

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMBERLİTE XAD-1180 REÇİNESİNİN YENİ BİR ŞELAT
YAPICI REAKTİF İLE DOYURULARAK ESER
DÜZEYDEKİ AĞIR METALLERİN
SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE
FAAS İLE TAYİNLERİ

Tezi Hazırlayan
Serkan ŞAHAN

Tezi Yöneten
Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Temmuz 2006
KAYSERİ

II

T.C.

**ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AMBERLİTE XAD-1180 REÇİNESİNİN YENİ BİR ŞELAT
YAPICI REAKTİF İLE DOYURULARAK ESER
DÜZEYDEKİ AĞIR METALLERİN
SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE
FAAS İLE TAYİNLERİ**

Tezi Hazırlayan

Serkan ŞAHAN

Tezi Yöneten

Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBT-05-12 kodu ile desteklenmiştir.**

Temmuz 2006

KAYSERİ

Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN danışmanlığında Serkan ŞAHAN tarafından hazırlanan “Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

28.07.2006

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Şenol KARTAL



Üye : Prof. Dr. Şaban PATAT

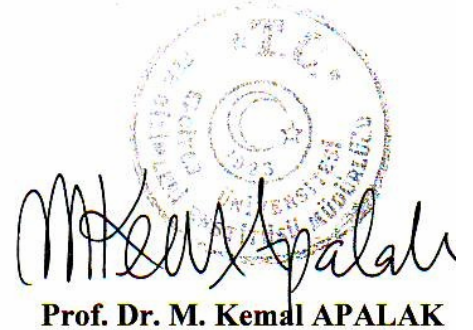


Üye : Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun **05/09/2006** tarih ve **2006/25-05** sayılı kararı ile onaylanmıştır.

05/09/2006



Prof. Dr. M. Kemal APALAK

Enstitü Müdür V.

II

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında değerli bilgileri ve laboratuvar deneyimleriyle beni yönlendiren, maddi ve manevi her konuda yanımda olan değerli hocam, tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Her zaman desteklerini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN ve Prof. Dr. Şenol KARTAL' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca hiçbir zaman destek ve yardımını benden esirgemeyen hocam Arş. Gör. Zeki AYDIN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım Arş. Gör. Vedat YILMAZ'a teşekkür ederim.

Her an yakın ilgi ve desteğini yanımda hissettiğim sevgili eşim Hilal ŞAHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**AMBERLİTE XAD-1180 REÇİNESİNİN YENİ BİR ŞELAT YAPICI REAKTİF
İLE DOYURULARAK ESER DÜZEYDEKİ AĞIR METALLERİN
SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE FAAS İLE TAYİNLERİ**

Serkan ŞAHAN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2006

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

ÖZET

Bu çalışmada XAD-1180 polimer reçinesi Eriochrome Blue Black R [Calcon, 1-(2-hidroksi-1-naftilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit sodyum tuzu, EBBR] ile impregne edilmiş ve bu şelat yapıcı reçine eser düzeydeki Ni ve Cu elementlerinin zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. Model çözelti ortamında geliştirilen yöntem için pH, örnek hacmi, örnek ve elüent akış hızı, elüe edicinin cinsi ve hacmi gibi analitik parametrelerin eser elementlerin geri kazanma verimleri üzerine (%R) etkisi incelendi. Reçinede EBBR kompleksi olarak tutunan metaller 10 mL 1M HNO₃ ile elüe edildi. Ortam bileşenlerinin etkisini incelemek amacıyla sentetik deniz suyundan eser elementlerin geri kazanma çalışması yapıldı. Ni(II) ve Cu(II) için reçinenin adsorpsiyon kapasitesi belirlendi. Deneysel olarak belirlenen optimum şartlarda yöntemin kesinliği incelendi. Tüm elementler için geri kazanma değeri \geq %95 ve bağıl standart sapma değerleri \leq %2.7 olduğu belirlendi. Gözlenebilme sınırları 0.01-0.06 µg/L arasındadır. Yöntemin doğruluğu için standart referans madde (CWW-TM-D) analizi yapıldı. Geliştirilen yöntem deniz suyu, ırmak suyu, asidik ve peritoneal diyaliz sıvılarında Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının ayırma/zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Amberlit XAD-1180, EBBR, İmpregnasyon, FAAS, Peritoneal diyaliz sıvısı.

**DETERMINATION OF SORPTION BEHAVIOURS OF TRACE HEAVY
METALS BY FAAS WITH A NEW CHELATING REAGENT IMPREGNATED
AMBERLIT XAD-1180 RESIN**

Serkan ŞAHAN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, July 2006

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Uğur ŞAHİN

ABSTRACT

In this study, Amberlite XAD-1180 (AXAD-1180) resin was impregnated by Eriochrome Blue Black R, EBBR and used for preconcentration of Ni(II) and Cu(II) elements at trace levels. The effect of analytical parameters such as pH, sample volume, sample and eluent flow rates, eluent concentration, volume and type of eluent on the recovery (R%) of trace elements was investigated in model solution medium. The metals retained on resin as EBBR complexes were eluted by 10 mL 1M HNO₃. The study on the recovery (%) of the trace elements was made in synthetic sea water medium for the investigation of influence of matrix components. Adsorption capacity of the resin was determined for Ni(II) ve Cu(II). The repeatability of method at the optimum conditions which was experimentally determined was investigated. The recovery values for the elements were found as $\geq 95\%$ and relative standard deviation was $\leq 2.7\%$. The detection limits were in range of 0.01-0.06 $\mu\text{g/L}$. Analysis of certified reference material was performed (CWW-TM-D) for the accuracy of method. The method developed was applied to separation/preconcentration and determination by FAAS of Cu(II) and Ni(II) elements in seawater, river water, acidic dialysis and peritoneal dialysis solutions.

Keywords: Amberlite XAD-1180, EBBR, Impregnation, FAAS, Peritoneal dialysis solution.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	I
TEŞEKKÜR.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
TABLolar LİSTESİ.....	IX
ŞEKİLLER LİSTESİ	X

1. BÖLÜM

GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI	1
---------------------------------	---

2. BÖLÜM

ESER ELEMENTLER ve ZENGİNLEŞTİRİLMELERİ.....	3
2.1. Zenginleştirme Yöntemleri	4
2.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme.....	5
2.1.1.1. Dağılma Katsayısı	6
2.1.1.2. Dağılma Oranı.....	7
2.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	7
2.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme	8
2.1.4. İyon Değişirme.....	8
2.1.5. Uçurma ile Zenginleştirme.....	8
2.1.6. Kromatografik Ayırma ile Zenginleştirme.....	9
2.1.7. Kolon Kromatografisi ile Eser Element Zenginleştirme Teknikleri	10
2.1.7.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	11
2.1.7.2. İmpregne (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	11
2.1.7.3. İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	12
2.1.7.4. İmprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	12
2.2. Amberlit XAD Reçineleri	12
2.3. EBBR ile Yapılan Çalışmalar	14

3. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROKOPİSİ	16
3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	16
3.1.1. Işık Kaynakları	16
3.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları.....	16
3.1.1.2. Çok Elementli Lambalar	18
3.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar	18
3.1.1.4. Buhar Boşalım Lambaları	18
3.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	18
3.1.2. Atomlaştırıcılar	19
3.1.2.1. Aevli Atomlaştırıcılar	19
3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar	20
3.1.3. Monokromatör	21
3.1.4. Alıcı.....	21
3.2. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler.....	21
3.2.1. Duyarlık	21
3.2.2. Doğruluk	21
3.2.3. Kesinlik	21
3.2.4. Gözlenebilme Sınırı (DL)	22
3.2.5. Tayin Sınırı (LOQ)	22
3.3. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini	22
3.3.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	22
3.3.2. Standart Ekleme Yöntemi	23
3.4. AAS'de Girişimler	23
3.4.1. Kimyasal Girişimler	23
3.4.2. Fiziksel Girişimler.....	24
3.4.3. İyonlaşma Girişimi.....	24
3.4.4. Zemin Girişimi	24
3.4.5. Spektral Girişimler	25

4. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM.....	26
4.1. Kullanılan Aletler.....	26
4.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS).....	26
4.1.2. pH metre.....	26
4.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı.....	27
4.2.1. % 0,1'lik EBBR Çözeltisi	27
4.2.2. Tampon Çözeltiler.....	27
4.2.3. Elüent Çözeltileri	28
4.2.4. 50 ppm'lik Ara Stok Çözeltisi	28
4.2.5. Sentetik Deniz Suyunun Bileşimi	28
4.3. Diyaliz Sıvısı Örneklerinin Bileşimi.....	28
4.4. Reçinenin Hazırlanması	29
4.5. Geri Kazanma için Yapılan Çalışmalar ve Sonuçları	29
4.5.1. pH Etkisi	29
4.5.2. Cu(II) ve Ni(II) için pH Etkisi	31
4.5.3. Elüent Cinsi, Derişimi ve Hacminin Etkisi	31
4.5.4. Örnek Akış Hızının Etkisi.....	32
4.5.5. Elüent Akış Hızının Etkisi	33
4.5.6. Örnek Hacminin Etkisi.....	33
4.5.6.1. Örnek (Saf su ortamı) Hacminin Etkisi.....	33
4.5.6.2. Örnek (Sentetik deniz suyu ortamı) Hacminin Etkisi	33
4.6. Girişim Yapan Bazı Türlerin Etkisi	34
4.7. Yöntemin İstatistiksel Değerlendirmesi.....	35
4.8. Cu(II) ve Ni(II) için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Kapasitesi.....	36

5. BÖLÜM

YÖNTEMİN ÖRNEKLERE UYGULAMASI.....	40
5.1. Deniz Suyu, Irmak Suyu, Asidik ve Peritoneal Diyaliz Sıvısı Örneklerinin Analizi ..	40
5.1.1. Deniz Suyu Analizi ve Geri Kazanma Çalışması	40
5.1.2. Irmak Suyu Analizi ve Geri Kazanma Çalışması	41
5.1.3. Asidik Diyaliz Sıvısının Analizi ve Geri Kazanma Çalışması.....	42
5.1.4. Peritoneal Diyaliz Sıvısının Analizi ve Geri Kazanma Çalışması.....	42

VIII

5.2. Standart Referans Madde (CWW-TM-D) Analizi	43
6. BÖLÜM	
SONUÇLAR ve TARTIŞMA	44
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	50

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Çeşitli XAD Reçinelerinin Spesifik Özellikleri.....	13
Tablo 2.2. Amberlit XAD 1180 Reçinesinin Spesifik Özellikleri	14
Tablo 3.1. Alev Türleri	20
Tablo 4.1 Alevli AAS için Aletsel Değişkenler.....	26
Tablo 4.2.a. Dianeal 137 Marka Peritoneal Diyaliz Sıvısının Bileşimi.....	28
Tablo 4.2.b. Diasol Ca 1,25 Marka Asidik Diyaliz Sıvısının Bileşimi.....	29
Tablo 4.3. Elementlerin Geri Kazanımına pH'nın Etkisi.....	30
Tablo 4.4. Elementlerin % Geri Kazanma Değerlerinin pH ile Değişimi	31
Tablo 4.5. pH 4'de Cu(II)'nin Geri Kazanımına Elüent Cinsi, Derişimi Ve Hacminin Etkisi	32
Tablo 4.6. Elementlerin Geri Kazanımına Örnek (Saf su ortamı) Hacminin Etkisi	34
Tablo 4.7. Elementlerin Geri Kazanımına Örnek (Sentetik deniz suyu ortamı) Hacminin Etkisi.....	34
Tablo 4.8. Elementlerin Geri Kazanılmasının İstatistiksel Değerlendirilmesi	35
Tablo 4.9. Reçinenin Adsorpsiyon Parametreleri	39
Tablo 5.1. Deniz Suyunun Analiz Sonuçları.....	41
Tablo 5.2. Irmak Suyu Analiz Sonuçları.....	41
Tablo 5.3. Asidik Diyaliz Sıvısı Analiz Sonuçları.....	42
Tablo 5.4. Peritoneal Diyaliz Sıvısı Analiz Sonuçları	43
Tablo 5.5. Sertifikalı Örnekte Eser Metal İyonlarının Analizi.....	43

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorban Türleri.....	10
Şekil 2.2. Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları	11
Şekil 2.3. Amberlit XAD-1180'nin Kimyasal Yapısı.....	13
Şekil 3.1. AAS'nin Blok Şeması.....	17
Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambası.....	17
Şekil 4.1 EBBR'nin Kimyasal Yapısı.....	27
Şekil 4.2. Elementlerin Geri Kazanımına pH'nın Etkisi.....	30
Şekil 4.3. Cu(II) ve Ni(II)'nin Geri Kazanımına pH'nın Etkisi.....	31
Şekil 4.4. pH 4'de Cu(II)'nin % Geri Kazanımına Örnek Akış Hızının Etkisi	32
Şekil 4.5. pH 4'de Cu(II)'nin % Geri Kazanımına Elüent Akış Hızının Etkisi.....	33
Şekil 4.6 pH 4'de Cu(II)'nin Geri Kazanımına Glikoz Miktarının Etkisi	34
Şekil.4.7. pH 4'de Cu(II)'nin Geri Kazanımına Potasyum Laktat Miktarının Etkisi	35
Şekil 4.8.a. pH 4'de Cu(II)'nin Adsorpsiyon İzotermi	36
Şekil 4.8.b. pH 8'de Cu(II)'nin Adsorpsiyon İzotermi	37
Şekil 4.8.c. pH 8'de Ni(II)'nin Adsorpsiyon İzotermi	37
Şekil.4.9.a. pH 4'de Cu(II) için C/n Değerlerinin C İle Değişimi	38
Şekil.4.9.b. pH 8'de Cu(II) için C/n Değerlerinin C İle Değişimi	38
Şekil.4.9.c. pH 8'de Ni(II) için C/n Değerlerinin C İle Değişimi.....	38

1. BÖLÜM

GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Hızlı kentleşme, teknolojik gelişme, tarımsal üretimi artırma çalışmaları, artan enerji ihtiyacı için üretim ve maden işletmeciliği gibi olgular, insan ve canlı faaliyetleri için çok önemli olan hava, su ve toprak kirlenmesine yol açmaktadır. Bu sebeple su, toprak ve hava gibi çevresel örneklerin analizi, analitik kimyanın en önemli araştırma konuları arasına girmiştir [1].

Su, canlıların hayatını devam ettirebilmeleri için gerekli en önemli unsurdur. Suyun genel ekoloji içindeki yeri hayatın kendisi olarak ifade edilir. Artan nüfus yoğunluğu ve teknolojik gelişme sonucu suya olan ihtiyacın gün geçtikçe artarken, su hem evsel hemde endüstriyel atıklar ile gittikçe kirlenmektedir. Çevre sorunları arasında önemli bir yere sahip olan su kirliliğine, suyun hava ve toprak gibi diğer ekolojik sistemlerle iç içe olması ve insan faaliyetlerinin etkisiyle çok sayıda kirletici neden olmaktadır [1].

Suyun kirlenmesine karşı eser element analizinde önem kazanmıştır. Eser element analizi ayrıca fizik, biyoloji, tıp, çevre, ziraat gibi bilimlerinde önemli araştırma konuları arasına girmiştir.

Eser elementlerin tayinleri düşük derişim düzeyleri ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri dolayısıyla sorunludur. Bu problemin çözümü için genel olarak ayırma-zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu yöntemler arasında ekstraksiyon, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser metal iyonlarının bir katı faz üzerinde adsorpsiyonunu ve elüsyonunu esas alan katı faz ekstraksiyon yöntemleri de bu amaçla günümüzde yoğun ve popüler olarak kullanım alanı bulmaktadır.

Eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, kolon dolgu maddesi olarak bir çok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında Amberlite XAD, silikajel, C-18, naftalin türü reçineler vb. sayılabilir. Adsorpsiyon ile zenginleştirme çalışmalarında analit organik ve anorganik kompleks yapıcı maddelerle kompleks adsorpsiyonu gerçekleştirilmektedir. Katı faz üzerinde tutulan kompleks uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Elüsyon çözeltisinin içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşlemeli plazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşlemeli plazmalı kütle spektroskopisi (ICP-MS), vb enstrümental yöntemlerle tayin edilmektedir [8].

Bu çalışmada Amberlit XAD-1180 dolgulu kolonda, Eriochrome Blue Black R [Calcon, 1-(2-hidroksi-1-naftilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit sodyum tuzu, EBBR] kompleksleştiricisi kullanılarak Cu ve Ni için ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Amberlit XAD-1180 reçinesi EBBR ile doyurularak örnekler dolgulu kolondan geçirilmiştir. pH 4'te Cu(II) seçimli olarak ayrılıp geri kazanılabilirken, pH 8'de ise Cu(II) ve Ni(II) geri kazanılabilmektedir. Kolonda tutulan metaller 1 M HNO₃ ile elüe edilerek elüattaki metaller alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde pH etkisi, örnek ve elüent hacmi, örnek ve elüentin akış hızı ve ortam bileşenlerinin etkisi incelenerek optimum şartlar belirlenmiştir. Yöntem istatistiksel olarak değerlendirilerek gözlenebilme sınırı, doğruluk ve tekrarlanabilirlik değerleri incelenmiştir.

2. BÖLÜM

ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRİLMELERİ

Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, öte yandan hava, su ve toprağın kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple, çevre kirliliği, elektronik sanayi gibi bir çok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir [2].

Eser elementin örnekteki dağılımı kadar, kimyasal formları hakkındaki bilgide sıkça gerekmektedir. Örneğin doğal sulardaki eser ağır metallerin kimyasal formlarının tayini çevre problemleri, jeokimya, eser elementlerin biyolojik etkileri ve sudaki davranışı hakkında bize yararlı bilgi vermektedir [1].

“Eser Derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde derişim göstermiştir. 1940’lardan önce, 10^{-1} - 10^{-2} , seyrek olarakta 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde 10^{-3} - 10^{-5} , 1965’lerde ise 10^{-6} - 10^{-8} eser derişim olarak belirtilmiştir. Bu planda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser , ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı **eser**, 10^{-6} ’nın altındaki derişimler de **ultra eser** olarak bilinmektedir [4].

Eser analizde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin majör bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilebilirler. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olarak sıralanabilir. Matriks adı verilen ortam eser element analizlerinde olumsuz etki

yapabilirler. Böyle ortamlarda yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı hallerde tayin yapmak imkansızdır. Çünkü eser element derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır [1].

Eser element analizi esnasında çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemlerden bazıları şunlardır [1,2]:

- 1- Eser element derişiminin doğrudan tayin yapılamayacak kadar küçük olması.
- 2- Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi.
- 3- Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementlerin ayrılması.
- 4- Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan ayırmak ve küçük bir hacimde toplamaktır.

2.1 Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme yöntemleriyle, eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içerisine alınıp, deriştirilir. Ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılırken, deriştirme işlemi ile bileşenin konsantrasyonu artar.

Ayırma-deriştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır [4].

- 1- Büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için örneğin homojen olmamasından kaynaklanacak hatalar önlenir.
- 2- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- 3- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
- 4- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değıştirdiği için zemin girişimi azalır.
- 5- Seçimlilik artar

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formülle hesaplanır (2.1);

$$\% R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analit elementi miktarıdır.

İdeal bir ayırma R , %100 olmalıdır. Fakat uygulamada %99 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir [5].

İkinci kriter ise ayırma faktörüdür ve aşağıdaki formülle hesaplanır (2.2):

$$F_{T/M} = \frac{(C_T / C_M)}{(Q_T / Q_M)} \quad (2.2)$$

Burada; M matriksi, T 'de söz konusu eser elementi göstermek üzere;

Q_T ve Q_M : Örnekteki T ve M 'nin miktarı

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki T ve M 'nin miktarı

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü

Eser element analizinde kullanılan bazı zenginleştirme yöntemleri şunlardır.

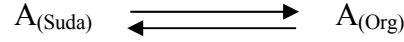
2.1.1. Ekstraksiyon İle Zenginleştirme

Ekstraksiyon bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine geçme işlemidir. Eser element uygulamalarında ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür.

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek için iki terim kullanılır: Dağılım katsayısı ve dağılım oranı. Bu iki terimin arasındaki farkın açık bir şekilde anlaşılması önemlidir [4].

2.1.1.1. Dağılma katsayısı

Dağılma katsayısı, çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eden bir denge sabittir. Örneğin organik bir çözünenin (A) sulu bir çözültisi, hekzan gibi organik bir çözücü ile çalkalandığında hemen aşağıdaki eşitlikle gösterilen bir denge kurulur:

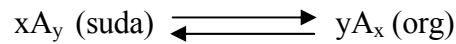


Burada (suda) ve (org) sulu ve organik fazı gösterir. İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Yani herhangi bir sıcaklıkta şu ifade yazılabilir (2.3)

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{suda}} \quad (2.3)$$

Burada, denge sabiti K_d dağılma katsayısı adını alır. Köşeli parantez içindeki terimler, gerçek iki çözültideki A türünün aktivitesidir, ancak çoğu kez ciddi bir hataya sebep olmadığı için molar konsantrasyonlar da kullanılabilir. K_d , çoğunlukla A'nın iki çözültideki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık olarak eşittir.

Çözünen tür iki çözücüde farklı şekilde kümelenmiş olarak bulunuyorsa, denge şu şekilde olur:



ve dağılma katsayısı şöyledir (2.4):

$$K_d = \frac{[A_x]_{org}^y}{[A_y]_{suda}^x} \quad (2.4)$$

2.1.1.2. Dağılma Oranı

Bir analitin dağılma oranı D , analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik konsantrasyonunun oranı olarak tanımlanır. Eşitlik (2.5)' de belirtildiği gibi basit bir sistem için, dağılma oranı dağılma katsayısıyla aynıdır. Ancak, daha karmaşık sistemler için bu iki büyüklük birbirinden oldukça farklı olabilir. Burada C_{org} ve C_{suda} HA'nın iki fazdaki molar konsantrasyonlarıdır.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}} \quad (2.5)$$

Kısaca Dağılma Katsayısı, türün molar konsantrasyonlarının bir oranıdır. Dağılma Oranı ise, analitik molar konsantrasyonların bir oranıdır [10].

Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şekli vardır. Bunlardan birincisi ana bileşen ortamdaki uzaklaştırılırken, eserler sulu fazda bırakılır. İkinci uygulama ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirken, diğer bileşenler sulu ortamda kalır.

Ekstraksiyon işleminde seçicilik, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligant, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanarak sağlanır.

2.1.2. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme

Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerine adsorplanması sağlanır. Çöktürme yönteminde eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Çökelme pH'sı denetlenerek seçicilik artırılır [5].

Birlikte çöktürme ile eser elementlerin ayrılmasında kollektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Örnek çözeltiyeye yeterli miktarda çökelek oluşumu için gerekli olan taşıyıcı ilave edilmelidir. Çökeleğin oluşumu sırasında istenilen eser elementler çökelek üzerine adsorplanır.

Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması hem de deriştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekmektedir. 50-200 ml örnek için 5-10 mg taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işleminden sonra çökelek ve çözelti süzme ile birbirinden ayrılır. Daha uygun bir analiz tekniği ile elementlerin tayini yapılır.

2.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme

Eser miktardaki ağır metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında elektroliz yöntemi kullanılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde sık kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygındır.

Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır [6].

2.1.4. İyon Değişirme

İyon değişirme tekniğinde eser elementlerin büyük hacimli çözeltileri küçük bir kolondan geçirilerek seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan bu eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile alınır. Bu son hacim buharlaştırma ile daha da azaltılabilir.

İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değişirme kapasitesi, değişirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun eluent kullanılması dikkat edilecek hususlardır.

2.1.5. Uçurma İle Zenginleştirme

Kolay uçucu veya kolaylıkla uçucu bileşenlerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygun bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ve ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir. Hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Ancak inorganik analizde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir.

2.1.6. Kromatografik Ayırma İle Zenginleştirme

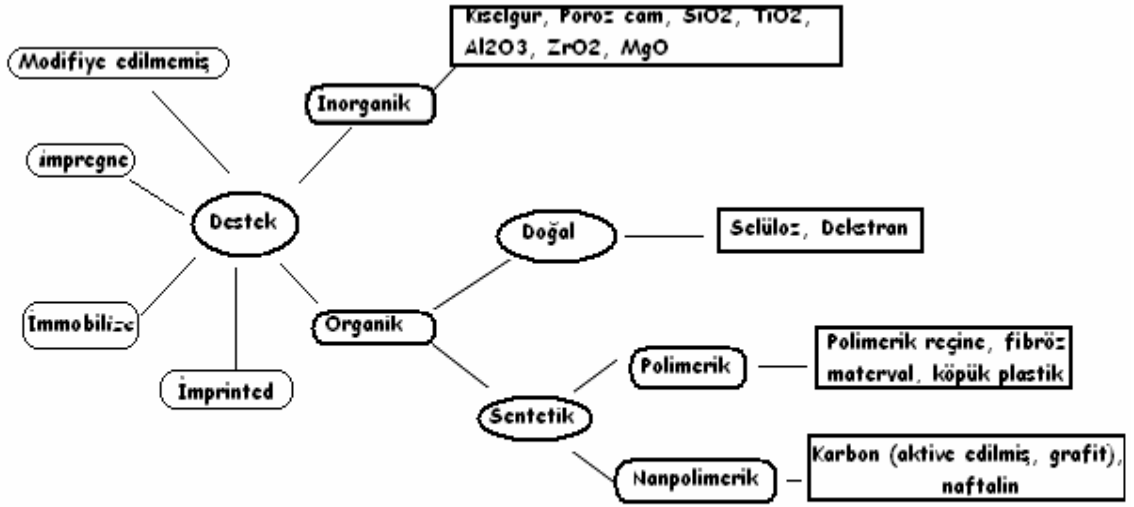
Günümüzde, analitik ayırmalar, özellikle numune çok bileşenli ve karmaşık ise, çoğunlukla kromatografi ve elektroforez ile yapılmaktadır.

Kromatografi, bilimin tüm dallarında uygulaması bulunan güçlü bir ayırma yöntemidir. Kromatografi yirminci yüzyılın başında Rus botanikçi Mikhail Tswett tarafından bulunmuştur ve onun tarafından isimlendirilmiştir.

Kromatografi kompleks karışımlarda bulunan birbirine yakın özellikteki maddeleri ayırmak için kullanılan bir çok farklı yöntemi içerir; bu ayırmaların çoğu başka yöntemlerle yapılmaktadır. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı veya bir süperkritik akışkanı olan hareketli faz ile taşınır. Bu hareketli faz bir kolonda veya bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş kendisi ile karışmayan bir durgun faz içinden geçmeye zorlanır. Bu iki faz numune bileşenlerinin hareketli ve durgun fazlarda farklı oranlarda dağılacağı şekilde seçilir. Durgun faz tarafından kuvvetli tutulan numune bileşenleri yavaş hareket ederler. Bu hareket hızlarının farklılığı sonucu, numune bileşenleri birbirlerinden kalitatif ve/veya kantitatif olarak analiz edilebilecek farklı bantlar veya bölgeler şeklinde ayrılırlar.

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz sıvı ya da herhangi bir çözülden çözüne ait moleköl veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna da negatif adsorpsiyon denir [7].

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Katılar, metaller, plastikler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller ve özel polimerlerdir. Yukarda anlatılanlar Şekil 2.1.'de özetlenmiştir.

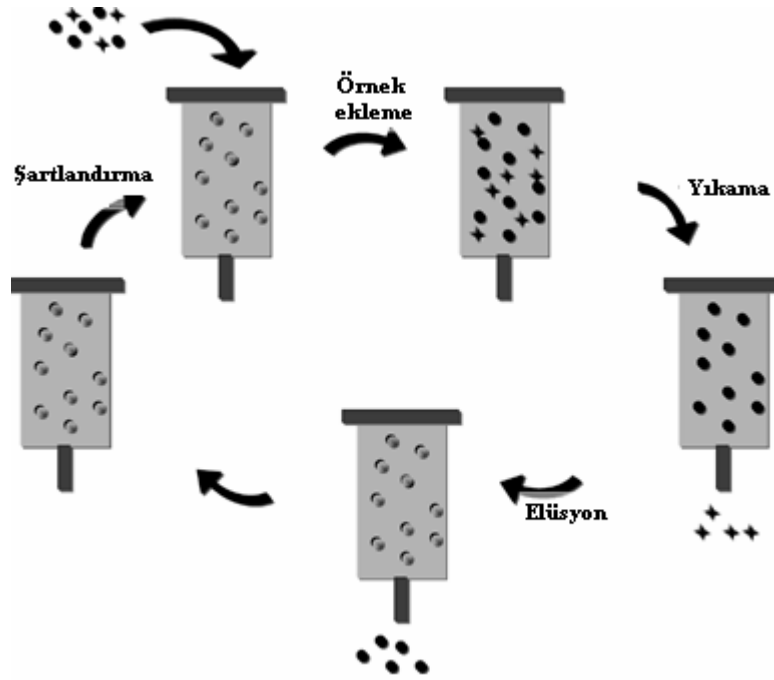


Şekil 2.1. Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorban Türleri.

Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir.

2.1.7. Kolon Kromatografisi İle Eser Element Zenginleştirme Teknikleri

Kolon kromatografisi ile eser elementlerin zenginleştirilmesi uzun süredir kullanılan yöntemlerdendir. Yöntemin temeli kısaca şu şekildedir: Bir kolona yerleştirilmiş ve pH gibi ortam şartları ayarlanmış katı faz üzerinden belli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılmış olur. Kolonda kalabilecek matriks bileşenleri, kolonun yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözeltisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözeltileri) kullanılarak bir kaba elüe edilir. Eluat (elüe edilmiş analit çözeltisi) hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur. Bu işlemler kısaca aşağıdaki şekilde, Şekil 2.2.'deki gibi yapılır.



Şekil 2.2. Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları.

Uygulama teknikleri açısından katı faz ekstraksiyonu dört ana grupta toplanabilir:

2.1.7.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Bu yöntemde reçine herhangi bir modifikasyona tabi tutulmadan reçine üzerindeki fonksiyonel gruplar ya da adsorban özelliği kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Kullanılan katı adsorban doğal olabileceği gibi yapay reçineler de olabilir.[13]

2.1.7.2. İmpregne (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Yöntem, katı adsorbanın şelat yapıcı bir reaktif çözeltisinin içinde bir süre çalkalanması veya çözeltinin kolona doldurulmuş adsorban üzerinden geçirilmesi sonucu adsorban yüzeyinin şelatlayıcı hale getirilmesiyle uygulama alanı bulur [14-16]. Adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında adsorpsiyona dayalı fiziksel bir kuvvet mevcuttur. Yöntem pratik olmakla birlikte kullanım ömrü sınırlıdır.

2.1.7.3. İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

İmmobilizasyon prosesi, katı adsorbanın yüzeyine şelat yapıcı grupların kimyasal işlemle bağlanması temeline dayanır. Şelat yapıcı reaktif ile reaksiyona hazır hale getirilmiş katı adsorban reaksiyona sokulur. Böylece adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında kimyasal bir bağ oluşarak yeni bir şelatlayıcı yüzey elde edilmiş olur. Elde edilen adsorban kullanım ömrü açısından oldukça avantajlıdır [17-19].

2.1.7.4. İmprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Bu yöntemde ise polimerizasyona uğrayacak monomerler herhangi bir ağır metalle şelat kompleksi oluşturduktan sonra polimerleşerek katı adsorbani oluşturur. Bu adsorban uygun bir elüentle işleme sokularak üzerindeki ağır metal elüe edilir. Böylece adsorban üzerinde o ağır metale ait boşluklar oluşturularak katı fazın belirli bir ağır metal için spesifik olması sağlanır. Diğer reçinelere göre matriks etkisi daha az görülür [20-22].

2.2. Amberlit XAD Reçineleri

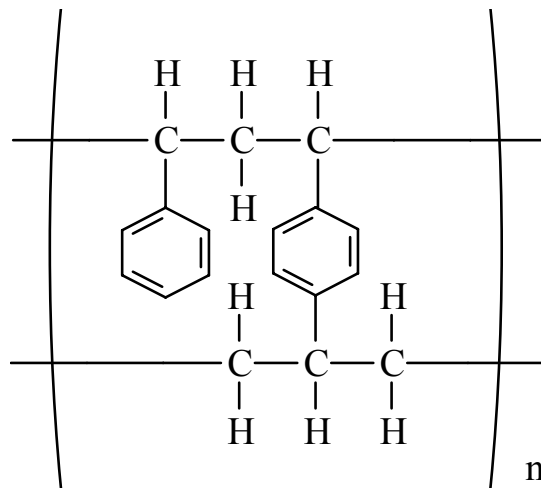
Organik esaslı sentetik amberlit reçineleri elde edilişleri ve kullanılışları bakımından, iyon değiştirici ve adsorban olarak iki ana grupta toplanırlar. İyon değiştirici özelliğe sahip olanlar arasında amberlit C6-400, IRA-900, IRC-718 gibi reçineler sayılabilir. Adsorban özelliğe sahip reçineler arasında ise Amberlit XAD-2,-4,-7,-8,-11,-16 ve -1180 v.b. gibi polimerik reçineler sayılabilir [1].

Amberlit XAD reçineleri geniş yüzey alanlı, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çapraz bağlı kopolimerlerdir. Organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları nedeniyle adsorban olarak kullanılan silikajelle karşılaştırılabilir. Ayrıca eluent olarak, organik maddelerin yanısıra asidik veya bazik çözeltilerin kullanılabilmesi gibi üstünlükleri vardır. Bazı Amberlit XAD reçinelerinin özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Amberlit XAD-1180 beyaz tanecikli bir polimerik adsorbandır. XAD-1180 hidrofobik, non iyonik ve çapraz bağlı bir polimerdir. Geniş yüzey alanı ve aromatik bir yapısı vardır. Şekil 2.3.’deki yapıya sahip Amberlit XAD-1180 reçinesi mükemmel fiziksel, kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir.

Tablo 2.1. Çeşitli XAD Reçinelerinin Spesifik Özellikleri.

AMBERLİT	Kimyasal Yapısı	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (Å ^o)	Ortalama Çapı (µ)	Ugulamaları
XAD 4	Polistren DVB	750	100	640	Çözücü ve düşük MA'lı türlerin ayrılmasında
XAD 16	Polistren DVB	800	150	700	Küçük moleküllerin ve anti biyotiklerin geri kazanımında
XAD 1180	Polistren DVB	500	400	530	Bitki ekstraktlarında ve büyük MA'lı ürünlerin geri kazanımında
XAD 1600	Polistren DVB	800	150	400	Antibiyotik geri kazanımında.
XAD 7HP	Alifatik ester	500	450	560	Bitki ekstraktlarında, enzim saflaştırmada
XAD 761	Fenolik yapı	200	600	700	Bitki ekstraktlarında, enzim saflaştırmada



Şekil 2.3. Amberlit XAD-1180'nin Kimyasal Yapısı.

Amberlit XAD-1180 reçinesi yenilenebilir ve polar çözücülerden hidrofobik moleküllerin adsorblanmasında tekrar tekrar kullanılabilir. Polar çözücülerden ve sulu çözeltilerden büyük organik moleküllerin pek çoğunun ayrılması için Amberlit XAD-1180 reçinesi kullanılabilir. Amberlit XAD-1180 reçinesinin bazı özellikleri Tablo 2.2.'de verilmiştir [4].

Tablo 2.2. Amberlit XAD 1180 Reçinesinin Spesifik Özellikleri.

Yapısı	: Çapraz bağlı aromatik polimer
Fiziksel formu	: Yarı saydam beyaz tanecikler
Spesifik yüzey alanı	: 500 m ² /g
Nem tutma kapasitesi	: %61-67
Ortalama boyu	: 0.350-0.600 mm
İnce tanecik içeriği	: < 0.250 , 5.0 % max.
Kaba tanecik içeriği	: > 0.850 , 10.0 % max.
Maksimum sıcaklık limiti	: 150 °C
pH aralığı	: 0-14

2.3. EBBR İle Yapılan Çalışmalar

Garcia ve arkadaşları, EBBR ile Cu arasındaki kompleksi karakterize etmiş ve spektrofotometrik olarak Cu tayini yapmışlardır [23].

Gao, pentadesiltrimetilamonyum bromür ve askorbik asit varlığında EBBR ile Cu arasında oluşan kompleksi düşük gözlenebilme sınırı (0,04 mg) ve yüksek doğrulukla 550 nm'de spektrofotometrik olarak tayin etmiştir. Kompleks yapısının Cu(EBBR)₂ olduğu tespit edilmiştir [24].

Nagmush ve arkadaşları Amberlit XAD-2 üzerine EBBR, Pirokatekol Viyole ve PAR yükledikten sonra elde edilen yeni şelatlayıcı reçineler üzerinde eser miktardaki bakırı on-line olarak zenginleştirip, FAAS ile tayin etmişlerdir [25].

Kocjan ve arkadaşları Silicajel, Lichroprep RP-8 and Lichroprep RP-18 adsorbanlarını Aliquat 336 katyonu ve Calcon anyonu ile fiziksel olarak modifiye ettikten sonra elde

edilen çeşitli şelat yapıcı reçinelerle bazı ağır metallerin tayinini hem spektroskopik hem de elektroanalitik olarak gerçekleştirmişlerdir [26].

Hongzhen ve arkadaşları doğal su örneklerindeki toplam monomerik alüminyumunu EBBR ile pH 4,5 ve pH 8' de ve labil monomerik alüminyumunu ise morin ile pH 4' de florometrik olarak tayin etmişlerdir [27].

Amelin ve Tret'yakov EBBR gibi azo grubu ihtiva eden bazı organik reaktifleri kağıt üzerine immobilize ederek Al, Th, U ve Zr gibi elementlerin adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Tayin basamağını ise spektrofotometre ile gerçekleştirmişlerdir [28].

Kocjan ve arkadaşları silika-LiChroprep-NH₂ adsorbanını kimyasal olarak Calcon ile modifiye ederek bazı ağır metallerin sorpsiyon özelliklerini belirlemişlerdir. Metal derişimlerini spektrometrik (FAAS ve UV-VIS) ve elektroanalitik (voltametrik) olarak karşılaştırmalı tayin etmişlerdir [29].

Olbrychleszyska ve arkadaşları noniyonik Amberlit XAD-2 ve anyon değiştirici Amberlyst A-26 katı adsorbanlarını EBBR ile kimyasal olarak modifiye edip 10 ağır metalin tutunma davranışlarını incelemişlerdir. EBBR ile immobilize edilmiş XAD-2' nin Ni (II) katyonu için seçici olduğunu belirlemişlerdir [30].

3. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir [8-10].

3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Şekil 3.1.'de atomik absorpsiyon spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur.

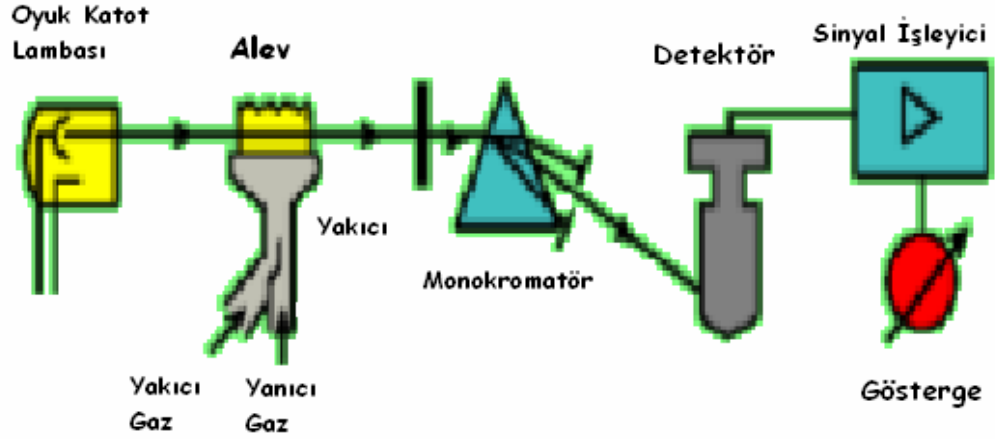
3.1.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle emisyon hattı dar olan ışık kaynakları kullanılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır.

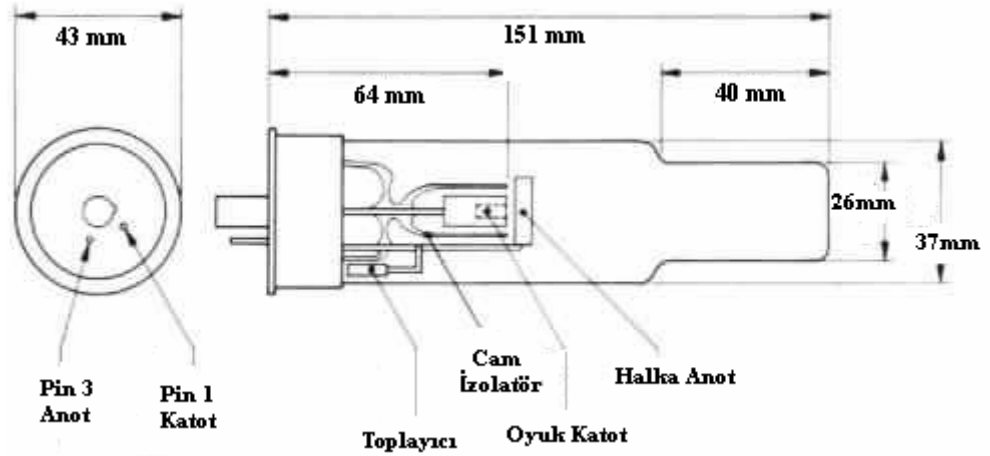
3.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirdir.

(Şekil 3.2) Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel, tungsten gibi metallere yapılmıştır.



Şekil 3.1. AAS'nin Blok Şeması.



Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambası.

Elektrotlar arasına 100-400 volt' luk bir gerilim uygulandığında 1-50 mA lik bir akım oluşturulur. İnerit gaz atomları iyonlaşır. İyonlar yüksek hızla katoda çarpır ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

3.1.1.2. Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır. Katot alaşımlardan, metallere arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Çok elementli lambalarda karşılaşılan sorunlar;

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflamasıdır [11].

3.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışmalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür.

Yüksek ışmalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir.

3.1.1.4. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar.

3.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvarz bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı

iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu ve kısa dalgaboylarında (< 200 nm) absospsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir.

3.1.2. Atomlaştırmacılar

Atomlaştırmacının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırmacılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

3.1.2.1. Alevli Atomlaştırmacılar

Alevli atomlaştırmacılar analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir [8].

Türbülent Yakıcılar : Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

Laminer Yakıcılar : Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölmesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır [11,12].

En çok kullanılan alev türleri ve oluşturabilecekleri sıcaklıklar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Alevli atomlaştırmacılar tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir.

Tablo 3.1. Alev Türleri.

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	N ₂ O	2800

3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılarda denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırın'dır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5 – 10 µl olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır.

1. Kurutma : Çözücü uçurulur (100 – 110 °C).
2. Kül etme : Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir. (200 – 700 °C)
3. Atomlaşma : Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeye olur.(1800–2500 °C)
4. Temizleme : Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100 – 200°C daha fazladır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık alevde göre bir çok üstünlük sunarlar. Bunlar;

1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.
2. Alevde sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
3. Elektrotermal atomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilir.
4. Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.
5. Elektrotermal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri alevde göre genellikle daha üstündür.
6. Duyarlılık daha fazladır.
7. Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür [6,11].

3.1.3. Monokromatör

Başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. AAS'de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır.

3.1.4. Alıcı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardarda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan oluşan bir vakum fotoseldir.

3.2. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

3.2.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0.0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır [8].

3.2.2. Doğruluk

Ölçülen bir değer gerçekte bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değer gerçekte değere yakınlığı olarak tanımlanır.

3.2.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır.

3.2.4. Gözlenebilme Sınırı (DL)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve $x = \bar{x}_{k\ddot{o}r} + 3 \cdot s_{k\ddot{o}r}$ ile bulunan derişimdir. $\bar{x}_{k\ddot{o}r}$, kör çözeltilinin ortalama sinyali ve $s_{k\ddot{o}r}$ de standart sapmasıdır, bulunan x absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır [12].

3.2.5. Tayin Sınırı (LOQ)

Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim DL değerin de bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır. Bu değere tayin sınırı denir.

3.3. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir.

AAS'de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

3.3.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS'de kantitatif analiz Lambert – Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin derişimini bulunur.

3.3.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbands derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltilinin absorbands ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbandslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen derişimini verir.

3.4. AAS'de Girişimler

Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder [6,11].

3.4.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler.

Bir çok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiliye eklenir. Yani örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon örnek çözeltilisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

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

3.4.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltilerde farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Örneğin bir çözeltilerin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir. Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler.

3.4.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından tayin elementinin sinyali küçük olur. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir aleve yapılabilir. Örneğin alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir. Çünkü soğuk aleve atomlaşma verimi azalır ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabilir. İkinci yöntem ise, $M \leftrightarrow M^+ + e^-$ dengesini sola kaydırmaktır. Bu amaçla örnek ve standarda kolaylıkla iyonlaşabilen bir elementin aşırısı eklenir.

3.4.4. Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biride, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir.

3.4.5. Spektral Girişimler

Spektral girişim tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır [12].

4. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada eser miktardaki Cu ve Ni iyonları için ayırma ve zenginleştirme yöntemi gerçekleştirildi. XAD-1180 dolgulu mini kolonda yapılan zenginleştirmeden sonra bu metallerin derişimleri FAAS ile ölçüldü.

4.1 Kullanılan Aletler

4.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS)

Bu çalışmada Cu ve Ni metallerinin tayini Perkin Elmer marka 3110 ve Analist 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometreleri ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Tayinler kalibrasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Çalışma parametreleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Alevli AAS için Aletsel Değişkenler.

Element	Dalga boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Gaz Akış Hızı (L/dk)	
				Yakıcı Gaz (Hava)	Yanıcı Gaz (Asetilen)
Cu	324.8	0.7	30	9.5	2.2
Ni	232.0	0.2	30	9.5	2.2

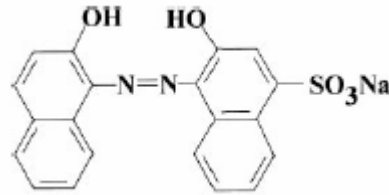
4.1.2 pH metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için Consort C533 marka dijital pH metre kullanıldı.

4.2 Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı

4.2.1. % 0,1'lik EBBR Çözeltisi

%99-101 saflıktaki EBBR sodyum tuzundan 0.05 g tartıldı ve metanol ile 50 ml'ye tamamlandı. Kompleksleştirici olarak kullanılan EBBR'nin kimyasal yapısı aşağıdaki şekildedir.



Şekil 4.1 EBBR'nin Kimyasal Yapısı.

4.2.2. Tampon Çözeltiler:

pH 1 tamponu: 25 mL 0.2 M KCl üzerine 67 mL 0.2 M HCl ilave edildi.

pH 2 tamponu: 75 mL 0.2 M KCl üzerine 19.5 mL 0.2 M HCl ilave edildi.

pH 3 tamponu: 3.118 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suda çözüldü, %85'lik H_3PO_4 'ten 135 μL ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 4 tamponu: 15.4 g $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ suda çözüldü, 57.6 mL 14.3 M CH_3COOH ilave edildi ve 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 6 tamponu: 11.7 g $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ saf suda çözüldü. 500 μL 14.3 M CH_3COOH ilave edilip 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 7 tamponu: 1.244 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1.067 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 8 tamponu: 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü, üzerine 86 μL 13.4 M NH_3 ilave edildi ve 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 8,5 tamponu: 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü, üzerine 272 μL 13.4 M NH_3 ilave edildi ve 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 9 tamponu: 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü, üzerine 1.72 mL 13.4 M NH_3 eklendi ve 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 10 tamponu: 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü, 8.6 mL 13.4 M NH_3 ilave edildi ve 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

4.2.3. Elüent Çözeltileri:

1 M HNO₃ Çözeltisi: 17.4 ml derişik HNO₃ (d: 1.40 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su ile 250 ml'ye tamamlandı.

2 M HNO₃ Çözeltisi: 34.8 ml derişik HNO₃ (d: 1.40 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su ile 250 ml'ye tamamlandı.

3 M HNO₃ Çözeltisi: 52.2 ml derişik HNO₃ (d: 1.40 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su ile 250 ml'ye tamamlandı.

1 M HCl: 8.3 ml derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37'lik) alınıp saf suyla 100 ml'ye tamamlandı.

2 M HCl: 16.6 ml derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37'lik) alınıp saf suyla 100 ml'ye tamamlandı.

3 M HCl: 24.9 ml derişik HCl (d: 1.19 g/ml, %37'lik) alınıp saf suyla 100 ml'ye tamamlandı.

4.2.4. 50 ppm'lik Ara Stok Çözeltisi

1000 ppm derişimindeki Cu ve Ni, stok çözeltilerinden 500 µl alınıp 10 mL'ye tamamlanarak 50 ppm'lik ara stok çözeltisi hazırlandı.

4.2.5. Sentetik Deniz Suyunun Bileşimi

24.933 g NaCl, 0.789 g KCl, 1.196 g CaCl₂, 11.219 g MgCl₂.6H₂O, 4.156 g NaSO₄ tartılıp saf suda çözülüp 1 L'ye tamamlandı.

4.3. Diyaliz Sıvısı Örneklerinin Bileşimi

Tablo 4.2.a. Dianeal 137 Marka Peritoneal Diyaliz Sıvısının Bileşimi.

	Glikoz	NaCl	Sodyum Laktat	CaCl ₂	MgCl ₂ .6H ₂ O
% x (g/L)	1.36	0.57	0.39	0.026	0.015

Tablo 4.2.b. Diasol Ca 1.25 Marka Asidik Diyaliz Sıvısının Bileşimi.

	NaCl	KCl	CaCl ₂ .2H ₂ O	MgCl ₂ .6H ₂ O	CH ₃ COOH
% x (g/L)	20.66	0.3914	0.6432	0.3558	0.8407

4.4. Reçinenin Hazırlanması

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde kullanılan kolon dolgu maddesi XAD-1180' e impregne edilmiş EBBR' dir. İmpregnasyon işlemi aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir:

Yüklenmemiş XAD-1180 reçinesi asetonda 1M HNO₃ ile yıkanıp kurutulduktan sonra 0.5 g reçine tartılıp 50 mL' lik plastik santrifüj tüpüne aktarıldı. Üzerine metanolde çözülmüş % 0.2' lik EBBR çözeltisinden 50 mL eklenip kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra 25 °C de çalkalayıcıda 12 saat süreyle çalkalandı. Reçine çözeltiden ayrıldıktan sonra 1M HNO₃ ile yıkanıp kolona dolduruldu. Üzeri bir parça cam pamuğu ile kapatıldı ve ayırma/zenginleştirme işlemleri uygulandı.

4.5. Geri Kazanma için Yapılan Çalışmalar ve Sonuçları

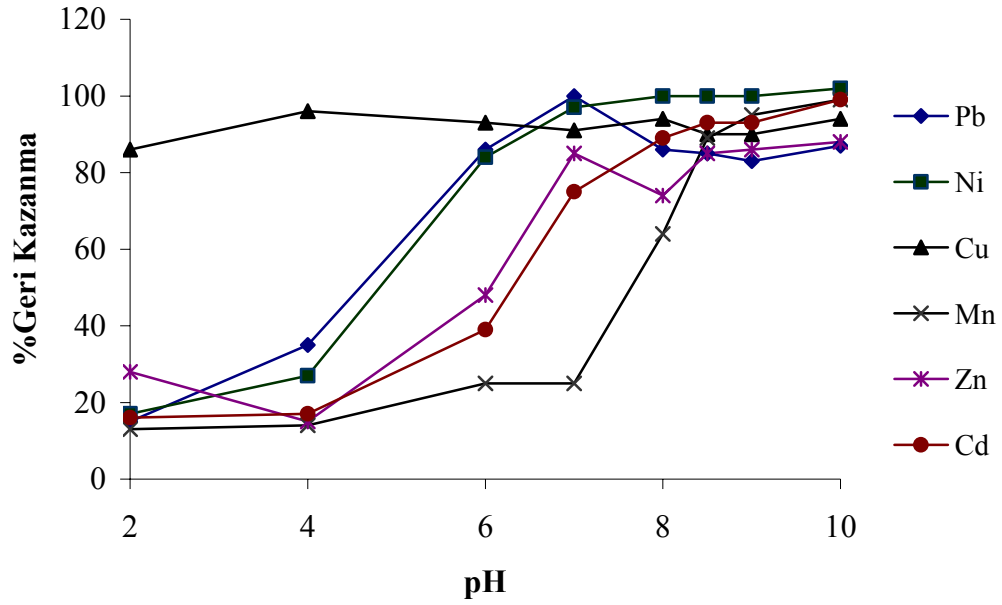
Bu çalışmada ayırma ve zenginleştirme işlemiyle bazı ağır metallerin geri kazanma verimlerinin artırılması hedeflenmiştir. Bunun için pH, elüent derişimi ve cinsi, örnek hacmi, elüent hacmi ve akış hızı gibi parametreler incelendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.5.1. pH Etkisi

Ağır metallerin tutunma verimine pH' nın etkisinin incelenmesi amacıyla değişik pH değerlerindeki örnek çözeltileri üçer paralel olarak kolondan 1,5 mL/dk akış hızında geçirildi. Örnek geçtikten sonra saf su ile yıkanan reçine 30 mL 3 M HNO₃ ile elüe edildi. Eluat ısıtıcı tablada 200 °C' de kuruluğa yakın buharlaştırılıp 1 M HNO₃ ile 5 mL son hacme alındı. Fe (III) ve Cr (III) bazik bölgede çökerek geri kazanma verimini artırdığından bu elementlerle çalışılmadı. Sonuçlar Tablo 4.3'de ve Şekil 4.2'de verilmiştir. Sonuçlardan pH 4' de Cu (II)'nin, pH 8' de Cu (II) ve Ni (II)' nin kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir.

Tablo 4.3. Elementlerin Geri Kazanımına pH' nın Etkisi. (Örnek hacmi 25 mL, son hacim 5 mL; n=3)

pH	Elementler (% Geri Kazanma, n=3)					
	Pb	Ni	Cu	Mn	Zn	Cd
2	15	17	86	13	28	16
4	35	27	96	14	15	17
6	86	84	93	25	48	39
7	100	97	91	25	85	75
8	86	100	95	64	74	89
8.5	85	100	90	89	85	93
9	83	100	90	95	86	93
10	87	102	94	99	88	99



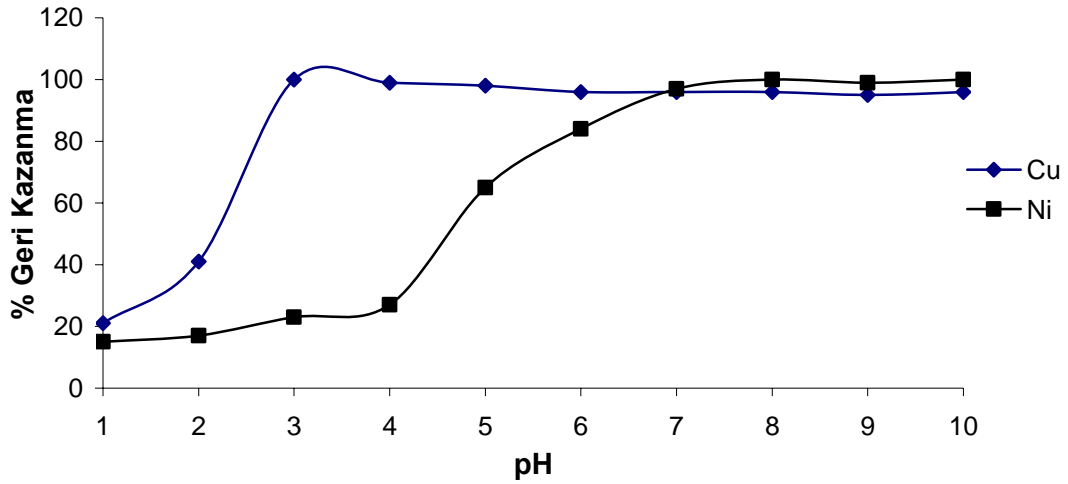
Şekil 4.2. Elementlerin Geri Kazanımına pH'nın Etkisi.

4.5.2. Cu(II) ve Ni(II) için pH Etkisi

Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının tutunma verimine pH'nın etkisini incelemek amacıyla değişik pH değerlerinde 0.5 µg/mL Cu(II) ve Ni(II) içeren numuneler kolondan geçirildi. Geri kazanma verimleri Tablo 4.4'de ve Şekil 4.3'de verilmiştir. Görüldüğü üzere çalışma pH'ı sınırları pH 4 olarak seçilmiştir.

Tablo 4.4. Elementlerin % Geri Kazanma Değerlerinin pH ile Değişimi. (Örnek hacmi 25 mL, son hacim 5 mL; n=3)

	pH										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Cu	21	41	100	99	98	96	96	96	95	96	
Ni	15	17	23	27	65	84	97	100	99	100	



Şekil 4.3. Cu(II) ve Ni(II)'nin Geri Kazanımına pH'nın Etkisi.

4.5.3. Elüent Cinsi, Derişimi ve Hacminin Etkisi

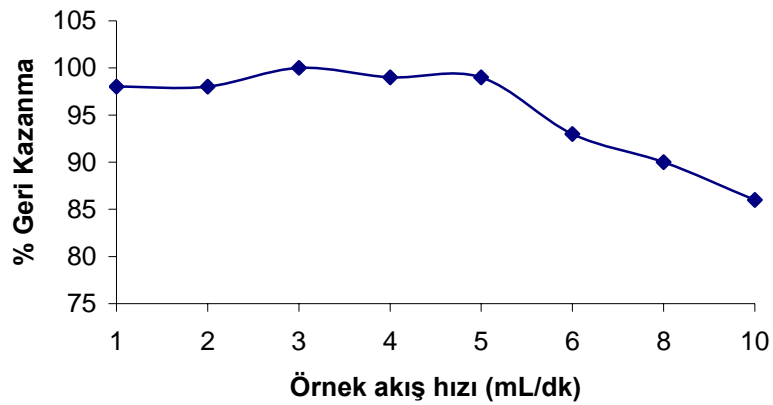
Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının tutunma verimine elüent derişimi, cinsi ve hacminin etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmanın sonuçları Tablo 4.5'de verilmiştir. Bundan sonraki çalışmalar pH 4'de sadece Cu(II); pH 8'de ise Cu(II) ve Ni(II) ile gerçekleştirilmiştir. Elüent olarak 10 mL 1 M HNO₃ kullanılmıştır.

Tablo 4.5. pH 4’de Cu(II)’nin Geri Kazanımına Elüent Cinsi, Derişimi ve Hacminin Etkisi. (Örnek hacmi 25 mL, son hacim 5 mL; n=3)

Elüent Hacmi(mL)	HNO ₃			HCl		
	3 M	2 M	1 M	3 M	2 M	1 M
30	96	98	97	98	100	99
20	98	98	98	97	101	100
10	98	96	100	100	98	90
7,5	98	97	96	100	94	87
5	91	86	81	90	84	83

4.5.4. Örnek Akış Hızının Etkisi

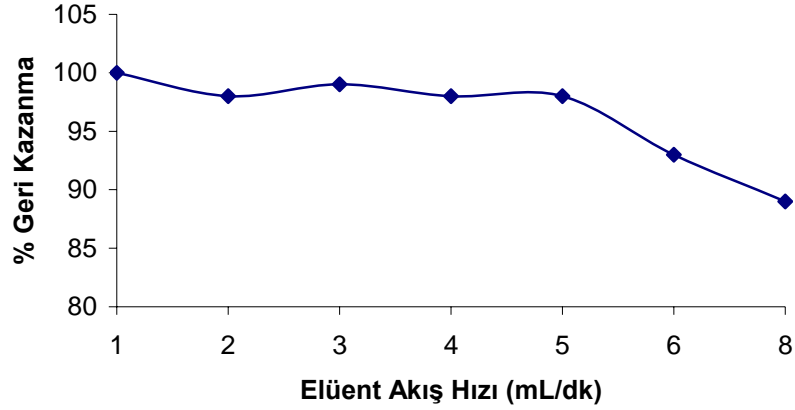
Tutunma verimine örnek akış hızının etkisini incelemek amacıyla optimize edilen şartlarda 0.5 µg/mL Cu(II) içeren numuneler değişik akış hızlarında kolondan geçirilip, elüe edilerek FAAS ile tayin edildi. Sonuçlar Şekil 4.4’de verilmiştir. Optimum örnek akış hızı 4 mL/dk seçilmiştir.



Şekil 4.4. pH 4’de Cu(II)’nin % Geri Kazanımına Örnek Akış Hızının Etkisi.

4.5.5. Elüent Akış Hızının Etkisi

Kolondan 4 mL/dk hızında geçirilen örnek çözeltileri, 10 mL 1 M HNO₃ ile değişik akış hızlarında elüe edilerek eluatlar analiz edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.5’de verilmiştir. Optimum elüent akış hızı 4 ml/dk seçilmiştir.



Şekil 4.5. pH 4’de Cu(II)’nin % Geri Kazanımına Elüent Akış Hızının Etkisi.

4.5.6. Örnek Hacminin Etkisi

4.5.6.1. Örnek (Saf su ortamı) Hacminin Etkisi

Cu (II) ve Ni(II) iyonlarının tutunma verimine örnek hacminin etkisini araştırmak için yapılan bu çalışmada çeşitli hacimlerde, 2,5 µg Cu (II) ve Ni(II) içeren örnek çözeltileri pH 5 tamponu kullanılarak pH 4’e ve pH 8.5 tamponu kullanılarak pH 8’e ayarlandıktan sonra kolondan geçirildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6’ da görülmektedir. Optimum örnek hacmi 500 mL olarak belirlenmiştir.

4.5.6.2. Örnek (Sentetik deniz suyu ortamı) Hacminin Etkisi

Geliştirilen yöntem, değişik hacimlerdeki sentetik deniz suyuna 2.5 µg Cu(II) eklenerek hazırlanan örnek çözeltilerine uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7’de gösterilmektedir.

Tablo 4.6. Elementlerin Geri Kazanımına Örnek (Saf su ortamı) Hacminin Etkisi. (Son hacim 10 mL; n=3)

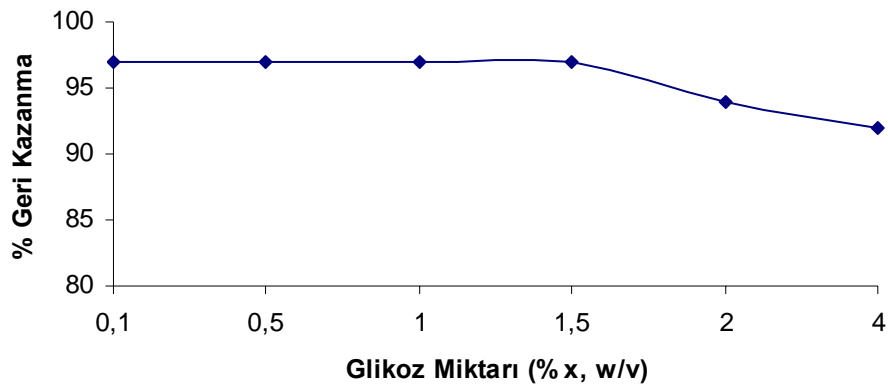
pH	Element	Örnek Hacmi (mL)							
		25	50	100	250	500	600	750	1000
4	Cu	99	98	97	98	95	95	92	88
8	Cu	98	98	96	95	95	94	89	89
	Ni	100	100	99	99	98	95	93	90

Tablo 4.7. Elementlerin Geri Kazanımına Örnek (Sentetik deniz suyu ortamı) Hacminin Etkisi. (Son hacim 10 mL; n=3)

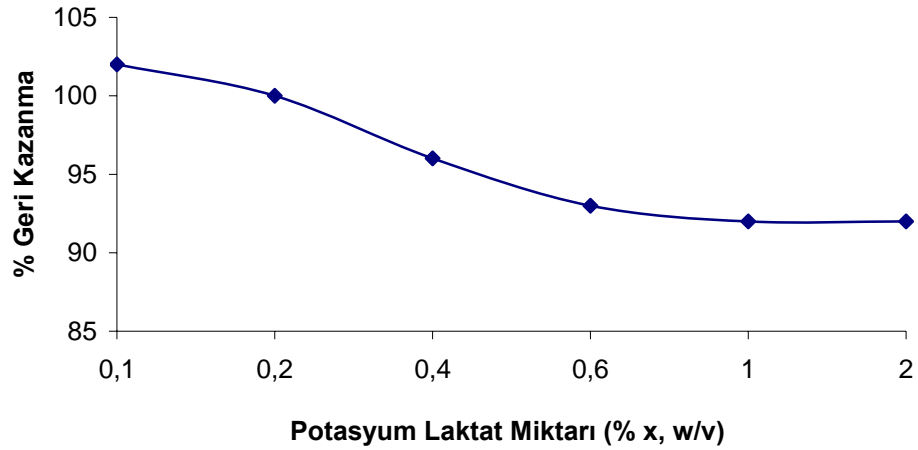
pH	Element	Örnek Hacmi (mL)					
		25	50	100	250	400	500
4	Cu	100	99	99	98	96	90
8	Cu	96	95	96	95	94	92
	Ni	102	103	100	96	90	90

4.6. Girişim Yapan Bazı Türlerin Etkisi

Yöntemin gerçek örneklere uygulanması aşamasında, peritoneal diyaliz sıvısında glikoz ve laktat anyonu için yapılan bu çalışmada artan derişimlerde, girişim yaptığı düşünölen türlerin eklendiği çözeltiler hazırlanmış ve kolondan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.6' da ve Şekil 4.7' de verilmiştir.



Şekil 4.6. pH 4'de Cu(II)'nin Geri Kazanımına Glikoz Miktarının Etkisi. (Örnek hacmi 25 mL, son hacim 10 mL; n=3)



Şekil 4.7. pH 4’de Cu(II)’nin Geri Kazanımına Potasyum Laktat Miktarının Etkisi. (Örnek hacmi 25 mL, son hacim 10 mL; n=3)

4.7. Yöntemin İstatistiksel Değerlendirmesi

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, analiti içeren sentetik çözeltilerle yöntemin kesinliği incelendi. Bütün değerlerde Q testi uygulandıktan sonra kesinliğinin ölçüsü olarak % BSS ve güven aralığı hesaplandı. Gözlenebilir sınırının tayini için 15 paralel kör çalışması yapıldı. Gözlenebilir sınırı değerleri $x = \bar{x}_{kör} + 3 \cdot s_{kör}$ formülü dikkate alınarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8. Elementlerin Geri Kazanılmasının İstatistiksel Değerlendirilmesi. (Örnek hacmi 25 mL, son hacim 10 mL)

pH	Element	$(\%R \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}})$	% BSS * (s / \bar{x})x100	DL * ($x = \bar{x}_{kör} + 3 \cdot s_{kör}$) ng/L
4	Cu	98.6 ± 1.6	3.3	50
8	Cu	97.8 ± 1.9	4.3	30
	Ni	101.3 ± 2.1	5.2	60

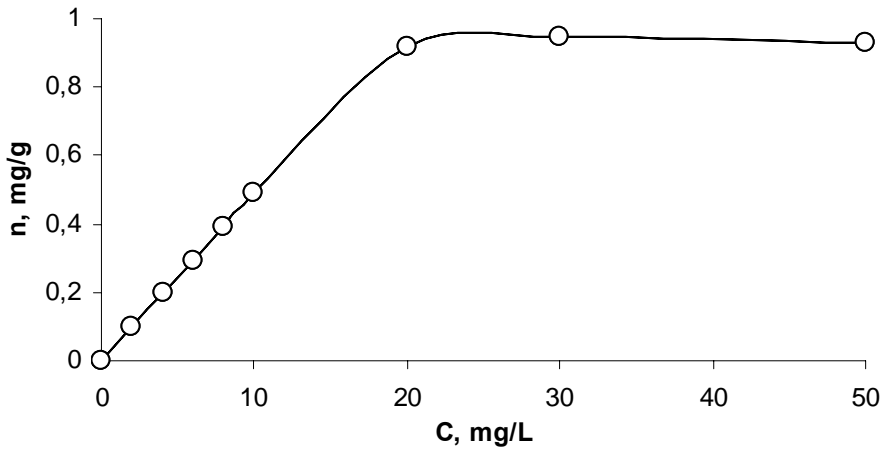
P = 0.95, *N = 15

4.8. Cu(II) ve Ni(II) için Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Kapasitesi

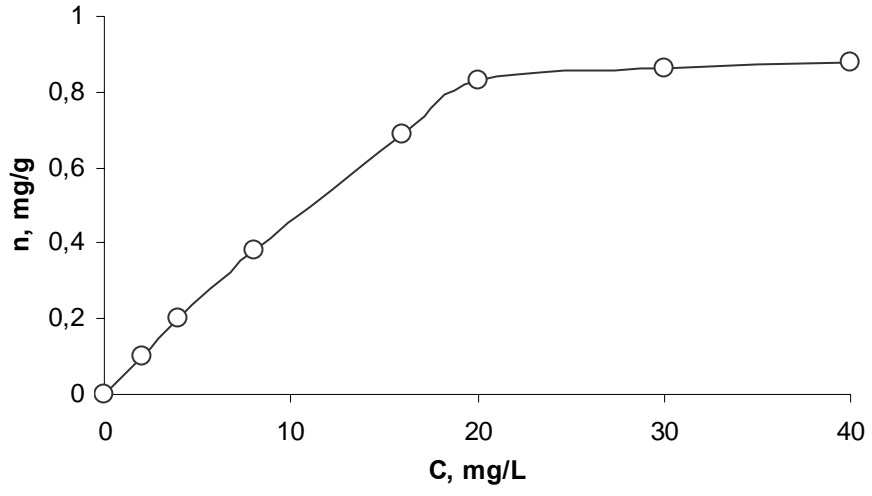
Reçinenin Cu için adsorpsiyon davranışını incelemek amacıyla, artan derişimlerde Cu(II) ve Ni(II) (2-50 µg/ml) içeren çözeltiler 0.5 g reçine ile dolgulu kolondan optimum şartlarda geçirildi ve tutunan iyonlar elüe edildi. İyonların artan derişimine (C) karşı 1 g reçine başına tutunan Cu(II) ve Ni(II) miktarı(n) grafiğe geçirildi ve her bir iyon için adsorpsiyon izotermi çizildi (Şekil 4.8)

Daha sonra reçinenin adsorpsiyon parametrelerini belirlemek amacıyla, herbir derişim için deneysel olarak bulunan 1 g reçineye tutunan madde miktarından (n) yararlanarak C/n değerleri hesaplandı ve C/n değerleri çözeltideki iyon derişimine (C) karşı grafiğe geçirilerek doğru elde edildi. Lineer regresyon ile elde edilen doğru denkleminde yapılan hesaplamalar sonucunda doğrunun düşey eksenini kestiği noktadan bağlanma denge sabiti (K), doğrunun eğiminden Cu(II) ve Ni(II) için adsorpsiyon kapasitesi (n_m) hesaplanmıştır. Hesaplamalarda aşağıdaki formül kullanılmıştır(4.1). Elde edilen grafikler Şekil 4.9'da, reçinenin adsorpsiyon parametreleri ise Tablo 4.9'da görülmektedir.

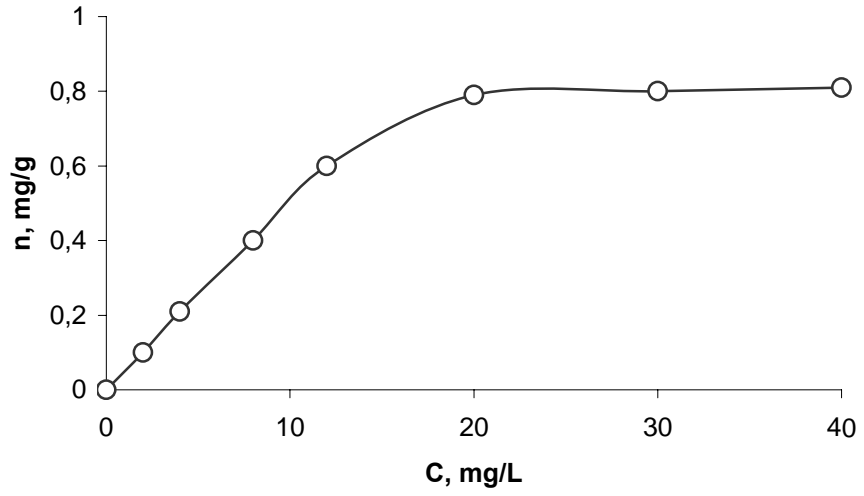
$$\frac{C}{n} = \frac{1}{n_m \cdot K} + \left(\frac{1}{n_m} \right) C \quad (4.1)$$



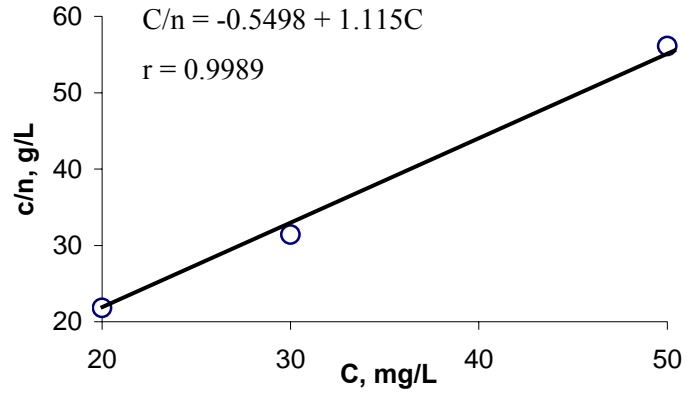
Şekil 4.8.a. pH 4'de Cu(II)'nin Adsorpsiyon İzotermi. (Örnek hacmi 25 mL, son hacim 10 mL; n=3)



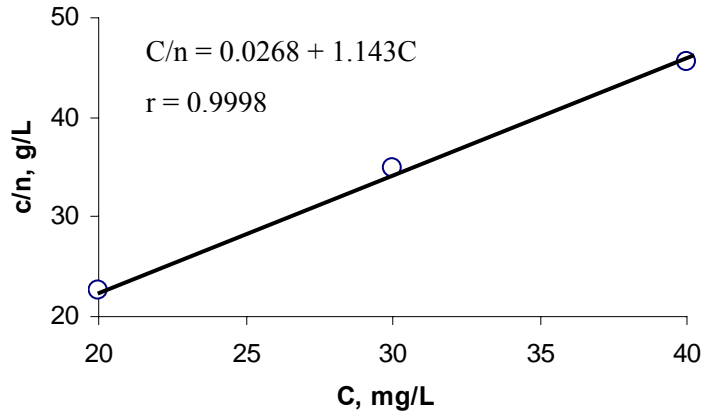
Şekil 4.8.b. pH 8'de Cu(II)'nin Adsorpsiyon İzotermi. (Örnek hacmi 25 mL, son hacim 10 mL; n=3)



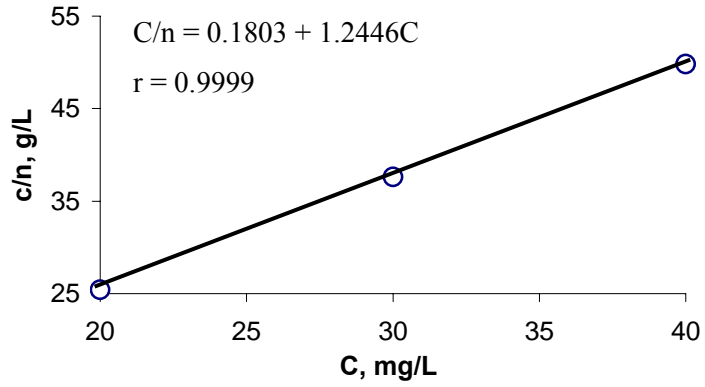
Şekil 4.8.c. pH 8'de Ni(II)'nin Adsorpsiyon İzotermi. (Örnek hacmi 25 mL, son hacim 10 mL; n=3)



Şekil.4.9.a. pH 4'de Cu(II) için C/n Değerlerinin C ile Değişimi.



Şekil.4.9.b. pH 8'de Cu(II) için C/n Değerlerinin C ile Değişimi.



Şekil.4.9.c. pH 8'de Ni(II) için C/n Değerlerinin C ile Değişimi.

Tablo 4.9. Reçinenin Adsorpsiyon Parametreleri.

pH	Element	Bağlanma denge sabiti, K (L/mg)	Adsorpsiyon kapasitesi, n_m (mg/g)
4	Cu	2.03	0.90
8	Cu	7.30	0.88
	Ni	1.16	0.82

5. BÖLÜM

YÖNTEMİN ÖRNEKLERE UYGULAMASI

5.1. Deniz Suyu, Irmak Suyu, Asidik ve Peritoneal Diyaliz Sıvısı Örneklerinin Analizi

Bu çalışmada geliştirilen ayırma-zenginleştirme metodu, deniz suyu, ırmak suyu, asidik ve peritoneal diyaliz sıvısı örneklerine uygulandı. Irmak suyu örneği, Kayseri'nin Pınarbaşı ilçesine bağlı Kızılhan Köyü içinden geçen Zamantı Çayı'ndan, örnek alma kurallarına göre alındıktan hemen sonra asitlendirilmiş, laboratuarda membran filtreden süzülerek +4 °C'de soğutucuda saklanmıştır. Asidik diyaliz çözeltisi, Diasol Ca 1.25 marka olup, Pharmasol kuruluşundan ambalajlı şekilde alınıp soğutucuda saklanmıştır. Peritoneal diyaliz sıvısı Dianeal 137 marka olup, Erciyes Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Çocuk Sağlığı Ana Bilim Dalı'ndan temin edilerek soğutucuda saklanmıştır. Deniz suyu örneği Antalya'nın Alanya ilçesindeki sahilden alınarak yerinde asitlendirilmiş ve laboratuarda membran filtreden süzülerek soğutucuda saklanmıştır.

5.1.1. Deniz Suyu Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Deniz suyu örneğinden, başlangıçta 5 paralel örnek (200 mL), 3 paralel kör çözeltilerinin pH'ları uygun tampon ile pH 4 ve 8'e ayarlanarak 4 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutunan metal iyonları 10 mL 1 M HNO₃ ile elüe edilerek FAAS' de tayin edildi. Analiz sonucunda, örneklerde elementlerin hiçbirisinde gözlenebilme sınırının üzerinde sinyal gözlenmedi. Daha sonra 50 mL deniz suyu çözeltisine ilave edilen analitler önerilen zenginleştirme yöntemiyle tayin edilerek sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Deniz Suyu Analiz Sonuçları. (Örnek hacmi 200 mL, son hacim 10 mL)

pH	Element	Eklenen, µg/mL	Bulunan, µg/mL ^b	%R	Örnekte bulunan, µg/L
4	Cu	2.50	2.53 ± 0.03	101	a
8	Cu	2.50	2.51 ± 0.02	100	a
	Ni	2.50	2.49 ± 0.04	100	a

^a Gözlenebilme sınırının altında, ^b % 95 güvenle, $(\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}})$, N=5

5.1.2. Irmak Suyu Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Irmak suyu örneğinden, başlangıçta 5 paralel örnek (250 mL), 3 paralel kör (tampon) çözeltileri uygun tampon ile pH 4 ve 8'e ayarlanarak 4 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutunan metal iyonları 10 mL 1M HNO₃ ile elüe edilerek FAAS'de tayin edildi. Analiz sonucunda, örneklerde elementlerin hiçbirisinde gözlenebilme sınırının üzerinde sinyal gözlenmedi. Daha sonra 250 mL ırmak suyu çözeltilisine eser metal iyonları ilave edilerek geri kazanma çalışması yapıldı. Elde edilen sonuçlardan, Ni(II) ve Cu(II) için geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür. Sonuçlar Tablo 5.2'de verilmektedir.

Tablo 5.2. Irmak Suyu Analiz Sonuçları. (Örnek hacmi 250 mL, son hacim 10 mL)

pH	Element	Eklenen, µg/mL	Bulunan, µg/mL ^b	%R	Örnekte bulunan, µg/L
4	Cu	2.50	2.46 ± 0.03	98	a
8	Cu	2.50	2.45 ± 0.02	98	a
	Ni	2.50	2.52 ± 0.11	101	a

^a Gözlenebilme sınırının altında, ^b % 95 güvenle, $(\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}})$, N=5

5.1.3. Asidik Diyaliz Sıvısı Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Asidik diyaliz sıvısından alınan 5 paralel, 1/4 oranında seyreltilmiş örnekten (50 mL), 3 paralel kör (tampon) çözeltileri ile birlikte pH'ları tampon ile pH 4'e ayarlanıp 4 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutunan Cu(II) 10 mL 1 M HNO₃ ile elüe edilerek FAAS'de tayin edildi. Analiz sonucunda Cu(II) iyonunun gözlenebilme sınırının altında olduğu görüldü. Önceden 1/4 oranında seyreltilmiş 200 mL diyaliz çözeltilisine 2.5 µg Cu(II) ilave edilerek geri kazanma çalışması yapıldı. Elde edilen sonuçlardan, Cu(II) için geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görüldü. Sonuçlar Tablo 5.3'de verilmektedir.

Tablo 5.3. Asidik Diyaliz Sıvısının Analiz Sonuçları. (Örnek hacmi 200 mL, son hacim 10 mL)

pH	Element	Eklenen, µg/mL	Bulunan, µg/mL ^b	%R	Örnekte bulunan, µg/L
4	Cu	2.50	2.41 ± 0.03	96	a

^a Gözlenebilme sınırının altında, ^b % 95 güvenle, $(\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}})$, N=5

5.1.4. Peritoneal Diyaliz Sıvısının Analizi ve Geri Kazanma Çalışması

Peritoneal diyaliz sıvısından alınan 5 paralel örnek (50 mL) 1/4 oranında seyreltilip, 3 paralel kör (tampon) çözeltileri ile birlikte pH'ları uygun tampon ile pH 4 ve 8'e ayarlanarak 4 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutunan metal iyonları 10 mL 1 M HNO₃ ile elüe edilerek FAAS'de tayin edildi. Analiz sonucunda elementlerin hiçbirisinde gözlenebilme sınırının üzerinde sinyal gözlenmedi. Daha sonra 1/4 oranında seyreltilen 200 mL örnek çözeltilisine 2.5 µg Cu(II) Ni(II) iyonları ilave edilerek geri kazanma çalışması yapıldı. Elde edilen sonuçlardan, elementler için geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görüldü. Sonuçlar Tablo 5.4'de verilmektedir.

Tablo 5.4. Peritoneal Diyaliz Sıvısının Analiz Sonuçları. (Örnek hacmi 200 mL, son hacim 10 mL)

pH	Element	Eklenen, µg/mL	Bulunan, µg/mL ^b	% Geri Kazanma	Örnekte bulunan (µg/L)
4	Cu	2.50	2.45 ± 0.02	98	a
8	Cu	2.50	2.57 ± 0.03	103	a
	Ni	2.50	2.50 ± 0.01	100	a

^a : Gözlenebilme sınırının altında, ^b : % 95 güvenle, $(\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}})$, N=5

5.2. Standart Referans Madde (CWW-TM-D) Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla yöntem standart referans maddeye(CWW-TM-D, sentetik atık su) uygulanmıştır. Bu amaçla standart referans maddeden 10 mL alınarak saf su ile 25 mL'ye seyreltildikten sonra tampon çözeltilerle pH 4 ve 8'e ayarlandı. Bu işlem 3-4mL/dk akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Bu işlem 5 paralel halinde gerçekleştirilmiştir. Kör olarak seyreltmede saf su ve tampon çözeltiler kullanılmıştır. Reçinede tutunan iyonlar 1 M HNO₃'ün 10 mL'si ile elüe edilmiş ve FAAS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Sertifikalı Örnekte Eser Metal İyonlarının Analizi. (Örnek hacmi 50 mL, son hacim 10 mL)

pH	Element	Sertifikalı değer (µg/mL)	Bulunan miktar (µg/mL) ^b	% Geri kazanma	% BSS (s/ \bar{x})x100
4	Cu	1.00	0.98 ± 0.03	98	2.7
8	Cu	1.00	0.98 ± 0.03	98	3.2
	Ni	1.00	0.97 ± 0.02	97	2.2

^b %95 güvenle, $(\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}})$, N=5

6. BÖLÜM

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Eser elementlerin tayininde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin temel amacı, kullanılan tayin tekniğine göre daha düşük analit derişimlerinin tayinlerini kolaylaştıran ve interferrik bileşenlerden analitin etkin ayrılmasını sağlamaktır. Bu amaçla çoğu zaman ayırma ve zenginleştirme tekniklerine başvurulur. Son yıllarda da impregnasyon tekniği kullanılarak çalışmalar yapılmaktadır.

Bu tez kapsamında impregnasyon tekniği kullanılarak eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde EBBR yüklü XAD-1180 dolgulu kolonun kullanılabilirliği incelendi. EBBR yüklü XAD-1180 yardımıyla Cu ve Ni elementlerinin zenginleştirilmesi için impregnasyon tekniği önce model çözeltilerle optimize edilmiştir. Elde edilen bulguların ışığında, yöntemin uygulaması yapılmıştır. Sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Tablo 4.3 ve Şekil 4.2, ortamın pH değerinin eser metal iyonlarının geri kazanma verimine etkisini göstermektedir. İncelenen pH değerlerinde, (pH 2, 4, 6, 8 ve 10) pH 4'de Cu(II), pH 8'de ise Cu(II) ve Ni(II)'nin kantitatif olarak geri kazanılabildiği görülmektedir.

Çalışmanın takip eden aşamalarında örnek çözeltinin optimum pH'ı 4 olup, burada sadece Cu(II)'nin geri kazanıldığı, Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanıldığı pH'nın ise 8 olduğu Tablo 4.4 ve Şekil 4.3'de görülmektedir.

Cu(II) elementinin geri kazanma verimine elüent cinsi, derişimi ve hacminin etkisinin araştırılması için yapılan çalışmada model çözeltilere 2.5 µg Cu(II) eklendikten sonra pH'sı 4'e ayarlandı. Kolondan geçirilerek tutunan iyon HCl ve HNO₃ elüentlerinin değişik derişim ve hacimlerdeki çözeltileriyle elüe edilmiş, elde edilen sonuçlar da

Tablo 4.5’de gösterilmiştir. Uygun elüent çözeltisinin 10 mL 1 M HNO₃ olduğu görülmüştür. pH 8’ de aynı elüent çözeltisiyle kantitatif geri kazanma sağlandığı için bu pH’ da diğer elüent derişim ve hacimleri çalışması yapılmadı.

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde örneğin kolondan geçme hızının geri kazanma veriminde etkili olup olmadığını araştırmak amacıyla hazırlanan model analit çözeltileri kolondan değişik hızlarda (1-10 mL/dk) geçirilmiş, sabit bir akış hızında (3 mL/dk) da elüe edilmiştir. Şekil 4.4’de verilen sonuçlara göre optimum akış hızının 4 mL/dk olduğu görülmektedir.

Diğer taraftan eser elementlerin geri kazanımına elüent akış hızının etkisi ise 4 mL/dk akış hızında kolondan geçen örneklerin 1-8 mL/dk elüsyon akış hızlarında tarama yapılmış olup sonuçlar Şekil 4.5’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan 4 mL/dk akış hızında kolondan geçen örneklerin, optimum elüsyon hızlarının 4 mL/dk olduğu görülmektedir.

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde şüphesiz zenginleştirme faktörü büyük önem taşır. Zenginleştirme faktörünü artırmak için yapılması gerekenlerden biri de örnek hacmini yüksek tutmaktır. Geliştirilen yöntem sıvı örneklerle uygulanacağından optimum örnek hacminin belirlenmesi için yapılan çalışmada tampon derişimi sabit tutularak artan hacimlerdeki örnek çözeltilere 2.5 µg Cu(II) ve Ni(II) iyonları eklenerek kolondan geçirildi. Ayrıca yöntemin deniz suyuna uygulanıp uygulanamayacağını araştırmak için saf su hacminde olduğu gibi yöntem sentetik deniz suyuna da uygulanmış, elde edilen sonuçlar Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de verilmiştir. Sonuçta pH 4 ve pH 8’de optimum saf su ve sentetik deniz suyu hacimleri sırayla 600 ve 400 mL olduğu görülmektedir.

Sentetik deniz suyu tuz içeriği açısından oldukça zengin olduğu ve bu ortamda da verimin yüksek olması nedeniyle tuz etkisi incelenmemiştir.

Yöntemin uygulanmasında kullanılan örneklerde (asidik ve peritoneal diyaliz sıvıları) geri kazanma verimlerinin düşmesi sebebiyle örneklerdeki bazı türlerin girişim yaptığı düşünülerek girişim yapan türler incelendi. Glikoz ve laktat’ ın girişim etkisi üzerine çalışma yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre ortamda %1.5 glikoz ve %0.4 potasyum laktat miktarlarının fazlasında girişimin olduğu belirlenmiştir. (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7)

Yöntemin istatistiksel olarak değerlendirilmesi için yapılan çalışmalar yöntemin kesinliğinin iyi olduğunu ortaya koymaktadır. Bu amaçla kör ve örnek çözeltilerinden 15'er paralel çalışılmış, elde edilen sonuçlardan hesaplanan gözlenebilme sınırı (DL), % bağıl standart sapma (% BSS) ve güven aralığı değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

XAD-1180-EBBR şelat yapıcı reçinenin Ni ve Cu elementleri için adsorpsiyon davranışları incelendi. Çözeltide artan derişimlere karşı, gram reçine başına tutunan metal miktarı grafiğe geçirilerek her bir element için adsorpsiyon izotermi çizildi (Ni için Şekil 4.8.c, Cu için Şekil 4.8.a ve Şekil 4.8.b). XAD-1180-EBBR reçinesinin adsorpsiyon kapasitesi Cu için pH 4'te 0.90, pH 8'de 0.88 mg/g; Ni için pH 8'de 0.82 µg/g ve bağlanma denge sabiti Cu için pH 4'te 2.03, pH 8'de 7.30 L/mg; Ni için pH 8'de 1.16 L/mg olarak hesaplandı (Tablo 4.9). Cu ve Ni için C/n değerlerinin C ile değişimi ise Şekil 4.9.a, Şekil 4.9.b ve Şekil 4.9.c'de verilmiştir.

Yöntem gerçek örnek olarak seçilen deniz suyu, ırmak suyu, asidik diyaliz ve peritoneal diyaliz sıvısına uygulandı. Geri kazanma veriminin düşük olduğu asidik diyaliz ve peritoneal diyaliz sıvısı örnekleri 1/4 oranında seyreltilerek çalışmalar gerçekleştirildi. Örnek analizlerinde gözlenebilme sınırının üzerinde sinyal alınamamıştır. Örneklerle eklenen 2.5 µg Cu(II) ve Ni(II) iyonları ayırma ve zenginleştirme işlemlerinden sonra kantitatif olarak geri kazanılmıştır.(Tablo 5.1-5.4)

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek amacıyla standart referans maddede eser elementlerin tayini yapıldı. Sertifikalı değer ile bulunan değerler sırasıyla Cu için 1.00 - 0.98 ± 0.03 (pH 4), 0.98 ± 0.03 (pH 8); Ni için 1.00 - 0.97 ± 0.02 (pH 8) şeklinde Tablo 5.5'de verilmiştir. Sonuçların % bağıl standart sapması yukarıdaki sıraya göre 2.7, 3.2 ve 2.2'dir ve sonuçların sertifikalı değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak geliştirilen yöntem pH 4'de sıvı örneklerde bulunan Cu(II) iyonlarının ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde seçici yani spesifiktir. pH 8'de ise seçicilik Cu(II) ve Ni(II) iyonları için uygundur. Yöntemin kesinliği ve doğruluğu oldukça iyidir. Yöntem kolay ve her laboratuarda uygulanabilir niteliktedir

KAYNAKLAR

1. Tokalıoğlu, Ő., Sultansazlığı Su ve Sediment rneklerinde Metal Trlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1997.
2. Aydın, Z., Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metal İçeriğinin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu ve AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
3. Bykpatır, Emel., Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolanla Katı Faz Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
4. Hazer, O., evre örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
5. zkan, B., İyon Değiştirici Reinelerle Atık Sularda AAS Kullanarak Cr (III) ve Cr (VI) Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2002.
6. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Enstrümantal Analiz İlkeleri, pp. 157-158, 215-217, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.
7. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Analitik Kimya, pp. 12-20, 660-665, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1991.
8. Oymak, T., Silikajel- Dimetilgloksim Katı Faz Ekstraksiyonu İle çeşitli örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
9. Bykpatır, Emel. Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolanla Katı Faz Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
10. Armağan, F., Kolonda Katı Faz ztleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
11. Tokalıoğlu, Ő., XAD-1180 Reçinesi İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1993.
12. Eli, L., Kartal, Ő., lgen, A., Ensrmantal Analiz Ders Notları, Kayseri, 1998.
13. Soylak, M., Karatepe, A., Eli, L., Doğan, M., Coloumn Preconcentration / Separation and Atomic Absorption Spectrometric Determination of Some Heavy

- Metals in Table Salt Samples Using Amberlit XAD-1180 Turk J. Chem, 27, 235-242, 2002.
14. Singh, DK., Srivastava, M., Diethylenetriaminepentaacetic Acid Impregnated Ceralite IR 400 for Transition Metal Complexation: Implication for Separation and Recovery, Separation Science and Technology, 40, 2053-2065, 2005.
 15. Liu, Y., Guo, Y., Chang, X., Meng, S., Yang, D., Din, B., Column Solid-Phase Extraction with 2-Acetylmercaptophenyldiazoaminoazobenzene (AMPDAA) Impregnated Amberlite XAD-4 and Determination of Trace Heavy Metals in Natural Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Microchim. Acta, 149, 95-101, 2005.
 16. Gama, E. M., Lima, A. S., Lemos, V. A., Preconcentration System for Cadmium and Lead Determination in Environmental Samples Using Polyurethane Foam/Me-BTANC, Journal of Hazardous Materials, Article in Press, 2006.
 17. 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, Analytica Chimica Acta, 505, 15–24, 2004.
 18. Tewari, P., Singh, A., Thiosalicylic acid-immobilized Amberlite XAD-2: Metal Sorption Behaviour and Applications in Estimation of Metal Ions by Flame Atomic Absorption Spectrometry, The Analyst, 125, 2350 – 2355, 2000.
 19. Kara, D., Separation and Removal of Mercury(II) from Water Samples Using (Acetylacetone)-2-Thiol-Phenyleneimine Immobilized on Anion-Exchange Resin Prior to Determination by Cold Vapor Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Analytical Letters, 38, 2217-2230, 2005.
 20. Owens, G. S., Southard, G. E., Van Houten, K. A., Murray, G. M., Molacurally Imprinted Ion-Exchange Resin for Fe³⁺, Separation Science and Technology, 40, 2205-2211, 2005.
 21. Liu, Y., Chang, X., Wang, S., Guo, Y., Din, B., Meng, S., Solid- Phase Extraction and Preconcentration of Cd (II) in Aqueous Solution with Cd (II)- Imprinted Resin (Poly- Cd (II)-DAAB-VP) Packed Columns, Analytica Chimica Acta, 519, 173-179, 2004.

22. Tianwei, T., Xiaojing, H., Weixia, D., Adsorption Behaviour of Metal Ions on Imprinted Chitosan Resin, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 191-195, 2001.
23. Garcia, RM., Alvarez, M., Fernandez, M., Garcia, M., Spectrophotometric Determination of Cu(II) with Eriochrome Blue Black-R, *Anales de Quimica*, 87, 626-627, 1991.
24. Gao, H. W., Dual-Wavelength Spectrophotometric Determinations of Copper and Its Composition of the Complex with Eriochrome Blue Black R, *Journal of the Royal Netherlands Chemical Society*, 114, 61-64, 1995.
25. Naghmush, A.M., Trojanowicz, M., Olbrychsleszynska, E., Flow Injection Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper With Preconcentration on Ligand Loaded Amberlit XAD-2, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7, 323-328, 1992.
26. Kocjan, R., Swieboda, R., Sowa, I., Chelating Sorbents Prepared by the Modification of Silica Gel, Lichroprep RP-8 and Lichroprep RP-18 with Calcon and Their Application in the Analysis of Some Metal Ions, *Microchimica Acta*, 137, 13-17, 2001.
27. Lian, H., Kang, Y., Arkin, Y., Bi, S., Li, D., Mei, S., Wu, X., Tao, X., Chen, Y., Dai, L., Gan, N., Tian, L., Fractionation of Aluminum in Natural Waters by Fluorometry Based on Competitive Complexation, *Analytica Chimica Acta*, 511, 25-31, 2004.
28. Amelin, V. G., Tret'yakov, A. V., Adsorption- Bonded Azo Reagents in Chemical Tests Based on the Principles of Precipitation Paper Chromatography, *Journal of Analytical Chemistry*, 8, 740-747, 2003.
29. Kocjan, R., Blazewicz, A., Matosiuk, D., Properties and Application of a Chelating Sorbent Prepared by Modification of Lichroprep-NH₂ with Calcon, *Microchimica Acta*, 144, 221-226, 2004.
30. Olbrychsleszynska, E., Brajter, K., Matuszewski, W., Trojanowicz, M., Modification of Nonionic Adsorbent with Eriochrome Blue Black R for Selective Nickel (II) preconcentration in Conventional and Flow-Injection Atomic Adsorption Spectrometry, *Talanta*, 39, 779-787, 1992.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serkan ŞAHAN
Baba Adı : Fazlı
Ana Adı : Songül
Doğum Yeri : Kızılhan
Doğum Tarihi : 03.01.1982

İlk ve orta öğrenimini 1999 yılında Kayseri’de tamamladı. 1999 yılında kazanmış olduğu Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü 2003 yılında bitirdi. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

İletişim Bilgileri:

Adres: Yavuzlar mah. Tayfun cad. Tayfun apt. No:20
38039 Kocasinan/KAYSERİ
e-mail: ssahan@erciyes.edu.tr