

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SULARDAKİ ARSENİĞİN UYGUN LİGANDLAR KULLANILARAK ÖN  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS HİDRÜR TEKNİĞİ İLE TAYİNİ**

**Eylem Funda KÜREKÇİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2011**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### SULARDAKİ ARSENİĞİN UYGUN LİGANDLAR KULLANILARAK ÖN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS HİDRÜR TEKNİĞİ İLE TAYİNİ

Eylem Funda KÜREKÇİ

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN

Bu çalışmada, sularda bulunan arseniğin tayin edilebilecek derişime zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanarak hidrür tekniğı ile tayini amaçlanmıştır. Zenginleştirme işleminde arsenik için kompleksleştirici olarak Schiff bazı (N-(2-tiyohidroksifenil)-salisilaldimin) kullanılmıştır. Hazırlanan Schiff bazı silika jel üzerine kaplanmış ve elde edilen materyal kolon dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Çalışmada kolonda arseniğin tutulması ile ilgili optimum şartlar belirlenmiştir. Kolonda tutunma pH'sı 7,0, kolon materyal yüksekliğı 7,0 cm, kolon akış hızı 2,0 mL/dakika olarak belirlenmiştir. Kolonda tutunan arsenik 3,0 M HNO<sub>3</sub>'le sıyrılmış ve daha sonra HNO<sub>3</sub> ortamdan tamamen uzaklaştırılmıştır. Çalışmada bozucu etki göstermesi muhtemel Sb<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> iyonlarının bozucu etkileri çalışılmış ve arseniğe yakın konsantrasyonlarda bu iyonların bozucu etkileri görülmemiştir. Ancak Hg<sup>2+</sup> iyonlarının arsenik konsantrasyonunun 5 katı olduğunda kolon geri kazanma verimini düşürdüğü tespit edilmiştir. Uygulanan yöntemle ilgili alt tayin sınırı 0,6 ppb olarak bulunmuştur. Standart çözeltiler üzerinde yapılan çalışmalarda geri kazanma verimi % 95 güven seviyesi için % 102,2 ± 6,50 olarak hesaplanmıştır. Çalışmada, geliştirilen geri kazanma yöntemi, standart materyale (Arsenkies VI) uygulanmış ve % 95 güven seviyesi için % 90,78 ± 6,72 (n=5) verimle tespit edilmiştir. Ayrıca Ankara musluk suyu ve Ayaş Kartalpınarı suyunda yapılan analizlerde arsenik miktarları sırasıyla 3,01 ± 0,74 ppb (n=5) ve 16,02 ± 0,61 ppb (n=5) olarak bulunmuştur.

**Temmuz 2011, 72 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Su analizi, arsenik, ligand, önzenginleştirme, AAS hidrür tekniğı

## ABSTRACT

Master Thesis

### PRECONCENTRATION OF ARSENIC IN WATER USING AVAILABLE LIGANDS AND ITS DETERMINATION BY AAS HYDRIDE TECHNIQUES

Eylem Funda KÜREKÇİ

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN

In this study, preconcentration of arsenic and its determination in water by using atomic absorption spectrophotometry combined with hydride generation were aimed. In order to form complexes of arsenic for preconcentration procedure, a N-(2-thiohydroxyphenyl)-salicylaldimine Schiff base was used. The Schiff base was loaded on silica gel and used as a column filling material. Optimization of experimental variables for maximum adsorption of arsenic were carried out and optimum pH was found to be 7.0, height of column was found to be 7.0 cm and flow rate was found as 2,0 mL/min. The arsenic adsorbed in the column was eluated with 3.0 M HNO<sub>3</sub> and this step was followed by removal of HNO<sub>3</sub> from the media. The possible interference effect of Sb<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions were investigated. No interference effect of these ions was found at the concentrations close to that of As. But, column recovery was found to decrease when concentration of Hg<sup>2+</sup> reached five times of As. Limit of quantification (LOQ) was determined as 0.6 ppb. Recovery value was calculated at 95% confidence level for standard solutions and it was found as 102,2%±6,5. In addition, the developed metod was applied to a standard material (Arsenkies VI), and a yield of 90.78% ± 6.72 (n=5) was found at 95 % confidence level. Arsenic concentrations in Ankara tap water and Ayas Kartalpınarı water samples were found to be 3.01 ± 0.74 ppb and 16.02 ± 0.61 ppb (n=5) respectively.

**July 2011 72 pages**

**Key Words:** Water analysis, arsenic, ligand, preconcentration, AAS hydride techniques

## TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans tez çalışmam sırasında her konuda desteğini aldığım danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi) en derin duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel ve teorik olarak bilgisini ve tecrübelerini esirgemeyen değerli hocalarım, Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a, Prof. Dr. Adnan KENAR'a ve Prof. Dr. Ali SINAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Uzun ve yorucu laboratuvar çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Ceren KAÇAR'a, Özge KOCABAY'a, Zeynep AKTAŐ'a, deneyler konusunda yardımlarını gördüğüm arkadaşlarım Tutku Ceren KARABULUT'a ve Tuğba GÜVEN'e teşekkür ederim.

Son olarak, maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eylem Funda KÜREKCİ  
ANKARA, Temmuz 2011

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Amacı.....	1
1.2 Çalışmanın Önemi.....	1
1.3 Arsenik Tayininin Önemi.....	4
1.4 Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Bileşikleri.....	4
1.5 Arsenik ve Bileşiklerinin İnsan Sağlığına Etkileri.....	5
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	8
3. KURAMSAL TEMELLER.....	29
3.1 Schiff Bazları.....	29
3.2 Zenginleştirme (Önzenginleştirme) ve Uygulama Alanları.....	31
3.2.1 Zenginleştirme çeşitleri.....	32
3.2.2 Zenginleştirme işleminin kantitatif özellikleri.....	32
3.2.3 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması.....	34
3.2.3.1 Çözücü ekstraksiyonu.....	35
3.2.3.2 Dağılma kromatografisi.....	37
3.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	38
3.3.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi.....	40
3.3.1.1. Işık kaynakları.....	40
3.3.1.2 Atomlaştırıcılar.....	42
3.3.2 Uygulamalar.....	42
3.3.2.1 Hidrür oluşum teknikleri.....	43
3.7 Sudaki Arseniğin Tayin Yöntemleri.....	44

<b>4. MATERİYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>46</b>
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	46
4.2 Kullanılan Kimyasallar.....	46
4.3 Çözeltilerin pH'larının Ayarlanması.....	47
4.4 Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması.....	47
4.5 Schiff Bazının Hazırlanması.....	47
4.6 Schiff bazı-As Kompleksinin Hazırlanması.....	48
4.7 3,0 M Nitrik Asit Çözeltisi.....	49
4.8 Standart Numunenin Hazırlanması.....	49
4.9 Yöntem.....	50
4.10 Deneyin Yapılışı.....	51
<b>5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>53</b>
5.1 Uygun Schiff bazı – Arsenik Oranının Bulunması.....	53
5.2 Optimum Kolon Dolgu Materyalinin Oluşturulması.....	54
5.3 Kolon Dolgu Materyalinin Karakterizasyonu.....	55
5.3.1 Kolon dolgu materyalinin ve silika jelin XRD analizi.....	55
5.3.2 Kolon dolgu materyalinin ve silika jelin FE-SEM analizi.....	56
5.4 Optimum pH Değerinin Bulunması.....	58
5.5 Hazırlanan Numunelere Ölçümden Önce Yapılan İşlemlerin Etkisi.....	59
5.6 Sıyırma Çözeltisinin ve Derişiminin Etkisi.....	60
5.7 Kolon Yüksekliğinin Etkisi.....	60
5.8 Girişim Yapabilecek İyonların Etkisi.....	61
5.9 Kalibrasyon Grafiği.....	62
5.10 Alt Tayin Sınırının Belirlenmesi.....	62
5.10.1 Kalibrasyon grafiği ile alt tayin sınırının belirlenmesi.....	62
5.10.2 Tanık deney çözeltileri ile alt tayin sınırının belirlenmesi.....	63
5.11 Standart Numune Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	63
5.12 Yöntemin Doğruluğu ve Gerçek Örneklerle Uygulanabilirliği.....	64
<b>6. SONUÇLAR.....</b>	<b>66</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>68</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>72</b>

## KISALTMALAR DİZİNİ

AE	Anyon Değiştirme
AES	Atomik Emisyon Spektrometri
AFS	Atomik Floresans Spektrometri
APDC	Amonyum pirolidin ditiyokarbamat
APSG	Aminopropil silika jel
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
ATF	Aminotiyofenol
BET	Brunaver Emmett Teller Yüzey Alanı Yöntemi
BSS	Bağıl Standart Sapma
CA	Kronoamperometri
CCSA	Sabit Akım Sıyırma Analizi
CE	Katyon Değiştirme
CSV	Katodik Sıyırma Voltametrisi
DDTP	Dietilditiyofosfat
DMF	Dimetilformamid
DTG	Differansiyel Termogravimetri
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FCPASA	5-formil-3-(1'-karboksifenilazo) salisilik asit
FCPASASG	5-formil-3-(1'-karboksifenilazo)salisilik asit- silika jel
FE-SEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FI	Akış-Enjeksiyon
FI-HG-AAS	Akış Enjeksiyon-Hidrür Üretimli-AAS
GF-AAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HG-AAS	Hidrür Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
IC	İyon Kromatografisi
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi

ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
KR	Düğümlü Reaktör
LOD	Gözlenebilme Sınırı
MeOH	Metanol
MS	Kütle Spektrometrisi
NAA	Nötron Aktivasyon Analizi
PDC	Pirolidin ditiyokarbamat
PTFE	Politetrafloroetilen
SE	Katı Ekstraksiyon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu
SWCSV	Kare Dalga Katodik Sıyırma Voltametrisi.
TG	Termogravimetri
THF	Tetrahidrafuran
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-Işınları Kırınımı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Ditiyolatoarsenik (III) klorür ile sodyum/amonyum dialkilditiyokarbamatın 1:1 eş molar oranı ile susuz benzende reaksiyonu.....	9
Şekil 2.2	[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsS <sub>2</sub> CN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]'ın moleküler yapısı.....	9
Şekil 2.3	Arsenik atomunun toluen-3,4-ditiyol grubundan gelen kükürt İle koordinasyonu .....	10
Şekil 2.4	Ksenol turuncusuyla modifiye edilen silika jelin hazırlanışı.....	11
Şekil 2.5	Arsenik türlerinin geri kazanımına pH etkisi.....	12
Şekil 2.6	Alternia solani kaplanmış Diaion HP-2MG'e tutunan As(III)'e numune hacminin etkisi.....	13
Şekil 2.7	2-tiyofenkarboksialdehit silika jel yüzeyine monoamin, etilendiamin ve dietilaminle bağlanarak katı faz ekstraktörü (I-III) oluşturulması .....	14
Şekil 2.8	Modifiye edicinin konsantrasyonunun optimizasyonu (■) Pd modifiye edici (●) Ni modifiye edici.....	17
Şekil 2.9	12-molibdoarsenik asitin kalibrasyonu (●) Butanol (■) Su.....	18
Şekil 2.10	Bis(2-metoksibenzaldehit)etilendiimin).....	25
Şekil 2.11	((4-nitrofenilazo)-N-(2',4'-dimetoksifenil)salisaldimin.....	26
Şekil 2.12	Tiyofen-2-karbaldehid(etanamin2,2'-[1,2-etilenbis(oksi)]N-N'- bis(2-tienilmetilen), L).....	27
Şekil 3.1	Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması.....	29
Şekil 3.2	Reaksiyonların pH'a bağlılığı.....	29
Şekil 3.3	Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri.....	40
Şekil 3.4	Oyuk katot lambası.....	41
Şekil 4.1	Schiff bazının (N-(2-tiyohidroksifenil)-salisilaldimin hazırlanışı.....	48
Şekil 4.2	Kompleks oluşumu.....	49
Şekil 4.3	N-(2-tiyohidroksifenil)-salisilaldimin Schiff bazının indirgenmiş şekli ( N-(2-tiyohidroksifenil)-2-hidroksi-benzilamin).....	50

Şekil 5.1	Silika jelin XRD deseni.....	55
Şekil 5.2	Kolon dolgu materyalinin XRD deseni.....	56
Şekil 5.3	Kolon dolgu materyalinin FE-SEM analizi sonucu ve tahmini elementel analizi.....	57
Şekil 5.4	Silika jelin FE-SEM analizi görüntüsü ve tahmini elementel analizi.....	57
Şekil 5.5	pH etkisi.....	58
Şekil 5.6	Schiff bazının indirgenme reaksiyonu.....	60
Şekil 5.7	Arsenik tayinlerinde kullanılan kalibrasyon grafiği örneği.....	62
Şekil 5.8	Arsenik(III) iyonları için alt tayin sınırlarının belirlenmesi.....	63

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1	İçme suyunda arsenik derişimine bağlı olarak yüzde kanser riski.....7
Çizelge 2.1	Standart ekleme ve geri kazanım çalışmaları.....18
Çizelge 2.2	Yöntemin uygulandığı su numunesinde As(III) ve As(V) tayini.....19
Çizelge 3.1	Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması.....34
Çizelge 3.2	Organik çözücüler ve özellikleri.....36
Çizelge 3.3	AAS’de kullanılan yanıcı ve yakıcı gazlar.....42
Çizelge 3.4	Son 10 yılın sudaki arseniğın çeşitli analiz tekniklerinden elde edilen gözlenebilme sınırları.....45
Çizelge 4.1	Hazırlanan çözeltilerde kullanılan kimyasal maddeler .....46
Çizelge 4.2	Toplam As iyonlarının HG-AAS ile tayininde cihaz ölçüm Şartları.....51
Çizelge 5.1	Element analiz sonuçları.....53
Çizelge 5.2	Optimum kolon dolgu materyali hazırlama bileşimi.....54
Çizelge 5.3	Arsenik tayininde, cıva, kalay ve antimon iyonlarının bozucu etkileri.....61
Çizelge 5.4	Elde edilen sonuçlar ve istatistik değerlendirme.....65

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada içme ve kullanma sularında veya düşük arsenik ihtiva eden numunelerde As(III) ve As(V) iyonlarını tayin etmek, tayin edilebilecek konsantrasyona sahip değilse önzenginleştirerek tayin edilebilecek derişime yükseltebilmek için Schiff bazlarından yararlanmak ve hidrür üretimli atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayin etmektir. Önzenginleştirme işleminde, kolon içi katı dolgu materyali üzerine arsenik metal katyonu ile kompleks oluşturması planlanan Schiff bazının absorpsiyonu için optimum şartlar belirlenecektir. Su numunelerinin kolondan akış sürelerindeki verimlilik tespit edilecek ve bu su numunelerinde arsenik katyonlarının geri kazanım verimliliği hesaplanacaktır. Çalışma için uygun pH, sıyırma için en uygun asit derişimi, en uygun kolon uzunluğu, kolon dolgu materyali ve girişim yapan iyonların etkisi araştırılacaktır.

## 1.2 Çalışmanın Önemi

Çevre sorunu ve çözüm yolları ile ilgili araştırmalar, dünya üzerindeki olumsuzlukların gelişmesine paralel olarak artmaktadır. Problemlerin çözümünde ve teşhisin doğru konulmasında en önemli faktörlerden birisi de doğru ve güvenilir parametrelerle çalışmaktır. Toprak, su ve hava kirliliğinin belirlenmesinde ve kirleticinin teşhisinde kimyasal analizlerin ayrı bir önemi vardır.

Dünyamızda içilebilir ve kullanılabilir su miktarının gittikçe azalması insanları mevcut diğer su kaynaklarına yönlendirmektedir. Özellikle de şu ana kadar kullanımı pek düşünülmemiş veya çok az miktarlarda kullanılmış deniz ve göl gibi su kaynakları gelecekte, büyük enerji harcamalarına sebep olacağı halde kullanılmalarının kaçınılmaz olacağı görülmektedir. Ne yazık ki insanoğlu, bu su kaynaklarını da hızla kirletmekte ve şehir, sanayi atıkları gibi atıklardan kurtulmak için mevcut bu kaynakları kullanmaktadır. Kısaca bu su kaynakları da basit bir destilasyon sistemi gibi fiziksel işlemler ile saflaştırılamayacak kadar kirletilmiş durumdadır ve kirletilmeye de devam edilmektedir. İnsan sağlığı açısından toksik özellik gösterebilecek pek çok materyal bu

sularda yer almaktadır. Bir suyun kullanma yerini ve amacını onun içerisinde yer alan materyalin çeşit ve miktarı belirleyecektir. Kullanılması düşünülen suyun istenilen özelliklere sahip olup olmadığının anlaşılması için suyun saflaştırılması da dahil her türlü arıtma işleminden sonra mutlaka analiz edilmesi gerekmektedir. Ancak analiz sonrası suyun, içme suyu, kullanma suyu, zirai amaçlı su, sanayide kullanılabilir su veya laboratuvar şartlarında araştırmalarda kullanılabilir su olduğuna karar verilebilmektedir. Bu yüzden su analizleri geçmişte olduğu kadar günümüzde ve gelecekte de önemini koruyacaktır.

Biyolojik örnekler, metal alaşım ve çevreyle ilgili örneklerin birçoğu çok düşük miktarlarda (ng/mL) eser element ihtiva etmektedir. As, Sn, Sb, Hg gibi ağır metallerin eser miktarlarının tayini çevresel bir gerekliliktir. Çoğu doğal sularda toplam As miktarı 0,1-3,7 ng/mL gibi düşük bir değerdedir (Manson 1958,Wedepohl 1978).

Eser elementlerin tayini için ICP-MS, iyon kromatografisi, anot sıyırma analizi ve elektrotermal atomik absorpsiyon gibi çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bu metotların birçoğu zaman alıcıdır ve pahalı cihazlar gerektirmektedir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi çeşitli metallerin gerçek örneklerinin düşük konsantrasyonları için kolay uygulanabilir. Ancak eser elementlerin ng/mL mertebelerindeki analizi için yeterince hassas değildir. Bu sınırlama önzenginleştirme işlemiyle aşılabilmektedir. Eser element ihtiva eden gerçek numunelerin analizinde çoğunlukla ayırma ve önzenginleştirme teknikleri uygulanır. Çünkü analit iyonları miktar olarak çok azdır ve girişimler olmaktadır. Eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılması için Amberlite XAD-16 reçinesi, silika jel, benzofenon gibi çeşitli absorbanlar kullanılmaktadır. Bu absorbanların zenginleştirme ve geri kazanım verimleri bazı kompleks yapıları için oldukça iyidir. Ancak çoğu teknik yavaş bağlanma ve yavaş ayrışma yüzünden çok zaman alıcı ve sorunlu olmaktadır.

Öte yandan Schiff bazları, yaklaşık 75 yıldır koordinasyon kimyası literatürlerinde rastlanan en önemli ligand gruplarından birisidir. Schiff bazlarının 2 ve 3 yüklü geçiş metali iyonlarıyla tek veya çok çekirdekli kompleksler verdiği uzun zamandan beri

bilinmektedir. Bu kompleksler kararlı olduklarından yakın zamanda HPLC kolonlarında dolgu maddeleri üzerinde metal iyonlarını dedekte etmek amacı ile kullanılmıştır. Fakat Schiff bazlarının önzenginleştirmede yardımcı madde olarak kullanılmasına dair çalışma literatürde çok sayıda bulunmamaktadır. Schiff bazlarının literatürde önzenginleştirme amacı ile kullanımına ait çalışmalarda sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme örnekleri bulunmaktadır. Bazı çalışmalarda Schiff bazları silika jel veya başka membran materyallerine kimyasal bağ ile bağlanmış ve iyon zenginleştirmede kullanılmıştır. Hemen hemen tüm çalışmalarda kullanılan Schiff bazları ON veya simetrik ONNO tipinde Schiff bazlarıdır. ONO tipli Schiff bazları hemen hemen hiç yoktur.

Bu çalışmalara paralel olarak düşünülmesi gereken bir husus Schiff bazlarının kullanım alanlarını da belirlemektir. Schiff bazlarının analitik kimya alanında kullanılabilirliğinin belirlenmesi, amaçlarımız arasında birinci sırada yer almaktadır. Schiff bazlarının çeşitli alanlarda kullanılabileceğine dair literatürde bazı çalışmalar ve öneriler vardır, HPLC kolonlarında metal iyonlarını ayırmak amacıyla, radyolojide görüntüleme amacıyla, boyarmadde olarak kullanılmasıyla ilgili çalışmalar vardır.

Yapılan çalışmada, adsorpsiyon işleminde özellikle taşıyıcı olarak kolon içerisindeki organik veya inorganik bir destek üzerine (çoğu zaman inorganik) Schiff bazı veya uygun bir Schiff bazı kompleksi (özellikle de arsenik, antimon zenginleştirme işlemlerinde) modifiye edilecek ve önzenginleştirme işlemine tabi tutulacaktır. Adsorpsiyon işlemi için belirlenen optimum şartlarda su numunesi önzenginleştirme işlemine tabi tutulacak ve pH ayarlanması gibi uygun bir sıyırma tekniği ile geri kazanılan numune HG-AAS ile tayin edilecektir. Önzenginleştirme işlemlerinde her bir materyal için uygun Schiff bazları veya uygun Schiff bazı kompleksleri ve kompleks oluşumunun optimum şartları ile kompleks yapıdan metal iyonunun kolayca geri kazanım şartları belirlenecektir.

Schiff bazlarının metal katyonlarıyla oluşturdukları kompleks yapılar pH'a bağlı olarak kolaylıkla bozulmaktadır. Bu aynı zamanda bir avantajdır. Çünkü adsorpsiyon işlemleri

ile zenginleştirilmiş metal katyonlarının kompleks hallerinden metal katyonlarının geri kazanımları kolay olacaktır. Metal katyonları Schiff bazı kompleksleri çoğunlukla su içerisinde çözünmezler. Bu da çalışmada zenginleştirme ve ayırma işlemleri için ayrı bir avantaj sağlamaktadır.

### **1.3 Arsenik Tayininin Önemi**

Hızla artan dünya nüfusunun içme suyu ihtiyacını karşılamak için olan talepler, hem yüzey hem de yer altı suyu kaynakları üzerinde ciddi baskı oluşturmaktadır. Ülkemiz dahil olmak üzere bir çok ülkede insanlar arsenik içeren yer altı suları tüketmektedir. Dolayısıyla, içme ve yer altı sularında arsenik kirlenmesi dünya çapında önemli bir sorun olarak çevre ve insan sağlığını ciddi bir şekilde tehdit etmeye devam etmektedir.

Arseniğin akut toksisitesi ve buna ek olarak arsenikli sulara uzun süreli maruz kalma; potansiyel olarak deri, mesane, akciğer ve böbrek kanserleri gibi birçok ciddi hastalığa neden olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından arsenik için içme sularında müsaade edilen maksimum limit 10 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu değer, TS 266 “Sular – İnsani Tüketim Amaçlı Sular” standardında da 10 µg/L olarak verilmiştir.

Arseniğin insan sağlığını tehdit eden en zehirli elementlerden biri oluşu, su kaynaklarının kirliliğinin izlenmesinde ve içme suyu niteliklerinin belirlenmesinde, önemle üzerinde durulan bir özellik olmasını doğurmuştur. Yeraltı ve yüzey sularındaki arseniğin kökenleri arasında, küresel ısınma, volkanik hareketlilik, mineral-kayaç çözünmesi gibi doğal yollar yanında, orman yangınları, denetimsiz endüstriyel atıklar, arsenik içeren tarım ilaçları ve kimyasal maddelerin kullanımı gibi toplumsal nedenleri sayabiliriz.

### **1.4 Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Bileşikleri**

Arsenik renksiz kokusuz ve tat vermeyen bir maddedir. Doğada 200’ün üzerinde mineralin ana bileşeni olarak en çok bulunan 20. elementtir. Arsenik bileşikleri yer altı

sularında, göllerde, nehirlerde ve okyanuslarda eser miktarda bulunmaktadır. Pek çok kaynak arsenatın yüzey sularında bulunabileceğini, yer altı sularında ise, arsenitin daha çok bulunacağını belirtmiştir. Çünkü yer altı sularında mevcut anaerob indirgen bakteriler arsenatı, arsenite indirgeyebilir. Ancak, yapılan bazı çalışmalar yer altı sularında da arseniğin tamamının arsenat olabileceğini göstermektedir. Doğal arsenik genellikle, deniz orijinli sedimenter kayalarda, volkanik kayalarda, fosil yakıtların ve jeotermal kaynakların olduğu alanlarda bulunur. Bazı elementel arsenik yatakları biliniyorsa da, arseniği, arsenit ve arsenat gibi filizleri şeklinde bulunduran mineraller daha yaygındır. En yaygın mineral şekli arsenopirit ( $\text{FeAsS}$ ) olup tabiatta bulunan diğer bileşikleri realgar, orpiment  $\text{As}_2\text{S}_3$  ve arsenikli nikel sülfür,  $\text{NiAsS}$ 'dir. Arsenikli mineraller; % 60 arsenat, % 20 sülfürlü tuzlar, kalan % 20'si arsenürlü, arsenitli, oksitli tuzlar şeklindedir.

### **1.5 Arsenik ve Bileşiklerinin İnsan Sağlığına Etkileri**

İnorganik arsenik bileşikleri, sağlık üzerinde çok olumsuz etkiye sahiptir. Bu bileşiklerin oral yolla 60 mg/kg üzeri alımı ölüme neden olur. Ortalama olarak insan vücudunda 10-20 mg'ın üzerindeki oranlarda bulunan arsenik problem yaratır. Tavsiye edilen güvenlik limiti yetişkinlerde 15  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (vücut kütlesi/hafta)'dır (Emiroğlu, 2010).

Arsenik yönünden zengin olan yörelerden sağlanan yeraltı suları ya da böyle alanlardan geçen akarsular arsenikle kirlenebilirler. Bu durumdaki suların kanser riski taşıdığı ve böyle suları kullananlarda kansere yakalanma sıklığının yüksek olduğu belirtilmiştir. Suda başlıca inorganik ve organik bileşiklerin bir bileşeni olarak bulunan arseniğin, içme suyu ile alınımı cilt kanseri riski taşımaktadır. Ayrıca gaz fazında bulunan inorganik arsenik türlerinin solunum yoluyla alınmasının akciğer kanseri riski taşıdığı bilinmektedir. Başta Bangladeş ve Hindistan, olmak üzere birçok ülkede, yer altı ve içme sularında arsenik kirliliği ve buna bağlı olarak akut kanser vakaları rapor edilmiştir (Dhar 1997).

İnsan sağlığı üzerine etkisi bakımından arsenik bileşikleri değerlendirildiğinde bileşiğin formu önemlidir. Arsenit, arsenata göre daha toksiktir, aynı zamanda arseniğin inorganik bileşikleri de organik bileşiklerine göre daha toksiktir. İnsan sağlığı üzerinde en olumsuz etkiyi yapan arsenik bileşiği solunum yolu ile alınan arsin ( $AsH_3$ )'dir.

İçme suyundaki inorganik arsenik (III) bileşiği, sağlık üzerinde en etkin toksik etkiye sahiptir. Arsenik bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü arttıka toksite etkisi artmaktadır. İçme suyu ile alınan inorganik arsenik (III) bileşiklerinin % 80-90 bağırsaklar tarafından absorbe edilirken organik arsenik bileşiklerinin çok azı absorbe edilmektedir.

İçme sularında saptanan arsenik düzeylerine göre sağlık etkileri:

- 50  $\mu g/L$  ve daha düşük düzeylerde arseniğe maruz kalmanın insan sağlığı üzerindeki etkisi tartışmalıdır. 50  $\mu g/L$  ve altındaki dozlarda arsenik alımına bağlı gelişen herhangi bir sağlık etkisi olsa bile, bu klinik olarak ortaya konabilecek bir etki değildir.
- 100  $\mu g/L$ 'nin üzerinde mesane kanseri riskinde artış,
- 150  $\mu g/L$  ve üzerinde cilt kanseri sıklığında artış,
- 200  $\mu g/L$  ve üzerinde kronik etkilenim (arseniazis), özellikle el ve ayak tabanında siğil benzeri deri oluşumları ve ciltte pigmentasyon değişiklikleri,
- 300-400  $\mu g/L$  düzeylerinde uzun süre arsenik etkilenimi sonucunda mesane kanseri, akciğer kanseri, deri kanseri ve diğer cilt problemleri ortaya çıkabilir,
- 400  $\mu g/L$  üzerinde kolon, böbrek, mesane, karaciğer, akciğer ve deri kanseri sıklığında artış,
- 400-600  $\mu g/L$  damar sistemi hasarı,
- 700-930  $\mu g/L$  Tip – 2 diyabet hastalığı,
- 800-900  $\mu g/L$  akciğer kanseri gelişme riski önemli derecede yüksektir.
- Maruz kalınan miktar çok yüksek ise (kan düzeyi 3000  $\mu g/L$ ), vücuda temas ettiği yerde dermatit oluşur. Konjonktivit, bronşit, dispne ile başlayan zehirlenme belirtileri kusma ve kardiyak tutulumla birlikte gelişen geri dönüşü olmayan şokla seyreder ve saatler içerisinde ölüm meydana gelebilir.
- Diğer taraftan arsenik esansiyel bir elementtir ve her gün yaklaşık olarak 20  $\mu g$  arsenik alımı insan için gereklidir.

Çizelge 1.1 İçme suyunda arsenik derişimine bağlı olarak yüzde kanser riski

<b>İçme suyunda As derişimi (µg/L)</b>	<b>Yaklaşık toplam kanser riski % (Kişinin günde 2 L su tükettiği kabul edilir.)</b>
0,5	$1.10^{-4}$
1	$2.10^{-4}$
4	$8.10^{-4}$
5	$1.10^{-3}$
10	$2.10^{-3}$
15	$4.10^{-3}$
25	$5.10^{-3}$
50	0,01

İçme suyundaki arsenik derişimine bağlı olarak kanser riski arasındaki ilişki çizelge 1.1’de verilmiştir. İçme suyundaki arsenik derişimi ve maruz kalma süresi arttıkça kanser riski de o oranda artmaktadır. İçme suyunda arsenik konsantrasyonu 50 ppb mertebesinde olduğu zaman kanser olma riski %1’dir. İçme suyunda arsenik derişimi azaldıkça kanser riski de o oranda düşmektedir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Chauhan vd. (2005) yılında toluen-3,4-ditiyolato arsenik (III) ve bizmut (III)'ün dialkilditiyokarbamat türevleri: yapay, spektral ve tek kristal X-ray yapı çalışmaları adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada  $[C_6H_3(CH_3)S_2MS_2CNR_2]$  ( $M = As$  ve  $Bi$ ;  $R = CH_3, C_2H_5$  ve  $CH_2-CH_2$ ) tipinde ki dialkilditiyokarbamat kompleksleri çalışılmış, toluenditiyolatoarsenik (III) ve bizmut (III) klorür  $[C_6H_3(CH_3)S_2MCl]$  ( $M = As$  ve  $Bi$ ) ile dialkilditiyokarbamatların sodyum/amonyum tuzları  $[XS_2CNR_2]$  ( $X = Na$  ve  $NH_4$ ;  $R = CH_3, C_2H_5$  ve  $CH_2-CH_2$ ) arasındaki reaksiyonla hazırlanmıştır.

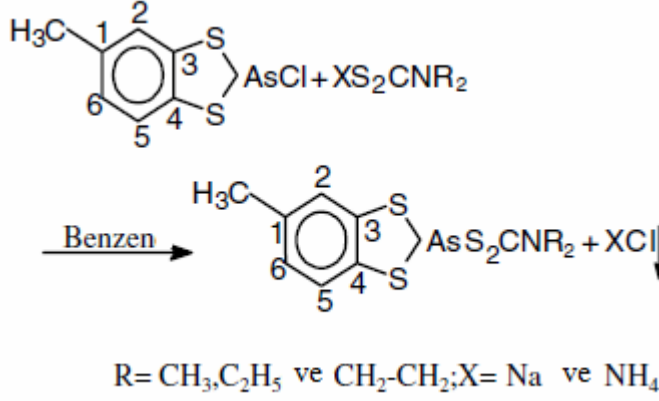
Yeni türevler erime noktası, elementel analiz (C, H, N, S ve As/Bi) ve spektroskopik çalışmalarla (IR,  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR) karakterize edilmiştir. Toluen-3,4-ditiyolatoarsenik(III) dimetilditiyokarbamat ve toluen-3,4-ditiyolatoarsenik(III) pirolidin-ditiyokarbamat'ın tek kristal X-ray difraksiyon analizleri bir tek dişli şelat tipi dimetilin yanı sıra bu komplekste pirolidin-ditiyokarbamat kısımları da meydana çıkmıştır.

Dialkilditiyokarbamat grupları metallere karşı farklı türde koordinasyon modelleri gösteren çok amaçlı ligandlardır. Bir miktar arsenik (III) ve bizmut (III) kompleksi ile bu ligandlar açıklanmış ve bunların birkaçı X-ray kristal yapı tayini ile karakterize edilmiştir.

Bütün hazırlık reaksiyonları tam anlamıyla neme açık koşullar altında hidrolizlenebilir doğal tepkenler ve ürünlerden yapılmıştır.

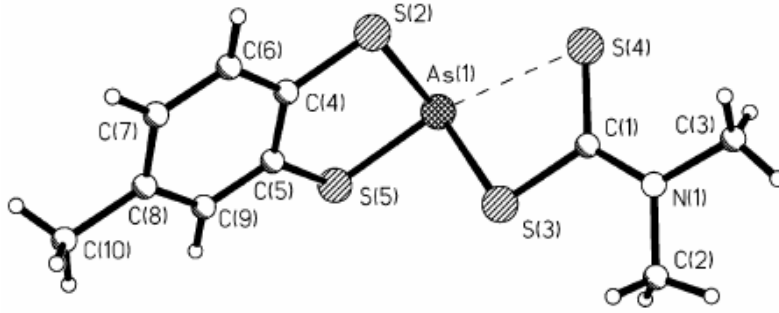
Toluen-3,4-ditiyolato arsenik (III) ve bizmut (III) klorürleri, eş molaritede toluen-3,3-ditiyol ile arsenik triklorür ve bizmut triklorür'den susuz benzen içinde hazırlanmıştır. Uygun bir kristal, toluen-izopropil alkol çözeltisinden gelmiştir, cam kapiler içinde kuru azot atmosferi altında belirlenmiştir. Arsenik(III)'ün toluen-3,4-diyitolato dialkilditiyokarbamat türevleri toluen-3,4-ditiyolatoarsenik (III) klorür ile sodyum/

amonyum dialkilditiyokarbamatın 1:1 eş molar oranı ile susuz benzende reaksiyonuyla hazırlanmıştır.(Şekil 2.1).



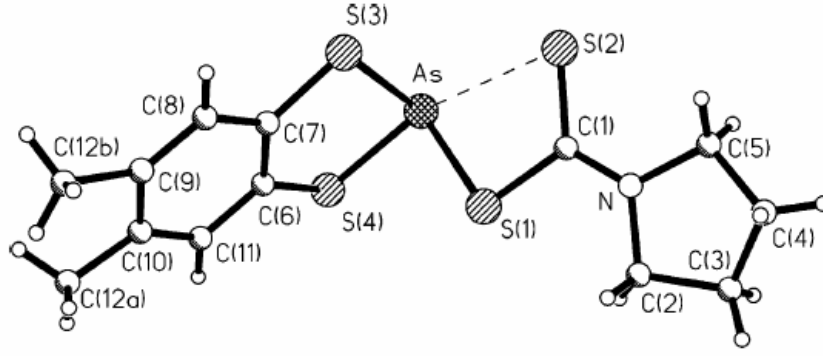
Şekil 2.1 Ditiyolatoarsenik (III) klorür ile sodyum/amonyum dialkilditiyokarbamatın 1:1 eş molar oranı ile susuz benzende reaksiyonu

Bu bileşikler benzen, aseton, kloroform ve diklorometan gibi benzer organik çözücülerde çözünebilirler ve karbon tetraklorürle bileşenlerine ayrılmaya meyillidirler. [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)S<sub>2</sub>AsS<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]'ın moleküler yapısı şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)S<sub>2</sub>AsS<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]'ın moleküler yapısı

[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)S<sub>2</sub>AsS<sub>2</sub>CN-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]'de arsenik atomu etrafındaki koordinasyon [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)S<sub>2</sub>AsS<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ile benzerdir. Arsenik atomu toluen-3,4-ditiyol grubundan gelen kükürt ile koordine edilmiştir ve bir kükürt atomu ditiyokarbamat ligandından türemiştir.



Şekil 2.3 Arsenik atomunun toluen-3,4-ditiyol grubundan gelen kükürt ile koordinasyonu

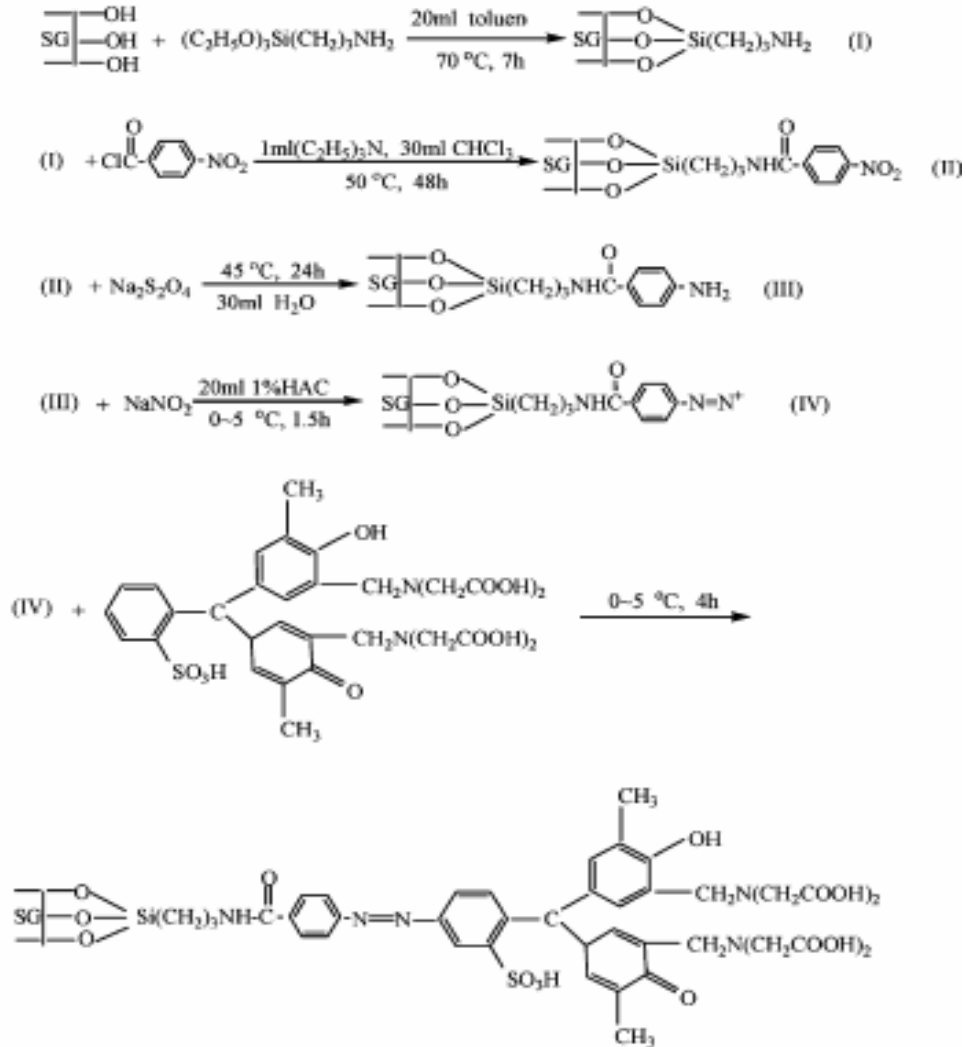
Ghaedi vd. (2009) yılında aktif karbona yüklenmiş bis(2-hidroksi asetofenon)etilendiamin üzerinde ki eser miktarda ağır metal iyonlarının ayrılması ve özenleştirilmesi adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada bazı besin numunelerinde bulunan eser miktarda ağır metal iyonlarının eş zamanlı özenleştirilmesi için basit ve hassas bir metot geliştirilmiştir. Metot, aktif karbon üzerine yüklenmiş bis(2-hidroksi asetofenon)etilendiaminden  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarının adsorplanması üzerine kurulmuştur. Aktif karbon üzerinde adsorplanan metaller aseton içinde 2 mol  $\text{L}^{-1}$  nitrik asit kullanılarak elue edilmiştir.

pH ve numune hacmi ile ilgili analitik parametrelerin etkileri üzerine çalışılmıştır. Ortamda ki iyonların analit iyonlarının verimliliğine etkisi de çalışılmıştır. Analitlerin verimi, genelde % 94'ten yüksektir. Yöntem doğal su numuneleri içeren gerçek numunelerde bulunan metal içeriklerinin analizine başarıyla uygulanmıştır.

Bu çalışmada, aktif karbon üzerine 1,2-etilen-diamin ve uygun miktarda 2-hidroksiasetofenon'un kondensasyonu ile elde edilen bis(2-hidroksi asetofenon)etilendiamin Schiff bazı emdirilerek kolon dolgu maddesi elde edilmiştir.

Jing Fan vd. tarafından (2007) yılında yapılan silika jeli seçici katı faz ekstratörü olarak işlevsel hale getiren ksenol turuncusunun hazırlanması ve sularda bulunan cıvanın

ayrılması-özenginleştirilmesi için uygulanabilirliği adlı çalışmada, ksenol turuncusu modifiye edilen silika jelden yeni bir seçici katı faz ekstraktörü hazırlamıştır.



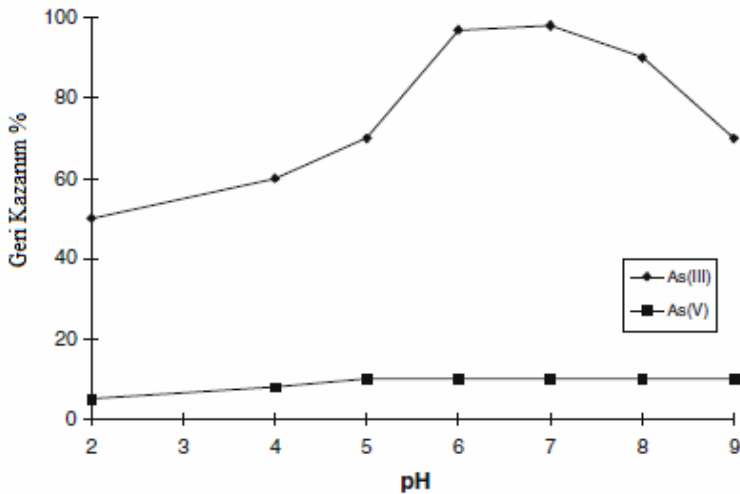
Şekil 2.4 Ksenol turuncusuyla modifiye edilen silika jelin hazırlanışı

Silika jel şişmeme, çeşitli koşullar altında hızlı kinetik, mekanik, termal ve kimyasal stabiliteye sahip olma avantajına sahiptir (Jal, 2004). Bu nedenle, katı faz ekstraktörü olarak yaygın halde kullanılan bir destek maddesidir. Son zamanlarda bazı şelatörler, bazı metal iyonlarının özenginleştirilmesinde katı faz ekstraktörü olarak silika jel üzerine modifiye edilmektedir. Safavi vd. sulu çözeltilerde tayinden önce Cu (II)'nin özenginleştirilmesi için gliserolü silika jele modifiye etmişlerdir. Rojas vd. ise, 1,5-

bis(di-2-piridil)metilenditiyokarbazid'i silika jele modifiye ederek Pd(II)'nin tayininden önce zenginleştirilmesi için ekstraktör olarak kullanmışlardır.

Katı faz ekstratörü 6 M HCl'de, benzer organik çözücülerde ve pH 1,0-9,0 tampon çözeltisinde kararlıdır. Toplu deneylerde, aynı durumda birlikte bulunan diğer metal iyonlarının (Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II)ve Fe(II)) % 4,1'in altında alıkonulurken Hg(II) % 90 alıkonmayla pH 1,0'de ksenol turuncusu üzerine adsorplanmıştır. Hg(II) için adsorplanma dengesine 3 dakikada ulaşılmıştır. Optimum koşullarda, adsorpsiyon kapasitesi  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  Hg(II)'nin önzenginleştirilmesi için % 95'tir. Yeni katı faz ekstraktörü çok düşük seviyelerde Hg(II)'nin önzenginleştirilmesi için kullanılmıştır. Bu yeni seçici katı faz ekstraktörü ile düşük miktarlardaki Hg(II)'nin etkili olarak önzenginleştirilebildiği görülmüştür.

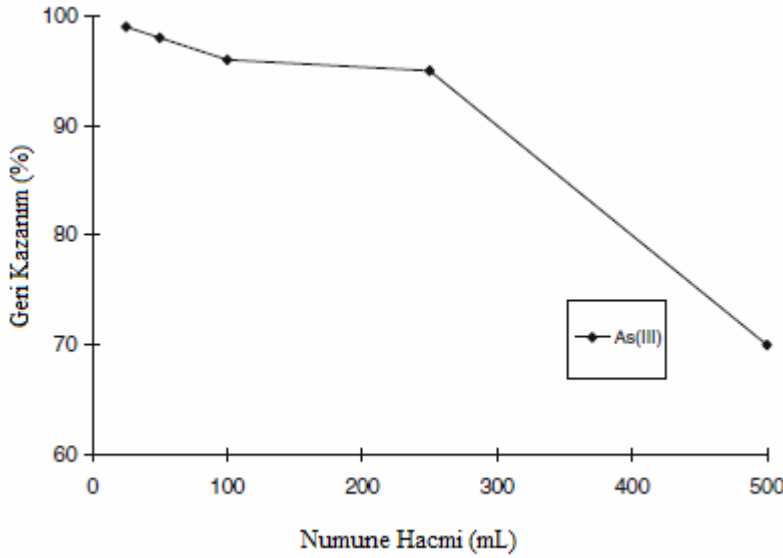
Tuzen vd. (2010) yılında; sularda, gıdalarda ve biyolojik numunelerde inorganik arseniğin seçici türleşmesi ve tayini adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada doğal su numunelerinde As(III) ve As(V)'in seçici türleşmesi için bir yöntem geliştirilmiştir. As(III) iyonları, As(V) geri kazanımı % 10 un altındayken, pH 7'de *Alternia solani* kaplanmış Diaion HP-2MG reçinesinde nicel olarak geri kazanılmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Arsenik türlerinin geri kazanımına pH etkisi

Diaion HP-2MG bir metakrilik ester kopolimerdir ve oldukça çok hidrofilik kısım içermektedir. Kolon oluşturulurken 150 mg *Alternia solani* ve 500 g Diaion HP-2MG reçinesi kullanılmıştır. Kolon yüksekliği 10 cm, çapı ise 0,5 cm olarak hesaplanmıştır. Kolonu oluşturan karışım biyoadsorplayıcıdır ve yapısında arseniği adsorplayarak tutmak amacıyla kullanılmıştır.

As(V) ve As(III) içeren karışımda ki As(V), 75 mg/mL KI ve 125 mg/mL L(+) askorbik asit kullanılarak asidik ortamda indirgenmiş, daha sonra yöntem toplam arseniğin tayinine uygulanmıştır. İndirgenme işleminden sonra çözeltiler, yapılan pH çalışmasında en iyi verimin elde edildiği pH 7'ye NaOH'le ayarlanmıştır. Akış hızının optimum değeri 5 mL/min'dir. Sıyırma işlemi 1M HCl'den 10 mL geçirilerek yapılmıştır. Bunlar dışında 25-500 mL hacminde numune kolondan geçirilerek numune hacminin etkisi de çalışılmıştır. As(III) iyonlarının adsorpsiyonun, 250 mL'nin altında ve üstünde numune hacminde yüzde adsorplama değerinde azalma olduğu görülmüştür (Şekil 2.6)

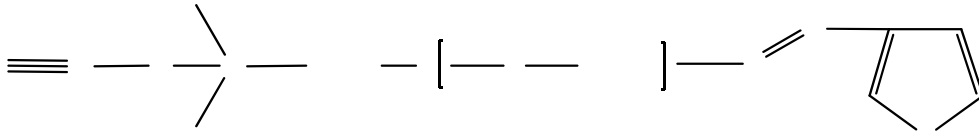


Şekil 2.6 *Alternia solani* kaplanmış Diaion HP-2MG'e tutunan As(III)'e numune hacminin etkisi

As(V) miktarı, toplam arsenik miktarından As(III) miktarı çıkarılarak hesaplanmıştır. Arsenik tayini, hidrür üretimli atomik absorpsiyon spektroskopisinde yapılmıştır. Bazı

alkali, toprak alkali ve geçiş metallerinin arsenik (III)'ün biosorpsiyonu üzerinde ki girişim etkileri çalışılmıştır. Zenginleştirme faktörü 35'tir. As(III) için gözlenebilme sınırı (N= 20, k= 3) 11 ng L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Tayinin gerçek standart sapması ve gerçek hatası sırasıyla % 7 ve % 4'ten az olarak bulunmuştur. Metodun doğruluğu sertifikalı referans materyalle karşılaştırma yapılarak bulunmuştur. Metot sularda, gıdalarda ve biyolojik numunelerde inorganik arseniğin trleşmesinde ve tayininde başarıyla uygulanmıştır.

Soliman vd. (2004) yılında, cıva(II)'nin ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni katı faz ekstraksiyonu alifatik aminlerin silika jel üzerine immobilize edilmesine dayanan bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada 2-tiyofenkarboksialdehit silika jel yüzeyine basit bir Schiff bazı reaksiyonu ile immobilize edilmiş monoamin, etilendiamin ve dietilaminle katı faz ekstraktörü (I-III) oluşturmak üzere kimyasal bağlarla bağlanmıştır. Bu bağlanma amin modifiye edilmiş silika jel yüzeyi ile Schiff bazının aldehit grubu arasında oluşmaktadır.



şekil 2.7 2-tiyofenkarboksialdehit silika jel yüzeyine monoamin, etilendiamin ve dietilaminle bağlanarak katı faz ekstraktörü (I-III) oluşturulması

Her bir aminden immobilize edilmiş silika jelin 20'şer gramı ile 40 mmol 2-tiyofenkarboksialdehit 100 mL etanolde çözünmüştür. Bu fazın seçicilik zellikleri Hg(II)'nin yanı sıra sekiz metal iyonunu da kapsar. Bunlar Ca(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), ve Pb(II)'dir. Bu metal iyon çözeltilerinin pH fonksiyonu eş çalkalama sürelerinde değişik tekniklerle çalışılmıştır. 0,05 mmol her bir metal iyonu için 50 mL çözelti hazırlanmıştır. Her bir çözelti pH= 2'de 100 mg faz(I) ile 15 dakika çalkalanmış veya 100 mg seçilen faz(I-III), 5 mL su ile karıştırılıp kolona doldurulmuş ve metal iyonu içeren çözeltiler bu kolondan geirilmıştir. Sonuç yeni katı faz ekstraktrleri en

fazla birleşme eğilimini(afinite) Hg(II) için göstermiştir. Bunların Hg(II)'yi  $\text{mmol g}^{-1}$  içinde tutma ( $\log k_d$ ) değeri metallerin pH (1-10) arasındaki tutma değerlerinden fazladır. Hg(II) için pH 1,0 ile 3,0 arasında geri kazanım yaklaşık %100 olarak bulunmuştur. Hg tutulması için katı faz (I) ile (II)'de çalışmanın en uygun olduğu bulunmuştur. Hg, Ca, Co ve Cd ortamda olmadığı zaman en iyi şekilde tutulmuştur. Ni, Cu, Zn, Pb ve Fe çok düşük tutulma yüzdeleri göstermişlerdir. Hg ise bidestile su, içme suyu ve Nil nehri suyu için uygulanan kolon yöntemi ile yüksek geri kazanım yüzdeleri göstermiştir. Hg hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile hiçbir matriks etkisi olmaksızın ölçülmüştür.

Akl vd. (2004) yılında, doğal sulu sistemler de dokuz eser ağır metalin ayrılması ve önzenginleştirilmesi için organik olarak modifiye edilen silika jel ve atomik absorpsiyon spektrometrisinin kullanılması adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, 5-formil-3-(1'-karboksifenilazo)salisilik asit-bağlı silika jel şelat absorbandi (FCPASASG) aminopropil silika jel (APSG) ve 5-formil-3-(1'-karboksifenilazo) salisilik asit (FCPASA) arasında hızlı tek basamaklı ve çok basit bir reaksiyona göre sentezlenmiş ve bunun absorpsiyon karakterizasyonu detaylı bir şekilde çalışılmıştır.

Dokuz eser metal, Cd(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III), Co(II) ve Ni(II), pH 7,0-8,0 de doğal sulu sistemlerde absorban tarafından absorplanmıştır. Absorplanan metal iyonları 1M HNO<sub>3</sub> veya 0,05M Na<sub>2</sub>EDTA ile kolayca ayrılmıştır.

Dağılma katsayısı  $K_d$  ve dengede absorban üzerinde araştırılan metal iyonlarının yüzde konsantrasyonu  $C_{M,eqm}$  % (geri kazanım, % R) deneysel parametrelerin fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Dağılma katsayısının logaritmasının değeri  $\log K_d$  3,7-6,4'tür. Bazı yabancı iyonlar dokuz metal iyonunun AAS ile tayini ve önzenginleştirilmesinde küçük girişim etkilerine neden olmuştur. FCPASASG'in absorpsiyon kapasitesi 0,32-0,43 meq  $\text{g}^{-1}$  tir. Absorbanın (FCPASASG), C ve N element analizi 0,82 mmol  $\text{g}^{-1}$  lik bir yüzey yaklaşımı hesaplanmasını sağlamıştır. Bu değer karşılaştırıldığında azo bileşikleri için iyi bir değer elde edilmiştir. Absorban ve onun metal şelat formları IR, UV, TG, DTG ve potansiyometrik titrasyonla karakterize edilmiştir. FCPASASG absorbanı ve

araştırılan metal iyonları arasındaki şelatlaşma durumu bu metal iyonları ile salisilik ve/veya FCPASASG absorbanının merkezindeki karboksifenilazo şelatlaşmasının reaksiyonundan dolayı önerilmiştir. Cd(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III), Co(II) ve Ni(II)'in nanogram konsantrasyonları (0,07-0,14 ng mL<sup>-1</sup>) 100 önzenginleştirme faktörü ile kolayca tayin edilebilmiştir.

Dirce vd. (1998) yılında; arsenik (III) ve arsenik (V)'in kompleksleşmesi ve C-18 bağlı silika jel kolonda adsorpsiyonundan sonra elektrotermal absorpsiyon spektrometrisiyle tayini adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, inorganik arseniğin önzenginleştirilmesi ve ayrılması için akış enjeksiyon metodunda amonyum dietil ditiyofosfat (DDTP) ile kompleksleşmesinden yola çıkılmış ve C-18 bağlı silika jel mikrokolonda adsorpsiyonu önerilmiştir. Numune enjeksiyonu boyunca As<sup>3+</sup>-DDTP kompleksi çözeltiden ayrılmış ve kolonda tutulmuştur. Arsenik (V) ve kompleks oluşturmeyen diğer iyonlar atılmıştır. Potasyum iyodür ile askorbik asit kullanılarak üç değerlikli duruma indirgendikten sonra toplam arsenik elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisiyle tayin edilmiştir (ETAAS). Arsenik (V) konsantrasyonu aradaki farktan hesaplanabilmektedir.

6 mL numune hacmi uygulandıktan sonra As<sup>3+</sup>-DDTP kompleksi direk otomatik örnek kabına ayrılmıştır (120 µL). Etanol kolonu durulamak için kullanılmıştır. 30 µL eluat ve %0,1'lik Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>'in 10 µL'si grafit tüpüne uygulandığında, analitik eğri 0,3-3 µg aralığında elde edilmiştir. (r= 0,9991).

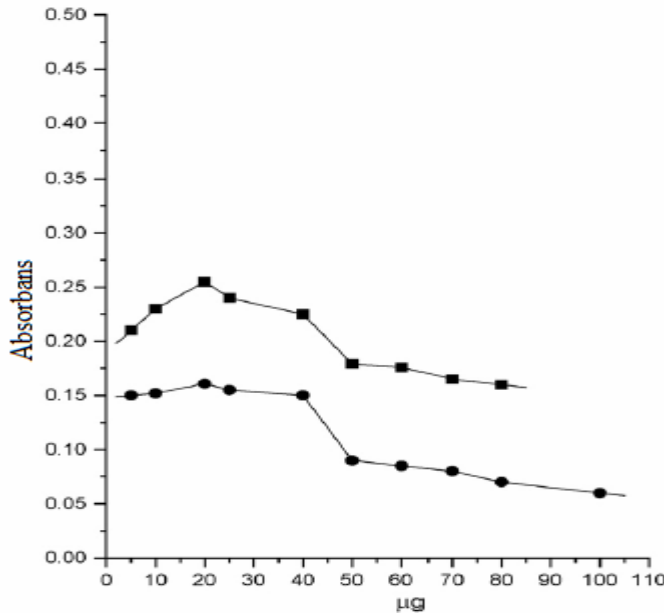
Kesinlik lisanslı bir suda, spiked musluk suyunda ve sentetik arsenit ve arsenatta arsenik tayini ile kontrol edilmiştir. Spiked numunelerde iyi geri kazanımlar elde edilmiştir (% 97-108). Sonuçlar kusursuz (BSS 0,5 ve 2,5 µg/L için % 7,5 ve 6'dır) ve % 95 güven seviyesinde lisanslı referans materyal değeri ile uyumludur.

Suvarna-Sunderajan vd. (2007) yılında su numunelerinde arsenik (V) ve arsenik (III)'ün amonyum molibdat kullanılarak grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi ile karakterizasyonu adlı bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada arsenik (V)'in, asidik sulu

çözeltide amonyum molibdatla heteropoliasit oluşturduğu belirli bir organik çözücüye nicel olarak ekstrakte edilebildiğinin bilinmesinden yararlanılmıştır ve butanol içerisinde ekstrakte edilmiş 12-molibdoarsenik asit As(V)'in tayininde kullanılmıştır. Benzer duyarlılıkta numuneler hazırlanılarak amonyum molibdat konsantrasyonunun etkisi çalışılmıştır. Asitlik 2M'da sabit tutulmuştur. Analiz için %1'lik amonyum molibdattan 10 mL kullanılmıştır.

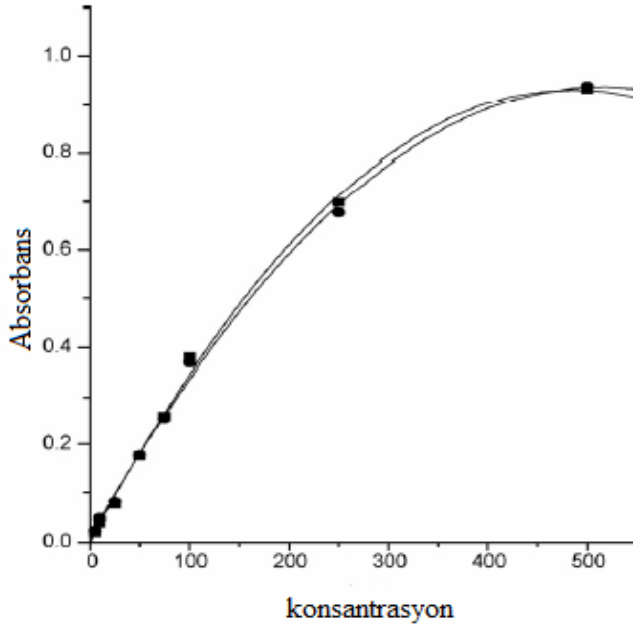
Toplam arsenik, ekstraksiyondan önce numunelerin derişik nitrik asitle parçalanarak arsenik (III)'ün arsenik (V)'e dönüştürülmesiyle hesaplanmıştır. Numune çözeltisinde ki arsenik (III) konsantrasyonu toplam arsenik ve arsenik (V) arasındaki farktan hesaplanabilmektedir.

Arsenik absorpsiyon sinyaline Ni ve Pd'un etkisi araştırılmıştır. 5 ng As(V) kullanılarak Pd ve Ni'in miktarının etkisi çalışılmıştır. Pd miktarı 10-80 µg Ni miktarı ise, 5-100 µg aralığında değiştirilmiştir. 10-40 µg Pd ve 5-20 µg Ni konsantrasyonunun optimum değer verdikleri görülmüştür. Pd'un Ni'den 1,6 kat daha büyük sinyal verdiği tespit edilmiş ve 20 µg Pd kullanılarak deneyler yapılmıştır (Şekil 2.8)



Şekil 2.8 Modifiye edicinin konsantrasyonunun optimizasyonu (■) Pd modifiye edici (●) Ni modifiye edici

Sulu ve ekstrakte edilmiş standartlar kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Bunların absorbansları arasında belirgin bir değişiklik görülmemiştir. Grafik 100 ng/mL arseniğe kadar doğrusaldır. Eğimi 0,0036,  $\sigma = \pm 0,012$ ,  $R = 0,9966$  (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 12-molibdoarsenik asitin kalibrasyonu (●) Butanol (■) Su

Çizelge 2.1 Standart ekleme ve geri kazanım çalışmaları

Element	Numune hacmi 100 mL Eklenen (ng)	Geri kazanım	
		Ekstrakte edilen (ng)	İndirgenmeden sonra ekstrakte edilen (ng)
As (V) $n = 4$	50	48 ± 2	49 ± 1
	100	98 ± 2	97 ± 3
	200	203 ± 3	197 ± 2
As (III) $n = 3$	50	Nil	47 ± 2
	100	Nil	102 ± 2
	200	Nil	205 ± 4
As (III) ve As (V) her $n=3$ için	50	49 ± 1	104 ± 2
	100	101 ± 2	216 ± 3
	200	198 ± 2	396 ± 3

Çizelge 2.2 Yöntemin uygulandığı su numunesinde As(III) ve As(V) tayini

Numune No	As (V) $\mu\text{g ml}^{-1}$	Toplam As $\mu\text{g ml}^{-1}$	As (III) $\mu\text{g ml}^{-1}$
1	$0.37 \pm 0.02$	$0.52 \pm 0.04$	$0.15 \pm 0.03$
2	$0.34 \pm 0.03$	$0.44 \pm 0.05$	$0.10 \pm 0.04$
3	$0.73 \pm 0.05$	$0.76 \pm 0.04$	$<0.01$

Gözlenebilme sınırı üç standart sapma değerinden 0,2 ng/mL olarak hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörü arsenik için 20'dir.

Yöntem işlem görmüş su numunelerinde As(III) ve As(V) tayini için Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi kullanılabilir.

Aristidis-Anthemidis vd. (2006) yılında; arsenik (III)'ün PTFE çevirmeli-dolgulu mikro kolon kullanılarak akış enjeksiyon katı faz ekstraksiyonuna bağlı on-line hidrür üretimli, atomik absorpsiyon spektrometrisiyle tayini adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, eser miktarda arsenik (III)'ün tayini için yeni bir akış enjeksiyon katı faz ekstraksiyon metodu on-line hidrür üretimli atomik absorpsiyon spektrometrisi kullanılarak geliştirilmiştir (HG-AAS).

Seçici As(III) tayini on-line üretimle ve pirolidin ditiyokarbamat arsenik kompleksinin As-PDC önzenginleştirme kolonuna doldurulan PTFE dönemeçleri üzerinde tutulmasıyla başarılmıştır. Tutulan kompleks 2 mL 2 mol/L HCl ile sıyırılmış ve daha sonra doğrudan bağlantılı birleşik reaksiyon haznesi/gaz sıvı ayırıcı (RC-GLS) içine gönderilmiştir. % 1,5'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi arsin üretimi için kullanılırken, atomizasyon ve ölçüm için atomik absorpsiyon akış hücresi boyunca ani boşalma ve ulaştırma için  $\text{N}_2$  gaz akışı kullanılmıştır.

Tutucu materyal olarak PTFE dönemeçlerinin mükemmel performansı ve RC-GLS'nin sıkı tasarımı yüksek duyarlık, hassasiyet ve numune sıklığı sonucunu vermiştir. 60 saniye için önzenginleştirme zamanı ve numune tüketimi  $10,4 \text{ mL } 25 \text{ s}^{-1}$ , numune sıklığı ve gözlenebilme sınırı  $c_L = 0,002 \text{ } \mu\text{g/L}$  olarak elde edilmiştir. As(III) için

tekrarlanabilirlik  $1,0 \mu\text{g/L}$   $s_r = \% 2,8$  dir. Önerilen metot doğal sularda ve sertifikalı referans materyalde toplam arsenik tayininde seçici As(III) tayini için başarıyla uygulanmıştır.

Bortoleto vd. (2005) yılında; on-line önzenginleştirme ve hidrür üretimli atomik absorpsiyon spektrometrisiyle sularda toplam arsenik tayini adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, su numunelerinde inorganik arseniğin on-line ayrılması ve önzenginleştirilmesi için hızlı ve duyarlı bir metot tanımlanmıştır. Beş değerlikli yükseltgenme basamağında bulunan analit L-sistein ile üç değerlikli formuna indirgenir ve toplam arsenik, asidik ortamda FI-HG-AAS sistemine bağlı mini kolonda aktif alümina tarafından adsorbe edilir. Daha sonra,  $3 \text{ mol L}^{-1}$  HCl ile sıyırılır.

Zenginleştirme faktörü, saat başına tayinlerle analitik akış hızı yaklaşık 28 olduğu göz önüne alınarak 7 olarak elde edilmiştir. As için gözlenebilme sınırı ( $3\sigma$ ) ve alt tayin sınırı ( $10\sigma$ ) sırasıyla;  $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$  ve  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Gerçek standart sapma ( $n=10$ ) farklı konsantrasyonlarda As için  $\% 8$ 'den az olarak bulunmuştur ve kesinlik sertifikalı referans materyallerle yapılan analizle doğrulanmıştır. Mineralli su, içme suyu, nehir suyu ve kaynak suyu gibi farklı türlerde numuneler analiz edilmiş ve spike deneylerdeki değerlerle iyi bir uyum elde edilmiştir.

Coelho vd. (2002) yılında; As(III) ve toplam arseniğin akış enjeksiyon hidrür üretimli atomik absorpsiyon spektrometrisiyle tayini adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, su numunelerinde As(III) ve As(V)'in, As(V)'i indirgmeden akış enjeksiyon hidrür üretimli atomik absorpsiyon spektrometrisiyle (FI-HG-AAS) direk tayini için basit bir yöntem geliştirilmiştir. Akış enjeksiyon sistemi, numune ve  $\text{NaBH}_4$ 'ün eşzamanlı enjekte edildiği iki taşıyıcı sıvı sırasıyla HCl ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun olduğu yer olan birleşme bölgesi düzeni içerisinde çalıştırılmaktadır. Numune ve reaktifin enjeksiyon hacmi  $250 \mu\text{L}$ , HCl ve deiyonize su için akış hızı  $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ 'dir.  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu  $\% 0,1$  (w/v)'de korunmuştur, böylelikle As(III)'ten arsinin seçici üretimle elde edilmesiyle ve  $\% 3$  (w/v)  $\text{NaBH}_4$  'le bağlantılı arsinin üretilmesi sonucu toplam arsenik konsantrasyonunun bulunması sağlanmıştır. As(V), toplam As ve As(III) arasındaki farktan hesaplanır.

Her iki yöntemde de potansiyel girişimler tolere edilmiştir. Yani Fe(III), Cu(II), Ni(II), Sb(II), Sn(II) ve Se(II) gibi girişimler  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ 'in altında As(III) değerinde, sırasıyla; 5000, 5000, 500, 100, 10 ve 5 katı kütle fazlalığı da tolere edilmiştir. Önerilen yöntemle, gözlenebilme sınırı As(III) için  $0,3 \text{ ng mL}^{-1}$  ve As(V) için  $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Gerçek standart sapma  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  As(III) için % 2,3 ve  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  As(V) için % 2'dir. Saat başına yaklaşık 120 tayin için 30 mL  $\text{NaBH}_4$  ve yaklaşık 450 mL atık üretim gerektirerek numune hızı bulunmuştur. Metot, su numunelerinde eser miktarda arsenik tayini için tatmin edicidir. Sertifikalı bir içme suyu numunesinde  $81,7 \pm 1,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  'dir (sertifika aralığı  $80,0 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Chen vd. (2009) yılında; hidrür üretimli atomik floresans spektrometresiyle birleştirilmiş ardarda enjeksiyonlu ikili mini kolon içerisindeki inorganik arseniğin türleşmesi adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, inorganik arsenik (III) ve arsenik (V)'in ayrılması ve türleşmesi yeni bir sistem olan hidrür üretimli atomik floresans spektrometresiyle birleştirilmiş ardarda enjeksiyonlu ikili mini kolon kullanılarak kolaylaştırılmıştır.

Bir oktadesil immobilize edilmiş silika jel mini kolon, As(V)'in adsorpsiyonu 717 anyon değişim reçinesiyle kolaylıkla tamamlanırken As(III) ve APDC arasında oluşan kompleksi tutmaya duyarlı şekilde kullanılmıştır. Tutulan As(III)-PDC kompleksi ve As(V) 3 M HCl çözeltisi ile etkin bir şekilde sıyrılmış ve sonraki sistem sürecinde tetraboratla reaksiyon oluşturulmuştur. 1 mL numune hacmi ve her tür için 100  $\mu\text{L}$  eluent hacmi ile lineer aralık  $0,05\text{-}1,5 \text{ } \mu\text{g/L}$  As(III) için ve  $0,1\text{-}1,5 \text{ } \mu\text{g/L}$  As(V) için elde edilmiştir. Zenginleştirme faktörü sırasıyla 7,0 ve 8,2'dir.  $1,0 \text{ } \mu\text{g/L}$  konsantrasyon seviyesinde duyarlık As(III) için % 2,8 As(V) için % 2,9 olarak elde edilmiştir.

Zhong-xi Li vd. (2005) yılında; biyolojik numunelerde eser miktarda arsenik, antimon, bizmut ve selenyumun dört kanallı hidrür üretimli atomik floresans spektrometrisiyle tayinini çalışmışlardır. Bu çalışmada, biyolojik numunelerde eser miktarda arsenik, antimon, bizmut ve selenyumun dört kanallı hidrür üretimli dağılmamış atomik floresans spektrometrisiyle eşzamanlı tayini için yeni ve örnek bir teknik geliştirilmiştir.

Kullanılan cihazlar ve arsenik, antimon, bizmut ve selenyumun hidrür tekniği için koşullar optimize edilmiştir.

Altı değerlikli selenyumunu dört değerlikli hale indirgemek için numune 6 mol L<sup>-1</sup> HCl ile ısıtılmış ve sonra beş değerlikli As ve Sb'ü üç değerlikli hale indirgemek için 0,05 mol L<sup>-1</sup> tiyoüre eklenmiştir. Birlikte bulunan girişim yapan iyonlar değerlendirilmiştir.

Optimum koşullar altında As, Sb, Bi ve Se için gözlenebilme sınırı sırasıyla 0,03, 0,04, 0,04 ve 0,03 ng mL<sup>-1</sup> olarak tayin edilmiştir. 5 ng mL<sup>-1</sup> As, Sb, Bi ve Se için yedi tekrarlar elde edilen kesinlik değerleri sırasıyla; % 0,9, % 1,2, % 1,3 ve % 1,5 bağlı standart sapmayla elde edilmiştir. Önerilen metot bir seri Çinli sertifikalı biyolojik materyal içerisindeki As, Sb, Bi ve Se'un basit sulu standart kalibrasyon tekniği kullanılarak eş zamanlı tayinine başarıyla uygulanmıştır ve elde edilen sonuçlar sertifikalı değerlerle iyi bir uyum göstermiştir.

Tuzen vd. (2009) yılında, doğal su numunelerinde birlikte çöktürme ve hidrür üretimli AAS kombinasyonu ile arseniğin ayrılması adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, çevresel numunelerde As(III) ve As(V) iyonları için bir ayırma yöntemi sunulmuştur. As(V) alüminyum hidroksit çökeleği üzerinden geri kazanılmıştır. Seyreltik KMnO<sub>4</sub> kullanılarak As(III)'ün yükseltgenmesinden sonra geliştirilen birlikte çöktürme toplam arseniğin tayininde başarıyla kullanılmıştır. As(III), toplam As ile As(V) arasındaki farktan hesaplanmıştır.

Arsenik seviyelerinin tayini hidrür üretimli atomik absorpsiyon spektrometrisiyle gerçekleştirilmiştir. As(V)'in sayısal olarak geri kazanımı için analitik koşullar arasında pH, birlikte çöktürme sisteminde bulunan taşıyıcı element olarak alüminyumun miktarı ve numune hacmi v.s. araştırılmıştır. Bazı alkali, toprak alkali, metal iyonlar ve bazı anyonların etkileri incelenmiştir.

Özenginleştirme faktörü 25 olarak hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırı (3σ ve N:21) As(V) için 0,012 µg L<sup>-1</sup> 'dir. NIST SRM 2711 Montana toprağı ve LGC 6010 Hard

içme suyu sertifikalı referans materyalleri içerisindeki arsenik analizinde ve metodun validasyonunda tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Uygulanan yöntem doğal su içeren gerçek numuneler içerisindeki arseniğin ayrılmasında başarı ile kullanılmıştır.

Zhang vd. (2004) yılında, deniz suyunda eser miktarda bulunan arsenik (III) ve arsenik (V)'in nikel-pirolidin ditiyokarbamat kompleksiyle birlikte çöktürülmesiyle önzenginleştirildikten sonra katı numuneli atomik absorpsiyon spektrometresiyle farklı tayini ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, su numunelerinde eser miktarda bulunan arsenik (III) ve arsenik (V)'in farklı tayini için hassas ve kesin bir metot tanımlanmıştır. Arsenik (III)'ün pH 2-3'te Ni-amonyum pirolidin ditiyokarbamat kompleksiyle nicel olarak birlikte çöktüğü fakat arsenik (V)'in aynı pH koşullarında Ni-PDC kompleksiyle güçlükle birlikte çöktüğü görülmüştür.

Birlikte çöktürülerek elde edilenler katı numune tekniği kullanılarak direk elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülmüştür. Toplam eser miktarda ki arseniği tayin etmek için sodyum tiyosülfat ve potasyum iyodür birlikte çöktürmeden önce numune çözeltisinde ki arsenik (V)'i üç yüklü arseniğe indirgemek için kullanılmıştır. Numune çözeltisindeki arsenik (V) konsantrasyonu, numunede ki toplam arsenik ve arsenik (III) arasında ki farktan hesaplanmıştır.

Su numunelerinde eser miktarda ki arsenik (III) ve arsenik (V)'in Ni-PDC kompleksi ile birlikte çöktürme koşulları detaylı olarak araştırılmıştır. Birlikte çöktürmeyle 500 mL su numunesine 2 mg nikel taşıyıcı element olarak eklendiğinde konsantrasyon faktörü yaklaşık 40 000'e ulaşmıştır. Önerilen metot deniz suyu numunelerinde eser miktarda ki arsenik (III) ve arsenik (V) tayininde başarıyla uygulanmış, ve arsenik için gözlenebilme sınırı (3 standart sapma değerine bakılarak konsantrasyon hesaplaması yapıp tanımlandığında ) su numunesinden alınan 500 mL'lik kısımlar için 0,02 ng/mL olarak hesaplanmıştır.

Zhang vd. (2001) yılında Ni-pirolidin ditiyokarbamat kompleksi ile doğal sulardaki arsenik ve kalayın çöktürülerek zenginleştirilmesi ve bunların katı örnekli atomik

absorpsiyon spektrometrisiyle tayini adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, doğal sulardaki kalay ve arseniğin eser miktarlarının tayini için bir metot tanımlanmıştır.

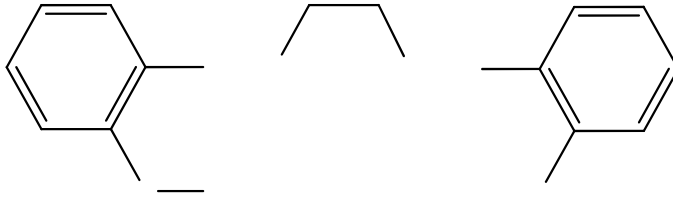
Arsenik ve kalayın eser miktarları, Ni-amonyum pirolidin ditiyokarbomat (APDC) kompleksi ile çöktürülmesiyle zenginleştirilmiştir. Elde edilen çökelekler grafit fırınlı AAS'de Ni-APDC kompleks katı örnek tekniği kullanılarak doğrudan analiz edilmiştir. Doğal sulardaki arsenik ve kalayın çöktürülmesi için kullanılan koşullar detaylı bir şekilde araştırılmıştır. pH 2-3 aralığında Ni(PDC)<sub>2</sub> tarafından kantitatif olarak arsenik ve kalayın ng/mL seviyelerinde birlikte çöktüğü görülmüştür. Su örneğinin 500 mL' sine 2 mg nikel taşıyıcı element olarak ilave edildiğinde çökmeye ulaşılan konsantrasyon faktörü yaklaşık 40 000 olarak bulunmuştur.

Önerilen metot deniz suyu ve nehir suyu referans materyalleri içindeki arsenik ve kalayın eser miktarlarının tayini için uygulanmış ve arsenik ve kalay için gözlenebilirlik sınırı, 3 tekrarlı hesaplanan standart sapmayla, 500 mL hacimli su örneğinde sırasıyla 0,02 ng/mL ve 0,04 ng/mL olarak hesaplanmıştır.

Ferrúa vd. (2007) yılında; biyolojik ve çevresel numuneler de cıvanın doğrudan zenginleştirilmesi ve soğuk buhar tekniğiyle atomik absorpsiyon spektrometresinde tayini adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, çevresel ve biyolojik numunelerde eser miktarda bulunan toplam cıvanın tayini için bir yöntem tanımlanmıştır. Aktif karbonla doldurulmuş minikolon üzerinde analitin önzenginleştirilmesi soğuk buhar tekniği ile birleştirilen atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayin edilmiştir. Tutulan analit mini kolondan nitrik asitle nicel olarak elue edilmiştir. Daha sonra, uçucu özellikteki cıva sürekli akış sisteminde asitlendirilmiş numune ve sodyum tetraborat(III)'ın karışmasıyla oluşturulmuştur. Gaz halinde ki analit sonradan Ar taşıyıcısının akışı ile atomlaştırıcıya gönderilmiştir. Her ikisinin optimizasyonu, önzenginleştirme ve uçucu özellikte cıva üretimi değişkenleri, 3 tekrarlı merkez noktası ile 2 seviyeli tam faktöriyel tasarımı (2<sup>3</sup>) kullanılarak uygulanmıştır. 25 mL numune tüketimine rağmen 13 kat zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Gözlenebilirlik sınırı (3σ) 10 ng/L ve kesinlik (gerçek standart sapma) 5 µg/L seviyesinde % 3,1 (n= 10) dir.

Kalibrasyon eğrisi, cıva için özenginleştirme sistemi kullanılarak gözlenebilme sınırı en düşük 1000 µg/L de korelasyon katsayısı 0,9995 ile lineerdir. Musluk suyu ve saç numunelerinde cıva analizlerinde tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir.

Shemirani vd. (2003) yılında su numunelerinde sislenim noktası ekstraksiyonundan sonra kromun atomik absorpsiyon spektrometresi ile türleme ve özenginleştirilmesi adlı bir çalışma yapmışlardır. Cr<sup>3+</sup> ve Cr<sup>4+</sup> iyonları için hızlı ve hassas olan bu metot, sislenim noktası ekstraksiyonu tekniğine dayanmaktadır. Cr<sup>3+</sup> Schiff bazı ile hidrofobik kompleks oluşturmakta ve son olarak yüzey aktif maddeyle bağlanmaktadır. Schiff bazı olarak (bis(2-metoksibenzaldehit)etilendiimin) kullanılmıştır.



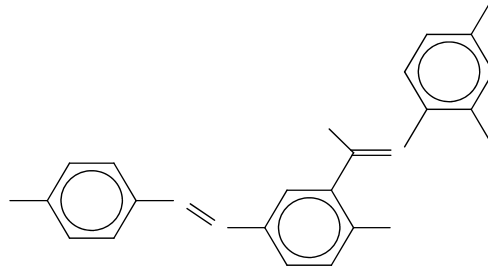
Şekil 2.10 Bis(2-metoksibenzaldehit)etilendiimin)

Sislenim noktası ekstraksiyonu için Cr<sup>3+</sup> içeren 60 cm<sup>3</sup> numune, trinton X-114 (yüzey aktif madde) (2,5×10<sup>-4</sup> mol/L) bulunan behere eklenmiş ve pH= 8'e ayarlanmıştır. Beher içerisindeki yüzey aktif madde Schiff bazıyla önceden karıştırılmış haldedir. Bu çözelti santrifüj ile fazlara ayrılarak yüzey aktif maddeye bağlanmış katı faz alınmış ve 1 mol/L HNO<sub>3</sub> ile çözülmüştür. Son olarak bu çözelti AAS de ölçülmüştür. Ölçülen toplam krom miktarından eklenmiş olan Cr<sup>3+</sup> miktarı çıkarılarak Cr<sup>4+</sup> miktarı hesaplanmıştır. Su numunesinde bulunan Cr<sup>3+</sup>'ün tespiti pH'ın 8,0'a ayarlanması ile yapılmıştır. Yüzey aktif madde olan Trinton X-114, Cr<sup>3+</sup>'ü sıvı fazdan ayırmak için kullanılmış ve optimum konsantrasyonu % 0,12 olarak belirlenmiştir.

Schiff bazının uygun bir ligand olarak davranması için en uygun konsantrasyonun 2 ×10<sup>-4</sup> mol/L olduğu ve bu özenginleştirme işlemine Al<sup>3+</sup>'ün girişim yaptığı tespit edilmiştir. Bu girişim kromla ve Schiff bazı ile reaksiyona girmeyen florür gibi bir

madde ile kompleks oluşturarak engellenebilmiştir. Referans madde olan BCR544 ile  $Cr^{3+}$  ve  $Cr^{4+}$  tayini doğrulanmıştır. Önzenginleştirme faktörü % 2,1 hata ile % 57 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada musluk ve nehir sularında  $Cr^{3+}$  ve  $Cr^{4+}$  tayini yapılmıştır.

Shamspur vd. (2005) yılında yaptıkları bir çalışmada demir(III)'ün 5-((4-nitrofenilazo)-N-(2',4'-dimetoksifenil)salisaldimin ile modifiye analsim zeolit vasıtasıyla kolonda önzenginleştirilmesi ve AAS ile tayin edilmesini araştırmıştır.



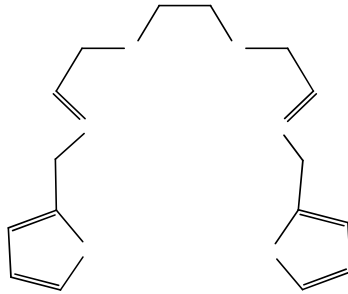
Şekil 2.11 (4-nitrofenilazo)-N-(2',4'-dimetoksifenil)salisaldimin

Kullanılan ligandın bidentat bir ligand olduğu (yukarıdaki şekilde gösterilmiştir) ve suda çözünmediği çalışmada belirtilmiştir. Bu Schiff bazının demir(III)'ünde içinde bulunduğu bazı geçiş metalleriyle kararlı kompleksler oluşturduğu ve pH'ın oluşan metal komplekslerinin kararlılığını etkilediği için önemli bir parametre olduğu ayrıca eklenmiştir. pH= 1-8 aralığında çalışmalar yapılmış ve pH= 4,5 iken geri kazanımın en yüksek olduğu saptanmıştır. Sıyırma işlemi için çeşitli eluentler denenmiş ve en çok geri kazanımın 0,1 M EDTA ile sağlandığı anlaşılmıştır.

Bütün deneylerde cam kolon (100 mm × 10 mm) kullanılmıştır. Kolona cam pamuğu yerleştirilmiş, üzerine 1 g analsim zeolit eklenmiştir. Öncelikle metanol ile yıkama yapılmış ve ardından ligandın DMF içerisindeki 2,5 mg/mL'lik çözeltisinden 2 mL geçirilmiştir (akış hızı 0,5 mL/dakika). Kolon 25 mL saf suyla yıkandıktan sonra 2,5 µg  $Fe^{3+}$  içeren numune çözeltisinden 50 mL kolondan geçirilmiştir. Ekstraksiyonunda kolon 10 mL saf suyla yıkanmış ve ardından 10 mL 0,1 M EDTA ile sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir. AAS ile demir miktarı tayin edilmiştir. Doğal analsimin ucuz oluşu,

zenginleştirme işleminin hızlı ve kolay oluşu, iyi bir zenginleştirme faktörüne sahip oluşu, tayin sınırının düşük ve çalışma aralığının iyi oluşu nedeniyle bu metodun su numunelerinde demir tayini için uygulanabilir olduğu rapor edilmiştir. Geri kazanım değeri > % 99 olarak bulunmuştur. Geliştirilen metot içme suyu numunelerinde ve nehir suyu numunelerinde denenmiş ve iyi sonuçlar alınmıştır.

Hashemi vd. (2000) yılında yeni O, S içeren Schiff bazı ile oktadesil silika jel membran diskleri üzerinden eser miktardaki kurşunun ayrılması, özenginleştirilmesi ve alev atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayinini açıklayan bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada ultra eser miktarda kurşun iyonlarının zenginleştirilmesi ve ekstraksiyonu için hızlı ve uygun bir metot geliştirilmiştir. Son zamanlarda sentezlenen O, S içeren Schiff bazı ile oktadesil silika jel diskler modifiye edilmiştir. Schiff bazı tiyofen-2-karbaldehid (etanamin 2,2'-[1,2-etilenbis(oksi)]N-N'-bis(2-tienilmetilen), L)'den türetilmiş ve alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile kurşun iyonları tayin edilmiştir.



Şekil 2.12 Tiyofen-2-karbaldehid (etanamin 2,2'-[1,2-etilenbis(oksi)]N-N'-bis(2-tienilmetilen), L)

10 mg ligand ile modifiye edilen diskler  $Pb^{2+}$  iyonları numune çözeltisinden tutturulmuştur (test çözeltisi  $25\text{ cm}^3$  suda  $5\text{ }\mu\text{g}$  kurşun içerir).  $10\text{ cm}^3$   $0,5\text{ mol/dm}^3$  asetik asit ile kolonda tutulan kurşun iyonları sıyrılmıştır (çalışmalar için akış hızı  $2\text{ cm}^3/\text{dakika}$  seçilmiştir).  $500\text{ cm}^3$  lük çözeltilerden  $5\text{ }\mu\text{g}$  kurşunun geri kazanımı için pH= 2-7 arasında tüm pH değerleri uygun bulunmuştur. pH= 7'den sonra disklerdeki oktadesil silika jelin hidroliz olasılığı nedeniyle çalışılmamıştır. Disklerin maksimum kapasitesi  $466\text{ }\mu\text{g Pb}^{2+}$  olarak bulunmuştur. Konsantrasyon faktörünün > 100 olması için

numunenin hacminin 1000 cm<sup>3</sup>'ten büyük olması gerektiğinden LOD (gözlenebilme sınırı) değeri her 1000 cm<sup>3</sup>lük numune için 75 ng Pb<sup>2+</sup> olarak bulunmuştur. 500 cm<sup>3</sup> lük su numunesinden 5 µg Pb<sup>2+</sup> tayininin ve önerilen ekstraksiyon metodunun tekrarlanabilirliği 10 ölçüm ile % 2 standart sapma ile tayin edilmiştir. Diskte diğer katyonların tutunma olasılığının oldukça düşük olduğu ve Pb<sup>2+</sup> iyonlarından kolaylıkla ayrılabilirdiği belirtilmiştir. Bakır, çinko ve cıva kurşun iyonlarının ayrılmasına bazı girişim etkileri olan katyonlardır ve pH= 7,0 - 7,5 olan 2,5x10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> amonyak ilavesi ile maskelenerek bu etkileri bertaraf edilebilmiştir. Önerilen metot farklı iki nehir suyuna, üç farklı sentetik numuneye (sentetik numuneler farklı miligram miktarlarında alkali, toprak alkali ve geçiş elementleri içerir) uygulandığında kurşun için iyi geri kazanım sonuçları vermiştir. Önerilen metodun basit, seçici ve tekrarlanabilir olduğu çalışmada yer almıştır. 500 cm<sup>3</sup> lük su numunesinin tayini 35 dakika sürmüştür. Metodun LOD değeri (75 ng her 1000 cm<sup>3</sup>) 67 faktör olarak geliştirilmiştir ve önceden bilinen SPE işlemlerinin (katı faz ekstraksiyonu) değerleri ile karşılaştırılabilir bulunmuştur. Bu metotta kurşunun ayrılması ve tayini için gerçek numuneler kullanılabilir olarak verilmiştir.

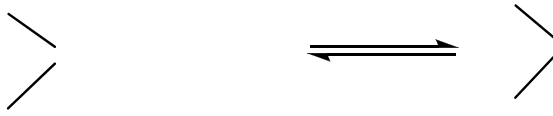
Tokaloğlu vd. (2009) yılında; yeni şelatlaşmış reçine sentezi ve su numunelerinde bazı eser metallerin önzenginleştirilmesi ve seçici olarak ayrılmasında kullanılması adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, yeni şelatlaşmış reçine, poli[N-(4-bromofenil)-2-metakrilamid-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit ko-divinil benzen] sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Reçine su numunelerinde Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II) ve Fe(III) iyonlarının atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayini, önzenginleştirilmesi ve seçici olarak ayrılması için kullanılmıştır. pH, ayırma çözeltilisinin konsantrasyonu ve hacmi, numune akış hızı ve girişim iyonlarının (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) analitlerin geri kazanımına etkisi araştırılmıştır.

### 3. KURAMSAL TEMELLER

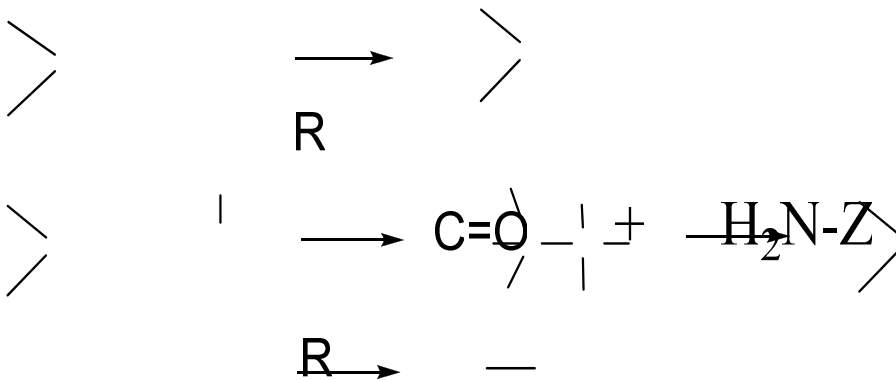
#### 3.1 Schiff Bazları

Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı oluşturur. Bu bağa azometin veya imin bağı adı verilir. Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması aşağıda verilmiştir. Karbonil bileşiği aldehit ise, oluşan bağa azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir.



Şekil 3.1 Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması

R ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise, azometin bileşiği o kadar karardır. Kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma ayrılma reaksiyonu üzerinden yürür. Bu yüzden azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde ortamın pH'ı çok etkilidir. Reaksiyonların pH'a bağılılığı şekilde verilmiştir.



Şekil 3.2 Reaksiyonların pH'a bağılılığı

Görüldüğü gibi reaksiyonlarda  $\text{H}^+$  önemli bir rol oynamaktadır. Ancak reaksiyonda da verildiği gibi protonun fazlasından kaçınılmalıdır. eşitlik 2'de görüldüğü gibi  $\text{H}^+$  iyonu

reaksiyonu sağa kaydırır ve verimi düşürür. Her Schiff bazının kendini oluşturan amin ve karbonil bileşiklerinin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH vardır. Bu pH'dan uzaklaşırsa, Schiff bazı hidroliz olup kendini oluşturan bileşenlere ayrılabilir.

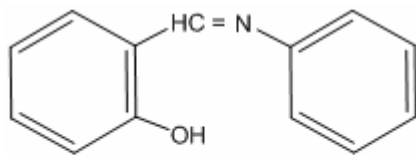
Schiff bazları ilk defa 1860 da Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir. Bu bileşikler çok zayıf bazik özellik gösterirler. Bunlar ilk defa 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır.

Schiff bazlarının ligand olarak kullanılması koordinasyon kimyasında yeni bir çalışma alanı açmış ve analitik kimyada metal katyonlarının kalitatif ve kantitatif tayini için yeni yöntemlerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

Schiff bazları iyi azot donör ligandı (-C=N) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna yakın hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grup bulundurması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Pfeiffer' den bugüne kadar dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Bu artışın nedeni 2-hidroksi substitue Schiff bazlarının geometrik olarak istenen geometrik yapılara uygun olarak hazırlanabilmesidir. Örneğin;

ON tipinde,



**N-Salisiliden anilin**



elementlerin (ng/L mertebesinde) tayinlerinin direkt olarak yapılabilmesi günümüzdeki birçok analitik yöntemle imkansızdır. Bu yüzden eser element tayinlerinin yapılabilmesi için önzenginleştirme işlemleri yapılmalıdır.

Zenginleştirme işleminde bileşenlerin konsantrasyonları önemli derecede birbirinden farklıdır. Zenginleştirme işlemlerinde yaygın olarak uygulanan metotlara örnek olarak ekstraksiyon, sorpsiyon, birlikte çökme, çöktürme, kristallenme, elektrokimyasal metotlar, uçuculaştırma metotları, süblimleşme, yüzdürme, yakma tayini gibi işlemler verilebilir. Zenginleştirme işlemi, makro ve eser miktardaki elementlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki farklar esas alınarak yapılır. Bu farklar; sorpsiyon, çözünürlük, elektrokimyasal özellikler, kaynama ve süblimleşme sıcaklıkları, topaklanma (toplanma) durumu ve iyon veya bileşiklerin (yük ve kütle bakımından) büyüklükleridir.

### **3.2.1 Zenginleştirme çeşitleri**

Zenginleştirme mutlak ve bağıl olmak üzere iki çeşittir.

Mutlak zenginleştirmede eser miktardaki bileşenler büyük hacimli numunedan küçük hacimli numuneye taşınır ve eser bileşenlerin miktarı artırılmış olur. Bağıl zenginleştirmede ise, esas girişim yapan makro bileşenlerin yanında eser miktardaki bileşenin oranının artırılmasıdır. Bağıl zenginleştirme, konsantrasyonları önemli derecede farklı bileşenler durumunda ayırmanın özel bir durumu olarak görülebilir. Burada numunenin başlangıç ve son kütleleri arasındaki oran çok önemli değildir. Bağıl zenginleştirmenin asıl amacı analizde matriksin girişim etkisini önlemek amacıyla matriksi uygun kollektör (genellikle daha düşük kütleli) ile değiştirmektir.

### **3.2.2 Zenginleştirme işleminin kantitatif özellikleri**

Zenginleştirme işlemini tanımlamak için en az 2 tane kantitatif özellik kullanılır. Bunlar geri kazanma (R), zenginleştirme katsayısı (K)'dır. Geri kazanma (R), mevcut olan eser elementin mutlak miktarının fraksiyonunu gösteren boyutsuz bir büyüklüktür ve aşağıdaki gibi gösterilir.

$$R = \frac{qc}{qs}$$

Burada;

qc= eser elementin ölçülen çözeltildeki miktarı(zenginleştirilmiş kısımdaki)

qs= eser elementin numunedeki toplam miktarı

Geri kazanım genellikle (%) olarak verilir.

$$R(\%) = \frac{qc}{qs} \times 100$$

Bu özelliğin bilinmesi, tam olmayan ayırmanın sonucu olarak eser elementin kaybı ile birleştirilmiş sistematik bir hata için tayin sonuçlarının düzeltilmesine imkan vermektedir. Örneğin R= 0,9 ise, tayin sonucu elde edilen değer 0,9'a bölünmesiyle elde edilebilir. R, genellikle standart referans maddelerin veya özellikle eser element miktarı bilinen sentetik olarak hazırlanmış numunelerin analizi ile tayin edilir. Özellikle eser elementlerin düşük konsantrasyonları ile çalışırken tayin edilecek eser elementlerin kaybı ve kirlenme ihtimalinin, tayin değerlerini önemli derecede değiştireceği dikkate alınmalıdır. Bu nedenle bu tür deneyler gerçek zenginleştirme işlemine tam olarak benzeyen kontrollü şartlarda yapılır. R'ye eşit olan diğer şartlar eser elementin zenginleştirmesine ve onun özelliğine bağlıdır. Bu durumlar ise, genellikle bilimsel araştırmalarla tespit edilir.

Zenginleştirme katsayısı (K), eser elementin derişik kısımdaki mutlak miktarlarının derişik kısımdaki matriks miktarına oranının, numunedeki benzer orana bölünmesiyle hesaplanır:

$$K = \frac{\frac{qc}{qs}}{\frac{Qc}{Qs}} = R \frac{Qs}{Qc}$$

Burada Qc ve Qs, matriksin sırasıyla zenginleştirilmiş kısımdaki ve numunedeki miktarlarıdır.

qs << Qs ve qc << Qc olduğunda Qs ve Qc genellikle sırasıyla numunenin toplam kütlesine ve zenginleştirilmiş kütleyle eşit alınır.

$$R = \%100 \text{ ise, } K = \frac{Q_s}{Q_c} \text{ olur.}$$

Zenginleştirme katsayısı, eser elementlerin kütlesi veya konsantrasyonunu ifade eden analitik sinyale bağlılığı gösteren kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında göz önünde tutulmalıdır. K için bir düzeltme, aynı zamanda diğer metotlarla yapılan kantitatif analizde uygulanır.

Birçok kademedeki uygulanan zenginleştirme işlemlerinde, zenginleştirilmiş kütleyi doğrulukla ölçmek zordur. Bu durumda eser elementin numunedeki derişimi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$X(\%) = \frac{q_c}{R \cdot Q_s} \times 100$$

### 3.2.3 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması

Her bir metodun başarılı bir şekilde uygulanması, bileşenin seçilen fazlardan birine kantitatif olarak taşınması veya homojen bir sistem içine veya sistemin belirli bir kısmına bileşenin toplanması için metodun hangi doğrulukla seçildiğine bağlıdır.

Çizelge 3.1 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması

Zenginleştirme sırasında sistemin fazı	Derişik kısmın faz durumu	Zenginleştirme metodu
Sıvı-sıvı	Sıvı	Sıvı- sıvı ekstraksiyonu
	Katı	Yakma tayini, Eriyik fazın ekstraksiyonu
Sıvı-katı	Katı	Çöktürme ve birlikte çökme, sorpsiyon, dondurma, matriksin kısmen birikmesi, elektrolitik birikme, tavlama, ıslak mineralleştirme, basit kimyasal dönüşüm ile uçuculaştırma, süzme, yüzdürme, kristallendirme, kısmen eritme

Çizelge 3.1 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması (devamı)

Zenginleştirme sırasında sistemin fazı	Derişik kısmın faz durumu	Zenginleştirme metodu
Sıvı-gaz	Sıvı veya gaz	Buharlaştırma
	Sıvı	Islak mineralleştirme
	Sıvı veya katı	Sorpsiyon
	Gaz	Basit kimyasal dönüşüm ile uçuculaştırma
Sıvı	Sıvı	Diyaliz, jel süzme, elektrodiyaliz, elektrodifüzyon, elektroosmoz, elektroforez
Gaz	Gaz	Termodifüzyon
Sıvı-Sıvı-Sıvı	Sıvı	Üç faz ekstraksiyonu
Katı-gaz	Katı	Kuru mineralleştirme, gazların süzülmesi, kimyasal taşıma reaksiyonları
	Katı-veya gaz	Basit kimyasal dönüşüm ile uçuculaştırma, süblimleşme
	Katı veya sıvı	Sorpsiyon

### 3.2.3.1 Çözücü ekstraksiyonu

Yaygın olarak kullanılan çözücü ekstraksiyonu metodu kararlı bağlanma ilkesine dayanır. Ekstraksiyon metodu mutlak ve bağıl zenginleştirme işlemi için uygundur. Ekstraksiyon metotları farklı endüstriyel ve doğal numunelerin analizinde eser elementin ayrılması (seçici veya grup) veya matriksin ayrılması için kullanılabilir. Ekstraksiyon işleminin avantajları arasında basit ve hızlı olması, izole edilecek ve zenginleştirilecek elementlerin tipine göre yaygın bir şekilde uygulanabilir olması gösterilebilir.

Çözücü ekstraksiyonu, maddeleri izole etme, ayırma ve zenginleştirme metodudur. Metodun esası birbiriyle karışmayan iki faz arasında çözünebilir maddelerin dağılmasıdır. En çok su ile bir organik çözücü iki farklı faz olarak kullanılır. Çok kullanılan organik çözücülerin ve bunların bazı özellikleri çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Organik çözücüler ve özellikleri

Çözücü	Yoğunluk	Kaynama noktası, °C	Dielektrik sabiti	Suda çözünürlüğü (%)
n-amil asetat	0,87	149	4,8	0,2
n-butil asetat	0,88	126	5,0	0,5
Etil asetat	0,90	77	6,0	8,6
Aseton	0,89	57	20,7	100
n-amil alkol	0,81	138	13,8	2,2
n-butil alkol	0,81	118	17,1	7,9
Etil alkol	0,79	78	24,3	100
Metil alkol	0,80	65	32,6	100
Benzen	0,89	80	2,3	0,2
karbontetraklorür	1,59	77	2,2	0,1
Kloroform	1,50	61	4,8	1,0
Siklohegzan	0,78	81	2,0	0,01
Siklohegzanon	0,95	157	8,3	5,0
o-diklorbenzen	1,30	180	9,9	0,01
1,2-dikloreten	1,26	83	10,4	0,9
Dioksan	1,03	101	2,2	100
Di(2-kloretiler)	1,22	178	23,0	1,0
Dietiler	0,72	35	4,3	7,4
Diizopropiler	0,73	68	3,9	0,7
Hegzan	0,66	69	1,9	0,02
1-hegzanol	0,82	155	13,3	0,7
Etilmetil keton	0,81	80	18,5	35
Metil izobutil keton (MIBK)	0,80	116	13,1	2,0
Metilen klorür	1,34	40	9,1	2,0
Mezitol klorür	0,85	129	15,6	3,2
Nitrobenzen	1,21	211	34,8	0,2
1-oktanol	0,83	194	10,3	0,05
Tetrakloretilen	1,63	121	2,3	0,02
Toluen	0,87	111	2,4	0,05
Trikloroetilen	1,46	87	3,4	0,1
o-ksilen	0,88	144	2,6	0,01

Ekstraksiyon işleminin ve ekstrakte edilecek bileşiklerin sınıflandırılması bir analiz için önemlidir. Sınıflandırmanın temelinde organik faza taşınabilecek bileşik esas alınır.

Eser elementin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan çözücü ekstraksiyonları;

- Yığın ekstraksiyonu: Ekstrakte edilecek madde bir fazdan sadece karışabilen başka fazlara ekstrakte edilir. Ekstraksiyon çok sık olarak bir ayırma hunisi kullanılarak bir su-organik çözücü içinde gerçekleştirilir.
- Devamlı ekstraksiyon: Ekstraksiyon reaktifinin analizi yapılan çözeltilerin içerisinde devamlı akması ile yapılır.

### 3.2.3.2 Dağılma kromatografisi

Dağılma kromatografisinde ekstrakte edilecek bileşik iki faz arasında dağılır. Bu fazlardan birisi bir kolona yerleştirilmiş inert bir taşıyıcı üzerine sabitlenmiş diğeri ise, kolon boyunca hareket eden hareketli bir fazdır. Uygulanan işlemin kimyasal yapısı ekstraksiyonu değiştirmez ancak gerçekleştirilen teknik kromatografik bir tekniktir. Çoğu zaman kolon dağılma kromatografisi genel çözücü ekstraksiyon tekniklerine karşı avantajlara sahiptir. Oldukça benzer özellikteki elementler, basit ekstraksiyonun birçok kez tekrarlanmasıyla ayrılabilirler. Kromatografinin uygulanması ekstraksiyondan daha karmaşık değildir. Kromatografide normal ekstraksiyonda kararlı emülsiyonlar oluşturan organik çözücüler kullanılır. Bileşenlerin dağılma katsayısı elüsyon eğrileri yardımıyla tayin edilir. Bu yöntem dağılma katsayılarının normal metotlarla tayininin zor olduğu durumlarda önemlidir.

Dağılma kromatografisinin diğer avantajları, mutlak zenginleştirme derecesinin yüksek olması, deneylerin steril ve izole şartlarda gerçekleştirilir olması, seyreltik çözeltilerle çalışılabilir olması ve tanık deney düzeltmesindeki değişimlerin alışlagelmiş ekstraksiyon metotları ile mukayese edilebilir olmasıdır. Dağılma kromatografisi grup ve seçici zenginleştirmeyi gerçekleştirmek için kolaylıkla kontrol edilebilir.

Ekstraksiyon sisteminin doğru seçilmesiyle ve sulu fazın bileşiminin ayarlanmasıyla, özellikle maskeleyen reaktifinin ilave edilmesi, yükseltgeyiciler, indirgeyiciler ve aynı

zamanda kontrollü ayırma şartları ile iyi sonuçlar elde edilebilir. Ayırma şartları, teorik plaka yüksekliği ve plakaların sayısı gibi kromatografi kolonunun parametrelerine bağlıdır. Teorik plaka yüksekliği, kolon içeriğine, taşıyıcının yapısı ve tanecik biçimine, elüsyon hızına, sıcaklığa, ekstraksiyon reaktifinin tipine ve miktarına, nötral çözücülerle karışma derecesine ve sulu fazın bileşimine bağlıdır.

Alışlagelmiş ekstraksiyon ve dağılma kromatografisinde tayin edilen dağılma katsayıları genellikle birbiri ile uyum içerisindedir. Ancak, deneysel olarak doğrulanabilen bu durum, mümkün olabilen bütün sistemlere ve şartlara uygulanamaz. Bunlardan birisi, ekstraksiyon reaktifinin ve ekstrakte edilebilir kompleksin kromatografik kolondaki aktivitelerinin taşıyıcı ile hareketsiz faz arasındaki reaksiyondan dolayı değişmesi ve ekstraksiyonun dengenin kurulmadığı şartlarda gerçekleştirilmesidir.

Herhangi bir bileşenin alıkonma hacmi dağılma katsayısından,  $D$ , sulu (hareketli),  $V_w$  ve organik (hareketsiz),  $V_o$ , fazların hacimlerinden hesaplanabilir.

$$V_{\max} = V_w + DV_o$$

Bu eşitlik, alışlagelmiş ve dinamik ekstraksiyonlarla birleştirilebilir olmasından dolayı önemli bir eşitliktir.

İki veya daha fazla bileşeni ayırmak için bazen ayırma süresini ve analizi yapılacak çözeltilerin hacimlerini azaltarak değişik bileşimde elüentlerin kullanılması tavsiye edilir.

### **3.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi**

1955 yılından sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları

absorplaması üzerine kurulmuştur. Absorplanan elektromagnetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür bölge ışınlarıdır.

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar hale gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın yoluna dağılması gerekir. Bu işlem elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi ile gerçekleşir.

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

$$N_i / N_0 = P_i / P_0 e^{-E_i/kT}$$

$P_0$ : Temel enerji düzeyinin istatiksel ağırlıkları

$P_i$ : Uyarılmış enerji düzeyinin istatiksel ağırlıkları

$k$ : Boltzman sabiti

$T$ : Mutlak sıcaklık

$E_i$ : Uyarılma enerjisi

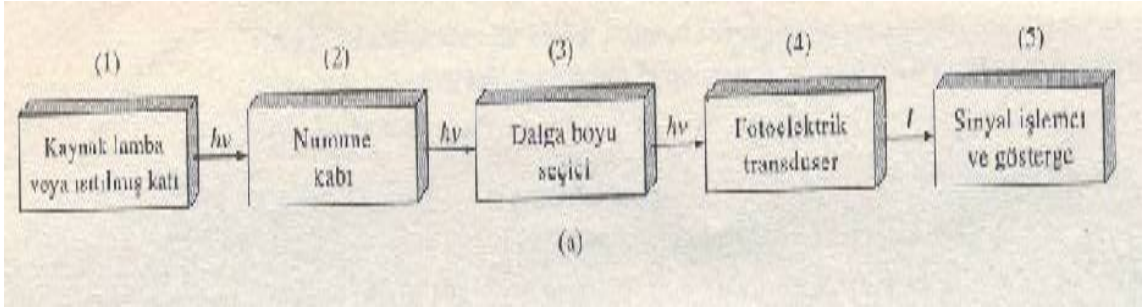
Oda sıcaklığında uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı, temel enerji düzeyindeki atom sayısının yanında ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu nedenle temel enerji düzeyindeki atom sayısının toplam atom sayısına eşit olduğu kabul edilebilir. Yani absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

Gaz haline getirilmiş atomların elektromagnetik ışımayı absorblaması sonucunda sadece elektronik enerji düzeyleri arasında bir geçiş söz konusudur. Bu nedenle atomların absorpsiyon ve de emisyon spektrumları dar hatlardan oluşmuştur. AAS'de her elementin birçok absorpsiyon hattı vardır. Bunların içinden rezonans hat olarak

isimlendirilen ve ışmanın dalga boyunun, temel enerji düzeyine geçerken yaydığı ışmanın dalga boyuna eşit olduğu hat seçilir.

### 3.3.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayrıştırılmasına yarayan monokromatör, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör, sinyal işleyicisi ve göstergedir.



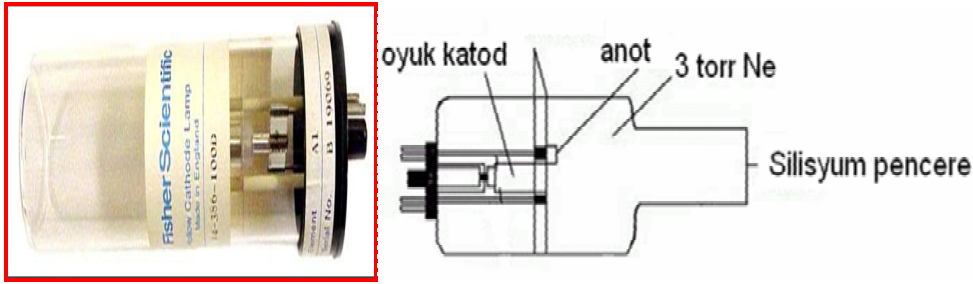
Şekil 3.3 Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri

#### 3.3.1.1 Işık kaynakları

AAS'de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyundaki ışınları yaymaktır. Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonunda tercih edilir. Çünkü dar çizgiler spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltır. Elementler çok dar dalga boyu aralığında ( $\sim 0,002$  nm) absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmalıdır. Hidrojen ve tungsten lambası gibi sürekli ışın kaynağı kullanılmasıyla ölçülen absorbans çok küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir aralıkta her dalga boyunda ışın yayarlar. Bu ışınların çok azı dar absorpsiyon hatlı atom tarafından absorplanabilir.

- Oyuk Katot lambası
- Elektrotsuz boşalım lambası

En yaygın olarak kullanılan Oyuk katot lambasıdır. Düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelidir. Anot ile katot arasına 100-400 v gerilim uygulandığında asal gaz iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü dalgaboyunda ışımaya yaparlar.



Şekil 3.4 Oyuk katot lambası

Hangi element analiz edilecekse o analite ait lamba takılır.

AAS'de kullanılan diğer bir ışık kaynağı ise elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Bu lamba ise, uçucu ve absorpsiyonu 200 nm'den küçük olan elementler için kullanılmaktadır. Bu lambalar elektrot içermez, analit elementini ve birkaç torr basınçta argon gibi inert gaz içeren kapalı kuvars bir tüptür. Radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile lambanın içindeki atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır, bu iyonlar, analit atomlarına çarparak onları uyarır.

Sürekli ışık kaynağı olarak bilinen hidrojen, döteryum ve yüksek basınçlı ksenon lambaları geniş bir spektrumda ışımaya yapmaktadırlar. Atomlar ise çok dar bir hatta absorpsiyon yaptıkları için kullanılan ışık kaynakları da dar bir hatta emisyon yapmaları gerekmektedir. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının kullanılması doğru sonuç vermemektedir.

### 3.3.1.2 Atomlaştırıcılar

AAS’de atomlar ışığı absorpladığından çözeltilinin gaz halindeki atomlarına dönüştürecekle bir atomlaştırıcıya ihtiyacı vardır. AAS de alevli ve elektrotermal olmak üzere iki çeşit atomlaştırıcı kullanılmaktadır. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan alev, yanıcı ve yakıcı gazların belirli hacimlerde kullanılması ile elde edilir. Yanıcı ve yakıcı gazlar analizi yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığına göre seçilmelidir.

Çizelge 3.3 AAS’de kullanılan yanıcı ve yakıcı gazlar

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık °C
Dogal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Nitrozoksit (N <sub>2</sub> O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Diğer bir atomlaştırıcı olan elektrotermal atomlaştırıcı grafit fırındır. Fırın elektriksel dirençle 3000°C’ a kadar istenirse, kademeli olarak ısıtılabilir. Alevli sistemlere göre daha pahalı fakat daha avantajlıdır. Özellikle ağır metal elementlerinin analizinde ppb düzeyine kadar inebildikleri için daha fazla tercih edilmektedir.

### 3.3.2 Uygulamalar

AAS eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) nicel analiz için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise, cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Metal analizini gerçekleştirmek amacıyla atomik absorpsiyon spektrometresinde metal çözeltisi içeren numune alevin içerisine yükseltgen gaz karışımı ile birlikte püskürtülür ve atomize edilir. Monokromatörden gelen bir ışık demeti aleve yönlendirilir ve alev içerisinde atomlarına ayrılmış olan element tarafından absorbe edilen ışık miktarı dedektör tarafından

belirlenir. Her element için karakteristik olan dalga boyunda absorbe edilen enerjinin miktarı numune içerisindeki elementin konsantrasyonu ile orantılıdır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalgaboyunda okuma yapılarak standart kalibrasyon eğrisi hazırlanır. Bu şekilde 70 kadar element (metal/yarı metal) analiz edilir. Metodun hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir.

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi alev havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti alev püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya birbiriyle ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısıl ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka CO<sub>2</sub>, CO, C, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, OH, NO, N<sub>2</sub> gibi birçok yanma ürünü de oluşur.

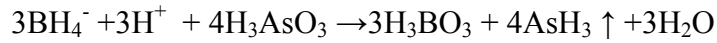
Arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun gibi uçucu elementlerin analizi için cihaza hidrür sistemi denilen özel bir sistem yerleştirilir. Bu sistemde elementler gaz halindeki hidrürlerine dönüştürülür. Hidrür oluşturabilmek için çinko metali ile hidroklorik asit tepkimesi sonucunda elde edilen hidrojen, analizi yapılacak element ile tepkimeye sokulur. Cıva ise, oda sıcaklığında buharlaşan bir element olduğu için cıva analizinde ise soğuk buhar yöntemi adı verilen bir sistemde atomlaştırılır. Çözeltiye indirgeyici bir reaktif (Sn<sup>2+</sup>) eklenerek cıva iyonu cıva metaline indirgenir. Çözelti içerisinde sabit hızla hava geçirilerek cıva buharı kuvars camdan yapılmış absorpsiyon hücresine gönderilir.

### **3.3.2.1 Hidrür oluşum teknikleri**

Hidrür oluşum teknikleri arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun elementlerinin, gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi için bir yöntem oluşturur. Bu işlem, bu elementler için gözlenebilme sınırını 10 veya 100 kat azaltır. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle düşük derişim düzeylerinde tayinleri oldukça

önemlidir. Bu toksiklik, atomlaştırıcıdan gazların güvenli ve etkin şekilde uzaklaştırılması gerektiğini hatırlatır.

Uçucu hidrürlerin hızlı oluşumu genel olarak bir cam kaptaki bulunan %1'lik sulu sodyum borhidrürün küçük bir hacmi içine numunenin asitlendirilmiş sulu çözeltisinin ilavesiyle hemen sağlanır; tipik bir reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir;



Uçucu hidrür (burada Arsin) inert bir gaz ile atomlaştırma odasına sürüklenir. Bu oda, silisten yapılmış bir borudur. Bu boru, yine boru şeklinde bir fırın yardımı ile birkaç yüz dereceye ısıtılır. Bu sıcaklıkta hidrür bozunur; analitin nötral atomları oluşur ve atomların derişimi, absorpsiyon veya emisyon ölçümünden bulunur.

### 3.7 Sudaki Arseniğin Tayin Yöntemleri

Arsenik doğada, As(V), As(III), As(0) ve As(-III) olmak üzere dört yükseltgenme basamağında bulunur. Arsenik analiz yöntemleri arseniğin oksidasyon basamağına göre değişir. Çünkü arseniğin oksidasyon basamağı suyun biyotik ya da abiyotik yapısına bağlıdır. Yer altı sularında daha çok As(V) ve As(III) bulunur. Bunun yanı sıra metil ve dimetil gruplu arsenik bileşikleride mevcuttur.

Arsenik tayini için birçok analitik yöntem geliştirilmiştir. Bunlar, Hidrür Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HG-AAS), Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (GF-AAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES) olarak ifade edilebilir.

Çizelge 3.4 Son 10 yılın sudaki arseniğin çeşitli analiz tekniklerinden elde edilen gözlenebilir sınırları

Oksidasyon Formu	Ön – ayrıştırma	Yöntem	Gözlenebilir Sınırı
<b>Atomik spektroskopisi</b>			
As(III)		HG-AAS	0,6
As(V)			0,5
As(III)	FI-SE	HG-AAS	0,05
As(V)			2
As(III)	FI	HG-AAS	0,037
As(III)	FI-KR : PDC	HG-AFS	0,023
As(III)		HG-AFS	0,67
As(III)	IC	HG-AFS	4
As(III)	SPE	GFAAS	0,11
As(V)			0,15
As(III)	PDC	GFAAS	0,02
As(III)	AE-reçine: PDC	GFAAS	6,6
As(III)	SPE	GFAAS	0,04
<b>ICP teknikleri</b>			
As(III)		HG-ICP-AES	0,7
As(III)	FI-KR	ICP-MS	0,021
As(V)			0,029
As(V)	SPE	ICP-MS	0,008
As(III)		ICP-MS	0,003
As(III)	HG-GF	ICP-MS	0,002
As(III)	HPLC	ICP-MS	0,02
As(III)	HPLC	ICP-MS	0,06
<b>Nükleer teknikler</b>			
As(III)	PDC	NAA	0,001
As(V)			
As(III)	CE	NAA	0,02

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1 Kullanılan Cihazlar

Deneyleerde kullanılan çözeltilerin pH ayarlamaları için Consort C863 Multi-Parameter Analyzer pH-iyon metre, çözeltilerdeki metallerin absorbands ölçümleri için GBC Avanta marka atomik absopsiyon spektrofotometresi ve buna bağılı hidrür üretimi için GBC Avanta HG 3000 kullanıldı. Termogravimetrik analiz için Shimadzu Thermal Analyser TA-60WS, kullanılan maddelerin yapılarının aydınlatılmasında gerekli olan IR analizleri için Shimadzu IR Affinity-1 cihazı ve çözeltilerin hazırlanmasında mes mpMinipure BASIC marka bidestile su cihazı kullanıldı. Kolon dolgu materyalinin karakterizasyonu için EDX; Link Isis 300 enerji dağılım X-ray analiz sistemi ile bağılantılı FESEM; LEO Corp. cihazı kullanıldı. XRD analizleri için Panalytical PW3050/60 xpert pro difraktometre ile X'cellerator dedektör kullanıldı. Yüzey alanı tayini ise, Nova 2200, Quantachrome Sorptometresi ile yapıldı. Çalışmada çözeltilerin hazırlanmasında 100 µL-1000 µL, 1000 µL-5000 µL hacimli eppendorf marka otomatik pipetler kullanılmıştır. 0,1 mg doğrulukta ölçüm yapabilen Gec avery marka analitik terazi kullanıldı.

### 4.2 Kullanılan Kimyasallar

Çizelge 4.1 Hazırlanan çözeltilerde kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler	Temin edildiği firma	Saflık dereceleri
Tetrahidrofurana	Merck	% 99,9
Hidroklorik asit	Sigma-Aldrich	% 37
Sülfürik asit	Merck	% 97
Aseton	Merck	% 99
Etanol	DOP	% 96
Salisilaldehit	Fluka	% 98

Çizelge 4.1 Hazırlanan çözeltilerde kullanılan kimyasal maddeler (devamı)

<b>Kullanılan kimyasal maddeler</b>	<b>Temin edildiği firma</b>	<b>Saflık dereceleri</b>
Kloroform	Merck	% 99
2-aminotiyofenol (2-ATF)	Merck	% 98
1,3-diaminopropan	Merck	% 99
Sodyum bor hidrür (NaBH <sub>4</sub> )	Merck	%98
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck	% 97
Siyanoakrilat	502 Super Glue evabond™	Teknik
Silika jel (0,05-0,2 mm)	Merck	Kromatografik saflıkta
L+ Askorbik asit	Merck	Teknik
Hidrazin	Sigma-Aldrich	% 64
0,05 mol//L HNO <sub>3</sub> 'de H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> 1000 mol As standardı	Merck	% 99,9
Saf su	mes mpMinipure BASIC cihazıyla elde edilen 0,055 µS iletkenlikte su kullanıldı.	

### 4.3 Çözeltilerin pH'larının Ayarlanması

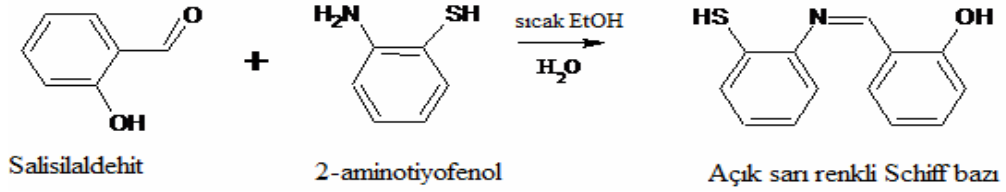
Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında seyreltik HCl asit ve NaOH kullanıldı. pH metre ile istenilen pH'ya gelene kadar HCl veya NaOH ilave edilerek pH ayarlaması yapıldı.

### 4.4 Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında Çizelge 4.1'de verilen 1000 ppm As içeren standarttan gerekli miktarlarda alınarak 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 ve 20,0 ppb As içerecek şekilde hazırlandı.

### 4.5 Schiff Bazının Hazırlanması

2,44 g salisilaldehit (0,02 mol) ve 2,5 g 2-aminotiyofenol (0,02 mol) ayrı beherlerde bir miktar etanolde çözülerek ısıtıldı ve salisilaldehit çözeltisinin üzerine 2-aminotiyofenol ilave edilerek, hacim yaklaşık 50 mL'ye etanol ile tamamlandı ve bir süre kaynatmaya devam edildi. Kendi halinde bir gün bekletildi. Oluşan açık sarı renkli kristal maddeler nutsche hunisinden süzüldü ve havada kurutuldu.

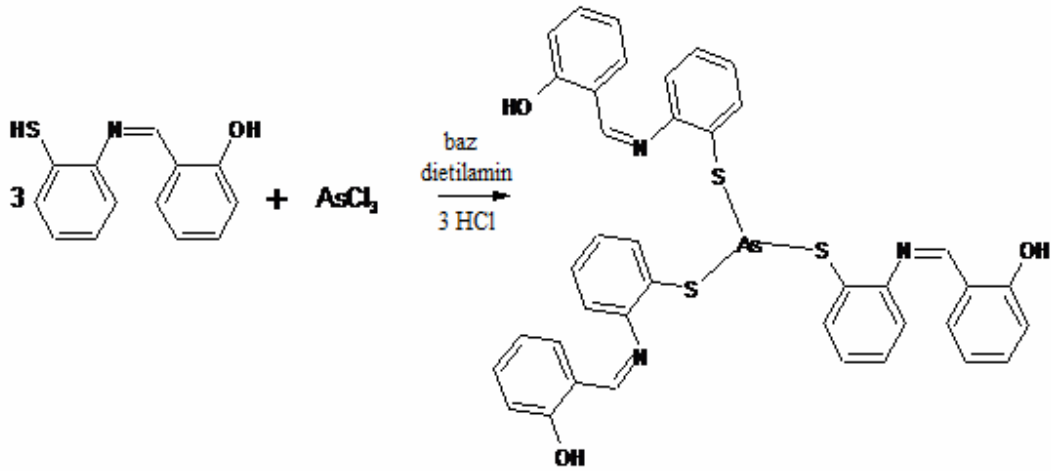


Şekil 4.1 Schiff bazının (N-(2-tiyohidroksifenil)-salisilaldimin) hazırlanışı

Oluşturulan Schiff bazının hangi çözücülerle çözüldüğünün bulunması için farklı çözücülerle çözünürlük denemeleri yapıldı. Bunun için saf su, etanol, metanol, THF, aseton, kloroform ve asetonitril denendi ve Schiff bazının aseton ve THF’de tamamıyla çözüldüğü tespit edildi.

#### 4.6 Schiff bazı-As Kompleksinin Hazırlanması

Arsenik katyonuyla kompleks oluşturabilecek farklı Schiff bazları sentezlenmeye çalışıldı. Özellikle arseniğin kükürtlü gruplar tarafından daha kolay koordine olabileceği düşünülerek yapısında kükürt bulunduran Schiff bazları sentezlendi [Chauhan, 2005]. Kompleks oluşturulurken 1,2780 g Schiff bazına (0,0060 mol) çözününceye kadar THF konularak üzerine 0,4000 g (0,0020 mol)  $\text{AsCl}_3$  ilave edildi ve ortamı bazik hale getirmek için 5-6 damla dietilamin eklendi. Hacim 50,00 mL olacak şekilde THF ilave edildi ve karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Beherin üzeri saat camıyla kapatılarak kompleks çökene kadar birkaç gün bekletildi. Oluşan beyaz renkteki kompleks nutsche hunisinden süzüldü ve havada kurutuldu.



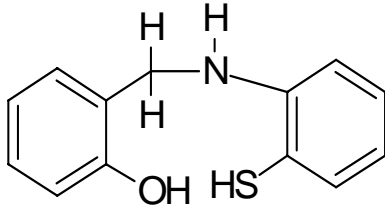
Şekil 4.2 Kompleks oluşumu

#### 4.7 3,0 M Nitrik Asit Çözeltisi

Sıyırma basamağında kullanılan nitrik asit çözeltisi hazırlanırken, Çizelge 4.1’de verilen derişik HNO<sub>3</sub>’den otomatik pipetle (Madde 4.1) 8,3 mL alınarak 100 mL’lik balon jöjeye konuldu. Saf su (Madde 4.1) ile hacim tamamlandı.

#### 4.8 Standart Numunenin Hazırlanması

Arsenkies, Abromkies VI (% 3,73 As, % 14,72 Fe, % 1,66 Cu) standart numunesinden 0,008 g alınıp Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaOH eritiş yapıldı. Eritiş muhtevası HCl’te tamamen çözüldü ve teorik olarak 3000 ppb As içeren stok çözeltilerden, 1,5 ppb As içeren 100 mL’lik örnekler hazırlandı. Her bir örnek için hazırlanan kolondan öncelikle 20 mL 1/5 oranında suyla seyreltilmiş derişik hidrazin geçirilerek Schiff bazı indirgendi (Şekil 4.3). Bu şekilde hazırlanan kolonlardan 100 mL 1,5 ppb As içeren standart numune çözeltisi geçirilerek 3M’lık sıcak HNO<sub>3</sub> ile sıyrıldı. Daha sonra HNO<sub>3</sub>’i ortamdan uzaklaştırmak için kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Sonra üzerine HCl ilave edilerek tekrar kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Bu işlem 3 kez tekrarlanarak nihai hacim su ile 10 mL’ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan çözeltilinin arsenik tayini yapıldı.



Şekil 4.3 N-(2-tyohidroksifenil)-salisilaldimin Schiff bazının indirgenmiş şekli ( N-(2-tyohidroksifenil)-2-hidroksi-benzilamin)

#### 4.9 Yöntem

Arsenikle kompleks oluşturabilecek bir Schiff bazı sentezlendi ve oluşan kompleks yapının elementel analizi yapılarak ve IR spektrumlarına bakılarak istenilen koordinasyonun sağlanıp sağlanmadığına bakıldı.

Daha sonra önzenginleştirme işlemini katı faz özütleme yöntemiyle gerçekleştirmek için, içerisinde belirlenen Schiff bazını tutabilecek bir kolon dolgu materyali sentezlendi. Kolon dolgu materyalinin ana bileşeni olarak silika jelden yararlanıldı. Çünkü silika jel şişmeme, çeşitli koşullar altında hızlı kinetik, mekanik, termal ve kimyasal stabiliteye sahip olma avantajına sahiptir (Jal, 2004). Bu nedenle, katı faz ekstraktörü olarak yaygın halde kullanılan bir destek maddesidir. Schiff bazının silika jel üzerine kaplanması amacıyla siyanoakrilattan yararlanıldı ve homojen özellikte bir kolon dolgu materyali elde edildi.

Önzenginleştirme işlemi için 25 mL'lik kolon gerekli miktarda kolon dolgu materyali ile dolduruldu. 1/5 oranında seyreltilmiş derişik hidrazinden 20 mL alınarak kolondan geçirildi ve Schiff bazı indirgendi. Rengi kırık beyaza dönen kolon içerisinden 10 kat zenginleştirilecek pH'ı 7'ye ayarlanmış su geçirildi. Su tamamen geçtikten sonrada 3M sıcak HNO<sub>3</sub> geçirilerek arsenik sıyrılıp asit çözeltisine geçti. Numune içerisindeki HNO<sub>3</sub>'in uzaklaştırılması için numune önce kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra derişik HCl kahverengi dumanların çıkışı bitene kadar ilave edildi ve kuruluğa kadar buharlaştırma yapıлып hacim ilk haline bidestile su ile tamamlandı.

Çalışma için uygun pH, sıyırma için en uygun asit derişimi, en uygun kolon dolgu maddesi bileşimi, girişim yapan iyonların etkisi, kolon uzunluğu ve kalınlığı gibi önemli parametreler belirlendi. Bu parametrelerin optimum değerleri kullanılarak hazırlanan numunelerde ki toplam arsenik miktarı HG-AAS cihazı ile tayin edildi.

Çizelge 4.2 Toplam As iyonlarının HG-AAS ile tayininde cihaz ölçüm şartları

<b>Lamba</b>	<b>As (III) oyuk katot lambası</b>
Işın dalga boyu	193,7 nm
Lamba akımı	8,00 mA
Alev tipi	Hava-asetilen
Gaz akış hızı	1,50 L/dakika
Hava akış hızı	10,00 L/dakika

Numuneler üzerine yapılan benzer çalışmalar standart materyaller ile de yapılarak tayinlerin doğruluk dereceleri istatistiksel yöntemlerle değerlendirildi.

#### **4.10 Deneyin Yapılışı**

25 mL'lik kolonların uç kısmına kolon dolgu maddesinin geçişini önleyecek şekilde cam pamuğu yerleştirildi. Daha sonra kolon içerisine 3,5000 g kolon dolgu materyali bidestile su ile karıştırılıp yavaş yavaş yerleştirildi. Böylelikle kolon, dolgu materyali yüksekliği 7,0 cm olacak şekilde dolgu materyali ile doldurulmuş oldu. 1/5 oranında hazırlanan derişik hidrazin/su çözeltisinden 20 mL alınıp kolondan geçirildi ve dolgu materyalinde bulunan Schiff bazının doymamış kısımları indirgenerek kırık beyaz bir renk oluşturdu. Kolon içerisinde kalması muhtemel hidrazin, pH'ı optimum değerde olan saf su ile yıkandı ve şartlandırıldı. pH'ı optimum değerde ayarlanmış olan önzenginleştirilecek su numunesinden alınan 100 mL'lik kısım kolondan geçirildi ve bir numune kabı içerisinde toplandı. Daha sonra sıyırma işlemi de sıcak 3M'lık HNO<sub>3</sub>'in 10 mL'sinin kolondan geçirilmesiyle yapıldı. Böylelikle önzenginleştirme işlemi tamamlandı. Sıyrılan çözeltide bir numune kabına alındı ve derişik HCl kullanılarak

HNO<sub>3</sub> tamamen uzaklaştırılıp hacim bidestile su ile ilk hacmine tamamlandı. Sonuçta su numunesi 10 kat zenginleştirildi.

Numunelerin absorpsiyon değerleri hidrür tekniği bulunan atomik absorpsiyon spektroskopisinde önceden hazırlanan 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 ve 20,0 ppb miktarında arsenik içeren standart çözeltilerle elde edilen kalibrasyon grafiğine karşı ölçülerek bulundu.

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1 Uygun Schiff bazı – Arsenik Oranının Bulunması

Schiff bazıyla As(III) arasında hangi koşullarda kompleks oluştuğunun bulunması için Schiff bazı ve AsCl<sub>3</sub>'ün çeşitli oranları kullanılarak kompleks oluşturulmaya çalışıldı. Elde edilen maddelere element analizi ve termogravimetrik analiz yapılarak yapıları belirlenmeye çalışıldı. Bunun için Schiff bazı ve AsCl<sub>3</sub>'den sırasıyla 1:1, 2:1, 3:1 oranlarında alınıp, 4-5 damla dietilaminle ortam bazık yapıлып; metanol ve THF gibi çözücüler kullanılarak kompleksler oluşturuldu. Bulunan elementel analiz sonuçları;

Çizelge 5.1 Element analiz sonuçları

Kullanılan madde ve stokiyometrik Oran	Kullanılan çözücü	% C		% H		% N	
		Olması gereken %	Bulunan %	Olması gereken %	Bulunan %	Olması gereken %	Bulunan %
2ATF+AsCl <sub>3</sub> 1:1	THF	44,0	35,9	4,0	4,1	8,7	7,1
2ATF+AsCl <sub>3</sub> 1:1	MeOH	44,0	35,6	4,0	4,1	8,7	7,0
SB+AsCl <sub>3</sub> 1:1	MeOH	58,7	42,6	3,7	3,9	5,3	4,2
SB+AsCl <sub>3</sub> 1:1	THF	58,7	53,1	3,7	4,6	5,3	7,0
SB+AsCl <sub>3</sub> 2:1	THF	52,8	48,0	3,3	3,8	4,6	4,2
SB+AsCl <sub>3</sub> 3:1	THF	56,4	<b>56,8</b>	3,6	<b>4,3</b>	5,1	<b>5,0</b>

Yapılan elementel analiz, termogravimetrik analiz ve IR sonuçlarından sonra en uygun oranın Schiff Bazı/ AsCl<sub>3</sub> 3:1 (Şekil 4.2) ve en uygun çözücünün THF olduğuna karar verildi.

## 5.2 Optimum Kolon Dolgu Materyalinin Oluşturulması

Kolon dolgu materyalinin oluşturulmasında Schiff bazının silika jel üzerine tutunabilmesi için siyanoakrilattan faydalanıldı. Kolon dolgu materyalinin hazırlanması için öncelikle 500 mL'lik temiz ve kuru bir beher içerisine gerekli miktarda Schiff bazı koyularak çözünene kadar aseton ilave edildi. Daha sonra analitik terazide uygun miktarda siyanoakrilat ve silika jel ilave edilerek temiz bir baget ile karıştırıldı. Karıştırma işlemi kolon dolgu materyalinin homojen olmasını sağlamada çok önemli bir aşamadır. Materyal karıştırma işlemi sırasında hamur halinden aseton uzaklaştıkça toz haline geldi. Bütün parçalar homojen bir görünüş oluşana kadar karıştırıldı.

Kolon dolgu materyalinin bileşimi için birçok deneme yapıldı. İlk denemede 1 g Schiff bazı, 5 g siyanoakrilat, 12 g silika jel ve 17,5 g aseton kullanıldı. İkinci denemede; verimi arttırmak için bu miktarlar iki katına çıkarıldı. Üçüncü denemede; siyanoakrilatın miktarı daha çok Schiff bazının tutulması için 1 g azaltılırken, silika jel miktarı 5 g arttırıldı. Bu şekilde hazırlanan kolon dolgu maddesiyle yapılan önzenginleştirme işleminde çözeltinin bulanıklaşması ve sarı renk görülmesi nedeniyle dördüncü denemede Schiff bazı miktarı ve siyanoakrilat miktarı arttırıldı. Son olarak beşinci denemede siyanoakrilat miktarı biraz daha arttırılarak optimum kolon dolgu materyali bileşimi elde edildi.

Çizelge 5.2 Optimum kolon dolgu materyali hazırlama bileşimi

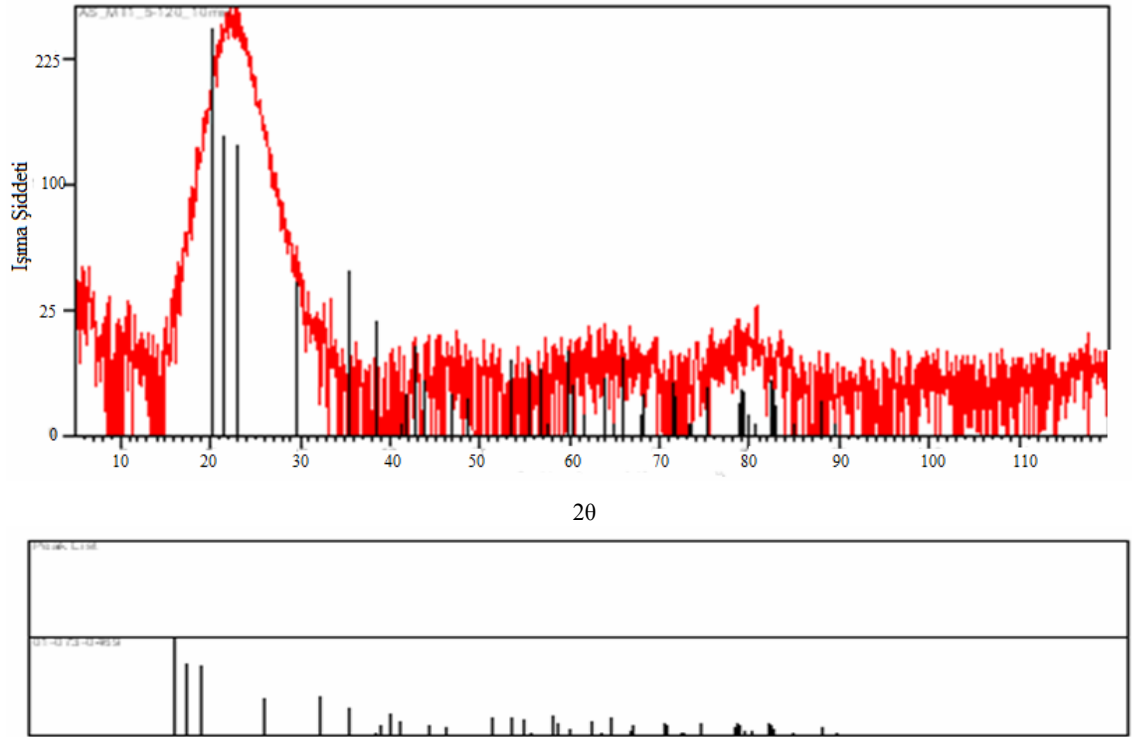
<b>Optimum kolon dolgu materyali bileşimi</b>	
Schiff bazı	2,0 g
Siyanoakrilat	20,0 g
Silika jel	40,0 g
Aseton	25,0 g

### 5.3 Kolon Dolgu Materyalinin Karakterizasyonu

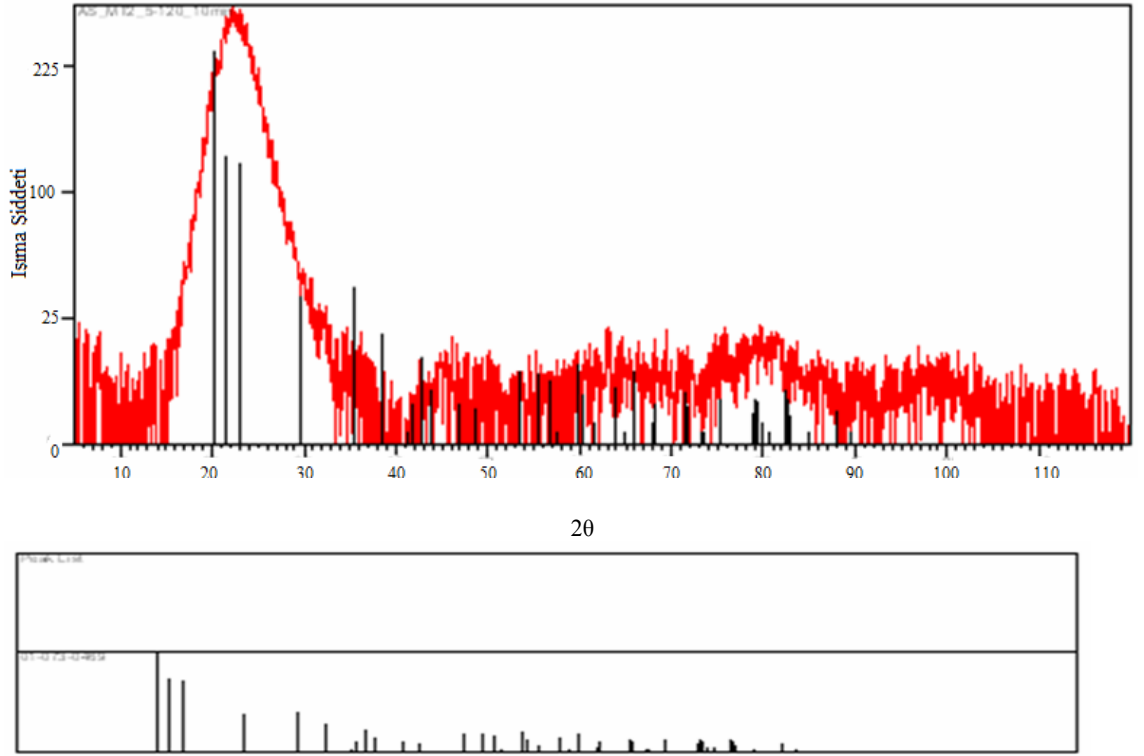
#### 5.3.1 Kolon dolgu materyalinin ve silika jelin XRD analizi

Kolon dolgu materyalinin yüzey özelliklerinin ve partikül büyüklüğünün saf silika jel ile karşılaştırılması için XRD analizi yapıldı. Silika jele ait XRD deseni Şekil 5.1’ de dolgu materyaline ait XRD deseni ise, şekil 5.2’ de görülmektedir.

Şekillerde XRD desenleri arasında bir fark gözlenmemektedir. Bunun nedeni dolgu materyalinde kullanılan siyanoakrilat polimerinin Schiff bazının piklerini perdeleyerek görülmesini engellemesidir.



Şekil 5.1 Silika jelin XRD deseni



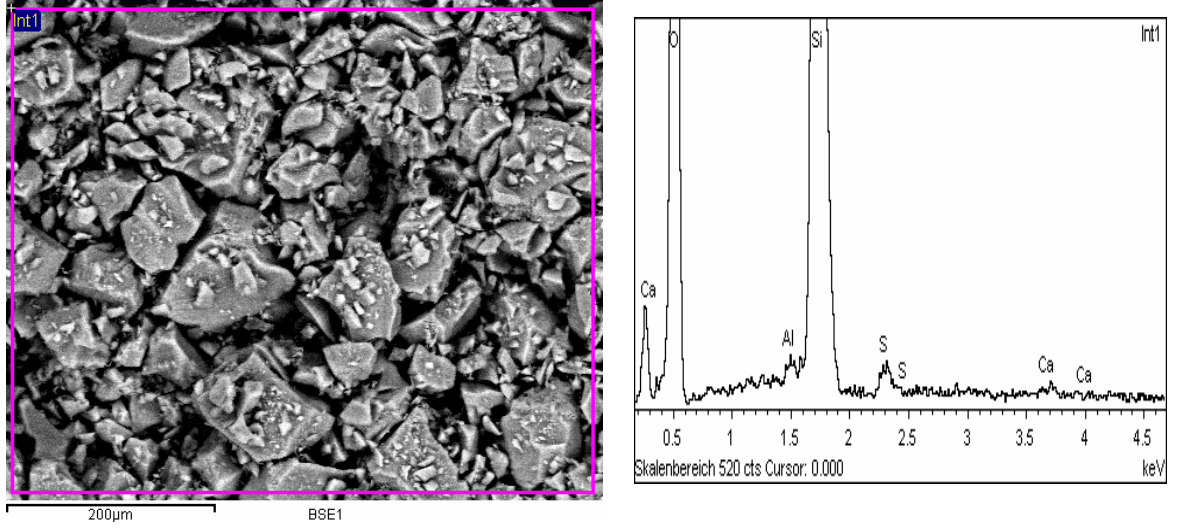
Şekil 5.2 Kolon dolgu materyalinin XRD deseni

Silika jel ve dolgu materyalinin her ikisinde de mezo gözenekler izlenmektedir. Silika jelin BET yöntemi kullanılarak tayin edilen özgül yüzey alanı  $215 \text{ m}^2/\text{g}$ , dolgu materyalinin özgül yüzey alanı ise  $334 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Burada tek tabakalı yüzeye gazın adsorbe olduğu düşünülmüştür. Tek tabakalı olarak azotun gözeneklerde tutulduğu varsayılmıştır.

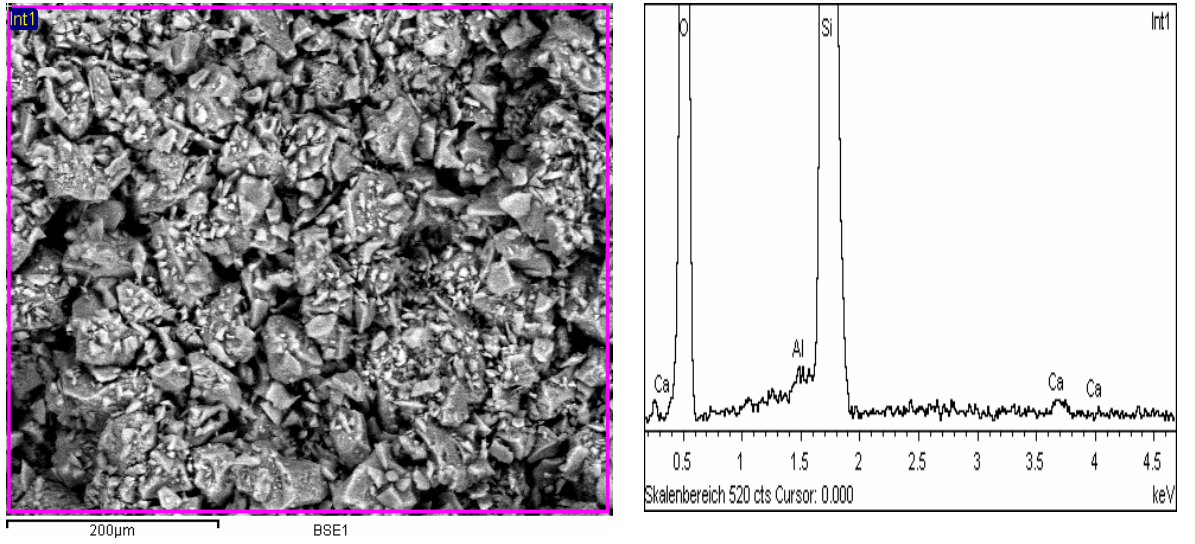
### 5.3.2 Kolon dolgu materyalinin ve silika jelin FE-SEM analizi

Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM) yüzey morfolojisi hakkında bilgi verirken tanecik büyüklüğüne ilişkin bilgi vermez. FE-SEM (alan emisyon taramalı elektron mikroskobu) analizi ile belirli bir alanda yoğunlaştırılmış SEM sonuçlarının eldesi mümkündür.

Kolon dolgu materyalinin ve silika jel ve FE-SEM sonuçları sırasıyla şekil 5.3-5.4'te görülmektedir.



Şekil 5.3 Kolon dolgu materyalinin FE-SEM analizi sonucu ve tahmini elementel analizi



Şekil 5.4 Silika jelin FE-SEM analizi görüntüsü ve tahmini elementel analizi

FE-SEM sonuçlarına göre silika jel ve dolgu materyalinin yapılarının yüzey morfolojileri benzerlikler içermektedir. İki numunenin de yüzeyinde BET yüzey analizi sonuçlarından da desteklendiği gibi mezo gözeneklerin homojen şekilde dağıldığı göze çarpmaktadır.

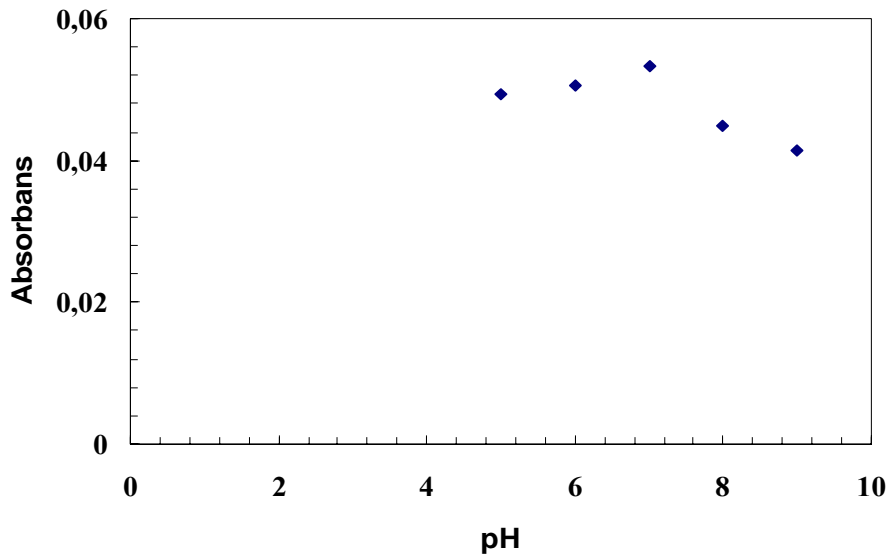
Silika jelde büyüklüğü 180 µm ile 10 µm, kolon dolgu materyalinde ise, büyüklüğü 200 µm ile 30 µm arasında olan parçacıklar hakimdir.

XRD ve FE-SEM verilerinden sentezlenmesi hedeflenen silika jele adsorplanmış Schiff bazı içeren polimer yapısında ki kolon dolgu materyalinin sentezlendiği söylenebilir.

#### 5.4 Optimum pH Değerinin Bulunması

Schiff bazlarının metal katyonlarıyla oluşturdukları kompleks yapılar pH'a bağlı olarak kolaylıkla bozulmaktadır. Bu nedenle analiz için optimum şartların belirlenmesine öncelikle pH değişimi ile başlandı.

Altı adet kolon, kolon dolgu materyali ile doldurulduktan sonra öncelikle pH'ları sırayla 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 ve 9,0 olacak şekilde ayarlanan saf su çözeltileri geçirilerek şartlandırıldı ve daha sonra pH değerleri aynı olan, bilinen miktarda arsenik içeren su numuneleri kolonlarda geçirilerek zenginleştirilip HG-AAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar grafiğe geçirildi. Şekil 5.5'ya bakıldığında çalışma pH'sının 7,0 olduğu tespit edildi. Bu pH'dan daha yüksek pH değerlerinde kolondan geçme ve sıyırma aşamalarında aşağı geçen suyun renginin sarımsı olduğu ve dolgu materyaline tutunmuş Schiff bazını çözdüğü görüldü. Ayrıca daha düşük pH değerlerinde ise, kolonda tutunmuş bulunan arseniğin aşağı sürüklenerek kolon verimini düşürdüğü tespit edildi.



Şekil 5.5 pH etkisi

## 5.5 Hazırlanan Numunelere Ölçümden Önce Yapılan İşlemlerin Etkisi

Çalışmada sistemin oluşturduğu hidrürün özellikle sıyırma işlemi esnasında sulu faza geçen bir miktar Schiff bazının indirgenmesinde kullanıldı. Bunun sonucu olarak da mevcut bulunan hidrürün arseniğin tamamının  $AsH_3$ 'e indirgeyemediği, indirgemiş olsa bile kantitatif olmadığı anlaşıldı ve cihazda köpürme tıkanma olduğundan ölçüm yapılamadı. Bu problemin çözümünde, önce  $Br^-$ 'dan dolayı kahverengi dumanlar kaybolana kadar  $KBrO_3$  ilave edildi. Daha sonra ortamdaki  $BrO_3^-$ 'in giderilmesi için  $KBr$  ilave edilerek kahverengi duman çıkışı durana kadar beklendi ve bidestile su ile önceki hacmine tamamlandı.

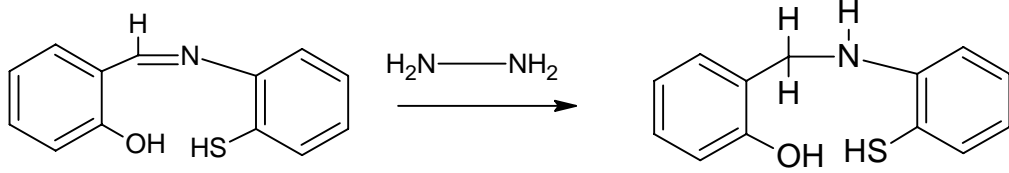
Yapılan ölçümlerde yine aynı problemlerle karşılaşıldı.  $KBrO_3$  yerine  $KClO_3$  kullanılarak yine aynı yöntem denendi ama ölçüm alınamadı.

Daha sonra organik maddelerin parçalanması işlemi için  $H_2O_2$  kullanıldı. Bunun için ölçüm yapılacak bütün çözeltilere parçalanma işlemi bitene kadar  $H_2O_2$  ilave edildi. Sonra Schiff bazındaki doymamış kısımların ve ortamda bulunan  $As(V)$ 'in  $As(III)$ 'e indirgenmesi için her bir numuneye 6 damla askorbik asit ilave edildi [Dirce, 1998]. Ancak geri kazanım verimi değerlendirilemeyecek kadar düşük çıktı.

Bunların dışında indirgeyici olarak; formik asit, potasyum iyodür gibi indirgeyicilerde denendi fakat bunlardan da sonuç alınamadı.

Başka bir yöntem olarak organik maddelerin parçalanması işlemi için  $H_2SO_4$  kullanıldı. Bunun için ölçüm yapılacak bütün çözeltilere parçalanma işlemi bitene kadar  $H_2SO_4$  ilave edildi. Sonra Schiff bazındaki doymamış kısımların ve ortamda bulunan  $As(V)$ 'in  $As(III)$ 'e indirgenmesi için her bir numuneye 6 damla askorbik asit ilave edildi. Bu yöntemle yapılan tayinlerde literatüre göre beklenenden daha düşük geri kazanım değerleri bulundu.

Kolondaki Schiff bazını indirgenerek zenginleştirme işlemine gidildi. Bunun için kolondan 1:5 oranında hazırlanan derişik hidrazin/su çözeltilisinden 20 mL geçirildi. Dolgu materyalinde bulunan Schiff bazının doymamış kısımları indirgendi.



Şekil 5.6 Schiff bazının indirgenme reaksiyonu

Daha sonra kolondan pH'ı 7'ye ayarlanmış saf su geçirilerek şartlandırma işlemi yapıldı ve hidrazin su ile yıkanarak uzaklaştırıldı. pH'ı optimum değerde ayarlanmış olan önzenginleştirilecek su numunesinden alınan 100 mL'lik kısım kolondan geçirildi.

Sıyırma işlemi de sıcak 3M'lık HNO<sub>3</sub> ile yapıldı. Bu şekilde hazırlanan numunelerin analizleri sonucunda en yüksek geri kazanım değerlerine ulaşıldı ve diğer numunelerde de bu yöntemle çalışıldı.

### 5.6 Sıyırma Çözeltilisinin ve Derişiminin Etkisi

Schiff bazı ile kompleks veren As(III) iyonlarını sıyırmak için çeşitli derişimlerde hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ile çalışıldı. En yüksek verim sıcak 3 M nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ile elde edildiğinden sıyırma işlemlerinde bu asit kullanıldı.

### 5.7 Kolon Yüksekliğinin Etkisi

Kolon yüksekliği, geri kazanım verimliliğine göre belirlendi. İlk denemede 25 mL'lik kolon 2 g kolon dolgu materyali ile dolduruldu ve kolon yüksekliği yaklaşık 4 cm olarak ölçüldü. Yapılan tayinde yeterli verim elde edilemediği için kolon dolgu materyalinin miktarı 2,5 g'a çıkarıldı. Böylelikle kolon yüksekliği yaklaşık 5 cm olarak ölçüldü. Fakat yine istenilen verim elde edilemedi ve dolgu materyalinin miktarı 3,5 g'a

çıkarıldı. Böylece kolon yüksekliği yaklaşık 7 cm oldu ve bu miktarda iyi verim elde edildiğinden deneyde optimum kolon yüksekliği 7 cm olarak seçildi. Daha fazla kolon dolgu maddesi kullanımı numune akış hızını düşürdüğünden bu miktar uygun yükseklik olarak kabul edildi.

### 5.8 Girişim Yapabilecek İyonların Etkisi

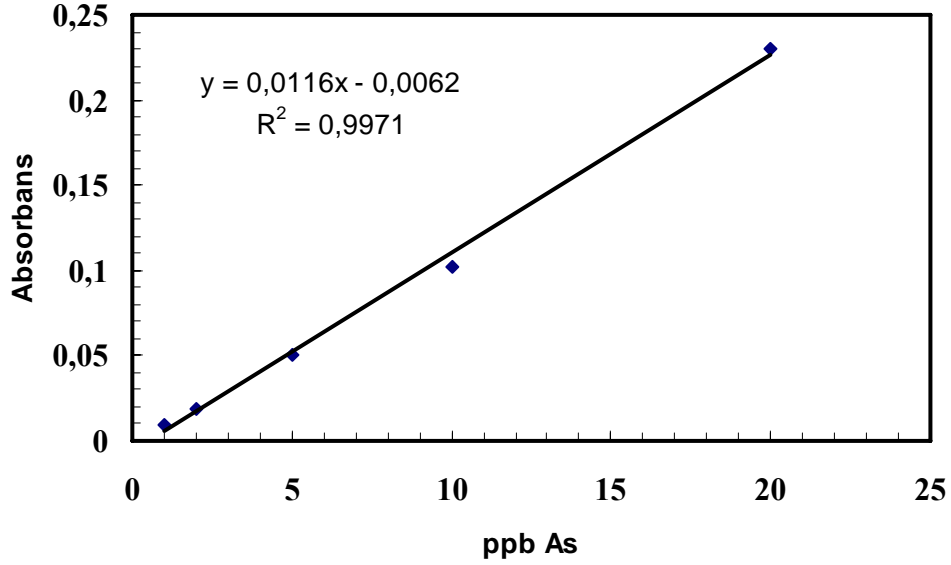
Hidrür sisteminde tayin edilebilecek iyonlardan  $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  ve  $Sb^{3+}$ 'un girişim etkisi üzerinde çalışıldı. Bunun için arsenik oyuk katot lambasının absorpsiyon yaptığı 193,7 nm'de her üç iyon için 5 ppb ve 10 ppb'lik standart çözeltiler hazırlandı ve okuma yapıldı. Yapılan okumalarda herhangi bir absorbans gözlenmediğinden bu iyonların cihaza okuma sırasında girişim yapmadığı tespit edildi. Aynı iyonların, kullanılan Schiff bazıyla kompleks oluşturarak kolon verimini etkileyip etkilemediğini incelemek için de As: M (M=  $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  ya da  $Sb^{3+}$ ) ile 1:1 ve 1:5 katı olacak şekilde standart çözeltilerden numuneler hazırlandı. Hazırlanan numuneler kolondan geçirildi ve özenginleştirme işlemine tabii tutuldu. HG-AAS''de ölçüm için  $NaBH_4$  miktarı, bu iyonlarında hidrür oluşturabileceği düşünülerek, 500 mL'de 4 g'a çıkarıldı. Elde edilen sonuçlara göre arsenik konsantrasyonu mertebelerinde 3 katyonun da bozucu etkilerinin oldukça düşük olduğu gözlemlendi. Ancak, metal katyonu konsantrasyonları arsenik konsantrasyonunun 5 katı mertebelerinde olduğunda  $Hg(II)$ 'nin bozucu etki gösterdiği tespit edildi. Bunlarla ilgili elde edilen deney sonuçları Çizelge 5.3'te görülmektedir.

Çizelge 5.3 Arsenik tayininde, cıva, kalay ve antimon iyonlarının bozucu etkileri

	Bilinen As (ng/mL)		Bulunan As (ng/mL)	% Geri kazanım
	Başlangıç	Zenginleştirilen		
As (1 ppb)+Hg (1 ppb)	1,00	10,00	9,41 ± 0,32	94,10 ± 2,86
As (1 ppb)+Hg (5 ppb)	1,00	10,00	8,53 ± 0,40	85,30 ± 4,03
As (1 ppb)+Sn (1 ppb)	1,00	10,00	9,75±0,38	97,50±3,81
As (1 ppb)+Sn (5 ppb)	1,00	10,00	9,48±0,75	94,80±7,50
As (1 ppb)+Sb (1 ppb)	1,00	10,00	9,65±0,93	96,50±9,30
As (1 ppb)+Sb (5 ppb)	1,00	10,00	9,48±8,60	94,80±0,86
* %95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 4 için iki yanlı testte t= 2,57 alınarak hesaplanmıştır.				

## 5.9 Kalibrasyon Grafiği

1000 ppm As içeren standarttan gerekli miktarlarda alınarak 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 ve 20,0 ppb As içeren kalibrasyon çözeltileri hazırlandı ve bu konsantrasyonlara karşı ölçülen absorbans değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 5.6).

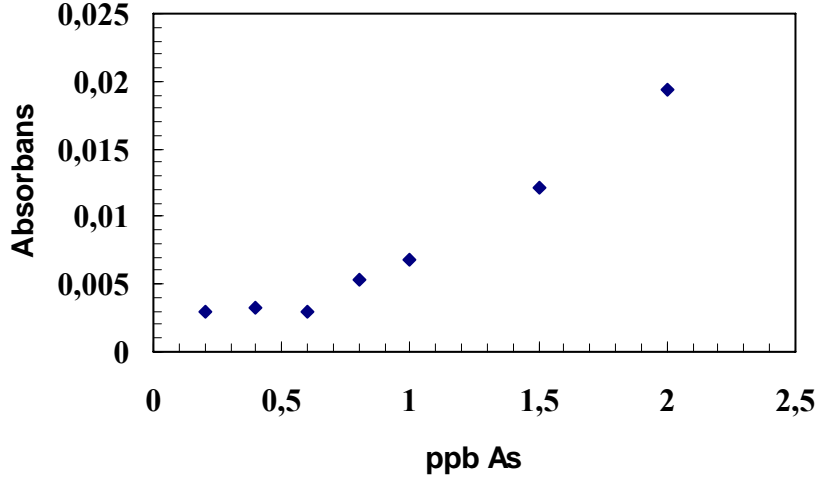


Şekil 5.7 Arsenik tayinlerinde kullanılan kalibrasyon grafiği örneği

## 5.10 Alt Tayin Sınırının Belirlenmesi

### 5.10.1 Kalibrasyon grafiği ile alt tayin sınırı belirlenmesi

Alt tayin sınırının belirlenmesi için 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5 ve 2 ppb As iyonları içeren çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan konsantrasyonlarda As miktarına karşı ölçülen absorbans değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen grafiğe (Şekil 5.7) göre alt tayin sınırının 0,6 ppb olduğu belirlendi.



Şekil 5.8 Arsenik(III) iyonları için alt tayin sınırlarının belirlenmesi

### 5.10.2 Tanık deney çözeltileri ile alt tayin sınırının belirlenmesi

Alt tayin sınırının tanık deney çözeltileriyle belirlenmesi için öncelikle kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Bu amaçla, 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5 ve 2,0 ppb'lik kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Ayrıca 10 adet tanık deney çözeltisi hazırlandı. Kalibrasyon eğrisinden tanık deney çözeltilerinin arsenik miktarları bulundu ve standart sapmaları hesaplandı ( $s=0,0590$ ). Buradan gözlenebilme sınırı olarak  $3s=0,1770$  ve alt tayin sınırı olarak da  $10s=0,590$  bulundu.

### 5.11 Standart Numune Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Hazırlanan her bir standart numune çözeltisinden arsenik miktarları tayin edilerek geri kazanım yüzdeleri hesaplandı (Çizelge 5.4). Elde edilen sonuçlar arasında (teorik değer bulunan değer) % 95 güven seviyesi için anlamlı bir fark olup olmadığına bakıldı. Önzenginleştirme işlemi sonucunda bulunan arsenik miktarının gerçek değerinden % 95 güven seviyesi için anlamlı bir fark olduğu gözlemlendi. Bu sonuç oldukça doğaldır. Zira gerçek değerden biraz daha düşük çıkmasında ki etken, sadece zenginleştirme

işlemi olmayıp yüksek sıcaklık eritışı ile numunenin çözünürleştirilmesi işlemi esnasında da bir takım madde kayıpları olabileceğidir.

### **5.12 Yöntemin Doğruluğu ve Gerçek Örneklerle Uygulanabilirliği**

Bu tez çalışmasında geliştirilmeye çalışılan önzenginleştirme işleminin gerçek numunelere uygulanabilirliğini tespit etmek için Ankara şehir şebekelerinden akan musluk suyu ile Ayaş'ta bulunan Kartal pınarından alınan su numuneleri kullanıldı. Başlangıçta su numunelerindeki arsenik AAS hidrür sisteminde tayin edilip edilemeyecek seviyede olup olmadığına bakıldı. Farklı zamanlarda alınan su numunelerindeki arsenik miktarları pH dışında su numunelerinde herhangi bir işlem yapmadan tayin edilebileceği görüldü ve arsenik miktarları tayin edildi. Sonraki çalışma olarak ise, bu su numunelerindeki arsenik geliştirilen önzenginleştirme işlemine tabi tutuldu. Ankara şehir şebekesinde bulunan arsenik miktarının düşük olması sebebiyle 10 defa deriştirilmesine karşılık, Kartal pınarı suyundaki arsenik miktarı daha fazla olduğundan 4 defa deriştirilecek şekilde sıyırma işlemine tabi tutuldu.

Elde edilen sonuçlar arasında (bilinen-bulunan sonuçlar) % 95 güven seviyesi için anlamlı bir fark olup olmadığına bakıldı. Önzenginleştirme işlemi sonucunda bulunan arsenik miktarının Kartal pınarı suyu için % 95 güven seviyesi için anlamlı bir fark olduğu gözlemlendi. Ankara şebeke suyunda ise anlamlı bir fark gözlenmedi. Bazı numunelerde fark çıkmasında sadece önzenginleştirme işleminden değil deneysel faktörlerin de etken olduğu düşünüldü. Zira sonuçlar arasındaki farkın çok fazla olmadığı çizelge 5.4'deki verilerden de görülmektedir.

Çizelge 5.4 Elde edilen sonuçlar ve istatistik değerlendirme

Numune	Bilinen As (ng/mL)		Bulunan As (ng/mL)	% Geri kazanım	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$	$t_{deneyset} = \frac{x - \mu}{s/\sqrt{N}} < t_{kritik}$
	Başlangıç	Zenginleştirilen				
Standart Çözelti	1,00	10,00	9,89 ± 0,75	98,88 ± 7,4	98,90 ± 8,50	0,33 < 2,78
Standart Çözelti	0,50	5,00	4,68 ± 0,90	93,60 ± 9,30	93,60 ± 10,69	0,80 < 2,78
Standart Materyal (Arsenik VI)	1,50	15,00	13,62 ± 0,91	90,78 ± 6,72	90,78 ± 7,72	3,39 > 2,78
Musluk suyu	0,35 ± 0,06	3,50	3,01 ± 0,74	86,00 ± 6,36	86,00 ± 7,31	1,48 < 2,78
Kartal Pınarı (Ayaş)	4,36 ± 0,26	17,44 ± 0,26	16,02 ± 0,61	91,86 ± 6,06	91,86 ± 6,96	5,20 > 2,78
* %95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 4 için iki yanlı testte t=2,57 alınarak hesaplanmıştır.						

## 6. SONUÇLAR

- Geliştirilen önzenginleştirme yönteminde Schiff bazlarından yararlanıldı. Yapılan element analizi, termogravimetrik analiz ve IR sonuçlarına göre arsenikle ligand (Schiff bazı) arasındaki kompleks  $ML_3$  şeklindedir.
- Hazırlanan Schiff bazı uygun bir şekilde silika jel yüzeyine kaplanarak kolon dolgu malzemesi olarak kullanıldı (Jing Fan 2007, Ghaedi, 2009). Uygun kolon verimliliği elde edilen bileşimdeki kolon dolgu malzemesinin yüzey morfolojisi FE-SEM Analizi ve XRD analizleri yardımıyla yapıldı.
- Kolon dolgu materyalinin verimliliği 7,96 mgAs/3,5 g dolgu materyali olarak belirlendi. Optimum kolon akış hızı 2 mL/dakikadır. Kolondan geçirilen zenginleştirme çözeltisinin optimum pH değerleri çalışıldı ve en ideal pH'nın 7,00 olduğu tespit edildi. Kolonda tutulan As(III) iyonların sıyırmak için çeşitli derişimlerde hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit ( $HNO_3$ ) ile çalışıldı. Elde edilen sonuçlara göre sıyırma basamağında sıcak 3 M nitrik asit ( $HNO_3$ ) kullanılması (Ghaedi, 2009) uygun bulundu.
- Tuzen vd. (2010) yılında yaptığı benzer bir çalışmada As(III) için gözlenebilme sınırı ( $N= 20, k= 3$ )  $11 \text{ ng L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bortoleto vd. tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada ise As için gözlenebilme sınırı ( $3\sigma$ ) ve alt tayin sınırı ( $10\sigma$ ) sırasıyla;  $0,15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  ve  $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemin alt tayin sınırı kalibrasyon grafiğine göre 0,6 ppb, tanık deney çözeltilerine göre; gözlenebilme sınırı ( $3s$ ) 0,1770 ppb alt tayin sınırı ise ( $10s$ ) 0,59 ppb olarak bulundu. Her iki yöntemle de elde edilen veriler birbiriyle uyumludur. Aynı zamanda tayin sınırları literatür verileriyle uyumludur.
- Arsenik tayininde hidrür yapısına dönüşebilen türlerden bazılarının ( $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  ve  $Sb^{3+}$ ) kolon dolgu maddesi tarafından tutulup tutulmayacağı ve arsenik tayininde bozucu etki gösterip göstermeyeceği çalışıldı. Her üç katyonun konsantrasyonu arsenik konsantrasyonu mertebelerinde bozucu etkilerinin oldukça düşük olduğu

gözlendi. Ancak, metal katyonu konsantrasyonları arsenik konsantrasyonun 5 katı mertebelerinde olduğunda Hg(II)'nin bozucu etki gösterdiği tespit edildi.

- Geliştirilen yöntemle standart arsenik çözeltileriyle yapılan çalışmalarda arsenik geri kazanım verimi % 95 güven seviyesinde  $98,9 \pm 8,50$  olarak bulundu. Arsenikies, Abromkies VI (% 3,73 As, % 14,72 Fe, % 1,66 Cu) standart numunesinden eritiş vasıtasıyla çözünürleştirilen arsenik çözeltisindeki arsenik zenginleştirme işlemi sonrası % 95 güven seviyesinde  $90,78 \pm 7,72$  verimle geri kazanıldı. Geri kazanımlar arasında fark görülmesinin nedeni, standart referans materyalle yapılan işlemde numunenin çözünürleştirilmesi işlemleri esnasındaki hata olarak yorumlandı.
- Bu tez çalışmasında uygulanan yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliği açısından da çalışmalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar geliştirilen zenginleştirme yönteminin içme ve kullanma amaçlı sulara uygulanabileceğini gösterdi (Çizelge 5.4).
- Bu tez çalışmasında geliştirilmeye çalışılan özellikle silika jelin, Schiff bazı ile kaplama tekniği ve alabildiğine homojen bir yapı oluşturulmasıdır (silika jel seviyesinde). Pek çok metal katyonu için uygun Schiff bazları sentezlenerek eser miktarda bir çok elementin tayinine imkan sağlayacağı görülmektedir. Bu çalışmanın literatüre ve dolayısıyla bilime katkı sağlayacağı şüphesizdir.

## KAYNAKLAR

- Akl, M.A.A., Kenawy, I.M.M. and Lasheen, R.R. 2004. Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems. *Microchemical Journal*, Vol.78; pp. 143– 156.
- Aristidis, N.A.and Martavaltzoglou, E.K. 2006. Determination of arsenic(III) by flow injection solid phase extraction coupled with on-line hydride generation atomic absorption spectrometry using a PTFE turnings-packed micro-column. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 573–574; pp. 413–418.
- Atakol, O. 1986. O,O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi. Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara.
- Bortoleto, G.G. and Cadore, S. 2005. Determination of total inorganic arsenic in water using on-line pre-concentration and hydride-generation atomic absorption spectrometry. *Talanta*, Vol. 67; pp. 169–174.
- Chauhan, H.P.S., Kori, K., Shaik, N.M., Mathur, S. and Huch, V. 2005. Dialkyldithiocarbamate derivatives of toluene-3,4-dithiolato arsenic(III) and -bismuth(III): synthetic, spectral and single crystal X-ray structural studies. *Polyhedron*, Vol. 24; pp. 89–95.
- Chen, M., Huo, Y. and Wang, J. 2009. Speciation of inorganic arsenic in a sequential injection dual mini-column system coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, Vol.78; pp. 88–93.
- Coelho, N.M.M.,Silva, A.C. and Silva, C.M. 2002. Determination of As(III) and total inorganic arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 460; pp. 227–233.
- Dapaah, A.R.K. and Ayame, A, 1998. Solvent extraction of arsenic from acid medium using zinc hexamethylenedithiocarbamate as an extractant, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 360; pp. 43-52.
- Dhar, R.K.1997. Groundwater arsenic calamity in Bangladesh. *Current. Sci*,Vol. 73; pp. 48-58

- Dirce, P., Dressler, V.L., Neto, J.A.G., Curtius, A.J. 1998. Determination of arsenic(III) and arsenic(V) by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on a C-18 bonded silica column. *Talanta*, Vol. 45; pp. 1167–1175.
- Emiroğlu, G. İ. 2010. Sularda arsenik tayini ve derişiminin azaltılması. Bitirme Projesi. A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara
- Eylenoğlu, Ş. 2008. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile metal iyonlarının önderiştirilmesinde ONO ve ONNO tipindeki Schiff bazlarının verimliliklerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara
- Ferrúa, N., Cerutti, S., Salonia, J.A., Olsina and R.A., Matinez, L.D. 2007. On-line preconcentration and determination of mercury in biological and environmental samples by cold vapor-atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 141; pp. 693–699.
- Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Kianfar, A.H., Pourfarokhi, A., Khanjari, N., Mirsadeghi, A.S., Soylak, M. 2009. Preconcentration and separation of trace amount of heavy metal ions on bis(2-hydroxy acetophenone)ethylendiimine loaded on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162; pp. 1408-1414.
- Hashemi, O. R., and Kargar, M.R. 2001. Separation and preconcentration of trace amounts of lead on octadecyl silica membrane disks modified with a new S-containing Schiff's base and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, Vol. 69; pp. 1-6.
- Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B.K. 2004. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*, Vol. 62; pp.1005–1028.
- Jing Fan., Chunlai Wu., Yafang Wei., Chuanyun Peng., Pingan Peng. 2007. Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application for preconcentration—separation of mercury from waters. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 145; pp. 323–330.
- Khan,A., Mahmood, F., Khokhar, M.Y., Ahmed, S. 2006. Functionalized sol–gel material for extraction of mercury(II). *React. Funct. Polym*, Vol. 66; pp. 1014–1020.

- Kılıç, E.(Ed.) ve Köseoğlu, F.(Ed) 1996 Analitik Kimyada Temel İlkeler SKOOG, WEST, HOLLER.
- Kılıç, E.(Ed.), Köseoğlu, F.(Ed.) ve Yılmaz, H.(Ed.) 1997 Enstrümental Analiz İlkeleri SKOOG, HOLLER, NIEMAN
- Manson B (1958) Principles of geochemistry, Wiley, New York, 2nd edn
- Safavi, A., Iranpoor, N., Saghir, N.and Momeni, S. 2006. Glycerol–silica gel: a new solid sorbent for preconcentration and determination of traces of cobalt(II) ion. *Anal. Chim. Acta*, Vol. 569; pp. 139–144.
- S´anchez Rojas, F., Bosch Ojeda, C., Cano Pav´on, J.M. 2006. Automated online separation preconcentration system for palladium determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry and its application to palladium determination in environmental and food samples. *Talanta*, Vol. 70; pp. 979–983.
- Shamspur, T., Sheikhoie, I. and Mashhadizadeh, M.H. 2005. Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) determination of iron(III) after preconcentration on to modified analcime zeolite with 5-((4-nitrophenylazo)-N-(20,40-dimethoxyphenyl))salicylaldimine by column method. *J. Anal. At. Spectrom*, Vol. 20; pp. 476-478.
- Shemani, F., Abkenar, S.D., Mirroshandel, A.A., Niasari, M.S. and Kozania, R.R. 2003. Preconcentration and separation of Chromium in water samples by atomic absorption spectrometry after cloud-point extraction. *Analytical Science The Japan Society for Analytical Chemistry*, Vol.19; pp. 1453-1456.
- Soliman, E.M., Saleh, M.B.and Ahmed, S.A. 2004. New solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury(II) based on silica gel immobilized aliphatic amines 2-thiophenecarboxaldehyde Schiff’s bases. *Anal. Chim. Acta*, Vol. 523; pp. 133–140.
- Suvarna, S., Udas, A.C.and Venkataramani, B. 2007. Characterization of arsenic (V) and arsenic (III) in water samples using ammonium molybdate and estimation by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 149; pp. 238–242.

- Tokaloğlu, Ş., Yılmaz, V., Kartal, Ş., Delibas, A. and Soykan, C. 2009. Synthesis of a novel chelating resin and its use for selective separation and preconcentration of some trace metals in water samples. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 169; pp.593–598.
- Tuzen, M., Çıtak, D., Mendil, D. and Soylak, M. 2009. Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination. *Talanta*, Vol. 78; pp. 52–56.
- Tuzen, M., Saygı, K.O., Karaman, I. and Soylak, M. 2010. Selective speciation and determination of inorganic arsenic in water, food and biological samples, *Food and Chemical Toxicology*, Vol. 48; pp. 41–46.
- Wedepohl, KH. 1978. *Handbook of geochemistry*, Springer, New York.
- Yalçınkaya, Ö. 2010. Bazı Eser Elementlerin Alüminyum Oksit/Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ve Zirkonyum Oksit/Bor Oksit Nano Malzemeleri Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilmesi ve Tayini. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü. Ankara.
- Zhang, Q., Minami, H., Inoue, S. and Atsuya, I. 2001. Preconcentration by coprecipitation of arsenic and tin in natural waters with a Ni-pyrrolidine dithiocarbamate complex and their direct determination by solid-sampling atomic-absorption spectrometry. *Fresenius J Anal Chem*, Vol. 370; pp.860–864.
- Zhang, Q., Minami, H., Inoue, S. and Atsuya, I. 2004. Differential determination of trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in seawater by solid sampling atomic absorption spectrometry after preconcentration by coprecipitation with a nickel pyrrolidine dithiocarbamate complex. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 508; pp. 99–105
- Zhong-xi, L. and Guo, Y. 2005. Simultaneous determination of trace arsenic, antimony, bismuth and selenium in biological samples by hydride generation-four-channel atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, Vol.65; pp.1318–1325.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Eylem Funda KÜREKÇİ

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Tarihi: 14.03.1986

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : Kalaba Anadolu Lisesi (2004)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2008)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2008 – 2011)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Elazığ Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü,  
Kimyager (2011-....)