

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİRLİKTE ÇÖKTÜRME VE KATI FAZ ÖZÜTLEMESİ
İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ
ZENGİNLEŞTİRİLMELERİ**

**Tezi Hazırlayan
Funda AYDIN**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi**

**Ağustos 2008
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİRLİKTE ÇÖKTÜRME VE KATI FAZ ÖZÜTLEMESİ
İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ
ZENGİNLEŞTİRİLMELERİ**

**Tezi Hazırlayan
Funda AYDIN**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi**

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
EÜBAP-FBT 05 15 kodu ile desteklenmiştir.

**Ağustos 2008
KAYSERİ**

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK danışmanlığında **Funda AYDIN** tarafından hazırlanan “**Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

05.08.2008

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Şenol KARTAL



Üye : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK



Üye : Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU



Üye : Doç. Dr. Orhan TÜRKOĞLU



Üye : Doç. Dr. Durali MENDİL

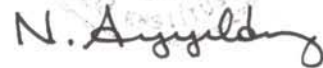


ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 18/08/2008 tarih ve 2008/25-06 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

18 / 08 / 2008.





Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yazar, bu çalışmanın çeşitli aşamalarında destek ve katkılarından dolayı, aşağıda adı geçen kişi ve kuruluşlara içtenlikle teşekkür eder.

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK (Tez Danışmanı), çalışmanın tüm aşamalarında bilgi ve deneyimleri ile araştırma konusu ve yöntemlerinin belirlenmesinde, laboratuvar çalışmalarının gerçekleştirilmesinde, değerlendirme ve tezin oluşum aşamasında yol gösterici olmuştur.

Tez İzleme Komitesi üyeleri, Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU (Erciyes Ü.) ve Doç. Dr. Orhan TÜRKOĞLU (Erciyes Ü.) dönem raporlarını ve sunumları özenle incelemişler ve tez metninin son şeklini almasında öneri ve yorumları ile katkı sağlamışlardır. Tez İzleme Komitesi üyelerinin yanı sıra, Doç. Dr. İbrahim NARİN (Erciyes Ü.) ve Yrd. Doç. Dr. Mustafa SAÇMACI (Bozok Ü.) ile yüksek lisans öğrencilerinden Döndü Serpil KAÇAR PEKER ve Esra KORKMAZ laboratuvar çalışmaları sürecinde katkı sağlamışlardır.

Sunulan tez çalışmasının deneysel bölümü, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü (DSİ), Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol Dairesi Başkanlığı (TAKK), Kimya Laboratuvarı ve Erciyes Üniversitesi, Fen – Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı Laboratuvarı olanaklarından faydalanılmıştır. Laboratuvar çalışmaları sürecinde, Laborant Ümit ÖZEL (DSİ-TAKK), Laborant İbrahim SİVAS (DSİ-TAKK) ve Kimya Yük. Müh. Nermin KALENDER (DSİ-TAKK) katkı sağlamışlardır.

Bugünkü birikimlerimin oluşmasında, maddi ve manevi katkılarından dolayı annem Zeynep ARMAĞAN ve babam Süleyman ARMAĞAN’a teşekkür ederim. Son olarak; bu çalışmanın gerçekleşmesi aşamasında özverili, destekleyici ve teşvik edici tavırlarından dolayı eşim Harun AYDIN ve oğlum Serdar AYDIN’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

BİRLİKTE ÇÖKTÜRME VE KATI FAZ ÖZÜTLEMESİ İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMELERİ

Funda AYDIN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Ağustos 2008

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bu tez çalışmasında, çevresel örneklerde bulunan eser metal iyonlarının tayini için birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonuna dayanan dört farklı zenginleştirme yöntemi geliştirildi.

Katı faz ekstraksiyonuna dayanan çalışmalar, Duolit XAD 761 reçinesi üzerinde, uranyum(VI) ve toryum(IV) metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve 1-nitroso-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi üzerinde uranyum(VI), toryum(IV), titan(IV), demir(III), kurşun(II) ve krom(III) metal iyonlarının zenginleştirilmesidir. Birinci çalışmada, uranyum ve toryum metal iyonları fenil floron ligandı ile şelatlarına dönüştürüldü. Sonra, metal iyonları ICP-MS ile tayin edildi. Geliştirilen metot, bazı su örneklerinin analizine uygulandı. Ortalama geri kazanma (%R), yüzde bağıl standart sapma (% BSS), güven aralığı (GA) ve gözlenebilme sınırı (GS) değerleri sırasıyla % 95.2-97.6, % 2.3 -4.5, 1.6- 3.2 ve 4.5- 6.3 ng/L (N= 15) aralığında bulunmuştur.

Diğer çalışmada, MCI GEL CHP20P reçinesi 1-nitroso-2-naftol ligantının aşırısı ile doyuruldu ve doyurulmuş reçine kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. Metal iyonları ICP-MS ile tayin edildi. Yöntemin doğruluğu için yöntem bu metal iyonlarından bazılarını içeren çeşitli sertifikalı referans maddelerinin analizine uygulandı. Yöntemin % R, % BSS, GA ve GS değerleri, sırasıyla % 96-98, % 1.6-3.2, 1.3-2.2 ve 0.03-0.60 µg/L (N=15) aralığında bulunmuştur. Önerilen metot, çeşitli su örneklerinin analizine başarıyla uygulanmıştır.

Tezin ikinci bölümü birlikte çöktürme tekniğine dayanmaktadır. İlk çalışma, Cu(II)-9-

fenil-3-floron kullanılarak Au(III), Bi(III), Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Th(IV) and U(VI) metal iyonlarının zenginleştirilmesi, ikincisi; tulyum(III) hidroksit kullanılarak krom türlemesi çalışmalarıdır. Çöktürmeye dayanan ilk çalışmada, metal iyonları Cu(II)/9-fenil-3-floron sistemi ile birlikte çöktürüldükten sonra tayin edilmiştir. Son çözeltide bulunan Fe(III), Pb(II), Co(II) Cr(III), Mn(II) ve Ni(II) metal iyonları FAAS ile tayin edilirken, Au(III), Bi(III), U(VI) and Th(IV) metal iyonlarının tayinleri ICP-MS ile yapılmıştır. Optimum şartlar pH: 7, 9-fenil-3-floron miktarı: 5 mg, Cu(II) miktarı: 1 mg'dır. Yöntemin % R, % bağıl standart sapma, güven aralığı ve gözlenebilme sınırları sırasıyla % 93-99, % 0.8- 2.6, 0.7 - 2.5 ve 0.6 ng/L-12.9 µg/L (N=15) aralığındadır.

Tezin son çalışmasında, birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak tulyum(III) hidroksit ile Cr(III) ve Cr(VI)'nın türlenmesi incelendi. pH 12'de, tulyum(III) hidroksit ile Cr(III) metal iyonu kantitatif olarak geri kazanılırken, Cr(VI) metal iyonu % 10 geri kazanıldı. Toplam krom konsantrasyonu, Cr(VI) metal iyonunun asidik ortamda KI reaktifi ile Cr(III)'e indirgenmesiyle bulundu. Metodun uygulanmasıyla Cr(III) konsantrasyonu belirlendi. Cr(VI) konsantrasyonu toplam kromdan (Cr(III) +Cr(VI)) Cr(III)'ün çıkarılmasıyla hesaplandı. Örneklerdeki krom miktarı FAAS ile tayin edildi. Cr(III) ve Cr(VI)'nın gözlenebilme sınırları sırasıyla 1.18 ve 0.87 µg/L olarak belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Duolit XAD 761, 9-fenil-3-floron, MCI GEL CHP20P, 1-nitroso-2-naftol, eser element, zenginleştirme, tulyum (III) hidroksit, krom türlemesi, ICP-MS, FAAS

PRECONCENTRATION OF SOME HEAVY METAL IONS BY USING COPRECIPITATION AND SOLID PHASE EXTRACTION METHODS

Funda AYDIN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph. D. Thesis, August 2008

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

In this thesis study, four different preconcentration methods based on coprecipitation and solid phase extraction were developed for determination of some traces metal ions in environmental samples.

Studies based on solid phase extraction are; preconcentration of U(VI) and Th(IV) metal ions on Duolite XAD761 resin and preconcentration of U(VI), Th(IV), Ti(IV), Fe(III), Pb(II) and Cr(III) by MCI GEL CHP20P resin impregnated with 1-nitroso-2-naphtol. In the first study, uranium and thorium are formed as phenyl fluorene chelates and metal ions were quantitatively retained on Duolite XAD761 resin. Then, metal ions were determined by ICP-MS. The developed method was utilized for determination of some water. The average recoveries (% R), percent relative standart deviations (% RSD), confidence level (CL) and detection limits (DL) were in the range of 95.2-97.6 %, 2.3 -4.5 %, 1.6- 3.2 and 4.5- 6.3 ng/L (N= 15), respectively.

In the other study, MCI GEL CHP20P resin was impregnated with 1-nitroso-2-naphtol and the impregnated resin was used as a column adsorbent material. Metal ions were determined with ICP-MS. The method R %, RSD %, CL and DL were found to be in the range of 96-98 %, 1.6-3.2 %, 1.3-2.2 ve 0.03-0.60 µg/L (N=15), respectively. The proposed method was successively applied to the analysis of some water samples.

The second part of the thesis is based on coprecipitation system. The first study is; preconcentration of Au(III), Bi(III), Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Th(IV) and U(VI) by the aid of Cu(II)-9-phenyl-3-fluorene and the second study is; the speciation

of chromium by using of thulium(III) hydroxide. In the first study based on coprecipitation, metal ions were determined after the preconcentration with Cu(II)-9-phenyl-3-fluorene coprecipitation. Fe(III), Pb(II), Co(II) Cr(III), Mn(II) and Ni(II) levels in the final solution were determined by FAAS, while Au(III), Bi(III), U(VI) and Th(IV) were determined by ICP-MS. The optimal conditions are pH:7, amount of 9-phenyl-3-fluorene: 5 mg, amount of Cu(II): 1 mg. The method R %, RSD %, CL and DL were found to be in the range of 93-99 %, 0.8 - 2.6 %, 0.7 - 2.5 and 0.6 ng/L-12.9 µg/L (N=15), respectively.

In the last study of thesis, the speciation of Cr(III) and Cr(VI) was investigated using coprecipitation method with thulium(III) hydroxide. At pH 12, Cr(VI) metal ion was recovered 10 %, while Cr(III) metal ion was quantitatively recovered with thulium(III) hydroxide. The concentration of total chromium was found reducing Cr(VI) to Cr(III) by KI in the acidic solution. The concentration of Cr(VI) metal ions was calculated by subtracting the total (Cr(III) plus Cr(VI)) chromium concentration. Chromium concentration of samples were determined by FAAS. Detection limits of Cr(III) and Cr(VI) were 1.18 and 0.87 µg/L, respectively.

Keywords: Duolite XAD761, MCI GEL CHP20P, 9-phenyl-3-fluorene, 1-nitroso-2-naphthol, trace element, preconcentration, thulium(III) hydroxide, chromium speciation, ICP-MS, FAAS

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xiii
TABLolar LİSTESİ	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvi
 1. BÖLÜM	
GİRİŞ	1
 2. BÖLÜM	
ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	7
2.1. Eser Elementlerin Önemi	7
2.2. Eser Elementler ve Tayin Teknikleri.....	8
2.2.1. Sıvı-Sıvı Özütleme Tekniği	9
2.2.2. İyon Değiştirme Yöntemi	10
2.2.3. Elektrolitik Biriktirme Yöntemi	11
2.2.4. Uçurma Yöntemi	11
2.2.5. Miseller Sistem Ekstraksiyonu (MSE)	12
2.2.6. Birlikte Çöktürme Yöntemi	12
2.2.6.1. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları ..	16
2.2.7. Katı Faz Özütleme Yöntemi	19
2.2.7.1. Katı Faz Özütleme Teknikleri.....	26
2.2.7.1.1. Batch Tekniği	26

2.2.7.1.2. Kolon Tekniği	26
2.2.7.2. Katı Faz Özütleme Tekniğinin Avantajları	27
2.2.7.3. Katı Faz Özütleme Tekniğinin Metodunun Kullanıldığı Yerler	28
2.2.7.4. Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları	28
3. BÖLÜM	
TÜRLEME VE ÖNEMİ	35
3.1. Eser Elementlerin Türlemesi	35
3.2. Krom ve Krom Türlemesi	35
3.2.1. Krom ve Önemi	35
3.2.2. Krom Bileşenleri ve Endüstride Kullanıldığı Alanlar	36
3.2.3. Kromun İnsan Sağlığına Olan Etkileri	38
3.2.4. Krom Türlemesinde Kullanılan Teknikler	39
3.3. Krom Türlerinin İndirgenmesinde ve Yükseltgenmesinde Kullanılan Çeşitli Yükseltgen ve İndirgenler	39
3.3.1. Çeşitli İndirgenler Kullanılarak Yapılan Türleme Çalışmaları	40
3.3.2. Çeşitli Yükseltgenler Kullanılarak Yapılan Türleme Çalışmaları	40
3.4. Krom Türlemesi İle İlgili Yapılan Çalışmalar	41
4. BÖLÜM	
URANYUM VE TORYUM	44
4.1. Uranyum	44
4.1.1. Uranyum Bileşikleri	45
4.2. Toryum	46
4.2.1. Toryum bileşikleri:	47
4.3. Uranyum ve Toryum Tayinleri	48
4.4. Uranyum ve Toryum ile İlgili Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları	49
5. BÖLÜM	
İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ	54
5.1. ICP-MS	54
5.1.1. Örnek Girişİ	56

5.1.2. Plazma Torch Sistemi	59
5.1.3. Plazma-Ara Yüzey Sistemi.....	61
5.1.4. Kütle Spektrometresi (MS).....	62
5.1.4.1. Kütle Spektrometre Transduserleri	63
5.2. ICP-MS’de Görülen Girişimler	65
5.2.1. Spektroskopik Girişimler.....	65
5.2.1.1. İzobarik Girişimler.....	65
5.2.1.2. Poliatomik Girişimler.....	66
5.2.1.3. +2 Yüklü İyonların Girişimi	67
5.2.2. Spektroskopik Olmayan Girişimler	67
5.2.2.1. Pozitif Yük Etkisi.....	68
5.2.2.2. İyonlaşma Etkisi.....	68
5.3. ICP-MS’de Görülen Matriks Etkisinin Giderilmesi İçin Yapılacak İşlemler	68
5.4. ICP-MS’in Kullanıldığı Yerler.....	71
5.5. ICP-MS’in Diğer Atomik Spektrometrik Tekniklerle Karşılaştırılması	71
 6. BÖLÜM	
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	72
6.1. Sistemin Temel Bileşenleri	73
6.1.1. Işın Kaynakları	77
6.1.2. Monokromatörler.....	79
6.1.3. Dedektörler	79
6.2. Atomik Absorbsiyon Spektrometresinde Görülen Girişimler.....	80
6.2.1. Kimyasal Girişimler	80
6.2.2. İyonlaşma Girişimleri	81
6.2.3. Spektral Girişimler	81
6.2.4. Zemin Girişimi	81
6.2.4.1. Zemin Düzeltme Teknikleri.....	82
6.2.4.1.1. Sürekli Işık Kaynağı Zemin Düzeltme Yöntemi.....	82
6.2.4.1.2. Çift Hat Zemin Düzeltme Yöntemi.....	83
6.2.4.1.3. Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi	83

6.2.4.1.4. Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi	84
6.3. Alevli AAS'nin Diğer Spektroskopik Tekniklerle Karşılaştırılması	84
7. BÖLÜM	
KATI FAZ ÖZÜTLEME YÖNTEMİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	87
7.1. Kullanılan Cihazlar.....	87
7.2. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler.....	88
7.3. Örneklerinin Alınması ve Saklanması.....	92
7.4. Katı Faz Özütleme Yöntemi İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi.....	93
7.4.1. Katı Faz Özütleme Kolonunun Hazırlanması.....	93
7.4.2. Duolit XAD761 Dolgulu Kolonla Zenginleştirme İşlemi	95
7.4.3. Deneysel Değişkenlerin Optimizasyonu	95
7.4.3.1. Analit İyonlarının Kolonda Tutunmalarına pH'nın Etkisi.....	97
7.4.3.2. Ligand Miktarının Etkisi.....	98
7.4.3.3. Reçine Miktarının Etkisi	98
7.4.3.4. Eluent Türü ve Hacminin Etkisi	99
7.4.3.5. Örnek ve Eluent Akış Hızlarının Etkisi	100
7.4.3.6. Örnek Hacminin Etkisi	101
7.4.3.7. Matriks İyonlarının Etkisi	102
7.4.3.8. Kolonla Zenginleştirme Yöntemlerinin İstatiksel Olarak Değerlendirilmesi.....	103
7.4.3.9. Yöntemin Analitik Performansı.....	104
7.4.3.10. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması.....	105
7.5. 1-nitrozo-2-naftol ile Doyurulmuş MCI GEL CHP20P Reçinesi ile U(VI), Th(IV), Ti(IV), Fe(III), Pb(II) ve Cr(III) Metallerinin Zenginleştirilmesi ve ICP-MS ile Tayinleri.....	107
7.5.1. Reçinenin Doyurulma İşlemi.....	107
7.5.2. Doyurma Yöntemi İle Katı Faz Özütleme Yöntemi.....	107
7.5.3. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına pH' nın Etkisi.....	109
7.5.4. Elüent Türü ve Hacminin Etkisi	111
7.5.5. Örnek ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi.....	112

7.5.6. Numune Hacminin Etkisi	113
7.5.7. Yöntemin İstatiksel Olarak Değerlendirilmesi	114
7.5.8. Matriks İyonlarının Etkisi.....	115
7.5.9. Yöntemin Doğruluğu	115
7.5.10. Gerçek Örnek Analizleri.....	117

8. BÖLÜM

BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	121
8.1. Ölçme Sistemi	121
8.2. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler.....	121
8.3. Analizi Yapılacak Örneklerin Alınması	123
8.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi	126
8.4.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Zenginleştirilme İşlemi.....	127
8.4.2. Birlikte Çöktürme Yönteminde Süzme Düzeneginin Hazırlanışı	127
8.4.3. Eser Metal İyonlarının Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi	130
8.4.4. Ligand Miktarının Etkisi	131
8.4.5. Taşıyıcı Element (Cu(II)) Miktarının Etkisi	132
8.4.6. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi.....	133
8.4.7. Çözelti Hacminin Etkisi.....	135
8.4.8. Yabancı İyonların Etkisi	136
8.4.9. Zenginleştirme Yönteminin Tekrarlanabilirliği.....	139
8.4.10. Yöntemin Analitik Performansı.....	139
8.4.11. Gerçek Örnek Analizleri.....	140
8.5. Birlikte Çöktürme Tekniği İle Krom Türlemesi.....	144
8.5.1. Cr(III) Tayini	144
8.5.2. Toplam Krom Tayini	145
8.5.3. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına pH' nın Etkisi	145
8.5.4. Tulyum (III) Miktarının Geri Kazanma Değerleri Üzerine Etkisi	147
8.5.5. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi.....	147
8.5.6. Santrifüjleme Hızının Etkisi	148
8.5.7. Cr(III)'ün Geri Kazanma Değerlerine Numune Hacminin Etkisi	149

8.5.8. Matriks Etkisi	149
8.5.9. Cr Türlemesi Yönteminin İstatiksel Değerlendirilmesi:.....	150
8.5.10. Cr(VI) İyonunun Cr(III)'e İndirgenmesi İçin Yapılan Çalışmalar	152
8.5.11. Cr(VI)'nın Cr(III)'e İndirgenmesi ve Toplam Krom Miktarının Belirlenmesi	153
8.5.12. Yöntemin Analitik Performansı.....	153
8.5.13. Su Örneklerinin Analizi.....	153
9. BÖLÜM	
TARTIŞMA VE SONUÇ	156
KAYNAKLAR	174
EKLER	
Ek – 1	188
Ek – 2.....	189
Ek – 3.....	190
ÖZGEÇMİŞ	191

KISALTMALAR VE SİMGELER

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
APDC	Amonyum Prolidin Ditiyokarbamat
BBL	Buhar Boşalım Lambası
DCP	Doğru Akım Plazması
DMF	Dimetil Formamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EBL	Elektrodsuz Boşalım Lambası
FAAS	Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IC	İyon Kromatografisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
MIBK	Metil İzobütil Keton
MIP	Mikroalga Plazması
MS	Kütle Spektroskopisi
NAA	Nötron Aktivasyon Analizi
OKL	Oyuk Katot Lambası
PTFE	Politetrafloroetilen
PVC	Polivinilklorür
SRM	Standart Referans Madde
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometrisi

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Çöktürme Yöntemi İle Zenginleştirilen Eser Metallere Örnekler	14
Tablo 2.2. MCI GEL CHP20P ve Duolite XAD 761 Reçinesinin Kimyasal Özellikleri	25
Tablo 5.1. İzobarik Girişim Yapan Metaller	66
Tablo 5.2. Poliatomik Girişim Yapan Metaller	67
Tablo 5.3. Atomik Spektroskopik Tekniklerle Karşılaştırılması	71
Tablo 6.1. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Alevler ve Maksimum Sıcaklıkları	76
Tablo 6.2. Atomik Analiz Metodlarının Alevli AAS İle Karşılaştırılması	86
Tablo 7.1. ICP-MS (Agilent 7500a) Cihazının Çalışma Parametreleri	89
Tablo 7.2. Geri Kazanma Değerleri Üzerine Değişik Eluentlerin Etkisi	100
Tablo 7.3. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi	103
Tablo 7.4. Metal İyonlarının Optimum Şartlardaki Geri kazanımlarının % BSS Güven Aralığı ve Gözlenebilme Sınırı Değerleri	104
Tablo 7.5. Çeşme ve Maden Suyunda U ve Th Metallerinin Geri Kazanımları	105
Tablo 7.6. Kaplıca Suyu ve Maden Sularında U ve Th Metal İyonlarının Derişimleri	106
Tablo 7.7. Montana I Soil (NIST-SRM 2710) Örneğinin U ve Th Miktarı	106
Tablo 7.8. Metallerin Farklı Eluentlerle Geri Kazanımları	111
Tablo 7.9. Metallerin Farklı Son Hacimlerdeki Geri Kazanımları	111
Tablo 7.10. Metal İyonlarının Optimum Şartlardaki Geri kazanımlarının % B.S.S. Güven Aralığı ve Gözlenebilme Sınırı Değerleri	114
Tablo 7.11. Analitlerin Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi	116
Tablo 7.12. Ankara Çeşme Suyunda Metallerin Geri Kazanılması	117
Tablo 7.13. Niğde Çiftehane Kaplıca Suyunda Metallerin Geri Kazanılması	118
Tablo 7.14. Çeşitli Su Örneklerine Yöntemin Uygulanması	119
Tablo 7.15. Çeşitli Maden Sularına Yöntemin Uygulanması	119
Tablo 7.16. Çeşitli SRM Örneklerinin Analit İçerikleri	120
Tablo 8.1. Alevli AAS İçin Aletsel Değişkenler	122
Tablo 8.2. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Matriks İyonlarının Etkisi	138
Tablo 8.3. Metal İyonlarının Optimum Şartlardaki Geri kazanımlarının % B.S.S. Güven Aralığı ve Gözlenebilme Sınırı Değerleri	139

Tablo 8.4. Çeşme ve Maden Suyunda Au, Bi, Cr, Pb ve Th İyonlarının Geri Kazanımları	140
Tablo 8.5. Su Örneklerindeki Metal Derişimleri	141
Tablo 8.6. Van Gölü Sediment Örneklerindeki Metal İyonlarının Derişimleri	142
Tablo 8.7. Sertifikalı Toprak ve Sediment Örneklerinin Metal İçerikleri.....	143
Tablo 8.8. Cr(III)'ün Geri Kazanma Veriminin Çökelek Oluşum Süresi ile Değişimi	148
Tablo 8.9. Santrifüjleme Hızının Geri Kazanma Üzerine Etkisi	149
Tablo 8.10. Cr(III)'ün Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi	151
Tablo 8.11. Optimum Şartlardaki % B.S.S. ve Güven Aralığı Değerleri	151
Tablo 8.12. Cr(VI)'nın Cr(III)'e İndirgenmesi İçin Kullanılan Çeşitli Reaktifler ile Elde Edilen % Geri Kazanma Değerleri.....	152
Tablo 8.13. Cr(III) ve Cr(VI) için % Geri Kazanım Değerleri	153
Tablo 8.14. Çeşme Suyuna Ekleme	154
Tablo 8.15. Çeşitli Su örneklerinde Bulunan Cr(III) ve Cr(VI) Derişimleri	155
Tablo 8.16. İki Krom Madeni Yakınındaki Dereden Alınan Su Örneklerinin Analit İçerikleri.....	155
Tablo 8.17. BCR-144R Sewage Sludge (domestic origin) SRM'sinde Toplam Krom Miktarı.....	155

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Metallerin Çöktürülmesinde Kullanılan Çöktürme Tekniği.....	15
Şekil 2.2. Katı Faz Özütleme Kolonu	21
Şekil 2.3. Katı Faz Özütleme Yöntemi	23
Şekil 2.4. Katı Faz Özütleme Tekniklerinde Kullanılan Şırınga Disk ve Mikroplakalar.....	27
Şekil 5.1. ICP-MS'in Şematik Diyagramı.....	55
Şekil 5.2. Numune girişinden kütle analizine kadar gerçekleşen işlemler.....	55
Şekil 5.3. Çapraz Akışlı Sisleştiriciler	57
Şekil 5.4. Sisleştirici ile Birlikte Kullanılan Sisleştirme Odası	58
Şekil 5.5. Numune Giriş Sistemi ve Plazma	58
Şekil 5.6. ICP-MS'de Plazmanın Oluşturulduğu Torch Sistemi.....	59
Şekil 5.7. Örneğin Plazma içerisinde İyonlaşması.....	60
Şekil 5.8. Metallerin 1. İyonlaşma Potansiyelleri	61
Şekil 5.9. ICP-MS'de Kullanılan Kon ve Lens Sistemleri.....	62
Şekil 5.10. Kuadropol Kütle Spektrometresi	63
Şekil 5.11. Kütle Spektrometrelerinde Kullanılan Elektron Çoğaltıcılar	64
Şekil 5.12. Kütle Spektrometresinde Kullanılan Faraday Kafesi	65
Şekil 5.13. Yüksek Kütleli İyonların Neden Olduğu Pozitif Yük Etkisi	69
Şekil 5.14. Kolay İyonlaşabilen Türlerin Neden Olduğu İyonlaşma Etkisi.....	69
Şekil 6.1. Temel ve Uyarılmış Düzeyler Arası Geçiş	72
Şekil 6.2. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi Blok Diyagramı.....	73
Şekil 6.3. Atomlaşma Basamakları ve Diğer İşlemler	74
Şekil 6.4. Alevli AAS'de Kullanılan Sisleştiriciler	75
Şekil 6.5. Ön Karıştırmalı Atomlaştırıcılar	76
Şekil 6.6. Oyuk Katot Lambası.....	78
Şekil 6.7. Elektrotsuz Boşalım Lambası (EBL)	78
Şekil 6.8. Şebekeli monokromatörler.....	79
Şekil 6.9. AAS'de Görünen Zemin Girişimleri	82
Şekil 6.10. Sürekli Işık Kaynağı Kullanılarak Yapılan Zemin Düzeltme Yöntemi.....	83

Şekil 6.11. Zeeman Yöntemi Kullanılarak Yapılan Zemin Düzeltme Yöntemi	85
Şekil 7.1. 9-fenil-3-floron'un Kimyasal Yapısı	90
Şekil 7.2. Metal-9-fenil-3-floron kompleksi	90
Şekil 7.3. 1-nitrozo-2-naftol'ün Kimyasal Yapısı	91
Şekil 7.4. Metal-1-nitrozo-2-naftol kompleksi	91
Şekil 7.5. Katı Faz Zenginleştirme Metodu İçin Örnek Alınan Noktaların Haritası	92
Şekil 7.6. Doyurma İle Zenginleştirme Metodu İçin Örnek Alınan Noktaların Haritası	94
Şekil 7.8. Uranyum ve Toryum'un Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi	97
Şekil 7.9. Analitlerin Geri Kazanılmasına Ligant Miktarının Etkisi	98
Şekil 7.10. Analitlerin Geri Kazanılmasına Reçine Miktarının Etkisi	99
Şekil 7.11. Uranyum ve Toryum'un Geri Kazanılmasına Örnek Akış Hızının Etkisi..	101
Şekil 7.12. Analitlerin Geri Kazanılmasına Eluent Akış Hızının Etkisi	101
Şekil 7.13. Analitlerin Geri Kazanılmasına Numune Hacminin Etkisi	102
Şekil 7.14. Katı Faz Özütleme Sistemi	108
Şekil 7.15. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına pH'ın Etkisi	110
Şekil 7.16. Örnek Akış Hızının Metallerin Alıkonma Verimine Etkisi	112
Şekil 7.17. Eluent Akış Hızının Metallerin Alıkonma Verimine Etkisi	113
Şekil 7.18. Metallerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi	114
Şekil 8.2. Sediment Örneklerinin Alınışı	124
Şekil 8.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Zenginleştirme Metodu İçin Örnek Alınan Noktaların Haritası	125
Şekil 8.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Krom Türlenme Metodu İçin Örnek Alınan Noktaların Haritası	126
Şekil 8.4. Süzme Düzeneği	128
Şekil 8.5. Cu (II)-9-fenil-3-floron İle Birlikte Çöktürme Yönteminin Deneysel Akış Şeması	129
Şekil 8.6. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi	130
Şekil 8.7. Analitlerin Geri Kazanılmasına 9-fenil-3-floron'un Etkisi	132
Şekil 8.9. Analitlerin Geri Kazanılmasına Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi	133
Şekil 8.11. Birlikte Çöktürme İle Krom Türlenme Yönteminin Deneysel Akış	

Şeması.....	146
Şekil 8.12. Cr(III) ve Cr(VI) İyonlarının Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi.....	147
Şekil 8.13. Cr(III)'ün Geri Kazanma Verimine Tm(III) Miktarının Etkisi.....	148
Şekil 8.14. Cr (III)'ün Geri Kazanımına Numune Hacminin Etkisi	150

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Endüstri ve teknoloji alanında meydana gelen hızlı gelişmeler, bir yandan insanın yaşam düzeyinin yükselmesini sağlarken, öte yandan doğal dengelerin bozulmasına, kaynakların yok edilmesine; hava, su ve toprak kirliliğinin insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmasına yol açmaktadır. Bu gelişmeler, yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artmasına ve bunun sonucu olarak da çevre kirliliği sorunlarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Çevre kirliliği açısından güncel bir sorun da eser metallerin neden olduğu kirliliktir. Bu metallerin havayı, yüzey, göl ve deniz sularını ve toprağı kirletmeleri doğrudan veya gıda zinciri yoluyla insan sağlığının etkilenmesine neden olmaktadır. Endüstriyel aktivitelerdeki artış sonucunda sentetik bileşikler, nükleer atıklar, metaller gibi kirleticilerin birikmesi, çevresel kirliliğin daha da artarak ekosistemin kötüleşmesine neden olmaktadır. İnsanlar için, bu metallerin çoğu böbrek fonksiyonlarında, üreme sistemlerinde karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemlerinde hayati enzimlerin fonksiyonel gruplarında sorunlar oluşturur.

Eser düzeydeki elementlerin doğal çevreye ve canlı organizmalar üzerine yaptıkları etkiler çok farklıdır. Yukarıda bahsedildiği gibi zararlı ve toksik özellik gösterebildikleri gibi, faydalı etkileri de vardır. Bazı eser elementlerin organizma için son derece önemli işlevleri vardır. Örneğin demir, bakır, mangan, çinko, molibden, krom, vanadyum ve selenyum canlılar için gerekli bazı elementlerdir [1]. Eser elementlerin günlük gereksinimleri, μg 'dan mg 'a kadar değişmektedir. Vücut için yaşamsal öneme sahip olan elementler gerektiğinden fazla alınması vücuda zararlı toksik etki yaparken, yetersiz alınması ise eksikliklerinden kaynaklanan birçok hastalık ve bozukluklara neden olmaktadır. Bu etkilerinden dolayı hava, su, toprak, bitki, metal, mineral, kan, idrar, saç ve daha birçok örneklerde eser element tayinleri yapılmaktadır. Günümüzde de eser elementlerin analizleri için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir [2].

Eser analizler, analitik kimyanın önemli araştırma alanlarından biridir. Eser analizler kimyada olduğu kadar fizik, biyoloji, tıp, ziraat bilimleri, hammadde ve kalite kontrolünde yoğun araştırma konusu olmuştur.

Eser element tayinlerinde, düşük element derişimi ve matriks etkisi gibi iki önemli problemle karşılaşılır. Eser elementler bulundukları ortamda çok düşük derişimlerde olduklarından, gözlenebilme sınırları düşük bazı aletlerle doğrudan analiz edilmeleri güçtür. Ayrıca eser elementlerin içinde bulunduğu ortam (matriks), bozucu etki gösterebilir. Bunun sonucu olarak da yeterli duyarlık ve doğrulukta analizler gerçekleşemez. Her aletin gözlenebilme sınırı farklıdır. Her laboratuvarında kolayca bulunan ve eser element tayinlerinde yaygın olarak kullanılan Alevli AAS ile birçok metal iyonunun doğrudan tayinleri güçtür. Grafit fırınlı ve hidrür oluşturmali AAS uygulamalarında da alevli AAS'ye göre daha düşük derişimlere inilebilir ancak burada da matriks ve spektral girişimler bozucu etki göstermektedir. ICP-MS (indüktif eşlenmiş plazma-kütle spektrometresi) ile ppb ve daha düşük derişimlerin tayinleri yapılabilir ancak doğrudan yapılan analizlerde bazı problemler görülebilmektedir. Örneğin çözünmüş tuz miktarı yüksek olan örneklerde, katı partiküller cihazın örnek giriş tübingi ve konları üzerinde birikerek tıkanmaya yol açabilir. Yine matrikste klorür iyonu varsa ArCl formuna dönüşür ve poliatomik girişime neden olur. Bu durumlar cihazın sinyallerini etkileyerek sonucun farklı çıkmasına da neden olur. İşte bu gibi sebeplerden dolayı, ICP-MS cihazı çok duyarlı da olsa doğrudan tayinlerde bu gibi sıkıntılar görülebilir. Her aletin kendine özgü sınırlamaları olduğundan yeterli duyarlık ve doğrulukta eser analizler gerçekleşemez [3].

Eser analizlerde karşılaşılan bu problemleri çözenin yolu, tayin öncesi bir önayırma ve zenginleştirme (derişirme) işlemlerini uygulamaktır. Ayırma işlemleri sayesinde, eser elementler analit içinde bulunduğu ortamdan izole edilerek, bilinen daha uygun bir ortam içerisine alınır. Zenginleştirme işlemleri ile de, analit derişimi arttırılarak aletsel tekniklerle analiz edilebilecek hale getirilir. Yeni zenginleştirme yöntemlerinin geliştirilmesi ya da mevcut olanların modifiye edilmesi, kimyanın önemli araştırma konularından biridir.

Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında; sıvı-sıvı özütleme, katı-sıvı özütleme, birlikte çöktürme, elektrobiriktirme, iyon değiştirme, uçuculaştırma v.b. ayırma ve

zenginleştirme yöntemleri yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu zenginleştirme yöntemlerinden birlikte çöktürme ve katı faz özütleme, eser element zenginleştirmelerinde uygulama alanı bulan yaygın tekniklerdendir.

Eser element analizlerinde kullanılan klasik çöktürme tekniği, eser elementin doğrudan çöktürülerek ayrılabilmesi için yeterli değildir. Analizi yapılacak eser elementin çok düşük derişimde olması, böyle bir ayırmaya izin vermez. Bu nedenle, çökelek oluşumu sırasında çözeltideki eser metaller safsızlık şeklinde çökelek üzerinde biriktirilir. İşte bu yöntemle birlikte çöktürme yöntemi denilir. Birlikte çöktürme yöntemi, sulu çözeltide bulunan eser metal iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılan basit ve etkili metotlardan biridir. Bu yöntemde taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek denilen organik ya da inorganik karakterli çökelek oluşturulup, eser metallerin bu çökeleklerin üzerinde adsorplanması sağlanır. Böylece eser metal iyonları hem ortam bileşenlerinden ayrılmış hem de deriştirilmiş olur. Ortamda girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunun engellemek için, ortama eklenen taşıyıcı miktarının çok fazla olmamasına dikkat edilmesi gerekir. Birlikte çöktürme olayları karışık kristal oluşumu, hapsetme ve adsorpsiyon şeklindedir. Çöktürme işleminden sonra, süzme işlemi yapılarak çökelek çözeltiden ayrılır. Uygun bir analiz tekniği kullanılarak analitin tayini gerçekleştirilir [4].

Eser analizlerde kullanılan katı faz özütleme yöntemi, basit, ucuz ve hızlı olması, daha az organik madde kullanılması, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesi ve büyük örnek hacimleri ile çalışılabilmesi gibi avantajlarından dolayı, çok kullanılan teknikler arasındadır. Bu yöntemde, bir kolon içerisinde sabit faz olarak kullanılan katı fazın üzerinden örnek geçirilerek, kolon dolgu maddesi üzerinde tutunması sağlanır. Katı tanecikler tarafından adsorplanan maddeler, uygun bir çözücünün kolondan geçirilmesi ile elue edilerek alınır. Eser elementlerin katı faz üzerinde tutunmasında, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu şeklinde olabilir. Bu mekanizmalar eser element ve katı fazın kimyasal yapılarına bağlıdır. Genelde katı faz özütleme yöntemi, iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanmaktadır. İyon değiştirici reçinelere örnek olarak Chelex-100 ve C-18 verilebilir. Ancak, bu reçinelerin bazı kısıtlayıcı özelliklerinden dolayı, adsorban reçineleri daha çok tercih edilmektedir. Örneğin polistiren-divinilbenzen ve metil metakrilat

kopolimerleri gibi polimerik esaslı adsorban reçineleri daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Katı faz özütleme metodunda, metallerin adsorban üzerinde biriktirilmeleri farklı tekniklerle sağlanabilmektedir. Bu tekniklerden birisi immobilizasyon tekniğidir. Bu teknikte, adsorban şelat yapıcı ligant ile muamele edilerek, metalin immobilize edilmiş adsorban (reçine) üzerinde tutunması sağlanır. Daha sonra reçine üzerinde tutunan metaller elue edilerek uygun bir teknikle analizi yapılır. Diğer bir işlemde doyurma (impregnasyon) tekniğidir. Reçine ligantın aşırısı ile doyurulur ve metallerin bu reçine üzerinde tutunması sağlanır. Katı faz özütlemekten başka bir yöntem ise, ligant ile önceden oluşturulan metal komplekslerinin reçine üzerinde tutunmalarıdır. Burada, metal iyonları uygun bir şelatlaştırıcı ile metal komplekslerine dönüştürüldükten sonra, katı faz özütleme ile zenginleştirilmektedir. Bu işlemler sayesinde eser elementin içinde bulunduğu ortamdan kaynaklanan bozucu etkiler yok edilirken, aynı zamanda eser elementin zenginleştirilmesi de sağlanmaktadır.

Bir elementin toplam derişiminin farklı fizikokimyasal yapılarının tayinine türleme denilir. Her elementin farklı fizikokimyasal yapısı farklı özellik taşımaktadır. Örneğin Kromun iki ana türü olan Cr(III) ve Cr(VI)'nın özellikleri birbirinden farklıdır. Krom(III), beynin işlevleri üzerinde yaşamsal öneme sahip olan kandaki şeker düzeyinin normalde tutulmasına yardımcı olur. Vücut için hayati öneme sahiptir. Cr(VI) ise, toksik özellik taşımakta ve difüzyonla hücre membranlarına girerek dokularda birikebilmektedir. Bu nedenle biyolojik sistemde tehlikeli olan metallerden birisidir. Bu sebeple türlerin ayrı ayrı analiz edilmeleri ile ilgili yaygın olarak kullanılan türleme çalışmaları da önemli zenginleştirme çalışmalarından biridir.

Doktora tez çalışması katı faz özütleme ve birlikte çöktürme yöntemlerine dayanan dört farklı zenginleştirme çalışmalarından oluşmaktadır. Tezin katı faz özütleme ile ilgili yapılan çalışmaların ilk bölümünü, uranyum(VI) ve toryum(IV) metal iyonlarının kolonda katı faz tekniği ile zenginleştirilme çalışması oluşturmaktadır. Bu çalışmada, kolonda Duolit XAD 761 reçinesi kullanılarak uranyum ve toryum metal iyonlarının 9-fenil-3-floron ligantı ile şelatları halinde reçine üzerinde tutunmalarına ilişkin analitik değişkenler incelenmiş ve seçicilik şartları araştırılmıştır. pH 5'de kolonda tutunan metal iyonları 2 M HCl ile elue edildikten sonra, ICP-MS'de analizleri

gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem, optimum bulgular kullanılarak kaplıca ve maden sularının analizlerine uygulanmıştır. Ayrıca geliştirilen yöntemin doğruluğu, Montana I Soil toprağı standart referans maddesinin analizine uygulanarak da kontrol edilmiştir.

Katı faz özütlemesi ile ilgili diğer bir çalışmada ise; 1-nitrozo-2-naftol ligantı ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi, mini kolonda adsorban olarak kullanılarak Fe(III), Pb(II), Cr(III), Ti(IV), U(VI) ve Th(IV) metal iyonlarının zenginleştirilmesine yönelik yeni bir katı faz özütleme tekniğı geliştirilmiştir. Bu çalışmada, reçine şelat yapıcının aşırısı ile doyurulduktan sonra, kolon dolgu maddesi olarak PVC kolona yerleştirilmiştir. pH 7'de metal iyonları peristaltik pompa vasıtasıyla kolondan geçirilmiş ve kolonda tutunan metal iyonları 1 M HNO₃ ile elue edilerek, ICP-MS ile tayinleri yapılmıştır. Geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Birlikte çöktürme ile ilgili yapılan çalışmanın birinci bölümünü, çeşitli ortamlarda eser düzeylerde bulunan Au(III), Bi(III), Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Th(IV) ve U(VI) metal iyonlarının Cu(II)-9-fenil-3-floron ile birlikte çöktürülerek zenginleştirilmeleri ile ilgili çalışma oluşturmaktadır. Bu çalışmada, metal iyonlarının toplayıcı çökelek olan Cu(II)-9-fenil-3-floron çökeleğı üzerinde biriktirilmeleri incelenmiştir. Daha sonra analit iyonları, çökeleğın selüloz nitrat membran filtreden süzülerek, nitrik asitte çözülmesi ile geri kazanılmıştır. Son çözeltide bulunan kobalt, krom, demir, mangan, nikel ve kurşun metal iyonlarının tayinleri FAAS ile altın, bizmut, uranyum ve toryum metal iyonlarının tayinleri ise ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemin uygulaması, gerçek örnek olarak çeşme ve göl suyu analizine, gölden alınan sediment analizine uygulanmıştır. Ayrıca Montana I Soil toprağı ve göl sediment standart referans maddelerine de uygulanarak doğruluk çalışmaları yapılmıştır.

Tezin dördüncü ve son bölümünde ise çöktürücü reaktif olarak tulyum(III) reaktifi kullanılarak, birlikte çöktürme yöntemi ile krom türlemesi çalışması gerçekleştirilmiştir. 1M NaOH kullanılarak yapılan çalışmada pH 12'de Cr(III) kantitatif olarak geri kazanılabilirken, Cr(VI) geri kazanılamamıştır. Toplam krom tayini için, Cr(VI) iyonları asidik ortamda potasyum iyodür indirgeyici reaktifi ile Cr(III) iyonlarına indirgenmiş ve geliştirilen yöntem uygulanarak toplam krom miktarları belirlenmiştir. Toplam krom ile

Cr(III) miktarı arasındaki farktan, Cr(VI) miktarı hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerine ve krom maden yataklarından alınan örneklerin analizlerine uygulanmıştır.

2. BÖLÜM

ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1. Eser Elementlerin Önemi

Eser elementler düşük derişimlerine rağmen, birçok alanlarda çok önemli rol oynamaktadır. Bilim ve teknolojik alanlardaki hızlı gelişmeler ve nüfus artışı, çevre sorunlarını da doğurmuş ve zamanla bu sorunlar insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmıştır. Üretim tekniklerinden kaynaklanan kirlilik ve üretim atıklarının kontrolsüzce çevreye atılmasına ek olarak verim artışı için kullanılan katalizörler, kimyasal gübreler, bitki ve hayvan ilaçları ve hormonlar ile bunların atıkları sağlıklı yaşamı tehdit eder hale gelmiştir [5].

Hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması eser element tayinlerinin önemini daha da arttırmaktadır. Canlılar için hayati öneme sahip bir element, çevre kirliliğinin artması sonucu vücuda biraz yüksek dozda alınması durumunda canlıların besin zincirine girerek organizma üzerinde toksik etki yapabilmektedir. Buna karşılık bazı elementler, canlının sağlıklı bir şekilde yaşamını sürdürebilmesi için gereklidir ve yaşamsal öneme sahip bu eser elementlerin canlı tarafından alınması gerekir. Eser elementlerin yetersiz miktarda alımları çeşitli hastalıklara sebep olurken, bazı metallerin aşırı miktarda alınması ise canlılara zararlı etki gösterebilir. Örneğin civa, kurşun, arsenik, kadmiyum gibi elementlerin çok düşük miktarları bile toksik etki gösterir. Bazı elementlerin ise canlı organizmaların fonksiyonlarını sağlıklı bir şekilde yerine getirebilmeleri için son derece önemlidir. Bu elementlerin vücutta son derece düşük miktarlarda bulunmalarına karşın organizma için son derece önemli işlevleri vardır. O kadar ki bu elementlerden herhangi birisi vücutta olmadığı zaman ciddi hastalıklar ortaya çıkabilir. Örneğin demir, mangan, kobalt, bakır, çinko, molibden, vanadyum, krom, flor ve selenyum, yaşamsal öneme sahip ve vücutta belli düzeylerde bulunması gereken temel elementlerdendir [1].

Pek çok değişik alanda eserlerin tayinleri önemlidir. Eser konsantrasyonlarının tayini, organizmanın sağlığının korunması için önemlidir. Çünkü canlı organizmanın herhangi bir fonksiyonunu yerine getirilebilmesi için bu maddelerden belirli miktarlarda olması gerekir. Aşırı miktarda alınan eser metalleri ise vücutta birikerek zehir etkisi yapmaktadır. Bu sebeble, yetkili kurumlar tarafından toksik maddelerin sınır değerleri belirtilmiştir. Eser elementlerin vucüt ve sağlıklı yaşam için gerekli derişim aralıkları günümüzde gelişen çağdaş analitik ve spektroskopik analiz yöntemleri ile saptanabilmektedir

2.2. Eser Elementler ve Tayin Teknikleri

Eser elementler, birçok alanda kullanım alanlarına sahip olduğundan, tayinleri bir çok alanda önemlidir. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini dahada önemli hale getirmiştir. Günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun bir şekilde yapılmaktadır.

Metaller, mineraller, bileşikler, çözeltiler, biyolojik ve organik maddeler vb. çeşitli ortamlarda bulunan eser elementlerin analizlerinin yapılabilmesi, analiz yöntemine bağlı olarak yeterli sinyalin alınabilmesi ve eser elementlerin konsantrasyonlarının da belli bir düzeyin üzerinde olmasıyla mümkündür. Analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser element tayinlerine olumsuz etki yaparak, farklı büyüklükte analitiksel sinyallerin oluşmasına neden olurlar. Bunun sonucu olarak da yeterince duyarlık, kesinlik ve doğrulukta sonuç alınamaz. Eser element derişiminin tayininde çoğu zaman bozucu etki yapan elementi, matriks ortamından kurtarıp başka bir ortama almak uygun olmayabilir. Çünkü eser derişiminin tayin sınırının üzerinde olması gerekir. Aksi halde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez [6].

Eser metallerin genelde modern spektroskopik aletlerle doğrudan tayini genelde zordur. Bu sınırlamalar sadece düşük duyarlılıktan değil, aynı zamanda analitin içinde bulunduğu matriks etkisi ile de alakalıdır. Bu nedenle, eser metallerin öncelikle matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Zenginleştirme yöntemleri sayesinde, büyük miktardaki bileşenden oluşan matriks içinde çok düşük derişimde bulunan eser elementler, orjinal fazdan ayrılarak daha küçük hacimli ve daha uygun ikinci bir faz içine alınırlar. Böylece eser elementler bozucu

ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içine alınmakta ve dolayısıyla deriştirilmektedir.

Eser element analizlerinde bu problemleri gidermek için zenginleştirme denilen ön deriştirme işlemleri geliştirilmiştir. Zenginleştirme yöntemleri sayesinde, eser elementin derişimi artırıldığından yöntemin tayin kapasitesi artar. Matriksten gelebilecek girişimler azaltılarak yöntemin duyarlılığı arttırılır. Numunenin homojen olmayışından dolayı gelebilecek hatalar önlenerek, standart ile numune ortamını birbirine benzetmek kolaylaşır. Metaller bozucu ortamdan daha uygun bir ortama alındığından dolayı girişimler azaltılır.

Yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında; sıvı-sıvı özütlemesi, katı-faz özütlemesi, birlikte çöktürme, elektrobiriktirme, iyon değıştirme kromatografisi...vb yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda bu yöntemler ile ilgili açıklamalar yapılmıştır.

2.2.1. Sıvı-Sıvı Özütleme Tekniğı

Sıvı-sıvı özütleme yönteminin temeli, birbirleriyle karışmayan iki farklı çözelti arasında analitin ilgisine göre dağılımlarına dayanır. Bu fazlardan biri su iken diğeri su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Özütleme yönteminde sulu fazda yüklü olmayan kimyasal yapıdaki türler, şelatları veya değışik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilebildiğı gibi, ana bileşen ortamdan uzaklaştırılarak eser metaller sulu fazda da bırakılabilirler. Fakat ilk uygulama daha yaygın olarak kullanılmaktadır [7].

Elementin organik fazdaki toplam konsantrasyonunun, sulu fazdaki toplam konsantrasyonuna oranına dağılma katsayısı denilir. Birbirleriyle karışmayan iki çözücü arasında, sabit sıcaklıkta her iki fazdaki çözünenin konsantrasyonu arasındaki oran denge halindedir. Bu oran aşağıdaki formülle gösterilebilir.

$$K_D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

Burada C_{org} organik fazda çözünen maddenin konsantrasyonu, C_{aq} ise sulu fazda çözünen maddenin konsantrasyonu ve K_D dağılma sabitidir. Analitin dağılma katsayısının yüksek olması yüksek zenginleştirme faktöründe analitin geri

kazanılmasını sağlar. Organik fazda bulunan eser elementler tekrar sıvı fazına alınabilir. Bu işleme geri özütlenme denir ve bu işlem yapılarak deriştirme işlemi daha da arttırılabilir. İki faz arasındaki dağılıma katsayısını metal iyonu, pH, ligant, organik çözücünün türü ve sıcaklık etkiler. İşlem sırasında bu değişkenler ayarlanarak seçimlilik sağlanır [8-10].

2.2.2. İyon Değişirme Yöntemi

İyon değişirme ile yapılan zenginleştirmede, katı maddenin yapısında bulunan iyonlar, çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla yer değiştirirler. İyon değişirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler daha küçük hacimden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir [11].

İyon değiştiriciler değişebilir anyon ve katyonları taşıyan çözünür olmayan katı maddelerdir. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Bunlar organik ve inorganik olarak ikiye ayrılırlar. İnorganik olanlar çok eskiden beri bilinen kil ve zeolitlerdir. Organik iyon değiştiriciler katyonik ve anyonik iyon değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bu sentetik reçineler, yapı olarak iki kısımdan oluşur. Birinci kısmını reçinenin üç boyutlu İyon hidrokarbon ağı oluşturur. Diğer kısmını ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplar oluşturur. Organik ağ sabittir ve kullanılan çözücülerde çözünmezler. Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal tepkileri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların doğasıyla belirlenir. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları sulu ortamların katyonlarıyla reaksiyona girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları sulu ortamların anyonlarıyla reaksiyona girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfotrik iyon değiştiriciler adını alır. Katyon değiştiriciler yapılarında $-SO_3H$, $-COOH$ ve $-OH$ gibi fonksiyonel grupları içerir. Anyon değiştiriciler ise $-NR^+$, $-NR_2$, $-NHR$, NH_2 gibi gruplar bulundurur [12].

İyon değişirme tekniği kullanılarak yapılan zenginleştirme işlemlerinde genelde iyon değiştirici reçine kolona yerleştirilir. Eser elementleri içeren çözelti kolondan geçirilerek, metal iyonlarının kolonda tutunması sağlanır. Çözelti içinde bulunan iyonlar

temas ettikleri katı maddenin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirir. Reçinedeki metaller elüe edilerek eser elementler tayin edilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır.

2.2.3. Elektrolitik Biriktirme Yöntemi

Eser metallerin elektrolizle bir elektrod üzerinde toplanıp, daha sonra küçük hacimler içine sıyrılarak alınması ile yapılan zenginleştirme yöntemidir. Uygun şartlar sağlanılarak eser metallerin çalışma elektrodu üzerinde birikmeleri sağlanır. Metal iyonlarının elektrolitik biriktirilmelerine elektrodun türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli, örneğin bileşimi etki eder. Çalışma elektrodu olarak civa elektrodu, platin elektrodu kullanılabildiği gibi, platin alaşımları karbon çubuk elektrotlarda kullanılmaktadır.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra anodik sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır. Elektrot üzerinde toplanan metaller, anodik sıyırma ya da fiziksel ve kimyasal işlemlerle çözülerek ayrılır. Anodik sıyırma işleminde elektrot uygun hacimdeki bir elektrolit çözeltisine daldırılır. Burada elementin biriktirildiği elektrot anot olarak bağlanır. İkinci yöntemde ise elektrot yüzeyinde biriken elementler asit yardımıyla çözülerek elektrottan ayrılır [11].

2.2.4. Uçurma Yöntemi

Uçurma ile zenginleştirme işlemi, uçuculuğu çok yüksek olan bazı elementler için uygulanmaktadır. Matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkının yüksek olması gerekir. Uçurma ile ayırma işlemi iki şekilde yapılmaktadır. Ya matriks eser elementten uçurularak, ya da eser element matriksten uçurularak ayrılır. Prensip olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur. Örneğin AAS’de kullanılan hidrür tekniği eser elementlerin uçurulması prensibine dayanan tekniktir.

Uçuculukları yüksek olan arsenik, selenyum, tellür, antimon gibi hidrürlerine dönüştürülerek tayin edilirler. İnorganik eser analizlerinde metallerin uçurma ile zenginleştirme teknikleri çok yaygın olarak kullanılmamaktadır [8-10].

2.2.5. Miseller Sistem Ekstraksiyonu (MSE)

Eser elementlerin ve bazı organik kimyasal maddelerin deriştirilmesinde yüzey aktif maddelerin kullanıldığı ekstraksiyon yöntemidir. Son yıllarda analitik kimyanın önemli uygulamalarından biri haline gelmiştir.

Yüzey aktif madde monomerlerinin misel oluşturmada sulu fazda kalabileceği en düşük konsantrasyona kritik miseller konsantrasyonu (CMC) denilir. Bu noktada çözeltideki monomerlerin kimyasal potansiyelleri maksimuma ulaşır. Sulu çözeltide bulunan yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça yüzey gerilimi azalır ve kritik miseller konsantrasyonuna yaklaştıkça da en düşük seviyeye ulaşır. Düşük sıcaklıklarda yüzey aktif maddeler kristaller halinde çöker. Sıcaklık arttıkça kristaller monomerler halinde çözeltiye geçer ve misel oluşumu başlar. Yüzey aktif madde monomerlerinin kritik miseller konsantrasyonuna ulaştığı sıcaklığa ‘Kritik Miseller Sıcaklığı’ (CMT) adı verilir. Kristal katı faz, monomer faz ve misel fazının denge halinde bulunduğu sıcaklığa ise ‘Kraft Noktası’ denir.

Yüzey aktif kökenli bileşiklerden miseller ve vesiküller analitik kimyada en çok araştırılan konulardan biridir. Miseller, çok seyreltik çözeltelerde monomerler halinde bulunurlar ancak konsantrasyonları kesin bir alt sınır değerin üzerine çıkarıldığında (kritik miseller konsantrasyonu) monomerler birleşip “misel” adı verilen kolloidal yapıları oluştururlar. Hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplara sahip amfifilik moleküllerdir. Dip kısımlar molekülün hidrofobik kısmı, üst kısımlar hidrofilik kısımdır [13].

2.2.6. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Düşük derişimli eser elementlerin geleneksel çöktürme teknikleri ile kantitatif bir şekilde çöktürülmesi güçtür. Çöktürücü reaktif ile eser elementin oluşturacağı çökeleğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa dahi, küçük kolloidal çökelekler oluşabileceğinden tam olarak çökme gerçekleşemez. Bu nedenle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır [4].

Birlikte çöktürme tekniği, eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan tekniklerden birisidir. Bu yöntem, oluşturulan toplayıcı ya da taşıyıcı

olarak adlandırılan organik veya inorganik karakterli çökelek üzerinde analitin toplanmasını esas alır. Analizi yapılacak elementin ortamdaki miktarının çok küçük olması nedeniyle doğrudan çöktürerek ayırmak mümkün değildir. Bu nedenle çökelek oluşumu sırasında çözeltide bulunan yabancı iyonlar ana çökelek üzerinde safsızlık şeklinde toplanarak zenginleştirilir. Çöktürme metodunda, eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenlerde ayrılabilir.

Eser elementlerin çökelek üzerinde toplanmaları üç farklı olay sonucu gerçekleşir. Bunlar; karışık kristal oluşumu (Inclusion), hapsedme (Occlusion) ve yüzey adsorpsiyonu olaylarıdır. Karışık kristal oluşumu, ana çökelek oluşturulurken çökeleğin anyon ya da katyonların bulunduğu örgü noktalarına yerleşmesidir. Bu değişimin olabilmesi için yer değiştiren iyonların yükleri aynı, çapları birbirine yakın olmalıdır. Hapsedme olayı, çökelek büyümesi veya küçük tanecikli çökeleklerin üst üste gelmesi sırasında yüzeylerinde tutunan veya arada kalan iyonların çökelek içerisine hapsolmesidir. Çökelme hızı büyük olan çökelek oluşumlarının hapsedme olayı daha etkindir. Yüzeye adsorbsiyon olayı ise; eser elementler, oluşturulan inorganik ya da organik bazlı toplayıcı çökelek üzerinde adsorblanmasına dayanır [6].

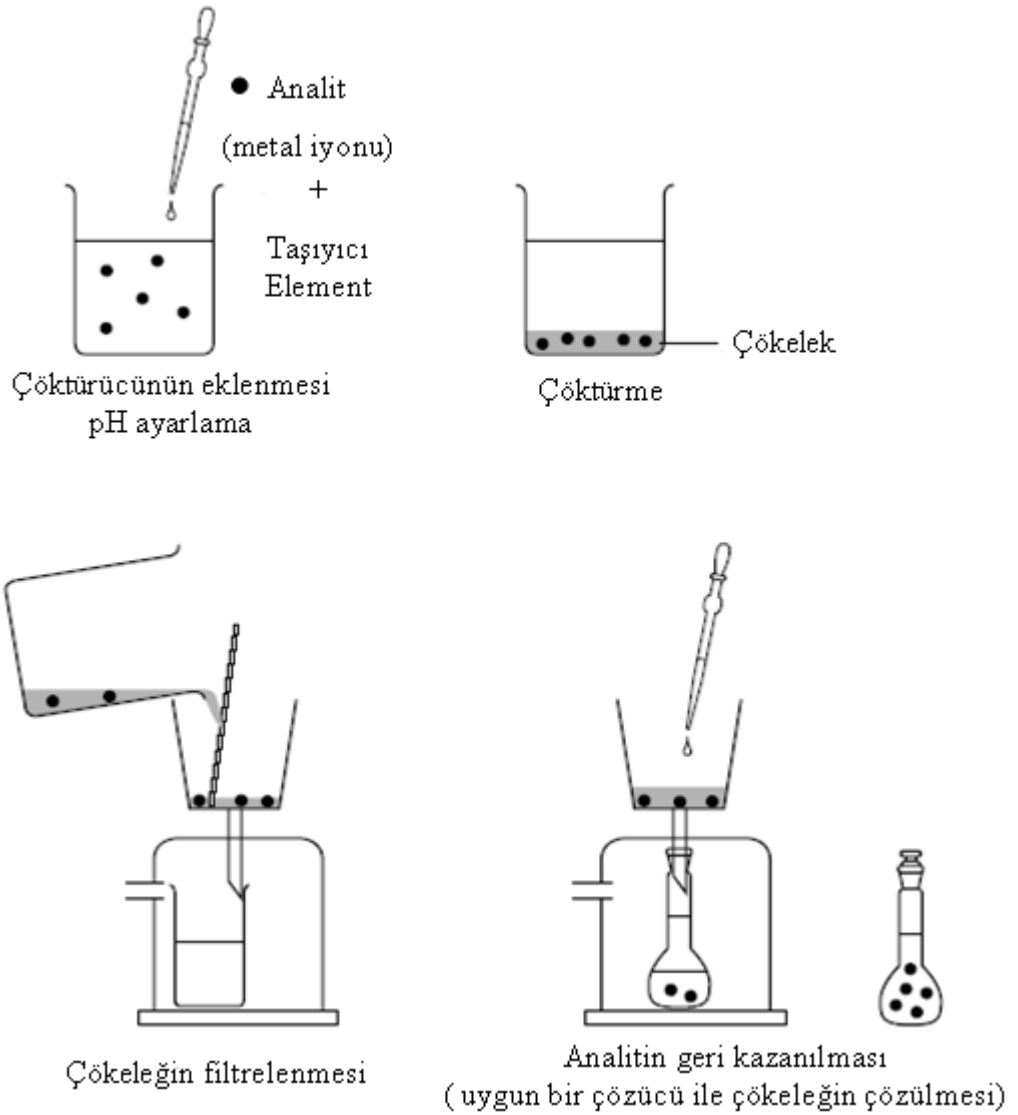
Eser elementlerin birlikte çöktürme ile kantitatif olarak ayrılmasında, çeşitli organik ve inorganik karakterli çöktürücüler kullanılarak, eser elementlerin bu çökelekler üzerinde toplanması sağlanır. İnorganik toplayıcılar olarak, çözünürlüğü düşük hidroksitler, sülfürler, bazı oksitler ve şelatlar kullanılmaktadır. Tablo 2.1’de çöktürme yöntemi ile zenginleştirilen eser metallere örnekler verilmiştir. Organik taşıyıcılar ya bir şelat ya da organik ligandın çökelek oluşturan bozunma veya dimerleşme ürünü olabilmektedir. Örneğin SCN^- , Cl^- , Br^- gibi ligantlar veya şelat yapan ligantlar olabilir. Şelat yapan ligantlar suda çok çözünen organik bileşiklerdir.

Eser elementlerin birlikte çöktürme ile kantitatif olarak ayrılmasında, kollektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Numune çözeltisine, yeterli miktarda çökelek oluşmasını sağlayacak kadar taşıyıcı ilave edilmelidir. Bu çökeleğin oluşumu sırasında istenilen eser elementler çökelek üzerinde adsoblanırlar. Taşıyıcının adsoblayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması, hem de deriştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorbsiyonunu engelleyebilmek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekir. 50 – 200 ml’lik numune için 2 – 3 mg

taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltiden ayrılır. Daha sonra uygun bir analiz tekniği kullanılarak analitlerin tayini gerçekleştirilir (Şekil 2.1).

Tablo 2.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Zenginleştirilen Eser Metallere Örnekler [7].

Çöktürme Şekli	Çöktürücü Reaktif (Toplayıcı)	Eser Elementler
Hidroksit	Fe(OH)_3	Pb, As, Mo, W, Co, Ag, Ni, Mn, Zn, Cr, V, Be, Sc, Ti, Ga, Ge, Se, Th
	Sn(OH)_4	Au, Pt, Ag
	Al(OH)_3	Ti, Fe, Zr, Cr, U
	Mg(OH)_2	Mn
Sülfür	CuS	Mo, Zn, Pb, Hg, Sb, Bi, Cd, Pd, Pt
	CdS	Hg, Fe, Cu, Sn
	PbS, NiS	Cu
Sülfat	BaSO_4	Pb, Sr
Fosfat	FePO_4	Al, Be
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Co, Bi, Fe, In, Pb, Ga, Zn
	ZrPO_4	Th
	MgNH_4PO_4	As
	BiPO_4	Pu
Kromat	PbCrO_4	Ba
	BaCrO_4	Pb, Tl
Diğerleri	$\text{Ni(BrO}_3)_2$	Ir
	$\text{Hg(IO}_3)_2$	Sc, Th
	CaCO_3	Sr, Pb, Po, Ra
	MnO_2	Mo, Sb
	Te	Au, Hg, Ag, Pt, Pd, Ir, Se, Sc, Se, Th, nadir toprak metalleri



Şekil 2.1. Metallerin Çöktürülmesinde Kullanılan Birlikte Çöktürme Tekniği [7].

Birlikte çöktürmenin mekanizması deneysel şartlara, eser element ve çöktürücünün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Genellikle taşıyıcı bileşen miktarının miligram düzeyinde olması istenir. Taşıyıcı elementin çoğu zaman analiz edilecek örnekte miktarca fazla olan element veya tayin yönteminde bozucu etki göstermeyen dışarıdan ilave edilecek bir element olabilmektedir [14-16].

Birlikte çöktürme tekniğinin basit, hızlı, birkaç analit iyonlarının zenginleştirilebilmesi ve aynı zamanda matriks ortamından ayrılabilmesi gibi avantajları vardır [17,18]. Çökelme pH'ı denetlenerek seçicilik sağlamak mümkündür. Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltiden ayrılır. Daha sonra analitler uygun bir analiz tekniği ile tayin edilir. Zaman yönünden kolon yöntemiyle karşılaştırıldığında yöntem

daha kısa sürede tamamlanabilmektedir. Yöntemin en önemli riski bağıl olarak fazla miktarda kullanılan çöktürücü reaktiflerden gelebilecek kontaminasyonlardır. Bu da ön saflaştırma veya ultrasaf reaktif kullanımı ile giderilebilir.

Birlikte çöktürme teknikleri; süzme, santrifüjleme ve membran filtrelerle süzmedir. Membran filtre ile süzme işleminde; analitler uygun bir forma dönüştürüldükten sonra, çözelti gözenekli cam veya porselenden yapılmış bir disk üzerine yerleştirilmiş membran filtrenin üzerinden vakum altında süzülerek, filtre üzerinde birikmesi sağlanır. Daha sonra çökelek ile yüklü membran filtre, uygun bir organik ve inorganik çözücü ile çözülür. Membran filtreler sentetik ya da doğal malzemelerden üretilmiş, gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip malzemelerdir. Membran filtrelerin çözülmesi için organik çözücülerden dimetil formamit (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve aseton gibi çözücüler kullanılır [6].

2.2.6.1. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları

Diyaliz çözeltilerinde eser düzeyde bulunan Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II) ve Ni(II) metal iyonlarının magnezyum hidroksit ile birlikte çöktürülerek zenginleştirilmesi ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yeni bir yöntem Elçi ve Saraçoğlu [20] tarafından geliştirilmiştir. Çalışmalarında 6 M NaOH kullanarak, pH 12.7'de bu metal iyonlarının magnezyum hidroksit ile birlikte çöktürülmeleri sağlandı. Oluşan çökelek santrifüjlendi ve en son geriye kalan çökelek 1 mL 1 M HNO₃ ile süzülüp metal içerikleri belirlendi. Metallere ait tayin limitleri 0.08 µg/L (Cd) ve 0.74 µg/L (Ni) aralığında değişmektedir. Ayrıca elde edilen sonuçların doğruluğu başka bir referans metod kullanılarak da test edildi. Bunun için, Co-dietilditiyokarbamat ile birlikte çöktürme metodu referans metod olarak kullanıldı ve Bu iki metodla elde edilen sonuçlar arasında Ni hariç önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

Soylak ve ark. [21], Cu(II)-8-hidroksikinolin sistemini kullanarak, doğal sularda ve bazı gıda örneklerinde bulunan Co(II) ve Mn(II) metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesini incelemişlerdir. Tayin basamağında FAAS kullanılmıştır. Tayin limiti Co(II) ve Mn(II) için sırasıyla 0.86 µg/L ve 0.98 µg/L olarak belirlenmiştir. Toprak ve çay standart referans maddelerine geliştirilen yöntemi uygulayarak, doğruluk

çalışmaları yapmışlardır. Geliştirdikleri yöntemi bazı doğal sulara ve gıda örneklerine uygulamışlardır.

Tüzen ve ark. [22], selenyum(IV) ve selenyum(VI)'nın magnezyum hidroksit ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve türlemesini esas alan yeni bir zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemi çeşitli gıda (süt, bira, kırmızı şarap) ve doğal su (içme ve maden suyu) örneklerine uygulamış ve GFAAS kullanarak tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Zenginleştirme faktörü 25 olarak belirlenmiştir. Gıda örnekleri mikrodalga da çözünerek hazırlanmıştır. Yöntemin % BSS değeri 10'un altında bulunmuştur. Yöntem çeşitli standart referans maddelere uygulanarak, yöntemin doğruluğu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Cu(II)-rubeanik asit çöktürme sistemini kullanarak, çevresel örneklerde eser düzeylerde bulunan Pb(II), Fe(III), Cd(II), Au(III), Pd(II) ve Ni(II) metal iyonlarının ayrılması zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri Soylak ve Erdoğan [23] tarafından gerçekleştirilmiştir. Köre ait standart sapmanın üç katına dayanan gözlenebilme sınırı değerleri 0.14 µg/L (Fe) ile 3.4 µg/L (Pb) arasında değişmektedir. Yöntem, Kayseri Palas göl suyu ile Kayseri ve Yozgattan alınan çeşitli toprak ve sediment örneklerine uygulanmıştır.

Zucheng ve Schramel [14], tatlı su ve deniz suyundaki 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, interferens etki yapan tuzların varlığında da etkilidir ve küçük hacimli örneklere de uygulanabilmektedir.

Soylak ve Önal [24], yuropiyum(III) hidroksit ile Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) metal iyonlarının birlikte çöktürülerek zenginleştirilmesini incelemişlerdir. Metal iyonlarının tayinlerini FAAS kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemi çeşitli standart referans maddelere uygulayarak, doğruluk çalışmaları yapmışlardır. Yöntemi doğal sulara, toprak ve gübre (amonyum ve potasyum nitrat bazlı gübreler) örneklerine uygulamışlardır.

Violurik asit-Cu(II) sistemi ile santrifüjde Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının çöktürülerek zenginleştirilmeleri ve FAAS'de tayinleri Saraçoğlu ve çalışma ark. [25] tarafından

gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilme sınırları Fe için 0.18 µg/L, Pb için 0.16 µg/L olarak tespit edilmiştir. Metal iyonlarının bağlı standart sapmaları % 7'nin altında bulunmuştur. İçme suyu, maden suyu, deniz suyu, atık suyu, fizyolojik çözeltiler ve rafine edilmemiş sofr tuzuna standart eklemeler yapılmış ve kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. Geliştirilen bu yöntem deniz suyu, üre, maden suyu, toprak ve fizyolojik çözeltilere başarıyla uygulanmıştır.

Co(II), Ni(II) ve Cu(II) matrikslerinde bulunan Fe(III), Pb(II) ve Bi(III)'un itriyum fosfatla çöktürülerek ayrılması ve ICP-AES'de tayinleri, Kagaya ve ark. [26] tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarına toplam 44 metalle başlayarak, bu metallerin itriyum fosfatla birlikte çöktürülerek ayrılmasını incelemişler ve Fe(III), Pb(II) ve Bi(III) metal iyonlarının pH 3'te itriyum fosfatla çöktürülerek ayrılabilmesini tespit etmişlerdir. Tayin limitleri (3s) Fe, Pb ve Bi için sırasıyla 0.008 µg/L, 0.137 µg/L ve 0.073 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu metod, Co(II), Ni(II) ve Cu(II) klorürlerine uygulanmıştır.

Cu(II), Mn(II), Co(II), Cr(III), Fe(III) ve Pb(II) metal iyonlarının sodyum hidroksitli ortamda erbiyum(III) hidroksit ile çöktürülerek zenginleştirilmeleri Soylak ve ark. [27] tarafından gerçekleştirilmiştir. Çökelek 1 M HNO₃ ile çözünmüştür. Metal iyonlarının geri kazanımlarının 15 g/L erbiyum iyonu derişimine kadar kantitatif olduğu belirlenmiştir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 25 olarak tespit edilmiş, % BSS değeri 9'un altında bulunmuştur. Geliştirilen bu metod üre, toprak, sediment ve doğal su örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Divrikli ve Elçi [28] yaptıkları çalışmada, toprak ve sedimentte bulunan Cu(II), Co(II), Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) eser metallerinin Ce(IV) hidroksit ile pH 10.5'te çöktürdükten sonra, FAAS'de tayin etmişlerdir. Çözelti pH ayarlamalarında 1 M HNO₃ kullanmışlardır. Ayrıca Referans metod olarak katı faz özütlemesine dayalı bir başka metod ile çalışma yapılarak iki metodun karşılaştırılması yapılmıştır. Metal iyonları amonyum pirolidinditiyokarbamat ile komplekslerine dönüştürüldükten sonra, pH 6'da Chromosorb 102 dolgulu kolondan geçirilmiştir. Daha sonra 1 M HNO₃ ile 5 mL'ye elüe edilip son çözeltideki metal derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir. Su örnekleri kullanılarak (içme suyu ve deniz suyu) yapılan bu karşılaştırmalar sonucunda, geliştirilen metod ile referans metod kullanılarak elde edilen sonuçların genel olarak uyumlu olduğu görülmüştür.

Peker ve ark. [29], Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Mn(II) metal iyonlarının disporşiyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürölerek ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirmişler ve bu yöntemi doğal sulara (mineral suyu) ve çeşitli sofratuzlarına uygulamışlardır.

Öztaş [4] çalışmasında, yüksek oranda tuz içeren örneklerde eser düzeylerde bulunan Cu(II), Fe(III), Pb(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Bi(III) ve Cr(III) metal iyonlarının zenginleştirilmesi için birlikte çöktürme yöntemi geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, şelat yapıcı olarak dietilditiyokarbamat, taşıyıcı element olarak da kobalt metal iyonunu kullanılmış ve son çözeltideki metal derişimi FAAS kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Akagi ve Haraguchi [31] çöktürücü reaktif olarak galyum hidroksit kullanarak, deniz suyunda bulunan Al(III), Cr(III), Fe(III), Tl(I), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(IV) ve Pb(IV) metallerini zenginleştirmişler ve ICP-AES’de tayin etmişlerdir [30]. Üre, sediment ve diyaliz çözeltilerinde bulunan Cu(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II) ve Cr(III) metal iyonlarının birlikte çöktürme yöntemi ile zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmesi, Saraçoğlu, Soylak ve Elçi tarafından yapılmıştır. Çöktürme işlemi pH 12,2’de samaryum hidroksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH ayarı 6 M NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çökelek 1 mL 1 M HNO₃’te çözüldükten sonra, metal derişimleri tayin edilmiştir.

2.2.7. Katı Faz Özütleme Yöntemi

Kimyasal analizi yapılacak olan plazma, serum, idrar gibi biyolojik; su toprak hava gibi çevresel ve gıda, farmasotik ürünler gibi çeşitli numuneler, genellikle aranan maddenin dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerirler. Bu nedenle kompleks matrikslerdeki eser elementlerin bu ortamlardan ayrılması ve deriştirilmesi çok önemli bir basamaktır. Ayırma işlemi ile analitin analizine bozucu etki yapabilecek veya analiz cihazlarının kirlenmesine neden olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanır [32]. İşte bu sebeble çeşitli kimyasal yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlar arasında adsorpsiyona dayalı katı faz özütleme metodu en çok tercih edilen zenginleştirme metodlarından biridir.

Sıvı-sıvı özütleme uygulamaları, fazla miktarda çözücü harcanması, çok zaman alması ve maliyetinin yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Ayrıca bu

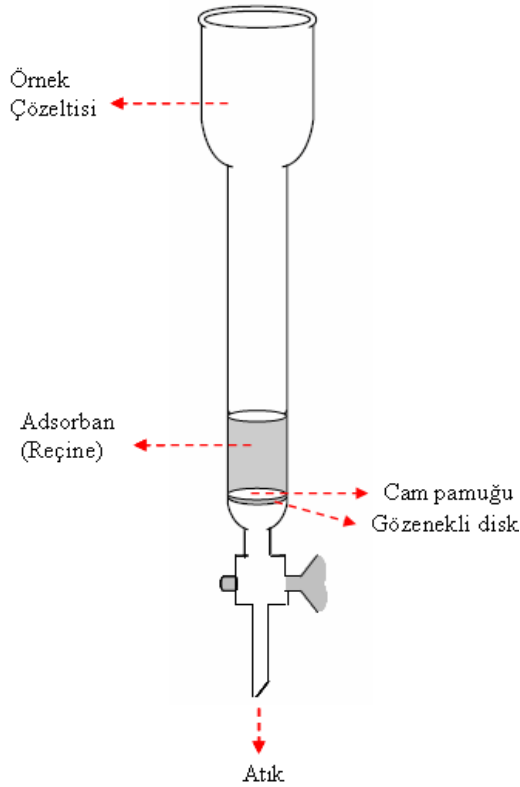
uygulama da çözücünün yeterince uzaklaştırılamaması ve duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlarda olabilmektedir. Bu metoda alternatif olarak, 1970’li yıllarda katı faz özütleme yöntemi geliştirilmiştir [33]. Bu yöntem günümüzde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, sıvı-sıvı özütleme yöntemine göre daha az çözücü ile daha hızlı ve kolay bir şekilde yapılabilir. Bunun yanında daha yüksek geri kazanım oranları elde edilebilmektedir.

Katı faz özütleme tekniği aynı zamanda katı-sıvı özütleme tekniği olarak da adlandırılır. Bu yöntem düşük derişimli analitlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. SPE’nin temel prensibi, sulu fazdaki metallerin katı fazın aktif tarafına alınmasıdır. Transfer işleminin yapılabilmesi için uygun optimum şartların belirlenebilmesi gerekir. Sistem; su (sıvı faz) metal iyonu ve adsorban olmak üzere üç önemli bileşenden oluşmaktadır. Metal iyonları adsorban üzerine tutunduktan sonra, uygun bir elüent kullanılarak elüe edilirler.

Katı faz özütleme metodunda, analit iyonları kolondan geçerken adsorban ile arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşim iki şekilde gerçekleşebilir. Birinci yöntemde analiz edilecek bileşen adsorbana bağlanarak kolon içinde tutunurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile yıkanarak uzaklaştırılırken, adsorbana tutunmuş analit iyonları uygun bir çözelti yardımıyla çözülerek alınır. Daha sonra analit iyonları uygun bir elüent ile elüe edilerek, hem daha uygun bir ortam içine alınmış, hem de deriştirilmiş olurlar. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen madde adsorban ile etkileşerek kolonda tutunur. Özellikle atık yağlar gibi matriksten ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matrikstekki istenmeyen bileşenler adsorban tarafından tutulur. Asıl aranan madde ise adsorban ile herhangi bir etkileşime girmez. Daha sonra uygun bir çözelti yardımıyla çözülerek toplanır. Burada adsorban filtre görevi görür [34]. Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yer çekimi ya da vakum vasıtasıyla gerçekleştirilir. Katı faz özütleme kolonunun yapısı Şekil 2.2’de görülmektedir.

Katı faz özütleme yöntemi dört basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta; katı faz uygun bir çözücü (şartlandırıcı) ile yıkanarak hem istenmeyen safsızlıklar giderilmiş olur, hem de dolgu maddesinin ıslanması sağlanır. Şartlandırma işlemi, kolondan uygun madde

geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır. Polar olmayan tutucu maddeler, kolon hacminin 2-3 katı miktarda suyla karışabilen metanol, tetrahidrofuran, izopropanol gibi polar çözücüler ile; polar tutucu maddeler ise polar olmayan çözücülerle şartlandırılmaktadır [35]. Bu amaçla genel olarak metil alkol, su ve ardından örnekle aynı pH'daki tampon çözeltiler kullanılır. İkinci basamakta; örnek yer çekimi kuvvetiyle ya da pompa vasıtasıyla kolondan geçirilir. Örneğin kolondan akış hızının, analitlerin etkin olarak tutunmasını sağlayacak kadar yavaş, zaman kaybına neden olmayacak kadar hızlı olmalıdır.



Şekil 2.2. Katı Faz Özütleme Kolonu.

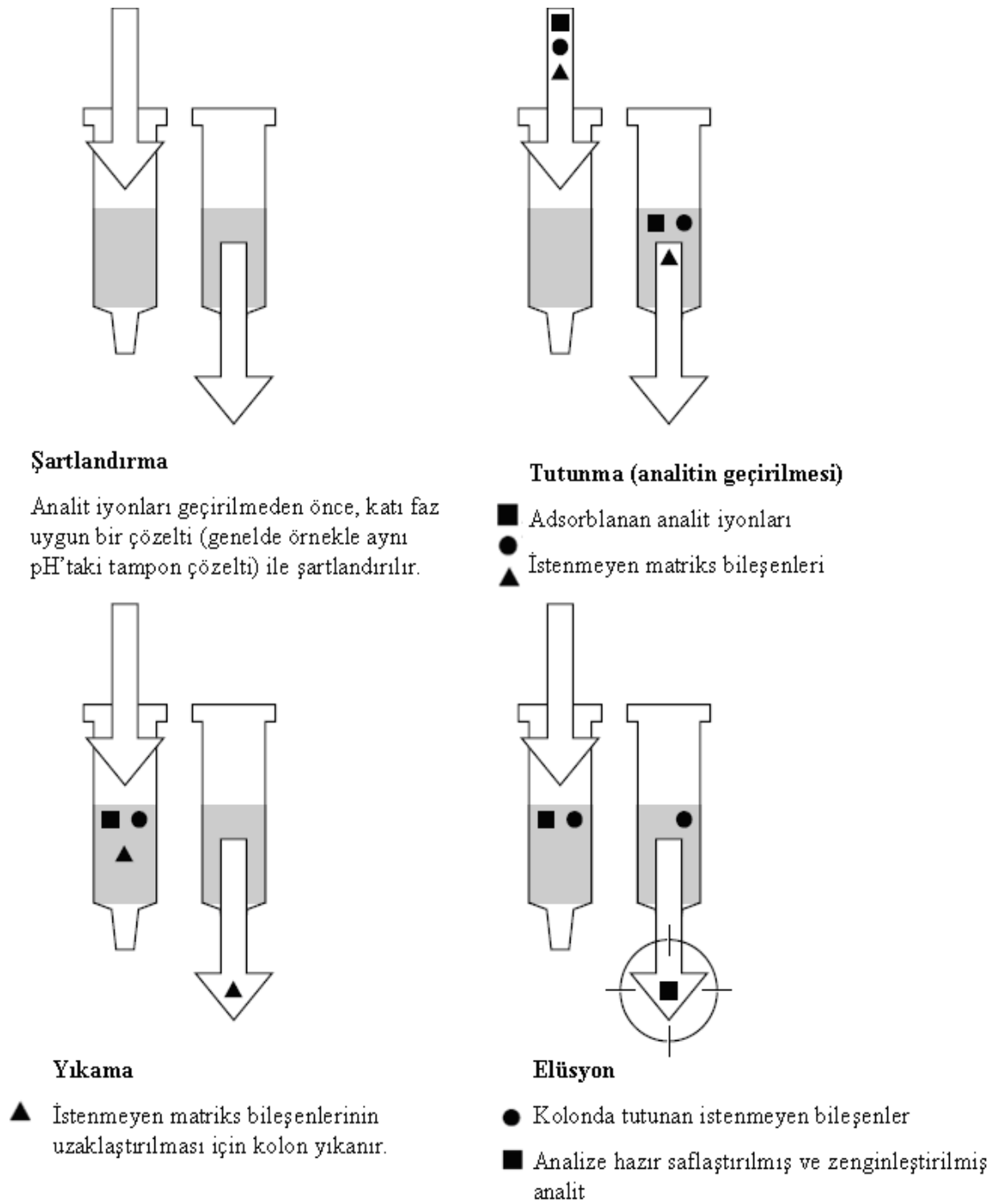
Üçüncü basamakta, zayıf bir elüsyon özelliği gösteren uygun bir çözücü ile katı faz yıkanarak, katı faz üzerinde olabilecek matriks iyonları uzaklaştırılmış olur. Dördüncü basamakta; kolondan uygun bir elüent ile geçirilerek, analit iyonları elüe edilir. Elüsyon için genelde şelatın yapısını bozan ve eser elementi serbest hale getiren bir asit kullanılmaktadır [36- 40]. Eğer ortamda, katı faz üzerinde analitten daha kuvvetli bir şekilde tutunabilecek türler varsa, elüsyondan önce uygun bir çözücü ile yıkanarak uzaklaştırılır (Şekil 2.3).

Katı faz özütleme metodunda maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile adsorban maddedeki etkin grupların etkileşimine dayanmaktadır. Analizi yapılacak madde molekülleri adsorban maddedeki etkin gruba iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol (van der waals) bağları ile bağlanır. Bu şekilde analit iyonları, matrikste girişim yapabilecek istenmeyen bileşenlerinden ayrılmış olur [35].

Katı faz özütleme mekanizmaları, analiz edilecek madde çözücü ve adsorbanın özelliklerine göre gerçekleşir. Belli başlı ayırma mekanizmaları olarak normal faz, ters faz, iyon değişimi (anyonik ve katyonik) ve moleküler eleme (size exclusion) sayılabilir. Normal faz; polar bileşiklerin polar olmayan matrikslerden ayrılması işlemidir. Bu yöntemde en fazla kullanılan tutucu madde silikadır. Florosil ya da silika ve aluminaya çeşitli grupların eklenmesiyle elde edilen siyano, diol ve amino grubu adsorbanlar örnek olarak verilebilir. Ters faz, tutucu maddenin polaritesinin örnek çözeltisinin polaritesinden daha düşük olduğu durumlarda gerçekleşen mekanizmadır.

Oktadesil, siklohekzil, fenil ve siyano bu mekanizmaya örnek olarak verilebilir. İyon değişimi ise, iki molekül arasındaki iyonların karşılıklı değişimleri esasına dayanan bir tekniktir. Örneğin SO_3^- (katyonik değişimi) ya da $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (anyonik değişimi) gibi etkin grupların bağlı olduğu adsorbanlar iyon değişimi için uygundur. Bu teknikte pH, zıt yüklü olma, iyonik kuvvet, organik çözücünün özelliği ve örnek çözeltisinin kolondan geçiş hızı gibi faktörler önem taşımaktadır. Moleküler eleme tekniğinde ise dekstran gibi jel maddeler, içerdikleri gözenekler sayesinde örnek çözeltisinde bulunan maddelerin ayrılmasını sağlar. Molekül çapı uygun olan maddeler bu gözeneklere girebilirken, diğerleri ise direk kolondan geçerek bu şekilde ayırım gerçekleştirilir. Moleküler eleme, genellikle radyoizotopların ve protein çözeltilerinden tuzların ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [35].

Katı faz özütleme tekniğinde katı faz olarak adsorblama kapasitesi yüksek adsorbanlar kullanılır. Adsorblama kapasitesi yüksek olan doğal katılara örnek olarak kömür, kil, zeolit ve çeşitli metal filizleri verilebilir. Kullanılan adsorbanlar, inorganik (inorganik oksitler) ve organik (doğal ve sentetik polimerler) bazlı olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler.



Şekil 2.3. Katı Faz Özütleme Yöntemi [7].

En önemli inorganik bazlı adsorbanlar; silika jel, gözenekli cam, C₁₈ bağlı silikajel, floorisil alumina, ve diğer inorganik oksitlerdir. İnorganik bazlı adsorbanlarda istenmeyen yapılar oluşabildiği için organik bazlı adsorbanlar daha yaygın olarak kullanılır. Organik bazlı olanlar polimerik olan ve polimerik olmayan adsorbanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Polimerik olanlar eser element çalışmalarında daha çok

kullanılmaktadır. Polimerik olmayan organik bazlı adsorbanlara örnek olarak, aktif karbon, naftalin ve grafit örnek olarak verilebilir. Polimerik olan organik esaslı adsorbanlara ise, polistiren divinilbenzen, polimetilmetakrilat divinilbenzen-vinilprolidin ve poliüretan polimerleri örnek olarak verilebilir. Bunlar eser analizlerde yaygın olarak kullanılan polimerik adsorbanlardandır.

Bu çalışmada kullanılan MCI GEL CHP20P reçinesi, polistiren divinilbenzen (PS-DVB) esaslı kopolimerdir. MCI GEL CHP20P reçinesi, aromatik bileşiklerin, yağların, steroidlerin, sülfonamid gibi amfoterik moleküllerin, bazı aminlerin, karbamatlı pestisitlerin çözünmeyen tuzların, vb. ayrılmasında kullanılan poliaromatik adsorban reçinesidir [41]. Kromatografik çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Reçinenin inert polimerik bir yapısı olduğundan dolayı, geniş bir pH aralığında asidik ya da bazik elüentler ile rahatlıkla çalışılabilir. Analitiksel uygulamalar için HPLC, IC, GC,..vb cihazlarının içindeki hazır paket kolonlarının içinde MCI GEL CHP20P reçinesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle farmokolojik uygulamalarda ayırma işlemlerinde geniş bir kullanım alanı bulmuştur. MCI GEL reçinesinin çeşitleri; CHP10M, CHP5C, CHP2MG ve CHP2MGM'dir. CHP10M ve CHP5C reçineleri, polistiren polimeridir. CHP2MG ve CHP2MGM reçineleri ise polimetakrilat polimeridir. Bu polimerlerde kimyasal olarak inert bir yapıya sahip olduğundan dolayı, tüm pH aralıklarında performansları kararlı kalmaktadır. Bu reçinenin kimyasal özellikleri Tablo 2.2'de verilmektedir.

Bu çalışmanın diğer bir bölümünde kullanılan Duolit XAD 761 reçinesi ise, geniş yüzey alanlı metilol fonksiyonlu çapraz bağlı fenol formaldehit reçinesidir [42]. Bu tür reçineler, fiziksel olarak oldukça kararlı ve asidik, bazik ve organik çözücülere karşı da dayanıklıdır. Genellikle farmakolojide saflaştırma işlemlerinde adsorban olarak kullanılmaktadır. Ayrıca proteinlerin saflaştırılmasında ve organik safsızlıkların uzaklaştırılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kimyasal özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Eser elementlerin bu adsorbanlara tutunabilmesi için örnek çözeltisine ligand ilave edilip metal şelatları oluşturulur ve bu metal şelatları adsorbandan geçirilir. Ayrıca adsorbanın yüzeyi ligantlarla etkileştirilerek metallerin bu adsorban üzerinde tutunması sağlanır. Bunlar; kimyasal immobilizasyon ve fiziksel adsorpsiyondur (doyurma).

Kimyasal immobilizasyonda adsorbanın yüzeyindeki gruplarla organik bileşikler arasında kimyasal bağ oluşur. Fiziksel adsorpsiyonda organik bileşik doğrudan adsorbanın yüzeyindeki gruplara adsorbe olur. Bu teknikte, öncelikle şelat yapıcı, reçine ile etkileştirilerek reçine üzerinde tutunması sağlanır. Daha sonra metal çözeltisi bu adsorbandan geçirilerek, metallerin reçine üzerinde toplanması sağlanır. Uygun eluasyon vasıtaları kullanılarak reçine üzerinde tutunan metal şelatları elüe edilir.

Tablo 2.2. MCI GEL CHP20P ve Duolite XAD 761 Reçinesinin Kimyasal Özellikleri.

Özellik	MCI GEL CHP20P	Duolite XAD 761
Yoğunluğu, g/mL (25°C)	1.01	1.24
Gözenek hacmi, mL/g	~ 1.3	0.43
Yüzey alanı, m ² /g	500	300
Gözenek çapı, Å	400 – 600	600

Metallerin ekstrakte edilebilir türlerinin oluşabilmesi için, kompleksleştirici reaktiflerle (ligant) metal şelatları oluşturulur. Kompleks oluşumunda, ligantlar metalin boş orbitallerine elektronlarını verir. Böylece metal iyonu lewis asiti, ligant ise lewis bazı olarak davranır. Kompleks oluşurken, metal iyonu inert veya soy gazın kararlılığına ulaşmaya çalışır. Metal ile ligant arasında oluşan bağın sayısına koordinasyon sayısı denir. Metalin koordinasyon sayısı katyonun elektronik yapısına ve merkez atom ile ligant arasındaki bağlanmanın doğasına bağlıdır.

Şelat bileşikleri, organik bileşiklerle metal iyonları arasında olur. Oluşan kompleks nötr olabildiği gibi yüklü de olabilir. Organik bileşiklerde bulunan fonksiyonel gruplar asidik, bazik ya da yüksüz olabilir. Şelatlar, renkli olmaları nedeniyle fotometrik tayinlerde de kullanılmaktadır.

Adsorblanan madde miktarı, katı maddenin yüzey büyüklüğüne ve gözenek çapına bağlı olarak değişir. Adsorbsiyon olaylarında adsorban maddenin özelliği önemli olduğu kadar adsorblanan maddenin elektriksel yükü, polaritesi, iyon ve molekül çapları, kullanılan çözücünün özelliği, çözücü ve adsorban arasındaki etkileşimler de önemli diğer faktörlerdendir.

2.2.7.1. Katı Faz Özütleme Teknikleri

Katı faz özütleme yönteminde adsorbsiyon işlemi, batch (statik metod) ve kolon yöntemi (dinamik metod) olmak üzere iki farklı şekilde uygulanır.

2.2.7.1.1. Batch Tekniği

Bu yöntemde, içinde analit bulunan çözeltiye adsorban ilave edilerek mekanik veya ultrasonik olarak karıştırma yapılır. Tutunma olayı gerçekleştirildikten sonra katı faz, dekantasyon ya da filtrasyon ile ayrılır. Katı madde üzerinde tutunmuş eser elementler uygun bir çözücü ile desorbe edilerek tayinleri yapılabildiği gibi, süzme işleminden sonra katıda tutunan analitlerin analizleri X-Işınları difraksiyonu, nötron aktivasyonu ve AES gibi yöntemlerle doğrudan yapılabilir. Batch yöntemi dağılma katsayıları büyük olan eser elementlerin zenginleştirilmesinde daha yaygın olarak kullanılır. Bu tekniğin kullanılabilmesi için analitin dağılma katsayısı çok büyük olmalıdır.

2.2.7.1.2. Kolon Tekniği

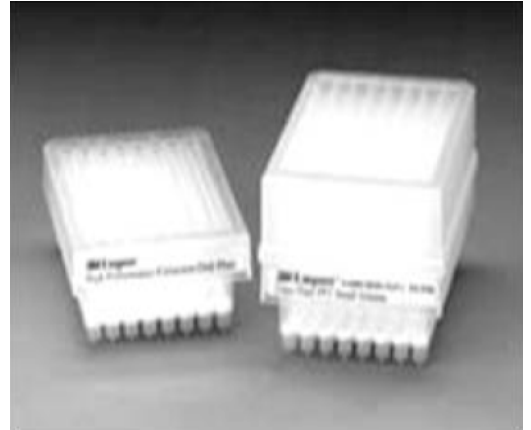
Katı faz özütleme yöntemlerinden kolon yöntemi, batch yöntemine göre daha yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde genellikle 0,5-1 cm çapında, 10-15 cm uzunluğunda musluklu mini kolonlar kullanılır. Eser metalleri tutacak olan adsorban kromatografik kolona doldurulur. Örnek çözeltisi kolondan geçirilmeden önce, yaklaşık 5-10 mL örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin geçirilmesi ile şartlandırılır. Hazırlanan kolondan örnek çözeltisi geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanır. Eser elementi içeren çözeltinin pH ayarlaması, uygun şelatlaştırıcının eklemesi vb. gibi gerekli ön işlemleri yapıldıktan sonra kolondan geçirilerek metal iyonlarının adsorban üzerinde tutunmaları sağlanır. Adsorban üzerinde tutunmuş istenmeyen maddeler varsa uygun bir çözelti kullanılarak yıkanarak uzaklaştırılır. Burada kullanılan çözücü, analiti etkilemeden sadece matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir. Katı faz üzerinde adsorblanan analit iyonları, kolondan elüent denilen uygun bir çözücünün geçirilmesi ile daha küçük bir hacme alındıktan sonra analit derişimi tayin edilir.

Adsorbanlar farklı şekillerde paketlenir. Bunlar adsorban dolgulu mini kolonlar, kartuşlar şırınga, diskler ve mikropalakalardır (Şekil 2.4). Kolon yöntemi, temel olarak bunlar çeşitli adsorban maddelerin doldurulması ile gerçekleştirilir. Mini kolonlar çeşitli

örneklerde bulunan eser elementlerin özütlemesi için yaygın olarak kullanılır. İstenilen adsorbanın kullanılmasını sağladığı için avantajlıdır. Şırıngalar, polipropilen veya polietilen malzemeden yapılmış ve farklı fonksiyonel gruplar içeren adsorbanlarla doldurulmuştur. Tek kullanımlık olmaları kontaminasyon riskini ortadan kaldırır. Şırıngalar 1 mL–25 mL arasında 50 mg ile 10 g aralığında olabilmektedir. Toplam hacmi artırmak için şırıngaların üzerine rezervuar konmalıdır. Bu sistemlerin en büyük dezavantajı örnek geçiş oranı ve adsorbe olan matriksi bloke edememeleridir.



a) Çeşitli ticari SPE şırınga ve diskleri



b) SPE mikrolakaları

Şekil 2.4. Katı Faz Özütleme Tekniklerinde Kullanılan Şırınga Disk ve Mikrolakalar [34].

2.2.7.2. Katı Faz Özütleme Tekniğinin Avantajları

Katı faz özütleme tekniğinin diğer metodlara özellikle de sıvı-sıvı özütleme tekniğine göre tercih edilme nedenleri ve önemli avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir [34]. Zenginleştirme faktörü daha yüksektir. Zenginleştirme faktörü, bir analitin orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür. Yüksek saflıkta örnekler elde edilebilir. Örnek hazırlama süresi daha kısadır. Katı faz üzerine tutunmuş olan örnek, uygun bir elüent kullanılarak hızlı bir şekilde daha küçük bir hacme elüe edilirler. Harcanan reaktif miktarı daha düşüktür. Daha az reaktif harcadığından maliyeti düşüktür. Katı faz özütleme işlemleri, akış enjeksiyon tekniklerinden olan on-line zenginleştirme tekniklerine de kombine edilerek kolaylıkla kullanılabilir.

En önemlisi de çevreye zarar vermemesidir. Sıvı-sıvı özütleme tekniklerinde kullanılan organik çözücü miktarı daha da fazladır. Büyük miktarda organik çözücülerin kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurabilir. Organik çözücünün buharlaşması

sonucunda oluşan organik buharlar çevre kirliliğine neden olabilir. Katı faz özütleme tekniğinde kullanılan çözücü miktarı çok az olduğundan çevreyi kirlileme riski daha düşüktür. Katı faz tekrar tekrar kullanılabilir.

2.2.7.3. Katı Faz Özütleme Tekniğinin Metodunun Kullanıldığı Yerler

Katı faz özütleme metodu, özellikle çevre ve gıda, analitik biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarında yaygın olarak kullanılan metodlardan birisi haline gelmiştir [43]. Farmakoloji ve toksikoloji bilimleri kapsamında gıda numuneleri; su, toprak gibi çevresel; kan, serum, idrar gibi biyolojik örneklerdeki kirlleticiler ile ilaç ve zehir analizleri katı faz özütleme tekniğinin en önemli kullanım alanlarıdır. Bunların yanı sıra, içerdikleri kimyasal ve biyolojik kirlleticilerin tespit edilmesinde de kullanılan önemli bir metoddur. Çevresel örneklerde, en çok sudaki $\mu\text{g/L}$ ve daha az düzeylerde bulunan organik kirlleticilerin ve eser düzeydeki ağır metallerin ayrılıp zenginleştirilmeleri için bu teknik yaygın olarak kullanılmaktadır [43-47] .

Günümüzde en etkili zenginleştirme yöntemlerinden biri olan katı faz özütleme tekniği özellikle ilaç ve diğer farmasotik maddelerin analizlerinde en fazla kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. İdrar, kan, serum, safra, mide, karaciğer, beyin gibi biyolojik örneklerde ilaç düzeylerinin tespiti günümüzde katı faz özütleme tekniğinin en önemli kullanım alanlarından birisidir. Tedavi etkinliğinin takibi amacıyla biyolojik örneklerde ilaç miktarlarının analizi önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra son yıllarda pek çok tıbbi bitkinin ekstraksiyonunda da yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmiştir.

Katı faz özütleme metodu, diğer yöntemlere göre sahip olduğu avantajların yanında özellikle polar, polar olmayan yapıda ve asidik, bazik veya nötral özellikte hemen her tür maddeye uygun adsorban bulunması nedeniyle toksikolojik analizlerde de tercih edilen yöntemdir.

2.2.7.4. Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları

Ren ve ark. [48] , fenilfloron'un türevlerinden biri olan trimetoksifenilfloronu (TMPF) doğal sularda bulunan Al(III) 'ün tayininde kullanmışlardır. pH 10.98'de Alüminyum'u

ketiltrimetilamonyum bromür ve aseton ile $\text{Al}(\text{TMPF})_2$ kompleksine dönüştürmüşler ve spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Geliştirilen bu yöntem, göl, yeraltı ve nehir sularına başarıyla uygulanmıştır.

Winkler ve ark. [49], spektrofotometre ile $\text{Mn}(\text{II})$ 'nın tayin edilmesinde Triton X-100 ve setilpiridinyum klorür kullanmışlardır. Triton X-100 ve ketilpiridinyum klorür varlığında $\text{Mn}(\text{II})$ ile 9-fenil-2,3,7-trihidroksi-6-floron'u mavi renkli kompleksine dönüştürdükten sonra, spektrofotometrede tayin etmişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemi çeşitli farmakolojik ürünlere ve sebze gübrelerine uygulamışlardır.

Çeşitli gıda örneklerinde eser düzeyde bulunan molibdenin spektrofotometrik tayininde p-karboksifenilfloron (p-CPF)'un kullanımı, Zaijun ve ark. [50] tarafından incelenmiştir. Fosforik asitli ortamda p-CPF'u $\text{Mo}(\text{VI})$ ile reaksiyona girdirdikten sonra, spektrofotometrede tayin etmişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemi un, soya fasülyesi, kahve yaprağı gibi gerçek örneklerle uygulamışlardır. Örneklerde bulunan tüm molibdeni $\text{Mo}(\text{VI})$ 'ya dönüştürmek için, nitrik asitli ortamda % 0.1'lik potasyum permanganat çözeltisi eklemişlerdir.

Germanyum'un spektrofotometrik olarak tayin edilebilmesi için, renkli organik reaktif olan trimetoksifenilfloron (TMPF)'un kullanımı Zaijuni, Jiaomai ve Jan [51] tarafından denenmiştir. Triton X-100 varlığında germanyum ile TMPF'un reaksiyonu sonucu elde edilen renkli reaktifi spektrofotometrede okumuşlardır. Bu metodu, gıda ürünlerinde bulunan germanyum'un tayin edilmesi için uygulamışlardır.

Deniz sularında eser düzeyde bulunan $\text{Mo}(\text{VI})$ 'in zefiramin varlığında, 2,3,7-trihidroksi-9-fenil-6-floron (fenilfloron) ile birlikte $\text{Mo}(\text{VI})$ -fenilfloron kompleksi şeklinde membran filtre üzerinde biriktirilerek tayin edilmesi, Nukatsuka ve ark. [52] tarafından gerçekleştirilmiştir.

Bitkilerde patojenik mantarların oluşumunu engellemek için kullanılan ve ditiyokarbamatlı pestisitlerden olan Ziram, Zineb ve Ferbam fungusitlerinin tayini için yeni bir yöntem, Malik ve ark. [53] tarafından gerçekleştirilmiştir. Ziram ve Zineb Zn-fenilfloron ile, Ferbam ise Fe-fenilfloron ile komplekslerine dönüştürülmüş ve daha sonra ketilpiridinyum bromür ve piridin eklendikten sonra 570 nm'de Ziram ve Zineb,

600 nm'de ise Ferbam'ın spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntem kullanılarak, balkabağı ve patatesten Ziram ve Zineb, elmada ise Ferbam pestisitlerinin tayinlerine uygulanmıştır.

Doğal su örneklerinde eser düzeyde bulunan bakırın, aktif karbon dolgulu mini kolonda zenginleştirilmesi Soylak ve Doğan [54] tarafından yapılmıştır. Bakır metal iyonlarını komplekslerine dönüştürmek için kompleksleştirici olarak 1-nitrozo-2-naftol ve hekza metilen ditiyokarbamat (HMDC) ligantlarını denemişlerdir. Zenginleştirme faktörü daha yüksek elde edildiği için, kompleksleştirici olarak HMDC seçilmiştir.

Middleton ve Stuckey [55], Kobalt'ın alumina dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde 1-nitrozo-2-naftol reaktifini kompleks yapıcı reaktif olarak kullanmışlardır. Ali ve ark. [56], bakırın içinde RP-C-18 adsorbantı bulunan kolonda on line olarak zenginleştirilebilmesi için şelatlaştırıcı olarak 1-nitrozo-2-naftol kullanmışlardır. Bakır tayinini, akış enjeksiyonu ile kombine edilmiş alevli AAS'de gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen yöntem, referans deniz suyuna, kas örneğine ve çelik alaşımlarına uygulanmıştır.

Heyn ve Brauner [57], nitroz asiti ile 1-nitroso-2-naftol'ün reaksiyonu sonucunda elde ettikleri 1-nitrozo-2-naftolatı, Co'ın çöktürülerek tayin edilmesinde kullanmışlardır. Co-nitroso naftolat şeklinde kobaltı çöktürdükten sonra filtreleyip 115 °C'de kurutmuşlar ve elde ettikleri $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çökeleği tartıp gravimetrik olarak kobalt derişimini hesaplamışlardır.

Saraçoğlu ve Elçi [37], katı faz olarak Chromosorb-102 reçinesi kullanarak, bu reçine üzerinde Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni ve Pb metal iyonlarının pirolidinditiyokarbamat şelatları şeklinde zenginleştirilmesini sağlamışlardır. Yöntemi çeşitli su ve sediment örneklerine uygulamışlardır.

Ambersorb 563 dolgulu mini kromatografi kolonunda, Fe(III), Co(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(III) metal iyonlarının herhangi bir şelatlaştırıcı eklemenden, amonyak/amonyum klorür tamponu kullanılarak pH 9'da zenginleştirilmesi, Saraçoğlu ve ark. [58] tarafından gerçekleştirilmiştir. Örnek ve elüentin akış hızı peristaltik pompa ile ayarlanmıştır. Elüent olarak 0.25 M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem, marketlerde satılan çeşitli içme sularına ve deniz suyuna uygulanmıştır.

Soylak ve ark. [59], molibdenin tiyosiyanat kompleksi şeklinde Amberlit XAD-8 dolgulu kolonda zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayinini esas alan bir katı faz özütleme yöntemi geliştirmişlerdir. Kolonda tutunan metal kompleksini asetonla elüe ettikten sonra, spektrofotometrede tayin etmişlerdir. Geliştirilen bu yöntem, çeşitli çelik örneklerinde bulunan molibdenin tayine uygulanmıştır.

Çeşitli su örneklerinde eser düzeyde bulunan palladyumun dimetilglioksim ile oluşan kompleksinin silikajel üzerinde adsorpsiyonuna dayanan yöntem, Tokalıoğlu ve ark. [60] tarafından gerçekleştirilmiştir. Adsorban üzerinde tutunan metal iyonunu 1 M HCl ile elüe ettikten sonra, atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinini gerçekleştirmişlerdir.

Cd(II), Cu(II), Co(II), Fe(III), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarının ditizon şelatları şeklinde katı faz özütleme metodu ile zenginleştirilmesi ve FAAS'de tayinleri Tüzen ve Soylok [61] tarafından yapılmıştır. Adsorban olarak Diaion HP 2MG kullanmışlardır. Geliştirdikleri bu metodu, deniz suyu, nehir suyu ve çeşme suyu gibi doğal sulara ve süt, kırmızı şarap ve pirinç gibi gerçek örneklerle uygulamışlardır.

Pb(II), Cd(II), Cr(II), Ni(II), Cu(II) ve Mn(II) metal iyonlarının 1-(2-piridilazo)-2-naftol(PAN) kompleksleri şeklinde pH 9'da Amberlit XAD dolgulu kolonda tutunmaları ve FAAS'de tayin edilmeleri ile ilgili yöntem, Tüzen ve ark. [62] tarafından yapılmıştır. Bu yöntem çeşitli su örneklerine, mantar, sigara tabakası ve siyah çay gibi örneklerle uygulanmıştır.

Pd'un iyodür kompleksleri şeklinde Amberlit XAD-16 reçinesi üzerinde zenginleştirilmesi, Tunceli ve Türker [63] tarafından çalışılmıştır. 5 mL 1 M KCN ve 5 mL %10'luk (v/v) HCl kullanarak metal iyonunu elüe ettikten sonra, alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Maskeleyici reaktif olarak EDTA çözeltisi kullanmışlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi çeşitli alaşım örneklerinde bulunan Pd'un tayinine uygulamışlardır.

Türker ve Tunceli [64], şelatlaştırıcı olarak 1-(2-piridilazo)-2-naftol kullanarak içme sularında bulunan Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) metal iyonlarının komplekslerini oluşturmuşlar ve oluşturulan bu metal komplekslerini Amberlit XAD-16 dolgulu

kolonda zenginleştirilerek tayin etmişlerdir. Geliştirilen bu yöntemi içme suyu örneğine uygulamışlardır.

Özdemir [40] yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında, Sb türlemesi ile ilgili yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, Sb(III)'un amonyum pirolidin ditiyokarbamat kompleksleri şeklinde Amberlit XAD-8 dolgulu kolonda tutunması sağlanmıştır. Yöntem yapay deniz ve atık su örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Büyükpatır [65] yaptığı yüksek lisans çalışmasında, elektrolitik bakır, anot çamuru ve katalitik konvertör numunelerinde eser düzeyde bulunan altın, paladyum ve platinin tayini için yeni bir katı faz özütlemeye yöntemi geliştirmiştir. Amberlit XAD-7 dolgulu kolonun kullanıldığı çalışmada, reçine üzerinde adsorblanan metal iyonları aseton ile elüe edildikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri yapılmıştır.

Kendüzler ve Türker [66], çeşitli su örneklerinde, alüminyum folyo ve çay yapraklarında bulunan bakırı, pH 1'de bakır-1-nitrozo-2-naftol-3,6-disülfonik kompleksine dönüştürmüşler ve Amborsorb 572 adsorbanı üzerinde biriktirerek zenginleştirmişlerdir. 0,1 M KCN çözeltisi ile elüe edip alevli AAS ile bakırı tayin etmişlerdir.

Çekiç ve ark. [67], katı faz özütlemeye yönteminde katı faz olarak o-aminobenzoik asit immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Bu sentezlenen yeni reçinenin, zayıf asidik ya da nötr sulu çözeltilerde eser düzeylerde bulunan Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) metallerinin zenginleştirilmesinde ve FAAS ile tayinlerinde uygulanabileceğini bulmuşlardır. Adsorban üzerinde tutunan metallerin 1 M HNO₃ kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yöntem sentetik metal karışımlarının analizlerine, sertifikalı kömür ve göl suyu örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Pirekatekol ligantı ile immobilize edilmiş Amberlit XAD-1180 reçinesi üzerinde alüminyum'un tayini, Narin, Tüzen ve Soylak [68] tarafından gerçekleştirilmiştir. Optimum pH olarak pH 8-9 belirlenmiştir. Yöntemi çeşitli doğal sular, hemodiyaliz çözeltileri ve şarap örneklerine uygulayarak, analizleri alevli AAS kullanarak gerçekleştirmişlerdir.

Demirel ve çalışma ark [69], Amberlit XAD-4 reçinesine oktakarboksimetil-C-metilsaliks[4]rezorsinaren emdirerek, bu reçineyi sulu çözeltilerde eser düzeylerde bulunan U(VI) ve Th(IV)'un kolon yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ve spektrofotometrik tayinlerinde uygulamışlardır. Kolon üzerinde U(VI) pH 3'te, Th(IV) ise pH 6'da tutunmuştur. Uranyum ve toryum'u sırasıyla 2 M HCl ve 0.4 M HCl ile elüe ettikten sonra Arsenazo(III) kullanılarak spektrofotometrede tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra sentetik uranyum ve toryum karışımları hazırlayarak, metodun doğruluğu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır.

Murakami ve Furuta [70] yaptıkları çalışmada, absorban olarak bis(2-etilhekzil)hidrojen fosfat ile doyurulmuş politetrafloroetilen (PTFE) filtre içeren tüpü, deniz suyunda eser düzeyde bulunan In(III)'un zenginleştirilmesi için kullanmışlardır. In(III), doyurulmuş reçine üzerinde tutunduktan sonra hidroklorik asit ile elüe ettikten sonra, akış enjeksiyon tekniği ile ICP-MS'de tayinini gerçekleştirmişlerdir.

Narin ve Soylak [71], 1-(2-pridilazo)-2-naftol (PAN) emdirilmiş Ambersorb 563 reçinesini, Cd(II), Cu(II), Ni(II), Cr(II), Pb(II) ve Co(II) metal iyonlarının katı faz özütleme tekniği ile zenginleştirilmesinde katı faz olarak kullanmışlardır. FAAS kullanarak metallerin tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen bu yöntemi, çeşme ve maden suyu gibi doğal su örneklerine uygulamışlardır.

Maden filizlerinde bulunan indiyum ve galyumun ayrılması ve zenginleştirilmesinde, 1-(2-pridilazo)-2-naftol ile doyurulmuş Amberlit XAD-2 reçinesinin kullanımı, Bermejo Barrea ve ark. [72] tarafından yapılmıştır. Muraviev ve ark. [73], yaptıkları çalışmada, Polistiren divinil benzen esaslı Amberlit XAD-2 reçinesini, di-3-propilfenilditiyofosforik asit, di-2-etilhekzilditiyofosforik asit ve di-2-etilhekzilfosforik asit gibi farklı organik solventler ile doydurmuşlar ve bu doyurulmuş reçinelerin iyon değiştirici özelliklerini ve çalışma kararlılıklarını incelemişlerdir.

Amberlit XAD-2 reçinesinin 1-(2-pridilazo)-2-naftol ile doyurulması ve doyurulan bu reçinenin indiyum ve galyumun zenginleştirilmesinde kullanılması, Barrera ve ark. [74] tarafından yapılmıştır. Geliştirilen bu yöntem, değişik maden filizlerine uygulanmıştır.

1-(2-piridilazo)-2-naftol ile doyurulmuş Amberlit XAD-2 reçinesinin, yemek tuzlarında bulunan Ni'in katı faz özütleme metodunda kullanılması, Ferreira ve ark. [75]

tarafından gerçekleştirilmiştir. Doyurulmuş bu reçineyi kolon tekniğinde kullanarak nikeli toplamışlardır. Kolonda tutunan metal iyonunun elüsyonunu 1 M HCl kullanarak gerçekleştirmişler ve tayinleri ICP-AES kullanarak gerçekleştirilmişlerdir.

Saraçoğlu ve ark. [76], Chromotrop emdirilmiş Amberlit XAD-1180 reçinesi ile kadmiyum tuzlarında bulunan bazı eser metal iyonlarının zenginleştirilmesinde bu tekniği kullanmışlardır. Metal tayinini akış enjeksiyon-alevli AAS tekniğini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Taher ve ark. [77], disodyum-1-nitrozo-2-naftol-3,6-disülfonat (nitroso R tuzu) ile doyurulmuş Amberlit XAD-2 reçinesini, eser düzeyde bulunan bakır metalinin katı faz özütlemesi ile zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Kolonda tutunan bakırı, dimetil formamit (DMF) ile elüe edip FAAS ile tayin etmişlerdir. Geliştirilen yöntem, çeşitli doğal sulara, saç örneklerine, çeşitli biyolojik örneklerle ve çelik örneklerine uygulanmıştır.

Ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında şelatlaştırıcı ile doyurulmuş reçinelerin kullanıldığı diğer bir çalışmada, Ferreira ve ark. [78] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu tekniği kullanarak, calmagit reaktifi ile doyurulmuş Amberlit XAD-2 reçinesi bulunan kolonda, doğal sularda bulunan bakırı zenginleştirerek AAS ile tayin etmişlerdir.

Praveen ve ark. [79], 5,7-diklorokinon-8-ol ligantı ile doyurulmuş stiren etilen glikol dimetakrilat polimerini, Co(II) ve Ni(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Metal iyonlarının tayinlerinde, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi cihazını kullanmışlardır.

3. BÖLÜM

TÜRLEME VE ÖNEMİ

3.1. Eser Elementlerin Türlemesi

Türleme; analizi yapılacak örneklerde bulunan bir elementin farklı fizikokimyasal yapılarını tayin ederek, toplam derişimlerinin belirlenmesidir. Metal iyonunun toksik ya da biyo yararlılık etkisi, derişimlerine ve yükseltgenme basamaklarına bağılı olarak değışir. Bu nedenle, her bir türün oksidasyon basamaklarının ayrı ayrı tayin edilmesi gerekir. Örneğın As(III), As(V)'ten ya da Sb(III), Sb(V)'den daha toksiktir ve bu türlerin toplam miktarlarından ziyade, türlerinin ayrı ayrı tayin edilmesi gerekir.

Aynı şekilde Cr(III) ve Cr(VI)'nın özellikleri de birbirinden farklıdır. Cr(III), canlı organizması için önemli bir eser element iken, Cr(VI) toksik ve kanserojendir. Kromun bu farklı etkisinden dolayı çevresel ve biyolojik örneklerde krom türlerinin ayrı ayrı tayin edilmesi de çok önemlidir.

İlk türleme çalışması 1954 yılında deniz suyunda bulunan eser elementlerin biyokimyasal çevrimini incelemek amacıyla yapılmıştır. Günümüzde türleme, analitik kimyacıların, biyologların, fizikçilerin, besin ve ilaç uzmanlarının ilgi duyduğu bir çalışma alanıdır. Ayrıca toprak ve sedimentler de türleme yönünden çeşitli araştırmacıların ilgisini çekmektedir [80-82].

3.2. Krom ve Krom Türlemesi

3.2.1. Krom ve Önemi

Günümüzde nüfusun hızla artması, şehirleşme ve endüstrileşme sonucu çeşitli kirleticiler sulara karışmakta ve su kaynaklarının kalitelerinin bozulmasına nihayetinde de kirlenmesine neden olmaktadır. Su kaynaklarını kirleten maddeler arasında ağır metaller, çevrede ve canlıda birikme özelliğı göstermeleri, toksik özellikleri ve çeşitli

sağlık sorunlarına sebep olmaları nedeniyle ayrı bir öneme sahiptir ve giderilmeleri gerekir. Elementin toksititesi onun kimyasal formuna bağlı olarak değişir. Bu nedenle insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri olan metal türlerinin doğal sularda, atık sularda ve içme sularında derişimlerinin tayin edilmesi önemlidir. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen metallerden birisi de krom metalidir [81].

Krom, 14 zehirli ağır metalden birisidir. Elemental krom oldukça kararlıdır ve doğada saf halde bulunmaz. Doğada saf halde bulunmayan krom, kromit cevherinden ya da kromitle karışık bir demir cevherinden elde edilir. Krom doğal olarak kayalarda, bitkilerde, toprakta, suda, volkanik atıklarda ve gazlarda eser elementleri şeklinde bulunur. Kromun oksidasyon basamakları +2'den +6'ya kadar değişir. Doğada en çok bulunan formu ise trivalent (Cr(III)) ve hegzavalent (Cr(VI)) formlarıdır. +2, +4 ve +5 formları ise daha kararsızdır. Cr(VI) bileşikleri hücre membranı içinden geçerek, hücre içerisinde Cr(III) bileşiklerine indirgenir. Kromun sadece trivalent formu biyolojik olarak aktiftir ve dokularda kesinlikle hegzavalent forma yükseltgenmez [84].

Krom hem gerekli hem de zehirli bir metaldir. Çevrede yaygın olarak bulunan trivalent Cr(III), kandaki glukoz tolerans faktörünün bileşenidir ve insülin metabolizması için gereklidir. İnsülinin hücre zarına bağlanmasında kofaktör olarak rol oynar [85]. Hekzavalent Cr(VI) ise, insan için kansorejendir ve tehlikelidir. Cr(III)'ün biyolojik sistemde glikoz kullanımındaki önemli rolü ve Cr(VI)'nın biyolojik sistemdeki toksik özelliğinden dolayı, bu iki türün birbirinden ayrılması önemli hale gelmiştir. Özellikle de Cr(VI)'nın Cr(III)'e nazaran daha toksik özellik taşıması nedeniyle çevre numunelerindeki analizleri önemlidir. Cr(III)'e nazaran Cr(VI) daha problemlili krom formu olarak kabul edilmektedir [86]. Bu nedenle de kromun türlerinin ayrı ayrı belirlenmesi önemlidir.

3.2.2. Krom Bileşenleri ve Endüstride Kullanıldığı Alanlar

Krom filizi (FeOCrO_3) kromun başlıca kaynağıdır ve kromit filizinin % 50'sinden biraz fazlası krom oksitten oluşmuştur. Kromun üretimi, kromit cevherinin alüminyum, karbon ya da silikon ile indirgenmesine dayanır. Kromit cevherinin sodayla çok yüksek sıcaklıktaki muamelesi ile sodyum kromat ve dikromat üretilir [87].

Elementel krom(0) yeryüzünde doğal olarak bulunmaz. Bivalent krom(II), güçlü indirgendir ve havada ya da suda hızla parçalanarak üç değerlikli kroma dönüşür. Trivalent krom(III), çevrede en çok rastlanan formudur ve biyolojik sistemde gereklidir. Kanda glukoz tolerans faktörü olarak kullanılır. Cr(III) biyolojik olarak aktiftir ve dokularda kesinlikle Cr(VI)'ya yükseltgenmez. Cr(IV) ve Cr(V) türleri ise ara ürünlerdir ve kararsızdırlar. Krom(VI) en tehlikeli krom formudur. Çok reaktif ve toksiktir. Cr(VI) bileşiklerinin hücre membranı içinden geçerek birikme özellikleri vardır.

Krom, endüstrinin pek çok dalında yaygın olarak kullanılmaktadır. Korozyonu önlemek için inhibitör olarak, soğutma sularında pompaları korumak için, birçok alaşımın yapısında ve metal kaplamada, renkli televizyonların tüplerinin yapımında, tekstil boyalarında, bakır oymacılığında, metal kaplamalarında, dericilikte tabaklama işlemlerinde, cam işlemlerinde, portland çimentolarının yapımında, taşbaskılarında, fotoğrafçılıkta yaygın olarak kullanılır [88]. Kromun yapay bir radyoaktif izotopu olan ⁵¹Cr izotopu, tıpta yaygın olarak kullanılır [2].

Krom, metalurji, kimya ve refrakter (ısıya dayanıklı) sanayinin temel elementlerinden biridir. Metalurji endüstrisinde krom uygulamaları, paslanmaz çelik, döküm demir ve demir içermeyen alaşımlardır. Krom çeliğe katıldığı zaman, çeliğe sertlik kazandırarak oksitlenmesini ve aşınmaya karşı dirençli olmasını sağlar. Krom, sahip olduğu yüksek erime noktası (1857 °C) sayesinde asit ve alkalilere, ısıya karşı dayanıklı olduğundan, refrakter malzeme üretiminde de önemli bir kullanım alanı bulmaktadır. Krom ve krom magnezit, fırınlardaki ateş tuğlalarında, toz krom ise ısıya dayanıklı uygulamalarda kullanılır. Kimya endüstrisinde de krom, sodyum kromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında, deri tabaklama boya maddeleri (pigment), seramikler, parlaticı kimyasallar ve organik sentetiklerin üretiminde kullanılmaktadır [83].

Endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atıkların arıtılmadan çevreye bırakılması, yüzeysel su kaynaklarında, yeraltı su kaynaklarında ve toprakta önemli miktarda krom artışına neden olmaktadır [87]. Suda bulunan kromun ana kaynağı, evsel ve endüstriyel atıklardır. Sudaki kromun diğer kaynakları ise; metal üretimi, kanalizasyonun denize verilmesi, bazı kimyasal maddelerin üretimi, demir içermeyen metallerin üretimi ve

atmosferik serpintidir. Kromun yarattığı çevre kirliliği ve neden olduğu zararların azaltılması ile ilgili sürekli çalışmalar yapılmaktadır.

3.2.3. Kromun İnsan Sağlığına Olan Etkileri

Cr(VI)'nın Cr(III)'e kıyasla daha toksik olması ve canlı sağlığı açısından daha tehlikeli olması nedeniyle, Cr(VI) daha problemli krom türü olarak kabul edilmektedir. Cr(VI) iyonları, Cr(III) iyonlarına göre daha kuvvetli bir yükseltgendir ve daha kolay hücre zarından geçebilmektedir [88]. Örneğin potasyum dikromat ve krom klorür her ikisi de insan derisinden kolaylıkla geçebilir.

Cr(VI) insanda akciğer kanserine, karaciğer, böbrek ve mide hastalıklarına, gastrit ve epidermal rahatsızlıklara neden olmaktadır. Midede ortam asidik olduğu için Cr(VI) daha az toksik olan Cr(III)'e indirgenmektedir. Kromun % 60'ı böbreklerden, bir kısmı da bağırsaktan dışarı atılır. Cr(VI)'nın klinik olarak mesleki zehirlenmelere de neden olduğu tespit edilmiştir. Cr(VI) içeren materyallerin tenefüs edilmesi, zatürre, bronşit ve gırtlak hastalıklarına neden olmaktadır. Cr(VI) bileşiklerinin deri ile temasında, deri alerjisi, deri yanması, deri aşınması gibi rahatsızlıklar oluşabilmektedir. Kromatların toksik özelliği, güçlü oksidasyon potansiyellerine sahip olmaları ve difüzyonla hücre membranlarına kolaylıkla girmelerinden kaynaklanmaktadır [89].

Kromun, özellikle krom (VI)'nın bu zararlı etkilerinden dolayı, çeşitli otoriteler tarafından su ve gıdalarda bulunabilecek krom miktarları için sınır değerler konulmuştur. Dünya sağlık örgütü (WHO) içme suyu için Cr(VI) sınır değeri 50 µg/L verilmiştir [90]. Amerika Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) tarafından içme suyu için belirtilen değer Cr(III) için 74 µg/L, Cr(VI) için 11 µg/L iken [91], Türk Standartlarına (TS 266, 1984) göre içme suyunda bulunmasına izin verilen maksimum Cr(VI) konsantrasyonu 50 µg/L'dir [92]. Amerika Besin ve İlaç Kontrol Teşkilatı (FDA) tarafından besinler ile birlikte günlük alınmasına müsaade edilen toplam krom miktarı ise 0.012 mg olarak belirlenmiştir [93]. Sağlıklı bir yaşam için günlük alınması önerilen miktar yetişkinler için 50-200 µg kadardır [84].

Krom, genel olarak canlı bünyesine deri ve solunum yoluyla girmekte ve olumsuz etki göstermektedir. Besinler yoluyla, içme sularından ve havadan (krom kaynaklarına yakın

yerlerden) insanlara krom geçebilmektedir. Vücutta, yaşanan coğrafi bölgeye bağlı olarak 5-10 mg krom bulunur. En çok maya, karabiber, karaciğer ve tam buğday unundan yapılmış ekmekte bulunur [2].

3.2.4. Krom Türlemesinde Kullanılan Teknikler

Cr(III) ve Cr(VI) kimyasal formlarında bulunan krom türlerinin ayrı ayrı analizlerinin öneminden dolayı, son yıllarda krom türlemesi ile ilgili çalışmalar oldukça artmıştır. İlk olarak, krom türlerinin birbirinden ayrılması gerekir.

AAS, ICP-AES, ICP-MS gibi bilinen spektroskopik tekniklerle, direk olarak toplam krom miktarları tayin edilebilir. Düşük derişimlerde bulunan krom türlerinin birbirinden ayrılıp derişimlerinin belirlenebilmesi için, ayırma ve zenginleştirme metodlarına ihtiyaç duyulur. Kromun ayrılması ve zenginleştirilmesi ile ilgili sıvı-sıvı özütleme, birlikte çöktürme, katı faz özütlemesi, şelatlaştırıcı reçineler kullanılarak ayırma, bulutlanma noktası ekstraksiyonu ve elektrokimyasal metodlar yaygın olarak kullanılan teknikler arasındadır.

Bu teknikler kullanılarak UV-VIS Spektrofotometre, FAAS, EAAS, ICP-OES, ICP-MS ile krom tayinleri yapılmaktadır. Ayrıca krom türleri, IC ve HPLC gibi kromatografik tekniklerin ICP-OES, ICP-MS...vb gibi cihazlarla kombine bir şekilde kullanılmasıyla, ekstrakte edildikten sonra ayrı ayrı tayin edilebilmektedirler. Ancak bu cihazlar pahalı olduğu için birçok laboratuvarında kullanılamamaktadır. Bu nedenle krom türlerinin ayrılıp derişimlerinin tayin edilebilmesi için laboratuvarlara uygun krom tayin tekniklerinin geliştirilmesi önemlidir.

3.3. Krom Türlerinin İndirgenmesinde ve Yükseltgenmesinde Kullanılan Çeşitli Yükseltgen ve İndirgenler

Krom türlemesinde genelde Cr(III) ya da Cr(VI) türlerinden biri tayin edilip, diğeri ise toplam kromdan çıkarılarak bulunur. Cr(III)'ün Cr(VI)'ya dönüştürülmesi için yükseltgeyici reaktifler, Cr(VI)'nın Cr(III)'e dönüştürülmesi için ise indirgeyici reaktifler kullanılır. Böylece tayin edilemeyen krom türü, tayin edilebilen türe dönüştürülerek analizi yapılabilir. Aşağıda çeşitli çalışmalarda kromun oksidasyon ve redüksiyon işlemlerinde kullanılan değişik reaktiflere örnekler verilmiştir.

3.3.1. Çeşitli İndirgenler Kullanılarak Yapılan Türleme Çalışmaları

Yalçın ve Apak [94] çalışmalarında, maleik asit ve XAD adsorbanı kullanarak sentez ettikleri yeni reçine ile yaptıkları krom türlemesi çalışmasında, pH 5'te Cr(III)'ü geri kazanmışlar. Cr(VI)'yı Cr(III)'e dönüştürmek için Na_2SO_3 kullanmışlardır. 1 M H_2SO_4 ile pH'ı 1'e ayarlayıp indirgen reaktifi ekleyerek kaynatmışlar ve Cr(VI)'yı Cr(III)'e dönüştürmüşlerdir.

Liang ve ark. [95], titanyum dioksit dolgulu mikro kolon kullanarak krom türlemesi çalışması yapmışlardır. Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi için askorbik asit kullanmışlardır. H_2SO_4 ile pH'ı yaklaşık 1'e getirdikten sonra askorbik asit ile kaynatarak indirgemeyi başarmışlardır.

Gardner ve Ravenscroft [96] yaptıkları katı faz özütlemeye çalışmalarında, Cr(VI)'yı Cr(III)'e dönüştürmek için hidroksilamin hidroklorür'ü indirgeyici reaktif olarak kullanmışlardır. Yine asidik ortamda hidroksil amin hidroklorür'ün kaynatılmasıyla indirgemeyi sağlamışlardır.

Piying ve ark. [97], Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemek için KI'ü kullanmışlardır. Hekzavalent krom ile iyodür'ü reaksiyona girdirerek triiyodürü oluşturmuşlardır. Katyonik sürfaktant olan CTMAB (ketiltrimetilamonyum bromür) ile I_3^- 'ü etkileştirerek oluşturdukları $\text{CTMA}^+\text{I}_3^-$ kompleksini, nitroselüloz membran filtreden süzüp 2-metoksietanol'de çözdükten sonra spektrofotometrede tayin etmişlerdir. Bağ ve ark. [98] sepiolit üzerine *saccharomyces cerevisiae*'yi immobilize ederek gerçekleştirdikleri krom türlemesi çalışmalarında, H_2SO_4 ve etil alkol kullanarak Cr(VI)'yı indirgemişlerdir [98].

3.3.2. Çeşitli Yükseltgenler Kullanılarak Yapılan Türleme Çalışmaları

Narin ve ark. [99] yaptıkları krom türlemesi çalışmalarında, Cr(III)'ü Cr(VI)'ya yükseltgemek için H_2O_2 kullanmışlardır. Luo ve ark. [100], Cr(III)'ün Cr(VI)'ya dönüştürülmesinde yükseltgen madde olarak amonyum seryum(IV) sülfat'ı kullanarak yükseltgemeyi gerçekleştirmişlerdir.

Midgett ve Fishman [101], geliştirdikleri APDC/MIBK/ özütleme sistemini sularda bulunan krom türlerinin FAAS ile tayini için uygulamışlardır. KMnO_4 'ü Cr(III) 'ü Cr(VI) 'ya yükseltgeyebilmek için kullanmışlardır.

Krishna ve ark. [102], Cr(VI) 'nın naftalin üzerinde etil ksantatları şeklinde çöktürülerek ayrılması ve zenginleştirilmesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, Cr(III) 'ü Cr(VI) 'ya yükseltgemek için % 2'lik potasyum bromat çözeltisi kullanmışlardır. Narin ve ark. [103], Cr(III) 'ün difenil karbazon ile oluşan kompleksinin Amberlit XAD- 1180 reçinesi üzerinde adsorplanmasına dayanan katı faz özütleme yöntemi ile yapılan türleme çalışmalarında Cr(VI) 'yı Cr(III) 'e yükseltgemek için asidik ortamda % 1'lik $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oksidantını kullanmışlardır.

3.4. Krom Türlemesi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Tüzen ve Soylak [104], Cr(III) ve Cr(VI) 'nın türlenmesi için katı faz özütleme sistemi geliştirmişlerdir. Cr(III) 'ü ditizon şelatları şeklinde Chromosorp 108 reçinesi dolgulu kolondan geçirerek Cr(III) 'ün tutunmasını sağlamışlardır. Reçinede tutunan Cr(III) asetonunda 2 M HNO_3 ile elüe edilip FAAS ile tayini gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) 'yı ise, Cr(III) 'e sülfürik asit ve etanol kullanarak indirgedikten sonra, toplam kromdan Cr(III) 'ü çıkararak Cr(VI) 'yı hesaplamışlardır. Daha sonra geliştirdikleri bu yöntemi kahve, tütün toprak gibi değişik örneklerle uygulayarak krom içeriklerini belirlemişlerdir.

Birlikte çöktürme yöntemi ile gerçekleştirilen bir çalışmada, Zou ve ark. [105] alevli AAS ile krom türlemesini gerçekleştirmişlerdir. Cr(VI) 'yı Cr(III) 'e indirgeyerek toplam krom farkından Cr(VI) 'yı hesaplamışlardır. Geliştirilen birlikte çöktürme yöntemini çeşitli çevre örneklerinde bulunan kromun tayin edilmesinde kullanmışlardır.

Narin ve ark. [99], kromun türlemesi için katı faz özütleme yöntemi geliştirmişler ve alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Cr(VI) , APDC ile komplekslerine dönüştürüldükten sonra, Amborsorb 563 dolgulu mini kromatografik kolonlarda tutunması sağlanmıştır. Tutunan Cr(VI) 'yı asetonunda 1 M HNO_3 ile elüe edip alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Cr(III) 'ü H_2O_2 ile Cr(VI) 'ya yükseltgedikten sonra, toplam krom farkından bulunan Cr(VI) 'nın miktarını çıkarıp, Cr(III) derişimini hesaplamışlardır. Geliştirilen yöntemi sediment ve atık sulara uygulamışlardır.

Narin ve ark. [103] geliştirdikleri adsorpsiyona dayalı zenginleştirme yönteminde, Cr(III)-difenil karbazon kompleksinin Amberlit XAD 1180 reçinesi üzerinde tutunmasını sağlayarak, FAAS'de tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Cr(III)'ü Cr(VI)'ya yükseltgedikten sonra, toplam kromdan krom(III) derişimini çıkararak Cr(III) derişimini belirlemişlerdir. Zenginleştirme faktörü 75 olarak belirlenmiştir. Geliştirdikleri bu yöntemi, çeşitli su ve farmakolojik örneklere başarıyla uygulamışlardır.

Ueda ve ark. [106] çalışmalarında, hafniyum hidroksit ile birlikte çöktürme tekniğini kullanarak, pH 5.7'de Cr(III) ve Cr(VI)'yı, pH 11'de de Cr(III)'ü çöktürerek tayin etmişlerdir. Geliştirilen yöntemi sulara uygulayarak, Cr(III) ve Cr(VI) tayinlerini ETAAS ile gerçekleştirmişlerdir.

Gil ve ark. [107], kromun ayrılması ve zenginleştirilmesi için, ICP-OES ile birlikte on-line zenginleştirme yöntemini geliştirmişlerdir. Geliştirilen bu yöntemi parenteral çözeltilerin (damardan verilen solüsyonlar) bulunan kromun belirlenmesinde kullanmışlardır. Aktif karbon bulunan mini kolonda Cr(III)'ün tutunmasını sağladıktan sonra, on-line olarak ICP-OES ile derişimini tayin etmişlerdir. Bu yöntemi, parenteral numunelerine uygulayarak krom miktarlarını belirlemişlerdir.

Welch ve ark. [108], hekzavalent kromun asidik ortamda katı elektrodalarda elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Bu işlemler için altın, cam karbon ve bor katkılı elmas elektrodlarla çalışmışlardır.

Hirata ve ark. [109] Murimac A-1 reçinesi ile hazırladıkları kolonu kullanarak, adsorpsiyona dayalı kolon zenginleştirilmesi ile krom türlerini birbirinden ayırt etmişlerdir. Kolonda tutunan Cr(III), on-line olarak ICP-MS cihazına gönderilmiş ve derişimi tayin edilmiştir. Hidroksilamin çözeltisi kullanarak Cr(VI) Cr(III) formuna indirgenmiş ve toplam krom miktarı hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem deniz suyuna uygulanarak, deniz suyunda bulunan Cr(III) ve toplam krom tayini gerçekleştirilmiştir.

Kabay ve ark. [110], iki farklı polimer matrikse çözücünün emdirilmesiyle hazırladıkları adsorbanları, sulu çözeltide bulunan hekzavalent kromun uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Polimer olarak, hidrofobik stiren divinil benzen polimeri olan Diaion HP-20 reçinesi ile, hidrofilik metakrilik bazlı polimer olan Diaion HP-2MG'yi

kullanmışlardır. Bu reçinelere trikaprilmetilamonyum klorür (Aliquat 336) ligantını emdirerek pH 4’de Cr(VI)’nın tayin edilmesinde kullanmışlardır. Çözücü emdirilmiş bu reçineler üzerinde tutunan Cr(VI)’nın elüe edilmesi için de 0.1 M NaOH ve 0.1 M NaCl karışımı çözelti kullanılmıştır. Reçinelerin adsorpsiyon davranışları, batch ve kolon deneyleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kromun analizini ise FAAS kullanarak gerçekleştirmişlerdir.

Sularda bulunan Cr(III) ve Cr(VI) ile As(III) ve As(V) türlerinin ayrı ayrı tayin edilerek, enerji ayırmalı X-ışınları spektrometresinde tayinlerinin gerçekleştirilmesi, Leyden, Goldbach ve Ellis [111] tarafından gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) ve As(III) türleri dibenzilditiyokarbamat ile çöktürüldükten sonra, Cr(III) ve As(V) türleri ise Fe(III) hidroksit ile çöktürüldükten sonra filtreden geçirilmiş ve filtrelerde bulunan her bir çökeleğin krom ve arsenik içeriği enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. BÖLÜM

URANYUM VE TORYUM

4.1. Uranyum

1789 yılında Martin Heinrich Klaaproth tarafından keşfedilmiştir. 1841 yılında Eugene-Melchior Peligot tarafından izole edilmiş ve radyokatif olduğu ise 1896 yılında Henri Becquerel tarafından bulunmuştur [112].

Uranyum, radyoaktivitesi düşük bir elementtir, çok ağır ve serttir (özellik ağırlığı 19'dur). Parlak gümüş grisi yüzeylidir, fakat havada oksijen ile temasa geçince parlaklığı gider ve oksitlenir. Toz halinde bulunanı oksitlenerek hava ile temasa geçer geçmez süratle tutuşur ve yanar [113].

Doğal haldeki uranyum, üç izotoptan oluşmaktadır: Tüm kütleinin % 99.28'inin oluşturduğu uranyum 238, % 0,71 oranıyla temsil edilen uranyum 235 ve ihmal edilir miktarda (% 0.006 kadar) uranyum 234. Uranyum, esas itibariyle picblend (metal yataklarında bulunan kahverengiden siyaha kadar değişen massiv bir mineral), uraninit, autunit, brannerit, karnotit veya torbenitden çıkarılmaktadır. Bu madde, aynı zamanda süper fosfat imalatı kalıntıları ya da altın madeni döküntüleri gibi diğer ikinci derecedeki kaynaklardan da elde edilmektedir. Yüzyıllar boyu camlara renk verici madde olarak kullanılmış olan uranyum, günümüzde nükleer santrallerde ve nükleer silahların yapımında kullanılmaktadır. Uranyum, fotoğraf endüstrisinin çeşitli uygulamalarında da kullanılmaktadır. Çok az miktarda uranyum (uranil nitrat) tonerlere katılarak, kırmızı-kahve tonlarında resimler elde edilebilmektedir [114].

Fakirleştirilmiş uranyum, nükleer silah ve nükleer yakıt malzemesi üretiminde doğal uranyumun zenginleştirilmesi işlemlerinin veya nükleer reaktörlerden elde edilen kullanılmış yakıtın yeniden işlenmesi sürecinin bir yan ürünü olarak karşımıza çıkmaktadır. Zenginleştirilmiş parçaları uzaklaştırdıktan sonra kalan uranyum, yaklaşık

% 99.8 kütleli U-235 ve % 0.001 kütleli U-234 içerir ve bu fakirleştirilmiş uranyum olarak adlandırılır. Doğal uranyumdan yaklaşık % 43 daha az radyoaktiftir. Fakirleştirilmiş uranyum, kurşundan 2 kat daha yoğun olması nedeniyle askeri endüstride zırh ve anti-zırh muhimmatı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra ticari bir çok alanda da kullanıma uygundur. Günümüzde, gemilerde ve uçaklarda ağırlık dengeleyicisi olarak, tıbbi tedavi makinelerinde radyasyon kalkanlarında, radyoaktif malzemenin transferi için kullanılan taşıyıcılarda kullanılmaktadır [115].

Çok saf uranyum, halojenlerinin termal olarak yanması ile elde edilir. Saf uranyum metali kimyasal olarak aktif ve anizotropiktir. Diğer taraftan, nükleer enerjiyi ısı enerjisine dönüştüren nükleer reaktörlerdeki en önemli öğelerden biri de uranyum yakıtıdır. Uranyum yakıt reaktörlerde su banyosuna daldırılmış çubuklar şeklinde bulunur. Burada uranyum elementleri yavaşlatılmış nötronlarla bombardıman edilir. Fakat kurşun gibi uranyum ve bileşikleri oldukça toksik özellik taşır ve tedavisi mümkün olmayan ciddi hastalıklara hatta ölümlere yol açabilmektedir. WHO (World Health Organization) tarafından önerilen günlük tolere edilebilecek uranyum miktarı vücut ağırlığının kg'ı başına 0,6 μg 'dır [116].

Uranyum, siyanür ya da striktin gibi zehirli maddelerin gösterdiği bulguları hemen göstermez. Bu nedenle bir kaç gün fark edilmeden alınabilir ve zehirlenmenin olduğu ancak daha sonraki günlerde anlaşılabilir. Uranyuma maruz kalması durumunda kişide böbrek taşı, fazla idrara çıkma, idrarda kan gibi idrar semptomları, bölgesel uyuşukluk, ses ve ışığa duyarlılık, görmede bulanıklık, baş ağrısı ve ciltte kızarıklık gibi birçok sağlık problemleri görülebilir [117].

4.1.1. Uranyum Bileşikleri

Uranyum'un yanma ile üretilen; uranyum trioksit (UO_3), triuranyum oktooksit (U_3O_8), ve uranyum dioksit olarak bilinen (UO_2) olarak bilinen üç temel oksiti vardır. Bunlardan son ikisi daha baskındır. Uranyum trioksit (UO_3); uranyum trioksit ya da uranik oksit, U_3O_8 'in yüksek sıcaklıkta yükseltgenmesi ile elde edilir. Sarı renktedir ve hidrat formunda $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$ ya da uranil hidroksit $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ yapısında bulunabilir. Bazlar ile uranat ve diuranatları oluşturur. Bu ürünler, yüksek sıcaklıkta yanan pigmentlerin

hazırlanması ve renklendirmek amacıyla cam ve seramiklerin yapımına karıştırılır [118].

Triuranyum oktooksit (U_3O_8); doğal olarak uranyum ve radyumlu maden cevherlerinde bulunur. Seramik ve camların yapımında kullanılır. Uranyum dioksit (UO_2); karnotit ya da radyumlu, uranyumlu maden cevherlerinden çıkarılır. Yüksek sıcaklıklara ($2300^\circ C$) dayanabilen bir metaldir. Yüksek toksinli kristal tozu olan UO_2 , 1800'lü yılların sonları 1900'lü yılların ortalarına kadar seramik camlarında kullanılmıştır. Şu an özellikle zenginleştirilmiş UO_2 , nükleer yakıt çubuklarında nükleer yakıt olarak kullanılmaktadır [119].

Oksitleri dışında, florürleri (UF_4 ve UF_6 , $56^\circ C$ 'de süblimleşir), karbürleri (UC ve UC_2), üranatları üranil nitrat ve sülfatları ($Na_2U_2O_7$ ve $(NH_4)_2U_2O_7$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, $UO_2SO_4 \cdot 3 H_2O$) bulunmaktadır [119].

4.2. Toryum

Toryum, doğada yaygın olarak bulunur ve uranyum dışında radyo aktif olan tek ve en önemli elementtir. 1828 yılında Jacop Berzelius isimli bilimadamı tarafından keşfedilmiştir. Toritin ve orangitin toryum bakımından zengin olsalarda nadir bulunmaları sebebiyle, esas itibariyle toryum nadir toprak metalleri kaynağı olan monazitden elde edilmektedir [120].

Saf halde olmayan metal, havaya maruz kalınca hemen ateş alabilen gri toz şeklini almaktadır. Doğal toryum, toryum 232 izotopundan ibarettir. Toryum metalleri, hareketsiz bir ortamda saflaştırılarak kireç ve silisden arınmış, ağır gri renkli çelik kütleyle dönüştürülürler. Bu kütleleri çubuk, tüp, levha, tel vb. şekillerde elde edebilmek için, bunlar yumuşak halde iken ya deliklerden, kanallardan geçirilirler, ya da çekilirler. Bunlar genellikle cam ampullere, içi boş platin iğnelere, paslanmaz çelik tüplere, vb.'ye konulur. Bu kapların dış kısımları radyasyonu önleyici metal ile (genellikle kurşun) kaplanıp bu şekilde paketlenirler. Kapların radyasyon önleyici metal ile kaplama kalınlığı izotopların radyoaktivite derecelerine göre seçilmelidir. Toryum, uranyuma göre her ne kadar yumuşak olsa da serttir ve havayla temas ettiğinde süratle oksitlenir [114].

Nötron bombardımanına tutulduğunda, nükleer bir yakıt olan U-233'e dönüşür. Bu yüzden, dolaylı bir nükleer enerji kaynağıdır. Güçlü alaşımların eldesinde ve kızılötesi fotoelektrik hücrelerde kullanılır. Toryum oksit (ThO_2), %1 kadar seryum oksit ve diğer bileşenlerden oluşan fitiller, gaz alevinde ısıtıldıklarında çarpıcı bir şekilde parlar ve taşınabilir gazlı lambalarda kullanılır. Alaşımlarına yüksek sıcaklıklarda, güç ve sünmeye karşı dayanıklılık sağladığından magnezyuma katılır. Elektron koparmak için gereken enerji düzeyi düşük ve elektron emisyonu yüksek olduğundan, elektronik donanımın yapımında kullanılan tungsten tellerin kaplanmasında kullanılır. Oksidi, elektrik lambalarında kullanılan tungstenin kristal granül büyüklüğünü kontrol etmekte, yüksek sıcaklıklara dayalı laboratuvar kaplarının kaplanmasında kullanılır. Toryum oksit içeren camlar, yüksek kırılma indisine sahiptir ve ışığın fazla dağılmasına (dispersiyon) izin vermezler. Bu özellikleri nedeniyle, kaliteli fotoğraf merceklerinin ve bilimsel donanımın yapımında kullanılırlar. Toryum oksit ayrıca, amonyağın nitrik asite dönüştürülmesinde ve petrolün ayrıştırılmasında, sülfürik asit üretiminde katalizör olarak kullanılır [114].

Uranyumun aksine toryum ve bileşenlerinin kullanım alanları daha da geniştir. Toryumun uygun koşullarda, reaktörler içersinde nötron bombardımanına maruz bırakılması ile oluşan ^{233}U iyi bir nükleer yakıttır. Toryum oksit katalist olarak, yüksek sıcaklığa dayanıklı seramiklerin yapımında ve kaliteli lenslerin yapımında geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Toryum magnezyum ile birlikte uçak sanayinde kullanılabildiği gibi, tungsten ile birlikte ısı etkisiyle elektrik iyonları veren alet ve techizatın imalatında kullanılır. Ancak toryumun iki önemli tehlikesi vardır: Bunlar α ve γ ışıması yaymasıdır. Sürekli toryum'a maruz kalan kişilerde, toryum kemiklere, böbreğe ve karaciğere çok büyük zararlar verebilir. Ayrıca deri yoluyla toryum'a maruz kalmış kişilerin ellerinde çok derin yaralar oluşabilmektedir [115].

4.2.1. Toryum Bileşikleri

Toryum oksit ve hidroksitleri: Toryumoksit (ThO_2) (toria) beyazımsı sarı suda çözünmeyen bir tozdur. Toryum oksit (ThO_2) bileşiği, oksitler arasında kaynama noktası (3300°C) en yüksek olan oksittir. Hidroksit (Th(OH)_4) toria hidrattır. Her ikisi de monazitden elde edilir. Bunlar, maden yataklarında zehirli gazların çıkışını göstermede kullanılan gaz başlıklarının (gaz-mantles) imalatında, dayanıklı maddeler

veya kataliz maddeler (aseton sentezi) olarak kullanılırlar. Oksidi, nükleer reaktörlerde parçalanarak çoğalan (fertil) madde olarak kullanılır [114].

Toryum İnorganik tuzları: Bu tuzlar genellikle beyazdırlar. En önemlileri ise şunlardır:

- i. Toryum nitrat, Işıklı, parlayan boyaların hazırlanmasında kullanılır. Seryum nitrat ile karıştırılarak da gaz başlıklarının doldurulmasında kullanılır
- ii. Toryum sülfat, soğuk suda eriyen kristalli bir tozdu; toryum hidrojen sülfat ve alkali çift sülfatlar örnek olarak verilebilir.
- iii. Susuz ve hidrate halde toryum klorür(ThCl_4) ve oksiklorür;
- iv. Toryum karbür, nükleer reaktörlerde dayanıklı ürün, aşındırıcı ve parçalanarak çoğalan (fertil) madde olarak kullanılır.
- v. Organik bileşikler: Tıpta kullanılan en çok bilinen organik bileşikler; toryum format, asetat, tartarat, ve benzoat' dır [114].

Toryum; elektronik aletlerde bulunan tungsten telinin kaplanmasında, elektrot kaynakçılığında, ısıya dirençli seramiklerin yapımında, oksitleri yüksek sıcaklığa dayanıklı krozelerin yapımında, elektrik lambalarında kullanılan tungstenin tane büyüklüğünün ölçümünde, gaz lambalarının dış yüzeylerinde, amonyağın nitrik aside dönüştürüldüğü sülfürik asit üretiminde katalizör olarak ve en önemlisi de nükleer enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır [121].

Uranyum ve toryum tehlikeli olsa da, çeşitli endüstriyel amaçlar için geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu metallerin çevresel örneklerdeki derişimlerinin tayin edilmesi çok önemlidir. Bu nedenle uranyum ve toryum elementleri ile ilgili su, toprak, nehir ve göl sedimentlerinde oldukça yoğun çalışmalara rastlanmaktadır.

4.3. Uranyum ve Toryum Tayinleri

Spektrofotometrik ve spektroflorimetrik tayinlerde, renkli reaktiflerle reaksiyona girdikleri zaman absorpsiyon ve florimetrik spektrumları aynıdır. Bu nedenle de uranyum ve toryum birlikte oldukları da ya da diğer aktinitler olduğu zaman, tayin edilmeleri güçtür. Eser düzeydeki U ve Th'un alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayinleri yapılabilir. Ancak alev bölgesinde refraktör oksitler olduğundan dolayı hassas değildir ve çok nadir olarak kullanılır. Alevli atomik absorpsiyon

spektrometresinin aksine, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile tayinlerinde hassasiyet daha da iyidir. Ancak gerçek örneklerin analizlerinin yapılması durumunda matriks etkisinden dolayı oluşan girişimden dolayı çok yaygın olarak kullanılmaz. Toplam yansımali X-Işınları floresans spektrometrik teknikleri çoklu element tekniklerindendir ancak örneklerin çok özenle hazırlanması gerekir ayrıca sıvı örnekler için de hassas değildir. ICP-OES çoklu elementlerin tayinlerinde kullanılmaktadır. Ancak U ve Th'un çeşitli izotoplarının tayinlerinde kullanılamamaktadır. U ve Th'un tayinlerinde kullanılan cihazlar genelde Nötron aktivasyon analiz cihazı ile (NAA) ve ICP-MS (İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi) cihazıdır. Bu cihazlar, sadece uranyum ve toryumun tayinlerinde değil, bunların izotopları ve diğer aktinidlerin tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat U ve Th'un çok düşük derişimlerde olması ve matriks etkisinden dolayı, çevresel ve jeolojik örneklerdeki metallerin NAA ya da ICP-MS ile tayinlerinin doğrudan yapılması güçtür. Bu problemi çözmenin yolu zenginleştirme tekniklerini kullanmaktır. Bu amaçla tekli ya da çoklu elementlerin analizlerinde off-line (statik batch veya dinamik kolon) veya on-line zenginleştirme işlemleri kullanılmaktadır [116].

4.4. Uranyum ve Toryum ile İlgili Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları

Çeşitli su örneklerinde eser seviyelerde bulunan uranyum ve toryumun on-line zenginleştirilmesi ve ICP-MS'de tayinleri, Unsworth ve ark. [122] tarafından gerçekleştirilmiştir. Uranyum ve toryumu 2,4 x 50 mm'lik kromatografik kolonda zenginleştirdikten sonra 0,1 M amonyum okzalat ile elue ederek, doğrudan ICP-MS'in sisleştiricisine göndererek tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemi deniz suyuna, yeraltı suyuna ve yüksek miktarlarda çözünmüş organik karbon içeren örneklere uygulamışlardır.

Hirata ve ark. [123], kendi geliştirdikleri 2 mm çapında ve 28 mm uzunluğundaki kolonda adsorban olarak 8-hidroksikinolin immobilize edilmiş metal alkoksit cam kullanarak, deniz suyunda bulunan uranyum'un zenginleştirilmesini ve ICP-MS'de on-line olarak tayin edilmesini başarmışlardır. Bu metod, sertifikalı deniz ve okyanus suyu standartları olan CASS-4 ve NASS-5 standartlarına uygulanmıştır.

Seki ve Oguma [124] geliştirdikleri akış enjeksiyon metodunu kullanarak, U/TEVA reçinesi dolgu kolonla on line olarak doğal sularda ve yüksek saflıkta alüminyum metalinde bulunan uranyumun ICP-MS ile tayinini sağlamışlardır. Elusyonu 0,1 mol/L HNO_3 ile yapmışlar ve elusyon çözeltisini doğrudan ICP-MS'in nebulizerine göndererek ^{238}U ölçmüşlerdir.

Anot cam karbon elektrodu üzerinde uranyumun biriktirilmesine dayanan elektrokimyasal zenginleştirme metodu kullanılarak, uranyumun on-line olarak ICP-MS ile tayini Pretty et al. [125] tarafından gerçekleştirilmiştir.

Dadfarnia ve ark. [126] tarafından içinde aktif alüminanın bulunduğu mikro kolon, akış enjeksiyon sisteminde ICP-MS ile kombine bir şekilde kullanılarak, yüzey sularında ve deniz suyunda bulunan uranyum'un on-line olarak zenginleştirilmesi ve tayin edilmesi sağlanmıştır. Geliştirilen bu yöntemin zenginleştirme faktörü 40 olarak belirlenmiştir.

Prety ve ark. [127], uranyum(VI)-propilgalat kompleksini bir civa ince-film elektrodu (MTFE) üzerinde biriktirmişlerdir. 10 dakikalık biriktirme süresinde 24 kat zenginleştirme yapabilmişlerdir. Geliştirilen yöntemin performansını içinde 2.68 ± 0.12 $\mu\text{g/L}$ uranyum bulunan NAAS-4 (okyanus suyu) standart referans maddesine uygulamışlardır.

Metilda ve ark. [128], süksinik asit ile fonksiyonlaştırdıkları Amberlit XAD-4 polimer reçinesini U(VI)'nın katı faz özütleme yöntemi ile zenginleştirilmesinde ve spektrofotometrik olarak tayin edilmesinde kullanmışlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi çeşitli toprak ve sediment örneklerine uygulamışlardır.

Saliks[4]rezorsinaren-hidroksiamik asit sentezlenerek U(VI)'nın katı faz özütlemesine uygulanması, spektrofotometre ve ICP-OES yöntemleri ile tayin edilmeleri Jain ve ark. [129] tarafından gerçekleştirilmiştir. Uranyum, pH 8'de etil asetat çözeltisi ile kantitatif olarak ekstrakte edilmiştir. Geliştirilen yöntem deniz suyuna, fosfatlı kaya örneklerine ve monazit kumuna uygulanmıştır.

Raju ve Subramanian [130], hem kolon hem de batch tekniklerini kullanarak geliştirdikleri zenginleştirme yönteminde katı faz olarak, N,N-di-hekzil süksinamik asit ile modifiye edilmiş merrifield klorometilat reçinesini, yüksek asit buharlarında bulunan

La(III), Nd(III), Th(IV) ve U(VI)'nın tayininde kullanmışlardır. Analit iyonlarının elusyonunu, 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltisi ile gerçekleştirilmişlerdir. Yöntem, monazit kumuna uygulandığı gibi nükleer atıklarda bulunabilecek metallere uygulanan sentetik bir karışım hazırlanarak da geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulanmış ve metal içerikleri tespit edilmiştir.

Singh ve Maiti [131], 8-hidroksikinolin ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-4 reçinesini, U(VI)'un katı faz özütlemesi ile ayrılması ve zenginleştirilmesine ve spektrofotometrik tayinine uygulamışlardır. Kolonda tutunan uranyum, metanol ve 1 M HCl karışımı ile hazırlanmış elusyon çözeltisi ile elue edildikten sonra, arsenazo(III) çözeltisi ile oluşturulan renkli reaktifi 650 nm'de spektrofotometrede okunmuştur.

Raju ve Subramanian [3], asidik nükleer atıklarda bulunan lantanit, toryum ve uranyumun ayrılması, zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayinlerinin yapılmasında oktil(fenil)-N,N-diizobütilkarbamol-metil fosfin oksit organik ekstraktantı ile modifiye edilmiş merrifield klorometilat polimerik reçinesini kullanmışlardır. Metal iyonlarının elusyonları 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reçineyi, hem batch hem de kolon yöntemine uygulamışlardır. Yöntem, monazit kumunda toryum tayinine ve nükleer atıklarda bulunan uranyum ve toryumun tayinine uygulamışlardır.

Jeolojik örneklerde eser düzeylerde bulunan uranyumun akış enjeksiyonla on-line olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi Wu ve Qi [132] tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında 4.4 mm çapında ve 40 mm uzunluğunda ve içinde Levextrel CL-5209 reçinesi bulunan mini zenginleştirme kolonu kullanmışlardır. Uranyum'u 0.7 M HNO_3 ile elue ettikten sonra Arsenazo(III) ile spektrofotometrede tayin etmişlerdir. Geliştirilen bu yöntem ile uranyum 10 kat zenginleştirilmiştir.

Th(IV)'un, UO_2^{2+} , Ce^{3+} ve La^{3+} varlığında polimere emdirilerek ayrılıp zenginleştirilmesi, Büyüktiryaki ve ark. [133] tarafından gerçekleştirilmiştir. Kompleks yapıcı monomer olarak N-metakrilol-(L)-glutamik asit (MAGA) seçilmiştir. İlk olarak Th(IV), MAGA ile kompleksine dönüştürülmüş ve polimerizasyonla Th(IV)-emdirilmiş poli[etilen glikol dimetakrilat-N-metakrilol-(L)-glutamik asit] sentezlenmiştir. Ardından yüzeyde tutunan Th(IV) iyonları 8 M HNO_3 kullanılarak geri alınmış ve ICP-AES'de tayini yapılmıştır.

Uranyum ve toryumun zenginleştirilmesi için Maheswari ve Subramanian [134], katı faz olarak AXAD-16-3.4-dihidroksi benzol metil fosfonik asit kullanarak, yeni bir özütleme kromatografi tekniği geliştirmişlerdir. Metal iyonlarının kantitatif olarak ekstrakte edilebilmesi için çeşitli fizikokimyasal parametreleri, batch ve kolon tekniklerinde optimize etmişler. Metal iyonlarının elue edilmesinde 6 M HCl'i eluent olarak belirlemişler. Tayin basamağında spektrofotometre kullanılmıştır. Yöntem, sentetik deniz suyuna, doğal su örneklerine ve monazit kumuna uygulanmıştır.

Gürel ve Apak [135], güçlü anyon değiştirici reçine ve bazik anyonik değiştirici membranlar kullanarak, fosfatlı çözeltilerden uranyum'u geri kazanabilmişlerdir. Membranın sınırlı yüzey alanından dolayı, membranla yapmış oldukları ayırmanın sadece uranyumun seyreltik çözeltilerinde etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Kumar ve ark. [136], kimyasal yolla bir azo grubu üzerinden (-N=N-), amberlit XAD-2 reçinesine pirogallol'ü immobilize ederek sentezlemişlerdir. Bunu U(VI)'un zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için kullanmışlardır. Geliştirilen bu yöntemi sadece kaynak sularında bulunan U(VI)'un tayini için kullanılmıştır.

Sulu çözeltilerde bulunan U(VI)'nın zenginleştirilmesinde, 1-(2-piridilazo)-2-naftol modifiye edilmiş naftalin/benzofenon katı faz ekstraktantı Preetha ve Rao [137] tarafından kullanılmıştır. Bu yöntemin doğruluğunu test etmek için MESS-3 deniz sedimenti standart referans maddesi kullanmışlardır. Geliştirilen bu yöntemi toprak ve sedimentlere uygulamışlardır.

Starvin ve Rao [138] tarafından Diarilazobisfenol (DAB) ile modifiye edilmiş aktif karbon kullanılarak, toprak ve sediment örneklerinde bulunan uranyum(VI)'nın zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Arsenazo (III) kullanılarak geliştirilen bu metodun doğruluğu sertifikalı sediment referans maddesi olan MESS-3 ile test edilmiştir.

Demirel ve ark. [139], Amberlit XAD-4 reçinesine karboksimetil-1-metilsaliks[4] resorsinarenini emdirmişler ve sulu çözeltilerde bulunan U(VI) ve Th(IV)'un zenginleştirilmesi için bu reçineyi kullanmışlardır. Th(IV) ve U(VI)'nın kromatografik ayırımı sırasıyla pH 3 ve pH 6'ya ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Dev ve ark. [140]

yapmış oldukları çalışmada, uranyum ve toryum'un bisin immobilize olmuş Amberlit XAD-4 reçinesi üzerinde tutunması ve ardından 1 M HCl ile elue edilerek metal iyonlarının geri kazanabilmesi sağlanmıştır. Geliştirilen bu yöntem, hazırlanan sentetik örneklerde uranyum ve toryumun geri kazanımı için uygulanmıştır.

5. BÖLÜM

İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ

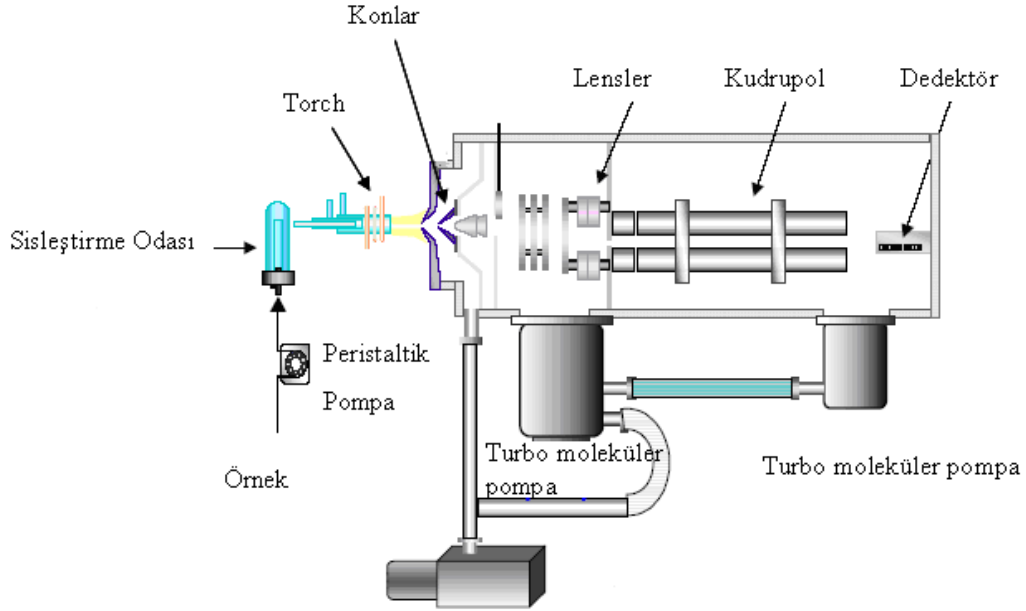
İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), emisyonu dayanan plazma kaynaklı elementel analiz tekniğidir. ICP-MS elementel analiz tekniği, temel olarak ICP (İndüktif eşleşmiş plazma) ve MS (Kütle Spektrometresi) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. ICP, yüksek sıcaklık iyon kaynağıdır. Bu kısımda; örnekte bulunan moleküler türler parçalanarak elementel iyonları haline çevrilir. Aletin ikinci kısmı olan kütle spektrometresinde ise; dedektöre gelen metal iyonları kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılırlar [141].

Plazma; İyonize ve iyonize olmamış molekül ve atom ile elektron içeren ve ışıma yapan sıcak gaz ortamıdır. Argon iyonları ve elektronlar başlıca iletken türlerdir. Bir plazmada argon iyonları oluştuktan sonra, bu iyonlar daha fazla iyonlaşarak plazma halinin sürdürülmesini sağlarlar. Üç tip yüksek sıcaklıklı plazma kaynakları bulunmaktadır: (1) İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP), (2) Doğru Akım Plazması (DCP), (3) Mikrodalga Plazma (MIP) [141]. Elementel analizlerde, İndüktif Eşleşmiş Plazma tekniği daha çok kullanılmaktadır.

5.1. ICP-MS

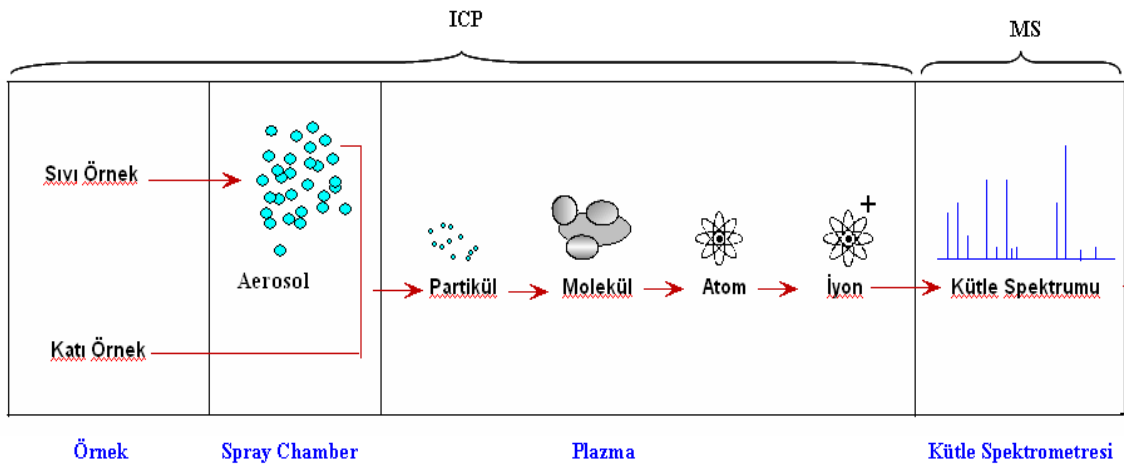
ICP-MS, birçok element için düşük gözlenebilirlik sınırı, yüksek seçiciliği, iyi doğruluk ve kesinliği ile bilinen en önemli analiz tekniklerinden biridir [141]. Katı ya da sıvı analizleri yapılabilir. Argon gazı kullanılarak torch adı verilen sistem içerisinde plazma oluşturulur. Uyarıcı kaynağı plazmadır. Argon gazı iyonlaştırılarak argon iyonları ve elektronlar oluşturulur. Magnetik alan uygulanarak, oluşturulan argon iyonları ve elektronlar hızlandırılır. Bunun sonucu olarak da dirence bağlı ısınma meydana gelir. Plazma sıcaklığı 10 000 K'e kadar çıkabilmektedir. Yüksek sıcaklığa

çıkılabildiğinden dolayı, çok sayıda elementin $\mu\text{g/L}$ hatta ng/L düzeyindeki derişimleri tayin edilebilmektedir. ICP-MS'in parçaları Şekil 5.1'de şematik olarak görölmektedir.



Şekil 5.1. ICP-MS'in Şematik Diyagramı [142].

ICP-MS'de işlem sırası; örnek girişi, torç kısmında pozitif yüklü iyonların oluşturulması, ara yüzeyde bulunan konlar vasıtasıyla oluşturulan pozitif yüklü iyonların vakum ortamında ayrılması, ayrılan iyonların lensler vasıtasıyla bir araya toplanması ve kütle spektrometresi kısmında bu iyonların kütlelerine göre ayrılması şeklindedir. Şekil 5.2'de numune girişinden kütle analizine kadar ICP-MS'de oluşan işlemlerin şematik gösterimi görölmektedir.



Şekil 5.2. Numune girişinden kütle analizine kadar gerçekleşen işlemler [142].

5.1.1. Örnek Girişi

Örnek giriş sisteminin amacı; sıvı örneği aerosollerine (sis) dönüştürerek oluşan küçük damlacıkları plazmanın merkezine, plazmada tamamıyla parçalanamayan büyük damlacıkları ise atığa göndermektir. Sıvı örnekler, sisleştirme odasında bulunan sisleştiriciler (nebulizer) vasıtasıyla sisleştirilerek küçük damlacıklar şeklinde plazmaya gönderilir. Sisleştiriciler, numuneyi sıkıştırılmış argon gazı ile püskürterek, ince ince ayrılmış damlacık sisine (aerosol) çevrildikten sonra, argon gazı ile birlikte atomlaşmanın olduğu plazma bölgesine doğru taşır. İstenmeyen büyük damlacıklar ise sisleştirme odasının atık kısmından dışarı atılır. Eğer örnek kaya, cam ve metal gibi katı ise, aşağıdaki tekniklerden biri kullanılarak, katı örnek parçalanmadan plazma ortamına partikülleri şeklinde gönderilir [142].

Katıların atomlaştırıcıya gönderilmesi için kullanılan teknikler 5 grupta toplanır: (1) Atomlaştırıcıya katının el ile doğrudan konması, (2) numunenin elektrotermal olarak buharlaştırılarak, atomlaşma bölgesine aktarılması, (3) ark, kıvılcım ya da lazer ışıması kullanılarak atomlaştırıcı içine giden bir buhar oluşturulması, (4) çok ince öğütülmüş katı numunenin bir sıvı içerisinde süspansiyonunu içeren aerosolün atomlaştırıcıya gönderilmesi, (5) Bir akkor boşalım gaz lambası kullanılarak, örneğin atomlaştırıcıya gönderilmesi. Genellikle katı numune verme teknikleri, daha az tekrarlanabilir ve çeşitli hatalara daha da açıktır. Bu nedenle, bu işlemlerin hiçbiri numune çözeltisinin sisleştirilmesi kadar iyi sonuç vermez [142].

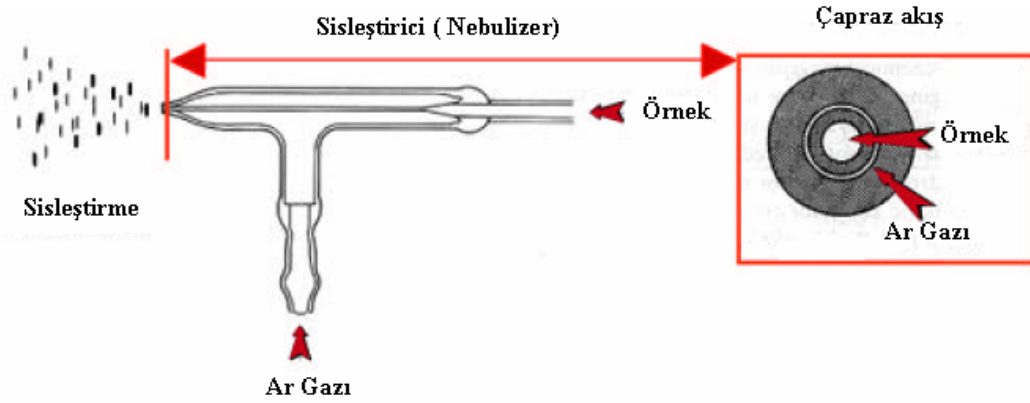
Numunelerin sisleştirilmesi için kullanılan başlıca sisleştiriciler; derişik, çapraz akışlı ve babington tipli sisleştiricilerdir.

Derişik (Concentrik) Sisleştiriciler: Kuvarz malzemeden yapılmıştır. Hidroflorik asit ve kuvvetli alkali çözeltileri dışındaki tüm reaktifler çözeltiler için dayanıklıdır. Örnek, ya buharlaştırılarak ya da peristaltik pompa kullanılarak küçük bir kapiler tüpe alınır. Burada taşıyıcı gaz ile karıştırılarak sisleştirilmesi sağlanır. Örneğin geçtiği kapiler tüp çok küçük olduğundan dolayı, partiküller tarafından tıkanma olabilir. Bu nedenle sıkça temizlenmesi gerekir [142].

Babington (High Solids) Sisleştiriciler: İnert plastik malzemeden yapılmıştır. Sülfürik asit dışındaki tüm asitlere karşı dayanıklıdır. Örnek geniş bir alandan dar bir alana

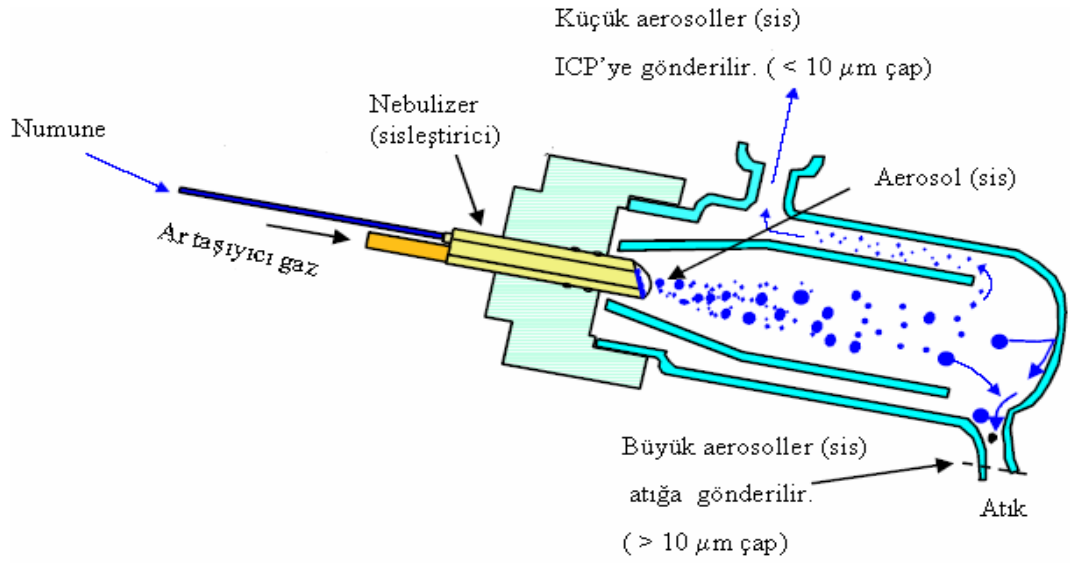
alınarak, burada taşıyıcı gazla karıştırılarak sisleştirilir. Örnek daha basınçlı bir şekilde plazmaya gönderildiğinden dolayı daha az tıkanma olur. Bu nedenle tuz içeriği yüksek olan numuneler için daha çok bu sisleştiriciler tercih edilmelidir. Ancak örneğin sisleştiriciye alınması için peristaltik pompa gereklidir [142].

Çapraz Akışlı (Cross-flow) Sisleştiriciler: Pt/Rh örnek enjektör tüpü ile taşıyıcı gaz girişi için cam iğneden oluşmaktadır. Hidrojen peroksit dışındaki tüm reaktifler için kullanılabilir. HF içeren örnekler için standart sisleştirici olarak dizayn edilmiştir. Örnek sisleştiriciye ya peristaltik pompa ile ya da buharlaştırılarak alınır (Şekil 5.3) [142].



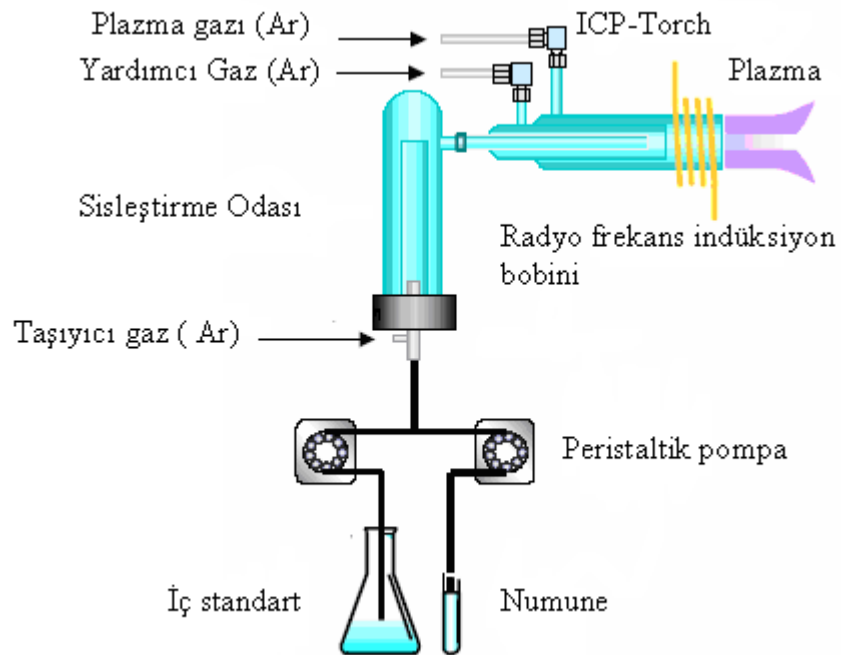
Şekil 5.3. Çapraz Akışlı Sisleştiriciler [142].

Sisleştiriciler sisleştirme odası ile birlikte kullanılırlar. Sisleştirme odasının görevi, çözücü buharlarını oluşturarak plazmaya göndermektir. Su örneklerinin analizlerinde sisleştirme odasının sıcaklığı yaklaşık 2°C'ye kadar düşürülmelidir. Sisleştirme odasının soğutulması sayesinde, sisteme girebilecek oksijen miktarı daha da azaltılarak, oksit oluşumu (örneğin ArO) minimize edilmiş olur. Bu nedenle soğutma sistemi kullanılarak sisleştirme odasının soğutulması gerekir. Numune, belli bir akış hızında peristaltik pompa vasıtasıyla çekilerek sisleştirme odasına gönderildikten sonra, burada bulunan sisleştirici (nebulizer) ile küçük aerosollere dönüştürülür. Plazmaya, çapı 10 µm'den küçük olan aerosoller gönderilir. Çapı 10 µm'den büyük olan aerosoller ise sisleştirme odasının atık kısmına gönderilir gönderilir. Şekil 5.4'de sisleştirme odasının şekli görülmektedir.



Şekil 5.4. Sisleştirci ile Birlikte Kullanılan Sisleştirme Odası [142].

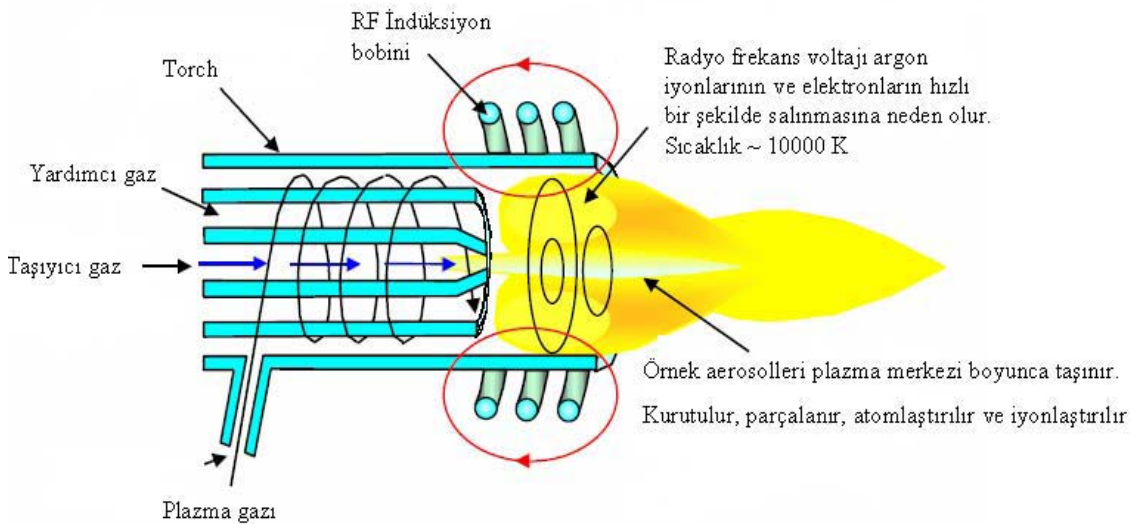
Ar gazı ile taşınarak torch'a gelen aerosoller, çözücüsü uçurularak moleküllerine ve daha sonra parçalanarak atom ve iyonlarına dönüştürülür. Şekil 5.5'de görüldüğü gibi numune peristaltik pompa vasıtasıyla alınarak sisleştircide küçük damlacıklarına dönüştürüldükten sonra, örnek buharları argon gazı ile birlikte atomlarına ve iyonlarına dönüştürülmek üzere torcha gönderilir.



Şekil 5.5. Numune Giriş Sistemi ve Plazma [142].

5.1.2. Plazma Torch Sistemi

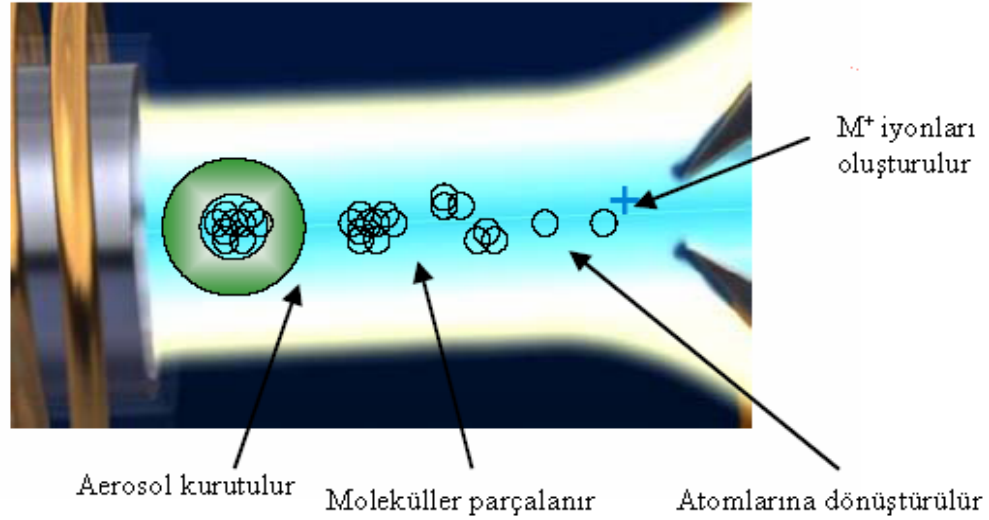
Torch, içinde farklı akışlarda argon gazları geçen eş merkezli üç kuvars borudan oluşmaktadır (analizlerde HF kullanılıyorsa kuvarz yerine platinden yapılmış torch kullanılır). Torch'un üst kısmı örneğin iyonlaşması için plazmanın oluşumunu sağlayan indüksiyon bobinleri ile sarılıdır. İndüksiyon bobinleri, 27 ya da 41 MHz'de 0.5-2 kW'lık güç oluşturabilen radyofrekans jeneratörü (RF) ile birlikte kullanılırlar [142]. Plazma içerisinde sıcaklık, yaklaşık 10 000 K'e ulaştığından torch'un erimesini önlemek için, en dıştaki borudan borunun duvarlarına teğet olacak şekilde yaklaşık 15 L/dk'lık akış hızında plazma gazı (argon) geçirilir. Bu gaza soğutucu gazda denilebilir. Geçirilen plazma gazı sayesinde hem torch'un yüksek sıcaklıkta erimesi önlenmiş olur, hemde plazma kendi içinde tutularak torch'un dışına çıkması önlenmiş olur. İkinci borudan 1 L/dk akış hızında yardımcı gaz (yardımcı gaz-argon) sisteme verilerek, örneğin plazma içerisinde akışı sağlanır. En içteki kuvarz tüpten ise sisleştirme odasından gelen örnek aerosollerini taşıyan, 1-1.5 L/dk'lık akış hızında carrier gaz (taşıyıcı gaz-argon) geçirilerek, numunelerin plazmanın içine akışı sağlanmaktadır [142]. Torch adı verilen indüktif eşleşmiş plazma kaynağının şeması Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6. ICP-MS'de Plazmanın Oluşturulduğu Torch Sistemi [142].

Plazmanın oluşumu kimyasal alevle değil elektriksel bir kıvılcımla sağlanır. Tesla bobininden çıkan bir kıvılcımla argon iyonlaştırılır. İndüksiyon bobin tarafından oluşturulan magnetik alanın etkisiyle, oluşan elektronlar ve iyonlar hızlı bir şekilde

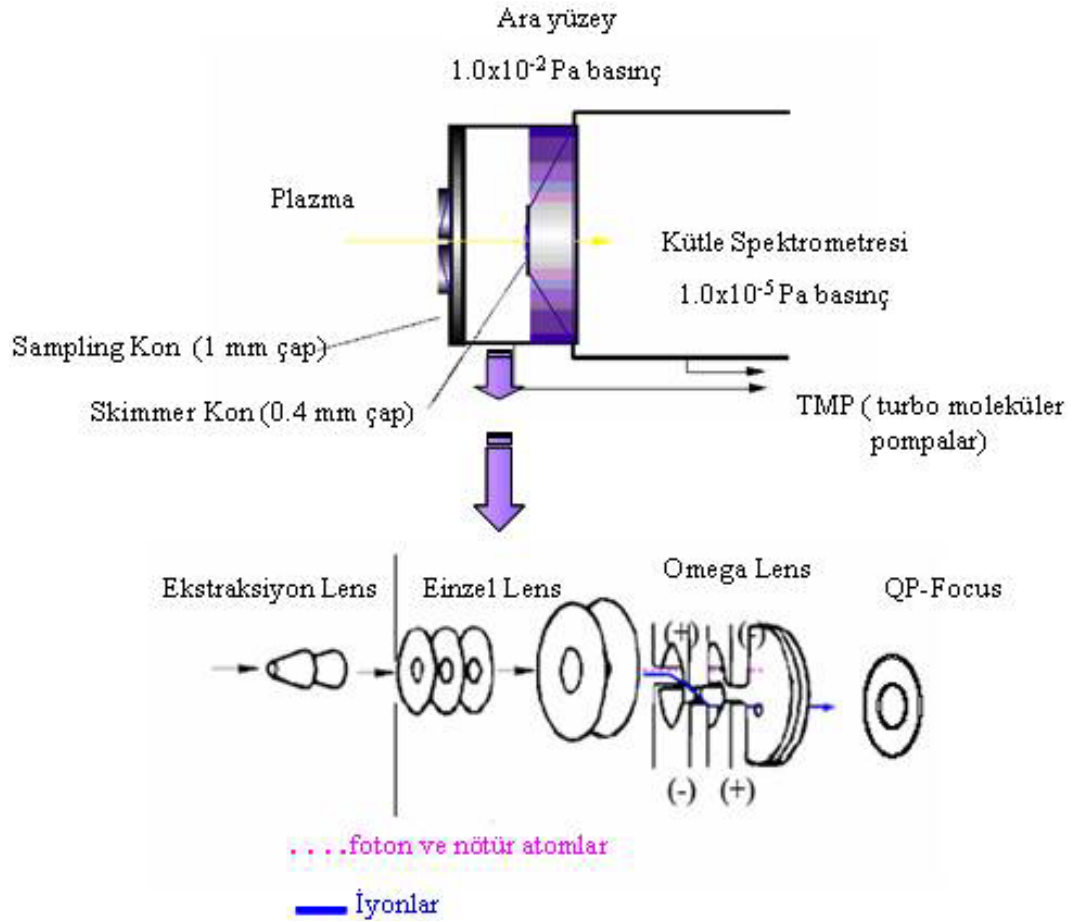
salınmaya başlar. İyon ve elektronların hızlı bir şekilde bobin içerisinde hareket etmesi sonucunda ohmik bir ısı oluşturulur [141]. Burada örnek aerosolleri taşıyıcı gaz vasıtasıyla plazma boyunca taşınır ve ısının etkisiyle parçalanarak, atomlarına ve iyonlarına dönüştürülür (Şekil 5.7). Oluşturulan bu iyonlar daha sonra kütle spektrometresine gönderilirler.



Şekil 5.7. Örneğin Plazma içerisinde İyonlaşması [142].

Plazmada elde edilen sıcaklık, alev yönteminde kullanılan ve en sıcak alev olan asetilen/nitroz oksit sıcaklığına göre 2-3 kat daha da büyüktür. Bunun sonucun olarak da, daha iyi bir atomlaşma ve daha az kimyasal girişim meydana gelir. Ayrıca argonun iyonlaşması sonucu oluşan elektron derişimi, numunenin iyonlaşması sonucu oluşan elektron derişimine göre daha da yüksek olduğundan, diğer yöntemlerde görülen iyonlaşma girişimleri plazma yönteminde daha da düşüktür. Bir de ark, kıvılcım ve alevli kaynakların aksine, plazmanın sıcaklığının nispeten her bölgesinde aynı olması nedeniyle, self absorpsiyon (moleküler interferans) etkileri de görülmemektedir [141]. Plazma içerisinde kullanılan tüm gazlar (soğutucu, yardımcı ve taşıyıcı gazlar) argondur. Argon gazı kimyasal olarak inerttir ve çok saf bir şekilde kolaylıkla elde edilebilir. 1. İyonlaşma potansiyeli (15.75 eV) diğer elementlerin 1. İyonlaşma potansiyellerinden (He, F ve Ne hariç) yüksektir. Bu nedenle, argon gazı kullanılarak çoğu analit elementlerinin pozitif yüklü metal iyonları kolaylıkla oluşturulabilir. F, He ve Ne gibi 1. iyonlaşma potansiyelleri argondan daha yüksek olan elementlerin, argon kullanılan ICP aletlerinde analizleri mümkün değildir [142].

pozitif yüklü iyonların paralel bir şekilde hareket etmesini sağlar. *Omega lens*, istenen iyonları bükerek istenmeyen foton ve nötr atomların geçişini engeller. *QP-Focus* ise, iyonları yeniden paralel hale getirerek kütle dedektörüne gönderir (Şekil 5.9). İyonlar lens sisteminden geçtikten sonra, kütle dedektörüne ulaşırlar [142].

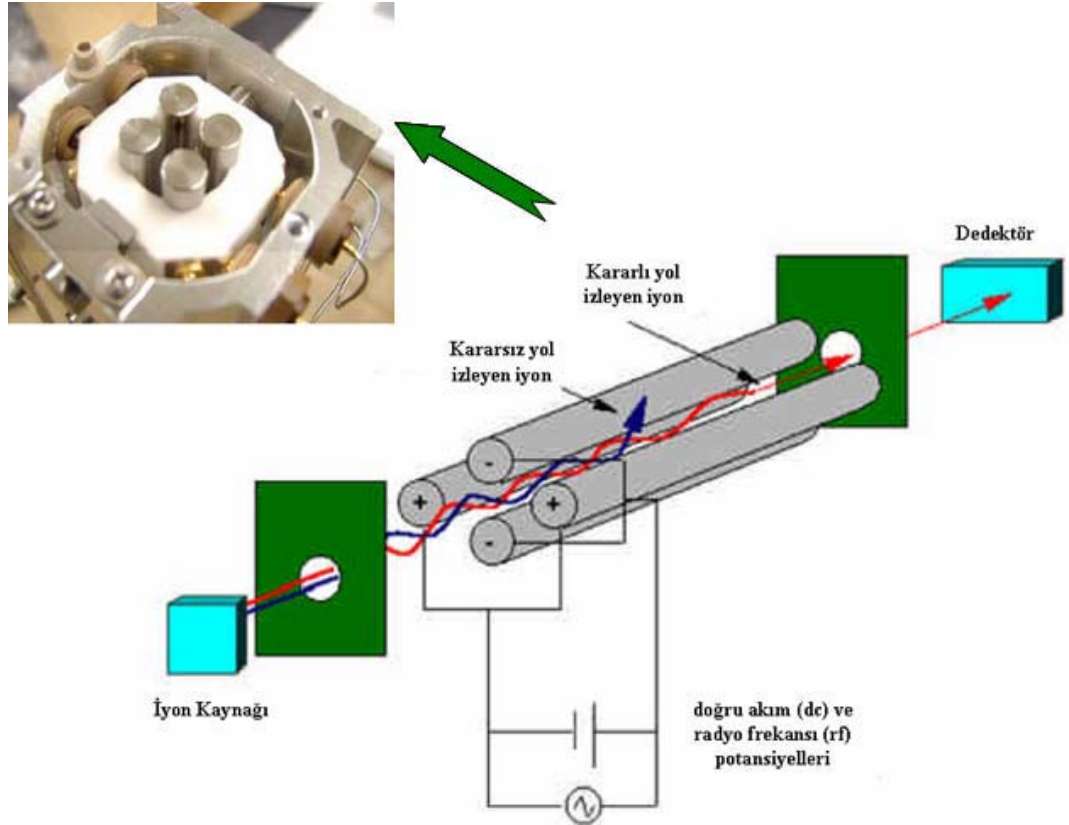


Şekil 5.9. ICP-MS'de Kullanılan Kon ve Lens Sistemleri [142].

5.1.4. Kütle Spektrometresi (MS)

İyonlar lens sisteminden geçtikten sonra, son olarak kütle spektrometresine gelirler. Kütle spektrometresi, metal iyonlarını kütle/yük (m/z) oranlarına göre hızlı bir şekilde ayıran cihazdır. Kütle spektrometresinin görevi, bir optik spektrometredeki monokromatör ile aynıdır. İyonların çoğu tek yüklü olduğundan, bu oran doğrudan iyonun kütlesine eşittir. Kütle spektrometreleri kuadrupol, uçuş zamanlı ve çift odaklamalı olmak üzere üç çeşittir [141]. ICP-MS'de ise kullanılan kütle dedektörü daha çok kuadrupoldur. Kuadrupol dedektör, birbirlerine paralel bir şekilde dizayn edilmiş dört paralel hiperbolik çubuktan oluşmaktadır. Çubuklar katı molibdenden

yapılmış ve elektriksel olarak birbirine bağlıdır. Bir çift DC kaynağının pozitif tarafına, diğer çift ise negatif uca bağlanır. Her çiftte alternatif akım gerilimi uygulanır. İyonlar çubuklar arasındaki boşluğa doğru hızlandırılırlar. Bu arada çubuklara uygulanan doğru akım ve alternatif akım potansiyellerinin oranları sabit tutularak aynı anda arttırılır. İstenmeyen iyonlar çubuklara çarpıtılarak nötr moleküllerine dönüştürülür (Şekil 5.10). İstenen iyonlar ise ayrılarak dedektöre gönderilir [141].



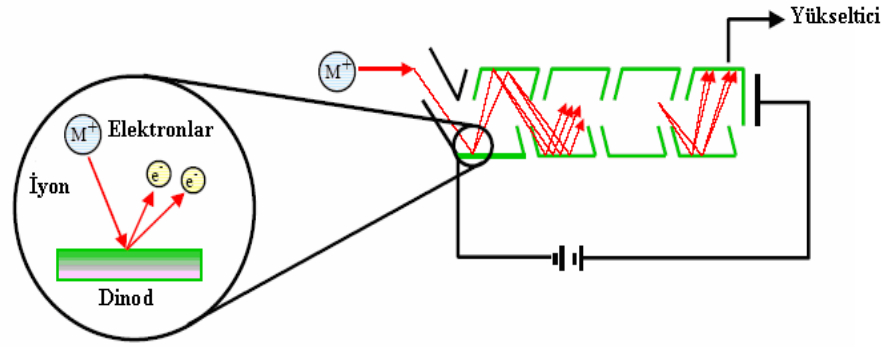
Şekil 5.10. Kuadropol Kütle Spektrometresi [141].

5.1.4.1. Kütle Spektrometre Transduserleri

Transduserler, iyonların toplayıcı elektroda çarpacağı şekilde dizayn edilmiş düzeneklerdir. Kütle spektrometrelerinde elektron çoğaltıcılar, faraday kafesi ve sintilasyon sayıcıları gibi dedektörler kullanılmaktadır [141].

Elektron çoğaltıcılar, elektron çoğaltıcı dedektörlerde çok sayıda dinodlar bulunur. Dinodlar gittikçe artan derişimlerde tutulur. Öyleki bir önceki dinoddan yayınlanan elektronlar, yüzeyden elektronları sökebilecek kadar yeterli enerji kazanacak biçimde bir sonraki dinoda doğru hızlandırılırlar. Dinodların yüzeyi özel maddelerden

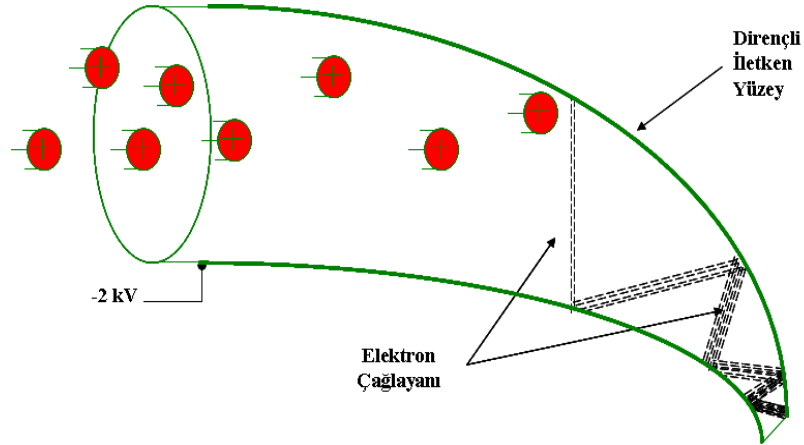
yapılmıştır. Elektronların sayısı, dinoddan dinoda doğru ilerlerken uygun bir biçimde artar. Yüzeye çarpan yüksek enerjili iyonların yüzey boyunca atlayarak yüzeyden elektron fırlatılması işlemi dedektör boyunca devam eder. Böylece yüzeye çarpan her elektron için birden fazla elektron yayınlanır. Çok basamaklı olarak dinodlara çarptırılan her bir iyon, yaklaşık 1 000 000 elektron vermektedir. Oluşturulan elektronlar son olarak, spektrumun taranabileceği bir hızı sınırlamaya yarayan yüksek empedanslı yükselticiye gönderilirler. Son olarak da elektron demetleri cihazda kaydedilerek elektriksel sinyallere dönüştürülürler. Şekil 5.11’de elektron çoğaltıcının şekli görülmektedir.



Şekil 5.11. Kütlespektrometrelerinde Kullanılan Elektron Çoğaltıcılar [142].

Faraday kafesi, büyük bir direnç vasıtasıyla toprağa bağlanır. Plakaya çarpan pozitif iyonların yükü, direnç aracılığıyla topraktan gelen elektronlar vasıtasıyla nötrleştirilir. Yüksek empedanslı bir yükseltici kullanılarak, direnç uçlarında oluşturulan potansiyel düşüşü yükseltilir. Faraday kafesi mekanik ve elektriksel açıdan basit ve ucuzdur. Ancak elektron çoğaltıcılara göre daha az hassastır [141]. Faraday kafesinin şekli Şekil 5.12’de görülmektedir.

Sintilasyon sayıcıları, bir fotoçoğaltıcı tüpün penceresine monta edilmiş, ince bir alüminyum levha üzerine dağıtılmış kristal fosfordan oluşmuştur. Temeli, iyonların fosforla çarpışmaları sonucunda, fotoçoğaltıcı tarafından algılanan parlak bir ışık üretmelerine dayanır [141].



Şekil 5.12. Kütle Spektrometresinde Kullanılan Faraday Kafesi [141].

5.2. ICP-MS’de Görülen Girişimler

Girişimler spektroskopik olan ve spektroskopik olmayan girişimler olmak üzere iki grupta toplanırlar. Spektroskopik girişimler benzer kütleli iyonların bulunması durumunda görülür. Kuadrupol kütle dedektörünün m/z değerleri aynı olan türleri ayırt edememesinden kaynaklanır. Kütleleri aynı olan izotopların birbirinden ayrılması güçtür. Spektroskopik olmayan girişimler ise örneğin matriksinden kaynaklanır. Bu girişimler özellikle yüksek miktarda çözünmüş katı, yüksek derişimlerde ağır metal ve alkali metal gibi kolaylıkla iyonlaşabilen elementlerden yüksek miktarlarda bulunması durumunda ortaya çıkar [142].

5.2.1. Spektroskopik Girişimler

Spektroskopik girişimler; İzobarik iyonların girişimi, poliatomik (çok atomlu) iyonların girişimi ve çift yüklü (+2 yüklü) iyonların girişimi olmak üzere üç çeşittir [142].

5.2.1.1. İzobarik Girişimler

Kütleleri aynı olan elementlere izobarik elementler denir. Örneğin ^{204}Pb ile ^{204}Hg izobarik elementlerdir. Kimyasal özellikleri farklıdır ancak fiziksel özellikleri benzerdir. Periyodik sistemdeki birçok element izobarik çakışma yapmayan birden fazla izotopa sahiptir. Ancak bazen periyodik sistemde bazı elementlerin izotopları, aynı kütleli başka bir elementin izotopu ile çakışabilir. Örneğin İndiyum’un $^{113}\text{In}^+$ izotopu $^{113}\text{Cd}^+$ ile, $^{115}\text{In}^+$ izotopu da $^{115}\text{Sn}^+$ ile çakışır. Yine $^{40}\text{Ar}^+$ ile $^{40}\text{Ca}^+$ izotopu ile üst üste çakışır. $^{40}\text{Ca}^+$ izotopunun bağıl bolluğu % 97’dir ancak bu çakışmadan dolayı bağıl bolluğu % 2.1

olan $^{44}\text{Ca}^+$ izotopu ile çalışılarak bu girişim önlenabilir. Yine $^{58}\text{Ni}^+$ (bağıl bolluğu en yüksek) izotopu, $^{58}\text{Fe}^+$ izotopu ile çakışır. Bu girişimi önlemek için, $^{58}\text{Fe}^+$ kütlesi yerine $^{56}\text{Fe}^+$ kütlesi kullanılabilir [141]. Son yıllarda geliştirilen cihazlar, bu düzeltmeleri otomatik olarak yapabilecek uygun programlara sahip olacak şekilde dizayn edilmiştir. Tablo 5.1’de izobarik girişim yapabilecek bazı metallere örnekler verilmektedir.

Tablo 5.1. İzobarik Girişim Yapan Metaller [142].

İzotop	Kütle	% Bağıl bolluk
V	50	0.25
Ti	50	5.40
Cr	50	4.35
Zr	96	2.81
Mo	96	16.68
Ru	96	5.52
Ba	138	71.7
La	138	0.09
Ce	138	0.25

İzotopların bağıl bollukları da çok önemlidir. Örneğin Ba, La ve Ce’un izotopları aynı bağıl bollukları ise farklıdır. Eğer ^{138}Ba ölçümü yapılıyorsa, bağıl bolluğu ^{138}La ve ^{138}Ce ’dan yüksek olduğundan, izobarik girişimler çok fazla etkilemez. Ancak ^{138}Ba yanında ^{138}La ya da ^{138}Ce tayin edilmeye çalışılıyorsa, La ve Ce’un bağıl bolluğu düşük olduğundan buradaki izobarik girişim daha da fazladır ve dikkat edilmelidir [142].

5.2.1.2. Poliatomik Girişimler

Matriks içindeki ya da atmosferdeki bazı türlerin etkileşimleri sonucu oluşan çok atomlu türler, çok sayıda moleküler iyon oluşturarak girişime neden olurlar. $^{40}\text{Ar}^{2+}$, $^{40}\text{ArH}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$, $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{OH}^+$ ve $^{14}\text{N}^+$ türleri örnek olarak verilebilir. $^{14}\text{N}_2^+$ ile $^{28}\text{Si}^+$, NOH^+ ile $^{31}\text{P}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$ ile $^{32}\text{S}^+$, ^{56}ArO ile $^{56}\text{Fe}^+$ ve $^{80}\text{Ar}_2^+$ ile $^{80}\text{Se}^+$ verilebilir. Bu durum bağıl bolluğu yüksek olan farklı bir izotopun kullanılması ile düzeltilebilir. Poliatomik girişim yapan metallere örnekler Tablo 5.2’de görülmektedir.

N, O, H ve Ar bazlı çoğu poliatomik türler atmosferde, havada ve plazma gazında bulunabilirler. Yine matrikste klorür varsa ArCl formuna dönüşerek, poliatomik girişime neden olur. Analitin kendisinin, matriks bileşenlerinin, çözücü ve plazma gazının oluşturduğu oksit ve hidroksit türleri de önemli girişimlere neden olurlar. Bu türlerden oluşan pikler analit iyonlarının pikleri ile üst üste çakışarak örtüşürler. Örneğin ^{40}ArO ve ^{40}CaO , ^{56}Fe ile $^{40}\text{ArOH}$ ve $^{40}\text{CaOH}$, ^{57}Fe izotopu ile çakışır. Plazma ve torch koşulları iyi bir şekilde ayarlanarak oksit ve hidroksitlerinin neden olduğu girişimler azaltılabilir [142].

Tablo 5.2. Poliatomik Girişim Yapan Metaller [142].

Poliatomik Tür	m/z	Girişimler
N_2^+	28	Si
NO^+	30	Si
O_2^+	32	S
Ar^+	40	Ca
ArO^+	56	Fe
Ar_2^+	80	Se

5.2.1.3. +2 Yüklü İyonların Girişimi

Oluşan iyonların tek elektron yerine iki elektron kaybetmesi sonucu +2 yüklü iyonların oluşmasıyla ortaya çıkan girişimlerdir. Kuadrupol iyonları m/z oranlarına göre ayırdığından, iyonun 2 elektronunu kaybetmesi sonucunda kütle $M^{2+}/2$ olacaktır. Örneğin ^{88}Sr tayini yapılırken, iki elektron kaybederse kütlesi 44 olacak ve çözelti ortamında kalsiyum varsa ^{44}Ca ile üst üste çakışacaktır. Yine Baryum tayin edilirken, baryum iyonu 1 elektron yerine iki elektronunu kaybederse $^{136}\text{Ba}^{2+}$ ile ortamda bulunan $^{68}\text{Zn}^+$ ile girişim yapacaktır. Spektroskopik girişimler, cihazın çalışma koşullarını çok iyi ayarlayarak düzeltilebilir ya da kaldırılabilir.

5.2.2. Spektroskopik Olmayan Girişimler

Matriks etkisinden kaynaklanan girişimlerdir. Yüksek kütleli elementlerin olması (düşük kütleli elementlerin sinyallerini etkiler), toplam çözünmüş katının yüksek olması, sodyum ve potasyum gibi kolaylıkla iyonlaşabilen elementlerin olması matriks etkisine neden olur. Yüksek çözünmüş katılar, sinyalleri etkileyerek iyonların geçtiği

optik kısımlarda, kon ve lenslerde birikerek bozucu etki yaparlar. Gerçek sinyallerle girişim yaparak, sinyallerin yüksek ya da çıkmasına neden olurlar. Bu girişimler; pozitif yük ve iyonlaşma girişimleridir [142].

5.2.2.1. Pozitif Yük Etkisi

İyon kaynağı içerisinde bulunan iyonların birbirini itmesi sonucunda ortaya çıkar. İyon kaynağı içerisinde bulunan tüm iyonlar pozitif yüklüdür ve doğal olarak da birbirlerini iterler. Hafif olan iyonlar, ağır olan iyonlardan kolaylıkla etkilenir. Bu nedenle de iyon kaynağı içerisinde bulunan hafif yüklü iyonlar göç ederek uzaklaşırlar ve ortamda ağır metal iyonları kalır. Bunun sonucu olarak da dedektöre ağır yüklü metaller ulaşır. İşte bu etkiye pozitif yük etkisi denir [142]. Pozitif yük etkisi sonucunda, hafif yüklü iyonların sinyalleri daha da azalır. Kütleleri büyük olan ağır metallerin pozitif yüklü iyonlarının, hafif kütleli metallerin pozitif yüklü iyonlarının dedektöre geçişini nasıl engellediği Şekil 5.13’de görülmektedir.

5.2.2.2. İyonlaşma Etkisi

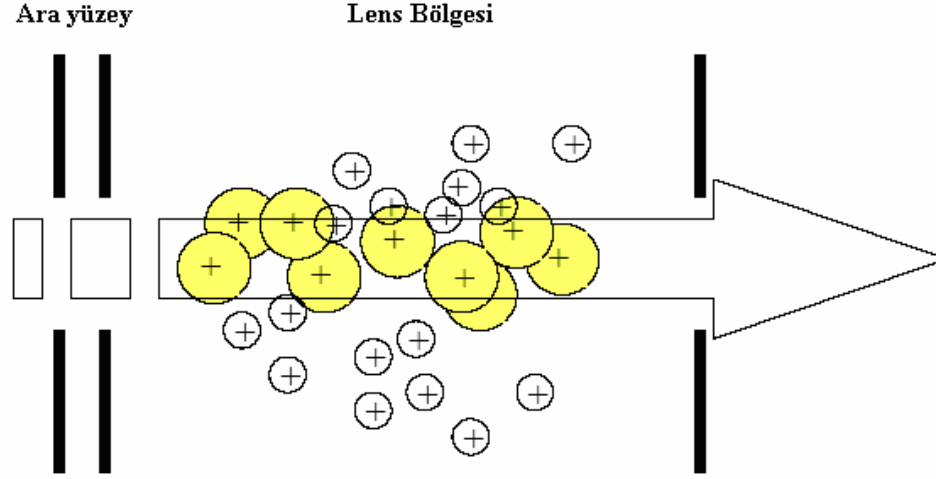
Çözelti ortamında kolaylıkla iyonlaşabilen elementlerin bulunması, daha zor iyonlaşabilen elementlerin sinyallerine bozucu etki yapar. Şekil5.13’de görüldüğü gibi sodyum iyonları kolaylıkla iyonlaşarak birçok elektron verirler. Çinko elementi ise daha zor iyonlaştığı için, sodyum metali daha kolay iyonlaşarak çinkodan önce dedektöre ulaşır. Bu girişim sonucu çinko metallerinin sinyalleri azalmış olacaktır [142] (Şekil 5.14) .

5.3. ICP-MS’de Görülen Matriks Etkisinin Giderilmesi İçin Yapılacak İşlemler

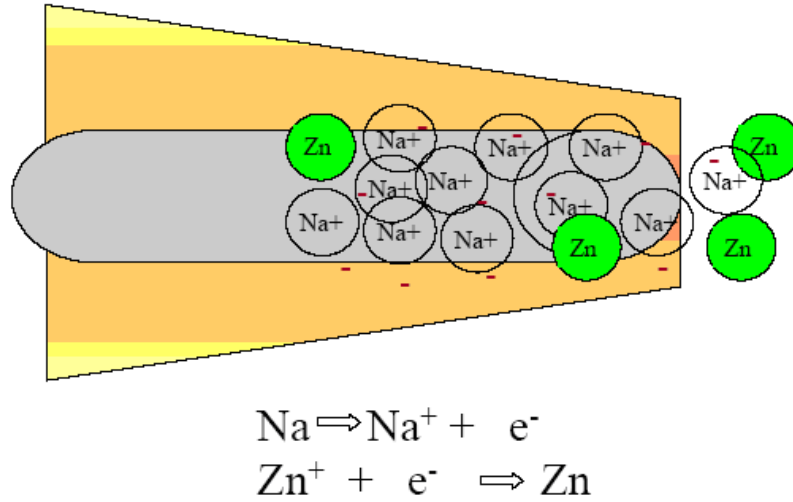
Matriks etkisi, analit sinyallerini etkileyerek, sonuçların daha yüksek ya da daha düşük çıkmasına neden olan etkilere dir. Matriks etkisi, örneğin seyreltilmesi, iç standart (internal) eklenmesi, standart ekleme, izotop seyreltme yapılması ya da istenmeyen türlerin elimine edilerek uzaklaştırılması ile büyük ölçüde giderilebilir [141].

Bu girişimlerin azaltılmasının en kolay yolu seyreltme işlemidir. Seyreltme ile matriks elementlerinin konsantrasyonu azaltılarak, pozitif yük ve iyonlaşma etkisi daha da azaltılır. Ayrıca kon ve lenslerde örneğin birikmesi de engellenir. Ancak seyreltme

işlemi ile seyreltmeden kaynaklanan hatalar olabileceğinden çok fazla tercih edilmemelidir [142].



Şekil 5.13. Yüksek Kütleli İyonların Neden Olduğu Pozitif Yük Etkisi [142].



Şekil 5.14. Kolay İyonlaşabilen Türlerin Neden Olduğu İyonlaşma Etkisi [142].

Hem örneğe hem de standartlara iç standart eklenerek cihazdan gelen kararsızlıklar ve matriks etkisi azaltılabilir. Analit elementleri ne kadar etkileniyorsa, eklenen standartta aynı şekilde etkilenecektir. Bu nedenle analitin iç standarda oranı ölçülerek daha doğru sonuçlar elde edilebilir. Yaygın olarak kullanılan iç standartlar; ⁶Li, Sc, Ge, Y, Rh, In, Tb, Ho ve Bi'dur. Bunlar doğal numunelerde nadir olarak bulunurlar. Ancak lityum

doğal numunelerde bulunabileceği için, ICP-MS analizlerinde ^6Li izotopu kullanılmaktadır [142].

İç standart seçilirken dikkat edilecek noktalar:

- i. Seçilen iç standart örnek içinde bulunmamalıdır.
- ii. Kütle numarası analitin kütle numarasına yakın olmalıdır.
- iii. İyonlaşma potansiyeli analitin iyonlaşma potansiyeli ile benzer olmalıdır.
- iv. Kimyasal karakteri analit ile benzer olmalıdır.

İç standartların örneğe eklenmesi iki yolla olabilir. Birincisi her bir standarda ve örneğe mikropipetle ekleme yapılır. İkincisi ise on-line olarak peristaltik pompa vasıtasıyla ortama verilir. Burada örnek ile aynı zamanda iç standartta peristaltik pompadan on-line olarak plazmaya verilir. İç standardın örneğe mikropipetle eklenmesi işlemi hem zaman alıcıdır hem de kişisel hatalar ve kirlilikler olabilir. Oysa on-line bir şekilde iç standart cihaza verilirse bu faktörler giderilmiş olacaktır.

Girişimlerin giderilmesinde kullanılan diğer bir yöntem ise standart eklemedir. Bu yöntemde, örneğe artan derişimlerde standart eklenir. Analit elementleri matrikten ne kadar etkileniyorsa, eklenen standartta o oranda etkilenecektir [142].

İzotop seyreltme yöntemi de kantitatif analizlerde uygulanan yöntemlerden birisidir. İzotop seyreltme yönteminde, analitin radyoaktif hale getirilmesi gerekir. İzotop ile işaretlenmiş belli bir miktar standart, numune ile karıştırılır. Homojenlik sağlandıktan sonra, karışımdan maddenin bir kısmı kimyasal olarak alınır. Bunun belli bir miktarının sayımı yapılarak seyrelmenin boyutları hesaplanır. Böylece analiz, saf olarak elde edilen madde üzerinde uygulanmaktadır. İzotop seyreltme yöntemi, organik ve biyokimyada birçok maddenin tayinine uygulanmaktadır. Örneğin vitamin D, vitamin B12, sakaroz, insülin, penisilin, amino asitler, kortikosteron, alkoller ve troksin tayininde kullanılmaktadır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı, bu tür analizi tamamlamak için gerekli olan zamandır [141].

5.4. ICP-MS'in Kullanıldığı Yerler

ICP-MS cihazı, çevresel analizlerde; hava, su ve toprak kirliliğinin incelenmesi, yarı iletkenlerde; eser metal kirliliğinin incelenmesi, nükleer alanda; izotop analizlerinin yapılması, klinik/farmakolojik alanlarda; biyolojik örneklerdeki eser metallerintayinlerinde, petrokimyada; kalite kontrollerinin yapılmasında, jeolojik örneklerde; izotop oranlarının belirlenmesi, kriminoloji laboratuvarlarında; eser metal analizlerin yapılmasında ve akademik tüm uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [142].

5.5. ICP-MS'in Diğer Atomik Spektrometrik Tekniklerle Karşılaştırılması

ICP-MS tekniğinin diğer tekniklerle karşılaştırılması Tablo 5.3'de görülmektedir.

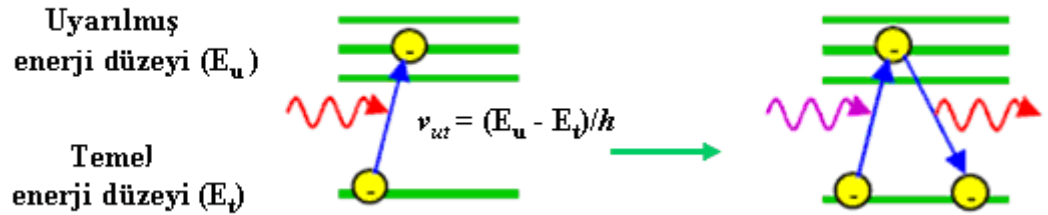
Tablo 5.3. Atomik Spektroskopik Tekniklerle Karşılaştırılması [142].

Teknik	Metaller	Okunan Derişim	Avantajları	Dezavantajları
ICP-MS	Çoğu metaller ve ametaller	ppt	Hızlı, hassas, çoklu element analizi geniş dinamik aralık	Toplam çözünmüş katı madde miktarı yüksek olduğunda kullanımı sınırlıdır
ICP-OES	Çoğu metaller ve bazı ametaller	ppm ppb	Hızlı bir şekilde çoklu element analizi yapılabilir	Oldukça düşük hassasiyet
GFAA	Bazı metaller (yaygın olarak da Pb, Ni, Cd, Co, Cu, As ve Se)	ppt	Hassasiyeti yüksek	Tekli analiz tekniğidir.
Hidrür	As, Se, Tl, Pb, Bi, Sb ve Te gibi hidrürleri oluşturulabilen elementlerin tayini	ppt, ppb	Hassasiyeti yüksek	Yavaştır ve tekli analiz tekniğidir.
Soğuk buhar Hg	Hg	ppt	Hassas ve kullanımı basittir	Yavaştır ve tekli analiz tekniğidir

6. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışın enerjisinin temel halde bulunan serbest haldeki atomlar tarafından absorplanmasını inceler. Bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları başka bir maddeninkinden farklı olduğundan, her maddenin kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu vardır. Absorbe edilen ışık miktarı ölçülerek, örnekte bulunan elementin konsantrasyonu tayin edilir [143].



Şekil 6.1. Temel ve Uyarılmış Düzeyler Arası Geçiş [142].

Temel düzey ile uyarılmış düzey arasındaki geçişe “rezonans geçişi” denir. Rezonans hattı, temel seviye ile bir üst uyarılmış enerji seviyesi arasındaki en az enerji gerektiren geçişe karşılık gelen hattır. AAS’de genellikle kullanılan spektral hatlar rezonans hatlarıdır. Rezonans hattının tercih edilmesinin başlıca sebepleri, atoma ait en şiddetli ve en keskin hat olması ve maksimum adsorbsiyon göstermesidir. Temel hal ile uyarılmış hal arasındaki enerji farkı arttıkça elementin absorptivitesi artar. Işığı absorblayan atomlar, temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorbsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır (Şekil 6.1).

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, bir analitik yöntem olarak 1960’larda geliştirilmiştir. Çok yakın geçmişte, atomik emisyon spektroskopisi (AES) ve AAS’nin bir tamamlayıcısı olarak da plazma emisyon spektroskopisi birçok analizler için yeni

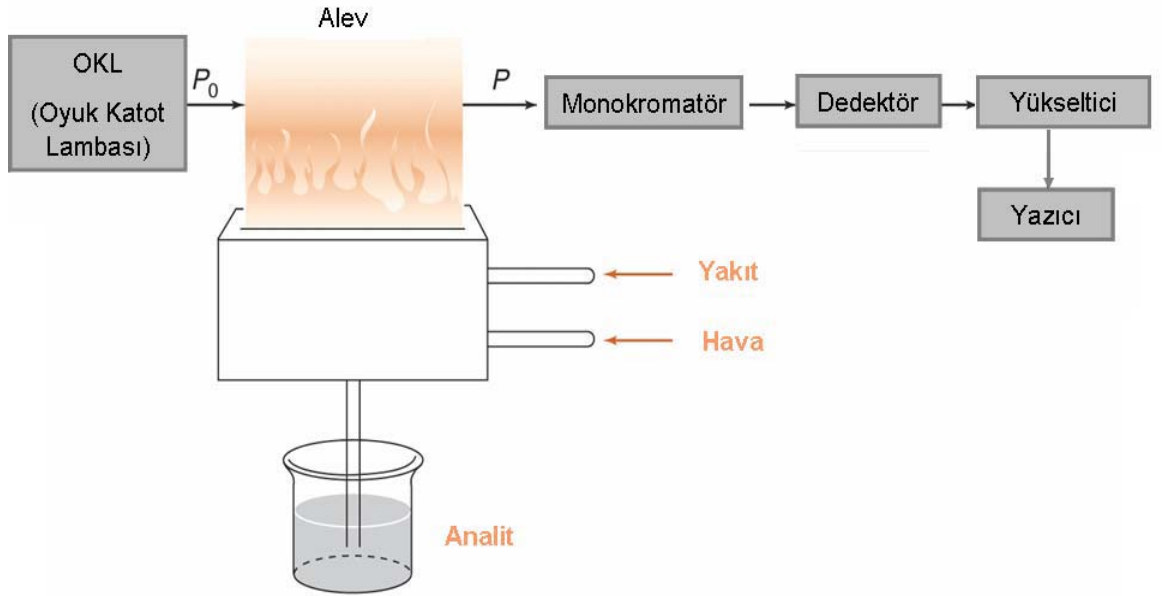
olanaklar sağlamıştır. Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri (AAS), analitik kimya laboratuvarlarında çok yaygın olarak kullanılan bir cihazdır [144].

AAS olayları iki ana prosese ayrılır:

- 1) Örnekten serbest atomların oluşturulması,
- 2) Dış kaynaktan gelen ışının oluşturulan serbest atomlar tarafından absorbe edilmesidir [144].

6.1. Sistemin Temel Bileşenleri

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli kısımları; analite özgü dalga boyunda ışık yayan bir ışık kaynağı (OKL), örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (Şekil 6.2).



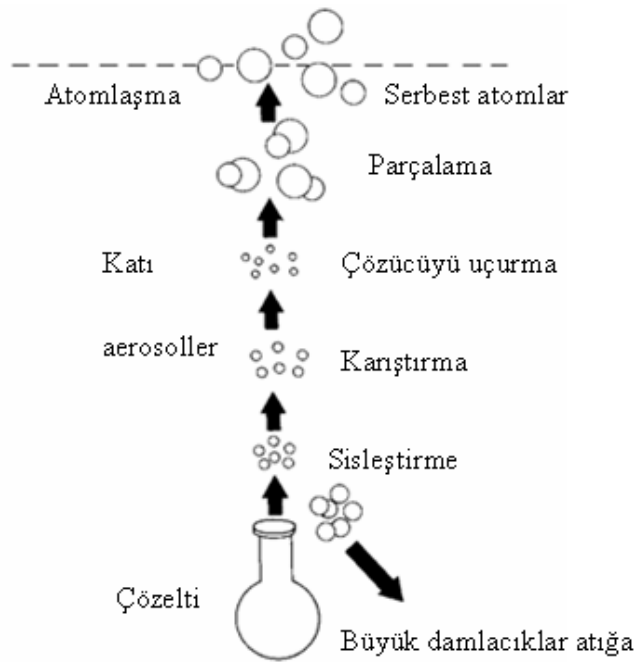
Şekil 6.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Blok Diyagramı [142].

AAS yönteminde ilk olarak, atomlaştırıcı ile örneğe ait serbest atomlar oluşturulur. Daha sonra oluşturulan bu serbest atomlar üzerine ışık kaynağından ışık gönderilerek, ışık kaynağından gelen ışının bu atomlar tarafından absorplanması sağlanır. Alevde, örneğin atomlaştırılabilmesi için ilk olarak örnek çözeltisinin aleve püskürtülmesi gerekir. Sıvı örnek, sisleştirci vasıtasıyla yüksek basınçlı bir gazla karıştırılıp ince

damlacıklar şeklinde sise dönüştürüldükten sonra, aerosolleri şeklinde aleve püskürtülür. Örnek, yakıt ile birlikte aerosolleri halinde aleve girdikten sonra, çözücüsü buharlaştırılır. Çözücüsü uçurulduktan sonra geriye kalan katı madde buharlaştırılır ve atomlarına dönüştürülür.

Sistem üç bileşenden oluşmaktadır. a) Sıvıyı çok küçük damlacıklarına dönüştüren sisleştirci, b) Büyük damlacıkları sistemden uzaklaştıran ve sadece küçük damlacıkların aleve gitmesine izin veren aerosol modifiyeri, c) Analizlenecek maddeyi serbest atomlara dönüştüren atomlaştırıcılar.

Sisteme çözelti halinde verilen örneğin atomik buhar haline dönüşünceye kadar gerçekleşen işlemler Şekil 6.3’de verilmiştir.

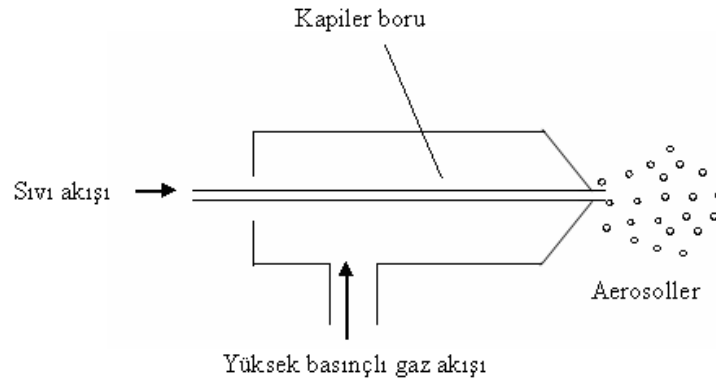


Şekil 6.3. Atomlaşma Basamakları ve Diğer İşlemler [142].

Örnek çözeltisi, oksitleyici bir gaz ile beraber basınçlı bir şekilde sisleştiricilerden geçirilerek sisleştirilir. Püskürtücünden elde edilen aerosol damlacıklarının çapı küçük olanlar aleve gönderilirken, büyük olanlar atık şeklinde dışarı atılır. Şekil 6.4’de sisleştiricinin şekli görülmektedir.

Atomlaştırma, aerosol içindeki analizlenecek maddenin temel haldeki serbest atomlarına dönüştürülmesi işlemidir. Örneğin atomlaştırılması için alevli ve alevsiz

atomlaştırıcılar kullanılmaktadır. **Alevli atomlaştırıcılarda**, alev içine püskürtülen örnek çözeltisinin önce çözücüsü buharlaştırılır ve geriye kalan katının gaz halinde atomlarına ayrılarak atomlaşması sağlanır. Bu atomlar AAS'de absorpsiyon yapan türlerdir. Alev sıcaklığı AAS'de önemlidir. Tam istenen sıcaklık yanıcı/yakıcı gaz oranına bağlıdır. Alevde atomlaşma verimi bu orana bağlı olarak değişir [145]. Tablo 6.1'de yaygın olarak kullanılan bazı yanıcı ve yakıcı gaz tipleri ve maksimum sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 6.4. Alevli AAS'de Kullanılan Sisleştiriciler [144].

Tablo 6.1'de çeşitli yanıcı/yakıcı gaz türleri ile maksimum alev sıcaklıkları verilmiştir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde alevin oluşturulması için kullanılan yakıcılar ön karıştırmalı ve ön karıştırmaz olmak üzere iki türdür. Yaygın olarak kullanılanı ise ön karıştırmalı atomlaştırıcılardır. Ön karıştırmalı atomlaştırıcılar Şekil 6.5'de görüldüğü gibidir.

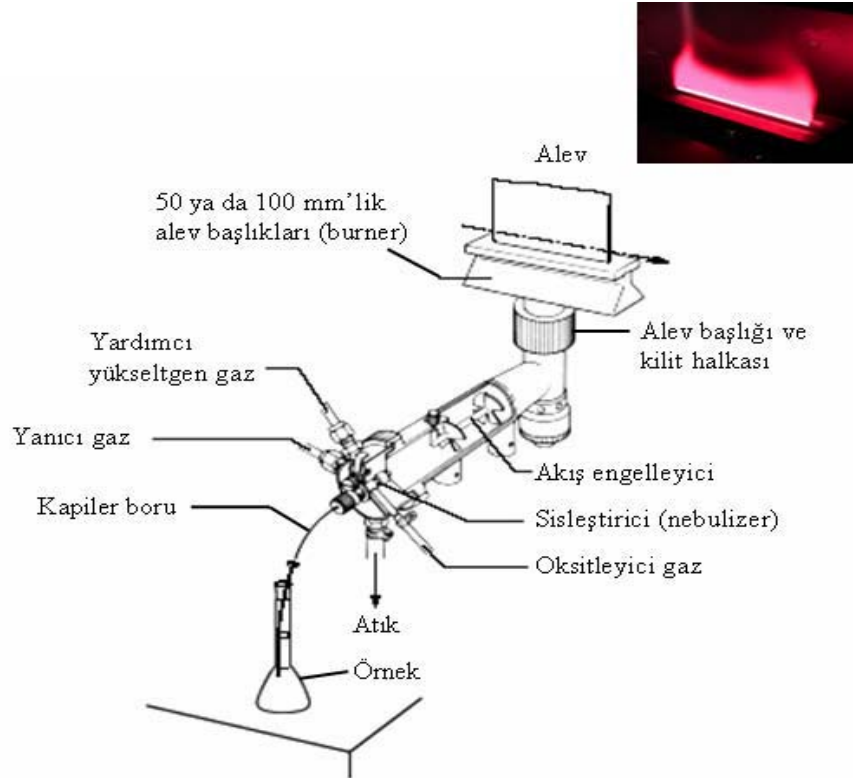
Her elementin atomlaşması için gerekli olan yanıcı ve yakıcı gaz türleri farklıdır. Alevli AAS'de bu gaz oranı ayarlanarak, temel düzeyde bulunabilecek serbest atomların sayısı yükseltilerek, emisyon ya da iyonlaşma gibi bozucu etkiler minimuma indirilebilir. AAS'de en yaygın olarak kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Sağlanan sıcaklık birçok elementin atomlaşması için yeterlidir. Ancak alüminyum, bor, baryum, molibden, skandiyum, berilyum, silisyum, talyum, vanadyum, zirkonyum, lantanid ve aktinidler gibi alevde çok kararlı ve parçalanması güç oksitlerine dönüşen elementlerin atomlaşması için, hava/asetilen yerine daha yüksek sıcaklık sağlayan azotprotoksit/asetilen alevi kullanılır. Bu yanıcı-yakıcı gaz karışımları tayin edilecek elemente bağlı

olarak belirlenir ve 50 ya da 100 mm uzunluğundaki burner (alev başlığı)'a gönderilerek, elemetlerin gaz halindeki atomlarına dönüştürülmesi sağlanır [143].

Tablo 6.1. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Alevler ve Maksimum Sıcaklıkları [146].

Yanıcı ve yakıcı gaz	Sıcaklık (°C)
* Gaz/Hava	1700-1900
* Gaz/O ₂	2700-2800
H ₂ /Hava	2000-2100
H ₂ /O ₂	2500-2700
† C ₂ H ₂ /Hava	2100-2400
† C ₂ H ₂ / O ₂	3050-3150
† C ₂ H ₂ / N ₂ O	2600-2800

* Propan veya doğal gaz, † Asetilen



Şekil 6.5. Ön Karıştırmalı Atomlaştırıcılar [146].

6.1.1. Işın Kaynakları

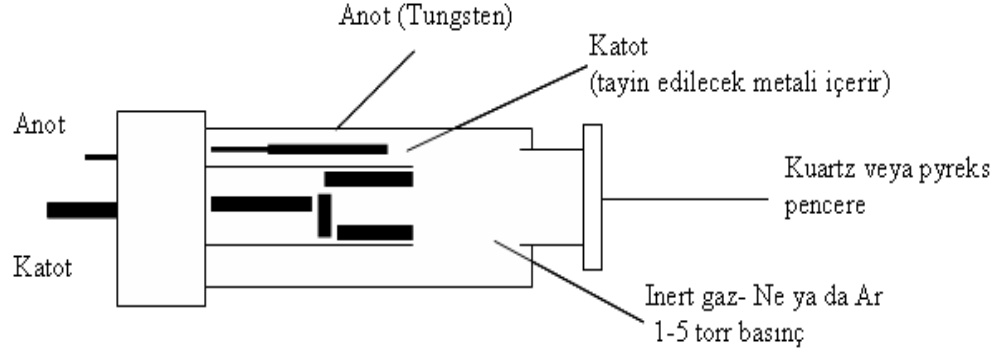
Atomik absorpsiyon çizgilerinin doğal kalınlıkları 10^{-5} nm kadardır. Bazen bu genişlik, doppler ve basınç genişlemesi gibi faktörlerle genişleyebilir. Doppler genişlemesi, dedektöre yaklaşan ve dedektörden uzaklaşan atomların oluşturduğu ışımların, dedektör tarafından farklı frekanslarda algılanması sonucu ortaya çıkar. Basınç genişlemesi (Lorentz) ise, atomların birbirleriyle çarpışmaları sonucunda enerji düzeyleri arasında farklılıkların olması sonucu ortaya çıkar. Her iki olayda sıcaklık arttıkça artar ve hattın genişlemesine neden olur [146].

AAS'de dar hatlı ışın kaynakları kullanılmaktadır. Işın kaynakları olarak oyuk katot lambası (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EBL) ve buhar boşalım lambalarıdır. En yaygın kullanılanı ise OKL lambalarıdır (Şekil 6.6). Oyuk katot lambaları, düşük basınçta neon ya da argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz edilecek metalden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Lambanın gövde kısmı pyreks, pencere kısmı kuartzdır. Lamba 30 mA akım (dc) ve 400 V gerilimde çalışır. Anot ile katot arasına gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları anotta iyonlaşır. Oluşan iyonlar katota çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunca ışıma yaparlar [147].

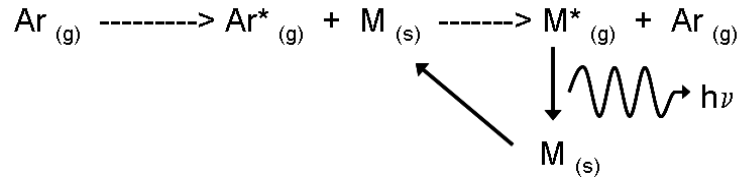
AAS'de dar emisyon hattına sahip ışın kaynakları kullanılır. AAS ile tayinlerde primer ışın kaynağının yaydığı ışının şiddeti önemlidir. Ca-Mg, Fe-Ni-Cr gibi çoklu element oyuk katot lambaları da bulunmaktadır. Örneğin Ca ve Mg, ya da Fe, Ni ve Cr metalleri tek bir lamba ile tayin edilebilir. Genelde çoklu element lambaları, tekli element lambaları ile karşılaştırıldığında daha hassastır. Diğer metallerin spektral girişimlerini önlemek için emisyon hatlarının seçiminde dikkat etmek gerekir [148].

OKL kadar yaygın olmasa da elektrotsuz boşalım lambaları (EBL)'da (Şekil 6.7) AAS'de bazı elementlerin tayinlerinde kullanılmaktadır. Bu lamba, düşük basınçta argon gibi inert bir gaz ile, incelenen metal ya da metalin tuzunu bulunduran kapalı kuvartz bir borudan oluşmuştur. Radyo frekans uygulanarak, inert gazın iyonlaşması ve katoda çarptırılarak serbest atomların oluşturulması sağlanır. Bu atomlar lamba içinde

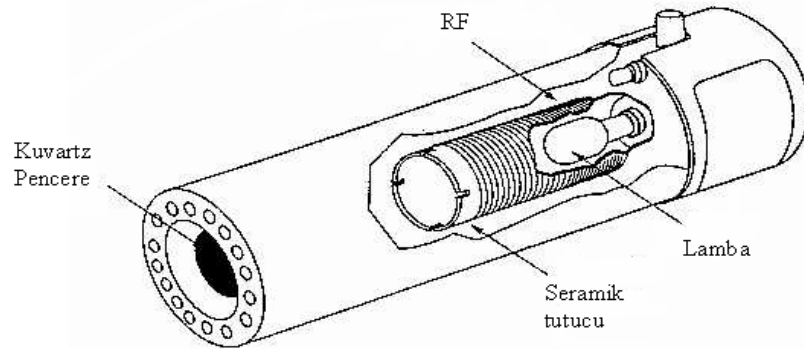
hızlı hareket eden dolgu gazı iyonları ile çarpışarak enerji absorbe eder ve uyarılırlar. Uyarılan atomlar temel hale dönerken katot metaline özgü ışın yayarlar [147].



Şekil 6.6. Oyuk Katot Lambası [149].



Bu lambalar daha çok As, Se ve Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında absorpsiyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. EBL lambalarının ışın şiddetleri OKL lambalarına göre 50-100 kat daha fazla olsada, OKL lambaları kadar kararlı ve güvenilir değildir [147].



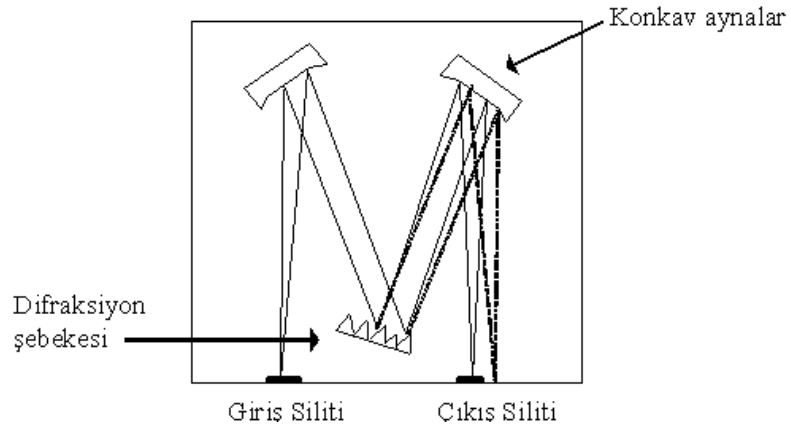
Şekil 6.7. Elektrotsuz Boşalım Lambası (EBL) [141].

Buhar boşalım lambaları (BBL), lamba içinde buhar halinde bulunan analiz elementinden akım geçirilmesi ile emisyon yaparlar. Hg, Tl, Zn ve Cd gibi çok uçucu metaller buhar boşalım lambaları kullanılarak tayin edilebilirler. Uyarı, lambaya

uygulanan elektrik akımı ile sağlanır. Uygulanan akım OKL lambasına uygulanandan fazladır. Bu tür lambalarda self absorbsiyon yüksektir. Bunu önlemek için uygulanan akım düşürülürse de, bu defa da lambanın kararlılığı bozulur. OKL lambalarının geliştirilmesi ile bu tür lambaların kullanımı önemini kaybetmiştir [149].

6.1.2. Monokromatörler

AAS’de monokromatör, analitin rezonans hattını, alevden veya dağınık ışıktan ayırmak amacıyla kullanılır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek ve aynalar, dalga boylarını ayıran prizma ya da şebekeler (optik ağ), odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına (odaklama düzlemi) sahiptirler. AAS’de genellikle kullanılan monokromatörler şebekeler ve optik ağ (grating) monokromatörleridir [148]. Şekil 6.8’de şebekeli monokromatör’e ait şekil görülmektedir.



Şekil 6.8. Şebekeli monokromatörler [148].

Bu monokromatörlerde, giriş silitinden giren ışın ilk olarak paralel bir şekilde bir konkav aynanın üzerine düşürülür. Daha sonra da bir difraksiyon şebekesine gönderilerek, farklı açılarda dalga boyları birbirinden ayrılır. Bu difrakte edilen ışınlar ikinci bir konkav aynanın üzerine oradan da çıkış silitine gönderilir. Şebeke yansımanın daha iyi olabilmesi için alüminyum ile kaplanır. Bunun üzerine de koruyucu olarak ince bir tabaka halinde silika (SiO_2) kaplanarak, metallerin oksitlenmesi önlenir [148].

6.1.3. Dedektörler

AAS’de ışık sinyalinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesi için dedektörler kullanılır. Dedektör olarak ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinot ve en sonda yer

alan bir anottan meydana gelen fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise Se katot olarak kullanılır. Monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinot için $\sim 1,7 \times 10^7$ elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur [149].

6.2. Atomik Absorbsiyon Spektrometresinde Görülen Girişimler

Atomik absorbsiyon spektrometresinde, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre bir çok engellemeler ile karşılaşılabilir. AAS'de görülen girişimler başlıca 4 ana gruba ayrılır. Bunlar; kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleridir.

6.2.1. Kimyasal Girişimler

Matrikste bulunan anyonların, analizi yapılacak metal iyonu ile etkileşerek metalin atomlaşmasını önlemesinden kaynaklanır. Örneğin kalsiyum tayini yaparken ortamda bulunan fosfat anyonları kimyasal girişim yapar. Çünkü oluşan kalsiyum fosfat karardır ve kalsiyum atomları kolaylıkla atomlaşamaz. Ortamda ne kadar fazla fosfat anyonu varsa o kadar fazla kalsiyum tüketecektir. Örnekte bulunan fosfat miktarına bağlı olarak da kalsiyumun absorbsiyonu azalacaktır. Bu girişimi önlemek için örnek ve standart birbirine benzetilmeli, girişim yapan anyon başka bir katyon ile etkileştirilerek ortamdan uzaklaştırılmalı ya da analiz edilecek katyon bir kompleksleştirici ile etkileştirilerek kompleks içinde tutulmalı. AAS ile Ca tayini yapıldığında ortama Lantan ve Stronsiyum çözeltisi ilave edilirse fosfattan kaynaklanan girişim önlenmiş olur.

La ve Sr fosfata bağlanır ve Ca serbest kalarak atomlaşır. Zor buharlaşabilen türlerin oluşmasından doğan girişimler çoğu zaman yüksek sıcaklıkların kullanılmasıyla giderilebilir. Ya da analit ile kararlı ve kolaylıkla buharlaşabilen reaktiflerle analiti etkileştirilerek bu girişimler önlenir. Bunun için EDTA, 8-hidroksikinolin ve APDC gibi reaktifler kullanılmaktadır. Örneğin kalsiyum tayininde fosfatın bozucu etkisi, ortama EDTA eklenerek önlenir [148].

6.2.2. İyonlaşma Girişimleri

Bazı elementler kolaylıkla iyonlaşır ve bu durum, temel düzeyde bulunan atom sayısının azalmasına neden olur. Atomların uygulanan sıcaklıkta iyonlaşması, analizlerde istenmez. Analitin iyonlaşması, sonuçların gerçek sinyallerden daha da düşük çıkmasını yol açar. Atomlaşma sıcaklığının düşürülmesi ya da örnek ve standartlara daha kolay iyonlaşabilen başka bir elementin ilave edilmesi ile iyonlaşma girişimleri önlenabilir. Bunun içinde lityum, sodyum, potasyum, sezyum, rubidyum ve stronsiyum gibi iyonlaşma potansiyelleri düşük ve kolaylıkla iyonlaşabilen metaller eklenir. Ortama eklenen metalin iyonlaşması sonucu ortaya çıkan elektronlar, analiz edilecek metalin iyonlaşmasını engeller. Örneğin potasyum tuzları iyonlaşmayı önlemek amacıyla ortama eklenerek, analit iyonlaşmasından dolayı meydana gelen girişimler önlenmiş olur [147].

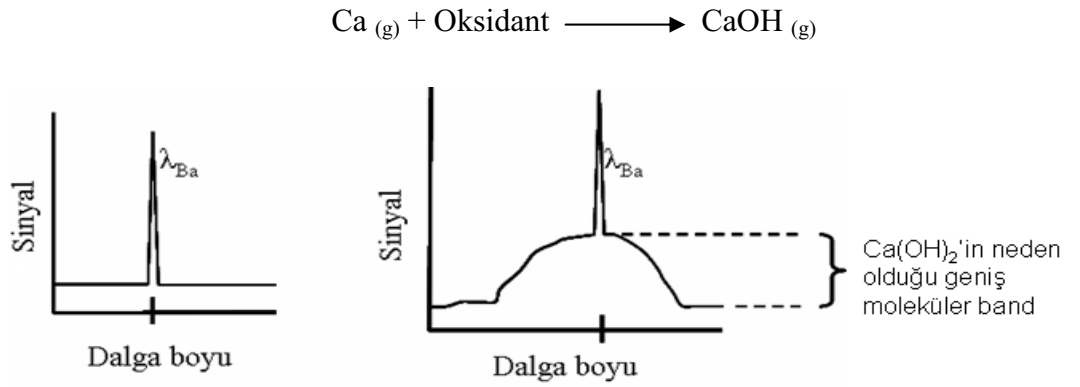
6.2.3. Spektral Girişimler

Spektral girişimler, atomlaştırıcıdaki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorblaması veya yayması sonucu oluşur. Örnekte bulunan başka bir elementin absorbsiyon hattı ile, analizi yapılacak analitin absorbsiyon hatlarının çakışması sonucu görülen girişimlerdir. Örneğin Cd 228.802 nm ve As 228.812, Al 308.215 nm ve V 308.211 hatları birbirine yakındır ve birbirleriyle çakışabilir. Bunu önlemek için ya analitin ikinci bir hattı varsa o hatta ölçüm yapılır, ya da zeeman etkisi ile zemin düzeltilmesi yapılır [147].

6.2.4. Zemin Girişimi

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplamasının sonucudur. Analiz elementinin ölçüm yaptığı dalga boyunda atomlaştırıcı da varolabilecek molekül ve radikaller, OKL'den yayılan ışığın bir kısmını absorplamaları sonucu ortaya çıkar. Bu girişimler sonucu absorbans okumaları daha da artar ve analizler yanlış olarak yapılır. Matrikste bulunan element, alev gazıyla etkileşince oksit molekülleri veya hidroksit radikalleri oluşturabilir. İncelenen element ile molekülün aynı dalgaboyunda absorbsiyon yapması sonucu moleküler absorbsiyon girişimi görülür. Örneğin baryumun rezonans hattı ile kalsiyum hidroksit moleküler bandı çakışır (Şekil 6.9). Hem kalsiyum ve baryum aynı zamanda atomlaşır hem de kalsiyumun oksidant ile

etkileştiği durumunda kalsiyum hidroksit oluşur ve oluşan kalsiyum hidroksitte geniş absorpsiyon bandı oluşturarak, baryumun rezonans hattını örter. Bu olay spektral girişim sonucu ortaya çıkan bir etkileşimdir [148]. Bu durum zemin sinyalinde önemli bir artışa neden olur ve ölçülen sinyal artar. Yüksek tuz derişimli örnekler kullanıldığında parçacıkların difüzyonu görülür. Bu duruma GFAAS’ de daha sık rastlanılır. Moleküler bandlar matriks içinde bulunan ya da atomlaşma esnasında oluşan radikaller ve moleküllerden kaynaklanır.



Şekil 6.9. AAS’de Görünen Zemin Girişimleri [148].

Zemin girişimleri GFAAS’de daha fazladır. Bu nedenle GFAAS ile yapılan tayinlerde zemin düzeltme daha çok gereklidir. Bu girişimi önlemek için; dalga boyu seçimine ve gaz oranlarına dikkat edilmeli ayrıca zemin düzeltmesi yapılmalıdır.

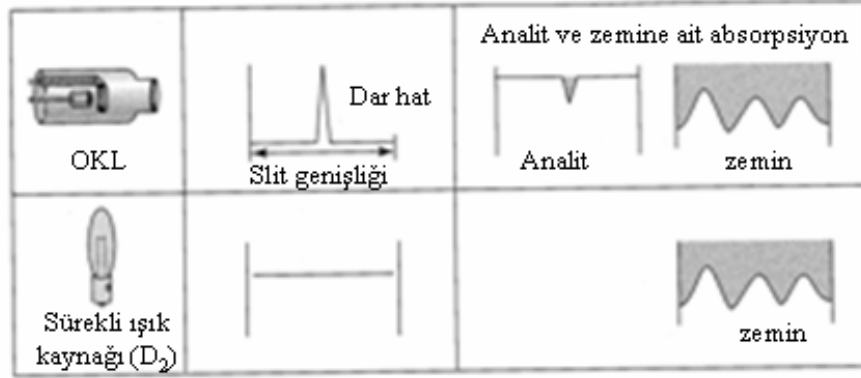
6.2.4.1. Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerini gidermek için sürekli ışık kaynağının kullanımı yöntemi, çift-hat yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemleri geliştirilmiştir.

6.2.4.1.1. Sürekli Işık Kaynağı Zemin Düzeltme Yöntemi

AAS’de zemin düzeltme tekniklerinden en çok kullanılanı, OKL ile birlikte bir referans ışığın kullanıldığı kullanıldığı yöntemdir. Bu amaçla sürekli ışık kaynağı olan döteryum lambası (D₂) kullanılır. D₂ ve oyuk katot lambasından yayılan ışın bir dilici yardımıyla atomlaştırıcıya ard arda ulaştırılır. Oyuk katot lambasından yayılan ışık analit atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanırken, sürekli ışık kaynağından yayılan ışın zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler

tarafından absorplanır. İki sinyal arasındaki farktan analit atomlarına ait absorbands bulunur (Şekil 6.10).



$$\text{Abs}_{\text{OKL}}(\text{analit+zemin}) - \text{Abs}_{\text{D2}}(\text{zemin}) = \text{Abs}(\text{analit})$$

Şekil 6.10. Sürekli Işık Kaynağı Kullanılarak Yapılan Zemin Düzeltme Yöntemi [148].

6.2.4.1.2. Çift Hat Zemin Düzeltme Yöntemi

Çift hat yöntemi, absorbandsın iki farklı dalgaboyunda iki kez ölçülmesine dayanır. Birinci ölçüm analite ait dalgaboyunda yapılır. İkinci ölçüm ise bu hatta çok yakın olan bir hatta yapılır. Analitin hattında yapılan ölçüm sonucunda elde edilen absorbands, analit atomlarının absorbandsı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbandslarının toplamına eşittir. İkinci hatta ölçülen absorbands, zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbandır. İki absorbands ölçümü arasındaki fark analit atomlarına ait absorbandsı verir.

6.2.4.1.3. Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi

Tek bir ışık kaynağı kullanılır. İlk olarak normal akımda absorpsiyon ölçümü alınır ve analit ile zemine ait absorbands ölçümü bulunur. Yüksek akımda yapılan ölçümle de zemine ait absorbands ölçülür. Oyuk katot lambası belirli frekansta normal ve yüksek akım şiddetinde çalıştırılırsa, önce analit ve zemin absorbandsları toplamı, sonra da sadece zemin absorbandsı ölçülmüş olur. İkisi arasındaki fark düzeltilmiş analit absorbandsı verir.

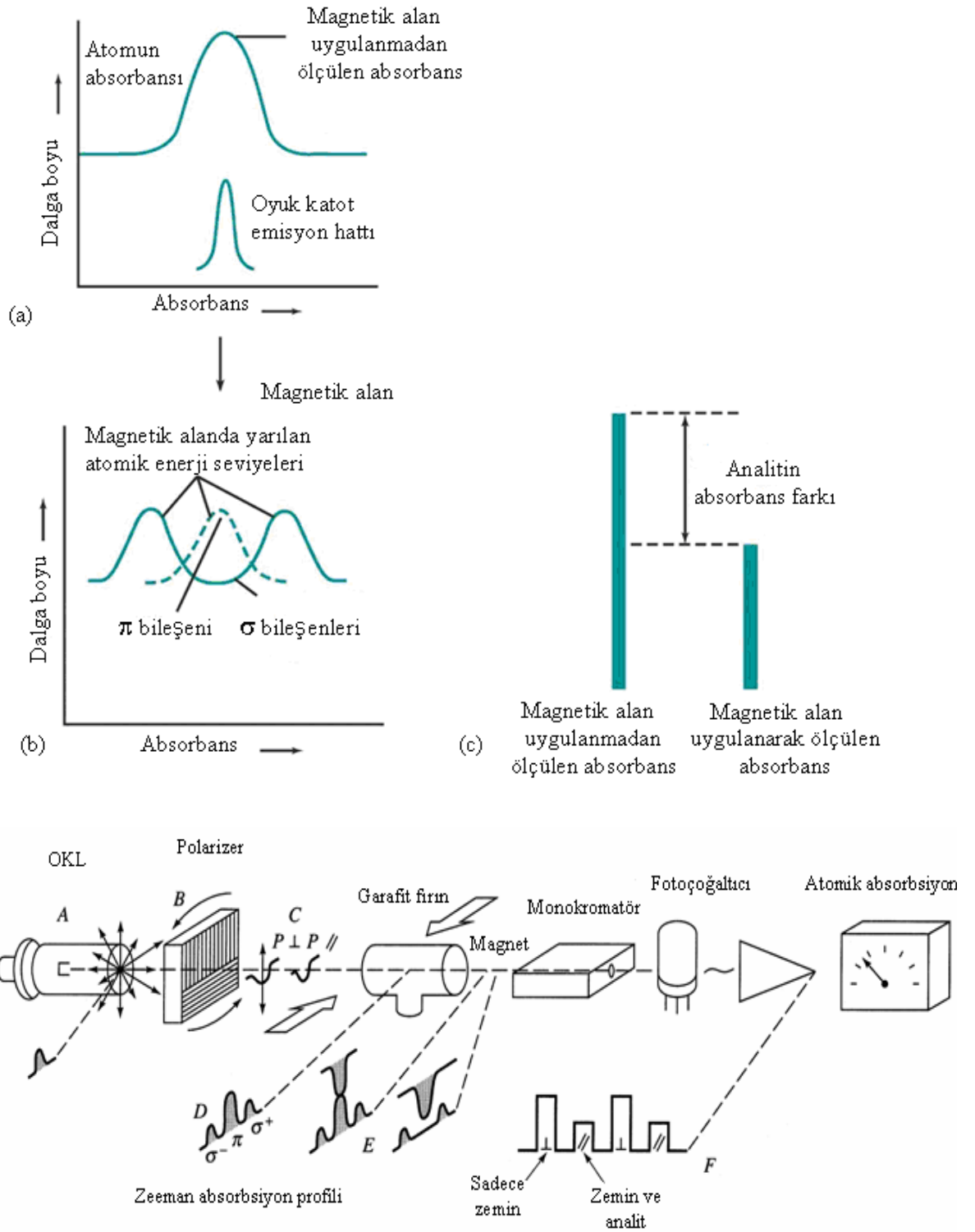
6.2.4.1.4. Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi

Manyetik alan uygulandığında spektral hatlar üçe ayrılır. Bu olaya Zeeman etkisi denir (Şekil 6.11.). Manyetik alanın etkisiyle hatlar π , σ^+ ve σ^- bileşenlerine ayrılır. Bu ayrılmada, merkez π bileşeni magnetik alana paralel düzlemde orijinal dalga boyunda, σ bileşenleri ise dik düzlemde merkez bileşeninin iki yanında eşit dalga boyu aralıklarında sıralanır. Işık kaynağının emisyonu, magnetik alana dik ve paralel olarak polarize edilir. Işık kaynağının yaydığı π ve σ bileşenleri dedektöre ulaşmadan önce dönen bir polarizörden geçerek birbirine dik olan iki bileşenlerine dönüştürülür. Bu bileşenler atomlaştırmacıdan geçerken π bileşeni analitin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. σ bileşenleri ise sadece zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. π ve σ bileşenlerinin neden olduğu absorbansların farkı ölçülerek analite ait absorbans değeri hesaplanır [150].

6.3. Alevli AAS'nin Diğer Spektroskopik Tekniklerle Karşılaştırılması

Alevli AAS (FAAS) hızlı, çalışma şartları kolay ve maliyeti düşük analiz tekniklerinden biridir. Ancak tekniğin uygulamasında bazı kısıtlamalar bulunmaktadır. Örneğin analiz edilecek her element için farklı oyuk katot lambasının kullanılması en önemli dezavantajıdır. Ayrıca, FAAS'de metalin parçalanması ve atomlaştırılması için alev kullanıldığından dolayı tayin limiti yüksek ve hassasiyeti düşüktür. Organik çözücülerin kullanımı sınırlıdır. Çünkü organik çözücüler alevde ışık yayarak, incelenen spektral hattın maskelenmesine sebep olurlar. FAAS'de her bir elementin karakteristik dalgadoylarını içeren çoklu element lambalarına ihtiyaç duyulur. Ayrıca FAAS'nin tayin limiti ICP-OES ya da ICP-MS'e göre çok yüksek, dinamik aralığı ise çok düşüktür.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin diğer atomik analiz tekniklerle karşılaştırılması Tablo 6.2'de görüldüğü gibidir.



Şekil 6.11. Zeeman Yöntemi Kullanılarak Yapılan Zemin Düzeltme Yöntemi [148].

Tablo 6.2. Atomik Analiz Metotlarının Alevli AAS İle Karşılaştırılması [148].

	FAAS	GFAAS	ICP-OES	ICP-MS
Tayin limiti(ng/g)	10-1000	0.01-1	0.1-10	0.00001-0.0001
Lineer aralık	10 ²	10 ²	10 ⁵	10 ⁸
Kesinlik				
Kısa süreli (5-10 dk)	0.1-1 %	0.5-5 %	0.1-2 %	0.5-2 %
Uzun süreli (saatler)	1-10 %	1-10 %	1-5 %	<5 %
Girişimler				
Spektral	birkaç	birkaç	fazla	daha az
Kimyasal	çok	çok fazla	daha az	bazen
Analiz süresi	10-15 s/element	3-4 dk/element	6-60 element/dk	2-5 dk arasında tüm elementler
Örnek hacmi	çok	çok az	orta	Orta
Maliyeti	ucuz	pahalı	daha pahalı	çok pahalı

7. BÖLÜM

KATI FAZ ÖZÜTLEME YÖNTEMİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Tezde katı faz özütleme ile ilgili iki çalışma gerçekleştirilmiştir. Birincisinde; uranyum ve toryum metal iyonları 9-fenil-3-floron ligantı ile şelatlarına dönüştürülüp, Duolit XAD 761 reçinesi üzerinde zenginleştirilmiştir. İkincisinde; 1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi ile dolgulu mini kolonda, U(VI), Th(IV), Ti(IV), Fe(III), Pb(II) ve Cr(III) metal iyonları katı faz özütleme ile zenginleştirilmiştir.

7.1. Kullanılan Cihazlar

9-Fenil-3-floron/Duolit XAD 761 ile kolonda katı faz özütleme yönteminde uranyum ve toryum metal iyonlarının ve 1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi ile doyurma yöntemi ile zenginleştirmede titan, krom, demir, kurşun, uranyum ve toryum metal iyonlarının tayinlerinde Agilent marka 7500a model ICP-MS spektrometresi kullanılmıştır.

Ayrıca Cu(II)-9-fenil-3-floron sistemi kullanılarak metal iyonlarının birlikte çöktürme yöntemi ile zenginleştirilmesinde bizmut, altın, toryum ve uranyum metal iyonlarının tayinlerinde de bu cihaz kullanılmıştır. Tablo 7.1’de cihazın çalışma parametreleri görülmektedir.

Tüm çalışmalarda, analize başlamadan önce 10 ppb’lik ^7Li , ^{89}Y ve ^{205}Tl metal iyonlarını içeren standart tune çözeltisi kullanılarak cihazın tune ayarı yapılmıştır. Cihazın tune ayarı RF gücü, sampling ve skimmer konları, omega ve einzel lensler, argon gazının akış hızı gibi parametreler ile ayarlamalar yapılarak gerçekleştirilmiştir. Özellikle nadir toprak elementlerinin çoğu kolay elektron verebildiklerinden çift yüklü iyonların oluşumu söz konusudur. Çift yüklü iyonlar ($^{70}\text{Ce}^{2+}/^{140}\text{Ce}^{+}$) % 3’ün altında tutularak çalışılmıştır. Ayrıca oksit türler ($^{156}\text{CeO}^{+}/^{140}\text{Ce}^{+}$) % 0.5’in altında olacak şekilde ayarlanmıştır. Böylece oksit türlerin ve çift yüklü iyonların oluşumu minimize edilerek

interferans etkisi azaltılmış oldu. Metallerin bağıl standart sapma değerleri % 10'un altında olacak şekilde ayarlama yapılmıştır. Analizleri yapılacak elementlerin 100 ppb'de PA faktörleri ölçülmüş ve böylece EM puls ve analog modu ölçümünde kalibrasyon doğruluğu sağlanmıştır.

ICP-MS ile yapılan analizlerde kalibrasyon doğrularından faydalanılmıştır. Kalibrasyon için, yüksek saflıkta sertifikalı 1000 mg/L'lik kalibrasyon standartları kullanılmıştır. Bu stok çözeltilerden seyreltme yapılarak, metal iyonlarının gerekli çalışma aralığında çözeltileri hazırlanmıştır.

Hazırlanan model ve örnek çözeltilerin pH ölçümleri için tüm çalışmalarda, WTW marka InoLab Level 3 model pH metre kullanılmıştır.

Tüm deneylerin tartımlarında, 0.1 mg'a duyarlıklıklı Precisa marka XB 220A model analitik terazi kullanılmıştır.

Tüm deneylerde kullanılan saf su, Millipore marka Synergy 185 model çift destile saf su cihazından elde edildi.

7.2. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Tez çalışması süresince kullanılan kimyasal maddeler ticari olarak piyasadan alınmış analitik saflıkta ve ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Hem kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında, hem de referans çözeltilerinin hazırlanmasında 1000 mg/L'lik tekli standart stok çözeltiler kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında iletkenliği 18 M Ω (0.054 μ S/cm) olan çift destile deiyonize su kullanılmıştır.

Bu çalışmada, iç standart olarak bizmut iyonu kullanılmıştır. Bunun için, içinde ⁶Li, Sc, Ge, Y, Rh, In, Tb, Ho ve Bi metal iyonları bulunan çoklu element standart çözeltisi kullanılmıştır.

Çökeleğin çözelti fazından ayrılması için, Osmonics marka 47 mm çaplı ve gözenek büyüklüğü 0.45 μ m olan selüloz nitrat membran filtre kullanılmıştır.

Katı faz olarak analitik saflıkta Duolit XAD 761 reçinesi (Sigma Chemical Co., St. Louis, USA) kullanıldı. Bu reçinenin özellikleri Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 7.1. ICP-MS (Agilent 7500a) Cihazının Çalışma Parametreleri.

Nebulizer	Babington*	~**	~***
Spray chamber	Kuvartz	~	~
RF Gücü	1260 W	1250 W	1260 W
Frekans	27.12 MHz	~	~
Örnekleme Derinliği	6.9 mm	7.0 mm	7.0 mm
Plazma Gaz Akış Hızı	15 L/dk	~	15 L/dk
Yardımcı Gaz Akış Hızı	1.0 L/dk	~	1.0 L/dk 1
Taşıyıcı Gaz Akış Hızı	1.15 L/dk	1.12 L/dk	1.15 L/dk
Örneğin Tutulma Süresi	0.3 m L/dk	0.4 mL/dk	0.3 mL/dk
İntegrasyon Zamanı	0. 10 s	0. 10 s (U ve Th) 0. 30 s (diğerleri)	0. 10 s (U ve Th) 0. 30 s (diğerleri)
Okuma Sayısı	3	~	~
$^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$	< 0.5 %	~	~
$^{70}\text{Ce}^{2+} / ^{140}\text{Ce}^+$	< 3.0 %	~	~
Analit İyonları	^{238}U , ^{232}Th	^{47}Ti , ^{53}Cr , ^{208}Pb ^{57}Fe , ^{238}U , ^{232}Th	^{238}U , ^{232}Th ^{197}Au , ^{209}Bi
İç Standart	^{209}Bi	-	-

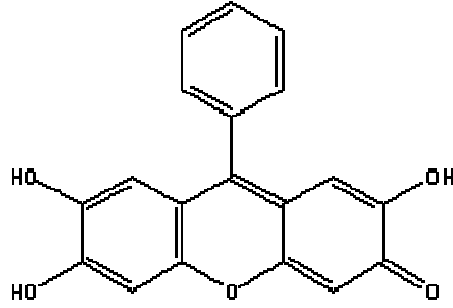
* Duolit XAD 761 Dolgulu Mini Kolonla U(VI) ve Th(IV) Zenginleştirilmesi

** 1-nitrozo-2-naftol İle Doyurulmuş MCI GEL CHP20P Reçinesi İle U(VI), Th(IV), Ti(IV), Fe(III), Pb(II) ve Cr(III) Metallerinin Zenginleştirilmesi ve ICP-MS İle Tayinleri

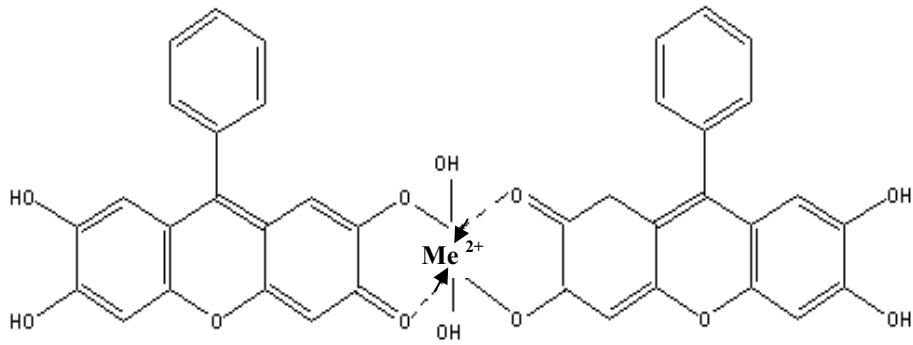
*** Cu(II)-9-fenil-3-floron Sistemi İle Bazı Metal İyonlarının Birlikte Çöktürülerek Zenginleştirilmesi

~ Aynı

9-Fenil-3-floron ve metallerle oluşturdukları kompleksin yapısı Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de görülmektedir. Metaller, 9-fenil-3-floron üzerinde bağlı olarak bulunan hidroksil gruplarındaki oksijende bulunan serbest elektronlar üzerinden etkileşerek kompleks oluştururlar [151].



Şekil 7.1. 9-Fenil-3-floron'un Kimyasal Yapısı..

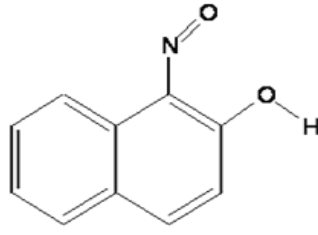


Şekil 7.2. Metal-9-Fenil-3-floron kompleksi.

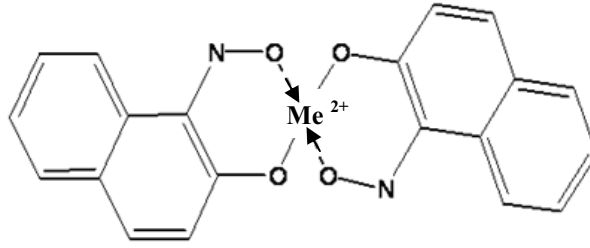
9-Fenil-3-floron (% 0.05, w/v): Eser metal iyonlarının şelatlarını oluşturmak için, 9-fenil-2,3,7-trihidroksi-6-floron olarak da adlandırılan 9-fenil-3-floron (Sigma St. Louis, MO, USA) reaktifi kullanıldı. Floron çözeltisi hazırlanırken, analitik saflıktaki 9-fenil-3-florondan 0.05 g tartıldı ve 1 mL 0.1 mol/L NaOH'te çözüldükten sonra, saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

1-Nitrozo-2-naftol (10^{-2} M): 1-nitrozo-2-naftol (Merck)'den 0.044 g tartılıp bir behere alındı. Üzerine bir miktar etanol ekleyip çok hafif ısıtıldıktan sonra saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

1-Nitroso-2-naftolün şekli Şekil 7.3'de görülmektedir. 1-nitrozo-2-naftol, elektron verici oksijen atomları içeren bileşiklerdir. 1-nitrozo-2-naftol'ün metallerle oluşturduğu kompleksin yapısı Şekil 7.4'de görülmektedir [151].



Şekil 7.3. 1-Nitrozo-2-naftol'ün Kimyasal Yapısı.



Şekil 7.4. Metal-1-Nitrozo-2-naftol kompleksi.

1 M NH_3 : 37.2 mL analitik saflıktaki NH_3 'ün (Merck, d:0.91 g/mL. % 25, w/w) saf su ile 500 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlandı.

1 M HCl: Analitik saflıktaki 41.5 mL HCl'in (Merck, d:1.19 g/mL. % 37, w/w) saf su ile 500 mL'ye seyreltilmesi ile hazırlandı.

2 M HCl: 83 mL analitik saflıktaki HCl'ten (Merck, d:1.19 g/mL. % 37, w/w) alınarak saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.

1 M NaOH: Analitik saflıktaki katı NaOH'ten (Merck) 10 g alınarak saf su ile çözüldü ve 250 mL'ye seyrelterek tamamlandı.

1 M HNO_3 : 35 mL analitik saflıktaki HNO_3 'in (Merck, d:1.4 g/mL, % 65, w/w) su ile 500 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlandı.

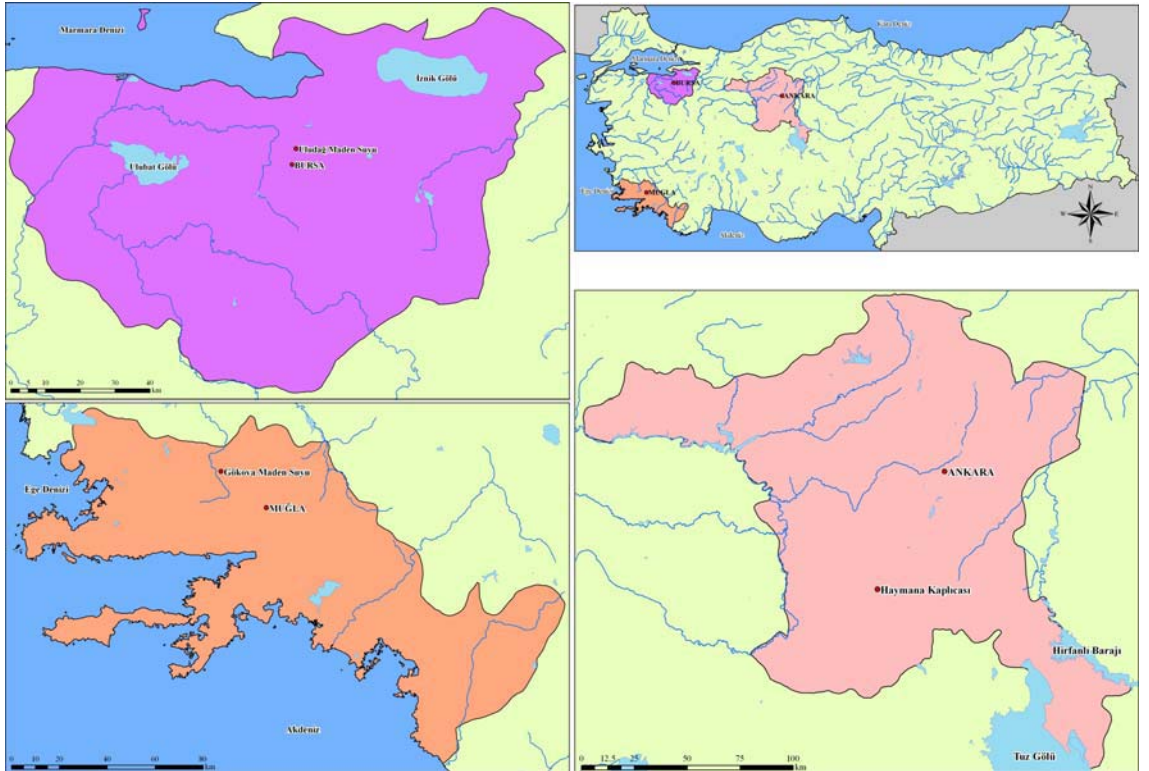
pH 4 tamponu: 77 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (Merck) az miktar suda çözüldü. Üzerine 413 mL 14.3 M CH_3COOH ilave edildi ve suyla 500 mL'ye tamamlandı.

pH 5 tamponu: 6.55 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck) ve 0.21 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tuzu az miktar suda çözüldü ve saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

7.3. Örneklerinin Alınması ve Saklanması

Çalışmalar, model çözeltiler kullanılarak gerçekleştirildi. Yöntemin optimizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra elde edilen bulgular ışığında çeşme suyu, maden suyu ve kaplıca suyunda incelenen metal iyonlarının tayinleri yapıldı.

Yöntemin doğruluğu ile ilgili çeşme ve maden suyu örneklerine standart ekleme çalışmaları yapıldı. Çeşme suyu örneği, analizin yapılacağı gün DSİ TAKK Dairesi laboratuvarının musluğundan alınarak, herhangi bir ön işlem yapılmadan doğrudan analiz edildi. Maden suyu örneği ise marketten alınarak geliştirilen yöntem uygulandı. Geliştirilen yöntemin gerçek örneklerle uygulanmasıyla ilgili birinci çalışmada; Haymana kaplıca, Gökova ve Tekirdağ maden suyu örnekleriyle çalışmalar yapılarak, incelenen metal iyonlarının içerikleri tespit edildi. Bu örnekler önceden temizlenmiş polietilen kaplara alınarak olitilen kaplara alınarak laboratuvara getirildi. Örnekler 0.45 µm'lik selüloz nitrat membran filtre (Sartorius GmbH, Germany) ile süzüldü. Örneklerin analizi, örnekler alındıktan kısa bir süre içerisinde gerçekleştirildi. Analizi alındığı gün yapılamayan örnekler ise buzdolabında 4°C'de saklandı. Örnek noktalarının haritası Şekil 7.5'de görülmektedir.



Şekil 7.5. Katı Faz Zenginleştirme Metodu İçin Örnek Alınan Noktaların Haritası.

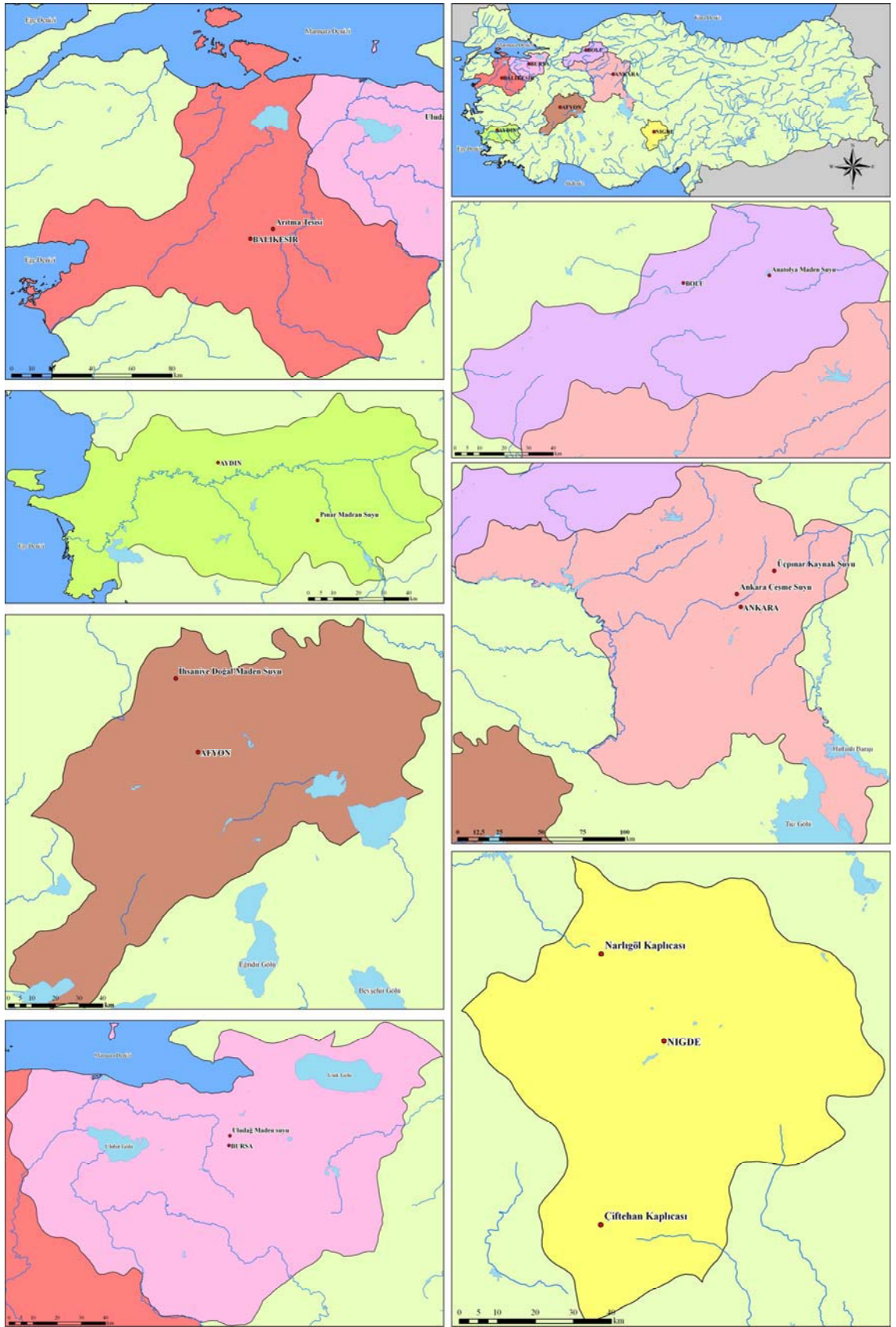
İkinci çalışma da ise; geliştirilen yöntem kaynak suyu, kaplıca ve maden suyu örneklerine uygulandı. Bu amaçla Üçpınar kaynak suyu, Çiftehane kaplıca suyu ve İhsaniye Kızılay, Osmangazi Uludağ, Yeniçağ Anatolya ve Bozdoğan Pınar Madran Doğal Mineralli Su örneklerine ve Balıkesir arıtma tesisi çıkışından alınan atık su örneklerine geliştirilen yöntem uygulandı. Daha önceden temizlenmiş polietilen kaplarla laboratuvara getirilen örnekler, analiz öncesi 0.45 µm'lik selüloz nitrat membran filtreden süzüldü (kaynak suyu hariç). Örnek noktalarının haritası Şekil 7.6'de görülmektedir.

7.4. Katı Faz Özütleme Yöntemi İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi

Tezin bu bölümünde, katı faz özütleme yöntemiyle uranyum ve toryum metal iyonlarının zenginleştirilmeleri için Duolit XAD 761 reçinesi katı faz olarak kullanılmıştır. Metal iyonları, 9-fenil-3-floron ligantı ile şelatlarına dönüştürülüp, Duolit XAD 761 reçinesi üzerinde zenginleştirilmeleri sağlanmıştır. Metal iyonları reçine üzerinde kompleksleri halinde tutunduktan sonra, elüent yardımıyla elüe edilerek analit derişimleri ICP-MS cihazıyla tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemin deneysel parametreleri model çözeltiler kullanılarak belirlenmiş ve yöntem gerçek örneklere uygulanmıştır.

7.4.1. Katı Faz Özütleme Kolonunun Hazırlanması

Uranyum ve toryum metallerinin Duolit XAD761 reçinesi üzerinde tutunması için iç çapı 1 cm ve uzunluğu 20 cm olan mini bir cam kolon kullanıldı. Gözenekli diskteki gözeneklerin tıkanmaması için, temizlenmiş kolonun en altına bir parça su ile ıslatılmış cam pamuğu konuldu. Üzerine, daha önce 100 °C'de 1 saat kurutulmuş reçineden 700 mg tartılarak, aseton ile süspansiyon haline getirildikten sonra kolona aktarıldı. Kolonda reçinenin yatak yüksekliği yaklaşık 2.5 cm'dir. Reçinenin tamamen kolona yerleşebilmesi ve kolonun yıkanması için kolondan bol miktarda saf su geçirildi. Kolon kullanılmadığı zamanlarda reçinenin kurumasını önlemek için, kolondaki reçine su içerisinde bırakıldı ve ağzı kapatıldı.



Şekil 7.6. Doyurma İle Zenginleştirme Metodu İçin Örnek Alınan Noktaların Haritası.

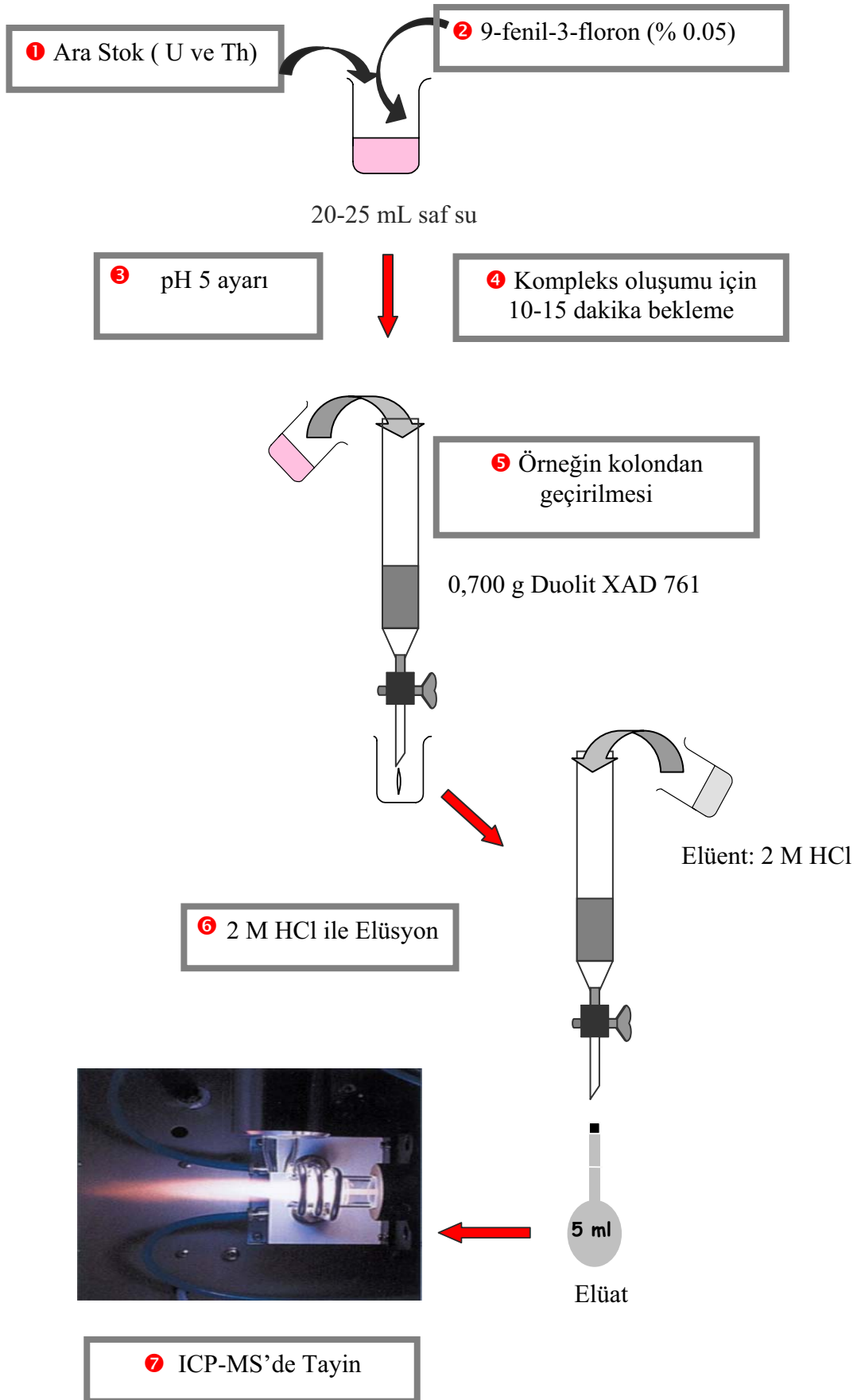
7.4.2. Duolit XAD761 Dolgulu Kolonla Zenginleştirme İşlemi

U ve Th metallerinin 9-fenil-3-floron ile komplekslerini oluşturarak Duolit XAD 761 reçinesi üzerinde tutunması için geliştirilen yöntemde model çözeltiler kullanılarak deneyde etkili olan parametreler optimize edildi (Şekil 7.7). Model çözelti yaklaşık 25 mL hacimde 0.5 µg (20 µg/L) U ve Th içerecek şekilde hazırlandı. Sonra bu çözeltiye % 0.05'lik 9-fenil-3-floron çözeltisinden 500 µL eklendikten sonra, çözeltinin pH'sı 1 M NH₃ ve 1 M HCl (gerektiğinde daha da seyreltilerek kullanıldı) kullanılarak pH 5'e ayarlandı. Yaklaşık 10-15 dk beklenerek metal iyonlarının şelatlarının oluşması sağlandı.

Bu çözelti, içinde 700 mg Duolit XAD 761 reçinesi bulunan kolondan belli bir akış hızında (≈ 4 mL/dk) geçirildi. Akış hızı musluk kontrolü ile yapıldı. Yani vakum uygulanmadan doğrudan akış sağlandı. Reçinede tutunan metaller 2 M HCl ile 5 mL'lik balon jojelere elüe edilerek metal tayinleri için hazır hale getirildi.

7.4.3. Deneysel Değişkenlerin Optimizasyonu

Bu çalışmada amaçlanan deriştirme yöntemi ile uranyum ve toryum metallerinin geri kazanma verimlerinin, kompleksleştirici reaktif miktarı, pH, reçine miktarı, örnek ve eluasyon hacminin etkisi, örnek ve elüent akış hızları gibi analitik değişkenler ile değişimleri incelendi. Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.

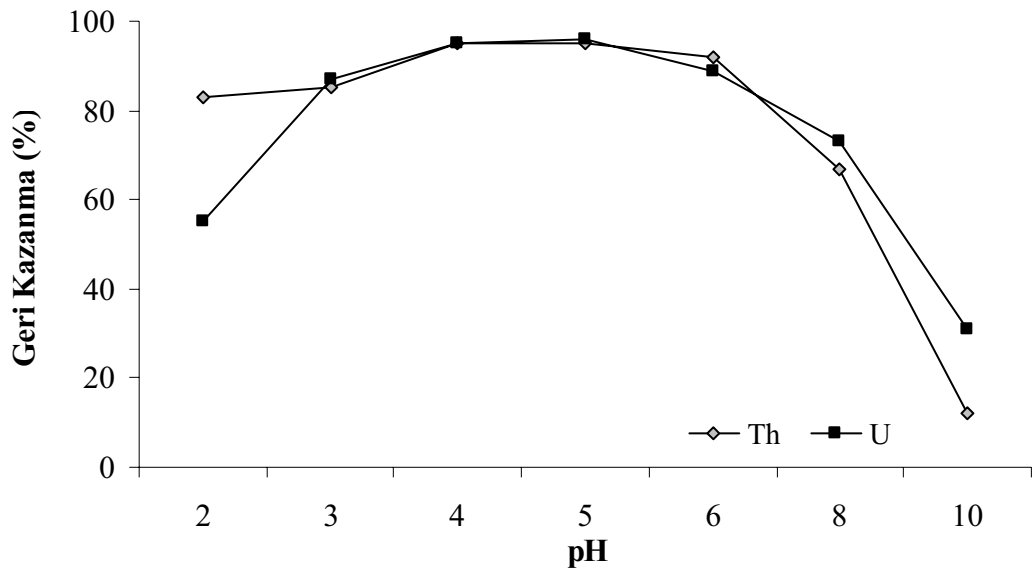


Şekil 7.7. Katı Faz Özütleme Tekniği ile U(VI) ve Th(IV) Zenginleştirme Yönteminin Deneysel Akış Şeması.

7.4.3.1. Analit İyonlarının Kolonda Tutunmalarına pH'nın Etkisi

Uranyum ve toryum metal iyonlarının floron ile oluşturulan metal şelatlarının Duolit XAD 761 reçinesi üzerinde tutunmalarına pH'nın etkisi incelendi. Bu amaçla içinde uranyum ve toryum bulunan model çözeltilerin pH'ları 1 M NH_3 veya 1 M HCl ile pH 2-10'a getirildi ve metallerin bu ortamdaki geri kazanımları incelendi. Reçine üzerinde tutunan metal şelatlarının elüsyonu 2 M HCl ile yapıldı ve 5 mL'ye tamamlandı. Farklı pH'lardaki bu çözeltilerin uranyum ve toryum içerikleri ICP-MS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.8'de verilmiştir. U(VI) ve Th(IV)'ün 9-fenil-3-floron ile oluşturdukları şelatları şekilden de görüldüğü gibi pH 4 ve 5'de kantitatifdir. Daha sonra tampon çözeltiler kullanılarak metallerin geri kazanımlarına bakıldı. pH 4 tamponu için $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tamponu, pH 5 tamponu için de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tamponu ile aynı çalışmalar yapılarak, geri kazanımın iyi olduğu pH 4 ve 5'de deneyler tekrarlandı.

Buna göre pH 4'de; Th metali % 84, U metali % 40 geri kazanılabilirken, pH 5'de ise; Th metali % 92, U metali de % 93 geri kazanılabildi. Ayrıca pH 5'de Ortamın pH'sı 1 M amonyak yerine 1 M sodyum hidroksit ile ayarlanarak çalışmalar tekrarlandı. Bu çalışmada da Th metali % 53 ve U metali ise % 63 geri kazanılabildi. Bundan sonraki çalışmalar için ortamın pH'sı tampon çözelti yerine NH_3 ile HCl ile pH 5'e ayarlanarak çalışmalar sürdürüldü.

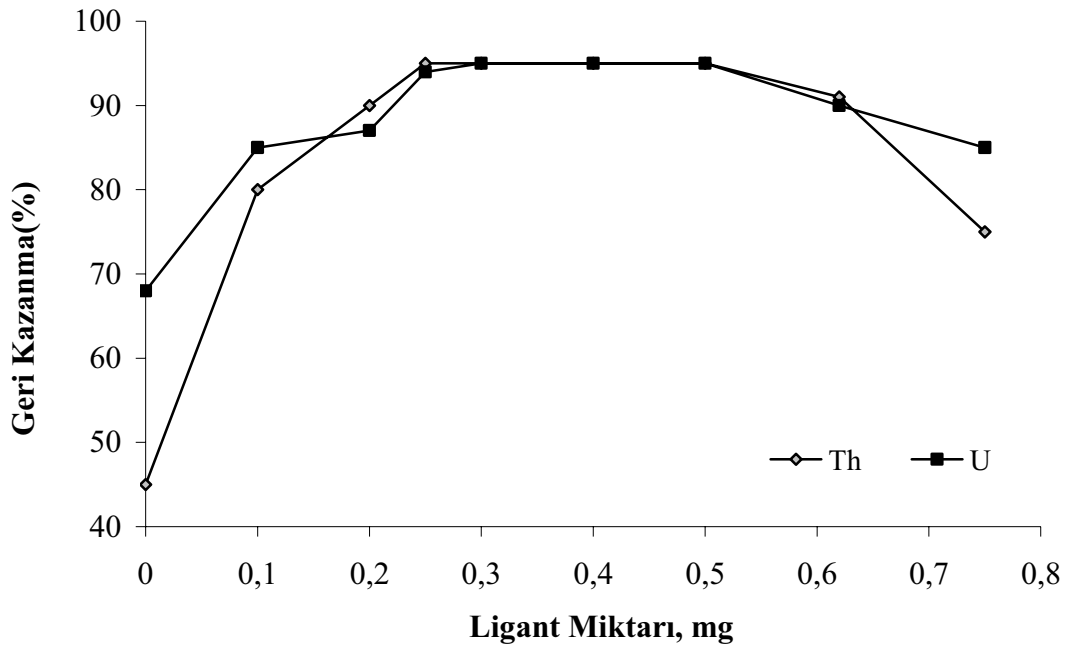


Şekil 7.8. Uranyum ve Toryum'un Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi (N=3).

7.4.3.2. Ligand Miktarının Etkisi

Metallerin katı faz üzerinde tutunarak zenginleştirilebilmesi için genelde uygun bir ligant ile etkileştirilerek metal şelatlarına dönüştürülürler reçine üzerinde biriktirilirler. Bu çalışmada, kompleksleştirici olarak kullanılan 9-fenil-3-floron'un uranyum ve toryumun geri kazanımına etkisi incelendi. 0-0.75 mg aralığında ligand içeren model çözeltiler hazırlandıktan sonra zenginleştirme yöntemi uygulandı. Sonuçlar Şekil 7.9'da verilmiştir.

Floron ilave edilmeden yapılan çalışmada her iki analit iyonu da kantitatif olarak geri kazanılamamıştır. Artan ligand miktarı ile geri kazanma değerlerinde artış görülmüş ve 0.25-0.50 mg aralığında uranyum ve toryum kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Daha sonraki çalışmalar için 0.25 mg % 0.05' lik 9-fenil-3-floron çözeltisi kullanıldı.

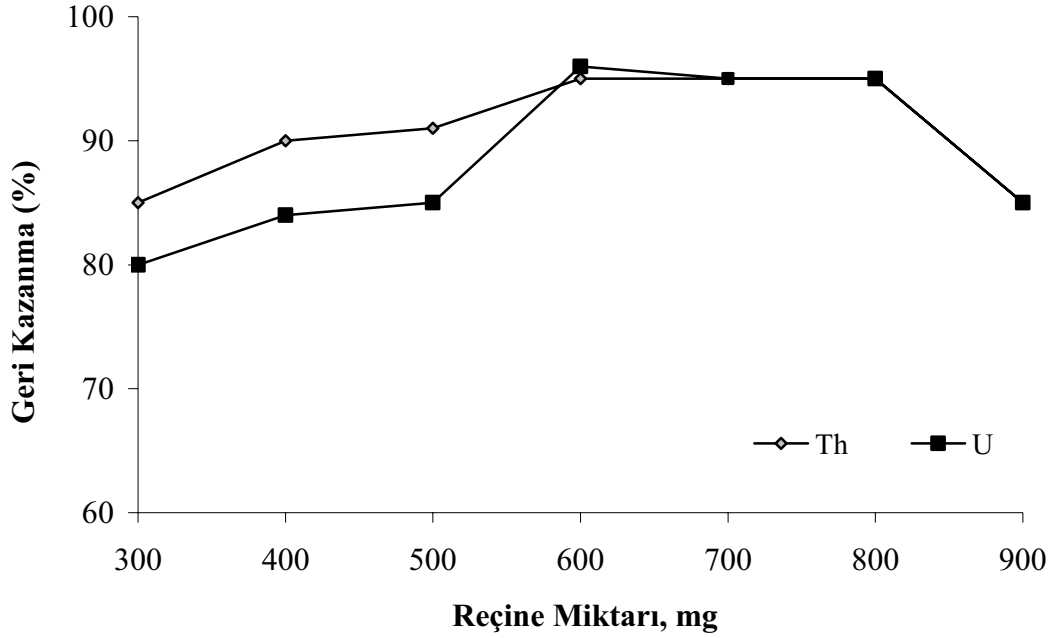


Şekil 7.9. Analitlerin Geri Kazanılmasına Ligand Miktarının Etkisi (N=3).

7.4.3.3. Reçine Miktarının Etkisi

Değişik miktarlardaki Duolit XAD 761 reçinesi üzerinde 9-fenil-3-floron-metal şelatlarının tutulması incelendi. Bu amaçla 300-900 mg aralığında reçine ile doldurulmuş mini kolonlar kullanılarak metallerin geri kazanımlarına bakıldı. Çalışmaya ilişkin sonuçlar Şekil 7.10'da verilmiştir. Sonuca göre; metallerin geri

kazanımları, reçine miktarı 600 mg'ın altında ve 800 mg'ın üzerinde olduğunda değerlerin düştüğü görülmüştür. Buradan en uygun reçine miktarı olarak 700 mg olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.10. Analitlerin Geri Kazanılmasına Reçine Miktarının Etkisi (N=3).

7.4.3.4. Elüent Türü ve Hacminin Etkisi

Duolit XAD 761 dolgulu mini kolonda uranyum ve toryumun eluasyonu için değişik elüentlerin kullanılabilirliği incelendi. Bu amaçla 1 M HCl, 2 M HCl, 2 M HNO₃, asetonda 1 M HNO₃ ve asetonda 2 M HNO₃ elüent olarak kullanıldı. Optimum şartlarda oluşturulan metal-9-fenil-3-floron şelatları 700 mg Duolit XAD 761 reçinesi ile dolgulu mini kolondan geçirilerek kolonda tutulmaları sağlandı. Sonra her bir eluasyon vasıtasından 10 ml konularak eluasyon işlemi gerçekleştirildi ve elüent hacminin elementlerin geri kazanılması üzerine etkisi incelendi. Son çözeltideki metal derişimleri ICP-MS ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 7.2'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi analit iyonları 2 M HCl ile kantitatif olarak geri kazanılabilmektedir. Bu nedenle de bundan sonraki çalışmalarda 2 M hidroklorik asit elüent olarak seçilmiştir.

Tablo 7.2. Geri Kazanma Değerleri Üzerine Değişik Elüentlerin Etkisi (N=3).

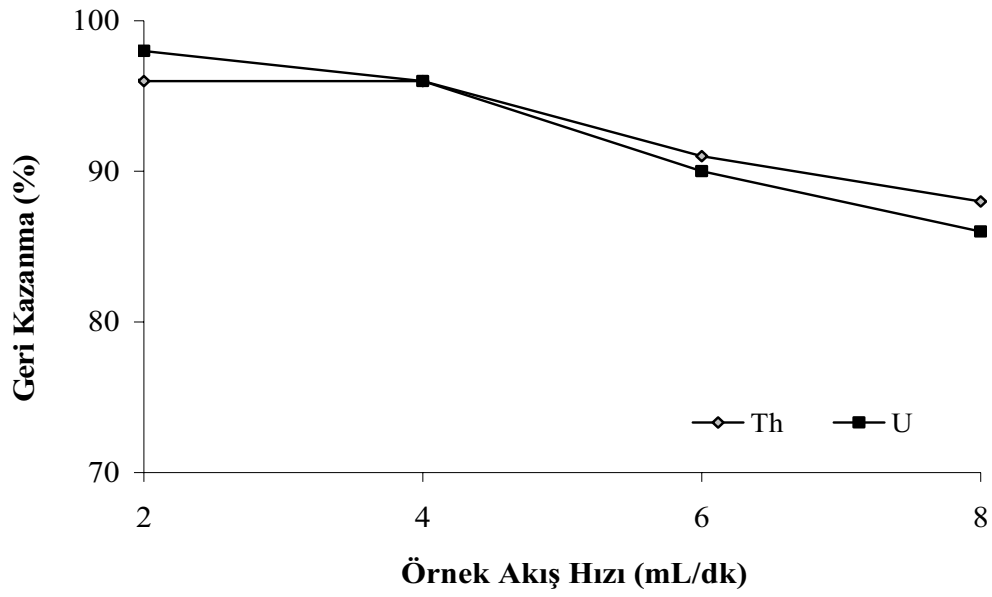
Elüent	Geri Kazanma (%)	
	Th	U
2 M HNO ₃	92 ± 1*	92 ± 1
1 M HCl	90 ± 1	91 ± 2
2M HCl	97 ± 1	95 ± 1
Asetonda 1 M HNO ₃	72 ± 2	88 ± 2
Asetonda 2 M HNO ₃	91 ± 3	87 ± 2

* $\bar{X} \pm s$

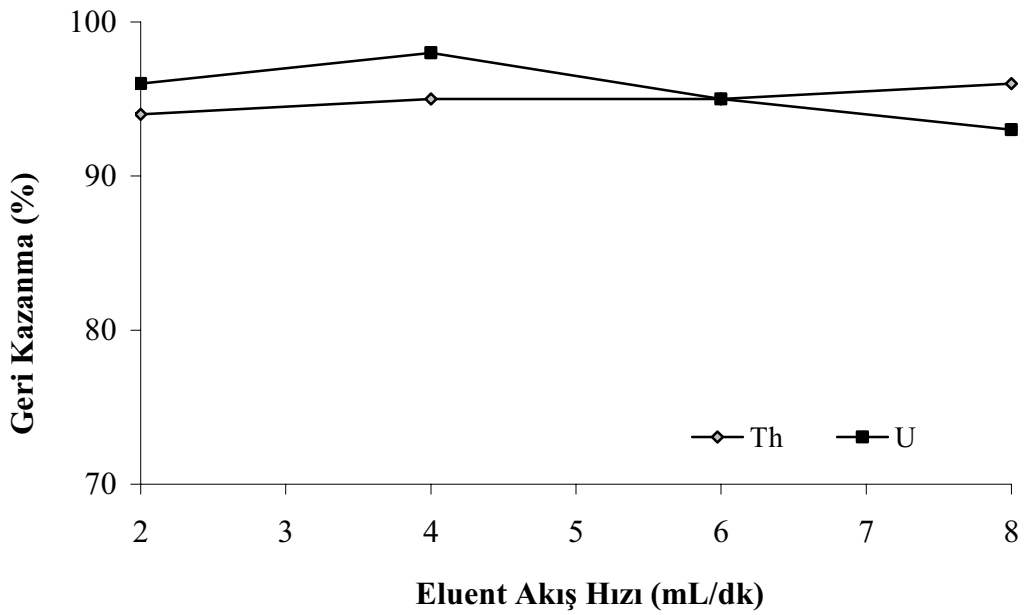
Elüent hacminin elementlerin geri kazanılması üzerine etkisi 2 M HCl kullanılarak incelendi. Bu amaçla optimum koşullarda kolonda adsorplanan metal iyonları, 2 M HCl ile 5 ve 2 mL'ye tamamlandı. Uranyum ve toryum metalleri 5 mL 2 M HCl ile kantitatif olarak elüe edilirken 2 mL'ye elementler kantitatif olarak alınamadı.

7.4.3.5. Örnek ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi

Eser metal iyonlarının kolonda tutunabilmesi ve tekrar kantitatif olarak alınabilmesi için örnek ve eluasyon çözeltisi akış hızlarının doğru bir şekilde ayarlanması gereklidir. Örnek ve elüent çözeltisinin akış hızlarının metallerin geri kazanımları üzerine etkisi 2-8 mL/dk arasında incelendi. Örnek akış hızının 4 mL/dk'dan daha büyük olduğunda elementlerin geri kazanma değerlerinin düştüğü görülmüştür (Şekil 7.11). Bu nedenle örnek akış hızı 4 mL/dk seçilmiştir. Elüent akış hızının ise çalışılan tüm aralıklarda kantitatif olduğu görülmüştür (Şekil 7.12). Eluent akış hızı da yaklaşık 4 mL/dk olacak şekilde kolonun akış hızı ayarlanmıştır.



Şekil 7.11. Uranyum ve Toryum'un Geri Kazanılmasına Örnek Akış Hızının Etkisi (N=3).

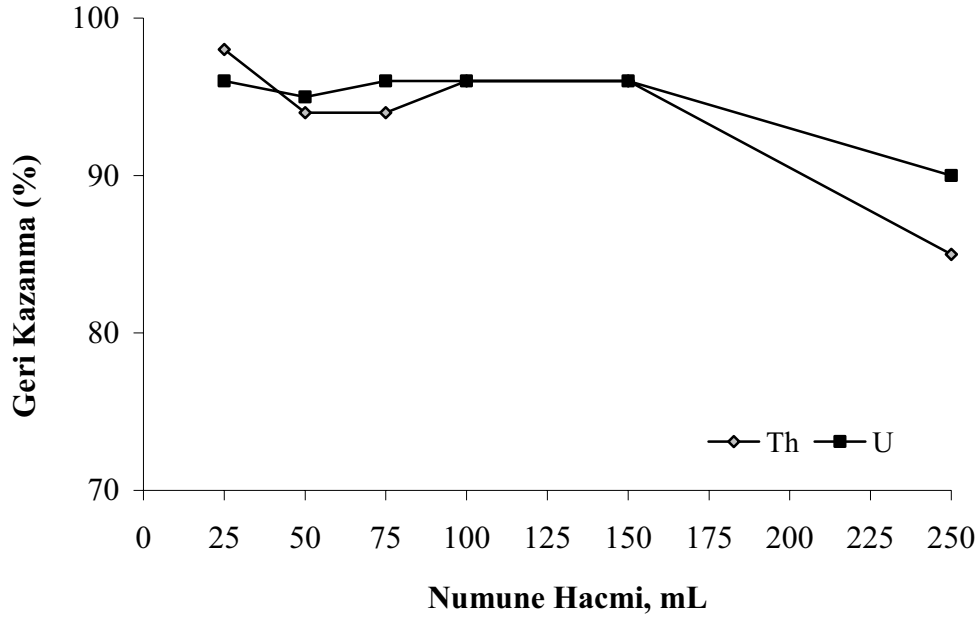


Şekil 7.12. Analitlerin Geri Kazanılmasına Elüent Akış Hızının Etkisi (N=3).

7.4.3.6. Örnek Hacminin Etkisi

Çalışılan elementlerin geri kazanma değerlerine numune hacminin etkisi incelendi. Bu amaçla, optimum şartlarda hacmi 25-250 mL arasında olan model çözeltiler hazırlanarak geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 5 mL'ye tamamlanıp analit

derişimleri ICP-MS cihazı ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.13’de verilmiştir. Buna göre 25-150 mL çözelti hacmi ile yapılan çalışmalarda U ve Th’un geri kazanımı kantitatifdir. 150 mL’den sonra ise metallerin geri kazanımları düşmektedir.



Şekil 7.13. Analitlerin Geri Kazanılmasına Numune Hacminin Etkisi (N=3).

7.4.3.7. Matriks İyonlarının Etkisi

U ve Th’un 9-fenil-3-floron ile kolonda katı faz özütlemeye tekniği ile zenginleştirilmesine Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- ve HPO_4^{2-} iyonlarının etkileri araştırıldı. Bu iyonların Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} için klorür tuzları, SO_4^{2-} için Na_2SO_4 , NO_3^- için KNO_3 , CO_3^{2-} için Na_2CO_3 , Cl^- için NaCl , HPO_4^{2-} için ise $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzları kullanılmıştır. Bu amaçla Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- ve HPO_4^{2-} iyonlarını içeren model çözeltilerle çalışıldı. pH 5’de bu iyonlardan artan derişimlerde eklenerek U ve Th’un geri kazanımları incelendi

Elde edilen sonuçlar Tablo 7.3’de verilmiştir. Buna göre metallerin incelenen iyonlardan önemli derecede etkilenmedikleri görülmüştür. Ayrıca bazı metal iyonlarının uranyum ve toryum iyonlarının geri kazanma verimleri üzerine etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.3’de görüldüğü gibidir. Buna göre; bazı istisnalar dışında U ve Th’un geri kazanımı genelde kantitatif olduğu görüldü.

Tablo 7.3. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına Matris İyonlarının Etkisi (N=3).

	Eklenen Tuz	Derişim (mg/L)	Geri Kazanma (%)	
			Th	U
Na ⁺	NaCl	5000	94 ± 1*	94 ± 2
		10000	90 ± 2	87 ± 4
K ⁺	KCl	1000	98 ± 1	99 ± 2
		2500	74 ± 2	91 ± 1
Ca ²⁺	CaCl ₂	2500	96 ± 3	94 ± 1
Mg ²⁺	MgCl ₂	1000	93 ± 2	95 ± 1
		2500	75 ± 2	78 ± 1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2500	96 ± 1	93 ± 2
NO ₃ ⁻	KNO ₃	2500	99 ± 2	99 ± 2
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	2500	97 ± 3	96 ± 2
HPO ₄ ²⁻	Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	2500	99 ± 2	94 ± 2
Cl ⁻	NaCl	5000	101 ± 4	93 ± 2
		10000	78 ± 2	80 ± 3
Al ³⁺	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	5	100 ± 5	85 ± 2
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	10	95 ± 3	98 ± 3
		20	101 ± 4	97 ± 5
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5	105 ± 3	90 ± 2
Zn ²⁺	ZnI ₂	5	102 ± 3	101 ± 3
		10	95 ± 1	94 ± 2
		20	93 ± 2	99 ± 3
Ni ²⁺	NiCl ₂ .6H ₂ O	5	96 ± 2	93 ± 2
		10	94 ± 2	94 ± 3
		20	93 ± 3	94 ± 2
Pb ²⁺	PbCl ₂	5	99 ± 2	99 ± 2
		10	94 ± 2	93 ± 2
		20	95 ± 3	94 ± 2
Co ²⁺	CoCl ₂ .6H ₂ O	5	97 ± 5	100 ± 2
		10	95 ± 2	93 ± 1
		20	95 ± 1	92 ± 2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	5	97 ± 2	98 ± 3
		10	96 ± 3	102 ± 2
		20	96 ± 2	99 ± 6

* $\bar{X} \pm s$

7.4.3.8. Kolonla Zenginleştirme Yönteminin İstatiksel Olarak Değerlendirilmesi

U ve Th'un 9-fenil-3-floron ile kolonda Duolit XAD 761 reçinesi üzerinde zenginleştirilebilmesi için optimum deneysel şartlar belirlendikten sonra, optimum şartlar dikkate alınarak 10 paralel çalışma yapıldı. Ortalama geri kazanma değerleri, %

bağıl standart sapmalar ve güven aralığı belirlendi. Analit iyonlarının gözlenebilme sınırını tayin edebilmek için, 150 mL'lik 15 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı.

Son hacim 5 mL'ye tamamlandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.4.'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi U ve Th metallerinin optimum şartlardaki ortalama geri kazanma değerleri % 95'in üzerinde ve kantitatif olarak geri kazanılabilmektedir (zenginleştirme faktörü 150/5'den 30 olarak hesaplamalara katılmıştır).

Tablo 7.4. Metal İyonlarının Optimum Şartlardaki Geri kazanımlarının % BSS, Güven Aralığı ve Gözlenebilme Sınırı Değerleri.

Element	Ortalama (% R)	% BSS*	Güven Aralığı**	Gözlenebilme Sınırı (ng/L)***
U	95.2	2.3	1.6	4.5
Th	97.6	4.5	3.2	6.3

* $s / \bar{X} \times 100$, ** $\pm ts / \sqrt{N}$, P = 0.95 (N = 10), *** $\bar{X}_{kör} + 3s_{kör} / ZF$
(V_{örnek}: 150 mL, V_{son}: 5 mL, N=15, ZF: zenginleştirme faktörü)

7.4.3.9. Yöntemin Analitik Performansı

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için, DSİ TAKK Dairesi Başkanlığının laboratuvarından alınan çeşme suyu ile marketten alınan beypazarı maden suyu örneklerinden 150 mL alınarak bilinen miktarda analit ilave edildi. Uranyum (VI) ve toryum (IV) metal iyonlarının zenginleştirilmeleri için geliştirilen katı faz özütleme yöntemi için gerekli optimum deneysel koşullarda çalışmalar yapılarak, maden suyu ve çeşme suyu örneklerine analit ekleme yapıldı. Çalışmalara ait sonuçlar Tablo 7.5'de verilmiştir. Her iki örnekte de U ve Th metallerinin derişimleri gözlenebilme sınırının altında olduğu için tayin edilememiştir. Tablodan da görüldüğü gibi U ve Th metallerinin hem çeşme hem de maden suyuna ilaveleri yapıldığında geri kazanımları kantitatifdir.

Tablo 7.5. Laboratuvar Çeşme ve Beypazarı Maden Suyunda U ve Th Metallerinin Geri Kazanımları ($V_{\text{örnek}}$: 150 mL, V_{son} : 5 mL, $N=5$).

Analit	Çeşme Suyu			Maden Suyu	
	Eklenen, μg	Bulunan μg	Geri Kazanma (%)	Bulunan μg	Geri Kazanma (%)
Th(IV)	0	GSA	-	GSA	-
	0.12	0.11 ± 0.02	93 ± 3	0.11 ± 0.01	94 ± 3
	0.25	0.25 ± 0.03	100 ± 3	0.24 ± 0.02	96 ± 2
	0.38	0.37 ± 0.02	97 ± 3	0.36 ± 0.02	96 ± 2
U(VI)	0	GSA	-	GSA	-
	0.12	0.11 ± 0.01	94 ± 2	0.12 ± 0.01	99 ± 2
	0.25	0.26 ± 0.02	103 ± 3	0.25 ± 0.01	100 ± 3
	0.38	0.38 ± 0.03	101 ± 4	0.37 ± 0.02	98 ± 3

GSA: Gözlenebilme sınırının altında

7.4.3.10. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Bazı kaplıca ve maden suyu örneklerinin U ve Th içerikleri geliştirilen yöntem ile belirlendi. Bu numunelerden 150 mL alınarak geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 5 mL'ye tamamlandı. U ve Th derişimleri ICP-MS ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 7.6'da verilmiştir.

Katı faz özütleme yöntemi ile yapılan zenginleştirme yönteminin doğruluğunu test etmek için geliştirilen yöntem, Montana I Toprak (NIST-SRM 2710) standart referans maddesine uygulandı. Bu amaçla SRM örneğinden 0.1 g tartıldı. Örneğin üzerine 12 mL derişik HCl ve 4 mL derişik HNO₃ karışımı eklendi. Beherin üzeri saat camı ile kapatıldıktan sonra karışım 95°C'de ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kral suyu ile kuruluğa kadar buharlaştırma işlemi iki kez yapıldı. Soğuduktan sonra karışım mavi band süzgeç kağıdından süzüldü ve süzüntü saf su ile 25 mL'ye tamamlandı. Çözelti pH'ı 5'in altında olacak şekilde seyreltik NH₃ çözeltisi ile pH ayarlandıktan sonra geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 2 M HCl ile 5 mL'ye tamamlandıktan sonra ICP-MS ile tayinleri yapıldı. Sonuçlar Tablo 7.7'de görülmektedir. Sertifikalı değer ile gerçek değer karşılaştırıldığında, Th için + % 3.1, U için ise - % 3.6 bağıl hata bulunmuştur.

Tablo 7.6. Kaplıca Suyu ve Maden Sularında U ve Th Metal İyonlarının Derişimleri
(V_{örnek}: 150 mL, V_{son}: 5 mL, N=5).

Örnek	Metal Derişimleri, µg/L*	
	Th	U
Haymana Kaplıca Suyu	0.91 ± 0.09	0.23 ± 0.04
Tekirdağ Doğal Maden Suyu	0.22 ± 0.03	0.33 ± 0.03
Gökova Maden Suyu	0.36 ± 0.06	0.73 ± 0.04

* P: 0.95; $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$

Tablo 7.7. Montana I Toprak (NIST-SRM 2710) Örneğinin U ve Th Miktarı (N=4).

Analit	Metal Derişimleri, µg/g		
	Sertifikalı Değer ⁺	Bulunan Değer*	Bağlı Hata (%)**
Th(IV)	13	13.4 ± 1.9	+ % 3.1
U(VI)	25	24.1 ± 2.2	- % 3.6

* P: 0.95; $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$

** % Hata (Bağlı) = $\left[(Bulunan\ Değer - Sertifikalı\ Değer) / Sertifikalı\ Değer \right] \times 100$

⁺: Bilgi olarak verilen değer

7.5. 1-nitrozo-2-naftol ile Doyurulmuş MCI GEL CHP20P Reçinesi ile U(VI), Th(IV), Ti(IV), Fe(III), Pb(II) ve Cr(III) Metallerinin Zenginleştirilmesi ve ICP-MS ile Tayinleri

Bu çalışmada; 1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi ile dolgulu mini kolonda, metal iyonlarının katı faz özütleme yöntemi ile zenginleştirilmesi amaçlandı. Bunun için reçine şelat yapıcının aşırısı ile doyuruldu ve metal iyonlarının zenginleştirilmesinde kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. Metal iyonlarının tayinleri ICP-MS spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Geliştirilen bu katı faz özütleme yönteminin çeşitli metal iyonları için seçimli olarak kullanılabilirliği incelendi. Ancak incelenen metal iyonları içerisinde, doyurulmuş reçine ile en iyi geri kazanılabilen metal iyonlarının U(VI), Th(IV), Ti(IV), Fe(III), Pb(II) ve Cr(III) olduğu tespit edildi.

7.5.1. Reçinenin Doyurulma İşlemi

Bir behere 2 g MCI GEL reçinesi konuldu ve onun üzerine hazırlanan 10^{-2} M 25 mL 1-nitrozo-2-naftol çözeltisi eklendi. Bu karışım, karıştırıcıda yaklaşık 3 saat karıştırıldı ve 1 gece bekletildi. Sonra süzülerek 100 °C'lik etüvde kurutuldu. Doyurulmuş reçineden 180-190 mg PVC kolona yerleştirilerek kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. Reçine kullanıma kadar desikatörde bekletildi.

1-Nitrozo-2-naftol ligandı MCI gel CHP20P reçinesine doyurulduktan sonra reçine süzüldü ve süzüntüdeki naftol miktarı UV-VIS Spektrofotometresinde 262 nm'de ölçüldü. Süzüntüde ligantın % 1.2'sinin kaldığı, % 98.8'inin ise reçine üzerinde tutunduğu tespit edilmiştir.

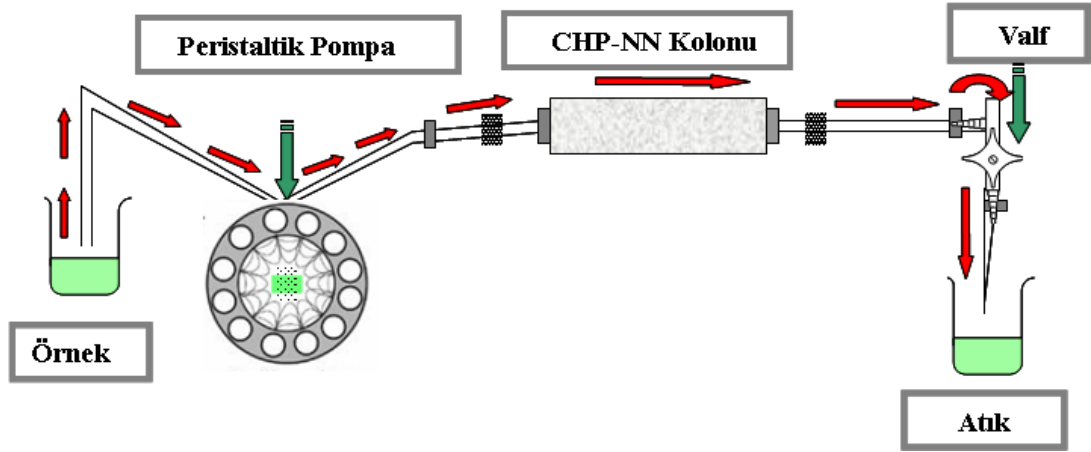
7.5.2. Doyurma Yöntemi İle Katı Faz Özütleme Yöntemi

Yöntem iki aşamadan oluşmaktadır;

Deriştirme Aşaması: Birinci basamakta şekilde gösterilen valf, atık yönüne doğru çevrildi. Burada; hazırlanan model çözelti peristaltik pompa vasıtasıyla yaklaşık 3 mL/dk akış hızında kolonda bulunan 1-nitrozo-2-naftol ile yüklenmiş reçine üzerinden geçtikten sonra atığa doğru gönderildi. Bu basamakta metaller, ligant ile yüklenmiş reçine üzerinde tutunması sağlandı (Şekil 7.14).

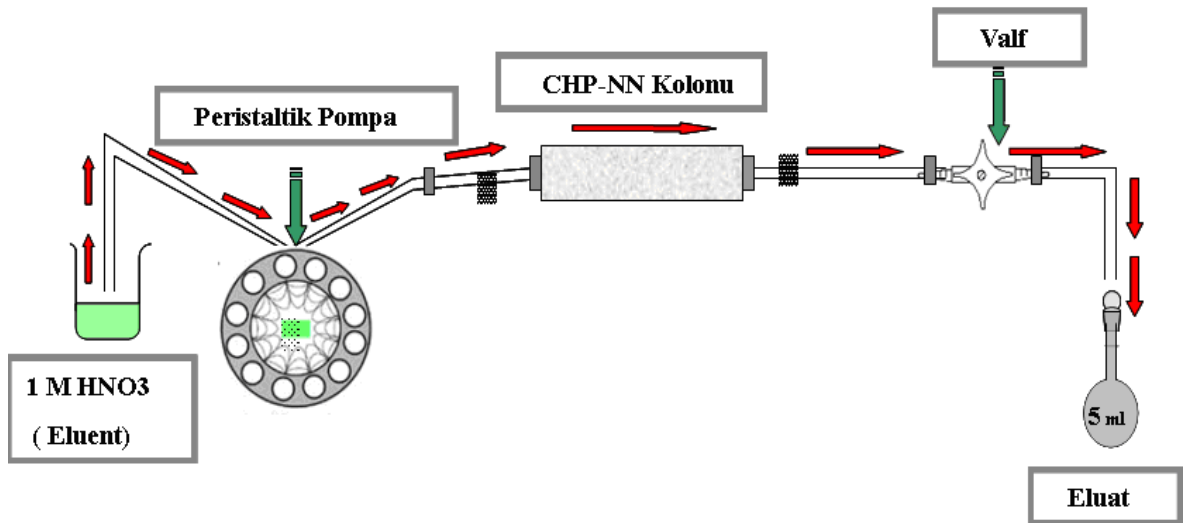
Elüsyon Aşaması: Valfin yönü elüent çözeltisinin kolondan akışını sağlayacak yöne doğru değiştirilerek, elüent çözeltisi kolondan geçirildi. Reçine üzerinde tutunan metalleri geri alabilmek için elüsyon çözeltisi peristaltik pompa vasıtasıyla yaklaşık 3 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Buradan da balon jojeye alınarak ICP-MS ile tayinleri yapıldı (Şekil 7.14).

I. AŞAMA



(a) Örneğin Kolondan Atığa Geçişi

II. AŞAMA



(b) Kolonda Tutunmuş Örneğin Elüe Edilmesi

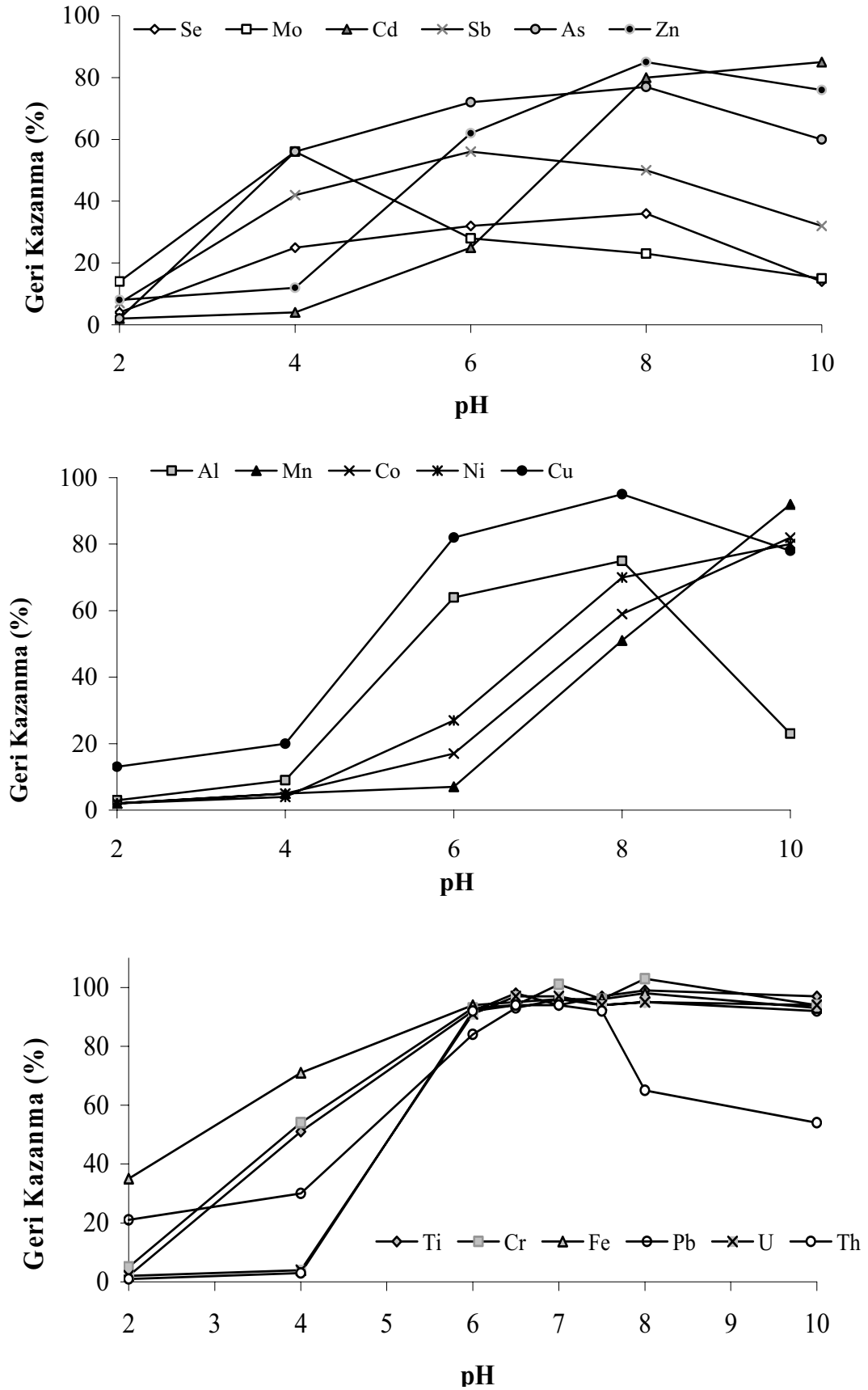
Şekil 7.14. Katı Faz Özütleme Sistemi.

Kolon dolgu maddesi olarak kullanılan 1-Nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi 4.0 cm uzunluğunda 0.4 cm çapındaki PVC kolona yerleştirildi. Reçinenin kolondaki uzunluğu yaklaşık 3.5 cm'dir. Reçine kaybı olmaması için kolonun her iki tarafına bir miktar cam pamuğu yerleştirildi. Sistem çalıştırılarak kolon önce saf su ile yıkandı. Hem örnek çözeltisinin hem de elüsyon çözeltisinin akışı peristaltik pompa (Rainin Dynamax Model RP-1) vasıtasıyla sağlandı. Çalışmalarda Ismatec marka Tygon tubingler ve vanalar kullanıldı. Yöntem aşağıdaki parametreler için optimize edildi.

7.5.3. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına pH' nın Etkisi

1-Nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi üzerinde Se(IV), Mo(VI), Cd(II), Sb(III), As(III), Zn(IV), Al(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ti(IV), Fe(III), Pb(II) ve Cr(III), U(VI) ve Th(IV) metal iyonlarının tutunmaları ve ICP-MS'de tayinleri incelendi. İlk olarak pH 2-10 aralığında hazırlanan model çözeltiyle çalışılarak geri kazanımlara bakıldı. Bu amaçla U ve Th'dan 2 µg (0.133 mg/L) , diğer metallerden de 5 µg (0.333 mg/L) içerecek şekilde 15 mL'lik model çözelti hazırlandı ve 1 M NH₃ ve 1 M HCl kullanılarak pH 2-10 aralığında hazırlanan çözelti, peristaltik pompa vasıtasıyla doyurulmuş reçine üzerinden 3 mL/dk akış hızında geçirilerek, analit iyonlarının reçine üzerinde tutunması sağlandı. Daha sonra, 3 mL/dk akış hızında 1M HNO₃ geçirilerek reçine üzerinde tutunan metaller 5 mL'ye elüe edildi ve ICP-MS'de metal tayinleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.15'de verilmiştir.

Şekillerden de görüldüğü gibi pH 2-10 aralığında 1 M NH₃ ve 1 M HCl kullanılarak hazırlanan model çözeltiyle yapılan çalışmalar sonucunda, 1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi üzerinde Ti(IV), Cr(III), Fe(III), Pb(II), U(VI) ve Th(IV) metal iyonlarının alıkonma değerlerinin pH 6-8 arası, Mn(II) metal iyonunun alıkonma değerinin pH 10'da, Cu(II) metal iyonunun alıkonma değerinin ise pH 8'de kantitatif olduğu görülmüştür. Çalışılan bu aralıklarda diğer metal iyonlarının alıkonma değerlerinin ise iyi olmadığı görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında çalışma için optimum pH olarak 7 ve bu pH da kantitatif olarak geri kazanılan Ti(IV), Cr(III), Fe(III), Pb(II), U(VI) ve Th(IV) iyonları ise analit olarak seçilmiştir.



Şekil 7.15. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına pH'ın Etkisi (N=3).

7.5.4. Elüent Türü ve Hacminin Etkisi

Doyurulmuş kolonda pH 7’de tutunabilen Ti(IV), Cr(III), Fe(III), Pb(II), Th(IV) ve U(VI) metal iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için, değişik elüentlerle çalışmalar yapılarak uygun elüent belirlenmeye çalışıldı. Bunun için 1 M HCl, 2 M HCl, 1 M H₂SO₄, 2 M H₂SO₄, 1 M HNO₃ ve 2 M HNO₃ ile tutunan metallerin 10 mL’ye elüsyonu gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 7.8’de görülmektedir. 1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi üzerinde tutunabilen metallerin geri kazanılabilmesi için en uygun elüentin 1 M HNO₃ olduğu belirlenmiştir. 1 M HNO₃ kullanılarak elüsyon işlemi 10, 5 ve 2 mL’lik balon jöjelere yapılmış ve optimum elüsyon hacmi belirlenmiştir (Tablo 7.9). Optimum elüsyon hacmi olarak 5 mL belirlenmiştir.

Tablo 7.8. Metallerin Farklı Elüentlerle Geri Kazanımları (N=3).

% Geri Kazanma						
Elüent	Ti	Cr	Fe	Pb	U	Th
1 M HCl	85 ± 3 [*]	88 ± 4	99 ± 2	96 ± 3	92 ± 3	64 ± 2
2 M HCl	94 ± 2	85 ± 3	94 ± 4	97 ± 2	65 ± 4	58 ± 4
1 M H ₂ SO ₄	96 ± 1	97 ± 2	102 ± 3	96 ± 2	96 ± 3	72 ± 3
2 M H ₂ SO ₄	78 ± 2	80 ± 2	90 ± 3	85 ± 3	80 ± 3	52 ± 3
1 M HNO ₃	98 ± 1	99 ± 2	97 ± 2	96 ± 1	98 ± 2	95 ± 2
2 M HNO ₃	94 ± 3	92 ± 3	96 ± 4	92 ± 2	92 ± 3	86 ± 3

* $\bar{X} \pm s$

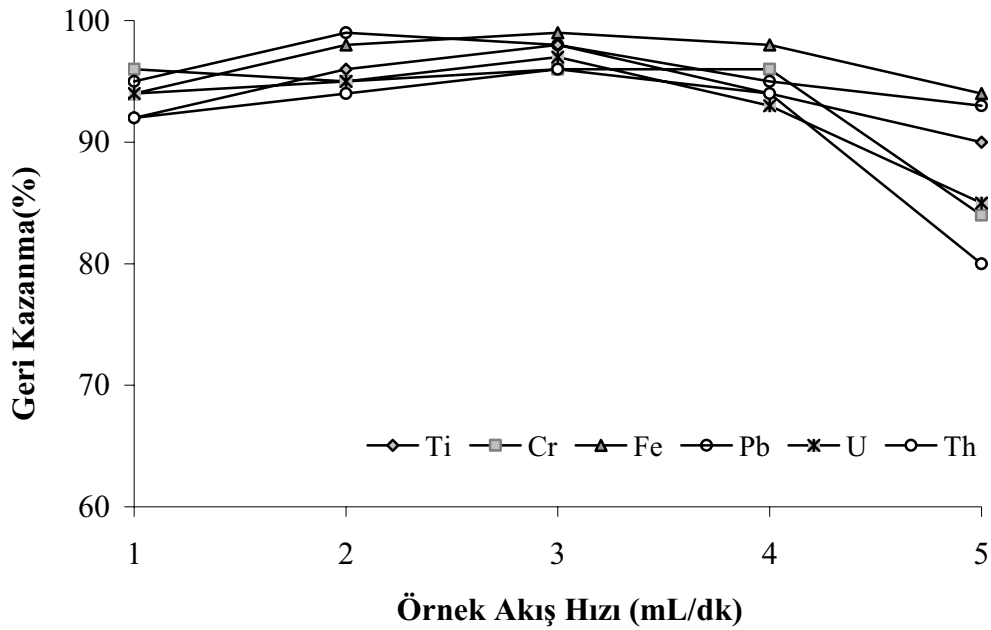
Tablo 7.9. Metallerin Farklı Son Hacimlerdeki Geri Kazanımları (N=3).

% Geri Kazanma						
Son Hacim	Ti	Cr	Fe	Pb	U	Th
10 mL	97 ± 2 [*]	99 ± 1	98 ± 3	96 ± 2	96 ± 2	95 ± 2
5 mL	98 ± 2	96 ± 1	96 ± 2	98 ± 2	94 ± 3	93 ± 4
2 mL	96 ± 3	95 ± 2	97 ± 4	99 ± 1	65 ± 3	55 ± 3

* $\bar{X} \pm s$

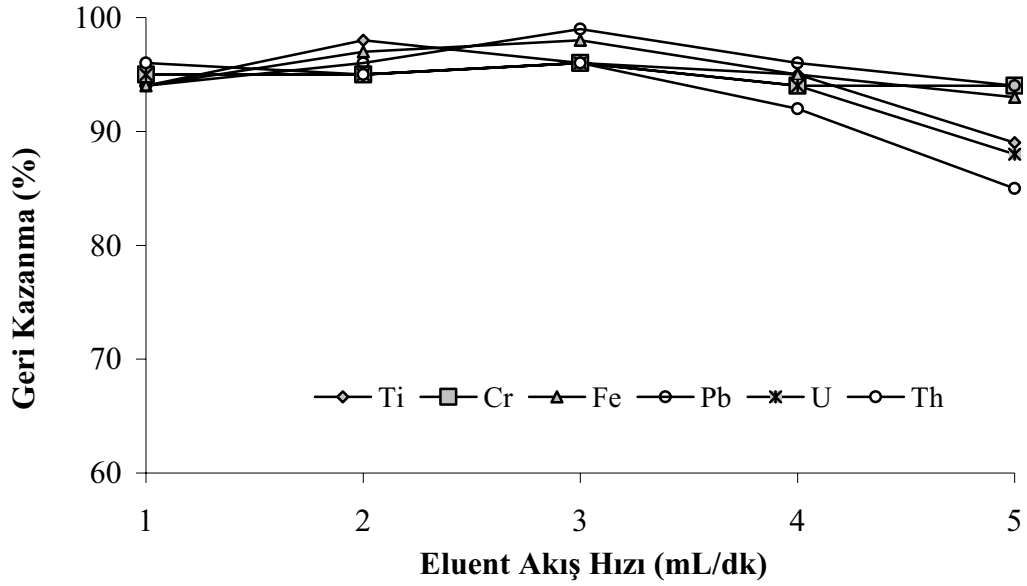
7.5.5. Örnek ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi

Metal iyonlarının alıkonma verimlerine örnek ve elüsyon akış hızlarının etkileri incelendi. Bu amaçla peristaltik pompanın akış hızı 1-5 mL/dk aralığında ayarlanarak örnek ve elüentin akış hızlarının geri kazanıma etkileri incelendi. İlk olarak örnek akış hızının etkisi bu aralıklarda incelendi. 2-4 mL/dk aralığında örnek akış hızının kantitatif geri kazanma sağladığı görüldü. Buradan örnek için peristaltik pompanın akış hızı 3 mL/dk olarak belirlendi (Şekil 7.16).



Şekil 7.16. Örnek Akış Hızının Metallerin Alıkonma Verimine Etkisi.

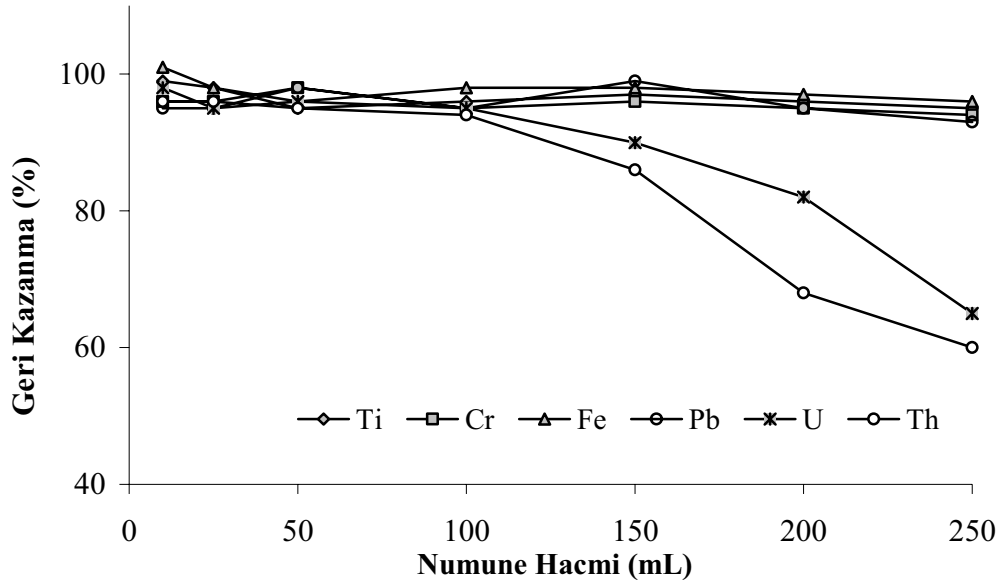
Örnek akış hızı belirlendikten sonra elüent akış hızının geri kazanmaya etkisi incelendi. Bu amaçla 1 M HNO₃'ün akış hızı 1-5 mL/dk aralığında incelendi. Sonuçlar Şekil 7.17'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 5 mL/dk hariç, çalışılan tüm aralıklarda elüent akış hızının metallerin kantitatif geri kazanılmasına olumsuz etki yapmadığı görülmüştür. Elüent akış hızı olarak da 3 mL/dk belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalar da peristaltik pompanın akış hızı 3 mL/dk örnek ve elüent geçecek şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 7.17. Elüent Akış Hızının Metallerin Alıkonma Verimine Etkisi.

7.5.6. Numune Hacminin Etkisi

1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi kullanılarak geliştirilen katı faz özütlemeye yönteminde metal iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi incelendi. Bunun için 10-250 mL hacimli model çözeltilerin pH'sı 1 M NH_3 ve 1 M HCl kullanılarak 7'ye ayarlandıktan sonra 3 mL/dk akış hızında kolondan geçirilirdi. Daha sonra 1 M HNO_3 ile 3 mL/dk akış hızında elüent geçirilerek, metal iyonlarının elüe edilmesi sağlandı. Metallerin derişimleri ICP-MS'de okundu ve numune hacmi ile geri kazanımlarının nasıl değiştiği incelendi. Sonuçlar Şekil 7.18'de görülmektedir. Bu sonuçlara göre incelenen tüm metal iyonlarının geri kazanma verimleri 100 mL'ye kadar kantitatifdir. 100 mL'den sonra U ve Th dışındaki metallerin geri kazanımları kantitatif iken U ve Th'un geri kazanımları düşmektedir. Optimum numune hacmi olarak da 100 mL seçilmiştir. Deriştirme faktörü 20 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 7.18. Metallerin Geri Kazanımına Numune Hacminin Etkisi.

7.5.7. Yöntemin İstatiksel Olarak Değerlendirilmesi

Optimum şartlar belirlendikten sonra, 100 mL'lik 10 paralel çözelti hazırlandı. Geliştirilen yöntem optimize koşullarda uygulandı ve son çözelti hacmi 5 mL'ye tamamlandıktan sonra metallerin derişimleri ICP-MS'de tayin edildi. % geri kazanım sonuçlarına göre tekrarlanabilirliğin ölçüsü olan % bağıl standart sapma (BSS), güven aralığı belirlendi. Ayrıca 15 paralel 100 mL kör örneklerle geliştirilen yöntem uygulanarak, analit iyonlarının gözlenebilme sınırları tespit edildi. Analiz sonuçları Tablo 7.10'da verilmiştir.

Tablo 7.10. Metal İyonlarının Optimum Şartlardaki Geri kazanımlarının % BSS, Güven Aralığı ve Gözlenebilme Sınırı Değerleri.

Element	% R	% BSS*	Güven Aralığı**	Gözlenebilme Sınırı*** (µg/L)
Ti	98	2.4	1.7	0.11
Cr	97	2.6	1.8	0.04
Fe	99	3.2	2.2	0.60
Pb	98	1.9	1.3	0.28
Th	96	2.7	1.9	0.03
U	98	2.2	1.5	0.05

* $s / \bar{X} \times 100$; ** Güven Aralığı, $\pm ts / \sqrt{N}$, $P = 0.95$ ($N=10$)

*** $GS = X_{kör} + 3s_{kör} / ZF$, $V_{örnek} = (100 \text{ mL}, V_{son} 5 \text{ mL}, N=15)$

7.5.8. Matriks İyonlarının Etkisi

Su örneklerinde ana bileşen olarak bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi alkali ve toprak alkali katyonlarının, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} gibi bazı anyonların ve Al^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} gibi metal iyonlarının, geliştirilen 1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesinde uranyum, toryum, titan, demir, kurşun ve krom metal iyonlarının katı faz özütlemesine etkileri incelendi. Sonuçlar Tablo 7.11’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, incelenen derişim aralıklarında matriks iyonlarının Ti (500 mg/L CO_3^{2-} ‘ın üzerindeki hariç), Cr (2500 mg/L CO_3^{2-} hariç), Pb (2500 mg/L CO_3^{2-} hariç) ve Fe metal iyonlarının geri kazanımına genel olarak bozucu etki yapmadığı görülmüştür. Ancak, U ve Th, SO_4^{2-} (2500 mg/L hariç), NO_3^- (2500 mg/L hariç) ve CO_3^{2-} (500 mg/L ‘nin üzerindeki hariç) iyonlarından, Th, Na^+ iyonundan olumsuz etkilenmiştir. Alüminyum, çinko, nikel ve kobalt yabancı metal iyonlarının ise, incelenen metal iyonlarının geri kazanılmasına olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

7.5.9. Yöntemin Doğruluğu

Yöntemin doğruluğu, çeşme ve kaplıca suyu örneklerine analit ekleme yöntemi uygulanarak test edilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.12 ve Tablo 7.13’de görülmektedir. Bu amaçla alınan 100 mL Ankara çeşme suyuna ve Niğde Çiftahan Kaplıca Suyuna, Ti, Cr, Fe ve Pb metal iyonlarından 2.5, 5.0 ve 7.5 μg , U ve Th metal iyonlarından 1.0, 2.0 ve 4.0 μg eklendikten sonra geliştirilen yöntem uygulandı. Zenginleştirme kolonunda tutunan metal iyonları, 1 M HNO_3 ile 5 mL’ye tamamlandı ve son çözeltideki metal derişimleri ICP-MS ile tayin edildi. Sonuçlara bakıldığında, her iki su örneği için de uranyum dışındaki metal iyonlarının geri kazanımlarının kantitatif olduğu görüldü. Uranyum iyonunun geri kazanımının ise yaklaşık % 90 olduğu görüldü.

Tablo 7.11. Analitlerin Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi (N=3).

		Geri Kazanma, %						
	Eklenen Tuz	Derişim (mg/L)	Ti	Cr	Fe	Pb	Th	U
Na ⁺	NaCl	10000	99 ± 3*	96 ± 2	105 ± 4	99 ± 3	20 ± 4	94 ± 3
		5000	97 ± 2	98 ± 1	102 ± 2	96 ± 2	54 ± 2	95 ± 2
		2500	95 ± 2	96 ± 2	99 ± 2	99 ± 2	80 ± 3	95 ± 3
		1000	97 ± 1	99 ± 3	100 ± 2	97 ± 1	98 ± 1	96 ± 2
K ⁺	KCl	2500	99 ± 1	98 ± 2	102 ± 4	98 ± 2	93 ± 3	94 ± 2
Ca ²⁺	CaCl ₂	2500	95 ± 2	94 ± 2	102 ± 3	96 ± 1	93 ± 2	92 ± 3
Mg ²⁺	MgCl ₂	2500	96 ± 1	94 ± 2	100 ± 2	98 ± 2	93 ± 2	92 ± 3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2500	96 ± 3	95 ± 2	97 ± 4	95 ± 2	78 ± 4	80 ± 3
		1000	95 ± 2	98 ± 1	97 ± 2	96 ± 3	94 ± 1	95 ± 2
NO ₃ ⁻	KNO ₃	2500	96 ± 1	98 ± 3	97 ± 3	95 ± 2	80 ± 3	86 ± 2
		1000	98 ± 2	96 ± 4	99 ± 2	94 ± 3	92 ± 4	92 ± 1
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	2500	57 ± 5	90 ± 3	102 ± 2	80 ± 4	90 ± 2	65 ± 4
		1000	84 ± 3	96 ± 2	95 ± 2	92 ± 2	90 ± 3	80 ± 4
		500	93 ± 2	94 ± 3	97 ± 3	94 ± 2	93 ± 2	92 ± 3
Al ³⁺	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	5	99 ± 2	96 ± 2	96 ± 3	98 ± 1	94 ± 2	95 ± 3
		10	96 ± 4	96 ± 1	98 ± 2	94 ± 3	93 ± 3	93 ± 1
		20	95 ± 2	98 ± 1	96 ± 4	96 ± 2	92 ± 1	94 ± 2
Zn ²⁺	ZnI ₂	10	94 ± 2	96 ± 2	95 ± 1	95 ± 2	92 ± 3	93 ± 1
		20	95 ± 2	94 ± 1	96 ± 3	98 ± 4	88 ± 3	92 ± 2
Ni ²⁺	NiCl ₂ .6H ₂ O	10	96 ± 2	93 ± 2	97 ± 4	99 ± 3	93 ± 2	93 ± 2
		20	95 ± 2	96 ± 3	98 ± 2	97 ± 2	92 ± 3	92 ± 2
Co ²⁺	CoCl ₂ .6H ₂ O	10	94 ± 1	98 ± 1	94 ± 2	98 ± 2	95 ± 3	96 ± 2
		20	95 ± 2	98 ± 1	96 ± 1	96 ± 2	92 ± 2	94 ± 2

* $\bar{X} \pm s$

Tablo 7.12. Ankara Çeşme Suyunda Metallerin Geri Kazanılması
(V_{örnek}: 100 mL, V_{son}: 5 mL N=4).

Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	% Geri Kazanma	Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	% Geri Kazanma
Ti	0	GSA	-	Pb	0	0.61 ± 0.11	-
	2.50	2.40 ± 0.05	96 ± 2		2.50	2.95 ± 0.05	94 ± 2
	5.00	4.80 ± 0.10	96 ± 3		5.00	5.44 ± 0.09	95 ± 2
	7.50	7.62 ± 0.13	101 ± 3		7.50	7.75 ± 0.22	95 ± 2
Cr	0	GSA	-	Th	0	GSA	-
	2.50	2.35 ± 0.06	94 ± 2		1.00	0.93 ± 0.03	93 ± 3
	5.00	4.72 ± 0.12	94 ± 3		2.00	1.87 ± 0.06	94 ± 3
	7.50	7.00 ± 0.09	94 ± 1		4.00	3.80 ± 0.10	95 ± 3
Fe	0	3.81 ± 0.34	-	U	0	GSA	-
	2.50	6.39 ± 0.05	103 ± 2		1.00	0.90 ± 0.02	91 ± 3
	5.00	8.74 ± 0.18	99 ± 3		2.00	1.83 ± 0.04	91 ± 2
	7.50	11.62 ± 0.11	104 ± 2		4.00	3.48 ± 0.16	87 ± 4

$\bar{X} \pm s$ GSA: Gözlenebilme sınırının altında

7.5.10. Gerçek Örnek Analizleri

Optimize edilen yöntem kaynak suyuna, kaplıca suyuna, çeşitli maden sularına ve atık suya uygulanarak, 5 mL'lik son hacimde bulunan analit derişimleri ICP-MS cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Selüloz nitrat membran filtreden süzöldükten sonra alınan 100 mL su örneklerine geliştirilen yöntem uygulanarak, incelenen metal iyonlarının miktarları belirlendi. Edilen analiz sonuçları Tablo 7.14 ve Tablo 7.15'de verilmiştir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntem kanalizasyon atığı (evsel orjinli), kalkerli kiremit toprak (evsel orjinli), pirinç unu ve sığır karaciğeri standart referans maddelerinde bulunan metal iyonlarının analizine uygulanmıştır. Kanalizasyon atığı ve kalkerli kiremit toprak SRM'lerinde Pb ve Cr analizleri, pirinç ununda Fe, sığır karaciğerinde ise Fe ve Pb metal iyonlarının analizi

yapılmıştır. Bu amaçla her bir SRM'den 0.1 g tartılıp, geliştirilen yöntem Bölüm 7.4.3.10'da bahsedildiği gibi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 7.16'da görülmektedir.

Tablo 7.13. Niğde Çiftehan Kaplıca Suyunda Metallerin Geri Kazanılması
($V_{\text{örnek}}$: 100 mL, V_{son} : 5 mL, N=4).

Element	Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	% Geri Kazanma	Element	Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	% Geri Kazanma
Ti	0	GSA	-	Pb	0	0.46 ± 0.16	-
	2.50	2.36 ± 0.05	94 ± 2		2.50	2.83 ± 0.05	94 ± 2
	5.00	4.72 ± 0.28	94 ± 6		5.00	5.21 ± 0.10	95 ± 2
	7.50	7.15 ± 0.23	95 ± 3		7.50	7.51 ± 0.15	94 ± 2
Cr	0	0.09 ± 0.02	-	Th	0	0.07 ± 0.03	-
	2.50	2.44 ± 0.05	94 ± 2		1.00	1.02 ± 0.01	95 ± 1
	5.00	4.80 ± 0.14	95 ± 3		2.00	1.99 ± 0.03	96 ± 2
	7.50	7.09 ± 0.09	93 ± 2		4.00	3.81 ± 0.14	93 ± 3
Fe	0	8.28 ± 0.80	-	U	0	0.15 ± 0.05	-
	2.50	10.90 ± 0.16	105 ± 7		1.00	1.04 ± 0.03	89 ± 3
	5.00	13.25 ± 0.30	99 ± 6		2.00	1.91 ± 0.04	88 ± 2
	7.50	16.11 ± 0.26	104 ± 4		4.00	3.60 ± 0.12	86 ± 3

$\bar{X} \pm s$ GSA: Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 7.14. Çeşitli Su Örneklerine Yöntemin Uygulanması
(V_{örnek}: 100 mL, V_{son}: 5 mL N=5).

Analit	Derişim (µg/L)		
	Üçpınar Kaynak Suyu	Niğde Narlıgöl Kaplıca Suyu	Balıkesir Arıtma Tesisi Çıkışı
Ti	0.19 ± 0.07*	0.21 ± 0.09	1.28 ± 0.23
Cr	2.84 ± 0.20	0.12 ± 0.03	23.4 ± 4.4
Fe	7.33 ± 0.60	57 ± 13	335 ± 30
Pb	2.06 ± 0.33	0.88 ± 0.12	2.09 ± 0.28
Th	GSA	0.19 ± 0.04	GSA
U	GSA	0.24 ± 0.09	GSA

* P: 0.95; $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$, GSA: Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 7.15. Çeşitli Maden Sularına Yöntemin Uygulanması
(V_{örnek}: 100 mL, V_{son}: 5 mL N=5).

Analit	Derişim (µg/L)			
	Afyon İhsaniye Kızılay Doğal Mineralli Su	Bursa Uludağ Doğal Mineralli Su	Bolu Yeniçağ Anatolya Doğal Mineralli Su	Aydın Bozdoğan Pınar Madran Doğal Mineralli Su
Ti	GSA	0.15 ± 0.05*	GSA	GSA
Cr	GSA	3.56 ± 0.95	0.12 ± 0.04	0.17 ± 0.06
Fe	5.43 ± 0.58	6.17 ± 0.80	5.09 ± 0.83	2.79 ± 0.87
Pb	0.48 ± 0.07	0.60 ± 0.14	1.56 ± 0.21	0.48 ± 0.07
Th	GSA	0.06 ± 0.03	0.25 ± 0.04	GSA
U	GSA	0.12 ± 0.03	1.21 ± 0.34	0.80 ± 0.20

* P: 0.95; $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$, GSA: Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 7.16. Çeşitli SRM Örneklerinin Analit İçerikleri (N=5).

Standart Referans Madde (SRM)	Analit	Metal Derişimleri (mg/kg)		
		Sertifikalı Değer	Bulunan Değer*	Bağıl Hata (%) **
BCR-144R Kanalizasyon Atığı (Evsel Orjinli) (Sewage Sludge (domestic origin))	Cr	138 ± 5	132 ± 7	- % 4.4
	Pb	51 ± 2	54 ± 4	+ % 5.9
BCR-141R Kalkerli Kiremit Toprak (Evsel Orjinli) (Calcareous Loam Soil (domestic origin))	Cr	90 ± 6	95 ± 5	+ % 5.6
	Pb	96 ± 2	92 ± 3	- % 4.2
NIST 1568a Pirinç Unu (Rice Flour)	Fe	7.4 ⁺	6.7 ± 0.7	- % 9.4
NIST 1577b Sığır Karaciğeri (Bovine Liver)	Fe	184 ⁺	152 ± 8	- % 17.4
	Pb	0.129 ⁺	0.114 ± 0.006	- % 11.6

* P: 0.95; $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$

** % Hata (Bağıl) = $\left[(Bulunan\ Değer - Sertifikalı\ Değer) / Sertifikalı\ Değer \right] \times 100$

⁺: Bilgi olarak verilen değer

8. BÖLÜM

BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasının bu bölümünde, birlikte çöktürme yöntemini esas alan Cu(II)/ 9-fenil-3-floron sistemi ile Au(III), Bi(III), Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Th(IV) ve U(VI) metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve tulyum(III) hidroksit ile krom türlemesi çalışmaları yapılmıştır.

8.1. Ölçme Sistemi

ICP-MS cihazına ait deneysel parametreler Tablo 7.1’de verilmiştir. Eser metal iyonlarının tayinlerinde kullanılan alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, UNICAM marka 989 model spektrometredir. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde kodlu oyuk katod lambaları kullanılmıştır. Tayin edilen elementlere ait aletsel değişkenler Tablo 8.1’de verilmiştir. Tabloda Cu(II)-9-fenil-3-floron ile birlikte çöktürme de tayin edilen elementlere ait aletsel değişkenler ve tulyum(III) hidroksit ile krom türlemesinde tayin edilen krom metaline ait aletsel değişkenler verilmiştir.

AAS ile yapılan analizlerde kalibrasyon doğrularını oluşturmak için, yüksek saflıkta sertifikalı 1000 mg/L’lik kalibrasyon standartları kullanılmıştır. Bu stok çözeltilerin seyreltilmesi ile, metal iyonlarının gerekli çalışma aralığında çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışmalarda eser metal iyonlarının çöktürülmesi, Hettich marka Rotina 38 model santrifüj cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

8.2. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler [6, 37]

pH 2 Tamponu: 13.79 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tartılarak az miktarda su ile çözüldükten sonra üzerine % 85’lik H_3PO_4 çözeltisinden 9 mL ilave edildi. Son hacim su ile 500 mL’ye tamamlandı.

Tablo 8.1. Alevli AAS İçin Aletsel Değişkenler.

Metal	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Alev Tipi Yanıcı/Yakıcı	Yakıt Akış Hızı (L/dk)
Fe	248.3	0.2	15	Hava/Asetilen	1.0
Ni	232.0	0.2	15	Hava/Asetilen	1.0
Co	240.7	0.2	15	Hava/Asetilen	1.0
Mn	279.5	0.2	12	Hava/Asetilen	1.0
Cr	357.9	0.5	12	Azot Oksit/Asetilen	3.8
Pb	217.0	0.5	10	Hava/Asetilen	1.0

pH 3 Tamponu: 13.78 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tartılarak az miktarda su ile çözüldükten sonra üzerine % 85'lik H_3PO_4 çözeltisinden 600 μL ilave edildi. Son hacim su ile 500 mL'ye tamamlandı.

pH 4 Tamponu: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tuzundan 77 g tartılarak az miktarda suda çözüldü. Üzerine 14.3 M CH_3COOH çözeltisinden 413 mL ilave edilerek hacmi su ile 500 mL'ye tamamlandı.

pH 5 Tamponu: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzundan 13.10 g tartılarak az miktarda suda çözüldü. Aynı şekilde 2.40 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzundan alınıp bir miktar suda çözüldükten sonra, bu iki çözelti karıştırılarak saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.

pH 6 Tamponu: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tuzundan 58.5 g tartılarak az miktarda suda çözüldü. Üzerine 2.5 mL derişik CH_3COOH alınıp su ile 500 mL'ye tamamlandı.

pH 7 Tamponu: 0.44 g $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tartılarak az miktarda su içinde çözüldükten sonra üzerine 1 M HCl 'den 2.5 mL ilave edilerek son hacim su ile 250 mL'ye tamamlandı.

pH 8 Tamponu: 53.5 g NH_4Cl tartılarak az miktarda su ile çözüldü ve üzerine 4 mL derişik NH_3 çözeltisi ilave edilerek su ile hacmi 500 mL'ye tamamlandı.

pH 9 Tamponu: 0.1 M 500 mL NH_4Cl çözeltisinden 500 mL alınarak 250 mL 0.1 M NH_3 çözeltisi ile karıştırılarak hazırlandı.

pH 10 Tamponu: 37 g NH_4Cl tartılarak az miktarda su ile çözüldükten sonra 14.7 M 285 mL NH_3 çözeltisi ilave edilerek son hacim su ile 500 mL'ye tamamlandı.

9-Fenil-3-floron (% 0.5 w/v): 0.5 g 9-fenil-3-floron'dan (Fluka) tartılarak, 1 mL 0.1 M NaOH'te çözüldü ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Cu(II) (1000 mg/L) Çözeltisi: 3.78 g bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tuzundan (Merck) tartılarak suda çözüldü ve hacmi 1000 mL'ye tamamlandı.

Tulyum (III) çözeltisi (% 0.2 w/v): 0.2 g Tm_2O_3 (Fluka) tartıldıktan sonra, 1 M HNO_3 eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde ısıtılarak çözüldü ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Krom (III) Stok Çözeltisi (1000 mg/L): Analitik saflıktaki $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzundan (Merck) 7.696 g tartılıp saf su ile çözülerek 1000 mL'ye tamamlandı. Deney yapılırken, bu stoktan uygun seyreltmeler hazırlanarak kullanıldı.

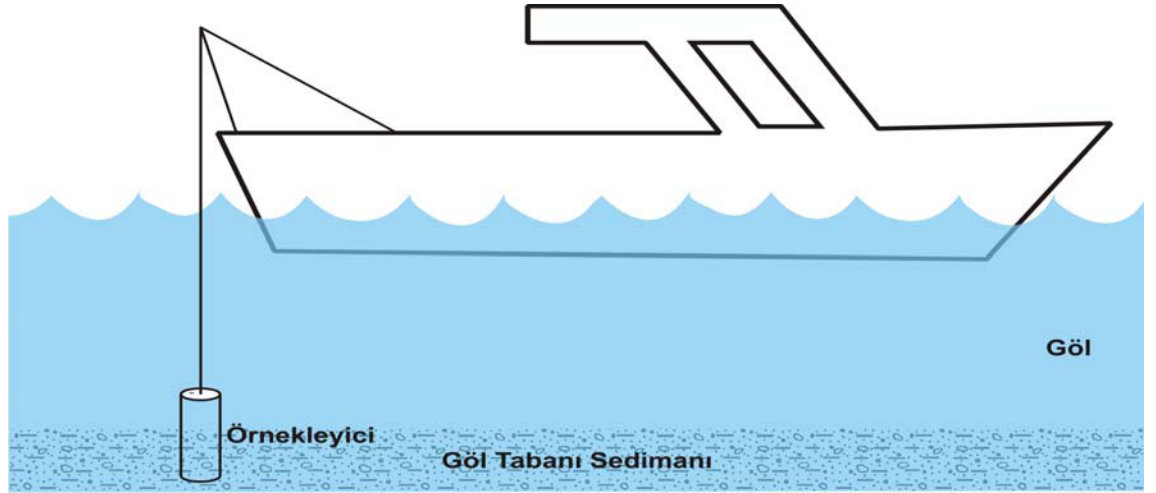
Krom (VI) Stok Çözeltisi (1000 mg/L): Analitik saflıktaki $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'tan (Merck) 2.829 g tartılıp saf su ile çözülerek 1000 mL'ye tamamlandı. Deneyin yapıldığı gün, uygun seyreltme yapılarak kullanıldı.

Bu çalışmada membran filtre olarak, çapı 22 mm, gözenek büyüklüğü 0.45 μm olan MFS marka selüloz nitrat membran filtre kullanıldı.

8.3. Analizi Yapılacak Örneklerin Alınması

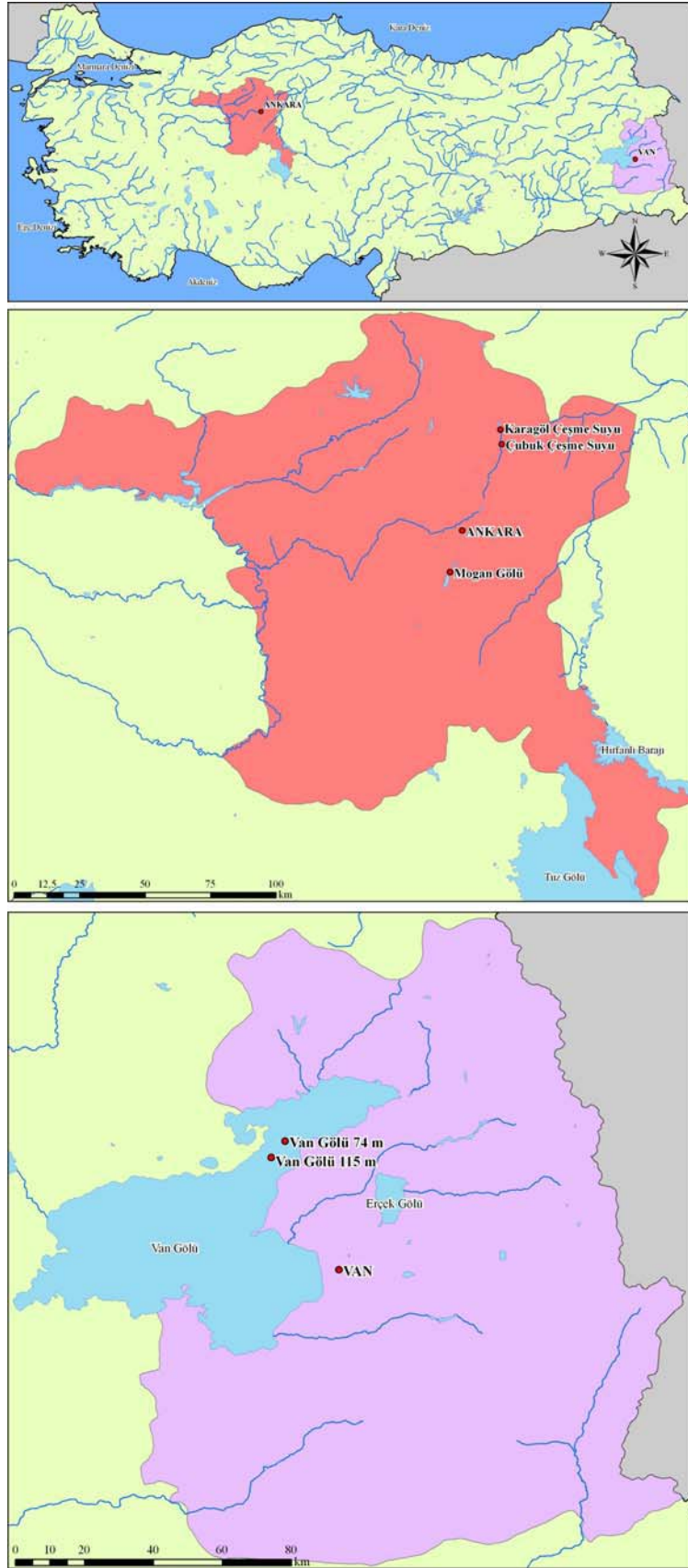
Cu(II)/ 9-fenil-3-floron sistemi ile geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi, iki çeşme suyu, bir göl suyu ve Van gölü'nden iki farklı derinlikten alınan sediment örneklerine uygulandı. Çeşme suları Ankara'nın Çubuk ilçesinden ve Çubuk ilçesi sınırları içinde yer alan Karagöl'den alınarak analizleri yapıldı. Örnekler polietilen kaplarda laboratuvara getirildi ve 0.45 μm gözenek çaplı selüloz nitrat membran filtreden süzildükten sonra geliştirilen yöntem uygulandı. Göl suyu ise Ankaranın Mogan gölünden alındı. Laboratuvara getirilen göl suyu örneği selüloz nitrat membran filtreden süzildükten sonra, geliştirilen yöntem uygulandı. Şekil 8.1'de alınan örnek noktalarının haritası görülmektedir.

Sediment örnekleri (dip çamuru) ise, Van Gölünün 74 ve 115 m derinliklerinden alındı (Şekil 8.2). Sediment örnekleri hydrolab cihazının yanına plastik bir borunun bağlanmasıyla alındı. Derinlik ise, teknenin derinlik ölçer cihazı ile belirlendi. Alınan sediment örnekleri 110°C’de etüvde kurutuldu ve agat havanda öğütüldükten sonra 200 mesh’lik elekten elendi. Standart referans maddeleri olarak Montana I toprak (NIST-SRM 2710) ve göl dip çamuru (IAEA-SL-1) kullanılmıştır.

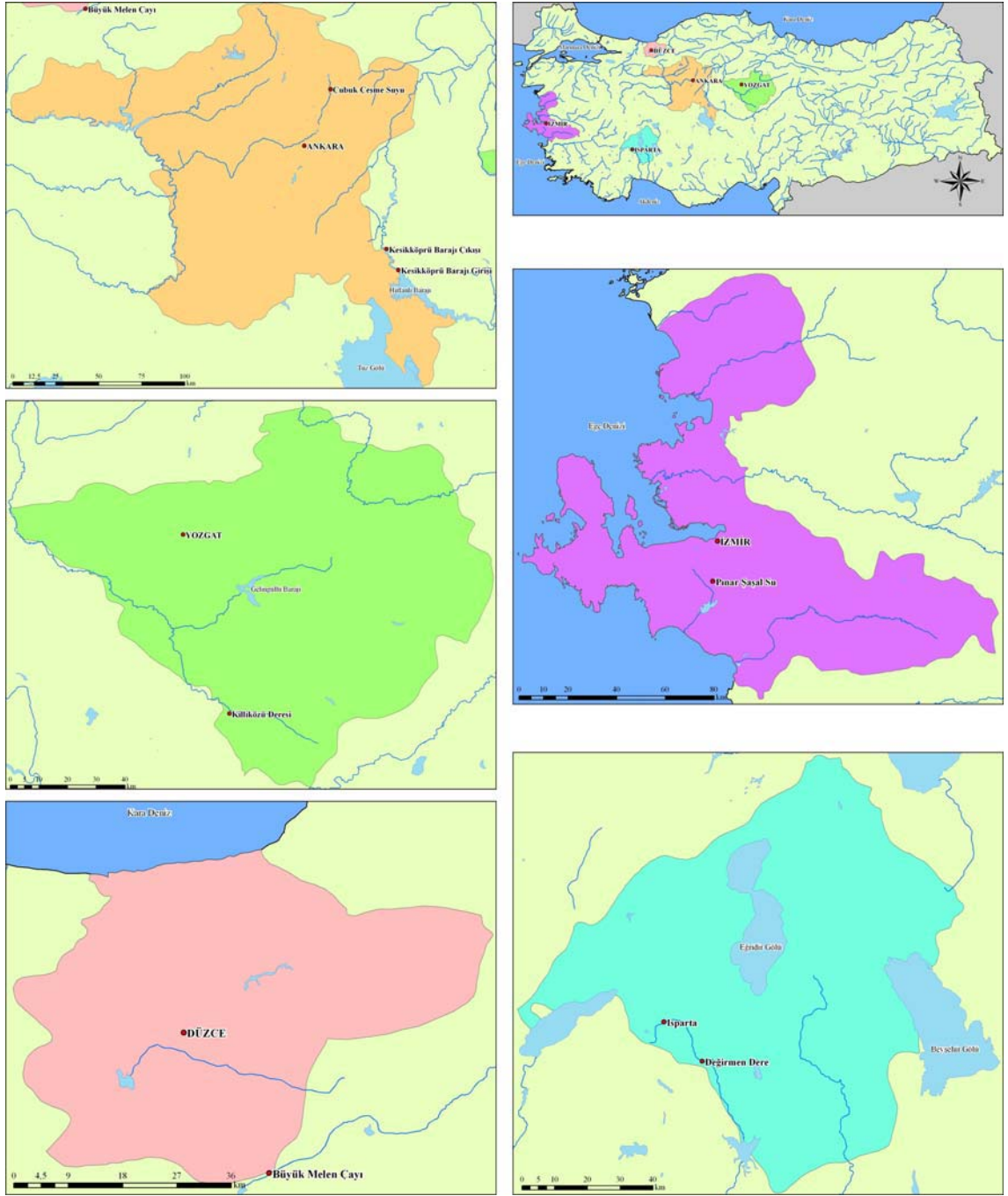


Şekil 8.2. Sediment Örneklerinin Alınışı.

Tulyum(III) hidroksit kullanılarak geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi çeşitli su örneklerine uygulandı. İzmir ve Ankara’nın Çubuk ilçesinden alınan şehir şebeke sularına uygulandı. Büyük Melen Çayından ve Kızılırmak Nehri Kesikköprü Baraj giriş ve çıkışlarından alınan su örneklerine de uygulanarak Cr(III) ve Cr(VI) miktarları belirlendi. Ayrıca, Isparta ve Yozgatta bulunan krom maden yataklarından alınan su örneklerine de geliştirilen yöntem uyguladı. Isparta’da bulunan ve atığı Değirmendere’ye boşalan krom madeninden alınan su numunesi arıtma çıkışından alındı. Yozgat’ta bulunan ve atığı Killiközü Deresine karışan krom madeninde alınan su numunesi ise, Killiközü deresine karıştıktan sonra alındı. Alınan yerleri gösteren harita Şekil 8.3’de görülmektedir. Bu örnekler, polietilen kaplarda laboratuvara getirildi ve analize başlamadan 0.45 µm gözenek çaplı selüloz nitrat membran filtreden süzildükten sonra geliştirilen yöntem uygulandı.



Şekil 8.1. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme Yöntemi İçin Örnek Alınan Noktaların Haritası.



Şekil 8.3. Birlikte Çöktürme ile Krom Türlleme Metodu İçin Örnek Alınan Noktaların Haritası.

8.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi

Tez çalışmasının bu bölümünde, çeşitli ortamlarda eser düzeylerde bulunan Au(III), Bi(III), Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Th(IV) ve U(VI) metal iyonlarının, taşıyıcı element olarak Cu(II) metali, ligant olarak da % 0.5' lik (w/v) 9-fenil-3-floron kullanılarak birlikte çöktürme tekniği ile zenginleştirilmelerine yönelik

çalışmalar yapılmıştır. Son çözeltide bulunan kobalt, krom, demir, mangan, nikel ve kurşun metal iyonlarının tayinleri FAAS ile, altın, bizmut, uranyum ve toryum metal iyonlarının tayinleri ise ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Analit iyonlarını içeren model çözeltilerle çalışılarak, metal iyonlarının geri kazanımlarında etkili olan çeşitli deneysel parametrelerin optimum koşulları belirlenmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi çeşitli su ve sediment örneklerine uygulanmıştır.

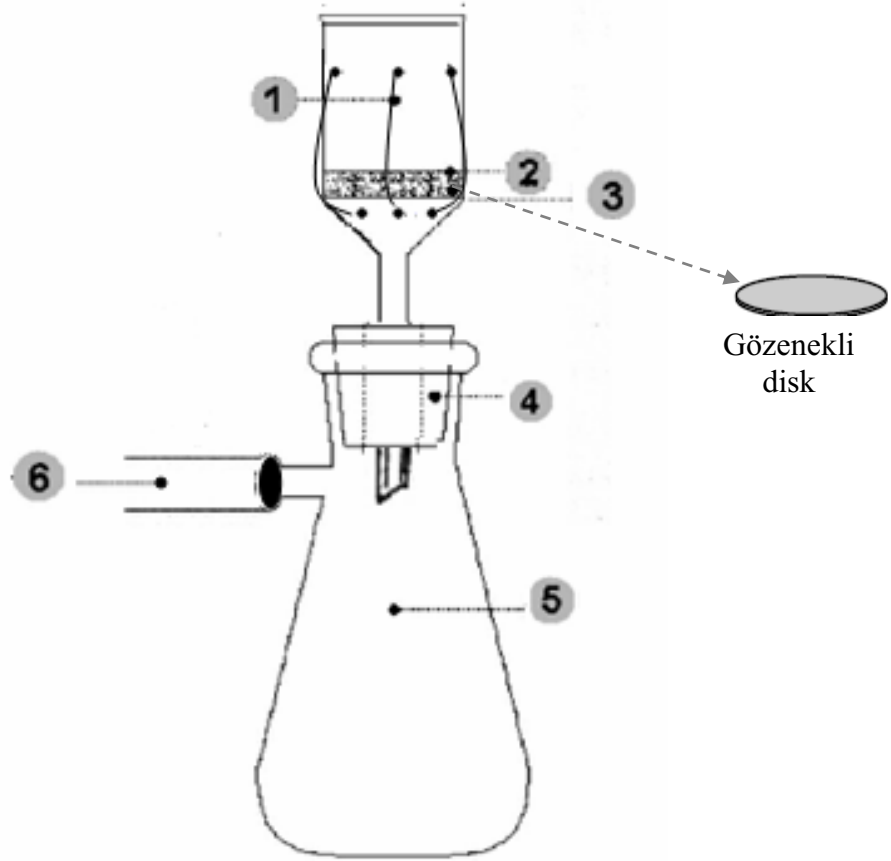
8.4.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Zenginleştirilme İşlemi

Cu(II)-9-fenil-3-floron ile birlikte çöktürme yönteminin parametrelerinin optimize edilmesinde model çözeltiler kullanıldı. 10 mL'lik santrifüj tüplerine, 5 µg (0.5 mg/L) Fe(III), Mn(II), Co(III) ve Ni(II), 10 µg (1 mg/L) Pb(II) ve Cr(III), 0.5 µg (0.05 mg/L) Au(III), Bi(III) ve 0.2 µg (0.02 mg/L) U(VI) ve Th(IV) metal iyonlarından ara stok olarak eklendi. Taşıyıcı element olarak 1000 µL 1000 mg/L'lik Cu(II) çözeltisinden, 1000 µL % 0.5 (w/v) 9-fenil-3-floron çözeltisinden eklenildi. Daha sonra 2 mL sodyum borat tamponu eklenerek model çözeltilerin pH'ları 7'ye ayarlandı ve eser elementlerin çökmesi sağlandı. 10 dakika bekletildikten sonra, çözelti santrifüjde 3500 rpm hızında 20 dakika santrifüjlendi. Dekantasyon yapılarak üstteki berrak çözelti atıldı. Geri kalan çökeleğe 1000 µL derişik HNO₃ eklenerek çözüldü ve son çözelti hacmi saf su ile 5 mL'ye tamamlandı. Son çözeltide bulunan Fe(III), Pb(II), Co(III), Cr(III), Mn(II) ve Ni(II) tayinleri alevli AAS, Au(III), Bi(III), U(VI), ve Th(IV) tayinleri de ICP-MS kullanılarak gerçekleştirildi. 10 mL'den daha yüksek hacimlerde çalışma yapılırken ise santrifüj yerine membran filtre kullanıldı. Oluşan çökelek selüloz nitrat membran filtreden geçirildi. Çökelek ile yüklü membran filtre, küçük bir behere alındı. Daha sonra üzerine 1000 µL derişik HNO₃ eklendi ve çökelek ile yüklü membran filtre ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. 1M HNO₃ ile 5 mL'ye tamamlandıktan sonra, metallerin tayinleri yapıldı. Yapılan tüm işlemler şematik olarak Şekil 8.5'de verilmektedir.

8.4.2. Birlikte Çöktürme Yönteminde Süzme Düzeneginin Hazırlanışı

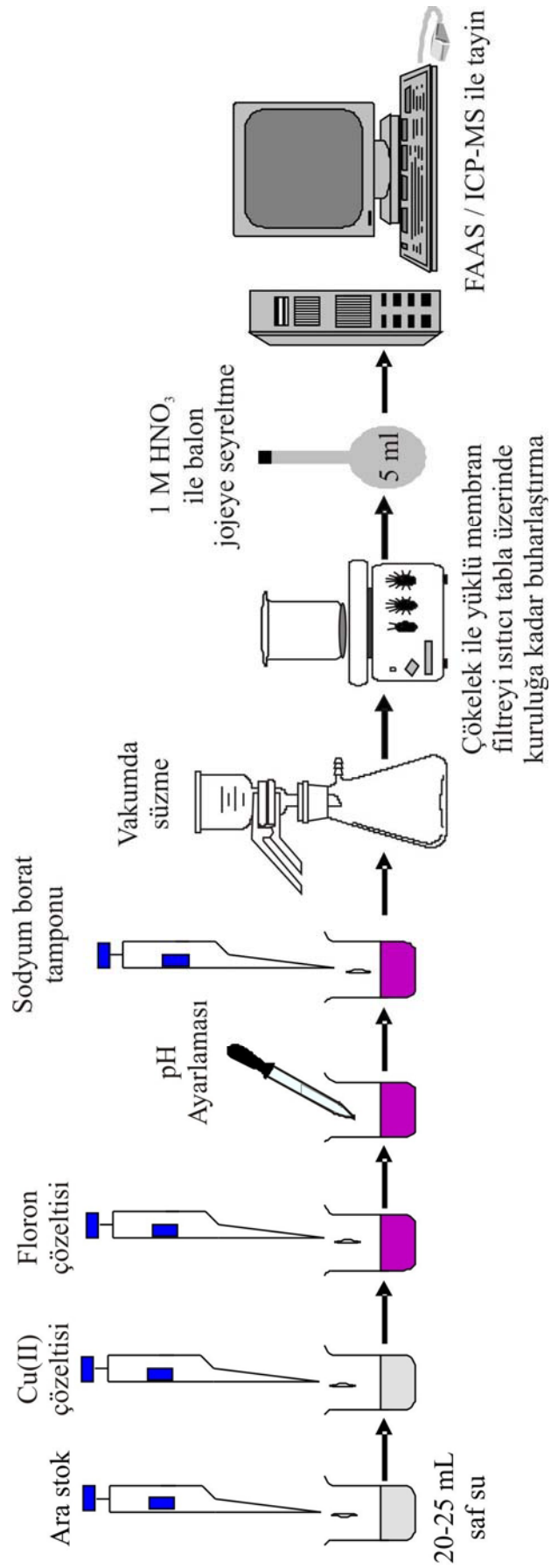
Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak yapılan zenginleştirme yönteminde, kullanılan süzme düzeneği Şekil 8.4'de gösterilmiştir. Süzme hunisi iki parçadan oluşmaktadır.

Süzme hunisinin alt kısmında bulunan gözenekli diskin üzerine, çapı 47 mm ve gözenek büyüklüğü 0.45 μm olan selüloz nitrat membran filtre yerleştirildi.



Şekil 8.4. Süzme Düzenegi: (1) Süzme Hunisi, (2) 0.45 μm Selüloz Nitrat Membran Filtre, (3) Gözenekli Disk, (4) Mantar Tıpa, (5) Nuçe Erlen, (6) Vakum Pompası.

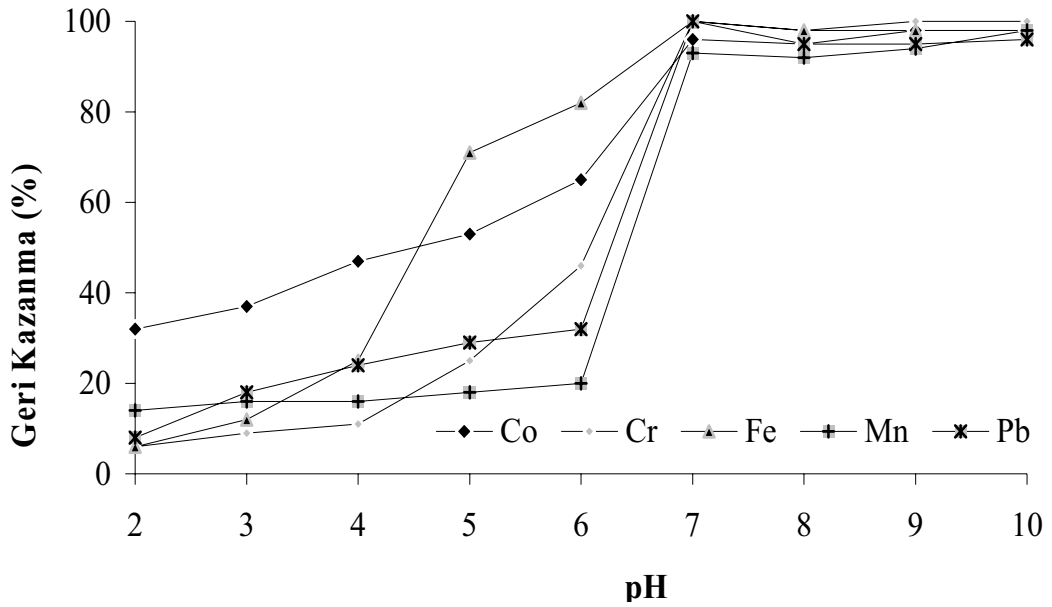
Huninin ikinci bölmesi de membran filtre üzerine yerleştirildi. Daha sonra eser element ile yüklü çökelek süzme hunisine aktarılarak, vakum altında örneğin membran filtre üzerinde tutunması sağlandı. Geliştirilen yöntemin optimum şartlarının belirlenmesi için pH, ligant miktarı, taşıyıcı element miktarı, çökelek oluşum süresi, örnek hacmi, yabancı iyon ve metallerin, incelenen metal iyonlarının geri kazanımlarına etkileri incelendi.

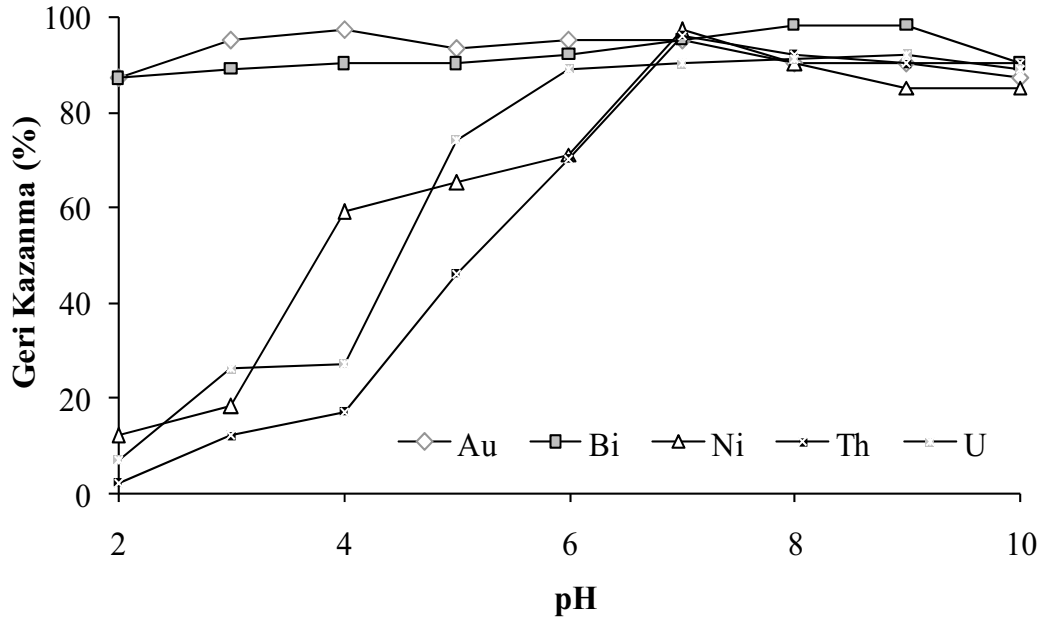


Şekil 8.5. Cu (II)-9-fenil-3-floron İle Birlikte Çöktürme Yönteminin Deneysel Akış Şeması.

8.4.3. Eser Metal İyonlarının Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi

Fe(III), Co(II), Mn(II), Ni(II), Au(III), Pb(II), Cr(III), Bi(III), U(VI) ve Th(IV)'ün Cu(II)-9-fenil-3-floron sisteminde geri kazanma değerlerine pH'nın etkisi pH 2-10 aralığında incelendi. Bunun için metal iyonlarını içeren model çözeltilere 1000 μ L 1000 mg/L'lik Cu(II) çözeltisinden ve 1000 μ L % 0.5 (m/v) 9-fenil-3-floron eklendi. Daha sonra yeterli hacimlerde tampon çözeltiler eklendi ve eser metal iyonları, bu pH değerlerinde birlikte çöktürülerek tayin edildi. Çökelek süzülüp derişik HNO₃ ile çözüldükten sonra 10 ml'ye tamamlandı. Fe(III), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), ve Cr(III) alevli AAS ile Au(III), Bi(III), U(VI) ve Th(IV) ise ICP-MS ile tayin edildi. Sonuçlar Şekil 8.6'da verilmiştir.





Şekil 8.6. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi (N=3).

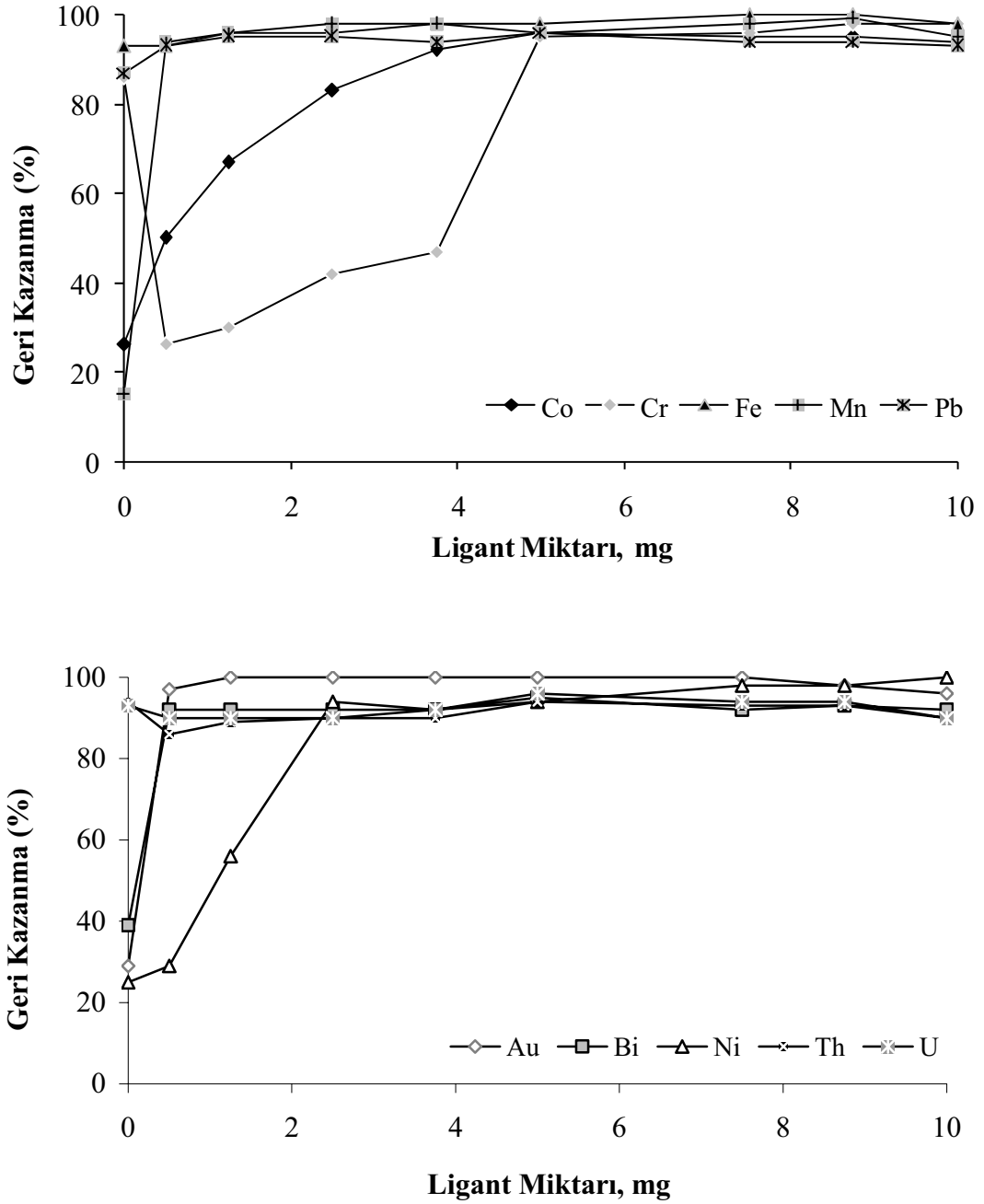
Buna göre; Ni(II) pH 7'de, Fe(III), Mn(II), Cr(III), Co(II), Pb(II) ve Th(IV) pH 7-10, Au(III) pH 3-7, Bi(III) pH 6-9, U(VI) ise pH 7-9 aralığında kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Metallerin geri kazanımları genel olarak pH 7-10 aralığında kantitatifdir. pH 7'nin üzerinde bazı metal iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökebileceği düşünüldüğünden, daha sonraki çalışmalar için optimum pH olarak sodyum borat tamponu ile ayarlanmış pH 7 seçilmiştir.

8.4.4. Ligand Miktarının Etkisi

Birlikte çöktürme işleminde çöktürücü reaktif olarak kullanılan 9-fenil-3-floron'un çalışılan eser elementlerin geri kazanma verimlerine etkisini inceldi. Bu amaçla, pH 7 de 0-10.0 mg aralığında floron içeren model çözeltiler hazırlanarak birlikte çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.7'de gösterilmiştir.

Bu sonuçlara göre; Fe(III), U(VI) ve Th(IV) hiç ligant kullanılmadan da % 90'ın üzerinde geri kazanılabilmektedir. Bu metallerin Cu(II) ile hidroksitleri şeklinde çökmüş olabileceği düşünülmektedir. Floron ligantı kullanılmadığı zaman diğer metallerin geri kazanımları ise düşüktür. Fe(III), Mn(II), Bi(III), Pb(II) ve Au(III), 0.5-10.0 mg 9-fenil-3-floron aralığında kantitatif olarak geri kazanılırken, Co(III) ve Cr(III) 5.0-10.0 mg

aralığında, Ni(II) 2.5-10.0 mg aralığında, U(VI) ve Th(IV) metal iyonları ise 5.0-8.75 mg aralığında kantitatifdir.



Şekil 8.7. Analitlerin Geri Kazanılmasına 9-fenil-3-floron'un Etkisi (N=3).

8.4.5. Taşıyıcı Element (Cu(II)) Miktarının Etkisi

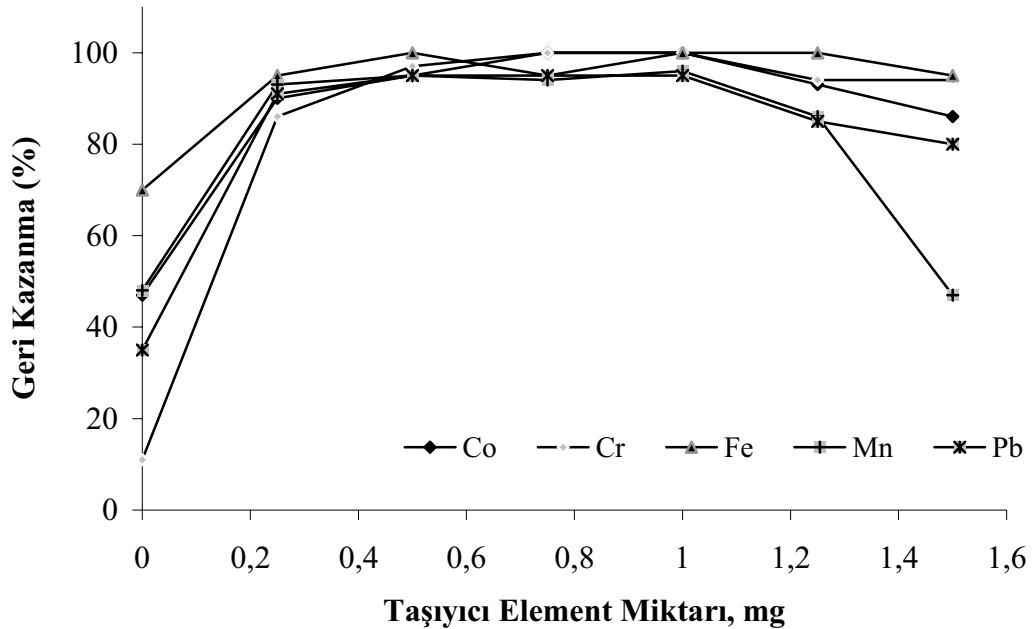
Eser elementlerin 9-fenil-3-floron ile birlikte çöktürülmesinde taşıyıcı element olarak kullanılan bakırın miktarının etkisi incelendi. Bunun için 0-1.5 mg aralığında Cu(II) çözeltisi eklendi ve eser metal iyonları birlikte çöktürülerek bu aralıklarda tayin edildi.

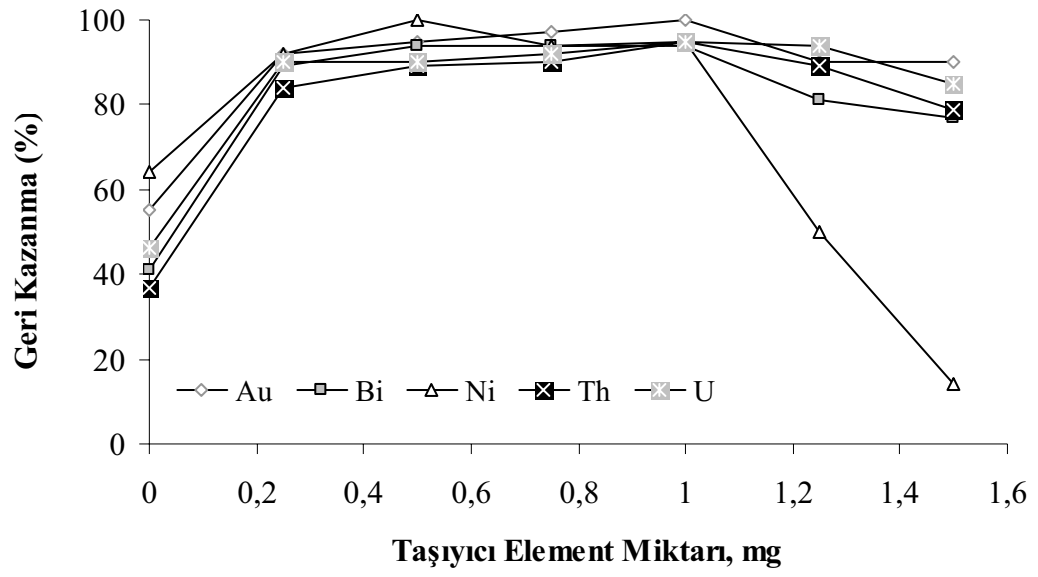
Geri kazanma verimlerinin Cu(II) çözeltisinin miktarı ile değişimi, Şekil 8.8’de gösterilmiştir. Sonuçlara göre, Cr(III) ve Fe(III) metal iyonları çalışılan tüm aralıklarda kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bu sonuçlar ışığında, bundan sonraki çalışmalarda taşıyıcı element olarak tüm metal iyonlarının geri kazanımlarının en iyi olduğu 1 mg Cu(II) miktarı kullanılmıştır.

8.4.6. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi

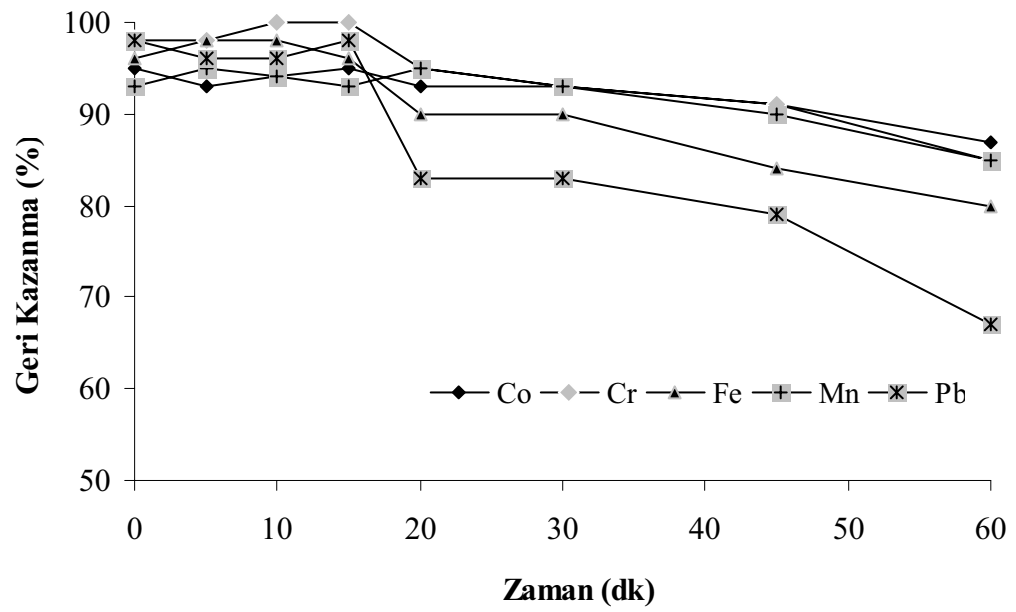
Cu(II)-9-fenil-3-floron ile birlikte çöktürmede yöntemin optimizasyonu ile bulunan optimum ortam pH’ı ve reaktif miktarları belirlendikten sonra oluşturulan çökeleğin bekletilme süresinin eser metal iyonlarının geri kazanma verimlerine etkisi incelendi.

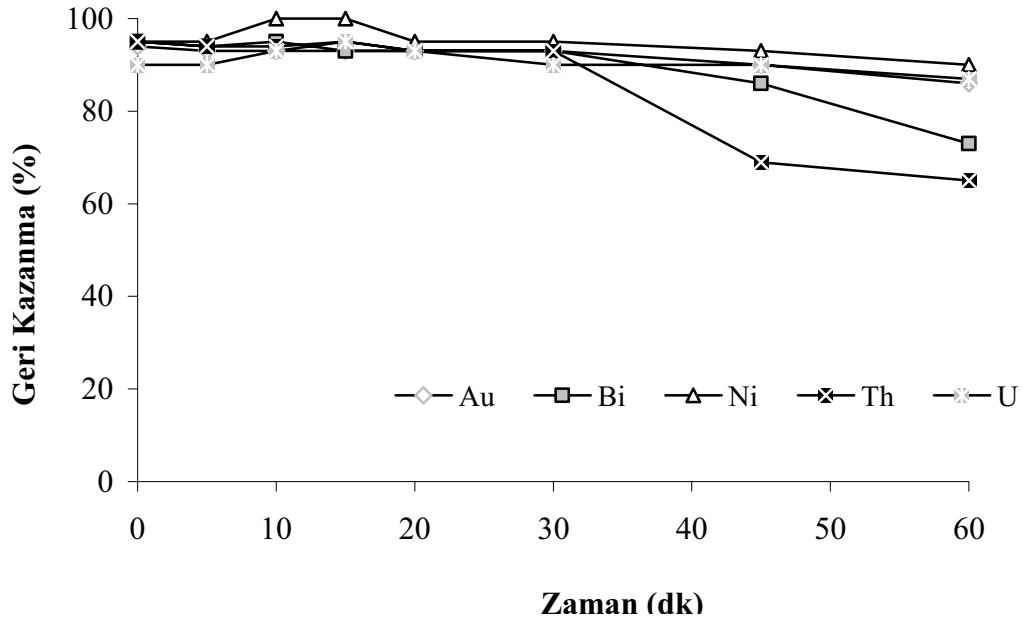
Oluşturulan çökelekler farklı sürelerde bekletildi (0-60 dk). Yapılan çalışmaya ait sonuçlar Şekil 8.9’da verilmiştir. Buna göre; metallerin geri kazanma verimleri 0-15 dk aralığında kantitatif olarak geri kazanılmıştır. 15. dakikadan sonra ise bazı elementlerin geri kazanma değerlerinde düşüşler gözlenmiştir.





Şekil 8.8. Analitlerin Geri Kazanılmasına Taşıyıcı Element Miktarının Etkisi (N=3).



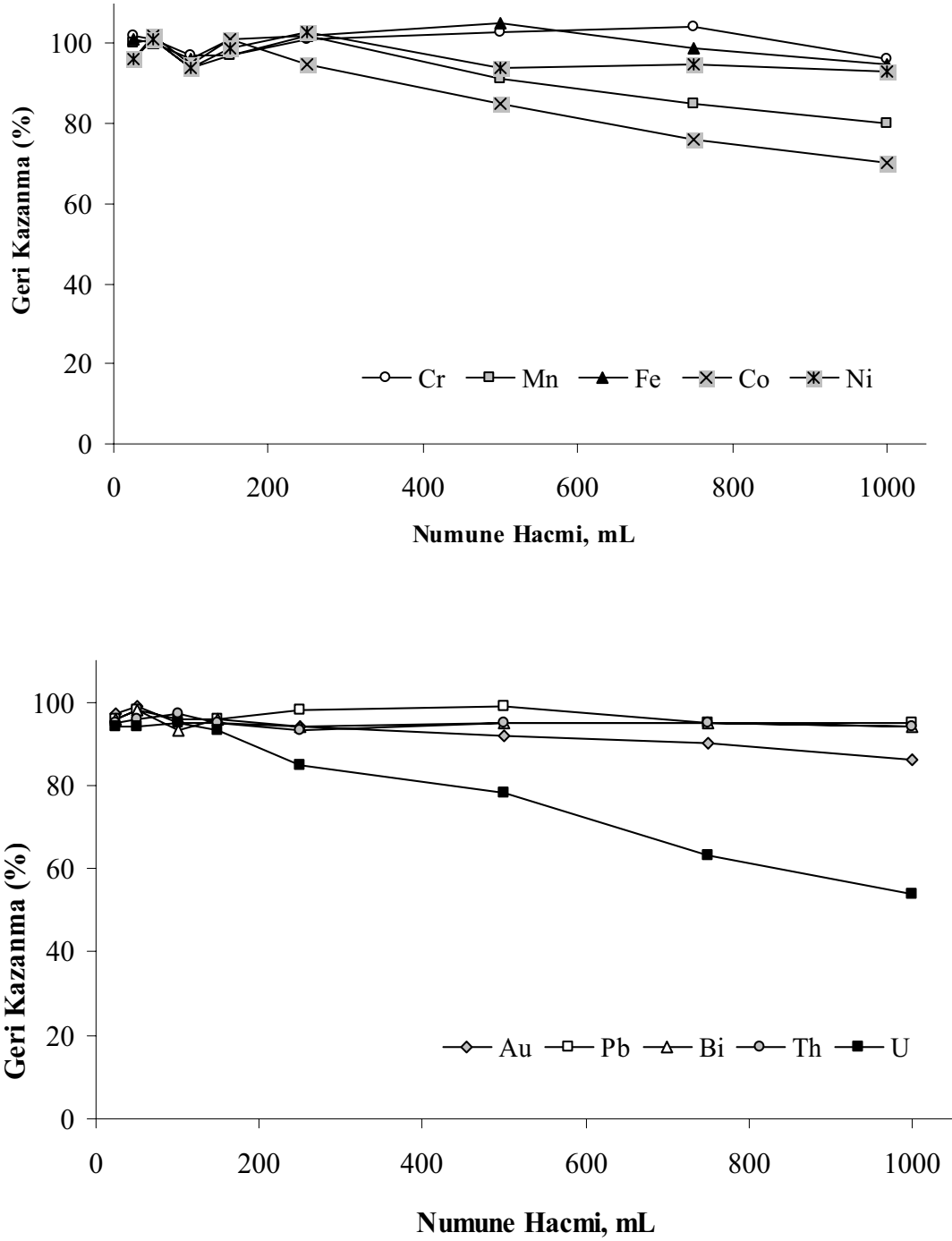


Şekil 8.9. Analitlerin Geri Kazanılmasına Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi (N=3).

8.4.7. Çözelti Hacminin Etkisi

Büyük hacimli örneklerden çok küçük derişimli analitlerin tayini önemli olduğundan, çözelti hacminin yüksek olması istenir. Çünkü çözelti hacmi ne kadar büyük, son çözelti hacmi de ne kadar küçük ise zenginleştirme faktörü de o kadar büyük olacaktır. Ancak çok yüksek hacimlerde de analitlerin geri kazanımlarında azalmalar olabilir. Bu nedenle çözelti hacminin belirlenmesi önemlidir. Çözelti hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimlerine etkisi 25-1000 mL arasında model çözeltiler hazırlanarak incelendi. Oluşan çökeleğin süzülebilmesi için selüloz nitrat membran filtreler kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.10'da verilmiştir.

pH 7'de, Fe(III), Cr(III), Pb(II), Ni(II), Bi(III) ve Th(IV) çalışılan bu aralıklarda kantitatif olarak geri kazanıldı. Co(II), Mn(II) ve Au(III) 25-250 mL aralığında geri kazanılırken, U(VI)'un geri kazanımının ise 150 mL'ye kadar kantitatif olduğu görüldü. 150 mL'den sonra ise kantitatif geri kazanım elde edilememiştir. Buradan tüm metallerin geri kazanılabildiği numune hacminin 150 mL olduğu sonucuna varıldı. Elementlerin kantitatif olarak geri kazanılabildiği minimum eluent hacmi 5 mL, numune hacmi de 150 mL olduğundan zenginleştirme faktörü 30 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8.10. Analitlerin Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi (N=3).

8.4.8. Yabancı İyonların Etkisi

Gerçek örneklerde ağır metallerin tayini matriks etkisinden dolayı zordur. Matriks etkisini incelemek için, su örneklerinde ana bileşen olarak bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve SO_4^{2-} gibi iyonlar ile Al(III), Cr(III), Fe(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) ve Co(II) metal iyonlarının analit iyonlarının geri kazanma değerleri üzerine etkisi incelendi. Farklı

derişimlerde bu iyonların bulunduğu model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanarak metallerin geri kazanımları incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.2’de gösterilmiştir.

Sonuçlara göre, matriks iyonlarının incelenen derişim aralıklarında altın, bizmut, krom, demir, kurşun ve toryum iyonlarını genel olarak etkilemediği görülmüştür. Mangan, kobalt, nikel ve uranyum iyonlarının ise çalışılan bu aralıklarda incelenenen matriks iyonlarından daha çok etkilendiği görülmüştür. Buradan da geliştirilen yöntemin, matriks iyonlarından daha az etkilenen Au(III), Bi(III), Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Th(IV) metal iyonlarının, daha çok etkilenen Mn(II), Co(II), Ni(II) ve U(VI) metal iyonlarına nazaran ayrılması ve zenginleştirilmesinde daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 8.2. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Matris İyonlarının Etkisi (N=3).

Eklenen Tuz	Derişim (mg/L)	Geri Kazanım, %									
		Au	Bi	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Th	U
Na ⁺	NaCl	94±2*	94±4	72±2	104±4	102±3	77±4	76±4	99±1	95±3	85±3
K ⁺		88±3	87±3	69±5	101±1	104±4	59±4	57±3	101±2	95±2	76±2
	KCl	82±5	69±3	58±3	101±4	103±5	54±5	48±5	99±4	91±4	65±4
		250	95±2	100±2	98±1	98±1	95±1	94±3	100±1	95±4	85±4
		500	97±3	98±4	100±2	100±3	93±2	93±1	102±3	95±1	85±2
Ca ²⁺		500	95±1	70±3	100±1	98±1	40±3	21±4	99±1	95±2	80±3
	CaCl ₂	1000	95±2	60±3	102±3	101±2	38±2	13±2	99±1	96±3	75±2
Mg ²⁺		500	96±3	94±2	101±2	100±1	49±2	40±2	99±1	95±2	72±4
	MgCl ₂	1000	80±4	94±2	99±1	100±2	46±4	21±2	101±1	100±1	20±2
SO ₄ ²⁻		500	98±1	95±1	102±2	100±2	90±1	85±1	98±1	100±2	90±1
	Na ₂ SO ₄	1000	99±2	98±2	100±1	102±4	70±2	83±5	101±3	101±4	85±2
Al ³⁺		5	102±1	104±3	95±1	101±1	90±1	93±2	100±1	103±3	96±3
	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	10	95±2	98±1	80±2	100±2	75±1	90±2	98±1	100±1	95±2
Cr ³⁺		5	100±1	100±2	95±1	102±1	92±1	100±3	101±1	104±1	94±2
	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	10	98±1	100±1	90±3	102±3	80±1	95±1	98±1	98±2	92±1
Fe ³⁺		20	95±3	98±2	81±2	96±1	66±2	94±1	94±1	99±1	89±1
		5	100±1	100±1	95±1	100±1	90±1	96±1	100±1	101±1	96±1
	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	10	95±3	102±2	93±1	-	65±3	95±2	99±2	100±1	94±2
		5	98±2	96±2	80±2	104±1	65±1	93±2	101±2	98±1	94±2
Zn ²⁺		10	94±1	99±3	70±1	100±1	50±4	90±1	100±2	94±1	96±2
	NiCl ₂ .6H ₂ O	5	101±1	95±1	90±1	98±1	75±1	-	104±3	97±2	96±1
Pb ²⁺		10	99±2	97±3	80±2	98±2	70±2	-	101±1	96±1	96±3
	PbCl ₂	5	102±1	95±1	85±2	103±2	75±2	93±1	-	95±1	94±1
Co ²⁺		10	99±1	96±2	75±3	100±1	70±4	90±1	-	96±2	94±2
	CoCl ₂ .6H ₂ O	5	100±2	95±1	-	102±2	102±1	93±1	102±1	98±1	96±2

* $\bar{X} \pm s$

8.4.9. Zenginleştirme Yönteminin Tekrarlanabilirliği

Optimum zenginleştirme şartlarını belirledikten sonra, yöntemin tekrarlanabilirliğini belirlemek amacıyla incelenen metal iyonlarını içeren model çözeltilerle 7 paralel çalışma yapıldı ve tekrarlanabilirliğin ölçüsü olan % bağıl standart sapma (BSS) ile güven aralığı değerleri belirlendi. Metal iyonlarının gözlenebilme sınırının tayin edilebilmesi için, 150 mL'lik kör çözeltiler ile 15 paralel çalışma yapıldı. Sonuçlar Tablo 8.3'de görülmektedir.

Tablo 8.3. Metal İyonlarının Optimum Şartlardaki Geri kazanımlarının % B.S.S. Güven Aralığı ve Gözlenebilme Sınırı Değerleri.

Element	% R	% BSS*	Güven Aralığı**	Gözlenebilme Sınırı***
Cr	99	1.6	0.7	6.1 µg/L
Pb	98	2.2	2.0	3.6 µg/L
Fe	99	2.8	2.5	13 µg/L
Au	93	2.2	1.9	1.1 ng/L
Bi	93	1.6	1.3	0.6 ng/L
Th	95	2.6	2.3	6.7 ng/L

* $s / \bar{X} \times 100$; ** Güven Aralığı, $\pm ts / \sqrt{N}$, $P = 0.95$ ($N=7$)

*** $GS = X_{kör} + 3s_{kör} / ZF$, ($V_{örnek} = 150$ mL, $V_{son} = 5$ mL, $N=15$)

8.4.10. Yöntemin Analitik Performansı

Gerçek örnek analizine geçmeden önce yöntemin doğruluğunu test etmek için, 150 mL Ankara çeşme suyu ve Beypazarı maden suyuna bilinen miktarda analit ilave edildi. Bu amaçla 150 mL çeşme suyu ve maden suyu numunelerine Cr(III), Fe(III) ve Pb(II)'dan 5, 10, 15 µg, ve Au(III), Bi(III) ve Th(IV)'dan 0.25, 0.50 ve 0.75 µg eklendi ve geliştirilen yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.4'de verilmiştir.

Cu(II)-9-fenil-3-floron ile yapılan birlikte çöktürme ile zenginleştirme sonrası hem çeşme suyundan hem de maden suyundan metaller kantitatif olarak geri kazanılabilmektedir. Buradan da geliştirilen yöntemin çeşme ve maden sularında

Fe(III), Cr(III), Pb(II), Bi(III), Au(III) ve Th(IV) metallerinin analizine uygun olduğu görülmüştür.

Tablo 8.4. Ankara Çeşme ve Beypazarı Maden Suyunda Au, Bi, Cr, Pb ve Th İyonlarının Geri Kazanımları ($V_{\text{örnek}}$: 150 mL, V_{son} : 5 mL, $N=4$).

Analit	Eklenen $\mu\text{g/L}$	Çeşme Suyu		Maden Suyu	
		Bulunan $\mu\text{g/L}$	Geri Kazanım %	Bulunan $\mu\text{g/L}$	Geri Kazanım %
Au	0	GSA	-	GSA	-
	1.7	1.6 ± 0.1	94 ± 4	1.6 ± 0.1	94 ± 4
	3.3	3.2 ± 0.1	96 ± 3	3.2 ± 0.2	96 ± 3
	5.0	4.6 ± 0.2	92 ± 3	4.8 ± 0.2	96 ± 3
Bi	0	GSA	-	GSA	-
	1.7	1.6 ± 0.1	94 ± 3	1.6 ± 0.1	94 ± 4
	3.3	3.2 ± 0.1	96 ± 4	3.2 ± 0.1	96 ± 3
	5.0	4.8 ± 0.2	96 ± 4	4.7 ± 0.2	94 ± 3
Cr	0	GSA	-	GSA	-
	33.0	34.6 ± 0.6	104 ± 3	34.0 ± 1.3	103 ± 3
	66.0	64.0 ± 2.5	96 ± 4	64.3 ± 2.0	97 ± 4
	100.0	100.6 ± 2.0	101 ± 2	94.7 ± 1.0	96 ± 3
Fe	0	21.3 ± 2.7	-	23.7 ± 0.9	-
	33.0	55.3 ± 1.3	103 ± 4	59.3 ± 1.5	107 ± 5
	66.0	85.3 ± 2.7	97 ± 4	91.3 ± 1.0	102 ± 4
	100.0	116.7 ± 1.0	96 ± 3	118.3 ± 1.5	95 ± 3
Pb	0	6.7 ± 1.3	-	GSA	-
	33.0	38.7 ± 2.0	97 ± 4	31.4 ± 1.5	96 ± 4
	66.0	72.0 ± 2.7	98 ± 4	64.0 ± 1.0	95 ± 3
	100.0	104.0 ± 3.3	97 ± 3	94.0 ± 2.0	94 ± 3
Th	0	GSA	-	GSA	-
	1.7	1.6 ± 0.1	95 ± 2	1.6 ± 0.1	94 ± 3
	3.3	3.2 ± 0.1	95 ± 2	3.1 ± 0.1	94 ± 3
	5.0	4.7 ± 0.1	94 ± 3	4.7 ± 0.2	93 ± 3

$\bar{X} \pm s$, GSA: Gözlenebilme sınırının altında

8.4.11. Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntem, Ankara'nın Çubuk ilçesinden ve çubuk ilçesi sınırları içinde yer alan Ankara'ya 68 km uzaklıktaki Karagöl'den alınan çeşme sularına ve Ankara'nın Mogan Gölünden alınan göl suyu analizlerine uygulandı. Su örnekleri 4°C'de muhafaza edildi. Selüloz membran filtreden geçirildikten sonra süzüntüden 150 mL alındı. Örneğe 1000 μL Cu(II) çözeltisi ve 1000 μL % 0.5'lik 9-fenil-3-floron eklendikten sonra

seyreltik amonyak veya asetik asit kullanılarak pH 7'ye yaklaşık olarak ayarlandı. Üzerine 2 mL sodyumborat tamponu eklendi. 15 dakika sonra oluşan çökelek selüloz nitrat membran filtreden süzüldü. Çökelek ile yüklü membran filtre, 25 mL'lik küçük bir behere alındı. Üzerine 500 µL derişik HNO₃ eklenerek çökelekte bulunan metallerin çözünerek çözeltiye geçmesi sağlandı. Son çözelti hacmi saf su ile 5 mL'ye tamamlandıktan sonra tayinleri yapıldı. Tablo 8.5'de metal iyonlarının derişimlerine ait sonuçlar görölmektedir.

Tablo 8.5. Su Örneklerindeki Metal Derişimleri (V_{örnek}: 150 mL V_{son}: 5 mL, N=4).

Analit	Derişim (µg/L)		
	Mogan Göl Suyu	Çubuk Çeşme Suyu	Karagöl Çeşme Suyu
Cr	GSA	GSA	GSA
Fe	78.1 ± 9.0 *	46.0 ± 1.6 *	28.3 ± 0.4
Pb	GSA	GSA	GSA
Au	9 ± 2	GSA	GSA
Bi	GSA	GSA	GSA
Th	0.30 ± 0.06	0.23 ± 0.02	0.19 ± 0.02

* P: 0.95; $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$; GSA: Gözlenebilme sınırının altında

Van gölünden 74 m ve 115 m derinliklerinden sediment (dip çamuru) örnekleri alınarak Van gölünün dip kısmında biriken çamurun Cr(III), Pb(II), Fe(III), Th(IV), Au(III), Bi(II) ve Au(III) içeriğini tespit etmek için geliştirilen yöntem uygulandı. Dip çamurlarından bir miktar saat camının üzerine alınarak 110°C'de kurutuldu. Agat havanda öğütölüp, 200 mesh'lik elekten elendi. Sediment örneklerinden 0.1 g tartılarak beherlere alındı. Üzerlerine 4 mL derişik HNO₃ ve 12 mL derişik HCl karışımı eklendi. Beherlerin üzeri saat camıyla kapatılarak ısıtıcı üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Bu işlem iki defa tekrar edildi. Kalıntı üzerine saf su eklenerek mavi band süzgeç kâğıdından süzölüdü. Süzölüntü saf su ile 25 mL'ye tamamlandı. Elde edilen bu süzölüntünün pH'ı 1 M NH₃ ile 7'nin altında olacak şekilde ayarlandı. Zenginleştirme yöntemi uygulandı ve Th(IV), Au(III), Bi(III) ve Au(III) derişimleri ICP-MS'de,

Cr(III), Pb(II) ve Fe(III) derişimleri ise alevli AAS’de tayin edildi. Sonuçlar Tablo 8.6’da görülmektedir.

Tablo 8.6. Van Gölü Sediment  rneklerindeki Metal İyonlarının Derişimleri (N=4).

Analit	Metal Derişimleri (�g/g)	
	74 m ⁺	115 m ⁺
Cr	6 ± 1 [*]	8 ± 1
Fe	736 ± 59	1100 ± 248
Pb	6 ± 1	7 ± 1
Au	GSA	GSA
Bi	GSA	GSA
Th	0.18 ± 0.01	0.17 ± 0.01

* P: 0.95; $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$; GSA: Gözlenebilme sınırının altında; ⁺: Derinlik

Birlikte  kt rme yönteminin doğruluğu Montana I toprak (NIST-SRM 2710) ve g l dip amuru (IAEA-SL-1) standart referans maddelerine uygulanarak yöntemin doğruluğu test edildi. SRM  rnekleri yukarıda anlatıldığı gibi çözüldü. Çözelti pH’ı 7’nin altında olacak şekilde 1M NH₃ ile pH ayarlaması yapıldıktan sonra geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandı. Oluşan  kelek vakum altında selüloz nitrat membran filtreden geçirildi. 500  L derişik HNO₃ ekleyip ısıtıcı üzerinde filtre ile birlikte çökelek çözüldü ve saf su ile 5 mL’ye tamamdı. ICP-MS ile Au(III), Bi(III) ve Th(IV) metal iyonları, FAAS ile de Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) tayinleri yapıldı. Sonuçlar Tablo 8.7’de görülmektedir. Tabloda g r ld ğu gibi g l dip çamurunda bağıl hata, Cr(III) için + % 7.7, Fe(III) için - % 0.7, Pb(II) için + % 3.5 ve Th(IV) için - % 7.1, Montana I toprakda Cr(III) için - % 2.6, Fe(III) için - % 0.3, Pb(II) + % 0.8 bağıl hata ile bulunurken, Th(IV) ve Au(III) için bağıl hata % 0 olarak bulunmuştur.

Tablo 8.7. Sertifikalı Toprak ve Sediment Örneklerinin Metal İçerikleri (N=4).

Analit	IAEA-SL-1 Göl Dip Çamuru (Lake Sediment)			NIST-SRM 2710 Montana I Toprak (Montana I Soil)		
	Sertifikalı Değer (µg/g)	Bulunan Değer (µg/g) *	Hata (%) **	Sertifikalı Değer (µg/g)	Bulunan Değer (µg/g) *	Hata (%)
Cr	104 ⁺	112 ± 11	+ 7.7	39 ⁺	38 ± 4	- 2.6
Fe	67400 ⁺	66900 ± 1900	- 0.7	33800 ⁺	33682 ± 1066	- 0.3
Pb	37.7 ⁺	39 ± 8	+ 3.5	5532 ⁺	5576 ± 557	+ 0.8
Au	&	GSA	-	0.6 ⁺	0.6 ± 0.1	0
Bi	&	GSA	-	&	GSA	-
Th	14 ⁺	13 ± 1	-7.1	13 ⁺	13 ± 3	0

*P: 0.95; $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$

** % Hata (Bağıl) = $[(\text{Bulunan Değer} - \text{Sertifikalı Değer}) / \text{Sertifikalı Değer}] \times 100$

⁺ : Bilgi olarak verilen değer

&: Değeri verilmemiş. GSA: Gözlenebilme sınırının altında

8.5. Birlikte Çöktürme Tekniği İle Krom Türlemesi

Krom, deri, boya, çelik...vb. gibi endüstrinin birçok dallarında kullanılmaktadır. Krom metali, Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere iki oksidasyon basamağında bulunur. Kromun bu farklı türlerinin canlı organizmaya etkileri de farklıdır. Cr(III), kanda bulunan insülinin işlevini gerçekleştirebilmesi için gerekli bir metal iken, Cr(VI) canlı organizmaya kolaylıkla geçip toksik özellik gösterdiğinden istenmeyen bir metaldir. Bu nedenle, krom türlerinin ayrı ayrı tayin edilip, derişimlerinin belirlenmesi için çeşitli ayırma ve zenginleştirme teknikleri geliştirilmektedir.

Bu tez çalışmasında tulyum (III) hidroksit ile birlikte çöktürme tekniği kullanılarak Cr(III) ve Cr(VI) için türleme çalışması yapıldı. Cr(VI) varlığında Cr(III) iyonu seçimli olarak zenginleştirildi. pH 12’de % 0.2’lik tulyum (III) çözeltisinden 1 mL eklendi ve 1 M NaOH (gerekliğinde daha seyreltiği kullanıldı) kullanılarak pH 12’ye ayarlandı. Oluşan çökelek membran filtreden pompa vasıtasıyla geçirildi. Membran filtre 500 µL derişik HNO₃’te çözüldü ve son hacim saf su ile 5 mL’ye tamamlandı ve alevli AAS’de tayin edildi. Potasyum iyodür indirgeyici reaktifi kullanılarak, asidik ortamda Cr(VI), Cr(III)’e indirgendi ve toplam krom tayini yapıldı. Toplam Cr ile Cr(III) arasındaki farktan Cr(VI)’nın derişimi hesaplandı. pH, çöktürücü miktarı, çökelek oluşum süresi, numune hacmi, yabancı iyon etkisi...vb. parametrelerin optimum değerleri belirlendi. Geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerinin analizlerine uygulandı.

8.5.1. Cr(III) Tayini

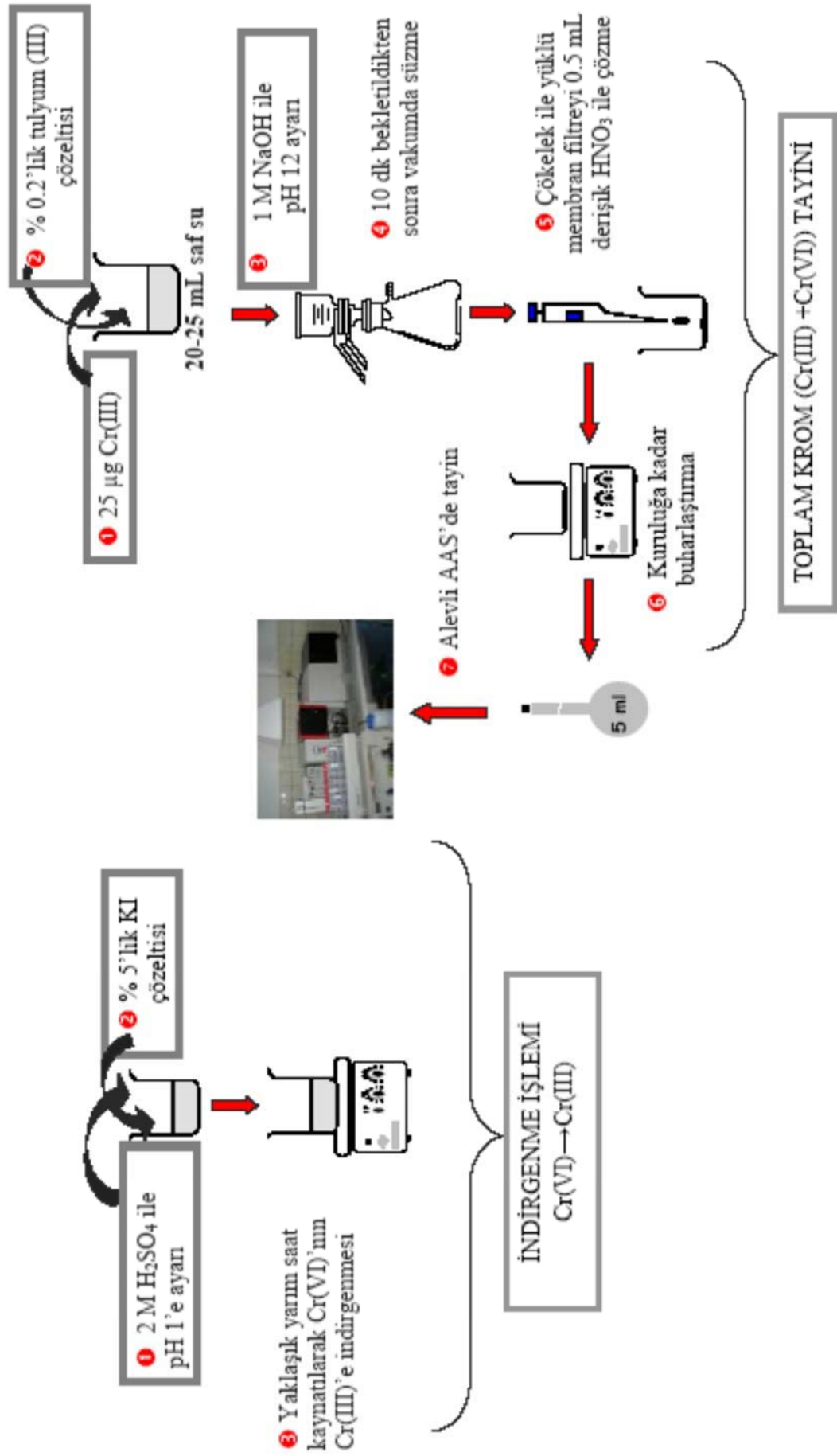
Tulyum (III) hidroksit ile Cr (III) iyonunun seçimli zenginleştirilebilmesi için, 25 mL’lik model çözeltiye 25 µg (1 µg/mL) Cr(III) ve 25 µg (1 µg/mL) Cr(VI) metal iyonlarından eklendi. Bu model çözeltilere % 0.2’lik tulyum(III) çözeltisinden 1 mL eklendikten sonra, 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak pH 12’ye ayarlandı. Ortamın pH’sı pH metre ile kontrol edilerek çalışmalar gerçekleştirildi. 10 dakika beklendikten sonra, eser element ile yüklü çökelek, membran filtreden pompa vasıtasıyla geçirildi. Çökelek ve filtre bir behere alınarak, 500 µL derişik HNO₃’te çözüldü ve 1 M HNO₃ ile 5 mL’ye tamamlandı. Çözeltideki Cr, alevli AAS ile tayin edildi (Şekil 8.11).

8.5.2. Toplam Krom Tayini

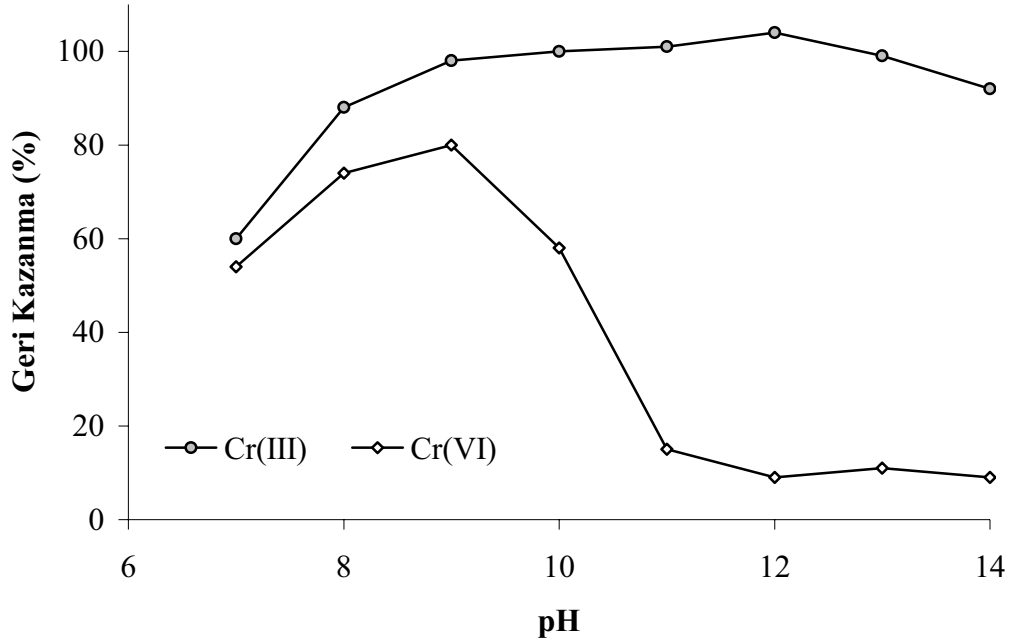
Geliştirilen tulyum hidroksit ile krom türlemesi yönteminde, toplam krom miktarını bulmak için, krom(VI) miktarı 25 µg olacak şekilde model çözeltiler hazırlandı. Cr(VI) iyonu Cr(III)'e indirgenmek için askorbik asit, sodyum nitrit, hidroksilamin hidroklorür, potasyum iyodür ve sodyum sülfid gibi değişik indirgeyici reaktiflerle indirgeme çalışmaları yapılarak en uygun indirgen reaktif belirlenmeye çalışıldı. Bunun için, model çözeltilerin pH'sı 2 M H₂SO₄ ile yaklaşık 1 olacak şekilde ayarlandı ve her bir indirgeyici reaktifin % 5'lik (w/v) çözeltilerinden 10 mL ilave edildi. Model çözeltiler ısıtıcı tabla üzerinde yarım saat kadar kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Farklı indirgeyici reaktiflerin kullanıldığı bu çözeltilere, geliştirilen birlikte çöktürme işlemi uygulanarak Cr(III)'ün geri kazanımlarına bakıldığında, en uygun indirgeyici reaktifin potasyum iyodür olduğu belirlendi (Şekil 8.11).

8.5.3. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına pH' nın Etkisi

pH 7-14 aralığında Cr(III) ve Cr(VI) iyonları ile ayrı ayrı model çözeltiler hazırlanarak, tulyum(III) hidroksit ile krom iyonlarının hidroksitleri şeklinde çöktürülmeleri sonucu elde edilen geri kazanma verimleri incelendi. Model çözeltilerin pH'ları ayarlanırken 1M NaOH kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.12'de verilmiştir. Optimum pH aralığı 11-13 olarak bulundu. pH 11-13 aralığında kantitatif olarak Cr(III) birlikte çöktürülürken, Cr(VI) çöktürülememektedir. Bu durum dikkate alınarak bundan sonraki çalışmalar için pH 12 seçilmiştir.



Şekil 8.11. Birlikte Çöktürme İle Krom Türleme Yönteminin Deneysel Akış Şeması.



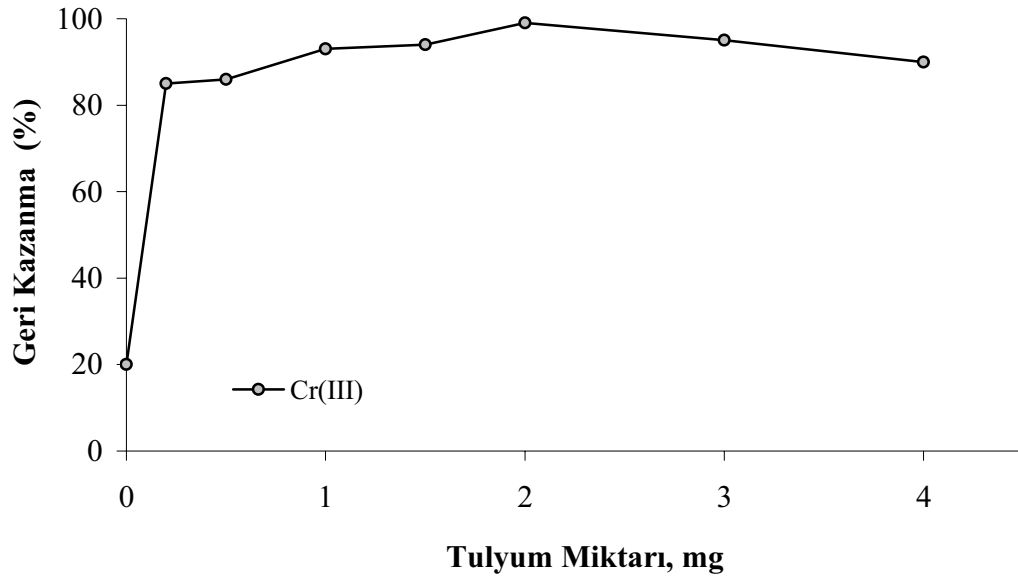
Şekil 8.12. Cr(III) ve Cr(VI) İyonlarının Geri Kazanılmasına pH' nın Etkisi (N=3).

8.5.4. Tulyum (III) Miktarının Geri Kazanma Değerleri Üzerine Etkisi

Çöktürücü reaktif olarak kullanılan tulyum (III) miktarının, Cr (III)'ün geri kazanımına 0-4 mg aralığında etkisi incelendi. Sonuçlar Şekil 8.13'de verilmiştir. Tulyum çözeltisinden ilave edilmeden yapılan çalışmalarda; Cr(III)'ün geri kazanımının % 20 olduğu görülmüştür. Tulyum ilavesi ile oluşan tulyum(III) hidroksit'in Cr(III)'ün geri kazanma verimini kantitatif değere ulaştırmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, kantitatif geri kazanma değerleri 1-3 mg aralığında bulundu. Buradan da tulyum(III) için optimum miktar olarak 2 mg en uygun miktar olarak belirlendi.

5.5. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi

Tulyum(III) ile birlikte çöktürmede yöntemin optimizasyonu ile bulunan optimum pH ve taşıyıcı element miktarı belirlendikten sonra, oluşturulan çökeleğin bekletilme süresinin Cr(II)'ün geri kazanma verimine etkisi incelendi. Bu amaçla oluşturulan model çözeltilerde çökelek oluşum süresi 0-60 dk arasında incelendi. Elde edilen sonuçlara göre; Cr(III)'ün Tm (III) hidroksit ile kantitatif olarak çöktürülebilmesi için 10 dakikalık bekleme süresinin yeterli olduğu görüldü (Tablo 8.8). Bundan sonraki çalışmalar için optimum çökelek oluşma süresi olarak 10 dakika alınmıştır.



Şekil 8.13. Cr(III)'ün Geri Kazanma Verimine Tm(III) Miktarının Etkisi (N=3).

Tablo 8.8. Cr(III)'ün Geri Kazanma Veriminin Çökelek Oluşum Süresi ile Değişimi (N=3).

Bekleme Süresi (dk)	Geri Kazanma (%)
0	85
5	93
10	95
15	96
20	97
30	99
45	101
60	100

8.5.6. Santrifüjleme Hızının Etkisi

İncelenen metal iyonunun geri kazanma değerine santrifüjleme hızının etkisinde incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda oluşturulan çökelekler, 1500-4000 rpm (devir/dk) aralığında santrifüjlendi. Sonuçlar Tablo 8.9'da verilmiştir. Buna göre 1500 rpm'lik santrifüjleme hızı hariç, çalışılan diğer santrifüjleme hızlarında Cr(III) kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Tablo 8.9. Santrifüjleme Hızının Geri Kazanma Üzerine Etkisi (N=3).

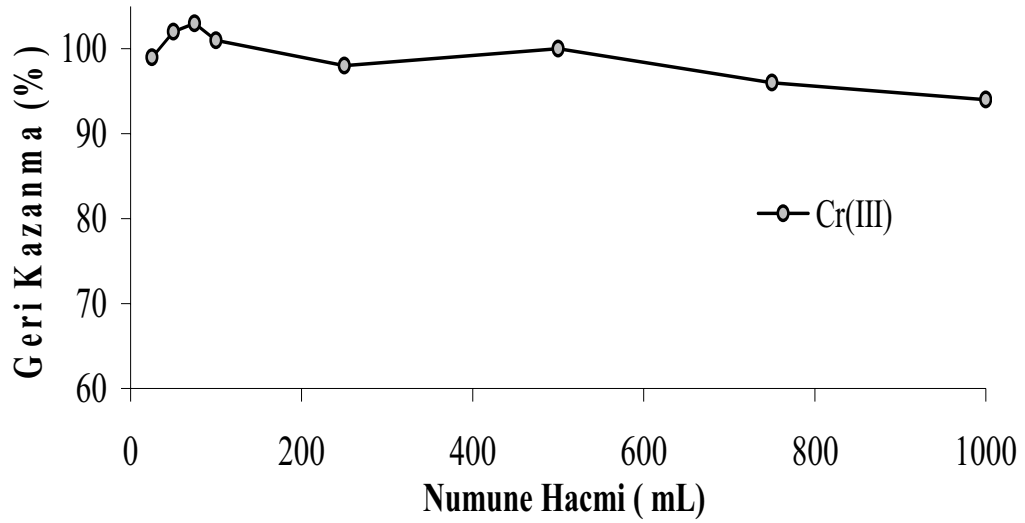
Santrifüjleme Hızı (rpm)	Geri Kazanma (%)
1500	92
2000	96
2500	98
3000	97
3500	99
4000	101

8.5.7. Cr(III)'ün Geri Kazanma Değerlerine Numune Hacminin Etkisi

25-1000 mL arasında farklı hacimlerdeki model çözeltilerle çalışılarak, Cr(III)'ün tulyum (III) hidroksit ile birlikte çöktürülmesine numune hacminin etkisi incelendi. İçinde Cr(III) metal iyonu bulunan 25-1000 mL numune hacimlerindeki model çözeltilere, çöktürücü reaktif olarak % 0.2'lik tulyum (III) çözeltisinden 1000 µL eklendikten sonra 1 M NaOH ile pH 12'ye ayarlandı. Membran filtre kullanılarak süzme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.14'de verilmiştir. Buna göre Cr(III)'ün çalışılan bu çözelti hacmi aralıklarında kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür. Son çözelti hacmi 10, 5 ve 2 mL'ye tamamlanarak Cr(III)'ün geri kazanma verimi incelenmiştir. Oluşan çökelek 1M HNO₃ ile çözüldükten sonra, son çözelti hacmi saf su ile 5 ve 2 mL'ye tamamlanmıştır. Buna göre optimum son hacim olarak 5 mL belirlenmiştir.

8.5.8. Matriks Etkisi

Çeşitli ortamlarda bulunabilecek ve Cr(III)'ün geri kazanımına bozucu etki yapabilecek bazı alkali, toprak alkali ve geçiş metal iyonları ile sülfat, nitrat, bifosfat ve karbonat iyonlarının, tulyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürülmesi yöntemiyle zenginleştirilmesine etkileri araştırıldı. Bu iyonlardan farklı derişimlerde bulunan model çözeltilerle pH 12'de çalışılarak Cr(III)'ün geri kazanımlarına etkilerine bakıldı. Deney sonuçları Tablo 8.10'da gösterilmiştir. İncelenen metal iyonlarının, bazı istisnalar dışında Cr(III)'ün geri kazanımını önemli derecede etkilemediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 8.14. Cr (III)'ün Geri Kazanımına Numune Hacminin Etkisi (N=3).

8.5.9. Cr Türlemesi Yönteminin İstatiksel Değerlendirilmesi:

Tulyum(III) ile Cr(III)'ün hidroksitleri şeklinde birlikte çöktürülerek zenginleştirilmesi ile ilgili optimum şartlar belirlendikten sonra, optimum şartlar altında 1000 mL'lik 8 paralel çözelti hazırlandı. Geliştirilen Cr(III) türleme yöntemi optimize koşullarda uygulandı. Oluşan çökelek membran filtreden geçirilip 500 μ L derişik HNO_3 ile çözünürleştirilip, saf su ile 5 mL'ye tamamlandı. % geri kazanım sonuçlarına göre tekrarlanabilirliğin ölçüsü olan % bağıl standart sapma (BSS) ve güven aralığı belirlendi. Sonuçlar Tablo 8.11'de verilmiştir. Cr(III)'ün optimum şartlardaki geri kazanma değeri % 96.2, bağıl standart sapma değeri % 4.8 ve güven aralığı 3.7 olarak bulunmuştur.

Tulyum hidroksit ile yapılan krom türlemesi yönteminin gözlenebilme sınırının tayini için 1000 mL'lik 15 paralel kör numunelerle çalışıldı. Kör örneklere geliştirilen yöntem uygulanarak son çözelti hacmi 5 mL'ye tamamlandı. Cr(III)'ün gözlenebilme sınırı 1.18 $\mu\text{g/L}$, Cr(VI)'nın gözlenebilme sınırı 0.87 $\mu\text{g/L}$ olarak belirlendi.

Tablo 8.10. Cr(III)'ün Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi (N=3).

	Eklenen Tuz	Geri Kazanma (%)	
		Derişim (mg/L)	Cr(III)
Na ⁺	NaCl	5000	99 ± 2
		10000	93 ± 2
K ⁺	KCl	1000	98 ± 4
		2500	95 ± 4
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	101 ± 2
		2500	98 ± 4
Mg ²⁺	MgCl ₂	50	97 ± 2
		100	94 ± 1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2500	98 ± 4
HPO ₄ ²⁻	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	2500	95 ± 2
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	2500	93 ± 1
NO ₃ ⁻	KNO ₃	2500	94 ± 2
I ⁻	KI	25000	97 ± 2
		50000	102 ± 4
Fe	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10	100 ± 2
		20	91 ± 2
Al	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	10	98 ± 3
		20	97 ± 2
Pb	PbCl ₂	10	96 ± 2
		20	95 ± 1
Ni	NiCl ₂ ·6H ₂ O	10	99 ± 2
		20	93 ± 1
Zn	ZnI ₂	10	101 ± 1
		20	93 ± 2
Cd	CdCl ₂	10	96 ± 2
		20	95 ± 2
Co	CoCl ₂ ·6H ₂ O	10	94 ± 1
		20	93 ± 1
Cu	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	10	100 ± 1
		20	95 ± 2
Cr ⁶⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇	5	101 ± 2

* $\bar{X} \pm s$ Tablo 8.11. Optimum Şartlardaki % B.S.S. ve Güven Aralığı Değerleri
(V_{örnek}: 1000 mL, V_{son}: 5 mL).

Metal İyonu	Ortalama (% R)	% Bağıl Standart Sapma (BSS)*	Güven Aralığı**
Cr(III)	96.2	4.8	3.7

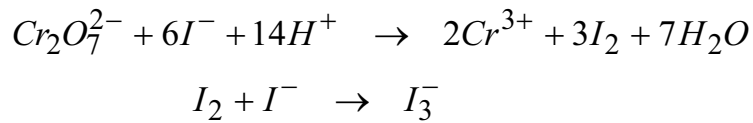
* $s / \bar{X} \times 100$, ** $\pm ts / \sqrt{N}$, P = 0.95 (N = 8)

8.5.10. Cr(VI) İyonunun Cr(III)'e İndirgenmesi İçin Yapılan Çalışmalar

Geliştirilen tulyum hidroksit ile krom türlemesi yönteminde, optimum şartlarda Cr(III) geri kazanılırken, Cr(VI) geri kazanılamamakta idi. Cr(VI) ve toplam krom miktarlarının belirlenebilmesi için Cr(VI) iyonu Cr(III)'e indirgenmeye çalışıldı. Bunun için krom(VI) miktarı 25 µg olacak şekilde model çözeltiler hazırlandı ve askorbik asit, sodyum nitrit, hidroksilamin hidroklorür, potasyum iyodür ve sodyum sülfid gibi değişik indirgeyici reaktifler eklenerek, Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeyen en iyi reaktif belirlenmeye çalışıldı [152].

Model çözeltilerin pH'sı 2 M H₂SO₄ ile yaklaşık 1 olacak şekilde ayarlandı ve her bir indirgeyici reaktifin % 5'lik çözeltilerinden 10 mL ilave edildi. Çözelti ısıtıcı tabla üzerinde yarım saat kadar kaynatıldı ve daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Farklı reaktifler eklenerek indirgenme işlemi uygulanan bu çözeltilere, geliştirilen birlikte çöktürme işlemi uygulanarak Cr(III)'ün % geri kazanımları incelendi. Elde edilen geri kazanıma ait sonuçlar Tablo 8.12'de görülmektedir.

Bu çözeltilerden Cr(III)'ün % geri kazanımı en iyi olanı, potasyum iyodür indirgen reaktifi kullanıldığında elde edilmiştir. Potasyum iyodür indirgeyici reaktif olarak kullanıldığında bulunan Cr(III) miktarı 24.5 µg (% 98) olarak bulunmuştur. Buradan da Cr(VI)'nın indirgenmesi için en iyi indirgeyici reaktifin potasyum iyodür olduğu sonucuna varılmıştır. Asidik çözeltide dikromat ve iyodür arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir [153].



Tablo 8.12. Cr(VI)'nın Cr(III)'e İndirgenmesi İçin Kullanılan Çeşitli Reaktifler ile Elde Edilen % Geri Kazanma Değerleri (N=3).

İndirgen Maddeler	% Geri Kazanma (Cr(III))
Askorbik asit	10 ± 1*
Sodyum nitrit	75 ± 2
Hidroksilamin hidroklorür	77 ± 2
Potasyum iyodür	98 ± 2
Sodyum sülfid	94 ± 3

* $\bar{X} \pm s$

8.5.11. Cr(VI)'nın Cr(III)'e İndirgenmesi ve Toplam Krom Miktarının Belirlenmesi

Potasyum iyodür en uygun indirgeyici reaktif olarak belirlendikten sonra, toplam krom miktarı 25 µg olan ve farklı derişimlerde Cr(III) ve Cr(VI) içeren sentetik karışımlar hazırlandı. İlk olarak Bölüm 8.2.4.2'de bahsedildiği gibi potasyum ile indirgeme işlemi yapıldı ve Cr(VI) türleri Cr(III) türlerine dönüştürüldü. Daha sonra geliştirilen yöntem, bu çözeltilere uygulandı. Sonuçlar Tablo 8.13'de verilmiştir.

Tablo 8.13. Cr(III) ve Cr(VI) için % Geri Kazanım Değerleri (N=3).

Eklenen (µg)		Bulunan ve Hesaplanan (µg)			Geri Kazanma (%)		
Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(III)+ Cr(VI)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)+Cr(VI)
0	25	-	-	24.3 ± 0.6*	-	97 ± 3	-
5	20	4.8 ± 0.2	24.3 ± 0.4	19.5 ± 0.3	96 ± 2	97 ± 2	97 ± 3
12.5	12.5	11.8 ± 0.2	24.0 ± 0.2	11.8 ± 0.2	97 ± 1	94 ± 2	96 ± 2
20	5	19.9 ± 0.3	24.8 ± 0.3	4.9 ± 0.1	99 ± 2	98 ± 2	99 ± 3
25	0	24.2 ± 0.5	24.2 ± 0.5	-	97 ± 3	-	97 ± 3

* $\bar{X} \pm s$, Cr(III) + Cr(VI):(bulunan), Cr(III):(bulunan), Cr(VI) (hesaplanan)

8.5.12. Yöntemin Analitik Performansı

Geliştirilen tulyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminin doğruluğu çeşme suyuna ilave edilen analitlerin geri kazanma değerlerine göre kontrol edilmiştir. 250 mL çeşme suyuna toplam krom miktarı 25 µg olacak şekilde krom türleri eklendi. Buradan indirgeme yapılarak toplam krom miktarları bulundu. Geliştirilen yöntem uygulanarak Cr(III) değerleri de hesaplandıktan sonra, farktan Cr(VI) değerleri bulundu. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.14'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi çeşme suyu örneğine yapılan tüm eklemelerde geri kazanımlar kantitatifdir.

8.5.13. Su Örneklerinin Analizi

Geliştirilen birlikte çöktürme yönteminin uygulanabilirliğini incelemek için değişik su örneklerinde bulunan Cr(III) ve toplam krom miktarları tayin edilmiştir. İzmir ve Ankara Çubuk ilçesine ait şehir şebeke sularına geliştirilen yöntem uygulanmıştır.

Tablo 8.14. Çeşme Suyuna Ekleme ($V_{\text{örnek}}=250$ mL, $V_{\text{son}}=5$ mL $N=4$).

Eklenen (μg)		Bulunan ve Hesaplanan (μg)			Geri Kazanma (%)		
Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)+Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)+Cr(VI)
0	0	$1.04 \pm 0.13^*$	0.94 ± 0.06	-	-	-	-
0	25	-	-	24.1 ± 0.5	-	96 ± 2	-
5	20	25.4 ± 0.4	5.6 ± 0.2	19.7 ± 0.4	94 ± 2	98 ± 3	98 ± 3
12.5	12.5	25.6 ± 0.3	12.7 ± 0.2	12.9 ± 0.2	96 ± 2	102 ± 2	97 ± 2
20	5	25.5 ± 0.8	20.0 ± 0.6	5.4 ± 0.5	95 ± 3	108 ± 3	98 ± 3
25	0	26.3 ± 0.3	25.3 ± 0.6	-	95 ± 3	-	98 ± 3

* $\bar{X} \pm s$, Cr(III) + Cr(VI):(bulunan), Cr(III):(bulunan), Cr(VI) (hesaplanan)

Ayrıca, Düzce İline bağlı Akçakoca'nın Uğurlu Köyü sınırlarından geçen ve Düzce ile Sakarya arasında sınırı belirleyen Büyük Melen Çayından ve Kızılırmak Nehri Kesikköprü Baraj giriş ve çıkışından alınan su örneklerine geliştirilen yöntem uygulanarak krom türlerinin miktarları tespit edildi. Bu amaçla su örnekleri selüloz nitrat membran filtreden süzildükten sonra, 500 mL alınarak geliştirilen yöntem uygulandı ve krom içerikleri tespit edildi (Tablo 8.15). Geliştirilen bu yöntemin diğer bir uygulaması da, çeşitli krom maden yataklarından alınan su örneklerinde krom miktarlarının belirlenmesidir. Su örnekleri, Isparta'da bulunan ve atığı Değirmendere'ye boşalan krom madeninin arıtma çıkışından ve diğer örnek ise Yozgat'ta bulunan ve atığı Killiközü Deresine boşalan krom madeninden alınmıştır. Buradan ise madenin atığı Killiközü deresine karıştıktan sonra su numunesi alınmış ve krom miktarları belirlenmiştir. Su örnekleri, membran filtreden geçirildikten sonra 100 mL alınarak, geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.16'da verilmektedir.

Birlikte çöktürme yöntemi ile yapılan zenginleştirme yönteminin doğruluğunu test etmek için, geliştirilen yöntem BCR-144R kanalizasyon atığı (evsel orjinli) sertifikalı referans maddesine uygulandı. Bu amaçla her bir SRM'den 0.1 g tartılıp, Bölüm 8.4.11'de bahsedildiği gibi çözüldü. Bu çözeltiye geliştirilen yöntem uygulandıktan sonra, son çözelti hacmi 5 mL'ye tamamlandı ve toplam krom miktarı FAAS ile tespit

edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.17’de görülmektedir. Sertifikalı değer ile gerçek değer karşılaştırıldığında toplam krom - % 3.3 bağıl hata ile bulunmuştur.

Tablo 8.15. Çeşitli Su örneklerinde Bulunan Cr(III) ve Cr(VI) Derişimleri
(V_{örnek}: 500 mL V_{son}: 5 mL, N=5).

Örnek	Cr(III), µg/L	Cr(VI), µg/L
İzmir Şebeke Suyu	1.35 ± 0.12	GSA
Ankara Çubuk Şebeke Suyu	1.54 ± 0.18	GSA
Düzce Uğurlu Köyü Büyük Melen Çayı	2.20 ± 0.14	3.06 ± 0.27
Kızılırmak Nehri Kesikköprü Baraj Girişi	2.90 ± 0.30	2.37 ± 0.40
Kızılırmak Nehri Kesikköprü Baraj Çıkışı	2.58 ± 0.22	1.88 ± 0.46

* P: 0.95; $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$; GSA: Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 8.16. İki Krom Madeni Yakınındaki Dereden Alınan Su Örneklerinin Analit İçerikleri (V_{ilk}: 100 mL V_{son}: 5 mL, N=5).

Örnek	Isparta Değirmendere Kromsan Madeni Çıkış	Yozgat Killiközü Deresi Kromsan Madeni Çıkış
Cr(III), µg/L	25.7 ± 2.7	20.0 ± 2.2
Cr(VI), µg/L	2.6 ± 1.3	6.5 ± 3.6

* P: 0.95; $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$; GSA: Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 8.17. BCR-144R Kanalizasyon Atığı (Evsel Orjinli)
Sewage Sludge (domestic origin) SRM’inde Toplam Krom Miktarı (N=5).

Metal Derişimleri (µg/g)		
Sertifikalı Değer	Bulunan Değer*	Bağıl Hata (%)**
90 ± 6	87 ± 4	-3.3

* P: 0.95; $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$

** % Hata (Bağıl) = $\left[\frac{(\text{Bulunan Değer} - \text{Sertifikalı Değer})}{\text{Sertifikalı Değer}} \right] \times 100$

9. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, temel olarak iki farklı zenginleştirme yöntemi kullanıldı. Bunlardan birincisi katı faz özütleme yöntemi ile yapılan zenginleştirme yöntemi. Bu yöntem kullanılarak iki farklı çalışma yapıldı. Bu çalışmalar doktora tez çalışmasının birinci bölümünü oluşturmaktadır. Bunlar; Duolit XAD 761 dolgulu mini kolonda, uranyum(VI) ve toryum(IV) iyonlarının katı faz özütleme yöntemi ile zenginleştirilmesi ve 1-nitrozo-2-naftol İle doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi üzerinde uranyum(VI), toryum(IV), titan(IV), demir(III), kurşun(II) ve krom(III) iyonlarının katı faz özütlemesi ile zenginleştirilmesi. Yöntemlerde tayin basamağında ICP-MS kullanıldı. Doktora çalışmasının ikinci deneysel bölümü ise, Cu(II)-9-fenil-3-floron sistemi kullanılarak altın(III), bizmut(III), kobalt(II), krom(III), demir(III), mangan(II), nikel(II), kurşun(II), toryum(IV) ve uranyum(VI) iyonlarının birlikte çöktürme yöntemi ile zenginleştirilmesi ve yine birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak krom türlemesi çalışmalarından oluşturmaktadır. Bu çalışmalarda da FAAS ve ICP-MS cihazları kullanılarak, analit iyonlarının analizleri gerçekleştirildi. Geliştirilen bu yöntemler, çeşitli çeşme, maden, kaplıca suyu, atık su, göl suyu gibi su örneklerine, göl sedimentine ve sertifikalı toprak ve göl sedimentlerine,...vb gibi sertifikalı referans maddelere uygulamaları yapıldı. Aşağıda, geliştirilen yöntemlerin optimum koşullarının belirlenmesine ve gerçek örneklerle uygulanmasına ilişkin deneysel sonuçlar incelenmiştir.

Duolit XAD 761 dolgulu mini kolonda uranyum(VI) ve toryum(IV) iyonlarının katı faz özütleme yöntemi ile zenginleştirilmesi çalışmasında, metal iyonları 9-fenil-3-floron ligandı ile şelatlarına dönüştürüldü ve şelatları halinde Duolit XAD 761 adsorbanının üzerinde tutunması sağlandı. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde önemli parametreler olan örnek çözeltisinin pH'sı, zenginleştirme kolonunda kullanılan reçine miktarı, ligand miktarı, eluent türü ve hacmi, örnek ve eluentin kolondan akış hızları,

örnek hacmi ve analizi yapılacak örnek ortamlarında bulunabilecek yabancı iyonların etkisi incelendi.

İlk olarak U(VI) ve Th(IV) iyonlarının geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi pH 2-10 aralığında incelendi. Çözelti pH'larının ayarlaması için 1 M NH_3 veya 1 M HCl çözeltileri kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.8'de verilmiştir. Metal iyonlarının geri kazanımlarının pH 4 ve 5'de kantitatif olduğu görüldü. Daha sonra pH 4 için $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tamponu, pH 5 için de $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ tamponları ile aynı çalışmalar yapılarak, geri kazanımın iyi olduğu pH 4 ve 5'de deneyler tekrarlandı. pH 4'de metal iyonları kantitatif olarak geri kazanılamazken, pH 5'de Th % 92, U % 93 geri kazanılabildi. Bir de pH 5'de, Ortamın pH'sı 1 M amonyak yerine 1 M sodyum hidroksit kullanılarak geri kazanımın nasıl olduğuna bakıldı. Bu çalışmada da Th metalinin geri kazanımının % 53, U metalinin geri kazanımının ise % 63 olduğu görüldü. Burada NH_3 ile kompleks oluşturan analit iyonlarının kolonda daha iyi tutundukları görüldü. Bu sonuçlara göre bundan sonraki çalışmalarda pH 5'te tampon çözelti yerine NH_3 / HCl çözeltilerinin kullanılmasına karar verildi.

Analit iyonlarının Duolit XAD 761 dolgulu kolonda tutunmalarına kompleksleştirici olarak kullanılan 9-fenil-3-floron miktarının etkisi incelendi. pH 5'te 0-0.75 mg aralığında ligant içeren model çözeltilerle çalışmalar yapıldı. Sonuçlar Şekil 7.9'da görüldüğü gibidir. Ortama hiç ligant eklenmediği zaman toryum ve uranyum iyonlarının geri kazanımının sırasıyla % 45 ve % 68 olduğu görüldü. Artan ligant miktarı ile 0.50 mg'a kadar geri kazanım kantitatif olarak çıkmıştır. Daha sonraki çalışmalar için optimum 9-fenil-3-floron miktarı, 0.25 mg olarak belirlenmiştir.

Geri kazanma verimine reçine miktarının etkisini inlemek için, 300-900 mg aralığında reçine ile doldurulmuş mini kolonlar kullanılarak model çözeltilerle çalışmalar yapıldı. Bu çalışmaya ilişkin sonuçlar Şekil 7.10'de verilmiştir. Bu aralıklarda Duolit XAD 761 reçinesi kullanılarak yapılan zenginleştirme işlemleri sonucunda, analit iyonlarının geri kazanımlarının 700 mg reçine kullanılması durumunda en iyi olduğu gözlenmiştir. 600 mg'a kadar kullanılan reçine miktarının yetersiz geldiği görülmüştür. Reçine miktarı yetersiz kaldığından, tüm metal şelatları reçine üzerinde tutunamamaktadır. 900 mg'dan sonrada metal iyonlarının geri kazanımların düştüğü gözlenmiştir. Muhtemelen burada da kullanılan 10 mL'lik elusyon çözeltisinin hacmi yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle de

optimum reçine miktarı 700 mg olarak belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalar için zenginleştirme kolonuna 700 mg reçine yerleştirilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Duolit XAD 761 dolgulu mini kolonda uranyum ve toryum metal iyonlarının eluasyonu için değişik eluentlerin kullanılabilirliği incelendi. Elusyon çözeltileri olarak 1 M HCl, 2 M HCl, 2 M HNO₃, asetonda 1 M HNO₃ ve asetonda 2 M HNO₃ eluentlerinin etkisi Sonuçlar Tablo 7.2’de görülmektedir. Kolonda tutunan analit iyonları desorbe edebilmek için en uygun elusyon çözeltisinin 2M HCl olduğu görülmüştür. Daha sonra optimum koşullarda kolonda tutunan metal iyonlarını 2 M HCl ile 5 ve 2 mL’lik hacimlere elue ederek, eluent hacminin elementlerin geri kazanılmasına etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlara göre, 2 M HCl ile 5 mL’ye uranyum ve toryum iyonlarının alınması durumunda yeterli geri kazanma değerlerinin elde edildiği, 2 mL’ye alınmaları durumunda ise kantitatif olarak geri kazanılamadıkları görüldü.

Uranyum ve toryum iyonlarının kolonda tutunabilmesi ve tekrar kantitatif olarak geri alınabilmesi için örnek ve eluasyon çözeltisi akış hızlarının analit iyonlarının geri kazanımları üzerine etkisi 2-8 mL/dk arasında incelendi. Akış hızlarının kontrolü zenginleştirme kolonunun musluğunun elle ayarlanması ile sağlandı ve gravitasyonel olarak gerçekleştirildi. Sonuçlar Şekil 7.11 ve Şekil 7.12’de görüldüğü gibidir. Buna göre metal iyonlarının geri kazanma değerlerinin, örnek akış hızının 4 mL/dk’dan daha büyük olması durumunda düştüğü gözlenmiştir. Eluent akış hızının ise çalışılan tüm aralıklarda kantitatif olduğu görülmüştür. Bu nedenle örnek ve eluent akış hızı için optimum değer olarak 4 mL/dk seçilmiştir.

Elde edilen optimum şartlarda 25-250 mL arasında model çözeltiler hazırlanarak, çalışılan metal iyonlarının geri kazanma değerlerine örnek hacminin etkisine bakıldı. Şekil 7.13’de görüldüğü gibi 25-150 mL çözelti hacmi ile yapılan çalışmalarda U ve Th’un geri kazanımları kantitatifdir. Ancak, 150 mL’den sonra metallerin geri kazanımları düşmektedir. Bu düşüşün sebebi, 150 mL’den sonra örnek hacminin fazla gelerek kolonda tutunan metal şelatlarının desorbe olarak kolondan ayrılmasına sebep olması şeklinde açıklanabilir. Çalışma için optimum örnek hacmi 150 mL, son hacim 5 mL olarak belirlenmiş ve zenginleştirme faktörü ise 30 olarak elde edilmiştir.

Su örneklerinin temel bileşenleri olan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} ve Cl^- gibi iyonların ve diğer örneklerde bulunabilecek NO_3^- , CO_3^{2-} , ve HPO_4^{2-} iyonları ile Al(III) , Cr(III) , Fe(III) , Zn(II) , Ni(II) , Pb(II) , Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının etkileri Tablo 7.3’de görüldüğü gibidir. Buna göre metal iyonlarının Duolit XAD 761/9-fenil-3-floron sistemi ile zenginleştirilmesine bazı istisnalar dışında etki etmediği görülmüştür. Girişim yapabilecek metal iyonlarının ise geri kazanıma olumsuz bir etki göstermediği görülmüştür.

U ve Th metal iyonlarının 9-fenil-3-floron ile şelatları şeklinde Duolit XAD 761 reçinesi üzerinde zenginleştirilebilmesi için optimum koşullar belirlendikten sonra, optimum şartlar dikkate alınarak, metal iyonlarının ortalama geri kazanma, % BSS, güven aralığı ve gözlenebilme sınırları belirlendi (Tablo 7.4). Uranyum ve toryum metal iyonlarının sırasıyla ortalama geri kazanma değerleri % 95.2 ve 97.6, BSS değerleri % 2.3 ve 4.5, güven aralıkları 1.6 ve 3.2, gözlenebilme sınırları ise 4.5 ve 6.3 ng/L olarak bulunmuştur.

Yukarıda elde edilen bulgular ışığında geliştirilen katı faz özütleme yönteminin doğruluğunu test etmek için 150 mL çeşme ve maden suyu örneklerine uranyum ve toryum metal iyonlarından 0.12, 0.25 ve 0.38 μg eklenerek geri kazanımlarına incelendi. Çalışmalara ait sonuçlar Tablo 7.5’de verilmiştir. Hem çeşme hem de maden suyunda metal iyonlarının derişimleri gözlenebilme sınırının altında olduğundan tayin edilememiştir. Tablodan da görüldüğü gibi her iki gerçek örnekte de yapılan standart ekleme sonuçları % 93 ve üzerindedir.

Geliştirilen yöntemin kaplıca ve doğal maden suları örneklerine uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar Tablo 7.6’da görüldüğü gibidir. Haymana (Ankara) kaplıca suyu örneğinde U(VI) $0.23 \pm 0.04 \mu\text{g/L}$, Th(IV) $0.91 \pm 0.09 \mu\text{g/L}$ olarak bulundu. Tekirdağ ve Gökova (Muğla) doğal maden suyu örneklerinde ise uranyum ve toryum metal iyonlarının derişimleri sırasıyla 0.33 ± 0.03 ve $0.73 \pm 0.04 \mu\text{g L}^{-1}$, 0.22 ± 0.03 ve $0.36 \pm 0.06 \mu\text{g/L}$ olarak belirlendi. Sağlık bakanlığı tarafından düzenlenen doğal mineralli sular ve kaplıca suları ile ilgili yönetmelikte uranyum ve toryum metal iyonlarının sınır değeri ile ilgili bilgi bulunmamaktadır.

Ayrıca geliştirilen katı faz özütleme yönteminin doğruluğu, Montana I Toprak (NIST-SRM 2710) referans maddesinin analizine uygulanarak kontrol edildi. Tablo 7.7’de görüldüğü gibi bulunan değerler sertifikalı değerlerle karşılaştırıldığında, U ve Th metal iyonları sırasıyla - % 3.6 ve + % 3.1 bağıl hata ile bulunmuştur. Buna göre bulunan değer ile sertifikalı değer uyumlu olduğu görülmüştür.

Katı faz özütleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen diğer bir çalışma ise 1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi kullanılarak U(VI), Th(IV), Ti(IV), Fe(III), Pb(II) ve Cr(III) metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve ICP-MS cihazı ile tayinleridir. Bu çalışmada Şekil 7.14’de verilen katı faz özütleme sistemi kullanılmıştır. Reçine, şelat yapıcının aşırısı ile doyurulduktan sonra metal iyonlarının zenginleştirilmesinde kolon dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Kolon dolgu maddesi olarak kullanılan 1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi 4.0 cm uzunluğunda 0.4 cm çapındaki PVC kolona yerleştirildikten sonra, metal iyonları peristaltik pompa vasıtasıyla bu kolondan geçirilerek kolonda tutunmaları sağlanmıştır. Kolonda tutunan metal iyonlarının üzerinden peristaltik pompa vasıtasıyla uygun bir eluent geçirilerek geri kazanılmaları ve ICP-MS’de tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmaya ilk olarak pH 2-10 aralığında 1 M NH_3 ve 1 M HCl kullanılarak hazırlanan ve Se(IV), Mo(VI), Cd(II), Sb(III), As(III), Zn(IV), Al(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ti(IV), Fe(III), Pb(II) ve Cr(III), U(VI) ve Th(IV) metal iyonlarını bulunduran model çözeltilerle çalışılarak, bu metal iyonlarının 1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi üzerinde tutunmaları incelendi. U ve Th’dan 2 μg , diğer metal iyonlarından da 5 μg eklenerek hazırlanan 15 mL’lik model çözeltiler peristaltik pompa vasıtasıyla doyurulmuş reçine üzerinden geçirildikten sonra, kolonda tutunan metal iyonları peristaltik pompa vasıtasıyla 1M HNO_3 ile 10 mL’ye elue edildi ve ICP-MS’de tayinleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.15’de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi, Mn(II) metal iyonunun alıkonma değeri pH 10’da, Cu(II) metal iyonunun alıkonma değeri ise pH 8’de kantitatif iken, Ti(IV), Cr(III), Fe(III), Pb(II), U(VI) ve Th(IV) metal iyonlarının alıkonma değerleri ise pH 6-8 arasında kantitatifdir. Çalışılan bu aralıklarda diğer metal iyonlarının geri kazanma değerlerinin ise iyi olmadığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda, bundan sonraki çalışmalar için, optimum pH olarak 7 ve bu pH da kantitatif olarak geri kazanılan titan, krom, demir, kurşun, uranyum ve toryumda analit iyonları olarak seçilmiştir.

Doyurulmuş kolonda pH 7’de tutunabilen analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için, 1 M HCl, 2 M HCl, 1 M H₂SO₄, 2 M H₂SO₄, 1 M HNO₃ ve 2 M HNO₃ gibi değişik eluentlerle çalışmalar yapılarak uygun eluent belirlenmeye çalışıldı (Tablo 7.8). 1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesi üzerinde tutunabilen tüm metallerin geri kazanılabilmesi için en uygun eluentin 1 M HNO₃ olduğu görüldü. 1 M HNO₃ kullanılarak elusyon işlemi 5 ve 2 mL’lik balon jojelere yapıldı ve optimum elusyon hacmi belirlendi. Tablo 7.9’da görüldüğü gibi 2 mL son hacimde uranyum ve toryum metal iyonları kantitatif olarak geri kazanılamazken, diğer metal iyonlarının geri kazanımı kantitatifdir. Elde edilen sonuçlar neticesinde, tüm metal iyonlarının geri kazanılabildiği son hacim olarak 5 mL belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalarda da metal iyonları 1 M HNO₃ ile 5 mL’ye elue edilmiştir.

Peristaltik pompanın akış hızı 1-5 mL/dk aralığında ayarlanarak, metal iyonlarının alıkonma verimlerine örnek ve elusyon akış hızlarının etkileri incelendi. Şekil 7.16 ve Şekil 7.17’de görüldüğü gibi, 2-4 mL/dk akış hızı aralığında örnek akış hızının kantitatif geri kazanma sağlamaktadır. Eluent akış hızının ise 5 mL/dk akış hızı dışında metallerin kantitatif geri kazanılmasına olumsuz etki yapmadığı görülmüştür. Çalışmanın devamında, peristaltik pompanın akış hızı 3 mL/dk örnek ve eluent geçecek şekilde ayarlanmıştır.

Metallerin geri kazanımına örnek hacminin etkisini incelemek amacıyla, 10-250 mL aralığında hazırlanan model çözeltilere geliştirilen zenginleştirme işlemi uygulandı. Şekil 7.18’de görüldüğü gibi incelenen tüm metal iyonlarının geri kazanma verimlerinin 100 ml’ye kadar kantitatif olduğu görülmüştür. 100 mL’ye kadar tüm metal iyonlarının kantitatif olarak elde edildiği çalışmada, bu hacmin üzerinde uranyum ve toryum dışındaki metal iyonlarının geri kazanımlarının düştüğü gözlenmiştir. Bu çalışmalar ışığında, optimum örnek hacmi olarak 100 mL seçilmiştir. Geliştirilen bu yöntem sayesinde, incelenen metal iyonları 20 kat deriştirilebilmektedir.

Optimum şartlar belirlendikten sonra, geliştirilen yöntem optimize koşullar altında uygulanarak ve metal iyonlarının derişimleri ICP-MS’de tayin edilerek, metal iyonlarının % geri kazanım, % BSS, güven aralığı ve gözlenebilme sınırlarının belirlenmesiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 7.10’da görüldüğü gibidir. Sonuçlara göre metal iyonlarının geri kazanım değerleri % 96-99 aralığında, % BSS

değerleri % 1.6-3.2 aralığında, güven aralıkları 1.3-2.2 aralığında, gözlenebilme sınırları ise 0.03-0.60 µg/L aralığında bulunmuştur.

Uranyum, toryum, titan, demir, kurşun ve krom metal iyonlarının geliştirilen 1-nitrozo-2-naftol ile doyurulmuş MCI GEL CHP20P reçinesinde katı faz özütlemeye takniği ile zenginleştirilmelerine, su örneklerinde ana bileşen olarak bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi alkali ve toprak alkali katyonlarının, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} gibi bazı anyonların ve Al^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} gibi metal iyonlarının etkileri Tablo 7.11’de görüldüğü gibidir. Tablodan da görüldüğü gibi, incelenen derişim aralıklarında matriks iyonlarının titan (500 mg/L CO_3^{2-} ’ın üzerindeki hariç), Cr (2500 mg/L CO_3^{2-} hariç), Pb (2500 mg/L CO_3^{2-} hariç) ve Fe metal iyonlarının geri kazanımına genel olarak bozucu etki yapmadığı görülmüştür. Ancak, U ve Th, SO_4^{2-} (2500 mg/L hariç), NO_3^- (2500 mg/L hariç) ve CO_3^{2-} (500 mg/L’nin üzerindeki hariç) iyonlarından, Th, Na^+ iyonundan olumsuz etkilenmiştir. Alüminyum, çinko, nikel ve kobalt yabancı metal iyonlarının ise, incelenen metal iyonlarının geri kazanılmasına olumsuz bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tez kapsamında geliştirilmeye çalışılan doyurma yöntemi ile katı faz özütlemeye yönteminin bir uygulaması olarak, çeşme ve kaplıca suyu örneklerine analit ekleme yapıldı. Sonuçlar Tablo 7.12 ve Tablo 7.13’de görülmektedir. Yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için Ankara TAKK Dairesi Kimya Laboratuvarından alınan çeşme suyuna ve Niğde Çiftehanda alınan kaplıca suyuna, Ti(IV), Cr(III), Fe(III) ve Pb(II) metal iyonlarından 2.5, 5.0 ve 7.5 µg, U(VI) ve Th(IV) metal iyonlarından 1.0, 2.0 ve 4.0 µg analit ilavesi yapıldıktan sonra geliştirilen yöntem uygulandı. Tablodan da görüldüğü gibi, her iki su örneği için de uranyum (yaklaşık % 90) dışındaki metal iyonlarının geri kazanımlarının iyi olduğu görüldü. Analit ilavesi sonunda elde edilen sonuçlara göre, geliştirilen zenginleştirme yönteminin çeşme ve kaplıca suyu örneklerine uygulanabileceğini göstermektedir.

Geliştirilen yöntem kaynak, kaplıca ve çeşitli doğal maden sularına ve atık suyuna uygulanarak, incelenen metal iyonlarının tayinleri gerçekleştirildi. Bu amaçla yöntem, Üçpınar kaynak suyuna, Narlıgöl (Niğde) kaplıca suyuna, Balıkesir arıtma tesisinin çıkışından alınan su örneğine, İhsaniye (Afyon) Kızılay, Uludağ(Bursa), Yeniçağ Anatolya (Bolu) ve Bozdoğan Pınar Madran (Aydın) doğal mineralli su örneklerinin

analizine uygulandı. Bunlardan sadece kaynak suyunda selüloz nitrat membran filtreden süzme yapılmadan 100 mL numuneden alınarak direk yöntem uygulandı. Diğer su örnekleri, selüloz nitrat membran filtreden süzöldükten sonra 100 mL alınarak geliştirilen yöntem uygulandı. Edilen analiz sonuçları Tablo 7.14 ve Tablo 7.15’de verilmiştir.

Yöntemin diğer bir uygulaması da, yöntemin doğruluğunun sertifikalı referans maddelerle analiz edilmesidir. Bu amaçla incelenen metal iyonlarından demir, kurşun ve krom metal iyonlarını içinde bulunduran çeşitli sertifikalı maddelerle çalışma yapılmıştır. Geliştirilen yöntem kanalizasyon atığı (evsel orjinli), kalkerli kiremit toprak (evsel orjinli), pirinç unu ve sığır karaciğeri standart referans maddelerinde bulunan metal iyonlarının analizine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 7.16’da göröldüğü gibi bulunmuştur. Buna göre, Pb(II) ve Cr(III) metal iyonlarını bulunduran kanalizasyon atığı (evsel orjinli) ve kalkerli kiremit toprak (evsel orjinli) sertifikalı referans örnekleriyle yapılan çalışmaların sonucu gerçek değere göre sırasıyla + % 4.7, -% 4.3 ve - % 4.2, + % 5.6 bağıl hatayla bulunmuştur. Fe(III) ve metal iyonunu içeren pirinç unu ve sığır karaciğeri sertifikalı maddelerinde ise gerçek değere göre sırasıyla - % 9.4 ve - % 17.3 bağıl hatayla, yine Pb(II) metal iyonunu içeren Bovine Liver sertifikalı referans maddesiyle yapılan çalışmada ise bulunan sonuç sertifikalı değerle karşılaştırıldığında - % 11.6 bağıl hata ile bulunmuştur.

Doktora tezinin ikinci bölümünü oluşturan ve birlikte çöktürme yöntemine dayanan iki farklı çalışmalardan birincisi, Cu(II)-9-fenil-3-floron kullanılarak bazı metal iyonlarının birlikte çöktürme yöntemi ile zenginleştirilmesi isimli çalışmadır.

Bu tez çalışmasında, Cu(II)/9-fenil-3-floron sisteminin kullanıldığı birlikte çöktürme tekniğinin, çeşitli ortamlarda eser düzeylerde bulunan Au(III), Bi(III), Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Th(IV) ve U(VI) metal iyonlarının geri kazanımına kullanılabilirliği incelendi. Son çözeltide bulunan kobalt, krom, demir, mangan, nikel ve kurşun metal iyonlarının tayinleri FAAS ile, altın, bizmut, uranyum ve toryum metal iyonlarının tayinleri ise ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle analit iyonlarını içeren model çözeltilerle çalışmalar yapılarak, geliştirilen bu zenginleştirme yönteminde incelenen metal iyonlarının geri kazanılmasına değişik analitik parametrelerin etkisi incelenerek optimum koşullar belirlendi. Bu yöntemde, eser elementlerle yüklü

çökeleğin ayrılması için selüloz esaslı membran filtre kullanıldı. Membran filtrelerin en önemli avantajı, süzmenin hızlı bir şekilde yapılmasına olanak sağlaması ve sıcak ortamda asit ile kolaylıkla çözünebilmesidir.

İlk olarak metallerin geri kazanımında önemli bir parametre olan ortamın pH'ının etkisi pH 2-10 aralığında farklı tamponlar kullanılarak incelendi. Bu amaçla, pH 2 ve 3'te $H_3PO_4/Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ tamponu, pH 4'de CH_3COOH/NH_4CH_3COO tamponu, pH 5'te $NaH_2PO_4 \cdot H_2O / Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ tamponu, pH 6'da CH_3COOH/NH_4CH_3COO tamponu, pH 7'de $NaBO_2 \cdot 4H_2O/HCl$ tamponu, pH 8, 9 ve 10'da NH_3/NH_4Cl tamponu kullanılmıştır. Metal iyonlarını içeren model çözeltilere, taşıyıcı iyon olarak Cu(II) çözeltisi ve çöktürücü reaktif olarak da 9-fenil-3-floron eklendikten sonra yeterli hacimlerde tampon çözeltiler eklenmiş ve bu pH değerlerinde analit iyonlarının geri kazanımları incelenmiştir. İncelenen eser elementlerin geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 8.6'da görüldüğü gibidir. Sonuçlara göre; nikel pH 7'de, demir, mangan, krom, kobalt, kurşun ve toryum metal iyonları pH 7-10 aralığında, altın pH 3-7 aralığında, bizmut pH 6-9 aralığında, uranyum metal iyonu ise pH 7-9 aralığında kantitatif olarak geri kazanılabilmektedir. Metallerin geri kazanımları genel olarak pH 7-10 aralığında kantitatif çıkmıştır. pH 7'nin üzerinde bazı metal iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökebileceği düşünüldüğünden, daha sonraki çalışmalar için optimum pH olarak sodyum borat tamponu ile ayarlanmış pH 7 seçilmiştir.

Birlikte çöktürme yönteminde çöktürücü reaktif olarak kullanılan 9-fenil-3-floron'un incelenen metal iyonlarının geri kazanma verimlerine etkisi Şekil 8.7'de verilmiştir. Sodyum borat tamponu kullanılarak hazırlanan model çözeltilerle 0-10.0 mg aralığında çalışılmıştır. Bu sonuçlara göre; ortama hiç floron reaktifi eklenmeden de Fe(III), U(VI) ve Th(IV) metal iyonları % 90'ın üzerinde geri kazanılabilmektedir. Bu metallerin Cu(II) ile hidroksitleri şeklinde çökmüş olabileceği düşünülmektedir. Ortamda ligant bulunmadığı zaman diğer metal iyonlarının geri kazanımı ise düşük çıkmıştır. Fe(III), Mn(II), Bi(III), Pb(II) ve Au(III), 0.5-10.0 mg 9-fenil-3-floron aralığında kantitatif olarak geri kazanılırken, Co(III) ve Cr(III) 5.0-10.0 mg aralığında, Ni(II) 2.5-10.0 mg aralığında, U(VI) ve Th(IV) metal iyonları ise 5.0-8.75 mg aralığında kantitatifdir. Geliştirilen yöntemde taşıyıcı element olarak bakır miktarının etkisi, model çözeltilere 0-1.5 mg aralığında Cu(II) çözeltisi eklenerek incelendi. Geri kazanma verimlerinin Cu(II) çözeltisinin miktarı ile değişimi Şekil 8.8'de gösterilmiştir. Sonuçlara göre; 1.25

mg'dan büyük Cu(II) miktarında geri kazanımlar, Cr(III) ve Fe(III) dışındaki eser metal iyonlarının derişimini düşürmektedir. Bu sonuçlar ışığında, çalışmanın devamında taşıyıcı element olarak, Cu(II) çözeltisinden 1 mg kullanılmıştır.

Şekil 8.9'da çökelek oluşum süresi ile incelenen analitlerin geri kazanma verimlerinin çökülük oluşum süresi ile değişimi görülmektedir. Oluşturulan çökelekler 0-60 dk aralıklarında bekletilerek, çökeleğin bekletilme süresinin etkisi incelendi. Buna göre; metallerin geri kazanma verimlerinin 15.'ci dakikaya kadar iyi olduğu ancak, bu süreden sonra bazı metallerin geri kazanımında düşüşler gözlenmiştir. Bu nedenle optimum çöktürme süresi 0-15 dakika aralığıdır.

Büyük hacimli örneklerden çok küçük derişimli analitlerin tayini önemli olduğundan, çözelti hacminin yüksek olması istenir. Eser elementlerin yüksek zenginleştirme faktörü ile deriştirilebilmesi için mümkün olduğu kadar büyük hacimli örneklerle çalışılmalıdır. Bu nedenle çözelti hacminin belirlenmesi önemlidir. Bunun için çözelti hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimlerine etkisi 25-1000 mL arasında model çözeltiler hazırlanarak incelendi. Oluşan çökeleğin süzülebilmesi için selüloz nitrat membran filtreler kullanıldı ve süzme işlemi vakum ile gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.10'da verilmiştir. pH 7'de Co(III), Mn(II) ve Au(III) metal iyonları 25-250 mL aralığında geri kazanılırken, uranyum metal iyonu 150 mL'ye kadar kantitatif olarak geri kazanılabildi. Fe(III), Cr(III), Pb(II), Ni(II), Bi(III) ve Th(IV) ise çalışılan tüm aralıklarda kantitatif olarak geri kazanılabildiği görüldü. Bu nedenle tüm elementlerin ortak olarak geri kazanılabildiği numune hacmi 150 mL olduğundan, optimum numune hacmi 150 mL olduğu kanaitine varıldı. Elementlerin kantitatif olarak geri kazanılabildiği minimum eluent hacmi 5 mL olduğundan, zenginleştirme faktörü 30 olarak hesaplanmıştır.

Gerçek örneklerde ağır metallerin tayini matriks etkisinden dolayı güç olduğundan, tayin edilecek örneklerde bulunabilecek muhtemel matriks iyonlarının etkisi, model çözeltilere yabancı iyonların eklenmesiyle incelendi. Bunun için, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve SO_4^{2-} alkali ve toprak alkali iyonları ile, Al(III), Cr(III), Fe(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) ve Co(II) metal iyonlarının incelenen metal iyonlarına girişim yapıp yapmadığına bakıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.2 'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, mangan, kobalt, nikel ve uranyum metal iyonlarının incelenenen matriks iyonlarından

etkilendiği görülmüştür. Ancak incelenen matriks iyonlarının altın, bizmut, krom, demir, kurşun ve toryum metal iyonlarının geri kazanımına bozucu etki yapmadığı görülmüştür. Çalışılan bu aralıklarda bazı istisnalar dışında bu metallerin geri kazanımı kantitatifdir. Buradan da geliştirilen birlikte çöktürme yönteminin Au(III), Bi(III), Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Th(IV) metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için uygun olduğu, ancak incelenen diğer metaller için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Elde edilen optimum çalışma parametreleri dikkate alınarak, yöntem istatistiksel olarak incelenmiş ve sonuçlar Tablo 8.3’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kantitatif olarak geri kazanılabilen Au(III), Bi(III), Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Th(IV) metal iyonlarının ortalama geri kazanma değerleri % 93-99, % bağıl standart sapmaları % 0.8-2.6, güven aralıkları 0.7-2.5, gözlenebilme sınırları ise 0.6 ng/L ile 12.9 µg/L aralığında değiştiği bulunmuştur.

Yukarıda elde edilen optimize koşullar dikkate alınarak geliştirilen Cu(II)/9-fenil-3-floron sistemi ile birlikte çöktürme yönteminin, doğruluğunu kontrol etmek için çeşme ve maden sularına analit ekleme yapılmıştır. Tablo 8.4’de görüldüğü gibi, altın, bizmut ve toryum metal iyonlarından 1.7, 3.3 ve 5.0 µg/L, diğer metal iyonlarından da 33, 66 ve 100 µg/L eklenerek metallerin geri kazanımlarına bakılmıştır. Sonuçlara göre, metal iyonlarının geri kazanımlarının her iki gerçek örnekte de kantitatif olduğu görülmüştür. Geliştirilen yöntemin gerçek örneklerle uygulanması amacıyla ilk olarak, Ankara’nın Çubuk ilçesinden ve Çubuk ilçesi sınırları içinde yer alan ve Ankara’ya 68 km uzaklıkta bulunan Karagöl’den alınan çeşme suyuna ve Ankara’nın Mogan Gölünden alınan göl suyuna optimum şartlar altında geliştirilen yöntem uygulandı. Tablo 8.5’de metal iyonlarının derişimlerine ait sonuçlar görülmektedir. Buna göre Çubuk ve Karagöl çeşme suyunda bulunan Fe(III) derişimleri sırasıyla 46 ± 1.6 µg/L ve 28.3 ± 0.4 µg/L ve Th(IV) metal iyonu derişimleri ise sırasıyla 0.23 ± 0.02 ve 0.19 ± 0.02 µg/L bulunmuştur. Diğer metal iyonlarının derişimleri ise çok düşük olduğundan gözlenebilme sınırının altında bulunmuştur.

29 Nisan 2005 tarihinde yürürlüğe girmiş olan revize edilmiş TS 266 İnsani Tüketim Amaçlı Sularla İlgili Yönetmelik’te bizmut ve toryum metal iyonları ile ilgili sınır bir değer belirtilmemiştir. Ancak demir, krom ve kurşun metal iyonları için birinci ve ikinci sınıf şeklinde tip 1 ve tip 2 olmak üzere maksimum değerleri verilmiştir. 1. sınıf sular

doğal kaynak suları, 2. sınıf sular doğal kaynak suları dışındaki insani tüketim amaçlı sulardır. İkinci sınıf sular Tip 1 ve Tip 2 olmak üzere iki çeşittir. Tip 1 sular, işlem görmüş kaynak (memba) suları, tip 2 sular ise, İçme ve kullanma sularıdır (Ek 1). Buna göre metallere ait bu değerler sırasıyla; 50-200 µg/L, 50-50 µg/L ve 10-10 µg/L (demir, krom ve kurşun) şeklindedir. Buna göre her iki su örneğinde de demir için bulunan değer, TS 266’da belirtilen değer altında olduğu görülmüştür.

Mogan Gölünden alınan göl suyunda ise, yapılan analiz sonucunda krom, altın ve bizmut metal iyonlarının derişimleri cihazın gözlenebilme sınırının altında çıkmıştır. Demir, kurşun ve toryum metal iyonlarının derişimleri ise $78 \pm 9,9 \pm 2$ ve 0.30 ± 0.06 µg/L şeklinde bulunmuştur. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından hazırlanan “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde” demir ve kurşun değerleri için sınıflandırma yapılmıştır. Söz konusu sınıflamaya göre Mogan gölünden alınan su örnekleri ile yapılan analizler sonucunda göl suyunun yüksek kaliteli sular sınıfına girdiği belirlenmiştir (Ek 2).

Van Gölü’nün 74 ve 115 m derinliklerinden alınan sediment (dip çamuru) örneklerine de geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulanarak metal içerikleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 8.6’da görüldüğü gibidir. Bulunan sonuçlara göre sadece altın ve bizmut metal iyonlarının derişimi gözlenebilme sınırının altında çıkmıştır. Numune sonuçlarının değerlendirilmesinde, Türk standartlarında sediment (çamur) ile ilgili standart yoktur. Sediment ile ilgili olarak Hollanda’nın geliştirdiği “New Dutch List” isimli standart bulunmaktadır (Ek 3). Bu listede “hedef değeri” ve “müdahale değeri” olmak üzere iki seviye belirlenmiştir. Hedef değer, ortalama derişimi temsil eder. Derişim, jeolojik yapıya bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Müdahale değeri ise, iyileştirme gerektirecek seviyede kirliliğin belirtisidir. İlgili standart göz önüne alınarak dip çamurunda bulunan ağır metallerin konsantrasyonlarının seviyeleri tespit edilmiştir.

Krom: New Dutch List hedef değeri 100 µg/g ve müdahale değeri 380 µg/g’dir. Van gölünün her iki derinlikte de bulunan krom değerleri 6 ± 1 ve 8 ± 1 µg/g olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler krom için belirtilen hedef değer altında. Bu sonuçlardan da krom yönünden önemli bir kirlilik olmadığı sonucuna varılmıştır.

Kurşun: New Dutch List hedef değeri 85 $\mu\text{g/g}$ ve müdahale değeri 530 $\mu\text{g/g}$ 'dır. Bulunan sonuçlara göre her iki derinliğin kurşun değeri 6 ± 1 ve 7 ± 1 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler hedef değerinin altındadır ve kurşun yönünden de önemli bir kirlilik bulunmamaktadır.

Demir: 74 ve 115 m derinliklerden alınan baraj gölü dip çamurlarında demir 736 ve 1100 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Demir için New Dutch List içerisinde bir sınır değeri verilmemiştir.

Toryum: Baraj gölünün 74 ve 115 m derinliklerden alınan dip çamurlarında bulunan toryum değerleri, 180 ± 10 ve 170 ± 10 ng/g olarak bulunmuştur. Toryum metal iyonu için de New Dutch List içerisinde belirtilen bir sınır değeri bulunmamaktadır.

Geliştirilen yöntemin son uygulaması, sertifikalı referans dip çamuru ve toprak örneklerine yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 8.7'de görülmektedir. Tabloda görüldüğü gibi göl dip çamurunda krom için + % 7.7, demir için - % 0.7, kurşun için + % 3.5 ve toryum için - % 7.1 bağıl hata ile bulunurken, Montana I toprakda krom için - % 2.6, demir için - % 0.3, kurşun için + % 0.8, altın ve toryum için ise % 0 bağıl hata ile bulunmuştur.

Tez çalışmasının son bölümünde, tulyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürme tekniği kullanılarak sulu çözeltilerde Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının türlemesi yapıldı. Geliştirilen bu yöntem sayesinde, tulyum(III) hidroksit taşıyıcı çökelek olarak ilk kez kullanılmış oldu. Bu yöntemde de, selüloz esaslı membran filtreler kullanılarak, eser element ile yüklü çökeleğin ayrılması sağlandı.

Geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi ile, Cr(VI) metal iyonu varlığında Cr(III) metal iyonu seçimli bir şekilde tayin edilebildi. pH 12'de, tulyum (III) çözeltisi ile Cr(III) metal iyonu çöktürüldükten sonra, oluşan çökelek selüloz nitrat membran filtreden pompa vasıtasıyla geçirildi. Membran filtre 500 μL derişik HNO_3 'te çözülüp son hacim saf su ile 5 mL'ye tamamlandıktan sonra FAAS'de tayin edildi. Toplam krom ve Cr(VI) miktarını tayin etmek için, asidik ortamda potasyum iyodür indirgeyici reaktifi kullanılarak Cr(VI) metal iyonu, Cr(III)'e indirgendir ve toplam krom tayini yapıldı. Toplam Cr ile Cr(III) arasındaki farktan Cr(VI)'nın derişimi hesaplandı. Geliştirilen bu

türleme çalışmasının optimizasyonu için çöktürücü reaktif olarak kullanılan tulyum(III) çözeltisinin miktarı, çökelek oluşum süresi, numune hacmi ve matriks iyonlarının etkisi gibi parametreler incelenmiştir.

Çalışmaya ilk olarak, 25'şer μg Cr(III) ve Cr(VI) iyonları içerecek şekilde metal iyonları içeren model çözeltiler hazırlanarak pH 7-14 aralığında tulyum(III) hidroksit ile hidroksitleri şeklinde çöktürülmeleri sonucu elde edilen geri kazanma verimleri incelendi. Çözelti pH'ları 1M NaOH kullanılarak ayarlandı. Şekil 8.12'de verilen sonuçlar incelendiğinde, Cr(III) metal iyonunun pH 11-13 aralığında kantitatif olarak birlikte çöktürülürken, Cr(VI) metal iyonunun birlikte çöktürülemediği görülmüştür. Bu durum dikkate alınarak bundan sonraki çalışmalar için, Cr(III)'ün % 95'in üzerinde geri kazanıldığı ve Cr(VI) metal iyonunun ise yaklaşık % 10 geri kazanıldığı pH 12 değeri optimum pH olarak seçilmiştir. Sonuç olarak, krom türlerinin bu yöntemle birbirinden ayrılacağı sonucuna varılmıştır.

Yöntemin optimizasyonu ile ilgili yapılan diğer bir çalışma ise, Cr(III)'ün geri kazanımına çöktürücü reaktif olarak kullanılan tulyum(III) miktarının etkisinin incelenmesidir. 0-4 mg aralığında değişik tulyum(III) içeren model çözeltiler hazırlanarak, Cr(III)'ün optimum olarak geri kazanılabilmesi için gereken miktar tespit edilmeye çalışıldı. Sonuçlar Şekil 8.13'de verilmiştir. Ortama hiç Tm(III) ilave edilmediğinde Cr(III)'ün geri kazanımının % 20 olduğu görülmüştür. Buradan da çöktürücü reaktif olan tulyum(III) hidroksit'in Cr(III)'ün geri kazanma verimini kantitatif değere ulaştırdığı görülmektedir. Tm(III) miktarı 1.5-3 mg aralığında olduğunda Cr(III) miktarı kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Buradan da optimum Tm(III) miktarı 2 mg olarak tespit edilmiştir.

Tulyum(III) ile birlikte çöktürmede yöntemin optimizasyonu için optimum pH ve çöktürücü reaktif miktarı belirlendikten sonra, Cr(III)'ün geri kazanma verimine çökeleğin bekletilme süresinin etkisi incelendi. Hazırlanan model çözeltilerde çökelek oluşum süresi 0-60 dk arasında tutularak, Cr(III)'ün geri kazanımları ile nasıl değiştiğine bakıldı. Elde edilen Sonuçlar Tablo 8.8'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, Cr(III)'ün Tm(III) hidroksit ile kantitatif olarak çöktürülebilmesi için 10 dakikalık bekleme süresinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

İncelenen metal iyonunun geri kazanma değerine santrifüjleme hızının etkisi Tablo 8.9’da verilmiştir. Bu amaçla optimum şartlarda oluşturulan çökelekler, 1500-4000 rpm (devir/dak) aralığında santrifüjlendi. Buna göre 1500 rpm’lik santrifüjleme hızı dışında çalışılan diğer santrifüjleme hızlarında Cr(III) metal iyonunun kantitatif olarak geri kazanılabildiği görülmüştür.

Krom türleme çalışması için geliştirilen tulyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemine örnek hacminin etkisi, optimum şartlarda 25-1000 mL arasında farklı hacimlerdeki model çözeltilerle çalışılarak incelendi. Oluşturulan çökelekler membran filtreden geçirilerek süzme işlemi gerçekleştirildi. Buna ilişkin sonuçlar Şekil 8.14’de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, Cr(III)’ün çalışılan tüm çözelti hacimlerinde kantitatif olarak geri kazanılabildiği görüldü. Optimum son çözelti hacminin ise 5 mL olduğu belirlenmiştir.

Cr(III)’ün geri kazanımına bozucu etki yapabilecek bazı alkali, toprak alkali ve geçiş metal iyonları ile sülfat, nitrat, bifosfat ve karbonat iyonlarının etkileri Tablo 8.10’da gösterilmiştir. Bu iyonlardan farklı derişimlerde içeren model çözeltilerle pH 12’de çalışılarak Cr(III)’ün geri kazanımlarına etkilerine bakıldı. Elde edilen tablo incelendiğinde, incelenen metal iyonlarının Cr(III)’ün geri kazanılmasına önemli derece de bozucu etki yapmadığı görülmüştür.

Belirlenen optimum koşullar dikkate alınarak hazırlanan model çözeltilere geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi uygulanarak, kantitatif olarak geri kazanılabilen Cr(III) metal iyonunun ortalama % geri kazanım, % BSS ve güven aralıkları değerleri incelendi. Tablo 8.11’den görüldüğü gibi, ortalama geri kazanma değerleri % 96.2, bağıl standart sapma değeri % 4.8 ve güven aralığı 3.7 olarak bulundu.

Krom(VI) metal iyonunu Cr(III) metal iyonuna indirgeyerek, toplam krom miktarının bulunabilmesi için, Cr(VI) içeren model çözeltilere askorbik asit, sodyum nitrit, hidroksilamin hidroklorür, potasyum iyodür ve sodyum sülfid gibi değişik indirgeyici reaktifler eklenerek, Cr(VI)’yı Cr(III)’e indirgeyen en uygun reaktif belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla, çözeltilerin pH’sı 2 M H₂SO₄ ile yaklaşık 1 olacak şekilde ayarlandı ve her bir % 5’lik indirgeyici reaktiften ayrı ayrı eklendi. Çözeltiler ısıtıcı üzerinde yarım saat kadar kaynatıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. İndirgenme

işleminin uygulandığı bu çözeltilere geliştirilen birlikte çöktürme işlemi uygulandı. Tablo 8.12’de görüldüğü gibi sodyum sülfid ve potasyum iyodür reaktifleri ile elde edilen geri kazanımlar iyidir. Buradan Cr(VI) metal iyonunu Cr(III) metal iyonuna dönüştürmek için, en uygun indirgeyici reaktif olarak geri kazanımı daha yüksek olan potasyum iyodür seçilmiştir.

Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının gözlenebilme sınırları, 1000 mL’lik 15 paralel kör numunelerle çalışılarak tespit edildi. Son hacim 5 mL’ye tamamlandı ve tayinler FAAS’de yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre, Cr(III)’ün gözlenebilme sınırı 1.18 µg/L, Cr(VI)’nın gözlenebilme sınırı 0.87 µg/L olarak belirlendi.

Yöntemin geçerliliğini kontrol etmek için, Cr(III) ve Cr(VI) derişimleri toplam 25 µg olacak şekilde farklı derişimlerde sentetik karışımlar hazırlandı ve Cr(VI) metal iyonu asidik ortamda potasyum iyodür reaktifi ile Cr(III)’e indirgendikten sonra, geliştirilen yöntem uygulanarak toplam krom miktarı alevli AAS’de tayin edildi. Aradaki farktan ise Cr(VI) miktarı hesaplandı. Tablo 8.13’de herbir türün derişimleri ayrı ayrı görülmektedir. Geri kazanma değerleri % 94 ile % 99 aralığında değişmektedir. Buradan da hazırlanan sentetik çözeltilere eklenen krom türlerinin miktarlarının, geliştirilen yöntem sonucu elde edilen krom türlerinin sonuçlarıyla uyumlu olduğu görüldü.

Geliştirilen tulyum(III) hidroksit ile birlikte çöktürme yönteminin doğruluğunu test etmek için çeşme suyuna analit ekleme yapılmıştır. Çeşme suyuna toplam krom miktarı 25 µg olacak şekilde krom(III) ve Cr(VI) türleri eklendi. Geliştirilen yöntem direk uygulanarak Cr(III) değeri, indirgeme işlemi ile Cr(VI), Cr(III)’e dönüştürüldükten sonra uygulanan yöntem sonucunda da toplam krom miktarı bulundu. Aradaki farktan da Cr(VI) değeri bulundu. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.14’de verilmektedir. Bu sonuçlara göre, Tablodan da görüldüğü gibi tüm örneklerde kantitatif geri kazanma verimleri elde edilmiştir.

Elde edilen bulgular ışığında, geliştirilen Tm(III) hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemi, İzmir ve Ankaranın Çubuk ilçesinden alınan şehir şebeke sularına, Düzce İline bağlı Akçakoca’nın Uğurlu Köyü sınırlarından geçen ve Düzce ile Sakarya arasında sınırı belirleyen Büyük Melen Çayında ve Kızılırmak Nehri Kesikköprü Baraj giriş ve

çıkışında krom türlerinin miktarlarının belirlenmesi için uygulandı. Bu amaçla su örnekleri selüloz nitrat membran filtreden süzildükten sonra, 500 mL alınarak geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.15’de verilmiştir. Çeşme suyu örneklerindeki Cr(VI) değerleri gözlenebilme sınırının altında bulunmuştur. Cr(III) değerleri ise, İzmir şehir şebeke suyunda 1.35 ± 0.12 , Ankara Çubuk şehir şebeke suyunda ise 1.54 ± 0.18 olarak belirlenmiştir. TS 266 insani tüketim amaçlı sularla ilgili yönetmelikte toplam krom miktarı 50 µg/L olarak belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her iki şehir şebeke suyunda da krom yönünden önemli bir kirlilik bulunmadığı sonucuna varılmıştır. Büyük Melen Çayından alınan su örneğinde Cr(III) derişimi 2.20 ± 0.14 , Cr(VI) derişimi ise 3.06 ± 0.27 µg/L olarak bulunmuştur. Kızılırmak Nehri Kesikköprü baraj giriş ve çıkışından alınan su örneklerinde Cr(III) değerleri sırasıyla 2.90 ± 0.30 µg/L ve 2.37 ± 0.40 µg/L, Cr(VI) değerleri ise 2.58 ± 0.22 ve 1.88 ± 0.46 µg/L olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan da bulunan krom değerlerinin TS 266’da belirtilen değerlerin oldukça altında oldukları görülmüş ve içme suyu açısından krom yönünden kirlilik içermedikleri sonucuna varılmıştır.

Geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi ile krom türlemesinin diğer bir uygulaması da, çeşitli krom maden yataklarından suya karışan krom miktarlarının belirlenmesidir. Bunun için, Isparta’da bulunan ve Değirmendere’ye boşalan krom madeninden ve Yozgat’ta bulunan ve Killiközü Deresine boşalan krom madeninden su numuneleri alınmıştır. Isparta’da bulunan krom madeninden alınan su numunesi arıtma çıkışından, Yozgat’ta bulunan madenden alınan su numunesi ise madenin atığı Killiközü deresine karıştıktan sonra alınmış ve krom miktarları belirlenmiştir. Bu su örnekleri membran filtreden geçirildikten sonra 100 mL alınarak geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Tablo 8.16’da verilen sonuçlara bakıldığında, Isparta kromsan madeni değirmendereye karışınca elde edilen Cr(III) ve Cr(VI) değerleri sırasıyla 25.7 ± 2.7 ve 2.6 ± 1.3 µg/L, Kayseri kromsan madeni Killiközü deresine karıştıktan sonra elde edilen Cr(III) ve Cr(VI) değerleri ise sırasıyla 20.0 ± 2.2 ve 6.5 ± 3.6 µg/L şeklinde bulunmuştur. Göl ve akarsu gibi kıta içi su kaynakları için hazırlanan “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde” Cr(VI) değeri sıfır olan sular yüksek kaliteli, 20 µg/L olan sular az kirletilmiş, 50 µg/L olan sular kirli, 50 µg/L’nin üzerinde olan sular ise çok kirli sular şeklinde sınıflandırılmıştır (Ek 2). Bu yönetmeliğe göre, bu krom yataklarının derelere

karişmasıyla elde edilen su 6rneklerindeki krom miktarları incelendiğinde Değirmenderenin suyu kirli, Kilik6zünün suyu ise az kirli su kalitesindedir.

Geliştirilen krom t6rleme y6nteminin doğruluğu, BCR-144R kanalizasyon atığı (evsel orjinli) standart referans maddesinin toplam krom miktarını tayin ederek kontrol edilmiştir (Tablo 8.17). SRM'nin krom miktarı $90 \pm 6 \mu\text{g/L}$ olarak verilen krom miktarı, geliştirilen y6ntemin uygulanmasıyla $87 \pm 4 \mu\text{g/L}$ olarak % -3.3 bağıl hatayla bulunmuştur.

Yapılan bu tez çalışması kapsamında, çeşitli ortamlarda eser d6zeylerde bulunan bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi için katı faz 6z6tleme ve birlikte 6kt6rme y6ntemlerini esas alan y6ntemler geliştirilmiştir.

EKLER**Ek-1**

Türk Standartları Enstitüsü
İnsani Tüketim Amaçlı Suları Hakkında Yönetmelik
TS 266 İnsani Tüketim Amaçlı Sular Standardı

Özellik	Değer, en çok		Birim
	Sınıf 1 ve Sınıf 2 Tip 1	Sınıf 2 Tip 2	
Antimon	5.0	5.0	µg/L
Arsenik	10	10	µg/L
Benzen	1.0	1.0	µg/L
Bor	1.0	1.0	mg/L
Bromat	10	10	µg/L
Kadmiyum	5.0	5.0	µg/L
Krom	50	50	µg/L
Bakır	100	2000	µg/L
Siyanür	50	50	µg/L
Florür	1.0	1.5	mg/L
Kurşun	10	10	µg/L
Cıva	1.0	1.0	µg/L
Nikel	20	20	µg/L
Nitrat	25	50	mg/L
Nitrit	0.10	0.50	mg/L
Demir	50	200	µg/L
Mangan	20	50	µg/L
Sülfat	25	250	mg/L
Sodyum	100	200	mg/L
Alüminyum	200	200	µg/L
Amonyum	0.05	0.50	mg/L
Klorür	30	250	mg/L

Ek – 2

**Çevre ve Orman Bakanlığı
Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği**

Kıtaici Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik- kimyasal				
Sıcaklık (°C)	25	25	30	> 30
pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	> 9.0
Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /L)	8	6	3	< 3
Klorür iyonu (mg Cl ⁻ /L)	25	200	400	> 400
Sülfat iyonu (mg SO ₄ ⁼ /L)	200	200	400	> 400
Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	0.2	1	2	> 2
Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/L)	0.002	0.01	0.05	> 0.05
Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	5	10	20	> 20
Toplam fosfor (mg P/L)	0.02	0.16	0.65	> 0.65
Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	> 5000
Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	> 300
Sodyum (mg Na ⁺ /L)	125	125	250	> 250
B) Organik parametreler				
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	25	50	70	> 70
Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) (mg/L)	4	8	20	> 20
Toplam organik karbon (mg/L)	5	8	12	> 12
Toplam kjeldahl-azotu (mg/L)	0.5	1.5	5	> 5
C) İnorganik kirlenme parametreleri				
Civa (µg Hg/L)	0.1	0.5	2	> 2
Kadmiyum (µg Cd/L)	3	5	10	> 10
Kurşun (µg Pb/L)	10	20	50	> 50
Arsenik (µg As/L)	20	50	100	> 100
Bakır (µg Cu/L)	20	50	200	> 200
Krom (toplam) (µg Cr/L)	20	50	200	> 200
Krom (µg Cr ⁺⁶ /L)	*	20	50	> 50
Kobalt (µg Co/L)	10	20	200	> 200
Nikel (µg Ni/L)	20	50	200	> 200
Çinko (µg Zn/L)	200	500	2000	> 2000
Florür (µg F ⁻ /L)	1000	1500	2000	> 2000
Serbest klor (µg Cl ₂ /L)	10	10	50	> 50
Sülfür (µg S ⁼ /L)	2	2	10	> 10
Demir (µg Fe/L)	300	1000	5000	> 5000
Mangan (µg Mn/L)	100	500	3000	> 3000
Bor (µg B/L)	1000	1000	1000	> 1000
Selenyum (µg Se/L)	10	10	20	> 20
Alüminyum (mg Al/L)	0.3	0.3	1	> 1
alfa-aktivitesi	1	10	10	> 10
beta-aktivitesi	10	100	100	> 100
D) Bakteriyolojik parametreler				
Fekal koliform (EMS/100 mL)	10	200	2000	> 2000
Toplam koliform (EMS/100 mL)	100	20000	100000	> 100000

Ek – 3

The New Dutchlist-Hollanda Sediment Standardı

Metaller	New Dutc List (mg/kg kuru ağırlık)	
	Hedef Değer	Müdahale Değer
Pb	85	530
Zn	140	720
Cr	100	380
Mn	-	-
Cu	36	190
Fe	-	-
As	29	55
Cd	0.8	12
Co	20	240
Mo	10	200
Ni	35	210
Hg	0.3	10
Ba	200	625

KAYNAKLAR

1. <http://www.aof.edu.tr/kitap/ehsm/1222/unite17.pdf>
2. Narin, İ., Bazı Eser Metal İyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayinleri Öncesi Katı Faz Ekstraksiyonları, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi Niğde, 2002.
3. Raju C.S.K., Subramanian M.S., Sequential Separation of Lanthanides, Thorium and Uranium Using Novel Solid Phase Extraction Method from High Acidic Nükleer Wastes, J. Hazard. Mater., 145 (1-2), 2007.
4. Öztaş S, Bazı Eser Elementlerin Kobalt Ditiyokarbamatla Birlikte Çöktürülerek Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1994.
5. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~dogan/20.html>
6. Divrikli, Ü., Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2001.
7. Nakajima J., Studies On Sensitive and Precise Analysis of Trace Heavy Metals in Environmental Samples, p.26, Chiba University, 2005.
8. Minczewski, J., Chwastowska, J. and Dybenynski, R., Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, p1-502, Ellis Harwood Limited, Chichester, 1982.
9. Leyden, D. E. and Wegschekder, W., Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples, Anal. Chem., 53, 1059-1065, 1981.
10. Soylak, M., Eser Element Analiz Yöntemleri Ders Notları, Kayseri, 1999.
11. Elçi, L., Zenginleştirme Yöntemleri Ders Notları, Kayseri, 2000.
12. w3.balikesir.edu.tr/~ozkan/ads/adsorpsiyon03.pps
13. Sürme Y., Sulu Ortamda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Niğde, 2005.
14. 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.

15. Lan, C.R. et al., Two-step Coprecipitation Method for Differentiating Chromium Species in Water Followed by Determination of Chromium by Neutron Activation Analysis, *Analyst*, 119, 35-38, 1991.
16. Fang, Z., Dong, L., Flow Injection On-Line Coprecipitation Preconcentration for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal Sci.*, 7, 439-445, 1992.
17. Tokalıoğlu, Ş. et al., Determination of Copper, Cadmium, Lead and Bismuth in High-Purity Zinc Metal Samples by Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration Using Amberlite XAD-1180 Resin, *Anal. Sci.*, 10, 779-782, 1994.
18. Tokalıoğlu, Ş. et al., Speciation and Determination of Heavy Metals in Lake Waters by Atomic Absorption Spectrometry after Sorption on Amberlite XAD-16 Resin, *Anal. Sci.*, 16, 1169-1173, 2000.
19. Karatepe, A., Chromosorp-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi , Kayseri, 2006.
20. Elçi L., Saraçoğlu S., Applying Magnesium Hydroxide Coprecipitation Method for Trace Analysis to Dialysis Concentrate, *Talanta*, 46, 1305-1310, 1998.
21. Soylak M., Kaya B., Tuzen M., Copper(II)-8-hydroxquinoline Coprecipitation System for Preconcentration and Separation of Cobalt(II) and Manganese(II) in Real Samples, *J. Hazard. Mater.*, 2007.
22. Tuzen M., Saygı K.O., Separation and Speciation of Selenium in Food and Water Samples by the Combination of Magnesium Hydroxide Coprecipitation-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Talanta*, 71, 424-429, 2007.
23. Soylak M., Erdoğan N.D., Copper(II)-rubeanic acid Coprecipitation System for Separation-Preconcentration of Trace Metal Ions in Environmental Samples for Their Atomic Absorption Spectrometric Determinations, *J. Hazard. Mater.*, B137, 1035-1041, 2007.
24. Soylak, M., Onal, G., Determination of Trace Metal by Atomic Absorption Spectrometry After Coprecipitation with Europium Hydroxide, *J. Hazard. Mater.*, B137, 1130-1134, 2006.
25. Saraçoğlu S., Soylak M., Kaçar Peker D.S., Elçi L., dos Santos W.N.L., Lemos V.A., Ferreira S.L.C., A Preconcentration Procedure Using Coprecipitation for

- Determination of Lead and Iron in Several Samples Using Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 575, 133-137, 2006.
26. Kagaya S. et al., Coprecipitation with Yttrium Phosphate as a Separation Technique for Iron(III), Lead, Bismuth from Cobalt, Nickel and Copper Matrices, *Talanta*, 67, 90-97, 2005.
 27. Soylak M. et al., Coprecipitation of Heavy Metals with Erbium Hydroxide for Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination in Environmental Samples, *Talanta*, 66, 1098-1102, 2005.
 28. Divrikli Ü., Elçi L., Determination of Some Trace Metals in Water and Sediment Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Coprecipitation with Cerium(IV) Hydroxide, *Anal. Chim. Acta*, 452, 231-235, 2002.
 29. Peker, D.S.K., Türkoğlu O., Soylak M., Dysprosium(III)hydroxide Coprecipitation System for the Separation and Preconcentration of Heavy Metal Concentrations of Table Salts and Natural Waters, *J. Hazard. Mater.*, 143, 555-560, 2007.
 30. Akagi, T., Horaguchi, H., Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals Using 10 ml of Seawater by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Gallium Coprecipitation and Microsampling Technique, *Anal. Chem.*, 62, 81-85, 1990.
 31. Saraçoğlu S., Soylak M., Elçi L., Separation/Preconcentration of Trace Heavy Metals in Urine, Sediment and Dialysis Concentrates by Coprecipitation with Samarium Hydroxide for Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 59, 287-293, 2003.
 32. Stevenson D., Immuno-affinity Solid Phase Extraction, *J. Chromatogr. B*, 745, 39-48, 2000.
 33. Pichon V., Solid Phase Extraction for Multiresidue Analysis of Organic Contaminants in Water, *J. Chromatogr. A*, 885, 195-215, 2000.
 34. Yavuz O., Aksoy, A., Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu, *F.Ü. Sağlık Bilimleri Dergisi*, 20(3), 259-269, 2006.
 35. Zief M., Solid Phase Extraction for Sample Preparation, Phillipsburg, JT Baker, 2005.
 36. Camel, V., Solid Phase Extraction of Trace Elements, *Spectrochim. Acta*, (B) 58, 1177-1233, 2003.

37. Saraçoğlu, S., Chromosorb-102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2001.
38. Elçi, L., Soylak, M. and Doğan, M., Preconcentration of Trace Metals in River Waters by The Application of Chelate Adsorption on Amberlite XAD-4, Fresenius J. Anal. Chem., 340, 175-178, 1992.
39. Tokaloğlu, Ş., Sultan Sazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1997.
40. Özdemir, N., Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda İnorganik Sb (III) ve Sb (V) İyonlarının Türlemesi, Yüksek Lisan Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1999.
41. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SUPELCO/13630-U/>
42. http://www.rohmhaas.com/wcm/products/product_detail.page?product=1120243&display-mode=highlight&application=
43. Fritz, J.S., Analytical Solid Phase Extraction , p 2-14 , Wiley-VCH , New York, 1999.
44. Drummer, O.H., Chromatographic Screening Techniques in Systematic Toxicological Analsis, J. Chromatogr. B, 733, 27-45, 1999.
45. Liska, I., Fifty Years of Solid-Phase Extraction in Water Analysis Historical Development and Overview, J. Chromatogr. A, 885, 3-16, 2000.
46. Sarino, T. et al., Improved Solid-Phase Extraction method for Systematic Toxicological Analysis in Biological Fluids, J. Anal. Toxicol., 25, 137-143, 2001.
47. LeBlank, G., A review of EPA Sample Preparation Techniques for Organic Compaunts Analysis of Liquid and Solid Samples, LCGC North America, 19, 1120-1130, 2001.
48. Ren, J.R., Zeng, T., Li, J.R., Yang, J.X. and Gao, H.W., Determination of Aluminium İon at ng mL^{-1} Level in Natural Water Using Trimethoxyphenylfluorone by Light-Absorption Ratio Variation Approach, Can. J. Anal. Sci. and Spect., 51, 24-34, 2006.
49. Winkler, W., Buhl, F., Arenhövel-Pacula, A., Hachula, U., Spectrofotometric Method for The Determination of Manganese with Phenylfluorone in The Precence of Triton X-100 and Cetylpyridinum Chloride in Pharmacological Preparations and Vegetable Fertilizers, Anal. Bioanal. Chem, 376, 934-937, 2003.

50. Zaijun, L., Jiaomai, P., Jian, T., Determination of Trace Molybdenum in Vegetable and Food Samples by Spectrophotometry with p-carboxyphenylfluorone, *Anal. Bioanal. Chem.*, 374, 1125-1131, 2002.
51. Zaijun, L., Jiaomai, P. and Jan, T., Spectrophotometric Method for Determination of Germanium in Foods with New Color Reagent Trimethoxyphenylfluorone, *Anal. Chim. Acta*, 445, 153-159, 2001.
52. Nukatsuka, I., Nishimura, A., Ohzeki, K., Determination of Molybdenum in Sea Water by Solid-Phase Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 304, 243-247, 1995.
53. Malik, A.K., Kapor, J., Rao, A.L.J., Simple and Sensitive Spectrophotometric Determination of Ziram, Zineb and Ferbam in Commercial Samples and Foodstuffs Using Phenylfluorene, *J. Environ. Monit.*, 2, 367-371, 2000.
54. Soylak M., Doğan M., Column Preconcentration of Trace Amounts of Copper on Activated Carbon From Natural Water Samples, *Anal. Lett.*, 29, 635-643, 1996.
55. Middleton G., Stuckey R.E., The Absorptiometric Determination of Cobalt With 1-nitroso-2-naphthol, *Clin. Chim. Acta*, 1, 135-142, 1956.
56. Ali, A. et al., Copper Determination After FI On-line Sorbent Preconcentration Using 1-nitroso-2-naphthol as a Complexing Reagent, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 365, 642-646, 1999.
57. Heyn A.H.A., Brauner P.A., The Precipitation of Hydrated Cobalt 1-nitroso-2-naphtholate From Homogeneous Solution, *Talanta*, 7, 281-287, 1961.
58. Saraçoğlu, S., Soylak, M. and Elçi, L., The Enrichment/Seperation of Fe, Co, Pb, Cd and Cr on Ambersorb 563 Prior to Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations, *J. Anal. Chem.*, 12, 1127-1131, 2003.
59. Soylak, M., Şahin, U., Elçi, L., Spectrophotometric Determination of Molybdenum in Steel Samples Utilizing Selective Sorbent Extraction on Amberlite XAD-8 Resin, *Anal. Chim. Acta*, 322, 111-115, 1996.
60. Tokalıoğlu, Ş., Oymak, T., Kartal, Ş., Determination of Palladium in Various Samples by Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with dimethylglyoxime on Silica Gel, *Anal. Chim. Acta*, 511 (2), 255-260, 2004.
61. Tuzen, M., Soylak, M., Column System Using Diaion HP-2MG for Determination of Some Metal Ions by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 504, 325-334, 2004.

62. Tuzen, M. et al., XAD-4/PAN Solid Phase Extraction System for Atomic Absorption Spectrometric Determination of Some Trace Metals in Environmental Samples, *Anal. Lett.*, 37, 473-489, 2004.
63. Tunçeli, A., Türker, A.R., Determination of Palladium in Alloy by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration of its Iodide Complex on Amberlite XAD-16, *Anal. Sci.*, 16, 81-85, 2000.
64. Türker, A.R., Tunçeli, A., Preconcentration of Copper, Nickel and Zinc with Amberlite XAD-16 Resin, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 345, 755-758, 1993.
65. Büyükpatri, E., Altın, Paladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolonla Katı Faz Akstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
66. Kendüzler, E., Türker, A.R., Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Trace Copper in Waters, Aluminium Foil and Tea Samples After Preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Ambersorb 572, *Anal. Chim. Acta*, 480, 259-266, 2003.
67. Çekiç, S.D., Filik, H., Apak, R., Use of An o-Aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 Copolymer Resin For The Separation and Preconcentration of Heavy Metal(II) Ions, *Anal. Chim. Acta*, 505, 15-24, 2004.
68. Narin, İ., Tüzen, Soylak M., Aluminium Determination in Environmental Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry After Solid Phase Extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol Violet Chelating Resin, *Talanta*, 63 (2), 411-418, 2004.
69. Demirel N. et al., Thorium(IV) and Uranium(VI) Sorption Studies on octacarboxymethyl-C- methylcalix [4]resorcin-arene İmpregnated on a Polymeric Support, *Anal. Chim. Acta*, 485, 213-219, 2003.
70. Murakami, M., Furuta, N., Novel Preconcentration Technique Using bis(2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate Loaded Porous Polytetrafluoroethylene Filter Tube as a Sorbent, *Anal. Chim. Acta*, 556, 423-429, 2005.
71. Narin İ., Soylak M., The Uses of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) İmpregnated Ambersorb 563 Resin on The Solid Phase Extraction of Traces Heavy Metal Ions and Their Determinations by Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 60, 215-221, 2003.
72. Bermejo-Barrea, P., Martinez-Alfonso, N., Bermejo-Barrera, A., Separation of Gallium and Indium from Ores with PAN Coated Amberlit-XAD-2 by Flow

- Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369, 191-193, 2001.
73. Muraviev, D., Ghantous, L., Valiente, M., Stabilization of Solvent Impregnated Resin Capacities by Different Techniques, *React. Func. Polym.*, 38, 259-268, 1998.
 74. Barrera, P.B., Alfonso, N.M., Barrera, A.B., Separation of Gallium and Indium from Ores Matrix by Sorption on Amberlite XAD-2 Coated with PAN, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369, 191-194, 2001.
 75. Ferreira, S.L.C. et al., Nickel Determination in Saline Matrices by ICP-AES After Sorption on Amberlite XAD-2 Loaded with PAN, *Talanta*, 48, 1173-1177, 1999.
 76. Saraçoğlu, S. et al., Separation of Same Metal Ions in Cadmium Salts with Chromotrope 2R Coated Amberlite-1180 resin and Determination by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Can. J. Anal. Sci. Spectr.*, 46, 123-128, 2001.
 77. Taher, M.A., Mobarakeh, S.Z.M., Mohadesi, A.R., Determination of Trace Copper by FAAS after Solid Phase Extraction and Preconcentration onto Amberlite XAD-2 Loaded with Nitroso-R Salt, *Türk J. Chem.*, 29, 17-25, 2005.
 78. Ferreira, S.L.C. et al., Copper Determination in Natural Water Samples by Using FAAS after Preconcentration onto Amberlite XAD-2 Loaded with Calmagite, *Talanta*, 50, 1253-1259, 2000.
 79. Praveen, R.S., Daniel, S., Ro, T.P., Solid Phase Extraction and Preconcentration of Cobalt and Nickel with 5,7-dichloroquinone-8-ol embedded Styrene-ethylene Glycol dimethacrylate Polymer Particles and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 66 (2), 513-520, 2005.
 80. Donard, O.F.X., Martin, F.M., Hyphenated Techniques applied to Environmental Speciation Studies, *Trends in Analytical Chemistry*, 11(1), 17-25, 1992.
 81. Medel, S.A., Toxic Trace Metal Speciation: Importance and Tools for Environmental and Biological Analysis, *Pure and Applied Chemistry*, 70(12), 2281-2285, 1998.
 82. Ure, A.M., Davidson, C.M., Chemical Speciation in the Environment, 1-59, Chapman and Hall, London, 1995.
 83. Büyükerkek T., Sudaki Kromun Membranlar Kullanılarak Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2004.

84. Davidson, S., Passmore, R., Brock, J. F., Truswell, A. S., Human Nutrition and Dietetics, Longman Group Limited, Edinburgh London and New Yorks, 111-144, 1979.
85. Pike, R. L., Brown, L. M., Nutrition: An Integrated Approach, John Wiley & Sons, New York, 180-212, 914-915, 1975.
86. Cotton, A. F., Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, New York, 680, 1988.
87. Kotas, J., Stasicka, Z., Chromium Occurrence in the Enviromental and Methods of its Speciation, Environ. Pollut. 107, 263-283, 2000.
88. Kimbrough, D.E. et al., Critical Assesment of Chromium in The Environment, Crit. Rev. Env. Sci. Thecnol., 29, 1-46, 1999.
89. Barceloux. D., Clinical Toxicology, J. Toxicol., 37, 1-22, 1999.
90. WHO – World Health Organization, Guidelines for Drinking-Water Quality, Third Edition, 2006.
91. EPA – United States Environmental Protection Agency, Drinking Water Standards, 2006.
92. TS 266 – Türk Standartı İnsani Tüketim Amaçlı Suları Hakkında Yönetmelik, Nisan 2005.
93. FDA – United States Food and Drug Administiration (<http://www.fda.gov/>).
94. Yalçın, S., Apak, R., Chromium(III,VI) Speciation Analysis with Preconcentration On a Maleic acid-Functionalized XAD Sorbent, Anal. Chim. Acta, 505, 25-35, 2004.
95. Liang, P. et al., Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by Nanometer Titanium Dioxide Micro-Column and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Spectro. Chim. Acta B, 58, 1709-1714, 2003.
96. Gardner, M.J., Ravenscroft, J.E., Determination of Chromium(III) and Total Chromium in Marine Waters, Fresenius J. Anal. Chem., 354, 602-605, 1996.
97. Piying, G., Xuexin, G., Yianze, Z., A New Concentration and Determination Method of Hexavalent Chromium in Water by An Organic Solvent-Soluble Membrane Filter, Analy. Lett., 29, 651-659, 1996.
98. Bağ, H. et al., Seperation and Speciation of Cr(III) and Cr(VI) with Saccharomyces Cerevisiae İmmobilized On Sepiolite and Determination of Both Species in Water by FAAS, Talanta, 51, 895-902, 2000.

99. Narin, İ. et al., Speciation Cr(III) and Cr(VI) in Tannery Wastewater and Sediment Samples on Amborsorb 563 Resin, *Anal. Lett.*, 35, 1437-1452, 2002.
100. Luo, Y. et al., Sequential Injection Wetting Film Extraction Applied to the Spectrophotometric Determination of Chromium(VI) and Chromium(III) in Water, *Talanta*, 44, 1563-1571, 1997.
101. Midgett, M.R., and Fishman, M., Determination of Total Chromium in Fresh Waters by Atomic Absorption, *Atomic Absorption News Letter*, 6, 128-131, 1967.
102. Krishna P.G. et al., Preconcentrative Separation of Chromium(VI) Species from Chromium(III) by Coprecipitation of its Ethyl Xanthate Complexes onto Naphthalene, *Talanta*, 63, 541-546, 2004.
103. Narin İ., Kars A., Soylak M., A Novel Solid Phase Extraction on Amberlite XAD-1180 for Speciation of Cr(III), Cr(VI) and Total Chromium in Environmental and Pharmaceutical Samples, *J. Hazard. Mater.*, 150 (2), 453-458, 2007.
104. Tuzen, M., Soylak, M., Chromium Speciation in Environmental Samples by Solid Phase Extraction on Chromosorb 108, *J. Hazard. Mater.* 129, 266-273, 2006.
105. Zou, H., Xu, S., Fang, Z., Determination of Chromium in Environmental Samples, by Flame AAS with Flow Injection On-Line Coprecipitation, *Atomic Spect.*, 17, 3, 112-118, 1996.
106. Ueda, J., Satoh, H., Kagaya, S., Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry After Coprecipitation with Hafnium Hydroxide, *Anal. Sci.*, 13, 613-617, 1997.
107. Gil, R.A. et al., On-Line Preconcentration and Determination of Chromium in Parenteral Solutions By Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 60, 531-535 2005.
108. Welch, C.M., Nekrassova O., Compton, R.G., Reduction of Hexavalent Chromium at Solid Electrodes in Acidic Media: Reaction Mechanism and Analytical Applications, *Talanta*, 65, 74-80, 2005.
109. Hirata, S. et al., Determination of Chromium (III) and Total Chromium in Sea Water by On-line Column Preconcentration Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 55, 1098-1099, 2000.
110. Kabay N. et al., Removal of Cr(VI) by Solvent Impregnated Resins (SIR) Containing Aliquat 336, *React. Func. Polym.*, 54, 103-115, 2003.

111. Leyden D.E., Goldbach K. and Ellis A.T., Preconcentration and X-Ray Spectrometric Determination of Arsenic(III/V) and Chromium(III/VI) in Water, *Anal. Chim. Acta*, 171, 369-374, 1985.
112. <http://ceramic-materials.com/ceramat/education/172.html>, Mart 2006.
113. <http://www.biyografi.info/bilgi/uranyum>
114. <http://unblinkingeye.com/Articles/Uranium/uranium.html>
115. http://www.taek.gov.tr/haber_uyuru/eski_uyurular/fakirlestirilmisuranyum.html Mart 2006.
116. Rao, T.P., Metilda, P., Gladis J.M., Preconcentration Techniques For Uranium(VI) and Thorium(IV) Prior to Analytical Determination, *Talanta*, 68, 1047-1064, 2006.
117. http://myweb.brooklyn.liu.edu/lawrence/duproject/du_health.pdf, Mart 2006.
118. Benedict M, Pigford T.H., Levi H.W., Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, Newyork, p:1008, 1981.
119. <http://www.answer.com/Uranium%20dioxide>, Mart 2006.
120. http://www.taek.gov.tr/bilgi/yakit/toryum/toryum_bilgi.html
121. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Toryum>
122. Unsworth E.R., Cook J.M., Hill S.J., Determination of Uranium and Thorium in Natural Waters with a High Matrix Concentration Using Solid-Phase Extraction Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 442, 141-146, 2001.
123. Hirata, S. et al., Determination of Trace Metals in Seawater by On-Line Column Preconcentration Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Metal Alkoxide Glass Immobilized 8-Quinolinol, *Anal. Chim. Acta*, 499, 157-165, 2003.
124. Seki, T., Oguma K., Determination of Uranium in Natural Waters and High Purity Aluminum by Flow Injection On-Line Preconcentration and ICP-MS Detection, *Bunseki Kagaku*, 53, 353-357, 2004.
125. Pretty, J.R., Duckworth, D.C., Vanberkel, G.J., Electrochemical Sample Pretreatment Coupled On-Line with ICP-MS: analysis of Uranium Using an Anodically Conditioned Glassy Carbon Working Electrode, *Anal. Chem.*, 70, 1141-1148, 1998.

126. Dadfarnia, S., Mcleod, C.W., On-Line Trace Enrichment and Determination of Uranium in Waters by Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, 48, 1331-1336, 1994.
127. Pretty, J.R., Vanberkel, G.J., Duckworth, D.C., Adsorptive Stripping Voltammetry as a Sample Pretreatment Method for Trace Uranium Determinations by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Int. J. Mass Spec.* 178, 51-63, 1998.
128. Metilda P. et al., Amberlite XAD-4 Functionalized with Succinic Acid for the Solid Phase Extraction Preconcentration and Separation of Uranium(VI), *Talanta*, 65, 192-200, 2004.
129. Jain V.K. et al., Molecular Octopus: Octa Functionalized Calix[4]resorcinarene-hydroxamic acid for Selective Extraction, Separation and Preconcentration of U(VI), *Talanta*, 65, 466-475, 2005.
130. Raju C.S.K., Subramanian M.S., A Novel Solid Phase Extraction Method for Separation of Actinides and Lanthanides from High Acidic Streams, *Sep. Purif. Technol.*, 55, 16-22, 2007.
131. Singh B.N., Maiti B., Separation and Preconcentration of U(VI) on XAD-4 Modified with 8-hydroxy quinoline, *Talanta*, 69, 393-396, 2006.
132. X. Wu, W. Qi, Spectrometric Determination of Trace Uranium in Geological Samples by Flow Injection Analysis with On-line Levextrel Resin Separation and Preconcentration, *Anal. Chim. Acta*, 214, 279-288, 1988.
133. Büyüktiryaki S. et al., Selective Preconcentration Thorium in the Presence of UO_2^{2+} , Ce^{3+} and La^{3+} Th(IV)-Imprinted Polymer, *Talanta*, 67, 640-645, 2005.
134. Maheswari, M.A., Subramanian M.S., AXAD-16-3,4-Dihydroxy Benzoyl Methyl Phosphonic Acid: a Selective Preconcentrator for U and Th from Acidic Waste Streams and Environmental Samples, *React. Func. Polym.*, 62, 105-114, 2005.
135. Güreli, L., Apak, R., Recovery of Uranium from Ammonium Uranyl Carbonate (AUC) Effluents by Combined Ion Exchange and Membrane Separation, *Sep. Sci. Technol.* 39, 1857-1869, 2004.
136. Kumar, M., Rathore, D.P.S., Singh, A.K., Pyrogallol Immobilized Amberlite XAD-2: A Newly Designed Collector for Enrichment of Metal Ions Prior to Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Microchim. Acta*, 137, 127-134, 2001.

137. Preetha, C.R., Rao, T.P., Preconcentration of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol Functionalized Benzophenone/Naphthalene and Their Uses in Solid Phase Extractive Preconcentration/Seperation of Uranium(VI), *Radiochim. Acta*, 91, 247-251, 2003.
138. Starvin, A.M., Rao, T.P., Solid Phase Extractive Preconcentration of Uranium(VI) onto Diarylazobisphenol Modified Activated Carbon, *Talanta*, 63, 225-232, 2004.
139. Demirel, N., Merdivan, M., Pirinçcioğlu, N., Hamamcı, C., Thorium(IV) and Uranium(VI) Sorption Studies on Octacarboxymethyl-C-methylcalix[4]recorcinarene Impregnated on an Polymeric Support, *Anal. Chim. Acta*, 485, 231-219, 2003.
140. Dev, K., Pathak, R., Rao, G.N., Sorption Behaviour of Lanthanum(III), Neodymium(III), Terbium(III), Thorium(IV) and Uranium(VI) on Amberlite XAD-4 Resin Functionalized with Bicine Ligands, *Talanta*, 48, 579-584, 1999.
141. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Enstrümental Analiz İlkeleri*, p.256, 231, 262, Ankara, 1998.
142. Agilent Technologies, 7500 ICP-MS Chemstation and Instrument Training, Course Number: H8974A, Student Manual.
143. Kellner, R. et al., *Analytical Chemistry*, p.453-460, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998.
144. Toğrul, T., *İnstrümental Analiz*, p.92-93, Ankara Üniversitesi Yayını, Ankara, 1995.
145. Strobel, H. A. and Heineman, W. R., *Chemical Instrumentation, A Systematic Approach*, p.483, 487-488, 493, John Wiley and Sons, New York, 1989.
146. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., *Analitik Kimya Temelleri*, p.614-615, Ankara 1991.
147. Wilhard, H. H. et al., *Instrumental Methods of Analysis*, p.224, 247, 250-253, Wadsworth, California, 1998.
148. Weldon, F., *Atomic Spectroscopy and Related Topics*, Semester 1, 1999.
149. Tunceli A., Altın, Gümüş ve Palladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi, Ankara, 1998
150. Yıldız A., Genç, Ö., *Enstrümental Analiz*, p.191-193, Hacettepe Üniversitesi Yayını, Ankara, 1993.

151. Ueno, K., Imamura, T., Cheng, K.L., Handbook of Organic Analytical Reagents, p.39-357, 2nd Edition, 2000.
152. Saçmacı, Ş., Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu İle Yeni Şelat Yapıcılar Kullanılarak Çeşitli Örneklerdeki Bazı Ağır Metallerin Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2006.
153. Piying G., Xuexin G., Tianze Z., A New Concentration and Determination Method of Hexavalent Chromium in Water by An Organic Solvent-Soluble Membrane Filter, Analytical Letters, 29(4), 651-659, 1996.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Funda AYDIN
Baba Adı : Süleyman
Anne Adı : Zeynep
Doğum Yılı : 1975
Doğum Yeri : Almanya

İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladı. 1998 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2000 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2002 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora öğrenimine başladı. Halen, Ankara DSİ-TAKK Dairesi Başkanlığında Kimyager olarak çalışmaktadır.

Adres : DSİ-TAKK Dairesi Başkanlığı, Esenboğa, ANKARA
Telefon : 0 533 263 27 76
E-mail : fundaaydin@dsi.gov.tr
fundaarmagan@yahoo.com