

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRA ESER DÜZEYDEKİ AĞIR METALLERİN AMBERLİTE-XAD
İLE ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİYLE TAYİNİ

HAZIRLAYAN
Muharrem İNCE

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet YAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

ELAZIĞ - 2005

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRA ESER DÜZEYDEKİ AĞIR METALLERİN AMBERLİTE-XAD
İLE ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİYLE TAYİNİ

HAZIRLAYAN
Muharrem İNCE

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet YAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir. (FÜBAP Proje No:1122)

ELAZIĞ - 2005

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRA ESER DÜZEYDEKİ AĞIR METALLERİN AMBERLİTE-XAD
İLE ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİYLE TAYİNİ

Muharrem İNCE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

Bu tez, Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Üye:

Üye:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ULTRA ESER DÜZEYDEKİ AĞIR METALLERİN AMBERLİTE-XAD İLE ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİYLE TAYİNİ

Muharrem İNCE

**Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı
2005, Sayfa:79**

Ni, Cd, Pb, Co gibi bazı ağır metaller eser düzeyde dahi toksik özelliklere sahip olabilmektedirler. Bu nedenle bu metallerin çevre ve gıda örneklerindeki ultraeser düzeydeki (ppb) konsantrasyonlarının tayini büyük önem taşımaktadır. Alevli AAS gibi metodlarla ancak ppm düzeyindeki metaller tayin edilebildiğinden analiz şemasına bir önderiştirme basamağının eklenmesi genellikle tercih edilen bir yöntemdir.

Bu çalışmada, XAD-7 Polimerik reçinesi, PAR ligandı ile beraber kullanılarak önderiştirme başarılmıştır. Çalışmada elde edilen verilerden pH=2'de Kobaltın ve pH=5.5'ta Nikelin ve Bakırın %90'ın üzerinde zenginleştiği gözlenmiştir. Optimize edilen metod doğal maden sularına uygulanmıştır. Analiz edilen maden sularında 1.5-21 ppb aralığında Ni, 0.4-6.8 ppb aralığında Cu ve 0.5-3.5 ppb aralığında Co bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Nikel, Bakır, Kobalt, Doğal Maden Suyu, Önderiştirme, PAR, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (F-AAS)

ABSTRACT

Master Thesis

Muharrem İNCE

PRECONCENTRATION OF METALS AT THE TRACE LEVEL ON AMBERLİTE XAD AND DETERMINATION ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2005, Page: 79

Some heavy metals such as Ni, Cd, Pb and Co are being able to have toxic properties even at the trace level. Therefore, determination of their ultratrace concentrations of these metals in environmental and food samples.

The addition of a preconcentration step to the analytical scheme is generally the chosen method due to the metals at the ppm level are being able to only determine by the methods like flame atomic adsorption spectrometry.

In this study, a preconcentration method was achieved by using XAD-7 polimerik resine and PAR ligand. The data from this study, it was observed that the pH=2 for Cobalt and pH=5.5 for Nickel and Copper were found to be optimum pH. The optimized method was applied to the naturel mineral water samples. Concentrations at the range of 1.5-21 for Ni, 0.4- 6.8 for Cu and 0.5-3.5 for Co were found.

Keywords: Nickel, Copper, Cobalt, Naturel mineral water, Preconcentration, PAR, Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS)

TEŐEKKÖR

Bu çalışmada beni yönlendiren, çalışmalarım süresince büyük ilgi ve anlayışını esirgemeyen ve her konuda yardımcı olan Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet YAMAN'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda bana her aşamada katkıda bulunan ve benimle özverili şekilde çalışan değerli arkadaşım Olcay Kaplan'a, sonuçların analizinde yardımlarını esirgemeyen Ersin Kılınç' a, çalışmalarımın yazılması ve baskısında büyük emekleri geçen Cemile Bal ( zcan), Ensar Erel ve Fırat Ata'ya teőekkürü bir borç bilirim.

Muharrem ÖNCE

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLoların LİSTESİ	VIII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. ESER ELEMENTLERİN CANLILARDAKİ ROLÜ	2
2.1. Kobaltın Canlılardaki Rolü	2
2.2. Bakırın Canlılardaki Rolü	3
2.2.1. Bakırın Vücuttaki Absorpsiyonu	3
c) Nikelin Canlılardaki Rolü	4
3. ESER ELEMENTLER İÇİN ZENGİNLEŞTİRME TEKNİKLERİ	5
3.1. Zenginleştirme (Önderiştirme)	7
3.1.1. Eser Verimi	8
3.1.2. Zenginleştirme Faktörü	9
3.1.3. Zenginleştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı	9
3.2. Zenginleştirme Teknikleri	10
3.2.1. Buharlaştırma İle Zenginleştirme	10
3.2.2. Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu	12
a) Kesikli Ekstraksiyon	13
b) Sürekli Ekstraksiyon	14
3.2.3. Seçici Çözme	14
a) Matriksin Seçici Çözülmesi	14
b) Eser Elementlerin Seçici Çözülmesi	15
3.2.4. Çöktürme İle Zenginleştirme	15
a) Matriks Elementlerinin Çöktürülmesi	16
b) İlgilenilen Eser Elementlerin Çöktürülmesi	17
c) Taşıyıcı (Toplayıcı) Çöktürme	17
3.2.5. Adsorpsiyon	19
a) Çözeltilerden Adsorpsiyon	21
3.2.5.1. Aktif Karbon ile Zenginleştirme	21
3.2.5.2. XAD Kopolimerleri	23
3.3. Maskeleye	26
3.4. Adsorpsiyon ile Literatür Çalışmaları	26

4. ATOMİK SPEKTROSKOPİNİN SINIFLANDIRILMASI	29
4.1. Atomik Spektroskopi	29
4.2. Soğurum İlkeleri	30
4.3. Analiz Hattı Seçimi	32
4.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	33
4.4.1. Işık Kaynakları	33
4.4.1.1. Oyuk Katot Lambaları	34
4.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	35
4.4.1.3. Kaynak Modülasyonu	36
4.4.2. Atomlaştırıcı	37
4.4.2.1. Alev Atomlaştırma	37
4.4.2.1.1. Alev Tipleri	38
4.4.2.1.2. Alevin Yapısı	39
4.4.2.1.3. Sıcaklık Profilleri	41
4.4.2.1.4. Alev Absorbans Profilleri	41
4.4.2.1.5. Alev Atomlaştırıcılar	42
4.4.2.1.6. Alev Atomlaştırıcıların Performans Özellikleri	43
4.4.2.2. Elektrotermal Atomlaştırma	43
4.4.2.3. Hidrür Atomlaştırma	43
4.4.2.4. Soğuk Buhar Atomlaştırma	43
4.4.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi) ve Dedektör	44
4.5. AAS Cihazı	45
4.5.1. Tek-Işın Yollu Cihazlar	45
4.5.2. Çift-Işın Yollu Cihazlar	45
4.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	46
4.6.1. Kimyasal Girişimler	47
4.6.1.1. Az Uçucu Bileşiklerin Oluşumu	48
4.6.1.2. Ayrışma Dengeleri	49
4.6.1.3. İyonlaşma Dengeleri	50
4.6.2. Spektral Girişimler	52
4.6.2.1. Çift-Çizgi Düzeltme Yöntemi	54
4.6.2.2. Sürekli Işın Kaynağı İle Düzeltme Yöntemi	54
4.6.3. Fiziksel Girişimler	55
4.6.4. İyonlaşma Girişimleri	56
4.6.5. Zemin Girişimleri	56
4.7. AAS’de Nicel Analiz	57
4.7.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması	57

4.7.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması	57
4.7.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometri Uygulamaları ve Bazı Analitik Terimler	57
4.7.3.1. Gözlenebilme Sınırları	57
4.7.3.2. Doğruluk	59
4.7.3.3. Kesinlik	59
4.7.3.4. Standart Sapma	59
4.7.3.5. Ortalama Değerin Güvenilirliği	60
4.7.3.6. Duyarlılık	60
4.7.3.7. Tayin Sınırı ve Dinamik Aralık	60
4.7.3.8. Sinyal/Gürültü Oranı	60
5. MATERYAL-METOT	61
5.1. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler	61
5.2. Standart Çözelti ve Reaktiflerin Hazırlanması	61
5.2.1. Ni, Cu, Co Standart Çözeltilerinin ve XAD-7'nin Hazırlanması	61
5.2.2. Kompleksleştirici Reaktifin Hazırlanması	62
5.2.3. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	62
a) pH 2.3-4.8 Arasındaki Tamponlar	62
b) pH 5.10-5.90 Arasındaki Tamponlar	63
5.3. Zenginleştirme İşlemleri İçin Optimizasyon Çalışması	63
5.4. Sulu Standartlarda Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi	65
5.5. Deney Sonuçları	66
5.5.1. En Uygun pH Aralığının Tayini	66
5.5.2. En İyi Karıştırma Süresinin Bulunması	67
5.5.3. En İyi Kompleksleştirici Miktarının Tayini	69
5.5.4. En Uygun XAD-7 Miktarının Tayini	69
5.5.5. En Uygun Son Hacim Miktarının Tayini	71
5.5.6. En Uygun Tampon Miktarının Tayini	72
5.5.7. Zenginleştirme İşleminin Sonraki Kalibrasyon Eğrileri	73
5.5.7.1. Co İçin Zenginleştirme (50 kez) İşleminin Sonraki Kalibrasyon Eğrisi	73
5.5.7.2. Ni ve Cu İçin Zenginleştirme İşleminin Sonraki Kalibrasyon Eğrileri	74
5.6. Örneklerin Temini	75
5.7. Doğal Maden Suyu Örneklerinde Co, Ni, Cu'nun Tayini	75
6. TARTIŞMA	77

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Atomik Spektroskopi Metotları	7
Tablo 3.2.	Çözeltilerden Eser Elementlerin Buharlaştırılması	11
Tablo 3.3.	Sulu Örneklerdeki Eser Elementlerin Kelat Ekstraksiyonu	12
Tablo 3.4.	Suda Birlikte Çöktürme İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi	19
Tablo 3.5.	Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Temel Karşılaştırma Kriterleri	20
Tablo 3.6.	Aktif Karbon Üzerinde Eser Elementlerin Sorpsiyonu	22
Tablo 3.7.	XAD Kopolimerlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	25
Tablo 3.8.	XAD Kopolimerleri Tarafından Tutulan Çözücü Miktarları	26
Tablo 4.1.	Atomik Spektral Metotlarının Sınıflandırılması	30
Tablo 4.2.	Bazı Elementlerin Ni/No Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi	32
Tablo 4.3.	Alevin Özellikleri	39
Tablo 4.4.	Alev Sıcaklıklarında Metallerin Yoğunlaşma Derecesi	51
Tablo 4.5.	Bazı Elementlerin Gözlenebilme Sınırları	58
Tablo 5.1.	Ölçümlerle İlgili Parametreler	61
Tablo 5.2.	Farklı pH'larda Tampon Hazırlanması	63
Tablo 5.3.	Farklı pH'larda Tampon Hazırlanması	63
Tablo 5.4.	Doğal Maden Suyu Örneklerindeki Metal Miktarları	76

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Herhangi Bir Örnekte Tayin İçin Uygulanabilecek İşlem Basamakları	6
Şekil 3.2.	Adsorpsiyonla Zenginleştirmede İşlem Basamakları	22
Şekil 4.1.	Atomik Spektroskopinin Sınıflandırılması	29
Şekil 4.2.	Atomlar Tarafından Bir Rezonans Çizgisinin Absorpsiyonu	34
Şekil 4.3.	Bir Oyuk Katot Lambasının Şematik Yan Kesiti	34
Şekil 4.4.	Elektrotsuz Boşalım Lambasının Kesiti	36
Şekil 4.5.	Atomlaştırma Sırasında Oluşan Süreçler	37
Şekil 4.6.	Bir Alevin Bölgeleri	40
Şekil 4.7.	Bir Doğalgaz/Hava Alevinin Sıcaklık Profili	40
Şekil 4.8.	Üç Elementin Alev Absorbans Profili	41
Şekil 4.9.	Bir Laminar Akışlı Bek	42
Şekil 4.10.	Atomik Absorpsiyon Spektrometri İçin Hidrür Oluşumu ve Atomlaştırma Sistemi	44
Şekil 4.11.	Tipik Alev Spektrometreleri	46
Şekil 4.12.	Stronsiyum Kalibrasyon Eğrisine Potasyum Derişiminin Etkisi	52
Şekil 4.13.	Sürekli Kaynak Zemin Düzeltme Sisteminin Şeması	55
Şekil 5.1.	XAD-7'nin Hazırlanması	62
Şekil 5.2.	XAD-7 ile Zenginleştirme İşlemi Basamakları	64
Şekil 5.3.	Ni ve Co için Zenginleştirmeden Önceki Kalibrasyon Grafiği	65
Şekil 5.4.	Cu İçin Zenginleştirmeden Önceki Kalibrasyon Grafiği	66
Şekil 5.5.	En Uygun pH Aralığının Belirlenmesi	67
Şekil 5.6.	pH=5.5'ta En Uygun Karıştırma Süresinin Tespiti	68
Şekil 5.7.	pH=2'de En Uygun Karıştırma Süresinin Tayini	68
Şekil 5.8.	En Uygun Ligand Miktarının Tayini	69
Şekil 5.9.	En Uygun XAD-7 Miktarının Tayini	70
Şekil 5.10.	En Uygun Son Hacmin Seçilmesi	71
Şekil 5.11.	En Uygun Tampon Miktarının Bulunması	72
Şekil 5.12.	Önderiştirmeden(50 kez) Sonraki Kobalt Kalibrasyon Grafiği	73
Şekil 5.13.	Önderiştirmeden(125 kez) Sonraki Kobalt Kalibrasyon Grafiği	74
Şekil 5.14.	Önderiştirmeden Sonraki (75 kez) Ni ve Cu için Kalibrasyon Grafiği	75

1. GİRİŞ

Suda eser düzeyde bulunan ağır metallerin duyarlı ve doğru tayini halk sağlığı ve çevre sağlığı yönünden büyük bir öneme sahiptir. Bu amaçla en çok kullanılan metot Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisidir (FAAS). Ancak Ni, Cu, Co gibi eser elementlerin kirlenmemiş sudaki konsantrasyonları FAAS'nin duyarlılığının altındadır. FAAS'nin bu dezavantajı; genellikle önderiştirme ve ayırma metotları kullanılarak giderilmektedir. Birlikte çöktürme, sıvı sıvı ekstraksiyonu, aktif karbon üzerine adsorpsiyon ve yine adsorpsiyon temeline dayanan katı faz ekstraksiyonu bu amaçla kullanılan önderiştirme teknikleridir. Bunlardan adsorpsiyon tekniği, gerek zenginleştirme faktörü, gerekse verim ve seçiciliği açısından diğer metotlardan daha çok avantaja sahiptir. Litaretürde adsorpsiyon amacıyla; aktif karbon, amberlite XAD polimerik reçineleri, çitosan, zeolit, kil, silikajel en çok kullanılan adsorbanlardır. Hem zenginleştirme verimini arttırmak hem de seçicilik kazandırmak için genellikle bir kompleksleştirici reaktif ile analiz edilecek metalin kompleksi oluşturulur. Bu amaçla PAR, PAN, Oxin, Kupferron, APDC, Ksilenol sarısı, 1,10 Fenantrolin gibi ligandlar kullanılır.

2. ESER ELEMENTLERİN CANLILARDAKİ ROLÜ

Doğada çeşitli formlarda bulunan ağır metaller yüksek konsantrasyonda alındığı zaman canlının biyolojik yapısı üzerinde ciddi şekilde tahribatlara neden olabilmektedirler. Bazı ağır metallere uzun süre maruz kalınması halinde kanser vakaları görülebilir veya yüksek dozda kısa süre maruz kalınması direk ölümle sonuçlanabilir.

Normal insan dokularında 40'tan fazla element vardır. Bunlardan organizmada metabolik role sahip olanlarına gerekli elementler denir. İnsan dokusunda majör düzeyde bulunan elementler Ca, P, Na, Cl, S ve Mg'dir.

Eser elementler (< 100 ppm) üç sınıfa ayrılabilirler:

1. Gerekli eser elementler: Cu, Mn, Cr, Co, V, Se, Fe, Zn.
2. Gerekli olmayan, tedavi amacıyla kullanılan eser elementler: Al, Au, Bi, Li, Ga, Pt.
3. Gerekli olmayan toksik elementler: Pb, Cd, Ag, Ni, As, Hg, Sb, Te, Ti.

Bütün eser elementlerin hem gerekli hem de organizmada müsaade edilen konsantrasyonun üzerinde toksik olduğu belirtilmiştir [1]. Gerekli eser elementler enzim metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metallo enzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar.

Gerekli olmayan veya canlı organizma tarafından alındığında toksik etki gösteren eser elementler, canlı organizma için gerekli elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işleyişini etkiler.

İnsan vücudundaki eser element miktarı bireyin yaşadığı bölgenin durumuna göre değişmektedir. Özellikle kandaki eser element düzeyi günlük alınan gıdalara bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

2.1. Kobaltın Canlılardaki Rolü

İnsan ve geviş getiren hayvanların beslenmesinde kobaltın önemi onun doğal su, toprak, bitki, gübre gibi çeşitli örneklerdeki tayinine olan ilgiyi arttırmaktadır. Kobalt yaşayan canlı türlerinde B₁₂ vitamini için gerekli bir element olmakla birlikte büyük miktarları toksiktir [2].

Kobaltın çevreye olan etkisinin araştırılabilmesi için kirlenmemiş sulardaki aşırı düşük kobalt derişimlerinin güvenilir olarak tayin eden doğru analitik teknikler gerekmektedir [3].

2.2. Bakırın Canlılardaki Rolü

İnsan vücudundaki otuzdan fazla enzimin bir bileşeni olan bakır bütün canlılar için gereklidir. Çeşitli ülkelerin ilgili otoriteleri tarafından günlük tavsiye edilen bakır miktarı 3 yaşına kadar olan çocuklar için 0,34 mg , 5 ile 8 yaş arasındakiler için 0,44 mg, yetişkinler için 0,9 mg, emziren anneler için 1,3 mg olarak belirlenmiştir. Sağlıklı yetişkinler için günlük üst sınır 10 mg'dır. Büyük şehirlerin su şebekesi borularının bakırdan yapıldığı içme suları özellikle küçük çocuklar için aşırı bakır alınmasına neden olunabilir. Bakır bileşiklerinin (özellikle CuSO_4) büyük miktarının alınması sinir sistemi, karaciğer ve böbreğe zarar vermesi sonucu ölüme neden olabilir. Bazı çalışmalarda aşırı bakırın kalp damar hastalıklarına neden olduğu kan basıncını arttırdığı gözlenmiştir. Bazı çalışmalarda ise bakır eksikliğinin kalp damar hastalığına neden olduğu rapor edilmiştir. İçme sularında yüksek bakır düzeyleri kusma, karın ağrısı, bulantı, ishale neden olduğu belirtilmiştir. Bakırın kanserde bir rol alıp almadığı ise bilinmemektedir [2, 4].

2.2.1. Bakırın Vücuttaki Absorpsiyonu

Bakır vücutta ince bağırsakların üst kısmında emilir. Kana geçen bakır önce albüminde ve bir miktarı da amino asitlerde yer alır. Plazmada azalır, plazma ve erotrosit arasında dağılmış olur. Bu arada alınan bakırın en büyük kısmı karaciğerde depo edilir. Bir kısmı da diğer dokulara dağılır.

Karaciğere albümin ve yüksek orana kadar amino asitlerden kolayca verilen bakır seruloplazmin sentezini artırır. Seruloplazmin, gereği kadar plazmaya salgılanır. Fakat bakırın albümin ve aminoasitlerin verdiği kadar kolaylıkla dokulara veremez, bakırlı enzimlere aktarılır. Bu da onun taşımacılık görevi olduğunun açık ifadesidir. Seruloplazmin karaciğer ve kimi dokularda yakılır.

Vücuda giren bakırın tutulması dokuların ihtiyacı ile ilişkilidir. Genellikle vücuda giren bakırın %80-95'i atılır.

2.3. Nikelin Canlılardaki Rolü

Nikelin allerjik reaksiyonlara neden olabilmesi ve kanser ile bazı inorganik nikel bileşikleri arasındaki potansiyel ilişki [5], bu metalin gıda ve diğer çevre örneklerindeki konsantrasyonlarının tayinine ilgiyi arttırmıştır. "İnsanlarda Ni Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite (ICNCM)" tarafından 1990'da yayınlanan bir raporla [6] ilgili olarak "Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC)" aşağıdaki kararları vermiştir.

- 1) Nikel sülfat ve nikel sülfürlerin bileşikleri ile akciğer ve geniz kanseri arasında bir ilişki için yeterli kanıt vardır.
- 2) Nikel ve nikel alaşımları ile ilgili olarak benzer bir ilişki için yeterli kanıt henüz yoktur.
- 3) Metalik nikel, alaşımları ve çeşitli nikel tuzlarını içeren Ni bileşiklerinin karsinojen olmasına ilişkin hayvansal deneylerde sınırlı kanıt vardır.

İçme sularında müsaade edilen maksimum Ni konsantrasyonu Avrupa Birliği ülkeleri için 50 ppb olup Dünya Sağlık Örgütü bunu 20 ppb olarak sınırlandırmıştır. Böyle çok düşük Ni konsantrasyonlarının tayini için en çok kullanılan metod grafit fırınlı AAS' dir. Ancak çoğu matrikste majör veya minör düzeyde bulunabilen Ca, K, Mg ve Na elementleri alevsiz AAS'de önemsenecek düzeyde girişim yaparlar [7]. Bu nedenle girişimlerin daha az olduğu alevli AAS ile Ni tayininde duyarlılığı arttıracak metodlara büyük bir eğilim vardır. Daha önceki çalışmalarımızda, kupferron - Ni kompleksi aktif karbon üzerinde adsorplanarak sebze, meyve ve su örneklerindeki Ni tayinine uygulanmıştı [8, 10].

3. ESER ELEMENTLER İÇİN ZENGİNLEŞTİRME TEKNİKLERİ

FAAS gibi analiz metotlarının duyarlılığının altında olan çok düşük metal derişimlerini için uygulanan zenginleştirme teknikleri 8 başlıkta incelenmiştir:

1 - Buharlaştırma ile zenginleştirme.

- a) Eser elementlerin çözeltiden buharlaştırılması,
- b) Matriksin çözeltiden buharlaştırılması.

2- Sıvı – sıvı ekstraksiyonu.

3- Seçici çözme.

- a) Matriksin seçici çözülmesi,
- b) Eser elementlerin seçici çözülmesi.

4- Çöktürme.

- a) Matriksin çöktürülmesi,
- b) Eser elementlerin çöktürülmesi.

5- Elektrokimyasal çözme ve toplama.

6- Adsorpsiyon, iyon değişim ve sıvı kromatografisi.

7- Flotasyon (yüzdürme).

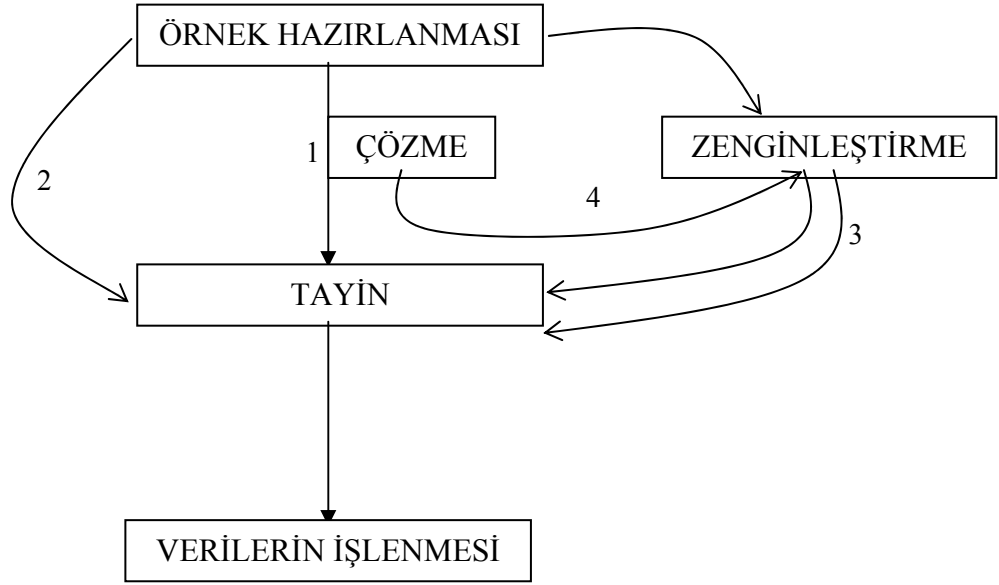
8- Dondurma ve bölgesel eritme.

Günümüzde ng/g (1.10^{-9} g/g) ve hatta Pg/g (1.10^{-12} g/g) seviyesindeki eser elementler dahi çok sayıda zor problemleri içermesine rağmen Tablo 3.1’ de verilen uygun analitik teknikler kullanılarak yeterli doğruluk ve kesinlik ile tayin edilebilmektedir [11].

Eser elementler için kullanılan bazı derişim birimleri; ppm (mg/kg veya çözeltinin yoğunluğu 1.0 gr/mL ise mg/L), ppb (μ g/kg veya μ g/L) ppt (ng/kg veya ng/L)’dir.

Eser bileşen tayini yapılacak örnek hazırlandıktan sonra ya direkt ya da çözme işleminden sonra tayin yapılır. Çözme işleminden sonra da ya direkt veya zenginleştirme işleminden sonra tayin yapılır. Bu işlemler şekil 3.1’deki şemada gösterilmiştir.

İnorganik eser analizlerde analitik sonuçların kesinliği ve doğruluğun yeterli olması için, ilgilenilen eser bileşenlerin kayıplarını en aza indirmek gerekir. Örnek toplanmasından tayin basamağına kadar bütün analitik prosesler süresince kayıplar ve diğer kaynaklardan gelebilecek kirliliklerin minimum seviyeye indirilmesi için büyük özen gösterilmelidir.



Şekil 3.1. Herhangi bir örnekte tayin için uygulanabilecek işlem basamakları şeması.

Ayrıca, örnekle beraber bulunan inorganik ve organik maddelerden kaynaklanan interferanslar (girişimler) analitik sonuçlarda hataya neden olabilir. Bu hatalar genellikle 1 ppm'in altındaki konsantrasyon seviyelerinde çok daha etkili olup anlamsız verilerin elde edilmesine neden olmaktadır.

Tablo 3.1'de verilen bazı tekniklerde 10^{-9} - 10^{-12} g, hatta bazı elementler için 10^{-15} g gibi küçük miktarlar tayin edilebilmesine rağmen, bu tayin tekniklerinin direk uygulanmaları aşağıda anlatıldığı gibi genellikle arzu edilmez, zor veya imkansızdır. Çünkü;

- 1- Analiz edilecek eser elementlerin konsantrasyonu yöntemin tayin sınırının altında olabilir,
- 2- Örnekte birlikte bulunan bileşikler girişim yapabilirler,
- 3- Örnek yüksek oranda toksik, radyoaktif olabilir veya çözünürleştirilmesinin maliyeti yüksek olabilir,
- 4- İlgilenilen eser elementler örnekte homojen olarak dağılmamış olabilir,
- 5- Kalibrasyon için gerekli olan uygun standart örnekler olmayabilir,
- 6- Örneğin kimyasal veya fiziksel durumu direkt tayin için uygun olmayabilir [11].

Tablo 3.1. Atomik spektroskopi metodları

Atomlaştırma Metodu	Tipik Atomlaştırma	Metodun Temeli	Metodun Genel ve Kısaltılmış Adı
---------------------	--------------------	----------------	----------------------------------

	Sıcaklığı		
Alev	1700-3150	Absorpsiyon Emisyon Floresans	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, AAS Atomik Emisyon Spektroskopisi, AES Atomik Floresans Spektroskopisi, AFS
Elektrotermal	1200-3000	Absorpsiyon Emisyon Floresans	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, ET-AAS Elektrotermal Atomik Emisyon Spektroskopisi, ET-AES Elektrotermal Atomik Floresans Spektroskopisi, ET-AFS
İndüktif-eşleşmiş argon plazma	6000-8000	Emisyon Floresans	İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi (ICP) İndüktif Eşleşmiş Plazma Floresans Spektroskopisi
Doğru akım argon plazma	6000-10000	Emisyon	DC Plazma Spektroskopisi (DCP)
Elektrik arkı	4000-5000	Emisyon	Ark Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi
Elektrik kıvılcımı	40000 (?)	Emisyon	Kıvılcım Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi

3.1. Zenginleştirme (Önderiştirme)

Zenginleştirme, büyük hacimdeki eser bileşenlerin daha küçük hacme alınması işlemine denir. Zenginleştirme işlemi boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden ve ilk örnekteki bazı maddeler ayrıldığından, orijinal matriks tayin için daha uygun olan yeni bir matrikse dönüştürülür.

3.1.1. Eseri Verimi

Eser verimi,

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_{T^0}} \cdot 100 \quad [1]$$

şeklinde verilir.

R_T eser verimi, Q_T zenginleştirmeden sonraki, Q_{T^0} zenginleştirmeden önceki eser element miktarıdır.

Genellikle eser verimi %100'den daha düşüktür. Çünkü çözme ve zenginleştirme basamakları sırasında buharlaşma, tam olmayan ayırma ve kullanılan kap ve diğer cihazların yüzeylerinde adsorpsiyon nedeniyle kayıplar olur. Dikkatsiz çalışma da bu kayıplara neden olabilir. Eser verimi konsantrasyon düzeyiyle ilgilidir. Genellikle düşük konsantrasyonlarda daha çok kayıp tehlikesi ile karşılaşılır.

Çoğu inorganik eser element analizlerinde % 95'ten veya en azından % 90'dan daha büyük eser verimi elde etmek istenir. Eğer tekrarlanabilirlik iyiye, daha küçük eser verimleri de güvenilerek kullanılabilir. İzotop seyreltme analizlerinde ve izotopik taşıyıcıların kullanıldığı radyokimyasal ayırmalarda çok daha düşük ve hatta değişken verimler kabul edilebilmektedir. Eser elementin verimi ve kayıpları radyoaktif eser teknikleri ile daha iyi araştırılabilir. Burada zenginleştirme basamağından önce eser elementin radyoaktif bir izotopu eser olarak örneğe eklenir ve onun davranışı hızlı, duyarlı ve seçici radyoaktivite ölçümleri ile izlenir. Bu tekniğin büyük avantajı, verim ve kayıpların kirlenme tehlikesinden bağımsız olarak ölçülebilmesidir. Her ne kadar hem izotop hem de radyasyon tehlikesi genellikle ihmal edilebilse de, ilave edilen radyoaktif izotopun ilgilenilen eser elementin kimyasal formuyla aynı olmasına dikkat edilmelidir.

Buharlaşma kayıplarının tayininde tek yol, radyoaktif izotop eklemektir. Bu tekniğin uygulanabilirliğindeki bir sınırlama; verimin araştırılması için katı örneklerin içerisine radyoaktif eser elementlerin girmesinin zor olmasıdır. katı örneklerden eser elementlerin solvent ekstraksiyonu ile ayrılması ve buharlaştırma ile ayırmaların yanı sıra, katı örneklerin çözünürleştirilmesi süresince eser elementlerin kayıpları diğer dezavantajlardır.

Uygun radyoaktif izotoplar bulunmadığı zaman, standart örnekler (belirlenmiş standartlar, analiz edilmiş örnekler veya sentetik örnekler) eser verimini ölçmek için kullanılır.

Standart ekleme yöntemi de faydalıdır. Ancak bu durumda kirlenme ihmal edilmeli veya tekrarlanabilirlik iyi olmalı veya tayinler doğru yapılabilmelidir.

3.1.2. Zenginleştirme Faktörü

Eser elementlerin zenginleştirme faktörü veya önderiştirme katsayısı (Preconcentration Coefficient),

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_{T^0}/Q_M^0} \quad [2]$$

eşitliği ile verilir. F, zenginleştirme faktörü, Q_M^0 ve Q_M sırasıyla zenginleştirmeden önceki ve sonraki matrisin miktarı, Q_T^0 ve Q_T sırasıyla zenginleştirmeden önceki ve sonraki eser elementin miktarlarıdır.

Zenginleştirme faktörü, kullanılan tayin tekniklerinin yanı sıra, eser elementin konsantrasyonuna da bağlıdır. 10^5 ten daha büyük zenginleştirme faktörleri bazı zenginleştirme teknikleri ile sağlanabilir. Çoğu inorganik eser element analizlerinde 10^2 - 10^4 lük zenginleştirme faktörü yeterlidir .

3.1.3. Zenginleştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı

Alınacak örnek miktarı,

- 1- Kullanılan tayin tekniğinin gözlenebilme sınırına (LOD)
- 2- Analizlenen eser elementlerin konsantrasyonuna bağlıdır.

Genellikle 0,1-10 g'lık katı örnekler veya 10-100 ml'lik sıvı örnekler ppb veya ppb'den daha düşük seviyedeki eser elementlerin zenginleştirilmesi için alınır. Pg/g veya ng/g seviyesinin altındaki eser elementler için bazen daha fazla örnek miktarı kullanılır. Teorik olarak sonsuz büyüklükte bir örnek miktarına zenginleştirme tekniği uygulayarak eser elementlerin sonsuz derecedeki düşük konsantrasyonlarını tayin etmek mümkündür.

Ancak gerçekte en düşük tayin konsantrasyon seviyeleri kirlenme, kayıp ve interferenslerle sınırlıdır. Bu nedenle örnek miktarının arttırılması bağlı gözlenebilirlik

sınırını genişletmek için faydasızdır. Zenginleştirme için aşırı derecede büyük örnek miktarı kullanıldığında gereksiz zaman kaybına sebep olur.

Ultra saf metal ve metal bileşikleri, bazı örnek çeşitleri ve diğer doğal ve yapay maddeler ya çok pahalıdır ya da sadece çok küçük miktarlarda elde edilebilir [11].

3.2. Zenginleştirme Teknikleri

Bölüm 3'ün başında belirtilen zenginleştirme tekniklerinden bazıları burada açıklanacaktır.

3.2.1. Buharlaştırma İle Zenginleştirme

Genellikle ya eser elementler buharlaştırılır, matriks buharlaştırılmaz veya matriks buharlaştırılır eser element buharlaştırılmaz. Bu amaçla analiz edilecek çözeltinin fizikokimyasal özelliklerinden yararlanılır. Çözeltideki uçucu bileşenler; destilasyon, buharlaştırma, gaz faza alma veya süblimleşme işlemleri ile ayrılabilir.

Eser elementlerin çözeltilerden buharlaştırılması ile ilgili örnekler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Çözeltilerden eser elementlerin buharlaştırılması [11].

Matriks	Eser Element	Buharlaşma Formu	Ortam	Tayin Tekniği
Doğal su	Hg	Hg	SnCl ₂ , NaBH ₄	AAS
Deniz ve kirli sular	As, Sb	AsH ₃ , SbH ₃	HCl+Zn	OES
Doğal sular	As, Bi, Ge, Sb	Hidritleri	asidik Çözelti + NaBH ₄	ICP-OES

Okyanus tortuları	Se	SeBr ₄	der. H ₃ PO ₄ + NH ₄ Br + KIO ₃	Fot
-------------------	----	-------------------	--	-----

Eser elementlerin buharlaştırılmasında aşağıdaki nedenlerden dolayı kayıplar olabilir;

- a - Uçucu bileşiklerine dönüşümün tam olmaması,
- b- Katı örneklerde yavaş difüzyon,
- c- Cihazların veya kapların neden olabileceği adsorpsiyon kayıpları,
- d- Buharlaştırılan bileşiklerin yoğunlaştırılmasının tam olmamasıdır.

Matriksler buharlaştırıldığında ise, aşağıdaki nedenlerden dolayı eser elementlerin kayıpları söz konusu olur;

- a- Kısmi buharlaşma,
- b- Kapların yüzeylerinde adsorpsiyon,
- c- Uzaklaşan buharda eser elementleri içeren katı partiküllerin veya sıvı filmin buhar fazına girmesi,
- d- Eser elementleri içeren ve asitlerde çözünmeyen bir kalıntının oluşmasıdır.

Eser elementlerin buharlaştırılmasında genellikle kimyasal reaksiyonlar, ısıtma ve gaz kabarcıklarının yardımı ile örnek çözeltisindeki eser elementler buharlaştırılarak matriks elementleri çözeltide bırakılır. Örneğin çözünürleştirilmesi ve zenginleştirme prosesleri genellikle birleştirilir. Buharlaşan bileşikler ya uygun bir çözeltide absorplanır veya soğuk bir yüzeyde yoğunlaştırılır. Çözeltiden matriksin buharlaştırılması için örnek çözeltisi basit olarak bir beher, kapsül veya krozedde çözücü ve matriks elementlerinin uçması için ısıtılır (eser elementler kalıntıda bırakılır).

Sülfürik asit, tuzlar ve çok saf aktif karbon eser elementlerin buharlaştırma ile ve kap yüzeylerinde adsorpsiyon kayıplarını, minimuma indirmek için buharlaştırmadan önce küçük miktarlarda eklenir. Bu tekniğin en basit uygulaması su, organik çözücüler ve uçucu asitlerin sulu veya susuz çözeltiilerden uzaklaştırılmasıdır. Bu teknik mineral asitleri ve sudaki eser safsızlıkların analizinde çok sık kullanılır [14].

3.2.2. Sıvı – Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında çözünenin dağılması esasına dayanır. Sulu bir çözeltideki katılaşmış metaller organik bir çözücü (Eter, MIBK, CCl₄, kloroform vb.) içerisine alınır. Bu işlem inorganik eser analizlerde

genellikle çok kullanılır. Kelat oluşumu ile yüksüz bir kimyasal türün oluşması ve iyon birleşmesi ekstraksiyon için gereklidir. I_2 , As^{+3} ve Ge^{+4} 'in halojenürleri, Os^{+8} ve Ru^{+8} 'in oksitleri ve piazselenol gibi kovalent moleküller de organik çözücülere ekstrakte edilebilir [11].

Ekstraksiyonun iyi olması için zenginleştirilecek elementin uygun bir lingandla kompleksi oluşturulur ve daha küçük hacimdeki organik çözücüye alınır. Organik çözücü direk olarak aleve aspire edildiğinde (püskürtüldüğünde) bu şartlar altında metal kelatının organik çözeltisi sulu çözeltiden daha çabuk yandığı için metal aleve daha kolay atomik basamağa indirgenir [15]. Ancak bu durumda standart çözeltilerin de organik fazda sinyalleri okunup aynı şartlarda kalibrasyon grafikleri elde edilmelidir. Girişim yapan elementler de maskelenerek çok iyi sonuçlar alınabilir. Bu yönüme ait örnekler Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3. Sulu örneklerdeki eser elementlerin kelat ekstraksiyonu [11].

Kelat	Organik Çözücü	Eser Element	Tayin Tekniği
Oxine	Kloroform	Mn	AAS
Ditizon	Kloroform Nitrobenzen	Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	AAS AAS
APDC	MIBK, Diizobütil Keton, CCl_4	Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn	AAS
PAN	MIBK	Co, Cu, Fe, Ni, Zn	AAS
Cupferron	Etil Asetat	V	AAS
Oksin	CCl_4	V	AAS
Cupferron	MIBK	V	AAS
Asetilaseton	$CHCl_3$	V	AAS

Bu yöntemde, iki sıvı faz arasında tek bir kimyasal türün dağılması durumunda dağılma sabiti P, organik fazdaki çözünenin konsantrasyonunun bu faz ile dengede olan sulu fazdaki çözünenin konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanır.

$$P = \frac{(\text{Çözünen})_{org.}}{(\text{Çözünen})_{su}} \quad [3]$$

şeklinde verilir.

Genellikle her iki fazda da çözünen olarak bir elementin birkaç türü bulunur. Bu durumda dağılma oranı D, organik fazdaki elementin toplam konsantrasyonunun bununla dengede olan sulu fazdakine oranı olarak tanımlanır.

$$D = \frac{(\text{Toplam } \text{çözünen})_{\text{org.}}}{(\text{Toplam } \text{çözünen})_{\text{su}}} \quad [4]$$

şeklinde verilir.

Eser elementler ekstrakte edildiğinde eser elementin daha büyük dağılma oranı matriksin daha küçük dağılma oranı istenir. Böylece eser verimi daha büyük olan zenginleştirme faktörü gözlenir. Matriks ekstraksiyon ile uzaklaştırıldığında, yararlı bir zenginleştirme için bunun tersi gereklidir.

Bir elementin dağılma oranı, iki fazdaki çözünme, polimerleşme, ayrışma, iyonların birleşmesi ve kelat oluşumunu içeren kimyasal reaksiyonlara büyük oranda bağlıdır. Bu nedenle ekstraksiyon reaktiflerinin ve konsantrasyonlarının, organik çözücülerin, pH veya fazın asitliğinin, maskeleyici reaktiflerin ve tuz giderici reaktiflerin uygun seçimi önemlidir.

a. Kesikli Ekstraksiyon

Genellikle sulu bir örnek çözeltisi ve organik bir çözücü ayırma hunisinde el veya mekanik çalkalayıcı ile tam olarak karıştırılır. Denge kurulduktan sonra iki faz ayrılmaya bırakılır. Denge kurulduktan sonra alttaki faz akıtılır. Örnek çözeltisinin ve organik çözücünün küçük hacimleri ile ekstraksiyonlar cam damlalıklı santrifüj tüpü gibi küçük kaplarda yapılır. Kesikli ekstraksiyon taze çözücünün iki veya daha fazla kısımları ile tekrarlanmalıdır. Organik fazlar birleştirilmelidir.

Bazen şiddetli çalkalama ile iki fazın ayrılması zorlaştırılır ve emülsiyon oluşmasından dolayı yararlı değildir. Fazlar ayrıldıktan sonra organik çözücü ile birlikte bulunan su damlacıklarının küçük miktarları kuru bir filtre kağıdı, teflon bir membran filtresi, süzülme, susuz Na_2SO_4 ilavesi veya santrifüjleme ile uzaklaştırılır. Ayırma hunisinin duvarlarında adsorplanan eser elementlerin kaybolmamasına dikkat edilmelidir. Bu adsorpsiyon olayı katı parçacıkları veya sıvı-sıvı ara yüzeylerinde de olabilir.

b. Sürekli Ekstraksiyon

Kesikli ekstraksiyona imkan vermeyecek kadar dağılma oranının küçük olması durumunda bu teknik yararlıdır. Çözücünün tekrar tekrar sirküle olduğu çeşitli ekstraktörlerin kullanılmasıyla yeterli büyüklükte dağılma oranı sağlanabilir.

3.2.3. Seçici Çözme

Bir sıvı veya katı örnekteki belirli eser elementler veya matriks seçici olarak uygun bir çözücüde çözülür. Örnek katı olduğu durumlarda bu tekniğe katı-sıvı ekstraksiyonu da denir.

a. Matriksin Seçici Çözülmesi

Bu teknik, çelik ve demir içermeyen metaller ve alaşımlar üzerindeki yüzey filmleri veya iç kısımlarında bulunan çeşitli metallerin oksit, karbit ve nitritlerinin zenginleştirilmesinde çok kullanılır.

Basit olarak örnek matriksi çözen, fakat oksit, karbit veya nitritleri çözmeyen uygun inorganik veya organik çözücüde çözülür. Çözme işlemi geri soğutucu takılmış bir balonda, ısıtma, karıştırma ve ultrasonik radyasyon ile yapılır. Çözmeden sonra çözünmeyen artık madde filtrasyonla çözücünden ayrılır. Gerekirse manyetik ayırma ve eleme uygulanır.

Daha sonra optik ve elektron mikroskopisi gözlemleri yapılır veya x-ray difraksiyonu veya elementel analizler uygulanır. Bu teknik eğer artıkların eksik toplanması ve seçilen bileşenlerin kısmi çözülmesine eşdeğer olarak meydana gelen kayıpları önlemek için dikkat edilirse, $\mu\text{g/g}$ seviyesindeki bileşenler için uygulanabilir.

b. Eser Elementlerin Seçici Çözülmesi

Bu durumda belirlenen eser bileşenleri çözen fakat matriksi çözmeyen bir çözücü seçilir. Çözücü ile örnekte seçilen eser bileşenler birbirleriyle temas ettirilir. Bu açıdan katı örneklerin yüzeyindeki eser kirliliklerin seçici çözülmesi çok kolaydır. Çok saf galyumdaki ng/g veya $\mu\text{g/g}$ gibi düşük seviyede bulunan Cd, Co, Te, Tl ve Zn gibi safsızlıklar, matriksi çözmeksizin sıcak 0,2 M HI-0,05 I_2 ile ekstrakte edilir ve AAS ile

ölçüm yapılır. Çok saf metal yüzeyindeki oksit safsızlıkları, azot atmosferinde aşağıdaki çözeltilerde seçici olarak çözünür: Cu matriksi için 1M $\text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - sulu NH_3 (pH = 10), Cd matriksi için 1 M $\text{NH}_4\text{Cl} -$ sulu NH_3 (pH = 10) ve Pb matriksi için sodyum bor hidrür içeren % 0,5'lik $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ kullanılabilir.

Çözme işlemi bir ayırma hunisinde 5 dakika çalkalama ile yapılır. Metalik civanın varlığında, Cd veya Pb metal matriksi civada çözünerek birlikte amalgam oluşturur ve örneğin içerisindeki ve yüzeyindeki toplam oksitler yukarıdaki çözeltilerde çözünür. Çözeltideki metal iyonları AAS ile tayin edilirler ve oksitlerine göre miktarları hesaplanır.

Diğer birçok metal, mineral asitlerde çözünür. Elde edilen çözeltiler, sıvı kısım kuruluğa kadar buharlaştırılır.

Bazen katılar, matriksin çözünürlüğünün azalması için yüksek sıcaklıklarda ısıtılır ve diğer bileşenlerine dönüştürülürler. Daha sonra eser elementler matriksin küçük bir miktarı ile beraber ultrasonik radyasyon altında suda çözülürler. Çözme işlemi için su dışında organik çözücüler, mineral asitleri veya bu çözücülerin karışımları kullanılabilir. $\mu\text{g/g}$ dan daha düşük veya ng/g seviyesindeki safsızlıklar için bu teknikte zenginleştirme faktörü 10^2 - 10^4 arasında ve geri kazanma oranı % 95'ten daha büyük gözlenir [11].

3.2.4. Çöktürme ile zenginleştirme

Bu teknik çok eskiden beri kullanılmasına rağmen inorganik eser analizlerde zenginleştirme tekniği olarak hala kullanılan bir tekniktir. Çözünürlük kayıpları önemli olmadığı zaman bile, çöktürmeyle bir eser elementin kantitatif ayrılması ve zenginleştirilmesinde bir çok problem söz konusudur. Aşırı doymuşluk sık sık çökelek oluşumunu geciktirir ve kolloidal olarak dağılmış parçacıkların pıhtılaşması (topaklaşması) genellikle güçtür. Ayrıca, katının önemli bir kısmının süzme ve aktarma sırasında kaybolma olasılığı da vardır. Bu güçlükleri azaltmak için, reaktif ile bir çökelek oluşturacak bazı başka iyonlar da genellikle çözeltiye ilave edilir. İlave edilen iyondan oluşan çökelek, toplayıcı diye adlandırılır ve çözeltide bulunan ve çöktürülmek istenen eser miktardaki türü taşır. Örneğin; mangani oldukça az çözünen mangandioksit olarak ayırmada, analit çözeltilisine çöktürücü olarak amonyak ilave etmeden önce

genellikle az miktarda demir (III) ilave edilir. Bazik demir (III) oksit, çok eser miktarda mangandioksiti bile taşır. Bununla ilgili diğer örnekler, eser miktarda titanın bir toplayıcısı olarak bazik alüminyum oksit ve eser miktarda çinko ve kurşunu toplamak için bakır sülfür olarak verilebilir.

Bazı toplayıcılar, çözünürlüklerinin benzerliğinin bir sonucu olarak eser bileşenle birlikte çökebilir. Bu sırada eser bileşen, ya toplayıcının oluşturduğu çökelek yüzeyinde adsorplanır veya karışık kristal oluşur. Şüphesiz, toplayıcı eser bileşenin tayini için seçilen metodda ölçüm basamağında bozucu (interferens) etki yapmamalıdır [18].

Çöktürme işleminde ya matriks elementleri çöktürülür ya da ilgilenilen eser elementler çöktürülür.

a. Matriks Elementlerinin Çöktürülmesi

Bunun için aşağıdaki yöntemlerden bir tanesi uygulanır ve sulu bir örnek çözeltisindeki eser elementler matriks elementlerinin çöktürülmesi sonucunda ayrılabilir.

1- Kontrollü olarak çöktürülebilen bir bileşiğin oluşumu için matriks elementi ile reaksiyon veren sıvı veya gaz çöktürücülerin ilavesidir. Bu çok kullanılan klasik bir tekniktir. Her ne kadar matriks elementinin derişimini mümkün olduğu kadar düşürmek için aşırı miktarda çöktürücü ilavesi gerekse de, bundan sakınmak gerekir. Çünkü aşırı çöktürücü ilavesiyle matriks elementinin çözünebilir kompleksleri oluşabilir, ilgilenilen eser element aşırı çöktürücü ilavesinden dolayı reaksiyon verebilir.

2- Çöktürücünün varlığında çözeltinin pH'nın değiştirilmesi.

3- Kinetik olarak kontrol edilen çöktürme işleminde, çöktürücünün konsantrasyonu çözeltinin her yerinde düşük ve homojendir. Aşırı doymuşluk daha azdır ve çöktürücü veya diğer reaktiflerin aşırı ilavesiyle meydana gelen kristaller daha küçüktür.

4- Matriks elementinin çözünürlüğünün azalması için çözücünün değişimidir. Bu yöntem etkili olabilir.

5- Buharlaşma ile çözücünün uzaklaştırılmasıdır. Genellikle son iki teknikte matriks elementi miligram seviyelerinde çözeltide kalır. Çökelmenin tamamlanmasından sonra çökelek filtrasyon veya santrifüjleme ile ayrılır ve uygun zeltilelerle yıkanır. Matriks elementinin çökeleğinin çözünürlüğü düşük olduğu zaman, daha büyük zenginleştirme faktörlerine ulaşılabilir.

Matriks ktrlmesinin  dezavantajı vardır;

- 1- Eser elementin çökelek ile taşınması,
- 2- Kullanılan ktrcnn daha büyük miktarlarına bağlı olarak kirlenmelerin oluşumu,
3. Beraber çökmenin olması ve buna bağlı olarak meydana gelen kayıplardır.

b. İlgilenilen Eser Elementlerin ktrlmesi

İlgilenilen eser elementler sulu bir örnek çözeltisinde 1 mg/L seviyesinin altında bulunduğunda, klasik çöktürme teknikleri ile nicel olarak onları çöktürmek ve ayırmak genellikle zor veya imkansızdır. Hatta çöktürülmek istenen türün çözünürlüğü çok küçük olsa dahi bunu başarmak yine de zordur. Çünkü çözeltinin aşırı doyurulması (kmeyi başlatmak ve tamamlamak için), kolloidlerin oluşması veya oluşan keleğın çok az miktarları, zorluklara neden olur. Bunun için kantitatif eser verimini temin etmek için genellikle taşıyıcı çöktürme uygulanır. Sulu bir çözeltideki klasik çöktürme yerine, eser elementler elektroliz ile sulu bir çözeltinin ve organik çözücünün yüzeyleri arasında da çöktürülebilir. Ayrıca bazık boyaların varlığında bu iki fazın çalkalanmasıyla da çöktürülebilir.

c. Taşıyıcı (Toplayıcı) ktrme

Taşıyıcı ktrme, ilgilenilen eser elementlerin mg düzeyinde diğer çökelek üzerinde toplanması şeklinde tarif edilebilir. Diğer keleğe taşıyıcı veya toplayıcı (kolektör) denir. Bu durumda matriks ktrlmesinde bir dezavantaj olan birlikte çökme, başarılı bir avantaj olur. Taşıyıcı çökelekler aşağıdaki metotlardan biri ile sulu bir örnek çözeltisinde oluşur.

1- Taşıyıcı keleğın oluşumu için organik veya inorganik bir ktrcye, taşıyıcı elementin ilavesi,

2- rnek çözeltisinde mg seviyesinde bulunan bir elementin orjinal olarak ktrlmesi,

3- Eser elementlerden daha büyük çözünürlük sabitine sahip olan matriks elementinin kısmi çöktürülmesidir. Örneğin Zn matriksinde eser (ilgilenilen analit) Cd ve Fe matriksinde eser Pb'nin sülfitle çöktürülmesidir.

4- Çöktürücünün çökmesi için suda çözünmeyen bir organik reaktifin ilavesidir.

Seçilen eser elementlerin taşınmasından sonra, kolektör (toplayıcı) çökelekleri örnek çözeltisinden filtrasyon veya santrifüjleme ile ayrılırlar ve gerekirse az miktarda su veya uygun bir çözelti ile yıkanılırlar. Çökelekler kurutulduktan veya sulandırılmış az miktarda mineral asitleri veya organik çözücülerde çözüldükten sonra, çeşitli eser analiz teknikleri ile (optik emisyon spektrometresi, x-ray floresans spektrometresi veya nötron aktivasyon analizleri gibi) tayinler yapılır.

Bazen eser element tayinlerinden önce taşıyıcı element ve organik maddeler, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kuru veya yaş oksidasyon ile uzaklaştırılır.

Bir kolektör (taşıyıcı) çöktürme seçilirken aşağıdaki parametreler göz önüne alınmalıdır;

- 1- Eser verimi,
- 2- Seçicilik; maskeleme genellikle seçiciliği artırır,
- 3- Çökeleğin diğer sıvılardan fiziksel olarak kolay ayrılabilmesi,
- 4- Ayırma veya tayin basamağında kollektör çökeleğinin interferensleridir.

Taşıyıcı çöktürme ile zenginleştirmenin uygulamaları: Taşıyıcı çöktürme; tatlı su, deniz suyu ve kirli sulardaki eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılır. $\mu\text{g/L}$ veya daha düşük seviyelerdeki ağır metaller için zenginleştirme faktörü 10^3 ve rahatlıkla %90'dan daha büyük verim elde edilebilir.

Bu teknik aynı zamanda çok saf metaller ve katı örneklerdeki $\mu\text{g/g}$ veya ng/g seviyelerindeki eser safsızlık elementlerinin deriştirilmesinde faydalıdır.

Taşıyıcı çökelek, izotopik veya izotopik olmayan taşıyıcılarla radyokimyasal ayırmalarda geniş olarak kullanılır [11].

Tablo 3.4. Suda birlikte çökme ile eser elementlerin zenginleştirilmesi [11].

Zenginleştirilen		
Taşıyıcı Çöktürücü	Eser Elementler	Tayin Tekniği
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, V, Zn	Fot. AAS, OES, XRF

$\text{Fe(OH)}_3 + \text{Ti(OH)}_4$	V	AAS
Fe(OH)_3	Mn, Ni, Co, Zn, Pb	XRF
Fe(OH)_3	V	NAA
Al(OH)_3	Zr	Fluorometri
Mg(OH)_2	Fe, Mn	AAS
CaF_2	U	Fluorometri
PAN	Cr, Cu, Eu, Fe, Hg, Mg, Ni, Zn	XRF

3.2.5. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutulan katı taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümmlenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay yani, adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa, bu olaya da sorpsiyon denir.

Adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani, adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması;

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad [5]$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin bir göstergesidir. Bağ kuvveti arttıkça adsorplananın bir molü başına açığa çıkan ısı artar.

Gaz, katının yüzeyine bağlı kaldığında, gaz ile katı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme var ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon ya da van der waals adsorpsiyonu), kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme var ise, bu tip adsorpsiyona da kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir. Fiziksel ve kimyasal

adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbirleri ile karşılaştırılması Tablo 3.5.'te verilmiştir.

Tablo 3.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma kriterleri [20].

Karşılaştırma kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorplayıcı, adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisi arasında cereyan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerektirir ve her ikili arasında cereyan etmez.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der waals kuvvetleri	Kimyasal bağ kuvvetleri
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplamaisısı mertebesinde (5-10 kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol).
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyon hızını aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanırsa beklenmedik başka reaksiyonlara yol açabilir.

a. Çözeltilerden Adsorpsiyon

Adsorplayıcılar sadece gazları değil, çözeltilerden çözünmüş maddeleri ve bazı hallerde çözücüü de adsorbe ederler. Çözünen maddenin molekül ağırlığı büyüdükçe adsorpsiyon artacağından, molekül ağırlığı büyük olan bir çözünen, önceden adsorplanmış küçük molekül ağırlıklı çözüneni yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir. Çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen konsantrasyon azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif

adsorpsiyon denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda ortamda çözünen artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da negatif adsorpsiyon denir.

Organik bileşenlerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; polarlanırlık, yapı ve molekül ağırlığıdır. Yüksekçe polar moleküller genellikle çok çözünürler. Çözünürlüğü büyük olan moleküller güçlükle adsorplanabildiğinden adsorpsiyon daha zor olur. Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler genellikle daha az çözünürler ve bunun sonucu olarak genellikle daha kolay adsorplanırlar. Benzer şekilde yüzeyin çekim kuvveti, adsorplanan büyük molekül için daha büyüktür ve büyük moleküller daha kolay adsorplanırlar. Ancak bu kural adsorplanan molekül boyutunun, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir.

Çözeltiden adsorpsiyona etki eden etmenlerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık arttıkça izoterm daha düşük düzeylere düşer ve düşük derişim aralığında daha belirgin olur. Bu durum, sıcaklık yükseldikçe çözünen ve katı yüzeyi arasındaki (ve adsorplanmamış komşu moleküller arasındaki) çekme kuvvetlerinin zayıflamasına ve buna karşılık olarak da çözünenin çözünürlüğünün artmasına karşılık gelir [23]. Adsorpsiyon ile zenginleştirmede işlem basamaklarını gösteren şema Şekil 3.2’de verilmiştir.

3.2.5.1. Aktif Karbon İle Zenginleştirme

Aktif karbonla ağır metallerin uzaklaştırılması 1970’li yıllarda gündeme gelmiştir. Aktif karbonda adsorplama mekanizması tam olarak bilinmemektedir.

Aktif karbon zenginleştirilmesiyle ilgili örnekler Tablo 3.2’de verilmiştir.

Zenginleştirilecek çözelti (İstenen zenginleştirme

faktörüne göre hacmi seçilebilir)



pH ayarlanması

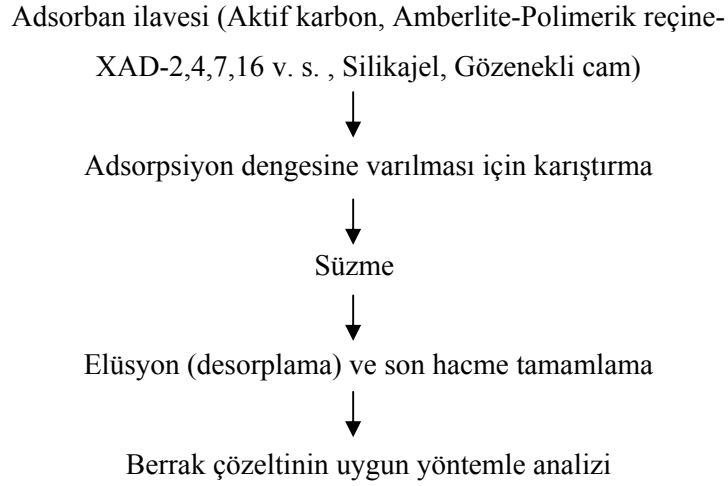


Tampon ilavesi



Ligand ilavesi (Gerekirse maskeleyici ilavesi)





Şekil 3.2. Adsorpsiyonla zenginleştirmede işlem basamakları.

Tablo 3.6. Aktif karbon üzerinde eser elementlerin sorpsiyonu [20].

Matriks	Eser Element	Kelat	Tayin Tekniği
Ga, Al	Bi, Cd, Cu, In, Pb, Ti	Ditiyofosforik asit, 0,0-Dietilester	AAS
Su	Ag, Bi, Cd, Cu, In, Mg, Mn, Pb, Hg	-	AAS
Su	20 Element	-	AAS
Alkali ve toprak	An, Bi, Cd, Co, Cu, Fe	DDTC	AAS
Alkali tuzları	In, Ni, Pb, Tl, Zn		
Mg	Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Ditizon	AAS
Deniz suyu	U	L-Askorbik Asit	NAA
İçme suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	AAS
Kayısı	Zn, Co, Ni, Cu, Fe, Pb, Cd, Bi	APDC+Kupferron	AAS
Su	Mg	OH-	Spekt.
Kirli su	Organik Bileşikler	-	-
Su	Pt, Pd, Au	-	AAS
İçme suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	FAAS
Sebze	V	Oksin	FAAS

Bazı araştırmacılar, aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar yardımıyla metalin önce indirgendiği sonra aktif karbonun onu mekanik olarak süzdüğünü belirtmişlerdir [21]. Ayrıca aromatik halkalı şelatlarda halkadaki pi orbitalleri ile aktif karbonun yüzeyindeki pi orbitallerinin sarılarak (overlapping) etkileşmeleri şeklinde açıklanmıştır [22]. Tipik olarak; yaklaşık 200 ml örnek çözeltisindeki çeşitli eser elementler 50-100 mg civarındaki aktif karbon üzerinde bir kelat reaktifinin varlığında kantitatif olarak toplanır. Daha sonra eser element nitrik asitle veya ısıtma ile (Hg için) desorplanır (elue edilir). Uygun kelat reaktifinin seçilmesi ile çok saf metal ve bileşiklerdeki mg/g'ın altında veya ng/g seviyesindeki safsızlıkların

zenginleştirilmesinde bu teknikle %95'lik geri kazanma oranı ve 10^3 - 10^4 'lük zenginleştirme faktörü başarılabılır. Aktif karbon kullanılmadan önce 12 M HCl ve onu takiben de kral suyuyla (1/3 HNO₃/HCl) yıkanması Al, Fe, K, Ti ve Zn gibi safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkilidir.

Saf Mn ve Mn bileşiklerindeki eser Bi, Cd, Cu, Co, Fe, In, Ni, Pb, Ti ve Zn elementlerini aktif karbon üzerinde metal potasyum ksantat kelatıyla zenginleştirerek AAS ile tayin edilmiştir [23].

Bitki örnekleri [24] ve diğer biyolojik örneklerdeki [24] vanadyum, aktif karbon üzerinde zenginleştirildikten sonra F-AAS ile tayin edilmiştir. Bazı meyve-sebze örneklerinde Cd, Pb, Co, Mn, Al, ve Ni'nin değişik kelatlayıcı reaktifler ile kompleksleri oluşturulup aktif karbon üzerinde zenginleştirme yapıldıktan sonra F-AAS ile söz konusu elementlerin tayini yapılmıştır [26, 27].

Ramat örneklerinden altının geri kazanılması için altın-tiyoüre kompleksi aktif karbon üzerinde zenginleştirildikten sonra FAAS ile altın tayini yapılmıştır [28].

3.2.5.2. XAD Kopolimerleri

Ticari olarak elde edilebilir XAD kopolimer serileri büyük yüzey alanına sahiptir. Sert ve gözenek yapıları birbirine yakındır, çok sayıdaki organik bileşik için iyi bir adsorplayıcıdır (45).

XAD kopolimerleri büyük gözenekler içine difüzlenebilen küçük gözeneklere sahip jelimsi maddelerdir. Parçacıktaki bir araya gelmiş mikro boşluklar arasında kalan ağ örgüsü sürekli olarak gözeneklidir. Sonuç olarak XAD kopolimerleri makro gözenekler içine dağılmış mikro gözenekli bölgelere sahiptirler ve sürekli mikro gözenek bulunduran gellular tip polimerlere benzemezler. Jel polimerlerde çözücü şişmesiyle değişen büyüklükte gözenek oluştuğu halde XAD kopolimerlerinin gözenek özelliği tanecığın çözücü ile şişip şişmemesine bağlı olmadan sabit kalır.

Adsorplayıcı maddeler gözenek boyutlarına göre 3 ana sınıfa ayrılırlar [47].

1. Mikro gözenekler ($r < 20 \text{ \AA}$)
2. Mezo gözenekler ($20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$)

3. Makro gözenekler ($r > 500 \text{ Å}^\circ$)

Makro gözenekler adsorpsiyon bakımından az rol oynarlar. Mikro gözeneklik arttıkça yüzey alanı oldukça artar ama mikro gözeneklerin adsorpsiyonda etkili olabilmesi için adsorplanacak molekülün, mikro gözeneklere girebilecek kadar küçük olması gerekir [47].

Makro gözenek özelliğinden dolayı XAD kopolimerleri geniş bir iç yüzey alanı ve gözenek büyüklüğüne sahiptirler. Farklı monomerler kullanarak bir seri polimer hazırlanmıştır ve çapraz bağlanma büyüdükçe sertlik başlarken bu monomerler polar özelliklerine göre farklılık göstermektedir [46].

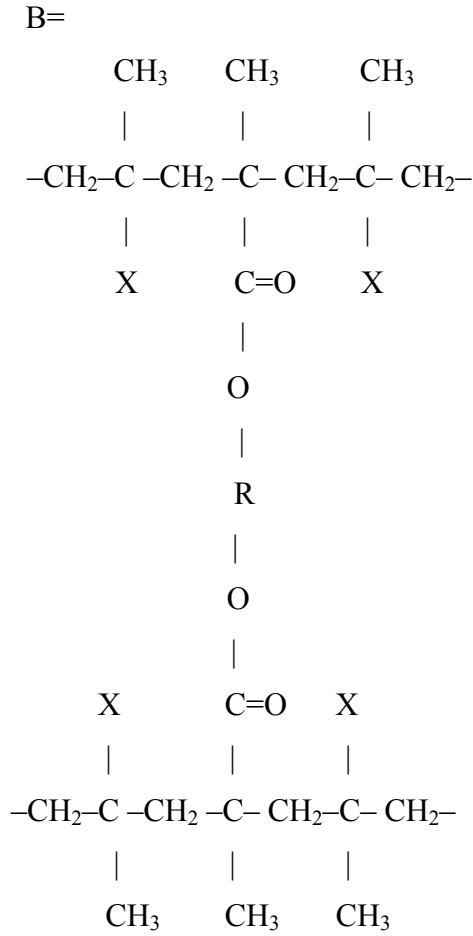
Tablo 3.7'deki XAD kopolimerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir. Adsorpsiyon izotermeleri, yüzey alanı, gözenek özellikleri ile ilgili ilişkiler ve XAD polimerlerinin termodinamik etkileşme özellikleriyle ilgili olarak yapılan çalışmalarda, organik moleküller ve XAD kopolimerleri arasındaki bağlanmanın adsorpsiyondan kaynaklandığını belirtilmiştir [46].

Tablo 3.8'deki XAD kopolimerleri farklı polaritedirler. Bu nedenle çözünen adsorbent etkileşmesi hidrofilik – hidrofilik, hidrofobik – hidrofobik etkileşmenin aralığını kapsar. Hidrofobik – hidrofobik etkileşmeler daha çok polar olmayan kopolimerlerde (XAD-1, XAD-2, XAD-4) hidrofilik – hidrofilik etkileşmeler daha çok polar kopolimerlerde görülür (XAD-7 ve XAD-11). XAD-7 ve XAD-8 kopolimerleri her iki tür etkileşmeyi de gösterirler [46].

Tablo 3.7. XAD kopolimerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Polimer	Yapı	Ort. Yüzey Alanı (m^2/g)	Ort. Gözenek Çapı(Å°)
XAD-1	A	100	205
XAD-2	A	300	90
XAD-4	A	780	50
XAD-7	B (X=COOR)	450	90
XAD-8	B (X=cross link)	140	240
XAD-9	B (X=COOR'S(O)R')	70	370
XAD-11	B (X=CONHR'C(O)R')	70	350

A= Polistren divinil benzen



XAD kopolimerleri tarafından adsorplanan çözücünün miktarları bu etkileşmeler ile birbirine uygundur. Örneğin XAD-1, XAD-2 ve XAD-4 kopolimerleri su ve benzeri çözücüler için uygun olmadığı halde XAD-7 kopolimeri uygundur. Bundan başka XAD-1, XAD-2 ve XAD-4 dengedeki suyu güçlükle adsorplarken, alkol ve daha başka çözücüler XAD-7 tarafından rahatlıkla gözeneklerinin içine alınırlar. Genelde apolar çözücüler büyük miktarlara kadar bu polimerlere tutulurlar ve alkollerin zincir uzunluğu arttıkça bu alkollerin tutulması da artmıştır [46].

Tablo 3.8. XAD kopolimerleri tarafından tutulan çözücü miktarları.

Çözücü	Çözücü/ Kuru kopolimer (g/g)			
	XAD-1	XAD-2	XAD-4	XAD-7
Su	0.061	0.072	0.055	2.29
Metanol	0.488	0.699	0.981	1.90
Etanol	0.507	0.719	1.02	1.90
Propanol	0.535	0.757	1.05	2.98
Benzen	0.993	0.779	1.09	2.08
Kloroform	1.6	1.2	1.3	2.4

3.3. Maskeleye

Özel bir kelatlayıcı (chelating) reaktif ile, iki metal elementi ekstrakte edilebilir kelatlar oluşturduğunda, uygun bir pH da yararlı bir ayırmanın sağlanması için $pH_{1/2}$ değerlerinde büyük bir farklılık gerekir. Maskeleyici bir L-reaktifinin eklenmesiyle $pH_{1/2}$ değiştirilebilir. Genellikle en çok kullanılan maskeleyici reaktifler EDTA, sitrat, siyanür, tartarat ve florürdür. Bunlar genellikle negatif yüklü ve suda çok çözünen kompleksler oluşturarak metalin organik faza ekstraksiyonunu önlerler. ($pH_{1/2}$; %50 ekstraksiyon verimine karşılık gelen pH değeridir).

Kelat ekstraksiyon sistemlerinde seçicilik iki veya daha çok maskeleyici reaktif birlikte kullanılarak daha fazla geliştirilmiştir. Örneğin ditizon ile CCl_4 veya $CHCl_3$ içerisine çok sayıda element ekstrakte edilebildiği tespit edilmiştir.

3.4. Adsorpsiyonla İlgili Literatür Çalışmaları

Tunçeli ve Türker musluk suyunda Cr(III) ve Cr(VI) tayini için 1-5-Difenil karbazone ligandını Amberlite XAD-16 reçinesiyle birlikte kullanmıştır. Bu amaçla zenginleştirilecek su örneğinin pH'ı 1'e ayarlanmıştır.

Ferreira ve arkadaşları biyolojik materyallerde Pb tayini için BTAC ligandını Amberlite XAD ile kullanarak standart referans madde zenginleştirmişlerdir. Bu çalışmayı pH= 6.5-8.5 aralığında gerçekleştirmişlerdir [29].

Ayrıca Ferreira ve arkadaşları gıda maddelerinde Ni tayini için BTAC ligandını Amberlite XAD-2 ile birlikte kullanmışlardır [30].

Yebra ve arkadaşları deniz suyunda Cu tayini için PAR ligandını Amberlite XAD-4 ile birlikte kullanarak kolon çalışmışlardır [31].

Ferreira ve arkadaşları biyolojik standart referans maddelerde Cu Tayini için Amberlite XAD-2 adsorbanını Kalmagit ligandıyla beraber kullanmışlardır. On line zenginleştirme yapmışlardır [32].

Tewari ve Singh nehir suyunda çoklu metal tayini amacıyla pH=4.5-7.0 aralığında Ksilenol sarısı ligandıyla Amberlite XAD-7 'yi birlikte kullanmışlardır. Elüsyon olarak 2 M HCl çözeltisi kullanmışlardır [33].

Tunçeli ve Türker musluk suyunda Cu, Ni, Zn tayini için pH= 5.0-8.0 aralığında Amberlite XAD-16 ve PAN ligandını beraber kullanmışlar [34].

Saxena ve Singh musluk suyunda Zn, Cd, Pb, Ni tayini için 4 M HNO₃ veya 4 M HCl elüsyon şartlarında Pyrocathocol viyole ligandını Amberlite XAD-2 ile birlikte kullanmışlardır. Bu amaçla pH= 5.5-7.4 aralığına ayarlanmıştır [35].

Tunçeli ve Türker Ag tayini için Potasyum rodanür (KCN) ligandını Amberlite XAD-16 ile birlikte kullanmışlar. Ayrıca maskeleyici olarak CN⁻ kullanmışlardır [36].

Ramesh ve arkadaşları Cd, Cu, Mn, Ni ve Zn tayini için tuz-deniz suyunda pH= 3-7 arasında Ditiyokarbamat ligandını Amberlite XAD-4 ile birlikte kullanarak ICP-AES ile tayin etmişler [37].

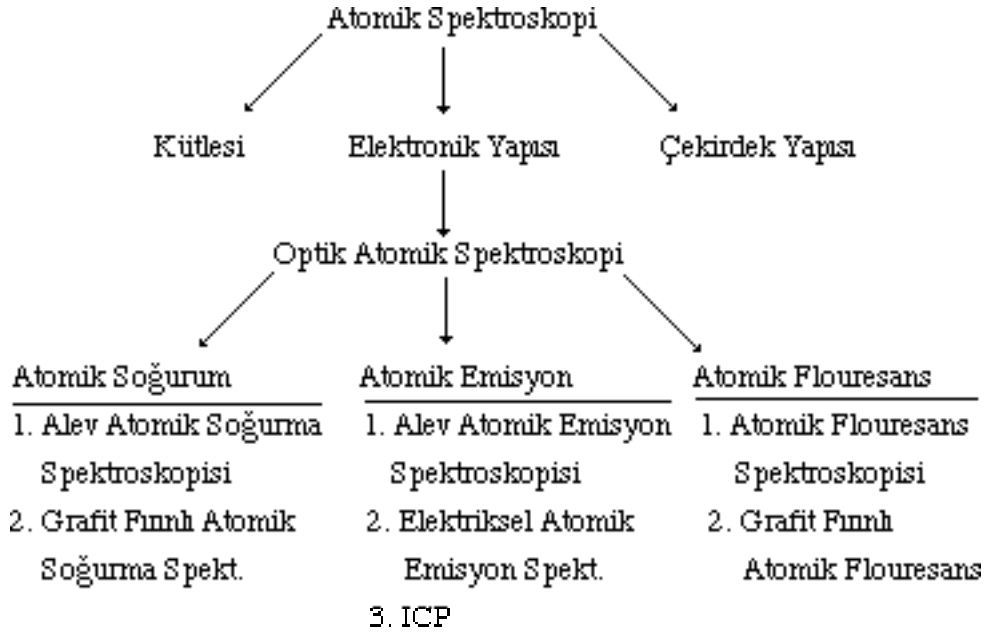
Ferreira ve arkadaşları doğal su örneklerinde Cu tayini için Amberlite XAD-2 ve Kalmagit ligandını kullanmışlar. Bu amaçla pH =3.7-10 arasına ayarlanmıştır [38].

Ferreira ve arkadaşları tuz matriksinde Ni tayini için pH= 6-12 aralığında PAN ligandı ile Amberlite XAD-2 'yi beraber kullanmışlar [39].

Tewari ve Singh nehir suyunda Pb tayini için Amberlite XAD-2 ve XAD-7 adsorbanlarını Pyrocathecal, Tiyosalisilik asit, Ksilenol sarısı Kromotropik asit ligandlarıyla birlikte kullanmıştır. Bu amaçla pH=3-8 arasına ayarlanmıştır [40].

Chakrapani ve arkadaşları yer altı suyunda Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb, V tayini için pH=5.5 aralığında Aktif karbonu PAR ligandıyla beraber kullanmışlar. Bu pH aralığında 4 saat karıştırma yapılmıştır [41].

4. ATOMİK SPEKTROSKOPİNİN SINIFLANDIRILMASI



Şekil 4.1. Atomik Spektroskopinin Sınıflandırılması

4.1. Atomik Spektroskopi

Atomik spektroskopi, nicel ve nitel analizler için oldukça fazla kullanılır. X-ışını, morötesi veya görünür bölge ışınının soğurma ve yayılımı ilkesine dayanır.

Morötesi veya görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlara ayrışmasıyla elde edilir. Bileşiği oluşturan moleküller, bir işlemle bozunarak atomlarına ayrıştırılır ve element gaz taneciklerine dönüştürülür. Atom halindeki elementin hem yayılım hem de soğurma spektrumu her element için karakteristik olup birbirinden farklı dalga boylarında ve genişliği birkaç Å'dur. Bu dalga boylarından herbirine atomun hattı denir.

Gaz içerisinde molekül ve kompleks iyonlarının bulunmadığı ortamda titreşim ve dönme hareketleri bulunmadığından dolayı band spektrumu gözlenemez. Böylece hatlar bağıl olarak sadece az sayıdaki geçişlere karşılık gelir.

Tablo 4.1 atomik yayılım ve atomik soğurma ilkesine dayanan çeşitli yöntemleri göstermektedir [42]. Bu yöntemler hızlı, kolay, büyük duyarlık, geniş uygulanabilirlik gibi üstünlüklere sahiptir. Bu yöntemler bütün analitik işlemlerin en seçici olanları arasında yer almaktadır. Bu yöntemlerle 70 kadar element tayin edilebilir. Genellikle duyarlılıkları ppm ile ppb arasındadır. Atomik spektroskopik yöntemde bir analiz çoğu kez birkaç dakikada tamamlanabilir.

Tablo 4.1. Atomik Spektral Metotlarının Sınıflandırılması.

Bilinen İsim	Atomlaştırma Yöntemi	Radyasyon kaynağı	Numunenin Verilişi
Ark Spektroskopisi	Elektrik arkı	Arktaki örnek	Örnek elektroda konur.
Spark Spektroskopisi	Elektrik sparkı	Sparktaki örnek	Örnek elektroda konur.
Alev Emisyon veya Atomik Emisyon	Alev	Alevdeki örnek	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
Atomik Flouressans	Alev	Bozunma lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
X-Işınları Fluoresans	Gerekmez	X-Işınları tüpü	Örnek X-ışınlarında tutulur.
<i>Soğurma Yöntemleri</i>			
Alev Soğurma veya Atomik Soğurma	Alev	Oyuk katot lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
Alevsiz Soğurma	Isıtılmış yüzey	Oyuk katot lambası	Örnek ısıtılmış yüzeye püskürtülür
X-Işınları Soğurma	Gerekmez	X-ışınları tüpü	Örnek X-ışınlarında tutulur.

4.2. Soğurma İlkeleri

Atomik soğurma spektrumun ilk temel prensipleri 1860 ‘tan önce atılmıştır [43]. Daha sonra Walsh ve arkadaşları [44] tarafından ilk olarak ortaya kondu ve 1955 yılından sonra geliştirilerek modern bir alet haline getirildi. 1960 yılında ise ticari bir alet olarak piyasaya sürüldü. Bundan böyle laboratuvarlarda birçok alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Çözeltideki metallerin tayini için yaş metotların yerini almıştır. Atomik soğurma spektrometresi ile 60-70 kadar iz seviyedeki metallerin miktarı tayin edilebilmektedir.

Kuantum mekanik kuramına göre, $h\nu$ enerjili foton, atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronları uyarılır. Daha

sonra yüksek enerjili düzeye geçer, geçiş için gerekli enerji [45]; bu geçiş;

$$E_i - E_o = h\nu = hc / \lambda \quad (1)$$

(1) eşitliği ile verilmektedir.

E_i : Uyarılmış seviyedeki enerji

E_o : Temel seviyedeki enerji

h : Plank sabiti

ν : Fotonun frekansı

c : Işık hızı

λ : Fotonun dalga boyu

Soğurulan foton tek dalga boyundadır (monokromatik). Bu dalga boyu atomik hat olarak isimlendirilir. Soğurulan ışığın şiddeti Lambert - Beer yasasına göre;

$$I = I_o e^{-k_\nu l} \quad (2)$$

eşitliği ile verilmektedir.

I : Örnekten çıkan ışık şiddeti

I_o : Gelen ışık şiddeti

k_ν : ν frekansdaki soğurum katsayısı

l : Soğurum ortamının uzunluğu

(2) eşitliğinin her iki tarafının logaritmasını alıp düzenlersek,

$$A = \log I_o / I = 0.4343 k_\nu l \quad (3)$$

şeklini alır.

Burada A'ya soğurum, k_ν frekansı ise; atom sayısına ait hat genişliğini belirleyen fiziksel olaylara (Doppler ve Lorentz genişlemesi gibi) ortamdaki atom sayısına ve hat osilatör kuvvetine bağlıdır.

4.3. Analiz Hattı Seçimi

Atomik soğurum spektrometresinde atom buharı elde etmek için alev, grafit fırın gibi atomlaştırıcılar kullanılmaktadır. Atomlaşma sıcaklığı 2000–3000 °C arasındadır. Sıcaklığın yüksek olmasından dolayı atomların uyarılması söz konusu ise de bu sıcaklık aralığında büyük oranda temel seviyede bulunur.

Herhangi bir i seviyesindeki uyarılmış atomların sayısı Boltzman eşitliği ile verilmektedir.

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-E_i / kT} \quad (4)$$

N_i : Uyarılmış seviyedeki atom sayısı

N_0 : Temel seviyedeki atom sayısı

g_i : i seviyedeki statistik ağırlık

g_0 : Temel seviyedeki statistik ağırlık

E_i : i seviyesindeki uyarma enerjisi

T : Sıcaklık (°K)

k : Boltzman sabiti

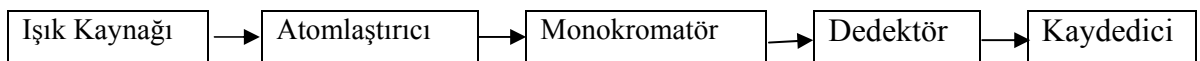
(4) eşitliğinden görüldüğü gibi herhangi bir i seviyede uyarılmış atom sayısı T 'ye ve E_i 'ye bağlıdır. Tablo 4.2'de bazı elementlerin N_i / N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir.

Tablo 4.2. Bazı Elementlerin N_i / N_0 Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi.

Element	Hat (Å°)	g_i / g_0	E_i (eV)	2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
Cs	8521	2	1.46	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-2}$
Ca	4227	3	2.93	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
Na	5891	2	2.11	$9.9 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
Zn	2139	3	5.80	$7.3 \cdot 10^{-15}$	$5.6 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$

4.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

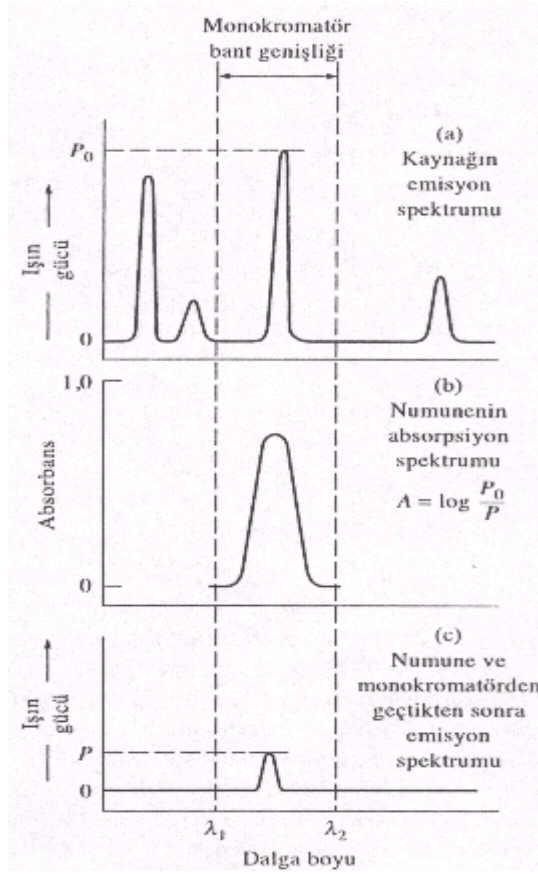
Atomik absorpsiyon spektroskopisinin şeması aşağıdaki gibidir.



4.4.1. Işık Kaynakları

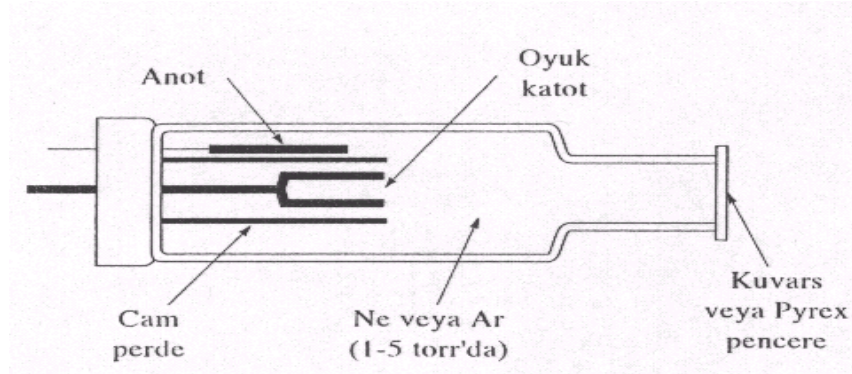
Atomik absorpsiyonu esas alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0,002-0,005 nm) sebebiyle oldukça spesifikdir. Diğer yandan, sınırlı çizgi genişliği moleküler spektroskopide karşılaşmadığımız bir problem getirir. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekir. İyi kalite monokromatörler dahi, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede geniş etkin bant genişliğine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri, sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri kaçınılmazdır. Üstelik bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri küçüktür, çünkü monokromatör slitinden geçen ışının yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorplanır; sonuç düşük duyarlıktır.

Atomik absorpsiyon piklerinin sınırlı genişliğinden oluşan problem, absorpsiyon piklerinden daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanımıyla çözülmüştür. Örneğin, 589,6 nm'deki sodyum pikinin absorbansı, sodyum tayini için kullanılacaksa, aynı dalga boyunda sodyum emisyon piki izole edilip bu amaçla kullanılır. Bu durumda, çizgi, elektriksel boşalım ile sodyum atomlarının uyarıldığı bir sodyum buharı lambası vasıtasıyla oluşturulur. Kaynaktan yayılan diğer sodyum çizgileri filtreler ile veya nisbeten ucuz monokromatörler ile süzülür. Kaynağın çalışma şartları, yayılan çizgilerin Doppler genişliğinin alev veya diğer atomlaştırmıcılarda oluşturulan absorpsiyon pik genişliğinden daha az olacak şekilde seçilir. Yani kaynak sıcaklığı atomlaştırmıcı sıcaklığın altında tutulur. Şekil 4.2a, dört dar çizgi içeren tipik bir atomik lamba kaynağının emisyon spektrumunu gösterir. Uygun filtre veya monokromatör ile bu çizgilerden birisi hariç hepsi süzülür. Şekil 4.2b, λ_1 ve λ_2 dalga boyları arasında analitin absorpsiyon spektrumunu gösterir. Bant genişliğinin, emisyon pik genişliğinden önemli derecede daha büyük olduğuna dikkat ediniz. Şekil 4.2c'de gösterildiği gibi, kaynaktan gelen çizginin alev içinden geçerken şiddeti P_0 'dan P 'ye azalır; absorbans, numunedeki analit derişimleriyle doğrusal olarak ilişkili olan ($\log P_0/P$) ile verilir. Açıklanan yöntemin dezavantajı, her bir element için (veya birkaç element için) ayrı bir lamba gerekmesidir.



Şekil 4.2. Atomlar tarafından bir rezonans çizgisinin absorpsiyonu.

4.4.1.1. Oyuk Katot Lambaları



Şekil 4.3. Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti.

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kaynak Şekil 4.3'te gösterilen oyuk katot lambalarıdır. Bu tip lambalar 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve bir tungsten anottan ibarettir. Katot, spektrumu istenen metalden veya bu metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden imal edilir.

Elektrotlar arasına 300 V civarında bir potansiyel uygulanınca, inert gaz

atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara göçerken, 5-15 mA'lık bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu işlem, sıçratma olarak adlandırılır. Sıçratılan metal atomların çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları geri katot yüzeyine difüzlenir veya tüpün cam duvarlarında birikir.

Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır.

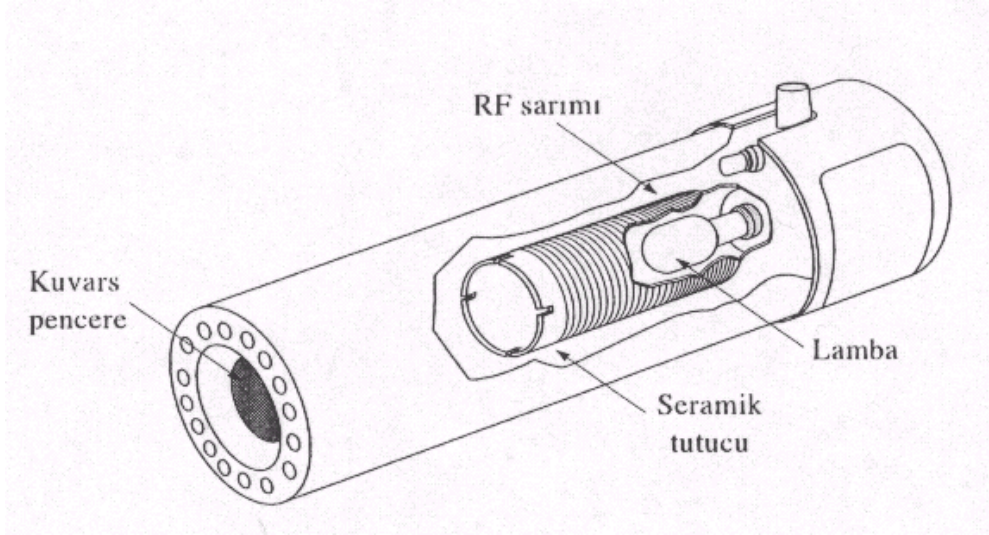
Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambada oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur.

Piyasada çeşitli oyuk katot lambaları mevcuttur. Bazılarının katodu birkaç metalin karışımını içerir; bu lambalar tek bir element yerine birkaç elementin tayininde kullanılır.

4.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), atomik çizgi spektrumlarının yararlı kaynaklarıdır ve oyuk katot lambalarından onlarca hatla yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpden yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekans veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar.

Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur. Performansları oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir. Şekil 4.4'te 27 MHz'lik radyo frekans kaynağı ile çalışan bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının şemasıdır.



Şekil 4.4. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Kesiti.

4.4.1.3. Kaynak Modülasyonu

Tipik atomik absorpsiyon cihazında, alev tarafından yayılan ışının sebep olduğu girişimleri gidermek gerekir. Elbette bu yayılan ışının çoğu monokromatör tarafından süzülür. Fakat, alevdeki uyarılmış atomların emisyonu ile oluşan ve monokromatörün ayarlandığı dalga boyuna denk gelen ışınlar, dedektöre ulaşan ışın şiddetini artırır. Alevden gelen ışınların etkisini gidermek için, kaynaktan gelen ışını modüle etmek, yani şiddetini sabit frekansla periyodik olarak değiştirmek gerekir. Bu takdirde, dedektöre iki tip sinyal ulaşır; kaynaktan gelen modüle edilmiş ışınlar ve alevden gelen sürekli ışınlar. Bu sinyaller, karşılık gelecekleri elektriksel sinyale dönüştürülür. Bir basit yüksek geçirgenlikli RC filtre , modüle olmamış sinyallerini uzaklaştırmak ve yükseltmek için AC sinyallerini geçirmek için kullanılır.

Kaynak modülasyonu için basit ve tam yeterli bir yol, ışın yolunda, kaynak ve alev arasına, bir dairesel metal disk veya kesici koymaktır. Bu diskin çaprazındaki dörtte birlik parçalar ışının geçmesi için uzaklaştırılır. Sabit, bilinen bir hızda dönen disk istenen aralıklarla kesilen bir demet oluşturur. Alternatif olarak, kaynağı besleyen güç, sabit frekansta açılıp kapanarak, ışın kaynağı modüle edilebilir [45].

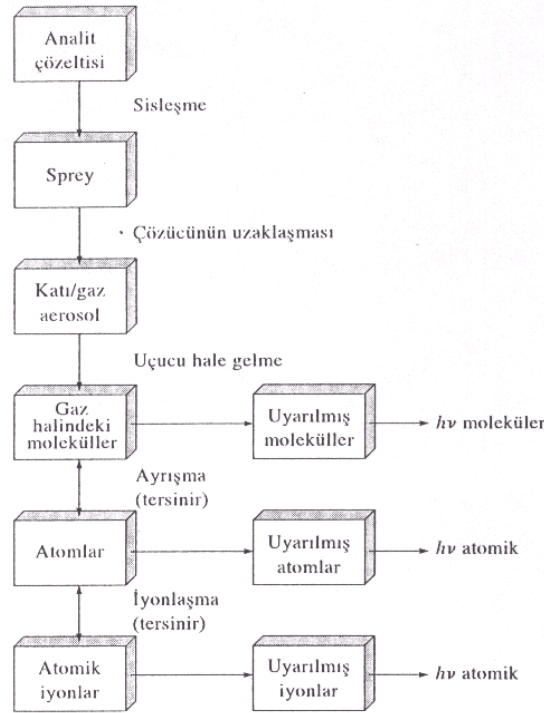
4.4.2. Atomlaştırıcı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde karşılaşılan numune atomlaştırma tekniklerinden en yaygın kullanılan: Alev atomlaştırma ve elektrotermal atomlaştırma

teknikleridir.

4.4.2.1. Alev Atomlaştırma

Bir alev atomlaştırıcıda, atomlaşmanın olduğu bir alev içine numune çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür. Şekil 4.5'te



Şekil 4.5. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

gösterildiği gibi alevde, birbirleriyle bağlantılı olarak oluşan karmaşık bir grup süreç söz konusudur. İlk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 4.5'te belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler göz önüne alınırsa, alev spektroskopisinde, atomlaştırmanın, en kritik basamak olması ve yöntemin kesinliğini de bu basamağın sınırlaması sürpriz değildir. Atomlaşma basamağının kritik özelliği gereği, alevin özelliğini ve bu özellikleri

etkileyen değişkenleri anlamak önemlidir.

4.4.2.1.1. Alev Tipleri

Tablo 4.3'te alev spektroskopisinde kullanılan yanıcı gazlar ve yükseltgenler ile bu karışımların her biriyle ulaşılan yaklaşık sıcaklık aralıkları belirtilmiştir. Yükseltgen olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700 °C - 2400 °C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozunan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitroz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, bu yükseltgenle 2500-3100°C sıcaklık oluşturur.

Tablo 4.3'ün dördüncü sütununda belirtilen yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşınca kadar alev yükselir. Bu bölge alevin kararlı olduğu yerdir. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşılır. Bu faktörler, yanıcı/yükseltgen karışımının akış hızını kontrol etmenin önemini gösterir. Bu akış hızı, yanıcı cinsine ve kullanılan yükseltgene oldukça bağlıdır.

Tablo 4.3. Alevin özellikleri.

Yanıcı	Yükseltgen	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal Gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266

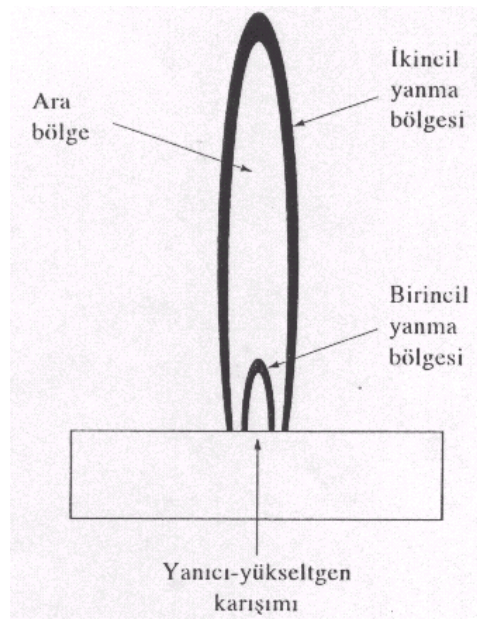
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285

4.4.2.1.2. Alevin Yapısı

Şekil 4.5'te gösterildiği gibi, bir alevin önemli bölgeleri birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesidir. Bu bölgelerin görünümü ve bağıl büyüklüğü yanıcı/yükseltgen oranına olduğu kadar, yanıcı ve yükseltgenin tipine de bağlıdır. Bir hidrokarbon alevinde, birincil yanma bölgesi C_2 , CH ve diğer radikallerden yayılan mavi luminesansla fark edilir. Bu bölgede termal dengeye ulaşılmaz ve bu yüzden de alev spektroskopisinde nadiren kullanılır.

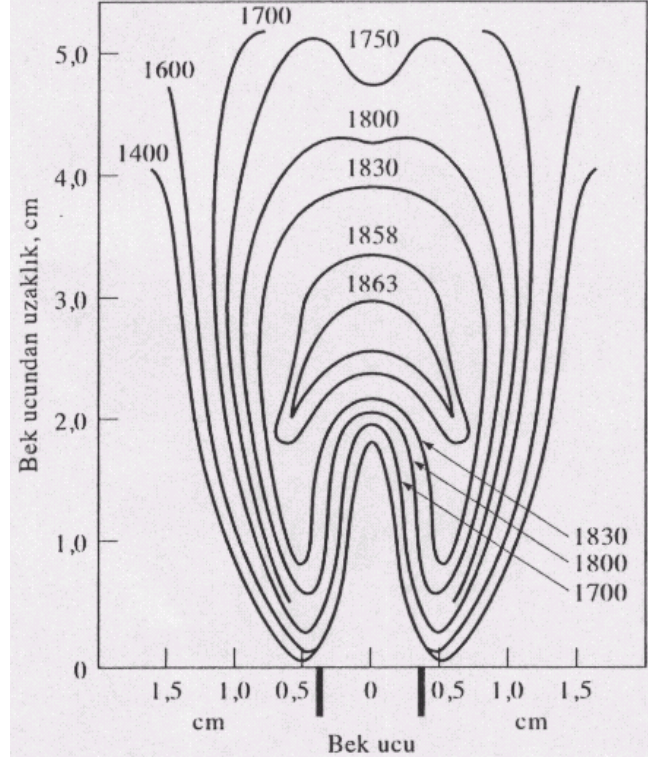
Stokiyometrik hidrokarbon alevlerinde bağıl olarak dar olan ara bölge alanı, yanıcı yönünden zengin asetilen/oksijen veya asetilen/nitröz oksit alevlerinde, yükseklik olarak birkaç santimetreye ulaşabilir. Bölge çoğu zaman serbest atomlar yönünden zengindir ve spektroskopide alevin en yaygın şekilde kullanılan kısmıdır. ikincil reaksiyon bölgesinde, iç merkezin ürünleri, kararlı moleküler oksitlere dönüşür ve bunlar, alev dışına dağılır.

Bir alev profili (kesiti), alevin farklı kısımlarında yürüten işlemler hakkında yararlı bilgiler oluşturur;



Şekil 4.6. Bir alevin bölgeleri.

profil, belli parametreler bakımından benzer değerlere sahip olan alev bölgelerinin gösterildiği, bir dış hat eğrisidir. Bu parametrelerden bazıları, sıcaklık, kimyasal bileşim, absorbans, ışın veya floresans şiddetidir.



Şekil 4.7. Bir doğal gaz/hava alevinin sıcaklık profili (°C) [46].

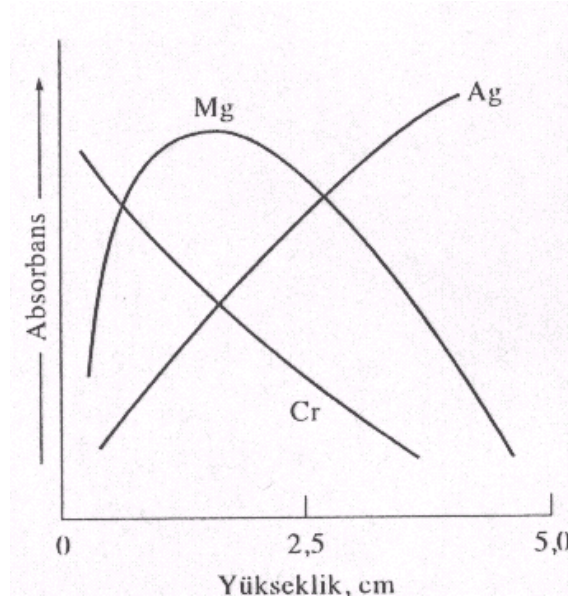
4.4.2.1.3. Sıcaklık Profilleri

Şekil 4.6 atomik spektroskopide tipik bir alevin sıcaklık profilidir. Maksimum sıcaklık, birincil yanma bölgesinin yaklaşık 2,5cm yukarısında görülür. Özellikle emisyon yöntemlerinde bütün kalibrasyon ve analitik ölçme işlemlerinde giriş slitinin önüne alevin aynı kısmının odaklanması için özen gösterilmelidir.

4.4.2.1.4. Alev Absorbans Profilleri

Şekil 4.7 üç elementin tipik absorbans profillerini gösterir. Magnezyum, iki zıt etki sebebiyle, aşağı yukarı alevin ortasında absorbansda bir maksimum gösterir. Tabandan uzaklaştıkça absorbansdaki artış, alev ısısına daha uzun maruz kalarak oluşan magnezyum atomları sayısındaki artıştan ileri gelir, ikinci yanma bölgesine ulaşıldığı zaman, kayda değer miktarda magnezyum yükseltgenmeye başlar. Bu süreç, sonuçta absorbansda azalmaya yol açar, çünkü oluşan oksit tanecikleri kullanılan dalga boyunda

absorpsiyon yapmaz. Maksimum analitik duyarlık elde etmek için, maksimum absorbans elde edilinceye kadar alev, ışın yoluna göre aşağıya ve yukarıya hareket ettirilmelidir.



Şekil 4.8. Üç elementin alev absorbans profili.

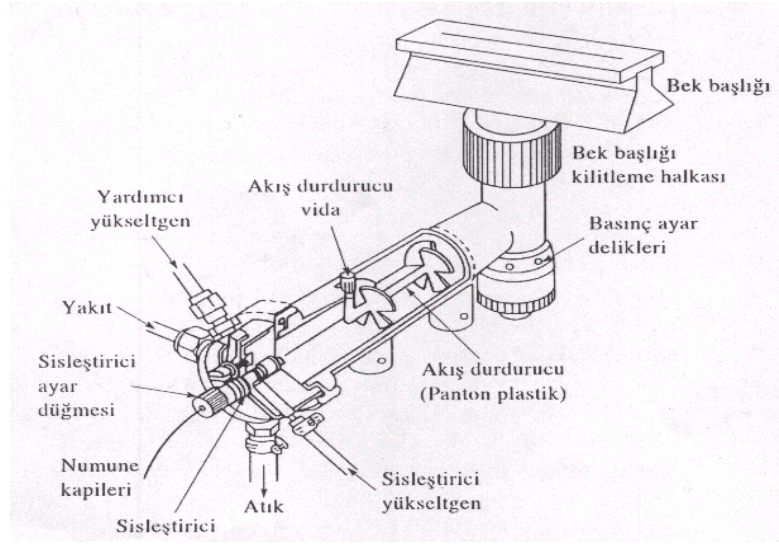
Kolaylıkla yükseltgenmeyen gümüşün davranışı oldukça farklıdır; Şekil 4.7'de gösterildiği gibi, atomların sayısındaki sürekli artış nedeniyle, absorbans da alev tabanından dış üst çizgilerine kadar artar. Buna karşılık çok kararlı oksit oluşturan kromun absorbansı, bekin ucundan başlayarak sürekli azalma gösterir. Bu gözlem, başlangıçtan itibaren oksit oluşumunun egemen olduğunu ifade eder. Açıkçası, bu elementlerin her birinin analizi için alevin farklı kısımları kullanılır. Alev spektroskopisi için daha ileri cihazlar, alevin nispeten küçük bir bölgesinden gelen ışını ayıran monokromatörle donatılır, bu nedenle monokromatör giriş slitine göre alevin pozisyonunun ayarlanması önemlidir.

4.4.2.1.5. Alev Atomlaştırıcılar

Alev atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans ve emisyon spektroskopide kullanılır. Şekil 4.8'de gösterildiği gibi bir eş-merkezli boru sisleştirci kullanılmış, tipik ticari laminar akışlı bekin diyagramıdır. Yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karışma odasının dibinde toplanır ve oradan bir atık kabına gider. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı,

genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır.

Laminar akışlı bekler, sakin bir alev ve uzun ışın yolu oluşturur. Bu özellikleri, duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği iyileştirir. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekilmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Şekil 4.8'deki laminar akışlı bekler, bu tehlikeye karşı, basınç ayar delikleri ile donatılmıştır.



Şekil 4.9. Bir Laminar Akışlı Bek.

4.4.2.1.6. Alev Atomlaştırıcıların Performans Özellikleri

Tekrarlanabilirlik bazında, alev atomlaştırma, şimdiye kadar atomik absorpsiyon spektrometride sıvı numune girişi için geliştirilen diğer tüm yöntemlerden üstün görünür. Numune verme verimi ve dolayısıyla duyarlık yönünden ise, diğer atomlaşma yöntemleri, belirgin olarak daha iyidir. Alevin düşük numune verme verimi, iki sebebe dayandırılır. Birincisi, numunenin büyük bir kısmı atığa geçer, ikincisi, alev içindeki optik yolda tek tek atomların kalma süresi kısadır ($\approx 10^{-4}$ sn).

4.4.2.2. Elektrotermal Atomlaştırma

İlk defa 1970'lerde piyasada görülen elektrotermal atomlaştırıcılar, genel olarak kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerinin bir saniye veya daha fazla olması nedeniyle, duyarlılıkta artış sağlar. Elektrotermal atomlaştırıcılar, atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılır, fakat genel olarak emisyon spektrumlarının doğrudan oluşturulmasında uygulanmaz. Bununla beraber, bu atomlaştırıcıların, indüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopide numune

verilişi için kullanımı başlamıştır.

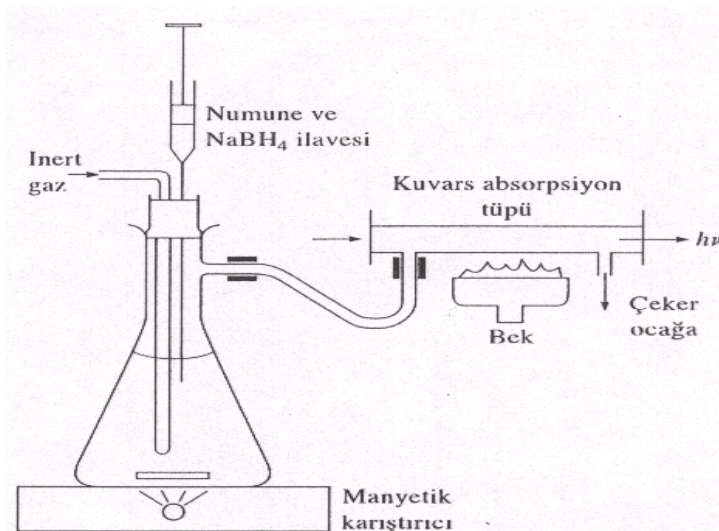
Elektrotermal atomlaştırıcılarda, grafit bir kapsülde veya elektriksel olarak ısıtılmış grafit bir tüpte, önce numunenin birkaç mikrolitresi kurutulur ve sonra kül edilir. Kül edildikten sonra, yaklaşık 2000 °C – 3000 °C'a yükselen sıcaklığa neden olan akım, hızla birkaç yüz ampere arttırılır; numunenin atomlaşması birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen periyotla oluşur. Atomlaşan taneciklerin absorpsiyonları ısıtılmış yüzeyin hemen üzerindeki bölgede ölçülür.

4.4.2.3. Hidrür Atomlaştırma

Şekil 4.9’da gösterildiği gibi kuvars bir tüpte ısıtılması yeterlidir.

4.4.2.4. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

Soğuk buhar tekniği, yalnızca cıva tayinine uygulanan bir atomlaştırma tekniğidir; çünkü cıva, düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik elementtir. Çeşitli organik cıva bileşiklerinin zehirli olması ve çevredeki geniş dağılımları sebebiyle, birçok numunede cıva tayini hayati öneme sahiptir. Bu analiz için seçilen yöntem, soğukta buharlaştırma ve sonra da atomik absorpsiyon spektrometri ile analiz etmedir. Bu yöntemde cıva, önce yükseltgen bir karışımla muamele edilerek Hg^{2+} haline dönüştürülür; sonra $SnCl_2$ ile metalik hale indirgenir. Elementel cıva, oluştuğu karışımdan, bir inert gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpü içine sürüklenir. Analiz, 253,7 nm'de absorpsiyon ölçümü ile tamamlanır. Gözlenebilme sınırı ppb aralığındadır.



Şekil 4.10. Atomik absorpsiyon spektrometri için hidrür oluşumu ve

atomlaştırma sistemi.

4.4.3. AAS'de Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi) ve Dedektör

AAS'de monokromatör olarak prizmadan yapılmış düzenekler kullanılır. Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi farklı dalga boylarındaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülerek çeşitli dalga boyu değerlerine sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır. Cornu tipi prizmalarda, prizma içinde kırılmaya uğrayan ışık, prizmanın öteki yüzünden çıkarak çeşitli dalga boylarına dağılır. Littrow prizmasında ise prizmanın bir yüzü Al ayna ile kaplıdır ve prizmaya giren ışık, aynı yüzden çeşitli dalga boylarına ayrılarak prizmayı terkeder.

Dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüplerde fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

4.5. AAS Cihazı

Atomik absorpsiyon cihazları birçok firma tarafından üretilmektedir. Tek ve çift-ışın yollu cihazlar mevcuttur. Genelde, cihaz analizin duyarlılığını azaltan veya girişim yapan diğer çizgilerden ölçüm çizgisini ayırmak için yeterli dar bant genişliği sağlayabilmelidir. Görünür bölgede birkaç geniş aralıklı rezonans çizgisine sahip olan alkali metallerin bazıları için bir cam filtre yeterlidir. Kolaylıkla değiştirilebilir girişim filtresiyle donatılmış cihazlar piyasada mevcuttur. Her bir element için ayrı bir filtre ve kaynak kullanılır. 22 metalin analizinde yeterli sonuçlar alındığı bilinmektedir. Bununla beraber pek çok cihaz, 1 A° mertebesinde bant genişliğine ulaşılabilen iyi-kalite ultraviyole/görünür bölge monokromatörüyle donatılmıştır.

Çoğu atomik absorpsiyon cihazlarında fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Elektronik sistem, alevden gelen sürekli sinyal ve kaynaktan gelen modüle sinyal arasındaki ayırmayı yapacak durumdadır. Piyasadaki pek çok cihaz verileri işlemek, kontrol etmek ve cihaz değişkenlerinin kontrolü için kullanılan mikrobilgisayar sistemlerine bağlıdır.

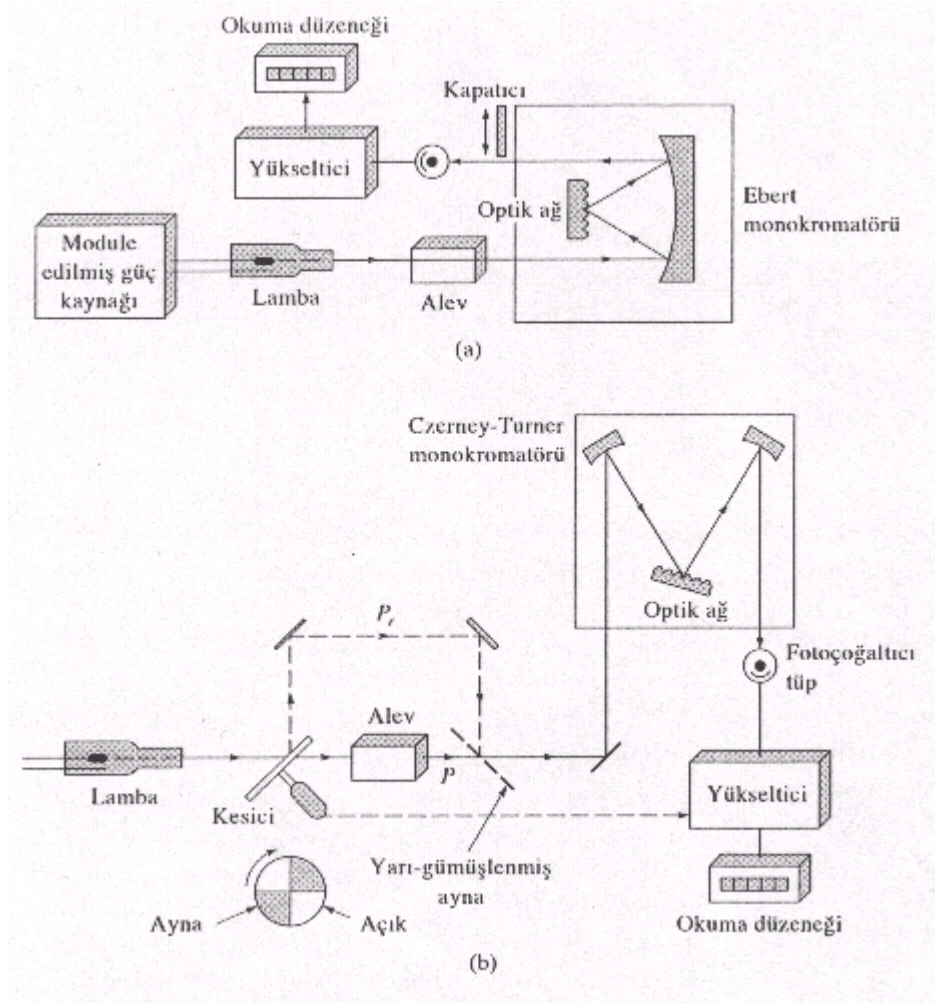
4.5.1. Tek-Işın Yollu Cihazlar

Şekil 4.10a'da gösterildiği gibi, tek-ışın yollu tipik bir cihaz birkaç oyuk katot kaynağı, bir kesici veya pulslu güç kaynağı, atomlaştırıcı ve bir fotoçoğaltıcı transduser ile basit bir optik ağdan oluşmuştur. Yani karanlık akım, dedektörün önü kapatılarak sıfırlanır. % 100 geçirgenlik ayarı bir tanık çözelti alev emilirken veya alevsiz atomlaştırıcıda yakılırken yapılır. Sonunda, geçirgenlik tanık ile numune yer değiştirilerek elde edilir.

4.5.2. Çift-Işın Yollu Cihazlar

Şekil 4.10b'de, çift-ışın yollu tipik bir cihazın şemasıdır. Oyuk katot kaynağından gelen ışın demeti, yarısı alev içinden diğer yarısı dışarıdan geçecek şekilde aynalı bir kesici ile yarılr. İki demet, daha sonra yarı gümüşlenmiş ayna ile birleştirilir ve Czerney-Turner tipi optik ağı bir monokromatöre girer. Dedektör olarak bir fotoçoğaltıcı kullanılır. Dedektörden çıkan sinyal, ışını modüle eden kesici ile eş zamanlı çalışan bir yükselticiyle beslenir. Referans ve numuneden geçen ışıklardan gelen sinyaller burada yükseltilir ve sonra, dijital veya göstergeli bir okuyucuya gönderilir.

Atomik çift-ışın yollu bir cihazda referans ışını alev içinden geçmez ve bu yüzden, bizzat alev tarafından saçılmalar ve absorpsiyon nedeniyle ışın gücü kayıpları düzeltilemez.



Şekil 4.11. Tipik Alev Spektrometreleri: (a) Tek-ışın yollu tasarım (b) Çift-ışın yollu tasarım.

4.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel tayinler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, numune kabında atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği ve atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementinin soğurma sinyalini pozitif veya negatif yönde etkilemesi, örneğin referans maddesine göre herhangi farklı bir davranış sergilemesine yol açar. Bu şekilde sonucu etkileyen tüm etkenler girişim olarak adlandırılır. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılırlar. Atomik absorpsiyon yöntemlerinde iki girişimle karşılaşılabilir. Spektral girişim, girişim yapan türlerin absorpsiyon ve emisyon çizgileri analitin esas çizgisiyle örtüşürse veya monokromatörün ayıramayacağı kadar ona yakın

olduğu zaman bu tür girişim ortaya çıkar. Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemlerden dolayı oluşur.

4.6.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir birleşerek oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır: Ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşması ve bu moleküller tam olarak ayrışması, yada serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek başka formlara dönüşürler. Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden en önemlisi, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest metal atomlarıyla alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişimin sonucu olarak 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturduklarından tayin edilemezler. Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarta göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi düşük bulunacaktır, buna karşılık standarta göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artışı gözlenecektir ve bunun sonucu olarak derişimde pozitif bir hata oluşacaktır. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesiyle uzaklaştırılabilir, bunun dışında girişimler kimyasal olarak da giderilebilir. Girişim yapan iyonlar standart çözeltiye eklenir ve bu şekilde, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilebilir; diğer bir şekilde oluşan girişimin giderilmesinde, girişimi yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanabilir veya tayin edilecek katyon kompleks içinde tutularak bu şekilde kimyasal girişim giderilebilir (48).

Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygındır. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle minimuma indirilebilir.

Hem teorik hem deneysel veriler, alev içinde oluşan olayların bir çoğunun yaklaşık dengede olduğunu düşündürmektedir. Sonuç olarak, yanan gazlar, termodinamik hesaplamaların uygulanabildiği, bir tür çözücü ortamı olarak düşünülebilir, ilgilenilen temel dengeler, düşük uçuculuktaki bileşiklerin oluşumu, ayrışma reaksiyonları ve iyonlaşmayı kapsar.

4.6.1.1. Az Uçucu Bileşiklerin Oluşumu

Genelde en yaygın girişim, analit ile uçuculuğu az bileşikler oluşturan ve böylece atomlaşmayı geciktiren anyonların girişimidir. Düşük sonuçlar elde edilir. Artan sülfat veya fosfat derişimleriyle kalsiyum absorbansında gözlenen azalma buna bir örnektir. Örneğin, belirli bir kalsiyum derişiminde anyon/kasyon oranı yaklaşık 0,5 oluncaya kadar artan sülfat veya fosfat derişimiyle, absorbans yaklaşık doğrusal olarak azalır; sonra absorbans, orijinal değerin % 30-50'sinde dengelenir ve anyon derişiminden bağımsız olur.

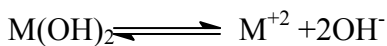
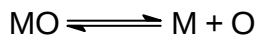
Kasyon girişimi ile ilgili örnekler de bilinmektedir. Örneğin, alüminyumun ısıya dayanıklı alüminyum/magnezyum bileşiğı oluşumunun sonucu olarak, magnezyum tayininde düşük sonuçlara yol açmaktadır.

Düşük uçuculuktaki türlerin oluşumundan dolayı girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklık kullanımıyla giderilebilir veya azaltılabilir. Alternatif olarak, girişim yapan türle tercihen reaksiyon veren veya analitle onun etkileşimini önleyen bir kasyon olan serbestleştirici reaktifler kullanılır. Örneğin aşırı stronsiyum veya lantan iyonu ilavesi, kalsiyum tayininde fosfat girişimini giderir. Alüminyum varlığında magnezyum tayini için, serbestleştirici reaktif olarak aynı maddeler kullanılmıştır. Her iki durumda da strosinyum veya lantan, girişim yapan türlerle oluşan bileşiklerdeki analitle yer değiştirir.

Koruyucu reaktifler, analitle kararlı fakat uçucu tür oluşturarak girişimi önler. Bu amaçla kullanılan üç genel reaktif EDTA, 8-hidroksikinolin ve 1-pirolidin karboditiyonik asidin amonyum tuzu olan APDC'dir. EDTA'nın kalsiyum tayininde alüminyum, silisyum, fosfat ve sülfat girişimini giderdiği gösterilmiştir. Benzer olarak, 8-hidroksikinolin kalsiyum ve magnezyum tayininde alüminyum girişimini önler.

4.6.1.2. Ayrışma Dengeleri

Alev veya fırının sıcak, gaz halindeki çevresinde yer alan, sayısız ayrılma ve birleşme reaksiyonu metalik bileşenlerin elemental hale dönüşmesine yol açar. Bu reaksiyonların en azından bir çoğu tersinirdir ve termodinamik yasalarla incelenmeleri mümkündür. Bu yüzden, M analit atomunun yer aldığı bir dengeyi

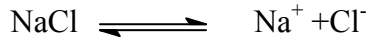


ile göstermek mümkündür.

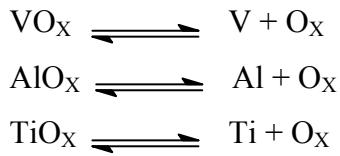
Pratikte, kantitatif değerlendirmede kullanmak için alevdeki kimyasal reaksiyonların karakteri, sulu çözeltilerdeki gibi yeterince bilinmez. Bunun yerine ampirik gözlemlere başvurulur.

Metal oksitleri ve hidroksitlerini içeren ayrışma reaksiyonları, bir element için emisyon ve absorpsiyon spektrumlarının karakterinin tayininde önemli bir rol alır. Örneğin, toprak alkali oksitleri 5 eV'u aşan ayrışma enerjisiyle, nispeten kararlıdır. Alevdeki metal oksitler veya hidroksitlerin varlığından ortaya çıkan moleküler bantlar, bu maddelerin spektrumlarının belirgin bir özelliğini oluşturur. Çok yüksek sıcaklıklar hariç, bu bantlar, atom veya iyon çizgilerinden daha şiddetlidir. Buna karşılık alkali metallerin oksitleri ve hidroksitleri, nispeten düşük sıcaklıklarda bile çok kolay ayrıştığı için, bu elementlerin çizgi şiddetleri yüksektir.

Oksijenden başka anyonları içeren ayrışma dengelerinin de, alev emisyon ve absorpsiyonunu etkilemesi olasıdır. Örneğin, sodyumun çizgi şiddeti, aşırı HCl varlığında azalır. Bunun en temel açıklaması, kütle-etkisidir. İlave edilen HCl'den oluşan klor atomları atomik sodyum derişimini azaltır ve böylece çizgi şiddeti düşer.



Bu tür girişimlerin diğer bir örneği, alüminyum veya titan yanında vanadyumun absorpsiyonunun yükselmesidir. Bu girişim, yakıtı az alevden ziyade yakıt yönünden zengin alevlerde önemli derecede kendini gösterir. Bu etkiler, alevde daima bulunan O^{2-} ve OH^- gibi türlerle üç metalin etkileştiği düşünölerek kolaylıkla açıklanır. Oksijen-verici türler O_x genel formülü ile verilirse, bir seri denge reaksiyonu şöyle yazılabilir:



Yakıta zengin, yanma karışımalarında O_x derişimi zaten düşüktür ve numunelerde alüminyum veya titan mevcut olduğu zaman iyice düşer ki, O_x derişimi yeterince azalır. Bu, ilk dengenin sağa kaymasına neden olarak metal derişimini ve dolayısıyla absorbansı da artırır. Diğer taraftan, yakıtça fakir karışımarda, O_x derişimi, metal atomlarının toplam derişimine oranla çok yüksektir. Bu yüzden alüminyum veya titan ilavesi O_x derişimini hemen hemen değiştirmmez. Bu yüzden, ilk denge önemli

derecede bozulmaz.

4.6.1.3. İyonlaşma Dengeleri

Atom ve moleküllerin iyonlaşması, yükseltgen olarak hava içeren yanma karışımlarında küçüktür ve genellikle ihmal edilebilir. Bununla beraber, yükseltgen olarak oksijen ve nitroz oksidin kullanıldığı alevlerin yüksek sıcaklıklarında iyonlaşma önemlidir ve dengesinin sonucu olarak, önemli miktarda serbest elektron oluşur. Burada M nötral atom ve molekülü ve M^+ onun iyonunu gösterir [44].



Yukarıdaki reaksiyon için K denge sabiti şöyledir:

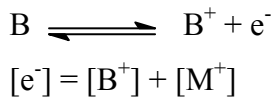
$$K = \frac{[M^+][e^-]}{[M]}$$

Alevde diğer elektron kaynaktan yoksa, bu eşitlik

$$K = \left(\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \right) \cdot p$$

şeklinde yazılır. Burada α , M 'nin iyonlaşma kesridir ve p iyonlaşmadan önce gaz halindeki çözücüde, metalin kısmi basıncıdır.

İyonlaşmayı bir denge olarak ele alırsak (ürünlerden birisi serbest elektronlardır) alevde diğer iyonlaşabilir metallerin varlığından, bir metalin iyonlaşma derecesinin kuvvetle etkileneceğini hemen düşünmek gerekir. Yani, ortam yalnızca M türlerini içermez, B türlerini içerir ve B , eşitliğine göre iyonlaşırsa, M 'nin iyonlaşma derecesi, B 'den oluşan elektronların kütle etkisi gereği azalacaktır. Bu koşullar altında iyonlaşma derecesinin tayini, B için ayrışma sabiti ve kütle denkliği ifadesini içeren hesaplamayı gerektirir.



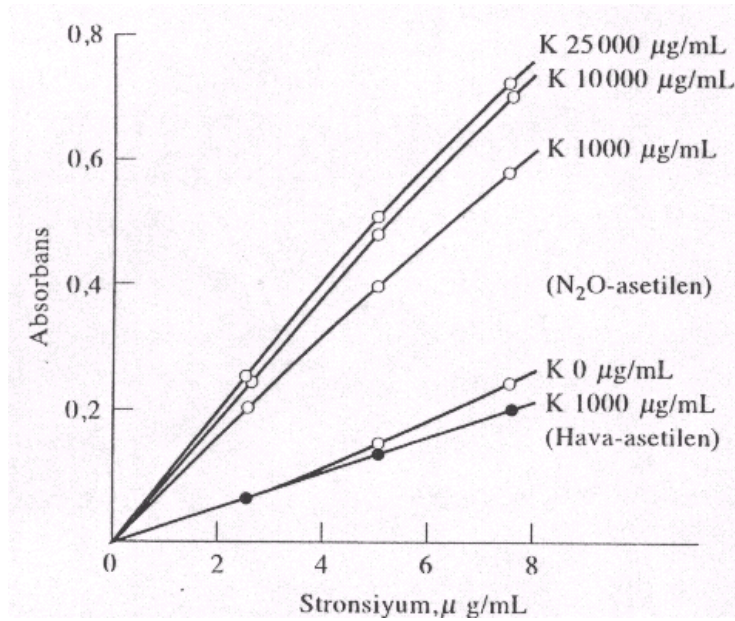
Tablo 4.4. Alev sıcaklıklarında metallerin yoğunlaşma derecesi.

		Belirtilen Basınç ve Sıcaklıkta İyonlaşma Kesri			
Element	İyonlaşma Potansiyeli, eV	P=10 ⁻⁴ atm		P=10 ⁻⁶ atm	
		2000 K	3500 K	2000 K	3500 K
Cs	3,893	0,01	0,86	0,11	>0,99
Rb	4,176	0,004	0,74	0,04	>0,99
K	4,339	0,003	0,66	0,03	0,99
Na	5,138	0,0003	0,26	0,003	0,90
Li	5,390	0,0001	0,18	0,001	0,82
Ba	5,210	0,0006	0,41	0,006	0,95
Sr	5,692	0,0001	0,21	0,001	0,87
Ca	6,111	3x10 ⁻⁵	0,11	0,0003	0,67
Mg	7,644	4x10 ⁻⁷	0,01	4x10 ⁻⁶	0,09

Alevdeki atom/iyon dengesinin varlığı, alev spektroskopide önemli bir sonuçtur. Örneğin alkali metallerinin özellikle potasyum, rubidyum ve sezyum için atomik emisyon ve absorpsiyon çizgilerinin şiddeti, karmaşık bir şekilde sıcaklıktan etkilenir. Boltzman eşitliğine göre, artan sıcaklıklarda, uyarılmış atomların popülasyonunda bir artış olur. Bununla beraber, bu etkiye karşılık iyonlaşma sonucu atomların derişiminde bir azalma olur. Bu yüzden, bazı koşullar altında, daha sıcak alevlerde emisyon ve absorpsiyonda bir azalma gözlenebilir. Daha düşük ıyarma sıcaklıklarının çoğu zaman, alkali metal analizlerinde uygun olmasının sebebi budur.

İyonlaşma dengesindeki kayma etkileri, alevde bağıl olarak yüksek derişimde elektron oluşturan iyonlaşma bastırıcı eklenerek sık sık giderilebilir. Bu işlem sonucu, analitin iyonlaşma kesri azalır. Bastırma etkisi, Şekil 4.11'de verilen stronsiyumun kalibrasyon eğrisinde görülebilir. Stronsiyum iyonlaşması, potasyum iyonları ve elektronların artan derişimi ile azaldığı için, bu eğrilerin eğimlerinde büyük artış olur. Yükseltgen olarak hava yerine nitroz oksit kullanımında duyarlılık artar. Nitroz oksitle ulaşılan yüksek sıcaklık, plazmadaki stronsiyum bileşiklerinin buharlaşma ve bozunma

hızını artırır.



Şekil 4.12. Stronsiyumun kalibrasyon eğrisine potasyum derişiminin etkisi [45].

4.6.2. Spektral Girişimler

Oyuk katot kaynaklarının emisyon çizgilerinin çok dar olması nedeniyle, çizgilerin örtüşmesinden ileri gelen girişim az görülür. Böyle bir girişimin oluşması için iki çizgi arasında 0,1 A°'dan daha az fark olması gerekir. Örneğin, alüminyumun 3082,15 A°'daki absorpsiyon çizgisine dayanan bir analizde, 3082,11 A°'daki bir vanadyum çizgisi girişim yapar. Girişim, alüminyum için bu çizgisi yerine 3092,7 A°'daki çizgisi kullanılarak önlenabilir.

Spektral girişimler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorbans ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin tek-ışın yollu cihazda olduğu gibi, çift-ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir; çünkü referans ışını alev içinden geçemez (Şekil 4.11b).

Çok daha sıkıntılı problemler, absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksi ise, ortaya çıkar. Bu durumda, geçen ışın gücü P , matriks bileşenleri tarafından azaltılır, fakat gelen ışın gücü P_r , azaltılmaz; sonuçta absorbansta, dolayısıyla

derişimde pozitif hata olur. Absorpsiyondan ileri gelen potansiyel matriks girişiminin bir örneği, toprak alkalilerin karışımında baryum tayininde görölür. Atomik absorpsiyon analizinde kullanılan baryum çizgilerinin dalga boyu, Ca(OH)_2 'den kaynaklanan geniş absorpsiyon bandının merkezinde yer alır. Baryum analizinde, kalsiyumun girişim yapacağı açıktır. Bu özel problem, Ca(OH)_2 'nin bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yükseltgen olarak hava yerine nitroz oksidin seçilmesiyle kolayca yok edilir.

Ti, Zr, W gibi refrakter oksitler veren bazı metallerin derişik çözeltileri aleve püskürtölünce, atomlaşma ürünleri arasında, ışınları saçabilen katı tanecikler de oluşur ve böyle hallerde de spektral girişim görölür. Katı taneciklerin boyutu, ışının dalga boyundan büyükse, bu saçılmalar olur.

Saçılmadan ileri gelen girişimler, numunenin organik türler içerdđi veya numuneyi çözmede organik çözücüler kullanıldığında da bir problem olabilir. Burada, organik matriksin tam olmayan yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler bırakır.

Alev atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, geniş ölçüde karşılaşılmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenabilir. Alternatif olarak, girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir. Standart numuneye eklenen matriks derişiminin, numune matriksi derişimine göre büyük olması halinde, numune matriksinin kalkışı önemsiz olacaktır. İlave edilen maddeye bazen ışın tamponu denir.

4.6.2.1. Çift-Çizgi Düzeltme Yöntemi

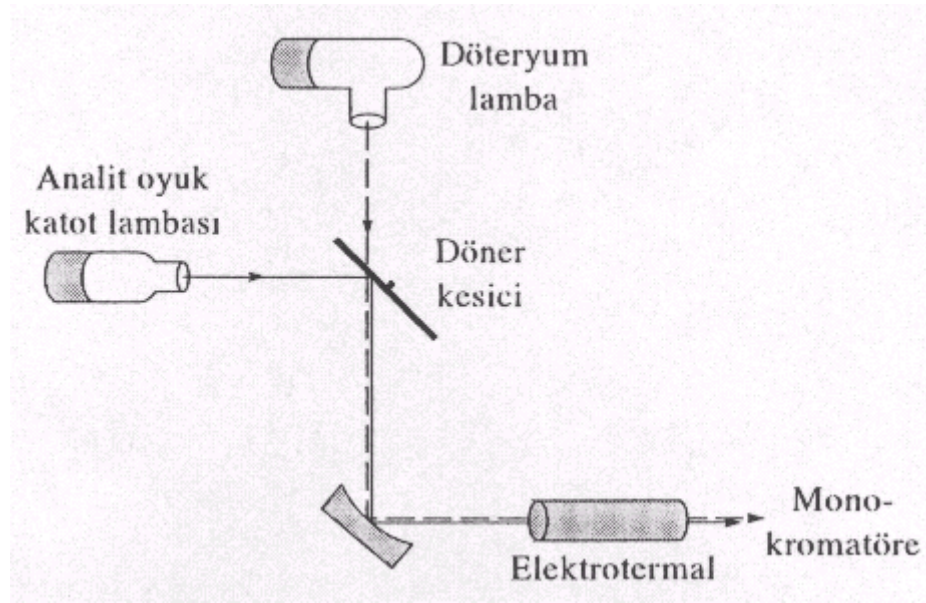
Çift-çizgi düzeltme yönteminde referans olarak, kaynaktan gelen bir çizgi kullanılır. Bu çizgi, analit çizgisine mümkün olduğu kadar yakın olmalı, fakat analit tarafından absorplanmamalıdır. Bu koşul sağlanırsa, kalibrasyon süresince gözlenen referans çizginin gücündeki herhangi bir azalmanın, numune matriks ürünleri tarafından saçılma veya absorpsiyondan ileri geldiği düşünölür. Işın gücündeki bu azalma, analit çizgisinin absorbansını düzeltmede kullanılır.

Referans çizgisi, lambanın katodundaki bir safsızlıktan, lambadaki neon veya argon gazından gelebilir veya tayin edilmekte olan elementin rezonans çizgisi dışındaki bir emisyon çizgisi olabilir. Ne yazık ki, her analiz için böyle her zaman uygun bir

referans çizgisi bulunamaz.

4.6.2.2. Sürekli Işın Kaynağı İle Düzeltme Yöntemi

Şekil 4.13'te, zemin düzeltmede yaygın olarak kullanılan ikinci bir yöntemi gösterir. Bu teknikte, döteryum lamba, ultraviyole bölgesindeki sürekli ışın kaynağını oluşturur. Sürekli ışın kaynağı ve oyuk katot lambasından gelen ışınlar yol üzerindeki kesicinin tasarımı sayesinde, grafit-tüp atomlaştırıcıdan sıra ile geçerler. Döteryum ışınının absorbansı, analit ışınının absorbansından çıkarılır. Numune atomları tarafından absorplanan sürekli ışın kesri ihmal edilsin diye slit genişliği, yeterince geniş tutulur. Böylece, atomlaşmış numune içinden geçişi sırasında, sürekli ışının gücündeki azalma, yalnızca numune matriks bileşenleri tarafından saçılma veya geniş bant absorpsiyonunu yansıtır. Böylece bir zemin düzeltme yapılır.



Şekil 4.13. Sürekli kaynak zemin düzeltme sisteminin şeması.

Birçok cihaz üreticisi sürekli kaynak zemin düzeltme sistemi üretip pazarlamaktadır; ancak, bu düzeneklerin performansı bazı sistemlerde eksik düzeltme ve bazılarında aşırı düzeltmeye yol açtığından ideal olmaktan uzaktır. Hata kaynaklarından birisi, sisteme lamba ve kesicinin eklenmesine ilişkin olarak sinyalgürültü oranının bozulmasıdır. Diğer bir kaynak, sıcak gaz ortamının katı tanecik dağılımından ve kimyasal bileşimindeki yüksek heterojen dağılımından ileri gelir; bu yüzden iki lamba iyi ayarlanamadığı zaman da ya pozitif ya da negatif hataya sebep

olabilen hatalı düzeltme olur. Son olarak, görünür bölgede döteryum lambanın ışın çıkışı, 350 nm'den daha büyük dalga boylarında, bu düzeltme işleminin kullanımını imkansız kılacak kadar düşüktür.

4.6.3. Fiziksel girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltinin fazla miktarda tuz eklemesiyle artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtülmeleri kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını sağlar. Fiziksel girişimler örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir veya standart ekleme yöntemi uygulanarak bu problem giderilebilir.

4.6.4. İyonlaşma girişimi

Özellikle sıcak alevlerde bir çok element az veya çok iyonlaşır; bu durumu temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde 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 alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişimi giderilmesi için örnek ve standart çözeltileri potasyum ve sezyum kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir [48, 49].

4.5.5. Zemin girişimi

Zemin girişimlerinin iki önemli nedeni vardır. Birincisi katı yada sıvı parçacıkların neden olduğu ışık saçılması ve bundan doğan spesifik olmayan absorpsiyonlar, ikincisi ise ışığın moleküler veya radikaller tarafından absorplanmasıdır.

Işığın molekül ve radikaller tarafından absorplanması UV bölgedeki moleküler absorpsiyonudur. L'vov ve Koirtiyoham hat ve zemin sinyallerini aynı anda ölçebilmek için kanallı bir sistem geliştirmişlerdir.

AAS yöntemi seçimliliği ve spesifikliğı yüksek bir yöntemdir. Çizgi ölçümlerinde özellikle grafit fırın kullanıldığında zemin ölçümü alevdekinden önemlidir. Bu tür zemin ölçümlerinde sürekli ışık kaynağı, özellikle döteryum lambası kullanılır.

4.7. AAS'de Nicel Analiz

4.7.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorbansın doğrudan derişimle orantılı olduğu Beer's yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple, periyodik olarak, numunede bulunan derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Ayrıca atomlaşma ve absorbans ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değışken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirilirken, en az bir standart çözeltinin absorbansı ölçülmelidir (daha doğrusu analit derişimini kapsayan iki standart kullanılmalıdır). Orijinal eğriden standardın herhangi bir sapması analitik sonucu düzeltmede kullanılabilir.

4.7.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması

Standart ilave yöntemi, numune matriksi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini tamamen veya kısmen gidermek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması bazen mümkün olmayabilir.

4.7.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometri Uygulamaları ve Bazı Analitik Terimler

Atomik absorpsiyon spektrometri 60'dan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir araçtır. Metalik olmayan elementlerin rezonans çizgileri genellikle 200 nm'nin altında bulunur, bu yüzden de spektrometrinin vakumda olmaması nedeniyle onların tayini yapılamaz.

4.7.3.1. Gözlenebilme Sınırları

Tablo 4.5'in ikinci ve üçüncü sütunları, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilen elementlerin bir çoğu için gözlenebilme sınırları hakkında bilgi oluşturur. Karşılaştırma amacıyla diğer atomik yöntemlerin çoğu için de gözlenebilme sınırları verilmiştir. Belirtilen değerler arasındaki küçük farklar önemli değildir. Şöyle ki, büyüklüğün mertebesi 2-3 katı aşarsa önemli olur.

Birçok element için, alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrinin gözlenebilme sınırları 1-20 ng/ml (0,001-0,020 ppm) aralığında bulunur; elektrotermal atomlaşmada, ilgili rakamlar 0,002-0,01 ng/ml (2×10^6 - 1×10^{-5} ppm)'dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

Tablo 4.5. Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları (ng/ml).

Element	AAS Alev	AAS Elektrotermal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,2	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0.1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2

Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

4.7.3.2. Doğruluk

Ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen bir çok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar. Kesinlik, bir ölçmenin basit olarak tekrarlanmasıyla tayin edilir. Diğer taraftan, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak yada bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir.

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100$$

4.7.3.3. Kesinlik

Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir.

4.7.3.4. Standart Sapma

Çok sayıda verinin kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma (20'den az veri için) şu eşitlikle verilir.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N - 1}}$$

4.7.3.5. Ortalama Değerin Güvenilirliği

Genel olarak laboratuvar koşullarında sonuçlar az sayıda analiz yapılarak değerlendirilir. Bu durumda elde edilen ortalama değer gerçek değerden farklı olabilir. Verilen sonuç değerinin hangi güvenilirlik seviyesinde ve verilen hata sınırları içerisinde kabul edilebileceğinin belirtilmesi gerekir. Güvenilirlik sınırları % kaç olasılıkla, verilen ortalama değer belirlenen standart sapma değerleri arasında olduğunu gösterir. Genelde kullanılan güvenilirlik seviyesi %95'dir ve buna karşı gelen hata sınırları $\pm 1,96 S$ 'dir.

4.7.3.6. Duyarlılık

Derişim (C)'ye karşı, sinyal (I) değişiminin eğimi DC/DI değeri duyarlılık olarak tanımlanır. AAS için duyarlılık 1/Eğim olarak alınır ve genelde 0,0044 Absorbans veren derişim duyarlılık olarak tanımlanır.

4.7.3.7. Tayin Sınırı ve Dinamik Aralık

Gözlenebilme sınırı 3S ile verilirse dahi çok düşük olduğundan gerçek tayinler için sınır standart sapma değerinin eşdeğer derişimin bazen 5 veya 10 katı olarak alınır ki, bu değer tayin sınırı olarak tanımlanır. Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilir.

4.7.3.8. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü olarak (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır.

5. MATERYAL- METOT

Çalışmada ATI-Unicam 929 AAS tekli Unicam oyuk katot lambaları ile birlikte kullanılmıştır.

Kullanılan diğer yardımcı malzemeler şunlardır.

1. Manyetik karıştırıcı(VELP Multiposition heating magnetik stirrer)
2. pH metre (SCHOTT LabStar pH)
3. Etüv (Qupac-Ec)
4. Elektronik terazi (Gec-Avery)
5. Santrifüj (Hettich EBA III)
6. Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, mezür... gibi cam malzemeler.

5.1. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresindeki ölçümlerde kullanılan parametreler aşağıda Tablo 5.1' de verilmiştir.

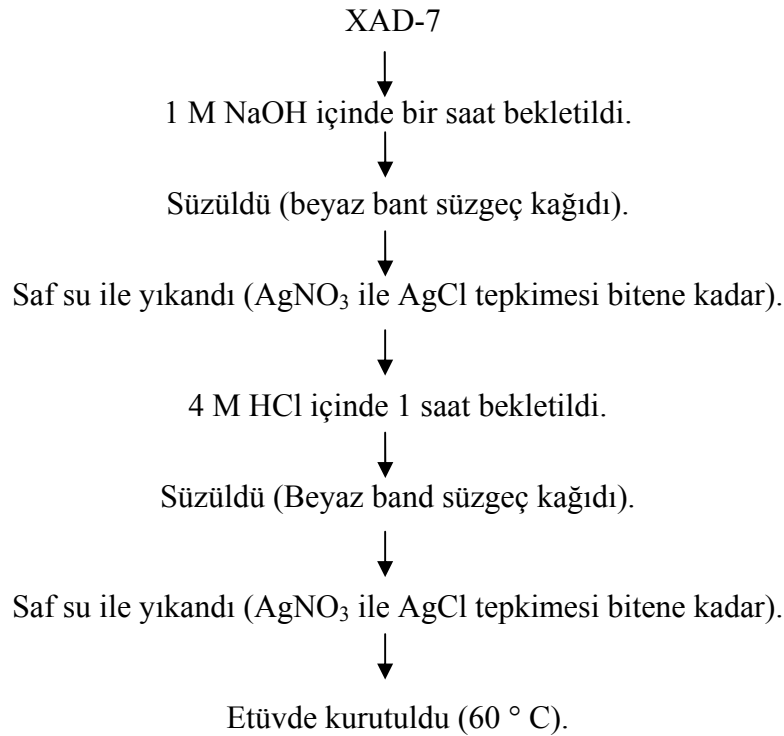
Tablo 5.1. Ölçümlerle ilgili parametreler.

Element	Ni	Cu	Co
Dalga Boyu (nm)	232 nm	324.8 nm	240.7 nm
Alev Tipi	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Band Aralığı (nm)	0.2 nm	0.5 nm	0.2 nm
Ortalama Uygulanan akım Şiddeti (mA)	7.5	3	7.5
Zemin Düzeltmeleri	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası

5.2. Standart Çözelti ve Reaktiflerin Hazırlanması

5.2.1. Ni, Cu, Co Standart Çözeltilerinin ve XAD-7'nin Hazırlanması:

Standart Çözeltiler; 1000 ppm'lik stok çözeltilerden 2.4 ml (Ni,Cu, As, Zn, Cr, Fe, Pb), 0.8 ml Cd, 3.2 ml Co, 4 ml Al çözeltileri 100 ml'lik balon jöjeye alınıp hacmi 1 M HNO₃ ile tamamlandı. Daha sonra bu çözeltiden 6 ppm Ni, Cu ve 8 ppm Co içerecek şekilde model metal çözeltileri hazırlandı. Bu model stok çözelti daha sonra istenilen derişimlere seyreltilerek zenginleştirme işlemlerinde kullanıldı.



Şekil 5.1. XAD-7'nin hazırlanması.

5.2.2. Kompleksleştirici Reaktifin Hazırlanması

PAR [(4-(2-Piridilazo)Resercinol): 0.05 gr PAR öncelikle 2.5 ml 1 M NaOH içinde çözüldü ve hacmi 0.1 M NaOH ile 250 ml'ye tamamlandı. Böylece %0.02'lik PAR çözeltisi hazırlanmıştır.

PAR'ın birçok metal iyonu ile kompleks oluşturduğu bilinmektedir [41].

5.2.3. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

a) pH 2.3-4.8 Tamponu

2.1 gr sitrik asit($H_3\text{-Sit}$; $K_{a1}=7,44.10^{-4}$, $K_{a2}=1,73.10^{-5}$, $K_{a3}=4,02.10^{-7}$) 20 ml 1 M NaOH içerisinde çözülerek saf su ile hacmi 100 ml'ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 0.1 M Sodyumsitrat çözeltisi 0.1 M HCl ile Tablo 5.2'deki oranlarda karıştırılarak değişik pH değerlerinde tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

Tablo 5.2'de 0.1 M sitrik asit ve 0.1 M HCl'nin değişik oranlarda karıştırılması ile hazırlanan tampon çözeltiler verilmiştir.

Tablo 5. 2. Farklı pH değerlerinde tampon hazırlanması.

pH	0.1 M Sodyumsitrat (ml)	0.1 M HCl (ml)
1.61	2	8
2.02	3	7
2.88	4	6
3.53	5	5
4.03	6	4

b) pH 5.10-5.90 Tamponu

0.1 M sodyumsitrat ile 0.1 M NaOH ile Tablo 5.3'teki oranlarda karıştırılarak değişik pH değerlerine sahip tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

Tablo 5.3. Farklı pH'larda tampon hazırlanması.

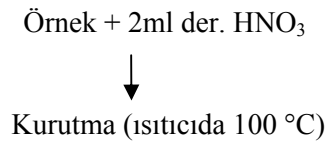
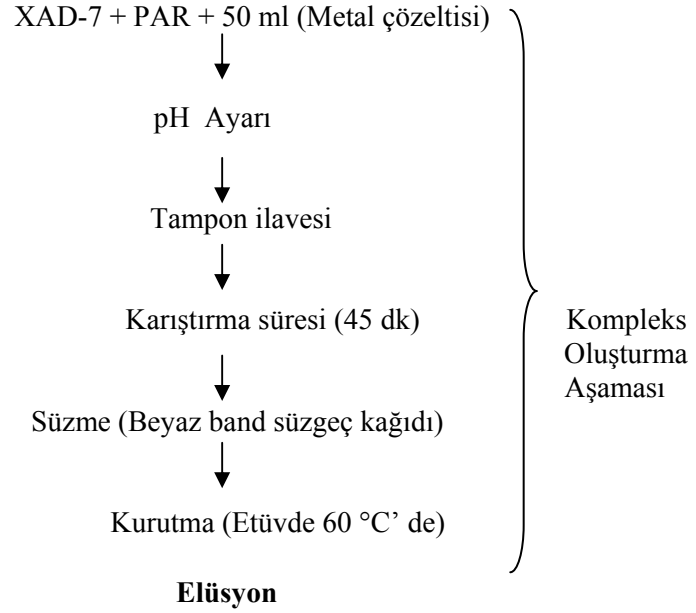
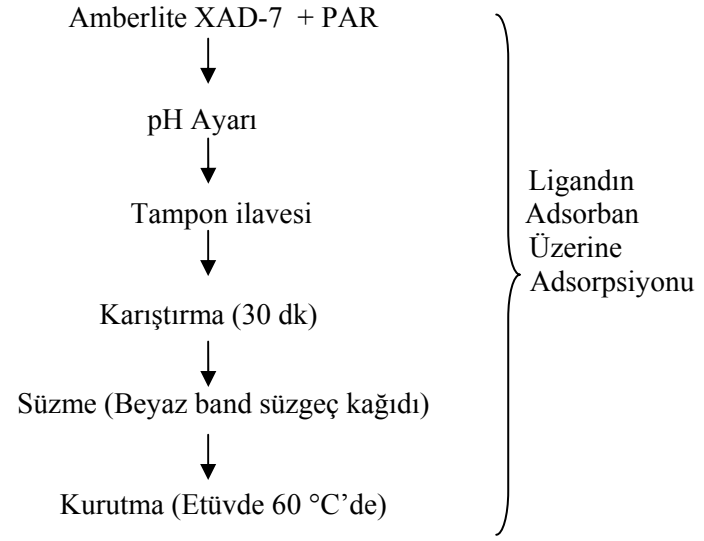
pH	0.1 M Sodyumsitrat (ml)	0.1 M NaOH (ml)
5.10	8	2
5.23	7	3
5.52	6	4
6.05	5	5

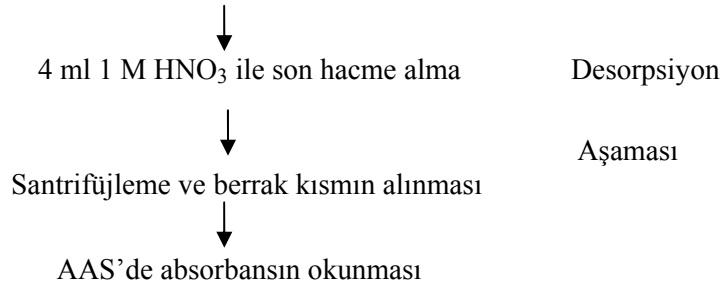
5.3. Zenginleştirme İşlemleri İçin Optimizasyon Çalışması

PAR ligandıyla farklı pH aralıklarında Ni, Cu ve Co iyonlarının Amberlite XAD-7 polimerik reçinesi üzerinde en iyi verim ile adsorplandığı şartlar tespit edilmiştir. Zenginleştirme işlemlerinde model çözelti olarak hazırlanan metal çözeltisi 180 ppb Ni, Cu, Pb, As, Cr, Zn – 60 ppb Cd - 300 ppb Al ve 240 ppb Co çözeltilerini içerecek şekilde hazırlandı.

5.3.1. Zenginleştirme İşlemi

50 ml Ni, Cu ve Co çözeltilerinin pH'ları, (0.1-1) M NaOH ve (0.1-4) N HCl yardımıyla istenilen aralığa ayarlandı ve hacimleri oranında tampon ilave edildi. Bu işlem basamakları Şekil 5.2'de verilmiştir.

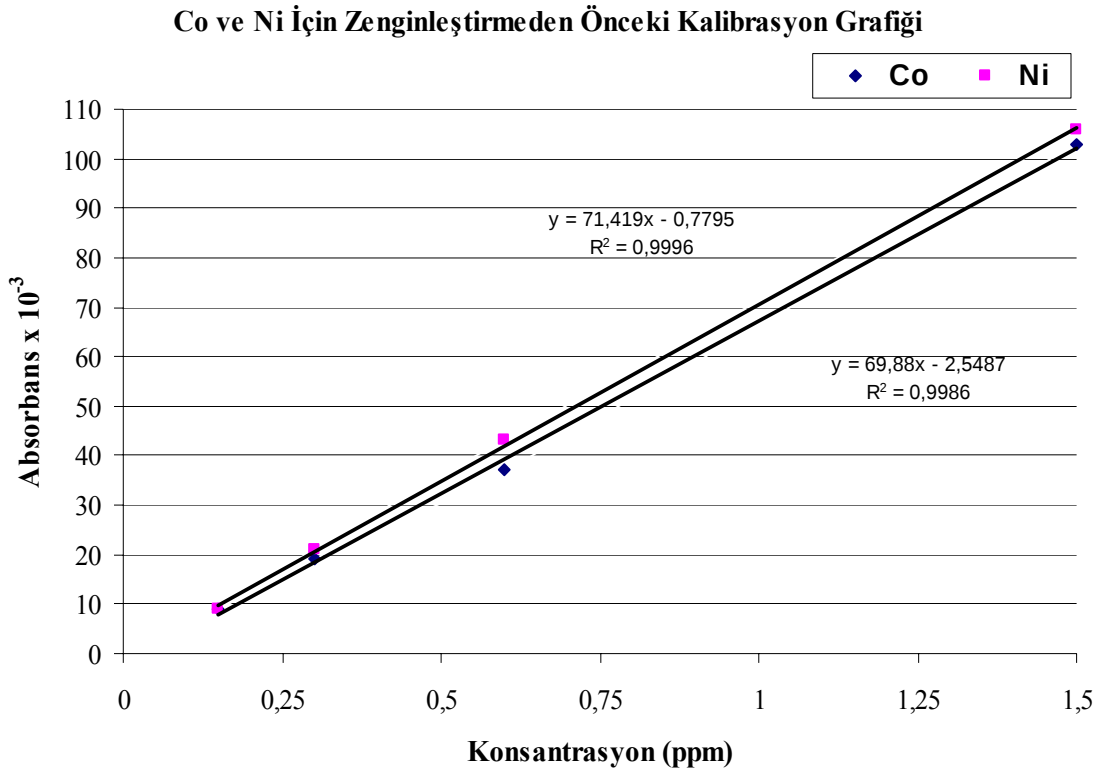




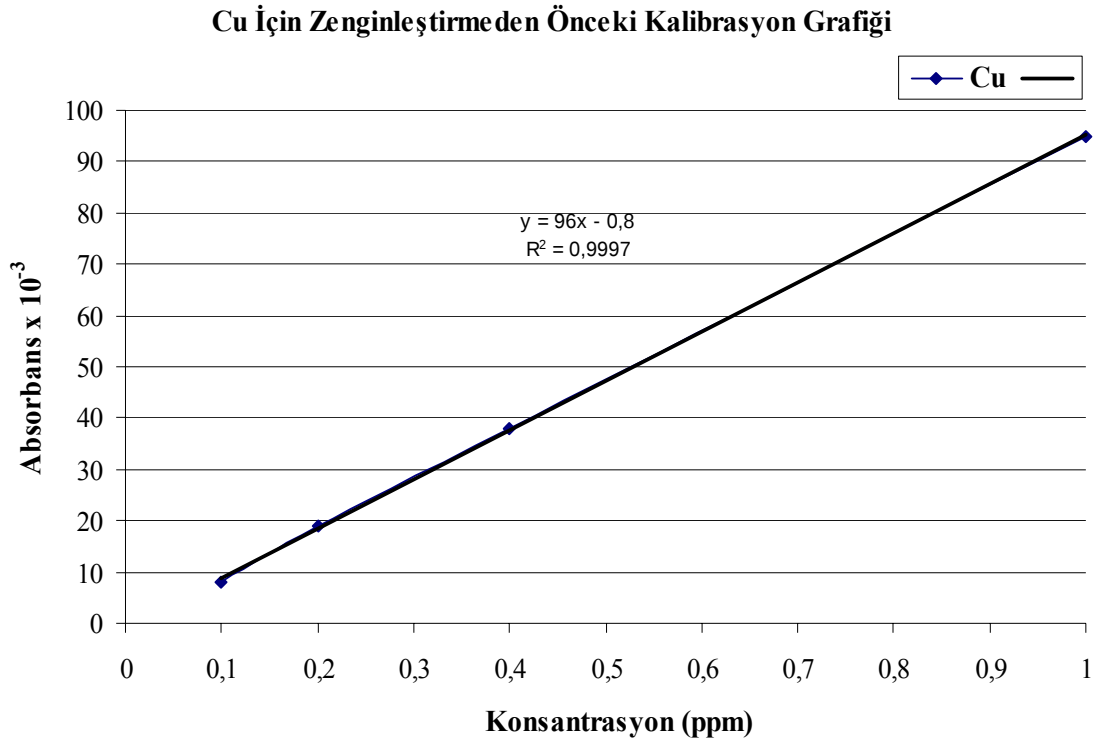
Şekil 5.2. XAD-7 ile zenginleştirme işlemi basamakları.

5.4. Sulu Standartlarda Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

Hazırlanan Ni, Cu ve Co standart çözeltilerinin AAS'de absorbans değerleri okundu ve çözeltinin konsantrasyonlarına karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 5.3. Co ve Ni için zenginleştirmeden önceki kalibrasyon grafiği.

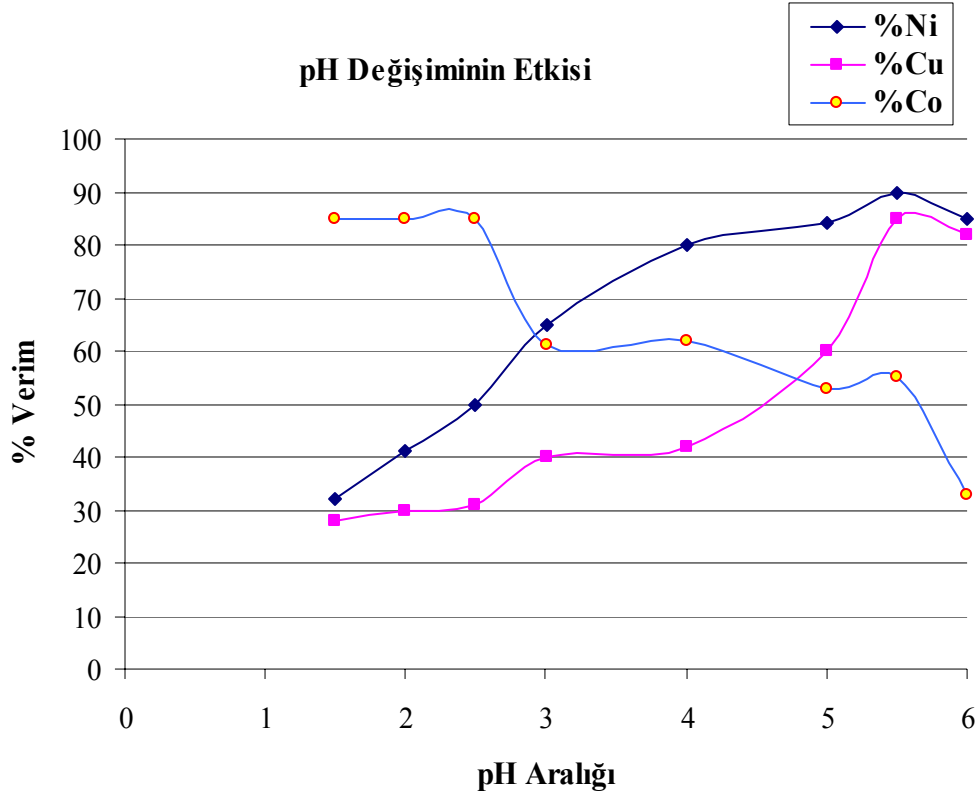


Şekil 5.4. Cu için zenginleştirmeden önceki kalibrasyon grafiği.

5.5. Deney Sonuçları

5.5.1. En Uygun pH Aralığının Tayini

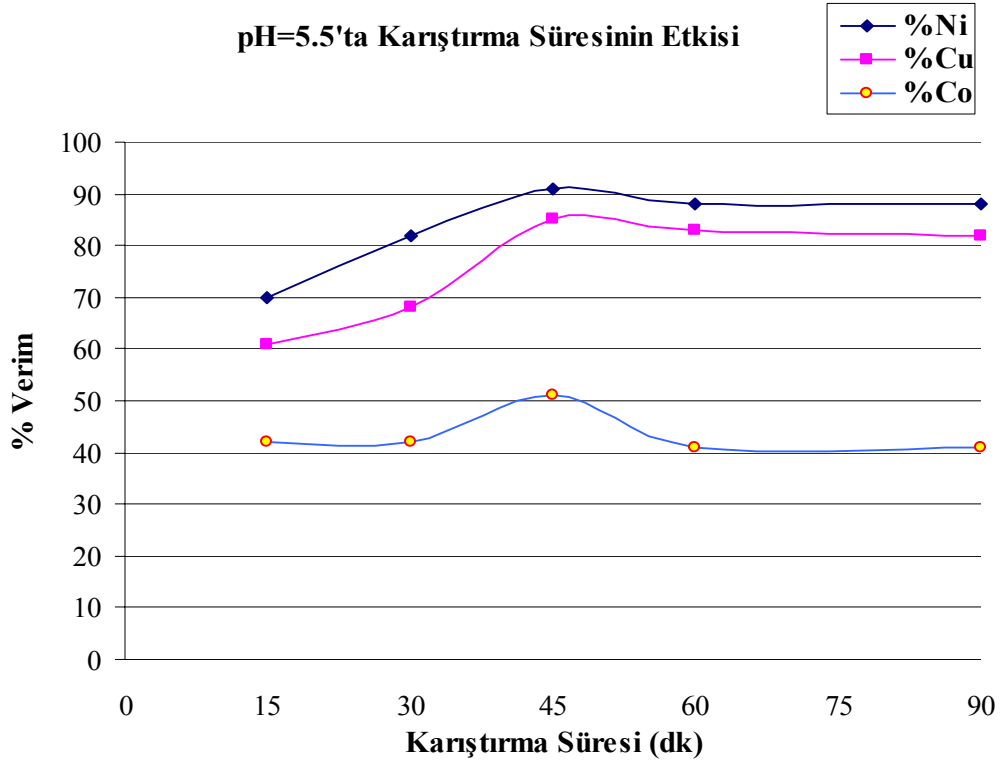
Çalışma sırasında uygun pH aralığını bulmak için üzerine PAR kompleksleştiricisi yapıştırılmış (Co için 0.1 gr, Ni ve Cu için 0.06 gr) Amberlite XAD-7 ile 50 ml 180 ppb Ni, Co ve 120 ppb Cu içeren model çözeltileri etkileştirilmiştir. pH'ları (0.1-1) M NaOH ve (0.1-4) N HCl ile farklı pH'lara ayarlanmıştır. Daha sonra Şekil 5.2'deki zenginleştirme işlemi basamaklarına tabi tutulan örnekler AAS'de absorbanları % verimlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu sonuçlar Şekil 5.4'te verilmiştir.



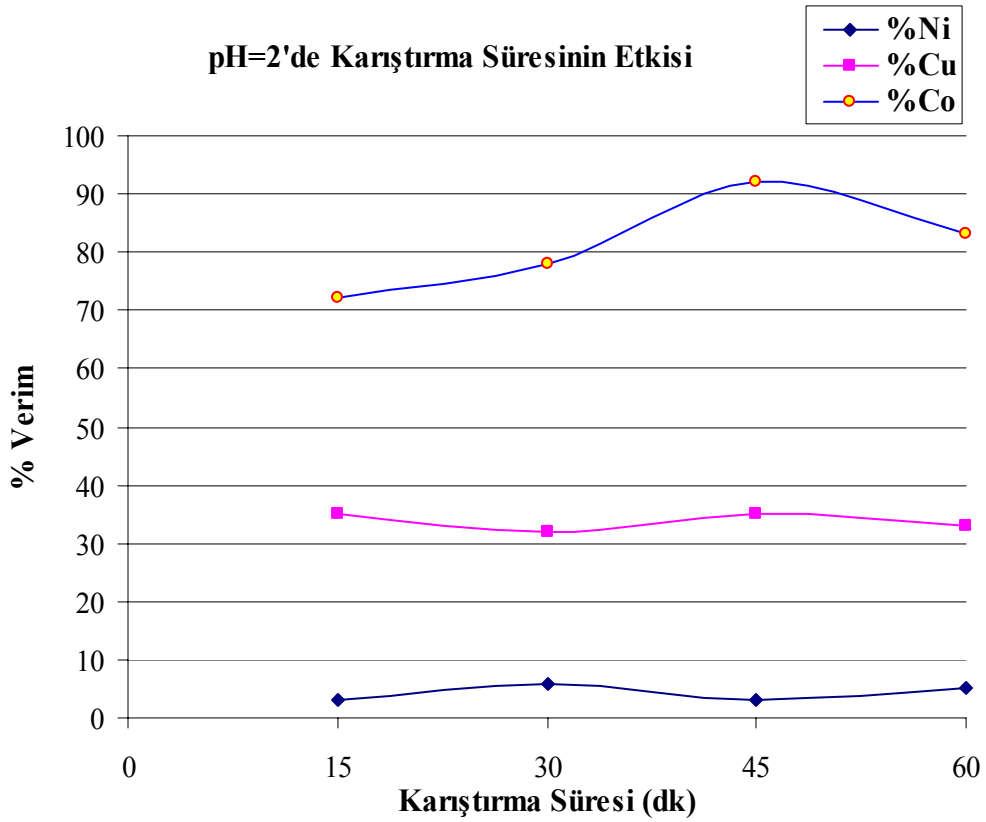
Şekil 5.5. En uygun pH aralığının belirlenmesi.

5.5.2. En İyi Karıştırma Süresinin Bulunması

Çalışma esnasında uygun karıştırma süresini bulmak için üzerine PAR kompleksleştiricisi tutturulmuş (Co için 0.1 gr, Ni ve Cu için 0.06 gr) Amberlite XAD-7 kullanıldı. Hazırlanan 180 ppb Ni, Co ve 120 ppb Cu içeren 50 ml'lik model metal çözeltileri farklı karıştırma sürelerinde adsorban ile etkileştirildi. Uygulanan zenginleştirme işlemi basamakları sonunda AAS'de okunan absorbans değerlerine göre verimleri hesaplandı. % verime karşı karıştırma süresi ilişkisi Şekil 5.6 ve 5.7'de verilmiştir.



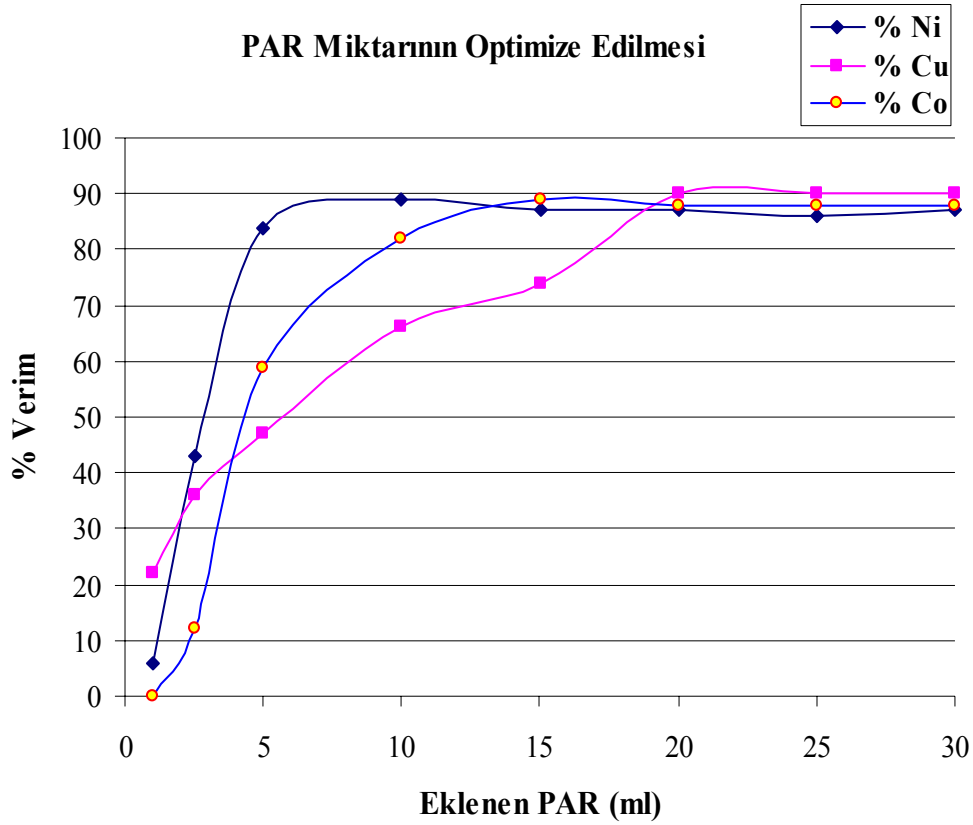
Şekil 5.6. pH=5.5'ta En uygun karıştırma süresinin tespiti.



Şekil 5.7. pH=2'de En uygun karıştırma süresinin tayini.

5.5.3. En İyi Kompleksleştirici Miktarının Tayini

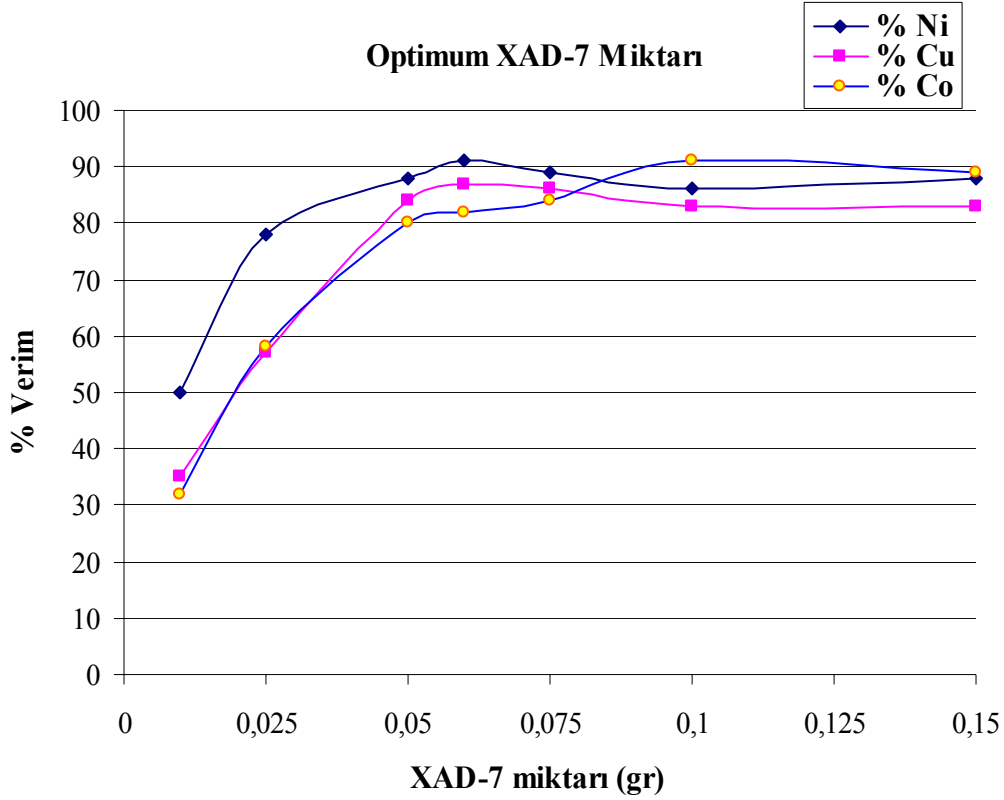
Çalışma sırasında eklenmesi gereken PAR miktarının tespiti için (Co için 0.1 gr, Ni ve Cu için 0.06 gr) XAD-7 miktarına karşılık farklı hacimlerde % 0.02'lik PAR çözeltisi eklendi. Farklı miktarlarda XAD-7 üzerine adsorplanan PAR ile 50 ml'lik 120 ppb Ni, Cu ve 160 ppb Co içeren model metal çözeltileriyle pH=2 ve pH=5.5'ta etkileştirilmiştir. Zenginleştirme işlemi basamakları sonucu elde edilen berrak kısım AAS'de okunmuş ve absorbans değerlerinden faydalananarak % verimleri hesaplanmıştır. Veriler aşağıda grafiğe geçirilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi Cu için 20 ml, Ni için 5 ml, Co için 15 ml PAR'ın yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Cu için 25 ml, Ni için 10 ml PAR pH=5.5'ta ve Co için 20 ml PAR pH=2'de kullanılmıştır.



Şekil 5.8. En uygun ligand miktarının tayini.

5.5.4. En Uygun XAD-7 Miktarının Tayini

Çalışma sırasında optimum XAD-7 miktarını bulmak için daha önce optimize edilen PAR miktarı XAD-7 ile etkileştirilerek ligand adsorban üzerine adsorplandı. Daha sonra pH=2’de Co için ve pH=5.5’ta Ni ve Cu için farklı miktarlarda XAD-7 + PAR alınarak 50 ml’lik 120 ppb Ni, Cu ve 160 ppb Co içeren model metal çözeltileriyle etkileştirildi. Zenginleştirme işlemi basamaklarına tabi tutulduktan sonra AAS’de okunan absorbans değerlerinden faydalananarak verimleri hesaplandı. Verilerden yola çıkarak aşağıdaki grafik elde edilmiştir.

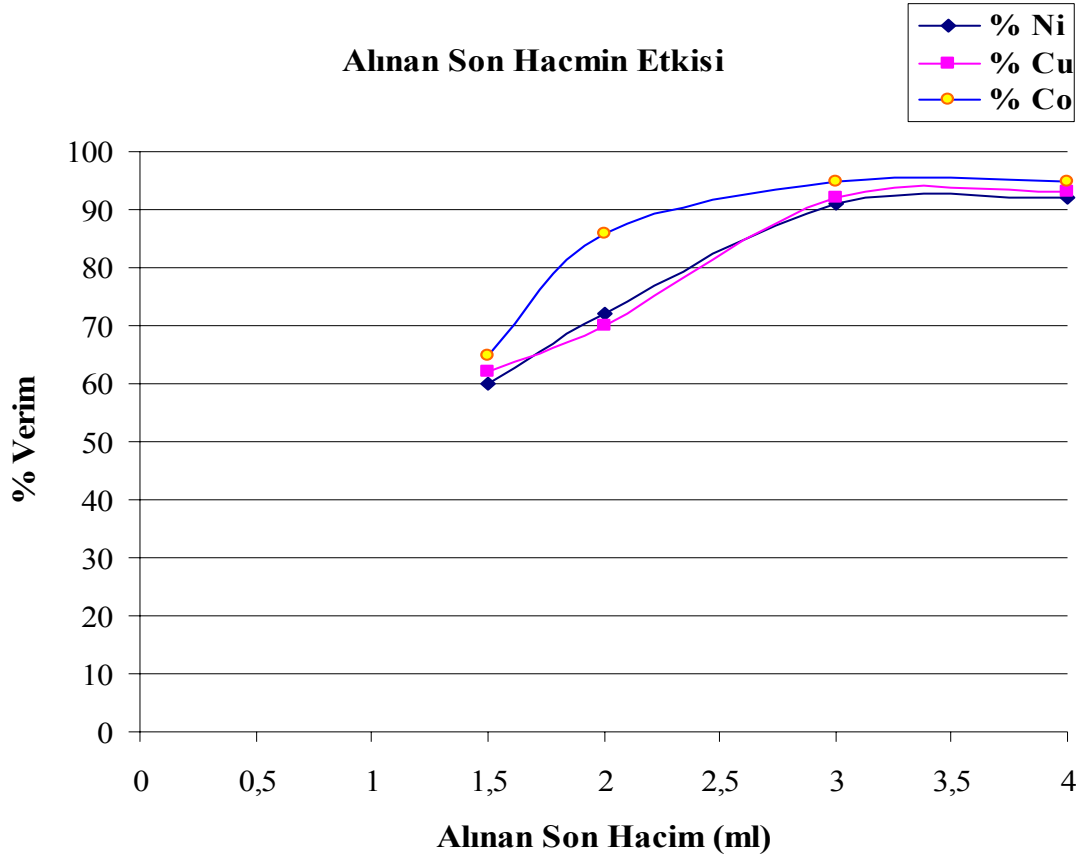


Şekil 5.9. En uygun XAD-7 miktarının tayini.

Grafiklerdeki değerler Co için pH=2’de, Ni ve Cu için pH= 5.5’ta çalışılmıştır.

5.5.5. En Uygun Son Hacim Miktarının Tayini

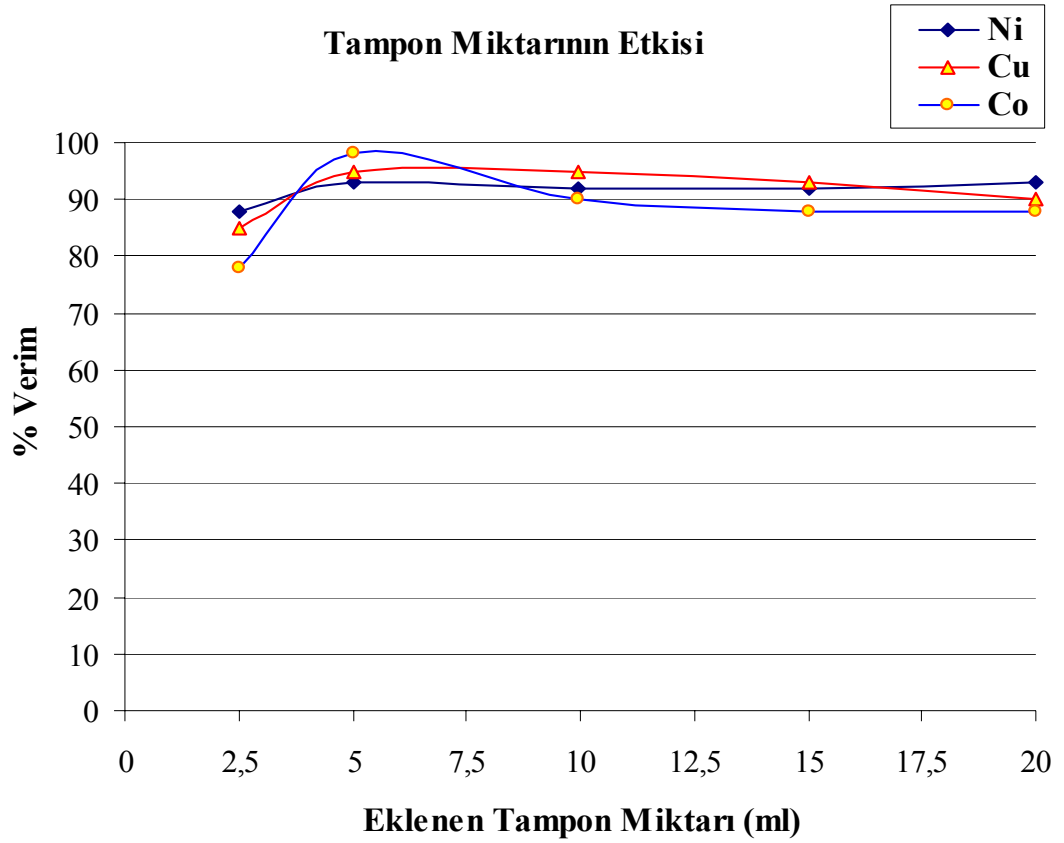
En uygun son hacim miktarını bulmak için optimize edilen diğer parametrelerle birlikte pH=2'de 160 ppb 50 ml'lik model Co çözeltileri ve pH=5.5'ta Ni ve Cu'nun 120 ppb'lik 50 ml'lik model metal çözeltileri zenginleştirme işlemi basamaklarına tabi tutulmuştur. İşlem sonunda berrak kısmın AAS'de absorbanlarının okunması ve bu değerler yardımıyla % verimleri hesaplanmıştır. Bu iki parametre aşağıdaki gibi grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 5.10. En uygun son hacmin seçilmesi.

5.5.6. En Uygun Tampon Miktarının Tayini

Çalışma esnasında 50 ml 120 ppb Ni, Cu model metal çözeltileri pH=5.5'ta ve 50 ml 160 ppb Co model metal çözeltileriyle pH=2'de çalışıldı. Bu çözeltilere farklı hacimlerde hazırlanan tampon çözeltileri eklendi. Uygulanan zenginleştirme işlem basamakları sonucu örneklerin absorbans değerleri AAS'de okundu. Bu değerlerden faydalananarak % verimleri hesaplandı. Daha sonra bu iki değişken aşağıdaki gibi grafiğe geçirilmiştir.

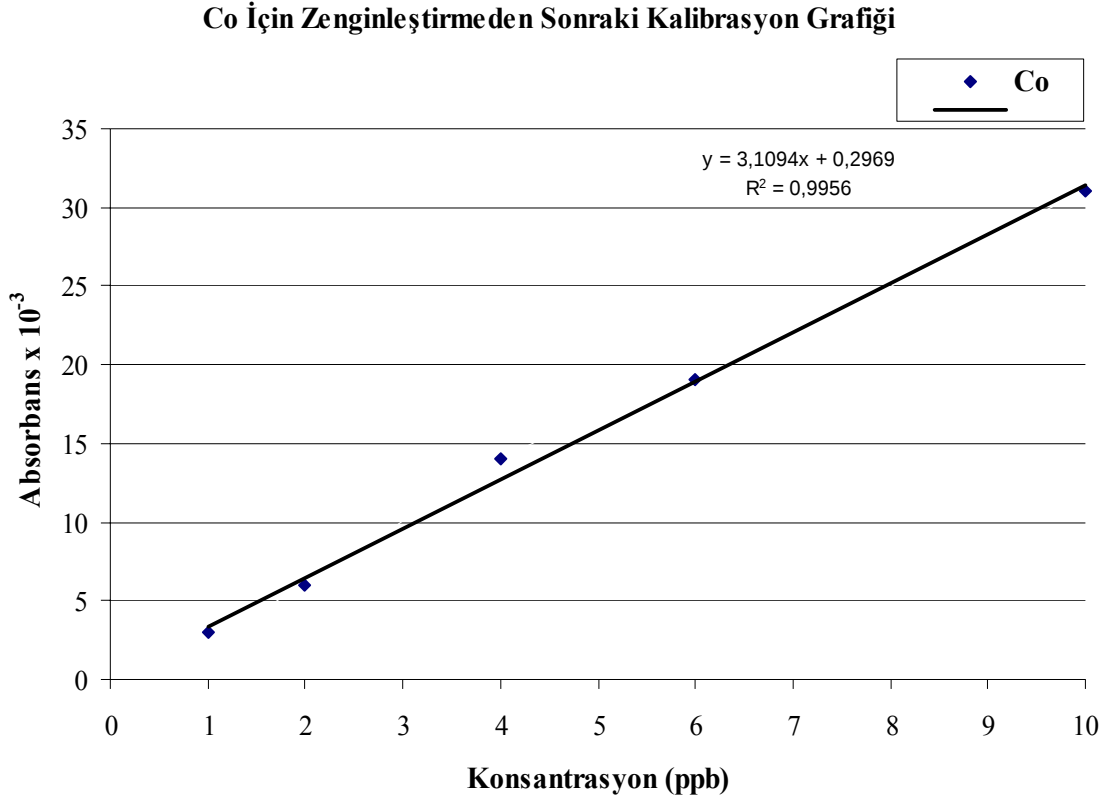


Şekil 5.11. En uygun tampon miktarının bulunması.

5.5.7. Zenginleştirme İşleminde Sonraki Kalibrasyon Eğrileri

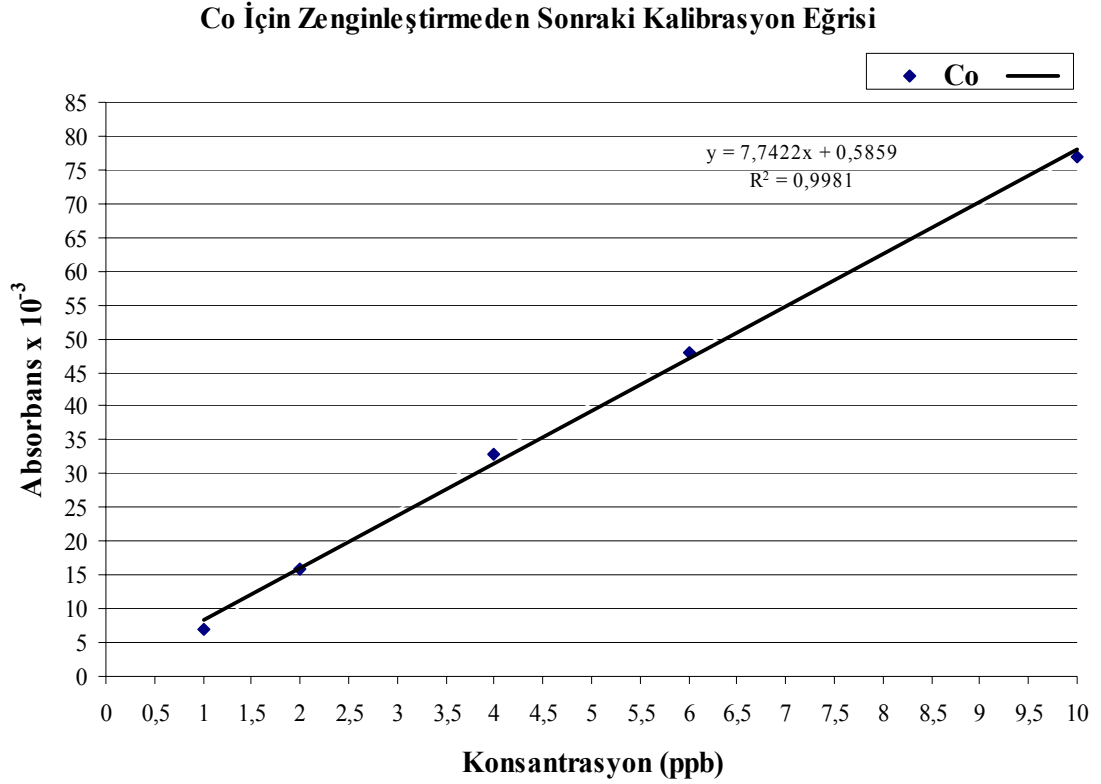
5.5.7.1. Co İçin Zenginleştirme İşleminde Sonraki Kalibrasyon Eğrisi

Bu çalışmada 200 ml ve 500 ml’lik değişik konsantrasyonlardaki Co çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler pH=2’de zenginleştirme işlem basamaklarından geçirildi. AAS’de okunan absorban değerleri çözelti konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi. Bu grafik yardımıyla zenginleştirilen doğal maden suyu örneklerindeki Co içerikleri konsantrasyona dönüştürüldü.



Şekil 5.12. Önderiştirmeden (50 kez) sonraki kobalt için kalibrasyon grafiği (200 ml’den 4 m’ye alınmıştır).

Kullanılan 200 ml’lik çözeltilerin zenginleştirme işleminden sonra elde edilen kalibrasyon grafiği için 1 M HNO₃’ten 4 ml kullanılmıştır.

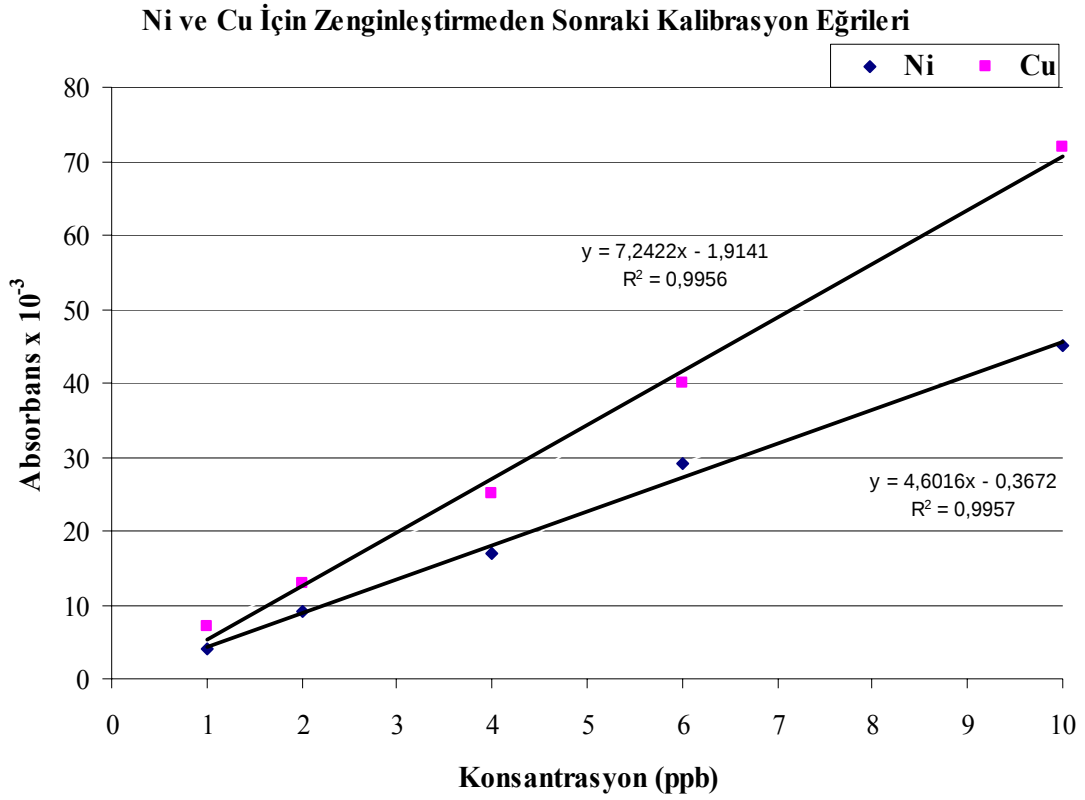


Şekil 5.13. Önderiştirmeden (125 kez) sonraki kobalt için kalibrasyon grafiği (500 ml'den 4 ml'ye alınmıştır).

Kullanılan 500 ml'lik çözeltilerin zenginleştirme işleminden sonra elde edilen kalibrasyon grafiği için 1 M HNO₃'ten 4 ml kullanılmıştır.

5.5.7.2. Ni ve Cu İçin Zenginleştirme İşleminde Sonraki Kalibrasyon Eğrileri

Bu çalışmada Ni ve Cu'nun 300 ml'lik model metal çözeltileri farklı konsantrasyonlarda zenginleştirme işlemi basamaklarına pH=5.5'ta tabi tutulmuştur. AAS'de okunan absorbans değerleri çözelti konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik yardımıyla zenginleştirilen doğal maden suyu örneklerindeki Ni ve Cu içerikleri konsantrasyona dönüştürülmüştür.



Şekil 5.14. Önderiştirme (75 kez) işlemi sonrası Ni ve Cu için kalibrasyon grafiği (300 ml’den 4ml’ye alınmıştır).

Şekil 5.14’ü oluşturmak için zenginleştirilen 300 ml’lik çözeltiler AAS’de absorbanlarının okunması için son hacimleri için 4 ml’lik 1 M HNO₃ kullanılmıştır.

5.6. Örneklerin Temini

Bu çalışmada doğal maden suyu örnekleri Elazığ’ın çeşitli marketlerinden temin edilmiştir.

5.7. Doğal Maden Suyu Örneklerinde Co, Ni ve Cu’nun Tayini

Çeşitli marketlerden alınan doğal maden suyu örneklerine; Cu ve Ni için (300 ml) pH=5.5’ta, Co için (200 ml ve 500 ml) pH=2’de zenginleştirme işlemi basamakları uygulandı. AAS’de okunan absorban değerlerinden Şekil 5.12 ve 5.13’teki kalibrasyon eğrileri yardımıyla örneklerin Co konsantrasyonları hesaplandı. Şekil 5.14’teki kalibrasyon eğrileri yardımıyla da Ni ve Cu konsantrasyonları hesaplandı. Sonuçlar tablo 5.4’te verilmiştir.

Tablo 5.4. Doğal maden suyu örneklerindeki metal miktarları (ppb).

ÖRNEK	ppb Ni	ppb Cu	ppb Co
A	10 ±1	2.4 ±0.4	1.1 ±0.1
B	10 ±1	2.3 ±0.3	2.3 ±0.2
C	21 ±2	6.8 ±0.7	0.5 ±0.1
D	5 ±1	7.2 ±0.7	1.5 ±0.2
E	1.5±0.3	0.4 ±0.1	1.1 ±0.1
F	10 ±1	1.9 ±0.2	3.5 ±0.4

6. TARTIŞMA

İçecekler gibi gıdalar büyük miktarlarda tüketildiklerinden bu örneklerdeki çok küçük toksik metal derişimlerinin tayin edilmesi önemlidir. Ayrıca suda çözünmüş olan Ni gıdalardaki Ni'den daha biyoavailable'dır.

Bu çalışmada eldeki verilerle çizilen grafikler ve düzenlenen tablolar incelenerek varılan sonuçlar maddeler halinde özetlenecek olursa;

- 1) Çalışma sırasında en uygun ligand miktarı pH=2'de Co için 20 ml, pH=5.5'ta Ni için 10 ml, ve pH=5.5'ta Cu için 25 ml %0.02'lik PAR ligandının yeterli olduğu görölmüştür.
- 2) Yeterli Amberlite XAD-7 miktarı Co için 0.1 gr (pH=2'de), Cu ve Ni için 0.06 gr olduğu görölmüştür.
- 3) Değişik sürelerde karıştırma işlemi uygulanarak optimum karıştırma süresinin 45 dakika olduğu görölmüştür.
- 4) Örnekleri zenginleştirme işlem basamaklarından sonra en uygun son hacmin 4 ml olduğu bulunmuştur.
- 5) Bu çalışmada incelenen doğal maden suyu örneklerinin Ni, Cu, Co içerikleri çok düşük konsantrasyonlarda olup, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisiyle tayin etmek için tayin sınırı 0.1 ppm olduğundan en az 50-125 kez zenginleştirmek gereklidir. Sıvı sıvı ekstraksiyonu ile en çok 30 kez zenginleştirme sağlanabildiğinden en uygun zenginleştirme tekniği olarak Amberlite XAD-7 ile önderştirme tercih edilmiştir. Öncelikle XAD-7 üzerine adsorplanan PAR ligandının daha sonra pH=2'de Co ve pH=5.5'ta Ni, Cu kompleksleri oluşturulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Delves, H. T., The Analysis of Biological and Clinical Materials Prog., Analist. Atom Spections., Vol. 4, 1-48
- [2] Narin, İ., Soylak, M., Analytica Chimica Acta 493 (2003), 2005-212
- [3] Romero, R., Jönsson, A. J., Anal Bional Chem 381 (2005) , 1452-1459
- [4] Denkhaus, E., Salnikow, K., Critical Reviews in Oncology Hematology 42 (2002), 35-56
- [5] Nriago, JO, Ni in Environment, 1980, Wiley, New York
- [6] Doll, R., Report of the International Committee on Ni Carcinogenicity in Man, Scand. J
- [7] Work Environ. Health, 1990, 16, 1-82
- [8] Sedykh, EM, et. al., Zh. Anal., Chim., 1980, 35(11), 2162
- [9] Yaman, M. and Gucer, S, Annali Di Chimica (or Ann. Chim. (Rome)), 1998, 88(7-8), 555
- [10] Yaman, M., Bulleton of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 65(4),545- 552.
- [11] Yaman, M., Spectroscopy Letters, 2001, 34, 763-773
- [12] Mizuike, A., Enrhicmentfor inorganic trace analysis , New York, (1983)
- [13] Greenwood, N.N., Ernshaw, A., Chemistry of the Elements, Second Edition, Chapter 5, Butterworth Helinemorth, Oxford, 1341 s.
- [14] Hubert, A.M.G. Vaessen, Szteke, B., Food Additives and
- [15] Adeloju, S.B., Bond, A.M., Anal. Chem. 57(1985), 1728-1733
- [16] Flashcka, H.A., Barnard, A.J., Vol:4, New York, (1972)
- [17] Afkhami, A. ve arkadaşları, Analytica Chimica Acta, 437(2001), 17-22
- [18] Shuvendu, S.Bhattacharyya and Arabinda K. Das, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 7 (1992), 417-420
- [19] Kılıç, E., Köseoğlu, F., Analitik Kimya Temelleri, Cilt:2, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999
- [20] Ovari, M. ve arkadaşları, Fresenius J. Anal. Chem. 270(2001), 768-775
- [21] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Büro Yayınevi, Ankara, (2000)
- [22] Piperaki. E. ve arkadaşları, Analytica Chimica Acta, 100 (1978), 589.
- [23] Mattson, J.S., Mark, H.B., Activated Carbon, Marcell Dekker, New York, (1971)
- [24] Brndt, H., Messerschmidt, J., Z. Anal. Chem., 1 (1981), 8.
- [25] Gucer, S. and Yaman, M., J. Anal. At. Spectrom., 7, (1992), 179.
- [26] Yaman, M., Gucer, S., Fresenius J. Anal. Chem., 350(1994), 504.
- [27] Yaman, M., Gucer, S., Analyst, 120(1995), 101.

- [28] Yaman, M., Gucer, S., Ann. Chim. (Rome, Annali Di Chimica), 88(7-8),1998, 555.
- [29] Avcı, H. ve arkadaşları, Commun. Fac. Sci. Üniv.Ank. Series B.,42(1996), 23-31
- [30] Ferreira ve arkadaşları , Microchemical Journal 68(2001), 41-46
- [31] Ferreira ve arkadaşları,Analytica Chimica Acta 445(2001), 145-151
- [32] Yebra ve arkadaşları, Spectrochimica Acta Part B 57(2002),85-93
- [33] Ferreira ve arkadaşları, Analytica Chimica Acta 403(2000), 259-264
- [34] Tewari, P.K. ve Singh, A.K., F.Journal Anal Chem(2000),367:562-567
- [35] Türker, A.R., Tunçeli, A., Fresenius Journol Of Analytical Chemistry (1993) 345:755-758
- [36] Saxena,R., ve Singh,A.K., Analytica Chimica Acta 340(1997),285-290
- [37] Tunçeli, A.ve Türker, A.R., Talanta 51(2000), 889-894
- [38] Ramesh ve arkadaşları ,Talanta 57 (2002),243-252
- [39] Ferreira ve arkadaşları,Talanta 50(2000),1253-1259
- [40] Ferreira ve arkadaşları, Talanta 48(1999),1173-1177
- [41] Tewari, P.K. ve Singh, A.K., Talanta 56(2002),735-744
- [42] Chakropami ve arkadaşları, Journal of Geochemical Exploration 63(1998), 145-152
- [43] Fassel, V. A., Kniseley, R. N., “Anal. Chem.”, 1974, 46, IIIIA
- [44] Elwell, W. T., “Atomic Absorption Spectrophotometry”, England, 1975, vol. b, 53.
- [45] Walsh, A., Shelton, J. P., Russell, B. J., 1957, “Spectrochimica Acta B”, 317.
- [46] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., “Principles of Instrumental Analysis”, Bilim Yayıncılık, 1997, vol. 206-225, 498-505, 511-525, 528, 718-720.
- [47] Pietrzyk, D. J., Chu, C.H., Amberlite XAD Copolymers In Reserved Phase Gravity Flow And High Pressure Liquid Chromatography, Analytical CHEMİSTRY. 49, 9, 757-758. (1977)
- [48] A. Yıldız, Ö. Genç, Enstrümental Analiz, Ankara, 1993, 1-3.
- [49] E. Kılıç, F. Köseoğlu, Analitik Kimya, Ankara, 1996, 1-15