

**ARSENİK TÜRLEMESİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ VE
GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE
TAYİNİ**

Gülay OCAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2014
ANKARA**

Gülay OCAK tarafından hazırlanan ‘‘ARSENİK TÜRLEMESİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ VE GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE TAYİNİ’’ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Adalet TUNÇELİ

.....

Tez Danıőmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu  alıőma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Elmas GöKOėLU

.....

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. Adalet TUNÇELİ

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

.....

Kimya Eėitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mustafa TAŐTEKİN

.....

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Orhan ACAR

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 28 / 05 / 2014

Bu tez ile G. . Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıőtir.

Prof. Dr. őeref SAėIROėLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gülay OCAK

ARSENİK TÜRLEMESİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ VE GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Gülay OCAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2014

ÖZET

Bu çalışmada, Amberlite IRA 900 reçinesi doldurulmuş kolonlar kullanılarak As(III) ve As(V) iyonlarının birbirinden ayrılması sağlanmış ve As(V) zenginleştirilerek grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayin edilmiştir. Ortam düzenleyici madde olarak 30 µg Ni kullanılmıştır. pH, geri alma çözelti cinsi ve derişimi, örnek akış hızı, örnek hacmi gibi faktörlerin zenginleştirme verimine etkisi de araştırılmıştır. As(V)'in, pH 4'te, As(III) ve As(V)'in pH 8'de tutunduğu bulunmuştur. Deneysel olarak belirlenen en uygun şartlarda 5 mL 3 mol/L HCl geri alma çözeltisi kullanılarak elde edilen geri kazanma verimi As(V) için % $(98,0 \pm 0,5)$ 'dir. Yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliğini araştırmak için Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Fe^{3+} gibi bazı matriks elementlerinin geri kazanma verimine etkisi de incelendi. Önerilen yöntem gerçek su örneklerine uygulanarak $\text{As(V)} < \% 1,0$ 'lik bağıl hata ile tayin edilmiştir. pH 4'te As(V) tayin edilirken pH 8'de ortamda bulunan As(III) ve As(V)'in toplamı tayin edilmiş ve As(III) derişimi iki ölçüm farkından hesaplanmıştır. As(V) için analitik gözlenebilme (LOD) ve analitik tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 6,3 ng/L ve 21 ng/L'dir. Ayrıca Amberlite IRA 900'ün As(V)'i tutma kapasitesi kesikli yöntem uygulanarak 298 K'de 232,6 mg/g olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Arsenik, türleme, iyon değiştirme, GFAAS
Sayfa Adedi : 87
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Adalet Tunçeli

**DEVELOPMENT OF METHOD FOR THE SPECIATION OF ARSENIC AND
DETERMINATION BY GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION
SPECTROMETRY**

(M.sc. Thesis)

Gülay OCAK

**GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

May 2014

ABSTRACT

In this study, As(III) and As(V) ions are separated from each other by using columns containing Amberlite IRA 900 copolymer and As(V) ions are preconcentrated and determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry. 30 µg Ni was used as matrix modifier. The effect of the factors such as pH, the type and concentration of elution solution, the flow rate and the volume of the sample solution on the preconcentration efficiency has also been investigated. As(V) was retained on the column at pH 4, while As(III) and As(V) were retained at pH 8. At optimum conditions determined experimentally, the recovery of As(V) was found as to be $(98,0 \pm 0,5) \%$ by using 5 mL of 3 mol/L HCl elution solution. In order to investigate the applicability of the method to real samples, the effect of some matrix ions such as Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Fe^{3+} on the recovery has been investigated. The proposed method has been applied to the real water samples and As(V) was determined with the relative errors $< 1,0 \%$. While determining As (V) at pH 4, the total concentration of As(III) and As(V) was measured at pH 8. As(III) concentration was calculated from the difference of two measurements. The analytical limit of detection (LOD) and analytical limit of quantification (LOQ) for As(V) have also been determined as to be 6,3 ng/L and 21 ng/L, respectively.

However, the adsorption capacity of Amberlite IRA 900 for As(V) ions was determined by using batch method and found as 232,6 mg/g at 298 K.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Arsenic, speciation, ion-exchange, GFAAS

Page Number : 87

Adviser : Prof. Dr. Adalet TUNÇELİ

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca benden, değerli vaktini, engin bilgi birikimini ve tecrübelerini esirgemeyen, danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Adalet TUNÇELİ' ye ve Sayın Prof. Dr. Orhan ACAR' a

Aynı laboratuarda çalıştığım desteklerini ve bilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA'ya ve Sayın Araş. Gör. Hakan Erdoğan'a,

Tez çalışmalarım süresince hep yanımda olup beni destekleyen Dilek ÇABUK'a, Ayşegül DÜZGÜN'e ve Ahmet CÖMERT'e

Her zaman yanımda olan desteklerini bir an olsun esirgemeyen sevgili annem Binnaz OCAK 'a ve babam Fahri OCAK'a,

Teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. ESER ELEMENT ANALİZLERİ	8
2.1. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi	9
2.1.1. Sıvı sıvı özütleme yöntemi	11
2.1.2. Birlikte çöktürme yöntemi	12
2.1.3. Uçurma ile zenginleştirme yöntemi	13
2.1.4. Elektrolitik biriktirme yöntemi	13
2.1.5. Bulutlanma noktası özütleme yöntemi.....	14
2.1.6. Katı faz özütleme (adsorpsiyon) yöntemi	14
2.1.7. İyon değişimi yöntemi	16
2.2. Adsorpsiyon İzotermi	19
2.3. Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Yöntemi.....	23
2.3.1. Temel kurallar	23
2.3.2. Atomik adsorpsiyon spektrometreleri.....	25
2.3.3. Işın kaynakları.....	27

Sayfa

2.3.4. Atomlaştırıcılar	29
2.3.5. Monokromatör.....	39
2.3.6. Dedektör.....	40
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	41
2.4.1. Fiziksel girişimler	41
2.4.2. Kimyasal girişimler.....	41
2.4.3. İyonlaşma girişimi.....	42
2.4.4. Spektral girişimler.....	43
2.4.5. Zemin girişimi.....	43
2.5. AAS Yöntemi ile Nicel Tayin.....	45
2.5.1. Kalibrasyon yöntemi	46
2.5.2. Standart ekleme yöntemi.....	46
2.6. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler	47
2.6.1. Duyarlık	47
2.6.2. Doğruluk	48
2.6.3. Kesinlik	48
2.6.4. Gözlenebilme sınırı	48
2.6.5. Tayin sınırı	49
3. DENEYSEL KISIM	50
3.1. Cihaz ve Malzemeler.....	50
3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	50
3.1.2. pH metre.....	50
3.1.3. Çalkalamalı su banyosu Cam kolonlar.....	50

Sayfa

3.1.4. Cam kolonlar	50
3.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları	51
3.2.1. Arsenik(III) stok çözeltisi, 1000 µg/L.....	53
3.2.2. Standart As(III) çözeltisi, 100 µg/L	53
3.2.3. Arsenik (V) stok çözeltisi, 1000 µg/L.....	53
3.2.4. Standart As(V) çözeltisi, 100 µg/L	53
3.2.5. Ortam düzenleyici madde çözeltileri	53
3.2.6. Nikel stok çözeltisi, 1000 mg/L	53
3.2.7. Sodyum stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	53
3.2.8. Potasyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	53
3.2.9. Mangan stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	53
3.2.10. Magnezyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	53
3.2.11. Çinko stok çözeltisi, 1000 mg/L	53
3.2.12. Kalsiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	53
3.2.13. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L	53
3.2.14. Alüminyum stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	54
3.2.15. Kadmiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	54
3.2.16. Demir stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	54
3.2.17. Hidroklorik asit çözeltileri, 3,0 mol/L, 2,0 mol/L ve 1,0 mol/L	54
3.2.18. Nitrik asit çözeltileri, 3,0 mol/L ve 2,0 mol/L, ...	54
3.2.19. EDTA çözeltisi, 0,01 mol/L.....	54
3.2.20. Kalibrasyon çözeltileri	55
3.2.21. Sentetik örnek çözeltileri.....	55

Sayfa

3.2.22. Örnek çözeltileri.....	55
3.2.23. Belgeli referans atık su (CWW-TM-D) örneği	55
3.2.24. Amberlite IRA 900(stiren divinilbenzen kopolimeri).....	56
3.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi	56
3.4. Deneyler ve Sonuçlar	57
3.4.1. ETAAS ile analiz için en uygun şartların belirlenmesi.....	57
3.4.2. Ayırma ve zenginleştirme çalışmaları.....	60
3.4.3. Adsorpsiyon kapasitesinin tayini	67
3.4.4. As(III) tayini	70
3.4.5. Analitik değişkenler	71
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	75
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	87

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı alev türlerinin özellikleri.....	30
Çizelge 3.1. Su örneklerinin alındıkları andaki pH değerleri ve sıcaklıkları.....	55
Çizelge 3.2. Amberlite IRA 900 reçinesinin bazı özellikleri.....	56
Çizelge 3.3. Arsenik elementi için en uygun grafit fırın sıcaklık programı.....	60
Çizelge 3.4. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin As(V)'in geri kazanma verimine etkisi.....	63
Çizelge 3.5. As(V)'in geri kazanma verimine farklı elementlerin girişim etkisi(As(V) derişimi: 4 µg/L ve çözelti hacmi: 50 mL).....	66
Çizelge 3.6. EDTA varlığında Al(III) ve Fe(III) iyonlarının girişim etkileri	67
Çizelge 3.7. Langmuir, freundlich ve D-R izotermlerine ilişkin sabitler.....	69
Çizelge 3.8. As(V)'in Amberlite IRA 900 reçinesi ile zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler.....	72
Çizelge 3.9. En uygun şartlarda geri kazanma veriminin kesinliği.....	72
Çizelge 3.10. Belgeli referans atık su (CWW-TM-D) örneğinde As(V) tayini (su hacmi: 50 mL).....	73
Çizelge 3.11. Model çözeltide arsenik türleme çalışması.....	73
Çizelge 3.12. Su örneklerinde As(V) ve As(III) tayini (su hacmi: 50 mL).....	73
Çizelge 4.1. Arseniğin Amberlite IRA 900 ile zenginleştirilme/türleme çalışmasında elde edilen pH ve LOD sonuçlarının karşılaştırılması....	80

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik görünümü	27
Şekil 2.2. Oyuk katot lambasının şematik görünümü	29
Şekil 2.3. Ön karıştırılmalı alev başlığının şematik görünümü	31
Şekil 2.4. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünümü	33
Şekil 2.5. Manyetik alan varlığında spektral hatların bileşenlerine ayrılması	44
Şekil 2.6. Normal Zeeman etkisi ile atomik enerji seviyelerinin ayrılması	44
Şekil 2.7. Standart ekleme eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (C_x) bulunması için bir grafik örneği	47
Şekil 3.1. Deney kolonunun şematik görünümü	51
Şekil 3.2. Ni, Pd ve Mo + Pd ortam düzenleyicilerinin arseniğin kül etme sıcaklığına etkisi	58
Şekil 3.3. Ni ortam düzenleyici kütlesininarsenik absorbansına etkisi	59
Şekil 3.4. pH'nın As(III) ve AS(V)'in geri kazanma verimine etkisi	63
Şekil 3.5. Akış hızının As(V)'in geri kazanma verimine etkisi	64
Şekil 3.6. Örnek çözeltisi hacminin As(V)'in geri kazanma verimine etkisi	64
Şekil 3.7. As(V) için adsorpsiyon profili	68
Şekil 3.8. As(V) adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi ...	68
Şekil 3.9. As(V) adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi.	69
Şekil 3.8. As(V) adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış D-R izotermi	70

KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
BET	Brunauer, Emmett ve Teller izotermi
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
s	Standart sapma

1. GİRİŞ

Atom numarası 33 olan arsenik (As) periyodik çizelgenin 5A grubunda yer almakta olup, bağıl atom kütlesi 74,9216'dır. Arsenik, yer kabuğunda çoğunlukla dağınık bir şekilde düşük derişimlerde kayalar, toprak, su, hava ve bitkilerde bulunan bir yarı metaldir. En önemli bileşikleri realgar (As_4S_4), orpigen (As_2S_3) ve arsenikli nikel sülfür (NiAsS) dür. En çok bulunan minerali ise arsenopirit ($\text{FeS}_2\text{FeAs}_2$) dir. Bileşikleri ilk çağlardan beri kullanılmakta olan arseniğin elementel olarak ilk kez 1250 yılında Albertus Magnus tarafından elde edildiğine inanılmaktadır. Daha sonra, 1649 yılında Alman eczacı Johann Schroeder arseniği element halinde elde etmiş ve özelliklerini tanımlamıştır.

Bileşiklerinde 3- (GaAs , Na_3As), 0 (NiAsS , FeAsS), 3+ (As_2O_3 , As_2S_3) ve 5+ (AsF_5 , As_2S_5) değerliklerinde bulunur. Arsenik, çevresel örneklerde arsenöz asit (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- ve HAsO_3^{2-}), arsenik asit (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}), arsenit (AsO_3^{3-}), arsenat (AsO_4^{3-}), metilarsenik asit, dimetil arsenik asit, arsin (AsH_3) vb. olmak üzere inorganik ve organik türlerde bulunur. Arsenik bronz eldesinde, mermi ve güllerin sertliğinin ve şeklinin sağlanmasında, cam endüstrisinde renk açıcı olarak kullanılır. Kurşun ve kalsiyum arsenat bileşikleri tütün ve pamuk tarımında insektisit olarak kullanılmıştır. Çinko ve krom arsenatlar da ahşap koruyucusu olarak kullanılmaktadır. Arseniğin, son yıllarda transistör yapımında kullanımı önem kazanmıştır. Galyum arsenit (GaAs) ise lazerlerin ve yarı iletkenlerin yapımında kullanılmaktadır.

Arsenik, insanlar, hayvanlar ve bitkiler üzerinde çok ciddi toksik etkileri olan elementlerden biridir [1]. Kontrolsüz sanayi atıkları, tarımda kullanılan gübre ve ilaçlar, enerji üretimi için kömür kullanan termik santraller arsenik kirliliğine neden olmaktadır. Arsenik, Çevre Koruma Birliğinin (EPA) sınıflandırmasına göre A grubu kanserojen maddeler sınıfında yer alır. Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı (The Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR) 2011 listesinde de 1. sırada bulunmaktadır [2]. Arseniğin inorganik türleri organik türlerinden daha toksiktir. İnorganik türlerden de As(III) bileşikleri As(V) türlerinden daha toksiktir.

İnsanların, kısa sürede yüksek dozda arseniğe maruz kalması sonucu oluşan akut etki, şiddetli karın ağrısı, dolaşım bozukluğu ve kalp yetersizliği sonucunda bir kaç saat içerisinde ölüme neden olabilir. Küçük dozlarda ard arda uzun süre arsenik alınması durumunda gözlenen kronik etki ise yavaş yavaş güçten düşme, şuur bozukluğu, sinir sistemi bozukluğu, kansızlık, deride oluşan tümörler, tırnaklarda birikim şeklinde ortaya çıkmakta ve sonuçta mesane, akciğer, deri, böbrek ve prostat kanserlerine neden olmaktadır.

İnorganik arsenik türlerinin çoğunlukla su kaynaklarında bulunması yukarıda bahsedilen olumsuz etkilerin önem kazanmasına neden olmaktadır. Doğal sularda As(III) olarak $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{As}(\text{OH})_4^-$, $\text{AsO}_2\text{OH}^{2-}$ ve AsO_3^{3-} türleri ile As(V) içeren AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} ve H_2AsO_4^- türler bulunur [3, 4]. As(V) içeren türler oksijenli ortamlarda karardır ve daha çok bu tür ortamlarda bulunur. As(III) türleri ise çoğunlukla yer altı sularında bulunur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün içme suyu yönergesinde izin verilen en yüksek toplam arsenik içeriği 10 $\mu\text{g/L}$ dir [5]. Bu miktarın üzerinde arsenik içeren suların kullanılması canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir.

Yukarıda bahsedilen nedenlerle çevresel örneklerde, içme ve atık sularda bulunan toplam arsenik miktarının bilinmesinin yanında, As(III) ve As(V) olmak üzere arsenik türlerinin ayrı ayrı tayinine ilişkin türleme çalışmaları önem kazanmıştır. Ancak, genellikle çevre ve biyolojik örneklerde düşük derişimlerde bulunan arseniğin doğru ve kesin olarak doğrudan tayini elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) [6-16], hidrür oluşturmali alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (HGAAS) [17-31], indüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) [32, 33], indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) [34-36] ve yüksek performans sıvı kromatografisi indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (HPLC-ICP-MS) [37] gibi bir çok pahalı analitik teknikle bile çok zordur. Bunun başlıca nedeni, analiz elementi derişiminin bu tekniklerin tayin sınırının altında olması, örnek bileşiminin tayin yöntemine uygun olmaması ve ortamda bulunan ana ve yan bileşenlerin bozucu etkisidir. Bu nedenle, belirtilen zorlukların giderilmesi ve bilinen tayin yöntemlerinin kullanım

alanlarının genişletilmesi için tayin öncesi işlemler ve alet tekniklerinin gelişimi konusunda pek çok çalışma yapılmaktadır.

Alet tekniklerinin gelişimi konusundaki çalışmaların ileri teknoloji ve yüksek maliyet gerektirmeleri sebebiyle gerçekleştirilmesi kolay değildir. Tayin öncesi yapılan ön işlemler ise daha basit ve daha az maliyet gerektirmektedir. Tayin öncesi yapılan ön işlemler, örneğin çözülmesi, bileşenlerin ayrılması, eser bileşenlerin deriştirilmesi ve uygun ortama alınması gibi işlemleri kapsar. Ön işlemler sırasında eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemine “zenginleştirme” denir. Zenginleştirme ve/veya ayırmanın temel amacı, düşük derişimdeki eser metalleri karmaşık örnek ortamlarından ayırmak, bilinen bir ortama almak ve bu arada deriştirerek tayin yöntemi için girişimlerin olmadığı bir ortamda duyarlı tayin yapabilmektir. Eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde sıvı-sıvı özütlemesi, birlikte çöktürme, uçurma ile zenginleştirme, elektrolitik biriktirme, iyon değıştirme, kolonda katı faz özütleme (adsorpsiyon), flotasyonla zenginleştirme, bulutlanma noktası özütleme yöntemi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Örneğin, katı faz özütlemesi [6-8, 20-24, 36, 38, 39], bulutlanma noktası özütlemesi [9, 10, 19], sıvı-sıvı özütlemesi [11-14, 33, 34], birlikte çöktürme [15-18] ve iyon değışimi [26-28, 35, 37] yöntemleri kullanılarak eser düzeydeki arsenik tayin edilmiş ve aynı zamanda türleri de ayrı ayrı belirlenmiştir. Çeşitli ayırma ve/veya zenginleştirme yöntemlerinin uygulanmasından sonra en çok uygulanan tayin yöntemleri elektrotermal atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrisi ve hidrür oluşturmalı alevli atomik absorpsiyon spektrometrisidir. Bu yöntemlerin dışında arsenik atomik floresans spektroskopisi [38, 39], sıyırma voltametrisi [40] ve spektrofotometri [41, 42] ile de tayin edilebilmektedir. Yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

P. Liang ve R. Liu, silika jel üzerine immobilize ettikleri nano titanyum dioksiti sorbent olarak kullanarak, katı faz özütleme yöntemiyle As(III) ve As(V)’in pH’ya bağılı olarak adsorpsiyonunu araştırmışlar ve tayin işleminde de elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemini kullanmışlardır. Immobilize TiO_2 pH 5,0 –7,5 arasında her iki iyonu da nicel olarak tutmaktadır. pH 9,5 –10,5 arasında ise sadece As(III)’ü tutmaktadır. Bu özellikten yararlanarak pH 6,0’da toplam arsenik, pH 10’da

da sadece As(III) tayin edilmiş, iki tayin farkından As(V) bulunmuştur. İmmobilize TiO_2 'in As(III) için adsorpsiyon kapasitesi 4,22 mg/g dır. Optimum şartlarda, yöntemin gözlenebilme sınırı, zenginleştirme katsayı ve bağıl standart sapması As(III) için sırasıyla 24 ng/L, 50 ve % 4,8 olarak bulunmuştur [6].

F. Shemirani ve arkadaşları, bulutlanma noktası özütlemesi yöntemiyle su ve biyolojik örneklerde bulunan arseniği tayin etmişlerdir. Sülfürik asit varlığında As(V) iyonunun molibdat iyonu ile kompleksi oluşturmuş, 55°C sıcaklıkta iyonik olmayan yüzey aktif madde Triton X-114 kullanılarak deriştirilmiş ve örnek ortamından ayrılmıştır. Yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesini düşürmek için 100 μL metanol eklenmiş ve ortam düzenleyici olarak $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ kullanılarak As(V) elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle tayin edilmiştir. As(III), KMnO_4 çözeltisi kullanılarak As(V)'e yükseltgenilmiş ve aynı özütleme işlemleri uygulanarak toplam arsenik tayin edilmiştir. İki tayin sonucu farkından As(III) derişimi bulunmuştur. Optimum şartlarda gözlenebilme sınırı 0,01 $\mu\text{g/L}$ ve zenginleştirme katsayısı 10 mL örnek için 52,5'dir. Bağıl standart sapma ise % 5'ten küçüktür. Geliştirilen yöntem şehir suyu ile saç ve tırnak gibi biyolojik örneklerle uygulanmıştır [10].

A.Q. Shah ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, tatlısu balıklarında biriken inorganik arsenik türlerini tayin etmişlerdir. Derişik HClO_4 ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanarak balıkları mikrodalga fırında çözünürleştirmiş, As(III) iyonlarını kloroform fazına özütlemiş ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle tayin etmişlerdir. Daha sonra, çözünürleştirme işlemini gerçekleştirdikleri ortamda bulunan As(V) iyonlarını HBr ve hidrazin sülfat kullanarak As(III)'e indirgemiş ve toplam arsenik miktarını tayin etmişlerdir. Gözlenebilme sınırı As(III) ve As(V) için sırasıyla 0,004 $\mu\text{g/g}$ ve 0,005 $\mu\text{g/g}$ dır. Gerçek örneklerde bulunan As(III) ve As(V) tayinine ilişkin ortalama bağıl standart sapma ise sırasıyla 1,90 ve 3,92'dir. Çalışılan balık örneklerinde bulunan As(III) ve As(V) derişimi sırasıyla (1,19 - 2,05) $\mu\text{g/g}$ ve (0,17 - 0,46) $\mu\text{g/g}$ aralığında değişim göstermiştir [12].

M. Gambarian ve arkadaşları, su örneklerinde bulunan eser miktardaki As(III) ve As(V) iyonlarının zenginleştirilmesi ve türleme çalışmaları için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde örnek çözeltisinde bulunan As(III)'ün 0,1 M HCl varlığında amonyum pirolidin ditiyokarbamat ile kompleksi oluşturulmuş ve çözelti yüzeyinde yüzer halde olan organik bir çözücüye özütlenmiştir. Özütleme işlemi sonlanınca örnek ve organik çözücü içerisinde bulunan özüt buz banyosunda soğutularak organik çözücünün donarak katılaşması ve ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Ayrılan özüt ve organik çözücü oda sıcaklığına getirilerek çözöldükten sonra elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile tayin edilmiştir. Ortamda bulunan As(V) potasyum iyodür ve sodyum tiyosülfat kullanılarak As(III)'e indirgenmiş ve özütleme işlemi uygulanarak toplam arsenik tayin edilmiştir. As(V) miktarı iki tayin farkından bulunmuştur. Ortam düzenleyici olarak $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ kullanılmıştır. Özütleme işlemine etki eden organik çözücü tipi, çözücü hacmi, örnek karıştırma hızı, örnek çözelti sıcaklığı, tuz ilavesi ve özütleme süresi gibi önemli parametreler deneysel olarak belirlenmiş ve bu şartlarda gözlenebilme sınırı 9,2 pg/mL olarak bulunmuştur. Zenginleştirme katsayısı 1000 ve $\text{RSD} < \% 8,6$ 'dır. Geliştirilen yöntemin su örneklerinde bulunan arsenik türlerinin ve toplam arseniğin tayininde kullanılabilineceği gösterilmiştir [14].

M. Tüzen ve arkadaşları tarafından çevresel örneklerdeki As(III) ve As(V) iyonları için bir türleme yöntemi geliştirilmiş ve tayin işleminde hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi (HG-AAS) kullanılmıştır. As(V), alüminyum hidroksit çökeleği üzerinde nicel olarak toplanmış, As(III) ise, seyreltik KMnO_4 çözeltisi kullanılarak As(V)'e yükseltilmiş ve birlikte çöktürme işlemi uygulanmıştır. As(III) miktarı iki tayin farkından bulunmuştur. As(V)'in nicel tayini için, taşıyıcı element olan alüminyumun miktarı, örnek hacmi vb. parametrelerin birlikte çöktürme işlemine olan etkileri incelenmiştir. Bazı alkali, toprak alkali metal iyonları ile bazı anyonların etkisine de bakılmıştır. Zenginleştirme katsayısı 25 olarak hesaplanmış ve gözlenebilme sınırı As(V) için 0,012 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem NISTSRM 2711 Montana Toprağı ve LGC 6010 sert içme suyu belgeli referans maddelerine uygulanarak yöntemin geçerliliği kontrol edilmiştir [17].

H. Erdoğan ve arkadaşları, nano zirkonyum dioksit/boroksit hibrit sorbenti kullanarak katı faz özütleme yöntemi ile As(III) ve As(V)'in türleme ve tayinini gerçekleştirmiştir. Arsenik tayini hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile yapılmıştır. Örnek hacmi, pH, akış hızı, eluent hacmi ve derişimi vb. arsenik türlemesini etkileyebilecek parametreler deneysel olarak optimize edilmiştir. Belirlenen en iyi şartlarda gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı, kesinlik ve doğruluk değerleri belirlenmiştir. Örnek ortamında bulunabilecek ve As(V)'in geri kazanımına girişim yapabilecek türlerin etkileri de araştırılmıştır. As(V) % (99 ± 5) 'lik geri kazanımla elde edilmiştir. Hibrit sorbentin tekrar kullanımı ve adsorpsiyon kapasitesi de araştırılmış ve sırasıyla 100 çevrim ve 98,04 mg/g olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğu bir belgeli referans madde (SPS-WWI atık su) kullanılarak gösterilmiştir. Ayrıca yöntem şehir suyu ve yer altı suyuna da uygulanmıştır [20].

X. Pu ve arkadaşları, As(III) ve As(V) iyonlarının türleme çalışmasında çözücü bariyerli mikro özütleme yöntemini kullanmışlar ve elde ettikleri özütleri doğrudan elektrotermal buharlaştırmali indüktif eşlemeli plazma kütle spektrometrisi (ETV-ICP-MS) yöntemi ile tayin etmişlerdir. Geliştirilen yöntem As(III)'ün amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile kompleks oluşturmaya dayanmaktadır. Ortam düzenleyici olarak iridyum kullanılmıştır. Ortamda bulunabilecek As(V) ise, L-sistein kullanılarak As(III)'e indirgenmiş, özütleme ve tayin işlemi uygulanarak toplam arsenik tayin edilmiştir. As (V) miktarı iki tayin farkından bulunmuştur. Özütleme işlemine etki edebilecek organik çözücü cinsi, pH, şelatlaştırıcı derişimi, karıştırma hızı, özütleme süresi ve ortam düzenleyici cinsi gibi parametreler çalışılmıştır. Optimize edilen koşullarda 15 min'lik özütleme işleminde, gözlenebilme sınırı (LOD) As(III) için 0,32 pg/mL ve bağıl standart sapma (RSD) ise % 8,8 (n = 9) olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğu bir su örneği olan belgeli standart madde GSBZ0004-88 (No.200420) analiz edilerek gösterilmiştir. Yapılan çalışmadan inorganik arseniğin türleme çalışmalarına uygulanabileceği görülmektedir [34].

Bu çalışmada ise, kaplıca suyu, içmece suyu ve şehir suyu gibi değişik su örneklerinde bulunan As(III) ve As(V)'in katı faz özütleme yöntemi kullanılarak ayrılmaları ve zenginleştirilerek tayin edilmeleri için bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Katı faz özütleme yönteminde kullanılmak üzere adsorban olarak kuvvetli anyon değiştirici Amberlite IRA 900 reçinesi seçilmiştir. Analiz tekniği olarak da elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. As(III) ve As(V) içeren çözeltiler değişik pH'larda Amberlite IRA 900 reçinesi içeren kolonlardan geçirilerek nicel ayırmanın gerçekleştiği pH belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda pH 4'te adsorbanın nicel olarak As(V)'i, çok az da As(III)'ü tuttuğu gözlenmiştir. pH 8'de ise, her iki türün de tutunduğu bulunmuştur. As(V)'in tayininde geri kazanma veriminin, geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi, çözelti hacmi, numune ve geri alma çözeltilerinin akış hızına bağımlılığı da incelenmiştir. Ayrıca, doğal ortamlarda bulunabilecek elementlerin varlığında geri kazanma verimi için tolerans sınırları araştırılmıştır. Optimum şartlarda geliştirilen yöntemin kesinliği incelenmiş, tanık çözelti ile gözlenebilme sınırı tayin edilmiştir. Önerilen yöntem gerçek numunelere ve bir belgeli referans atık su örneğine uygulanarak yöntemin doğruluğu gösterilmiştir. Daha sonra ortamda bulunan As(III) ve As(V) iyonları pH 8'de kolonlardan geçirilerek toplam arsenik tayini yapılmıştır. As(III) derişimi ise, iki tayin sonucu farkından hesaplanmıştır. Yapılan diğer bir çalışma da As(V) için Amberlite IRA 900 reçinesinin adsorpsiyon kapasitesinin tayinidir.

2. ESER ELEMENT ANALİZLERİ

Bugün analitik kimyanın en önemli çalışma alanı haline gelmiş olan eser element analizi çalışmaları, 30-40 yıl öncesine kadar yaygın değildi.

Modern anlamda eser analizin kaynağı, bitkilerdeki eser elementlerin bilinmesi ve bunların bitki fizyolojisindeki rolünün belirlenmesi için yapılan çalışmalardır. Bazı maddelerin eser derişimlerinin tayini, sağlığın korunması ve adli analizler açısından her zaman önemli olmuştur. Çünkü canlı organizmada herhangi bir fonksiyonun yerine getirilmesi için bu maddelerin belli miktarlarda olmaları gerekmekte ve aşırısı ise zehir etkisi yapmaktadır. Bu sebeple, yetkili kurumlar halk sağlığını korumak amacıyla uzun yıllar önce toksik maddelerin sınır değerlerini belirlemişlerdir. İlk eser analiz çalışması Gutzeit (1879) tarafından Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik tayinidir [43].

Eser analizde ilk sistematik çalışmalar, bitki külünde eser elementlerin araştırılması çalışmaları olmasına rağmen, bu yeni analiz kolu modern teknolojinin yüksek saflıktaki maddelere ihtiyaç duymasıyla önem kazanmıştır. Analitik kimyanın bütününe gelişimi, teknolojinin ihtiyaçları ile paralellik göstermiştir. Bunun tersi olarak da, malzemelerin ve çözeltilerin bileşimleri hakkında doğru bilgi sağlaması nedeniyle, analitik kimya bilim ve teknolojiye gelişmelere neden olmuştur.

Bir sistemde, diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere “eser element” denir. “Eser derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı gelişen eser analiz tekniklerine bağlı olarak değişim göstermiştir. İkinci Dünya Savaşından önce % 10^{-1} – 10^{-2} , çok nadir olarak da % 10^{-3} derişimler eser derişimler olarak kabul edilirken, 1950’lerde % 10^{-3} – 10^{-5} , 1970’lerden sonra % 10^{-6} – 10^{-8} derişimleri eser derişim olarak belirtilmiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise % 10^{-2} – 10^{-6} derişim aralığı eser derişim, % 10^{-6} ’nın altındaki derişimler ise ultra-eser olarak kabul edilmektedir.

Eser element analizi terimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Metaller, mineraller,

bileşikler, çözeltiler, biyolojik ve organik maddeler vb. ortamlarda bulunabilen eser elementler için, analiz yöntemine bağlı olarak yeterli sinyal alınabilmesi, eser element derişimlerinin belirli bir değerin üzerinde olmasıyla mümkündür. Pek çok durumda matriks yani analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser elementin tayinine olumsuz etki yapar. Aynı derişimdeki bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyal oluşturmaları ortam (matriks) etkisi veya girişim etkileri olarak tanımlanır. Bazı ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı durumlarda tayin bile yapılamaz. Eser analize ortamın etkisi yok ise, böyle ortamlar, eser element tayini için uygun ortamlardır. Eser element tayinlerinde kullanılan aletli analiz yöntemleri, bağıl yöntemler olduğu için standartlar ile örneklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mümkün olduğu kadar birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Bunun için tayin basamağında kullanılacak standartların hazırlanması eser element tayinlerinde karşılaşılan önemli problemlerden birisidir.

Bu problemlerin giderilmesi ve tayin elementini gerek uygun bir ortama almak ve deriştirmek amacı ile ayırma ve zenginleştirme yöntemleri denilen çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denilmektedir.

2.1. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir;

1. Ana bileşen örnekten uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır (makro-mikro ayırma).
2. Eser bileşenler katı veya çözülmüş örneklerden ayrılırken, ana bileşen çözeltide kalır (mikro-makro ayırma).
3. Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır (mikro-mikro ayırma).

Eser element tayinlerinde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen çözültiden ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser element tayinlerinde daha çok kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri (spektral girişim gibi) varsa, üçüncü uygulama olan eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılmaları gerekebilir.

Eser element tayinlerinde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında sağlanan iyileştirmeler şunlardır;

1. Eser element derişimi artırılarak yöntemin duyarlılığı artırılır.
2. Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.
3. Büyük örnek hacimleri ile çalışılabildiği için örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
4. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
5. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
6. Seçimlilik artar.

Genellikle bir zenginleştirme yönteminin kullanılabilirliği aşağıdaki ölçütlerle belirlenir.

1. Geri kazanma verimi (R)
2. Zenginleştirme faktörü (F)
3. Seçicilik
4. Kirlilik
5. Basit ve hızlı olma
6. Örnek miktarı

$$R = (Q_T / Q_T^\circ) 100 \quad (2.1)$$

$$F = C_f / C_0 = (Q_T / Q_T^\circ) \cdot (Q_M^\circ / Q_M) \quad (2.2)$$

Burada;

Q_T^0 : Zenginleştirilme yapılmadan önce, ilgilenilen türün örnek içindeki miktarı, g

Q_T : İlgilenilen türün zenginleştirildikten sonraki miktarı, g

Q_M^0 : ilgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin başlangıç kütlesi, g

Q_M : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin kütlesi, g

C_0 : Zenginleştirme yapılmadan önce ilgilenilen türün örnek içindeki derişimi, mol/L

C_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün son ortam içindeki derişimi, mol/L

dir [44].

Bir örnek düşük derişim ve/veya girişim etkilerinden dolayı analiz edilemiyor ise, zenginleştirme yöntemi kullanılarak ilgilenilen tür tayin edilebilir. Zenginleştirme basamağının esas amacı, gözlenebilme sınırını düşürmek, girişimlerden kurtarmak ve çalışılan türün derişimini artırmaktır. Bazı durumlarda bu amaçlar birbirleri ile çelişebilir. Örneğin, çöktürme ile zenginleştirme yönteminde çöktürücü reaktifin fazlası kullanılır. Çöktürücü reaktifin fazlası geri kazanılan türün miktarını artırırken, tanık sinyalinin büyümesinden dolayı gözlenebilme sınırının artmasına neden olabilir. Çöktürme ile zenginleştirme yöntemlerinde bu iki faktör arasında optimizasyonun yapılması gereklidir. Optimizasyon, zenginleştirme yöntemine ve tayinin hangi yöntem ile yapılacağına bağlıdır [45].

İdeal bir ayırma da geri kazanma verimi, % 100 olmalıdır. Fakat uygulamada % 99'dan daha iyi geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimler de çalışıldığında, % 90 veya % 95'lik geri kazanma verimleri analitik amaçlar için yeterli kabul edilmektedir [44].

Aşağıda, eser element ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılan bazıları hakkında bilgi verilmiştir:

2.1.1. Sıvı sıvı özütleme yöntemi

Sıvı sıvı özütleme, bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı faza geçmesi işlemidir. Özütleme yöntemi eser analizde kullanılan

zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yer tutar. Eser element uygulamalarında sıvı fazlardan biri genellikle su, diğer faz ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Herhangi bir bileşenin su fazından organik faza geçmesi bir denge olayıdır. Özütleme işleminde sulu fazdan organik faza geçen madde miktarının büyüklüğü olarak tanımlanan özütleme verimliliği, dağılma katsayısı D ile belirlenir. D , denge kurulduğunda, elementin organik fazdaki toplam derişiminin (bulunan bütün türlerinin derişimi, $\sum C_o$) sulu fazdaki toplam derişimine oranıdır ($\sum C_{aq}$).

$$D = \frac{\sum C_o}{\sum C_{aq}} \quad (2.3)$$

Analitik amaçlarla % 99'luk özütleme verimi yeterlidir.

Sıvı sıvı özütleme yönteminin en yaygın uygulama şekli, eser elementlerin çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri halinde sulu fazdan organik faza geçirilerek ayrılmaları şeklindedir [44, 45].

Sıvı sıvı özütleme yönteminde iki faz arasındaki dağılma katsayısını metal iyonu, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler (maskeleye), ligand, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Seçimlilik bu değişkenlerden yararlanarak sağlanır.

2.1.2. Birlikte çöktürme yöntemi

Çöktürme yöntemlerinin elementlerin ayrılmasında kullanımı sulu çözeltilerdeki bileşiklerin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme yöntemleri çoğunlukla eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenden ayrılmasında da kullanılır.

Eser elementlerin çözeltilerden birlikte çöktürme yöntemi ile nicel olarak ayrılmasında kollektör denilen taşıyıcılar kullanılır. Birlikte çöktürmenin mekanizması deneysel şartlara ve eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır.

Buna göre birlikte çökme, hapsolma, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma gözlenebilir [44].

Örnek çözeltisine, oluşan çökeleğin santrifüjlenip veya süzülerek kolayca ayrılabilceği miktarda çökelek oluşmasını sağlamak için yeterli miktarda taşıyıcı ilave edilmelidir. Aynı zamanda taşıyıcı miktarının girişim yapan iyonların adsorpsiyonunu önlemek için mümkün olduğu kadar az olması da gerekmektedir. Pratikte 50 mL – 200 mL’lik örnek çözeltisi için 2 mg – 5 mg taşıyıcı kullanılır.

Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar.

2.1.3. Uçurma ile zenginleştirme yöntemi

İnorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Ancak kolay uçucu bazı elementler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirilmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Maddelerin uçuculuğu kimyasal yapılarına bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent karakter arttıkça uçuculuk artar [44].

Uçurma ile ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir, yani hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Prensip olarak hangisi daha uçucu ise, o uçurulur. Eser elementlerin uçurulması işlemi, metalik özellik göstermeyen elementlerle, elementel halde veya halojen, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslerinde yüksek buhar basıncı gösteren amfoter elementlere uygulanır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan hidrürüne çevirme (arsenik, selenyum, tellür ve antimon için) buna örnektir.

2.1.4. Elektrolitik biriktirme yöntemi

Elektroliz yöntemleri ile çeşitli çözeltilerden ağır metallerin ayrılması eser miktarlar

için uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır [44]. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra, sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

2.1.5. Bulutlanma noktası özütleme yöntemi

Bulutlanma noktası özütlemesi ile zenginleştirme, çözelti halinde bulunan bir maddenin, bir yüzey aktif madde kullanılarak misel oluşturmak suretiyle, çözücü fazından ayrılması ve zenginleştirilmesidir. Bu amaçla zenginleştirilerek ayrılacak maddeye uygun özellikte bir yüzey aktif madde çözeltiye eklenir, pH, yüzey aktif madde miktarı, misel oluşum sıcaklığı ve süresi gibi parametrelere dikkat edilerek misel oluşumu sağlanır. Oluşan misel olgunlaştıktan sonra santrifüjlenerek faz ayrımı sağlanır. Üstte kalan su fazı atıldıktan sonra, alttaki zenginleştirilmesi istenen maddece zengin yüzey aktif madde fazına misel yapısını bozucu bir çözücü eklenerek özütleme işlemi gerçekleştirilmiş olur.

2.1.6. Katı faz özütleme (adsorpsiyon) yöntemi

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyinde derişimin değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözeltiden çözünene ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Yüzeyde derişimi artmış olan maddeye adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban madde adı verilir [46].

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın, tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar, kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller, metal oksitleri ve özel polimerlerdir.

Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey alanı ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir. Örneğin, toz halindeki katılarda yüzey alanının büyüklüğü nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi artış gösterir.

Adsorban maddeler polar (alumina, silika jel, cam ve zeolitler gibi) ve apolar (kömürler, parafin, plastikler ve grafit gibi) olabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olur. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükü, polar karakteri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri ve çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir.

Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel, kimyasal ve iyon değiştirme mekanizmaları etkili olabilir. Bu mekanizmalardan hangisinin gerçekleşeceği katı fazın karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır [46].

Fiziksel adsorpsiyonda, atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun fakat zayıf olan van der Waals' bağları, dipol dipol etkileşimi ve hidrojen bağları oluşumu etkindir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbe olan tanecikler adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Kimyasal adsorpsiyon ise, daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ olmak üzere bir kimyasal bağ oluşmakta ve adsorban yüzeyinde genellikle bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı (mono moleküler) olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek veya çok tabakalı (multi moleküler) olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban yüzeyinin tamamı mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesine ulaşılmış

demektir. Bu tür adsorpsiyon tersinmezdir. Adsorbe olan maddenin geri alınması için adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler gerekebilir.

2.1.7. İyon değişimi yöntemi

Bir adsorpsiyon mekanizması olan iyon değişimi, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonları temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü (pozitif iyonların pozitif iyonlarla, negatif iyonların negatif iyonlarla) başka iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirmesi özelliğine dayanır. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır [44].

M-A⁺ yapısındaki bir iyon değiştiriciyi ele alırsak, buradaki M- kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyonu, A⁺ ise, değişebilir katyonu temsil etmektedir. M-A⁺ iyon değiştirici, içerisinde B⁺ katyonları bulunan bir çözelti ile temas ederse, aşağıda verilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime bir katyon değiştirme tepkimesidir.



Benzer şekilde bir anyon değiştirici reçine de yapısında bulunan anyon ile çözeltilde bulunan herhangi bir anyonun değişimini sağlamaktadır.

İyon değişimi tepkimesi stokiyometrik oranlarda gerçekleşir. Katı fazdan çözeltiliye ve çözeltiliden de katı faza geçen iyonların toplam yükleri birbirine eşittir; yani, sistem elektriksel açıdan her zaman nötürdür. Örneğin, çözeltiliden iki adet Fe³⁺ iyonu katı faza geçecekse, katı fazdaki H⁺ iyonlarından altı tanesinin katı fazı terk etmesi gerekir.

Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Bunlar inorganik ve organik diye ikiye ayrılır. İnorganik olanlar çok eskiden beri bilinen killer ve zeolitlerdir. Genel olarak $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ formülü ile gösterilen zeolitler, yapılarında bulunan Na^+ iyonlarını Fe^{2+} , Mn^{2+} ve Mg^{2+} gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahip olan maddelerdir.

Organik iyon değiştiriciler ise, 1937'den beri kullanılmakta olan, yapılarında sayılamayacak kadar çok sayıda, iyonlarına ayrılabilen fonksiyonel grup içeren çapraz bağlı, büyük moleküllü polimer maddelerdir.

En bilinen organik iyon değiştiriciler, stiren ve divinilbenzenin polimerleşmesi ile oluşan stiren divinilbenzen kopolimerinden hazırlanır. Kopolimerleşme tepkimesi sırasında polistiren çapraz bağlarla divinilbenzene bağlanır. Böylece, üç boyutlu, çözünmeyen bir hidrokarbon ağı oluşur. Bu polimerin sülfürik asit ile tepkimesi sonucunda, sülfonik asit ($-\text{SO}_3\text{H}$) grubu polimerin benzen zincir halkalarına girerek kuvvetli asidik katyon değiştirici reçineyi oluşturur. Zayıf asidik katyon değiştirici reçine ise, yapıya bir zayıf asit olan karbonik asit ($-\text{COOH}$) veya hidroksit gruplarının bağlanmasıyla elde edilir [44].

Kuvvetli bazik ve zayıf bazik anyonik iyon değiştirici reçineler ise, stirendivinil benzen kopolimerine kuvvetli bir baz olan tersiyer amin grupları ($-\text{NR}_3\text{OH}$), ve zayıf bir baz olan primer amin gruplarının ($-\text{NH}_3\text{OH}$) bağlanmasıyla oluşturulur. Bu fonksiyonel gruplarda $-\text{OH}$ yerine $-\text{Cl}$ de yer alabilir.

İyon değişimi tekniği ile büyük hacimli çözeltiler küçük miktarda bir iyon değiştirici ile temas ettirilerek, eser elementlerin seçimli olarak katı faz üzerinde tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir geri alma çözeltisi ile ikinci faza alınarak zenginleştirilmiş olur.

İyon değiştirme kapasitesine etki eden faktörlerin başında, katyon ve anyon türlerinin cinsi, tane boyutu, değeriği, derişimi, çözeltinin pH'sı ve sıcaklık gelmektedir [44]. Genel olarak iyon değiştirici reçinenin bir iyonuna olan ilgisi iyonun yükü ile

artmaktadır. Aynı değerlikli iyonlar durumunda ilgi, artan atom kütlesi ile artar. İyon değiştirme tepkimesi tersinirdir. Sağa doğru yürüyen bir tepkimenin derecesi, reçinelerin seçimliliğine bağlı olarak gerçekleşir. İdeal bir iyon değiştirici, düzenli yapı, yüksek değiştirme hızı ile fiziksel, kimyasal ve ısısal kararlılık gibi özellikler göstermeli ve geniş yüzey alanına sahip olmalıdır. İyon değiştiricinin rejenerasyonu kolay olmalı çok kez kullanılabilmelidir.

Zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde iyon değişimi yöntemi, kolon tekniği (sürekli sistem) ve çalkalama (kesikli sistem) tekniği olmak üzere iki farklı şekilde uygulanır.

İyon değişimi yöntemi, yukarıda bahsedilen iki teknikten hangisi kullanılırsa kullanılsın, üç temel işlem basamağını içerir. Reçine ile örnek çözelti temas ettirilmeden önce reçine çözelti pH'sı, iyonik şiddet, polarite gibi özellikler yönünden örnek çözücüsüne benzer bir çözelti (tanık çözelti) ile şartlandırılır. Bu basamağın eksik veya yetersiz uygulanması genellikle tayin edilecek türün zayıf alıkonması ile sonuçlanır. Daha sonra tayin edilecek türü içeren örnek çözeltisinin uygun şartlarda reçine ile temas ettirilerek analitin reçine üzerinde adsorplanması sağlanır. Üçüncü basamakta ise uygun geri alma çözeltisi reçine ile temas ettirilerek, tutunan tayin edilecek türün nicel olarak küçük bir hacimde toplanması sağlanır.

Kolon tekniği (Sürekli sistem)

İyon değişimi yönteminde en yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. Eser element zenginleştirmelerinde genellikle 100–500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Kolonlar camdan yapılmış musluklu bir boru olup, musluğun üstünde katı faz tutucusu gözenekli disk veya cam pamuğu desteği bulunur. Bu destek üzerine sabit faz olarak katı madde yerleştirilir. Genellikle sabit faz olarak kullanılacak bu katının üzerine de cam pamuğu desteği konulur. Sabit fazın kolonda iyice yerleşmesi hareketli sıvı fazın kolondan geçmesi ile sağlanır. Kolon tanık çözelti ile şartlandırıldıktan sonra hazırlanan örnek çözeltisi kolondan belirli akış hızı ile geçirilir. Kolonda tutunan tayin elementlerini geri kazanmak için kolona küçük hacimde (5 -10 mL) uygun bir çözücü (geri alma çözeltisi) ilave edilerek iyonlar bir

ölçülü balonda toplanır. Kolondan geri kazanılan tayin elementleri uygun bir analiz yöntemi ile tayin edilir.

Kesikli sistem (çalkalama tekniği)

Tayin edilecek elementin içinde bulunduğu çözeltiye, iyon değiştirici katı faz maddesi (adsorban) katılarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik olarak yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözeltiden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri alındıktan sonra tayin edilir. İkinci bir yol da, çözelti analiz edilerek tutunmadan kalan iyonların derişiminin tayin edilmesidir. Başlangıç derişiminden bulunan sonuç çıkarılarak tutunan iyonların derişimi bulunur.

Sistem dengeye ulaştığında, 1 g adsorban maddede adsorbe olan iyonun derişimi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır [46].

$$q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} \times V \quad (2.5)$$

Burada,

q_{eq} : Denge de adsorban yüzeyinde tutunan maddenin derişimi (mg/g),

C_0 : Maddenin başlangıç derişimi (mg/L),

C_{eq} : Denge de adsorbe olmadan çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L),

m : Adsorban miktarı (g),

V : Çözelti hacmi (L)

dir.

1.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge kuruluncaya kadar devam eder. Gazlar için derişim, genellikle mol yüzdesi ya da kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise derişim,

kütle birimleri (mg/L, ppm vb.) cinsinden ifade edilir. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişim arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir [46].

Deneyssel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Ancak bunlardan en çok kullanılanı Freundlich ve Langmuir izoterm modelleridir.

Alman fizikokimyacısı Finlay Freundlich (1880-1941), çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için Eş. 2.6'yı türetmiştir [46]:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

Burada,

C_{eq} : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L),

q_{eq} : Denge de birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

dur.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının logaritması alınarak doğrusallaştırılmış Freundlich izoterm eşitliği elde edilir:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (2.7)$$

$\log q_{eq}$ 'nin $\log C_{eq}$ 'ya karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'yi vermektedir. $1/n$ heterojenlik faktörüdür ve 0 ile 1 arasında değer alır. Yüzey ne kadar heterojen dağılıma sahip ise, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izotermin uygulanabilirliği Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Irving Langmuir, 1916 yılında, kendi adıyla anılan bir izoterm denklemini türetmiştir. Tek tabakalı ve homojen bir adsorpsiyonu açıklamak için kullanılan Langmuir izoterm modeli, adsorban yüzeyinin enerji bakımından benzer olduğunu varsayar [46].

Langmuir denklemi çözeltiden adsorpsiyon için uygulandığında Eş. 2.8 geçerlidir:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (2.8)$$

Burada,

C_{eq} : Çözünen maddenin denge derişimi (mg/L),

q_{eq} : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_m : Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

K_L : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabit (L/mg)

dır.

C_{eq}/q_{eq} nin C_{eq} 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi tanımlar. Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi eğimi ve kesim noktasından ($1/q_m$) ve ($1/K_L q_m$) değerleri bulunur [46].

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından geliştirilen izoterm ise, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorplanan taneciklerin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izotermi'nin her bir tabakaya uygulanmış şeklindedir.

Çok kullanılan izoterm modellerinden birisi de Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelidir. D-R izoterm modeli adsorpsiyon sürecinin fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını belirlemeye yarar [47].

Doğrusallaştırılmış D-R izotermi Eş. 2.9 ile verilir [47]:

$$\ln q_{eq} = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (2.9)$$

Burada,

q_{eq} : Adsorbanın birim kütlesinde tutunan metal iyonunun derişimi (mol/g),

q_m : En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (mol/g),

β : Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilişkili aktiflik katsayısı (mol²/J²),

ϵ : Polonyi potansiyeli [$\epsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_{eq}})$]

dir.

Adsorbe olmuş yüzey ve adsorbe olacak taneciklerin doygun sıvı yüzeyi arasındaki serbest enerji farkı adsorpsiyon potansiyeli olarak ilk kez Polonyi ve daha sonra da Dubinin tarafından ortaya konulmuştur [48].

$\ln q_{eq}$ değerleri ϵ^2 'ye karşı grafiğe geçirilerek, doğrusallaştırılmış D-R izotermi elde edilir. Doğrunun eğiminden β sabiti ve kesim noktasından da q_m değeri hesaplanmış olur.

Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi E (J/mol) ise Eş. 2.10 ile verilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (2.10)$$

Hesaplanan E değeri adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Eğer bu değer 8 ile 16 kJ mol⁻¹ arasında ise, adsorpsiyon süreci kimyasal yani iyon değişimidir. E değeri < 8 kJ mol⁻¹ ise, fiziksel adsorpsiyondur [49].

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi (korelasyon katsayısının bire en yakın olan) o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ancak bir veya daha fazla izoterm de aynı anda uygun olabilir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin şeklini ve uygunluğunu belirlemek için boyutsuz ayırma faktörü (R_L) terimi Eş. 2.11 kullanılarak hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.11)$$

Burada,

C_0 : çözünenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

dir.

Adsorpsiyon, $R_L > 1$ ise uygun değil; $R_L = 1$ ise, doğrusal; $0 < R_L < 1$ ise, uygun; $R_L = 0$ ise, tersinmezdir [46].

2.3. Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Yöntemi

2.3.1. Temel kurallar

Atomik adsorpsiyon spektroskopisi, gaz fazındaki serbest atomların üzerlerine düşen ışınları absorplamasının ölçümüne dayanır. E_0 temel enerji seviyesindeki bir atom, $h\nu$ enerjili bir foton absorplarsa, E_i uyarılmış enerji seviyesine geçer. Bu olaya atomun uyarılması denir ve geçişe ait enerji değeri Planck eşitliğiyle (Eş. 2.9) hesaplanır:

$$E_i - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.9)$$

Burada;

h : Planck sabiti, $6,626 \times 10^{-34}$ J.s,

c : Işık hızı, m/s,

ν : Absorplanan ışının frekansı, s^{-1} ,

λ : Absorplanan ışının dalga boyu, m

dir.

Buna göre bir atomun adsorpsiyon yapması için, temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına denk enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Diğer

tarafından Lambert, homojen bir ortamdan geçen ışın şiddetinin, ışınların geçtiği yöndeki ortamın kalınlığıyla üstel şekilde azaldığını, ancak ortama gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranının gelen ışınların şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur.

$$I = I_0 e^{-k'd} \quad (2.10)$$

Burada;

I_0 : Ortama gelen ışının şiddeti,

I : Ortamı terk eden ışının şiddeti,

d : Ortamın kalınlığı (ışının ortamdan geçtiği yol),

k' : Absorpsiyon katsayısı, dalga boyuna ve ortama bağlı bir katsayıdır.

Üzerine ışının düştüğü ortam absorpsiyon yapan bir maddenin çözeltisi ise, absorpsiyon katsayısı derişim ile orantılıdır.

$$k' = k'' C \quad (2.11)$$

Lambert tarafından ortaya atılan ve Beer tarafından geliştirilen maddelerin ışın absorpsiyonuyla ilgili bu yasa,

$$\ln (I_0 / I) = k'' d C$$

$$k = k'' / 2,303 \text{ ise}$$

$$A = \log (I_0 / I) = k d C \quad (2.12)$$

Şeklinde verilmekte ve günümüzde hala geçerliliğini korumaktadır.

Burada;

A : Absorbans,

C : Absorpsiyon yapan türün derişimi,

k : Absorpsiyon katsayısı (derişim molarite olarak alındığında molar absorpsiyon katsayısı, ϵ_M , adını alır)

dır.

Absorpsiyon, temel haldeki atomların enerji absorplayarak uyarılmış hale geçmeleri esasına dayandığından, absorpsiyon şiddeti de esas olarak temel haldeki atomların sayısına bağlı olarak değişir. Belirli bir sıcaklıkta gaz fazında bulunan atomlardan ne kadarının uyarılmış halde olduğu aşağıda verilen Boltzmann eşitliğiyle hesaplanır.

$$N_u = N_o \frac{g_u}{g_o} e^{-\Delta E / k T} \quad (2.13)$$

Burada;

N_u, N_o : Sırasıyla uyarılmış ve temel haldeki atomların sayısı,

k : Boltzmann sabiti,

ΔE : Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı,

T : Mutlak sıcaklık,

g_u, g_o : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin istatistik ağırlıklarıdır.

Boltzmann eşitliğine göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel seviyedeki atom sayısı azalır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinde, temel seviyedeki atom sayısının fazla olması istendiğinden, atomlaşma sıcaklığı belirlenirken, bu sıcaklığın çalışılan element atomlarını atomlaştırmasına fakat uyarmamasına dikkat edilmelidir. Genellikle, 3000 K'den düşük sıcaklıklarda uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Bu nedenle temel seviyedeki atom sayısı ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir.

2.3.2. Atomik absorpsiyon spektrometreleri

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde, atomlaştırılan tayin elementi üzerine onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrometreleri temelde aynı bileşenlere sahiptir. Atomik absorpsiyonun ölçülmesinde kullanılan spektrometreler, esas olarak aşağıdaki bileşenlerden meydana gelir (Şekil 2.1).

1. Atomlar tarafından absorplanacak ışınları yayan ışın kaynağı,

2. Örnekten serbest atomların oluşmasını sağlayan atomlaştırmacı,
3. Dalga boyu seçicisi (monokromator),
4. Işın sinyallerini algılayan ve elektrik akımına dönüştüren elektronik devreler (dedektörler),
5. Bilgisayar vb. yardımcı donanımlar.

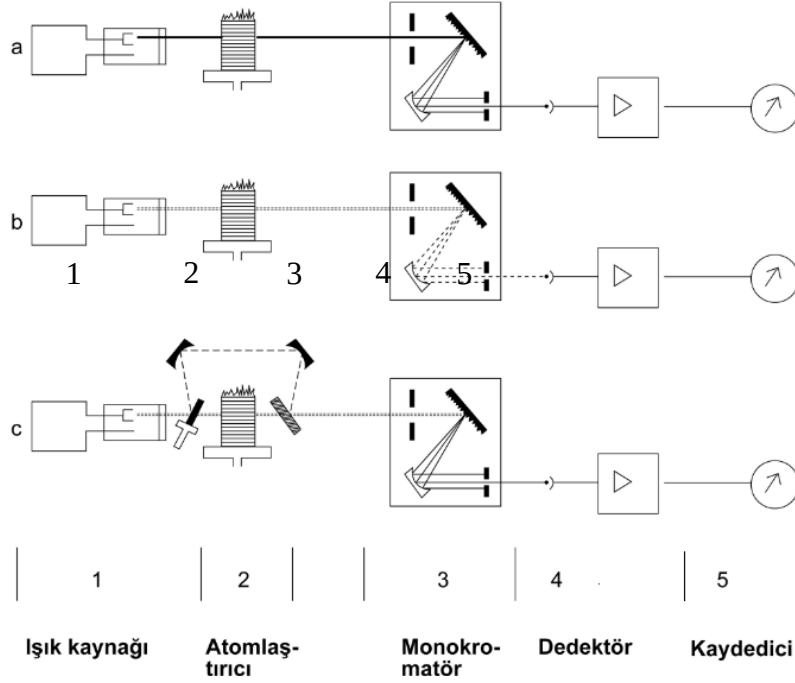
Atomik absorpsiyon cihazlarının en önemli kısımlarından biri absorplanacak ışınları yayan ışın kaynağıdır. Bu kaynaktan atomlaştırmacı ortamına tek dalga boylu ışın gönderilmesine rağmen, atomlaştırmacı ortamında ilave ışınların yayılması nedeniyle çok dalga boylu ışınlar da oluşmaktadır. İdeal bir atomlaştırmacının emisyon yapmaması gerekirse de, bunun sağlanması pratik olarak pek mümkün değildir.

Absorpsiyon ölçümlerinde atomlaştırmacı tarafından yayılan ışınların etkisini gidermek için tek ışın demetli alternatif akımlı sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerde; ışın kaynağı ile atomlaştırmacı arasına konan bir ışın kesici, kaynaktan gelen ışınları dedektöre kesikli olarak gönderirken, atomlaştırmacıda oluşan ışınlar dedektöre sürekli ulaşır. Kesikli gelen ışınlar dedektörde bir alternatif akım oluşturmakta ve elektronik devrelerde de sadece bu akım yükseltilmektedir. Böylece, ışın kaynağından gelen ışın şiddetinin yanında atomlaştırmacıdan kaynaklanan ışın şiddeti ihmal edilmektedir. Işın kaynaklarından kesikli ışınların gelmesi, kaynağa kesikli akım uygulamakla da sağlanabilir. Günümüzde kullanılan cihazlar bu sistemle çalışmaktadır (Şekil 2.1a).

Işın kaynağından gelen ışınların kesikli hale getirilmesi yerine, ışın yoluna yerleştirilen aynalı ışık biçer yardımıyla ışınlar bir kere atomlaştırmacıdan ve bir kere de atomlaştırmacının dışından geçirilmek suretiyle de dedektöre ulaştırılabilir. Bu şekilde alternatif akımlı çift ışın yollu cihazlar yapılmaktadır. Her iki ışın şiddeti birbirine eşit olduğunda dedektörde herhangi bir akım meydana gelmemektedir.

Absorpsiyon nedeniyle ışın şiddetlerinin oranı değiştiğinde dedektörde bir akım üretilmekte ve bu akım yükseltilerek ölçülmektedir. Bu sistemde çift ışın demeti kullanılması nedeniyle kararlılığı tek ışın demetli sistemlere göre daha iyi, fakat ışın

demetinin ikiye ayrılması yüzünden yayılan ışın şiddetinin azalması nedeniyle de analitik duyarlık daha düşüktür (Şekil 2.1b).



Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik görünümü (a. Tek ışın yollu, doğru akımlı, b. Tek ışın yollu, alternatif akımlı, c. Çift ışın yollu, alternatif akımlı cihaz örneği)

2.3.3. Işın kaynakları

Atomik absorpsiyon hatlarının çok dar (0,002–0,005 nm) olması ve her elementin kendisine has elektronik geçiş enerjilerinin bulunması atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemi oldukça seçici yapmaktadır.

Atomik absorpsiyon çalışmalarında kullanılan ışın kaynaklarına ait emisyon hatlarının hat genişliğinin atomik absorpsiyon hattının hat genişliğine eşit veya daha dar olması istenir. Bu nedenle atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemde absorpsiyon piklerinden daha dar bant genişliği olan ışın kaynakları kullanılır.

Her tayin elementi (bazen element grupları) için ayrı bir lamba gerektirmesi bu yöntemin en büyük yetersizliğidir. Ancak son yıllarda sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı güçlü monokromatörlere sahip cihazlar ticari olarak piyasaya sunulmuştur.

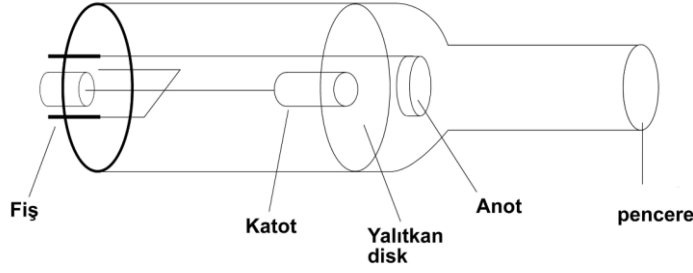
Atomik absorpsiyon ölçmelerinde kullanılan ışın kaynakları aşağıda listelenmiştir:

1. Oyuk katot lambaları (OKL)
2. Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL)
3. Buhar boşalım lambaları
4. Alev
5. Sürekli ışın kaynakları

Oyuk katot lambaları (OKL)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en kullanışlı ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır (Şekil 2.2). Bu kaynak 1-5 torr arasında basınca sahip argon gibi bir inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten veya nikel bir anot ve silindirik şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analiz elementinin metalinden yapılmış veya katodun iç yüzeyi elektroliz yolu ile analiz elementi /elementleri kaplanmıştır.

Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel ve 5-10 mA'lık bir akım ile inert gazın iyonlaşmasını ve iyonlaşan inert gaz iyonları ile elektronların katota yönelmesini sağlar. Potansiyel yeterince büyük ise, inert gaz katyonları katoda yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir; bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlarından bazıları uyarılmış halde olup temel hale dönerken karakteristik dalga boyundaki ışımaya neden olurlar. Işık kaynağındaki atomların, atomlaştırıcıdaki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıkta olmaları nedeniyle ışık kaynağının emisyon hatları, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişler. Lambadaki sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine geri dönerek buralarda toplanırlar [50].



Şekil 2.2. Oyuk katot lambasının şematik görünümü

2.3.4. Atomlaştırıcılar

Atomik spektroskopide atomlaştırıcılar, çözeltide bulunan analiz elementi iyonlarından serbest haldeki atomlarının oluşmasını sağlarlar. Absorpsiyon şiddeti gaz fazındaki serbest atom derişimiyle doğru orantılı olduğundan, AAS’de atomlaştırıcıların çok önemli bir fonksiyonu vardır. Atomlaştırıcılar, genellikle alevli, elektrotermal, hidrür sistemli ve soğuk buhar sistemli olmak üzere dörde ayrılır.

Alevli atomlaştırıcılar

Örnekteki analiz elementini atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla, çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Genellikle alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinde yakıcı gaz olarak hava, oksijen ve N_2O , yanıcı gaz olarak da H_2 , C_2H_2 ve propan gazı kullanılır. Bazı alev türlerinin özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [51].

Alevli atomlaştırıcılarda ön-karıştırmalı ve ön-karıştırmaz olmak üzere iki tür alev başlığı kullanılır.

Ön-karıştırmaz (türbülent akımlı) alev başlıkları, nebülizörle birlikte imal edilmiştir. Örnek çözeltisi kapiler bir borudan yanıcı ve yakıcı gazların sağladığı venturi etkisi ile emilir.

Çizelge 2.1. Bazı alev türlerinin özellikleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Alev Sıcaklığı (°C)	Yanma Hızı (cm/s)
Asetilen	Hava	2300	160
Hidrojen	Hava	2050	320
Propan	Hava	1930	45
Hidrojen	N ₂ O	2650	390
Asetilen	N ₂ O	2950	285
Asetilen	Oksijen	3180	1130

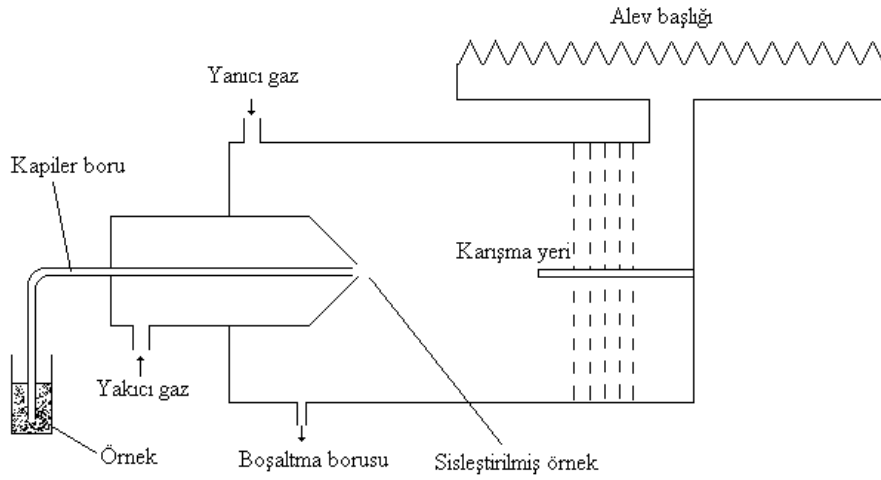
Genellikle örnek akış hızı dakikada 1–3 mL’dir. Bu başlıkların en önemli avantajı aleve daha çok örnek çözeltisinin gitmesini ve böylece daha temsili bir analiz yapılmasını sağlamasıdır. Ön-karıştırmalı alev başlıklarına göre patlama ve geri saçılma ihtimali daha azdır. Alev yolunun kısa olması ve bekin tıkanma ihtimalinin fazlalığı ise önemli dezavantajlardır. Gürültülü çalışan bu atomlaştırıcılar emisyon ve floresans çalışmalarında tercih edilirken, ışık yolunun kısa olmasından dolayı absorpsiyonda kullanılmaz.

Ön-karıştırmalı (laminer akışlı) alev başlıklarında (Şekil 2.3) örnek çözeltisi yakıcı gazın yardımıyla kılcal borudan emilir [52]. Örnekten gelen aerosoller muhtelif engellere çarparak sis haline getirilir ve yakıt gazları ile birlikte aleve taşınır. Örneğin büyükçe bir kısmı aleve taşınamaz ve dışarı atılır. Ön-karıştırmalı alev başlıklarında, ışın yollarının daha uzun olması sebebiyle duyarlık ve tekrarlanabilirlik daha iyidir. Örnek emiş hızının ve aleve taşınma oranının düşüklüğü bu beklerin yetersizliğidir.

Yakıcı gaz yardımı ile emilen çözeltinin aleve ulaşma oranı ve çözücünün buharlaşma hızı örnek ve standart çözeltilerinin yoğunluk, viskozite ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleriyle atomlaştırıcıda kullanılan sisleştiricinin yapısına bağlı olarak değişir.

Sis halinde alev ortamına ulaşan çözeltideki çözünmüş maddeler ısı etkisiyle çözücü buharlaştıktan sonra kurur ve katı tanecikler oluşur. Çözücünün buharlaşma hızı,

damlacıkların büyüklüğüne ve çözücünün türüne bağlıdır. Katı tanecikler alevin sıcaklığına bağlı olarak çeşitli değişikliklere uğrar. Organik maddeler yanar, inorganik maddeler ise, birbirleriyle veya alevdeki gazlarla tepkimeye girer. Alev ortamında oluşan analiz elementinin tuzları sıcaklığın etkisiyle serbest atomlarına dönüşür. Bu serbest atomlar kaynaktan gelen ışınları absorplayarak uyarılırlar. Alev ortamında meydana gelen kimyasal olaylar çok karmaşıktır.



Şekil 2.3. Ön-karıştırmalı alev başlığının şematik görünümü

Alevli AAS’de kesin ve doğru analizler yapabilmek için alev şartlarının doğru olarak tespiti gerekir. Bek alevlerinde yükseklik ve genişliğe bağlı olarak alevin sıcaklığı ve bileşimi değişir. Bu nedenle tayin elementinin serbest atomlarının ve oksitlerinin oluşumuna ve çözeltideki anyonlara bağlı olarak absorpsiyonun ölçüleceği uygun alev profili seçilir. Absorpsiyon ölçümü, kolaylıkla serbest atomları oluşturulan ve hemen yükseltgenen elementler (Mg gibi) için bekin dip kısmında, serbest atomların oluşumu ve yükseltgenmeleri geç olan elementler (Ag gibi) için alevin üst kısmında ve diğer elementler için de bu özelliklerine bağlı olarak alevin uygun bölgesinde yapılır.

Alevi oluşturan gazların oranının da absorpsiyon ölçmelerinde büyük bir önemi vardır. Alevlerde genellikle yakıcı gaz stokiyometrik orandan fazla kullanılmakta ve bu durumda ortamda fazla oksijen bulunmaktadır. Kararlı oksitlerinin oluşumu nedeniyle atomlaşma verimi azalan elementlerin analizine ortamda oksijenin

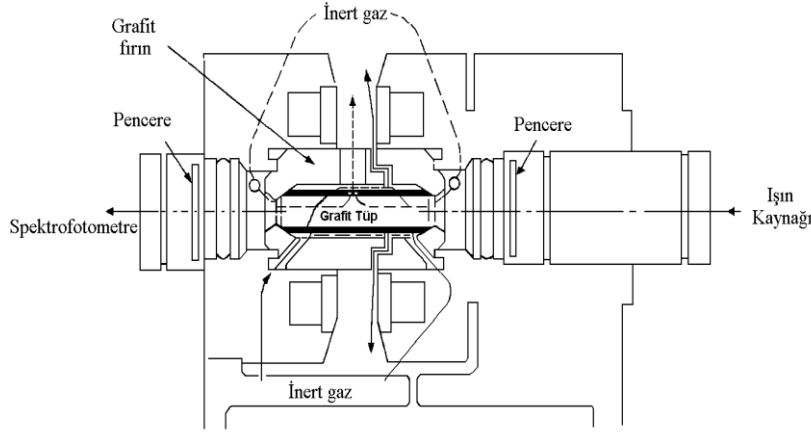
kalmaması için, yakıcı gaz stokiyometrik orandan daha az kullanılmalı ve yakıtın tamamı yanmayacağı için de gerekli önlemler alınmalıdır.

Elektrotermal (ETAAS) atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcıların ön-karıştırmalı alev başlıklarında örneğin küçük bir kısmının aleve taşınması, ön-karıştırmalı alev başlıklarında da yeterli atomlaşmanın olmaması ve atomların alev içindeki ışın yolunda kalma sürelerinin çok kısa (10^{-4} s) olması bu atomlaştırıcıların önemli dezavantajlarıdır. Bu mahsurları gidermek için elektrotermal atomlaştırıcılar kullanılmaya başlanılmıştır. İlk kez 1959 yılında B.V. L'vov ve arkadaşları tarafından önerilen tantal kaplanmış grafit tüp, atomlaştırıcı olarak kullanılmıştır [53]. İçerisine örnek çözeltisi konulan grafit tüp elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanmış ve nicel analiz yapılmıştır. Atomlaştırma ortamından argon gazı geçirilerek grafit tüpün yüksek sıcaklıklarda yanması önlenmiştir.

Günümüzde en çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcılar Massmann tipi grafit tüplerdir [53]. Bu tüpler, numunenin verileceği küçük bir deliğin bulunduğu genellikle 5–10 mm çapında, 20–30 mm uzunluğunda ve 1 mm kalınlığında iki ucu açık silindir görünümünde karbon veya grafitten yapılmıştır. Bu tüpler uçlarından uygulanan yüksek elektrik akımı ile (yaklaşık 80 amper) çok kısa sürede ısıtılarak örnekteki analiz elementi iyonlarının atomlaşması sağlanır (Şekil 2.4). Bu sistemde de tüp içinden ve dışından sürekli azot veya argon gazı gibi bir gaz geçirilerek oksijenin yakma etkisi önlenmektedir. Mor ötesi (UV) ışınlarını absorplamaması ve tepkime vermemesi nedeniyle argon gazı daha çok tercih edilir. Yüzey absorpsiyonunu önlemek amacıyla grafit tüpler prolize bir tabakayla kaplanarak da kullanılmaktadır.

Bu atomlaştırıcılarda atomlaşma süresinin çok kısa ve atomların ışın yolunda kalma sürelerinin daha uzun olmasından dolayı duyarlık, alevli yöntemlerden çok daha iyidir.



Şekil 2.4. Grafit tüp atomlaştırıcısının şematik görünümü

Grafit tüplü atomlaştırıcılar, grafit tüpün ısıtılması için ayrı bir güç kaynağına ihtiyaç duyulduğundan daha pahalı olmasına rağmen, alevli atomlaştırıcılara göre bazı üstünlükleri bulunmaktadır.

Bunlar;

- Atomlaştırıcıda oluşan serbest atom buharlarının ışın yolunda kalma süreleri alevde kalma süresinden çok fazla olduğundan, duyarlık alevli atomlaştırıcılara göre 10^2 - 10^5 kat daha yüksektir. Dolayısıyla alevli atomlaştırıcılarla $\mu\text{g/mL}$ seviyesinde tayin yapılırken elektrotermal atomlaştırıcılarla ng/mL seviyesinde tayin yapılır.
- Çok küçük örnek hacimleri tayin için yeterli olmaktadır. Genellikle bir ölçüm için 5-50 μL kullanılmaktadır.
- Vakum UV bölgede spektrum veren elementler tayin edilebilir. Argon gazı vakum UV bölgede absorpsiyon yapmazken alev gazları yapar.
- Grafit fırında elde edilen atomik buhar kimyasal ve ısısal olarak daha iyi kontrol edilebilir.
- Aleve püskürtülmesi güç olan viskozitesi yüksek sıvıların analizi mümkündür.
- Toksik maddelerle çalışıldığında, çok az örnek kullanıldığından, daha az toksik buhar oluşur.

- Grafit tüp atomlaştırıcılarda, tekrarlanabilirliği düşük olmasına rağmen, katı numunelerin de doğrudan analizi yapılabilir.
- Otomatik örnek verme sistemi kullanılması ile sürekli ve kesintisiz analiz yapılabilir.
- Yanıcı gazlar kullanılmadığı için güvenlik açısından daha uygundur.
- Sinyal/gürültü oranı yüksek olduğundan gözlenebilme sınırı daha düşüktür.

Elektrotermal atomlaştırıcının bu üstünlüklerinin yanında alev göre bazı dezavantajları da vardır:

- Analiz süresi daha uzundur. Tipik bir grafit fırın ısıtma programı yaklaşık iki dakika sürerken alevde analiz süresi 15 saniyedir.
- Zemin absorpsiyonu yüksek ve girişim daha çoktur.
- Kül etme basamağında tayin elementi kaybı olabilir.
- Kesinlik zayıftır. Özellikle elle örnek verme durumunda tekrarlanabilirlik iyi değildir.
- Deneysel koşulların ayarlanması alev göre daha zordur.
- Pahalıdır.

ETAAS ile analizde atomlaştırıcının optimizasyonu

Elektrotermal atomlaştırıcıların kullanıldığı atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile yapılan bir analizde grafit tüp ısıtma programı dört basamakta gerçekleştirilir ve bu basamakların ayrı ayrı optimize edilmesi gerekmektedir:

- Kurutma basamağı
- Kül etme basamağı
- Atomlaşma ve absorpsiyon basamağı
- Temizleme basamağı

Kurutma basamağının optimizasyonu

Grafit tüp içerisine konulan örnek çözeltisinin kül etme ve atomlaşma basamaklarında kaynamasını, buharlaşmasını ve sıçramasını önlemek için örnek önce kurutulur. Kurutma sıcaklığı yüksek değere ayarlanırsa, örnek kaynamaya başlar ve sıçramalar gözlenebilir. Örnek düşük sıcaklıklarda yeterince kurutulmadan kül etme ve atomlaşma basamaklarına taşınırsa da aynı şekilde hızlı buharlaşma meydana gelir ve örneğin grafit tüpten dışarı sıçramasına neden olur. Bu iki durum da tekrarlanabilirlik ve doğruluk açısından önemlidir.

Örnek sıçramasına bağlı kayıpları önlemek için kurutma basamağı sıcaklığı en uygun değerine ayarlanmalıdır. Sulu çözeltiler, kan, serum, üre ve yüksek miktarda organik madde içeren ve yüksek viskoziteye sahip örneklerin sıçramasını, ani kaynama ve kabarcıklanmaya bağlı difüzyonları önlemek için sıcaklık artış hızı önemlidir. Kurutma sıcaklığı çözücünün kaynama noktasına ayarlandığında da örnekler tam olarak kurumamış olabilir. Bundan dolayı son kurutma sıcaklığı çözücünün kaynama noktası sıcaklığından % 20 - % 30 daha yüksek değere ve kurutmaya başlama sıcaklığı da % 20 - % 30 daha düşük değere ayarlanır. Sulu örnek çözeltilerinin analizinde kurutma sıcaklığının 70°C - 130°C arasında seçilmesi uygun görülmüştür [54].

Çözeltiyi kurutma süresi grafit fırına enjekte edilen çözelti miktarı ile doğru orantılıdır. Optimum kurutma süresi örnek hacmine bağlı olarak değişir. Hacmi 10 µL olan bir örnek için kurutma süresi 30 saniye olarak alınabilir. Sonuç olarak, örnek çözeltilerinin çok iyi kurutulması için optimum kurutma sıcaklığı ve süresi seçilmelidir.

Kül etme basamağının optimizasyonu

Atomlaşma basamağında, tayin elementi yanında düşük kaynama noktasına sahip organik veya inorganik bileşenlerin buharlaşması ile oluşan girişimleri ve zemin absorpsiyonunu azaltmak ve yok etmek için, örnek kül etme basamağında kül edilir.

ETAAS’de tayinin duyarlılığı kül etme basamağının sıcaklığına bağlıdır. Kül etme basamağının sıcaklığı yüksek seçildiği zaman, atomlaşma basamağında gözlenen girişimler ve zemin absorpsiyonu azalır ve buna bağlı olarak duyarlık artabilir. Ancak, yüksek kül etme sıcaklığında tayin elementi de buharlaşabilir ve madde kaybı söz konusu olabilir. Bu nedenle kül etme basamağının sıcaklığı önemlidir.

Tayin elementinin kaynama noktası sıcaklığı örnek ortamında bulunan ve girişim oluşturan bileşenlerinkinden çok farklı değilse, kül etme basamağında tayin elementini kaybetmeden girişim oluşturan bileşenleri, özellikle zor buharlaşan inorganik türleri uzaklaştırmak zordur. Bu durumda tayin elementi kaybedilmeden örneğin, HNO_3 , H_2O_2 vb. ilavesiyle tayin elementi kararlı oksidine dönüştürülebilir ve girişim oluşturan bileşenlerin süblimleştirilerek veya kül etme sıcaklığı yükseltilerek ortamdan uzaklaştırılmaları düşünülebilir. Ancak bazı elementlerin oksitleri de uçucu olabildiği için bu uygulama her zaman mümkün olmayabilir.

Bu tür ortamlarda, yüksek kül etme sıcaklıklarında madde kaybını önlemek amacıyla ortam düzenlemesi yapılır. Ortam düzenlemenin amacı; tayin elementinin ortam düzenleyici (matrix modifiers) denilen maddeler ile verdiği termokimyasal tepkimesine bağlı olarak intermetalik (alaşım) bağ oluşturmak ve uygulanabilecek en yüksek kül etme sıcaklığına kadar tayin elementinin termal kararlılığını korumak ve kütle kaybını önlemektir [54]. En yüksek kül etme sıcaklığında tayin elementinde kütle kaybı olmadan girişim oluşturan bileşenler uzaklaştırılabilir. Genellikle uçucu tayin elementi içeren çözeltiye, tayin elementi kütlesinin 10^2 - 10^6 katı kadar ortam düzenleyici madde ilave edilir.

Uygun ortam düzenleyici maddeler şu özelliklerde olmalıdır:

- Tayin elementi ile kararlı bileşik oluşturarak kütle etme sıcaklığını 1000°C - 1500°C ’a kadar artırabilmeli ve ortamdaki girişim oluşturan bileşenlerin uçurulmasını sağlamalıdır.
- Grafit tüpün yüzeyi ile tepkimeye girmemelidir.
- Çok sayıda tayin elementine uygulanabilmelidir.

- Çok saf olmalı, tayin elementi veya girişim oluşturan bileşenleri içermemelidir.
- Grafit tüpün kullanım ömrünü düşürmemeli ve aşındırıcı etki göstermemelidir.
- Tayin elementinin absorpsiyon dalga boyunda veya yakınında zemin absorpsiyonu oluşturmamalıdır.
- Tayin elementi ortam düzenleyici madde içerisinde homojen olarak dağılmalıdır.

Atomlaşma ve absorpsiyon basamağının optimizasyonu

Analitik doğruluk tayin elementinin atomlaşma verimine dolayısıyla da atomlaşma sıcaklığına doğrudan bağlıdır. Bu nedenle, tayin elementinin tam atomlaşmasını sağlamak ve hassasiyeti artırmak için atomlaşma basamağı sıcaklığının optimize edilmesi gerekir. Atomlaşma basamağında sıcaklık genel olarak belli bir süre sabit tutulur. Ancak zemin absorpsiyonunun yüksek olduğu durumlarda, aşağıdaki faktörlere bağlı olarak sıcaklığın sabit hızla arttırıldığı sıcaklık programının kullanılması daha uygun olur:

- Tayin elementi ile girişim oluşturan bileşenin kaynama noktası sıcaklıkları çok farklı değilse,
- Girişim oluşturan bileşenin kaynama noktası sıcaklığı tayin elementininkinden yüksek ise,
- Girişim oluşturan bileşenin buharlaştığı sıcaklıkta tayin elementinin kütle kaybı oluyorsa.

Her tayin elementi için örnek ortamına göre atomlaşma basamağı sıcaklığı ve süresi deneysel olarak belirlenmelidir.

Temizleme basamağı sıcaklığının optimizasyonu

Tayin elementinin atomlaşmasından sonra grafit tüpün iç yüzeyinde kirlenme olabilir ve bunun sonucunda bir sonraki analizde doğrulukta azalma gözlenir. Bu sebeple, bu

kalıntılar yeni analizden önce temizlenmelidir. Temizleme işlemi atomlaşma sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara çıkılarak yapılır. Temizleme basamağının sıcaklığı tayin elementinin atomlaşma sıcaklığına bağlı olarak en az 200°C daha yüksek bir değere ayarlanır. Temizleme süresi de kirlenmenin derecesine bağlı olarak 3-5 saniye arasında ayarlanmalıdır [54].

Gaz Akışı

Grafit fırında inert gaz olarak Ar, Ne, He, Kr ve N₂ gazları kullanılabilir. N₂ gazı kullanıldığı zaman grafit fırında CN radikalleri oluşumuna bağlı olarak Al, Ba gibi elementlerin absorbans değerlerinde azalma gözlenmiştir. Argon gazı ekonomik olarak en uygundur. Ar gazı, grafit fırına yaklaşık 300 mL/min hızla gönderilir. Gaz iki amaçla kullanılmaktadır:

- a- İtici gaz olarak grafit tüpün dış yüzeyini sararak havanın oksijeni ile tüpün temasını keser, oksitlenmesini ve yüksek sıcaklıkta grafit tüpün yanmasını önler.
- b- Taşıyıcı gaz olarak grafit tüpün uçlarından girip enjeksiyon deliğinden dışarı çıkar. Kurutma ve kül etme basamaklarında grafit tüpten geçer, atomlaşma basamağında geçiş durdurulur, temizleme basamağında tekrar geçiş sağlanarak tüpün iç yüzeyi temizlenir. Böylece atomlaşma basamağından önce zemin girişimine neden olan türler ortamdan uzaklaştırılmış olur.

Hidrür sistemli atomlaştırıcılar

Hidrür sistemli atomlaştırıcılar, arsenik, kalay, selenyum, bizmut, germanyum ve kurşun gibi hidrürleri oluşturulabilen elementler için kullanılır. Bu yöntemde tayini yapılacak elementler bir indirgeyici ile (NaBH₄ ve Zn gibi) uçucu hidrürlerine dönüştürülür ve aleve ya da ısıtılmış kuvars tüpe yollanır. Alevde girişimin çok olmasından dolayı genellikle ısıtılmış kuvars tüp tercih edilir. Bu sistemde sabit hızda akan numune çözeltisi yine sabit hızda akan tetrahidroborat ve taşıyıcı gaz ile karıştırılır. Sıvı ve gaz ayrıldığında gaz fazındaki metal hidrür, hidrojen gazı ve taşıyıcı gaz atomlaştırıcıya gönderilir. Sıvı ise atık kısmından yer çekimiyle veya

pompa yardımıyla atılır. Bu işlem bu elementler için gözlenebilme sınırını 10 ile 100 kat azaltır. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle, düşük derişimlerin tayini oldukça önemlidir [52]. Aleve ya da kuvars tüpe taşınma inert bir gaz (Ar, He) yardımıyla yapılır. N₂ kullanılmaz çünkü hidrür yerine nitrür oluşabilir ayrıca tayin elementlerinin bazılarının absorpsiyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yapabilir.

Soğuk buhar sistemli atomlaştırıcılar

Soğuk buhar tekniği, yalnızca cıva tayinine uygulanan bir atomlaştırma tekniğidir, çünkü cıva, düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik elementtir. Çeşitli organik cıva bileşiklerinin zehirli olması ve çevredeki geniş dağılımları sebebiyle, birçok numunede cıva tayini hayati öneme sahiptir. Bu analiz için seçilen yöntem, soğukta buharlaştırma ve sonra da atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmedir. Bu yöntemde cıva, önce bir yükseltgen karışımla muamele edilerek Hg(II) haline dönüştürülür; sonra SnCl₂ ile metalik hale indirgenir. Elementel cıva, oluştuğu karışımdan inert bir gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpüne sürüklenir. Burada 253,7 nm’de sinyal okunarak tayin tamamlanır. Gözlenebilme sınırı yaklaşık 1 ng’dır [52].

2.3.5. Monokromatör

Oyuk katot lambalarından tek dalga boylu ışınlar gelmesine rağmen, atomlaştırıcı ortamında birden fazla dalga boyunda ışınlar meydana gelmektedir. Bu nedenle atomlaştırıcıdan sonra tayin elementi hattının diğer hatlardan ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla AAS cihazlarında monokromatör adı verilen ve prizma veya optik ağ içeren düzenekler kullanılmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde spektral hatların ayrılması sadece monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının emisyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,002 nm) ve tayin elementinin rezonans absorpsiyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,005 nm) bağlıdır. Yapılan araştırmalardan spektrumu en karmaşık

elementler için bile, 0,2 nm ayırıcılığa sahip monokromatörlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi için yeterli olduğu görülmüştür.

2.3.6. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcı tüpler, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), oluşan gerilimi artıran emisyon katotları (dinotlar) ve anottan ibaret bir vakum fotoselidir.

Monokromatörden gelen bir foton fotokatot yüzeyine çarparak bir elektron koparır ve bu elektron uygulanan gerilim farkı ile birinci dinota doğru çekilir ve dinot üzerine gerilimle orantılı kinetik enerji ile çarpar. Bu dinotdan çok sayıda ikincil elektron fırlar. Bu ikincil elektronlar hızlandırılarak ikinci dinoda çarparlar ve çok fazla sayıda elektron fırlatırlar. Bu işlem devam ederken sonuçta çok sayıda elektron anoda ulaşır ve devreden okunabilecek seviyede akım geçer. Devreden geçen akım, dedektöre düşen ışık şiddeti ile orantılıdır.

Fotoçoğaltıcıların kullanıldığı spektral bölge, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakanın ve ışığı geçiren malzemenin cinsine bağlıdır. En çok kullanılan malzeme Cs-Sb türü katottur. Yazıcı veya bilgisayarlar ile dedektörlerden alınan sinyal, tayin elementinin absorptansı, derişim vb. şeklinde okunur.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Bir örnekte tayin edilecek elementle birlikte başka elementler, moleküller ve iyonların varlığı nedeniyle atomlaştırmada oluşan serbest atomların sayısının değişmesi ve hatların monokromatörün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde analiz sonuçları doğru değerden sapma gösterir. Tayini yapılan örneğin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile içinde bulunan türlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarından kaynaklanan bu olaylara “girişim” denir.

2.4.1. Fiziksel girişimler

Deneylerde kullanılan standart ve örnek çözeltilerinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması halinde; birim zamanda alev taşıyan çözelti hacmi, sisleşme verimi ve alevin sıcaklığı değişir. Bu değişiklik, birim hacimde çözelti başına alevde elde edilen serbest atomların sayısının değişmesine neden olur. Bu nedenle karşılaştırılabilir sonuçlar alınamaz.

Fiziksel girişimler örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek azaltılabilir. Bu da örneğin seyreltilmesiyle veya standart çözeltilerin de aynı ortamda hazırlanması ile sağlanabilir. Bunun yanında analiz elementi özütleme, iyon değiştirme, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standart çözeltilerinkine benzeyen bir ortama da alınabilir ve fiziksel girişimler azaltılabilir. Fiziksel girişimlerden kurtulmanın en iyi yöntemlerinden birisi de standart ekleme tekniğini kullanarak tayin yapmaktır.

2.4.2. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişimler, atomlaştırıcının yüzeyindeki katı fazda veya elementin atomlaşması esnasında gaz fazında absorbans değerini değiştiren çeşitli kimyasal tepkimelerin oluşması ile ortaya çıkar. Tayin elementinin moleküler halde zor ayrılan, zor buharlaşan bileşik oluşturması veya oluşan element atomlarının ortamdaki diğer atomlarla veya radikallerle tepkimeye girerek kolay buharlaşan bileşik oluşturması sonucu kimyasal girişimler gözlenir.

Birçok kimyasal girişim atomlaşma sıcaklığını artırarak veya kimyasal çevreyi değiştirerek giderilebilir. Böylece güç atomlaşan bileşenler parçalanabilir ve düşük sıcaklıkta girişim oluşturan bileşenler yok edilebilir.

Kimyasal girişimleri gidermenin diğer yolları şöyledir:

1. Tayin elementinin özütleme, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi yöntemlerle girişim yapan örnek ortamından ayrılması,

2. Örnek ve standart çözeltilerin ortamlarının (matrikslerinin) birbirine benzetilmesi,
3. Girişim yapan iyonlarla daha sağlam yapı oluşturan maddeler katılarak tayin elementinin serbest kalmasının sağlanması,
4. Tayin elementi ile daha kararlı yapı oluşturarak onun atomlaşmasını engelleyen türlerden korunmasını sağlayan kompleks oluşturunucuların katılması,
5. Standart ekleme yönteminin uygulanması.

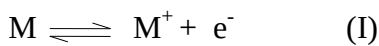
Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan, alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler bunlarda görülmez.

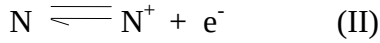
2.4.3. İyonlaşma girişimi

Tayin edilecek elementler, atomlaştırıcının sıcaklığı ve iyonlaşma gerilimine bağlı olarak iyonlaşabilirler. İyonlaşma, temel haldeki serbest atom sayısını değiştirir. İyonlarla temel haldeki atomların spektral özellikleri aynı olmadığı için iyon lambadan gelen ışınları absorbe edemez ve tayin elementinin sinyali beklenenden küçük olur.

Yakıcı gaz olarak N₂O veya oksijenin kullanıldığı yüksek sıcaklık alevlerinde önemli oranlarda iyonlaşma meydana gelirken, hava-asetilen gibi daha düşük sıcaklıklarda iyonlaşma daha azdır. Bu nedenle, iyonlaşmanın etkisi düşük sıcaklıklı alevler kullanılarak azaltılabilir. Fakat bu yöntem bütün elementler için uygun değildir. Çünkü düşük sıcaklıklı alevde de kimyasal girişimler artabilir.

İyonlaşma etkisi, ortama analiz elementinden daha kolay iyonlaşabilen başka elementler (K, Cs gibi) katılarak giderilebilir. Böylece, öncelikle iyonlaşan element nedeniyle ortamın elektron yoğunluğu artacağından, tayin elementinin iyonlaşması engellenir. Tayin elementi M ve katılan element N ise;





II. denge tepkimesiyle elde edilen elektronlar, I. Denge tepkimesini sola kaydırır ve bu şekilde tayin elementinin iyonlaşması azaltılabilir.

2.4.4. Spektral girişimler

Spektral girişimler, analiz elementi dışındaki türlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarının, tayin elementinin hattı ile üst üste çakışması veya monokromatorün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde ortaya çıkar. Oyuk katot lambalarının emisyon hatları çizgisel olduğundan hatların çakışması neticesinde bozucu etkinin meydana gelmesi çok nadir bir olaydır. Bu etkiler genellikle hatların 0,01 nm'den daha yakın olması durumunda ortaya çıkar. Örneğin 308,211 nm'de hattı olan vanadyum, 308,215 nm'de hattı olan alüminyum tayinini bozar. Bu durumda alüminyum 309,270 nm'de tayin edilerek bozucu etki giderilir. Genel olarak spektral girişim varsa, tayin elementinin bir başka hattı seçilir.

2.4.5. Zemin girişimi

Atomlaştırıcı ortamında oluşan molekül ve radikallerin absorpsiyon ve emisyon yapması ve küçük taneciklerin ışınları saçması nedeniyle tayin elementinin dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerinde artışlar meydana gelir. Zemin absorpsiyonu olarak adlandırılan bu etkiler mutlaka düzeltilmelidir. Zemin absorpsiyonunu düzeltmekte kullanılan bütün yöntemlerde toplam absorbans değeri ölçülür ve zemin girişiminden kaynaklanan absorbans değeri, toplam absorbans değerinden çıkarılır.

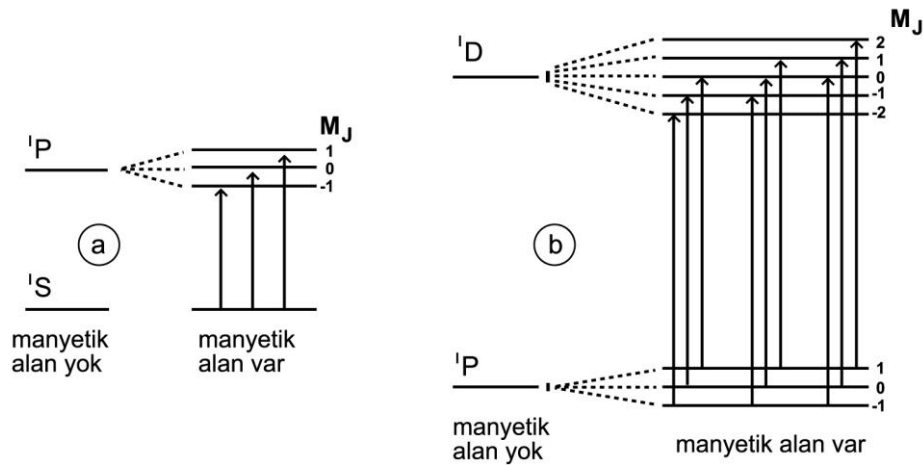
Zemin girişimi bazı zemin düzeltme yöntemleri kullanılarak giderilebilir. Bu yöntemler:

- Dalga boyu değiştirme,
- Sürekli ışın kaynağı kullanımı,
- Zeeman yöntemi,
- Smith-Hieftje yöntemidir.

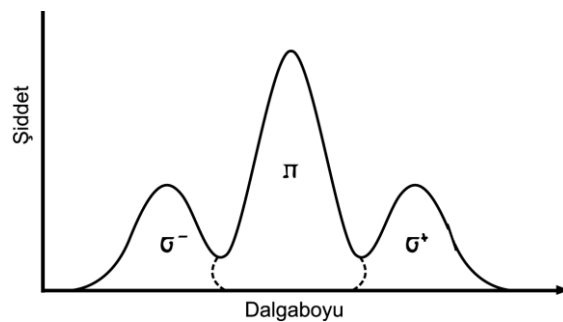
Ticari aletlerde daha çok sürekli ışın kaynağı (alevli AAS) ve Zeeman etkisi yöntemi (grafit fırın AAS) kullanılmaktadır.

Zeeman etkisi yöntemi ile zemin girişiminin düzeltilmesi

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde zemin girişimini düzeltmek amacıyla Zeeman etkisi yöntemi kullanılır. Zeeman etkisi yöntemi, ışık kaynağı (OKL) etrafına veya atomlaştırıcıya kuvvetli bir manyetik alan (yaklaşık 10 kG statik manyetik alan) uygulanarak ışık kaynağının emisyon hattı ya da atomların absorpsiyon hattının yarılarak bileşenlerine ayrılması esasına dayanır. Böylece tek bir elektronik geçiş için birden çok emisyon veya absorpsiyon hattı meydana gelir. Zeeman etkisi yönteminde manyetik alan uygulandığı zaman singlet enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde spektral hatların üçe veya üçlü bileşenlere ayrılmasına normal Zeeman etkisi denir (Şekil 2.5 ve Şekil 2.6).



Şekil 2.5. Manyetik alan varlığında spektral hatların bileşenlerine ayrılması



Şekil 2.6. Normal Zeeman etkisi ile atomik enerji seviyelerinin ayrılması

Şekil 2.6’da görüldüğü gibi normal Zeeman etkisi ile spektral hat üçe ayrılmıştır. Merkezdeki pik, π bileşeni olarak adlandırılır ve bu bileşen uygulanan manyetik alana paralel düzlemde polarize olur. Aynı zamanda tayin elementinin manyetik alan olmadığı zamanki orijinal dalga boyudur. π bileşeninin iki yanında ve eşit uzaklıkta (0,001 nm) σ^+ ve σ^- bileşenleri yer alır. Bunlar uygulanan manyetik alana dik düzlemde polarize olmuşlardır ve her birinin şiddeti π bileşeninin yarısına eşittir. Zeeman etkisi ile zemin girişiminin düzeltilmesi işleminde bu bileşenlerin farklı düzlemlerde polarize olmalarından yararlanılır.

Manyetik alan ışık kaynağına uygulandığında lambanın önüne konan polarizatör ile π ve σ hatları sırasıyla atomlaştırıcıya gönderilir. π hattını atom ve moleküller absorplarken σ hattını sadece moleküller absorplar. İki ölçüm arasındaki fark tayin elementinin absorpsiyonudur. Manyetik alan lambaya uygulandığı zaman hassasiyette azalma görüldüğünden atomlaştırıcıya uygulanması ile zemin girişimlerini düzeltmede daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

2.5. *AAS Yöntemi ile Nicel Tayin*

AAS yöntemi ile metalik özellik gösteren yaklaşık 70 kadar elementin nicel tayinini yapmak mümkündür. Serbest haldeki tüm element atomları, üzerlerine düşen kendilerine özgü dalga boylarındaki ışınları absorplarlar. Spektroskopik tayinlerde elementin bu absorpsiyon dalga boylarından biri kullanılır. Genellikle seçilen dalga boyu, absorpsiyonunun en şiddetli olduğu dalga boyu olup ve bu dalga boyu rezonans dalga boyudur. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. Atomlaştırma ortamında tayin elementinin rezonans hattıyla spektral girişim oluşturan başka element veya moleküller varsa, girişimin olmadığı fakat absorpsiyon şiddetinin derişim tayini için yeterli olabileceği başka bir absorpsiyon hattı seçilir.

AAS yönteminde bir elementin nicel tayini, derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbanslarıyla örnek çözeltisinin absorbansı karşılaştırarak yapılır. Katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce, uygun çözeltileri hazırlanır. Örnek çözeltileri

hazırlanırken tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları ayarlanmalıdır. ETAAS’de uygun sıcaklık programı ve diğer parametreler belirlendikten sonra standartların ve örneğin aynı şartlar altında absorbansları okunur. AAS’de örnek çözeltisinin derişimini belirlemek amacıyla aşağıdaki iki farklı yöntem izlenir.

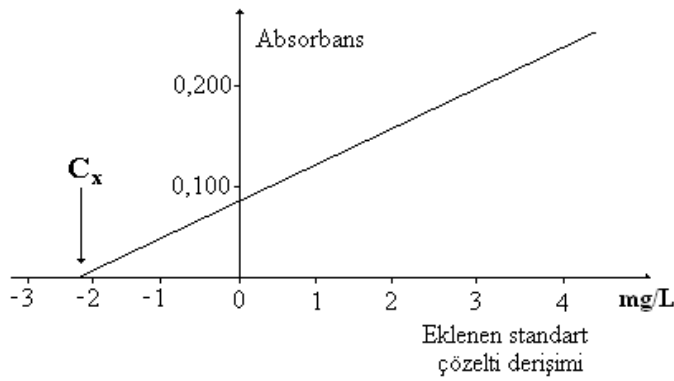
2.5.1. Kalibrasyon yöntemi

Lambert-Beer kanununa göre teorik olarak absorbans, derişimle doğru orantılı olarak değişir. Bu yöntem için, tayin edilecek elementin standart çözeltilerinden belirli derişimlerde en az üç kalibrasyon çözeltisi hazırlanır. Kalibrasyon ve örnek çözeltilerinin absorbansları önceden belirlenen dalga boylarında ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin derişimlerine karşılık absorbansları grafiğe geçirilir ve elde edilen noktalar birleştirilerek bir doğru çizilir. Bu grafiğe “kalibrasyon eğrisi” denir. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, örneğin absorbans değerlerine karşılık gelen derişim bulunur. Örnek çözeltilerinin absorbansları kalibrasyon eğrisinde absorbansın derişimle doğrusal olarak değiştiği aralıkta olmalıdır. Örnek çözeltilerinin absorbansları bu aralığın dışında ise, seyreltme veya deriştirme yolu ile bu aralığa çekilmelidir. Çok sayıda örnek çözeltisine uygulanabilmesi bu yöntemin üstünlüğüdür.

2.5.2. Standart ekleme yöntemi

Genellikle tayini yapılacak örnek çözeltilerinin zengin bir analiz ortamına sahip olması, kalibrasyon çözeltilerinin ise, benzer ortama sahip olmaması veya benzetilememesi tayinler için önemli bir sorundur. Böyle çözeltilerin analizinde ortamdan kaynaklanabilecek olan girişimler nedeniyle doğru sonuçlara ulaşmak oldukça güçtür. Böyle durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılarak daha doğru sonuçlara ulaşmak mümkündür.

Standart ekleme yönteminde tayini yapılacak örnekten en az üç eşit kısım alınır. Birinci kısma yalnızca çözücü, diğerlerine ise, artan miktarlarda kalibrasyon çözeltileri katılıp her biri çözücü ile eşit hacime tamamlanır. Çözeltilerin absorpsansları okunur ve katılan elementin derişimine karşı absorpsans grafiğı çizilir. Elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiğı noktanın absorpsans eksenine olan uzaklığı seyreltilmiş örneğın derişimine karşılık gelir (Şekil 2.7). Seyreltilme işlemi göz önüne alınarak örneğın gerçek derişimi bulunur. Bu yöntemin uygulanması, analiz edilecek örneklerin sayısının fazla olması halinde, kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması için çok fazla zaman gerektirmesi ve analiz süresinin uzaması sebebiyle kolay değildir.



Şekil 2.7. Standart ekleme eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (C_x) bulunması için bir grafik örneğı

2.6. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre analitik spektroskopik yöntemlerde kullanılan analitik performansla ilgili bazı terimler ve tanımları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.6.1. Duyarlık

Okunan absorpsans değerlerinin, standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğı geçirilmesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır.

Atomik absorpsiyonda ise, özel olarak duyarlık, tayin elementinin net % 1’lik absorpsiyonuna veya 0,0044’lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmaktadır. Duyarlık, ışık kaynağı, alev sistemi ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır.

2.6.2. Doğruluk

Doğruluk, “gerçek” veya gerçek kabul edilen değere yakınlık olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeni ile gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, standart referans maddeler veya bağımsız analitik yöntemler kullanılarak kontrol edilir.

2.6.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler.

Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır (s). Standart sapma, ölçüm sayısı 20’den büyükse, Eş. 2.25 kullanılarak hesaplanır.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (2.25)$$

Burada;

μ : Tüm ölçümlerin ortalaması,
 x_i : Her bir ölçümün sonucu,
 n : Ölçüm sayısı
 dır.

2.6.4. Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırı (LOD), tayin elementini içermeyen tanık çözeltilerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen derişim

olarak tanımlanır. Derişim, elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı duyarlığa bağlıdır. Ayrıca, genellikle gürültü diye tanımlanan, zemindeki değişmeler olarak isimlendirdiğimiz ikinci bir değişkene de bağlıdır. Duyarlık çoğunlukla doğal bir sabitken, gürültü alete bağlı olarak ortaya çıkar.

Gözlenebilme sınırı Eş. 2.26 kullanılarak hesaplanır.

$$C_{LOD} = \frac{1}{m} \cdot k \cdot \sigma \quad (2.26)$$

Burada;

m : Yöntemin duyarlılığı (kalibrasyon doğrusunun eğimi),

σ : Tanık deney ölçümlerinden elde edilen absorbands değerlerinin standart sapması,

k : Bir katsayıdır.

k , genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olarak % 95 veya % 99,7 güven düzeyinde sırası ile 2 veya 3 olarak alınır.

Zenginleştirme işlemlerinin en önemli amaçlarından biri de çalışılan analitin gözlenebilme sınırını düşürmektir. Bu nedenle, zenginleştirme çalışmalarında tayin elementi için zenginleştirme yapılmadan bulunan gözlenebilme sınırı, analiz elementi için bulunan zenginleştirme katsayısına bölünerek zenginleştirme yapılmış yöntemin gözlenebilme sınırı bulunur.

2.6.5. Tayin sınırı

Tayin sınırı (LOQ), kullanılan yöntemin performansıyla ilgili son yıllarda önem kazanan bir terimdir. Doğal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim, gözlenebilme sınırının hesaplandığı formülde (Eş. 2.26) $k = 10$ alınarak bulunur. Sağlıklı tayinler için örnekteki analit derişimi en az tayin sınırı değeri kadar olmalıdır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Cihaz ve Malzemeler

3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada, Varian (Avustralya) Spectra AA240Z model Zeeman zemin düzeltmeli elektro-termal atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Atomlaştırıcı olarak TGA-120 model termal grafit fırın atomlaştırıcısı ve PSD-120 model otomatik numune alıcısı kullanılmıştır. Atomlaşmada Varian prolitik karbon kaplamalı tüpler (P/N-63-100012-00) kullanılmıştır. Dedektörden gelen sinyaller ve ortalama değerleri, Varian SpectraAA yazılım programı ve pik alanı modu kullanılarak değerlendirilmiştir. Aletsel parametreler, Varian SpectraAA yazılım programında verilen değerlere ayarlanmıştır. Işık kaynağı olarak tek elementli Varian model arsenik oyuk katot lambası (Lamba akımı: 10,0 mA, Dalga boyu: 197,2 nm ve Yarık genişliği: 1,0 nm) kullanılmıştır. Atomlaşma hariç, sıcaklık programının diğer basamaklarında, taşıyıcı ve koruyucu gaz olarak da argon gazı (% 99,98, Oksan, Ankara) kullanılmıştır.

3.1.2. pH metre

Bu çalışmada pH ölçümleri için, WTW marka 720 model dijital pH metre ve kombine cam elektrot kullanıldı.

3.1.3. Çalkamalı su banyosu

Bu çalışmada kesikli sistem çalışmaları için Nüve marka ST 402 model çalkalamalı su banyosu kullanıldı.

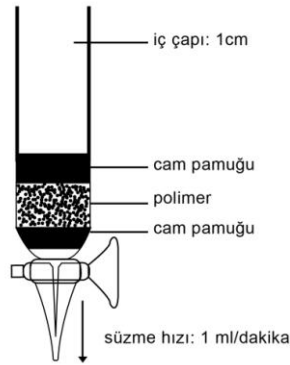
3.1.4. Cam kolonlar

Arsenik iyonlarının Amberlit IRA 900 reçinesi üzerinde tutturularak ayrılması ve

zenginleştirilmesi için yapılan çalışmalarda iç çapı 1,0 cm; yüksekliği 30 cm ve üst ucundaki çözelti haznesinin hacmi yaklaşık 100 mL olan kolonlar kullanılmıştır.

Adsorpsiyon kolonunun hazırlanışı

Kolonlar temizlenip kurutulduktan sonra en alt kısmına bir parça cam pamuğu yerleştirildi. Daha önce metanol ve ultra saf su ile yıkanıp 70 °C'ta kurutulan polimerin 0,3 g'ı cam pamuğunun üzerine konuldu. Polimerin dağılmaması ve kanal oluşumunu önlemek için polimerin üzerine bir parça cam pamuğu daha yerleştirildi. Kolonlardan, her kullanımdan sonra polimerin temizlenmesi ve rejenerasyonu için 0,1 mol/L NaOH çözeltisi ve su geçirildi. Deney kolonu Şekil 3.1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1. Deney kolonunun şematik görünümü

3.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları

Deneylerde kullanılan çözeltiler, analitik saflıkta metal tuzları ve çözücüler (hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, amonyak ve metanol) ile ultra saf su ($18,3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler polietilen şişelerde muhafaza edildi.

3.2.1. Arsenik (III) stok çözeltisi; 1000 $\mu\text{g/L}$

1000 mg/L lik As(III) stok çözeltisi (Merck) seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.2. Standart As(III) çözeltisi; 100 µg/L

Madde 3.2.1’de verilen çözeltiden 10 mL alınarak su ile 100 mL’ye tamamlandı.

3.2.3. Arsenik(V) stok çözeltisi; 1000 µg/L

1000 mg/L lik As(V) stok çözeltisi (Merck) seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.4. Standart As(V) çözeltileri; 100 µg/L

Madde 3.2.3’te verilen çözeltiden 10 mL alınarak su ile 100 mL’ye tamamlandı.

3.2.5. Ortam düzenleyici madde çözeltileri

Nikel (II) stok çözeltisi, 6000 mg/L

2,9728 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) 1 mL derişik HNO_3 (d: 1,42 g/mL, Merck) ve 10 mL suda çözölüp hacmi su ile 100 mL ye tamamlandı.

Palladyum (II) stok çözeltisi, 2000 mg/L

0,3333 g PdCl_2 (Merck) 20 mL % 10 (v/v)’lik HCl (Merck) çözeltisinde çözölmüş ve hacmi su ile 100 mL ye tamamlandı.

Molibden (VI) stok çözeltisi, 4000 mg/L

0,7647 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) 20 mL % 1 (v/v)’lik amonyaklı suda çözölerek hacmi su ile 100 mL ye tamamlandı.

3.2.6. Nikel stok çözeltisi; 1000 mg/L

1000 mg/L lik nikel (II) stok çözeltisi (Merck) kullanıldı.

3.2.7. Sodyum stok çözeltisi; 1000 mg/L

0,9243 g NaNO_3 (Carlo Erba) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltilti.

3.2.8. Potasyum stok çözeltisi; 1000 mg/L

0,6465 g KNO_3 (Merck) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltilti.

3.2.9. Mangan (II) stok çözeltisi; 1000 mg/L

1000 mg/L lik Mn(II) stok çözeltisi (Merck) kullanıldı.

3.2.10. Magnezyum stok çözeltisi; 1000 mg/L

2,5625 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltilti.

3.2.11. Çinko stok çözeltisi; 1000 mg/L'lik

0,8423 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltilti.

3.2.12. Kalsiyum stok çözeltisi; 1000 mg/L

1,2500 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltilti.

3.2.13. Bakır (II) stok çözeltisi; 1000 mg/L

0,9881 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltilti.

3.2.14. Alüminyum stok çözeltisi; 1000 mg/L

1000 mg/L lik alüminyum stok çözeltisi (Merck) kullanıldı.

3.2.15. Kadmiyum stok çözeltisi; 1000 mg/L

0,6860 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltilti.

3.2.16. Demir (III) stok çözeltisi; 1000 mg/L

0,1002 g demir tozu 20 mL 5 mol/L HCl ve 5 mL derişik nitrik asitte (d: 1,42 g/mL) çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

3.2.17. Hidroklorik asit çözeltileri; 3,0 mol/L, 2,0 mol/L ve 1,0 mol/L

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Merck) sırasıyla 24,9 mL, 16,6 mL ve 8,3 mL alındı ve toplam hacim su ile 100 mL'ye tamamlanarak farklı derişimlerde hidroklorik asit çözeltileri hazırlandı.

3.2.18. Nitrik asit çözeltileri; 3,0 mol/L ve 2,0 mol/L

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 20,7 mL ve 13,9 mL alındı ve toplam hacim su ile 100 mL'ye tamamlanarak farklı derişimlerde hidroklorik asit çözeltileri hazırlandı.

3.2.19. EDTA çözeltisi; 0,01 mol/L

0,3720 g EDTA (Merck) yeteri kadar su ile çözülerek 100 mL'ye seyreltilti.

3.2.20. Kalibrasyon çözeltileri

Kalibrasyon çözeltileri, derişim ile absorbans arasındaki doğrusal ilişkinin sağlandığı aralıkta ve üst sınırı 40 $\mu\text{g/L}$ olacak şekilde dört derişimde, deneyin yapıldığı gün standart As(V) çözeltisi (Madde 3.2.4) seyreltilerek hazırlandı.

3.2.21. Sentetik örnek çözeltileri

Deneylerde sentetik örnek çözeltisi olarak 4 µg/L derişimde 50 mL’lik As(III) ve As(V) çözeltileri kullanıldı. Bu amaçla, standart As(III) çözeltisi (Madde 3.2.2) ve standart As(V) çözeltisinden (Madde 3.2.4) 2’şer mL alınarak toplam hacim su ile 50 mL’ye tamamlandı.

3.2.22. Örnek çözeltileri

Çeşme suyu örnekleri Ankara ili şebeke suyundan alındı. Kullanılmadan önce mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü. Yeraltı su örnekleri Ankara yakınlarında Ayaş, Beypazarı ve Haymana ilçelerinden alındı. Su örneklerinin alındıkları andaki sıcaklık ve pH değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Su örneklerine, bakteri oluşumunu önlemek ve kararlı halde kalmalarını sağlamak amacı ile hacimce % 1 olacak şekilde nitrik asit eklenmiştir.

Çizelge 3.1. Su örneklerinin alındıkları andaki pH değerleri ve sıcaklıkları

Örnek	T (°C)	pH
Kaplıca suyu A	50	≈ 6-7
İçmece suyu	52	≈ 7
Kaplıca suyu B	44	≈ 6-7
Şebeke suyu	21	≈ 7

3.2.23. Belgeli referans atık su (CWW-TM-D) örneği

Belgeli referans atık su örneğinde bulunan arsenik derişiminin uygulanacak tayin yöntemine göre oldukça yüksek olması nedeniyle örneğin tayinden önce seyreltilmesi gerekmiştir. Bu amaçla, belgeli referans stok çözeltisinden alınan 1 mL çözelti 100 mL’ye seyreltilerek 0,25 µg/mL derişiminde belgeli referans standart çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu çözeltiden alınan 0,8 mL’lik kısımlar ultra saf su

ile 50 mL'ye seyreltilerek kullanıldı. Belgeli referans atık su örneğinin içeriği ve belgeli değerleri aşağıdaki gibidir:

Al, Ba, B, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Sr, V ve Zn (100 ± 1) $\mu\text{g/mL}$; Sb, As, Be, Cd, Se, Ag ve Tl ($25,0 \pm 0,3$) $\mu\text{g/mL}$.

3.2.24. Amberlite IRA 900 (stiren divinilbenzen kopolimeri)

Amberlite IRA 900 (Rohm and Haas) kopolimeri kullanımdan önce yapıya girmemiş olabilecek monomerlerin uzaklaştırılması amacıyla sırasıyla metanol ve su ile yıkanıp 70 °C da kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmıştır.

Amberlite IRA 900 reçinesinin bazı özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Amberlite IRA 900 reçinesinin bazı özellikleri

Özellikler	
Yapı	Stiren divinilbenzen kopolimeri
Fonksiyonel grup	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Fiziksel yapı	Kürecikler halinde
İyonik yapı	Klorür yapısında
Tanecik boyutu	16-50 mesh
Çalışılabilir pH aralığı	0-14
Özgül kütle	1,050-1,080 (Klorür yapısında)
Ortalama boyut	0,650-0,820 mm
Rejenerasyon çözeltisi	NaOH çözeltisi

3.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi

As(V) iyonlarının zenginleştirilmesi kolon tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla çalışmalara, önceki tecrübelerimizden yararlanılarak 0,3 g reçine kullanımına karar verilerek başlanılmıştır. Madde 3.1.4'te açıklandığı gibi hazırlanan kolonlar

deneysel olarak bulunan uygun pH'daki çözelti ile şartlandırıldı. Daha sonra, 4 µg/L derişimde 50 mL'lik arsenik iyonu içeren çözeltiler deneysel olarak belirlenen en uygun akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulduğu varsayılan arsenik iyonları yine deneysel olarak belirlenen uygun bir geri alma çözeltisi ile 5 mL'lik ölçülü balonlara toplanarak, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edildi. Analiz işleminde geri alma çözeltileri ortam düzenleyici madde çözeltisi ile yarı yarıya seyreltildi. Analiz sonucunda % 100 geri kazanımın gerçekleşmesi durumunda kuramsal olarak bulunması gereken derişim 40 µg/L'dir. Geri kazanma verimi, seyrelme faktörü göz önünde bulundurularak, hesaplanan kuramsal derişim ile atomik absorpsiyon spektroskopisi ile bulunan derişimden yüzde olarak şöyle hesaplandı:

$$\% \text{ Geri kazanma verimi (\% R)} = [\text{AAS ile bulunan derişim (\mu\text{g/L})} \times 2 / \text{Kuramsal olarak bulunması gereken derişim (\mu\text{g/L})}] \times 100$$

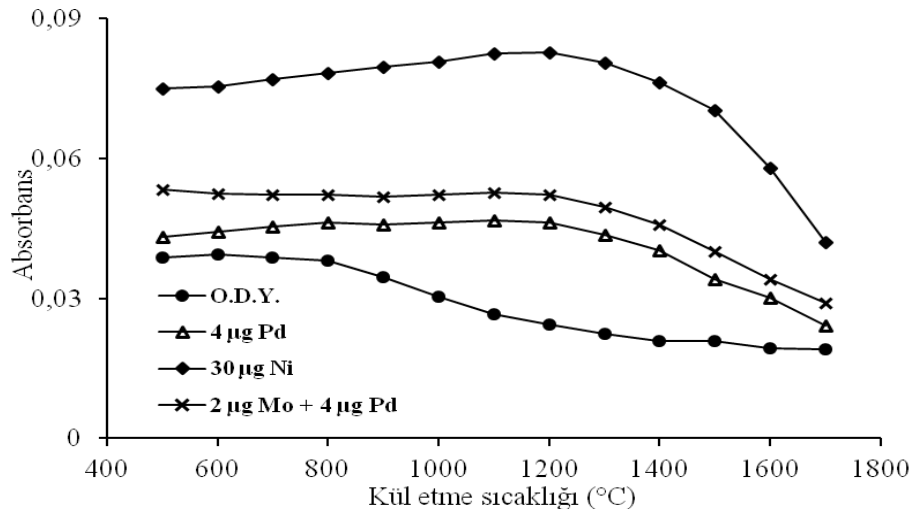
Aksi belirtilmedikçe, çizelgelerde verilen geri kazanma verimi sonuçları ayrı ayrı yapılan üç deney sonucunun ortalamasıdır. AAS ile yapılan analizlerde kalibrasyon grafiklerinden yararlanılmıştır. Kalibrasyon işlemlerinde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin (Madde 3.2.20) ortamları, deriştirilmiş haldeki sentetik örnek çözeltilerinin ortamlarına benzetilmiştir.

3.4. Deneyler ve Sonuçlar

3.4.1. ETAAS ile analiz için en uygun şartların belirlenmesi

Çalışmalara grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi ile arsenik tayininin yapılabilmesi için gerekli olan fırın sıcaklık programının belirlenmesi ile başlanılmıştır. Arsenik elementi için cihazın kullanma kılavuzunda verilen kurutma, atomlaşma ve temizleme sıcaklıkları ve bu sıcaklıklardaki artış ve tutulma süreleri sabit tutularak 20 µg/L derişimdeki As(V) standart çözeltisinin 20 µL'si (0,02 mL) prolitik karbon kaplamalı tüpe enjekte edilerek tayin edilmiştir. Bu çalışma sonunda, Şekil 3.2'de O.D.Y. (ortam düzenleyici yok) şeklinde gösterilen eğri ile verilen

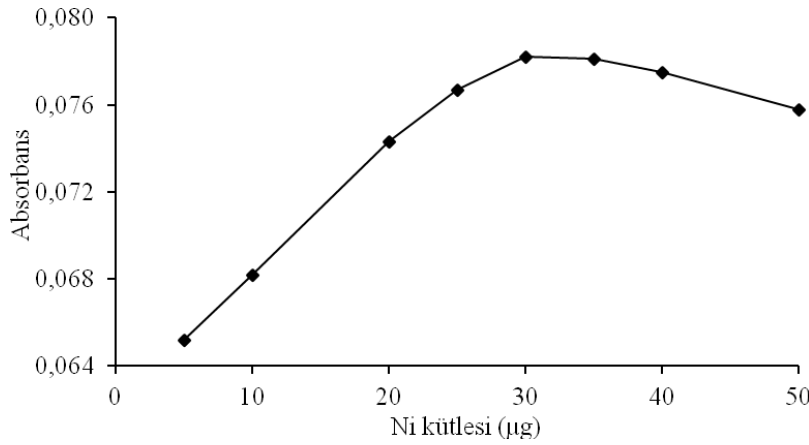
sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre 600 °C'tan sonra, kül etme basamağının sıcaklığının artırılmasıyla elde edilen absorbans değerlerinde azalma olmuştur. Bunun üzerine madde kaybı olmaksızın kül etme basamağının sıcaklığını artırabilmek amacıyla uygun ortam düzenleyici madde arayışına geçilmiştir. Bu amaçla ortam düzenleyici madde olarak literatürde arsenik tayininde kullanıldığı belirtilen ortam düzenleyici maddelerden nikel, paladyum ve molibden denenmiştir [55]. Bu tür ortam düzenleyici maddelerin literatürdeki kullanım miktarları dikkate alınarak Madde 3.2.5'te verilen stok çözeltilerden 2,0 mg/mL Ni, 0,4 mg/mL Pd ve 0,4 mg/mL Pd + 2 mg/mL Mo çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden alınan 1'er mL'lik kısımlar üzerine 1'er mL 40 µg/L derişimde As(V) çözeltisi ilave edilerek 2 mL hacminde ortam düzenleyici içeren arsenik çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin 20 µL'si prolitik karbon kaplamalı tüpe enjekte edilerek Şekil 3.2'de verilen sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 3.2. Ni, Pd ve Mo+Pd ortam düzenleyicilerinin As(V)'in kül etme sıcaklığına etkisi

Ortam düzenleyici madde varlığında yapılan sıcaklık çalışmaları sonucunda kül etme basamağı sıcaklığı her üç ortam düzenleyici madde için 1200 °C olarak bulunmakla beraber en yüksek absorbans değeri ortam düzenleyici madde olarak nikel kullanımıyla elde edilmiştir (Şekil 3.2). Bundan sonraki çalışmalar 1200 °C'lık kül etme basamağı sıcaklığında nikel miktarının tayin elementi atomlaşma verimine etkisinin araştırılması olmuştur. Çizelge 3.3'de verilen sıcaklık programı

kullanılarak, Madde 3.2.5'te verilen stok nikel çözeltisinin uygun şekilde seyreltilmesi ile hazırlanan farklı derişimlerdeki Ni çözeltilerinden (500 mg/L, 1000 mg/L, 2000 mg/L, 2500 mg/L, 3000 mg/L, 3500 mg/L, 4000 mg/L veya 5000 mg/L) alınan 1 mL lik çözeltiler üzerine 1'er mL 40 µg/L derişimdeki As(V) çözeltisi ilave edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltilerden 20 µL lik otomatik örnek alıcısı ile alınan kısımlar atomlaştırıcıya enjekte edilmiştir. Ölçümler üç kez tekrarlanarak elde edilen ortalama absorbans değerleri, Ni kütlesine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Ni ortam düzenleyici kütlesinin As(V)'in absorbansına etkisi

Şekil 3.3'ten görüldüğü gibi en yüksek absorbans değerine 20 µL'lik enjeksiyon çözeltisinde bulunan 30 µg Ni kullanımıyla ulaşılmıştır. Bundan sonraki tayinler Çizelge 3.3'te verilen grafit fırın sıcaklık programı için belirlenen en uygun şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3. Arsenik elementi için en uygun grafit fırın sıcaklık programı

Basamak	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık artış süresi (s)	Tutma süresi (s)	Ar akış hızı (L/dakika)
Kurutma-I	80	10	10	0,3
Kurutma-II	130	15	15	0,3
Kül etme	1200	15	15	0,3
Atomlaşma	2600	1	3	0,0
Temizleme	2700	1	2	0,3

3.4.2. Ayırma ve zenginleştirme çalışmaları

Optimum tayin şartları belirlendikten sonra, Amberlite IRA 900 reçinesi kullanılarak As(III) ve As(V) iyonlarının türleme ve zenginleştirme çalışmalarına geçilmiştir. Bu amaçla, standart As(III) çözeltisinden (Madde 3.2.2) ve standart As(V) çözeltisinden (Madde 3.2.4) 2'şer mL alınarak su ile 50 mL'lik As(III) ve As(V) çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin pH'ları 0,1 mol/L'lik HCl ve 0,1 mol/L'lik NaOH çözeltileri ile 2-10 arasında ayarlanmıştır. Geri kazanma verimini etkileyecek en önemli faktörlerden birisi, iyonların reçine yüzeyinde ne şekilde ve hangi pH'da tutunacağıdır. İkincisi ise reçine yüzeyinde tutunan iyonların geri alınmasında kullanılacak çözeltinin cinsi, derişimi ve hacmidir. Bu sebeple, uygun pH'yı belirlemek amacıyla pH'nın geri kazanma verimine etkisi incelenmiş ve aynı zamanda da geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi de araştırılmıştır. Bu amaçla HCl ve HNO₃ denenmiş ve uygun pH'da en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı çözücü cinsi ve derişimi bulunmuştur. pH 4'te Amberlite IRA 900 reçinesinde As(III) iyonlarının tutunmadığı (%R < 8), As(V) iyonlarının ise nicel olarak tutunduğu görülmüştür. pH 8'de ise, her iki iyonun da nicel olarak tutunduğu bulunmuştur. Bu nedenle, As(III) ve As(V) iyonlarının nicel olarak birbirlerinden ayrılması mümkün olmuştur. Daha sonraki çalışmalar As(V) iyonlarının As(III) varlığında zenginleştirilmesi şeklinde olmuş ve geri kazanma verimini etkileyebilecek diğer değişkenler araştırılmıştır. Bu değişkenlerden birisi olan örnek çözeltilerinin kolondan akış hızları incelenmiş ve uygun akış hızı belirlenmiştir. Belirlenen en uygun şartlarda As(V) iyonu için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği çalışılmıştır. İncelenen diğer bir konu ise, örnek çözelti hacminin geri kazanma verimine olan etkisidir. Yani ne kadar seyreltik çözeltiden zenginleştirme yapılabileceği araştırılmıştır.

Sulu ortamlarda, özellikle atık sularda bulunan As(V) iyonunun ayrılarak ortamdan uzaklaştırılması amaçlandığı için, çalışmanın başka bir aşaması da bu tür ortamlarda bulunabilecek diğer metal iyonlarının geri kazanma verimine etkisinin araştırılması olmuştur. Bu sebeple, As(V) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntem atık sularda bulunabilecek diğer elementlerin varlığında

tekrarlanmış ve tolerans sınırları belirlenmiştir. Bozucu etkinin söz konusu olduğu durumlarda, bu etkiler maskeleyme yöntemi kullanılarak giderilmeye çalışılmıştır.

As(V)'in tayini için tüm şartlar belirlendikten sonra, As(III) ve As(V) içeren ve pH'ları 8'e ayarlanan çözeltiler kolonlardan geçirilerek ortamda bulunan toplam arsenik miktarı tayin edilmiştir. pH 8 ve pH 4'te elde edilen değerler birbirinden çıkartılarak As(III) derişimi bulunmuştur.

Çalışılan diğer bir konu ise, Amberlite IRA 900 reçinesinin As(V) iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin tayini olmuştur.

Son olarak da geliştirilen yöntem bir belgeli referans atık su örneğine ve çeşitli gerçek su örneklerine uygulanarak, sırasıyla yöntemin doğruluğu ve uygulanabilirliği gösterilmiştir.

Geri alma çözeltisi ve pH'nın geri kazanma verimine etkisi

Zenginleştirme çalışmalarına 4 µg/L'lik sentetik As(III) ve As(V) çözeltileri (Madde 3.2.21) kullanılarak, pH'nın geri kazanma verimine etkisi araştırılarak başlanılmıştır. Aynı anda incelenen diğer bir konu ise geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin etkisidir. İncelenen bu iki konu birbiriyle iç içe olup, aynı zamanda çalışılmasına rağmen ayrı ayrı anlatılacaktır.

Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi

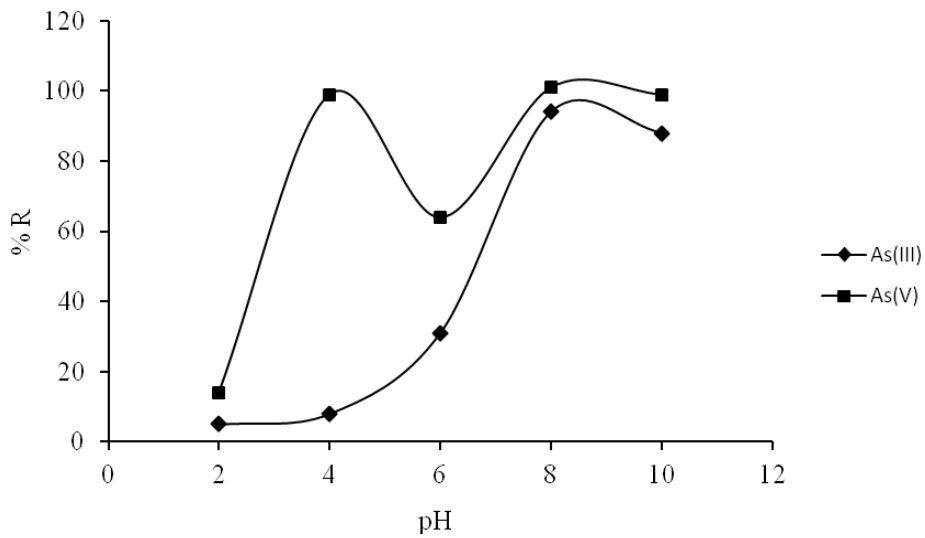
Standart As(III) çözeltisinden (Madde 3.2.2) ve standart As(V) çözeltisinden (Madde 3.2.4) 2'şer mL alınıp toplam hacimleri su ile 50 mL'ye seyreltilerek ayrı ayrı sentetik örnek çözeltileri hazırlanmış ve pH'ları 0,1 mol/L'lik HCl ve 0,1 mol/L'lik NaOH çözeltileri ile 2-10 arasında ayarlanmıştır. Bu çözeltiler kolonlardan geçirilmeden önce, kolonlar pH'sı 0,1 mol/L'lik HCl ve 0,1 mol/L'lik NaOH çözeltileri ile 2-10 arasında ayarlanmış ultra saf su çözeltileri geçirilerek örnek çözeltilerin pH'sına şartlandırılmıştır. Daha sonra pH'sı ayarlanan sentetik örnek

çözeltileri yaklaşık 1 mL/min'lık bir hızla kolonlardan geçirilmiştir. Kolonlarda tutunan iyonların geri alınması amacıyla, 1 mol/L HCl ve 1 mol/L HNO₃ çözeltileri denenmiş ve HCl ile daha yüksek geri kazanma verimleri elde edilmiştir.

pH'nin geri kazanma verimine etkisi

pH'ları 2-10 arasında ayarlanan sentetik örnek çözeltilerinin (Madde 3.2.21) şartlandırılmış kolonlardan 1 mL/min'lık bir hızda geçirilmesi ve 1 mol/L'lık HCl çözeltisi ile daha yüksek geri kazanma verimlerine ulaşılmasından sonra geri alma çözeltisi olarak HCl'in kullanılması uygun görülmüş ve 2 mol/L ve 3 mol/L derişimleri denenmiştir. Şekil 3.4'te 5 mL 3 mol/L HCl asit çözeltisi kullanılarak elde edilen geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi görülmektedir. Şekil 3.4'den görüldüğü gibi As(III) ve As(V)'in pH 4'te nicel olarak ayrılması mümkündür. As(V)'in geri kazanma verimine, geri alma çözeltisi cinsi, hacmi ve derişiminin etkisi Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda hazırlanan sentetik çözeltilerden As(III) varlığında pH 4'te As(V)'in zenginleştirilmesi için gerekli diğer şartlar araştırılmıştır.



Şekil 3.4. pH'nin As(III) ve As(V)'in geri kazanma verimine etkisi

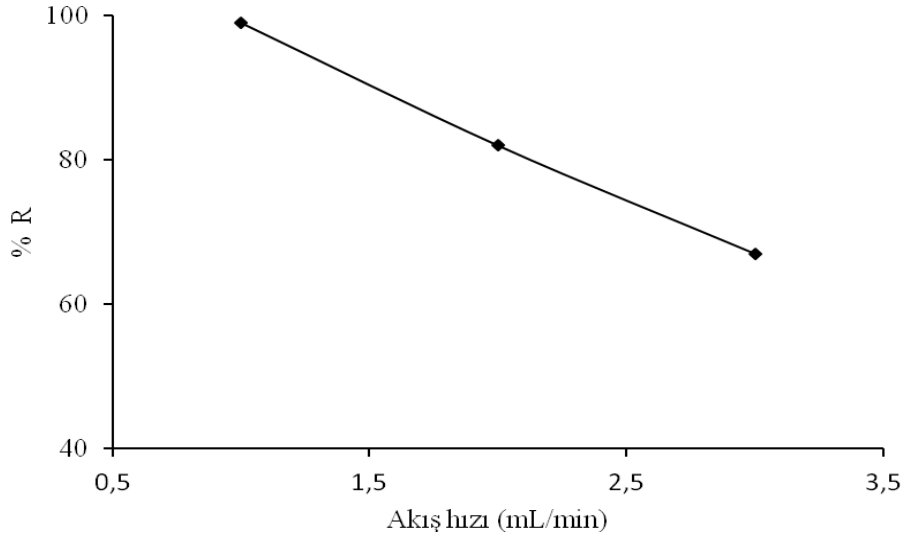
Çizelge 3.4. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin As(V)'in geri kazanma verimine etkisi

Geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi	% R ^a ± s
5 mL 1 mol/L HCl	43 ± 4
5 mL 2 mol/L HCl	74 ± 4
5 mL 3 mol/L HCl	98 ± 3
5 mL 1 mol/L HNO ₃	35 ± 5
5 mL 2 mol/L HNO ₃	50 ± 3

^a Üç ölçüm ortalaması

Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi

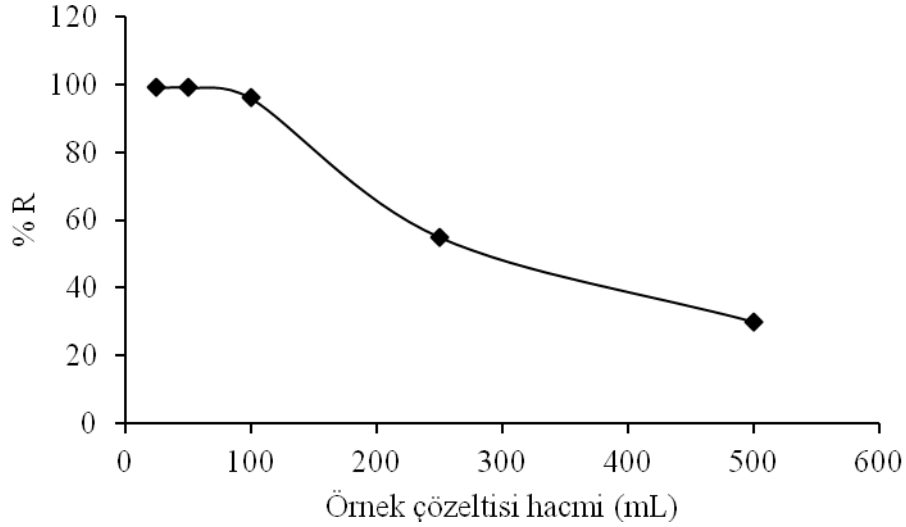
Elementin kolonda tutunmasının, kolondan geçen örnek çözeltisinin akış hızına ve tutunan iyonların geri alınma hızına bağlı olması ve ayrıca, örnek çözeltisinin akış hızının analiz süresinin belirlenmesinde etkili bir faktör olması sebebiyle bu etki de araştırıldı. Örnek çözelti akış hızını belirlemek amacıyla pH'sı 4'e ayarlanan çözelti öncelikle akış hızı (1-3) mL/min olacak şekilde kolonlardan geçirildi. Uygun geri alma çözeltisi kullanılarak geri alınan As(V) iyonlarının artan hızlardaki geri kazanma veriminin azalması üzerine daha yüksek hızlar denenmedi. Geri kazanma veriminin artan hızla değişimi Şekil 3.5'te verilmiştir. Örnek çözeltisi akış hızının 1 mL/min olarak bulunması üzerine çözelti hacmi çok küçük (5 mL) olduğundan geri alma çözeltisi akış hızı da 1 mL/min olarak alınmış ve uygulanmıştır.



Şekil 3.5. Akış hızının As(V)'in geri kazanma verimine etkisi

Örnek çözeltisi hacminin geri kazanma verimine etkisi

Çok düşük derişimlere sahip gerçek örnek çözeltileri ile çalışıldığında, uygulanabilir en büyük örnek çözeltisi hacminin bilinmesi önemlidir. Aynı zamanda, yüksek zenginleştirme katsayısı elde edilebilmesinde de uygulanabilir en büyük örnek çözeltisi hacminin belirlenmesi gerekir. Bu amaçla, As(V) iyonunun miktarı sabit tutularak örnek hacmi artırıldı ve bir seri farklı derişimde örnek çözeltisi hazırlandı. Bu amaçla, standart As(V) çözeltisinden (Madde 3.2.4) alınan 2'şer mL çözelti 25, 50, 100, 250 ve 500 mL' lik ölçülü balonlara aktarılarak su ile işaret çizgisine kadar seyreltildi. Böylece 8, 4, 2, 0,8 ve 0,4 µg/L lik As(V) çözeltileri hazırlanmış oldu. Bu çözeltiler belirlenen optimum koşullarda (adsorban miktarı, pH, geri alma çözeltisi ve akış hızı) kolonlardan geçirildi, elde edilen sonuçlar Şekil 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.6' da görüldüğü gibi As(V) için 100 mL'lik örnek çözeltisi hacmine kadar geri kazanma veriminde çok fazla değişiklik olmamış hatta 100 mL'lik çözelti ile % 96 geri kazanma verimi elde edilmiştir. Daha sonra 250 mL'lik çözelti ile ancak % 55'lik bir geri kazanma verimi elde edilebilmiştir. 500 mL'lik çözelti için geri kazanma verimi daha da düşmüştür. Bu sonuçlara göre uygulanabilir örnek çözeltisi hacmi 100 mL'dir yani 2 µg/L'lik bir çözeltide bulunan As(V) iyonları geliştirilen yöntemle 20 kat zenginleştirilerek tayin edilebilecektir.



Şekil 3.6. Örnek çözeltisi hacminin As(V)'in geri kazanma verimine etkisi

Yabancı iyonların geri kazanma verimine etkisi (Girişim etkisi)

Yapılan çalışmada en önemli değişkenlerden biri de girişim etkisi yapan iyonların tespit edilmesidir. Bu amaçla, su örneklerinde çok bulunan Na^+ , K^+ gibi alkali metal iyonları ile Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi toprak alkali metal iyonları ve Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cd^{3+} , Fe^{3+} ve Mn^{2+} gibi bazı eser element iyonlarının As(V)'in zenginleştirilmesine etkileri incelendi. Standart As(V) çözeltisinden (Madde 3.2.4) alınan 2 mL çözeltiye etkisi incelenecek iyonlardan farklı derişimde ilaveler yapılarak toplam hacim 50 mL'ye tamamlandı. Daha sonra, 4 $\mu\text{g/L}$ derişiminde As(V) ve Çizelge 3.5'te verilen derişimlerde yabancı iyon içeren 50 mL'lik bu çözeltilere geliştirilen zenginleştirme ve tayin yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5'ten görüldüğü gibi alüminyum ve demir iyonları dışındaki diğer iyonların çok yüksek derişimlerde (sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve bakır için 12500 kat; mangan, çinko ve kadmiyum için 25000 kat) olmaları durumunda bile As(V) nicel olarak tayin edilmiştir.

Çizelge 3.5. As(V)'in geri kazanma verimine farklı elementlerin girişim etkisi(As(V) derişimi: 4 µg/L ve çözelti hacmi: 50 mL)

Girişim etkisi incelenen iyon	Derişim (mg/L)	% R ^a ±s	Girişim etkisi incelenen iyon	Derişim (mg/L)	% R ^a ±s
Na ⁺	5	98 ± 4	Mn ²⁺	5	99 ± 4
	25	97 ± 1		25	98 ± 5
	50	96 ± 3		50	98 ± 4
	100	78 ± 4		100	102 ± 7
K ⁺	5	99 ± 3	Zn ²⁺	5	99 ± 5
	25	98 ± 2		25	98 ± 8
	50	90 ± 4		50	95 ± 7
	100	87 ± 3		100	97 ± 5
Ca ²⁺	5	97 ± 4	Ni ²⁺	5	96 ± 3
	25	95 ± 7		25	94 ± 4
	50	95 ± 3		50	90 ± 6
	100	75 ± 5		100	79 ± 5
Mg ²⁺	5	98 ± 6	Cd ²⁺	5	99 ± 4
	25	96 ± 4		25	98 ± 2
	50	94 ± 4		50	97 ± 4
	100	78 ± 6		100	98 ± 6
Cu ²⁺	5	97 ± 4	Fe ³⁺	5	Tayin edilemedi
	25	93 ± 3			
	50	94 ± 2			
	100	81 ± 5			
Al ³⁺	5	Tayin edilemedi			

^aÜç ölçümün ortalaması

Al³⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının varlığında ise As(V) iyonları tayin edilememiştir. Alüminyum ve demirin girişim etkisini önlemek amacıyla ortama EDTA çözeltisi ilave edilerek bu iyonlar maskelenmeye çalışıldı. Bu amaçla As(V) ile Al³⁺ ve Fe³⁺ iyonlarını içeren örnek çözeltilere yaklaşık 10 mL 0,01 mol/L EDTA çözeltisi ilave

edildi. Bu şartlarda elde edilen geri kazanma verimleri Çizelge 3.6’da verilmiştir. Bu durumda 2500 kat Al^{3+} ve 5000 kat Fe^{3+} varlığında As(V) nicel olarak tayin edilebilmiştir.

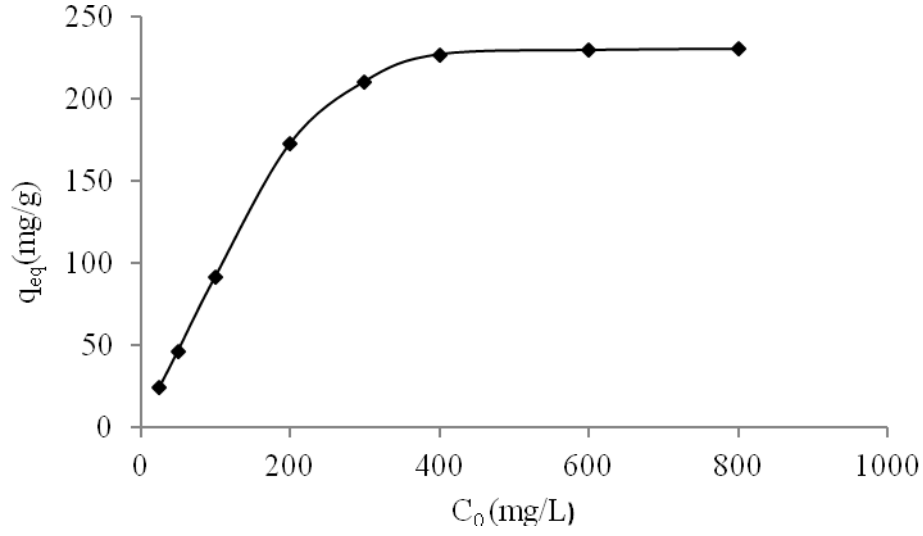
Çizelge 3.6. EDTA varlığında Al(III) ve Fe(III) iyonlarının girişim etkileri

Girişim etkisi incelenen iyon	Derişim (mg/L)	% $R^{a\pm s}$
Al^{3+}	5	98 ± 3
	10	95 ± 2
	25	84 ± 4
	5	97 ± 4
	10	93 ± 3
	25	94 ± 2
	50	81 ± 5

^aÜç ölçümün ortalaması

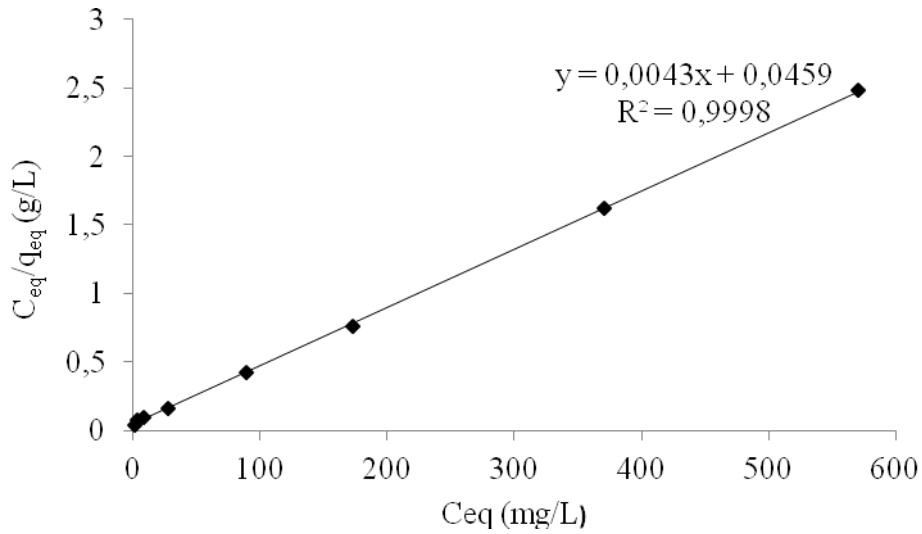
3.4.3. Adsorpsiyon kapasitesinin tayini

Amberlite IRA 900 reçinesinin As(V) iyonlarını adsorplama kapasitesini belirlemek amacıyla 1000 mg/L’lik stok As(V) (Madde 3.2.3) çözeltisinden seyreltme yoluyla 25, 50, 100, 200, 300, 400, 600 ve 800 mg/L’lik 50 mL çözeltiler hazırlandı. 100 mL’lik erlenlere alınan bu çözeltilerin pH’ları 0,1 mol/L’lik HCl ve 0,1 mol/L’lik NaOH çözeltileri kullanılarak pH 4’e ayarlandı. Daha sonra bu çözeltilere 0,05 g Amberlite IRA 900 reçinesi ilave edildi. Hazırlanan bu çözeltiler çalkalamalı su banyosunda 298 K’de 150 rpm çalkalama hızında 120 min çalkalandı. Çözeltide bulunan reçine süzülerek sulu fazdan ayrıldı, sulu fazda tutunmadan kalan As(V) iyonlarının derişimi gerekli seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra tayin edildi. Madde 2.1.7’de verilen Eş. 2.5 kullanılarak 1 g adsorbanda dengede tutunan As(V) derişimi hesaplandı (q_{eq}). Hesaplanan q_{eq} değerlerinin başlangıç derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle adsorpsiyon profili elde edildi (Şekil 3.7). Ölçümler sonucunda, 1,0 g adsorban kullanılarak bulunan en yüksek q_{eq} (mg/g) değeri, adsorbanın deneysel olarak bulunan adsorpsiyon kapasitesini (q_{den} , mg/g) vermektedir.

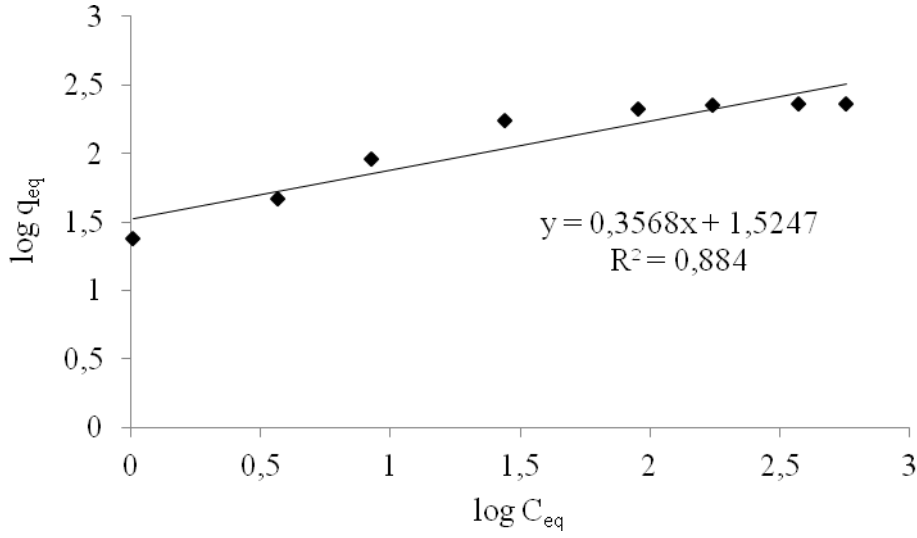


Şekil 3.7. As(V) için adsorpsiyon profili

As(V) iyonlarının Amberlite IRA 900 reçinesi yüzeyindeki adsorpsiyonun hangi izoterm modeline uygun olduğunu bulmak amacıyla hesaplanan q_{eq} değerleri Madde 2.2’de verilen Eş. 2.7 ve Eş. 2.8’e göre grafiğe geçirildi. 298 K sıcaklık için elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri Şekil 3.8 ve 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.8. As(V) adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi



Şekil 3.9. As(V) adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi

Farklı derişimlerle elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak oluşturulan doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich izotermlerinden adsorpsiyon sabitleri q_m , K_L , K_F ve n değerleri hesaplandı. Elde edilen bu değerler Çizelge 3.7’de verilmiştir.

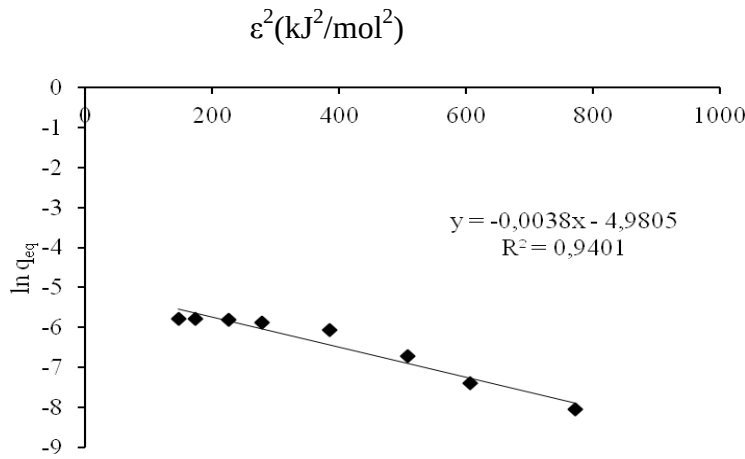
Çizelge 3.7. Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine ilişkin sabitler

q_{den} (mg/g)	Langmuir modeli			Freundlich modeli			D-R modeli	
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2	E (kJ/mol)	q_m (mg/g)
229,9	232,6	0,094	0,9998	33,5	2,8	0,8840	11,47	514,7

Çizelge 3.7’ de görüldüğü gibi 298 K’de Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri için R^2 değerlerine bakıldığında, doğrusallaştırılmış Freundlich izoterm modeli için elde edilen R^2 değerinin 1’den çok farklı olduğu görülmektedir. R^2 değerinin 1’e çok yakın olması nedeniyle, adsorpsiyonun Langmuir modeline uygun olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri de Langmuir modelinden elde edilen değere yakındır. Freundlich izoterm modelinden bulunan kapasite değeri de deneysel değerden çok farklıdır. Langmuir adsorpsiyon modelinin uygunluğunu belirlemek için kullanılan R_L terimi başlangıç derişimleri

kullanılarak Eş. 2.11'e göre hesaplanmış ve elde edilen değerler 0 ile 1 arasında bulunmuştur. Bu sonuca göre de adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğunu söyleyebiliriz.

Deneyssel olarak elde edilen veriler, D-R izoterm modeline uygulanarak da adsorpsiyonun tipi yani fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığı araştırıldı. 298 K'de gerçekleşen adsorpsiyona ilişkin $\ln q_{eq}$ değerleri Polonyi potansiyeli değeri olan ϵ^2 'ye karşı grafiğe geçirilerek doğrusallaştırılmış D-R izotermi elde edildi (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. As(V) adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış D-R izotermi

Doğrusallaştırılmış D-R izoterminin eğiminden β , kesim noktasından da q_m değeri hesaplandı. Eş. 2.10'a göre bulunan adsorpsiyon serbest enerjisi E değerinin yaklaşık 11,47 kJ/mol olması (Çizelge 3.7) adsorpsiyonun kimyasal yani iyon değişimi olduğunu göstermektedir [47].

3.4.4. As(III) Tayini

Ortamda bulunan As(III) iyonlarını tayin etmek için standart As(III) çözeltisi (Madde 3.2.2) ve standart As(V) çözeltisinden (Madde 3.2.4) 1'er mL çözelti alınarak toplam hacim 50 mL'ye tamamlanarak hazırlanan çözeltiler, pH'ları 8'e ayarlanarak kolonlardan geçirildi. 5 mL 3 mol/L HCl çözeltisi ile kolonlarda tutunan As(III) ve

As(V) iyonları geri alındı ve analiz edildi. Elde edilen toplam arsenik miktarından [As(III) ve As(V)] pH 4'te elde edilen As(V) miktarı çıkarılarak As(III) hesaplandı.

3.4.5. Analitik değişkenler

Deneysel olarak belirlenen en uygun koşullarda As(V) için kesinlik, doğruluk, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler de belirlenmiştir.

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)

Aletsel gözlenebilme sınırını belirleyebilmek için pH'sı 4 e ayarlanmış tanık çözelti olarak kullanılmak üzere 0,2 µg/L'lik As(III) ve As(V) içeren 50 mL'lik bir çözelti hazırlandı. Bu çözelti belirlenen en uygun koşullarda kolondan geçirildi. Kolonda tutulan iyonlar 50 mL 3 mol/L HCl çözeltisi kullanılarak geri alındı yani zenginleştirme yapılmamış oldu. Tayin için oluşturulan kalibrasyon doğrusunun denklemi $A = 0,0032 C + 0,0024$ ($R^2 = 0,9976$) dir. Burada A: absorbans, C: derişim (µg/L)'dir. Tanık örnek çözeltisi sinyallerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen aletsel gözlenebilme sınırı (LOD) $3s_b/m$ bağıntısı ile hesaplanmıştır. Burada, s_b : tanık deney çözeltisinin standart sapması ($N = 18$), m: kalibrasyon doğrusunun eğimidir. Tanık örnek çözeltisi sinyallerinin standart sapmasının 10 katına karşılık gelen aletsel tayin sınırı da (LOQ) $10s_b/m$ bağıntısıyla hesaplanmıştır. Analitik gözlenebilme sınırı ise hesaplanan LOD değerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile [56], analitik tayin sınırı da hesaplanan LOQ değerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Doğrusal çalışma aralığının alt sınırı LOQ değeri olarak, üst sınırı ise AAS üretici firmasının önerdiği değer olarak alınmış ve 0,021 µg/L – 40 µg/L olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.8. As(V)'in Amberlite IRA 900 reçinesi ile zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler

Değişkenler	Değer
Aletsel gözlenebilme sınırı (LOD), ng/L N =18	126
Analitik gözlenebilme sınırı, ng/L (LOD/Zenginleştirme faktörü)	6,3 (126/20)
Tayin sınırı (LOQ), ng/L (N=18)	420
Analitik tayin sınırı, ng/L (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	21 (420/20)

Kesinlik

Geri kazanma veriminin belirlenen en uygun zenginleştirme şartlarında (adsorban miktarı: 0,3 g, pH: 4, geri alma çözeltisi: 5 mL 3 mol/L HCl çözeltisi ve akış hızı: 1 mL/min) kesinliğini belirleyebilmek amacıyla, kolondan sırasıyla 4 µg/L derişimde 50 mL'lik örnek çözeltisi, 5 mL 3 mol/L'lik geri alma çözeltisi ve 10 mL 0,1 mol/L'lik rejenerasyon çözeltisi geçirilmiştir. Bu çevrim 7 kez tekrarlanmıştır. Geri alma çözeltisindeki As(V) iyonları GFAAS ile analiz edilmiştir. Aynı işlemler sadece As(III) iyonu içeren çözeltilerin pH'ları 8'e ayarlanarak da tekrarlanmıştır. Analiz sonucunda As(V) ve As(III) iyonları için elde edilen ortalama geri kazanma verimlerinin bağıl standart sapması hesaplanarak yöntemin kesinliği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. En uygun şartlarda geri kazanma veriminin kesinliği

iyon	% $R \pm ts/\sqrt{N}$ % 95 güvenle	% Bağıl standart sapma, $(s/\bar{x}).100$	Ölçüm sayısı
As(V)	98,0 ± 0,5	0,6	7
As(III)	96,0 ± 0,5	0,6	7

Yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklerle uygulanabilirliği

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu araştırmak amacıyla, bir belgeli referans madde olan CWW-TM-D atık su örneği (Madde 3.2.23) kullanılarak As(V) analizi yapılmıştır. Bu amaçla hazırlanan aynı derişimdeki örnek çözeltilerinden üç tanesinin pH'sı 4'e diğer üç çözeltinin pH'sı ise 8'e ayarlanarak ve gerekli hacimde EDTA çözeltisi (Madde 3.2.19) ilave edildikten sonra kolonlardan geçirilmiş ve birbirine çok yakın değerler elde edilmiştir. Bu sonuca göre belgeli referans madde içeriğinin As(V) olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Belgeli referans atık su (CWW-TM-D) örneğinde As(V) tayini

Örnek	Bulunan değer ^a $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$	Belgeli değer (µg/mL)	Bağıl hata %
	As(V) µg/mL		
CWW-TM-D	24,0 ± 2,0	25,0 ± 0,3	- 4

^a % 95 güven seviyesinde üç ölçümün ortalamasıdır.

Daha sonra saf su kullanılarak hazırlanan 50 mL'lik model çözeltilerde As(V) tayini için pH 4'te, toplam arsenik ve dolaylı olarak da As(III) tayini için pH 8'de zenginleştirme ve analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.11'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 3.11. Model çözeltide arsenik türleme çalışması

Örnek No	Eklenen µg/L		Bulunan ^a µg/L			Bağıl hata %
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	Toplam As	
1	4	-	3,9 ± 0,3	-	-	-2,5
2	2	2	1,9 ± 0,5	2,0 ± 0,4	3,9 ± 0,3	-2,5
3	-	4	-	4,1 ± 0,3	-	+2,5

^a Üç ölçüm ortalamasıdır

Son olarak da geliştirilen yöntem çeşitli kaplıca ve içmece suyu ile şebeke suyundan

alınan gerçek örneklere uygulanmış ve As(V) ile As(III) içerikleri tayin edilmeye çalışılmıştır. Kaplıca ve şehir şebeke suyunda Al^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının bulunabileceği göz önünde bulundurularak gerekli miktarda EDTA çözeltisi ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Su örneklerinde As(V) ve As(III) tayini (su hacmi 50 mL)

Örnek	Eklenen $\mu\text{g/L}$		Bulunan ^a $\mu\text{g/L}$			Bağıl hata %
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	Toplam As	
Kaplıca Suyu A	-	-	$1,1 \pm 0,9$	$2,7 \pm 0,6$	$3,8 \pm 0,7$	-
	2	-	$3,0 \pm 0,6$	$2,7 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,3$	-1,7
	-	2	$1,1 \pm 0,6$	$4,7 \pm 0,4$	$5,8 \pm 0,4$	-
	2	2	$3 \pm 0,8$	$4,7 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,6$	-1,3
Kaplıca Suyu B	-	-	$4,3 \pm 0,6$	$3,9 \pm 0,6$	$8,2 \pm 0,2$	-
	2	-	$6,4 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,3$	-
	-	2	$4,3 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,4$	$10,3 \pm 0,3$	+0,1
	2	2	$6,4 \pm 0,6$	$5,8 \pm 0,5$	$12,2 \pm 0,4$	-
İçmece Suyu	-	-	$1,8 \pm 0,8$	$9,8 \pm 0,5$	$11,6 \pm 0,6$	-
	2	-	$3,8 \pm 1,1$	$9,9 \pm 0,9$	$13,7 \pm 0,7$	+0,7
	-	2	$1,8 \pm 0,5$	$11,9 \pm 0,3$	$13,7 \pm 0,4$	+0,7
	2	2	$3,8 \pm 0,7$	$11,8 \pm 0,4$	$15,6 \pm 0,6$	-
Şebeke Suyu	-	-	$0,7 \pm 0,7$	$0,8 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,6$	-
	2	-	$2,7 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,4$	-2,9
	-	2	$0,7 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,3$	-2,0
	2	2	$2,6 \pm 0,7$	$2,8 \pm 0,7$	$5,4 \pm 0,1$	-1,8

^a Üç ölçüm ortalamasıdır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser element analizlerinde, yaygın olarak kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu sebeple atık sularda ve çevresel örneklerde bulunan eser elementlerin tayininde kullanılmaktadır. Arsenik de çoğunlukla yer altı ve atık sularda bulunan toksik ve kansorejen bir element olduğundan tayini önemlidir. İnorganik arsenik türlerinin organik arsenik türlerinden daha toksik olması bu türlerin tayinini önemli kılmaktadır. İnorganik arsenik türlerinden As(III)'ün As(V)'den daha toksik olması da toplam arsenik tayininden çok, türlerin ayrı ayrı tayinini gerektirmektedir. Ancak, arsenik derişimlerinin AAS'nin tayin sınırının altında olması ve bulundukları ortamlarda pek çok bozucu etki yapabilecek diğer türlerin varlığı da duyarlı bir şekilde doğrudan tayinlerini mümkün kılmamaktadır.

Girişimi önlemek ve analiz elementini tayin edilebilir derişime getirmek için, iyon değıştirme, özütleme, adsorpsiyon vb. ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinden birisi kullanılarak girişim yapan bileşenler ile tayin elementi birbirlerinden ayrılır ve tayin elementi bizce bileşimi bilinen bir ortama alınmış olur.

Bu çalışmada ortam etkilerini gidermek ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak iyon değışimi tekniğı, iyon değıştirici reçine olarakta Amberlite IRA 900 kopolimeri kullanılmıştır.

Çalışmalar kolon tekniğı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve bu amaçla iç çapı 1 cm olan 30 cm yüksekliğinde ve üzerinde yaklaşık 100 mL'lik çözelti haznesi bulunan cam kolonlar kullanılmıştır. Kolon çapının 1 cm olması daha önce yaptığımız bir çalışmada belirlediğimiz bir değerdir. Kolon çapının artması, geri kazanma veriminin azalmasına sebep olmaktadır. Çünkü aynı miktar polimer daha geniş çaplı bir kolonda daha az yatak yüksekliğine sahip olacağından, çözeltinin kolondan geçiş hızı artmaktadır. Kolon çapının azalması ise numunenin süzülmesinde zorluk yaratmaktadır. 1 cm'lik kolonlarda As(V) iyonu için uygun süzme hızı 1 mL/min olarak bulunmuştur. Örnek çözeltileri kolonlardan (1-3) mL/min hızlarda geçirilmiş ancak en uygun hız olarak 1 mL/min bulunmuştur. Daha yüksek hızlarda geri

kazanma veriminde azalma gözlenmiştir. Çözeltinin reçine yüzeyinden hızla geçirilmesi durumunda, reçine yüzeyindeki iyonlarla çözeltideki iyonların yer değiştirebilmesi için yeterli sürenin tanınmaması yani yer değiştirme tepkimesinin tam olarak gerçekleşmemesi söz konusu olmakta, bu da geri kazanma veriminde azalmaya neden olmaktadır. Çözeltinin reçine yüzeyinden çok yavaş geçirilmesi de yer değiştirme tepkimesinin kinetiğini etkilemekte ve deney süresinin uzamasına neden olmaktadır. Bu nedenle çözelti akış hızı deneysel olarak bulunmalı ve uygulanmalıdır.

Zenginleştirme işlemlerinde en düşük hacimde geri alma çözeltisinin kullanılması amaçlandığından, en az reçine kullanımıyla en yüksek geri kazanma verimine ulaşılması önemlidir. Bu çalışmada adsorban olarak 0,3 g reçine kullanılmıştır. Bu miktar da daha önceki çalışmalarımızda belirlediğimiz ve zaman zaman uygunluğunu kontrol ettiğimiz bir değerdir.

Ortamda bulunan iyonların reçine üzerine tutunmasında pH'nın önemi çok büyüktür. Çünkü iyonlar pH'ya bağlı olarak farklı yapılarda bulunabilirler. Örneğin bu çalışmada olduğu gibi en yüksek geri kazanmanın sağlandığı pH 4'te As(V) iyonunun $H_2AsO_4^-$ yapısında ve As(III) iyonunun ise H_3AsO_3 yapısında olduğu bilinmektedir [57]. Kuvvetli bir anyon değiştirici olan ve yapısında fonksiyonel grup olarak tersiyer amin içeren Amberlite IRA 900 reçinesi büyük moleküllü anyonların ortamdaki uzaklaştırılmasına uygun bir yapıya sahiptir. Reçinenin, pH 4'te ortamda bulunan türlerden sadece $H_2AsO_4^-$ iyonunu yapısına bağlayabileceği görülmektedir. Sonuç olarak ortamın pH'sını kontrol ederek yani pH 4'te bu iki arsenik türünden sadece As(V) reçine yüzeyinde tutunduğu için bu türü diğerinden hem ayırmak hem de zenginleştirmek mümkün olmuştur. pH 8'de ise, ortamda As(III) ve As(V) türleri $H_2AsO_3^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ iyonları halinde bulunduğundan, her iki tür de reçine yüzeyinde tutunmuş ve zenginleştirilerek toplam arsenik tayin edilmiştir. As(III) derişimi bu iki tayin farkından bulunmuştur. As(V) iyonlarının GFAAS ile tayininde kül etme basamağının sıcaklığı çok önemlidir. Arseniğin kütle kaybı olmaksızın tayin edilebilmesi için gerekli olan en yüksek kül etme basamağı sıcaklığı ve ortam

düzenleyici madde cinsi ve miktarı belirlenmiştir. Analiz için cihaza enjekte edilen 20 µL örnek çözeltide 30 µg Ni olması durumunda kül etme basamağı sıcaklığı 1200 °C'a çıkmıştır.

Örnek çözeltisindeki arsenik derişimi çok düşük olduğu durumlarda, tayinin yapılabilmesi için büyük hacimde örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesi gerekebilir. Bu durumda zenginleştirmenin yapılıp yapılamayacağını araştırmak amacıyla örnek çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, örnek çözeltisindeki As(V) miktarı sabit tutularak çözelti hacmi arttırılmış ve gittikçe azalan derişimde bir seri çözelti hazırlanmıştır. Belirlenen en uygun şartlarda yapılan zenginleştirme işlemi sonucunda, 100 mL'ye kadar % 96'nın üzerinde geri kazanma verimi elde edilmiştir. 100 mL'lik çözeltideki As(V) derişimi 2 µg/L olup, bu değer normal olarak GFAAS ile doğrudan tayin edilebilir bir değerdir. Ancak, tayin ortamında bulunabilecek diğer türlerin bozucu etkileri nedeniyle, ayırma ve zenginleştirme işlemini uygulamak daha doğru sonuç elde etmek için gerekli olabilir. Geri alma çözeltisi hacmi 5 mL olduğundan uygulanan zenginleştirme işlemi sonucunda, teorik olarak % 100 zenginleştirme yapıldığı varsayılırsa, bu derişim yaklaşık 40,0 µg/L'ye çıkmakta ve tayin sırasında örneğin ortam düzenleyici madde çözeltisi ile yarı yarıya seyreltilmesi sonucunda kalibrasyon doğrusunun en uygun kullanılabilir bölgesine düşmektedir. Geliştirilen bu yöntemle analitik tayin sınırı 0,021 µg/L olarak bulunmuştur. Bunun anlamı, gözlenebilir sınır civarındaki derişimlerde As(V) içeren çözeltilerin 20 kat zenginleştirilerek derişimleri 0,006 µg/L'den 0,126 µg/L'ye çıkarılarak, arsenik miktarı tayin edilebilecektir.

Geliştirilen yöntemin 7 kez tekrarlanmasıyla elde edilen sonuç yöntemin kesinliği hakkında bilgi vermekte olup, As(V) iyonu % 95 güven seviyesinde $98,0 \pm 0,5$ 'lik geri kazanma verimiyle tayin edilebilmiştir. Ortamda bulunabilecek As(III) iyonlarının doğru tayinini gerçekleştirebilmek amacıyla, sadece As(III) içeren çözeltilerin pH değeri 8'e ayarlanarak kolonlardan geçirilmiş ve As(III) için % 95 güven seviyesinde $96,0 \pm 0,5$ 'lik geri kazanma verimi elde edilmiştir. Her iki tayinin bağıl standart sapması % 1'den küçük olup, çok iyidir.

Çalışılan konulardan birisi de gerçek ortamlarda bulunabilecek iyonların geri kazanma verimine etkisidir. Yapılan çalışmada bazı iyonların yüksek derişimde olsalar da As(V) iyonlarının reçine yüzeyinde tutunmasına etki etmedikleri ancak, bazı iyonların olumsuz etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cd^{3+} , Fe^{3+} ve Mn^{2+} varlığında As(V) tayini yapılmış ve geri kazanma veriminde azalmanın gözleendiği derişimler yani tolerans sınırları belirlenmeye çalışılmıştır. Al^{3+} ve Fe^{3+} dışında önemli sorunla karşılaşılmamış ve yüksek derişimlerde bu elementlerin yanında As(V)'in tayin edilebileceği gösterilmiştir. Ancak, düşük derişimlerdeki Al^{3+} ve Fe^{3+} varlığında bile As(V)'in tayini mümkün olmamıştır. Bunun nedeni Al^{3+} iyonlarının arsenik için birlikte çöktürme yönteminde kullanılan taşıyıcı element olmasıdır. Örneğin, Al^{3+} iyonu pH 4'de $\text{Al}(\text{OH})_3$ şeklinde çökmekte ve çökerken de As(V) iyonlarının birlikte çökmesine neden olmaktadır [17, 58]. Fe^{3+} iyonu da Al^{3+} iyonu gibi As(III) ve As(V) iyonlarını adsorplamaktadır [24]. Demir hidroksit, pH değerinin 7'nin altında olduğu asidik ortamlarda özellikle As(V) iyonlarını adsorplarken, yüksek pH değerlerinde her iki iyonu da adsorplamaktadır [4]. Demir hidroksitin bu özelliği nedeniyle arseniğin jeolojik dağılımında önemli bir rol oynadığı bildirilmektedir. As(V) iyonlarının bu iyonlar varlığında tayini ancak, maskeleyme yapmak amacıyla EDTA çözeltisi kullanımıyla mümkün olmuştur. Fe^{3+} ve Al^{3+} nın EDTA ile kompleksleri oluşturularak yüksek derişimlerde de As(V) tayin edilebilmiştir.

Bu çalışmada doğruluğun kontrol edilmesi belgeli referans madde analizi ve katkılı gerçek örnek analizi ile yapılmıştır. Geliştirilen yöntem CWW-TM-D atık su örneğine (Madde 3.2.23) uygulanıp, % 4 bağıl hata ile As(V) tayin edilerek yöntemin doğruluğu gösterilmiştir. Gerçek örnek ortamına sahip bu Belgeli referans maddelerde yapılan zenginleştirme, yöntemin gerçek örneklerde girişim etkisi olmadan kullanılabileceğini göstermektedir.

Yöntemin gerçek örneklere uygulanabilirliğini incelemek amacı ile Ankara çevresinden temin edilen çeşitli su örneklerinde zenginleştirme ve türleme çalışmaları yapılmıştır. Çizelge 3.12.'de verilen sonuçlara göre arsenik % 5'den daha düşük bağıl hata ile tayin edilebilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre kaplıca ve

çeşme suyunun, Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme suları ve kullanım suları için hazırladığı mevzuata uygun olduğu görülmüştür [2]. Özellikle içme suyu olarak kullanılan şebeke suyu toplam arsenik içeriği 10 µg/L sınırının oldukça altındadır. Kaplıca suyu örneklerinde ise sadece “içmece suyu C” Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği sınıra yakındır.

Kullanılan iyon değiştirici Amberlite IRA 900 reçinesinin As(V) için adsorpsiyon kapasitesi de tayin edilmiştir. Kolon dolgu maddesinin tayin edilecek elementi adsorplama yeteneği adsorplama kapasitesi olarak tanımlanmaktadır. Kesikli yöntem uygulanarak elde edilen değerler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak adsorpsiyonun Langmuir modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermine eğiminden bulunan adsorpsiyon kapasitesi 298 K'de 232,6 mg/g başka bir deyişle $3,10 \times 10^{-3}$ mol/g'dır. Langmuir izoterm modelinin enerji bakımından homojen dağılım gösteren yüzeylerdeki tek tabakalı adsorpsiyonu esas alması nedeniyle, As(V) iyonlarının Amberlite IRA 900 reçinesi yüzeyine tutunmasının tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğu ve bu tabakanın tamamen dolmasıyla adsorpsiyonun tamamlandığı ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı sonucuna varıldı. Bu sonucu pekiştiren bir olgu da, madde miktarının artmasına rağmen aynı sıcaklık için kapasitenin artmaması yaklaşık sabit kalmasıdır. Adsorban madde olarak kullanılan Amberlite IRA 900 reçinesinin sentetik bir madde olması ve üretici firma tarafından yüzey özelliklerinin homojen dağılım gösterdiğinin belirtilmesi vardığımız sonucu doğrulamaktadır.

As(V) iyonlarının adsorban yüzeyine kimyasal mı veya fiziksel mi tutunduğunu belirlemek için elde edilen değerler Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uygulandı ve hesaplanan adsorpsiyon enerjisi 11,47 kJ/mol olarak bulundu. Literatürde, adsorpsiyon enerjisinin 9 kJ/mol ile 16 kJ/mol arasında olması durumunda adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu bilgisi yer almaktadır [57]. Adsorpsiyon enerjisinin 11,47 kJ/mol olarak bulunması, adsorpsiyon tipinin kimyasal adsorpsiyon olduğu ve iyon değişimi tepkimesi şeklinde gerçekleştiği sonucuna varmamızı sağladı. İyon değişimi tepkimesiyle, adsorbanın yapısında

bulunan Cl^- iyonları yüzeyden ayrılmakta, bunların yerine pH 4'te çözeltide bulunan H_2AsO_4^- iyonları adsorban yüzeyine bağlanmaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda Amberlite IRA 900 reçinesinin sadece As(V)'in ayırma ve zenginleştirilmesinde değil, yüksek derişimde arsenik içeren ortamlardan uzaklaştırılma çalışmalarında da kullanılabileceği görülmektedir. Çünkü geri alma çözeltisi olarak kullanılan maddenin kolayca nötralize edilmesi ve adsorbanın rejenere edilerek çok kez kullanılması mümkündür.

Arsenik için geliştirilen yöntemin literatürde verilen bazı katı faz özütleme yöntemi ile zenginleştirilmesi ve türlemesi çalışmaları ile karşılaştırması Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bulunan sonuçlar oldukça iyidir.

Çizelge 4.1. Arseniğin Amberlite IRA 900 ile zenginleştirilme/türleme çalışmasında elde edilen pH ve LOD sonuçlarının karşılaştırılması

Yöntem	Teknik	Örnek	pH	LOD ^a µg/L	Kaynak
GFAAS	SPE	Su	10,0	0,024	[6]
ETAAS	SPE	Su	4,0-10,0	0,06	[7]
HGAAS	SPE	Su	3,0	0,009	[20]
HGAAS	SPE	Su	7,0	0,011	[22]
HGAAS	SPE	Su	6,0	0,013	[23]
FI-HGAAS	SPE	Su	7,0	0,07-0,4	[26]
FI-HGAAS	SPE	Su	7,0	0,5	[27]
ICP-MS	SPE	Su	7,5	0,24	[35]
ICP-MS	SPE	Su	1,0-3,0	0,0045	[36]
HPLC-ICP-MS	SPE	Su	2,5	0,2	[37]
FI-AFS	SPE	Su	5,0-6,0	0,002	[38]
HG-DC-AFS	SPE	Su	3,0	0,0038	[39]
GFAAS	SPE	Su	4,0	0,0063	Bu çalışma

^a LOD: Gözlenebilme sınırı

KAYNAKLAR

1. Hall, A.H., "Chronic arsenic poisoning", *Toxico. Lett.*, 128: 69-72 (2002).
2. Agency for toxic substances and Disease Registry, "The ATSDR 2011 Substance Priority List", www.atsdr.cdc.gov/
3. Mohan, D., Pittman Jr., C. U., "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review", *J. Hazard. Mater.*, 142: 1-53 (2007)
4. Sharma, V. K., Sohn, M., "Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations and remediation", *Environ. Intern.*, 35:743-759 (2009).
5. WHO (World Health Organization), Guidelines for Drinking Water Quality vol.1, Health Criteria and Supporting Information, 3rd ed. **World Health Organization**, Geneva, Switzerland, (2006).
6. Liang, P., Liu, R., "Speciation analysis of inorganic arsenic in water samples by immobilized nanometer titanium dioxide separation and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination", *Anal. Chim. Acta.*, 602: 32-36 (2007).
7. Rahman, I.M.M., Begum, Z.A., Nakona, M., Furusho, Y., Maki, T., Hasegawa, H., "Selective separation of arsenic species from aqueous solutions with immobilized macrocyclic material containing solid phase extraction columns", *Chemosphere*, 82: 549-556 (2011).
8. Voice, T.C., Pino, L.V.F., Havezov, I., Long, D.T., "Field deployable method for arsenic speciation in water", *Phys. and Chem. Eart.*, 36: 436-441 (2011).
9. Tang, A., Ding, G., Yan, X., "Cloud point extraction for the determination of As(III) in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 67: 942-946 (2005).
10. Shemirani, F., Baghdadi, M., Ramezani, M., "Preconcentration and determination of ultra trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in tap water and total arsenic in biological samples by cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry" *Talanta*, 65 : 882-887 (2005).
11. Sounderajan, S., Udas, A. C., Venkataramani, B., "Characterization of arsenic(V) and arsenic(III) in water samples using ammonium molybdate and estimation by graphite furnace atomic absorption spectroscopy", *J. Hazard. Mater.*, 149: 238-242 (2007).
12. Shah, A.Q., Kazi, T.G., Baig, J. A., Arain, M. B., Afrid, H. I., Kandhro, G. A., Wadhwa, S. K., kolachi, N. F., "Determination of inorganic arsenic species (As^{3+} and As^{5+}) in muscle tissues of fish species by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)", *Food Chem.*, 119: 840-844 (2010).

13. Serafimovski, I., Karadjova, I. B., Stafilev, T., Tsalev, D., "Determination of total arsenic and toxicologically relevant arsenic species in fish by using electrothermal and hydride generation atomic absorption spectrometry", **Microchem. J.**, 83: 55-60 (2006).
14. Grambarian, M., Khalili-Zanjani, M.R., Yamini, Y., Esrafil, A., Yazdanfar, N., "Preconcentration and speciation of arsenic in water specimens by the combination of solidification of floating drop microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry", **Talanta**, 81:197-201 (2010).
15. Zhang, Q., Minami, H., Inoue, S., Atsuya, I., "Differential determination of trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in seawater by solid sampling atomic absorption spectrometry after preconcentration by coprecipitation with a nickel-pyrrolidine dithiocarbamate complex", **Anal. Chim. Acta**, 508:99-105 (2004).
16. Elci, L., Divrikli, U., M. Soylak, "Inorganic arsenic speciation in various water samples with GF-AAS using coprecipitation", **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, 88 (10): 711-723, (2008).
17. Tüzen, M., Çıtak, D., Mendil, D., Soylak, M., "Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination", **Talanta**, 78:52-56 (2009).
18. Gil, R.A., Ferrúa, N., Salonia, J. A., Olsina, R. A., Martinez, L. D., "On-line arsenic co-precipitation on ethyl vinyl acetate turning-packed mini-column followed by hydride generation-ICP OES determination", **J. Hazard. Mater.**, 143: 431-436 (2007).
19. Ulusoy, H. İ., Akçay, M., Ulusoy, S., Gürkan, R., "Determination of ultra trace arsenic species in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry after cloud point extraction", **Anal. Chim. Acta.**, 703: 137-144 (2011).
20. Erdoğan, H., Yalçınkaya, Ö., Türker, A. R., "Determination of inorganic arsenic species by hydride generation atomic absorption spectrometry in water samples after preconcentration/separation on nano ZrO₂/B₂O₃ by solid phase extraction" **Desalination**, 280: 391-396 (2011).
21. Chen, C.Y., Chang, T. H., Kuo, J. T., Chen, Y. F., Chung, Y. C., "Characteristics of molbdate-impregnated chitosan beads (MICB) in terms of arsenic removal from water and the application of a MICB-packed column to remove arsenic from wastewater", **Bioresour. Technol.** 99:7487- 7494 (2008).
22. Tüzen, M., Saygı, K.Ö., Karaman, I., Soylak, M., "Selective speciation and determination of inorganic arsenic in water, food and biological samples", **Food Chem. Toxicol.**, 48: 41-46 (2010).

23. Uluözlü Ö. D., Tuzen M., Mendil D., Soylak M., “Determination of As(III) and As (V) species in some natural water and food samples by solid-phase extraction on *Streptococcus pyogenes* immobilized on Sepabeads SP 70 and hydride generation atomic absorption spectrometry”, **Food Chem. Toxicol.**, 48: 1393–1398, (2010).
24. Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F.S., Dempsey, B.A., “Arsenic removal by iron-modified activated carbon”, **Water Res.**, 41: 1851-1858 (2007).
25. Anawar, H. M., “Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry”, **Talanta**, 88: 30-42 (2012).
26. Narcise, C.I.S., Coö, L., Mundo, F., “On-line preconcentration and speciation of arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry”, **Talanta**, 68: 298-304 (2005).
27. Sigrist, M., Albertengo, A., Beldoménico, H., Tudino, M., “Determination of As(III) and total inorganic As in water samples using an on-line solid phase extraction and flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry”, **J. Hazard. Mater.**, 188:311-318 (2011).
28. Samanta, G., Clifford, D.A., “Influence of sulfide (S^{2-}) on preservation and speciation of inorganic arsenic in drinking water”, **Chemosphere**, 65 :847-853 (2006).
29. Li, X., Jia, J., Wang, Z., “Speciation of inorganic arsenic by electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry” , **Anal. Chim. Acta**, 560: 153-158 (2006).
30. Shah, A.Q., Kazi, T.G., Arain, M. B., Jamali, M. K., Jalbani, N., Kandhro, G. A., Baig, J. A., Sarfraz, R.A., Ansari, R., “Comparison of electrothermal and hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of total arsenic in broiler chicken”, **Food Chem.**, 113: 1351-1355 (2009).
31. Macedo, S.M., Santos, D.C., Jesus, R.M., Rocha, G.O., Ferreira, S.L.C., Andrade, J.B., “Development of an analytical approach for determination of total arsenic and arsenic(III) in airborne particulate matter by slurry sampling and HG-FAAS”, **Microchem. J.**, 96: 46-49 (2010).
32. Huang, Y., Shih, Y., Cheng, F., “Novel $KMnO_4$ -modified iron oxide for effective arsenite removal” **J. Hazard. Mater.**, 198: 1-6 (2011).
33. Giacomino, A., Malandrino, M., Abollino, O., Velayutham, M., Chinnnnathangavel, T., Mentasti, E., “ An approach for arsenic in a contaminated soil: Speciation, fractionation, extraction and effluent decontamination”, **Environm. Poll.**, 158 : 416-423 (2010).

34. Pu, X., Chen, B., Hu, B., "Solvent bar microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of inorganic arsenic in water samples" ***Spectrochim. Acta Part B***, 64:679-684 (2009).
35. Issa, N. B., Rajakovic-Ognajanic, V. N., Jovanovic, B.M., Rajakovic, L. V., "Determination of inorganic arsenic species in natural waters- benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins", ***Anal. Chim. Acta.***, 673: 185-193 (2010).
36. Chen S., Zhan X., Lu D., Liu C., Zhu L., "Speciation analysis of inorganic arsenic in natural water by carbon nanofibers separation and inductively coupled plasma mass spectrometry determination", ***Anal. Chim. Acta***, 634: 192–196, (2009).
37. Morita, Y., Kobayashi, T., Kuroiwa, T., Narukawa, T., "Study on simultaneous speciation of arsenic and antimony by HPLC-ICP-MS", ***Talanta***, 73: 81-86 (2007).
38. Li, Lu., Huang, Y., Wang, Y., Wang, W., "Hemimicelle capped functionalized carbon nanotubes-based nanosized solid-phase extraction of arsenic from environmental water samples", ***Anal. Chim. Acta***, 632: 182-1858 (2009).
39. Wu, H., Wang, X., Liu, B., Liu, Y., Li, S., Lu, J., Tian, J., Zhao, W., Yang, Z., "Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid-phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column", ***Spektrochim. Acta Part B***, 66: 74-80 (2011).
40. Walsh, K.G., Salaün, P., Berg, C.M.G., "Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry" ***Anal. Chim. Acta***, 662: 1-8 (2010).
41. Tsang, S., Phu, F., baum, M. M., Poskrebyshev, G. A., "Determination of phoshate/arsenate by a modified molybdenum blue method and reduction of arsenate by $S_2O_4^{2-}$ ", ***Talanta***, 71: 1560-1568 (2007).
42. Donia, A. M., Atia, A.A., Mabrouk, D. H., "Fast kinetic and efficient removal of As(V) from aqueous solution using anion exchange resins" ***J. Hazard. Mater.***, 191:1-7 (2011).
43. Marczenko, Z., and Kus, S., "Separation and spectrophotometric determination of palladium and platinum with dithizone using an iodide medium, ***Analyst***, 110: 1005-1008 (1985).
44. Mizuike, A., "Enrichment techniques for inorganic trace analysis" ***Springer-Verlag***, Berlin Heidelberg, Newyork, 5, 6 (1983).

45. Alfassi, ZB and Wai, CM., “Preconcentration techniques for trace elements”, **CRC Press**, USA, 70-75 (1992).
46. Sarıkaya, Y., “Fizikokimya”, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 633, 637 (2006).
47. Saeed, M.M., “Adsorption profile and thermodynamic parameters of the preconcentration of Eu(III) on 2-thenoyltrifluoroacetone loaded polyurethane (PUR) foam”, **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, 256: 73-80 (2003).
48. Hasany, S.M., Saeed, M.M., Ahmed, M., “Sorption and thermodynamic behavior of zinc(II)-thiocyanate complexes onto polyurethane foam from acidic solutions”, **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, 252: 477-484 (2002).
49. Donat, R., Akdoğan, A., Erdem, E., Cetişli, H., “Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions”, **J. Colloid Interface Sci.** 286: 43-52 (2005).
50. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., “Analitik Kimya Temelleri, Cilt 2”, **Bilim Yayıncılık**, Ankara, 619, 620 (1999).
51. Haswell, S.J., “Atomic absorption spectrometry”, **Elsevier Science Publishers B. V.**, Netherlands, 47-53 (1991).
52. Ebdon, L., “In introduction to atomic absorption spectroscopy”, **Heyden**, London, 25 (1982).
53. Akman, S., “Atomik absorpsiyon spektroskopisinde grafit fırında (HGA-74) atomlaşma mekanizmasının incelenmesi”, Doktora Tezi, **H. Ü. Mühendislik Fakültesi**, 1980, Beytepe, Ankara.
54. Acar, O., “Bizmut, indiyum, kurşun ve antimonun ETAAS ile tayinlerinde uygun ortam düzenleyici madde sisteminin araştırılması” Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 1996, Ankara.
55. Acar, O., Kalfa, O. M., Yalcinkaya, Ö., Turker, A. R., “Assessment of arsenic, chromium, copper and manganese determination in thermal spring waters by electrothermal atomic absorption spectrometry using various chemical modifiers”, **Anal. Methods**, 5: 748 – 754 (2013).
56. Sahayam, A.C., “Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in potable water by using activated neutral alumina as collector and ET-AAS for determination”, **Anal. Bioanal. Chem.**, 372: 840-842 (2002).
57. Smedley, P.L., Kinniburgh, D. G., “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters” **App. Geochem.** 17: 517- 568 (2002).

58. Marczenko, Z., "Separation and spectrophotometric determination of elements", ***Ellis Horwood Limited***, New York, (1986).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : OCAK, Gülay
Uyruğu : T.C.
Doğum yeri ve tarihi : Samsun, 02.12.1977
Medeni hali : Bekar
e-posta : gulayocak@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Ondokuzmayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü	1999
Lise	19 Mayıs Lisesi	1994

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1999- 2008	Matfen dersaneleri	Kimya Öğretmenliği

Yabancı Dil

İngilizce