metodun seçiciliği yüksektir. Seçiciliğin yüksek olması FAAS'deki kimyasal girişimleri, spektral girişimleri ve diğer girişimleri azaltacağından ölçümün doğruluğu artacaktır.

Yöntemin doğruluğu, fosfat kayası standart referans maddesi (BCR-32) ve standart metal alaşıma uygulanarak test edildi. Buna göre çinko, kadmiyum ve kurşun için % geri kazanım değerleri sırasıyla 98.0 ± 15.0 , 97.6 ± 2.0 98.1 ± 2.4 bulunmuştur.

Sonuç olarak önerilen yöntemin gübre örnekleri ve bazı tuzlarda kadmiyum, çinko ve kurşun tayini için başarıyla kullanılabileceği düşünülmektedir.

VII. SONUÇ VE ÖNERİLER

Atomik absorpsiyon spektrometrisi, eser elementlerin analizinde geniş ölçüde kullanılan en önemli enstrümental tekniklerden biridir. Bu teknikte, bazı örneklerin yüksek girişim etkileri ya da derişimin çok düşük olması nedeni ile analizleri mümkün olmamaktadır. Bu engelleri ortadan kaldırmak için AAS yöntemi, matriks düzenleyicilerin kullanıldığı çalışmalar haricinde, genellikle bir ön ayırma ya da önderiştirme yöntemi ile birlikte kullanılır. Önderiştirme ve ön ayırma işlemleri ne kadar verimli olursa, AAS'de gözlenen çeşitli girişimlerin etkisi de o derece azalacak ve AAS ile elde edilen sonuçların doğruluğu ve kesinliği yüksek olacaktır.

Geliştirilen yöntemin rutin analizlerde rahatlıkla kullanılabilmesi için basit ve hızlı olması, uzun zaman almaması, doğruluğunun ve kesinliğinin yüksek olması gerekmektedir. Eser element tayinlerinde, kullanılan reaktiflerden gelebilecek metal kirlilik riski de tayini etkileyen önemli bir faktördür. Diğer bir önemli nokta ise, analizi yapılacak maddenin yapısından kaynaklanan matriks etkilerinin girişimlere neden olması ve tayin sonucunu etkilemesidir.

Bu çalışmada, yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat reaktifinin katı-sıvı ekstraksiyon teknikleri ile gübre numunelerinde Cd, Zn ve Pb'un zenginleştirilerek FAAS ile tayininde kullanılabileceği görülmüştür. Ekstraksiyon dengesini etkileyen birçok yan reaksiyon ve değişik parametreler olması sebebiyle herhangi bir reaktif için, bir metal iyonunun yüksek verimle ekstrakte edebileceği şartları teorik olarak hesaplanması mümkün değildir. Bu yüzden zenginleştirme işlemlerinde ekstraksiyonu etkileyen deneysel parametreler, çalışılan örnek matriksine göre belirlenmeli ve ekstraksiyon veriminin en uygun olduğu şartlar deneysel olarak bulunmalıdır.

FAAS ile çinko, kadmiyum ve kurşunun eş zamanlı tayini için geliştirilen bu yöntemin ekstraksiyon süresinin kısa, reaktif miktarının oldukça az olması ve uygulaması oldukça kolay olan katı-sıvı ekstraksiyon tekniğinin kullanılması nedeniyle hızlı, basit ve kullanışlı bir metot olduğunu söyleyebiliriz.

Zenginleştirme verimi ekstraksiyon parametrelerine bağlı olduğu kadar kullanılan reaktife de bağlıdır. Bu yöntemde, herhangi bir adsorbana gerek

kalmadan katı-faz ekstraksiyonunda yeni çöktürülmüş mangan-dietilditiyokarbamat kullanılmıştır. Seçimlilik ve sulu çözeltideki kararlılıkları açısından metal-ditiyokarbamatların analitik açıdan kullanışlı olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada, kullanılan yeni çöktürülmüş Mn(DDTC)_2 'in Tablo 6.1'de görüldüğü gibi Na^+ , K^+ , Cl^- ve NO_3^- gibi yabancı iyonların aşırı miktarı içinde bile Cd, Pb ve Zn ekstraksiyonu mümkün olmaktadır. Dolayısıyla geliştirilen yöntemin NaCl, KCl ve NaNO_3 gibi tuz örnekleri ile diyaliz çözeltilerinde de uygulanabileceği düşünülmektedir.

VIII. KAYNAKLAR

1. **Dellien, I., and Persson, L., 1984.** A comporison of Some Flame Atomic Absorption Spectrometric Methods for The Determination of Cd in Fertilizers and Related Materials, *Analytica Chimica Acta*, 160, 217-225.
2. **Soylak, M., Akaya, V., and Elçi, L., 2002.** Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cu(II), Co(II), Cd(II), Fe(II) and Mn(II) in Ammonium Salts and Industrial Fertilizers after Preconcentration/ Separation on Diaion Hp-20, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 82, No.4 pp. 197-206.
3. **Soylak, M., Narin, İ., Elçi, L., and Doğan, M., 2001.** Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper, Cobalt, Cadmium, Lead, Nickel and Chromium in Table Salt Samples after Preconcentration on Activated Carbon, *Kuwait J. Sei. Eng.* 28(2).
4. **Ferreira, S., Costa, H., Ferreira, j., 1998.** Aeconcentration and Determination of Copper and Zinc in Natural Water Samples by ICP-AES After Complexation and Sorption on Amberlite XAD-2, *j. Braz Chim.*, 9, 525-530.
5. **Arpadjan, S., Vuchkova, L., Kostadinova, E., (1997).** Sorption of Arsenic, Bismuth, Mercury, Antimony, Selenium and Tin Dithiocarbamate Loaded Polyurethane Foam as a preconcentration Method For Their Determination in Water Samples by Simultaneous Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Analyst*, 122, 243-246.
6. **Irth, H., Jong, g. J., Brinkman, V.A., Frei, R.W., 1987.** Trace Enchrishment and Separation of Metal Ions as Dithiocarbamate Compleves by Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, 59, 98-101.
7. **Bond A.M., Majewski, T.P., 1989.** Exchange Reactions With Zinch Bis [(2-hydroxyethyl) dithiocarbamate] for Automated Monitoring of Metal in Industrial Efflvents by Liquid Chromotography with Electrochemical Detection, *Anal, Chem.*, 61, 1494-1496.

8. **Lo, J. M., and Lee, J. D., 1994.** Dithiocarbamate Extraction and Au(III) Back Extraction for Determination of Mercury in Water and Biological Samples by Anodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.*, 66, 1242-1248.
9. **Mok, W. M., and Wai, C. M., 1984.** Preconcentration with Dithiocarbamate Extraction for Determination of Molybdenum in Seawater by Neutron Activation Analysis, *Anal. Chim.*, 56, 27-29.
10. **Tokalıoğlu, Ş., Kartal, S., and Elçi, L., 2002.** Determination of Trace Metals in Waters by FAAS after Enrichment as Metal-HMDTC Complexes Using Solid Phase Extraction, *Bull Korean Chem. Soc.* Vol. 23, No. 5.
11. **Cesur, H., Macit., M., Batı, B., 2000.** Determination of Copper, Nikel and Cadmium by FAAS after Preconcentration with Zinc-piperazinedithiocarbamate Loaded on Activated Carbon by Solid-Phase Extraction. *Analytical Letters*, 33,10,1991-2004.
12. **Wytttenbach, A. And Bajo, S., 1975.** Extraction with Metal-Dithiocarbamates as Reagents,*Analytical Chemistry*, 47, 1813-1817.
13. **Kriyama, T., Kurada, R.,1988.** Anion-Exchange Enrichment and Spectrophotometric Determination of Trace Gallium in Natural Waters, *Fresenius Z.Anal. Chim.*, 332, 338-340
14. **Narin, I., Soylak, M., Kayakirilmaz, K., Elçi, L., and Doğan, M., 2003.** Preparation of Chelating Resin by Immobilizing 1-(2-Pyridylazo)2-Naphtol on Amberlite XAD-16 and its Application of Solid Phase Extraction of Ni(II),Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Cr(II) in Natural Water Samples, *Analytical Letters*, 36, 641-658.
15. **Karatepe, A.V., Soylak, M., and Elçi, L., 2003.** Separation/Preconcentration of Copper , Lead, and Iron in Natural Water Samples on Chromosorb-105 Resin Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations, *Analytical Letters*, 36, 797-812.
16. **Divrikli, Ü., Elçi, Latif., 2002.** Determination of Trace Metals in Water and Sediment Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Cerium (IV) hydroxide *Analytica Chimica Acta* 452, 231-235.

17. **Sato, H., Ueda, J., 2000.** Determination of Gold by GFAAS after Coprecipitation with Nickel Diethyldithiocarbamate Anal. Sciens Vol.16.
18. **Sato, H., and Ueda, J., 2001.** Coprecipitation of Trace Metal Ions in Water with Bismuth(III) Diethyldithiocarbamate for an Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination.
19. **Cesur, H., 2003.** Determination of Manganese, Copper, Cadmium and Lead by FAAS after Solid-Phase Extraction of Their Phenylpiperazine Dithiocarbamate Complexes on Activated Carbon, Turk J Chem 27, 307-314.
20. **Hutchison, J. C. Yu., and Wai, C.m., 1982.** Solvent Extraction of Dithiocarbamate Complexes and Back-Extraction with Mercury(II) for Determination of Trace Metals in Sea water by Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Chem. 54, 2536-2539.
21. **Cesur, H., 2003.** Solid-Phase Extractions with Freshly Precipitated Metal Diethyldithiocarbamates and Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Copper, Journal of Trace and Microprobe Techniques, 21, 627-636.
22. **Gündüz, T., 1998.** Çevre Sorunları, Ankara.
23. **Çay, S., 2003.** Fabrika Atığı Çayların Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Adsorban Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, OMÜ Fen Bil. Enst., Samsun.
24. **Üçer, A.Ö., 2002.** Aktif Kömür üzerinde Ağır Metal ve Ağır Metal Komplekslerinin Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyona Tanık Asitin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, OMÜ Fen Bil. Enst., Samsun.
25. **Davydova, S., 2005.** Heavy Metals as Toxicants in Big Cities, Microchemical Journal, 79, 133-136.
26. **Uslu, O., Türkman, A., Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi.**
27. **Kacar, B., Katkat, A., V., 1999.** Gübreler ve Gübreleme Tekniği, Bursa
28. **Karaman, M.R., Brohi, A., R., 2004.** 3. Ulusal Gübre Kongresi Tarım Sanayi Çevre Bildiri Kitabı I. Cilt.

29. **Raven, K. P., and Loeppert, R.H., 1997.** Trace Element Composition of Fertilizers and Soil. Amendments. Journal of Environmental Quality v26 p551-7.
30. **Al-Shawi, A.W., Dahl, R., 1995.** Determination of Thorium and Uranium in Nitrophosphate Fertilizer Solution by Ion Chromatography, Journal of Chromatography A, 706 175-181.
31. **Al-Shawi, A.W., Dahl, R., 1999.** The Determination of Cadmium and Six Other Heavy Metals in Nitrate/ Phosphate Fertilizer Solution by Ion Chromatography, Analytica Chimica Acta 391, 35-42.
32. **Deacon, M., and Smyth, M.R., 1993.** Chromatographic Separations of Metal Chelates Present in Commercial Fertilizers, Journal of Chromatography A, 657 69-76.
33. **Abdel-Haleel, A.S., Sroor, A., El-bahi, S.M., Zohny, E., 2001.** Heavy Metals and Rare Earth Elements in Phosphate Fertilizer Components Using Instrumental Neutron Activation Analysis, applied Radiation and Isotopes 55, 569-573.
34. **Neto, J.A.G., Bergamin, H.F., Zagatto, E.A.G., Krug, F.J., 1995.** Determination of Cadmium in Fertilizers by Flow-Injection Spectrophotometry, Analytica Chimica Acta, 308, 439-445.
35. **Rauf, M., Ikram, M., and Akhter, N., 2002.** Analysis of Trace Metals in Industrial Fertilizers, J. Trace and Microprobe Techniques 20 (1), 79-89.
36. **Aygün, S., 1988.** Atomik Spektroskopi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Böl., Trabzon.
37. **Unicam, 1991.** Atomic Absorption Spectroscopy Methods Manual, Unicam Limited.
38. **Weissmarr, K. W., Houghton, L., Sedlak, P. L., 1998.** Analysis of the Dithiocarbamate Fungicides Ziram, Maneb and Zineb and the Flotation Agent Ethylxanthogenate by Ion-Pair Reversed-Phase Hplc, Anal. Chem., 70, 4800-4804.
39. **Aydın, H., 1999.** Ayırma Metotları, Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Ankara.

40. **Cesur, H., 2000.** Bazı Yeni Ditiyokarbamat Reaktiflerinin Sentezi ve EserMetallerin FAAS ile Tayininde Kullanılması, Doktora Tezi, OMÜ Fen Bil. Ens., Samsun.
41. **Ritschel, A., Wobrauschek, P., Chinae, E., Grass, F., Fabjan, Ch., 1999.** An Elektrochemical Enrichment Procedure for the Determination of Heavy Metals by Total-reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy, Spectrochimica Acta Part B, 54, 1449-1454.
42. Türk-Alman Çevre Mühendisliği Sempozyumu, 1998, 88, 373-387.
43. **Morris, J. C., Weber, W. J., 1962.** Removal of Biologically Resistant Pollutants from Wastewaters by Adsorption, First Internatiol Conference on Water Pollution.
44. **Wong, L.K., Leonard, R.P., Goupil, D.W., 1972.** Treatment of Glue Factory Wastes by Physicochemical Process, Cornell Aeoranaulical Laboratory of Cornell University Cal Report No: Vt- 3045-M-3.
45. **Bağ, H., Lale, M., Türker, A.R., 1999.** Determination of Cu, Zn and Cd in Water by FAAS after Preconcentration by Baker's Yeast (*Saccharomyces Cerevisiae*) Immobilized on Sepiolite, Fresenius J. Anal. Chem.,363, 224-230.44
46. **Holler, S.W., 1999.** Analitik Kimya, Ankara
47. **Mizuike, A., 1983.** Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer , Berlion.
48. **Divrikli, Ü., Elçi, L., 2002.** Determination of some Trace Metals in Water an Sediment Samples by Flame Atomic Absorption spectrometry after Coprecipitation with Cerium (IV) Hyroxide, Analytica Chimica Acta, 452, 231-235.
49. **Saracoğlu, S., Soylak, M., Elçi, L., 2003.** Seperation /Preconcentration of Trace Heavy Metals in Urine sediment and Dialysis Concentrates by Coprecipitation with Samarium Hyroxide for Atomic Absorption Spectrometry,Talanta 59, 287-293.
50. **Hulanicki, A., 1967.** Complexation Reactions of Dithiocarbamates, Talanta 14, 1371-1392.

51. **Stary, J., Kratzer, Ki, 1967.** Anal, Determination of Extraction Constants of Metal Diethyldithiocarbamates , Anal. Chem. Acta, 40, 93-100.
52. **Wytenbach, A., Bajo, S., 1975.** Extraction with Metal-Dithiocarbamates as Reagents, Anal. Chem., 47, 1813-1817.
53. **Bortolli, A., Geratto, M., Marchiori, M., Mariconti, F., Polanta, M., Troncan, A., 1996.** Determination of Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn by Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy or Flame Atomic Absorption Spectrometry after On-line Preconcentration and Solvent Extraction by Flow Injection System, microchem. J.,54, 402-411.
54. **Soylak, M., Doğan, M., 1996.** Column Preconcentration of Trace Amounts of Copper on Activated Carbon from Natural Water Samples. Analytical Letters 29 (4), 635-643.
55. **Cesur, H., and Batı, B., 2000.** Determination of Copper by FAAS after Preconcentration with Lead- 4-methylpiperidinedithiocarbamate on Microcrystalline Naphtalene by Solid-phase Extraction, Analytical Letters, 33(3), 489-501.
56. **Elçi, L., Soy lak, M., and Özcan, B., 2003.** Coprecipitation of Cu(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), and Co(II)'in Wastewater, Sediment, and Metallic Zinc Samples With HMDTC-HMA for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, Analytical letters, 36, 987-999.
57. **Sato, H., Ueada, J., 2000.** Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cadmium after Coprecipitation with Nickel Diethyldithiocarbamate, Analytical Sciences, 16, 299-301.

IX. ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Samsun' da doğdum. İlköğretimi Fazılkadı İlköğretim Okulunda tamamladım. Ortaokulu ve Liseyi 100. Yıl Lisesi'nde bitirdim. Yüksek öğrenimi ise 19 Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nde tamamladım (1999).

Daha sonra 2000 yılında Ordu'nun Aybastı ilçesinde Alacalar İlköğretim Okulunda sınıf öğretmeni olarak göreve başladım. Halen Bafra' nın Sürmeli İlköğretim Okulunda görev yapmaktayım.

