

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR (II) – ALFA BENZOİN OKSİM KOMPLEKSİ
KULLANILARAK BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ
İLE ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE
AYRILMASI

Tezi Hazırlayan
Murat ALTAN

Tez Yöneticisi
Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Ocak 2008
KAYSERİ

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR (II) – ALFA BENZOİN OKSİM KOMPLEKSİ
KULLANILARAK BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ
İLE ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE
AYRILMASI

Tezi Hazırlayan
Murat ALTAN

Tez Yöneticisi
Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBT-06-78 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Ocak 2008
KAYSERİ

Yrd. Doç. Dr. Uğur Şahin danışmanlığında **Murat ALTAN** tarafından hazırlanan “**Bakır (II) – Alfa Benzoin Oksim Kompleksi Kullanılarak Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

17.01.2008

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Üye : Doç. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

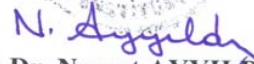


ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 01/02/2008 tarih ve 2008/04-05 Sayılı kararı ile onaylanmıştır.

01/02/2008




Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Kıymetli hocam, tez danışmanım, benden her konuda yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren Sayın Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yardımlarını gördüğüm kıymetli hocalarım Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN'e ve Prof. Dr. Şenol KARTAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca labaratuarda yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlileri Sayın Zeki AYDIN ve Serkan ŞAHAN'a teşekkür ederim.

**BAKIR (II) – ALFA BENZOİN OKSİM KOMPLEKSİ KULLANILARAK
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE ESER ELEMENTLERİN
ZENGINLEŞTİRİLMESİ VE AYRILMASI**

Murat ALTAN

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2008
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN**

ÖZET

Bu çalışmada, değişik ortamlardaki bazı eser elementler (Pb, Ni, Co, Mn, Cd ve Cr) ve altın içerisindeki bakırın Cu(II)- α Benzoin oksim kompleksi ile birlikte çöktürülerek ayrıldıktan ve zenginleştirildikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. İlk olarak birlikte çöktürme yöntemi pH, bakır ve α - Benzoin oksim reaktif miktarı , çökeleği ayırmak için gerekli santrifüjleme süresi gibi bazı analitik değişkenler için optimize edildi. Sonuç olarak optimum şartlar altında sadece Cr(III)' un, kantitatif olarak birlikte çöktürülebileceği ve altın içerisinde safsızlık olarak bulunan bakırın Cu(II)- α Benzoin oxim kompleksi ile ayrılabilceği bulundu.

Optimize edilen yöntem hemodiyaliz solüsyonuna ve deniz suyuna uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Bakır(II), α Benzoin oksim, Ayırma, Zengineştirme, Birlikte Çöktürme

PRE-CONCENTRATION AND SEPARATION OF TRACE METALS WITH COPPER(II)- ALPHA BENZOİN OKSİME COMPLEX CO-PRECIPITATION METHOD

Murat ALTAN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, January 2008

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Uğur ŞAHİN

ABSTRACT

In this study, some trace elements (Pb, Ni, Co, Mn, Cd ve Cr) were determined by flame atomic absorption spectrometer after preconcentrated with coprecipitation Cu(II)- α benzoine oxime complex in various samples. Several analytical parameters governing the efficiency of the coprecipitation method were optimized including pH of sample solution amount of Cu(II), amount of α -benzoine oxime and centrifuge time. Finally, at optimum conditions, it was found that only Cr(III) was quantitatively coprecipitated and Cu(II) impurities in gold samples was separated with Cu(II)- α benzoine oxime complex.

The optimized method was applied to dialysis solutions and sea water.

Keywords: Copper(II), α -Benzoineoxime, Separation, Preconcentration, Co-Precipitation

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

KABUL VE ONAY	I
TEŞEKKÜR	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR	IX

1. BÖLÜM

GİRİŞ	1
-------------	---

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER	4
2.1. Eser Analiz ve Birlikte Çöktürme Yöntemi	4
2.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği	5
2.3. Zenginleştirme Yöntemleri	6
2.4. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme	7
2.4.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması	8
2.4.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri	9
2.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Yapılmış Çalışmalar	10
2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	13
2.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	14
2.6.1.1 Işın Kaynağı	15
2.6.1.2. Atomlaşma ve Absorpsiyon Ortamı	15
2.6.1.3. Monokromatör	18
2.6.1.4. Alıcı	18

2.6.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Elementlerin Kantitatif Tayini.....	18
2.6.2.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi.....	18
2.6.2.2. Standart Ekleme Yöntemi.....	19
2.6.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler.....	19
2.6.3.1. Matriks Girişimi	19
2.6.3.2. Kimyasal Girişim	20
2.6.3.3. İyonlaşma Girişimi.....	20
2.6.3.4. Spektral Girişim.....	21
2.6.3.5. Zemin Düzeltme Teknikleri.....	22
3. BÖLÜM	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. Gereç.....	24
3.1.1. Kullanılan Aletler.....	24
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasalların Hazırlanışı.....	25
3.2. Yöntem.....	26
3.2.1. Eser Elementlerin Cu(II)- α BenzoinOksim Kompleksi İle Birlikte Çöktürülmesi..	26
3.2.2. Birlikte çöktürme ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu.....	27
3.2.3. pH Etkisi.....	27
3.2.4. Bakır(II) Miktarının Etkisi.....	28
3.2.5. α -Benzoin Oksim Miktarının Etkisi.....	28
3.2.6. Santrifüjleme Süresinin Etkisi.....	28
3.2.7. Yöntemin Deniz Suyuna Uygulanması.....	29
3.2.8. Yöntemin Hemodiyaliz Solüsyonlarına Uygulanması.....	29
3.2.9. Yöntemin Büyük Hacimlere Uygulanması.....	29
3.2.10. Yöntemin Altın ve Bakır Ayırmasında Kullanılması.....	31

3.2.11. Altın ve Bakır Ayırmasında pH Etkisi.....	31
3.2.12. Altın ve Bakır Ayırmasında Cu(II) Miktarının Etkisi.....	31
3.2.13. Altın ve Bakır Ayırmasında Alfa Benzoinoksim Miktarının Etkisi.....	31
3.2.14. Altın ve Bakır Ayırmasında Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi.....	31
3.2.15. Yöntemin Altın Numunesine Uygulanması.....	32
3.2.16. Yöntemin Diğer Analiz Metotları İle Karşılaştırılması.....	32

4. BÖLÜM

BULGULAR.....	33
4.1. Analitlerin Cu(II)- α - Benzoin Oksim İle Birlikte Çökmesinde pH' nın Etkisi.....	33
4.2. Bakır(II) Miktarının Geri Kazanmaya Etkisi.....	35
4.3. α -Benzoin Oksim Miktarının Geri Kazanmaya Etkisi.....	36
4.4. Santrifüjleme Süresinin Geri Kazanmaya Etkisi.....	38
4.5. Yöntemin Deniz Suyuna Uygulanması.....	39
4.6. Yöntemin Hemodiyaliz Solüsyonlarına Uygulanması.....	40
4.7. Örnek Hacminin Etkisi.....	41
4.8. Yöntemin Bakır ve Altın Ayırmasında Kullanılmasında pH Etkisi.....	43
4.9. Bakır ve Altın Ayırmasında Cu(II) Miktarının Etkisi.....	44
4.10. Bakır ve Altın Ayırmasında Alfa Benzoin Oksim Miktarının Etkisi.....	46
4.11. Bakır ve Altın Ayırmasında Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi.....	47
4.12. Yöntemin Altın Numunesine Uygulanması.....	49

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ.....	50
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	60

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. AAS'nin Blok Şeması.....	14
Şekil 2.2. Oyuk Katot Lambası	15
Şekil 3.1. Membran Filtreli SüzmeDüzeneği.....	30
Şekil 4.1. Geri kazanma değerlerine pH' nın etkisi	34
Şekil 4.2. Bakır(II) miktarının Geri Kazanma Değerlerine Etkisi	35
Şekil 4.3. α -Benzoin Oksim Miktarının Geri Kazanma Değerlerine Etkisi.....	37
Şekil 4.4. Santrifüjleme Süresinin Geri Kazanma Değerlerine Etkisi	38
Şekil 4.5. Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi.....	42
Şekil 4.6. Altın ve Bakır Ayırmasında pH Etkisi.....	43
Şekil 4.7. Altın ve Bakır Ayırmasında Cu(II) Miktarının Etkisi.....	45
Şekil 4.8. Altın ve Bakır Ayırmasında Alfa Benzoin Oksim Miktarının Etkisi	46
Şekil 4.9. Altın ve Bakır Ayırmasında Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi.....	48

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
AES	: Atomik Emisyon Spektrometresi
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektrometresi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
OKL	: Oyuk Katot Lambası
GS	: Gözlenilebilme Sınırı
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
ppm	: mg/L düzeyinde derişim
ppb	: µg/L düzeyinde derişim

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Eser element analizleri son yıllarda kimyanın önemli araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Teknolojinin ilerlemesi ile eser element analizinin önemi de artmıştır. Eser analiz kimyada olduğu kadar fizik, biyoloji, tıp, çevre ve ziraat bilimlerinde de büyük bir öneme sahiptir. Eser elementlerin tayinleri düşük derişim düzeyleri ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri dolayısıyla sorunludur. Bu problemin çözümü için genel olarak ayırma-zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu yöntemler arasında ekstraksiyon, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır.

Eser analiz eser düzeydeki analitlerin tayinini ve bulundukları ortamdan ayrılmasını veya deriştirilmelerini içine alan bir kavramdır. Eser terimi bir örnekteki çok küçük analit miktarlarını belirtmekteyse de günümüze kadar çok küçük madde miktarından anlaşılan çok farklı kavramlar vardır. 1940 yılına kadar (Berl-Lunge) % 10^{-1} - 10^{-2} aralığı eser element derişimi olarak bilinirken, bu aralık 1950' de (Rodden) % 10^{-3} - 10^{-5} , 1965' de (Alimarin) % 10^{-5} - 10^{-8} olarak belirtilmiştir. Bu alandaki sistematik ve istatistiksel yaklaşımlar 1973 de Kaiser tarafından yapılmış ve eser element derişimi olarak ppm (mg/L) ve ppb (μ g/L) tanımları verilmiştir. 1982' de Minchzewski, kullanılan malzemeye göre bir sınıflandırma vermiştir. Bugün için çok genel olarak % 10^{-2} - 10^{-6} aralığına eser, % 10^{-6} dan daha düşük analit derişimine ultraeser denilmektedir.

Eser elementler bulundukları ortamlarda ana bileşenlerin yanında çok küçük derişimdedir. Bu nedenle eser elementler aletli analiz yöntemleri kullanılarak tayin edilirler. Birçok aletli analiz yöntemiyle, eser elementlerin tayini sırasında analitin içinde bulunduğu ortam bileşenleri bozucu etki gösterebilir. Ortam veya matriks, metaller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, mineraller, çeşitli organik ve biyolojik

materyaller olabilir. Matriks eser tayinine etki etmiyor ve ortamdaki eser derişimi tayin tekniği için yeterince yüksek ise, tayin için uygun bir ortamdır.

Bir çok durumda eser elementin içinde bulunduğu ortam, tayin üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Eser element derişiminin tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi tayin sınırının üzerinde olmalıdır. Aksi taktirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır.

Eser analizinde karşılaşılabilecek problemleri çözmek için tayin öncesi eser elementin ortamdan ayrılması ve izole edilmesi gerekir. Bu amaçla kullanılan işlemlere “ayırma yöntemleri”, ayırma işlemi ile birlikte, eser element derişiminin artırılmasına “zenginleştirme” denilir.

Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla özütleme, iyon değiştirme, uçurma, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser elementlerin ayrılması, zenginleştirilmesi ve eser element analizindeki gelişmeler, araştırmacıları çöktürme tekniklerinin kullanımına yöneltmiştir. Fakat eser elementlerin analizinde kullanılan çöktürme tekniği, analiz yapılacak olan eser elementin doğrudan çöktürerek ayrılması şeklinde değildir. Çünkü analizi yapılacak olan elementin ortamdaki miktarının çok küçük olması böyle bir doğrudan ayırmayı mümkün kılmaz. Bu nedenle eser elementlerin zenginleştirilmesinde çöktürme esasına dayanan, fakat daha farklı bir yola başvurulmuştur. Bu yöntemde bir çökelek oluşumu sırasında, çözeltide bulunan yabancı iyonların ana çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları esas alınır ve bu esasa dayalı olarak geliştirilmiş olan zenginleştirme yöntemine “birlikte çöktürme yöntemi” denir.

Birlikte çöktürme taşıyıcı yada toplayıcı çökelek denilen büyük yüzeyli çökelek oluşturularak istenilen eser elementler çözeltiden bu çökelek üzerine toplanır. Çökeleğin organik yada inorganik karakterli olması durumlarında her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilirler. Analiz basamağı aynı anda çok elementi analiz etmeye müsait ise grup biriktirmesi tercih edilir. Birlikte çöktürme

olayının mekanizması karışık kristal oluşumu, hapsetme ve adsorpsiyon olayları ile açıklanır.

Bu çalışmada bazı eser elementlerin Cu(II)- α Benzoin oksim kompleksi ile birlikte çöktürülmesi sonucu ayrılması ve zenginleştirilmesi incelendi. Toplayıcı çökelek olan Cu(II)- α Benzoin oksim kompleksi üzerinde biriken analitler, ultrafiltrasyon tekniğiyle süzülüp, derişik HNO₃ ile çözülmesi sonucu geri kazanıldı. Çözeltideki analitler atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Geliştirilen bu yöntemde interferans etkileride incelendi. Sonuçta bu yöntem kullanılarak deniz suyu örneklerindeki Cr (III)' ün zenginleştirilerek tayin edilebileceğı, diğer analitlerin (Pb, Ni, Co, Mn ve Cd) kantitatif olarak zenginleştirilmesinin mümkün olmadığı tespit edilmiştir.

Ayrıca bu çalışmada Cu(II)- α -Benzoinoksim kompleksi ile, altın ve bakırın ayrılması ve bakırın zenginleştirilmesi incelendi. α -Benzoinoksim' in Cu(II) ile oluşturduğu kompleks sayesinde altının içerisinde safsızlık olarak bulunan bakırın ortamdan ayrılmasının ve zenginleştirilmesinin mümkün olduğu tespit edilmiştir.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Analiz ve Birlikte Çöktürme Yöntemi

Teknolojinin gelişmesiyle sanayileşme ve hızlı nüfus artışının sebep olduğu toprak, su ve hava kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyada çalışılan en önemli araştırma dallarından biri haline getirmiştir. Eser element terimi, genel olarak mg/L veya $\mu\text{g/mL}$ düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Kimyanın en önemli dallarından biri haline gelen eser element analizleri, eser elementlerin değişik alanlardaki fonksiyonları anlaşıldıkça önem kazanmıştır. Bu sebeple kalite kontrolünden çevre kirliliğine kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmıştır. Günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [1, 2].

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel veya majör bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Ortam metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser metal iyonu derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde cihazdan alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Aynı derişime sahip eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmaları başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi” adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu göz önüne alınarak, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden biridir. Yukarıda sözü edilen konuları da kapsamak üzere, eser element analizinde kullanılan aletsel yöntemlere göre eser metal iyonlarının tayininde şu problemlerle karşılaşılır [3, 4].

1. Çok düşük miktardaki başlangıç örneğinde; ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
2. Eser element derişiminin, doğrudan tayin yapılamayacak kadar küçük derişimde olması,
3. Ortamdaki girişimleri önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için, analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması,
4. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması.

2.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliğı

Zenginleştirme yöntemleri ile eser ağır metal iyonları bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve dolayısıyla deriştirilir [4, 5]. Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

1. Eser bileşenler, katı veya çözülmüş numuneden kurtarılrken ana bileşen çözeltide kalır (Mikro- Makro ayırma).
2. Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken eser bileşenler çözeltide kalır (Makro mikro- ayırma).
3. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır (Mikro-mikro ayırma).

Eser element analizinde, özellikle birinci uygulama çok fazla kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eserlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması da gerekebilir. Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında aşağıdaki kolaylıklar sağlanmış olur. Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi arttırılır. Eser elementler uygun ortama alınmasıyla ortamdan gelebilecek girişimler de

giderilmiş olur. Böylece yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabilindiğinden, örneğin homojen olmamasından kaynaklanan hatalar önlenir. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen bir matriks içine alınır. Bunun sonucunda doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar [5].

2.3. Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element analizi için kullanılan zenginleştirme yöntemleri aşağıda verilmektedir [6].

Özütleme: Bu yöntem, basitliği, hızlı olması ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki faz kullanılır. Bunlardan birisi genelde su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Eser analiz çalışmalarında, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle şelat sistemleri tercih edilir. Eser element analizinde özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğer uygulamada ise ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken eserler sulu fazla bırakılır. Eser element analizlerinde yaygın uygulama şekli birincisidir. Özütleme sistemlerinde seçimlilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır.

İyon Değiştirme: Bu teknikte küçük bir kolondan büyük hacimli eser element çözeltileri geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır ve eser elementler daha küçük hacimli bir eluent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma yolu ile de azaltılabilir. Bu yolla elde edilen zenginleştirme faktörü, başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak 10^3 - 10^5 büyüklüğündedir. Bu yöntemde matriks elementin dağılma katsayısının küçük, eser elementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği ve uygun eluent bulunması dikkate alınmalıdır.

Elektrolitik Biriktirme: Elektroliz, eser miktardaki ağır metallerin, çeşitli çözeltilerden ayrılması için de uygun bir yöntemdir. Elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi, elektrolit ve örneğin bileşimi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, en çok kullanılan yöntem, potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

Uçurma: Yöntem kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen ve kolay uçucu bazı elementler için son derece uygundur. Metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri ancak inorganik eser analizde yaygın değildir. Bu yöntemde eser element ile matriks arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS, AES ve AFS’ de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), de ark AES’ de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindendir. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile elektrotermal atomlaşmalı-atomik absorpsiyon spektrometresi (ETA-AAS)’de matriks ayrılması yaygındır.

Katı Faz Özütlemesi: Günümüze kadar AAS, AES, nötron aktivasyon analizi (NAA) ve spektrofotometrik aletlerle, aktif karbon ile zenginleştirme yöntemi başarı ile uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemin iki eksikliği vardır. Birincisi eluasyon tekniğine daha az uygun olması, ikincisi çok saf aktif karbon elde etme güçlüğüdür. Bu sebeple son yıllarda, aktif karbona alternatif olarak, çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanların en önemlisi ve yaygın kullanılanı Amberlit türü reçinelerdir. Bunlar gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip polimerik reçinelerdir. Bu adsorbanlar ile kolon tekniği daha yaygın kullanılmaktadır.

2.4. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme

Geleneksel çöktürme yöntemleriyle bir sulu çözeltide 1 ppm (1 mg/L)’den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi zor veya mümkün değildir. Eser element ile çöktürücü reaktifin oluşturacağı bileşiğin çözünürlük çarpımı çok küçük bile olsa dahi, çözeltide koloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktartlı çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır [7, 8].

Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltide bulunan eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan, miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli bir çökelek üzerinde, meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır. Bu yöntemin temelini oluşturan birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır. Birlikte çöktürme yönteminde eser elementlerin toplayıcı çökelek üzerinde toplanmaları baslıca üç farklı olay sonucu gerçekleşir. Bunlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.4.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması

Birlikte çöktürme olayının mekanizması genellikle karışık kristal oluşumu, hapsetme ve adsorpsiyon ile açıklanmaktadır. Karışık kristal oluşumu (inclusion), birlikte çöken iyonların, toplayıcı çökeleğin kristal örgüsünde bulunan iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde açıklanır. MR ve TR bileşiklerinin izomorf ve kristal yapı sabitleri (veya M ve T' nin iyon yarıçapları) birbirinden çok farklı olmadığı zaman, matriks çökeleği MR' nin iyonik kristal yapısındaki M matriks iyonu (M, T) R karışık kristalini oluşturmak üzere aynı işaretli T iyonu ile yer değiştirir. Karışık kristaller oldukça farklı boyutlardaki iyonlar ile de oluşturulabilir. Fakat bu durumda birlikte çöktürülen iyonların miktarı sınırlıdır. Bu karışık kristallerden birinci türdekiler “izomorf karışık kristaller”, ikinci türdekiler ise, “anormal karışık kristaller” olarak adlandırılırlar. M ve T' nin yüklerinde bir farklılık olduğu zaman karışık kristal oluşumu için örgü boşlukları veya zıt yüklü iyonların eşzamanlı yer değiştirmesi söz konusu olmaktadır. Karışık kristal oluşumuna bir örnek $BaSO_4$ toplayıcı çökeleği ile eser Pb' un birlikte çöktürülmesi verilebilir.

Hapsetme, birlikte çöktürme olayında yer alan toplayıcı çökelek kristalinin hızlı büyümesi sırasında çökelek yüzeyinde ve çökelek tabakaları arasında eser iyonların adsorplanması veya hapsedilmesi ile meydana gelir. Bazen çözücü molekülleri de çökelek içinde mekanik olarak yakalanır. Hapsetme oluşumu için büyük kristal çökeleklerden çok koloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok da hızlı çöktürmeler daha uygundur. Aksi takdir de yavaş çöktürmeler genellikle hapsetmeyi önler ve saf çökeleklerin oluşumuna izin verir. Yüzey adsorpsiyonu, zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü

iyonları, özellikle de kristal iyonları çeker. Eğer çözeltideki ortak iyonlardan birisi mevcutsa, bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötralityi sağlamak için de adsorplanır. Örneğin; $PbSO_4$ eser iyonları $CaSO_4$ kristal yüzeyinde adsorplanırlar [9].

2.4.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri

Büyük yüzeyli toplayıcı çökelekler, birlikte çöktürmeyle oluşturulur. Bu çökelekler inorganik veya organik karakterli olabilir. Toplayıcı çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumunda, her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilir. Analiz basamağında grup biriktirilmesinin tercih edilebilmesi için, aynı anda çok elementin tayin edilmeye müsait olması gerekmektedir. Genel olarak birlikte çöktürme yönteminde inorganik toplayıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ve organik toplayıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligantlar) olarak iki reaktif türü kullanılır. Birinci tür reaktifler anyonik kompleksler yapan SCN^- , Cl^- , Br^- gibi ligandlar olabilir. Diğeri ise suda az çözünen veya hiç çözünmeyen organik bileşiklerdir [10, 11].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla, birlikte çöktürme yönteminde kullanılan toplayıcı çökeleklerle iyi bir çalışma yapmak için bu çökeleklerin şu özelliklere sahip olması gerekir:

1. Eser elementlerin tamamını çöktürmek için gerekli olan çökelek miktarının çok küçük ve aynı zamanda süzme, santrifüjleme ve diğeri çalışmalar sırasında zorlanılmaması için yeteri kadar büyük olmalıdır.
2. Oluşan çökelek kolayca süzölebilmeli ve yıkanabilmelidir.
3. Çökelek analiz basamağında bozucu bir etki göstermemeli veya analiz öncesinde kolayca uzaklaştırılabilir.
4. Özellikle bu yöntem, emisyon yöntemleriyle birlikte kullanılırsa, çökelekten spektral tampon, spektral taşıyıcı ya da iç standart olarak yararlanılmasına dikkat edilmelidir.

Bu niteliklere sahip olan toplayıcı çökelekler, sulu örnek çözeltilerinde şu dört farklı yöntemden herhangi birisi ile oluşturulabilirler;

1. Örnek çözeltide miligram düzeyinde bulunan element üzerine çöktürücü reaktifin ilavesiyle,

2. Örnekte bulunan eser elementlerden daha büyük çözünürlüğe sahip matriks elementin kısmi çöktürülmesiyle,
3. Bir inorganik veya organik çöktürücüyü takiben bir toplayıcı elementin ilavesiyle,
4. Suda çözünmeyen bir organik çöktürücünün su ile karışan bir organik çöktürücüde çözülüp, sulu ortama ilavesiyle,

Seçilen uygun bir toplayıcı çökelek türü bu yöntemlerden uygun olanı ile oluşturulur, eser elementler çökelek üzerinde toplandıktan sonra, toplayıcı çökelek süzme veya santrifüjleme ile örnek çözeltiden ayrılır. Bunu takiben çökelek su veya uygun bir çözeltinin küçük miktarlarıyla yıkanır. Çökelek kurutulduktan sonra optik emisyon spektroskopisi, X-Işını floresans spektroskopisi ya da aktivasyon analizi uygulanır veya çökelek az miktardaki seyreltik mineral asitler ya da organik çözücüler ile çözüldükten sonra çözelti analiz teknikleri uygulanır.

2.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Yapılmış Çalışmalar

Birlikte çöktürme yöntemi ile $\mu\text{g/L}$ veya daha düşük derişimlerdeki birçok ağır metaller için % 90'dan daha büyük geri kazanma ile 10^3 zenginleştirme faktörüne kolaylıkla ulaşılmaktadır. Ayrıca, alkali ve toprak alkali elementlerin birçoğu çözeltide kalmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi, yüksek saflıktaki metaller ve inorganik katı örneklerin ng/g veya $\mu\text{g/g}$ düzeyindeki eser safsızlıkların deriştirilmesinde de kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme tekniğinin kullanılmasıyla daha da geliştirilen bu teknikte toplayıcı çökeleğin ve maskeleme reaktifinin uygun seçimiyle zenginleştirme faktörü 10^3 ' den daha büyük olur.

Zucheng ve Schramel doğal sulardaki eser molibdenin, kobalt-ditiyokarbamat ile birlikte çöktürülmesinden sonra mikro örnekleme tekniğini kullanarak ICP-AES ile tayini için bir metod geliştirmişlerdir. Metodun duyarlılığı ve doğruluğu yüksek olup, bozucu etki yapan çeşitli tuzların varlığında da etkilidir ve küçük hacimli örneklere de uygulanabilmektedir. Bu nedenle birlikte çöktürme yöntemi tatlı sularda, deniz suyunda ve atık sulardaki eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. [12].

Zhang ve arkadaşları, Arsenik(III) iyonlarının pH=2–3 aralığında Ni-amonyum pirolidinditiyokarbamat ile birlikte çöktürerek Arsenik(III) ve Arsenik(V) türlemesi yapmışlardır [13].

Y.C.Sun ve J.Y.Yang doğal sularda arsenik (III, V), selenyum(IV, VI) ve antimon(III, V) iyonlarını birlikte çöktürme yöntemiyle eş zamanlı olarak ayırmışlar ve nötron aktivasyon analizi ile tayin etmişlerdir [14].

Zhang ve arkadaşları 8-kuinolinol palladyum ve tannik asitten oluşan üçlü kombinasyonla birlikte çöktürme yöntemi uygulayarak nehir ve deniz suyunda ultra eser düzeydeki kromu grafit fırınlı AAS’ de tayin etmişlerdir [15].

Elçi ve Saraçoğlu diyaliz çözeltilerinde eser düzeyde bulunan Cd, Co, Mn, Ni, Cu iyonlarını magnezyum hidroksit ile birlikte çöktürmüş çökeleği nitrik asitte çözdükten sonra tayin basamağında atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanmışlardır [16].

Duan ve arkadaşları demir hidroksitle birlikte çöktürüldükten sonra ICP-MS tayini ile yüksek saflıktaki telleryum‘ da ultra eser konsantrasyonlarda; Bi, Sn, Pb, In, Tl, Co, Cd, Cu, Ni, Zn, Ti, Be, Zr elementlerini tayin etmişlerdir [17].

Kaçar Peker ve arkadaşları doğal sularda ve sofrta tuzlarında bulunan ağır metalleri ayırmak ve zenginleştirmek için Dispersiyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminden faydalanmışlardır [18].

Umashankar ve arkadaşları su örneklerindeki eser elementlerin eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirmesi için uyguladıkları yöntemde; mangan dioksit ile birlikte çöktürme işlemi uygulamak için D-glukoz ile KMnO_4 ’ü indirgemişlerdir. Su örneğinin 2 litresi alınıp pH’ sı 3,5 – 4,0 arasında ayarlanmış ve %1 lik KMnO_4 ’ ın 10 ml’si ile ve %1 lik D-glukoz’un 20 ml’ si ile muamele edilmiştir. Örneğin sıcaklığı 75–80 °C’ ye getirilerek eser elementlerle birlikte çöken MnO_2 çökeleğini oluşturmuşlardır. Örneği AAS ve ICP-MS ile tayin etmişler ve % 95-105 arasında kantitatif değerler elde etmişlerdir [19].

Tüzen ve arkadaşları yiyecek ve su örneklerinde selenyum(IV)’ ü alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürerek selenyumu diğer iyonların ayırmak için bir türleme yöntemi

uygulamışlardır. Ayırma işleminden sonra örnekleri grafit fırınlı AAS ile tayin etmişlerdir [20].

Minamisawa ve arkadaşları grafit fırınlı AAS de rutenyum tayini için birlikte çöktürme yöntemi kullanmışlardır [21].

Krishna ve arkadaşları Cr(III) ve Cr(VI)'yı birbirinden ayırmak için birlikte çöktürme yönteminden faydalanmışlardır. Naftalinde etil ksantat ile Cr(VI) iyonlarının oluşturduğu kompleks ile tütleme yöntemi geliştirmişlerdir. Kalibrasyon doğrusunu krom(VI) iyonları konsantrasyonu 0–200 µg/L aralığında oluşturmuşlardır. Yöntemin standart sapmasını %3.1, tayin sınırını ise 0.5 µg/L olarak hesaplamışlardır. Toplam krom tayini için ise potasyum bromat kullanılmışlardır [22].

Jianbo ve arkadaşları eser miktardaki germanyumun tayini için on-line birlikte çöktürme yöntemi kullanmışlardır. Germanyum Ni(OH)_2 çökeleği ile birlikte çöktürülerek zenginleştirilmiştir. Çökelek % 20'lik (v/v) fosforik asit solüsyonuyla elüe etmişler ve direk olarak HG-AFS' de tayin edilmişlerdir [23].

Esteban ve arkadaşları, nehir suyundaki eser elementlerin kantitatif tayinleri için alevli AAS' yi kullanmışlardır. Bu metot, sodyum hidroksit ile metal hidroksitlerinin zenginleştirilmesi ve nitrik asitte çözülmesine dayanmaktadır. Alevli AAS ile elde edilen gözlenebilme sınırları, Zn, Cu, Ni ve Pb için 0.1, 0.3, 0.5 ve 0.5 µg/L' dir [24].

Nakamura ve arkadaşları, Zr(OH)_4 ile birlikte çöktürme yöntemi kullanarak GFAAS ile doğal sularda eser düzeydeki Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Cd ve Pb'un tayinini yapmışlardır. Zirkonyum çözeltisi su örneğine ilave edilmiş ve Zr(OH)_4 içeren çökelek, 600 °C ısıtılmış kül fırınında kül edilmiştir. Çökelektten alınan 1 mg'lık bir örnek miktarı grafit tüpe koyularak grafit fırınlı AAS'de tayin edilmiştir [25].

Akagi ve Haraguchi, deniz suyunda bulunan eser düzey elementleri, galyum hidroksit ile birlikte çöktürerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir. Galyum iç standardı kullanılarak Al, Tl, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y ve Pb tayin edilmiştir [26].

Hiraide ve arkadaşları, su örneğinde nanogram seviyesinde bulunan Cu, Cr ve Mn elementlerini pH 9.5' de indiyum hidroksit birlikte çöktürmesiyle doğrudan grafit

fırınli AAS' de tayin etmişlerdir. Daha sonra bu çalışmanın bir benzeri Hiraide ve diğlerleri tarafından yapılmıştır. Bu çalışmadan amaç suda bulunan nanogram seviyesindeki kadmiyumun indiyum hidroksit ile birlikte çöktürölmesinde kullanılan indiyumun zemin absorpsiyonu yapması nedeniyle miktarının azaltılmasıdır. Çalışmada ölçümler grafit fırınlı AAS' de yapılmıştır [27].

Döner ve Ege [28] deniz suyunda ve mineral sularda Cu, Cd, Pb tayini için alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminden faydalanmışlar ve bu elementleri alevli AAS' de tayin etmişlerdir.

Atık suda Sn(II), Pb(II) ve Sb(III) eser elementlerinin tayini için, galyum fosfat toplayıcı çökeleğini kullanarak birlikte çöktürüp grafit fırınlı AAS ile Kagaya ve arkadaşları tayin etmişlerdir. Kurşun için bağıl standart sapma % 0.54, gözlenebilme sınırı 0.2 ng /mL bulunmuştur [29].

İndiyum hidroksit ile birlikte çöktürdükten sonra diferansiyel puls polagrafisi (DPP) ile sularda kurşun tayini Kagaya ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çeşitli doğal örneklerde indiyum ve kurşunun derişimleri tayin edilmiştir [30].

Fujino ve arkadaşları, deniz suyundaki itterbiyumu GFAAS ile tayin etmişlerdir. Bu yöntemde itterbiyumu, Fe(III) hidroksit ile birlikte çöktürmüş ve çökeleği HCl ile çözmüşlerdir. Fe(III) iyonları, 2,6-dimetil-4-heptanon ile ekstraksiyon yapılarak organik faza alınmıştır. Sulu faz, doğrudan grafit fırınlı atomlaştıricıya enjekte edilmiştir [31].

Şahin ve arkadaşları, eser düzeyde bulunan Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını indiyum hidroksit ile birlikte çöktürmüşlerdir. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresini kullanmışlardır. Kantitatif birlikte çöktürme için çeşitli analitik değişkenleri araştırmışlardır. Yöntemi çeşitli deniz suyu, atık su gibi doğal su örneklerindeki analit iyonlarının tayinine uygulamışlardır [32].

Atsumi ve arkadaşları, kaplıca sularında eser düzeydeki kadmiyumu itterbiyum hidroksit ile birlikte çöktürdükten sonra grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir [33].

2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesine dayanır ve günümüzde 70'in üzerindeki elementin duyarlı olarak tayinini sağlar. Temel ilkeleri 19. yy.dan bu yana bilinmesine rağmen günlük ve rutin çalışmalara uygulanabilmesi 1955 yılında Walsh ve Alkemade'nin çalışmaları sonucunda gerçekleştirilebilmiştir. Grafit Fırınılı Atomik Absorpsiyon ölçümleri ise önce L'vov ve daha sonra'da Massmann'ın çalışmalarından sonra Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS çok popüler olmasına karşın, alevli teknikler analitik uygulamaların yaklaşık % 90'a varan oranda kullanılmaktadır. Bir örnekteki analit tayini için atomik spektroskopi tekniklerinin seçiminde aşağıdaki ölçütlere dikkat edilir.

- Gözlenebilme sınırı ve çalışma aralığı,
- Analit derişimi,
- Girişimler,
- Tek element veya çok element analizi,
- Karmaşıklık,
- Kolaylık,
- Maliyet.

Alevli teknikler ucuz olup, pratik ve kullanılması kolaydır. Alevin kullanılması çok eskidir. Bu yüzden alev çok iyi incelenmiş ve hakkında ayrıntılı bilgiler edinilmiştir [34, 35, 36].

2.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ışık kaynağı, örneğin parçalanarak atomik buhar haline geldiği absorpsiyon ortamı, monokromatör ve alıcı gibi kısımlardan oluşur. AAS' nin blok şeması Şekil 2.1.' de verilmiştir.

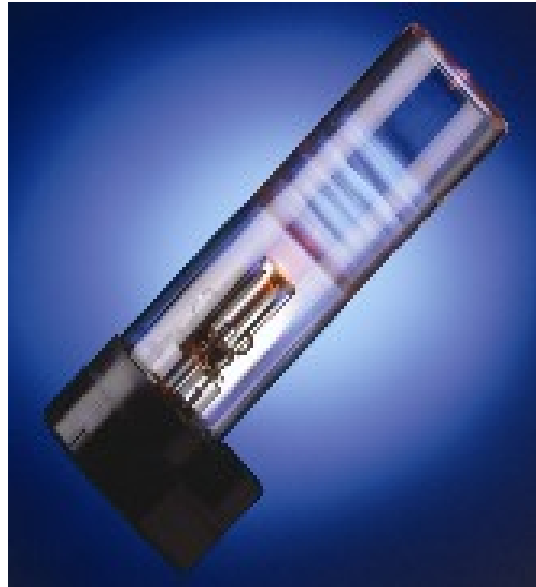


Şekil 2.1. AAS'nin Blok Şeması

AAS ile analizde Beer Yasası geçerlidir. AAS ölçümlerinde, önce örnekteki elementler atomlaştırıcıda buhar haline getirilir. Nötr halde bulunan temel enerji seviyesindeki atomik buhar primer ışık kaynağından gönderilen ışını absorplar. Sinyal olarak absorbans ölçülür [37, 38].

2.6.1.1. Işın Kaynağı

Atomik absorpsiyon çalışmalarında dar emisyon hattı veren ışık kaynakları kullanılır. En yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindirik şeklinde bir katot içeren cam çeperli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallerden yapılmıştır. Katot, analiz elementinin çok saf metali veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Uygulanan 100–400 V'luk gerilimde 2–40 mA akımla oluşan boşalım sonucu, lamba içindeki inert gaz iyonlaşır. Oluşan gaz iyonları gerilim altında hızlanarak katoda çarpar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluşturur. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılır. Uyarılmış atomlar temel seviyeye dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Oyuk Katot Lambası

2.6.1.2. Atomlaşma ve Absorpsiyon Ortamı

Atomlaştırıcının görevi, örnekte bulunan molekül veya iyonlarda temel düzeyde atomlar oluşturmaktır. Atomlaştırıcılar genel olarak alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır. Alevli Atomlaştırıcılar: Örneği atomlaştırmak için uygun bir alev başlığı ve yanıcı ve yakıcı gazların kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Genel olarak bir aleve bakıldığı zaman renkleri birbirinden farklı iki bölge hemen dikkati çeker. Alevde meydana gelen alev reaksiyonları ve aleve ulaşan örnek bileşenlerinin alevle etkileşimleri bu iki bölgede farklı olmaktadır.

Gaz karışımları ön ısıtma bölgesinde ısıtılır ve sıcaklığı tutuşma sıcaklığına ulaşır. Ön ısıtma bölgesini, birincil reaksiyon bölgesi sarar. Burada yüksek enerji isteyen reaksiyonlar oluşur. Birincil reaksiyon bölgesinde oluşan radikaller ($\text{OH}^\cdot$, $\text{H}^\cdot$, $\text{CN}^\cdot$) intercanal bölgeye geçer ve radikaller birleşerek denge kurulur. Bu bölge alevin en sıcak bölgesi olup, analitik açıdan önemli olan bu bölgedir. Kısmen yanmış olan bu sıcak gazlar, hava oksijeni ile karışarak, son yanma ürünlerini oluşturur. Burası da ikincil reaksiyon bölgesidir.

Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksek olup, yukarı doğru çıkıldıkça azalır. Alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları Hava/Asetilen ve Azotprotoksit/Asetilen'dir. Hava/Asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Azotprotoksit/ Asetilen karışımının alevi ise, yüksek sıcaklığa ulaşması yanında indirgen karakterde olan bir karışımdır. Oluşturduğu siyanojen gazları oksijeni harcar ve atomlaşma dengelerini sağa kaydırır. Tablo 2.1'de çeşitli karışımlar için alev sıcaklıkları verilmiştir.

Alevle atomlaştırmada atomlaştırıcının etkinliği üç ana bölüme bağlıdır. Bunlar sisleştirci (Nebulizer), püskürtme ocağı (Spray chamber) ve alev başlığıdır. Bu kısımlar kullanılan aletten alete farklılıklar göstermesine karşın hepsinde de amaç, sıvı örneklerin herhangi bir değişim ve girişime yol açmadan en etkili biçimde aleve taşınmasıdır. Örnek, aleve sisleştirci sistemler vasıtasıyla gönderilir.

Tablo 2.1. Alev Sıcaklıkları

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık °C
Asetilen	Hava	2400
	Diazotoksit	2800
	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
	Diazotoksit	2690
	Oksijen	2660
Propan	Hava	1925
Doğal Gaz	Hava	1800

Sisleştirici, yanma gazları nedeniyle oluşan emme kuvveti sonucu kapilerde meydana gelen basınç farkı nedeniyle sıvı örnekleri aleve kadar hızlı bir şekilde gönderir. Örnek çözeltisi aleve geldiği zaman örnekte bazı değişiklikler meydana gelir. Bunlar:

- Çözücü buharlaşır, analit parçacıkları kurur.
- Kuru parçacıklar gaz haline dönüşür.
- Gaz moleküllerinin bir kısmı atomlaşma safhasında kademe kademe nötral atomlar ya da radikallere parçalanır.
- Bu nötral atomların bir bölümü alevde bulunan bileşenlerle çarpışarak uyarılabilir ya da iyonlaştırılabilir.
- Nötral atomların bir kısmı alev ortamında radikallerle birleşerek metal monooksitleri ve yeni bileşikler oluşur.

Uyarılmış ve uyarılmamış düzeyde bulunan atomların sayısı, hava-yakıt bileşimi, alev sıcaklığı ve alevin farklı bölgeleriyle değişir. Temel enerji düzeyinde ve uyarılmış düzeyde bulunan atomların sayısı Boltzmann eşitliğine göre sıcaklık ve elementin uyarma enerjisine bağlı olarak değişir. Her bir elementin en uygun atomlaştığı ve uyarıldığı alev bölgeleri farklı olacağından her elementin ölçüleceği uygun alev yüksekliği seçilmelidir.

Laminer ya da ön karıştırmalı atomlaştırıcılarda çözeltinin ancak çok az kısmı aleve geçer. Atomlaşma ortamı olarak alevin kullanıldığı sistemlerde aleve ulaşan aerosolde bulunan örneğin yalnızca % 10'u atomlaşabildiğinden dolayı bu sistemlerde duyarlılık sınırlıdır.

Alev gazlarının yüksek miktarı, aleve aerosolün taşınması ve yanmayan gazların bağıl yüksek akış hızlarından dolayı seyrelme etkisiyle alevde bulunan atom derişimini azaltır. Ayrıca alevin neden olduğu zemin sinyali de analit sinyaline etki eder.

Alevsiz Atomlaştırmacılar: Günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırmacı, grafit fırındır. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2-3 cm uzunluğunda ve 0,5-0,8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür. Fırın, uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımla (400 A) ısıtılır. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Alevsiz atomlaştırmacılarda örnek daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir.

2.6.1.3. Monokromatör

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiğı bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS’de monokromatör olarak, prizma veya grating kullanılır.

2.6.1.4. Alıcı

AAS’de ışık sinyali elektronik sinyale dönüştürmek için fotoçoğaltıcı detektörler kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinod ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir. Katot Cs, Sb gibi kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır. Monokromatörden gelen bir foton, katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak, buradan elektronlar koparır. Bu işlem diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinod için $>1.7 \times 10^7$ elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliğı oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur.

2.6.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metal tayini yapılır. Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalga boyundaki ışınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalgaboylarında absorpsiyon bandı oluşturur. Spektroskopik analizlerde, en şiddetli absorpsiyonun olduğı dalgaboyu seçilir. Bu da temel düzeyden bir üst uyarılmış

elektronik düzeye geçişe karşılık gelir. Buna rezonans hattı denir. AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır.

2.6.2.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi

AAS'de kantitatif analizler Lambert-Beer yasasına dayanarak yapılır. Derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon doğrusu elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı ölçülür ve grafik yardımıyla analizi yapılan elementin derişimi bulunur.

2.6.2.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örneğin matriksinin tam olarak bilinmediği durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için örnek en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme saf su ile tamamlanır. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltilerden eklenir ve hacmi ilk kısım ile aynı değere kadar saf su ile tamamlanır. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen derişimini verir.

2.6.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler

Örnek kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği ve atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementi soğurma yada emisyon sinyalini pozitif yada negatif yönde etkiler ve girişim diye isimlendirilir. Atomlaştırıcı türüne bağlı olarak girişim olayındaki fiziksel veya kimyasal özellikler farklılık gösterirlerse de şu şekilde sınıflandırılabilirler.

2.6.3.1. Matriks Girişimi

Analiz çözeltisinin viskozitesi ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisiyle aynı değil ise çözeltinin aleve geçiş hızı atom oluşum hızlarında farklılık gösterir. Daha çok alevli atomlaştırıcılarda gözlenen bu girişim türünün nedeni, analiz çözeltisinde ve standartta oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olmasından, dolayısıyla yanıcı-yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki

değişiklikten kaynaklanır. %5' den fazla katı veya yoğunluğu büyük asit içeren çözeltilerde bu etki bariz olarak gözlenir.

Matriks girişimini önlemek için çözelti seyreltilir veya serum analizinde olduğu gibi yüzey gerilimini azaltıcı saponin türü (Örneğin triton X-100 gibi) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeden standart çözeltisine de aynı oranda konmalıdır. Diğer bir yöntemde standart ekleme yöntemi uygulamasıdır.

Grafit atomlaştırıcılarda, bu tür girişim, çözeltinin atomlaştırıcıya enjeksiyonu sırasında gözlenebilir. Kullanılan otomatik mikropipet ya da otomatik enjektörlerde bir miktar çözelti kalmasına neden olur. Saponin türü madde eklenmesi, çözeltinin tamamının atomlaştırıcıya enjeksiyonunu sağlar.

Organik çözücü kullanıldığında, viskozite ve yüzey gerilimi suya göre daha az olduğundan, aleve ulaşan sis oranında artış dolayısıyla sinyalde de bir artış gözlenmektedir. Organik çözücüler alev ortamının denge bileşenini değiştirdiği gibi yanmaya da katılacağından alev sıcaklığını kısmen artırmaktadır.

2.6.3.2. Kimyasal Girişim

Analiz elementinin, atomlaştırıcı ortamındaki anyon katyon veya radikallerden biri ya da birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor olan bileşikler oluşturması kimyasal girişim olarak tanımlanır. Örneğin kalsiyum analizinde, fosfat anyonunun veya alüminyum katyonunun sinyali azaltıcı etkisi, atomlaşmanın kalsiyum fosfat veya kalsiyum alüminat alüminyum fosfat üzerinden olur ve atomlaşma oranının bu kararlı bileşiklerde az olmasına bağlanır. Atomlaşma oranı, daha yüksek sıcaklıkta alev, örneğin azot protoksit/asetilen alevi kullanarak veya bu anyon veya katyonlarla daha kararlı bileşik yapan, örneğin lantanyum ilave edilerek LaPO_4 çöktürülerek bu tür girişim azaltılabilir. Magnezyum analizinde de alüminyumun, sinyali azaltıcı etkisi gözlenmiştir. Stronsiyum ilavesi sinyali artırmaktadır. Sodyum analizinde de atomlaştırıcıda NaOH 'e dönüşüm nedeniyle, atomlaşma % 100 olmamaktadır.

Grafit atomlaştırıcılarda, çözeltiden atom buharı oluşmasına kadar olan işlemler alevden değişiktir, dolayısıyla kimyasal girişimin nedenleri de farklılık gösterir. Kararlı karbürü olan elementler grafit fırın içinde birikim yaparak analizi imkânsızlaştırır. Bu tür elementlere Ta, Hf, Mo ve W örnek verilebilir.

Uçucu bileşiklerin analizinde ise, bazı katyon veya anyonlar ilave edilerek uçuculuğu önlenir ve kütleme basamağında kayıplar azaltılabilir. Bu yöntem matris değiştirme yöntemi denir. As, Se, Sb gibi elementlerin analizinde nikelin sinyali artırıcı etkisi buna örnek verilebilir.

2.6.3.3. İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma potansiyeli küçük olan Na, K ve Cs gibi elementler atomlaştırıcı sıcaklığında



tepmesine göre kısmen iyonlaşırlar. Bu tür elementlerin sinyalinde, ortamdaki atom sayılarında, iyon oluşumu nedeniyle azalma gözlenir. Buna karşılık As, Zn gibi iyonlaşma potansiyeli büyük olan elementlerin bu sıcaklıkta iyonlaşmadığı gözlenmiştir.

Bu tür girişimleri önlemek için ya düşük sıcaklıkta atomlaşma sağlanır veya analiz elementlerinden daha kolay iyonlaşabilen bir element ilave etmek suretiyle ortamın elektron derişimi artırılır ve iyonlaşması azaltılır. Bu tür girişim azotprotoksit/asetilen alevinde etkin olmaktadır. İyonlaşma potansiyeli küçük olan Cs ilavesi Na, K, Ca gibi elementlerin sinyalini artırır.

2.6.3.4. Spektral Girişim

Analiz elementi hattı, örnekte bulunan diğer bir elementin rezonans veya başka bir hattına çok yakın ise, normal soğurumdan fazla ölçülür. Buna atomik spektral girişim denir ve AAS'de bu tür girişim fazla görülmemesine karşın bazı örnekleri bulunmaktadır. Bu tür girişimi önlemek için ya analiz elementinin ikinci bir hattında çalışılır ya da girişim yapan element ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra analiz yapılır. Analiz elementi hattı, atomlaştırıcı ortamında bulunan molekül ve radikalın soğurma bandı yada emisyon bandı ile çakışıyorsa moleküler spektral girişim denir. En çok gözlenen girişim türüdür. Bu tür girişimi yok etmek için, analiz elementi özütlenerek girişim yapan matristen uzaklaştırılabilir. Örnek seyreltilerek girişim yapan molekülün derişimi soğurma yada emisyon yapmayacak düzeye indirilebilir veya zemin düzeltici sistemler kullanılabilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alevin dışında başka sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi, elektrotermal atomlaştırıcı olarak ta adlandırılan "grafit fırınlar" dır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve çok daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahip sistemlerdir. Bu tür atomlaştırıcılar çok küçük hacimlerle (5–50 µl) çalışılabilir. Bu sistemlerin kullanılmasıyla aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması ve atomun alev gazları ile seyrelmemesi nedeniyle bu tür sistemlerde duyarlılık aleve nazaran daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum UV'ye (<200 nm) düşen elementlerin analizleri oksijenin bu dalga boyundaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün olmazken inert gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcının kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Ayrıca elektrotermal atomlaştırıcılar da katı örneklerin analizlerini yapmak da mümkündür.

2.6.3.5. Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerinin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerin hepsinde de iki ölçüm yapılır; birinci analit dalga boyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin absorbansları toplamı ölçülür. İkinci ölçümde analit dalga boyunun yakınında, yalnızca zemin ölçümü yapılır. İki ölçüm arasındaki fark, zemin girişimi düzeltilmiş analit absorbansı olur. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler kullanılır.

Çift Hat Yöntemi: Birinci ölçüm OKL'dan gelen analit hattında yapılır. İkinci ölçüm analit hattına olabildiğince yakın, fakat analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci hat bir hat (referans hattı) ile yapılır. Referans hattı lambanın dolgu gazı veya içerdiği safsızlığın bir hattı olabilir. Pratikçe, analit dalga boyundan, 0.2–0.5 nm farklı dalga boyu ayarlanarak da ikinci ölçüm yapılır. Son yıllarda referans hattı yerine analit hattının dibinde referans zemin absorbansı ölçümüne dayalı dalga boyu modülasyonu tekniği de geliştirilmiştir.

Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi: Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalga boyunda analite ve zemine ait toplam absorbans ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ışın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ard arda yapılır ve elektronik olarak fark

alınarak, analite ait düzeltilmiş absorbands elde edilir. Bu teknikte aynalı biçici sırasıyla bir D_2 (döteryum), bir de $D_2 + OKL$ ışınını devreye sokmaktadır.

Zeeman Yöntemi: manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar 3 bileşene ayrılır. Birinci bileşen π -hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler σ_+ ve σ_- bileşenleri olup π 'nin iki yanında simetrik (π 'den ~ 0.01 mm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL'nın önüne chopper yerine (ışık biçici) bir döner polarizör yerleştirilirse, belirli periyotlarda atomlaştırıcıya polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar ard arda gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π -bileşeni, bir σ_- -bileşeni ile etkileşerek absorbands verir. π -bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbandsları toplamı, σ_- -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbandsı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbandır.

Smith-Hieftje Yöntemi: OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenen dalga boyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse (aşırı) pik yayılır ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorbandsı ve zemin absorbandsı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbandsı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbandsıdır. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbandsıdır. Bu yöntem akım modülasyonu olarak ta bilinir.

3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, Cu(II) - α -benzoinoksim kompleksi kullanılarak, birlikte çöktürme metodu ile, bazı metal iyonlarının tayini araştırıldı. Cu(II) - α -benzoinoksim çökeleği üzerinde toplanan analitler, santrifüjleme işleminden sonra çözelti ortamından alındı ve çökelek derişik nitrik asit ile çözüldükten sonra çözeltideki metal iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Aletler

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Bu çalışmada ağır metal tayinleri Perkin Elmer A Analyst 800 marka alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Çalışmada uygulanan parametreler Tablo 3.1.' de verilmiştir.

Analitik Terazı: Kullanılacak kimyasalların tartımları Precisa marka analitik terazide yapılmıştır

pH Metre: Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için Consort C533 pH metre kullanıldı.

Santrifüj: Deneysel çalışmalar süresince Hettich marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca kullanılan saf suyun elde edilmesinde Elga marka saf su cihazı kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Alevli AAS İçin Optimum Aletsel Değişkenler

Element	Dalgaboyu (nm)	Slit (mm)	Oksidant/Asetilen
Cr	357.87	2.7/0.8	10/3.0
Pb	283,31	2.7/1.05	10/2.5
Ni	232,0	1.8/1.35	10/2.5
Cd	228,8	2.7/1.35	10/2.5
Co	240.73	1.8/1.35	10/2.5
Mn	279.48	1.8/0.6	10/2.5
Fe	371.99	1.8/0.6	10/2.5
Zn	213.86	2.7/1.8	10/2.5
Au	267.60	1.8/0.6	12/1.9

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasalların Hazırlanışı

Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve reverse ozmos sistemi ile elde edilen saf su kullanıldı.

% 2' lik α -Benzoinoksim özeltisi: 2 g α -Benzoinoksim katısı tartıldı, bir miktar analitik saflıkta etil alkol ile çözöldükten sonra , hacim 100 ml' ye yine etil alkol ile tamamlandı.

1000 ppm' lik Cu(II) Stok özeltisi : 0.3802 g katısı $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartıldı, bir miktar saf su ile çözöldükten sonra , 0.5 mL derişik HNO_3 ilave edildi ve hacim 100 ml' ye saf su ile tamamlandı.

Stok özeltiler: Stok özeltiler tayin edilecek elementlerin nitrat tuzlarından derişimi 1000 mg/L olacak şekilde % 1'lik HNO_3 ile hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiler kullanılarak 100 ppm Cr^{3+} , 50 ppm Ni^{2+} , 10 ppm Cd^{2+} , 100 ppm Pb^{2+} , 50 ppm Co^{2+} ve 50 ppm Mn^{2+} içeren ara stok çözeltileri hazırlandı. 10 ppm Cu^{2+} , 10 ppm Zn^{2+} , 10 ppm Ni^{2+} , 10 ppm Au^{3+} ve 10 ppm Fe^{3+} özeltilerinin hazırlanmasında ise 1000' er ppm' lik ana stok çözeltileri kulanıldı.

1 M NH₃ çözeltisi : Analitik saflıkta % 25' lik derişik amonyaktan 7,5 ml alındı ve hacim saf su ile 100 ml' ye tamamlandı.

1 M HCl çözeltisi : Analitik saflıkta % 37' lik derişik HCl' den 8,3 ml alındı ve hacim saf su ile 100 ml' ye tamamlandı.

1 M HNO₃ çözeltisi: Analitik saflıkta % 65' lik derişik HNO₃' den 6,9 ml alındı ve hacim saf su ile 100 ml' ye tamamlandı.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Eser Elementlerin Cu(II) - α -Benzoinoksim Kompleksi İle Birlikte Çöktürölmesi

Cu(II) - α -Benzoinoksim kompleksi ile birlikte çöktürme yönteminin incelenmesi amacıyla model çözeltiler hazırlandı. 100 ml' lik beherler içerisinde yaklaşık 40 ml saf su, 250 μ L ara stok çözeltisi, % 2' lik α -Benzoinoksim çözeltisi, 1000 ppm' lik Cu(II) çözeltisi ilave edildi, 1 M HCl ve 1 M NH₃ çözeltileri kullanılarak pH ayarlaması yapıldı. pH ayarlamasından sonra örnek 50 ml' lik santrifüj tüpüne alındı ve 3500 rpm'de 5 dakika santrifüjleme yapıldıktan sonra çökelek dekantasyon ile ayrıldı. Bu çökeleği çözmek amacıyla 2 ml der. HNO₃ ilave edildi. Örnek tüpleri su banyosu içerisinde ısıtılarak çökeleğin çözünmesi sağlandı. Örnek tüpler içerisinde alındı ve son hacim saf su ile 5 ml' ye tamamlandı. Metal iyonlarının okuması kalibrasyon çözeltilerine karşı, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapıldı.

3.2.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Geliştirilmeye çalışılan zenginleştirme yöntemiyle her bir analit iyonunun geri kazanma verimi üzerine, pH, Cu(II) miktarı ve α -Benzoinoksim miktarı gibi analitik değişkenlerin etkisi incelendi. Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. Geri kazanma verimi;

$$\% \text{ Geri Kazanma (R)} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim} \times 100}{\text{Teorik olarak hesaplanan derişim}}$$

şeklinde ifade edilir. Burada bulunan derişim; çökelek dekante edilip 2 ml derişik nitrik asitte çözüldükten sonra 5 ml' lik hacme alınan çözeltideki metal iyonunun alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) okunan derişimidir. Teorik olarak bulunması gereken derişim ise; %100 olarak birlikte çöktürme gerçekleştirildiğinde AAS' de okunması gereken metal iyonu derişimidir. DeneySEL olarak bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime bölünmesi ve 100 ile çarpılmasıyla % Geri kazanma değeri hesaplanır. Aşağıda yöntemin optimizasyon işlemi anlatılmıştır.

3.2.3. pH Etkisi

Cu (II) - α -Benzoinoksim kompleksi ile eser elementlerin çöktürülmesinde geri kazanma değerlerine pH' nın etkisi incelendi. pH 3 ile 9 aralığında çalışıldı. Ortama 250 μ L ara stok çözeltisi 1 mg Cu(II) ve 20 mg α -Benzoinoksim ilave edildi. pH ayarlaması yapıldıktan sonra 5 dakika beklenildi ve 3500 rpm' de 5 dakika santrifüjlendi. Yapılan çalışmada paralel sayısı üçtür. Metal iyonlarının geri kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.a. ve Şekil 4.1.b.' de gösterilmiştir.

3.2.4. Bakır(II) Miktarının Etkisi

Birlikte çöktürme işleminde kullanılan bakır(II) miktarının incelenen eser metal iyonlarının geri kazanma verimlerine etkisi incelendi. pH 7' de 0–4.0 mg aralığında değişen miktarlarda bakır(II) eklenerek birlikte çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Çökelek 5 dakika bekletildikten sonra, 5 dakika santrifüjlendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.a. ve Şekil 4.2.b.' de gösterilmiştir.

3.2.5. α -Benzoinoksim Miktarının Etkisi

Birlikte çöktürme işleminde kullanılan α -Benzoinoksim miktarının incelenen eser metal iyonlarının geri kazanma verimlerine etkisi incelendi. pH 7' de 0–80 mg aralığında değişen miktarlarda α -Benzoinoksim eklenerek birlikte çöktürme işlemi gerçekleştirildi.

Bekleme süresi 5 dakika ve santrifüjleme süresi 5 dakika olarak ayarlandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.a. ve Şekil 4.3.b.' de gösterilmiştir.

3.2.6. Santrifüjleme Süresinin Etkisi

Co(II), Mn(II), Cr(III), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanma verimi üzerine santrifüj süresinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada optimize edilmiş şartlarda hazırlanan model çözeltilerin pH' sı 9' a ayarlandıktan sonra 3500 rpm santrifüj hızında farklı sürelerde (3-10 dk) çökelekler santrifüjlendi. Sonuçlar Tablo 4.4.a. ve Şekil 4.4.b.' de gösterilmiştir.

3.2.7. Yöntemin Deniz Suyuna Uygulanması

Analitik saflıkta kimyasallar kullanılarak hazırlanan yapay deniz suyuna geliştirilen metot uygulandı. Bunun için şimdiye kadar optimize edilen şartlar kullanıldı. Yapay deniz suyundan 50 ml alınarak üzerine 250 µL ara stok çözeltisi 1 mg Cu(II) ve 40 mg α -Benzoinoksim ilave edildi. pH 9' a ayarlandıktan sonra, 5 dakika beklenildi ve 3500 rpm de 5 dakika santrifüjlendi. Dekantasyon ile ayrılan çökelek 2 ml derişik HNO₃ ile çözünürleştirildi. Hacim 5 ml' ye tamamlanarak kalibrasyon çözeltilerine karşı okuması yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.1.' de verilmiştir.

3.2.8. Yöntemin Hemodiyaliz Solüsyonlarına Uygulanması

Analitik saflıkta kimyasallar kullanılarak hazırlanan hemodiyaliz solüsyonuna geliştirilen metot uygulandı. Bunun için şimdiye kadar optimize edilen şartlar kullanıldı. Hemodiyaliz solüsyonundan 50 ml örnek alındı. Örneğe 250 µL ara stok çözeltisi 1 mg Cu(II) ve 40 mg α -Benzoinoksim ilave edildi. pH 9' a ayarlandıktan sonra, 5 dakika beklenildi ve 3500 rpm de 5 dakika santrifüjlendi. Dekantasyon ile ayrılan çökelek 2 ml derişik HNO₃ ile çözünürleştirildi. Hacim 5 ml' ye tamamlanarak kalibrasyon çözeltilerine karşı okuması yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.2.' de verilmiştir.

3.2.9. Yöntemin Büyük Hacimlere Uygulanması

Yapılan optimizasyon çalışmalarında örnek hacminin geri kazanma üzerindeki etkisi de incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (50-100 ml) model çözeltilerin Cu(II)- α -Benzoinoksim kompleksi ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. Bu çalışma esnasında 50 ml örnek hacimleri için santrifüj cihazı kullanılmıştır. 100ml ve daha yüksek hacimli örnekler için ise membran filtreli süzme düzeneği kullanılmıştır. Bu süzme düzeneği, iki parçalı süzme hunisi, gözenekli (poroz) disk, membran filtre ve nuçe erleni ile vakum pompasından oluşmaktadır. Gözenekli disk süzme hunisinin altta bulunan parçasına yerleşmiştir. Kullanılan membran filtre bu gözenekli disk üzerine disk yüzeyi saf su ile ıslatıldıktan sonra yerleştirildi. Yerleştirme sırasında Sartorius marka selülozik membran filtrenin (gözenek büyüklüğü 0,45 mikron) kaydırılmadan disk üzerine tam yerleşmesi sağlandı. Membran yerleştirildikten sonra huninin ikinci parçası birincisi üzerine sağlam bir şekilde yerleştirildi. Bu işlemlerden sonra düzeneğe süzme işlemine hazırlandı. Model çözeltiler vakum pompası yardımıyla bu sistemden geçirilmesiyle analit çökeleği membran filtre üzerinde kaldı. Çökelek 25 ml' lik cam beher içerisine alındı ve üzerlerine 2 mL derişik nitrik asit ilave edildi. Isıtılarak membran filtre ve çökelek çözüldü. Son hacim saf su ile 5 ml' ye tamamlandı. Analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Şekil 4.5.a. ve Şekil 4.5.b.' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1.Membran Filtreli Süzme Düzeneği

3.2.10. Yöntemin Altın ve Bakır Ayırmasında Kullanılması

α -Benzoinoksim' in bakır ile oluşturduğu kompleksten yararlanarak, altın ve bakır ayırmasını incelemek amacıyla model çözeltiler hazırlandı. 10 ppm Cu(II), 10 ppm Zn(II), 10 ppm Fe(III), 10 ppm Ni(II) ve 10 ppm Au(III) bulunan 50 ml' lik örnek çözeltisine α -Benzoinoksim çözeltisi ilave edildi. Ortamın pH'sı NH_3 ve HCl kullanılarak ayarlandıktan sonra 10 dakika bekletildi. 10 dakika bekleme süresinden sonra ultrafiltrasyon ile çökelek ayrıldı. Membran 25 ml' lik cam beher içerisine alındı ve üzerlerine 2 mL derişik nitrik asit ilave edildi. Isıtılarak membran filtre ve çökelek çözüldü. Son hacim saf su ile 5 ml' ye tamamlandı. Analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi.

3.2.11. Altın ve Bakır Ayırmasında pH' nın Etkisi

10 ppm Cu(II), 10 ppm Zn(II), 10 ppm Fe(III), 10 ppm Ni(II) ve 10 ppm Au(III) bulunan 50 ml' lik örnek çözeltisine 20 mg α -Benzoinoksim ilave edilerek farklı pH' lardaki geri kazanım değerleri belirlendi. Ortamın pH' ı NH_3 ve HCl kullanılarak

ayarlandıktan sonra 10 dakika bekletildi. 10 dakika bekleme süresinden sonra ultrafiltrasyon ile çökelek ayrıldı. Membran 25 ml' lik cam beher içerisine alındı ve üzerlerine 2 mL derişik nitrik asit ilave edildi. Isıtılarak membran filtre ve çökelek çözüldü. Son hacim saf su ile 5 ml' ye tamamlandı. Analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Şekil 4.6.a. ve Şekil 4.6.b.' de gösterilmiştir.

3.2.12. Altın ve Bakır Ayırmasında Cu(II) Miktarının Etkisi

10 ppm Zn(II), 10 ppm Fe(III), 10 ppm Ni(II), 10 ppm Au(III) bulunan ortama farklı derişimlerde (1 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm, 7.5 ppm, 25 ppm ve 50 ppm) Cu(II) ve 20 mg α -Benzoinoksim ilave edildi. pH = 6' ya NH₃ çözeltisi kullanılarak ayarlandıktan sonra 10 dakika bekletildi. 10 dakika bekleme süresinden sonra ultrafiltrasyon ile çökelek ayrıldı. Çökelek 25 ml' lik cam beher içerisine alındı ve üzerlerine 2 mL derişik nitrik asit ilave edildi. Isıtılarak membran filtre ve çökelek çözüldü. Son hacim saf su ile 5 ml' ye tamamlandı. Analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Şekil 4.7.a. ve Şekil 4.7.b.' de gösterilmiştir.

3.2.13. Altın ve Bakır Ayırmasında α -Benzoinoksim Miktarının Etkisi

10 ppm Cu(II), 10 ppm Zn(II), 10 ppm Fe(III), 10 ppm Ni(II) ve 10 ppm Au(III) bulunan 50 ml' lik örnek çözeltisine farklı miktarlarda (0 mg, 10 mg, 20 mg, 30 mg ve 40 mg) α -Benzoinoksim ilave edildi. Ortamın pH' ı NH₃ çözeltisi kullanılarak pH 6' ya ayarlandıktan sonra 10 dakika bekletildi. 10 dakika bekleme süresinden sonra ultrafiltrasyon ile çökelek ayrıldı. Çökelek 25 ml' lik cam beher içerisine alındı ve üzerlerine 2 mL derişik nitrik asit ilave edildi. Isıtılarak membran filtre ve çökelek çözüldü. Son hacim saf su ile 5 ml' ye tamamlandı. Analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Şekil 4.8.a. ve Şekil 4.8.b.' de gösterilmiştir.

3.2.14. Altın ve Bakır Ayırmasında Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi

10 ppm Cu(II), 10 ppm Zn(II), 10 ppm Fe(III), 10 ppm Ni(II) ve 10 ppm Au(III) bulunan 50 ml' lik örnek çözeltisine 30 mg α -Benzoinoksim ilave edildi. NH₃ çözeltisi kullanılarak pH = 6' ya ayarlandıktan sonra 5, 10, 20 ve 25 dakika bekletildi. Bekleme işleminden sonra ultrafiltrasyon ile çökelek ayrıldı. Çökelek 25 ml' lik cam beher içerisine alındı ve üzerlerine 2 mL derişik nitrik asit ilave edildi. Isıtılarak membran

filtre ve çökelek çözüldü. Son hacim saf su ile 5 ml' ye tamamlandı. Analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Şekil 4.9.a. ve Şekil 4.9.b.' de gösterilmiştir.

3.2.15. Yöntemin Altın Numunesine Uygulanması

0.504 g altın numunesi kral suyunda çözüldü ve hacmi 1 litreye saf su ile tamamlandı. Çözülen örnekten 50 ml alındı. Örnek çözeltisi üzerine 30 mg α -Benzoinoksim ilave edildi. Ortamın pH' ı NH_3 çözeltisi kullanılarak pH = 6' ya ayarlandıktan sonra 5 dakika bekletildi. 5 dakika bekleme süresinden sonra ultrafiltrasyon ile çökelek ayrıldı. Çökelek 25 ml' lik cam beher içerisine alındı ve üzerine 2 mL derişik nitrik asit ilave edildi. Isıtılarak membran filtre ve çökelek çözüldü. Son hacim saf su ile 5 ml' ye tamamlandı. Analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Tablo 4.3.' de gösterilmiştir.

3.2.16. Yöntemin Diğer Analiz Metotları ile Karşılaştırılması:

Yöntemin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla analizi XRF spektrometresi kullanılarak yapılan altın numunesi üzerinde çalışılan metot uygulandı. Sonuçlar Tablo. 4.4.' de gösterilmiştir.

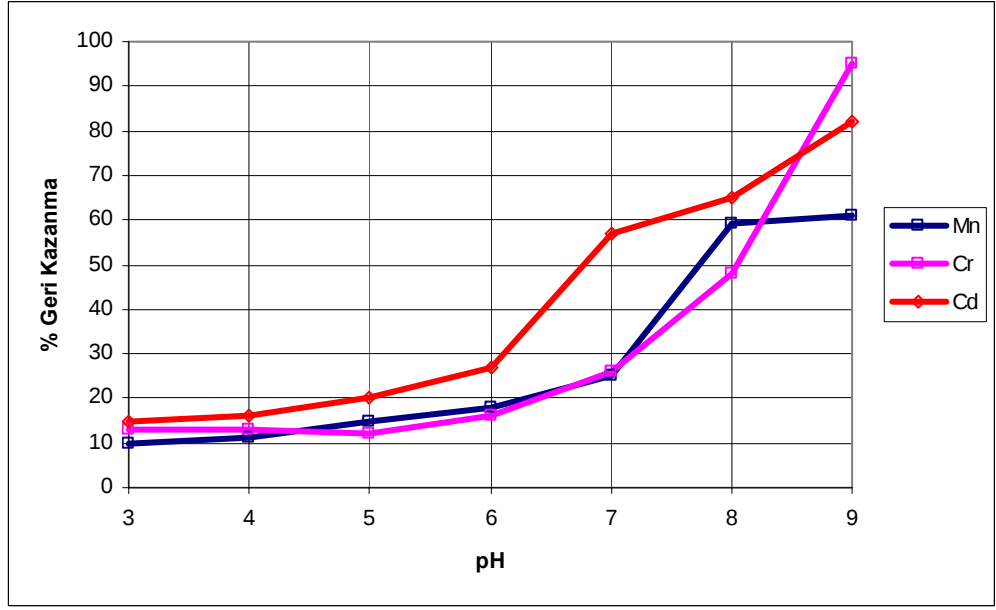
4. BÖLÜM

BULGULAR

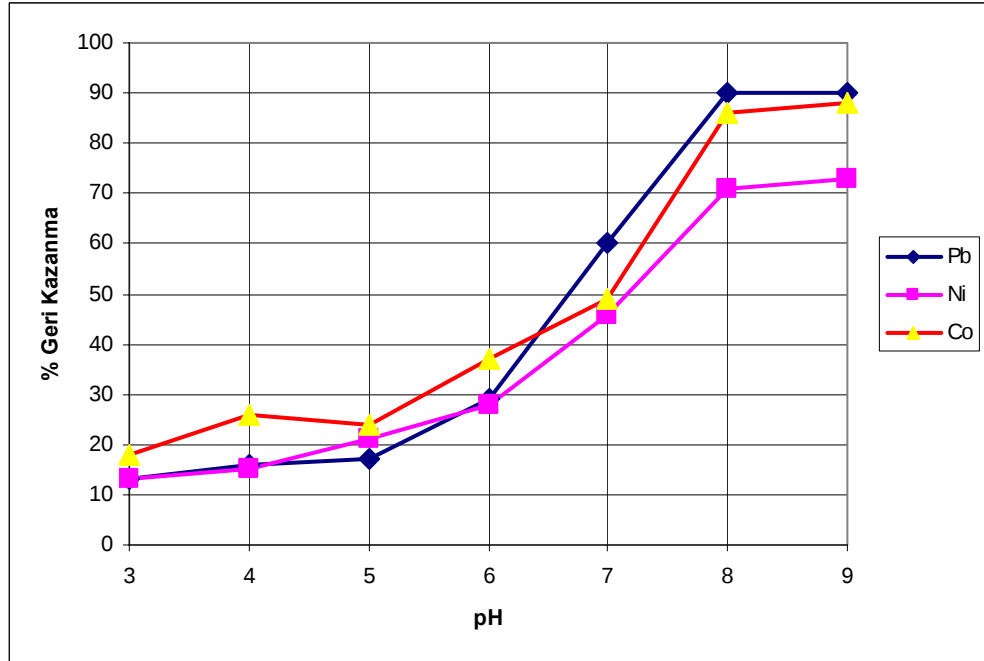
Toplayıcı çökelek olarak Cu (II) - α -Benzoinoksim kompleksi kullanılarak tayin edilecek Co, Mn, Cr, Ni, Cd, Pb, Au elementleri için optimum şartların belirlenmesinde bir seri çalışma yapılmıştır. Çalışmaların sonuçları aşağıdaki şekil ve tablolarda verilmektedir.

4.1. Analitlerin Cu (II) - α -Benzoinoksim Kompleksi İle Birlikte Çökmesinde pH'nın Etkisi

Yapılan deneysel çalışmalarda da pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 da analitlerin geri kazanım değerleri Şekil 4.1.' de gösterilmiştir. Bu grafiklerde yer alan geri kazanım değerleri incelendiğinde sadece Cr(III) için geri kazanım değerinin kantitatif olduğu gözlenir. pH' ın artmasıyla birlikte geri kazanım değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Ancak pH 9'un üzerine çıkılmamıştır. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonra yapılacak çalışmalara pH 9 'da devam edilmesi uygun görülmüştür.



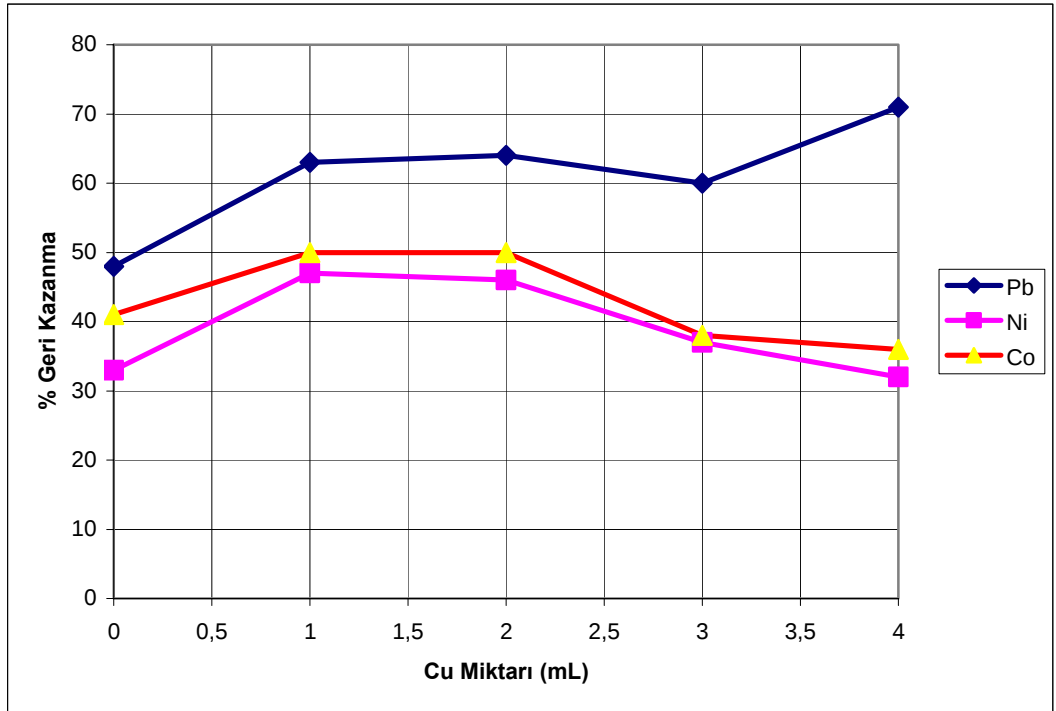
Şekil 4.1.a. Geri Kazanma Değerlerine pH'nın Etkisi



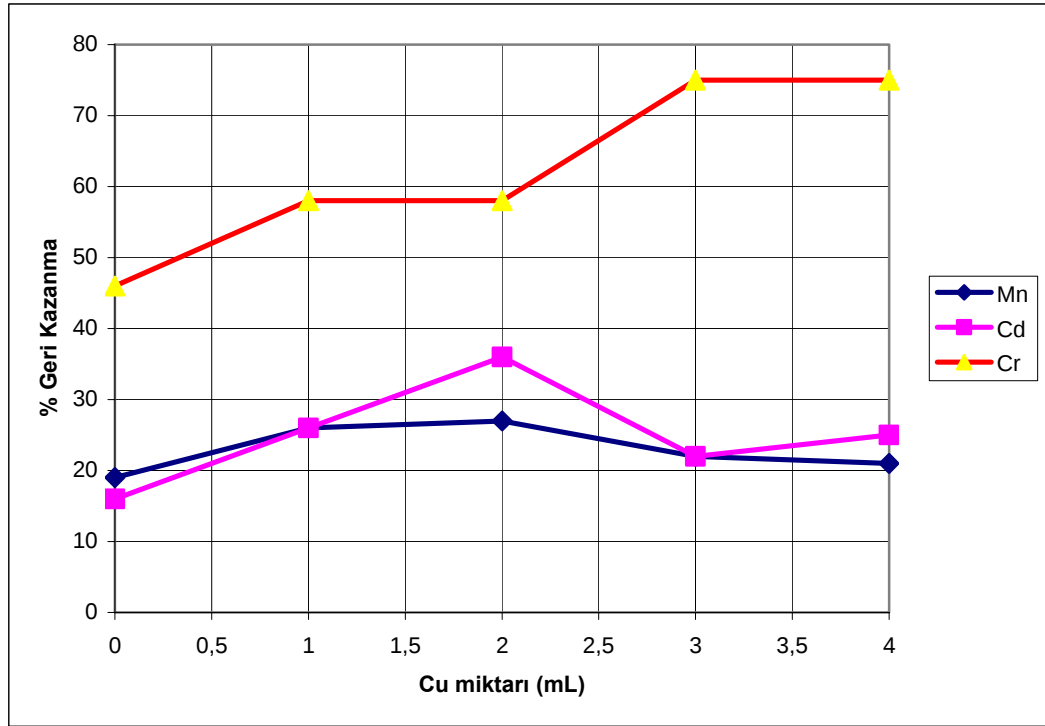
Şekil 4.1.b. Geri Kazanma Değerlerine pH'nın Etkisi

4.2. Bakır(II) Miktarının Geri Kazanmaya Etkisi

Ortama 0 – 4 mg arasında bakır(II) ilavesi yapılmıştır. Ortamda Cu(II) olmadan yapılan deneysel çalışmalarda % geri kazanma değerlerinin düşük olduğu Şekil 4.2.a. ve Şekil 4.2.b.’ de görülmektedir. Ortama 1 mg Cu(II) ilave edildiğinde geri kazanma değerlerinde bir artış gözlenmiş, ancak Cu(II) miktarı daha fazla ilave edildiğinde Cr(III) dışındaki tüm elementlerin geri kazanma değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre optimum Cu(II) miktarı 1 mg olarak belirlenmiştir.



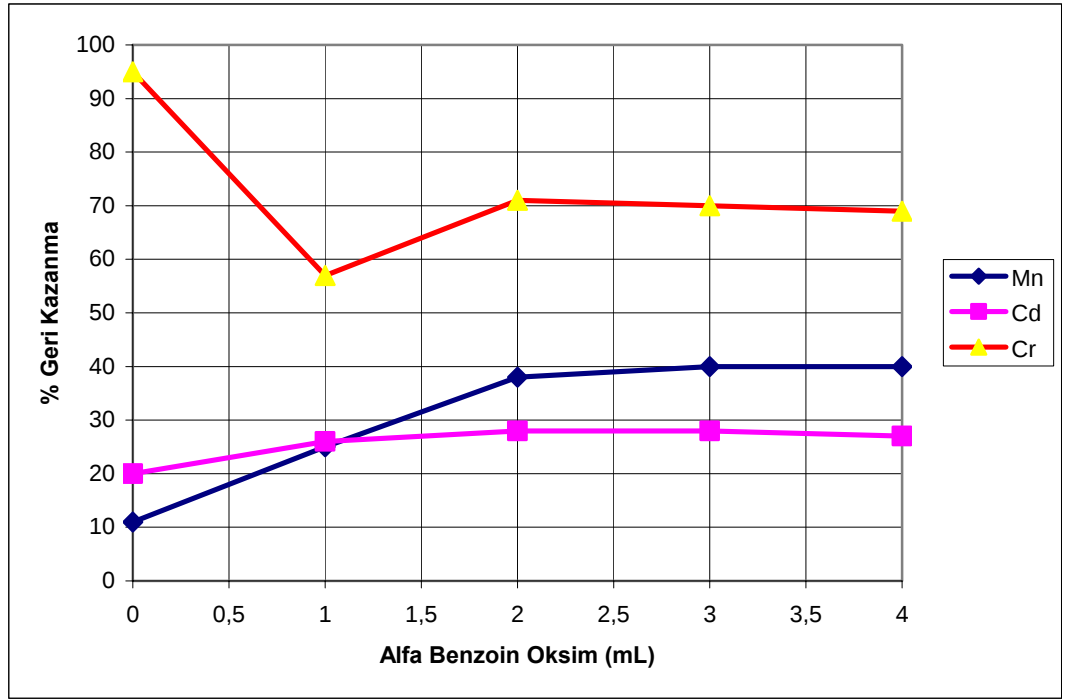
Şekil 4.2.a. Bakır(II) Miktarının Geri Kazanma Değerlerine Etkisi



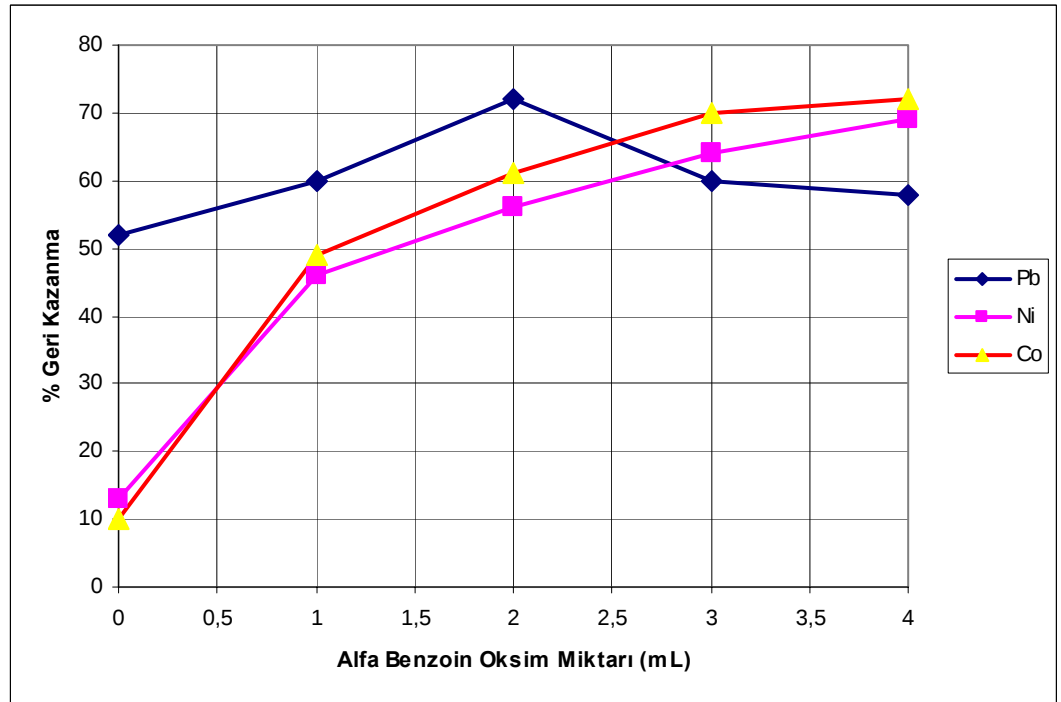
Şekil 4.2.b. Bakır(II) Miktarının Geri Kazanma Değerlerine Etkisi

4.3. α -Benzoin Oksim Miktarının Geri Kazanmaya Etkisi

Ortama 0 – 80 mg aralığında değişen miktarlarda α -Benzoinoksim ilave edilerek birlikte çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Ortamda α -Benzoinoksim olmadan yapılan deneysel çalışmalarda % geri kazanma değerlerinin düşük olduğu (Cr hariç) Şekil.4.3.' de görülmektedir. Ortama ilave edilen α -Benzoinoksim miktarı 40 mg geçtiğinde Cr, Cd ve Pb geri kazanma değerlerinde bir düşme gözlenmiş, ancak Mn, Ni ve Co elementlerinin geri kazanma değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar dikkate alınarak optimum α -Benzoinoksim miktarının 40 mg olmasına karar verilmiştir.



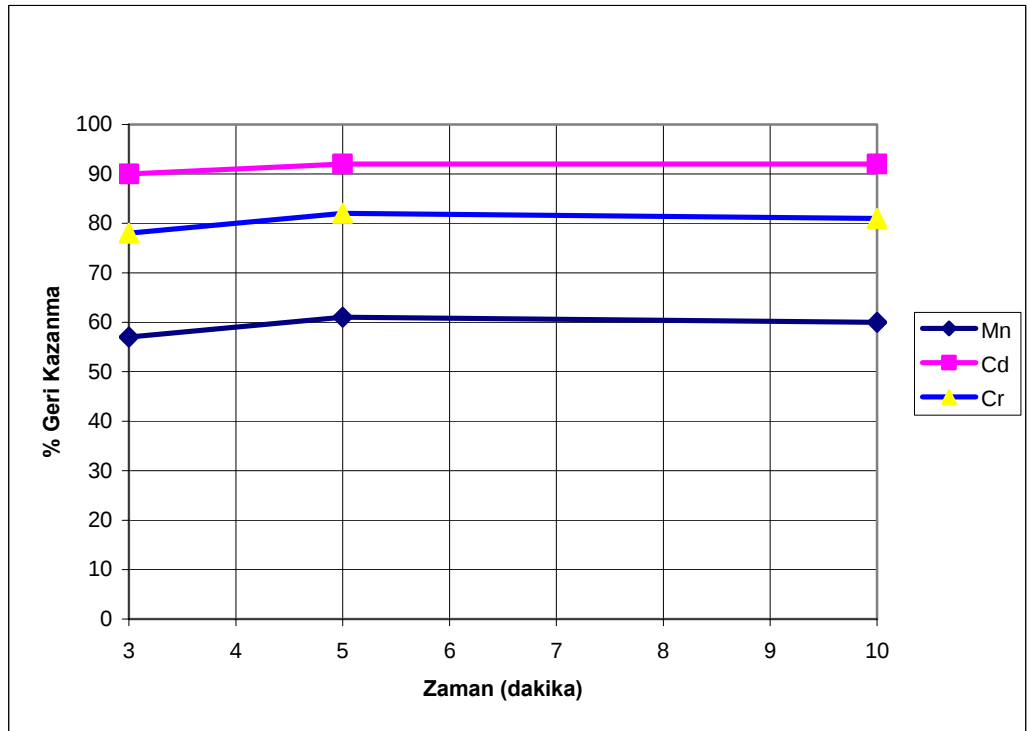
Şekil 4.3.a. α -Benzoin Oksim Miktarının Geri Kazanma Değerlerine Etkisi



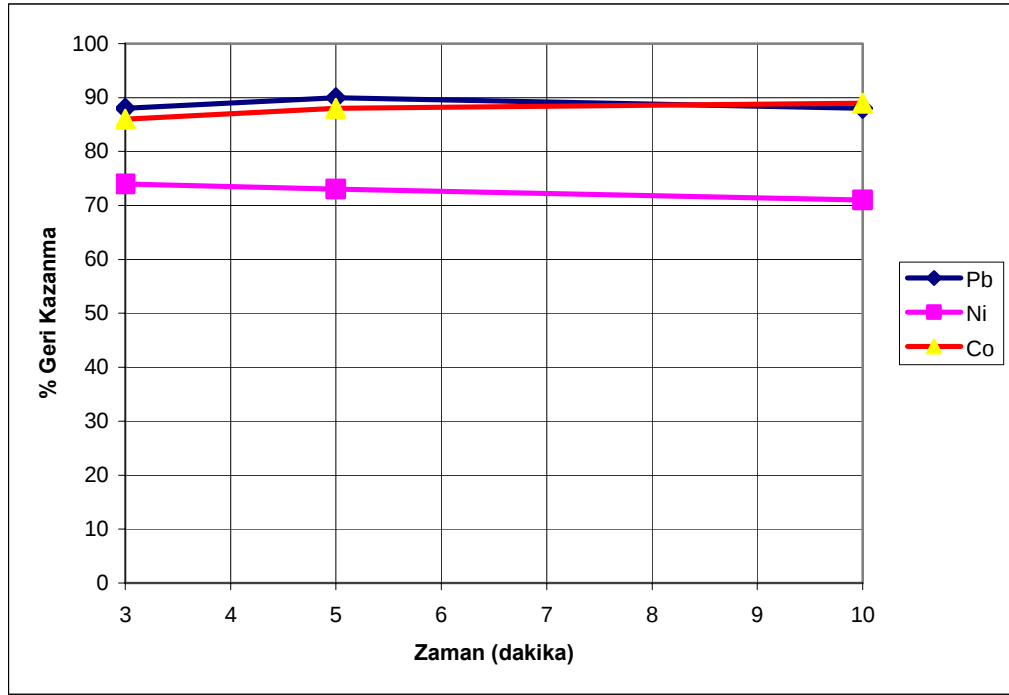
Şekil 4.3.b. α -Benzoin Oksim Miktarının Geri Kazanma Değerlerine Etkisi

4.4. Santrifüjleme Süresinin Geri Kazanmaya Etkisi

Yapılan bu çalışmada santrifüj süresinin analitlerin geri kazanma değerleri üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı Şekil 4.4.' de görülmektedir. Deneysel çalışmaların başlangıcında uygulanan 5 dakika santrifüjleme süresinin devamına karar verilmiştir.



Şekil 4.4.a. Santrifüjleme Süresinin Geri Kazanma Değerlerine Etkisi



Şekil 4.4.b. Santrifüjleme Süresinin Geri Kazanma Değerlerine Etkisi

4.5. Yöntemin Deniz Suyuna Uygulanması

Yöntemin optimizasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra, yöntem yapay deniz suyu örneğine uygulanmıştır. 50 mL örnek çözeltisi alınarak 1 mg Cu (II) çözeltisi, 40 mg α -Benzoinoksim ilave edilmiştir. pH=9' a ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) ayarlandıktan sonra, 5 dakika santrifüjlenmiştir. Çökelek ve çözelti dekantasyon ile ayrıldıktan sonra 2 mL derişik HNO_3 ilave edilmiş ve su banyosunda ısıtılarak çökelek çözölmüştür. Hacim 5 mL' ye saf su ile tamamlandıktan sonra, standart çözeltilere karşı okuması yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.1.' de verilmiştir.

Tablo.4.1. Yapay Deniz Suyunda Analitlerin Geri Kazanılması

Analit	Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	% R	N
Cr	0	-	-	3
	25	23.50 ± 1.50	94	4
Ni	0	-	-	3
	12.5	11.12 ± 0.51	89	4
Cd	0	-	-	3
	2.5	0.42 ± 0.02	17	4
Co	0	-	-	3
	12.5	10.25 ± 0.25	82	4
Pb	0	-	-	3
	25	23.00 ± 1.17	92	4
Mn	0	-	-	3
	12.5	3.75 ± 0.14	30	4

4.6. Yöntemin Hemodiyaliz Solüsyonlarına Uygulanması

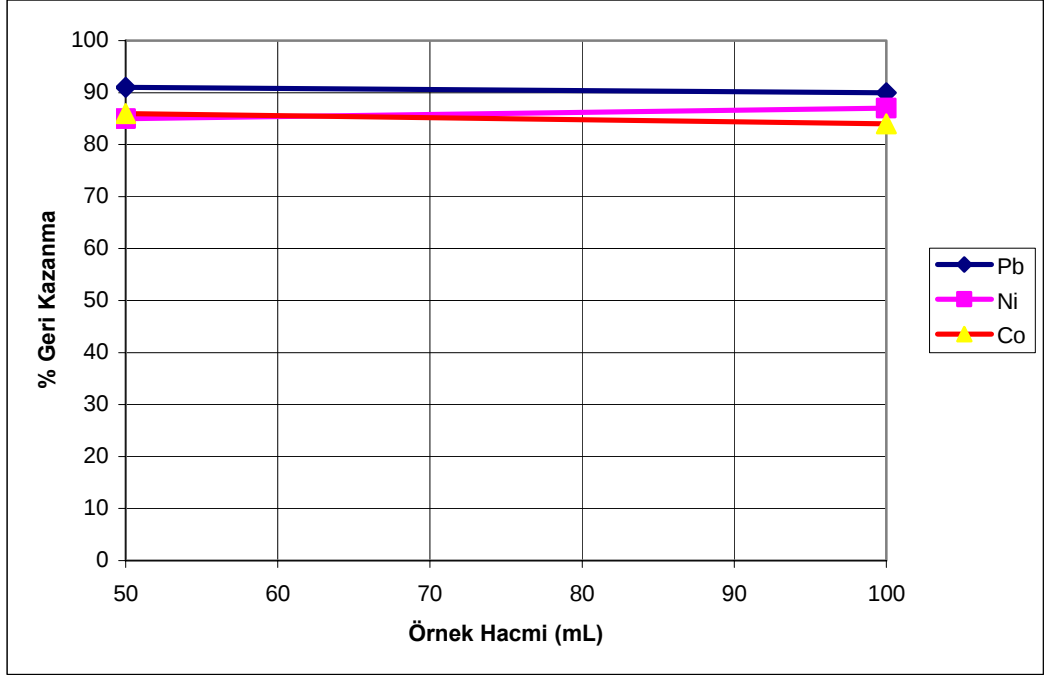
Yöntemin optimizasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra, yöntem hemodiyaliz solüsyonu örneğine uygulanmıştır. Optimum şartlar altında yapılan birlikte çöktürme işleminin sonuçları Tablo 4.2.' deki gibidir.

Tablo.4.2. Hemodiyaliz Solüsyonunda Analitlerin Geri Kazanılması

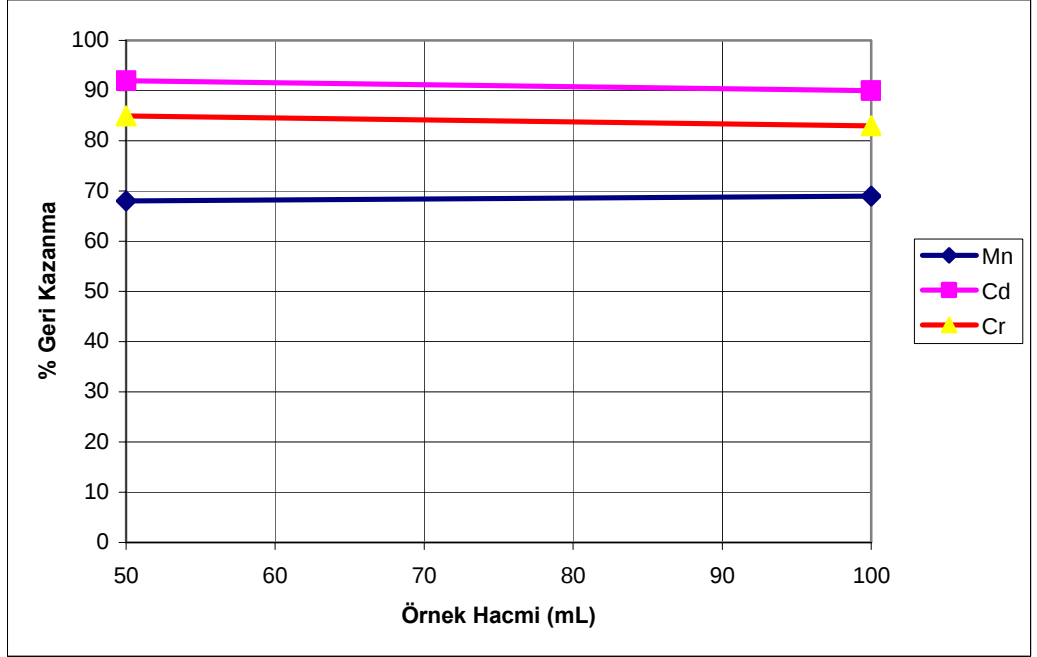
Analit	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	% R	N
Cr	0	-	-	3
	25	21.5 ± 0.49	86	4
Ni	0	-	-	3
	12.5	4.87 ± 0.19	39	4
Cd	0	-	-	3
	2.5	0.60 ± 0.03	24	4
Co	0	-	-	3
	12.5	7.37 ± 0.16	59	4
Pb	0	-	-	3
	25	15.75 ± 1.29	63	4
Mn	0	-	-	3
	12.5	3.75 ± 0.07	30	4

4.7. Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacminin geri kazanma değerleri üzerine etkisi Şekil.4.5’de gösterilmiştir. Cr, Cd, Mn, Pb , Ni ve Co iyonlarının örnek hacmi 100 ml’ ye kadar çıkartıldığında geri kazanım değerlerinde önemli bir değişme gözlenmemiş, ancak geri kazanımlar kantitatif olmadığı gözlenmiştir.



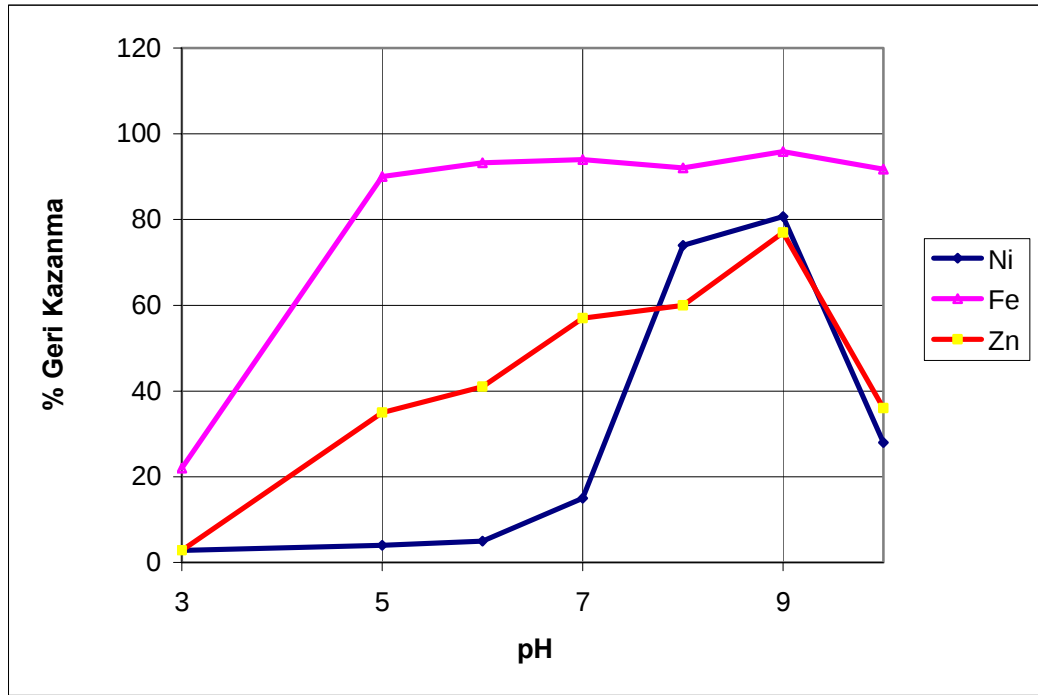
Şekil 4.5.a. Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi



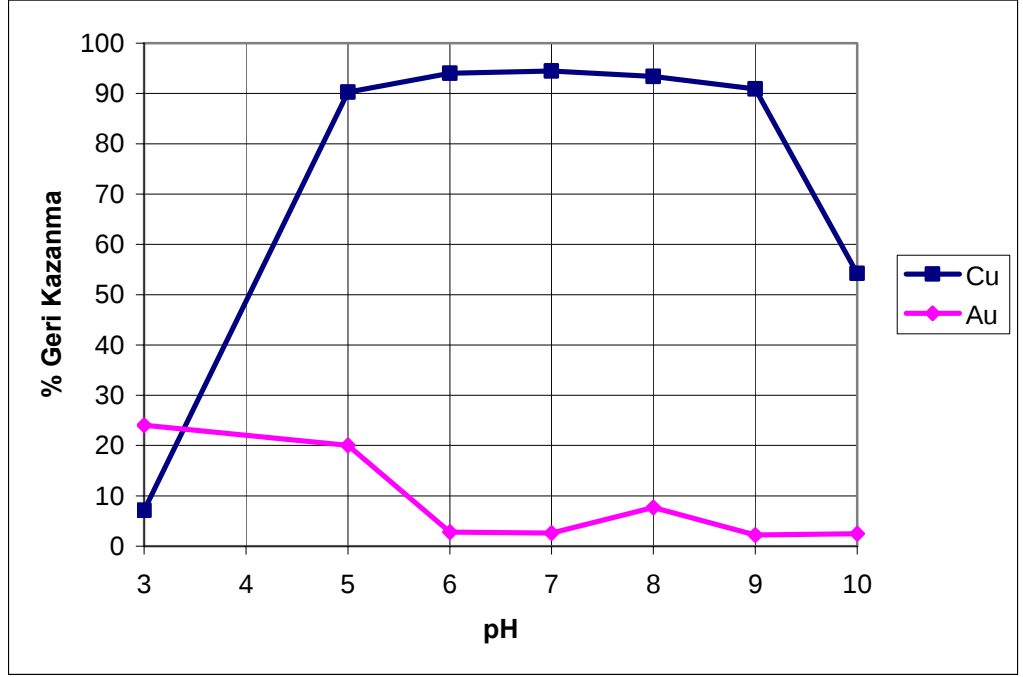
Şekil 4.5.b. Elementlerin Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi

4.8. Yöntemin Bakır ve Altın Ayırmasında Kullanılmasında pH Etkisi

Yapılan deneysel çalışmalarda da pH 3, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10’ da analitlerin geri kazanım değerleri Şekil 4.6.’ da gösterilmiştir. Bu grafiklerde yer alan geri kazanım değerleri incelendiğinde pH 6’ da sadece Cu(II) ve Fe(III) için geri kazanım değerinin kantitatif olduğu gözlenir. Au(III) için pH ın artmasıyla birlikte geri kazanım değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonra yapılacak çalışmalara pH 6 ‘da devam edilmesi uygun görülmüştür. Ayrıca pH = 6’ da altının geri kazanım değeri % 3’ dür.



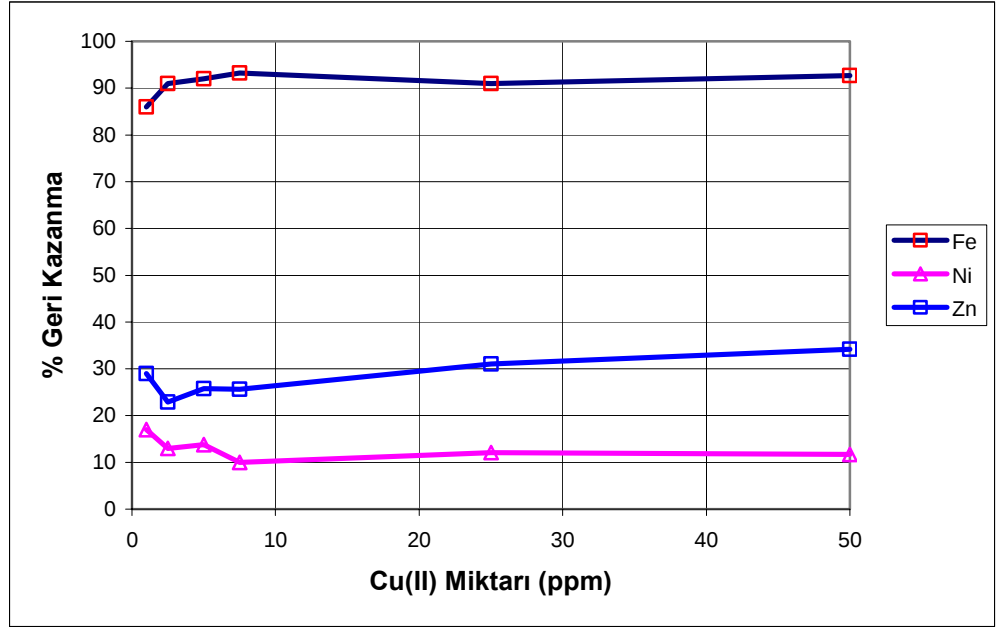
Şekil 4.6.a. Altın ve Bakır Ayırmasında pH Etkisi



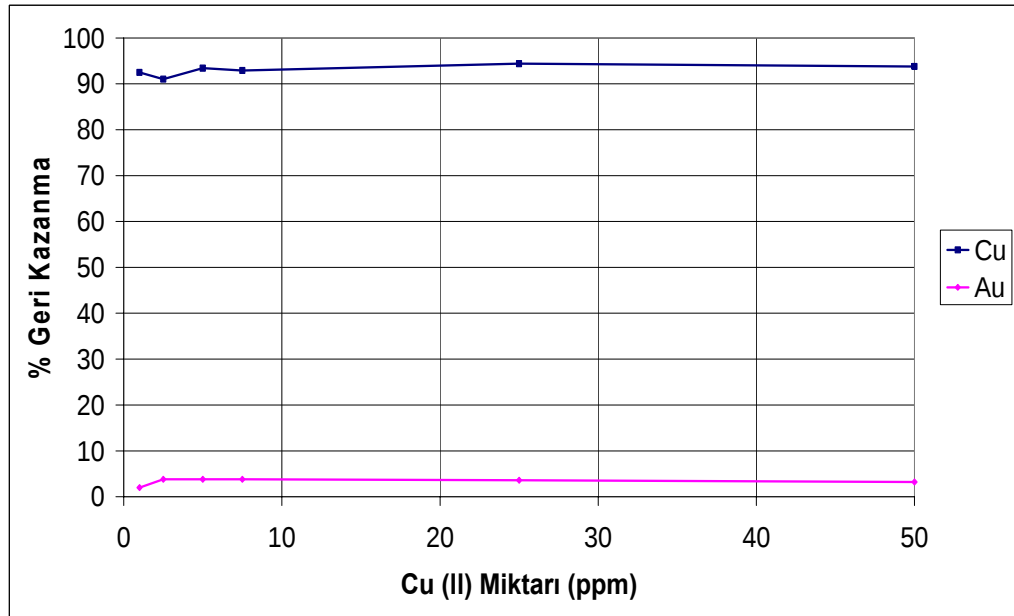
Şekil 4.6.b. Altın ve Bakır Ayırmasında pH Etkisi

4.9. Bakır ve Altın Ayırmasında Cu(II) Miktarının Etkisi

Ortamdaki değişen bakır miktarı ile analitlerin geri kazanım değerlerinin değişimi Şekil 4.7.' de gösterilmiştir. Bu grafiklerde yer alan geri kazanım değerleri incelendiğinde, bakır miktarının değişimi ile geri kazanım değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca ortama eklenen 1 ppm Cu(II)' nin geri kazanım değerinin % 92.5 , ortamda 50 ppm Cu(II) var iken geri kazanım değerinin % 94 olduğu tespit edilmiştir. Ortamdaki Cu(II) miktarının, altın geri kazanım değerlerini değiştirmedığı tespit edilmiştir.



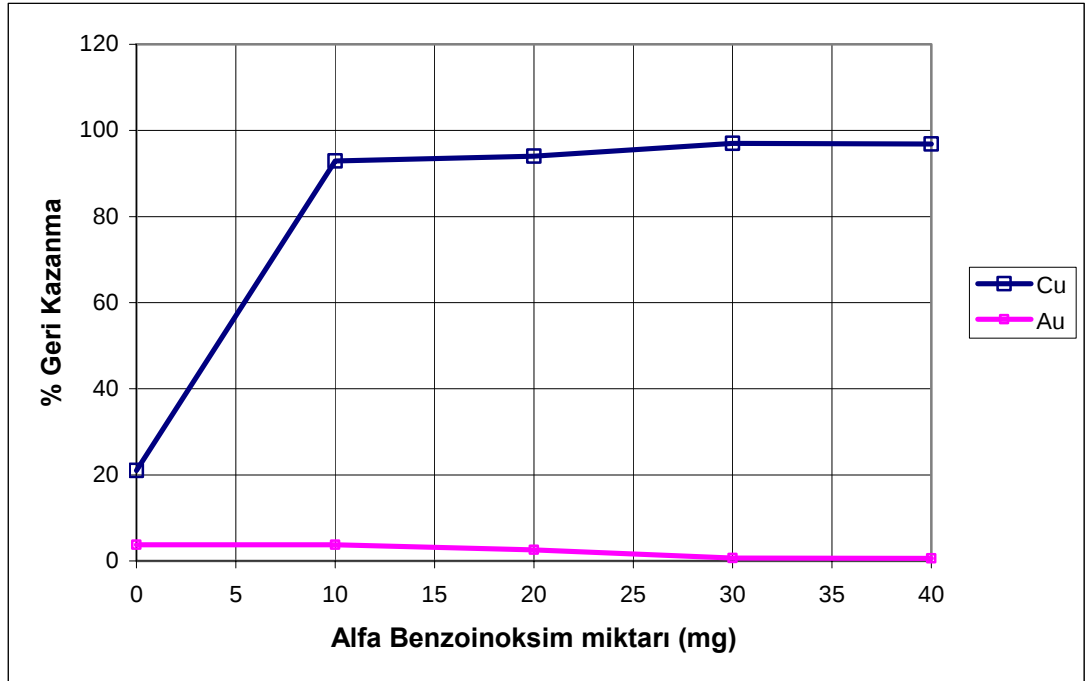
Şekil 4.7.a. Altın ve Bakır Ayırmasında Cu(II) Miktarının Etkisi



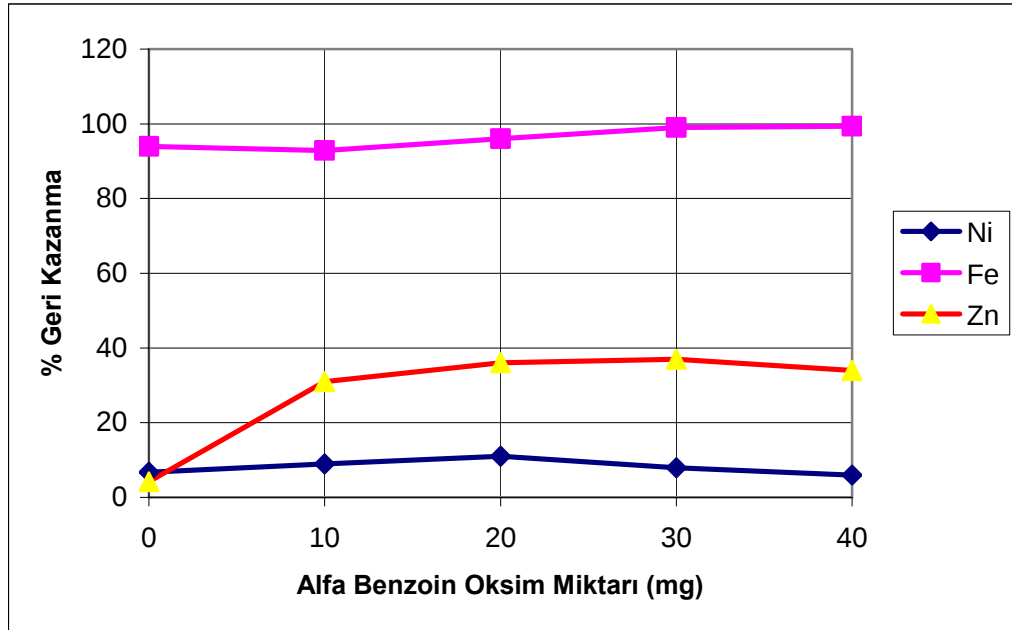
Şekil 4.7.b. Altın ve Bakır Ayırmasında Cu(II) Miktarının Etkisi

4.10. Altın ve Bakır Ayırmasında α -Benzoin Oksim Miktarının Etkisi

Ortamda değişen α -benzoinoksim miktarı ile analitlerin geri kazanım değerlerinin değişimi Şekil 4.8.' de gösterilmiştir. Ortamda hiç α -benzoinoksim yok iken Cu(II)' nin geri kazanım değerinin % 20 olduğu görülmektedir. Ortamdaki α -benzoinoksim miktarı arttırıldıkça Cu(II), Zn(II)' nin geri kazanma değeri artmış ve 30 mg' dan sonra geri kazanma değeri sabitlenmiştir. Ayrıca α -benzoinoksim miktarı arttıkça Au(III) için geri kazanma değerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak çalışmanın bundan sonraki kısımlarında 30 mg α -benzoinoksim ile devam edilmesine karar verilmiştir.



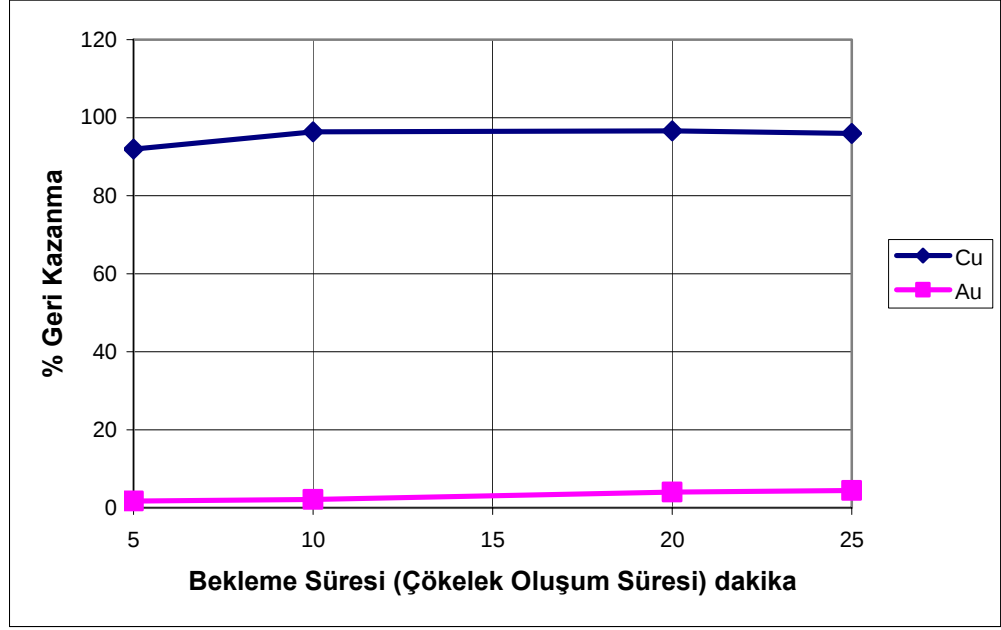
Şekil 4.8.a. Altın ve Bakır Ayırmasında α -Benzoin Oksim Miktarının Etkisi



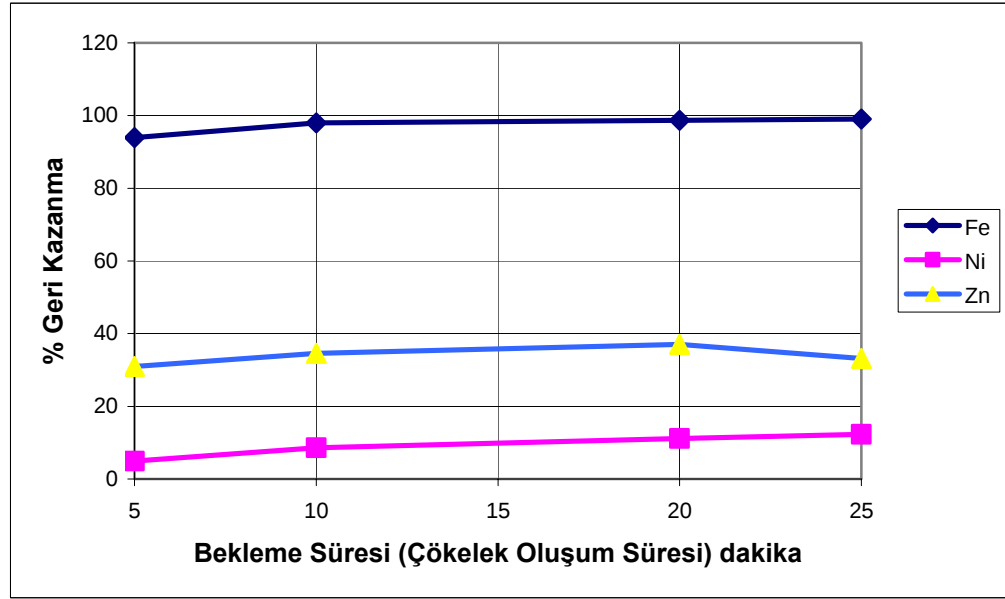
Şekil 4.8.b. Altın ve Bakır Ayırmasında α -Benzoin Oksim Miktarının Etkisi

4.11. Altın ve Bakır Ayırmasında Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi

Çökelek oluşum süresinin analitlerin geri kazanım değerlerine etkisi Şekil 4.9.' da gösterilmiştir. Bu grafiklerde yer alan geri kazanım değerleri incelendiğinde 10 dakika çökelek oluşum süresi sonunda Cu(II)' nin geri kazanım değeri sabitlenmiştir. Bu nedenle çökelek oluşum süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir. Çökelek oluşum süresi arttıkça Fe(III)' ün geri kazanım değerinde artma gözlenmiştir.



Şekil 4.9.a Altın ve Bakır Ayırmasında Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi



Şekil 4.9.b Altın ve Bakır Ayırmasında Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi

4.12. Yöntemin Altın Numunesine Uygulanması

Altın numunesi kullanılarak yapılan analizin sonucu Tablo.4.3.' de verilmiştir. Bu analiz sonuçları incelendiğinde birlikte çöktürme ile ayrılan Cu (II) miktarının 12.965 mg (% 95.2), süzüntüye geçen Cu(II) miktarının 0.65 mg (% 4.8) olduğu görülmektedir.

Tablo 4.3. Altın Numunesinin Analiz Sonuçları

ALTIN NUMUNESİ				
Analit Türü	Birlikte Çöktürme İle Ayrılan Miktar mg*	Süzüntüye Geçen Miktar mg*	Toplam Miktar mg	% Bileşim
Cu	12.965 ± 0.813	0.65 ± 0.0455	13.615	% 2.70
Au	13.199 ± 0.789	473.36 ± 29.21	486.559	% 96.5
Fe	0.697 ± 0.0512	0.021 ± 0.0015	0.718	% 0.14
Zn	0.068 ± 0.0085	0.131 ± 0.0149	0.199	% 0.039
Ni	0.252 ± 0.026	2.240 ± 0.21	2.492	% 0.49

4.13. Yöntemin Diğer Analiz Metotları ile Karşılaştırılması:

XRF spektrometresi kullanılarak analizi yapılan altın numunesinin analiz sonuçları ve üzerinde çalıştığımız metot kullanılarak yapılan analiz sonuçlarının karşılaştırılması Tablo 4.4.' de verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde, bakır için iki analiz yöntemi arasındaki farkın % 0.476 olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4 Yöntemin Diğer Analiz Metotları İle Karşılaştırılması

ALTIN NUMUNESİ			
Analit Türü	Birlikte Çöktürme Analiz Sonucu	XRF Analiz Sonucu	% Fark
Cu	% 0.422	% 0.420	% 0.476

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Zenginleştirme yöntemlerinin amacı, ortamda çok düşük miktarda bulunan türlerin tayinlerinin yapılabilmesi ve tayin edilecek türün bulunduğu ortamdan ayrılmasıdır. Zenginleştirme işlemlerinde kullanılan teknikler; sıvı sıvı ekstraksiyonu, adsorbent ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme, iyon değiştirme ve elektrobiriktirmedir. Ortamda eser düzeyde bulunan türlerin analizlerini klasik yöntemlerle yapmak mümkün değildir. Çöktürücü reaktif ile ortamdaki düşük derişimli türlerin oluşturacağı bileşiklerin oluşum sabiti çok yüksek, $K_{çç}$ ' si çok düşük olsa bile, küçük miktartlı çökelekler ve kolloidal çökelekler nedeniyle klasik analiz yöntemlerinin kullanılması mümkün değildir. Bu nedenlerle uygulanan birlikte çöktürme işlemi sayesinde, analitlerin hem zenginleştirilmesi hemde matriks bileşenlerinden ayrılması sağlanmıştır.

Bu tez kapsamında, birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak bazı eser elementlerin zenginleştirilmesinde toplayıcı çökelek olarak, Cu (II) ve α - benzoinoksim' den oluşan Cu (II) α - benzoinoksim kompleksi incelendi. Cu (II) α - benzoinoksim kompleksi ile birlikte çöktürme tekniğı ile Cr(III), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II) ve Cd(II) iyonlarının % geri kazanımları tayin edildi. Ayrıca altın ve bakırın bir arada bulunduğu ortamlarda altından bakırın ayrılması incelendi.

Üzerinde çalışılan bu zenginleştirme ve ayırma yönteminde; pH , Cu (II) miktarı, α - benzoinoksim miktarı, örnek hacmi, santrifüjleme süresinin etkisi, çökelek oluşum süresinin etkisi gibi analitik parametreler incelenmiştir. Analitlerin kantitatif olarak tayinleri için analitik kriter olarak % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kullanıldı.

Geri kazanma (% R) değeri yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçü olarak kullanıldı. Geri kazanma değeri; tayin ile bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime oranının yüzdesi olarak ifadesidir.

Birlikte çöktürme yönteminde, Cu (II) α - benzoinoksim kompleksi ile analit iyonların çökmesi ortamın pH'sına bağılı olduğundan, pH'nın etkisi incelendi. Bunun için ağır metal ihtiva eden model çözeltilerde 3-9 aralığındaki pH değerleri çalışıldı. Geri kazanma değerlerinin pH ile değışimi Şekil 4.1.a. ve Şekil 4.1.b.' de verilmiştir. Bu çalışmada model çözeltiliye eklenen bakır(II) miktarı 1mg' dır. Çökelek oluşması için 5 dakika beklenmiş ve 3500 rpm' de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Her bir pH değeri için üç paralel çalışılmıştır. Ortaya çıkan sonuçlar incelendiğinde, pH değeri arttıkça % geri kazanmalar artmıştır. pH 9 da sadece Cr(III)' un geri kazanma değerinin kantitatif olduğu diğer analitlerin geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı gözlenmiştir. pH 9 un üzerine çıkılmamıştır. pH 9 un üzerine çıkılmamasının nedeni ise ortamdaki türlerin yüksek pH da kendi hidroksit bileşiklerini oluşturarak çökmeleridir. pH ayarlamada NH₃ tercih edilmiştir. NaOH ve HCl seçilmemesinin sebebi ise, yüksek pH larda bakırın hidroksidi şeklinde çökmesini engellemektir. Bakır hidroksidi halinde çökseydi çalışma yine amacı dışına çıkmış olurdu.

Birlikte çöktürme yönteminde Cu(II) miktarının geri kazanma değerlerine etkisi Şekil 4.2.a. ve Şekil.4.2.b.' de verilmiştir. Ortama 0-4 mg arası bakır(II) iyonları ilave edildi. Elde edilen sonuçlara göre, bakır(II) ilavesi olmadan yapılan çalışmalarda analitlerin geri kazanmalarının düşük olduğu görülmektedir. Ortama 1 mg Cu(II) ilave edildiğinde geri kazanma değerlerinde bir artış gözlenmiş , ancak Cu(II) miktarı daha fazla ilave edildiğinde Cr(III) dışındaki tüm elementlerin geri kazanma değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmaların sonucunda kullanılacak bakır(II) miktarının 1 mg olmasına karar verilmiştir.

Birlikte çöktürme yönteminde α -Benzoin Oksim miktarının geri kazanma değerlerine etkisi Şekil 4.3.a. ve Şekil.4.3.b.' de verilmiştir. Ortama 0-80 mg arası α -Benzoin Oksim ilave edildi. Optimum şartlarda zenginleştirme işlemi uygulandı. Elde edilen sonuçlara göre, α -Benzoin Oksim ilavesi olmadan yapılan çalışmalarda analitlerin geri

kazanmalarının düşük (Cr hariç) olduğu görülmektedir. Ortama ilave edilen α -Benzoin Oksim miktarı 40 mg geçtiğinde Cr, Cd ve Pb geri kazanma değerlerinde bir düşme gözlenmiş , ancak Mn, Ni ve Co elementlerinin geri kazanma değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar dikkate alınarak optimum α -Benzoin Oksim miktarının 40 mg olmasına karar verilmiştir.

Birlikte çöktürme yönteminde analitlerin geri kazanma değerlerine santrifüj süresinin etkisi incelendi. Bu çalışmada optimize edilmiş şartlarda hazırlanan model çözeltilerin pH sı 9'a ayarlandıktan sonra 3500 rpm santrifüj hızında farklı sürelerde (3-10 dk) çökelekler santrifüjlendi. Sonuçlar Şekil 4.4.a. ve Şekil 4.4.b' de verilmiştir. Santrifüj süresinin analitlerin geri kazanma değerleri üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. Deneysel çalışmaların başlangıcında uygulanan 5 dakika santrifüjleme süresinin devamına karar verilmiştir.

Yöntemin uygulanabilirliğini denemek amacıyla analitik saflıkta kimyasallar kullanarak yapay deniz suyu hazırlanmış ve optimize şartlar altında birlikte çöktürme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo.4.1. de verilmiştir. Analitlerin geri kazanma değerleri Cr için; % 94, Ni için; % 89, Cd için; % 17, Co için; % 82, Pb için; % 92, Mn için; % 30 dur. Bu değerler incelendiğinde Mn ve Cd' un geri kazanma değerlerinde önemli bir düşme olduğu, bunda ortamda artan tuz derişimine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Geri kazanma değerlerinde kantitatif bir değer olmadığı için , yöntemin deniz suyuna uygulanmasının sağlıklı olmadığına karar verilmiştir.

Yöntem hemodiyaliz solüsyonlarına uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo.4.2. de verilmiştir. Analitlerin geri kazanma değerleri Cr için; % 86, Ni için; % 39, Cd için; % 24, Co için; % 59, Pb için; % 63, Mn için; % 30 dir. Bu sonuçlarla yapay deniz suyunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, geri kazanma değerlerinde genel bir düşme olduğu gözlenmiştir (Mn hariç). Geri kazanma değerlerinde kantitatif bir değer olmadığı için, yöntemin hemodiyaliz solüsyonlarına uygulanamayacağına karar verilmiştir.

Örnek hacminin geri kazanma üzerindeki etkisini incelemek için optimum şartlarda hazırlanan farklı hacimlerde (50-100 mL) model çözeltilerin Cu (II) α - benzoinoksim kompleksi ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. Örnek hacminin geri kazanma değerleri üzerine etkisi Şekil.4.5.'de verilmiştir. Cr, Cd, Mn, Pb , Ni ve Co iyonlarının örnek hacmi 100 ml' ye kadar çıkartıldığında geri kazanım değerlerinde önemli bir değişme gözlenmemiş, ancak geri kazanımların kantitatif olmadığı gözlenmiştir.

α - Benzoinoksim' in Cu(II) ile oluşturduğu kompleksten faydalanarak, altın ve bakırın birbirinden ayrılması üzerine çalışılmıştır. Bunun için; 10 ppm Cu(II), 10 ppm Zn(II), 10 ppm Fe(III), 10 ppm Ni(II) ve 10 ppm Au(III) bulunan ortama α - Benzoinoksim ilave edilmiş pH ayarlandıktan sonra çökeleğin oluşması beklenmiş ve daha sonra ultrafiltrasyonla ayırma yapılarak, çökelek çözüldükten sonra AAS' de okuması yapılmıştır.

Altın ve bakır bulunan ortamda pH' nın etkisi incelemek amacıyla 10 ppm Cu(II), 10 ppm Zn(II), 10 ppm Fe(III), 10 ppm Ni(II) ve 10 ppm Au(III) bulunan ortama 20 mg α - Benzoinoksim ilave edildi. NH₃ çözeltisi kullanılarak pH 3-10 aralığındaki değerlere ayarlandı. Çökelek oluşması için 10 dakika beklendi ve ultrafiltrasyonla ayırma işlemi gerçekleştirildi. Geri kazanma değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.6.a. ve Şekil 4.6.b.' de verilmiştir. Ortaya çıkan sonuçlar incelendiğinde, pH 9' a kadar Ni, Fe, Zn ve Cu' ın % geri kazanımları artmıştır. pH 9 dan sonra bu analitlerin geri kazanma değerleri düşmüştür. Ayrıca Au' nın % geri kazanma değeri pH arttıkça azalmıştır. pH 6' da Au için geri kazanma değeri % 2.8 iken Cu için bu değer % 94' dür. Bu nedenle pH=6'da çalışılmaya karar verilmiştir.

Altın ve bakır ayırma yönteminde Cu(II) miktarının geri kazanma değerlerine etkisi Şekil 4.7.a. ve Şekil.4.7.b.' de verilmiştir. Ortama 1-50 ppm arası bakır(II) iyonları ilave edildi. Elde edilen sonuçlara göre, ortamda 1 ppm Cu(II) bulunduğunda, Cu(II)' nin geri kazanma değeri % 92.5 iken, Au' nın geri kazanma değeri % 2' dir. Ortamdaki Cu(II) miktarının derişimi ile geri kazanım değerlerinde önemli bir değişme olmadığı tespit edilmiştir.

Altın ve bakır ayırma yönteminde α -Benzoinoksim miktarının geri kazanma değerlerine etkisi Şekil 4.8.a. ve Şekil.4.8.b.' de verilmiştir. 10 ppm Cu(II), 10 ppm Zn(II), 10 ppm Fe(III), 10 ppm Ni(II) ve 10 ppm Au(III) bulunan ortama 0-40 mg arası α -Benzoinoksim ilave edildi. Optimum şartlarda ayırma işlemi uygulandı. Elde edilen sonuçlara göre, α -Benzoin Oksim miktarı arttıkça Cu(II) geri kazanım değerinin arttığı, Au' nın ise geri kazanım değerinin azaldığı gözlenmiştir. Ortamda 30 mg α -benzoin oksim varken Cu(II)' nin geri kazanım değerinin en yüksek olduğu (% 97) tespit edilmiştir. Bu sonuçlar dikkate alınarak optimum α -Benzoin Oksim miktarının 30 mg olmasına karar verilmiştir.

Altın ve bakır ayırma yönteminde analitlerin geri kazanma değerlerine çökelek oluşum süresinin etkisi incelendi. Bu çalışmada optimize edilmiş şartlarda hazırlanan model çözeltilerin pH sı 6' ya ayarlandıktan sonra farklı sürelerde (5-25 dk) bekletildi. Çökelek oluşum süresinin geri kazanım değerlerine etkisi Şekil 4.9.a .ve Şekil 4.9.b.' de verilmiştir. Çökelek oluşum 5 dakika iken geri kazanım değerleri düşük çıkmıştır. Çökelek oluşum süresi 10 dakika iken geri kazanım değerlerinde artma gözlenmiş, çökelek oluşum süresi 20 dakikayı geçtiğinde ise geri kazanım değerlerinde düşme gözlenmiştir. 10 dakika çökelek oluşum süresi için Cu(II)' nin geri kazanım değeri % 96.4' dür. Bu sonuçlara dayanarak çökelek oluşum süresinin 10 dakika olmasına karar verilmiştir.

Altın ve bakır ayırma yöntemin uygulanabilirliğini denemek amacıyla, kral suyunda çözülen altın numunesine, optimize şartlar altında birlikte çöktürme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo.4.3. de verilmiştir. Burada birlikte çöktürme yöntemiyle ayrılan analitlerin yanı sıra süzüntüdeki analitlerin analizleride yapılmıştır. Birlikte çöktürme ile ayrılan Cu (II) miktarı 12.965 mg iken, süzüntüye geçen Cu(II) miktarı 0.65 mg' dır. Bu değerleri kullanarak ortamdaki bakırın % 95.3' nün birlikte çöktürme yöntemi ile ayrıldığını, % 4.7' sinin ise süzüntüye geçtiği tespit edilmiştir. Bu sonucun model çalışmalardaki sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Altın ve bakır ayırma yöntemi, diğer analiz yöntemleriyle karşılaştırılarak doğruluğu kontrol edilmiştir. Bir altın numunesinin analizi hem XRF spektrometresi ile hemde

birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak yapılmıştır. XRF spektrometresi ile yapılan analiz sonucunda, ortamda ki Cu(II) % 0.42, birlikte çöktürme yöntemi ile yapılan analiz sonucunda ise ortamda ki Cu(II) % 0.422 olarak tespit edilmiştir. İki yöntem ile elde edilen analiz sonucu arasındaki fark % 0.476' dir. Bu sonuç yöntemin altın numunesine uygulandığında altın ve bakır ayırmasında kantitatif sonuçlar elde edileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York, 1983.
2. Morrison, G.H., Trace Analysis Physical Methods, John Wiley and Sons, New York, 1967.
3. Mizuke, A., Preconcentration Techniques in Inorganic Trace Analysis, Fresenius Z. Anal. Chem., 324, 672 – 677, 1986.
4. Atanassova, D., Stefanova V, Russeva E, Co-precipitative Pre-concentration with Sodium Diethyldithiocarbamate and ICP-AES Determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in Water, Talanta, 47, 1237–1243, 1998.
5. Mincezweski, J., Chwastowska, J., Dybesynski, R., Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd. New York, Chichester, 1982.
6. Tokalıoğlu, S., Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1997.
7. Divrikli, Ü., Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
8. Armağan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
9. Saraçoğlu, S., Chromosorb–102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2001.
10. Soylak, M., Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal incelenmesi ve Tungsten Tayini için Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1993.
11. Vandecasteele, C., Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, s.1-7, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.

12. Zucheng, J., Schramel, P., Determination of Trace Amounts of Molybdenum in Water Sample by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Cobalt dithiocarbamate Coprecipitation, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 343, 600–603, 1992.
13. Zhang, L., Morita, Y., Sakuragawa, A., Isozaki, A., Differential determination of trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in seawater by solid sampling atomic absorption spectrometry after preconcentration by coprecipitation with a nickel–pyrrolidine dithiocarbamate complex, *Anal. Chim. Acta*, 508, 99–105, 2004.
14. Sun, Y. C., Yang, J. Y., Simultaneous determination of arsenic(III, V), selenium(IV, VI), and antimony(III, V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis, 395, 293–300, 1999.
15. Zhang, O., Minami, H., Inoue, S., Atsuya, I., Preconcentration by coprecipitation of chromium in natural waters with Pd/8-quinolinol/tannic acid complex and its direct determination by solid-sampling atomic absorption spectrometry, *Analytica Chim. Acta*, 401, 277–282, 1999.
16. Elçi, L., Saraçoğlu, S., Applying Magnesium Hydroxide Coprecipitation Method for Trace Analysis to Dialysis Concentrate, *Talanta*, 45, 1305–1310, 1998.
17. Duan, T., Kang, J., Chen, H., Zeng, X., Determination of ultra-trace concentrations of elements in high purity tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry after $\text{Fe}(\text{OH})_3$ coprecipitation, 58, 1679–1685, 2003.
18. Peker, K.D.S, Turkoglu, O., Soylak, M., Dysprosium(III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters, 73, 345–353, 2007.
19. Umashankar, V., Radhamani, R., Ramadoss, K., Murty, D.S.R., Simultaneous separation and preconcentration of trace elements in water samples by coprecipitation on manganese dioxide using D-glucose as reductant for KMnO_4 , 57, 1029–1038, 2002.
20. Tuzen, M., Saygi, K.O., Soylak, M., Separation and speciation of selenium in food and water samples by the combination of magnesium hydroxide coprecipitation-graphite furnace atomic absorption spectrometric determination, 71, 424–471, 2007.

21. Minamisawa, H., Kuroki, H., Arai, N., Okutani, T., Coprecipitation of ruthenium with chitosan and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 398, 289–296, 1999.
22. Gopi Krishna, P., Mary Gladis, J., Rambabu, U., Prasada Rao, T., Naidu G. R. K., Preconcentrative separation of chromium(VI) species from chromium(III) by coprecipitation of its ethyl xanthate complex onto naphthalene, *Talanta*, 63, 541–546, 2004.
23. Jianbo, S., Determination of Trace Amounts of Germanium by Flow Injection Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry with On-line Coprecipitation, *Talanta*, 56, 711 – 716, 2002.
24. Esteban, A.M., et al., Determination of Trace Metals in Waters and Compost by On-line Precipitation Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry or Ion Chromatography, *Talanta*, 48, 959–966, 1999.
25. Nakamura, T., et al. Direct Atomization Atomic Absorption Spectrometric Determination of Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, and Pb in Water with Zirconium Hydroxide Coprecipitation, *Analyst*, 119, 1397–1401, 1994.
26. Akagi, T., Haraguchi, H., Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals Using 10 mL of Seawater by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Gallium Coprecipitation Microsampling Technique, *Analytical Chemistry*, 62, 81-85, 1990.
27. Hiraide, M., Sheng Chen, Z., Kawaguchi, H., Coprecipitation of Traces of Heavy Metals with Indium Hydroxide For Graphite-furnace Atomic absorption Spectrometry, *Anal. Sci.*, 7, 65–68, 1991.
28. Doner, G., Ege, A., Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, *Anal. Chim. Acta*, 547, 14 – 17, 2005.
29. Zucheng, J., Schramel, P., Determination of Trace Amounts of Molybdenum in Water Sample by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Cobalt-dithiocarbamate Coprecipitation, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 343, 600–603, 1992.

30. Kagaya, S., Kosumi, S., Ueda, J., Differential Pulse Polarographic Coprecipitation Tecniqe with Indium Hyroxide, Anal. Sci., 10, 83–87, 1994.
31. Fujino, O., Determination of Ytterbium in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation and Solvent Extraction, Anal.Sci., 7, 889-892, 1991.
32. Sahin, U., et al., Determination of trace metals in water samples by flame atomic absorption spectrometry after co-precipitation with $\text{In}(\text{OH})_3$, Chem. Anal., 50, 529–537, 2005.
33. Atsumi, K., Minami, T., Ueda, J., Determination of Cadmium in Spring Water by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Ytterbium Hydroxide, Anal. Sci.,21, 647–649, 2005.
34. Merritt, W., Setle, D., Instrumental Methods of Analysis, p.129–138, International Student Edition, New York, 1981.
35. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümantal Analiz, s.192, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
36. Gündüz, T., İnstrümental Analiz, s.317 – 332, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1990.
37. Kuñç, Ş., Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 12, 1994.
38. Ebden, L., An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, A Self Teaching Approach, s. 42 – 57, Hayden, London, 1982.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Murat ALTAN

Baba Adı: Alaettin

Anne Adı: Gülhanım

Doğum Yeri: Kayseri

Doğum Tarihi: 09.08.1982

İlk ve orta öğrenimini Kayseri’ de tamamladı. 2000 yılında girdiği Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ nü 2004 yılında bitirdi. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ nde yüksek lisans öğrenimine başladı.

İletişim Bilgileri: Selimiye Mah. Göreme Sit. Sevgi Ap. 23/8 Melikgazi/KAYSERİ