

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ESER MİKTARDA NİKEL TAYİNİ İÇİN YENİ KATI FAZ
EKSTRAKSİYON METODU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Halil YALÇIN

Anabilim Dalı: Kimya Bölümü
Programı: Analitik Kimya

MART-2010

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ESER MİKTARDA NİKEL TAYİNİ İÇİN YENİ KATI FAZ
EKSTRAKSİYON METODU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Halil YALÇIN

Anabilim Dalı: Kimya Bölümü
Programı: Analitik Kimya

- 1. Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali ÖLÇÜCÜ**
2. Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 08 Şubat 2010
Tezin Savunulduğu Tarih: 08 Mart 2010

MART-2010

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ESER MİKTARDA NİKEL TAYİNİ İÇİN YENİ KATI FAZ
EKSTRAKSİYON METODU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Halil YALÇIN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 08 Şubat 2010

Tezin Savunulduğu Tarih: 08 Mart 2010

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali ÖLÇÜCÜ (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri: Habibe ÖZMEN
Ökkeş YILMAZ

MART-2010

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın planlanmasında, yürütülmesinde ve her basamağında desteğini esirgemeyen kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Ali ÖLÇÜCÜ beye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince tecrübelerinden faydalandığım, günün yirmi dört saati araştırmanın her aşamasında desteğini gördüğüm Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ' ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ligand temininde ve kompleksleştirilmesinde bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet ŞEKERCİ' ye teşekkür ederim.

ELAZIĞ-2010

Halil YALÇIN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
KISALTMALAR VE SEMBOLLER.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Nikel Elementinin Biyolojik ve Çevre Örneklerindeki Önemi	2
2.2. Eser Element Analizleri.....	3
2.2.1. Eser Element Analiz Teknikleri.....	5
2.2.2. Eser Element Zenginleştirme Yöntemleri	7
2.2.2.1. Adsorpsiyon ile Zenginleştirme.....	8
2.2.2.1.1.Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi:	9
2.2.2.1.2Adsorpsiyon Yönteminin Mekanizması.....	10
2.2.2.1.1.1-Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon.....	10
2.2.2.2. İyon Değişirme	11
2.2.2.3. Elektrolitik Zenginleştirme	11
2.2.2.4. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme	11
2.2.2.5. Uçurma ile Zenginleştirme.....	12
2.2.2.6. Birlikte Çöktürme ile zenginleştirme.....	13
2.3. XAD Kopolimerleri	14
2.3.1. XAD Reçineleri ile Zenginleştirme Çalışmaları	16
3. ANALİZ YÖNTEMLERİ	18
3.1. Spektroskopinin tanımı ve sınıflandırılması.....	18
3.2. Atomik absorpsiyon Spektroskopisi	18
3.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri	20
3.3.1. Işık Kaynakları.....	21
3.3.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL).....	22
3.3.3. Buhar Boşalım Lambaları.....	22

3.3.4.	Atomlaştırıcılar.....	23
3.3.5.	Monokromatörler	24
3.3.6.	Dedektörler	24
3.4.	Girişimler.....	25
3.4.1.	Spektral Girişimler.....	25
3.4.2.	Spektral Olmayan Girişimler.....	25
4.	MATERYAL-METOT	26
4.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler	26
4.2.	Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler	26
4.2.	Standart Çözeltilerin Hazırlanması	26
4.2.1.	Standart Metal Çözeltilerin Hazırlanması	27
4.2.2.	Ligant Stok Çözeltisi	27
4.2.3.	HCl Stok Çözeltileri	27
4.2.4.	HNO ₃ Stok Çözeltileri.....	27
4.2.5.	NaOH Stok Çözeltisi(2 Mol L ⁻¹)	27
4.2.6.	Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler.....	27
4.3.	Adsorbent, Kolon ve Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	28
4.3.1.	Adsorbent Hazırlanması	28
4.3.2.	Adsorpsiyon Kolonunun Hazırlanması	28
4.3.3.	Tampon Hazırlanması.....	29
4.3.4.	Metal Şelatlarının Kolonda Tutulması	29
4.4.	Zenginleştirme İçin Optimizasyon Çalışmaları.....	30
4.5.	Deneysel Çalışmalar	31
4.5.1.	En Uygun pH Aralığının Tespiti	31
4.5.2.	En Uygun Ligand Miktarının Tespiti.....	32
4.5.3.	Nikel Çözeltisi için En Uygun Hacmin Belirlenmesi	33
4.5.4.	En Uygun Akış Hızı Belirlenmesi.....	34
4.5.5.	En İyi Eluent Seçimi	35
4.5.6.	En Uygun XAD-7 (Reçine) Miktarının Bulunması	35
4.5.7.	Nikel Tayininde Diğer Elementlerin Etkisi	36
4.5.8.	Analitik Performans	37
4.5.9.	Örneklerin Temini.....	38
4.5.10.	Su Örneklerinde Nikel Tayini	38

5.	SONUÇ VE TARTIŞMA	39
6.	KAYNAKLAR.....	43

ÖZET

Ağır metal olan nikel birçok canlı organizma için toksik özelliklere sahiptir. Bu yüzden çevre örneklerinde eser düzeyde bulunan nikelin tayin edilebilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, eser düzeydeki nikelin tayin edilebilmesi için yeni, hassas basit ve geçerli katı faz ekstraksiyon metodu geliştirilmiştir. Bu araştırmada, nikel iyonları, Amberlit XAD-7 içeren kolonda, N,N-Bis(Piridin-2-il-metilen)Benzen-1,4-Diamin (BPMBAD) ligandı ile şelat oluşturularak (Ni-PPANP) zenginleştirilmiş ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) ile tayin edilmiştir. Çalışmalarda, ortamın pH'ı, numune ve eluent akış hızı, reçine miktarı, ligand miktarı gibi deneysel parametreler optimize edilmiştir. Yöntemin geçerliliği üzerine ortam iyonlarının etkisi ayrıca belirlenmiştir. Ni-BPMBAD şelatlarının kantitatif sorpsiyonu için en uygun pH değerleri 6-8 arası bulunmuştur. Eluasyon işlemleri 6 mL, 2 mol L⁻¹ HCl çözeltisi kullanarak yapılmıştır. Optimize edilen şartlarda 750 mL su örnekleri için zenginleştirme faktörü 125 olarak bulunmuştur. Yöntemin standart sapma ve gözlenebilme sınırı sırasıyla %2,8 ve 0.44 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem bazı içme ve mineral sularında eser düzeydeki nikelin tayini için başarılı bir şekilde uygulanmış ve uygun geri kazanım sağlanmıştır. (100,0-103,5%).

Anahtar Kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu, Amberlite XAD-7, BPMBAD, Nikel, Zenginleştirme, FAAS.

ABSTRACT

NEW SOLID PHASE EXTRACTION METHOD FOR DETERMINATION OF TRACE NICKEL

Nickel, as a heavy metal, is toxic for many living species. Thus, the determination of trace amounts of nickel in environmental samples is of great importance. In this study, a new, sensitive, simple and validated solid-phase extraction method is developed for the determination of nickel in level. In this research, nickel ions were preconcentrated as N,N-Bis(Piridin-2-il-metilen)Benzen-1,4-Diamin (BPMBAD) chelates (Ni-BPMBAD) from sample solutions using a column containing Amberlite XAD-7 and determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The optimum experimental parameters such as pH of the medium, sample flow rate, eluent and effect of matrix ions on the method efficiency were investigated. The optimum pH value for quantitative sorption of Ni-BPMBAD was found between 6.0 and 8.0. Elution process was performed by using 6 mL of 2 mol L⁻¹ HCl. The preconcentration factor was found as 125, in optimized conditions. The relative standard deviation and detection limit were found to be 2.8% and 0.44 µg L⁻¹, respectively. The method was successfully applied to determine the trace amounts of nickel in tap water and mineral waters, and suitable recoveries were obtained (100.0–103.5%).

Keywords: Solid phase extraction, Amberlite XAD-7, BPMBAD, Nickel, Preconcentration, FAAS.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Amberlit XAD-6	15
Şekil 2.2. Amberlit XAD-7	15
Şekil 2.3. Amberlit XAD-8	16
Şekil 3.1. Atomik Absorpsiyon spektrofotometresinin kısımları	20
Şekil 3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	20
Şekil 3.3. Oyuk katot lambası	22
Şekil 4.1. XAD-7'nin Hazırlanması	28
Şekil 4.2. Adsorpsiyon Kolonu	29
Şekil 4.3. En Uygun pH aralığının belirlenmesi	31
Şekil 4.4. En Uygun Ligand Miktarının Tayini	32
Şekil 4.5. En Uygun Hacmin Belirlenmesi	33
Şekil 4.6. En Uygun Akış Hızı Belirlenmesi	34
Şekil 4.7. En Uygun Reçine Seçiminde Belirlenmesi	36

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Eser element analiz şeması	6
Tablo 2.2. XAD Reçinelerinin Genel Özellikleri	15
Tablo 4.1. Ölçümlerle Nikel ile ilgili parametreler.	26
Tablo 4.2. Zenginleştirme işlemlerinin basamakları	30
Tablo 4.3. En Uygun pH Aralığının tespiti için incelenen şartlar	31
Tablo 4.4. En Uygun Ligand Miktarının tespiti için incelenen şartlar	32
Tablo 4.5. En Uygun Hacmin tespiti için incelenen şartlar	33
Tablo 4.6. En Uygun Akış Hızı için incelenen şartlar	34
Tablo 4.7. En Uygun eluent seçimi	35
Tablo 4.8. En Uygun Reçine Seçiminde incelenen şartlar	36
Tablo 4.9. Nikel Tayininde Diğer Elementlerin Etkisi	37
Tablo 4.10. Su Örneklerindeki Nikel Miktarları	39
Tablo 5.1. Nikel Tayininde Kullanılan Yöntemlerin Karşılaştırılması	42
Tablo 5. 2. Nikel Tayini optimize edilmiş şartlar	43

KISALTMALAR VE SEMBOLLER

µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
°C	: Santigrat derece
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	: Atomik Emilsiyon Spektroskopisi
ATP	: Adenin Trifosfat
BPMBAD	: N,N-Bis(Piridin-2-il-metilen)Benzen-1,4-Diamin
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
EDTA	: Etilendiamin Tetra Asetikasit
FAAS	: Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
g	: Gram
Kg	: Kilogram
L	: Litre
M	: Metre
M	: Molarite
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
ppb	: Milyarda bir birim
Ppm	: Milyonda bir birim
v	: Hacim
CCTS - DHBA	: 3,4-dihydroxy benzoic acidmoiety

1.GİRİŞ

Son yıllarda değişik ortamdaki eser elementlerin tayini ve bu elementler için tayin yöntemlerinin geliştirilip uygulanması birçok araştırmaya konu olmuş ve olmaya devam etmektedir. Hızla gelişen teknoloji ile birlikte artan çevre kirliliği, tarihi eserlerin yapısı, canlı organizmalar ve bunlar gibi binlerce alanda araştırma yapan bilim adamları için eser elementlerin tayini son derece önem kazanmıştır. Bilim adamları çalışmalarında hızlı, ekonomik, güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçların alınabildiği, rutin analizler için uygun olan ve en önemlisi duyarlılığı yüksek olan yöntemleri tercih etmektedirler [1].

Uzun süreli nikel elementine maruz kalma durumunda, ciltte tahriş, kalp ve karaciğer rahatsızlıklarına ve bazı kanser tiplerinin gelişmesinde risk faktörüne neden olmaktadır. Bu nedenle çeşitli ortamlardaki eser elementlerin miktarının tayini önem kazanmıştır[2].

Çevre ve biyolojik örneklerdeki eser miktardaki nikel tayin için çeşitli enstrümental teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde ortamın etkisini giderip sonucun güvenilirliğini sağlamak ve tayin edilecek miktarın cihazın tayin sınırı üzerindeki konsantrasyon değerine çıkarmak için zenginleştirme işlemleri gerekmektedir[2].

Bu çalışmada, Yeni sentezlenen N,N-Bis(Piridin-2-il-metilen)Benzen-1,4-Diamin ligandı ile Ni (II) iyonları şelat oluşturarak, Ni (II) iyonlarının XAD-7 polimeri üzerinde zenginleştirilme amacı güdülmüştür. Bu amaçla Ni-BPMBAD şelatlarının zenginleştirilmesinde çeşitli analitik parametreler (pH, numune hacmi, ligant miktarı, eluent, reçine miktarı ve birlikte girişim yapan diğer iyonlar vb.) ayrıntıları ile incelenerek optimize edilmiş ve bu bulgular maden suyu, çeşme suyu ve ticari sular üzerinde uygulanabilirliği belirlenmiştir. .

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Nikel Elementinin Biyolojik ve Çevre Örneklerindeki Önemi

Beyaz renkli, yumuşak ve işlenebilir bir metal olan nikel, ferromanyetiktir ve değişik ortamlarda korozyona dayanıklıdır. Orta kuvvette ve sertliktedir, elektriksel iletkenliği iyidir[2]. Nikel, alaşımlarda, madeni paralarda, metal levha yapımında ve katalizör olarak kullanılır[3].

Nikelin yer kabuğundaki miktarı 10–1000 mg/kg civarındadır. 1000 g toprakta 10 ile 50 mg arasında olan nikel miktarı ise kabul edilebilir sınırlarında sayılmaktadır [4,5]. Nikel genelde bazı motorlu araç parçalarının krom kaplamsında kromla birlikte kullanılmaktadır. Eğer nikelin $0,001 \text{ mg m}^{-3}$ ü solunum akciğerlerden birine girdiği takdirde kansere neden olabileceği tespit edilmiştir[6].

Tabiatta % 0,008 oranında bulunur. Başlıca filizleri; pentlantid, pirotit (nikel demir oksit ve sülfür karışımı), garnierittir (nikel, magnezyum silikat karışımı). Çelik, alaşım, kaplama, pil, akü yapımı ve katalizör olarak kullanılır. Metalik paralar Ni-Cu alaşımıdır[7].

Sulu çözeltilerinde Ni^{+2} yeşil renklidir. Bileşikleri içerisinde en zehirli olanı nikel tetra karbonil ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) dir[8]. Deri ile doğrudan teması alerji ve kaşıntıya sebep olur. Akciğer, karaciğer, böbrek ve bağırsak dokularında birikir. Havadaki Ni derişimi en fazla 1ppb dir [9].

3 ppm veya daha fazla Ni ile beslenen kontrol grubu civcivler ile Ni 'in verilmediği civcivler üzerinde yapılan çalışmalarda biyokimyasal ve patolojik anormallikler gözlenmiştir. Bunların en belirgin olanları karaciğerdeki aşırı yapısal değişmeler, azalan yükseltgeme yeteneği, karaciğer lipid fosforunda aşırı azalma ve hematokritlerde meydana gelen azalmadır [10].

Ancak Ni üzerindeki asıl ilgi Ni 'in aynı zamanda alerjik ve hatta bazı bileşiklerinde kanserojenik bir element olmasında toplanmıştır. Bu nedenle ve sanayileşmiş kent çevrelerinde nikelin geniş olarak dağılmasından dolayı, değişik gıda örneklerindeki nikelin tayinini mümkün kılacak birçok analitik yöntem geliştirmek zorunlu hale gelmiştir [11].

2.2. Eser Element Analizleri

İnorganik ve Organik numunelerde konsantrasyonu $100\mu\text{g/g}$ altında olan elementlerin analizi olarak tanımlanır. Uygun analitiksel teknikler kullanılarak ng/g ve pg/g seviyesinde bile doğru ve kesin tayin yapılabilir[12].

Yakın zamana kadar pek kullanılmayan eser element analiz çalışmaları analitik kimyanın en önemli dalı haline gelmiştir. Teknolojinin gelişmesiyle, özellikle reaktör yapımında saf maddelere olan ihtiyaç eser elementler üzerinde yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. İlk eser element analizinin 1879'da Gutzeit tarafından kalitatif Marsh testi esas alınarak yapılan arsenik tayini olduğu belirtilmektedir. Sonraki yıllarda toksik elementlerin üst sınır değerlerini belirlemek için özel analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Hatta bitkiler üzerinde eser elementlerin etkileri, sistematik olarak araştırılmıştır. Buna rağmen eser element analizlerinin analitik kimyada bir dal haline gelmesi uzunca bir süre gerektirmiştir [13].

1940 'a kadar 10^{-1} - 10^{-2} eser derişimi olarak bilinirken, 1950 'de 10^{-2} - 10^{-5} , 1965 'de Alimarin tarafından 10^{-6} - 10^{-8} eser derişimi olarak belirtilmiştir[14]. Bu alanda ilk sistematik yaklaşım Kaiser tarafından yapılmış olup ppm ve ppb tanımları verilmiştir[15]. Bu günkü yaygın kullanım şekline göre ise 10^{-2} - 10^{-6} aralığı eser 10^{-6} 'nın altındakiler ultraeser olarak bilinmektedir. Minczewski konsantrasyon aralıklarını aşağıdaki gibi tanımlamıştır [16].

Eser	10^{-1} - 10^{-3}
Mikroeser	10^{-4} - 10^{-6}
Submikroeser	10^{-10} - 10^{-12}

Eser element analiz terimi ise büyük miktarda bileşenlerden oluşan ortam içerisinde çok küçük miktardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır[17]. Ortam; metaller, madenler, mineraller, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Analiz yöntemine göre yeterli sinyal alınabilmesi için eser elementlerin ortam içindeki derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Pek çok durumda matriks eser elementin tayininde olumsuz etki yapar. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklüklerde analitik sinyaller oluşturması matriks etkisi olarak tanımlanır. Böylece ortamlarda yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin bile yapılamaz[18].Eğer eser analize ortamın etkisi yoksa böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Eser analizde kullanılan enstrümantal yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu da

düşünülürse, standartlar ve numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Bu nedenle standart hazırlanması element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir[19].

Ayrıca eser element analizlerinde kontaminasyon son derece önemlidir. Numunenin kontaminasyonu (tayin elementince kirlenmesi) veya tayin elementinin kaybı ihtimali nedeniyle, numunelere analiz öncesi uygulanacak her türlü işlem özenle yapılmalıdır. Çoğu örnekte analiz edilecek metal eser seviyede bulunduğundan küçük miktarlardaki kontaminasyon bile bu eser bileşenlerin konsantrasyonunu önemli ölçüde değiştirir. Aynı şekilde adsorpsiyon, çökelme gibi yollarla birkaç mikrogram element kaybı bile çok ciddi yanlışlıklara sebep olur [19,20].

Bütün kaplar titizlikle temizlenmiş olsalar bile, potansiyel kontaminasyon kaynağıdır. Laboratuvar kaplarının yapımında cam, kuartz, platin, polietilen, polipropilen ve teflon kullanılmaktadır. Kap yapım malzemesinin seçimi son derece önemlidir. Robertson eser analizlerde kullanılan kaplardaki eser safsızlıklarıyla ilgili bazı çalışmalar yapmıştır. Robertson eser analizler için bu azalan kullanışlılık sırasını şu şekilde vermiştir.

Teflon > polipropilen > polietilen > kuartz > platin > cam [21]

Bu tür kontaminasyonlar, kap içinde birkaç gün tutulan destile suyun analizi ile anlaşılabilir. pH tayininde pH-metre kullanılıyorsa, numuneye daldırılacak hidrojen elektrod çok iyi temizlenmeli ve örnek ve örnek içerisinde mümkün olduğu kadar kısa süre tutulup pH ölçümleri ve ayarlamalar hızla yapılmalıdır. Numune ve standartlara pH kâğıtları ve indikatörler katılmamalıdır. Bunları kullanmak gerekiyorsa, numune çekilmeli ve test edildikten sonra atılmalıdır[22].

Kayıpların en önemli sebeplerinden biri tayin elementlerinin numune çözeltilerinin kullanılan kapların çeperlerine absorpsiyonudur. Bu durum yüksek konsantrasyonlarda bile açığa çıkar, ancak eser seviyede çok daha önemlidir. Çoğu metalin nötral çökeltisi kararlı değil ve hidroliz olur. Seyreltik çözeltilerdeki çökeltiiler genellikle teşhis edilemez ve kabın çeperine yapışır. Çok seyreltik çözeltiler asit eklense bile uzun süre kararlı kalamazlar. Bu durum referans çözeltilerinin kullanımında dikkat edilmesi gereken bir konudur. Örneğin cam kaplarda saklanan nötral kurşun çözeltilisinde bir saat içinde %50 kayıp olabilmektedir[23]. Kalsiyum ve magnezyum için benzer etkiler sunulmuştur. Kayıplar seyreltik numuneleri hidroklorik asit veya nitrik asitle asitlendirerek, en azından birkaç saat

için kontrol edilebilir. Stok standartlar yüksek konsantrasyonda olacak şekilde hazırlanmalıdır. Çalışma standartları 1mg/L den daha seyreltilerek günlük hazırlanmalıdır[24].

Adsorpsiyon, adsorbe eden yüzey alanı ile orantılı olduğundan bu yüzeyin mümkün olduğunca küçük tutulması gerekir. Süzgeç kâğıtları, çok büyük yüzey alana sahip olmaları nedeniyle, eser elementlerin adsorpsiyon kayıplarına ilaveten kontaminasyona da neden olabilir. [25].

Eser element analizlerinde tüm reaktifler, su ve asitler dâhil, tayin elementlerince kontrol edilmelidir. Analitik saflıktaki bazı reaktifler dahi önemli miktarda yabancı madde içerir. Bu reaktifler numuneye ilave edildiğinde, önemli miktarda tayin elementide ortama girebilir[26].

Eser elementlerin ekstraksiyonu yapılacaksa, çelatlayıcılar eser element bakımından kontrol edilmelidir. Çelat yapıcı reaktiflerin metallere karşı afinitesi yüksek olup, bunları temizlemek zor olabilir[27].

Yukarıdaki etkilerin dışında laboratuvar ortamı ve çevredeki toz diğer potansiyel kontaminasyon sebeplerindendir. Analiz elementinin konsantrasyonu azaldıkça sistematik hatalar hızla artar. Özellikle $\mu\text{g L}^{-1}$ mertebesinde ve daha düşük konsantrasyonlarda sistematik hata çok önemlidir[28].

Eğer eser analizlere ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortamdaki konsantrasyonu kullanılacak yönteme göre yeterince yüksekse, böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır.

Bu problemlerin giderilmesi ve analiz elementini uygun bir ortama almak, gerekse deriştirmek amacıyla zenginleştirme yöntemleri denen ön işlemler geliştirilmiştir[29].

2.2.1. Eser Element Analiz Teknikleri

İnorganik eser analizlerde, analitiksel kesin ve doğru sonuçların alınabilmesi, tayin edilecek eser elementlerin kayıplarının minimuma indirilmesine ve analitik proseslerle dış kaynaklardan gelebilecek olan kontaminasyona bağlıdır. Tablo 2.1.' de genel olarak eser analizlerin birbirini izleyen işlemleri şematik olarak verilmiştir (Ortadaki sütun). Sol taraftaki sütun analize direkt etki edebilecek değişkenleri ve sağ taraftaki sütunda uygulanabilecek analitiksel prosesleri içermektedir.

Görüldüğü gibi numuneler, emülsiyon spektroskopisi veya kütle spektroskopisi gibi direk metotlarla analiz edilmeden önce laboratuvar çalışması yapılmalıdır. Ayrıca eser elementlerin numune matrislerinden ayrılması ve emülsiyon spektroskopisi veya atomik absorpsiyon spektroskopisinde analiz edilebilmek için uygun konsantrasyona getirilerek zenginleştirilmesi gerekmektedir. Tek bir eser elementin zenginleştirilerek ayrılmasında ise spektrofotometri, polarografi vb. basit metotlar kullanılmaktadır[30]

Tablo 2.1.Eser element analiz şeması[30]

Analiz sonuçlarını etkileyen faktörler	Analitik işlemler	Analiz metodları
Homojenlik	İncelenecek materyal	Analiz edilemez
Saklama	Numune alma	
	Öğütme	
	Karıştırma	
	Temizleme	Katılar için direkt
Aletler	Numune	
Atmosfer	Külleme	
Analitik yapısında değişme	Numunenin çözünmesi	
Kaplar	Matrisin ayrılması	Çözeltiler için direkt
Reaktifler	Eserin ayrılması	
Atmosfer	Zenginleştirme	
Buharlaştırma	Eserlerin çözülmesi	
	Ayırma	Çoğu bileşenlerin aynı anda analizi
	Tek eser bileşenler	
		Tek eser element tayini

2.2.2. Eser Element Zenginleştirme Yöntemleri

Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri karışımdaki bileşenlerin iki faz arasındaki dağılıma katsayılarının farklı olması esasına dayanır. Bu fazlar katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz şeklinde olabilmektedir. Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır.

1. Makro-mikro ayırma: Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken eser bileşenler çözeltide kalır.
2. Mikro-makro ayırma: Eser bileşenler çözünmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalır.
3. Mikro-mikro ayırma: Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır[31].

Eser analizde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilmektedir. Mikro-makro ayırma en fazla kullanılan ayırma şeklidir. Mikro-mikro ayırmada sıklıkla kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri varsa eser bileşenlerin birbirinden ayrılması zorunlu olur[32].

Eser element analizlerinde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile tayin yönteminde sağlanan gelişmeler şöyledir;

1. Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
2. Eser element uygun ortama alındığından, ortamdan gelen girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.
3. Büyük numune miktarı ile çalışılabileceğinden numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
4. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matriks içine alındığından standart ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır.
5. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
6. Seçimlilik artar[33].

Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kriter vardır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin birinci ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi R'dir. Aşağıdaki Formülle hesaplanır.

$$\%R = Q/Q_0 \times 100$$

Burada;

Q_0 : Numunede bulunan analiz elementinin derişimi

Q : Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analiz elementinin derişimidir.

İdeal bir ayırışmada R, %100 olmalıdır. Pratikte %99 dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir.

İkinci kriter ise Zenginleştirme katsayısıdır.

$$K_{T/M} = \frac{C_T/C_M}{Q_T/Q_M}$$

Burada;

M : Matriks

T : Eser element

Q_T ve Q_M : Numunedeki T ve M 'nin derişimleri

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M 'nin derişimleridir.

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılanlarını kısaca inceleyelim[34].

2.2.2.1.Adsorpsiyon ile Zenginleştirme

Bir katının yada sıvının sınır yüzeydeki konsantrasyon değışmesi olayına adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan maddeye adsorplanan,

adsorplayan maddeye de absorban ya da adsorplayıcı adı verilir. Adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler van der waals kuvvetleri ise bu tip adsopsiyona fiziksel adsorpsiyon, kimyasal bağlar ise kimyasal adsorpsiyon denir[35].

Geniş uygulama alanına sahip olan adsorbsiyon olayı kolloidlerin kararlılığında ve biyolojik organizmalardaki sıvı-sıvı etkileşimlerdeki rolü sebebiyle canlılar için önemlidir. Ayrıca kromotografik ayırmalardaki etkinliğinden dolayı da kimyasal açıdan önemlidir[36].

Gaz ve sıvı moleküllerinin katı yüzeylerinde adsorbsiyonuna ait bazı önemli bağıntılara adsorbsiyon izotermi denir. Bunlar arasında çözeltilerin katı yüzeyde adsorpsiyonu ile ilgili olanları Freundlich ve Langmiur izotermidir. Bu izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu teme almaktadır. Eser bileşenlerinde bir toplayıcı katı fazdaki adsorpsiyonu için Freundlich izotermi geçerlidir.

Freundlich izotermi;

$$C = \alpha C_0^n$$

Formülü ile verilir;

Burada,

C : Katı fazdaki eser element derişimi,

C₀ : Çözelti fazındaki eser elementlerin derişimi

α ve n : Verilen işlemin karakteristik sabitleridir. Genel olarak bir çok uygulamada $1 > n$ dir[37].

2.2.2.1.1.Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi:

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir.

Adsorban maddeler polar ve apolar olabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olur.

Adsorban maddelerin kapasiteleri uğradıkları ön işlemlere bağlıdır. Toz halindeki katılarda adsorplanan madde miktarı, yüzey büyüklüğü sebebiyle artar. Bu sebeple tanecik büyüklüğü önemlidir. Ayrıca, adsorbanın gözenekli yapıda olması da adsorpsiyon olayını

etkileyen önemli bir faktördür. Örneğin; basınç altında üzerinden su buharı geçirilmek suretiyle ısıtılmış olan kömür, bu işlemi görmemiş olan kömüre göre daha aktiftir[38].

Diğer bir faktörde adsorban içinde bulunan safsızlıklardır. Bunlar, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştireceğinden adsorplanan madde miktarında değiştirir[39].

Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddelerin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri, adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir[40].

2.2.2.1.2 Adsorpsiyon Yönteminin Mekanizması

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artışı halinde buna pozitif, azalışı halinde negatif adsorpsiyon denir[41].

2.2.2.1.1.1-Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon

Bir çözültide çözülmüş halde bulunan madde, yüzeyde ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W.Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içinden daha fazla,yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir. O halde eğer çözülmüş madde örneğin; su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşürürse, çözülmüş madde kömür su sınırında toplanmış olur ve pozitif adsorpsiyon kendini gösterir[42]. Bu tipe giren adsorbsiyon şu temel özellikleri gösterir;

1-Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözülmüş maddenin derişimine bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.

2-Adsorpsiyon iki yönlüdür, ancak adsorbsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir[42].

2.2.2.2.İyon Değiştirme

Suda çözünmeyen katı bir maddenin yapısında bulunan iyonları, temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla değiştirmesi özelliğine dayanır. Eser elementlerin büyük hacimli çözeltisi kolondan geçirilerek tutulması sağlanır. Daha küçük hacimle farklı bir ortama alınır. Zenginleştirme faktörü, başlangıçtaki hacme bağlı olarak 10^4 - 10^6 büyüklüğündedir. Eser elementin dağılma katsayısı büyük, matriks elementin dağılma katsayısının küçük olmalıdır. Günümüzde organik iyon değiştiriciler daha çok kullanılır. İyon değiştiricilerden katyon değiştirenlere katyonik, anyon değiştirenlere anyonik iyon değiştiriciler denir. İnorganik iyon değiştiriciler, zayıf adsorpsiyon özelliği, düşük iyon değiştirme kapasitesi ve yüksek çözünürlükleri eser element analizlerinde daha az kullanılmalarına sebep olur[42].

2.2.2.3.Elektrolitik Zenginleştirme

Numune içerisindeki eser elementler elektroliz ile çözeltiden ayrılabilir. Çeşitli çözeltilerden ayırmada elektroliz uygun bir yöntemdir. Elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder[43].

2.2.2.4.Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Çözücü içinde bulunan maddeyi bir başka çözücü içerisine alma işlemine ekstraksiyon denir. Ekstraksiyon da bir biri içerisine karışmayan sıvılar içerisindeki çözünen maddenin dağılımı farkı kullanılır. Ekstraksiyon işlemi kolay uygulanabilir olması zenginleştirme işlemlerinde çok başvurulan bir yöntem olmasına neden olmuştur. Ekstraksiyonla zenginleştirmede genelde su ve organik çözücü fazları oluşturur. Ekstraksiyonda fazlar arası ayırma yüzeyi küçüktür.

Fazlar arasındaki dağılım konsantrasyonları oranı değişmez. Fazlar arasındaki dağılım konsantrasyonları oranının değerine dağılım sabiti denir. Nerst Dağılım Kanunu ile hesaplanır.

Nerst Dağılım Kanunu;

$$C_o/C_w=k$$

Dağılım konsantrasyona bağlı değildir. Su fazında konsantrasyon azalması durumunda k sabiti ile orantılı olarak organik çözücünün de konsantrasyonu azalır. Bu nedenle k sabitinin yeterince büyük olması durumunda analiz edilecek madde tamamen çekilebilir[43].

Bir elementin iki faz arasında dağılım oranı, kimyasal reaksiyonlarda gerçekleşen iyon assosiyasyonuna, dissosiyasyona ve solvatasyona bağlıdır[44].

Su ile organik çözücü arasındaki dağılım denge sabiti;

$$K_D = \frac{(a_x)_{org}}{(a_x)_{su}} = \frac{[X]_{org}}{[X]_{su}}$$

K_D : Dağılım denge sabiti

$(a_x)_{org}$: X çözüneninin organik fazdaki aktifliği,

$(a_x)_{su}$: X çözüneninin su fazındaki aktifliği,

$[X]_{org}$: X çözüneninin organik fazdaki konsantrasyonu,

$[X]_{su}$: X çözüneninin su fazındaki konsantrasyonu.

Ekstraksiyon verimliliği (%E) çözünen maddenin organik faza geçme derecesini ifade eder. Organik fazdaki element ile iki fazdaki toplam elemente oranı ile bulunur[44].

Geri kazanımla dağılma katsayısı arasındaki ilişki;

$$\%R = \frac{100K_D}{K_D + V_w/V_o}$$

2.2.2.5.Uçurma ile Zenginleştirme

İnorganik eser element zenginleştirilmesinde az kullanılan bir yöntemdir. Ancak kolay uçucu bazı elementler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Bu yöntemde matriks ile eser elementin uçuculuk farkının yüksek olması gerekmektedir. Metal zenginleştirmede pek kullanılmaz. Seçimli buharlaştırma ile ET_AAS' de matriks ayrılmasında kullanılır[42].

Eser elementlerin uçurulması işlemi, metalik özellik göstermeyen elementlerle, elementel halde veya halojen, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslerinde

yüksek buhar basıncı gösteren amfoter elementlere uygulanır. AAS 'de kullanılan hidrürüne çevirme (arsenik, selenyum, tellür, antimon için) buna örnektir. Ana bileşenin uçurularak uzaklaştırılması halinde, büyük miktarda reaktife ihtiyaç duyulmadan eser elementler değiştirilebilir. Tercih edilen bu durumda, ana bileşen; su, organik çözücü, asit ya da amonyak çözeltisidir. Ana bileşen buharlaştırılırken eser elementin uçuculuğunu azaltacak maddeler ilave edilebilir[45].

2.2.2.6.Birlikte Çöktürme ile zenginleştirme

Zenginleştirilecek eser metaller büyük yüzeyli çökelek oluşturarak, eser metaller bu çökelek yüzeyinde adsorplanır. Çökelek organik veya inorganik karakterli olabilir. Organik çökelekler şelat kompleksleri, inorganik çökelekler ise sülfür ve hidroksi bileşikleridir.

Birlikte çöktürme metodunda kolektör taşıyıcılar kullanılır. Birlikte çöktürmenin mekanizması deneysel şartlara, eser elemente ve taşıyıcının özelliklerine bağlıdır. Birlikte çöktürmenin mekanizması hapsolma, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyon şeklinde üç türden oluşmaktadır. Taşıyıcı ve eser element benzer kimyasal özellik gösterirse birlikte çöktürüldüklerinde karışık kristal yapı oluşturabilirler. Zıt özelliklerde ise çöktürme işleminde bileşik oluşturabilirler. Çöktürme işlemi ne kadar yavaş yapılırsa birlikte çökme o kadar çok olmaktadır. Kristal oluşumu hızlı yapılırsa, kristal hızla büyürken çökelek üzerindeki yabancı iyonlar hapsolur. Yavaş çökmede hapsolma az olmaktadır[45].

Adsorpsiyonun çok olup olmaması oluşan çökeleğin yüzey durumuna bağlıdır. Bir çökelek oluştuğunda yüzey anizotropik yük dağılımına sahiptir. Bu yüzden herhangi bir kristal, çözeltideki zıt yüklü iyonlarla etkileşir ve bu iyonlarla çökme sağlanır[45].

Numune çözeltisine, oluşan çökeleğin santrifüjlenip veya süzülerek kolayca ayrılabilceği miktarda taşıyıcı ilave edilmelidir. Aynı zamanda taşıyıcı miktarının girişim yapan iyonların adsorpsiyonunu önlemek için mümkün olduğu kadar az olması da gerekmektedir[45].

2.3.XAD Kopolimerleri

XAD Kopolimerleri büyük yüzey alanına sahip olması, sert olması ve gözenekli yapıya sahip olması nedeniyle tercih edilen kopolimerlerdir. Çok sayıdaki organik bileşik için iyi bir adsorplayıcıdır. Bu nedenle tercih edilen kopolimerlerdir. Çok sayıdaki organik bileşik için iyi bir adsorplayıcıdır[46].

XAD kopolimerleri özdeş gözenek boyutu dağılımı, yüksek yüzey alanı, dayanıklılık, asitlere, bazlara ve oksidasyon ajanlarına karşı kimyasal stabilite gibi fiziksel üstünlüklere sahiptir. Amberlit XAD-2 reçineleri sulu çözeltilerden metal tutmak için etkin olarak kullanılabilir. Literatürde, XAD-2, XAD-4, XAD7 kopolimerlerinden pek çok kelatlayıcı iyon değiştiricinin sulu çözeltilerdeki metalleri tuttuğu bildirilmiştir[46].

XAD-1, XAD-2, XAD-3, XAD-4, XAD-16, XAD-1180 kopolimerleri Polistiren-divinil benzen (PS-DVB) temelli reçinelerdir. Hidrofobik nonpolar bir yüzeye sahiptirler. Bu kopolimerler kolayca ısınmazlar ve az miktarda su adsorplayabilirler. XAD reçinelerinden en düşük yüzey alanına sahip olan gruptur. Artan yüzey alanıyla beraber reçine kapasiteside artar[47].

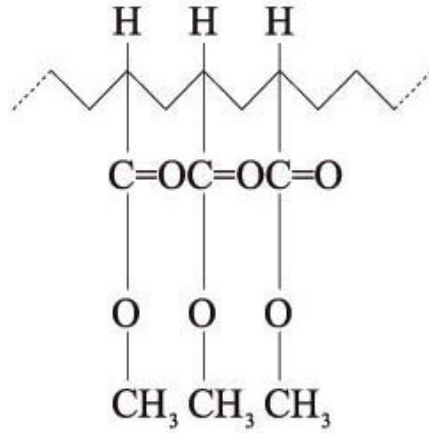
Çoğunlukla organik bir peroksit olan katalizör varlığında stirenin (vinil benzen) polimerizasyonu sonucu lineer polistiren elde edilir. Oluşan plastik yapı stiren veya toluen gibi belirli çözücülerde çözünürler. Eğer belirli bir oranda divinil benzen stirenle karıştırılırsa oluşan polimer çapraz bağlıdır ve çözünmez. Reçine üretiminde polimerizasyon genellikle bir süspansiyon içinde gerçekleşir. Monomer damlacıkları su içinde biçimlenir ve polimerizasyon prosesinin tamamlanmasıyla sert küresel tanecikler oluşur[47,48].

Amberlit XAD-6, XAD-7, XAD-8, XAD-9 ve XAD-11 reçineleri poliakrilik asit esteri (PAA-E) temelli kopolimerlerdir. Bu reçineler akrilat, metakrilat veya akrilonitrilden herhangi birisinin divinil benzene çapraz bağlanmasıyla elde edilir.

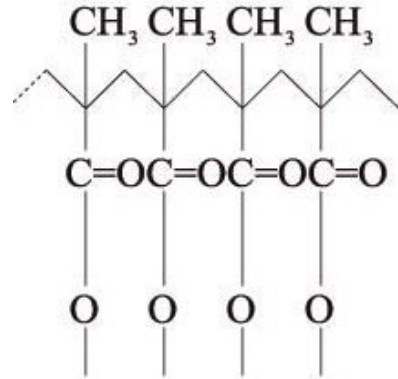
XAD-6, XAD7, XAD-8, XAD-9 ve XAD-11 reçineleri hidrofilik bir yüzeye ve orta derece polariteye sahiptirler[48].

Tablo 2.2. XAD Reçinelerinin Genel Özellikleri[48]

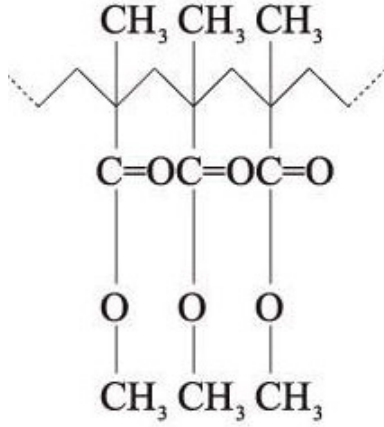
Reçine Adı	Reçine Türü	Spesifik Yüzey Alanı(m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å ⁰)	Ortalama Gözenek Çapı (mL/g)	Tanecik Boyutu (µm)
XAD-1	PS-DVB(PA)	100	205	-	480-250
XAD-2	PS-DVB(PA)	300	90	0.65	480-250
XAD-4	PS-DVB(PA)	750	50	0.98	480-250
XAD-7	MP--PAE	450	90	1.14	480-250
XAD-8	PAE	140	240	-	480-250
XAD-9	PAE	70	370	-	480-250
XAD-11	PAE	70	350	-	480-250
XAD-16	PS-DVB(PA)	800	100	1.82	480-250
XAD-1180	PS-DVB(PA)	600	300	1.68	480-250
XAD-2000	PS-DVB(PA)	580	42	0.64	480-250
XAD-2010	PS-DVB(PA)	660	280	1.80	480-250



Şekil 2.1. Amberlit XAD-6



Şekil 2.2. Amberlit XAD-7



Şekil 2.3. Amberlit XAD–8 [48]

2.3.1.XAD Reçineleri ile Zenginleştirme Çalışmaları

Howard ve Zavar, XAD-1, XAD-2, XAD-4,XAD-7 ve XAD-8 reçinelerini ditizonla kaplayarak Hg ‘yı kolonda zenginleştirmiş, XAD-2 ile %99 verime ulaşmıştır.9 M HCl ileklondan elue edilerek CVAAS yöntemiyle analiz etmiştir. Bu yöntemle civa derişimi 290-328ng/L bulunmuştur[49].

Ölçücü, XAD-7 reçinelerle DNR(2,4-dinitrosoresorcinol) ve NN(1-nitroso-2-naftol) immobilizasyonundaki çeşitli değişiklikleri inceleyerek fiber-optik sensör geliştirmiştir[50].

Elçi XAD–4 reçinesi ile dolgulu mini kolonda Cu, Cd, Mn, Co, Pb, Ni ve Fe’in APDC komplekslerini zenginleştirip optimum şartlarda %95 geri kazanabilmiştir[51].

Türker ve Tunçeli, XAD-16 reçinesinde Cu, Zn ve Ni mini kolonda zenginleştirilmiştir.HNO₃ ile %99 geri kazanılmış ve AAS de tayin etmişlerdir[52].

Plantz, Cu, Co, Ni ve Cr ‘u bis(karboksimetil) diyokarbonat komplekslerini XAD-4 reçinesinde zenginleştirip kesintisiz olarak 0,1M NH₃ ile elue edip ICP-MS tayin edilmiş deniz sularına uygulamışlardır[53].

Porta, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, ve Zn elementlerinin 1-(2-tiyoazolazo)-2-naftol ile kompleksleştirip XAD-2 reçinesi ile mikro kolonda kesintisiz deriştirmiştir. Eluent olarak 2M HCl ve 0,1 M HNO₃ kullanmış, ICP-AES yöntemi ile analiz ederek deniz suyuna uygulamıştır [54].

Brajter, XAD-2 reçinesine pirokateşol viyole ve 4-(2-piridazol) rezorsinol ile yükleyerek Pb, Ni, Co ve Ag elementlerini %95 -%99 oranında 0,5, 1 M HNO₃ ve 0,2 M HNO₃ 'de 0,5M tiyoüre ile geri kazanmıştır. Analizleri AAS, GFAAS ve ASV yöntemleri ile yapmıştır.80 kat deriştirme faktörü ile musluk suyuna uygulamıştır[55].

Parrish ve arkadaşları, XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-8 ve XAD-11 reçinelerini Kelex-100 sıvı iyon değıştirici kaplayarak Fe, Ni ve Cu elementlerini %99 verimle geri kazanmıştır. Ayrıca bakırı 2-hidroksi-5-t-oktilbenzofenonoksim ve 2-hidroksi-5-nonibenzofenonoksim ile XAD-7 ile %99 verimle zenginleştirmiştir. Elue olarak 2 M HCl, analizlerde EDTA ile titrasyon yöntemi kullanmıştır. [56].

Yang ve ekibi XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-8 reçinelerinde birçok elementin 8-hidroksikinolin, 1, 10 fenontrolin ve halojen komplekslerinin adsorpsiyon karakterlerini ve zenginleştirme şartlarını incelemiş, kolondan 1M HCl ile elementleri elue etmiştir. XAD-4 ile pH 2'de Au, pH 9'da Ga ve Sb %95 verimle kazanmış, XAD-7 ile pH 1 'de Tl, pH 2 'de Sb pH 0,1-10 arasında Au, pH 5-11 arasında Fe pH 10 'da Ga %90-%99 oranında geri kazanılarak zenginleştirmiştir. Yöntemi HCl ve HBr örneklerine uygulamıştır. [57].

3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.1. Spektroskopinin tanımı ve sınıflandırılması

Spektroskopi, bir maddenin elektromagnetik ışın etkileşmesi sonucu ışının karakterindeki değişiklikleri belirleme ve yorumlama esasına dayanır [58]. Etkileşme esnasında madde bir enerji düzeyinden diğer bir enerji düzeyine geçer.

Spektrumlar genel olarak iki kısma ayrılır.

1. Atomik Absorpsiyon Spektrumları
2. Molekül Absorpsiyon Spektrumları[59].

3.2. Atomik absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) genellikle metal olan elementlerin miktar analizleri için kullanılan, elektromagnetik ışının atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir metoddur [60].

Kuantum teorisine göre, h enerjili bir foton bir atom tarafından absorplanırsa, atomun kararlı temel düzeydeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız, uyarılmış düzeye geçer. [61].

Uyarılmış düzey ile temel düzey arasındaki enerji farkı,

$$E_0 - E_i = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad \text{'dır.}$$

E_i = Uyarılmış düzeyin enerjisi

E_0 = Temel düzeyin enerjisi

h = Plank sabiti

c = Işık hızı

λ = absorplanan ışığın dalga boyu

Eğer atomlar termal ya da elektriksel olarak uyarılırsa daha sonra absorplanan enerji bir emisyon spektrumu olarak salıverilir, ışın ile uyarılırsa sadece belli enerjideki

yani belli dalga boyundaki ışınlar absorplanır. Bu şekilde absorplanmış enerji fluoresans spektrumu şeklinde salıverilir.

Bir atom sadece tek bir uyarılmış durumda varolabilirse o zaman sadece tek bir emisyon, absorpsiyon ya da fluoresans hattı görülür. Ancak deneysel olarak spektrumlarda birden fazla hat gözlenir.

Onsekizinci yüzyılın başlarında özellikle sıvılar ve kristaller üzerinde ışığın absorpsiyonu Lambert-Beer eşitliği ile verilmiştir[62].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot d$$

A = Absorbans

I₀ =Gelen ışığın şiddeti

I =Çıkan ışığın şiddeti

k = Absorpsiyon katsayısı (Absorplanan madenin türüne ve ışık yoluna bağlı bir sabit)

d = Absorpsiyon tabakasının kalınlığı

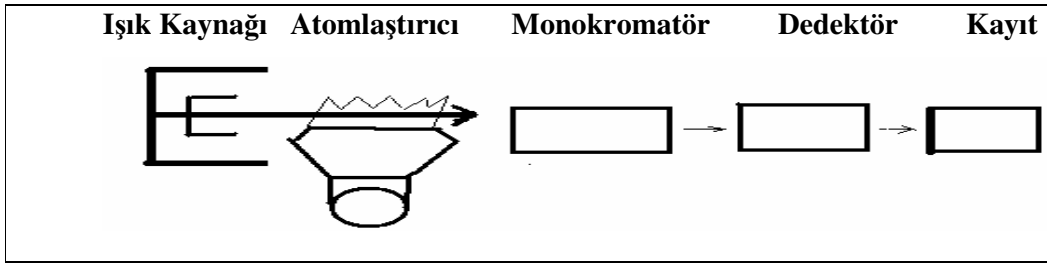
c = Absorpsiyon maddesinin konsantrasyonu

Absorpsiyon spektroskopisinin tarihi güneş ışınının gözlenmesiyle yakından ilgilidir. 1802 yılında Wollastone güneş spekturumundaki siyah hatların varlığını keşfetmiştir. 1820 yılında Brewster siyah hatlara güneş atmosferindeki absorpsiyonun neden olduğunu belirtmiştir. Bunu Kirchoff ve Bunsen de alkali ve toprak alkali metallerin spektrumları ile ilgili sistematik çalışmaları sırasında kanıtlamışlar, alevde sodyum tuzları tarafından yayılan sarı hattın güneş spektrumundaki siyah D hattı ile benzeştiğini kesin olarak göstermişlerdir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin asıl doğuş yılı 1955'tir. Milat, Alkamade [62,63]. Ve Walsh [64]. Birbirinden habersiz olarak aynı yılda atomik absorpsiyon spektrometreyi analizler için uygulanabilecek bir yöntem olarak önermişlerdir.

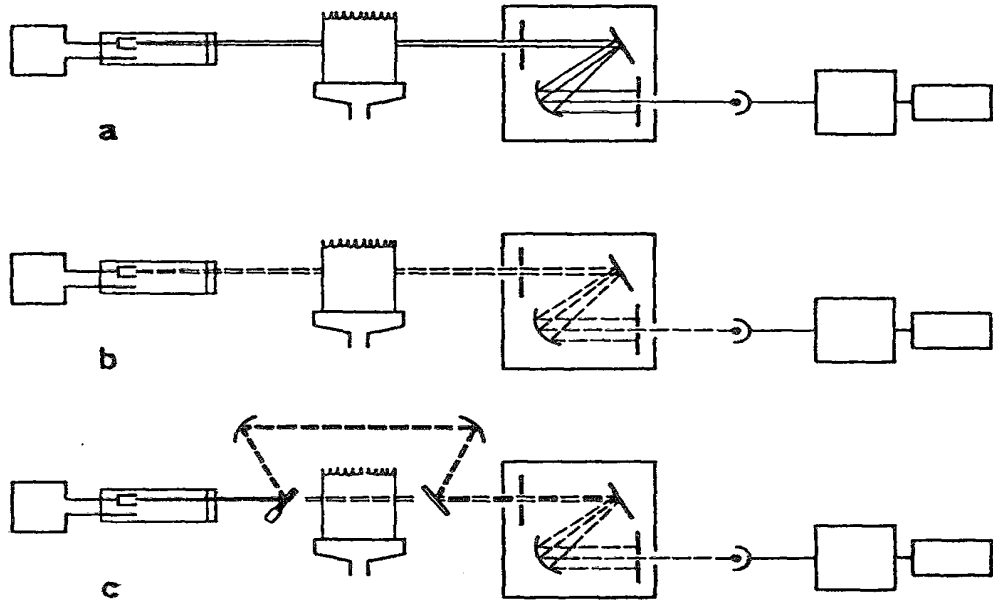
3.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrelerinin en önemli kısımları, analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör ve kaydedicidir. [65].



Şekil 3.1. Atomik Absorpsiyon spektrofotometresinin kısımları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılan üç değişik tür spektrofotometre şekil 3.2' de görülmektedir.



Şekil 3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi[65]

a) Tek ışık yollu doğru akım (d.c) spektrofotometresi: Bu sistemde ışık kaynağından ve atomlaştırıcıdan gelen ışık kesiksizdir ve dedektörde bir doğru akım oluşturur.

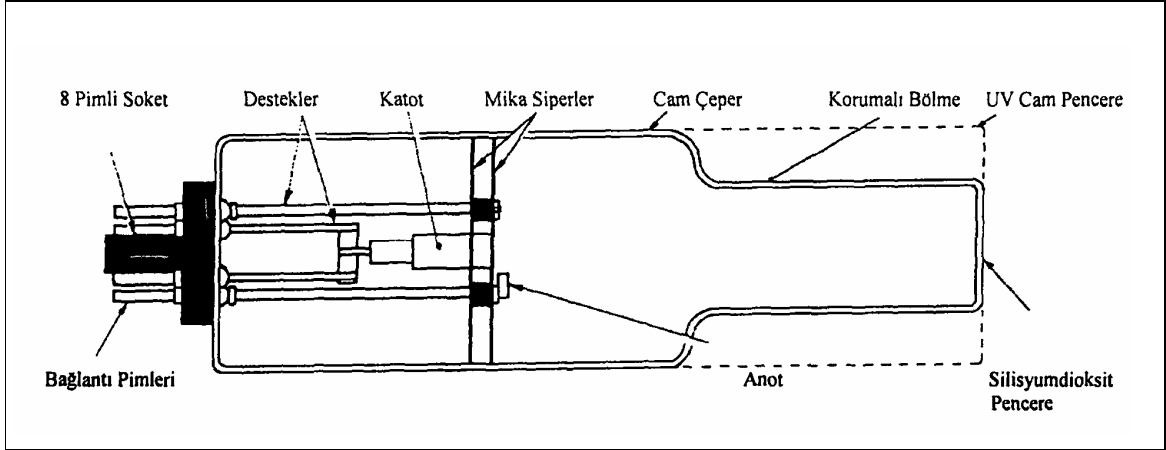
b) Işık kaynağından çıkan ışık kesikli olarak, atomlaştırıcıdan çıkan ışık ise kesiksiz olarak dedektöre ulaşır. Kesikli ışık dedektörde alternatif bir akım oluşturduğundan bu alete tek ışık yollu, alternatif akımlı (a.c) spektrofotometre denir. Bu alette elektronik devreler yardımıyla sadece alternatif akım yükseltilir. Böylece, atomlaştırıcıdan gelen ışık ihmal edilebilir bir değerde kalır.

c) Çift ışık yollu alternatif akımlı (a.c) sistem: Burada kullanılan ışık delici (chopper) , ışık kaynağından çıkan ışığı sırasıyla atomlaştırıcının içinde ve dışından geçirir. Bu iki ışık dedektöre sırayla ulaşır ve dedektör ardarda gelen bu sinyallerin şiddetlerinin oranını ölçer. Her iki ışık da aynı ışık kaynağından gelir, aynı monokromatörden geçer, aynı alıcı tarafından alınıp aynı elektroniklerle yükseltgenir. Bu nedenle, lamba emisyonunda, alıcı duyarlılığında veya yükseltilmesindeki herhangi bir değişiklik pay ve paydayı aynı oranda etkileyeceğinden absorbans kararlılığı tek ışık yollu spektrofotometrelerden çok daha iyidir[66].

3.3.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelen elementin çok dar bir dalga boyu aralığından absorpsiyon yapması bir avantajdır. Bu yüzden, sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmaya çalışmak yerine, absorpsiyon hattından daha dar bir emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlar. Atomik absorpsiyon spektroskopisinden kullanılan ışık kaynakları; oyuk katot lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, buhar boşalım lambaları, alev ve sürekli ışık kaynaklarıdır[67].

Oyuk Katot Lambaları, olarak biline ışık kaynakları düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmiştir. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren lambalardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda lambanın emisyon şiddetinin azalması sonucu gözlenebilme sınırının büyümesidir[67].



Şekil 3.3. Oyuk katot lambası[67]

3.3.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL)

Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL), olarak adlandırılan lambalar, As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperlerine yerleştirilmişlerdir. 1–2 mg'ı yerleştirilir ve kuartz tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasında 200 Watt'lık bir güç ile uyarma sağlanır[68].

3.3.3. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar Boşalım Lambaları, cıva, talyum, çinko ve alkali metaller gibi oldukça kolay buharlaşan metallerin tayininde ucuz olmaları ve yüksek ışık şiddeti vermeleri nedeniyle tercih edilirler. Analiz elementini içeren bir buhardan elektrik akımının geçmesiyle ışıma yaparlar. Normal çalışma şartlarında yüksek atom konsantrasyonlarında self absorpsiyon ve self reversal nedeniyle güçlü bir hat genişlemesinin olması bu lambaların dezavantajıdır. Cıva için yapılan buhar boşalım lambalarındaki buharın basıncı o kadar yüksektir ki yayılan ışık tamamen absorplanır ve duyarlılık çok düşük olduğundan AAS ölçümleri için pek uygun değildir. Self reversal'in azaltılması amacıyla akım küçültülebilir. Fakat bu da lambanın kararlılığını azaltır[68].

Alev'in ışık kaynağı olarak kullanılması, ucuzluğu, evrensel olması ve istenen özelliklere göre ayarlanabilir olması nedeniyle avantajlı, kararsız oluşu, emisyon şiddetinin

zayıf olması, optimum koşullarda emisyon ve absorpsiyon hat genişliklerinin aynı olması nedeniyle de dezavantajlıdır.

Sürekli Işık Kaynakları (hidrojen veya döteryum lambaları, yüksek basınçlı ksenon lambaları), Atomik absorpsiyon için ilk bakışta çok çekici ışık kaynaklarıdır. Kararlılıkları iyidir ve geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yaptıklarından her element için ayrı bir lamba gerekmez. Fakat atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaptıklarından, sürekli ışık kaynağının yaydığı geniş dalga boyu aralığındaki ışımının atomlar tarafından absorplanan miktarı ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde kullanılmaları uygun değildir[68].

3.3.4. Atomlaştırıcılar

Absorpsiyon hücresi olarak da bilinen atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. AAS’ de analizin başarısı atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzenegin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları ikiye ayırmak mümkündür. Bunlar; alevli ve alevsiz atomlaştırıcılardır[69].

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici ile püskürtülür. İlk önce çözücü buharlaşır. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller atomlarına ayrılırlar. Alev içinde analiz elementinin atomlarından başka CO₂, CO, C, H₂O, H₂, NO, N₂ gibi birçok yanma ürünleri oluşacağından alevdeki olaylar son derece karmaşıktır[69].

AAS’de atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi elektrotermal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlarıdır. Isıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Çok küçük örnek hacimlerinde (5–50µ) çalışılabilir ve aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvıların analizi yapılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresi fazla olduğundan duyarlılık aleve oranla çok daha fazladır[70].

İlk kez L’vov tarafından önerilen düzenekte örnek çözelti fırına yerleştirildikten sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır

AAS’de en çok kullanılan atomlaştırıcı türü Massmann grafit fırınıdır. Bu atomlaştırıcı uçlarına uygulanan düşük gerilimle (10V) ve yüksek akımla (500A) ısıtılır ve böylece atomlaştırıcı istenen sıcaklığa getirilerek, çalışılan elementin atomlaşması için

gereken sıcaklık elde edilir. Örnek çözeltisi Şekil 3.3 'de görüldüğü gibi küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile atomlaşması sağlanır[70].

Isıtma programında kurutma basamağı adı verilen birinci basamakta, çözücü buharlaştırılır. Bunun için fırın çözücünün kaynama noktasının biraz üzerindeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için bu sıcaklık 110 C 'dir. Külleme basamağı denen ikinci basamakta ise, çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır. Özellikle uçuculuğu fazla olan elementlerin analizinde bu basamak çok kritiktir. Çünkü sıcaklığın fazla artırılması tayin edilen elementin de atomlaşma öncesi ortamdan uzaklaşmasına yol açar. Örnek çözeltisinin özelliklerine göre bu sıcaklık, 350–1200 °C arasında seçilir. Üçüncü basamakta, yani atomlaşma basamağında fırın analizi yapılan elementin gaz halindeki atomlarının elde edildiği sıcaklıkta (2000–3000 °C arası) tutulur. Örnekteki elementin absorplandığı ışık bu basamakta ölçülür. Grafit tüpten geçen gaz akışı kesilerek atomların ışık yolunda daha uzun süre kalmaları sağlanır. Sinyaller bir yazıcı ile alınır ve değerlendirme için pik yüksekliği veya pik alanları ölçülür[71].

3.3.5. Monokromatörler

Absorbansın ölçülmesi sırasında ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Atomlar oldukça dar bir spektral aralıktan enerjisinin sadece belli bir kısmını absorplar. Bu AAS için büyük bir avantajdır. Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı olduğu halde, AAS 'de bu o kadar önemli değildir. AAS'de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır ve normal bir monokromatörün ayırma gücünün altında değerlerdir. Monokromatörün, incelenen elementin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir[71].

3.3.6. Dedektörler

Işığı elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılır. Dedektörün ışığa karşı duyarlı olması ışık şiddeti ile doğru orantılı sinyal üretmesi, bu sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi

istenir. AAS’de ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır[71].

3.4. Girişimler

AAS’de de, diğer yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre girişimlerle karşılanabilir. Bir element ya da molekülün başka bir elementin tayinini karıştırmamasına girişim denir[72].

3.4.1. Spektral Girişimler

Tayini yapılan elementin absorpsiyon yaptığı dalga boyunun ortamda bulunan diğer element veya moleküllerin absorpsiyon yaptıkları dalga boyları ile çakışması veya ışık kaynağından gelen ışığın ortamdaki buharlaşmamış partiküller tarafından saçılması olayları sonucu oluşur. Elementlerin rezonans hatlarının çakışması olayı kullanılan monokromatörlerin, dalga boylarındaki küçük farklılıkları ayırt edebilmelerinden dolayı çok az rastlanan bir durumdur[73].

Spektral girişimlerin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar; çift hat yöntemi, sürekli ışık kaynaklarının kullanımı ve zemin düzeltme yöntemidir. Bunlar aletsel yöntemlerdir. Ayırma yöntemleri kullanılarak kimyasal olarak da yok edilebilirler[74].

3.4.2. Spektral Olmayan Girişimler

Kimyasal Girişimler, atomlaştırmada oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevle atomlaştırmalarda analizi yapılacak elementin, oksijen ile tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması, atom derişiminin azalmasına dolayısıyla absorbans değerinin gerekenden daha küçük okunmasına neden olur. Bunu önlemek için ortama girişime neden olan madde ile daha kararlı bir bileşik yapan bir madde eklenir.

Fiziksel Girişimler, analizi yapılacak maddenin ve standardın viskozite, yüzey gerilim, yoğunluk, difüzyon gibi fiziksel özelliklerinin farklı olmasından doğar. Örnek ve standart çözeltilerin özellikleri birbirlerine benzetilerek kimyasal girişimler giderilebilir[75].

4. MATERYAL-METOT

4.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. Zenginleştirilmiş Nikel numuneleri tayinde PERKİN ELMER marka A.A.S ve aynı markaya ait tekli oyuk katot lambası
2. Kurutma işleminde OVISOC-EC marka etüv
3. Çözelti hazırlamada 25mL, 50mL, 100mL, 250mL, 500mL, 750mL, 1000 mL 'lik balon jojeler
4. pH ölçmek ve ayarlamak için ISO LAB pH 111 marka pH metre
5. Tartım işlemlerinde GEC AVERY marka hassas elektronik terazi
6. Çözelti alınıp seyreltilmesinde 0,5mL, 1mL, 5mL ve 10 mL 'lik pipetler
7. Çözünme işlemleri için CHILTER marka magnetik karıştırıcı
8. Sonuçların değerlendirmesinde bilgisayar

4.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler

Atomik Absorpsiyon Spektrometrisindeki ölçümlerde kullanılan parametreler aşağıda Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Ölçümlerle Nikel ile ilgili parametreler.

Dalga Boyu (nm)	232 nm
Alev Tipi	Hava-Asetilen
Band Aralığı (nm)	0.2 nm
Ortalama Uygulanan akım Şiddeti (mA)	7, 5
Zemin Düzeltmeleri	Döteryum Lambası

4.2. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Deneylerde, deiyonize su, standart metal çözeltileri, standart tampon çözeltileri, hidroklorik asit, nitrik asit, etil alkol, metil alkol ve sodyum hidroksit gibi reaktiflerin kullanıldığı standart çözeltiler ile çalışıldı. Hazırlanan çözeltiler cam şişelerde saklandı.

4.2.1. Standart Metal Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyler de, Merck marka 1000 mg/L'lik FAAS standart Ni çözeltisi kullanılmıştır. Standart test çözeltileri için kullanılan nikel, bu çözeltiden belirli miktarda alınıp deiyonize su ile seyreltilmesinden elde edilmiştir.

4.2.2. Ligant Stok Çözeltisi

Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalından temin edilen ve yeni sentezlenen Diamino-4-(4-nitro-phenylazo)- 1H-pyrazole (BPMBAD) ligandı kullanıldı. 0,020 g BPMBAD (99,9 % saflıkta) tartılarak 50 mL etanol-su karışımında çözüldü (40:60 % v/v).

4.2.3. HCl Stok Çözeltileri

Derişik HCl den (%36w/v, d:1,19 g/mL) 0,1 mol L⁻¹, 2 mol L⁻¹, 3 mol.L⁻¹, 4 mol.L⁻¹ 100 mL 'lik stok çözeltiler hazırlandı.

4.2.4. HNO₃ Stok Çözeltileri

Derişik HNO₃ ten(%65 w/v, d:1,19 g/mL) 2 mol.L⁻¹ HNO₃ 250 mL, 3 mol.L⁻¹ HNO₃ 50 mL ve 4 mol.L⁻¹ HNO₃ 50 mL hazırlandı.

4.2.5. NaOH Stok Çözeltisi(2 Mol L⁻¹)

4 g NaOH alınarak saf suyla 50 mL' ye tamamlandı.

4.2.6. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Etil Alkol

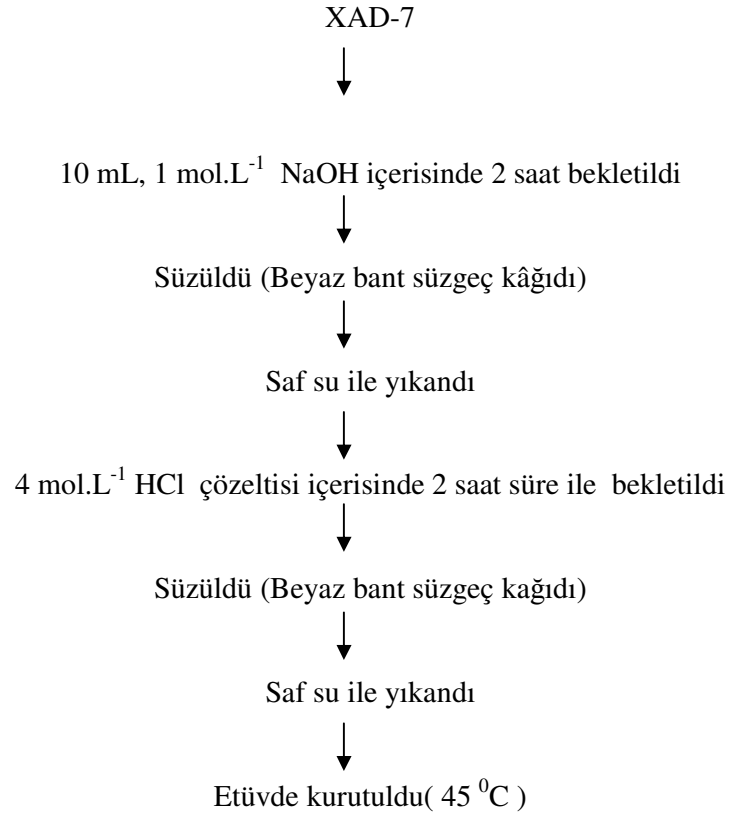
Deiyonize

Saf Su

4.3. Adsorbent, Kolon ve Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

4.3.1. Adsorbent Hazırlanması

Bu çalışmada adsorban olarak ortalama yüzey alanı 750 m²/g ve gözenek çapı 50 nm olan Amberlit XAD-7 kopolimeri kullanıldı. XAD-7 'den 1 g alındı ve şekil 4.1' de belirtilen aşamalar uygulandı.

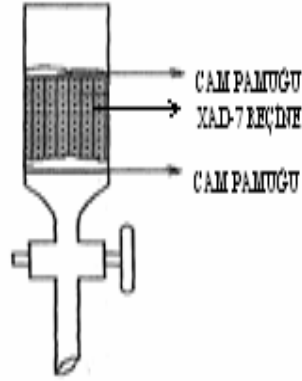


Şekil 4.1. XAD-7'nin Hazırlanması

4.3.2. Adsorpsiyon Kolonunun Hazırlanması

Nikel elementinin amberlit XAD-7 üzerine tutunmalarının tayininde deney düzeneği olarak iç çapı 1 cm olan kolonlar kullanıldı. Kolonlar temizlenip kurutulduktan sonra alt kısmına bir parça cam pamuğu yerleştirildi. 45 °C 'de kurutulan XAD-7

polimerinden 0,6 g alınarak kolon içinde cam pamuğu üzerine koyuldu ve polimerin üst kısmına da bir parça cam pamuğu yerleştirildi. Kolondan, her kullanımdan sonra polimerin temizlenmesi için 2 mol L⁻¹ HCl, 2 mol L⁻¹ HNO₃, etanol ve deiyonize su geçirildi. Deney kolonu şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Adsorpsiyon Kolonu

4.3.3. Tampon Hazırlanması

Sitrat tamponu (0.1 mol L⁻¹) pH 2.0–3.0, Asetat tamponu (0.1 mol L⁻¹) pH 3.0–6.0 fosfat tamponu (0.1 mol L⁻¹) pH 6.8–9.0 ve Amonyum tamponu (0.1 mol L⁻¹) pH 8.0–12.0 Aralıklarında kullanmak için hazırlandı.

4.3.4. Metal Şelatlarının Kolonda Tutulması

Zenginleştirme yapılacağı pH 'da tampon çözelti (5–10 mL) geçirilerek kolon şartlandırıldı. Hazırlanan test çözeltiler çeşitli akış hızlarında kolonda geçirildi. Her bir çalışma 3 tekrarlı yapıldı.

4.4. Zenginleştirme İçin Optimizasyon Çalışmaları

BPMBAD Ligandıyla farklı pH aralıklarında Ni iyonları Amberlite XAD-7 polimerik reçinesi üzerinde en iyi verim ile adsorplandığı şartlar tespit edilmiştir. Zenginleştirme işlemlerinde test çözeltiler 100 ppb Ni içerecek şekilde hazırlanmıştır.

Yöntem, su örneklerine uygulanmadan önce standart test çözeltileri hazırlanarak analitik parametrelerin optimizasyonu sağlanmıştır. Test çözeltileri sırasıyla aşağıda belirtildiği gibi hazırlanmıştır. 1.0 mg L⁻¹ stok Ni (II) çözeltisinden 5 mL, stok BPMBAD çözeltisinden 2,5 mL, çalışılan pH değerlerine göre hazırlanan stok tampon çözeltiden 2 mL ve 20 mL deiyonize su ilave edilerek karıştırıldı. Karışımın pH' ı 0.1 mol L⁻¹ HCl yada 0.1 mol L⁻¹ NaOH çözeltileri ile ayarlandıktan sonra son hacim suyla 50 mL' ye tamamlandı. Test çözeltileri, Ni-BPMBAD şelatlarının oluşması için 30 dk bekletildikten sonra belirlenen akış hızlarında kolondan geçirildi. Ni-BPMBAD şeklinde kolonda adsorplanan Ni (II) iyonları, 6 mL 2 mol L⁻¹ HCl çözeltisi ile elue edilerek geri kazanıldı ve FAAS ile tayin edildi.

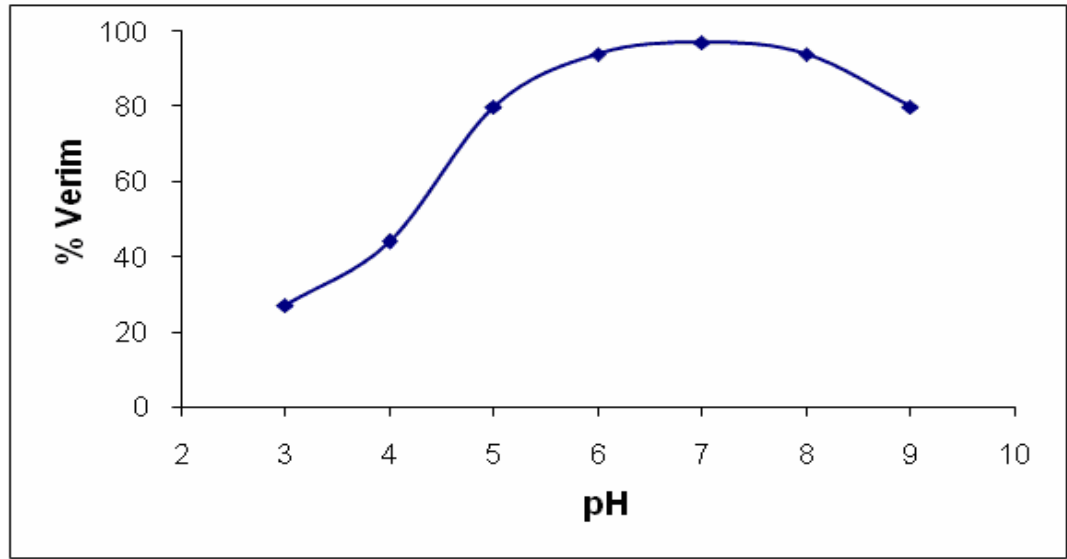
Tablo 4.2. Zenginleştirme işlemlerinin basamakları

1.Aşama	Stok Ni (II) çözeltisi ilavesi
2.Aşama	Stok BPMBAD çözeltisi ilavesi
3.Aşama	Tampon ilavesi
4.Aşama	20 mL deiyonize su ilavesi
5.Aşama	pH'ı ayarlama (0,1 mol L ⁻¹ HCl ya da 0,1 mol L ⁻¹ NaOH ile)
6.Aşama	Kolondan tampon geçirilerek kolonu şartlandırma
7.Aşama	Deiyonize su ile 50 mL' ye tamamlama
8.Aşama	30 dk bekleme
9.Aşama	AAS'de absorbandsın okunması
10.Aşama	Kolonun temizlenmesi

4.5. Deneysel Çalışmalar

4.5.1.En Uygun pH Aralığının Tespiti

Diğer zenginleştirme yöntemlerinde olduğu gibi katı faz ekstraksiyon yönteminde de en önemli parametrelerden biri çözeltilerin pH'ıdır. Bu amaçla Farklı pH değerlerinde (3–9) $5\mu\text{g Ni (II)}$, ilgili pH değerindeki 2 mL tampon ve 2,5 mL BPMBAD çözeltileri içeren 50 mL test çözeltileri hazırlandı ve $2,5\text{ mLdk}^{-1}$ akış hızı ile kolondan geçirildi. 6mL 2 mol L^{-1} HCl çözeltisi ile elue yapıldıktan FAAS'de okundu. Çözeltilerin pH'ına karşılık, FAAS' de okunan değerlerden hesaplanan % geri kazanımlar karşı grafiğe geçirildi Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3 'te verilmiştir.



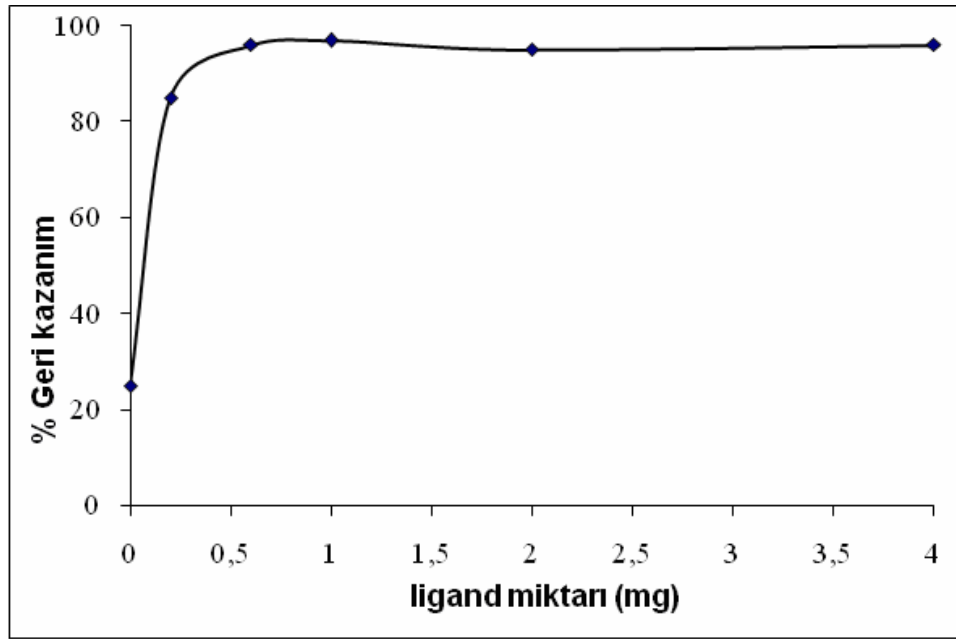
Şekil 4.3. En Uygun pH aralığının belirlenmesi

Tablo 4.3. En uygun pH aralığının tespiti için incelenen şartlar

pH	3, 4, 5, 6, 7, 8,9
Ligand Miktar	1mg BPMBAD (%0,04 lük çözeltiden 2,5 mL)
Reçine Miktar	600 mg XAD-7
Eluent	6 mL 2 mol L^{-1} HCl
Örnek akış hızı	2.5 mL dk^{-1}

4.5.2.En Uygun Ligand Miktarının Tespiti

pH 7’de farklı miktarlarda BPMBAD (0,5-4 mg arasında) içeren test çözeltileri hazırlandı. Akış hızı $2,5 \text{ mL dk}^{-1}$ ile kolondan geçirildi 2 mol L^{-1} 6mL HCl ile elue yapıldı. FAAS ile okunan absorbans değerlerinden %’ de geri kazanımlar hesaplandı ve eklenen BPMBAD miktarlarına karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen sonuçlar şekil 4.4’ de verilmiştir.



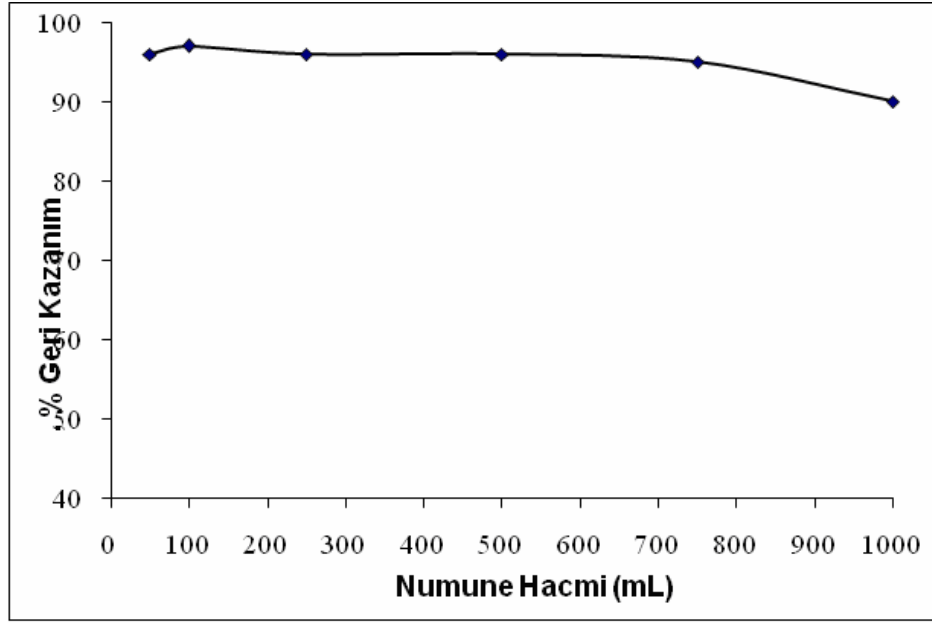
Şekil 4.4. En Uygun Ligand Miktarının Tayini

Tablo 4.4. En uygun ligand miktarının tespiti için incelenen şartlar

pH	7
Ligand Miktar (mg)	0,5-4 mg arasında BPMBAD
Reçine Miktar (mg)	600 mg XAD-7
Eluent	6 mL 2 M HCl
Örnek akış hızı	2.5 mL dk ⁻¹
Numune	nikel çözeltileri(50 mL,5µg)

4.5.3. Nikel Çözeltisi için En Uygun Hacmin Belirlenmesi

2,5µg Nikel iyonu içeren 50,100, 250, 500, 750 ve 1000 mL test çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler 2.5 mL dk⁻¹ akış hızı ile kolondan geçirildi. 6 mL 2 mol L⁻¹ HCl çözeltisi ile elue yapıldı. FAAS ile okunan absorbans değerlerinden %' de geri kazanımlar hesaplandı ve test çözeltilerin hacmine karşı grafiğe geçirildi. Sonuçlar şekil 4.5' de verildi.



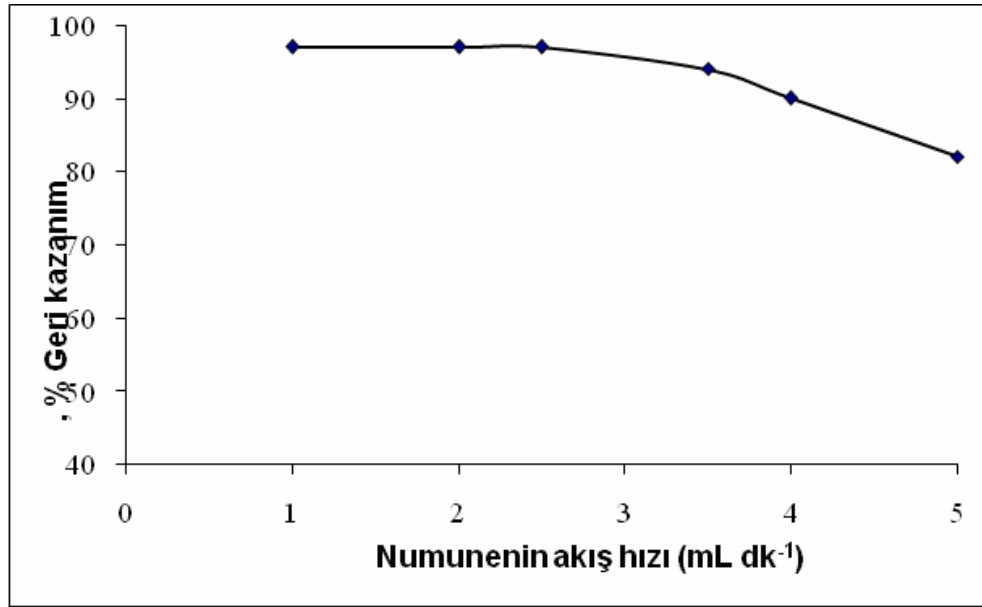
Şekil 4.5. En Uygun Hacmin Belirlenmesi

Tablo 4.5. En uygun hacmin tespiti için incelenen şartlar

pH	7
Ligand miktarı	1mg BPMBAD
Reçine miktarı	600 mg XAD-7
Eluent	6 mL 2 M HCl
Örnek akış hızı	2.5 mL dk ⁻¹
Numune hacmi	50, 100, 250, 500, 750, 1000 mL

4.5.4. En Uygun Akış Hızı Belirlenmesi

5µg nikel iyonu içeren 50 mL test çözeltileri 1-5 mL dk⁻¹ akış hızı aralıklarında kolondan geçirildi. 6 mL 2 mol L⁻¹ HCl çözeltisi ile elue yapıldı. Bulunan %' de geri kazanımlar, test çözeltilerin akış hızına karşı grafiğe geçirildi. Bulunan sonuçlar şekil 4,6' de gösterildi.



Şekil 4.6. En Uygun Akış Hızı Belirlenmesi

Tablo 4.6. En uygun akış hızı için incelenen şartlar

pH	7
Ligand miktarı (mg)	1mg BPMBAD
Reçine miktarı (mg)	600 mg XAD-7
Eluent	6 mL 2 M HCl
Örnek akış hızı	1-5 mL dk ⁻¹ aralığında
Numune	nikel çözeltileri (50 mL,5µg)

4.5.5. En İyi Eluent Seçimi

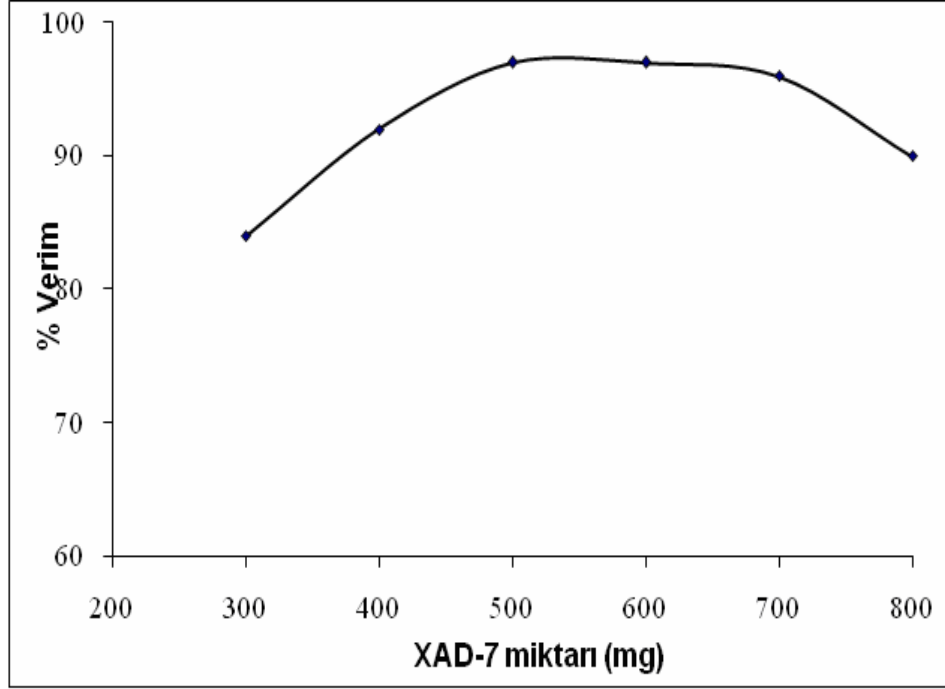
Çalışma sırasında uygun eluent seçimi için HCl, HNO₃, etanol ve asetonitril farklı hacim ve derişimlerde elue işleminde kullanıldı. pH 7 de hazırlanan test çözeltileri 2.5 mL dk⁻¹ akış hızında kolonda geçirilerek, belirtilen çözücüler kullanılarak elue işlemleri gerçekleştirildi. Eluent derişimi, cinsi ve hacmine karşılık % Geri kazanım değerleri Tablo 4.7.'de verilmiştir.

Tablo 4.7. En uygun eluent seçimi

Eluent	Geri kazanım (%)
2 mol L ⁻¹ HCl, 4 mL	92
2 mol L ⁻¹ HCl, 6 mL	97
2 mol L ⁻¹ HCl, 10 mL	96
3 mol L ⁻¹ HCl, 6 mL	96
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 4 mL	88
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 6 mL	94
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 6 mL (etanol)	95
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 10 mL	95
3 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 6 mL	96
6 mL etanol	24
6 mL asetonitril	22

4.5.6. En Uygun XAD-7 (Reçine) Miktarının Bulunması

Daha önce belirlenen şartlarda hazırlanan test çözeltilerindeki Nikelin geri kazanımı üzerine reçine miktarının etkisi araştırıldı. Bu amaçla 300-800 mg aralığında XAD-7 absorpsiyon kolonuna eklendi. Her bir reçine iyice temizlenip pH 7 tamponu ile şartlandırıldı. Daha sonra 5µg nikel içeren 50 mL test çözeltileri 2,5 mL dk⁻¹ akış hızıyla kolondan geçirildi. Elde edilen % geri kazanımlar reçine miktarına karşılık grafiğe geçirildi.



Şekil 4.7. En uygun reçine miktarının belirlenmesi

Tablo 4.8. En uygun reçine seçiminde incelenen şartlar

pH	7
Ligand miktarı (mg)	1 mg BPMBAD
Reçine miktar (mg)	300-800 mg aralığında XAD-7
Eluent	6 mL 2 mol L ⁻¹ HCl
Örnek akış hızı	2,5 mL dk ⁻¹
Numune	nikel çözeltileri(50 mL,5µg)

4.5.7. Nikel Tayininde Diğer Elementlerin Etkisi

Nikel iyonlarının geri kazanımı üzerine bazı anyon ve katyonların etkisi incelendi. 5 µg nikel, 2 mL stok tampon ve 2,5 mL stok ligand çözeltilerini içeren örneklerin her birine ayrı ayrı K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ ve Cr³⁺ Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻ iyonları ilave edildi. Çözeltilerin pH' ı 7' ye ayarlandıktan sonra son hacim 50 mL' ye tamamlandı ve 2,5 mL dk⁻¹ akış hızında kolondan geçirildi. Elue

işlemlerinden sonra %' de geri kazanımlar belirlendi. İlave edilen anyon ve katyonların nikel üzerine geri kazanımları tablo 4.9 'da verilmiştir.

Tablo 4.9. Nikel Tayininde Diğer Elementlerin Etkisi

İyon	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Geri kazanım (%)	İyon	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Geri kazanım (%)
K ⁺	1000	98	Co ²⁺	20	96
Na ⁺	1000	100	Zn ²⁺	20	100
Ca ²⁺	1000	96	Pb ²⁺	20	95
Mg ²⁺	1000	94	Al ³⁺	20	97
Cl ⁻	1000	97	Fe ³⁺	20	96
SO ₄ ²⁻	1000	98	Cr ³⁺	20	95
Cu ²⁺	20	101	Cd ²⁺	20	94

4.5.8. Analitik Performans

Yöntemin analitik performansında, çalışma grafiğinin lineerliği, kalibrasyon grafiğinin denklemi, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), tekrarlı ölçümleri bağlı standart sapması (% RSD) ve reçinenin tekrar kullanılabilirliği belirlenmiştir.

Analizler için kalibrasyon grafiği, zenginleştirilmeden farklı derişimlerdeki standart nikel çözeltilerinin FAAS' ye direkt aspire edilmesinden okunan absorbansların, çözelti derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilmiştir. 0.2 ve 4,0 mg L⁻¹ lineer derişim aralığında, kalibrasyon denklemi $A = 0.0282 C + 0.0064$ ($R^2=0.9976$) olarak bulunmuştur. Bu denklemde A nikelin absorbansı, C ise mg/L cinsinden nikel iyonlarının konsantrasyonudur.

Yöntemin gözlenebilme sınırının (LOD: deteksiyon sınırı) belirlenmesinde metal iyonu hariç diğer bileşenleri içeren 100 mL' lik hacimlerde 10 adet blank çözeltileri kullanıldı. Her bir blank çözeltisi optimize edilen şartlarda kolondan geçirilerek 6 mL 2 mol L⁻¹ HCl çözeltisiyle elue edildi ve FAAS ile okundu. Absorbanslardan blank derişimlerinin standart sapmaları ve ortalamaları hesaplandı. Gözlenebilme ve tayin sınırı blank çözeltilerinin derişim ortalamasına ait standart sapmanın 3 katı ve 10 katı alınarak hesaplandı. Nikel tayini için geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı 0,44 µg L⁻¹, tayin sınırı da 1,46 µg L⁻¹ olarak belirlendi.

Yöntemin bağıl standart sapması, 7 kez hazırlanan 50 mL, 5 µg L⁻¹ nikel çözeltilerinin optimize edilen şartlarda zenginleştirme işlemlerinden geçirilmesiyle %2,8 olarak hesaplandı. Bu değer yöntemin oldukça kesin sonuçlar verdiğini göstermektedir. Kolondaki reçine en son 250. kez kullanıldı.

4.5.9.Örneklerin Temini

Bu çalışmada, maden suyu ve ticari sular Elazığ’ da bulunan marketlerden temin edilmiştir. Çeşme suyu ise laboratuvarımızda kullandığımız şebeke suyudur.

4.5.10. Su Örneklerinde Nikel Tayini

Yöntem optimize edildikten sonra, çeşme suyu, ticari içme suyu ve maden suyuna başarıyla uygulanmıştır. Bu amaçla 750 mL su örnekleri ve 500 mL maden suyu örnekleri mavi band süzgeç kâğıdından geçirildi. Ligand ve tampon ilavesinden sonra pH 7’ ye ayarlandı. 30 dk bekletildikten sonra optimize edilen şartlarda sular kolondan geçirilerek zenginleştirildi. Elue işlemlerinden sonra FAAS ile analizler gerçekleştirildi.

Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla geri kazanım deneyleri uygulandı. Bu deneylerde, 750 mL su ve 500 mL maden suyu bulunan numunelere, standart nikel çözeltilerinden belirli miktarlarda eklenerek geliştirilen yönteme göre analizler gerçekleştirildi. Su örneklerindeki nikel düzeyleri Tablo 4.10’ da verilmiştir.

Tablo 4.10. Su Örneklerindeki Nikel Miktarları

Örnek	Eklenen	Bulunan	Geri kazanım %
Maden suyu	-	2.9±0.4 µg L ⁻¹	-
	2.0 µg L ⁻¹	4.9±0.5 µg L ⁻¹	100
Şehir hattı	-	7.8±0.6 µg L ⁻¹	-
	4.0 µg L ⁻¹	12.2±0.8 µg L ⁻¹	103.3
Ticari içecek su	-	ND**	
	4.0 µg L ⁻¹	4.1±0.4 µg L ⁻¹	102.5

**Tayin sınırının altında nikel olduğunu ifade eder.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinin avantajlarından yararlanarak Ni(II) iyonlarının belirlenmesi ve çeşitli ortamlardaki miktarlarının tayini için bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmeyi amaçlayan bu tez çalışmasında ligand olarak, yeni sentezlenen ve ilk defa bu çalışmada kullanılan N,N-Bis(Piridin-2-il-metilen)Benzen-1,4-Diamin (BPMBAD) ligandı ile çalışıldı.

Geri kazanıma pH etkisini incelemek için 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılarak, Ni-BPMBAD şelatlarını içeren test çözeltilerinin pH'ları 3-9 arasındaki değerlere ayarlandı ve zenginleştirme işlemlerine tabii tutularak geri kazanımlar belirlendi. En yüksek geri kazanımlar pH 6-8 değerleri arasında olduğu belirlendi (Şekil 4.3.)

Metal iyonlarının zenginleştirilmesinde bir diğer önemli analitik parametre örnek çözeltisinin hacmidir. Bu çözeltilerdeki nikel iyonlarının miktarı 2,5 µg olarak sabit tutulup örnek çözeltisinin hacmi artırıldığından bu parametre aynı zamanda analit konsantrasyonunun etkisini de belirlemektedir. 50 mL ile 750 mL örnek hacimleri arasında (konsantrasyonla ilişkili olarak 50 ppb – 3.33 ppb) analitik değerlendirme açısından kabul edilebilir geri kazanım olan %95 ve daha fazlası elde edildi. 750 mL' den sonra kolonun kapasitesi aşıldığından geri kazanımının azaldığı belirlendi. 750 mL örnek 6 mL' ye geri kazanıldığından zenginleştirme faktörü 125 olarak bulundu (Şekil 4.5).

Nikel iyonlarının geri kazanılması üzerine akış hızının etkisini incelemek için yapılan deneylerde 2,5 mL dk⁻¹ akış hızından sonra, adsorban ile Ni-BPMBAD şelatları arasında etkileşim süresi azaldığından, geri kazanım değerlerinin %95' den daha küçük değerlere düştüğü belirlendi. Bu nedenle, en uygun numune akış hızı 1-2,5 mL dk⁻¹ aralığında bulundu. Analiz süresini kısaltmak için test çözeltilerinin akış hızı 2,5mL dk⁻¹ olarak seçildi (Şekil 4.6).

Zenginleştirme işlemlerinde adsorban tarafından tutulmuş analitlerin uygun bir çözücü ile elue edilmesi gerekir. Her çözücünün adsorban ve analit üzerindeki etkisi farklı olduğundan en yüksek geri kazanım için çeşitli çözücü ve çözücü karışımları denenmiştir. Elde edilen sonuçlarda analitik değerlendirme için kabul edilebilen geri kazanım değerleri ($\geq$ %95) 6 mL, 3 mol L⁻¹ HCl, 10 mL, 2 mol L⁻¹ HCl, , 6 mL, 2 mol L⁻¹ HNO₃, 6 mL 3 mol L⁻¹ HNO₃ (etanolde), 10 mL 2 mol L⁻¹ HNO₃, çözücülerinde de elde edilmesine rağmen, en yüksek geri kazanım %97 ile 6 mL 2 mol L⁻¹ HCl çözeltisinden elde edildiği için çalışmalarda elue işlemleri 2 mol L⁻¹ HCl, 6 mL ile gerçekleştirildi (Tablo 4.7).

XAD-7 (reçine) miktarının optimize edilmesi amacıyla yapılan çalışmalarda en yüksek geri kazanımlar 500–700 mg aralığında bulundu. Bu yüzden çalışmalarda 600 mg reçine kullanıldı. Reçine miktarı artırıldığında geri kazanımın da artması beklenmektedir. Fakat aynı oranda elue hacminde artırılması gerekmektedir. Elue hacmi 6 mL sabit alındığından 700 mg reçine miktarından sonra geri kazanımların azalması beklenen sonuçtur (Şekil 4.7).

Literatürde birçok analitik tayin yöntemi vardır. Bu tayinlerde en önemli aşama analit üzerine matriksin bozucu etkisinin olup olmamasıdır. Bu amaçla geliştirilen yöntemde Ni(II) iyonlarının geri kazanılması üzerine yabancı iyonların girişim etkisi; test çözeltilerine farklı anyon ve katyonların değişik derişimlerde ilave edilmesiyle belirlendi. Tablo 4.9 ‘ de verilen sonuçlara göre 1000 mg L^{-1} K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} ve 20 mg L^{-1} Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarının 100 ppb derişimdeki Ni(II) iyonlarının zenginleştirilip tayin edilmesine etki etmediği belirlendi. Bu sonuç bir çok su örneğinin bu yöntemle girişimsiz tayin edilebileceğini göstermesi bakımından literatür için önemlidir.

Yöntemin analitik performansında, çalışma grafiğinin lineerliği 0.2-4.0 ppm, kalibrasyon grafiğinin denklemi $A = 0.0282 C (\text{ppm}) + 0.0064$, gözlenebilme sınırı (LOD) 0.44 ppb, tayin sınırı (LOQ) 1.46 ppb, tekrarlı ölçümleri bağıl standart sapması (% RSD) 2,8 ve reçinenin tekrar kullanılabilirliği 250 kezden fazla olduğu belirlenmiştir.

Yöntemin doğruluğu, örneklerle bilinen miktarda Ni(II) iyonları ilave edilmesiyle test edilmiştir. Analizlerden sonra geri kazanımlar %100-%103,3 arasında analitik değerlendirme açısından kabul edilebilir değerlerde bulunmuştur.

Yeterli geri kazanım (>%95) ve düşük bağıl standart sapma (<%5), yüksek doğruluk katı faz yönteminin geçerliliğini yansıtır.

Geliştirilen nikel tayini için katı faz ekstraksiyonu yöntemi diğer yöntemlerle kıyaslandığında gözlenebilme sınırı $0,44 \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 125 ve geri kazanımı %100-%103,3 ile uygulaması kolay, maliyeti düşük tekrarlanabilirliği yüksek ideal bir yöntemdir(Tablo 5.1).

Tablo 5.1. Nikel Tayininde Kullanılan Yöntemlerin Karşılaştırılması

Katı faz	Şelat reaktifi	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zenginleştir me faktörü	Yayın yılı	Kaynak
Ambersorb 563	1-(2-pyridylazo) 2-naphtol	0.23	125	2003	[76]
CCTS	DHBA	0,67	250	2007	[77]
(DVB)- ethylene glycol dimethacryl ate	quinoline-8-ol	2	200	2005	[78]
Amberlite XAD-2	<i>o</i> -Amino phenol	7.5	65	2000	[79]
Aktif karbon	4,6-dihydroxy-2- mercaptopyrimidi ne	3.5	260	2007	[80]
Amberlyst 36	-	0.86	100	2007	[81]
Amberlite XAD-4	-	0,46	200	2009	[82]
Amberlite XAD-7	BPMBAD	0.44	125		Mevcut çalışma

Tablo 5.2. Nikel tayini optimize edilmiş şartlar

pH	7
Ligand miktarı (mg)	1
Reçine miktarı (mg)	600
Eluent hacmi (2 mol L ⁻¹ HCl) (mL)	6
Sıcaklık	Oda sıcaklığı
Elue debisi (mL dk ⁻¹)	4
Örnek akış hızı (mL dk ⁻¹)	2,5
Maksimum numune hacmi (mL)	750
Zenginleştirme faktörü	125
Doğrusal aralığı (mg L ⁻¹)	0.2-4.0
Regresyon denklemi (mg L ⁻¹)	A = 0.0282 C + 0.0064
Detection limit (µg L ⁻¹)	0.44
Bağıl Standart Sapma (R.S.D, N=7) (%)	2.8

6. KAYNAKLAR

- [1] **Ölçücü, A.**, ‘2,4-Dinitrosoresorcinol ile Spektrofotometrik Kobalt Tayini ve Kompleksometrik Metal Tayininde Kullanılan Ligantların XAD-7 Üzerine İmmobilizasyonu ile Fiber-Optik Kimyasal Sensör Geliştirmesi’, Doktora Tezi, Fırat Üniv., Elazığ, 1994.
- [2] **Ün, R.**, ‘Metal Kimyası’, Bilim Yayıncılık, Ankara, 220-627, 1968.
- [3] **Emsley, J.**, ‘the Elements’, Clarendon Press, Oxford, 36-212, England, 1989.
- [4] **Demir, M.**, ‘Toprak Örneklerinde Bazı Eser Elementlerin AAS ile Tayininde Halka tekniğinin Yeri’, Doktora tezi, İnönü Üniv., Malatya, 1986.
- [5] **Sehmel, G.A.**, Particle Resuspension from an Asphalt Road Caused by Tetraethyl Lead’, Science N. Y., 137-565, 1962.
- [6] **Altuğ, H.**, ‘Adapazarı Ev Tozlarında Ağır Metallerin AAS ile Tayini’, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniv., Adapazarı, 2002.
- [7] **Berman, E.**, Toxic Metals and Their Analyses, Hyden and Sons Ltd., London, 1980.
- [8] **Dökmeci, İ.**, Toksikoloji, Nobel Tıp Kitabevi, İstanbul, 1988.
- [9] **Duran, C.**, ‘Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS İle Analizi’, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniv., Trabzon, 2000.
- [10] **Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczynski, R.**, ”Seperation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analyses”, John Wiley and Sons, New York, 1982.
- [11] **Keskin, G.**, ‘Batman’daki Tüpraş Tesisinin Çevreye Yayıdığı Toksik Metal Düzeylerinin Belirlenmesi’, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniv., Elazığ, 2000.
- [12] **Şeren, G.**, ‘Bazı Eser Elementlerin Benzoit Üzerinde Zenginleştirilerek AAS ile Tayini’, Doktora Tezi, Trakya Üniv., Edirne, 2000.
- [13] **Demirci, S.**, ‘Melaminformaldehit Reçinesi ile Selenyumun Zenginleştirme Koşullarının İncelenmesi’, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniv., İstanbul, 1997.
- [14] **Saçmacı, Ş.**, ‘Atık Sulardaki Ağır Metallerin AAS ile Tayini’, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 2000.
- [15] **Ağaçayak, T.**, ‘Topraktepe Kromitlerinin Zenginleştirme Yöntemlerinin Araştırılması’, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniv., Konya, 2004.

- [16] **Yıldız, D.**, ‘Ni(II), Cd(II), Zn(II) İyonlarının İmmobilize Edilmiş Sepiolitte Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması’, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Ünv., Muğla, 2006.
- [17] **Kaya, Ö.**, ‘Grafite Zenginleştirme Yöntemleri ve zenginleştirmeye Etki Eden Parametrelerin Araştırılması’, Doktora Tezi, Cumhuriyet Ünv., Sivas, 2006.
- [18] **Tunçeli, A.**, ‘Altın, Gümüş, Palladyum XAD-16 İle Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve AAS ile Tayini’, Doktora Tezi, Gazi Ünv., Ankara, 1998.
- [19] **Akdeniz, İ.**, ‘Yiyeceklerdeki Alüminyum’un AAS ile Tayini’, Fırat Ünv., Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 1994.
- [20] **Koçoğlu, S.**, ‘Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ve Eser Element Analizlerinde Kullanılması’, Semineri, Fırat Ünv., , 2003.
- [21] **Robertson, E. B.**, 1968, Anal. Chem., 40, 1067
- [22] **Massee, R. et al.**, 1981. Anal. chem. Acta, 127, 181.
- [23] **Issaq, H. J. and Zielinski, W. L.**, 1974, Anal. Chem., 46, 1328.
- [24] **Majer, J. R. and Khalil, S. E. A.**, 1981, Anal. Chem. Acta, 126, 175.
- [25] **Robertson, D. E.**, 1972, Contaminasyon Problems in Trace Elements Analysis and Ultrapurification, New York, 207.
- [26] **Mizuike, A., Pinta, M.**, 1978, Pure&Apply. Chem., 50, 1519.
- [27] **Kendüzler, E.**, ‘Bazı Eser Elementlerin Amborsorb 572 İle Zenginleştirme Şartlarının AAS ile Tayini’, Doktora Tezi, Gazi Ünv., Ankara, 2003.
- [28] **Elçi, L.**, ‘Değişik ortamlardaki Eser elementlerin Aktif karbonla Zenginleştirilerek, D. C. Ark AES ile tayinleri’. Doktora tezi, H. Ü. Mühendislik fakültesi, 1986, Beytepe Ankara.
- [29] **Ulusoy, E.**, Anal.Kim., İstanbul Üniversitesi yayınları, İstanbul, 1985
- [30] **Yaman, M., Gucer, S.**, Ann. Chim. (Rome, Annali Di Chimica), 88(7-8), 1998, 555.
- [31] **Erim, F.B.**, ‘Nikel ve Demir Nitrit komplekslerinin Sulu Ortamdaki Ardışık Oluşumunun Poyansiyometrik ve Spektrometrik Yöntemle İncelenmesi’, Doktora Tezi, İstanbul Ünv. İstanbul, 1985.
- [32] **Çelik, O., N.**, ‘Küresel Grafitli Dökme Demirlerde Cu, Ni ve Mo Alaşım Elementlerinin Ostemperleme Sonucu Beynit Oluşumuna Etkisinin inc.’, Doktora Tezi, Osmangazi Ünv., Eskişehir, 1996
- [33] **Caner, B.**, ‘Amberlit XAD-7 Reçinesi ile Metal Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini’, Y.Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Ünv., Samsun, 2006.

- [34] **Kartal, A.A.**, ‘Amberlit XAD-2000 Reçinesi İle Dolgulu Kolonda Eser Düzeydeki Kurşun, Demir ve Kromun Zenginleştirilmesi’, Y.Lisans Tezi, Pamukkale Ün., Denizli.
- [35] **Öztop, H.N.**, ‘Sivas İli Stronsiyum Maden Yatağı Yöresinde Yetişen Buğdaylardaki Stronsiyum Düzeyinin AAS İle Tayini’, Y.Lisans Tezi, Cumhuriyet Ün., Sivas, 1986.
- [36] **Göçer, Ö.**, ‘Co, Ni, ve Cr Elementlerinin Adsorpsiyonla Zenginleştirilmesi.’, Y.Lisans Tezi, İstanbul Ün., 1995.
- [37] **Tek, S.**, ‘Bakır İyonlarının Karmosin Kaplanmış XAD-16 Reçineleri Üzerinde Zenginleştirilmesi’, Yıldız T. Ün., Y. Lisans Tezi, İstanbul, 2005
- [38] **İnce, Muharrem**, Ultra Eser Düzeydeki Ağır Metallerin amberlite-XAD ile Önderiştirilmesi ve AAS ile Tayini’, Y. Lisans Tezi, Fırat Ün., Elazığ, 2005.
- [39] **Yaman, M., Kaya, G., Sımsek, M.**, Comparison of trace element concentrations in cancerous and noncancerous human endometrial and ovary tissues, *Int. J. Gynecol. Cancer* **2007**, 17, 220–228.
- [40] **Yaman, M.**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999, 14, 275.
- [41] **Göçer, Ö.**, ‘Co(II), Ni(II), Cr(III) ve Cr(VI) Elementlerinin Adsorpsiyonla Zenginleştirilmesi’, Y. Lisans Tezi, İ.T.Ü., İstanbul, 1995.
- [42] **Berkem, A. R., ve Baykut, S.**, ‘Fizikokimya’, İ.Ü. Yayınları, İstanbul, 1984.
- [43] **Minczewski, J., Chwastowska, J., Dbycynski, R.**, 1982, Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, John Wiley and Sons, New York.
- [44] **Miznike, A.**, Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Berlin, 1982
- [45] **Yaşar, S. B., Özcan, M.**, Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu ile Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı, Balıkesir Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2004, 50-58.
- [46] **Kantipuly, C., Katragadda, S., Chow, A., Gesser, H.D.**, 1990. Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals, *Talanta*, 37, 491-517.
- [47] **Soylak, M., Elçi, L., Do an, M.**, 2001. Solid Phase Extraction of Trace metal ions with Amberlite XAD resins prior to Atomic Absorption Spectrometric Analysis, *J. Trace and Microprobe Techniques*, 19, 329-344.
- [48] **Xu, Z., Zhang, Q., Fang, H.H.P.**, 2003. Applications of porous resin sorbents in industrial wastewater treatment and resource recovery, *Critical Reviews in*

- [49] **Haward, A. G., Zavar, M. H.,** The Preconcentration of Mercury and Methylmercury on Dithizone-Coated Polystyrene Beads, *Talanta*, 26(1979)895-897.
- [50] **Ölçücü, A.,** ‘2,4-Dinitrosoresorcinol ile Spektrofotometrik Kobalt Tayini ve Kompleksometrik Metal Tayininde Kullanılan Ligantların XAD-7 Üzerine İmmobilizasyonu ile Fiber-Optik Kimyasal Sensör Geliştirmesi’, Doktora Tezi, Fırat Üniv., Elazığ, 1994.
- [51] **Elçi, L., Doğan, M.,** Determination of Trace Amounts of Cobalt in Natural Water Samples as 4-(2-Thiazolylazo)Resorcinol Complex after Adsorptive Preconcentration, *Analytical Letters*, 30(1997) 623-631
- [52] **Plantz, M.R.,** Separation of Trace Metal Complexes for Analysis of High Salt Content by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 61-1989-153,
- [53] **Ölçücü, A., Çiftçi, H.,** ‘Yüksek performanslı Sıvı Kromatografisi(HPLC) İle Nikel Tayininde Analitik Parametrelerin Optimizasyonu’, 21.Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, 2007.
- [54] **Tunçeli, A., Türker, A.R.,** Determination of Gold in Geological samples and Anode Slimes by Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration with Amberlite XAD-16 Resin, *Analytist*, 122(1997) 239-242
- [55] **Porta, V., Sarzanini, C., Abollina, O., Mentasti, E., Carlini, E.,** Preconcentration and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Determination of Metal Ions with On-Line Chelating Ion Exchange, *J. Anal. At. Spectrometry*, 7(1992) 19-22.
- [56] **Brajer, K., Zlotorzynska, E.D.,** Separation of Metal Ions on a Modified Aluminium Oxide, *Talanta*, 37(1990) 613-618.
- [57] **Parrish, J.R.,** Macroporous Resins as Supports for a Chelating liquid Ion-Exchanger in Extraction Chromatography, *Analytical Chemistry*, 49(1977)1189-1192.
- [58] **Yang, X.G., Jackwerth, E.,** Untersuchungen zur Adsorbtiven Anreicherung von Elementspuren an Adsorberharzen, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 335(1989) 483-488
- [59] **Gündüz, T.,** Instrumental Analiz, Ankara, 5(1999)12-14
- [60] **Welz, B.,** Atomik Absorption Spektrometry, Second ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 19-349(1985)
- [61] **Yaman, M.,** *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, (1992), 179.

- [62] **Pashem, A.**,Physic, 50, 901 (1916)
- [63] **Jones, W.G.,Walsh, A.**, Spectrochim.Acta, 16, 249 (1960)
- [64] **Russell, B.J., Walsh, A.**, Spectrochim. Acta, 10,883 (1959)
- [65] **Yıldız, A., Genç, Ö.**, Hacettepe Üniversitesi Yayınları,64 (1993).
- [66] **Cresser, M.S.**,’Flame Spectrometry in Environmental chemical Analysis’,The Royal society of Chemistry,Cambridge,1994.
- [67] **Elçi,L.**, ’Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini’, Bilim Uzmanlığı Tezi, H.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1983.
- [68] **Akman, S.**,’Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde uygulamalar’,Spektroskopi 88(Yaz Okulu-Seminer)Kitabı, K.T.Ü. Basımevi,Trabzon,1988.
- [69] **Çağlar, P.**, ‘Potansiyel Kontrollü Elektrolizle Grafit Üzerinde Biriktirilen Elementlerin Alevsiz AAS ile Tayini’, Doktora Tezi, H.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1980.
- [70] **Ebdon, L.**, ‘An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy’, Heyden, London, 1982.
- [71] **Skoog, D.A., Holler, F.J.,Nieman, T.A.**, ‘Enstrümental Analiz İlkeleri’, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2000.
- [72] **Gündüz, T.**,’İnstrümental Analiz’,A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları no:147, Ankara, 1993.
- [73] **Yıldız, A.,Genç,Ö.**,’Enstrümental Analiz’, H.Ü. Yayınları,Yayın no:49, Ankara,1993.
- [74] **Lajunen, L.H.R.**, ‘Spectrochemical Analıysis by Atomic Absorption Spectrometry and Emission’, Royal Society of Chemistry, Cambridge,1992.,
- [75] **Alemdağ, N.**,’Güneydoğu Karadenizin Su Kolonunda Bazı Fiziksel Parametreler ve Eser Elementlerin Dağılımlarının Araştırılması’, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon,1999.
- [76] **Narin, I., Soylak, ‘M.**, The uses of 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) impregnated Ambersorb 563 resin on the solid phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry’, *Talanta* 2003, 60, 215-222.
- [77] **Akhmad Sabarudin, Osamu Noguchi, Mitsuko Oshima, Keiro Higuchi and Shoji Motomizu.**,’Application of chitosan functionalized with 3,4-dihydroxy benzoic acid moiety for on-line preconcentration and determination of trace elements in water samples’,*Microchim Acta* (2007) 159: 341–348.
- [78] **Praveen, R.S., Daniel, S., Rao, T.P.**,’ Solid phase extraction preconcentration of cobalt and nickel with 5,7-dichloroquinone-8-ol embedded styrene–ethylene glycol dimethacrylate polymer particles and determination by flame atomic absorption

spectrometry (FAAS)', *Talanta* 2005, 66, 513-520.

- [79] **Kumar, M.; Rathore, D.P.S.; Singh, A.K.**, Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II), *Talanta* **2000**, 51, 1187-1196.
- [80] **Ghaedi, M.; Ahmadi, F.; Shokrollahi, A.**, Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.* **2007**, 142, 272-278.
- [81] **Kenduzler, E.; Baytak, S.; Yalcinkaya, O.; Turker, A.R.** Application of factorial design in optimization of nickel preconcentration by solid phase extraction and its determination in water and food samples by flame atomic absorption spectrometry, *Can. J. Anal. Sci. Spect.* 2007, 52, 91-94.
- [82] **Daryoush Afzali, Sayez Zia Mohammadi**, 'Determination trace amounts of copper, nickel, cobalt and manganese ions in water samples after simultaneous separation and preconcentration', *Environ Chem Lett* (2009) 009-0254-6.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Halil YALÇIN

Baba Adı :Ali

Doğum Yeri :Sarayönü

Doğum Tarihi :20-06-1976

İlköğrenimini Konya'nın Doğanhisar ilçesinde Çınaroba İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Konya Gazi Lisesi'nde tamamladı.1993 yılında girdiği Çanakkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 1998 yılında bitirdi.1999 Yılında Fırat Üniversitesi'nde Yüksek Lisansa Başladı.2001 yılında bıraktı. 2009'da aften yararlanarak eğitimine kaldığı yerden tekrar başladı. Şu an Osmaniye'nin Düziçi ilçesinde dersane idarecisi olarak çalışmaya devam etmektedir.