

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

134812

ESER DÜZEYDEKİ BERİLYUMUN ÖNDERİŞTİRİLEREK ALEVİLİ
ATOMİK ABSORPSİYON SEPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

Halim AVCI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

134812

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

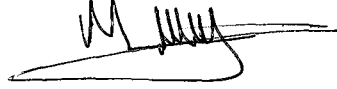
**ESER DÜZEYDEKİ BERİLYUMUN ÖNDERİŞTİRİLEREK ALEVİLİ
ATOMİK ABSORPSİYON SEPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ**

Halim AVCI

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez, 16/10/2003 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet YAMAN



Üye: Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI



Üye: Doç. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI



Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 02.11.2003 sayılı 41/4 kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve çalışmalarım süresince destek ve ilgisini esirgemeyen; bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım hocam sayın Prof. Dr. Mehmet YAMAN'a derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarında laboratuvar imkanlarını sağlayan, derin bilgi ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım, yüksek lisans hocam ve doktora tezimde ikinci danışmanım olan sayın Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI'na derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Kimya bölümünün her türlü imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı ve diğer bütün kimya bölümü çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşlarım; yüksek lisans öğrencisi sayın Ergül YİĞMATEPE, sayın Dr. İsmail AKDENİZ ve sayın İbrahim TEĞİN'e ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca anlayış ve yardımlarını gördüğüm Diyarbakır Halk Sağlığı Laboratuvar müdürü sayın Ahmet TURMUŞ'a teşekkür ederim.

Örneklerin toplanmasında bana yardımcı olan sevgili amcam Muhittin AVCI ve sevgili kardeşim Recep AVCI'ya şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmayı destekleyen Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) ve Fen Bilimleri Enstitüsü yetkililerine şükran borçlu olduğumu ifade etmek isterim.

Halim AVCI

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
TABLolar LİSTESİ	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Giriş	5
2.2. Berilyum Elementi	5
2.2.1. Yeryüzündeki Dağılımı	5
2.2.2. Üretimi ve Kullanıldığı Alanlar	5
2.2.3. Özellikleri.....	6
2.2.4. Uygulamaları.....	6
2.3. Berilyum Kimyasal Özellikleri	7
2.3.1. Bileşikleri	8
a. Hidrür ve Halojenleri	8
b. Oksit ve Hidroksitleri	10
c. Oksiasit ve Koordinasyon Bileşikleri.....	10
d. Organometalik Bileşikleri	11
2.4. Berilyumun Çevreyi Kirleten Kaynakları ve Sağlığa Etkisi	12
2.5. Berilyum İçin Tayin Metotları	15
3. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME, ZENGİNLEŞTİRME ve ATOMİK SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLERİ	19
3.1. Çözünürleştirme Yöntemleri	19
3.1.1. Kimyasal Reaksiyon Olmaksızın Çözme	21
a. İnorganik Maddeler İçin Çözücüler	21
b. Organik Maddeler için Çözücüler	21
3.1.2. Yüksetgenme Basamağını Değiştirmeksizin Kimyasal Reaksiyon İle Çözünürleştirme..	21
a. İyon Değiştirici veya Kompleksleştirici Reaktiflerin Yardımı İle Çözünürleştirme.....	22
b. HF, HBF ₄ ve H ₂ SiF ₆ Asitleri İle Çözünürleştirme	22
c. HCl, HBr veya HI ile Çözünürleştirme	23
3.1.3. Yükseltgen Asitlerde Çözünürleştirme	24
a. Nitrik Asit.....	25

b. Kral Suyu	25
c. $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ Karışım	25
d. HF/HClO_4 Karışımı	26
3.1.4. Eritişle Çözünürleştirme	26
3.2. Eser Elementler İçin Zenginleştirme Teknikleri	26
3.2.1. Giriş.....	26
3.2.2. Örnek Hazırlama	27
3.2.3. Zenginleştirme	29
a. Eseri Verimi (Trace Recovery).....	29
b. Zenginleştirme Faktörü	30
c. Zenginleştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı	30
3.2.4. Kirlenmeler.....	31
3.2.4. Zenginleştirme Teknikleri	35
3.2.4.1. Buharlaşma İle Zenginleştirme	35
3.2.4.2. Sıvı – Sıvı Ekstraksiyonu	37
a. Kesikli Ekstraksiyon	38
b. Sürekli Ekstraksiyon	38
c. Geri Yıkama	39
3.2.4.3. Seçici Çözme	39
a. Matrisin Seçici Çözülmesi.....	39
b. Eser Elementlerin Seçici Çözülmesi	39
3.2.4.4. Çöktürme.....	40
a. Matris Elementlerinin Çöktürülmesi	41
b. İlgilenilen Eser Elementlerin Çöktürülmesi	41
3.2.4.5. Adsorpsiyon	43
Çözeltilerden Adsorpsiyon	44
Aktif Karbon ile Zenginleştirme	45
3.2.5. Maskeleyme	47
3.2.6. Sinerizm (Synnergism).....	49
3.3. Atomik Spektroskopi Yöntemleri	49
3.3.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması	49
3.3.1.1. Absorpsiyon İlkeleri.....	51
3.3.1.2. Analiz İçin Hat Seçimi	52
3.3.2. Alev Atomlaştırmasına Dayanan Atomik Spektroskopi	53
3.3.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar.....	53
3.3.2.2. Alevlerin Özellikleri	54

3.3.3. Alevli Absorpsiyon Spektroskopisi	57
3.3.3.1 Çizgi Kalınlıkları	58
3.3.3.2. Işık Kaynakları	60
3.3.3.3. Kaynak Modülasyonu	61
3.3.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İçin Cihazlar	62
3.3.3.5. Girişimler	63
3.3.4. Atomik Spektroskopinin Analitik Uygulamaları	66
3.3.6. Standart – İlave Etme Metodu.....	68
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR.....	70
4.1. Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler	70
4.2. Ölçümler İle İlgili Deneysel Parametreler.....	70
4.3. Standart Çözelti ve Reaktiflerin Hazırlanması	71
4.3.1. Berilyum Standart Çözeltilerinin Hazırlanması	71
4.3.2. Kompleksleştirici Reaktiflerin Hazırlanması	71
4.3.3. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	72
4.4. Zenginleştirme–Ayırma İşlemi İçin Optimizasyon Çalışması	74
4.4.1. Uygun Kompleksleştirici ve pH Seçimi	76
4.4.1.1. Asetilaseton	76
4.4.1.2. Morin	77
4.4.1.3. Asetilaseton-Morin Karışımı.....	78
4.4.1.4. Kupferron	79
4.4.1.5. 8 – Hidroksikinolin (Oksin)	80
4.4.1.6. PAR	80
4.4.1.7. PAN.....	81
4.4.2. Aktif Karbon Miktarının Optimize Edilmesi	82
4.4.2.1. Asetilaseton İçin Aktif Karbon Miktarının Tesbiti	82
4.4.2.2. Morin İçin Aktif Karbon Miktarının Tesbiti	83
4.4.3. Ligant Miktarının Tesbiti	84
4.4.3.1. Asetilaseton Miktarının Tayini	84
4.4.3.2. Morin Miktarının Tayini	85
4.4.4. Karıştırma Süresinin Tespiti	86
4.4.5. Elüsyon Çözeltisinin Tespiti	86
4.4.6. Tampon Türü ve Miktarının Etkisi	87
4.4.7. Çözelti Hacminin Etkisi	88
4.4.8. İnterferens Çalışması	88
4.4.8.1. Alev Ortamında (Direkt tayinde) İnterferens Çalışması	88

4.4.8.2. Zenginleştirme–Ayırma İşlemi Uygulandıktan Sonra İnterferenslerin Tespiti	90
a. Bazı Metal İyonlarının Bulunduğu Ortamdaki Zenginleştirme– Ayırma İşleminde EDTA’nın Berilyum Tayinine Etkisi	91
b. EDTA’nın Bazı Metal İyonlarını Ortamdan Uzaklaştırma Etkisi	92
4.5. Kalibrasyon Grafiklerinin Çıkartılması.....	93
4.5.1. 2M HNO ₃ Ortamında Hazırlanan Be ⁺² Çözeltileri İçin Kalibrasyon Grafiği.....	93
4.5.2. Zenginleştirme İşlemi İle Elde Edilen Kalibrasyon Eğrileri	93
4.5.2.1. 100 mL’lik Be ⁺² Çözeltileri İçin Kalibrasyon Eğrisi.....	93
4.5.2.2. 500 mL’lik Be ⁺² Çözeltileri İçin Kalibrasyon Eğrisi	94
4.5.2.3. 1000mL’lik Be ⁺² Çözeltileri İçin Kalibrasyon Eğrisi	95
4.6. Örneklerin Toplanması	96
4.6.1. Örneklerin Hazırlanması	97
4.6.2. Katı örneklerin çözünürleştirilmesi ve Bazı Çözücülerin Denenmesi	97
4.6.3. Kömür, Kömür Türevleri ve Toprak Örneklerinden Berilyum Tayini.....	98
4.6.3.1. Direkt Tayin Yöntemi İle Örneklerdeki Berilyum Tayini.....	98
4.6.3.1. Zenginleştirme – Ayırma Yöntemi İle Çeşitli Katı Örneklerde Berilyum Tayini	98
4.6.4. Su Örneklerinden Berilyum Tayini	100
4.5.6. Standart İlave Yönteminin Uygulanması	101
4.6.5.1. Kömür Külü İçin Standart İlave Tekniği	101
4.6.5.2. Toprak Örneği İçin Standart İlave Tekniği	103
4.6.5.3. Su Örneği İçin Standart İlave Tekniği	104
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	106
7. KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Kirlenme derecesinin tespiti için örnek ağırlığı ve analitik değer arasındaki ilişki	32
Şekil 3.2. Eş merkezli borulu sisleştirici	53
Şekil 3.3. Laminer akışlı bir alev başlığı	54
Şekil 3.4. Alevin bölgeleri	54
Şekil 3.5. Bir tuzlu su numunesinin oksihidrojen alevi ile elde edilmiş emisyon spektrumu	57
Şekil 3.6. Bir resonans çizgisinin atomik absorpsiyonu	59
Şekil 3.7. Oyuk-katot lambasının şeması	61
Şekil 3.8. Çift ışınlı bir aas'de ışın yolları	62
Şekil 4.1. Zenginleştirmede kullanılan işlem basamakları şeması	75
Şekil 4.2. Berilyum-asetilaseton ve berilyum-morin komplekslerinin aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesine pH'nın etkisi	76
Şekil 4.3. Ligant olarak asetilaseton ve morin birlikte kullanıldığında berilyumun aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesine pH'nın etkisi	78
Şekil 4.4. Berilyum-kupferron ve berilyum-oksin komplekslerinin aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesine pH'nın Etkisi	79
Şekil 4.5. Ligant olarak PAR ve PAN ayrı ayrı kullanıldığında berilyumun aktif karbon üzerinde kazanma verimine pH'nın etkisi	81
Şekil 4.6. Berilyum – asetilaseton kompleksinin geri kazanılma verimine aktif karbon miktarının etkisi	82
Şekil 4.7. Berilyum-morin kompleksinin geri kazanılması verimine aktif karbon miktarının etkisi	83
Şekil 4.8. Berilyum – asetilaseton kompleksinin aktif karbon üzerinden zenginleştirilmesine asetilaseton miktarının etkisi	84
Şekil 4.9. Berilyum-asetilaseton kompleksinin aktif karbon üzerinde kazanma verimi ile karıştırma stresi arasındaki ilişki	86
Şekil 4.10. 150 ppb berilyum çözeltilerinin absorbansına kalsiyum iyon konsantrasyonunun etkisi	89
Şekil 4.11. 150 ppb berilyum absorbansına alüminyum ve magnezyum iyon derişiminin etkisi	89
Şekil 4.12. 150 ppb berilyum absorbansına demir-III iyon derişiminin etkisi	90
Şekil 4.13. Standart Be ⁺² çözeltileri için kalibrasyon grafiği	93

Şekil 4.14. 100 mL berilyum çözeltileri için zenginleştirme işlemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi (son hacim 2 mL).	94
Şekil 4.15. 500mL'lik Be^{+2} çözeltileri için zenginleştirme işlemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği (son hacim 2 mL).	95
Şekil 4.16. 1000mL'lik Be^{+2} çözeltileri için zenginleştirme işlemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği (son hacim 2 mL).	96
Şekil 4.17. 0,2000 g kömür külü için elde edilen standart ilave grafiği ve optimize edilen zenginleştirme şartlarında elde edilen kalibrasyon grafiği	102
Şekil 4.18. 2.000 g toprak örneği için elde edilen standart ilave grafiği ve optimize edilen şartlarda belirlenen 100 mL'lik kaligrason grafiği.....	104
Şekil 4.19. 100 mL kaplıca suyu için çıkarılan standart ilave grafiği ve optimize edilen zenginleştirme şartlarında tespit edilen 100 mL'lik kaligrason grafiği.....	105



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Berilyumun bazı atomik özellikleri	7
Tablo 2.2. Berilyum halojenürlerinin kristal yapısı	9
Tablo 2.3. Berilyumun bazı türleri için log K değerleri	16
Tablo 2.4. Sularda berilyum tayini için APHA ve AOAC tarafından yayınlanan bazı standart metotlar ile ilgili detaylar	18
Tablo 3.1. Hava partiküllerindeki eser elementler	33
Tablo 3.2. İnorganik kaplardaki safsızlıklar	34
Tablo 3.3. Plastik kaplardaki safsızlıklar	34
Tablo 3.4. İnorganik eser analizlerde kullanılan kapların özellikleri	34
Tablo 3.5. Safılaştırılan su ve mineral asitlerdeki safsızlıklar (ppb)	35
Tablo 3.6. Çözeltilerde eser elementlerin buharlaştırılması	36
Tablo 3.7. Sulu örneklerdeki eser elementlerin kelat ekstraksiyonu	37
Tablo 3.8. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma kriterleri	44
Tablo 3.9. Aktif karbon üzerinde eser elementlerin sorpsiyonu	46
Tablo 3.10. Suda birlikte çökme ile eser elementlerin zenginleştirilmesi	46
Tablo 3.11. Dition ekstrasizyonunda maskeleyici reaktiflerin kullanılması	48
Tablo 3.12. Bazı metal iyonlarının EDTA ile oluşturdıkları komplekslerin logK _{MY} değerleri	48
Tablo 3. 13. Bazı metallerin hidroksitlerinin logK değerleri	49
Tablo 3.14. Atomik spektroskopî metotlarının sınıflandırılması	50
Tablo 3. 15. Bazı elementlerin N _f /N ₀ oranlarının ııcaklık değışimi	52
Tablo 3.16. Atomik spektroskopide kullanılan alevler	55
Tablo 3.17. Çeşitli elementlerin alevli absorpsiyon ve alevli emisyon metotlarıyla tayin sınırlarının kıyaslanması	56
Tablo 3.18. Çeşitli elementler için değışik atomlaştırıcılarla elde edilen gözlenebilme sınırları, µg/L	68
Tablo 4.1. Berilyum tayini için F-AAS ile ilgili parametreler.	70
Tablo 4.2. 0,1M Sitrik asit ve 0,1M HCl'nin değışik oranlarda karıştirılması ile hazırlanan tampon çözeltiler.	72

Tablo 4.3. 0,1M Sitrik asit ve 0,1M HCl çözeltilerinin değişik oranlarda karıştırılmasıyla tampon çözeltilerinin hazırlanması.	72
Tablo 4.4. 0,1M KH_2PO_4 ve 0,1M NaOH çözeltilerinin karıştırılmasıyla hazırlanan tampon çözeltiler	73
Tablo 4.5. 0,2M H_3BO_3 'in 0,1M HCl ve 0,1M NaOH ile karıştırılmasıyla elde edilen tampon çözeltiler	73
Tablo 4.6. Asetilaseton yüzdesinin berilyumun aktif karbon üzerinden geri kazanılmasına etkisi	85
Tablo 4.7. Berilyum-morin kompleksinin aktif karbon üzerinde adsorplanmasına % $1,10^{-3}$ 'lük morin miktarının etkisi	85
Tablo 4.8. Aktif karbon üzerinde adsorplanmış olan berilyum için elüsyon çözeltisinin seçimi	87
Tablo 4.9. Tampon türü ile berilyumun aktif karbon üzerinden geri kazanılma verimi arasındaki ilişki.....	87
Tablo 4.10. Borat tamponu miktarı ile berilyumun geri kazanılma verimi arasındaki ilişki	87
Tablo 4.11. Ligant olarak asetilaseton-morin birlikte kullanıldığında berilyumun aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesine çözelti hacmi ve konsantrasyonun etkisi	88
Tablo 4.12. Metal iyonlarının varlığında EDTA'nın berilyum tayinine etkisi	91
Tablo 4.13. EDTA'nın metal iyonlarını ortamdaki ayırma etkisi	92
Tablo 4.14. 100 mL'lik Be^{+2} çözeltilerinin zenginleştirilmesiyle elde edilen verim değerleri	94
Tablo 4.15. 500 mL'lik çözeltilerinden berilyumun geri kazanılma verimi	95
Tablo 4.16. 1000 mL'lik çözeltilerinden berilyum geri kazanılma verimi	96
Tablo 4.17. 1.000 g Kömür örneği için değişik çözücülerin denenmesi.....	98
Tablo 4.18. Direk tayin yöntemi ile ve zenginleştirme işlemi uygulanarak değişik katı örneklerdetayın edilen ve berilyum konsantrasyonları.....	99
Tablo 4.19. Çeşitli örnekleri için kral suyunda çözünemeyen berilyum oranları	100
Tablo 4.20. Çeşitli su örneklerinde berilyum konsantrasyonu	101
Tablo 4.21. 0,2000 g Şırnak kömür kütü için eklenen berilyum miktarı ile verim ilişkisi	102
Tablo 4.22. 2,000 g Hevsel Bahçesi toprağı için eklenen berilyum miktarı ile verim ilişkisi	103
Tablo 4.23. 100 mL Termal kaplıca suyu için eklenen berilyum miktarı ile verim arasındaki ilişki ..	105

KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
AOAC	: Association of Official Analytical Chemists
APDC	: Amonyum Pirolidin Ditiyokarbomat
APHA	: Amerikan Halk Sağlığı Enstitüsü (American Public Health Association)
DDTC	: Sodyum Difenil Ditiyokarbomat
EDTA	: Etilendiamintetraasetikası
ET-AAS	: Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
F-AAS	: Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
G.S.	: Gözlenebilme Sınırı
IARC	: Kimyasal Güvenlik İle İlgili Uluslararası Program
ICP – MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
ICP-AES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi
ICPS	: Kimyasal Güvenlik İle İlgili Uluslararası Program
M	: Molar
MIBK	: Metilizobütil Keton
mL	: Mililitre
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
ng	: Nanogram
OES	: Optik Emisyon Spektrometresi
OKL	: Oyuk Katot Lambası
PAN	: 1- (2- Piridilazo)–2–naftol
PAR	: 4- (2- Piridilazo) resorcinol
pm	: Pikometre
RSD	: Relatif Standart Sapma
S	: Standart Sapma
Spekt	: Spektrofotometre
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XRF	: X – ışını Floresans Spektrometresi
µg	: Mikrogram

ÖZET
DOKTORA TEZİ

**ESER DÜZEYDEKİ BERİLYUMUN ZENGİNLEŞTİRİLEREK ALEVİLİ ATOMİK
ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ**

Halim AVCI

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2003, Sayfa: 115

Bu çalışmada, farklı toprak, kömür ve kömür külü katı örnekler ve çeşitli su örneklerindeki berilyum zenginleştirilerek, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Zenginleştirme tekniği için, adsorbent olarak aktif karbon kullanılmıştır. Ligant olarak asetilaseton, morin, kupferron, oksin, PAR, PAN ve asetilaseton-morin karışımı kullanılmıştır. Asetilaseton-morin karışımı kullanıldığında pH 8,50-10,50 aralığında %90 verim elde edilmiştir.

Ca+2Mg+2, ve Al+3 gibi major bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda berilyumun absorpsiyonunu bastırdığı tesbit edildi. Bu interferensler optimize edilen metod ile giderilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Berilyum, Su, Toprak, Kömür Külü, Zenginleştirme, Maskeleyme, Asetilaseton, Morin, Kupferron, Oksin ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (F-AAS).

ABSTRACT

PhD Thesis

DETERMINATION of BERYLLIUM TRACE CONTENTS by FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY AFTER PRECONCENTRATION

Halim AVCI

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciendies
Department of Chemistry
2003, Page: 115

In this study, beryllium concentrations in soild samples such as soil, coal and fly ash, and different water samples were determined by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration. For preconcentration, activated carbon was used as sorbent. The ligands such as acetylacetone, morin, cupferron, oxine, PAR, PAN and of acetylacetone plus morin were examined chelating reagents. The recovery of 90% were obtained by using the mixture acetylacetone plus morin, pH range of 8,50-10,50.

It is observed that the beyllium absorbance were depressed by the major components such as Ca, Mg an Al at the high concentrations. However, this i nterferences were removed by u sing the optimized mothod.

Key Words: Beryllium, Water, Soil, Coal a sh, P reconcentration, M asking, A cetylacetone, Morin, Cupferron, Oxine, Flame Atomic Absorption Spectrometry (F-AAS)

1. GİRİŞ

Berilyum ilk olarak 1788’de keşfedilmiş ancak metal olarak 1828’de elde edilmiştir. Görünüşte KOH’ın aşırısında çözünen ve ağız buruşturucu çok keskin bir tadı olan bu yeni elemente “beryllia” denilmiştir. Berilyum, minerallerinde $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ($3\text{BeO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$) şeklinde bulunur. Kimyasal olarak alüminyuma benzer, suda $\text{Be}(\text{OH})_2$ yapısında olup amfoteriktir [1, 2].

Berilyum yer kabuğunda yaklaşık % 3.10^{-4} [3] seviyesindedir. Pegmatit (pegmatite) kayaları berilyumun başlıca yüksek oranda bulunduğu kaynaklardır. Dünyanın ticari olarak rezervleri 4 milyon tondur. 1933’te dünyada toplam 9375 ton berilyum metali üretilmiştir (IARC 1993). Üretim imkanları daha çok ABD, eski SSCB ve Japonyada mevcuttur. Diğer ülkeler, ithal ettikleri saf metal, alaşım veya oksitleri nihai ürünler elde etmek için özel işlemlerden geçirirler. 1 kg berilyum metalinin 1997’deki fiyatı 690\$’dır [1].

WHO ve IARC, değişik yıllarda yayınladıkları yayınlarla, berilyum ve bileşiklerinin insanlar üzerindeki kanserojen etkilerine dikkat çekmişlerdir [2, 4]. Berilyum alımından dolayı akciğerlerde gelişen hastalığa “Kronik Berilyum Hastalığı” (CBD) denilmektedir. Berilyum toksikliği 1930’lardan beri bilinmektedir [4].

Berilyum bileşikleri de çok toksiktir. Memelilerin dokusundan dışarı atılamaz [5]. Bu yüzden berilyum toksikliği gizlice gelişir, uzun yıllar etkisini gösterir ve alımından 10 yıl sonra idrarla boşaltım sürer [6]. Deriye ve salgılama sistemine zarar verir. Solunum yoluyla alınması, sindirim sistemiyle alımından daha zarar vericidir. Akciğer, karaciğer, deri ve gözler için özellikle tehlikelidir. Yüksek konsantrasyonlarda ölüme neden olabilmektedir. Akut ve kronik berilyum zehirlenmeleri, endüstriyel gaz ve tozların tenneffüsü ile ortaya çıkar [2, 4, 5, 6]. Yetişkinler için toksik konsantrasyonu $0,1 \text{ mg/m}^3$ ’tür [2].

Berilyum enzim yapısında bulunan Mg^{+2} , K^+ gibi iyonlarla rekabete girer ve DNA’nın fonksiyonunu inhibe eder [5,7].

Berilyum düşük yoğunluk ($1,848 \text{ g/cm}^3$), ağırlığına göre yüksek sertlik, yüksek erime noktası (1292°C), düşük termal genişleme katsayısı, non-manyetik, non-sparking, korozyona karşı dayanıklılık, x-ışınları için şeffaf ve nötronları yansıtır gibi özelliklerinden dolayı, başta silah ve uzay sanayi olmak üzere, elektronik, seramik, metalurji, optik, nükleer ve diş sağlığı (diş kesim aletlerinin yapımında) gibi alanlarda, metal, alaşım veya oksitleri şeklinde geniş bir uygulama alanına sahiptir [1, 2].

Yukarıda değinilen sanayi dalları, berilyum ve bileşiklerinin çevreye yayıldığı kaynaklardır. Bu kaynaklar, çalışanlarını berilyum zehirlenmesi açısından tehdit etmektedir. Kömür ve petrolün yakıldığı termik santral ve fabrikalardan da çevreye berilyum uçucu küllerle boşaltılmaktadır.

Kömür ve petrolün yakıldığı sanayi tesisleri kullandıkları kömürün kalitesine göre hava, toprak ve su gibi çevre örneklerini ciddi oranda kirlitebilmektedir. Örneğin; Çekoslovakya'da petrolün yakıt olarak kullanıldığı termik santral uçucu küllerinde %0,15 oranında, 200 km²'lik alandan toplanan toprak örneklerinde µg/g seviyesinin üzerinde berilyum tayin edilmiştir [8, 9]. Kömürün yakıt olarak kullanıldığı termik santral uçucu küllerinde 1-5 µg/g berilyum [7] tespit edilmiştir. Bu yüzden kömürün yakıldığı termik santral vb. tesisler çevreye berilyum emisyonu için önemli kaynakların başında gelir.

Farklı kaya ve toprakların asit yağmurlarıyla çözünmesi sonucu, çevre ve yüzey sularına berilyum geçer [10]. Bu etki özellikle bazı ülkelerde daha ciddi oranda olabilir.

Ülkemizde, yukarıda değinilen sanayi kuruluşlarının gelişmesiyle çevre kaynaklarımızdaki berilyum ve diğer toksik elementlerin seviyesinin tespiti daha da önem kazanacaktır. Kalitesiz kömürlerin kullanıldığı endüstri kuruluşları ve şehirlerimiz bulunmaktadır. Ayrıca bazı bölgelerimizde yağmur ile meydana gelen erozyonun zararlı etkileri (toprağın taşınması) dünya ortalamasının 10-30 kat üzerindedir. Bu bakımdan yüzey ve yer altı sularımız gün geçtikçe kirlenmektedir. Yine bazı bölgelerimizde şehir merkezleri ve fabrikalara yakın yerlerde veya kanalizasyon suları ile uzun yıllar sulanmış topraklardan önemli oranda sebze-meyve yetiştirilmektedir.

Bazı yiyecek bitkilerinde 0,06 ile 2200 mg/kg (kuru ağırlığa göre) [2] arasında berilyum tespit edilmiştir. Bu bakımdan özellikle berilyum kirliliğine maruz kalan toprak ve bitkilerde berilyum tayini önem arz etmektedir.

Çevre kaynaklarının berilyum kirliliği hakkında bilgi vermesi bakımından sulardaki eser berilyum seviyelerinin tayini önemlidir. Yayınlanan sonuçlara göre, çeşitli sularda 0,001-100 µg/L arasındaki seviyelerde berilyum bulunabilir. Deniz suyunda ise, yaklaşık 0,6 ng/L seviyesindedir [3]. Doğal sulardaki seviyesi ng/L'nın altındadır [2, 6, 11]. Bazı otoritelere göre, musluk ve yüzey sularındaki seviyesi sırasıyla 0,1 ve 0,2 µg/L 'yi geçmemelidir [11]. Termal (Kaplıca) sularda nispeten berilyum seviyeleri daha yüksektir.

Doğal sulardaki berilyum seviyesinin ng/L'nın altında olmasından dolayı, gözlenebilir sınırları sırasıyla 5, 0,2, 0,3 ve 0,3 µg/L olan F-AAS, ET-AAS, ICP-AES ve ICP-MS

yöntemleri ile bu tür örneklerden direkt olarak berilyum tayini kolay değildir. Zenginleştirme işlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Ayrıca berilyum seviyesinin mg/kg'ın üzerinde olan kömür uçucu külü gibi örneklerden de direkt berilyum tayini güvenilir sonuçlar vermez. Çünkü bu tür örneklerde major seviyelere çıkabilen diğer türler de mevcuttur ve bu türlerin toplam interferans (girişim) etkisi, berilyum tayini için güvenilir sonuçlar elde edilmesini engeller.

Zenginleştirme-ayırma işlemi uygulandığında girişim yapan türler önemli oranda uzaklaştırılabilir, ancak yine de istenilen seviyede olmayabilir. Bunun için ortama maskeleyici reaktifin ilavesi gerekmektedir. Bu amaçla bir çok çalışmada EDTA kullanılmıştır.

Berilyum; hidroksi asitler, kromotropik asitler, β -diketonlar, azo boyaları, hidroksikinon ve trifenilmetan veya türevlerini içeren bileşikler ile kompleks verir [1, 2]. Berilyumun değişik ligantlar ile kompleksleri oluşturulup, çeşitli adsorbantlar üzerinde zenginleştirildikten sonra değişik spektroskopik yöntemler ile tayini yapılmıştır [12-16].

Bu çalışmada, daha az girişimlerin gözlemlendiği F-AAS ile çeşitli örneklerdeki berilyum tayini için zenginleştirme yöntemlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bunun için en uygun yöntemlerden biri olan aktif karbon üzerinde adsorpsiyon tekniği seçilmiştir.

Aktif karbon üzerinde adsorpsiyonla, çeşitli matrikslerde eser oranda bulunan Vanadyum, kadmiyum, kobalt, manganez, alüminyum, nikel, bakır ve demir zenginleştirilerek F-AAS ile tayin edilmiştir [17-23]. Aktif karbon üzerinde zenginleştirilme ile eser elementlerin, kupferron ve 8-hidroksikinolin ile uygun pH değerlerinde kompleksleri oluşturulduktan sonra, F-AAS ile tayinleri yapılmıştır [24-32].

Berilyum tayininde gözlenebilirlik sınırı 5 µg/L olan F-AAS yönteminde, aktif karbon üzerinde zenginleştirme ile, 500 kat (veya 1000 kat) daha küçük gözlenebilirlik sınırlarına ulaşmak amaçlanmıştır. Ayrıca ortamda bulunan diğer türlerin çalışma ortamından uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Bu şekilde hassas, güvenilir, tekrarlanabilirliği yüksek, uygulanabilirliği kolay olan zenginleştirme yönteminin geliştirilmesi amacıyla, berilyumun değişik ligantlarla komplekslerinin aktif karbon üzerinde en iyi verim ile adsorplandığı pH aralıklarının tespiti çalışmaları yapılmıştır. Çalışmamızda ligant olarak asetilaseton, morin, kupferron, 8-hidroksikinolin, PAR, PAN ve asetilaseton-morin karışımı denenmiştir. Maskeleyici olarak % 5'lik EDTA kullanılmıştır. Optimize edilen şartlardaki zenginleştirme işlemi ile su, toprak, kömür ve kömürün uçucu külü örneklerinde berilyum tayini yapılmak istenmiştir. Uygun çözücü tespitinden sonra, direkt tayinden elde edilen sonuçlar ile zenginleştirme-ayırma prosedürünün uygulanarak bulunan sonuçların karşılaştırılması

amaçlanmıştır. Standart çözeltilerle bazı türlerin girişim etkileri ve EDTA'nın bu türleri ayırma özelliği incelenmiştir.

Bu çalışma, 606 proje numarasıyla Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Giriş

Berilyum ilk olarak 1788'de alışılmışın dışında keşfedilmiştir. Mineralojist R.J. Hatıy, "berly" in bulunduğu zümrüt ve "limoge" lerin dış kristal yapısı, sertlik ve yoğunluklarında önemli bir benzerlik tespit etmiş ve L.N. Vaquelin'e bu olayın kimyasal tanımlamasını yapmasını önermiştir. Vaquelin, yaptığı çalışmalar sonucunda, her iki mineralin de sadece alümina ve silika içermediğini, aynı zamanda alüminyuma benzeyen fakat alüminatlar (alum) vermeyen, görüntüde KOH'ın aşırısında çözünen ve ağız buruşturucu çok keskin bir tadı olan yeni bir element tespit etmiştir. Bu element "beryllia" olarak tanımlanmıştır. Özellikle toz ve dumanları şeklindeki berilyum bileşiklerinin aşırı toksik olduğu biliniyor. Bu toksikliğin nedeni, Be^{+2} 'nin Mg-aktiflenmiş enzimlerindeki Mg^{+2} 'nin yerine geçmesidir. Çünkü berilyumun koordinasyon bileşiği yapma kabiliyeti daha büyüktür.

Hem "beryl" ve hem de zümrüt esas itibariyle $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ olduğu, aralarındaki farkın zümrütün ~%2 oranında Cr içermesi olup, zümrüte yeşil rengi veren de budur.

Berilyum metali ilk kez 1828'de F. Wöhler tarafından elde edilmiş ve kendisi "beryllus" ismini önermiştir. Aynı yıl A.B. Bussy, $BeCl_2$ 'yi metalik potasyum ile reaksiyona sokarak bağımsız olarak berilyum metalini ayırtmıştır [1].

2.2. Berilyum Elementi

2.2.1. Yeryüzündeki Dağılımı

Berilyum komşuları Li ve B gibi nispeten yer kabuğunda az oranda bulunur. Berilyum yer kabuğunda yaklaşık olarak 2 ppm seviyesindedir. Bu yönüyle Sn (2,1 ppm), Eu (2,1 ppm) ve As (1,8 ppm)'ye benzer. Pegmatit kayaları berilyumun başlıca yüksek oranda bulunduğu kaynaklardır. Bu kayaların ağırlığının 60 tona kadar olduğu rapor edilmiştir. Dünyanın ticari olarak berilyum rezervleri 4 milyon tondur [1].

2.2.2. Üretimi ve Kullanıldığı Alanlar

Berilyum metalinin yoğunluğu ($1,848g\ cm^{-3}$), diğer bir çok metale göre çok küçük olup, ısıya dayanıklı sert bir yapısı vardır. Kimyasal olarak kararlı olup, mükemmel bir ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Ancak nispeten belirli bir kırılma gücü vardır [2].

Berilyum, beryl mineralinden Na_2SiF_6 ile 700-750 °C'de kızdırılarak ekstrakte edilir. Sonra su ile çözülebilen florürleri şeklinde leaching edilip, yaklaşık pH 12'de $\text{Be}(\text{OH})_2$ olarak çöktürülür. Berilyum metali, BeF_2 'nin 1300°C civarında Mg metali ile reaksiyona sokularak veya BeCl_2 ve alkali metal klorürlerin eritilmiş karışımlarının elektrolizinden elde edilir.

Berilyum bilinen metallerin en hafiflerinden biri olup, yüksek erime noktasına (1287-1292°C) sahiptir. Elastikliği çelikten birkaç kez daha yüksektir. Berilyum en çok, dayanıklılığı oldukça yüksek olan Cu ve Ni ile olan alaşımları şeklinde kullanılır.

Berilyum üretimi ve tüketimi ve hakkındaki bilgiler oldukça azdır. Çünkü metal ve bazı alaşımlarının en önemli kullanım alanı, silah üretilen nükleer tesisler ve uzay uygulaması alanlarıdır.

Bazı fiziksel özellikleri ve uygulama alanları aşağıda özet edilmiştir [1].

2.2.3. Özellikleri

Metal olarak, düşük yoğunluk ağırlığına göre yüksek sertlik, yüksek erime noktası düşük termal genleşme katsayısı, non-manyetik, non-sparking, korozyona karşı dayanıklılık, x-ışınları için şeffaf, nötronları yansıtma gibi özelliklere sahiptir. Oksitleri ısıya karşı dayanıklıdır [1, 2].

2.2.4. Uygulamaları

Metal olarak roket yapımında (temel bileşenlerinde, uzay ve hava araçlarına kılavuzluk amacıyla kullanılan aletlerde, hava taşıtlarının frenlerinde vs.), nükleer sanayiinde (reaktörler, uydular gibi), x-ışınları tüpünün pencerelerinde, teleskop aynalarında vs. alanlarda kullanılmaktadır.

Alaşımları non-sparking aletler, kalıplar, yaylar, konnektörler, vitesler, büyük oranda dayanıklı olan ağır alaşımlar (uçak parçaları) şeklinde kullanılır.

Oksitleri ise, elektronikte (seramikleri kesmede kullanılan aletler, resistörler, lazer tüpleri), ısıya dayanıklı kaplamalar (roket başlıkları, konilerin giriş kısmı, maden eritme potaları) alanlarında kullanıldığı bilinmektedir. 1993'te dünyada 9375 ton üretilirken, 1991'de 6607 ton üretilmiştir (IARC 1993) [4].

2.3. Berilyum Kimyasal Özellikleri

Berilyumun iyonik yarıçapı diğer 2.grup elementlerinin iyonik yarıçapı ile karşılaştırıldığında kayda değer bir fark vardır ; Be , Mg, Ca, Sr, Ba ve Ra elementlerinin iyonik yarıçapı sırasıyla; 27, 72, 100, 118, 135 ve 148 pm (pikometre)'dir. Berilyum iyonunun koordinasyon sayısı 4 iken, diğer 2.grup elementlerinin ise 6'dır. Berilyumun yük/yarıçap değeri, grubundaki diğer elementlerle karşılaştırıldığında çok önemli bir fark görülmektedir. Berilyumun +2 değerliğe sahip olup, koordinasyon yapısına sahip olmadığı bilinen bileşiği yoktur.

Tablo2.1. Berilyumun atomik özellikleri [1]

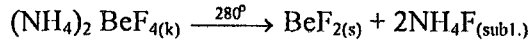
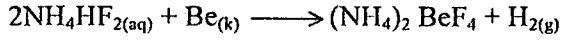
Atom numarası	4
Doğal izotopu	1
Atom ağırlığı	9,012
Elektronik konfigürasyonu	[He] 2S ²
İyonlaşma enerjisi (kJmol ⁻¹)	899,4 1757,1
Metal yarıçapı (pm)	112
İyonik Yarıçapı (pm)	27
$\text{Be}^{+2}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}_{(\text{k})}$ için E° (V)	-1,97

Be ve Mg gümüş beyazlığında olan metallerdir. Berilyumun yüksek erime noktası kayda değerdir (lityumun yaklaşık 3,5 katı). Yine erime entalpisi lityumun 5 katıdır. Berilyum nemli havada kararlı olup, oksitlenmeye karşı dayanıklıdır.

Berilyum metali, özellikle parçacık boyutu büyük olduğunda oda sıcaklığında reaktif değildir. Tav sıcaklığında su veya su buharı ile reaksiyon vermez ve 600 °C'nin altında oksitlenmez. Ancak parçacık boyutu küçük olduğunda, 600 °C'de BeO ve Be₃N₂ verir. Halojenler (X) 600 °C'nin üzerinde Be ile reaksiyona girerek BeX₂ oluşturur. Ancak halojenler (Se, S, Te), BeS gibi yapılar oluşturmak için daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyar. Azot 1200 °C'nin üzerinde Be₃N₂ ve karbon 1700 °C de Be₂C vermek üzere Be ile reaksiyona girer. Diğer 2.grup elementleriyle karşılaştırıldığında direkt olarak hidrojen ile reaksiyona girmez, BeH₂ indirekt olarak hazırlanır. Berilyumu çözer.

Seyreltik asitlerde (HCl, H₂SO₄, HNO₃) hidrojen açığa çıkararak çözünür. Alkali çözeltileri (KOH ve NaOH) ile reaksiyona girerek hidrojen açığa çıkarır. Bu özelliğiyle berilyum, diğer toprak alkali metalleri ile keskin bir şekilde ayrılır. Sudaki NH₄HF₂ ile hızlı bir

şekilde reaksiyona girerek çözünür. $\text{Be}(\text{OH})_2$ de bu reaksiyonu verir. Bu reaksiyon bazı teknolojilerde susuz BeF_2 ve saf Be metalini elde etmek için önemlidir [1].



2.3.1. Bileşikleri

Berilyumun diğer 2.grup elementlerine göre kovalent bağ yapma meyli çok daha yüksektir. Bu element, iyonik özelliğin hakim olduğu bileşikler oluşturmaz. Bu gibi özelliklerinden dolayı, çok sayıda kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturur.

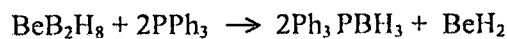
2.grup elementlerinin çoğu bileşiği 1. grubun aynı türlerine göre suda daha az çözünür. Bu, özellikle florür, karbonat ve sülfatlar için geçerlidir. BeF_2 'ün çözünürlüğü CaF_2 'ün yaklaşık 20.000 katıdır. Buna, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ vermek için çok yüksek solvasyon entalpisinin neden olduğu tahmin edilmektedir.

Berilyum, küçük hacminden dolayı hemen hemen çoğu zaman sabit olan 4 koordinasyon sayısına sahiptir. Bu özelliği ise analitik kimya için çok önemlidir. Çünkü Mg, Ca, Al vs. elementleri ile kuvvetli koordinasyon bileşiklerini oluşturan EDTA, berilyum ile yeterince kararlı kompleksler yapmamaktadır [1].

BeO wurtzite (ZnS) yapısına sahip iken, diğer berilyum halojenleri (chalcogenides) çinko blende yapısına uyum sağlamaktadır. BeF_2 kristobalit (SiO_2) yapısına sahiptir ve eritildiğinde çok az bir oranda elektriksel iletkenliğe sahip olur [1].

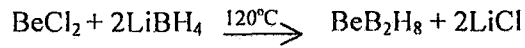
a. Hidrür ve Halojenleri

BeH_2 bileşiğini hazırlamak çok zor olup, bu bileşik çok da kararsızdır (diğer 2.grup elementlerinin hidrürlerine göre). BeH_2 (çeşitli eterler içinde) ilk olarak 1951'de BeCl_2 ile LiH 'nin ve BeMe_2 ile LiAlH_4 'nin reaksiyona sokulmasıyla hazırlanmıştır. Saf bir BeH_2 örneği BeBu_2 'nin 210°C de prolizi (pyrolysis) ile elde edilebilir. En iyi ürün BeB_2H_8 ile PPh_3 'in 180°C de reaksiyonundan elde edilir.



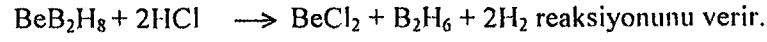
BeH_2 şekilsiz bir beyaz katı olup ($d = 0,65\text{g.cm}^{-3}$) 250°C 'nin üzerinde ısıtıldığında hidrojen açığa çıkarır. Bu madde hava ve suda orta derecede kararlılığa sahiptir, ancak asitlerde hızlı bir şekilde hidroliz olur ve ortama serbest H_2 gazını verir.

BeCl₂ ile LiBH₄ reaksiyona sokulduğunda;



Tepkimesi oluşur.

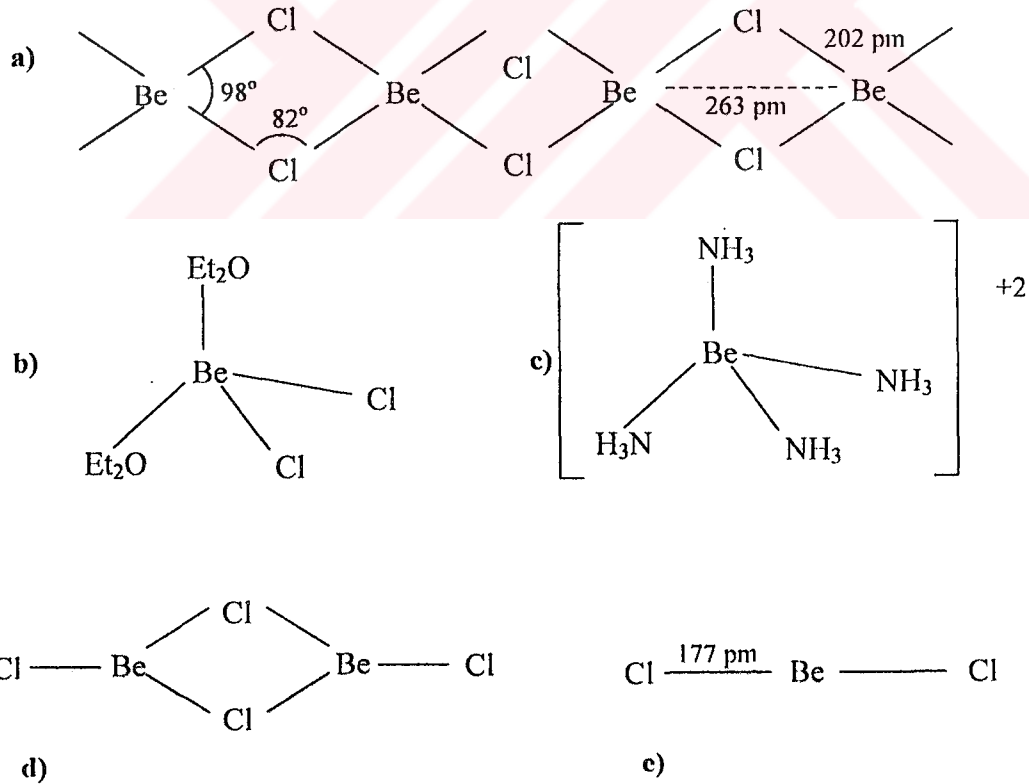
BeB₂H₈ havada yanmaz, suda patlayarak reaksiyon verir ve susuz HCl ile hatta düşük sıcaklıkta ;



BeCl₂ direkt olarak Be veya Be₂C'nin klorinasyonu (chlorination) ile elde edilebilir. Bu reaksiyonlar, BeBr₂ ve BeI₂ elde etmek için de kullanılabilir.

Tablo 2.2. Berilyum halojenitlerinin kristal yapısı [1]

BeF ₂	Quartz
BeCl ₂	Zincir
BeBr ₂	Zincir
BeI ₂	-



BeCl₂ alışılmışın dışında bir zincir yapısına sahiptir. Et₂O gibi zayıf ligandlarla, L₂BeCl₂ şeklinde 4 koordinasyon sayısına sahip moleküler kompleksleri şeklindedir. H₂O veya NH₃ gibi güçlü donörler, [BeL₄]⁺²[Cl]⁻² gibi iyonik komplekslerin oluşumuna neden olur.

b. Oksit ve Hidroksitleri

BeO (berilyumun diğer katojenleri gibi), wurtzite yapısına sahiptir. Ayrıca mükemmel refroakterlik ve yüksek erime noktası (2507°C)'na sahip olup, bu sıcaklığın altında buharlaşması önemsenmeyen seviyededir. BeO iyi bir kimyasal kararlılık ve yüksek bir termal iletkenliğe sahiptir.

BeO, mükemmel ısı ve elektrik iletkenliğine sahip olmakla, grubundaki metal oksitlerinden farklıdır. Bu özelliği ile BeO geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Berilyum tuzları suda hidroliz olup, kesin bir yapısı tespit edilmeyen hidroksit komplekslerinin bir serisini verir. Denge; başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık vs. özelliklere bağlıdır ve $[\text{OH}]_{(\text{aq})} / [\text{Be}^{+2}]_{(\text{aq})} > 1$ olduğunda çökme başlar.

Ortama daha fazla alkali çözeltisi ilave edilirse çöken türler çözünür ve sonuç çözeltisinin türleri, $[(\text{H}_2\text{O})_2 \{ \text{Be}(\mu\text{-OH})_2 \}_n \text{Be}(\text{OH})_2]^{-2}$ tipinde izopolianyonların ortamda bulunması ile birbirine benzemiş olur (en azından kalitatif olarak). Hidroksil ilavesi ile $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{-2}$ oluşur. Bu yönüyle, Zn(OH)₂ ve Al(OH)₃ ile benzerlik görülmektedir.

Oda sıcaklığında Be(OH)₂'nin sudaki çözünürlüğü $\sim 3.10^{-4}$ g/L dir. Mg(OH)₂ için $\sim 3.10^{-2}$ g/L ve Ca(OH)₂ için 1,3 g/L dir. Stronsiyum ve baryum hidroksitlerinin çözünürlüğü sırasıyla 8 ve 38 g/L dir.

c. Oksiasit ve Koordinasyon Bileşikleri

Berilyum, genel formülü $[\text{OBe}_4(\text{RCO}_2)_6]$ olan moleküler oksit-karboksilatların kararlı ve buharlaşabilen bir serisini oluşturma özelliği ile eşsizdir (R = H, Me, Et, Pr, Ph gibi). Berilyum asetat yapısında olan bu beyaz kristaller, alkanları içeren organik çözücülerde çözünebilir, fakat su ve küçük molekülü alkollerde çözünmez. Bu türler, hidroksit veya oksitlerin karboksilik asit ile reaksiyona sokulmasından kolayca hazırlanır. Bir merkez atomu olarak O, tetrahedral bir şekilde 4 Be atomu tarafından sarılmıştır. $[\text{OBe}_4(\text{MeCO}_2)_6]$, 285 °C de erir ve 330 °C de kaynar. Ağır koşullar hariç, ısı ve oksidasyona karşı dayanıklıdır; sıcak suda az oranda hidroliz olur. Fakat mineral asitlerde berilyum tuzları ve serbest karboksilik asit vererek ayrışır.

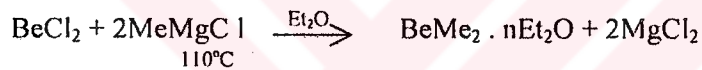
Oksit karboksilatlarla ilaveten berilyum, okzalit iyonu ($C_2O_4^{2-}$), alkoksitler (RO^-) β -diketonlar gibi ligantlar ile çok sayıda kelat oluşturur. Her ne kadar sert sterik engel koordinasyon sayısını 3 veya hatta 2'ye indirebiliyorsa da, berilyum bu ligantlar ile hemen hemen hiç değişmeyen 4 koordinasyon sayısına sahip kompleksler oluşturur.

Keza berilyum halojen kompleksleri oldukça bilinmektedir, ancak azot içeren ligantlar ile bilinen kompleksleri nadirdir. Bir istisna olarak mavi ftalosiyanın kompleksidir ki, Be^{+2} 'nin ftalonitril ile reaksiyona girmesiyle oluşur.

d. Organometalik Bileşikleri

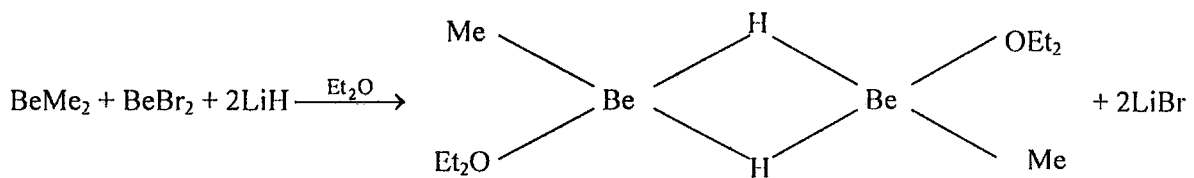
Berilyum dialkiler (BeR_2 , $R = Me, Et, Pr^i, Pr^j, Bu^i$ gibi) eter çözeltilerinde $BeCl_2$ 'in lityum alkileri veya grignard reaktifleri ile etkileştirilerek hazırlanabilir. Ancak ürünleri eterden

serbest olarak elde etmek zordur. İhtiyaç duyulursa Be metali civa dialkil ile ısıtılarak daha iyi bir oranda saf bileşikler elde edilir.

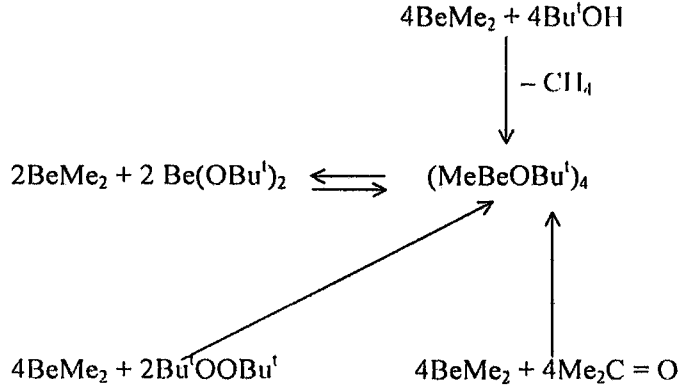


$BePh_2$ (erime noktası $245^\circ C$), benzer şekilde $LiPh$ veya $HgPh_2$ kullanılarak hazırlanabilir. Renksiz katılar veya yapışkan sıvılar olan berilyum dialkileri havada kendiliğinden yanabilir ve suda patlayarak hidroliz olur. $BeMe_2$ ($MgMe_2$ gibi) $BeCl_2$ 'dekine benzer bir zincir yapısına sahip olduğu x-Ray analizleri ile görülmüştür.

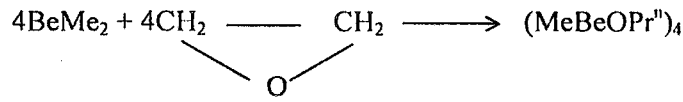
Alkali berilyum, daha da tamamlanmış olan stokiyometrisi, $BeBr_2$ 'nin LiH ile reaksiyonundan hazırlanabilir :



Alkali berilyum alkoksitleri ($RBeOR'$), BeR_2 den çeşitli yollarla hazırlanabilir;



Berilyum dialkil, oksit halkasını bulunduran bir yapı ile aşağıdaki gibi reaksiyona girmektedir.



Berilyum, siklopentadienil'in bir serisi ile kompleksler oluşturur.

$[\text{Be}(n^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Y})]$, Y = H, Cl, Br, Me, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ve BH_4) [1].

2.4. Berilyumun Çevreyi Kirleten Kaynakları ve Sağlığa Etkisi

Yer kabuğu yaklaşık olarak 2–6 mg/g berilyum içerir [12–13]. Berilyumun deniz suyundaki seviyesi ortalama 0,6ng/L'dir. Çeşitli sulardaki seviyesi farklılık göstermektedir [13].

Kirlilik bakımından en tehlikeli alanlar metal ve metal türlerinin çevreye bırakılması sonucu oluşur. Çevreyi kirleten en önemli elementler arsenik, berilyum,kadmiyum, krom, kurşun ve cıvadır.Bunların sağlık üzerindeki olumsuz etkileri son zamanlarda daha iyi fark edilmektedir.Bu etkilerden bazıları açıkça belirtilmiş ve sınıflandırılmıştır [2].

Toprağa ve yüzey sularına farklı kaya, granit, mika gibi çevre faktörlerinin asit yağmurlarıyla sulanması ve süzülmesi sonucu bırakılır. Genellikle metallerin doğal sulardaki konsantrasyonlarının artmasına etki eden asit yağmurlarıyla çözünürlüğü artmaktadır [3].

Berilyum ve bileşikleri, fosillerin yakılmasından, endüstriyel ve zirai aktivitelerden ve doğal proseslerden çevreye geniş bir şekilde yayılabilmektedir.Çevrenin berilyum kirliliğine maruz kalması sadece berilyum ve bileşiklerinin kullanımı sonucunda değil, aynı zaman motorlarda yakılan fosil yakıtları ,soha ve jeneratörler de önemli etkenlerdir.Bu yüzden kirliliği azaltıcı önlemler alınmadıkça çevreye gün geçtikçe daha yüksek oranlarda berilyum bırakılır [2].

Berilyum ve bileşikleri metalurji, roket ve nükleer tesislerin bulunduğu yerlerde, petrol ve kömürün yakıldığı bölgelerde çevre için tehlike yaratacak seviyelere ulaşabilir [5, 7, 12].

Eser elementler, ham petrol rafine edildikten sonra geriye kalan mazotta kalır. Bu yüzden petrol yakan santrallerin uçucu küllerinin berilyum içeriği ağırlıkça yüzde oranlarına ulaşabilir [8].

Berilyumun yüksek toksikliği, başlıca metalurji ve nükleer teknoloji alanlarında çalışan insanları etkilediği gibi, aynı zamanda kömürün yakıldığı bu tür kaynaklardan önemli oranda bu element çevreye boşaltılabilmektedir. Sudaki seviyesi bu tür sanayi atıklarının çevreye bırakılması sonucu artar [5].

Ağır ve kronik berilyum zehirlenmesi , başlıca endüstriyel gaz ve tozlarının teneffüsü ile oluştuğu halde, sulardaki berilyum tayini önemli bir ilgi alanıdır. Çünkü sulardaki berilyum konsantrasyonu çevre kirliliğine işaret eder ve çevre kaynakları bu elementin emisyonu hakkında bilgi verir [13].

Kömürün uçucu küllerindeki eser ve ultra eser elementlerin, özellikle toksik elementlerin tayini, sağlık ve çevre için hayati öneme sahiptir. Berilyum, kömürün uçucu küllerinde bulunan toksik elementlerden biri olup, yüksek konsantrasyonlara ulaşabilir [7]. Kömürün yakıldığı fabrika yakınlarındaki göl ve kaynak sularında berilyum tayini ayrı bir öneme sahiptir. Düşük kaliteli kömürlerden çevreye önemli oranda yayılır.

Son zamanlarda, çevredeki içeriği artış gösteren berilyum hakkında bilgi azdır. Bu elementin insan organizması üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı, çevreye dağılmasına sebep olan etken ve kaynakların kontrolü yanında, tayini için de metotlar gerekmektedir [9].

Berilyumun toksikliği 1930'lerden beri bilinmektedir. 1940'da endüstrinin hızla geliştiği sıralarda, önceleri "berylliosis" olarak adlandırılan ve akciğeleri yıpratıcı bir hastalık tespit edilmiştir. Ancak sonraları "berilyum hastalığı" olarak adlandırılmıştır. Berilyumun metal ve bileşikleriyle temas etmekte olan fabrika ve laboratuvar çalışanlarının çalışma düzenleri kontrol altına alınmıştır. Yeni çalışmalarda çevresel ve biyolojik örneklerden berilyum tayini için daha hassas yöntemler geliştirilmektedir. Yeni bilgiler elde edildikçe bu konu daha da önem kazanmaktadır. Genel bir popülasyon için yiyecek ve suyun sindirimi sonucu vücuda alınan berilyum oranı çok önemlidir. Maalesef, diyet yoluyla alınan miktar ile ilgili güvenilir bilgi halen azdır.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'ya bağlı olan Uluslararası Kansere Araştırma Merkezi (IARC 1972,1980,1987)'nin bir grup çalışması berilyum ve bileşiklerinin insanlar için kanserojen risk taşıdığını belirtmiştir. Son zamanlarda bu değerlendirmeler, berilyum, kadmiyum ve civa üzerinde bir monograf yayınlandığından (IARC 1993) beri kanserojenlik ile ilgili daha fazla bilgi elde edilmiştir. Neticede berilyum ve bileşiklerinin kanserojen olduğuna dair bir rapor yayınlanmıştır.

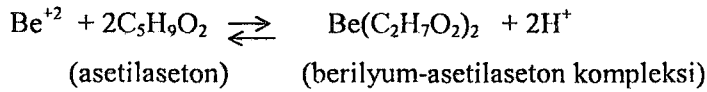
Bu rapordan üç yıl önce “Kimyasal Güvenlik ile ilgili Uluslararası Program” (ICPS)’in bir grup çalışması ile birlikte, “Birleşmiş Milletler Çevre Programı”, “Uluslararası Çalışma Örgütü” ve “Dünya Sağlık Örgütü”, bu konu hakkındaki bulgularını yayınlamıştı (WHO 1990). Buradan çıkarılan bazı tavsiyeler şunlardır: Analitik metotların geliştirilmesi, analiz sırasında kalite kontrol kriterinin uygulanması, içme suyunun berilyum içeriği hakkında güvenilir bilginin üretilmesidir [5].

2.5. Berilyum İçin Tayin Metotları

Berilyum kimyasal olarak alüminyuma benzer. Suda $\text{Be}(\text{OH})_2$ yapısında olup, amfoteriktir. Katyonik berilyum tuzları suda çözündüğünde hidrolize maruz kalır ve bu çözeltilerin pH'sı asidiktir. pH 5'ten 8'e kadar bu element, çözünebilen hidroksi veya hidratlı kompleksleri oluşturma meylindeydir. Sulu alkali çözeltilerde pH 8'in üzerinde berilyum bileşikleri Na_2BeO_2 (beryllates) yapısını alır [2].

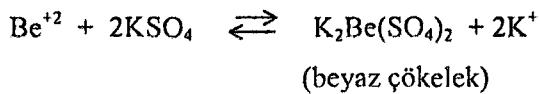
Berilyum'un bazı tanınma reaksiyonları aşağıda verilmiştir;

- Bir damla berilyum sülfat çözeltisine, bir damla asetilaseton konursa, $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 'den ibaret beyaz bir çökelek meydana gelir.

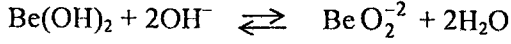
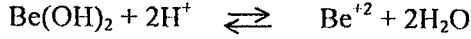


- Berilyum sülfat üzerine, hafif kalemli ortamda kinalizarin çözeltisi konursa, mavi bir çözelti meydana gelir.

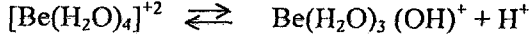
- Berilyum sülfat çözeltisine, potasyum sülfat konursa, beyaz kristalin çökelek meydana gelir.



Seyreltik asitlerde ve güçlü alkali ortamda aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünür;



Be^{+2} iyonları suda $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ kompleksi yapısında olup, aşağıdaki reaksiyondaki gibi suda asidik özellik gösterir;



Derişik alkali çözeltilerinde başlıca tür $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{-2}$ 'dir. Ayrıca berilyum ve tuzları ilave olunan bir oksit ve hidroksit miktarı ile çözünme özelliğine sahiptir.

Düşük pH'da ortamda Cl^- iyonu bulunursa, BeCl^+ hakim olur. Be-F türleri pH 5–6 arasında görünür, ancak ortamdaki F^- konsantrasyonu az rol oynar. pH 5'ten sonra ortamda $\text{Be}(\text{OH})_2$ hakim olmaya başlar.

Berilyum, sularda muhtemelen hidroksi veya floro kompleksleri olarak ortaya çıkar. Sulardan nispeten kolay bir şekilde kil partikülleri ve organik bileşikler tarafından adsorplanır. Berilyumun sudaki içeriği bir süreklilik göstermemektedir. Yayınlanan verilere göre 0,001–100µg/L arasındaki konsantrasyonlarda değişmektedir [3].

Son zamanlarda bir çok araştırmacı berilyum tayini için ET–AAS'yi kullanmaktadır. Modifiyerin türü ve kullanılan tüpün yapısına bağlı olarak bu yöntemin gözlenebilme sınırı 0,008–0,15µg/L arasında değişmektedir. Daha düşük gözlenebilme sınırlarına zenginleştirme işlemlerinden sonra ulaşılır [34].

Su, yiyecek ve bazı biyolojik örneklerde berilyum tayini için; gaz kromatografisi, ters fazlı HPLC, gama aktivasyon, polarografi, enzim–katalizlenmiş kemilüminesans gibi yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerin berilyum tayininde uygulamaları sınırlıdır [2].

Kompleksleştirici olarak chromazurol B [35-36] ve chromazurol S [36-37] kullanılarak, berilyum kompleksleri çeşitli adsorbentler üzerinde zenginleştirilmiş ve de spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu çalışmada [35] termal suyunda 3,12 ppb, nehir sularında ise 0,12–1,89 ppb aralıklarında berilyum tayin edilmiştir.

Kompleksleştirici olarak Eriochrome Cyanine R(ECR) kullanılarak Be–ECR kompleksi pH 4,7-5,4 arasında oluşturulmuş, anyon değişim reçinesi üzerinde zenginleştirildikten sonra 580-750 nm arasında spektrofotometre ile sularda berilyum tayini yapılmıştır. Musluk, mineral ve kuyu sularında sırasıyla; 0.085, 0.117 ve 0.242 ppb Be tayin edilmiştir [5].

Tablo 2.3. Berilyumun bazı türleri için log K değerleri [35]

Tür	log K
$\text{Be}(\text{OH})^+$	-5,4
$\text{Be}(\text{OH})_2$	-13,65
$\text{Be}(\text{OH})_3^-$	-23,25
$\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$	-37,41
$\text{Be}_2(\text{OH})^{+3}$	-3,97
$\text{Be}_3(\text{OH})_3^{+3}$	-8,92
$\text{Be}_6(\text{OH})_8^{+4}$	-27,20
BeF^+	5,60
BeF_2	9,70
BeF_3	12,70
BeCl^+	1,6

Sularda berilyum tayini için, berilyum–arsenazo I kompleksi (EDTA’nın varlığında) pH 5’te iyon-değişim reçinesi üzerinde zenginleştirilerek, spektrofotometre ile tayin yapılmış ve 0,11 ppb Be tespit edilmiştir [16].

Berilyumun spektrofotometrik tayininde hidroksi asitler, kromotropik asitler, β -diketonlar, azo boyaları, hidroksikinin ve trifenilmetan veya türevlerini içeren bileşikler ligand olarak kullanılır. Ancak berilyumun bu tür ligandlarla oluşturduğu reaksiyonlar spesifik değildir. Bu metotlarla yapılan tayinde iyon-değişimi, kromatografi, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve çöktürme gibi teknikler maskeleyici olarak kullanılarak, interfranslerin üstesinden gelinebilir. Ancak bunların çoğu, zahmetli olup, uzun zaman ister. Bu şekildeki tayinler rutin analizler için uygun değildir. Bu amaçla berilyum tayini için doğru ve hassas yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır [33].

Son zamanlarda atomik spektroskopik yöntemler bütün bu saydığımız yöntemlerin yerini almıştır. Atomik spektroskopi yöntemleri hem tatmin edici hem de diğer yöntemlerden daha spesifik ve hassastır.

Sulardaki berilyum seviyesi ng/mL’den daha düşük seviyelerde bulunabildiği için, atomik spektroskopi yöntemleriyle berilyum tayini yapılırken hassaslığı arttırmak için bazı zenginleştirme işlemleri uygulanır;

- Bir iyon–değiştirici üzerinde zenginleştirme,
- Berilyumun bazı ligandlarla kompleksi oluşturduktan sonra aktif karbon üzerinde adsorpsiyon,
- Silika jel üzerine adsorpsiyon,
- Hafniyum hidroksit ile çöktürme,
- ET–AAS ile yapılan tayinlerde matriks modifiyeri olarak amonyum fosfomolibdat + askorbik asit kombinasyonu, $Al(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ 'nin kullanılması,
- ET–AAS ile yapılan tayinlerde hassaslığı arttırmanın diğer bir yolu ise, basit grafit fırın ve argon–zemin düzeltmeleri yerine, tungsten fırın ve hidrojen–zemin düzeltmelerinin kullanılmasıdır.

Su örneklerindeki berilyumu çözmek için ya HNO_3 ile çözme yada HNO_3 'in H_2O_2 , H_2SO_4 $HClO_4$ ve HCl ile olan karışımları kullanılır.

Yapılan değerlendirmelere göre, su ve yiyeceklerdeki berilyum tayini için en güvenilir, hassas ve doğru yöntem, yaş çözme ve ET - AAS ile tayindir [2].

Berilyum 1600 °C ye kadar buharlaşmadığı için ET–AAS ile yapılan tayinlerde matriks modifiyerleri kullanılmaktadır. Bundan başka ET–AAS' nin gözlenebilme sınırı ICP–AES'den daha küçük, alet ve aletin uygulaması daha ucuzdur [2]. Çoğu su örneğinde ET–AAS ile yapılan tayinlerde zenginleştirme prosedürüne ihtiyaç duyulur. Uygun zenginleştirme işlemleri uygulandığında alevli – AAS (FAAS) ile de, ET–AAS gibi uygun, güvenilir ve hassas değerler elde edilebilir [23]. Ayrıca FAAS yöntemi ve uygulaması hem daha ucuz hem de daha az vakit alır. Bu yöntem için matriks modifiyeri çalışmalarının yapılmaması zaman kazanımı olarak düşünölebilir. Ayrıca ET–AAS yönteminde tayin basamağı yaklaşık 5 dakika iken FAAS de 1 saniyedir. Bu amaçla çeşitli matrikslerden berilyum tayini için uygun zenginleştirme ve ortamdaki diğer türlerin giderilmesi işlemleri başarıldığında, FAAS yöntemi ile güvenilirliğinin yanında, düşük gözlenebilme sınırında ($\sim 0,01 ng/mL$) tayin imkanı sağlanabilir. Ayrıca ET–AAS de tayin aralığı dardır.

Tablo 2.4. Sularda berilyum tayini için APHA ve AOAC tarafından yayınlanan bazı standart metotlar ile ilgili detaylar [2].

METOT	ÖRNEK HAZIRLAMA	TEKNİĞİN AYRINTILARI	REFERANS
Aluminon (Spectrofotometry)	pH HNO ₃ ile 2'ye ayarlanır ve interferansler EDTA ile giderilir.	Dalga boyu : 515nm Işık yolu : 5cm, Tayin edilebilen konsantrasyon : 5µg/L	APHA-1992
N ₂ O/C ₂ H ₂ -- FAAS	HNO ₃ veya matrikse göre, HNO ₃ 'in HCl, H ₂ SO ₄ , HClO ₄ veya HF ile bir arada kullanılır.	Absorbsiyon dalga boyu : 234,9 nm, Gözlenebilme sınırı : 5µg/L, Optimum konsantrasyon aralığı : 50-2000µg/L	APHA-1992
ET-AAS	Matrikse göre, HNO ₃ ; HCl, H ₂ SO ₄ , HClO ₄ ile bir arada kullanılır.	Absorbsiyon dalga boyu : 234,9 nm, Tahmini gözlenebilme sınırı : 0,2µg/L, Optimum konsantrasyon aralığı : 1-30µg/L, Matriks modifiyerleri : Al(NO ₃) ₃ , Mg(NO ₃) ₂ , Signal artırıcı : Ca(NO ₃) ₂	APHA-1992
ICP-AES	HNO ₃ -HCl karışımında çözme	Emisyon dalga boyu : 313,04 nm, Gözlenebilme sınırı : 0,3µg/L, Optimum konsantrasyon aralığı : 1,0-10µg/L	APHA-1992
ICP-MS	HNO ₃ -HCl karışımında çözme	Gözlenebilme sınırı : 0,3µg/L, Optimum konsantrasyon aralığı : 0,8-200µg/L	AOAC-1995

Alüminon : Aürintrikarboksilik asit triamonyum tuzu

Anyon-değişim reçinesi (OH-formundaki) üzerinde pH 6.0-8.0 arasında berilyum zenginleştirilip, FAAS ile tayin yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0,045 ng/mL olarak tespit edilmiştir. Bu yöntem ile kaynak, nehir ve atık sularda sırasıyla 0,17, 0,35 ve 0,15 ppb berilyum tayin edilmiştir [6].

Spektrofotometrik ve ET-AAS iel yapılan tayinlerde girişimleri gidermek için okzalot, tartarat, sitrat ve EDTA kullanılmış, en etkili maskeleyici reaktifin ETDA olduğu tespit edilmiştir [15, 17, 30].

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

3. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME, ZENGİNLEŞTİRME ve ATOMİK SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLERİ

3.1. Çözünürleştirme Yöntemleri

Bir örneğin çözünürleştirilmesi için uygulanan metotlar genellikle yaş ve kuru metot şeklinde sınıflandırılır.

Yaş Çözme: Organik ve biyolojik örneklerin yaş çözünürleştirilmesi H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$ veya H_2O_2 gibi yükseltgeyici sıvı veya sıvılar ile yapılır. Bu amaçla ya açık, ya da kapalı sistem kullanılır. Kapalı sistemde, teflon sistem (basınç bombası altında) veya basınç bombası altındaki cam-karbon kaplar kullanılır. Yaş çözünürleştirme genellikle $200\text{ }^{\circ}C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda uygulandığından kuru yükseltgemeye tercih edilir. Çünkü buharlaştırma ile eser elementlerin kayıpları çok daha azdır. Ayrıca kuru küllenmeye göre daha büyük miktarda asitler kullanıldığından daha az buharlaşma ve daha az adsorpsiyon kayıpları olur. Bununla beraber As, B, Cr, Ge, Hg, Os, Re, Ru, Sb, Se ve Sn gibi elementlerin buharlaşma ile kayıplarının tehlikesi vardır. $CaSO_4$ çökeleğinin oluşması, beraber çökme ile Pb gibi eser elementlerin kayıplarına neden olunabilir. Fazla kullanılan reaktiflerden gelen kirlenme, sınırlı örnek miktarları için ve gösterilmesi gereken büyük dikkat (çalışma esnasında), kuru küllenme ile karşılaştırıldığında yaş çözmenin dezavantajlarıdır.

Kuru Çözme: Kuru küllenme tekniği, genellikle $400-500\text{ }^{\circ}C$ 'deki bir fırında örneklerin ısıtılarak kül edilmesi şeklinde uygulanır. Her ne kadar teknik basitliği nedeniyle çok geniş olarak kullanılmakta ise de, aşağıdaki metaller klorürleri ve bazı şartlar altında organometalik bileşikleri halinde küllenme süresi boyunca kimyasal reaksiyonların yanısıra elementlerin örneklerdeki kimyasal formlarına bağlı olarak buharlaşma ile kaybolabilirler. Bu elementler; As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, P, Pb, V ve Zn'dir. Kayıplar, asitte çözünmeyen artıkların oluşması ve cam kap yüzeyinde adsorpsiyondan da kaynaklanabilir. Bu dezavantajları gidermek için çok sayıda modifiye edilmiş kuru küllenme işlemleri vardır. Bu işlemler; katı tuzun ilavesi, tuzlu çözeltilerle örneğin nemlendirilmesi, oksijen bombasında çözme ve yüksek frekanslı uyarılmış oksijen plazmasında düşük sıcaklıkta küllenme şeklinde özetlenebilir [39].

Analitik kimyada analizi yapılacak örneklerin çözünürleştirilmesi için çözünürleştirme teknikleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır.

I – Kimyasal reaksiyon olmaksızın çözme.

a- İnorganik maddeler için çözücüler,

b- Organik maddeler için çözücüler.

II – Enerjinin kullanılmasına dayanan çözme.

a- Termal (ısı ile) çözme,

b- Elektrik ile çözme,

c- Fotoliz ve radyoliz ile çözme.

III- Yükseltgenme basamağında değişme yapmaksızın kimyasal reaksiyon ile açık sistemde çözme.

a- Komplekleştirici reaktifler veya iyon değiştiricilerle çözme,

b- HF, HBF₄ ve H₂SiF₆ asitler ile çözünürleştirme,

c- HCL, HBr veya HI ile çözme,

d- H₂SO₄ ile yükseltgenme basamağını değiştirmeden çözme,

e- Enzimler ile çözünürleştirme,

f- Fosforik asit ile çözünürleştirme.

IV – Yükseltgeyici çözme teknikleri.

a- Oksijen veya ozon (O₃) ile yükseltgeme,

b- Hidrojen iyonları ile yükseltgeme,

c- HNO₃, azot oksitleri veya azot ile yükseltgeme,

d- Nitrat eriyikleri ile çözme,

e- Nitrit eriyikleri ile çözme,

f- H₂SO₄ ile yükseltgeme,

g- HNO₃+H₂SO₄ ile yükseltgeme,

h- Klorat (ClO₃⁻), klorit (ClO₂⁻) ve hipoklorit (ClO⁻)'ler ile yükseltgeme

ı- HClO₄ ile yükseltgeme,

- j- İyodik asit, iyodat veya periyodatlar ile çözme,
- k- KMnO_4 ile çözme,
- l- H_2O_2 ile çözme,
- m- Na_2O_2 ile çözme,
- n- Sülfürlü reaksiyonlar ile bozundurulma (decomposition),
- o- Halojenler veya bileşikleri ile çözme,
- p- Elektrik ile yükseltgeme, v.s.

3.1.1. Kimyasal Reaksiyon Olmaksızın Çözme

a. İnorganik Maddeler İçin Çözücüler

İnorganik maddeler (özellikle alkali metal, amonyum ve magnezyum tuzları) için en çok kullanılan çözücü sudur.

Eser analizler için, kaynama noktasının altındaki sıcaklıkta destilasyonla hazırlanmış oldukça saf olan su kullanılmalıdır.

Buharlaşıbilen organik safsızlıklar $750-800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de katalitik yükseltgenme ile uzaklaşabilir. Organik çözücüler, seçilen bileşenlerin çözücü ekstraksiyonu için inorganik analizlerde kullanılırlar. Ayrıca sulu çözeltilerde bileşenlerin kantitatif çökmesine yardım etmek için de organik çözücüler kullanılır.

b. Organik Maddeler için Çözücüler

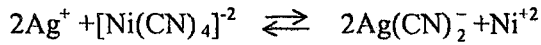
Aminlerin hidrokloritleri, organik asitlerin alkali tuzları, üre, amino asitler, karbonhidratlar, polialkoller veya daha düşük alkoller için faydalı bir çözücü olan sudan başka çözücüler de kullanılmaktadır. Bu çözücülerin tek başına veya karışımındaki oranları ile ilgili örnekler literatürde belirtilmiştir [39].

3.1.2. Yükseltgenme Basamağını Değiştirmeksizin Kimyasal Reaksiyon İle Çözünürleştirme

Bu başlık altında yazılabilecek yöntemlere önceki sayfalarda değinilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda incelenmiştir.

a. İyon Değiştirici veya Kompleksleştirici Reaktiflerin Yardımı İle Çözünürleştirme

Kompleks yapıların sayesinde çözünürleştirilebilen az çözünen çökelekler, özel şartlarda kompleksleştirici reaktiflerin yardımı ile çözeltiye alınabilir. Bu yöntem, çözünürlük dengesini bozan katyon (veya bazen anyon)'un maskelenmesi şeklinde olur. Böyle yöntemler faz oluşumuna dayanan analiz ayırma tekniklerinde kullanılır ve aynı zamanda az çözünen çökeleğin bir bileşeninin direkt olarak titrimetrik tayini için uygulanır. Örneğin, BaSO₄ EDTA'nın belli bir miktarında çözünebilir ve EDTA'nın fazlası Mg⁺² çözeltisi ile geri titre edilir. Gümtüş bileşikleri, potasyum nikel siyanür ile tepkimeye sokulur ve serbest hale geçen nikel EDTA ile tayin edilir.



Diğer çözme metotlarına göre böyle metotların verimi daha düşüktür. Bu yüzden pek az kullanılırlar. Ayrıca florür, borat, tartarat, sitrat ve EDTA gibi kompleksleştiriciler çoğu maddelerin sulu çözeltilerde çözünmesinde önemli rol oynar.

Az çözünen tuzların sulu süspansiyonlarına iyon-değiştirici reçine ilave edildiğinde en azından bu tuzların bir kısmı çözeltiye alınabilir. İyon-değiştirici ilavesi ile katyon veya anyon dengeye geldikten sonra çökelek yavaş yavaş çözünür. Ortak reaksiyonların hızı büyük olduğundan ve çözeltideki her iki türün de etkili bir biçimde uzaklaştırılması sağlandığından dolayı, H⁺ iyonu formundaki katyon değiştiriciler çok sık kullanılır. Bunların bozunma reaksiyonları çok yavaştır. Bundan dolayı sıcaklık artırılır ve sürekli karıştırma yapılır. Parçacık boyutu küçük olan reçinelerin kullanılması ve birazdan ilave edilmesiyle reaksiyonun bozunma hızı artar. Çok yavaş olan polisakkaritlerin hidrolizi, H⁺ iyonu formundaki kuvvetli bir asidik reçinenin kullanılması ile kısa bir sürede başarılabılır. Ayrıca bu teknik çok kullanılmaz. Daha çok reçine ile ayrılan protonların tayininde kullanılır.

b. HF, HBF₄ ve H₂SiF₆ Asitleri İle Çözünürleştirme

HF asidi silikatları açığa çıkartması nedeniyle önemlidir. SiO₂, HF ile reaksiyonunda SiF₄'e dönüşür. HF su ile her oranda karışır. % 38,3'lük HF azeotropu 120°C'de kaynar.

Ağırlıkça % 38-40'lıktır. Sulu çözeltileri ticari olarak bulunur. Bu çözeltiler analitik kimyada kullanılmaktadır. Çok yüksek saflıktaki HF asidi, suya gaz gönderilmesi ile veya izotermal destilasyon ile elde edilebilir. Ticari olarak kullanılan asitte 142 µg/kg civarında kurşun olduğu rapor edilmiştir. Sulu çözeltiler tamamen kurutulmamalıdır. Sulu çözeltilerin

kuruluğu kadar ısıtılması ile elementlerin ya tamamı ya da bir kısmı florürleri halinde uçurularak uzaklaşabilir. Ortamda yeterince F^- iyonları bulunduğunda bu elementler kararlı kompleksler oluşturur.

HF asidi ile çalışırken platin kaplar kullanılmalıdır. Çünkü platin sıcakta bile HF asidine karşı dayanıklıdır. Belirli sıcaklık sınırlamasıyla kullanılabilen diğer kaplar, politetraflor etilen ($250^{\circ}C$ 'ye kadar), yüksek basınçlı polietilen polipropilen ($135^{\circ}C$ 'ye kadar) polikarbonat ($110^{\circ}C$ 'ye kadar) ve düşük basınçlı polietilen ($80^{\circ}C$ 'ye kadar) dir. Genellikle pota şeklinde küçük kaplar kullanılır. Potalar, serpinti ile kayıplardan kaçınmak için özel veya normal bir kapak ile kapatılır. Küçük platin veya politetrafloretillen astarlı bombalarla muamele edilebilen çok dirençli mineraller sırasıyla, $550^{\circ}C$ ve $230^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılabilir. Havasız ortam gerektiren çalışmalar için politetrafloretillen'den yapılmış bir tüpte ısıtma yapılabilir.

Çözünürleştirme işlemi çok küçük blank değerlerine sahip olan HF buharında da yapılabilir. Asit $160^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılır ve örnek üzerine damıtılır. Böyle bir işlem 1-10 g'lık örnekler için 10-24 saat alabilir ve ayrıca deneysel olarak oldukça klasiktir. Çoğu prosedür, asidin sulu çözeltilerinin kullanılmasını içerir. 1g'lık örnek için %40'lık HF asidin 25-30 mL'sinin kullanılmasıyla çözme işlemi birkaç saatte tamamlanır.

c. HCl, HBr veya HI ile Çözünürleştirme

HCl - H_2O karışımı $109,7^{\circ}C$ de kaynayan ağırlıkça % 20,4 HCl içeren azeotropik yapıdır. Fakat ticari derişik asit % 36-38'lidir. Çeşitli konsantrasyonlar için yoğunluk ve kaynama noktası değerleri çeşitli kaynaklarda bulunabilir. Bir çok araştırmacı, politetrafloretillen veya kuvars kaplarda izotermal destilasyon ile çok yüksek saflıkta HCl eldesini açıklamıştır. Arta kalan eser elementlerin konsantrasyonu genellikle saflaştırmada kullanılan metoda bağlıdır. HCl, sulu çözeltilerde bir çok metal iyonu ile klor kompleksleri oluşturur. Bunlardan Au(III), Ti(III) ve Hg(II) özellikle kararlıdır. Fe(III), Ga(III), In(III), Sn(IV) ve diğer metallerin sadece yüksek asit konsantrasyonunda kompleksleri oluşur. Bir miktar çözünebilen $PbCl_2$ ve oldukça az miktarda çözünen AgCl, HgCl ve TiCl hariç, metal klorürleri suda kolaylıkla çözünmektedir. Bu genelleme yüksek asit konsantrasyonlarında her zaman geçerli değildir. Örneğin Na ve Al'nin klorürleri böyle şartlar altında çok çözünmemektedir. Ayrıca Mangandioksit, potasyum permanganat ve persülfat gibi kuvvetli yükseltgenlerle asitteki klorür iyonları Cl_2 'ye yükseltgenir.

HCl asidin sulu çözeltileri ile normal çalışmak için cam, porselen, kuvars, platin veya plastikten yapılan kaplar kullanılabilir. Fakat $250^{\circ}C$ de basınç altındaki çözmelerde camın

ölçülebilir miktarını çözer. Örneğin; Pyrex tüpte bulunan HCl asit, 24 saatte 300°C sıcaklıkta camın ağırlığının 3 mg azalmasına neden olduğu belirtilmiştir. Platin, hava ile beraber oksijenin varlığında buharlaşmaktadır ve HCl asit ile potasyum klorür içeren çözeltiler platin kaplı kaplarda bozunmalara neden olabilir.

İnorganik analizlerde, yüksek sıcaklıkta HCl asit gazının örneklerle gönderilmesiyle çözünürleştirme pek pratik bulunmamıştır. Diğer bileşikler gibi pek çok karbonat, oksit, hidroksit, fosfat, borat ve çeşitli sülfidler sulu HCl de çözünmektedir.

Bir kısım silikatlarda çözeltiliye geçen temel bileşiklerden başka, berrak, kararsız çözeltiler vererek veya silisik asidin jelatimsi çökeleklerini vererek HCl de çözünürler. Bu mineraller zeolitler, sodalitler, nosea, datolite vb. minerallerdir. Çimento dahi bu yöntemle çözünürleştirilebilir ve çeşitli tungstotlarla benzer bir reaksiyon oluşarak WO_3 'ün çökmesiyle sonuçlanır. Nitritlerin reaksiyonu değişken ve kararsızdır. %20'lik HCl ile kaynatmakla Cr_2N ve ZrN nicel olarak çözünür ve AlN , %80-90, TiN ve CrN az miktarda etkilenmektedir.

Si_3N_4 , NbN , TaN ve BN ise tamamen direnç göstermektedir. Silikatlara ilave olarak HCL asitte çözünmeyen maddeler aşağıda verilmiştir.

Al, Be, Cr, Fe, Ti, Zr ve Ti'nin yanmasıyla oluşan oksitleri, SnO_2 , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 ve Ta_2O_5 oksitleri, zirkonyum fosfat, stronsiyum, baryum ve kurşunun sülfatları, cıvanın sülfidleri, kromit, tantalyum, niobium, uranyum ve toryum cevherleri HCl asit ile çözünmemektedir. Bununla beraber bileşiklerin çoğu, özellikle silikatların bir çoğu yüksek sıcaklık ve basınçla çözünmektedir. SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 vb. için bu yöntem her zaman etkili değildir.

Kompleksleştirici reaktiflerin ilavesi ile bazen asidin çözme gücü artırılabilir. Bu amaçla borik asit florürleri çözmek için, tartarik asit Sb_2O_3 'ün konsantrelerini çözmek için ve sitrik asit orto fosfatları çözmek için kullanılır.

HCl asidi örneklerin çözümünde kullanıldığında, As(III), Sb(III), Ge(IV) ve Se(IV)'ün klorürleri kolaylıkla kaybolmaktadır. Özellikle ısıtıldığında Hg(II), Sn (IV) ve Re(VII) klorürleri HCl çözeltisinin buharlaştırılmasından sonraki basamaklardan başka da HBr, HI, HNO_3 , H_3BO_3 ve SO_2 gibi diğer ısıtılmış asit gazlarının buharı bile kayıplara neden olabilir [39].

3.1.3. Yükseltgen Asitlerde Çözünleştirme

Toprak örneklerinin tam çözünürleştirilmesinde asitlerin tek tek kullanılması genellikle iyi sonuç vermez. Bu nedenle 2 veya daha fazla asit karışımları kullanılır. Ancak, tam

analiz yerine topraktaki yalnız bir veya birkaç elementin analizi gerekiyorsa, elementin ve toprağın niteliğine göre tek bir yükseltgen asit ve hatta yükseltgen olmayan asitler bile yeterli olabilir. Burada toprağın tam çözünürleştirilmesine yönelik olarak en çok kullanılan birkaç asit ve asit karışımı üzerinde durulacaktır.

a. Nitrik Asit

Hem asit, hem de yükseltgen etki göstermesi nedeniyle çoğu tuzların yanı sıra HCl'de çözünmeyen As_2S_3 , Sb_2S_3 , HgS , CuS , PbS , Bi_2S_3 gibi sülfürleri de çözer. Çözünme, sülfürlerin sülfata yükseltgenmesi sonucu olur. Ayrıca nitratlar genellikle suda çözündüklerinden ve bileşikleri daha az uçucu olduğundan nitrik asit, HCl asite oranla daha üstündür. Ancak nitrik asitin istenmeyen yükseltgenme olaylarına neden olması kullanım sırasında göz önünde bulundurulmalıdır. Nitrik asitteki çözme işlemi de, önce seyreltik, sonra da derişik asitte soğuk ve sıcakta yapılır.

b. Kral Suyu

En etkili çözücülerden biridir. HCl ve HNO_3 te çözünmeyen numuneler kral suyunda çözünür. Kral suyu, 3 kısım derişik HCl ile 1 kısım derişik HNO_3 'in karışımına verilen addır. Bu karışımın etkili oluşunun en önemli nedeni, nitrik asitin yükseltgen olarak etki etmesi, hidroklorik asitin ise, eser miktarda bile olsa oluşan metal iyonları ile kuvvetli kompleksler vermesidir.

Eğer numune hem HCl de hem de nitrik asitte çözünüyorsa, tercih nitrik asit yönünde olmalıdır. Çünkü nitrat tuzları, klorür tuzlarına nazaran daha az uçucudur. Asidin fazlası buharlaştırılırken $FeCl_3$, $AsCl_3$, $HgCl_2$ gibi bileşikler de buharlaşarak uzaklaşabilir.

Asidin aşırısının kuruluğa kadar buharlaştırılarak uzaklaştırılması zorunludur. Çünkü derişik asitli ortamda ikinci grup katyonlarının bir kısmı (özelikle CdS) çöktürülmediğigibi H_2S de kükürde yükseltgenebilir. Öte yandan katyon analizi sırasında zararlı olan bazı anyonlar buharlaştırma sırasında uzaklaşırlar. Şüphesiz bu şekilde bir çözme işleminden sonra çözeltide Sn^{+2} , Fe^{+2} , Hg_2^{+2} gibi iyonları tayin etmek yersiz olur. Bu iyonlar nitrik asit ve kral suyu etkisiyle Fe^{+3} , Sn^{+4} ve Hg^{+2} 'ye yükseltgenir.

c. $HClO_4/HNO_3/H_2SO_4$ Karışım

Bu karışım organik maddelerin çözünürleştirilmesinde oldukça etkin ise de, bazı mineralleri parçalayamaz. Silikatlar, alüminyum ve potasyum, artık olarak kalır. Bu karışımında,

en zor çözünen apatit (Ca fosfatları) minerali bile %95 oranında çözünürleşir. Kalkerli topraklarla çalışırken az miktarda örneğin alınması, CaSO_4 çökme olasılığı nedeniyle önerilir.

d. HF/HClO₄ Karışımı

HF, silikatlarda uçucu SiF_4 bileşimini oluşturur. Eğer kuvvetli asitli ortamda ısıtılırsa, organik maddeler HClO_4 ile parçalanır. Dolayısıyla HF/HClO₄ karışımı toprakların çözünürleştirilmesinde etkin bir karışımdır. Yüksek oranda organik madde içeren toprakların, önce $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ karışımı ile muamele edilerek organik maddenin çoğunun uzaklaştırılması gerekir. Aksi halde, HF ile birlikte olan işlem sırasında şiddetli tepkimeler oluşturacağından, tehlike doğurabilir. Alüminyum bakımından zengin örneklerin bu yöntemle çözünürleştirilmesi, AlF_3 çökme olasılığı nedeniyle tavsiye edilmez. İşlem platin veya teflon krozelde yapılır.

3.1.4. Eritişle Çözünürleştirme

Eritişle çözünürleştirmelerde asitlerde çözünürleştirme işlemi olduğu gibi iki grupta incelenir.

a. Asidik Eritiş : Akıtıcı olarak asidik karakterli bisülfat veya piro sülfat gibi bir bileşik kullanılır ve bazik karakterli maddelerin çözünürleştirilmesinde etkindir.

b. Bazik Eritiş : Akıtıcı olarak bazik karakterli NaOH, KOH, Na_2CO_3 , H_3BO_3 gibi bir bileşikler kullanılır ve asidik karakterli maddelerin çözünürleştirilmesinde etkilidir.

Toprak örneklerinin çözünürleştirilmesinde yukarıda sayılan akıtıcı maddeler tek olarak kullanılacağı gibi ikili veya üçlü karışımları halinde de kullanılabilir. Eğer örnekte silis tayini yapılacaksa en etkili eritiş türlerinden biri Na_2CO_3 ile eritilmiştir. Ancak sodyum veya potasyum tayini yapılacaksa, lityum metaborat eritişi en uygundur. Eritişler içinde alkali peroksitlerle yapılanlar en etkili olanıdır. Bununla en zor çözünen krom veya zirkon bileşikleri bile çözünürleştirilebilir [40].

3.2. Eser Elementler İçin Zenginleştirme Teknikleri

3.2.1. Giriş

Bu amaçla, 8 zenginleştirme yöntemi yapılabilir.

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.

İnorganik eser analizleri veya eser element analizleri, inorganik ve organik örneklerdeki 100 ppm'nin altında veya civarındaki konsantrasyonlarda bulunan eser elementlerin tayinine uygulanabilir.

Günümüzde ng/g ($1 \cdot 10^{-9}$ g/g) ve hatta Pg/g ($1 \cdot 10^{-12}$ g/g) seviyesindeki eser elementler dahi çok sayıda zor problemleri içermesine rağmen uygun analitik teknikleri kullanılarak yeterli doğruluk ve kesinlik ile tayin edilebilir [41].

Eser elementler için kullanılan bazı derişim birimleri; ppm (mg/kg veya L.), ppb (μ g/kg veya L.) ppt (ng/kg veya L.)'dir.

3.2.2. Örnek Hazırlama

Örnek hazırlama için aşağıdaki safhalar takip edilir;

Örneğin toplanması,

Örneğin taşınması,

Örneğin depolanması,

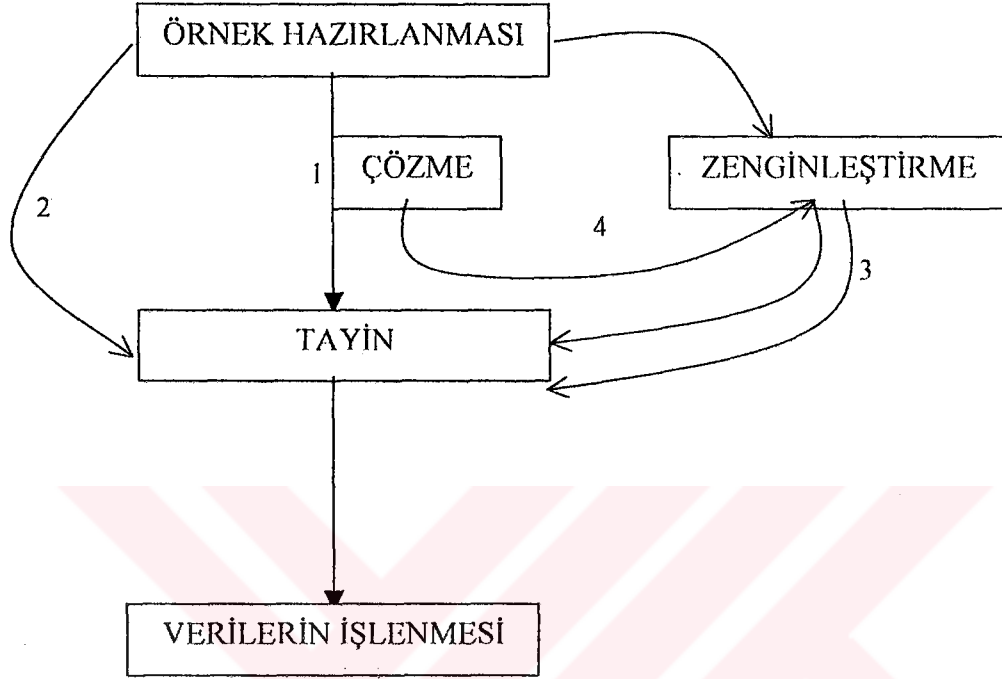
Örneğin homojenleştirilmesi,

Örneğin toz haline getirilmesi (öğütülmesi),

Örneğin kurutulması,

Örneğin süzülmesi ve elenmesi.

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 aşağıda şema edilmiştir.



İnorganik eser analizlerde analitik sonuçların kesinliği ve doğruluğun yeterli olması için, ilgilenilen eser elementlerin kayıplarını en aza indirmek ve örnek toplanmasından tayin basamağına kadar bütün analitik prosesler süresince diğer kaynaklardan kirlenmeyi en aza indirmek için büyük dikkat gösterilmelidir.

Ayrıca, örnekle beraber bulunan inorganik ve organik maddelerden kaynaklanan interferans (girişim)'ler analitik sonuçlarda hataya neden olabilir. Bu yöntemler genellikle 1 ppm'in altındaki konsantrasyon seviyelerindeki eser elementlerde görülür.

Tablo 3.14'deki tekniklerle 10^{-9} - 10^{-12} g, hatta bazı elementler için 10^{-15} g gibi küçük miktarlar tayin edilmesine rağmen, bu tayin tekniklerinin direkt uygulanmaları genellikle imkansız, zor veya arzu edilemez. Çünkü;

1- Analiz edilecek eser elementlerin konsantrasyonu yöntemin tayin sınırının altında olabilir,

2- Örnekteki beraber bulunan bileşikler girişim yapabilir,

- 3- Örnek yüksek oranda toksik, radyoaktif veya çözünürlüştürülmesi pahalı 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 [41].

3.2.3. Zenginleştirme

Zenginleştirme, ilgilenilen eser elementin orijinal matrikstekine oranının artırılması işlemine denir. Zenginleştirme işlemi boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden, orijinal matriks tayin için daha uygun olan yeni bir matrikse dönüştürülür.

a. Eser Verimi (Trace Recovery)

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 boyunca buharlaşma, tam olmayan ayırma ve kullanılan kap ve diğer cihazların yüzeylerindeki adsorpsiyon nedeniyle kayıplar olur. Dikkatsiz çalışma da bu kayıplara neden olabilir. Eser verimi konsantrasyon seviyeleriyle değişir. Genellikle daha düşük konsantrasyonlarda daha çok kayıp tehlikesi ile karşılaşılır.

Çoğu inorganik eser element analizlerde % 95'ten veya en azından % 90'dan daha büyük eser verimi elde etmek istenir. Eğer tekrarlanabilirlik yeterli ise, daha küçük eser verimleri de kullanılabilir. Çok daha düşük ve hatta değişken verimler, izotop seyreltme analizleri ve izotopik taşıyıcılar kullanılarak radyokimyasal ayırmalara müsaade edilebilir. 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

radioaktif izotopun ilgilenilen eser elementin kimyasal formuyla aynı olmasına dikkat edilmelidir.

Buharlaştırma kayıplarında tek yol, radioaktif izotop eklemektir. Bunun için numuneye radioaktif izotop ilave edilir. Numunedeki tayin edilecek maddenin hangi oranda uçtuğunu tespit etmek için kullanılır. Bu tekniğin bazı dezavantajları; katı örneklerden eser elementlerin buharlaştırılması ve solvent ekstraksiyonunda ayrılmasının yanı sıra, katı örneklerin çözünürleştirilmesi süresince eser elementlerin kayıpları ve verimin araştırılması için katı örneklerin içerisine radioaktif eserlerin girmesinin zor olmasıdır.

Uygun radioaktif 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.

b. Zenginleştirme Faktörü

Eser elementlerin zenginleştirme faktörü veya önderleştirme 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 matriksin 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.

c. Zenginleştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı

Gerekli örnek miktarı kullanılan tayin tekniğinin gözlenebilme sınırı (LOD)'nın yanı sıra analizlenen eser elementlerin konsantrasyon düzeylerine de 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 interferanslarla sınırlıdır. Bu nedenle örnek miktarının artırılması bağıl gözlenebilirlik sınırını genişletmek için faydasızdır. Zenginleştirme için aşırı derecede büyük örnek miktarı kullanıldığında gereksiz zaman tüketimine neden olunur.

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 [41].

3.2.4. Kirlenmeler

Zenginleştirme ve ilgili basamakları süresince eser elementi içeren kirlilikler laboratuvar atmosferi, reaktifler, kaplar ve diğer kullanılan cihazlardan örneğin içerisine girebilir. Bu da, analitik sonuçlarda pozitif hatalara neden olur. Bazı dışarıdan giren yabancı inorganik veya organik maddeler tayin basamağında girişim yapabilir ve analitik sonuçlarda pozitif veya negatif hatalara neden olabilir.

İnorganik eser analizlerde blank (kör) analizler yapılır. Bu ise, aynı şartlarda örneği içermeyen ancak kullanılan bütün diğer reaktifleri içeren karışımın örneğe paralel olarak uygulanması ile elde edilir. Elde edilen blank değeri analitik değerden çıkarılır. Ancak, bu metot da aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı kirlenme etkisini düzeltmek için yetersizdir.

1-Kirlenmenin bir çok çeşidi tekrarlanabilir değildir. Örneğin; havadaki tozların kirlenme derecesi zaman ve yere bağlı olarak değişir. Kapların yüzey aşınmasından ileri gelen kirlilik, kapların eski olmasına, kullanılan temizleme işlemlerine ve analizlerdeki çözeltilerin bileşenlerine büyük oranda bağlıdır. Bu nedenle blank değerleri farklı çıkar.

2- Analitik değer in standart sapması G_A , blank değer in standart sapması G_B ise; $(A-B)$ düzeltilmiş değer inin RSD'si için;

$$RSD = 100 \cdot \frac{\sqrt{G_A^2 + G_B^2}}{A - B} \quad (3)$$

dir.

$A \gg B$ ve $GA \gg GB$ ise,

$$RSD = 100 \cdot \frac{GA}{A} \quad (4)$$

olur.

Bu son RDS değeri genellikle yeterince küçüktür.

A ve B arasındaki fark azaldığında Relatif Standart Sapma (RSD) artar, ve $A \cong B$ ve $GA \cong GB$ olduğunda ise;

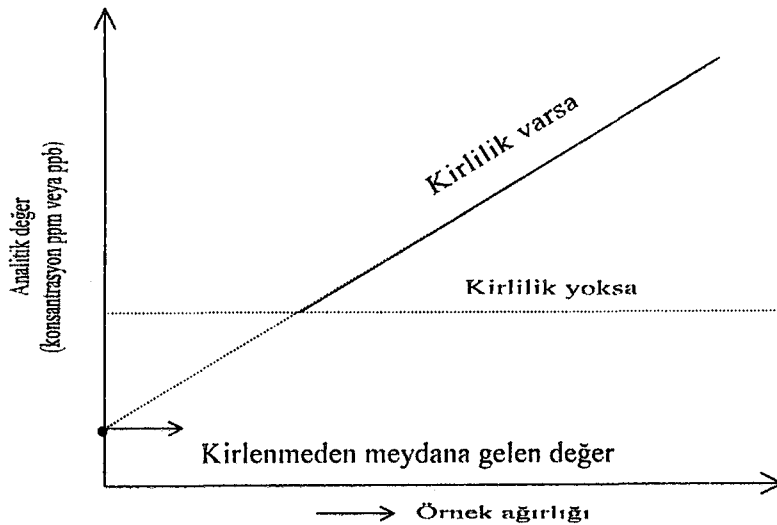
$$RSD = 141 \frac{GA}{A - B} \quad (5)$$

olur.

Bu durumda RSD oldukça büyüktür. Böyle hallerde kirlenmeler tekrarlanabilir dahi olsa, düzeltilmiş değer (A-B) analitik bir değer için kesin değildir.

3 – İlgilenilen ve analizlenen eser elementlerin kayıpları analizler boyunca kirlenmelerle birlikte meydana gelebilir. Böylece blank farklı davranışlar gösterir.

Kirlenmenin derecesi standart örneklerin analiz edilmesiyle veya çeşitli ağırlıktaki örneklerle analizler yapılarak örnek ağırlığının sıfır olduğu noktaya analitik değerlerin ekstrapolasyonu ile güvenilir olarak hesaplanır.



Şekil 3.1. Kirlenme derecesinin tespiti için örnek ağırlığı ve analitik değer arasındaki ilişki

Ağırlık büyüdükçe (son hacim sabit), kullanılan asit ve reaktif miktarı artar, kullanılan camın hacmi artar.

Bununla beraber, bu metotlar henüz yetersizdir. Bu nedenle kirlenmenin minimuma indirilmesi, inorganik eser analizlerde doğru analitik sonuçlar elde etmek için gereklidir [41].

a. Kirlenme ve Kayıpların Kontrolü

Eser analizlerde bilhassa zenginleştirme teknikleri kullanılmaktadır. Karşılaşılan birçok problem arasında en önemlisi kirlenmeler ve kayıplardır. Kesin ve doğru analitik sonuçlar elde etmek için bunların kontrolü gereklidir.

Kirlenme ve kayıplar üç ana bölümde incelenebilir :

1 – Hava atmosferinden gelen kirlenmeler : Havadan meydana gelen kirlenmelerin kaynağı olarak toprak tozları, deniz tuzları, volkanik killeri, çiçek tozları, bakteri, uçucu küller, petrol dumanı, H₂SO₄ dumanı, çimento tozları ve diğer endüstri ve doğal kaynaklar sayılabilir. Tablo 3.1. de çeşitli bölgelerin atmosferindeki eser elementlerin miktarı verilmiştir. Hava kirlenmesini minimuma indirmek için temiz odalar ve çeşitli kapalı sistemler kullanılmadılır.

Tablo 3.1. Hava portiküllerindeki eser elementler [43].

Konsantrasyon ng/m ³	Doğu Chicago Endüstriyel B.	Nil Kırsal	USA Şehir Ort.	Osaka Şehir	Güney Kutbu
10 ⁴ -10 ⁵	Fe, S	S	-	-	-
10 ² -10 ⁴	Al, Ca, Cu, K, Mg, Zn	Al, Ca, Fe	Fe	Al, Ca, Cl, Fe	-
10 ² -10 ³	Cr, Mn, Na, Ti	Cu, K, Mg, Na, Ti, Zn	Mn, Pb, Zn	Mn, Y	-
10-10 ²	As, Br, Ce, Sb, V,	Br, Mn	As, Cr, Cu, Ni, Sn, Ti, V	As, Ba, Br, Cd, Cr, Ni, Sb,	Ti
1-10	Ag, Co, Ga, Hg, La, Sc, Se, Th, W	As, Cr, Hg, La, Sb, Sc, Se, V	Cd, Sb	Ag, Ce, Co Cs, Hg, La	Mg, Na

2- Kirlenme ile kayıpların ikinci kaynağı, kullanılan kaplardır. Kullanılacak kap seçiminde kimyasal bileşim, kimyasal mukavemet, termal kararlılık, geçirgenlik, adsorpsiyon, desorpsiyon davranışları ve fiyat göz önünde bulundurulmalıdır. Tablo 3.2. de inorganik kaplardaki safsızlıklar, Tablo 3.3.'de plastik kaplardaki safsızlıklar ve Tablo 3.4.'de inorganik eser analizlerde kullanılan kapların özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.2. İnorganik kaplardaki safsızlıklar [43].

Konsantrasyon (ppm)	Pyrex	Vycor	Saf Silika	Platin	Glassy Carbon
10^2 - 10^3	Ca, Cl, Fe, Mg, Zr	As, Fe, Ti, Mg, Ma, Zr	-	-	-
10 - 10^2	F, Ga, Hf, Li, Mn Ni, S, Sr, Ti, y	Ca, Cl, Hf, K, Zn	Ca, Fe, Mn, Zn	Au, Pd	Ca, Si, Sn, Ti
1-10	As, Ba, Bi, Cr, Cu	Ag, Cu, Hf, Ga, Li, Mn	Ag, Al, Cl, F	Ag, Cu	Al, Fe, Y
1-10	As, Ba, Bi, Cr, Cu P, Pb, Sb, Se, Zn	Ag, Cu, F, Ga, Li, Mn, Ni, S, Sb, Sn	Ga, Hf, K, Li, Ni, Na, Ti, Zr	Fe, Rh, Ti	

Tablo 3.3. Plastik kaplardaki safsızlıklar [43].

Konsantrasyon (ppm)	Polietilen		
	Yüksek Basınç Prosesi	Düşük Basınç Prosesi	Teflon
10 - 10^2	Ca	Al, Na	Na
1-10	Al, Fe, Na, Si	Co, Cr, Zn	-
10^{-1} -1	Cr, Mg, Pb, Sr	-	-
10^{-2} - 10^{-1}	Ag, B, Ba, Zn	-	Cu, Fe
10^{-3} - 10^{-2}	Co, Cu	-	Co, Zn

Bütün bunlar dikkate alınarak kullanılan kapların seçiminden sonra kapların uygun temizleme reaktifleri ile yıkanması gerekir.

Tablo 3.4. İnorganik eser analizlerde kullanılan kapların özellikleri [43]

Materyal	Maksimum Sıcaklık (°C)	Zayıf Kimyasal Dayanıklılığı
Pyrex	600	HF, der. H_3PO_4 , NaOH çöz.
Vycor	900	HF, der. H_3PO_4 , NaOH çöz.
Saf Silisyum	1100	HF, der. H_3PO_4 , NaOH çöz.
Platin	1500	Kral Suyu
Glassy Carbon	600	Yok
Polietilen	80 (Yük.Bas.Pros.) 110 (Düş.Bas.Pros.)	Org.Çöz., Der. HNO_3 der. H_2SO_4
Polipropilen	130	Organik Çözücüler, Der. HNO_3 , Der. H_3PO_4 , NaOH Çöz.
Teflon	250	Yok

3- Kirlenme ve kayıpların üçüncü kaynağı, kullanılan reaktiflerden gelen kirliliklerdir. Düşük sıcaklıkta destilasyonla saflaştırılan su ve mineral asit örneklerindeki safsızlıklar Tablo 3.5'te verilmiştir. Eser analizlerde kullanılacak reaktiflerin çok saf olması gerekir [43].

Tablo 3.5. Saflaştırılan su ve mineral asitlerdeki safsızlıklar (ppb) [43].

Safsızlık	Su	HCl	HNO ₃	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HF
Pb	8.1x10 ⁻³	0.07	0.02	0.2	0.6	0.05
Ba	0.010	0.04	0.01	0.1	0.3	0.1
Sn	0.020	0.05	0.01	0.3	0.2	0.05
Cd	0.005	0.02	0.01	0.05	0.3	0.03
Ag	0.002	0.03	0.10	0.1	0.3	0.05
Se	-	-	0.09	-	-	-
Zn	0.04	0.20	0.04	0.1	0.5	0.2
Cu	0.01	0.10	0.04	0.1	0.5	0.2
Fe	0.05	3.00	0.30	2.0	7.0	0.6
Cr	0.02	0.30	0.05	9.0	0.2	5.0
K	0.09	0.50	0.20	0.6	4.0	1.0
Mg	0.09	0.10	0.10	0.2	2.0	2.0
Na	0.06	1.00	1.00	2.0	9.0	2.0

3.2.4. Zenginleştirme Teknikleri

Bölüm 3.2.'nin başında belirtilen zenginleştirme tekniklerinden bazılarına burada değinilecektir.

3.2.4.1. 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 3.6. da verilmiştir.

Tablo 3.6. Çözeltilerde eser elementlerin buharlaştırılması [41]

Matriks	Eser Element	Buharlaştırma 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 partikülleri veya sıvı filminin buhar fazına girmesi,
- d- Eser elementleri içeren ve asitlerde çözünmeyen bir kalıntının teşekkül etmesidir.

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 krozede 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 çözeltilerden uzaklaştırılmasıdır. Bu teknik mineral asitleri ve sudaki eser safsızlıkların analizinde çok sık kullanılır [43].

3.2.4.2. Sıvı – Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında çözünenin dağılımı esasına dayanır. Sulu bir çözeltideki kelatlı 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. I₂, As⁺³ ve Ge⁺⁴'in halojenürleri, Os⁺⁸ ve Ru⁺⁸'in oksitleri ve piarselenol gibi kovalent moleküller de organik çözücülere ekstrakte edilebilir [41].

Ekstraksiyonun iyi olması için zenginleştirilecek elementin uygun bir ligantla kompleksi oluşturulur ve daha küçük hacimdeki organik çözücüye alınır. Organik çözücü direkt olarak aleve aspire edildiğinde bu şartlar altında metal kelatının organik çözeltisi sulu çözeltiden daha çabuk yandığı için metal alevde daha kolay atomik basamağa indirgenir [46]. Girişim yapan elementler de maskelenerek çok iyi sonuçlar alınabilir. Bu yöntemle ait örnekler Tablo 3.7. de verilmiştir.

Tablo 3.7. Sulu örneklerindeki eser elementlerin kelat ekstraksiyonu [41].

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, spekt.
Cupferron	Etil Asetat	V	AAS, spekt.
Oksin	CCl ₄	V	AAS, spekt.
Cupferron	MIBK	V	AAS, spekt.
Asetilaseton	CHCl ₃	V	AAS, spekt.

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

$$P = \frac{(\text{Çözünen})_{\text{org.}}}{(\text{Çözünen})_{\text{su}}} \quad (6)$$

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.

$$D = \frac{(\text{Toplam çözünen})_{\text{org.}}}{(\text{Toplam çözünen})_{\text{su}}} \quad (7)$$

şeklinde verilir

Eser elementler ekstrakte edildiğinde eser elementin daha büyük dağılma oranı matriksin daha küçük dağılma oranı arzu edilir. 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 ekstarksiyon 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 ekstarksiyon taze çözücünün iki veya daha fazla kısımları ile tekrarlanmalıdır. Organik fazlar birleştirilmelidir.

Bazen şiddetli çalkalama ile iki fazın ayrılması zorlaştırılır ve emülsiyon oluşmasından dolayı tehlikelidir. 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 kaybolmaması için dikkat edilmelidir. Bu adsorpsiyon olayı katı parçacıkları veya sıvı-sıvı ana yüzeylerinde de olabilir.

b. Sürekli Ekstraksiyon

Kesikli ekstraksiyonun mümkün olmayacak kadar dağılma oranı küçük olduğunda bu teknik yararlıdır. Çözücünün tekrar tekrar sirküle olduğu çeşitli tipte ekstraktörler vardır.

c. Geri Yıkama

Ekstraksiyondan sonra organik faz matriks elementlerinin küçük miktarlarını içerebilir. Bunların uzaklaştırılması için organik faz uygun reaktifler içeren sulu bir çözeltinin küçük miktarları ile karıştırılır. Böylece matriks elementleri seçici olarak geri ekstrakte edilir veya sulu faza alınma ile uzaklaştırılmış olunur.

Uygun şartlar altında pratikte çalışılan eser elementlerin kayıpları olmaksızın bu yöntem uygulanır [46].

3.2.4.3. 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 irradyasyon 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, sıcak 0,2 M HI -0,05 I_2 ile ekstrakte edilir ve matriksi çözmeksizin AAS ile ölçüm yapılır. Çok saf metal yüzeyindeki oksit safsızlıkları, azot atmosferinde aşağıdaki çözeltilerde seçici olarak çözünür. Cu matriksi için 1M NH_4Cl – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Sulu NH_3 (pH = 10), Cd matriksi için 1M NH_4Cl –

Sulu NH_3 ($\text{pH} = 10$), Pb matriksi için sodyum bor hidrür ile % 0,5'lik $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ kullanılabilir.

Çözme işlemi bir ayırma hunisinde 5 dakika çalkalamakla yapılır. Metalik cıvanın varlığında Cd veya Pb metal matriksi aynı anda amalgam oluşturur. Cıva çözünür ve örneğin içerisindeki ve yüzeyindeki oksitler yukarıdaki çözeltilerde çözünür. Çözeltildeki metal iyonları AAS ile tayin edilirler ve oksitlerine göre miktarları hesaplanır.

Diğer bir çok 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 irradasyon 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 [41].

3.2.4.4. Çöktürme

Eser analizlerde yaygın bir problem, ilgilenilen türün numunedeki ana bileşenlerden mikrogram büyüklüğünde ayırma problemidir. Böyle bir ayırma bazen bir çöktürme işlemine dayanmasına rağmen, bol miktarda bulunduğu zaman kullanılan tekniklerden farklıdır. Çözünürlük kayıpları önemli olmadığı zaman bile, çöktürmeyle bir eser elementin kantitatif ayrılması ve zenginleştirilmesinde birkaç problem söz konusudur. Aşırı doymuşluk sık sık çökelek oluşumunu geciktirir ve kolloidal olarak dağılmış parçacıkların pıhtılaşması genellikle güçtür. Ayrıca, katının önemli bir kesrinin süzme ve aktarma sırasında kaybolma olasılığı da vardır. Bu güçlükleri azaltmak için, reaktif ile bir çökelek oluşturacak bazı başka iyonlar da genellikle çözeltiliye ilave edilir. İlave edilen iyondan oluşan çökelek toplayıcı diye adlandırılır ve çözeltilde 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. Diğer örnekler, eser miktarda titanın bir toplayıcısı olarak bazik alüminyum oksit ve eser miktarda çinko ve kurşunu toplamak için bakır sülfürdür. Diğer birçok toplayıcı Sandell ve Onishi tarafından verilmiştir.

Bazı toplayıcılar, çözünürlüklerinin benzerliğinin bir sonucu olarak eser bileşenle birlikte çökebilir. Diğer bazı toplayıcılar ise eser bileşenle birlikte çökerler. Bu sırada eser

bileşen, ya toplayıcının oluşturduğu çökelek yüzeyinde adsorplanır veya karışık kristal oluşur. Şüphesiz, toplayıcı eser bileşenin tayini için seçilen metoda bozucu etki yapmamalıdır [47].

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 teşekkülü için matriks elementi ile reaksiyon veren sıvı veya gaz çöktürücülerin ilavesidir. Bu çok kullanılan konvansiyonel 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 çözünabilir kompleksleri oluşabilir, ilgilenilen eser element aşırı çöktürücü ilavesinden dolayı reaksiyon verebilir.

2- Çöktürücünün varlığında çözeltinin pH'ının 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. Örneğin; HCl ile doyurma, derişik mineral asidi ilavesi veya su ile organik çözücüler karıştırılabilir.

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

Matriks çöktürülmesinin üç dezavantajı vardır;

- 1- Eser elementin çökelek ile taşınması,
- 2- Kullanılan çöktürücünün daha büyük miktarlarına bağlı olarak kirlenmelerin oluşumu,

3. Beraber çökmenin olması ve buna bağlı olarak meydana gelen kayıplardır.

b. İlgilenilen Eser Elementlerin Çöktürülmesi

İlgilenilen eser element sulu bir örnek çözeltisinde 1 mg/L seviyesinin altında bulunduğunda, genellikle çöktürme ve kantitatif olarak konvansiyonel çöktürme teknikleri ile, ilgilenilen analitin ayrılması zor veya imkansızdır. Hatta çöktürülmek istenen türün çözünürlüğü çok küçük olsa dahi bunu başarmak yine de zordur. Çünkü çözeltinin aşırı doyurulması, kolloidlerin oluşması veya oluşan çökeleğin çok az miktarları, çok zorluklara neden olur. Bunun için kantitatif eser verimini temin etmek için genellikle taşıyıcı çöktürme uygulanır. Sulu bir çözeltideki konvansiyonel çöktürme yerine, eser elementler elektroliz ile sulu bir çözeltinin ve organik çözücünün yüzeyleri arasında çöktürülebilir. Ayrıca bazik boyaların varlığında iki fazın çalkalanmasıyla çöktürülebilir.

Taşıyıcı (Toplayıcı) Çöktürme

Taşıyıcı çöktürme, ilgilenilen eser elementlerin mg miktarındaki diğer çökelek üzerinde toplanması şeklinde tarif edilebilir. Diğer çökeleğe taşıyıcı veya toplayıcı (kolektör) denir. Bu durumda matriks çöktürülmesinde bir dezavantaj olan beraber çökme, başarılı bir avantaj olur. Toplayıcı çökelekleri aşağıdaki metotlardan biri ile sulu bir örnek çözeltisinde oluşur.

1- Toplayıcı çökeleğin oluşumu için organik veya inorganik bir çöktürücüye, taşıyıcı elementin ilavesi,

2- Örnek çözeltisinde mg seviyesinde bulunan bir elementin orjinal olarak çöktürülmesi,

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'un sülfid çöktürülmesidir.

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

Seçilen eser elementlerin toplanmasından sonra, kolektör (toplayıcı) çökelekleri örnek çözeltisinden filtrasyon veya santrifüjleme ile ayrılırlar ve gerekirse az miktarda su veya uygun bir çözelti ile yıkanır. Çökelekler kurutulduktan veya sulandırılmış az miktarda mineral asitleri veya organik çözücülerde çözüldükten sonra, çeşitli tekniklerle eser analizi için optik emisyon spektrometresi, x-ray floresans spektrometresi veya aktivasyon analizleri yapılır.

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

Bir kolektör çöktürmesi seçildiğinde 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 kolektör çökeleğinin interferansleridir.

Taşıyıcı çökeleğin uygulaması: Taşıyıcı çökelek 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.

Toplayıcı çökelek, izotopik veya izotopik olmayan taşıyıcılarla radyokimyasal ayırmalarda geniş olarak kullanılır [41].

3.2.4.5. 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 eldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani, adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması;

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (8).$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi (ΔH)'nın daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı 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 3.8.de verilmiştir.

Tablo 3.8. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma kriterleri [48]

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	Adsorplama ısısı 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 yükseltip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanırsa beklenmedik başka reaksiyonlara yol açabilir.

Çözüldürden Adsorpsiyon

Adsorplayıcılar sadece gazları değil, çözüldürden çözülmüş maddeleri ve bazı hallerde çözüldürüyü de adsorbe ederler. Çözüldür maddenin molekül ağırlığı büyüdükçe adsorpsiyon artacağından, molekül ağırlığı büyük olan bir çözüldür, önceden adsorplanmış küçük molekül ağırlıklı çözüldürü yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir. Çözüldürün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen konsantrasyon azalması çözüldürün adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif adsorpsiyon denir. Yalnız çözüldürün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda ortamda çözüldür 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 adsorlanabildiğinden 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.

Çözeltilerden 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 [48].

Aktif Karbon İle Zenginleştirme

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

Bazı araştırmacılar, aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar yardımıyla metalin önce indirgendiği sonra aktif karbonun onu mekanik olarak süzdüğünü belirtmişlerdir [49]. Ayrıca aromatik halkalı şelatlarla halkadaki pi orbitalleri ile aktif karbonun yüzeyindeki pi orbitallerinin sarılarak (overlapping) etkileşimleri şeklinde açıklanmıştır [50]. Tipik olarak; yaklaşık 200 ml örnek çözeltisinden çeşitli eser elementler 50 mg civarında aktif karbon üzerinde bir kelat reaktifinin varlığında kantitatif olarak toplanır.

Daha sonra eser element nitrik asitle veya ısıtma ile (Hg için) desorplanır. Uygun kelat reaktifinin seçilmesi ile çok saf metal ve bileşiklerdeki mg/g'ın altında veya ng/g seviyesindeki safsızlıkların zenginleştirilmesinde bu teknikte %95'lik geri kazanma oranı ve 10^3 - 10^4 'lük zenginleştirme faktörü başarılıdır. 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.

Aktif karbon zenginleştirilmesiyle ilgili örnekler Tablo 3.9. da verilmiştir.

Tablo 3.9. Aktif karbon üzerinde eser elementlerin sorpsiyonu [41]

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+ Cupferron	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

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 [51].

Bitki örneklerinden [52] ve biyolojik örneklerden [17] 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 [18-22].

Ramat örneklerinden altının geri kazanılması için altın-tiyoüre kompleksi aktif karbon üzerinde zenginleştirildikten sonra F-AAS ile altın tayini yapılmıştır [53].

Tablo 3.10. Suda birlikte çökme ile eser elementlerin zenginleştirilmesi [41]

Zenginleştirilen		
Taşıyıcı Çöktürücü	Eser Elementler	Tayin Tekniği
Fe(OH) ₃	As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, V, Zn	Fot. AAS, OES, XRF
Fe(OH) ₃ + 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. 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).

L'nin varlığında,

$$D = \frac{[MR_n]_0}{[M^{+n}] \alpha_{M(L)}} \quad (9)$$

$$\alpha_{M(L)} = 1 + K'_1[L^-] + K'_2.K'_1[L^-]^2 + K'_n[L^-]^n \quad (10)$$

$K_1, K_2, \dots, K_n$; Metal ile L'nin 1,2,...,n oluşma sabitleridir. Buradan ;

$$\log D = \log K_{ex} + m \cdot \log [HR]_0 + n pH - \log \alpha_{M(L)} \quad (11)$$

Burada m; metalin değeri, n; maskeleyici reaktif ile metalin kompleks oluşturduğu basamak sayısıdır.

Bu yüzden $pH_{1/2}$, $(1/n) \log \alpha_{ML}$ ile artar. Çünkü HL zayıf bir asit (HCN gibi) ise, $\alpha_{M(L)}$ pH'nın artmasıyla artar. Maskeleyici bir reaktifin varlığında $\log D$ 'nin pH ile ilişkisi genellikle çok karışıktır (Bazen maksimum bazen de minimumdur).

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. Ancak Tablo 3.11'de görüldüğü gibi, maskeleyici reaktifler kullanılarak ve sulu fazın pH veya asitliğinin ayarlanması ile ditizon ile ekstrakte edilebilen elementlerin sayısı çok azalmaktadır.

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Tablo 3.11. Ditizon ekstraksiyonunda maskeleyici reaktiflerin kullanılması [41].

Maskeleyici Reaktifler	Çözeltiler	Reaksiyon Veren Metaller
Siyanür	Bazik Çözelti	Bi, In, Pb, Po, Sn (II), Tl(I)
Siyanür	Zayıf asidik çözelti	Ag, Cu, Hg(II), In, Pd(II), Po
Bromür veya iyodür	Asidik çözelti	Au, Cu, Pd
Tiyosiyanat	Asidik çözelti	Au, Cu, Hg
Tiyosiyanat-siyanür karışımı	Asidik çözeltiler	Cu, Hg
Tiyosülfat	Zayıf asidik çözelti	Cd, Co, In, Ni, Pd, Sn(II), Zn
Tiyosülfat-siyanür karışımı	Zayıf asidik çözelti	Sn (II), Zn
EDTA	Asidik çözelti	Ag, Hg
DDTC	Bazik çözelti	Zn
DDTC	Zayıf asidik çözelti	Bi, Cd, Zn
Bis (2-hidroksil) – dihidrikbomat	Zayıf asidik çözelti	Zn

Spektrofotometrik, florometrik ve atomik spektroskopik yöntemleri ile yapılan berilyum tayinlerinde EDTA maskeleyici olarak kullanılmıştır [3,5,15,16].

Berilyum, yük/yarıçap değeri büyük olduğundan, kovalent karakterli kompleksler oluşturur. İyonik karakteri yüksek kompleksler oluşturma eğiliminde olan EDTA ile hatırı sayılır kompleksler oluşturmaz. Berilyumun koordinasyon sayısı 4 olup, bu sayı bütün komplekslerinde sabittir. Bu nedenle EDTA ile kompleks oluşturan bir çok metal iyonu berilyumun yanından uzaklaştırılabilir. EDTA Al, Mg, Ca, Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Mo metal iyonlarına ilaveten; Ba, Bi, Ce, Cr, Ga, Hf, Hg, In, Pd, Pt, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, W, Zr ve nadir toprak metallerinin katyonlarını da maskeler [1].

Bazı metal iyonlarının EDTA ile oluşturdukları komplekslerin $\log K_{MY}$ değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.12. Bazı metal iyonlarının EDTA ile oluşturdukları komplekslerin $\log K_{MY}$ değerleri [54].

Katyon	$\log K_{MY}$	Katyon	$\log K_{MY}$
Ag^+	7,32	Zn^{+2}	16,50
Mg^{+2}	8,69	Cd^{+2}	16,46
Ca^{+2}	10,70	Hg^{+2}	21,80
Sr^{+2}	6,63	Pb^{+2}	18,04
Ba^{+2}	7,76	Al^{+3}	16,13
Mn^{+2}	13,79	Fe^{+3}	25,1
Fe^{+2}	14,33	V^{+3}	25,9
Co^{+2}	16,31	Th^{+4}	23,2
Ni^{+2}	18,62		
Cu^{+2}	18,80		

EDTA'nın varlığında bazik ortamda Fe^{+3} , Al^{+3} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} gibi metal iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmeleri düşünülebilir. Ancak bu tür metal iyonlarının hidroksitlerinin logK değerleri ile aynı elementlerin logK_{MY} değerleri karşılaştırıldığında, logK_{MY} değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu tür iyonların EDTA'lı ortamda hidroksitleri halinde çökmeyip, kompleksleri şeklinde sıvı faza geçmeleri beklenir.

Tablo 3.13. Bazı metallerin hidroksitlerinin logK değerleri [54]

Kasyon	Log K _i
Al^{+3}	33,4 ($\text{K}_1, \text{K}_2, \text{K}_3, \text{K}_4$)
Cd^{+2}	3,9
Cu^{+2}	6,5
Fe^{+2}	4,6
Fe^{+3}	11,81
Hg^{+2}	10,60
Ni^{+2}	4,1
Pb^{+2}	6,4
Zn^{+2}	5,0

3.2.6. Sinerizm (Synnergism)

Sinerizm, genellikle iki reaktifin karıştırıldığında, ayrı ayrı iken etkilerinin toplamından daha büyük bir etki sağlaması şeklinde tanımlanır. Metal –kelat ekstraksiyon sistemlerinde, dağılma oranının sinerjik olarak artırılması için, basit kelatlarla karşılaştırıldığında, metal ile iki ekstraksiyon reaktifinin reaksiyona sokulması daha verimli olur. Örneğin; Magnezyum; Oksin (Ox) ve n-butilamin (Bu) ile $\text{Mg}(\text{Ox})_2$ (Bu)₂, Euripim (III), thenoyltrifloro aseton (TTA) ve tributilfosfat ile Eu (TTA)₃ (TBP)₂ şeklinde sinerjik etkisi olan yapılar oluştururlar [41].

3.3. Atomik Spektroskopi Yöntemleri

3.3.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması

Atomik spektroskopi 70 kadar elementin kalitatif ve kantitatif tayininde kullanılır. Atomik metotların tipik duyarlılığı milyonda bir ile milyarda bir arasında değişir. Bu metotların diğer üstün yönleri arasında hız, kullanışlılık, az bulunan yüksek seçicilik ve yüksek olmayan cihaz fiyatlarını da sayabiliriz.

Atomik türlerin spektroskopik tayini, ancak tek atomların (veya bazen Fe^+ , Mg^+ , Al^+ gibi element iyonlarının) birbirlerinden iyice ayrılmış olduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla, tüm atomik spektroskopik işlemler için ilk basamak atomlaşmadır; bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaşma basamağının

verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır; dolayısıyla atomlaştırma atomik spektroskopide en önemli aşamadır.

Atomik spektroskopi çalışmalarında numunenin atomlaşması için kullanılan bazı metotlar Tablo 3.14. de gösterilmektedir.

Kurumsal temelleri 19. yüzyıldan beri bilinmesine rağmen atomik absorpsiyon spektroskopinin, özellikle eser miktarlarındaki metallerin nicel analizleri için çok güçlü bir yöntemin haline gelmesi, 1955 yılında ilgilenilen elementin kendine özgü dalga boyunda ısıma yapabilen ışık kaynaklarının bulunmasından sonra mümkün olmuştur. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Beer-Lambert yasasına dayanır [55].

Mor ötesi veya görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlara ayrışmasıyla elde edilir. Bileşiği oluşturan moleküller bir işlem ile bozunarak atomlarına ayrıştırılır ve element gaz taneciklerine dönüştürülür. Atom halindeki elementin hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumu her element için karakteristik olup, birbirlerinin aynı dalga boylarında ve genişliği birkaç Å'dır. Bu dalga boylarından her birine atomun spektrumu denir.

Tablo 3.14. Atomik spektroskopi metotlarının sınıflandırılması [47]

Atomlaştırma Metodu	Tipik Atomlaştırma Sıcaklığı	Metodun Temeli	Metodun Genel Adı ve Kısaltması
Alev	1700-3150	Absorpsiyon Emisyon Floresans	Atomik absorpsiyon spektroskopisi, AAS Atomik emisyon spektroskopisi, AES Atomik floresans spektroskopisi, AFS
Elektrotermal	1200-3000	Absorpsiyon Floresans Emisyon	Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi, ET-AAS Elektrotermal atomik floresans spektroskopisi Elektrotermal atomik emisyon spektroskopisi
Endüktif-eşleşmiş argon plazma	6000-8000	Emisyon Floresans	Endüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi (ICP) Endüktif 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

Atomik spektroskopi, x-ışını, morötesi veya görünür bölge ışınının absorpsiyonu ve emisyonu ilkesine dayanır.

3.3.1.1. Absorpsiyon İlkeleri

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 [56];

$$\text{Bu geçiş; } E_i - E_o = h\nu = hc/\lambda \quad (12)$$

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 boyudur

Absorplanan foton tek dalga boyunda (monokromatik)'dir. Bu dalga boyu atomik hat olarak adlandırılır. Absorplanan ışığın şiddeti Lambert-Beer yasasına göre;

$$I = I_o \cdot e^{-k\lambda l} \quad (13)$$

eşitliği ile verilir.

I : Örnekten geçen ışın şiddet

I_o : Örneğe gelen ışın şiddeti

k : ν frekansındaki absorpsiyon katsayısı

l : Absorpsiyon ortamının uzunluğudur (13) eşitliğinin her iki tarafının logaritmasını alıp düzenlersek,

$$A = \log \frac{I_0}{I} = 0,4343 \text{ k.v.l} \quad (14)$$

şeklini alır.

Buna göre absorbans (A), absorpsiyon katsayısına ve dolayısıyla konsantrasyona bağlıdır [57].

3.3.1.2. Analiz İçin Hat Seçimi

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

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

$$N_i = N_0 \cdot e^{-E_i/k \cdot T} \quad (15)$$

N_i : Uyarılmış seviyedeki atom sayısı,

N_0 : Temel seviyedeki atom sayısı,

E_i : i seviyesindeki uyarma enerjisi,

T : Sıcaklık (°K),

k : Boltzman sabitidir.

(15) eşitliğinden görüldüğü gibi herhangi bir i seviyede uyarılmış atom sayısı T 'ye ve E 'ye bağlıdır. Tablo 3.1.3. de bazı elementlerin N_i/N_0 oranların sıcaklıkla değişimi verilmiştir.

Tablo 3.15. Bazı elementlerin N_i/N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi

Element	Hat (Å°)	E_i (ev)	2000°K	3000°K	4000°K	5000°K
Cs	8521	1,46	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
Ca	4227	2,93	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Na	5891	2,11	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Zn	2139	5,80	$7,3 \cdot 10^{-15}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$

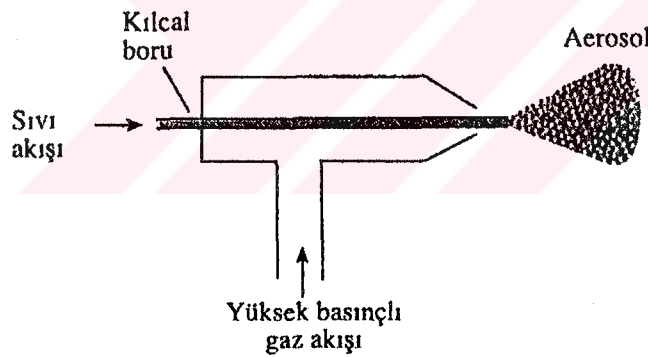
3.3.2. Alev Atomlaştırmasına Dayanan Atomik Spektroskopi

Tablo 3.14. de görüldüğü gibi, üç tür atomik spektroskopi metodu alevli atomlaştırıcıya dayanmaktadır: (1) atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), (2) atomik emisyon spektroskopisi (AES), (3) atomik floresans spektroskopisi (AFS).

Alev atomlaştırmasında genellikle sulu ortamdaki analit çözeltisi, “sisleştirme” işlemi ile bir buluta dönüştürüldükten sonra gaz halindeki yükseltgen veya yakıt akışıyla aleve taşınır. Böylece, oluşan sıcak gaz ortamında emisyon ve absorpsiyon spektrumları elde edilir.

3.3.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcı, numuneyi bir bulut veya aerosol şekline dönüştürdükten sonra alev başlığına yollayan bir pnömatik sisleştiriciden ibarettir. Yaygın olarak kullanılan bir sisleştirici türü, Şekil 3.2. de gösterilen eş merkezli borulardan oluşan bir sistemdir; sıvı numune merkezdeki kılcal borudan bu borunun ucunun çevresinde yüksek basınçla verilen gazın etkisiyle emilir (Bernoulli etkisi). Sıvının bu şekilde aktarılmasına püskürtme adı verilir. Yüksek hızdaki gaz sıvıyı çeşitli büyüklüklerde damlacıklara dönüştürerek aleve taşır.



Şekil 3.2. Eş merkezli borulu Sisleştirici

Şekil 3.3. Laminer akışlı bir alev başlığı ve tek merkezli boru türü sisleştirici içeren tipik bir ticari sistemi göstermektedir. Aerosol, yakıt gazı ile karıştıktan sonra ancak en küçük boyuttaki damlacıkların aşabildiği bir dizi engelden geçirilir. Bu engellemeler sonucu numunenin büyük bölümü karıştırma odacığının altında toplanarak bir atık kabına akıtılır. Aerosol, yükseltgen ve yakıt gazları daha sonra yarıklı bir alev başlığına ve buradaki yaklaşık 5-10 cm uzunluğundaki aleve yöneltilir.

Atomik Spektroskopide Alev Türleri

Tablo 3.16. Alev spektroskopisinde kullanılan bazı yaygın yakıt ve yükseltgen gazlar ile bu karışımlarla oluşan ortalama sıcaklık aralıklarını içermektedir.

Tablo 3.16. Atomik spektroskopide kullanılan alevler [47]

Yakıt ve Yükseltgen	Sıcaklık, °C
Gaz/Hava	1700-1900
Gaz/O ₂	2700-2800
H ₂ /Hava	2000-2100
H ₂ /O ₂	2550-2700
C ₂ H ₂ /Hava	2100-2400
C ₂ H ₂ /O ₂	3050-3150
C ₂ H ₂ /N ₂ O	2600-2800

1700 – 2400 °C arasındaki sıcaklıkların hava yükseltgen olduğu zaman çeşitli yakıt gazlarla elde edilebilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla uyarılabilen alkali ve toprak alkali metaller gibi türler kullanılabilen emisyon spektrumlarını oluşturabilir. Daha zor şekilde uyarılan ağır metal türleri için ise yükseltgen olarak O₂ veya N₂O kullanılması gereklidir. Bu yükseltgenler yaygın olarak kullanılan yakıtlarla birlikte 2500°C - 3100°C arasında sıcaklıklar oluştururlar.

Alev Sıcaklığının Etkileri

Hem emisyon, hem de absorpsiyon spektrumları karmaşık yollarla alev sıcaklığındaki değişimlerden etkilenirler. Yüksek sıcaklıklar toplam serbest atom sayısını, dolayısıyla duyarlılığı artırır. Bununla birlikte, alkali metalleri gibi bazı elementler için, sayıları sıcaklıkla artan atomların çoğu iyonlaşma ile yok olduğundan net serbest atom sayısı azalabilir.

Alev sıcaklıkları, alevdeki uyarılmış ve uyarılmamış atom sayılarını birbirine oranını da tayin eder. Örneğin; magnezyum için uyarılmış atomların uyarılmamış atomlara oranı hava/asetilen alevinde 10⁻⁸ dolaylarında iken, 700°C daha sıcak olan O₂/asetilen alevinde bu oran 10⁻⁶ ya ulaşır. Dolayısıyla, alevli emisyon metodlarında sıcaklık denetimi çok önemlidir. Örneğin 2500°C'lik bir alevde, 10°C'lik bir sıcaklık artışı 3p uyarılmış enerji düzeyinde bulunan sodyum atom sayısını % 3 kadar artırır. Buna karşılık sayıları çok daha fazla olan temel hal atomlarındaki sayı düşmesi ise % 0,002 kadardır. Buna göre, uyarılmış atom sayısına dayanan emisyon metodları için, uyarılmamış atom sayısına dayanan absorpsiyon metodlarına göre çok daha sıkı bir alev sıcaklığı denetimi gereklidir.

Tipik bir alevde uyarılmamış atom sayısı, uyarılmış atom sayısına göre 10^3 - 10^{10} kat, hatta daha fazladır. Bu gerçek, absorpsiyon metotlarının emisyon metotlarına göre çok daha duyarlı olması gerektiğini düşündürmektedir. Bununla birlikte, duyarlılığı etkileyen diğer çeşitli değişkenlerden dolayı anılan iki metot birbirlerini tamamlayıcı ve kıyaslanabilir duyarlılığa sahiptir. Tablo 3.17’de bu husus açıklanmaktadır.

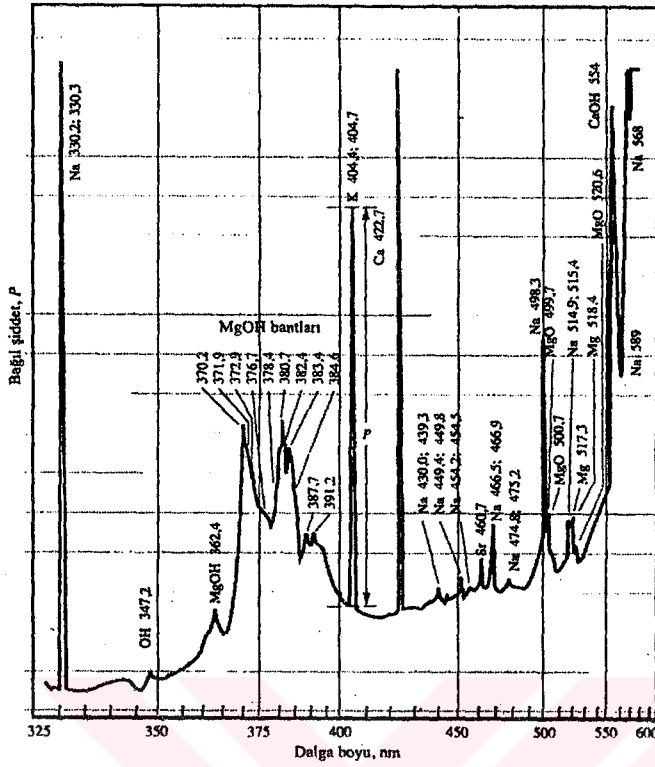
Tablo 3.17. Çeşitli elementlerin alevli absorpsiyon ve alevli emisyon metotlarıyla tayin sınırlarının kıyaslanması

Alevli Emisyonla Daha Duyarlı Olanlar	Yaklaşık Aynı Duyarlılıkta Olanlar	Alevli Absorpsiyonla Duyarlı Olanlar
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, K, La, Li, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn

Alevlerde Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

Bir numune alevde atomlaştırıldığında, atomik ve moleküller absorpsiyon ve emisyon spektrumları birlikte oluşur. Tipik bir alevli emisyon spektrumu Şekil 3.5. de verilmiştir. Bu spektrumdaki atomik emisyon sinyalleri dar pikler veya çizgiler halindedir. Örneğin 330 nm’de sodyum, yaklaşık 404 nm’de potasyum ve 423 nm’de Ca sinyali gibi, MgO, CaOH ve OH gibi moleküler türlerin uyarılmasıyla oluşan geniş emisyon bantları da görülmektedir. Burada, elektronik geçişler üzerindeki titreşimsel geçişler, spektrometre tarafından tamamen ayrıştırılamayan birbirine yakın çizgiler oluşturmaktadır.

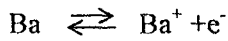
Atomik absorpsiyon sinyallerinin tam bir spektrum şeklinde kayıt edilmesi nadiren yapılır, Çünkü bu işlem için çok dar bant kalınlıkları üretebilen yüksek nitelikli monokromatörler gereklidir. Böyle bir spektrum Şekil 3.5’deki benzer şekilde atomik ve moleküler absorpsiyon piklerini birlikte içerecektir. Bu durumda dikey eksen bağıl şiddet yerine absorbans olmalıdır.



Şekil 3.5. Bir tuzlu su numunesinin oksihidrojen alevi ile elde edilmiş emisyon spektrumu [47]

Alevde İyonlaşmalar

Sıcak ortamda tüm elementler bir dereceye kadar iyonlaşırlar ve atom, iyon ve elektronlar içeren bir karışım oluşur. Örneğin baryum içeren bir numune atomlaştırıldığında alevin iç bölgesinde aşağıdaki denge oluşur;



Bu denge, alev sıcaklığı ve baryumun toplam konsantrasyonu kadar numunedeki tüm elementlerin iyonlaşması ile üretilen elektronların konsantrasyonuna da bağlıdır. En sıcak alevlerde (>3000 K), baryumun yarısına yakın bir miktarı iyonlaşır. Bununla birlikte Ba ve Ba⁺ için emisyon, absorpsiyon spektrumları birbirinden tümüyle farklıdır. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklardaki alevde baryuma ait atomu ve iyonu için olmak üzere iki spektrum oluşur. Bu ve bazı diğer nedenlerle alev spektroskopisinde alev sıcaklıklarının denetimi büyük önem taşır.

3.3.3. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Alevli AAS, basitliği, verimliliği ve diğerlerine göre düşük maliyeti nedeniyle Tablo 3.14.'deki atomik metotlar arasında en yaygın kullanılanıdır.

3.3.3.1 Çizgi Kalınlıkları

Atomik absorpsiyon veya atomik emisyon çizgilerinin doğal kalınlıkları, 10^{-5} nm kadardır. Bununla birlikte, iki önemli etken çizgi kalınlıklarının 100 kat veya daha çok artmasına neden olur. Aşağıda açıklanacağı gibi, çizgi genişlemesi, atomik absorpsiyon sistemlerinin tasarımında gözlemlenmesi gereken önemli bir olgudur.

Doppler Genişlemesi

Doppler genişlemesi, atomların ışımayı salarken veya absorplarken hızlı bir şekilde hareket etmelerinden kaynaklanır. Dedektöre yaklaşan yönde hareket eden atomlar, dedektöre göre dik açıda hareket eden atomlardan daha kısa dalga boyunda fotonlar salarlar. Bu fark, iyi bilinen Doppler etkisinin bir sonucu olup, dedektörden uzaklaşan yönde hareket eden atomlar için aynı etki ters yönde işler. Toplam etki ise emisyon çizgisinin kalınlığındaki artış olarak gözlenir. Aynı nedenlerle, Doppler etkisi absorpsiyon çizgilerinde de kalınlaşma oluşturur. Alev sıcaklığı artarken atomların hızları da artacağından, bu tür genişleme daha da büyür.

Basınç Genişlemesi

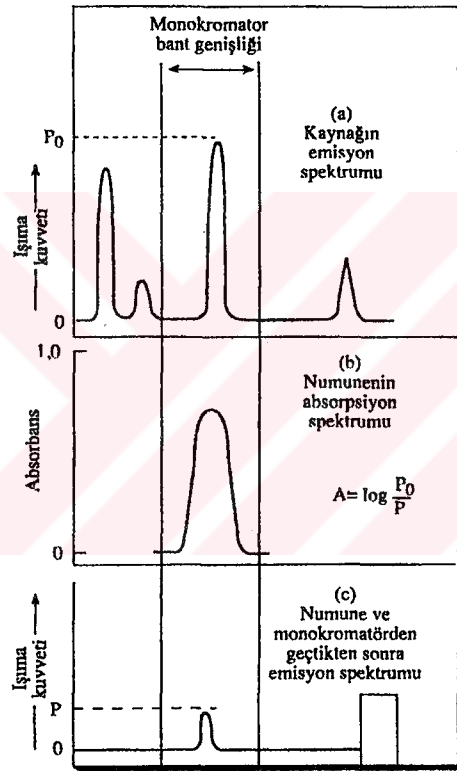
Basınç genişlemesinin nedeni, atomlar arası çarpışmaların temel hal enerji düzeylerinde küçük değişimler yaratması dolayısıyla, temel ve uyarılmış hal enerji düzeyleri arasındaki farkın da değişime uğramasından kaynaklanır. Doppler genişlemesi gibi, basınç genişlemesi de sıcaklıkla artar. Dolayısıyla, yüksek sıcaklıklarda her zaman için absorpsiyon ve emisyon pikleri daha genişlemiş olarak gözlenir.

Dar Çizgi Kalınlıklarının Absorbans Ölçümlerine Etkisi

Atomik absorpsiyon çizgilerinde geçiş enerjileri her element için özgün olduğundan dolayı, atomik absorpsiyona dayalı analitik metotlar da oldukça seçicidir. Bununla birlikte, kantitatif analizde dar çizgilerin ölçülmesi, moleküler absorpsiyon sinyallerinin ölçümünde yaşanmayan sorunlara neden olur.

Genelde kullanılan monokromatörler, atomik absorpsiyon çizgilerinde bulunan darlıktaki bir ışıma ($0,002-0,005$ nm) denk düşecek darlıkta bir ışıma üretemez. Bunun sonucu olarak, sürekli ışıma kaynağından bir monokromatör ile seçilmiş olan bir ışın demetinin kullanılması, Beer kanunundan aletsel sapmalara yol açar. Buna ek olarak, böyle bir demetinden absorplanan ışımının oranı küçük olduğu için, dedektörde görülen sinyal düşmesi ($P \longrightarrow P_0$) daha az olduğundan, ölçümdeki duyarlılık düşer.

1950'lerin ortalarında dar absorpsiyon piklerinin oluşturduğu sorun, söz konusu absorpsiyonda çizgisiyle aynı dalga boyunda fakat daha da dar bir kalınlıkta ışın salan ışık kaynakları kullanılarak çözülmüştür. Örneğin civa tayini için ışık kaynağı olarak civa buhar lambası kullanılır. Bu lambada elektriksel olarak uyarılmış civa atomları temel hale dönerken, alevdeki civa atomlarının tam absorplayacağı dalga boyundan foton salarlar. Kaynak lambası, aleve göre daha düşük bir sıcaklıkta çalıştırıldığı için, kaynaktan gelen emisyon çizgileri için Doppler ve basınç genişlemesi, numuneyi içeren sıcak alevde analit absorpsiyon piklerine göre daha azdır. Dolayısıyla lambadan salınan emisyonu ait çizgilerin etkin bant kalınlıkları, alevdeki analite ait absorpsiyon çizgilerinden daha önemli ölçüde azdır.



Şekil 3.6. Bir rezonans çizgisinin atomik absorpsiyonu

Atomik absorpsiyon metotlarında absorbans ölçümünde kullanılan genel yaklaşım Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Şekil 3.5a, tipik bir atomik lamba kaynağından gelen dar emisyon çizgilerini vermektedir. Bu çizgilerden birinin bir monokromator veya filtre tarafından nasıl seçildiği de ayrıca gösterilmektedir. Şekil 3.5b ise, analitin λ_1 ve λ_2 dalga boyları arasında kalan alevli absorpsiyon spektrumunu vermektedir; görüldüğü gibi alevdeki absorpsiyon pikinin kalınlığı lambadan gelen emisyon pikinin kalınlığına göre önemli ölçüde fazladır. Şekil 3.5c'de görüldüğü gibi, gelen ışın demetinin kuvveti P_0 , numuneden geçtikten sonra P değerine

inmiştir. Lambadan gelen emisyonun bant kalınlığı alevdeki absorpsiyon pikinin kalınlığından oldukça küçük olduğundan, $\log \frac{P_o}{P}$ değerinin konsantrasyonla doğrusal olarak değişmesi beklenir.

3.3.3.2. Işık Kaynakları

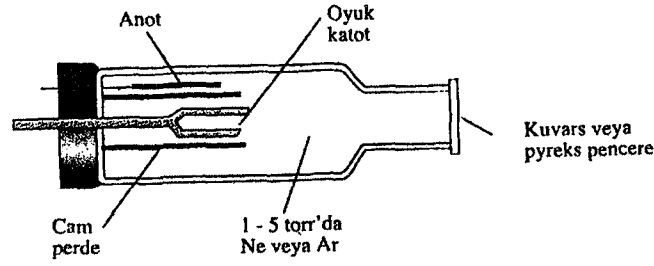
Atomik absorpsiyon cihazlarında iki tür lamba kullanılır: Oyuk – katot lambaları ve elektrotsuz - boşalım lambaları.

Oyuk – Katot Lambaları

AAS’de en kullanışlı ışık kaynağı olan Oyuk-katot lambası, şematik olarak Şekil 3.7.da gösterilmektedir. Bu kaynak, 1-5 torr arasında basınca sahip argon gibi bir inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten bir anot ve silindirik şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analitin metalinden yapılmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır.

Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, argonun iyonlaşmasını ve argon iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5-10 mA’lık bir akım oluşturur. Potansiyel yeterince büyük ise, argon katyonları katota yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir; bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlardan bazıları uyarılmış halde olup, temel hale geçerken karakteristik dalga boyundaki emisyonu neden olurlar. Hatırlanması gerekli önemli bir nokta, emisyonun yaratıldığı lambadaki atomların, alevdeki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıkta olmasıdır. Böylece, lambanın emisyon çizgileri, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişlerler. Lambadaki sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar.

Ticari olarak yaklaşık 40 element için oyuk-katot lambası bulunabilir. Bazılarının katodu, birden fazla element içerebilir ; böyle kaynaklar birkaç analitin tayini için gerekli spektrum çizgilerini aynı anda verebilir. Oyuk-katot lambalarının geliştirilmesi, genellikle AAS’nin doğuşunda rol oynamış en önemli olay olarak kabul edilebilir.



Şekil 3.7. Oyuk-katot lambasının şeması

Elektrotsuz – Boşalım Lambaları

Elektrotsuz-boşalım lambası, atomik çizgi spektrumu için yararlı bir kaynak olup, aynı element için yapılmış oyuk-katot lambalarına göre 10 ile 100 kat fazla ışıma şiddeti sağlayabilir. Tipik bir lamba, birkaç torr basınçlı argon gibi bir inert gaz ortamında, analiti metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu kaynak elektrot içermez; bunun yerine şiddetli bir radyo – frekansı veya mikro dalga ışının alanı ile gerekli enerji sağlanır. Bu alanda argon iyonlaşır; iyonlar alanın yüksek frekanslı bileşeni ile hızlandırılır. Böylece spektrumu istenen metalin atomlarını uyarmak için enerjiye ulaşırlar.

Ticari olarak bu lambalar birkaç element için bulunabilir. Performansları, OKL kadar güvenilir değildir.

3.3.3.3. Kaynak Modülasyonu

Bir sinyalin, frekans, genlik veya dalgaboyu gibi özelliklerini değiştirmeye modülasyon adı verilir. AAS metodunda kaynağın frekansı doğru akımdan(dc), alternatif akım(ac) modülasyonuna uğrattırılır.

Bir atomik absorpsiyon ölçümünde, kaynaktan ve alevden gelen ışımının birbirinden ayrılması gereklidir. Her zaman alev ile dedektör arasına yerleştirilen monokromatör, alev ışımının büyük bölümünü ortadan kaldırır. Bununla birlikte, monokromatörün ayarlandığı dalga boyunda da alevdeki atomların ısı ile uyarılması sonucu oluşan ışımaya gözlenir. Bu sinyal giderilmediği için, girişim oluşturabilecek bir kaynak olarak davranabilir.

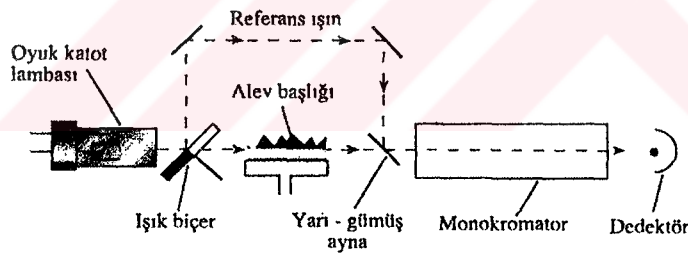
Oyuk-katot lambasının çıkışını modülasyona uğrattırıp ışık şiddetinin sabit bir frekans ile verilmesini sağlayarak, alev emisyonu etkisi giderebilir. Dedektör, oyuk-katot lambasından gelen alternatif sinyali ve alevden gelen sürekli sinyali bir arada görüp bu sinyalleri sırasıyla alternatif ve doğru akıma çevirir.

gelen alternatif sinyali ve alevden gelen sürekli sinyali bir arada görüp bu sinyalleri sırasıyla alternatif ve doğru akıma çevirir.

Genellikle bir motor tarafından çalıştırılan dairesel bir ışık biçerin kaynak ile alev arasına konulmasıyla modülasyon işlemi gerçekleştirilir (Şekil 3.8.). Metal ışık biçerin bazı açısıl parçalarının çıkarılmasıyla ışın demetinin zamanın bir bölümünde etkilenmeden yoluna devam etmesi diğer bölümünde ise yansıtması sağlanır. Işık biçerin sabit bir hızla döndürülmesiyle aleve ulaşan ışıının periyodik olarak sıfırdan maksimum şiddete, sonra tekrar sıfıra dönmesi sağlanır. Diğer seçenek ise ışık kaynağını çalıştırılan güç kaynağının alternatif akım (ac) ile çalıştırılmasıdır.

3.3.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İçin Cihazlar

Atomik absorpsiyon için tasarlanmış bir cihaz, moleküler absorpsiyon ölçümlerinde kullanılan bir sistemdeki temel bileşenlerin aynılarını içerir; bir kaynak, bir numune hücresi (burada alev), bir dalgaboyu seçici ve bir dedektör/sinyal okuma düzeneği. Çok sayıda üretici tarafından hem tek, hem de çift ışınlı cihazlar sunulmaktadır. Bu cihazlarda hem performans gücü, hem de fiyat açısından (birkaç bin dolardan başlayarak) geniş farklılıklar mevcuttur.



Şekil 3.8. Çift ışınlı bir AAS'de ışın yolları

Fotometreler

Minimum bir şart olarak, AAS'de kullanılacak bir sistem, girişim yaratabilecek veya duyarlılığı azaltacak diğer çizgileri ayırıp analitin dalga boyunu yalnız bırakacak darlıkta bir bant kalınlığına sahip olmalıdır. Oyuk-katot lambası ve filtrelerle donanmış bir fotometre, görünür bölgede ancak birkaç çizgiye sahip olan alkali metallerin ölçümü için yeterli olabilir. Daha esnek yapıda bir fotometre ise rahatlıkla yer değiştirebilecek girişim filtreleri ve lambalar içerecek şekilde tasarlanmıştır. Her element için ayrı bir lamba ve filtre kullanılır. Bu cihazlarla 22 metal için yeterli sonuç alındığı bildirilmiştir.

Spektrofotometreler

Atomik absorpsiyon ölçümlerinin çoğu ultraviyole/görünür bölgede çalışan grating monokromatörleri içeren cihazlarla yapılmaktadır. Tipik bir çift ışınlı cihaz Şekil 3.8.'de gösterilmektedir. Oyuk-katot lambasından gelen ışınım biçilerek iki ışına ayrılır. Birisi alevden diğeri ise alevin arkasından geçirilir. Bir yarı-gümüşlü ayna, bu iki ışını aynı yönde birleştirir; bu yönde iki ışın da farklı fazlardaki zaman süreçlerinde monokromatöre ve dedektöre ulaşırlar. Sinyal işleyici, ışın kaynağından gelen biçilmiş ve alternatif akım şeklindeki sinyali, alevde üretilen doğru akım sinyalinden ayırır. Referans ve numunedeki alternatif akımlı ışın şiddetleri oranının logaritması alınıp hesaplama sonucu oluşan sayı, absorbans olarak sergilenmek üzere sinyal okuma birimine yollanır.

3.3.3.5. Girişimler

Analizlerde yanlışlığa sebep olan etmentlerin tümü girişim (interferans) olarak tanımlanır. Girişimler nedenlerine göre fiziksel, kimyasal, spektral, iyonlaşma ve zemin olmak üzere beşe ayrılır.

Fiziksel Girişimler

Alev ölçüm şartlarını değiştiren fiziksel olaylar ile çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren faktörlerin tümü olarak tanımlanır. Fiziksel girişimler; çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerin örnek ve referans madde de farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Örnek çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisi ile aynı değil ise atom oluşum hızları farklılık gösterir. Genellikle alevli atomlaştırıcılarda gözlenen girişimlerin nedeni, analiz çözeltisinden ve standart çözeltiden oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olması dolayısıyla, yanıcı ve yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki değişiklikten kaynaklanır. Matriks girişimlerini önlemek için analiz çözeltisi seyreltilir veya viskoz sıvılar için yüzey gerilimi azaltıcı (örneğin triton X-100) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeler standart çözeltilere de konmalıdır.

Spektral Girişimler

AAS yönteminde spektral engellemeler, absorpsiyon hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalga boyunda ışık absorplayan türlerin varlığı, analizde pozitif hatalara yol açar. Elementlerin dar absorpsiyon hatları çok ender olarak birbiriyle çakışır. Spektral engellemelere yol açabilecek çakışmalar, Tb ve Mg için 285,2 nm, Cr ve Os için 290 nm, Ge ve Ca için 422,7 nm deki hatlardır. Bunun önüne geçebilmenin en kolay

yolu, analizi yapılacak elementin öteki element ile çakışmayan bir hattını kullanmaktır.

Kimyasal Girişimler

Çalışma şartlarının uygun bir şekilde seçilmesiyle kimyasal girişimler en aza indirilebilir. Kimyasal girişimlerin en yaygın türü, analit ile zor buharlaşabilen ürünler oluşturan anyonların varlığı ve böylece atomlaşma oranının azalmasıdır. Sonuç olarak düşük değerler elde edilecektir. Buna örnek olarak, artan sülfat ve fosfat iyonu konsantrasyonu ile kalsiyum absorpsiyon değerlerindeki düşüş gösterilebilir; Bu iyonların ikisi de kalsiyum iyonu ile zor buharlaşan bileşikler oluşturur.

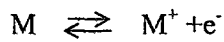
Zor buharlaşan türlerin oluşmasından doğan girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklıkların kullanılması ile giderilebilir.

Diğer bir metot ise, girişim yapan türlerle birleşerek analitin serbest kalmasını sağlayacak olan katyonlar kullanılmaktadır. Bu katyonlara serbest bırakıcı reaktifler denir. Örneğin kalsiyum tayininde, aşırı stronsiyum veya lantan iyonlarının katılması, fosfat girişimini en aza indirir.

Koruyucu reaktifler ise analit ile kararlı, fakat kolaylıkla buharlaşabilen ürünler oluşturarak girişimi engeller. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan reaktifler EDTA, 8-hidroksikinolin ve APDC (1-Pirolidin –karbodik asidin amonyum tuzu) dır. Örneğin, kalsiyum tayini silisyum, fosfat ve sülfat girişiminin EDTA ile önleniği gösterilmiştir.

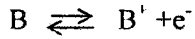
İyonlaşma Etkileri

Havanın yükseltgen olarak kullanıldığı yakma karışımlarında, atom ve moleküllerin iyonlaşması önemsizdir. N_2O in kullanıldığı yüksek sıcaklıklı alevlerde önemli ölçüde iyonlaşma görülür ve aşağıdak verilen denge bir sonucu olarak serbest elektronlar önemli bir konsantrasyona ulaşır;



M yüksüz atom veya molekülü, M^+ ise bu türün iyonunu göstermektedir. M^+ türünün spektrumu M'nin spektrumundan tamamen farklıdır; böylece iyonlaşma düşük sonuçlar alınmasına neden olur. İyonlaşma olayının serbest elektronun ürünlerinden biri olduğu bir denge şeklinde görülmesi, analit atomlarının iyonlaşmasının, alevde bulunan diğer kolayca iyonlaşabilen metallerin varlığından doğrudan etkilenebilir. Böylece, ortamda sadece M türleri

değil de B türleri de bulunuyorsa ve B türleri aşağıdaki gibi iyonlaşıyorsa, B nin oluşturduğu elektronların etkisiyle M'nin iyonlaşması da azalır.



Analit iyonlaşmasından doğan hatalar genellikle bir iyonlaşma bastırıcı katılarak giderilebilir; bu karışım aleve yüksek konsantrasyonda elektron verilmesini sağlar, sonuçta analitin iyonlaşması bastırılır. Potasyum tuzları, bu elementin düşük iyonlaşma enerjisi nedeniyle, çoğunlukla iyonlaşma bastırıcısı olarak kullanılır.

Zemin Girişimleri

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin (moleküller ya da radikaller) ışığı absorplaması analizde çok ciddi sorunlara yol açar. Bu tür engellemeler, zemin engellemesi olarak adlandırılır. Zemin absorpsiyonu adı verilen zemin engellemesi, AAS yönteminde en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır.

Absorpsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırmalarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir. Atomlaşma sıcaklığı küçük bir elementin alevli atomlaştırmada analizi sırasında alevde oluşan oksit, hidroksit, siyanür türü kararlı bileşikler, elementin atomlaşma sıcaklığında bile bozunmayarak oyuk-katot lambasının yaydığı ışığı absorplarlar.

Moleküller absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, birim hacimde bulunan tanecik sayısı daha fazla olduğundan grafit fırınlı atomlaştırmalarla yapılan analizleri daha ciddi bir şekilde etkiler. Bu moleküllerin birkaç miligramı grafit fırında, dalga boyuna bağlı olarak, 0,5-1,0 değerinde bir absorpsiyon ölçümüne neden olduğu göz önüne alınırsa, AAS yönteminde en önemli engellemelerin moleküler absorpsiyon ve ışık saçılması olduğu daha iyi anlaşılır.

Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir bunlar, çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi, zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hiftje yöntemidir.

Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağı kullanımı yönteminde, spektrofotometreye oyuk-katot lambasına ek olarak, döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yapabilen bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışınlar, bir ışık bölücü yardımı ile atomlaştırmaya ard arda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının

yaydığı ışık, atomlaştırmada bulunan analiz elementinin atomlar ve zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Daha öncede belirtildiği gibi sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışının şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece, sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımının sadece zemin engellemelerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir.

3.3.4. Atomik spektroskopinin Analitik Uygulamaları

AAS, özellikle eser miktarlardaki metallerin kantitatif analizleri için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Beer-Lambert yasasına göre ölçülen absorpsiyon, absorpsiyon hücresindeki atom derişimini ile doğru orantılıdır. Analizi yapılacak element için, bilinen derişimde çözeltiler kullanılarak, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme doğrusu oluşturulur ve örnek çözeltilisindeki derişim saptanır. Civa, oda-sıcaklığında bile buharlaşabilen tek metal olduğundan, atomlaşması için atomlaştırmacıya dışarıdan ısı enerjisi verilmesini gerektirmez. Bu nedenle özellikle civa analizi için “soğut buhar” yöntemi olarak bilinen bir atomlaştırma yöntemi geliştirilmiştir. Civa analizi yapılacak çözeltiliye bir indirgeyici reaktif (genellikle Sn^{+2}) ilave edilerek civa iyonları metalik hale indirgenir.

Başta arsenik olmak üzere, periyodik tablonun IVA, VA, VIA gruplarında bulunan elementlerin oluşturduğu uçucu hidrürlerden yararlanılarak bu elementlerin AAS yöntemiyle analizleri yapılabilir. Analizi yapılacak elementin AsH_3 , BiH_3 , SbH_3 , H_2Se , SnH_4 gibi gaz halinde hidrürünü oluşturarak örnek çözeltilisinden ayırmak bir çok engellemeyi önlediği için bu yöntem yukarıda söz edilen elementlerin analizinde çok kullanılır. Hidrür oluşturma yöntemi olarak bilinen bu yöntemde hidrür oluşturabilmek için, çinko metali ile HCl arasındaki tepkimede ürün olarak elde edilen hidrojen, analizi yapılacak element ile tepkimeye sokulur.

Daha duyarlı sonuçların alındığı bir başka yöntem ise, asitlendirilmiş örnek çözeltilisine sodyumborhidrür (NaBH_4) çözeltisi eklenerek hidrürün oluşumu sağlanır. Oluşan hidrür, kuvartstan yapılmış absorpsiyon hücresine gönderilir. Absorpsiyon hücresi, 850-1000°C arası bir sıcaklığa ısıtılarak hidrürün ayrıştırılması ve analizi yapılan elementin gaz halindeki atomlarının elde edilmesi sağlanır.

AAS de çeşitli elementler için değişik atomlaştırma yöntemleri ile elde edilebilen gözlenebilme sınırları Tablo 3.18 de verilmiştir.

Çevre sağlığı ve kalite kontrol amacıyla içme, kaynak, nehir, göl, deniz ve fabrika atık sularında eser element analizleri için en yaygın olarak kullanılan spektroskopik yöntem AAS yöntemidir. Bu sulardaki Ca ve Mg analizleri hava-asetilen alevi ile gerçekleştirilebilir. Derişimi daha küçük elementler için ise, grafit fırın kullanılır. Deniz suyu gibi aşırı tuz içeren örneklerde, oluşacak engellemelerin önüne geçmek için özel yöntemler geliştirilmiştir. NaCl bileğışinin etkisinin giderilebilmesi için ortama NH_4NO_3 eklenir ve külleme basamağının sıcaklığı 500°C civarında tutulur. Eklenen NH_4NO_3 kaynama sıcaklığı 1400°C olan NaCl ile tepkimeye girerek, 500°C 'nın altında bozulan NaNO_3 ve NH_4Cl bileşiklerini oluşturur ve NaCl bileğışinin atomlaşmaya etkisi engellenir.

Jeolojik örneklerdeki eser element analizlerinde karşılaşılan en önemli sorun, tüm kayaçlar için geçerli bir çözme işleminin olmayışdır. En çok uygulanan yöntem LiBO_2 ile eritiş yöntemidir. Bu durumda standart çözeltiler de % Li BO_2 içerecek şekilde hazırlanır. HF, HCl, HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 asitleri yalnız başına veya uygun oranlarda karıştırılarak teflon bombalarda kayaç, filiz, kil gibi zor çözünen örneklerin çözünmeleri sağlanabilir. Si, Al, Ti, Ca, Mg, Sr, Fe, Mn gibi elementler için N_2O /asetilen alevinin kullanılması önerilmektedir. Daha düşük derişimde bulunan diğer elementler için ise, grafit fırın ve hidrür yönteminin uygulanması gerekir. Hidrür yönteminin uygulandığı elementlerin dışındaki elementlerin analizlerinde zemin engellemelerinin düzeltilmesi gereklidir.

İnsan vücudunda eser miktarda bulunan elementlerin tümünün fonksiyonları henüz tam olarak belirlenmemekle beraber, bazılarının gerekli olduğu, bazılarının ise belirli bir miktarın üzerinde toksik etkiler gösterdiği kanıtlanmıştır. Hastalık teşhisi ve tedavisi amacıyla kan ve serum örneklerinde Cu, Zn, Se, Co, Cd, Mn, Mo ve V analizleri çok yaygın olarak yapılmaktadır. Bu örneklerde de karşılaşılan en önemli sorun, aşırı tuz içeriğı nedeniyle zemin absorpsiyonudur. Bunun önüne geçebilmek için yapılan seyreltme, analizi yapılacak elementin gözlenebilme sınırının altına düşölmesine neden olabileceğı için, zemin absorpsiyonun düzeltilmesi için uygulanan yöntemlerden birisi kullanılmalıdır.

AAS ayrıca, gıda, demir-çelik, cam, seramik ve çimento endüstrisinde kalite kontrol amacıyla çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tablo 3.18. Çeşitli elementler için değişik atomlaştırıcılarla elde edilen gözlenebilirlik sınırları, µg/L [55]

Element	Alev	Grafit Fırın*	Hidrür Yöntemi
Ag	1	0,005	
Al	30	0,01	
As	20	0,2	0,02
Au	6	0,1	
B	1000	15	
Ba	10	0,04	
Be	2	0,03	
Bi	20	0,1	0,02
Ca	1	0,05	
Cd	0,5	0,003	
Co	6	0,02	
Cr	2	0,01	
Cu	1	0,02	
Fe	5	0,02	
Hg	200	2	
K	1	0,002	
Li	0,5	0,2	
Mg	0,1	0,004	
Mn	1	0,01	
Mo	30	0,02	
Na	0,2	0,01	
Ni	4	0,2	
P	50000	30	
Pb	10	0,05	
Sb	30	0,2	
Se	100	0,5	0,1
Si	50	0,1	0,02
Sn	20	0,2	0,5
Te	20	0,1	0,02
Ti	50	0,5	
Tl	10	0,1	
V	40	0,2	
Zn	1	0,001	

- 100 mL örnek çözeltisi için verilmiştir.

3.3.6. Standart – İlave Etme Metodu

İdealde, kalibrasyonda kullanılan standart çözeltilerin, hem analit hem de numunedeki diğer madde konsantrasyonları bakımından numune çözeltisine olabildiğince yakın olmalıdır.

Bu şartlar gerçekleşirse, numunedeki safsızlıkların absorbansa katkısı da hesaba katılmış olur. Matriks etkisini en aza indirmek için, matriks bileşenlerinin numune çözeltisindeki konsantrasyonlarına yakın konsantrasyonlarda standart çözeltilere de katılarak, deneysel hata sınırlarına indirilebilir. Ne yazık ki, toprak, mineraller ve bitki külü gibi karmaşık numuneler analizlenirken, numune çözeltisinin bileşimine yakın bileşimde standart çözeltiler hazırlamak imkansız veya çok zordur. Böyle durumlarda, matriks etkilerini azaltmak için standart ilave metodu yararlı olur.

Standart ilave metodu değişik şekillerde uygulanabilir. Spektrofotometrik veya fotometrik analizlerde en sık kullanılan tarzda, eşit miktarlardaki numune kısımları üzerine, standart çözeltisinden değişik oranlarda ilave edilir. Sonra bütün çözeltiler aynı son hacimlere seyreltilerek absorbanları okunur.

Standart ilave yöntemi, atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Bu işlemde, iki veya daha fazla balon jöjeye örnekten belli hacim alınarak konur. İkinci kaba derişimi bilinen standart bir çözelti ilave edilir. Birinci kaptaki hacme tamamlanır. Daha sonra onun da absorbanı ölçülür. Diğer ilaveler için de veriler alınabilir. Eğer absorpsiyon ile derişim arasında doğrusal bir ilişki var ise (bu birkaç standart ilave ile bulunmalıdır) aşağıdaki bağıntıları uygulanır.

$$A_x = k \cdot C_x \quad (16)$$

$$A_T = k(C_s + C_x) \quad (17)$$

Eşitlik (16)'da C_x , tamamlanan örnekteki analiz edilecek derişim ve ilave edilen standart ile birlikte toplam derişimdir. A_x ve A_T ölçülebilen iki örneğin absorbanlarıdır. İki eşitliğin birleştirilmesi ile;

$$C_x = C_s A_x / (A_T - A_x) \quad (18)$$

eşitliği elde edilir.

Eğer ikiden fazla ilave yapılırsa C_s 'ye karşı A_T grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun $A_T = 0$ 'da C_s ekseninin kestiği derişim, bilinmeyen derişimi olarak bulunur.

Yukarıdaki eşitlikte bu değer yerine $C_x = -C_s$ olduğu görülür. Standart ilave yöntemi, analiz için yeteri kadar örnek var ise örnek çözeltisindeki fiziksel ve kimyasal girişimleri yok etmek amacıyla uygulanır [47, 55, 56, 57].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

4.1. Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler

Bu çalışmada ATI-UNICAN 929 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ve gerekli elementlerin oyuk katot lambaları kullanılmıştır.

Kullanılan diğer yardımcı araçlar şunlardır :

- pH metre (EDT GB 353, ATC pH metre)
- Manyetik karıştırıcı (chiltern hotplate HS 31)
- Santrifüj (Hettich EBA 111)
- Elektronik terazi (Gec-Avery)
- Etüv (Memmert)
- Fırın (SFL)
- Vakum pompası (Vacumbrand Type RZ 2)
- Değişik cam malzemeler (Pyrex)

4.2. Ölçümler İle İlgili Deneysel Parametreler

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (F-AAS)'indeki ölçümlerde kullanılan parametreler tablo 4.1. de verilmiştir.

Tablo 4.1. Berilyum tayini için F-AAS ile ilgili parametreler.

Element	Be
Dalga Boyu (nm)	234,9
Alev Tipi	N ₂ O-C ₂ H ₂
Silit Aralığı (nm)	0,5
Ortalama Uygulanan Akım Şiddeti (mA)	6
Zemin Düzeltmeleri	Döteryum Lambası

4.3. Standart Çözelti ve Reaktiflerin Hazırlanması

4.3.1. Berilyum Standart Çözeltileri ve Aktif Karbon Hazırlanması

Berilyum Çözeltileri: 4,921 g $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2M HNO_3 ile 250 mL'ye tamamlandı. Böylece 1000 ppm Be^{+2} stok çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 2M HNO_3 ile 500, 50 ve 10 ppm'lik çözeltiler hazırlandı. Be^{+2} derişimi küçük olan çözeltilerden de 250 ve 150 ppb'lik çözeltiler hazırlanmıştır.

Aktif Karbonun Hazırlanması : Aktif karbon (Merck 2514) der. HCl içinde üç saat tutulup, beyaz bant süzgeç kağıdında süzölmüş ve yıkanmıştır. Etüvde kurutulduktan sonra kral suyunda (1/3- HNO_3/HCl) bir gece bekletilerek vakum pompası ile beyaz bant süzgeç kağıdında saf su ile yıkanmıştır. Bu işlem, süzöntü 0,1M AgNO_3 ile tepkime vermeyinceye kadar (berraklık tespit edilince) devam ettirilmiştir. Etüvde 110°C de kurutulan aktif karbondan 2,5g/100 mL'lik aktif karbon süspansiyonu hazırlanmıştır [17 - 22]. Safılaştırılan aktif karbon 325 mesh'lik elekten geçirilmiş ve çalışmalarımızda parçacık boyutu 325 mesh'ten küçük olan aktif karbon kullanılmıştır.

4.3.2. Kompleksleştirici Reaktiflerin Hazırlanması

Asetilaseton: 5 mL asetilaseton saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak % 5 (v/v)'lik asetilaseton hazırlanmıştır.

Morin: Saf su ile % 0,06'lık morin stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden $1 \cdot 10^{-3}$ 'lük morin çözeltisi [13] hazırlanarak çalışmalarımızda kullanılmıştır.

8-Hidroksikinolin (oksin) : Etil alkoldeki % 0,2'lik çözeltisi kullanılmıştır.

N-Nitrozo-N-fenilhidroksilamin (cupferron): Etil alkolde hazırlanan % 0,2'lik çözeltisi kullanılmıştır.

PAN [1-(2-Piridilazo)2-naftol] : 0,05 g PAN, 100 mL etil alkolde çözölerek, %0,05'lik PAN hazırlanmıştır.

PAR [(4-(2-Piridilazo) resercinol] : 0,05 g PAR, 100 mL etil alkolde çözölerek, % 0,05'lik PAR hazırlanmıştır.

EDTA : 5 g EDTA (Merck) 100 mL suda çözölerek, %5'lik EDTA hazırlanmıştır.

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURUMLARI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Ayrıca çalışmalarımızda HNO_3 (Merck), HCl (Merck), HClO_4 (Merck) NaOH (Merck), H_2O_2 (Merck), etilalkol (tekel), H_3BO_3 (Merck), EDTA (Merck) ve diğer reaktifler de Merck olup, analitik saflıktadır.

Yıkama çözeltisi olarak % 10'luk HCl çözeltisi kullanılmıştır.

4.3.3. Tampon Çözeltilerinin Hazırlanması

a. pH 2,3–4,8 Tamponu

21 g saf sitrik asit 200 mL 1M NaOH içerisinde çözülerek saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan 0,1M sitrat çözeltisi 0,1M HCl ile tablo 4.2.'deki oranlarda karıştırılarak değişik pH değerlerinde tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

Tablo 4.2. 0,1M Sitrik asit ve 0,1M HCl 'nin değişik oranlarda karıştırılması ile hazırlanan tampon çözeltiler.

pH	0,1M HCl (mL)	0,1M sitrik asit(ml.)
1,17	9,0	1,0
2,27	6,67	3,33
3,53	5,25	4,75
4,45	3,0	7,0
4,96	0,0	10,0

b. pH 5,10–5,90 Tamponu

0,1M sitrik asit 0,1M NaOH ile tablo 4.3.'deki oranlar da karıştırılarak değişik pH değerlerine sahip tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

Tablo 4.3. 0,1M Sitrik asit ve 0,1M HCl çözeltilerinin değişik oranlarda karıştırılması ile tampon çözeltilerinin hazırlanması

pH	0,1M HCl (mL)	0,1M sitrik asit (mL)
5,11	1,0	9,0
5,31	2,0	8,0
5,57	3,0	7,0
5,98	4,0	6,0
6,69	4,75	5,25

c. pH 5,80–8,00 Tampon

13,56 g KH_2PO_4 , 1 litre saf suda çözülerek, 0,1M KH_2PO_4 hazırlandı. Bu çözeltiden değişik miktarlar 0,1M NaOH çözeltisi ile değişik oranlarda karıştırılarak farklı pH değerlerinde tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

Tablo 4.4. 0,1M KH_2PO_4 ve 0,1 M NaOH çözeltilerinin karıştırılmasıyla hazırlanan tampon çözeltiler.

pH	0,1M NaOH (mL)	0,1M KH_2PO_4 (mL)
5,80	3,6	9,64
6,40	11,6	88,4
7,00	29,1	70,9
7,40	39,1	60,9
8,00	46,1	53,9

d. pH 7,61–12,38 Tamponu

12,40 g borik asit, 100 mL 1M NaOH içinde çözülüp saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden alınan değişik miktarlar 0,1M HCl ve 0,1M NaOH ilaveleriyle ve oda sıcaklığında çeşitli pH değerlerinde çözeltiler elde edilmiştir.

Tablo 4.5. 0,2 M H_3BO_3 'in 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile karıştırılmasıyla elde edilen tampon çözeltiler.

pH	0,1M HCl (mL)	0,2M H_3BO_3 (mL)
9,23	0,0	10,0
9,07	1,0	9,0
8,79	2,0	8,0
8,67	2,5	7,5
8,49	3,0	7,0
8,13	4,0	6,0
7,61	4,5	5,5
pH	0,1M NaOH (mL)	
9,33	1,0	9,0
9,50	2,0	8,0
9,68	3,0	7,0
9,97	4,0	6,0
11,08	5,0	5,0
12,38	6,0	4,0

4.4. Zenginleştirme–Ayırma İşlemi İçin Optimizasyon Çalışması

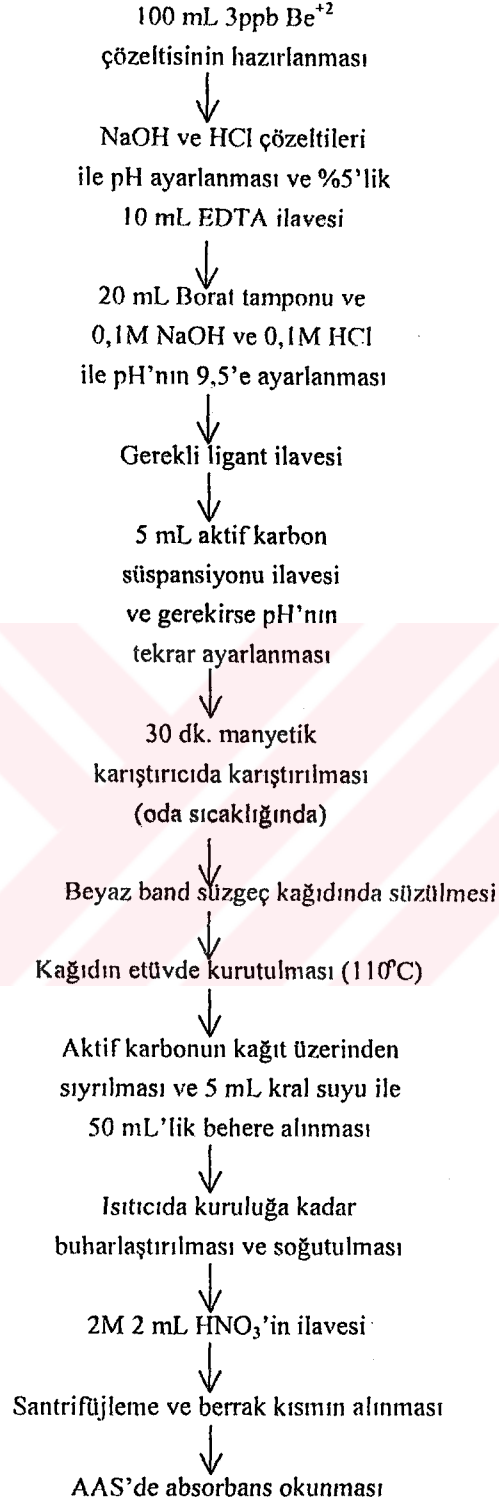
Değişik pH aralıklarında ve değişik ligantlar denenerek Be^{+2} iyonlarının aktif karbon üzerinde en iyi verim ile adsorplandığı şartlar tespit edilmiştir.

pH-verim ilişkisinin tespiti için farklı tampon sistemleri kullanılmıştır. Çalışma şartlarının tespit edilmesinde 3 ppb Be^{+2} çözeltileri kullanılmıştır. pH düzeltmeleri için NaOH ve HCl çözeltileri, maskeleyici olarak %5'lik EDTA kullanılmıştır. Ligant ilavesinden sonra aktif karbon süspansiyonu ortama ilave edilmiş ve Şekil 4.1'deki zenginleştirme işleminin diğer basamakları takip edilmiştir.

Zenginleştirme İşlemi

100–1000 mL Be^{+2} çözeltilerinin pH'ı 1M NaOH çözeltisi ile bazık yapıldı. %5'lik 10 mL EDTA ilavesinden sonra 20 mL tampon eklendi. Gerekli oranda kompleksleştirici (2 mL %5'lik asedilaseton, 5 mL 1.10^{-3} 'lük morin) ilave edildikten sonra 25 mg/mL'lik aktif karbon (parçacık boyutu 325 mesh'ten küçük) süspansiyonundan 5 mL eklendi. Tekrar pH kontrol edilerek 0,1M NaOH veya 0,1M HCl ile 9,5'e ayarlandı. Beherdeki (250–2000 mL'lik) karışım manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırıldı. Aktif karbon üzerinde adsorplanan berilyum–ligant kompleksi, beyaz band süzgeç kağıdı ile süzülerek sıvı fazdan ayrılması sağlandı. Süzgeç kağıdı etüvde 20–30 dakika 110°C de kurutuldu. Aktif karbon 50 mL'lik pyrex behere alınıp, süzgeç kağıdı 5 mL kral suyu ile yıkandı. Beher ısıtıcıya bırakılarak $90\text{--}110^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtıldı ve sıvı faz buharlaştırıldı. Soğutulan behere 2 mL 2M HNO_3 eklenip, biraz karıştırıldı ve karışım santrifüj tüpüne alındı. Berrak kısım alınıp, AAS'de berilyum absorbansı okundu. Zenginleştirme–ayırma işlemi basamakları Şekil 4.1.'de verilmiştir.

ZENGİNLEŞTİRME İŞLEMİ BASAMAKLARI

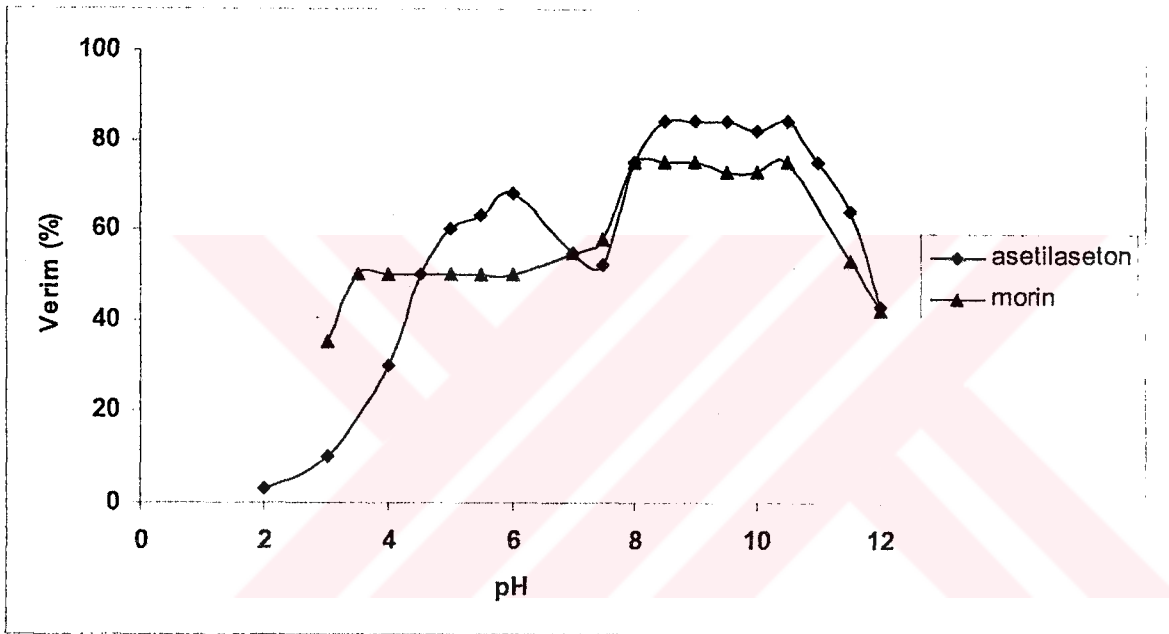


Şekil 4.1. Zenginleştirmede kullanılan işlem basamakları şeması.

4.4.1. Uygun Kompleksleştirici ve pH Seçimi

4.4.1.1. Asetilaseton

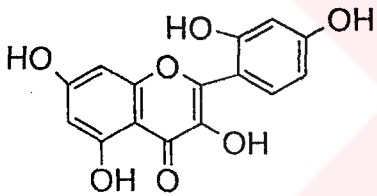
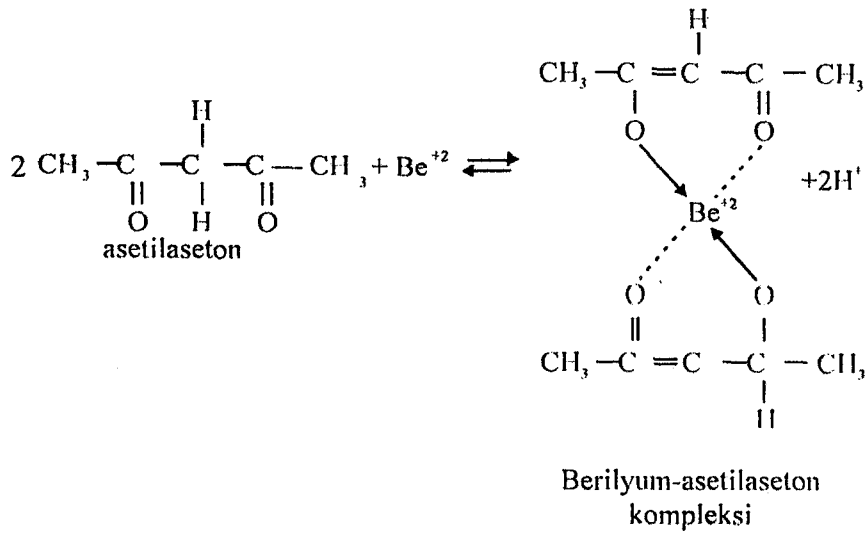
Berilyum-asetilaseton kompleksinin, aktif karbon üzerinde adsorplanmasında optimum pH aralığının tesbiti için 3 ppb 100 mL'lik Be^{+2} çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltiler optimize edilen zenginleştirme şartlarında, değişik tampon sistemleriyle farklı pH değerlerine ayarlanmıştır. Zenginleştirme işleminden sonra okunan absorbans değerlerinden hesaplanan verim değerleri pH 'a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. Berilyum-asetilaseton ve berilyum-morin komplekslerinin aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesine pH 'nın etkisi

Berilyum-asetilaseton kompleksinin aktif karbon üzerinde maksimum verim ile adsorpsiyonunun tesbiti için pH-verim çalışması 4 kez tekrarlanmıştır. Şekil 4.2.'den görüldüğü gibi, Be-asetilaseton kompleksinin aktif karbon üzerinde en iyi verim ile zenginleşmesi için pH 8,50–10,50 aralığı en uygundur. Bu aralıkta, % 84 verim elde edilmiştir.

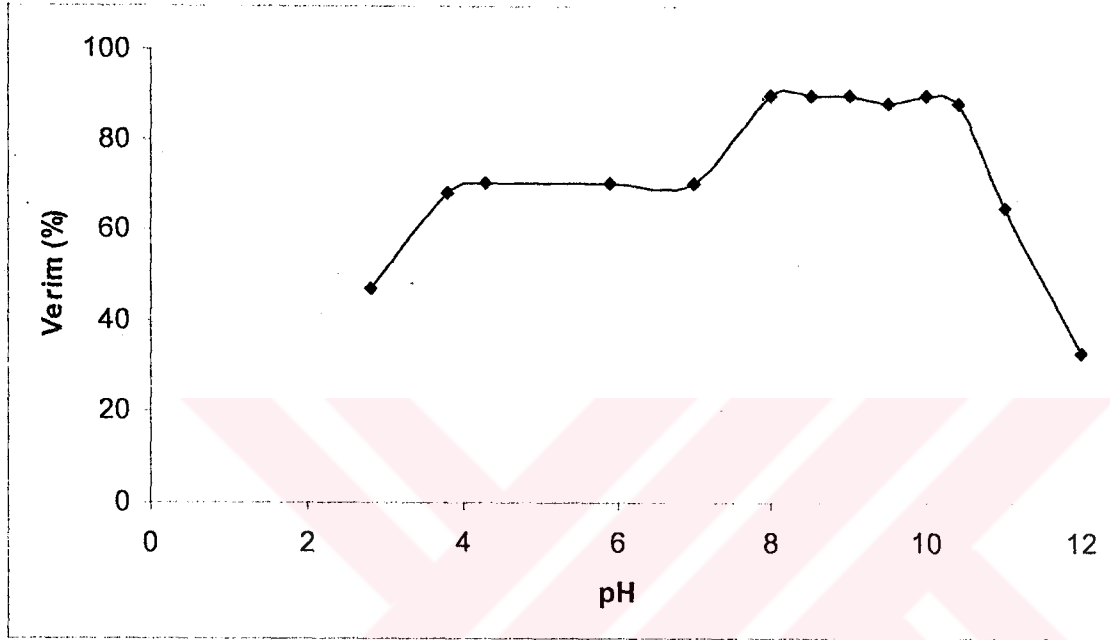
Maskeleyici olarak EDTA kullanılmıştır. EDTA'nın çevre örneklerinde major düzeyde bulunan iyonlar (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} gibi) ile logK değeri büyük, iyonik karakteri yüksek kompleksler verdiği düşünülürse, maskeleyici olarak EDTA kullanılarak berilyumun, berilyum – asetilaseton kompleksi şeklinde aktif karbon üzerinde zenginleştirilerek AAS ile tayini, seçici



Morin (2, 3, 4, 5, 7 – pentahidroksi flavon)

4.4.1.3. Asetilaseton-Morin Karışımı

3 ppb 100 mL'lik Be^{+2} çözeltilerine 2 mL % 5'lik asetilaseton ve 5 mL % $1 \cdot 10^{-3}$ lük morin çözeltileri eklenmiş, farklı pH değerleri için farklı tampon sistemleri kullanılmıştır. Şekil 4.1.'deki zenginleştirme-ayırma işlemi uygulanmış, okunan absorblans değerlerinden hesaplanan verim değerleri pH'a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.3.).

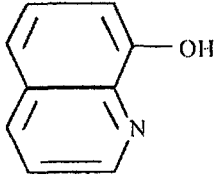


Şekil 4.3. Ligant olarak asetilaseton ve morin birlikte kullanıldığında berilyumun aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesine pH'nın etkisi

Berilyumun aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesi için ligant olarak asetilaseton ve morin birlikte kullanıldığında, geniş bir pH aralığında (4.0-10.50), %70-90 verim ile geri kazanılabilmektedir. Berilyum pH 4.0 -6,50 aralığında % 70, pH 8.50-10.50 aralığında ise % 90 verim ile zenginleştirilebilmiştir.

Berilyum-kupferron kompleksinin aktif karbon üzerinde en iyi verim ile adsorpsiyonu için pH-verim çalışmaları dört kez tekrarlanmıştır. Şekil 4.4'ten de görüldüğü gibi, berilyum-kupferron kompleksi asidik bölgede pH 4.0–6.0 arasında daha iyi adsorplanmaktadır. Bu aralıkta, % 80 verim elde edilmiştir. Maskeleyici olarak 10 mL %5'lik EDTA kullanılmıştır.

4.4.1.5. 8 – Hidroksikinolin (Oksin)



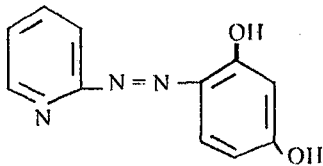
Bu ligant aynı şartlar altında bir çok metal iyonu ile reaksiyon verdiği için, grup ayırmalarında da faydalı olabilmektedir. Oksin; Cu, Ni, Co, V, Fe-III, Ti, Bi, Zn, Mn, Al gibi metal iyonları ile kompleks vermektedir. Oksinin berilyum ile de kompleksleşme reaksiyonu verdiği bilinmektedir [42].

Berilyum-oksın kompleksinin aktif karbon üzerinde adsorplanmasında optimum pH aralığının tespiti için, 3 ppb 100 mL'lik Be^{+2} çözeltileri kullanılmıştır. Değişik pH değerlerinde, oksin'in etil alkoldeki % 0,2'lik çözeltisinden 20 mL'lik ilaveler yapılmıştır. Şekil 4.1.'deki zenginleştirme işleminden sonra, okunan absorbans değerlerinden hesaplanan verim değerleri pH'a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.4).

Berilyum-oksın kompleksi için, pH 8.0-9,50 aralığında %75 verim elde edilmiştir. Çalışmalarda 10 mL %5'lik EDTA kullanılmıştır. Bu yöntem gerçek örneklerle uygulandığında, ortamdaki katyon iyonlarının önemli bir kısmı, EDTA ile iyonik karakteri yüksek kompleksleri şeklinde sıvı faza geçerek ortamdaki uzaklaştırılabilir.

4.4.1.6. PAR

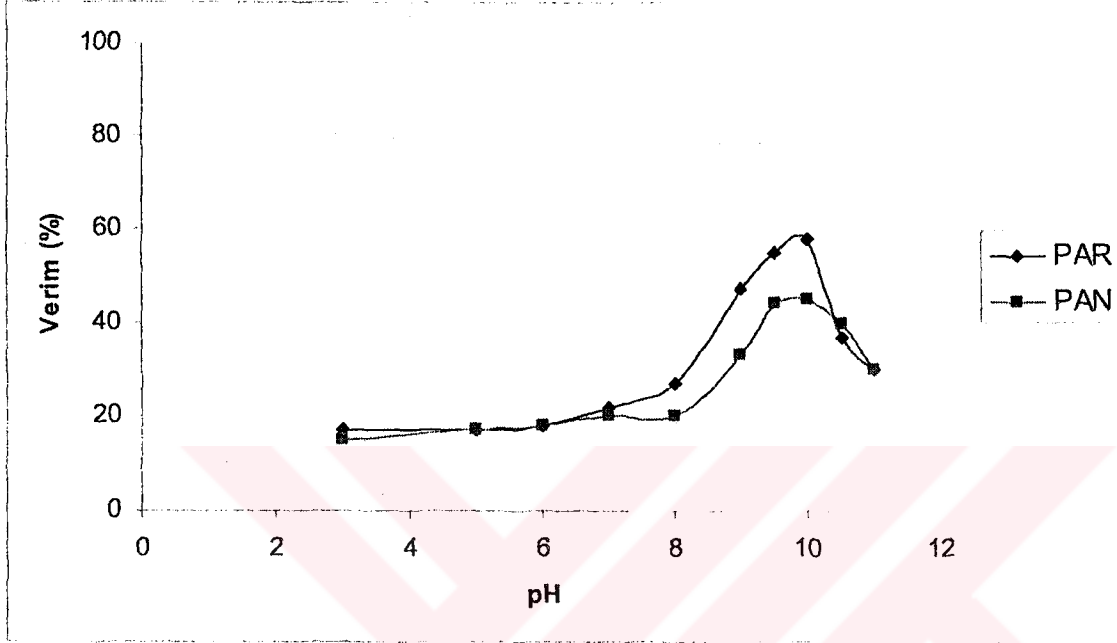
PAR'ın bir çok metal iyonu ile kompleks oluşturduğu bilinmektedir [41].



PAR [4-(2-pyridilazo) resorcinol]

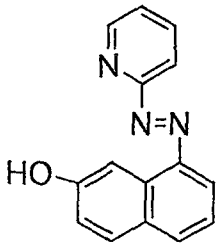
Berilyumun aktif karbon üzerinde deriştirilmesi için kullandığımız ligantlardan biri de PAR dır. Bu amaçla etil alkolde hazırlanan % 0,05'lik PAR çözeltisinden 20 mL kullanılmıştır.

3 ppb 100 mL Be^{+2} çözeltisine Şekil-4.1.deki zenginleştirme işlemi uygulanmış, pH-verim ilişkisi tespit edilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Ligant olarak PAR ve PAN ayrı ayrı kullanıldığında berilyumun aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesine pH'n etkisi.

4.4.1.7. PAN



PAN [1-(2-Pridilazo) 2 -naftol]

PAN çok sayıda metal iyonu ile kompleks oluşturur [41].

3 ppb 100 mL'lik standart Be^{+2} çözeltileri kullanılmış, değişik pH değerlerinde, etilalkolde hazırlanan %0,05'lik PAN çözeltisinden 20 mL'lik ilaveler yapılmıştır. pH değerleri

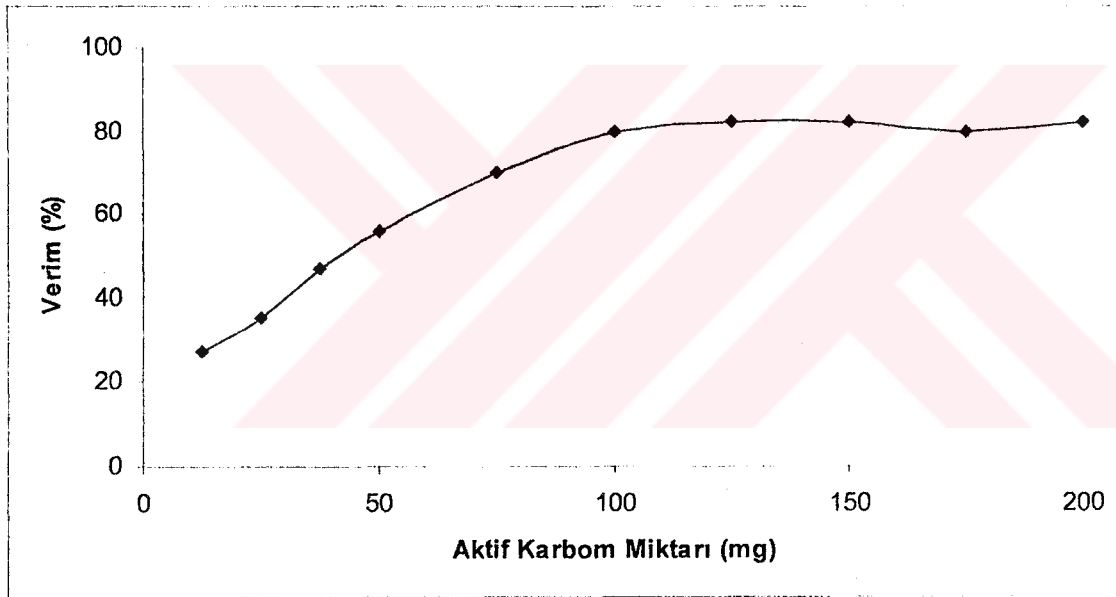
ayarlandıktan sonra Şekil 4.1’de şema edilen zenginleştirme işleminin diğer basamakları uygulanmıştır.

Bu çalışma sonuçlarından berilyumun aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesi için PAR ve PAN’ın uygun ligantlar olarak uygun olmadığı sonucuna varılmıştır (Şekil 4.5.).

4.4.2. Aktif Karbon Miktarının Optimize Edilmesi

4.4.2.1. Asetilaseton İçin Aktif Karbon Miktarının Tesbiti

Gerekli aktif karbon miktarının saptanması için 3ppb 100mL Be^{+2} çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 4.1’deki zenginleştirme işleminden sonra okunan absorbands değerlerinden hesaplanan verim değerleri eklenen aktif karbon miktarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.6.).



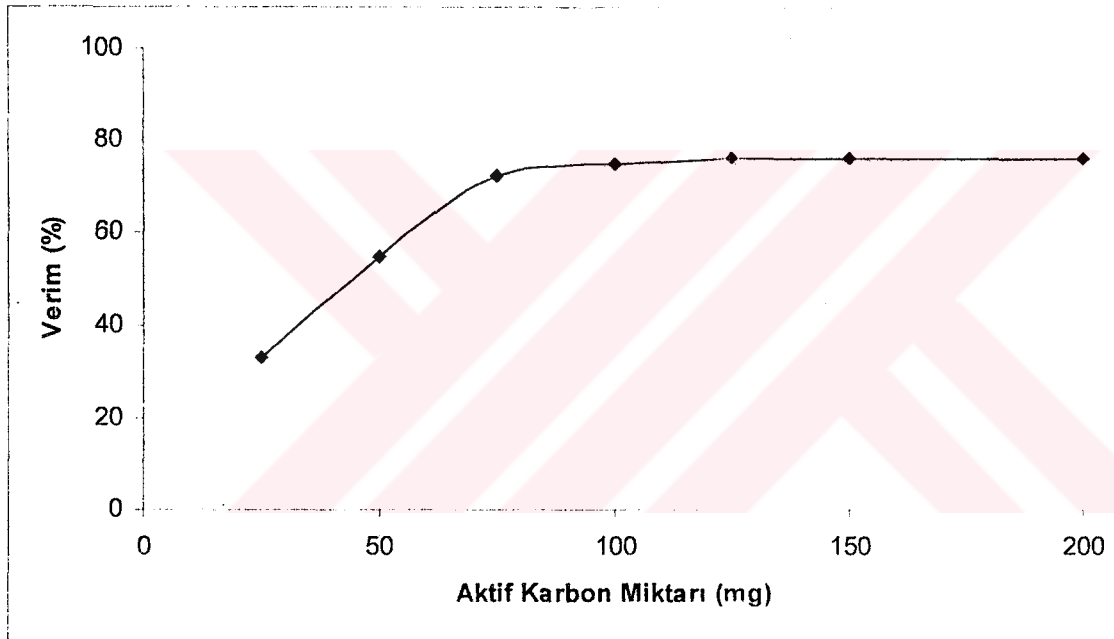
Şekil 4.6. Berilyum – asetilaseton kompleksinin zenginleştirilmesine aktif karbon miktarının etkisi

Şekil4.6’da aktif karbon miktarının berilyum-asetilaseton kompleksinin adsorplanmasına olan etkisi görülmektedir. Çalışmalarımızda parçacık boyutu, -325 mesh olan aktif karbon kullanılmıştır. Bu şekilde berilyum-asetilaseton kompleksinin daha yüksek verim ve daha az oranda aktif karbon ile kazanılması amaçlanmıştır. Aktif karbonun parçacık boyutu küçük olduğundan, süspansiyonun homojen olarak alınması kolaylaşmış ve kullanılan pipetlerde geriye önemli oranda aktif karbonun kalmadığı tespit edilmiştir. Bu sayede tekrarlanabilirlik yüksek elde edilmiştir. Aktif karbon miktarı 100 mg olduğunda verim % 84

olarak tesbit edilmiştir. Artan miktarlarda aktif karbon ilave edildiğinde verimde bir değişme olmamaktadır. Bu amaçla çalışmalarımız için 125 mg (5 mL süspansiyon) aktif karbon optimize edilmiştir.

4.4.2.2. Morin İçin Aktif Karbon Miktarının Tesbiti

Berilyum-morin kompleksinin aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesine aktif karbon miktarının etkisinin incelenmesi için 3 ppb 100 mL Be^{+2} standart çözeltileri kullanılmıştır. 5 mL $\%1.10^{-3}$ 'lük morin ilavesinden sonra, optimize edilen diğer zenginleştirme basamakları uygulanmıştır. Okunan absorbans değerleri konsantrasyonu dönüştürülmüş ve aktif karbon miktarı – verim ilişkisi tespit edilmiştir (Şekil 4.7).



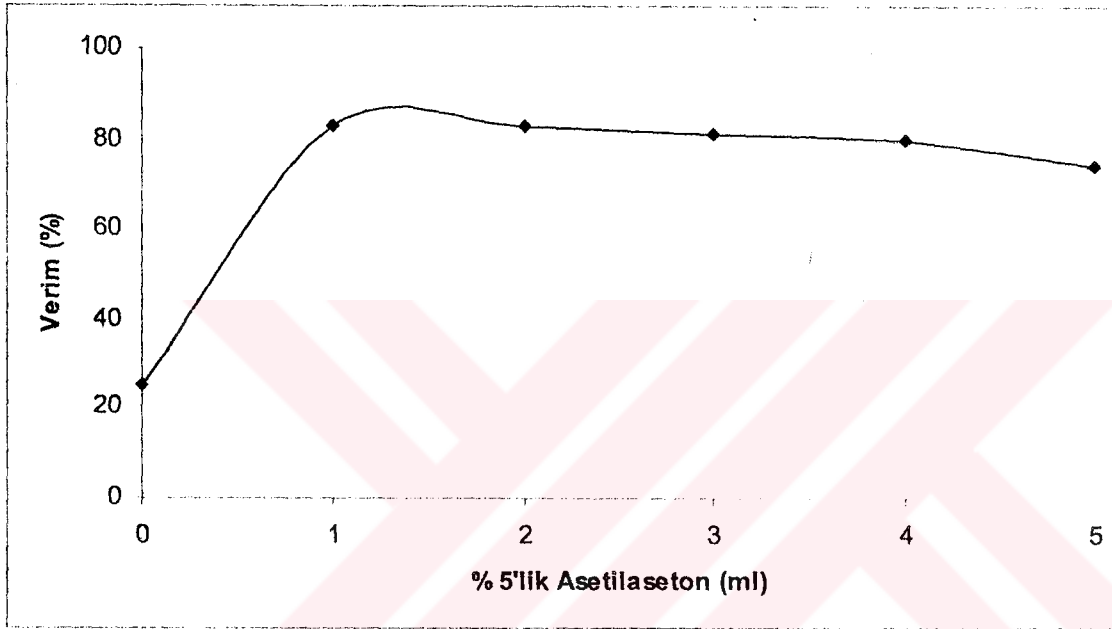
Şekil 4.7. Berilyum-morin kompleksinin zenginleştirilmesine aktif karbon miktarının etkisi

Berilyum-morin kompleksini yüksek verim ile kazanmak için gerekli olan aktif karbon miktarı, $\text{Be}(\text{acac})_2^{+2}$ kompleksi için gerekli olan aktif karbon miktarı ile aynı (125 mg) olduğu sonucuna varılmıştır. Bu amaçla ligand olarak asetilaseton ve morin birlikte kullanıldığında, 125 mg aktif karbonun kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

4.4.3. Ligant Miktarının Tesbiti

4.4.3.1. Asetilaseton Miktarının Tayini

Gerekli asetilaseton miktarının tespiti için 3 ppb 100 mL'lik Be^{+2} çözeltilerine optimize edilen şartlarda, değişik miktarlarda asetilaseton ilaveleri yapılmıştır. Şekil 4.1. deki zenginleştirme işlemi uygulanmış, okunan absorbands değerlerinden hesaplanan verim ile asetilaseton miktarı karşılaştırılmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Berilyum – asetilaseton kompleksinin aktif karbon üzerinden zenginleştirilmesine asetilaseton miktarının etkisi

Berilyum-asetilaseton kompleksinin aktif karbon üzerinde en iyi verim ile zenginleşmesi için, gerekli olan % 5'lik asetilaseton'dan 1-3 mL ilaveleri yapıldığında geri kazanıma verimi sabit olup % 85'dir. Çalışmalarımız için % 5'lik 2 mL asetilasetonun gerekli verim için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

Değişik yüzdelerde ancak aynı miktarlarda asetilaseton denenmiş sonuçlar tablo 4.6. da verilmiştir. % 5'lik asetilaseton'un en uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.6. Asetilaseton yüzdesinin berilyumun aktif karbon üzerinden geri kazanılmasına etkisi

Asetilaseton miktarı ve yüzdesi	Verim (%)
% 5'lik 2 mL	84
% 2.5'lik 4 mL	82
% 1'lik 10 mL	74
0,5'lik 20 mL	74
0,2'lik 50 mL	70

4.4.3.2. Morin Miktarının Tayini

Morin miktarının tespiti için 3 ppb 100 mL Be^{+2} çözeltileri kullanılmış, sabit aktif karbon süspansiyonunda (5 mL), % $1,10^{-3}$ lük morin çözeltisinden farklı miktarlarda kullanılmıştır. pH $9,50 \pm 0,1$ değerinde şekil 4.1. deki zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Morin çözeltisi miktarı ile verim arasındaki ilişki tespit edilmiştir (Tablo 4.7.).

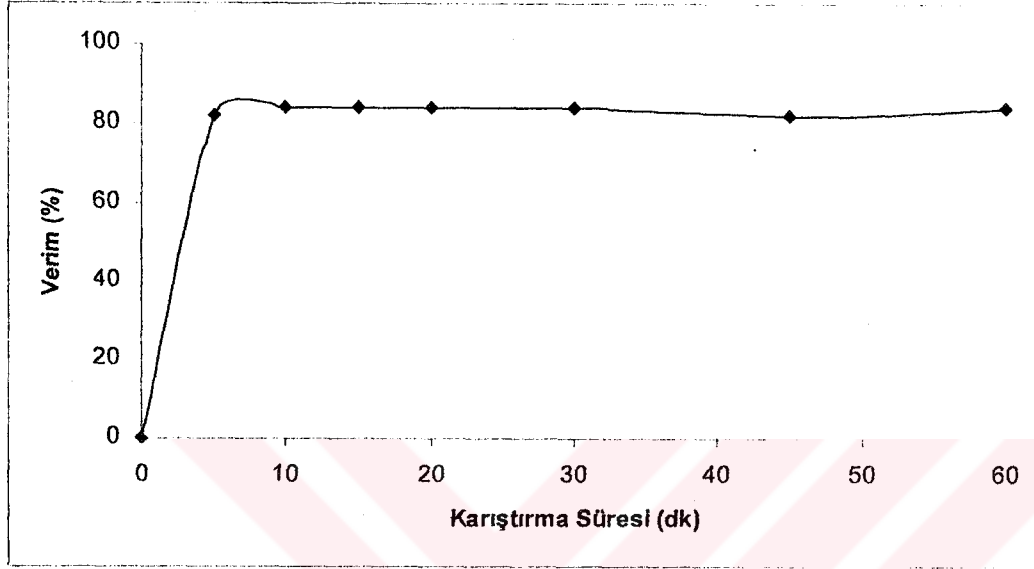
Tablo 4.7. Berilyum-morin kompleksinin aktif karbon üzerinde adsorplanmasına % $1,10^{-3}$ lük morin miktarının etkisi

% $1,10^{-3}$ lük Morin Miktarı (mL)	Verim (%)
1	60
3	70
4	74
5	74
6	74
10	74
20	74

Çalışmalarımız için % $1,10^{-3}$ lük morin çözeltisinden 5 mL optimize edilmiştir.

4.4.4. Karıştırma Süresinin Tespiti

3 ppb 100 mL Be^{+2} çözeltilerine optimize edilen zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Okunan absorbans değerlerinden hesaplanan verim ile karıştırma süreleri arasındaki ilişki tespit edilmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Berilyum-asetilaseton kompleksinin aktif karbon üzerinde zenginleştirilme verimi ile karıştırma süresi arasındaki ilişki

Çalışmalarımız için 30 dakika karıştırma süresi kullanılmıştır.

4.4.5. Elüsyon Çözeltilisinin Tespiti

100 mL 3 ppb Be^{+2} çözeltilerine optimize edilen şartlarda zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Ancak, elüe etme basamağında, değişik çözücüler denenmiştir. Okunan absorbans değerlerinden hesaplanan verim ile elüsyon çözeltisi türü arasındaki ilişki tespit edilmiştir (Tablo 4.8).

Aktif karbon üzerinde adsorplanmış olan berilyum için en uygun elüe edicinin kral suyu olduğu tespit edilmiştir. (Tablo 4.8.) HCl'nin kompleksleştirici özelliği ile çeşitli berilyum-klorür kompleksleri (BeCl^+ gibi) oluşur. Çalışmalarımızda çözücü olarak sadece HCl denenmemiştir. Çünkü klorür iyonları Cu^+ , Bi^{+3} , Hg_2^{+2} , Hg^{+2} , Ag^+ , Pb^{+2} iyonları ile çözünürlüğü az olan tuzları şeklinde çöker. Böylece hem aktif karbon yüzeyleri kapatılır hem de gerçek

örneklerin tayininde toplam bir interferens etki görülür. Böylece tekrarlanabilirlik ve verim düşük olur. Kral suyu ile bu tür olumsuz etkilerin giderildiği düşünülmüştür.

Tablo 4.8. Aktif karbon üzerinde adsorplanmış olan berilyum için elüsyon çözeltisinin seçimi (ligand olarak asetilaseton ve morin birlikte kullanılmıştır).

Çözücü	Verim (%)
HNO ₃ -HCl	90
HNO ₃ -H ₂ O ₂ (1/1)	86
Der HNO ₃	78
HNO ₃ -HClO ₄ (2/1)	80

Bu amaçla, elüsyon çözeltisi olarak 5 mL kral suyu optimize edilmiştir.

4.4.6. Tampon Türü ve Miktarının Etkisi

100 mL 3 ppb Be⁺² çözeltilerine optimize edilen şartlarda zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Standart Be⁺² çözeltileri 20 mL Na₂CO₃ / NaHCO₃ ve borat tamponları ile pH 9,50 ± 0,1 değerine ayarlanmıştır. Zenginleştirme işleminden sonra, okunan absorbans değerlerinden verim hesaplamaları yapılmıştır (Tablo 4.9) .

Tablo 4.9. Tampon türü ile berilyumun aktif karbon üzerinden geri kazanılma verimi arasındaki ilişki*

Tampon Türü (20 mL)	Verim (%)
Borat	90
Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	81

Berilyum tayininde borat tamponunun daha uygun olduğu tespit edilmiş ve çalışmalarımız için 20 mL borat tamponu kullanılmıştır (Tablo 4.10).

Tablo 4.10. Borat tamponu miktarı ile berilyumun geri kazanılma verimi arasındaki ilişki*

Borat Miktarı (mL)	Verim (100)
5	84
10	86
15	91
20	91
30	91

* Ligand olarak asetil aseton ve morin birlikte kullanılmıştır.

4.4.7. Çözelti Hacminin Etkisi

Değişik hacim ve konsantrasyonlardaki Be^{+2} çözeltilerine optimize edilen şartlardaki zenginleştirme işlemi uygulanmış, okunan absorbans değerlerinden verim hesaplanmıştır (Tablo 4.11).

Tablo 4.11. Ligant olarak asetilaseton-morin birlikte kullanıldığında berilyumun aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesine çözelti hacmi ve konsantrasyonunun etkisi

Çözelti Hacmi (mL)	İlave edilen Be^{+2} miktarı (μg)	Zenginleştirme faktörü	Verim (%)
100	0,3	50	91
100	0,6	50	90
200	0,3	100	89
200	0,6	100	92
300	0,3	150	90
300	0,6	150	90
500	0,3	250	88
500	0,6	250	92
1000	0,3	500	90
1000	0,6	500	90
2000	0,3	1000	90
2000	0,6	1000	88

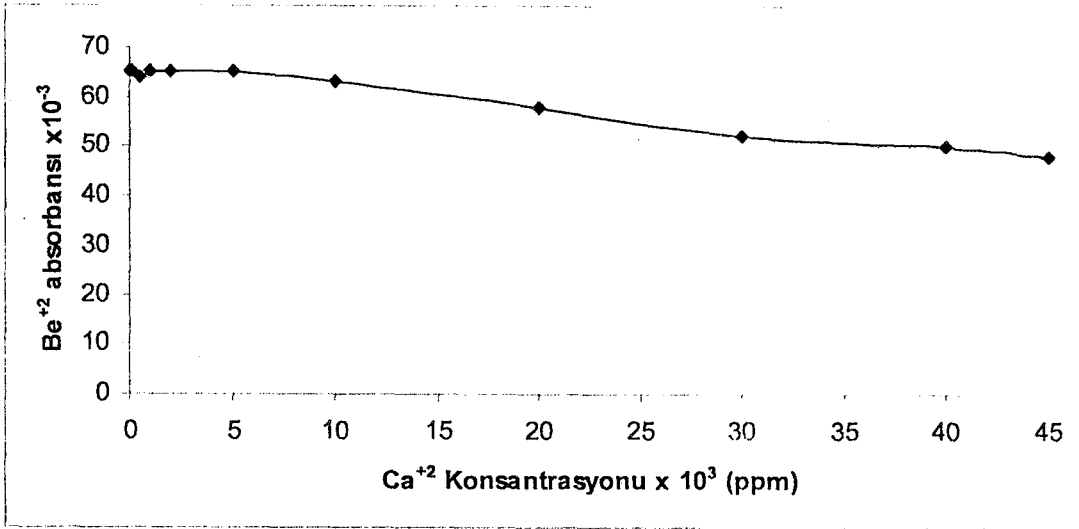
Ligant olarak asetilaseton ve morin birlikte kullanıldığında berilyumun aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesi işlemi, 100-2000 mL'lik çözeltilere uygulanabileceği tespit edilmiştir (Tablo 4.11).

4.4.8. İnterferens Çalışması

4.4.8.1. Alev Ortamında (Direkt tayinde) İnterferens Çalışması

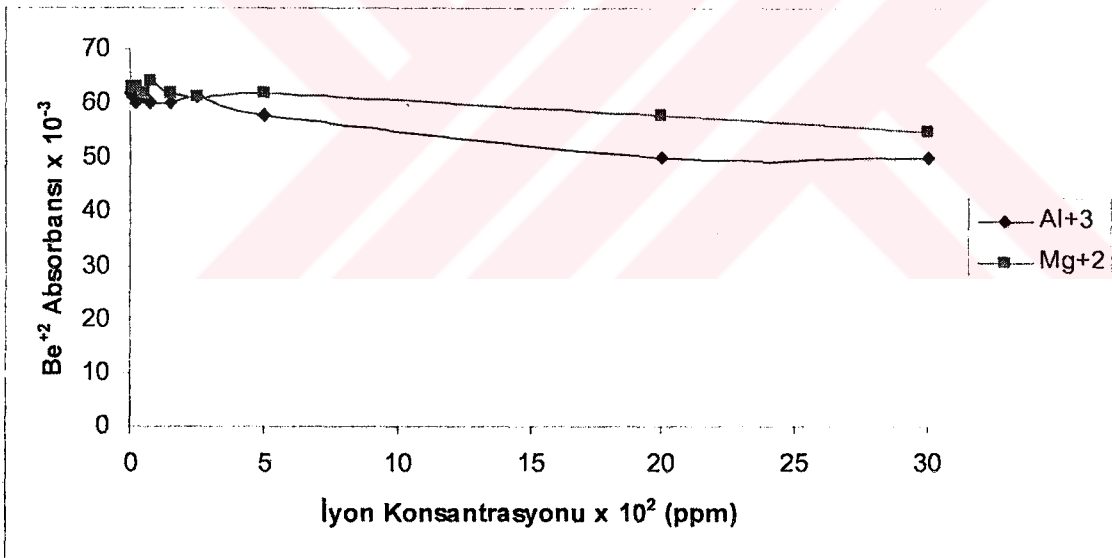
Su, toprak, kömür ve kömür külü örneklerinde major seviyede bulunabilen Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonlarının alev ortamında berilyum absorbansına etkisi incelenmiştir.

Çözücünün aynı olması için, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin çözeltileri de Be^{+2} çözeltisinde olduğu gibi, 2M HNO_3 ile hazırlanmıştır. Hacim tamamlamaları da aynı şekilde yapılmıştır.



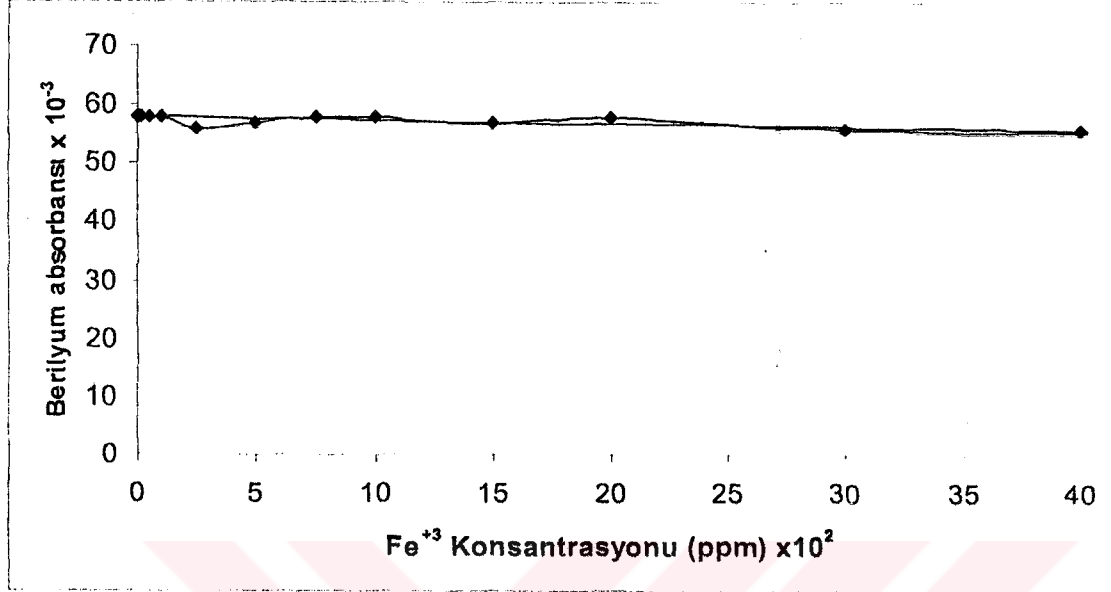
Şekil 4.10. 150 ppb berilyum çözeltisinin absorbansına Ca²⁺ iyon konsantrasyonunun etkisi

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, Ca²⁺ konsantrasyonu 10.000 ppm'in üzerinde olduğunda berilyum absorbansında azalma görülmektedir.



Şekil 4.11. 150 ppb berilyum absorbansına Al³⁺ ve Mg²⁺ iyon derişiminin etkisi

Tayin basamağında Al^{+3} iyon konsantrasyonu 500 ppm, Mg^{+2} konsantrasyonu ise, 2000 ppm'nin üzerinde olduğunda 150 ppb Be^{+2} absorbansına azaltıcı etki yaptığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. 150 ppb berilyum absorbansına Fe^{+3} iyon derişiminin etkisi

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi, Fe^{+3} konsantrasyonu 4000 ppm olduğunda, 150 ppb Be^{+2} ’in absorbansına bir etkisi tespit edilememiştir.

4.4.8.2. Zenginleştirme–Ayırma İşlemi Uygulandıktan Sonra İnterferenslerin Tespiti

Berilyum, yük/yarıçap değerinin büyük olmasından dolayı, kovalent karakterli, sabit 4 koordinasyon sayısına sahip olması gibi karakteristik özelliklere sahiptir. EDTA’nın metal iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerde iyonik karakterin hakim olduğu düşünülürse, maskeleyici olarak EDTA kullanıldığında berilyum ortamdaki bir çok iyondan ayrılabilir. Böylece zenginleştirme-ayırma işleminde bazı iyonların aktif karbon üzerinde tutunmadan çözelti fazına geçmesi beklenir. Ancak çalışma pH’ı olan 9,50’de Fe^{+3} , Al^{+3} , Zn^{+2} , Cd^{+2} gibi iyonların hidroksitleri şeklinde çökeceği düşünülebilir.

Metal iyonlarının EDTA ile oluşturdukları komplekslerin kompleksleşme sabiti ($\log K_{MY}$) değerleri ile metal iyonların hidroksitlerinin kararlılık sabitleri ($\log K$) karşılaştırıldığında, $\log K_{MY}$ değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir.

Bundan dolayı bazı iyonların pH 9,50'te hidroksitleri halinde çökmeyip, EDTA ile kompleks vererek çözelti fazına geçmesi beklenir. Zaten sonuçlarımız (Tablo 4.13) bu ifadeyi doğrulamıştır.

Berilyumun 4 sabit koordinasyon sayısına sahip olması ve EDTA ile kompleks vermemesi analitik kimya açısından önemlidir [1]. Bu yüzden EDTA, berilyum tayininde spesifik bir maskeleyicidir. Tablo 4.13'te de görüldüğü gibi Fe^{+3} hariç diğer metal iyonlarının % 90-99'lar seviyesinde berilyumun yanından sıvı faza geçerek ayrılmaktadır. Zaten Fe^{+3} derişimi 4000 ppm olduğunda bile berilyumun absorbensında herhangi bir değişme kaydedilememiştir (Şekil 4.12).

a. Bazı Metal İyonlarının Bulunduğu Ortamdaki Zenginleştirme – Ayırma İşleminde EDTA'nın Berilyum Tayinine Etkisi

100 mL 3 ppb Be^{+2} çözeltilerine bazı metal iyonlarının farklı konsantrasyonlarda ilaveleri yapılmıştır. Optimize edilen şartlardaki zenginleştirme– ayırma işlemi uygulanmıştır.

Tablo 4.12. Metal iyonlarının varlığında berilyumun verimi üzerine EDTA'nın etkisi (ligant olarak asetilaseton ve morin karışımı kullanılmıştır).*

100 mL 3 ppb berilyum çözeltilesindeki metal iyonu konsantrasyonu (ppm)	10 mL %5'lik EDTA kullanıldığında berilyumun geri kazanılma verimi (%)	EDTA'nın kullanılmadığı ortamdan berilyumun geri kazanılma verimi (%)
100/ Mg^{+2}	91	81
200/ Mg^{+2}	91	81
100/ Ca^{+2}	90	87
200/ Ca^{+2}	90	86
100/ Fe^{+3}	90	86
100/ Al^{+3}	90	84
100/ Al^{+3} , Fe^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2}	90	74
10/ Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2}	90	71
100/ Ca^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3}		

* Zenginleştirme faktörü 50'dir.

Şekil 4.1'deki zenginleştirme-ayırma işleminden sonra okunan absorbens değerlerinden hesaplanan verim değerleri Tablo 4.12'de verilmiştir. EDTA'nın berilyum tayininde etkili ve gerekli olduğu tespit edilmiştir. Özellikle toprak, kömürün uçucu külü vb. çevre örneklerinde

birçok metal iyonunun major seviyede olduğu düşünülürse, berilyum tayininde EDTA'nın gerekliliği daha iyi anlaşılacaktır.

b. EDTA'nın Bazı Metal İyonlarını Ortamdan Uzaklaştırma Etkisi

3 ppb 100 mL'lik standart berilyum çözeltilerine değişik konsantrasyonlarda metal iyonları eklenmiştir. Şekil 4.1. deki zenginleştirme-ayırma işlemi uygulanmış ve son hacim 2M HNO₃ ile tamamlanmıştır. Bu hacimden 0.5 mL alınıp, değişik oranlarda seyreltilmiş ve Tablo 4.16'teki metal iyonlarının konsantrasyonu AAS ile tayin edilmiştir. Tayin ortamından uzaklaştırılan metal iyonu oranı tespit edilmiştir.

Tablo 4.13. EDTA'nın metal iyonlarını ortamdan ayırma veya maskeleye etkisi (ligand olarak asetilaseton ve morin karışımı kullanılmıştır).*

100 mL 3 ppb Be ⁺² Çözeltisindeki Metal İyonu ve Konsantrasyonu	10 mL %5'lik EDTA kullanıldığında uzaklaştırılan metal iyonu oranı (%)	20 mL % 5'lik EDTA kullanıldığında uzaklaştırılan metal iyonu oranı (%)
100ppm Fe ⁺³	47,6	50,5
100ppm Al ⁺³	90,4	92,7
100ppm Mg ⁺²	95,8	98,0
100ppm Ca ⁺²	82,4	90,2
20ppm Cu ⁺²	92,6	97,3
20ppm Zn ⁺²	99,1	99,4
20ppm Pb ⁺²	98,6	98,9
20ppm Cd ⁺²	92,5	94,0
5ppm Co ⁺²	99,5	99,5
5ppm Ni ⁺²	97,6	97,6
5ppm Mo ⁺²	97,2	99,1

* Zenginleştirme faktörü 50'dir.

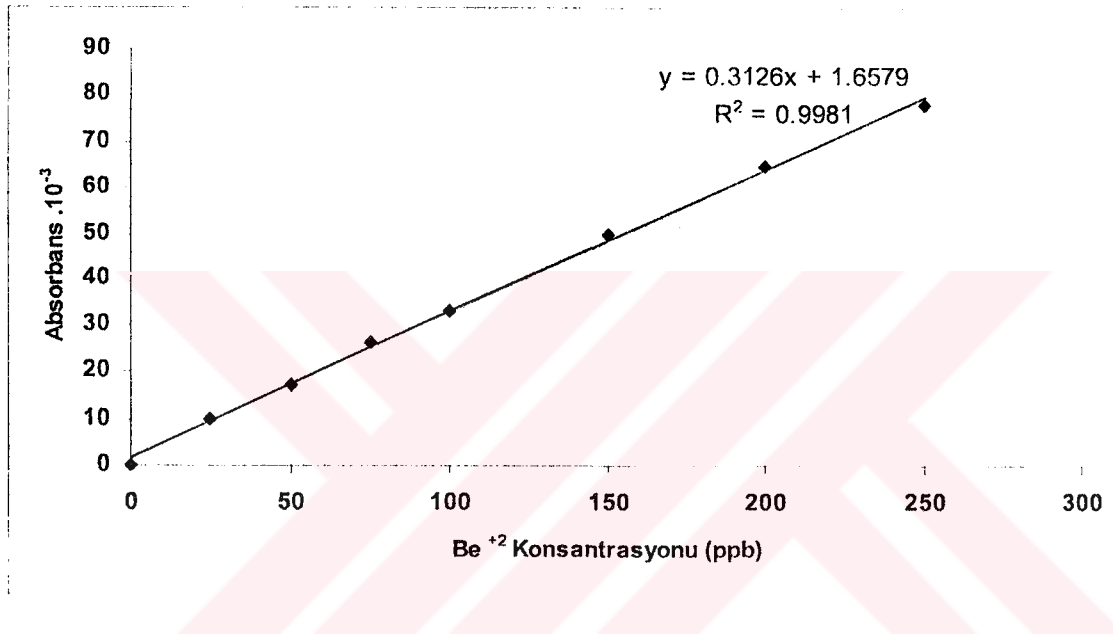
Tablo 4.13'de 10 mL ve 20 mL EDTA kullanıldığında, % 90 verim ile berilyum zenginleştirilmiştir. Bu yüzden çalışmalarımız için % 5'lik 10 mL EDTA yeterli bulunmuştur. Böylece ortamda bulunan metal iyonları (Fe⁺³ hariç) % 90-99'lar seviyesinde ortamdan uzaklaştırılmıştır.

0,5 g toprak (veya başka bir örnek) örneğinde 20.000 ppm Al⁺³, Mg⁺², Ca⁺², 4000 ppm Cu⁺², Zn⁺², Pb⁺², Cd⁺², 1000 ppm Co⁺², Ni⁺², Mo⁺² bulunduğunda önerdiğimiz yöntem ile berilyum tayini güvenilir bir şekilde yapılabilir. Ayrıca EDTA; Ba, Bi, Ce, Cr, Ga, Hf, Hg, In, Pd, Pt, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Zr ve nadir toprak metallerinin katyonlarını maskeler [41].

4.5. Kalibrasyon Grafiklerinin Çıkartılması

4.5.1. 2M HNO₃ Ortamında Hazırlanan Be⁺² Çözeltileri İçin Kalibrasyon Grafiği

2M HNO₃ ile hazırlanan Be⁺² standart çözeltilerinin AAS'de absorbans değerleri okunmuş ve çözeltilerin konsantrasyonlarına karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. Çalışma şartlarının optimize edilmesinde bu grafikler kullanılmıştır. Çalışma eğrileri 25–250 ppb Be⁺² içeren çözeltilerden yararlanarak elde edilmiştir.



Şekil 4.13. Standart Be⁺² çözeltileri için kalibrasyon grafiği

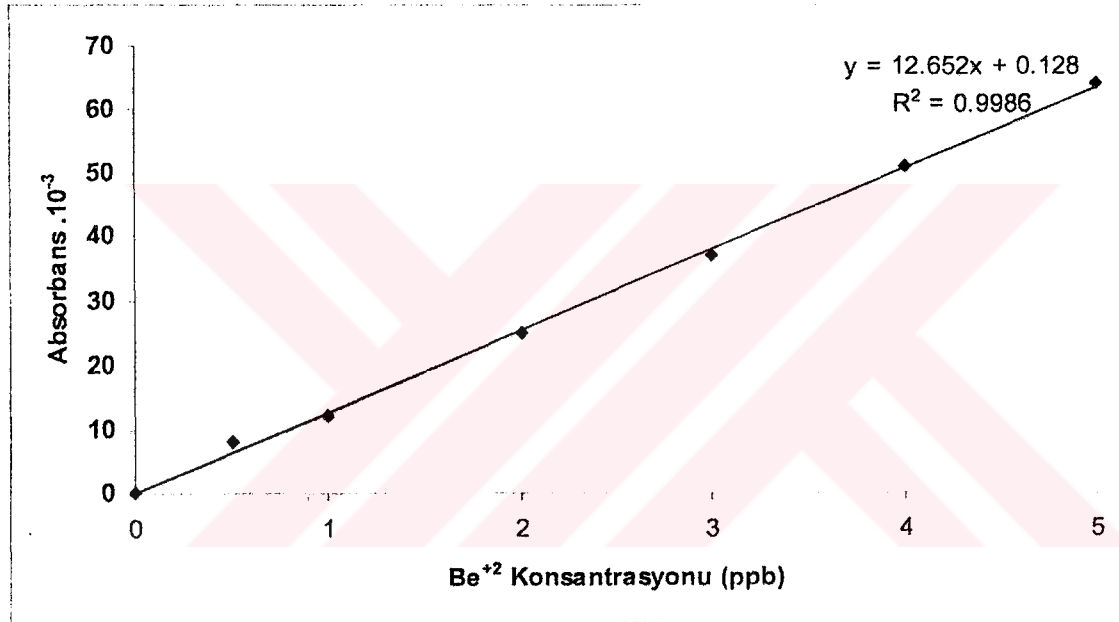
4.5.2. Zenginleştirme İşlemi İle Elde Edilen Kalibrasyon Eğrileri

4.5.2.1. 100 mL'lik Be⁺² Çözeltileri İçin Kalibrasyon Eğrisi

Değişik konsantrasyonlardaki Be⁺² çözeltilerine optimize edilen şartlarda zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Okunan absorbans değerleri çözelti konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik yardımıyla zenginleştirilen toprak, su, kömür ve kömür türevlerindeki berilyum içerikleri konsantrasyona dönüştürülmüştür.

Tablo 4.14. 100 mL'lik Be⁺² çözeltilerinin zenginleştirilmesiyle elde edilen verim değerleri (son hacim 2 mL)

100 mL'deki Be ⁺² konsantrasyonu (ppb)	Verim (%)
0,5	100
1,0	97
2,0	92
3,0	90
4,0	86
5,0	86



Şekil 4.14. 100 mL berilyum çözeltileri için zenginleştirme işlemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi (son hacim 2 mL).

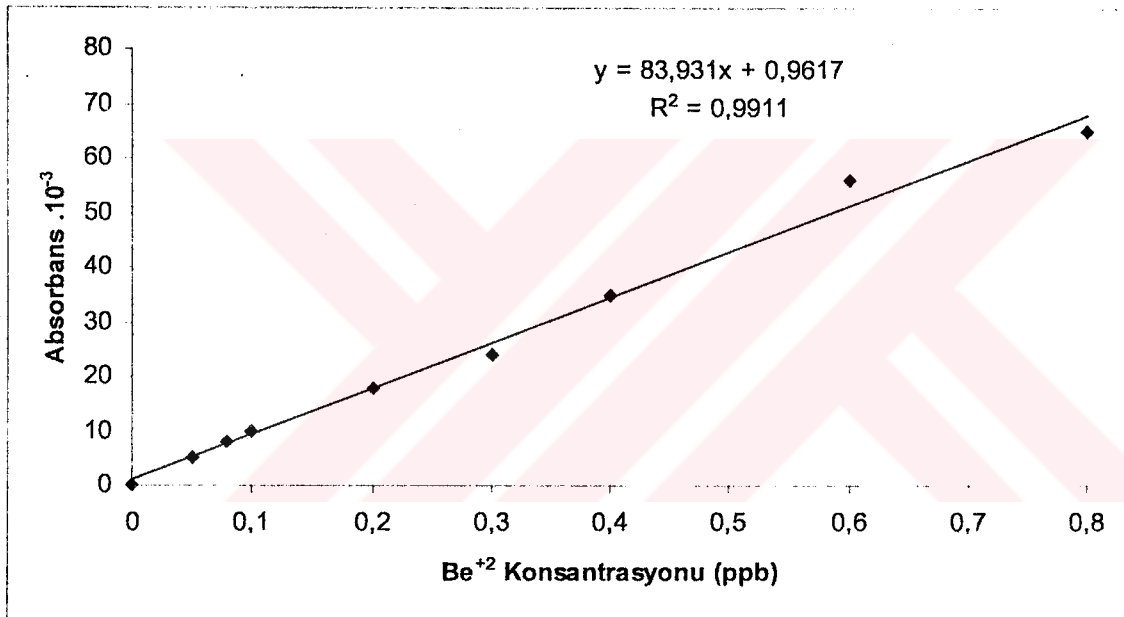
4.5.2.2. 500 mL'lik Be⁺² Çözeltileri İçin Kalibrasyon Eğrisi

500 mL ve değişik konsantrasyonlardaki standart Be⁺² çözeltilerine optimize edilen şartlardaki zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Okunan absorbans değerleri çözelti konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.15).

Bu grafik yardımıyla değişik kaynaklardan alınarak zenginleştirilen 500 mL'lik su örneklerindeki berilyum içerikleri konsantrasyona dönüştürülmüştür.

Tablo 4.15. 500 mL'lik çözeltilerinden berilyumun geri kazanılma verimi

500mL'deki Be ⁺² Konsantrasyonu (ppb)	Verim (%)
0,05	100
0,08	100
0,1	100
0,2	86
0,3	82
0,4	85
0,6	92
0,8	80



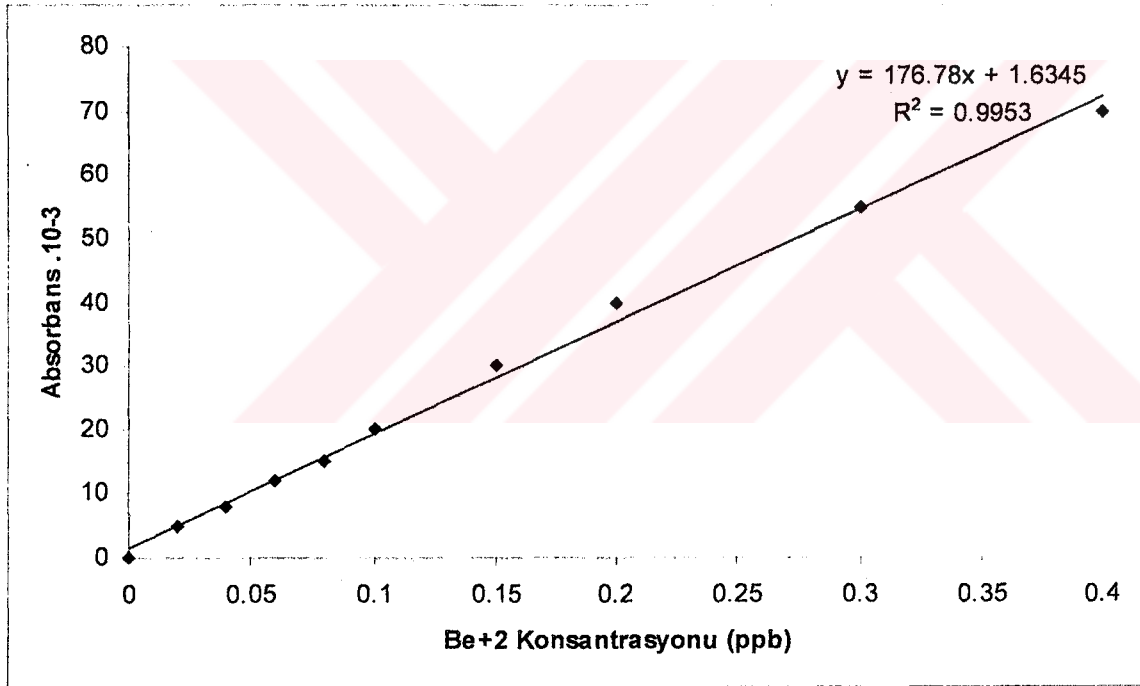
Şekil 4.15. 500mL'lik Be⁺² çözeltileri için zenginleştirme işlemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği (son hacim 2 mL).

4.5.2.3. 1000 mL'lik Be⁺² Çözeltileri İçin Kalibrasyon Eğrisi

1000 mL'lik değişik konsantrasyonlardaki standart Be⁺² çözeltileri kullanılmıştır. Optimize edilen şartlardaki zenginleştirme işlemi uygulanmış, okunan berilyum absorbans değerleri çözelti konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmiştir. (Şekil 4.16). Bu grafik yardımıyla zenginleştirilen 1000 mL'lik su örneklerindeki berilyum içerikleri konsantrasyona dönüştürülmüştür.

Tablo 4.16. 1000 mL'lik çözeltilerinden berilyum geri kazanılma verimi

1000mL'deki Be ⁺² Konsantrasyonu (ppb)	Verim (%)
0,02	100
0,04	90
0,06	92
0,08	93
0,10	100
0,15	100
0,20	100
0,30	92
0,40	88



Şekil 4.16. 1000mL'lik Be⁺² çözeltileri için zenginleştirme işlemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği (son hacim 2 mL).

4.6. Örneklerin Toplanması

Bu çalışma için, toprak, kömür, kömür türevleri ve çeşitli su örnekleri kaynağından alınmayarak laboratuvara taşınmış ve PET kaplarda saklanmıştır.

Nehir ve mineral su örnekleri kaynağından yaklaşık 10 litrelik miktarlarda alınmış ve hemen 5 mL der. HNO_3 ilavesi yapılmıştır. Böylece ortamdaki Be^{+2} iyonlarının kabın çeperlerine tutunmaları engellenmiş, aynı zamanda ortamdaki organik yapıların bozunması hızlanmıştır. Bazı mineral suları ise marketten temin edilmiştir.

Termik santrallerden örnekler, farklı noktalardan yaklaşık aynı miktarlarda alınarak birleştirilmiştir.

Toprak örnekleri belirlenen noktalardan alınmadan önce, yaklaşık 2500 cm^2 'lik alanlar 10 cm kazılıp bu alanlardaki toprak biriktirilerek karıştırılmış ve her noktadan yaklaşık 1 kg örnek alınmış, bu örnekler birleştirilmiştir.

Kömür ve kömür türevleri aynı miktarlarda alınarak karıştırılmıştır. Şırnak kömür külünün temini için, Şırnak kömür ocağından yaklaşık 50 kg kömür alınmış, sobada tamamen yakıldıktan sonra birleştirilmiştir.

4.6.1. Örneklerin Hazırlanması

Kömür, kömür türevleri ve toprak örneklerinden bir miktar alınarak porselen havanda dövülerek 100 mesh'lik elek ile elenmiştir. Parçacık boyut 100 mesh'ten küçük olan örnekler temiz cam beherlere alınmış ve etüvde (110°C) kurutulmuştur. Çözünürleştirme için tartımlar bu örneklerden alınmıştır.

Su örneklerinden 100, 500 ve 1000 mL'lik kısımlar 250, 1000 ve 2000 mL'lik beherlere alındıktan sonra 2 mL der. HNO_3 ilavesi yapılmıştır. Yaklaşık 15 dakika kaynatılmıştır. Böylece organik matrikslerin ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Soğutulan örnekler optimize edilen zenginleştirme işlemi uygulanmıştır.

Nehirlerden alınan su örnekleri süzgeç kağıdıyla süzildikten sonra diğer işlemlere tabi tutulmuştur.

4.6.2. Katı örneklerin çözünürleştirilmesi ve Bazı Çözücülerin Denenmesi

Kömür, kömürün uçucu külü, termik santral cürufu ve toprak örnekleri için çözücü olarak kral suyu kullanılmıştır. Aktif karbon üzerinde adsorplanmış olan berilyumun elüe olması için en iyi çözücünün kral suyu olduğu tespit edilmiştir. (Tablo 4.8). Ancak yine de gerçek örnekler için değişik çözücüler denenmiştir. Bu amaçla çözünürleştirilmesi diğer örnekler göre daha zor olduğu düşünülen Elbistan Termik Santralinde kullanılan kömür örneği, değişik çözümlerle etkileştirilmiştir. 1,000 g kömür örneğine 3+4 mL olmak üzere iki kez çözücü

eklenerek buharlaştırılmıştır. Soğutulan örneğe 2 mL 2M HNO₃ eklenmiş, santrifüj tüpünde berrak kısım alınarak berilyum absorbansı okunmuştur. (Tablo 4.17). Çalışmalar paralel yapılarak birkaç kez tekrarlanmıştır.

Tablo 4.17. 1,000 g Kömür örneği için değişik çözücülerin denenmesi

Çözücü	Berilyum konsantrasyonu (µg/kg)
Kral suyu HCl-HNO ₃ (3/1)	370
HNO ₃ -H ₂ O ₂ (2/1)	305
Der. HNO ₃	300

Çalışmalarımızda, diğer katı örnekler için de çözücü olarak kral suyu yukarıda belirtildiği gibi uygulanmıştır.

4.6.3. Kömür, Kömür Türevleri ve Toprak Örneklerinden Berilyum Tayini

4.6.3.1. Direkt Tayin Yöntemi İle Örneklerdeki Berilyum Tayini

Parçacık boyutu 100 mesh'ten küçük olan örneklerden değişik miktarlarda (0,5, 1,0, 2,0g gibi) tartılarak kral suyunda çözülmüştür. Bu amaçla 3+4 mL kral suyu iki defa uygulanmış ve sıvı kısım buharlaştırılmıştır (Yaklaşık 90-110°C de). Soğutulan örneğe 2-4 mL 2M HNO₃ ilavesi yapılarak karışım santrifüj tüpüne alınmıştır. Berrak kısmın berilyum absorbansı okunmuş ve sonuçlar konsantrasyona dönüştürülmüştür. Bu işlemler paralel yapılmış ve bazı örnekler için birkaç kez tekrarlanmıştır (Tablo 4.18).

Kral suyunda çözünemeyen berilyum miktarının tespiti için paralel çalışmaların artıkları birleştirilerek kül fırınında 600°C'de 2 saat kavrulmuştur. Artık, kral suyunda çözüldükten sonra çözücü buharlaştırılmıştır. 2 mL 2 M HNO₃ ilavesi yapılarak karışım santrifüj tüpüne alınmış ve berrak kısmın absorbansı okunmuştur. Kral suyunda çözünemeyen berilyum miktarları Tablo 4.19'da verilmiştir.

4.6.3.2. Zenginleştirme-Ayrırma Yöntemi İle Çeşitli Katı Örneklerde Berilyum Tayini

Kömür, kömür türevleri ve toprak örneklerinden 0,100 - 2,000 g arasında miktarlar tartıldıktan sonra çözünürleştirme işlemi yapılmıştır. Sonra 4 mL 2M HNO₃ ilavesi yapılmış ve süzgeç kağıdında süzölmüştür. Süzüntü 100 mL'ye tamamlanmaya kadar süzgeç kağıdı seyreltik HNO₃ ve saf su ile yıkanmıştır. Süzüntü 2M NaOH çözeltisi ile nötrleştirildikten sonra, optimize edilen şartlardaki zenginleştirme-ayırma işlemi uygulanmıştır. AAS'de okunan

absorbans değerleri kullanılarak Şekil 4.14'teki 100 mL'lik kalibrasyon eğrisinden, örneklerin berilyum konsantrasyonları tayin edilmiştir (Tablo 4.18).

Direkt tayinler ile zenginleştirme–ayırma işleminden elde edilen berilyum konsantrasyonları karşılaştırıldığında (Tablo 4.18), örnekten örneğe göre %20'lere varan farklar göze çarpmaktadır. Zenginleşme işleminin uygulandığı tayinlerde berilyum konsantrasyonları daha yüksektir. Bu sonuçlar Tablo 4.12'teki veriler ile uyumludur. Zenginleştirme–ayırma prosedüründe maskeleyici olarak 10 mL %5'lik EDTA kullanılmıştır. Tablo 4.13'te görüldüğü gibi, EDTA bazı metal iyonlarını % 90-99'lar seviyesinde ortamdan uzaklaştırmaktadır.

Tablo 4.18. Direk tayin yöntemi ile ve zenginleştirme işlemi uygulanarak değişik katı örneklerde tayin edilen ve berilyum konsantrasyonları ($\mu\text{g/kg}$)

Örneğin Alındığı Yer	Direkt Tayin		Zenginleştirme İle Tayin	
	Berilyum Konsantrasyon	Ortalama Konsant. $\pm$ S	Berilyum Konsantrasyon	Ortalama Konsant. $\pm$ S
Muğla – Yatağan Termik Santrali Uçucu Külü	2989 3017 3179 3155	3085 $\pm$ 96	3751 4123 3963 3980	2947 $\pm$ 154
Şırnak Kömürü Uçucu Külü	2115 1875 2017 2174	2045 $\pm$ 131	2451 2380 2265 2317	2353 $\pm$ 80
Elbistan Termik Santral Kömürü	374 357 380 345	364 $\pm$ 20	435 420 397 416	417 $\pm$ 17
Batman – Tüpraş Civarında Toplanan Toprak	286 304 318	303 $\pm$ 16	378 390 367	375 $\pm$ 12
Diyarbakır – Hevsel Bahçeleri Toprağı	257 243 280	260 $\pm$ 19	284 304 277	288 $\pm$ 14
Diyarbakır – Şehir Merkezi (Batıkent Kavşağı) Toprağı	233 254 196	228 $\pm$ 29	273 300 280	284 $\pm$ 14
Elbistan Termik Santrali İçinde Toplanan Tozlar	540 573 527	547 $\pm$ 24	—	
Elazığ-Maden Bakır İşletmeleri Flotasyon Artığı	<5 <5	<5	—	

S: Standart Sapma

Tablo 4.19. Çeşitli örnekleri için kral suyunda çözünemeyen berilyum oranları

Örnek ve Alındığı Yer	Kral Suyunda Çözünemeyen Berilyumun Toplam Miktarına Oranı (%)
Yatağın Termik Santralin Uçucu Kütü	0,0
Şırnak Kömürlü Uçucu Kütü	1,25
Elbistan Termik Santrali Kömürü	5,4
Elbistan Termik Santral Duvarlarına Yapışan Tozlar	0,0
Elbistan Termik Santral Cürufu	0,0
Batman Tüpraş Toprağı	3,7
Diyarbakır Hevsel Bahçeleri Toprağı	5,6
Diyarbakır Merkez Toprağı	2,8

4.6.4. Su Örneklerinden Berilyum Tayini

Nehir, mineral ve kaplıca su örneklerinden berilyum tayini için, 100, 500 ve 1000 mL'lik su örnekleri 250, 1000 ve 2000 mL'lik beherlere alınmıştır. 2 mL Der. HNO₃ ilavesi yapılarak yaklaşık 15 dakika kaynatıldıktan sonra soğutulmuştur. Soğutulan örnekler optimize edilen şartlardaki zenginleştirme-ayırma işlemi uygulanmıştır. Su örneklerindeki berilyum içerikleri Tablo 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.20. Çeşitli su örneklerinde berilyum konsantrasyonu (ng/mL).

Örneğin Alındığı Yer ve Hacmi	Berilyum Konsantrasyonu	Ortalama Konsant. $\pm$ S
Murat Nehri (Genç), 1000mL	0,195 0,175 0,180 0,180	$0,183 \pm 8,7 \cdot 10^{-3}$
Bingöl İçme Suyu, 1000mL	0,02 0,02	0,02
Dicle Nehri Suyu (Ongözlü Köprü Civarından alınmıştır), 1000mL	0,07 0,08 0,065 0,065	$0,07 \pm 7,1 \cdot 10^{-3}$
Bingöl –İlçalar Kaplıca Suyu, 100mL 100mL 500mL 500mL	1,80 1,78 1,67 1,50	$1,687 \pm 0,141$
Ticari l. Maden Suyu, 1000mL	0,055 0,050 0,050	$0,0516 \pm 2,9 \cdot 10^{-3}$
Hazar Gölü Suyu, 1000mL	<G.S	<G.S

S: Standart Sapma

4.5.6. Standart İlave Yönteminin Uygulanması

Optimize edilen şartlardaki zenginleştirme işleminin doğruluğunun tayini için ve aynı şartlarda gerçek örnekler için berilyum analizlerinde kimyasal girişimlerin olup olmadığının araştırılması amacıyla standart ilave yöntemi uygulanmıştır.

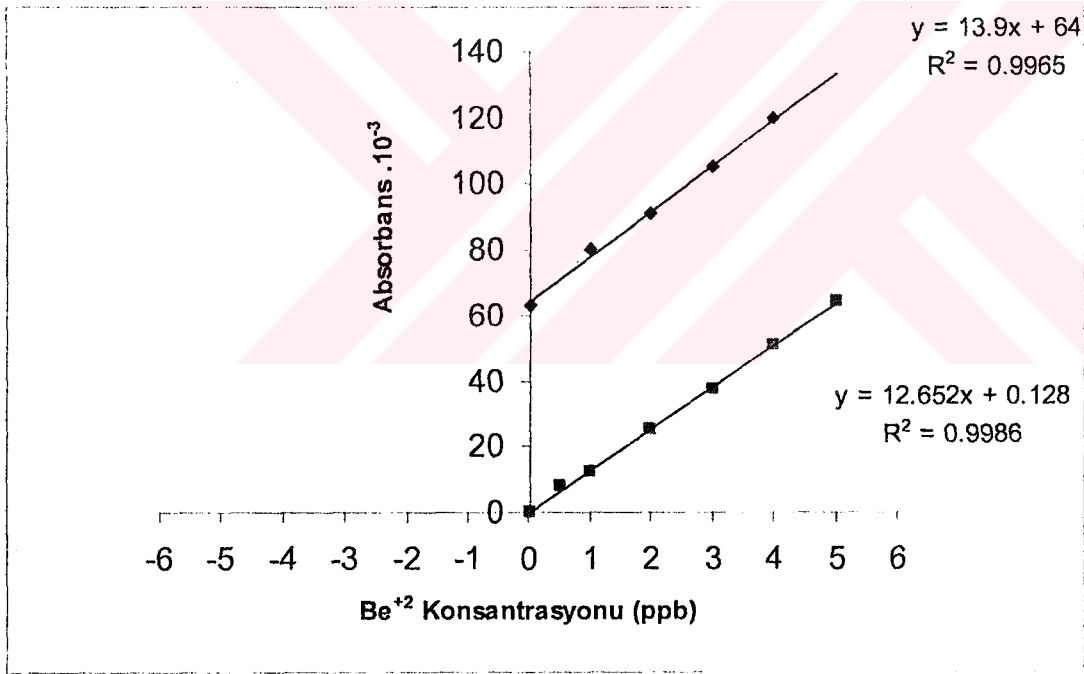
4.6.5.1. Kömür Uçucu Külü İçin Standart İlave Tekniği

Parçacık boyut 100 mesh'ten küçük olan Şırnak kömürü uçucu külünden 0,2000 g'lık örnekler tartılarak, 5 adet 50 mL'lik behere alınmıştır. Beherlere sırasıyla 100 mL'lik hacimdeki konsantrasyonları sırasıyla, 0, 1, 2, 3 ve 4 ppb olacak şekilde 150 ppb standart Be^{+2} çözeltisinden örneğe ilaveler yapılmıştır. Kral suyunda iki kez çözünürleştirme yapıldıktan sonra sıvı kısım tamamen buharlaştırılmıştır. Sonra 4 mL 2M HNO_3 ilavesi yapılmış ve karışım süzgeç kağıdında süzölmüştür. Süzüntünün hacmi 100 mL yapıncaya kadar süzgeç kağıdı seyreltik HNO_3 ve saf su ile yıkanmıştır. 2M NaOH çözeltisi ile ortam bazik yapıldıktan sonra optimize edilen şartlardaki zenginleştirme-ayırma işlemi uygulanmıştır. Okunan absorban

değerlerinden verim hesaplamaları yapılmış (Tablo 4.21) ve ilave edilen berilyum konsantrasyonuna karşı standart ilavesi grafiği (Şekil 4.17) çizilmiştir.

Tablo 4.21. 0,2000 g Şırnak kömür uçucu külü için eklenen berilyum miktarı ile verim ilişkisi

Berilyum miktarı (µg)		Verim (%)
Eklenen	Bulunan	
-	0,46	-
0,1	0,55	98,2
0,2	0,63	95,5
0,3	0,75	98,9
0,4	0,83	96,5



Şekil 4.17. 0,2000 g kömür uçucu külü için elde edilen standart ilave grafiği ve optimize edilen zenginleştirme şartlarında elde edilen kalibrasyon grafiği (100 mL'lik hacim 2 mL'le alınmış ve derişimler zenginleştirmeden önceki değerlerdir).

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi standart ilave grafiğinin doğrusu ile 100 mL’lik kalibrasyon birbirine paralel olduğundan, optimize edilen şartlarda kimyasal bir girişimin olmadığı söylenebilir.

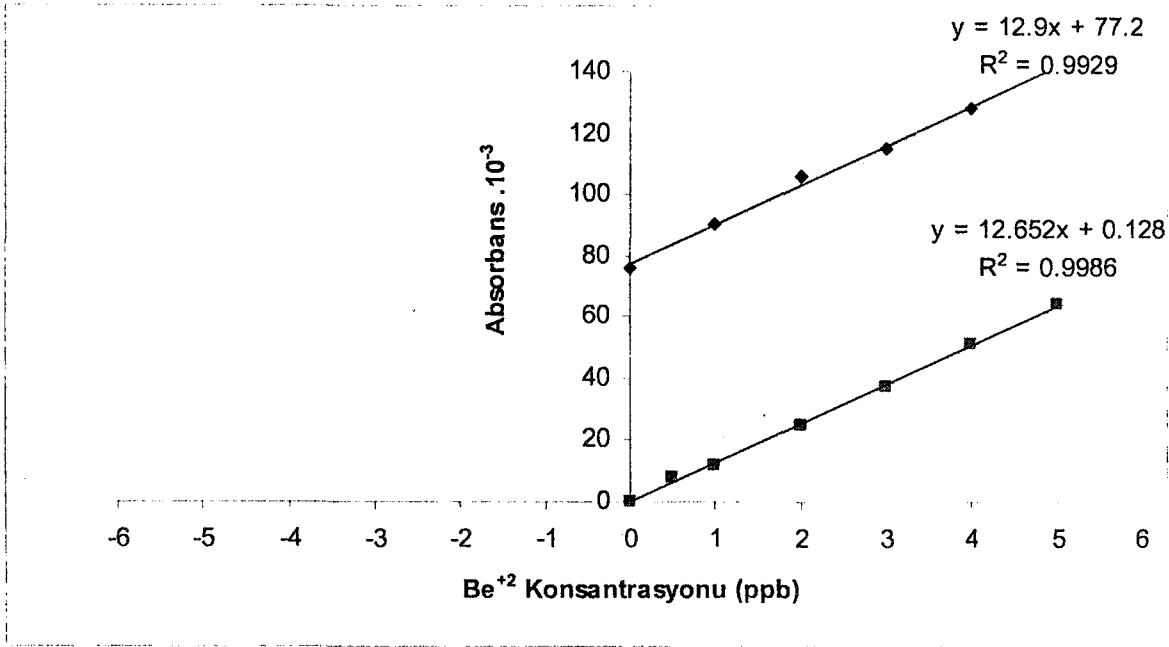
Ayrıca grafikte ekstrapolasyon ile elde edilen berilyum konsantrasyonu, Tablo 4.18’de verilen konsantrasyon değeriyle karşılaştırıldığında (zenginleştirme işlemiyle elde edilen), sonuçların birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu da, optimize edilen şartlardaki zenginleştirme yönteminin bu tür örneklerle yeterli doğrulukta uygulanabileceğini göstermektedir.

4.6.5.2. Toprak Örneği İçin Standart İlave Tekniği

Parçacık boyutu 100 mesh’ten küçük olan Hevsel Bahçeleri toprağından 2,000 g’lık örnekler tartılarak 5 adet 50 mL’lik beherlere alınmıştır. 100 mL’deki konsantrasyonu sırasıyla, 0, 1, 2, 3 ve 4 ppb olacak şekilde 150 ppb Be^{+2} çözeltisinden ilaveler yapılmıştır. İki kez kral suyunda çözünürleştirme yapıldıktan sonra 4 mL 2M HNO_3 ilavesi yapılmış ve süzgeç kağıdında süzölmüştür. Süzöntü 100 mL yapıncaya kadar artık, saf su ile yıkanmıştır. Çözelti 2M NaOH ile bazik yapıldıktan sonra zenginleştirme–ayırma işlemi uygulanmıştır. Okunan absorpsan değerlerinden verim hesaplamaları yapılmış (Tablo 4.22) ve ilave edilen berilyum konsantrasyonuna karşı standart ilave grafiğı çizilmiştir (Şekil 4.18).

Tablo 4.22. 2,000 g Hevsel Bahçesi toprağı için eklenen berilyum miktarı ile verim ilişkisi

Berilyum miktarı (μg)		Verim (%)
Eklenen	Bulunan	
-	0,72	-
0,1	0,79	91
0,2	0,89	97
0,3	0,94	92
0,4	1,00	89



Şekil 4.18. 2.000 g toprak örneği için elde edilen standart ilave grafiği ve optimize edilen şartlarda belirlenen 100 mL'lik kalibrasyon grafiği (100 mL'lik hacim 2 mL'le alınmış ve derişimler zenginleştirmeden önceki değerlerdir).

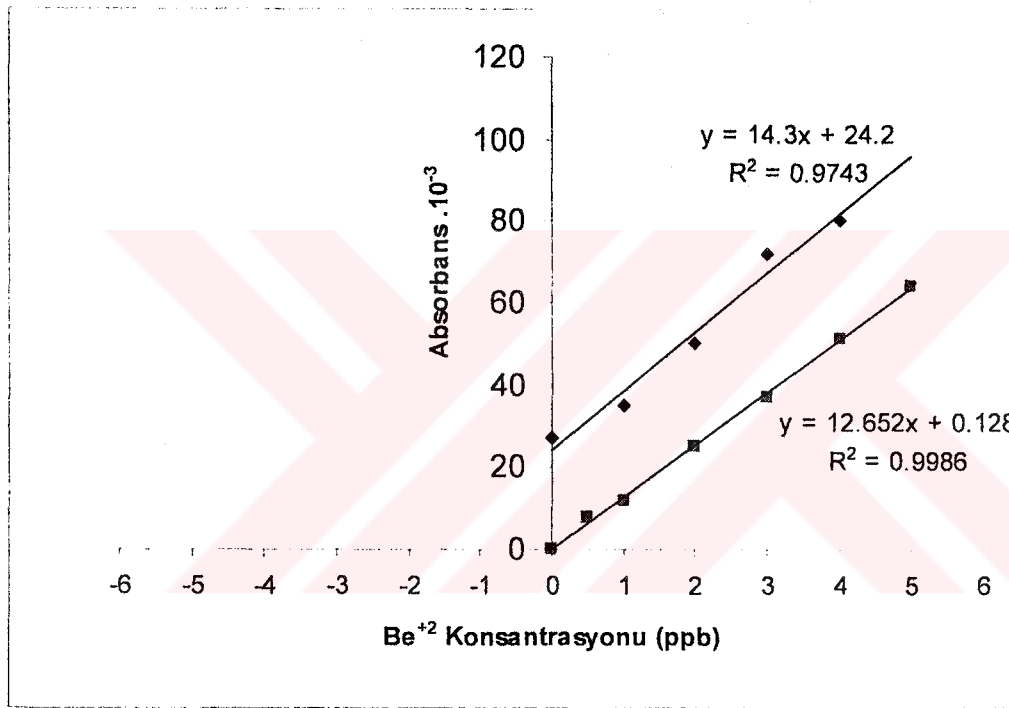
Şekil 4.18'de görüldüğü gibi standart ilave grafiğinin doğrusu ile 100 mL'lik kalibrasyon grafiğinin birbirine paralel olması, optimize edilen şartlarda kimyasal girişimin olmadığı anlamına gelir. Grafikte ekstrapolasyonla elde edilen örnekteki berilyum konsantrasyonu, aynı örneğin Tablo 4.18'de verilen (zenginleştirme ile elde edilen) konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında sonuçların birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu da, önerilen zenginleştirme yönteminin bu tür örneklerle yeterli doğrulukta uygulanabileceğini göstermektedir.

4.6.5.3. Su Örneği İçin Standart İlave Tekniği

100 mL'lik Bingöl-kaplıcalar suyundan 5 adet 250 mL'lik beherlere alınmıştır. 100 mL'deki konsantrasyonları sırasıyla, 0, 1, 2, 3 ve 4 ppb olacak şekilde Be⁺² ilaveleri yapılmıştır. 2M NaOH çözeltisi ile ortam bazik yapıldıktan sonra zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Okunan absorbans değerlerinden verim hesaplamaları yapılmış (Tablo 4.23) ve eklenen berilyum konsantrasyonuna karşı standart ilave grafiği çizilmiştir (Şekil 4.19).

Tablo 4.23. 100 mL Termal kaplıca suyu için eklenen berilyum miktarı ile verim arasındaki ilişki

Berilyum miktarı (µg)		Verim (%)
Eklenen	Bulunan	
-	0,165	-
0,1	0,240	90,6
0,2	0,340	93,2
0,3	0,447	96,2
0,4	0,520	92,0



Şekil 4.19. 100 mL kaplıca suyu için çıkarılan standart ilave grafiği ve optimize edilen zenginleştirme şartlarında tespit edilen 100 mL'lik kalibrasyon grafiği (100 mL'lik hacim 2 mL'le alınmış ve derişimler zenginleştirmeden önceki değerlerdir).

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi standart ilave grafiğinin doğrusu ile 100 mL'lik kalibrasyon grafiğinin birbirine paralel olması, optimize edilen şartlarda kimyasal girişimin olmadığı anlamına gelir. Grafikte ekstrapolasyonla elde edilen kaplıca suyundaki berilyum seviyesi aynı örneğin Tablo 4.18'de verilen (zenginleştirme ile elde edilen) konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında sonuçların birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu da, önerilen zenginleştirme yönteminin bu tür su örneklerine yeterli doğrulukta uygulanabileceğini göstermektedir

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada su, toprak, kömür ve kömürün uçucu külü örneklerinden, F-AAS ile berilyum tayini için değişik şartlar denenmiştir.

Diğer atomik spektroskopik yöntemlerine göre daha az girişimin gözlemlendiği F-AAS ile tayin kullanılmıştır. Su ve diğer çoğu örnekte berilyum düzeyleri F-AAS'nin duyarlılığının altında olduğundan, analiz şemasında bir zenginleştirme basamağı eklenmiştir. Bu amaçla, berilyum-ligand kompleksinin aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesi için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Kompleksleştirici olarak asetilaseton, morin, kupferron, 8-hidroksikinolin, PAR, PAN ve asetilaseton-morin karışımı kullanılmıştır. %5'lik asetilaseton kullanıldığında berilyum-asetilaseton kompleksi aktif karbon üzerinde pH 8.5-10.5 aralığında %84 verim, 1.10^{-3} lük morin kullanıldığında, pH 7.50-10.5 aralığından %75 verim elde edilmiştir (Şekil 4.2).

Kompleksleştirici olarak asetilaseton-morin karışımı kullanıldığında pH 8.5-10.5 aralığında verim %90 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Bu yüzden gerçek örneklerin analizinde asetilaseton-morin karışımı kullanılmıştır. Kompleksleştirici olarak etilalkolde hazırlanan %0.2'lik kupferron kullanıldığında, pH 4.0-6.0 aralığında, %80 verim elde edilmiştir. % 0.2'lik 8-hidroksikinolin kullanıldığında, pH 8.0-9.50 aralığında, %75 verim tespit edilmiştir (Şekil 4.4). Ligant olarak etilalkolde hazırlanan %0.05'lik PAR ve PAN çözeltileri kullanılmış, ancak oldukça düşük verimler elde edilmiştir (Şekil 4.5).

Bu yüzden berilyumun aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesi işlemi için PAR ve PAN'ın uygun kompleksleştiriciler olmadığı sonucuna varılmıştır.

Çalışmalarımızda kullandığımız bütün kompleksleştiricilerin yanında, maskeleyici olarak 10 mL %5'lik EDTA kullanılmıştır. Kompleksleştirici olarak asetilaseton ve morin ayrı ayrı kullanıldığında, gerekli aktif karbon miktarı ile verim ilişkisi incelenmiştir (Şekil 4.6 ve 4.7). Her iki çalışma için de 100 mg (4 mL süspansiyon) aktif karbonun optimum değer olduğu bulunmuştur. Gerçek örneklerin analizinde 125 mg aktif karbon kullanılmıştır.

Asetilaseton ve morin miktarının tespiti için çalışmalar yapılmış (Şekil 4.8, Tablo 4.6 ve 4.7), 2 mL % 5'lik asetilaseton ve 5 mL 1.10^{-3} lük morin optimum değer olarak bulunmuştur.

En uygun karıştırma süresinin tespiti için yapılan çalışmalar sonucunda, 30 dakikalık karıştırma süresinin maksimum verim için yeterli olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.9).

Çözücü olarak HNO_3 ve HNO_3 'ün HClO_4 , HCl ve H_2O_2 ile olan karışımları denenmiş, hem aktif karbon üzerinde adsorplanan berilyum komplekslerinin elüsyonu (Tablo 4.8), hem de kömür örneğinin çözünürleştirilmesi (Tablo 4.17) için kral suyunun en iyi çözücü olduğu tespit edilmiştir.

Tampon olarak borat ve Na_2CO_3 / NaHCO_3 sistemleri kullanılmış, en yüksek verim 20 mL borat tamponu kullanıldığında elde edilmiştir (Tablo 4.9 ve 4.10).

Çözelti hacminin verime etkisi incelenmiş, 100–2000 mL arasındaki çözeltilere optimize edilen zenginleştirme işlemi uygulanmış ve yöntemin 2000 mL'lik Be^{+2} çözeltilerine uygulanabileceği sonucuna varılmıştır (Tablo 4.11).

Direkt tayinde (alev ortamında) yapılan interferans çalışmalarında, 150 ppb Be^{+2} çözeltisi için 10.000 ppm'nin üzerindeki Ca^{+2} konsantrasyonlarının girişim yaptığı gözlenmiştir (Şekil 4.10). 150 ppb Be^{+2} çözeltilerine Fe^{+3} 'ün 4000 ppm'e kadar girişim yapmadığı, 500 ppm Al^{+3} ve 2000 ppm Mg^{+2} nin ise, berilyum absorbandsında bir azalmaya neden olduğu görülmüştür (Şekil 4.11 ve 4.12).

Matrikslerde major düzeyde bulunabilecek diğer bileşenlerin, zenginleştirme basamağında berilyumun deriştirilmesini olumsuz etkilememesi amacıyla, bu basamakta girişim yapabilecek bileşimlerin ayrılarak, ölçüm basamağına gelmelerinin engellenmesi için maskeleyici olarak EDTA'nın etkisi denenmiştir. 10 mL % 5'lik EDTA kullanıldında metal iyonları %90–99 oranlarında sıvı faza geçerek, aktif karbon üzerinde adsorplanmış olan berilyumun yanından uzaklaştırılmıştır (Tablo 4.13). Böyle bir ortamda Fe^{+3} %50 oranında uzaklaştırılabilmiştir. Ancak yapılan interferans çalışmalarında Fe^{+3} iyon derişimi 4000 ppm olduğuda bile berilyum absorbandsına etkisi tespit edilememiştir (Şekil 4.12).

Böylece, maskeleyici olarak EDTA kullanılıp, berilyumun asetilaseton, morin, kupferron, 8-hidroksikinolin ve asetilaseton–morin karışımı, ligantlarıyla oluşturulan komplekslerinin aktif karbon üzerinde zenginleştirilmesi ve F-AAS ile tayini spesifik, tekrarlanabilirliği yüksek, doğru ve uygulanabilirliği basit olan bir yöntem sunmaktadır.

Önerilen metot ile 100, 500 ve 1000 mL'lik Be^{+2} standart çözeltileri için kalibrasyon grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16). Toprak, kömür ve kömür uçucu külü

örneklerindeki berilyum tayini için 100 mL'lik, su örneklerindeki berilyum tayini için ise, 500 ve 1000 mL'lik standart kalibrasyon grafikleri kullanılmıştır.

Değişik yöntemlerle, sularda tayin edilen berilyum seviyesi 0,001-1000 µg/L arasında değişmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda, çeşme sularında 0.085 µg/L [5], <0.05-04 µg/L [2], 0.01 µg/L [13], nehir sularında 0.051 µg/L [11], 1.89 µg/L [19], mineral sularda 0.12 µg/L [5], 0,07-94,5 µg/L [3], <0.1-5.2 µg/L [2], termal sularda 0.1-0.4 µg/L [18], 3.52 µg/L [19] seviyelerinde berilyum tayin edilmiştir.

Yaptığımız çalışmada, nehir sularında 0.070 ve 0.183 µg/L, mineral sularda 0.02, 0.0516 ve 0.675 µg/L, termal suyunda ise, 1.70 µg/L berilyum tespit edilmiştir (Tablo 4.20). Bulunan bu değerler, literatürdeki değerler ile uyumludur.

Toprak örneklerinde 325-766 µg/kg [13] ve 170-600 µg/kg [8,9], kömürün uçucu küllerinde ise, 900-4700 µg/kg [7] aralıklarında berilyum tayin edilmiştir.

Yaptığımız çalışmada, toprak örneklerinde 375, 288 ve 284 µg/kg, kömür külü örneklerinde 3946.8, 2353.3 µg/kg berilyum tayin edilmiştir. Tablo 4.18'de çeşitli örnekler için, direkt tayin ve zenginleştirme-ayırma işleminin uygulandığı prosedür ile tespit edilen berilyum içerikleri verilmiştir. Tablo 4.18'de görüldüğü gibi, sonuçlarda %20'lere kadar varan farklar göze çarpmaktadır. EDTA'nın varlığında zenginleştirme-ayırma işleminin uygulandığı tayinlerde, berilyum miktarları daha yüksek tespit edilmiştir. Bu sonuçlar standart çözeltilerle yapılan interferans çalışmalarıyla (Tablo 4.12) uyumludur.

Optimize edilen zenginleştirme-ayırma metoduyla kimyasal girişimlerin varlığının tespiti ve metodun doğruluğunun tayini için, gerçek örneklerle bilinen berilyum miktarları eklenmiş ve verimler hesaplanmıştır. Tablo 4.21, Tablo 4.22 ve Tablo 4.23'den görüldüğü gibi, matriksten matrikse bağlı olarak %89-98.9 arasında verim elde edilmiştir.

Standart ilave yöntemi toprak, su ve kömür külü örneklerine uygulanmıştır (Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19). Grafiklerde ekstrapolasyon ile tespit edilen berilyum miktarları Tablo 4.18 ve Tablo 4.20'deki verilerle karşılaştırılmış, sonuçların birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca standart ilave grafiklerinin eğimi ile kalibrasyon grafiği eğiminin aynı olduğu görülmüştür. Bundan dolayı önemli bir kimyasal girişimin olmadığı sonucuna varılmıştır.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MENKUL

7. KAYNAKLAR

1. Greenwood, N.N., Ernschaw, A., **Chemistry of the Elements**, Second Edition, Chapter 5, Butterworth Helinemorth, Oxford, 1341 s.
2. Hubert, A.M.G. Vaessen, Szteke, B., 2000, Beryllium in food and drinking water a summary of available knowledge, **Food Additives and Contaminants**, 17 (2), 1489 - 159.
3. Kubova, J., 1994, Determination of berryllium trace contents in mineral waters after preconcentration on a chelating ion - exchanger, **Frecenius J Anol Chem**, 348, 287 - 290.
4. Vainio, H., 1993, Meeting of the IARC Working group on beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry, **Scad J Work Environ Health**, 19, 360 - 363.
5. Carmen Valencia, M., 1993, Determination of trace amounts of beryllium in water by Solid - Phase Spectrophotometry, **Analyst**, 118, 1333 - 1336.
6. Afkhami, A. ve arkadaşları 2001, Solid phase extraction flame antomic absorption spectrometric determination of ultra - trace beryllium, **Analytica Chimica Acta**, 437, 17 - 22.
7. Shuvendu S. Bhattacharyya and Arabinda K. Das, 1992, Determination of beryllium in coal fly ash by electrothermal atomic absorption spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 7, 417 - 420.
8. Ovari, M. ve arkadaşları, 2001, Speciation of beryllium, nickel and vanadium in soil samples from Csepel Island, Hungary, **Fresenius J Anal Chem**, 270, 768 - 775.
9. Ovari, M. ve arkadaşları, 2000, Investigation of distribution of beryllium nickel and vanadium in subsoil of Csepel - Island, **Microchemical Journal**, 67, 249 - 256.
10. Yongxuan Su ve arkadaşları, 2000, Highly sensitive beryllium detection with microwave plasma source atomic emssion spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, 422, 209 - 216.
11. Burguera, J.L. ve arkadaşları, 2000, Determination of beryllium in natural and waste waters using on - line flow - injection preconcentration by precipitation / dissolution for electrothermal atomic absorption spectrometry, **Talanta**, 52, 27 - 37.

12. Singh, H. B., ve arkadaşları 1998, Determination of trace amonunts of beyllium using derivative spectrophotometry in non - ionic micellar medium, **Talanta**, 47, 1287 - 1296.
13. Bhat, T.N., Pillai, K.C., 1997, Beryllium in enviromental air, water and soil, **Water Air and Soil Pulliton**, 95, 133 - 146.
14. Miss Yi Yu Vin and Shripad M. Khopkar, 1988, Extraction - Chromatographic separatio of beryllium with Bis (2 - ethylhexyl) phosphoric acid, **Anlyst**, 113, 175 - 177.
15. Peng, H.W. and Kuo, M.S., 2000, Determination of trace amounts of beryllium (II) by GF - AAS using acteylacetone as a chelating agent, **Analytical Sciences**, 16, 157 - 161.
16. Moskvín, L.N. ve arkadaşları, 1999, Flow - photometric determination of beryllium with sorption preconcentration on a fibrous sorbent, **Journal of Analytical Chemistry**, 54 (3), 240 - 243.
17. Yaman, M. and Gucer, S., 1994, Determination of vanadium in biological matrices by flame atomic absorption spectreometry with activated carbon enrichment", **Fresenius J. Anal. Chem.**, 350 - 504.
18. Yaman, M. and Gucer, S., 1995, Determination of cadmium and lead in vegetables after activated carbon enrichment by atomic absorption spectrometry, **Analyst**, 120, 101.
19. Yaman, M. and Gucer, S., 1995, Determination of cobalt in vegetables by flame atomic absorption spectrometry with activated carbon, **Analusis**, 23, 168.
20. Yaman, M., 1997, Determination of manganese in vegetables by atomic absorption spectrometry with enrichment using activated carbon, **Chem. Anal (Warsaw)**, 42, 79.
21. Yaman, M., 1998, Simultaneous Enrichment of Al and Pb with cupferron on activated carbon for determination in milk and fruit juices by atomic absorption spectrometry, **Mikrochim. Acta.**, 129 (1-2), 115.
22. Yaman, M. and Guce, S., 1998, Determination of nickel in vegetable matrices by atomic absorption spectrometry after precocentration on activated carbon, **Ann. Chim. (Rome) (Annali Di Chimica)**, 88 (7-8), 555.
23. Yaman, M., 2001, Speciation of iron in soils and relation with its concentration in fruits, **Journal of Analytical Chemistry**, 56 (5), 417 - 420.

24. Yaman, M., 1999, Determination of cadmium and lead human urine by STAT - FAAS after enrichment on activated carbon, **J. Anal. At. Spectrom.**, 14, 275.
25. Yaman, M., et.al., 2000, Speciation of lead in soils and relation with its concentration in fruits, **Anal. Chim. Acta**, 410 (1-2), 119.
26. Yaman, M., 2000, Nickel speciation in soil and relation with its concentration in fruits, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 65 (4), 545 - 552.
27. Yaman, M., 2000, Speciation of copper in soils and relation with its concentration in fruits, **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 31 (19-20), 3205-3215.
28. Yaman, M., 2001, Simultaneous enrichment of Cd, Pb, Ni and Al and their determination in water by STAT - FAAS, **Spectroscopy Letters**, 34, 763 - 773.
29. Yaman, M., and Dilgin Y., 2002, AAS Determination of cadmium in fruits and soils, **Atomic Spectroscopy**, 23 (2), 59 - 64.
30. Yaman M., 2003, Determination of Cr (VI) and Cr (III)...., **Journal of Analytical Chemistry**, in pres.
31. Yaman, M., et.al., 2003, Contamination of al from cooking utensils and the yogurt containers, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 70 (3), 437 - 442.
32. Yaman, M., and Bakirdere, S., 2003, Identification of chemical phases of lead, cadmium and nickel in swage sludge of wastewater treatment facility, **Mikrochimica Acta**, 141, 47 - 54.
33. Okutani, T., ve arkadaşları, 1993, Determination of trace amount of beryllium in water samples by GF - AAS after preconcentration and separation as a beryllium - acetylacetonate complex on activated carbon, **Anal. Chem.**, 65, 1273 - 1276.
34. Recknagel, S., ve arkadaşları, 1997, Determination of beryllium in the primary cooling water of the BER II research reactor by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and zeeman electrothermal atomic absorption spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 12, 1021 - 1028.
35. Ochs, M., Ochs, S., 1997, The chemical behavior of Be, Al, Fe, Ca and Mg during AMS target preparation from terrestrial silicates modeled with chemical speciation calculations, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 123, 235 - 240.

36. Nukatsuka, I., ve arkadaşları, 1992, Solid - phase extraction of trace amounts of beryllium (II) from natural water samples on a glass - fibre filter followed by solid - phase spectrophotometric determination using chromazurol B, **Analyst**, 117, 1513 - 1517.
37. Dong, H., ve arkadaşları, 1991, Simultaneous spectrophotometric determination aluminum (III), iron (III) and beryllium (II) in rainwaters by matrix method, **Analytical Sciences**, 7, 69 - 72.
38. Measures, C., I., Edmo, J.M., 1986, Determination of beryllium in natural waters in real time using electron capture detection gas chromatography, **Anal. Chem.**, 58, 2065 - 2069.
39. Rudolf, B., 1979, **A handbook of decomposition methods in Analytical Chemistry**, New York.
40. Demir, M., 1985, **Analitik Kimya Uygulaması**, MEB Yayınları, Malatya.
41. Mizuike, A., 1983, **Enrichment for inorganic trace analysis**, New York.
42. Yaman, M., 1990, **Biyolojik örneklerdeki vanadyumun AAS ile tayini**, Doktora tezi İnönü Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, 109 s.
43. Adeloju, S.B., Bond, A.M., 1985, Influence of laboratory environment on the precision and accuracy of trace element analysis, **Anal. Chem.**, 57, 1728 - 1733.
44. Nukatsuka, I. ve arkadaşları, 1992, Solid-Phase extraction of trace amounts of beryllium (II) from natural water samples on a glass-fibre filter followed by solid-phase spectrophotometric determination using chromazurol B, **Analyst**, 117, 1513-1517.
45. Yaman, M., 1997, Determination of Cr(VI) and Cr(III) by using activated carbon and atomic absorption spectrometry, **XXX Colloquium spectroscopicum Internationale**, Melbourne, Australia
46. Flaschka, H.A., Barnard, A.J., 1972, **Solvent extraction with flame analytical techniques chelates in analytical chemistry**, vol. 4, New York.
47. Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1999, **Analitik Kimya Temelleri**, Cilt 2, Bilim Yayıncılık, Ankara.
48. Sarıkaya, Y., 2000, **Fiziko Kimya**, Gazi Büro Yayınevi, Ankara.
49. Piperaki, E., ve arkadaşları, 1978, **Analytica chimica acta**, 100, 589.

50. Mattson, J.S., Mark, H.B., 1971, **Activated carbon**, Marcell Dekker, New York.
51. Brndt, H., Messerschmidt, J., 1981, Dithiophosphorsäure - O, O - Diethylester zur spuren anreicherung an aktivkohle, **Z. Anal. Chem.**, 1 - 8.
52. Güçer, S. And Yaman, M., 1992, Determination of vanadium in vegetable matter by FAAS, **J. Anal. At. Spectrom.**, 7, 179.
53. Avcı, H. ve arkadaşları, 1996, Gold recovery by way of extraction and adsorption from jeweller's residues, **Commun. Fac. Sci. Üniv. Ank. Series B**, 42, 23 - 31.
54. Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1999, **Analitik Kimya Temelleri**, Cilt 1, Bilim Yayıncılık, Ankara.
55. Yıldız, A., Genç, Ö., 1993, **Enstrümantal Analiz**, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
56. Kuş, Ş., 1986, **AAS ilke enstrümantasyon ve telenik spektroskopisi**, Kış okulu, D. 3, Malatya.
57. Gündüz, T., 1993, **İnstrümantal Analiz**, Bilge Yayıncılık, Ankara.
58. R. Ziyadanoğulları and M., Büyüksahin, 1988, **Anot çamurundaki selenyumun çözünür bileşikler halinde kazanılması**, Doğa TU, Kim. D., 12(1), 108-114.
59. R. Ziyadanoğulları and Ö. Yavuz, 1989, Bazı metal selenitlerin otoklav koşullarındaki reaksiyonları, **Doğa TU. Kim. D.**, 13 (1), 110-118.
60. R Ziyadanoğulları, 1992, A new method for recovering Fe (II) sulfate, copper and cobalt from converter slag, **Separation Science and Technology**, 27, 389-398.
61. R. Ziyadanoğulları, Ö. Yavuz and B. Ziyadanoğulları, 1992, Konverter curuf ve selektif flotasyon artığından bakır ve kobalt kazanılması, VIII, Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, **Marmara University Pub. Fac. Of Science and Letters Publication**, 29, 351-356.
62. R. Ziyadanoğulları, T. Coşar, 1996, Harbolit asfaltit küllerinden molibden, nikel ve vanadyum kazanılması, **II. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi**, 1524-1529.
63. Robinson, J. W., Choi, D.S., 1987, The development of a thermospray Flame atomizer for AA improved sensitivity, interfacing with HPLC, **Spectroscopy Letters**, 20 (4), 375-390.

64. Ebdon, L. Ve arkadaşları, 1987, Directly Coupled chonatograpy-Atomic spectroscopy, *Analyst*, 112, 1-13.
65. Banuelos, G. S. And Ajwa, H. A., 1999, Trace elements in soils and plants: an overview, *J. Environ, Sci. Health, A* 34 (4), 951-974.
66. **Atomic Absorption spectrometer Cookbook**, Section 4, Shimadzu Coparation, JISK, 102-1993.
67. Uyar, T., 1992, **Organik Kimya**, Güneş Kitabevi, 4. Baskı, Amkara.
68. Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1983, **Metal pollution in the aguatic environment**, 2nd. Rev. Ed., Springer Verlag, Berlin.
69. Güçer, Ş., 1986, **Atomik spektroskopinin temel ilkeleri**, Spektroskopi Kış Okulu, D.2, Malatya.
70. Kirk-Othmer, 1971, **Encyclopedia of chemical technology**, Interscience publishhers, John wiley, 2nd Ed., vol. 2, 711-733.
71. McGraw-Hill, 1982, **Encyclopedia of secience and technology**, 5th Ed., vol. 1, 714-718, New York.
72. Moore, J. W., Ramamoorth, S., 1984, **Heavy metals in natural waters**, Springer-Verlag, 4-27, New York.
73. Thomson, K. C. And Reynolds, R.S., 1978, **Atomic absorption fluorencence and flame emission spectroscopy**, 2nd Ed., England.
74. Vural, N., 1984, **Toksikoloji**, A.Ü. Eczacılık Fak., Ankara.
75. Walter, M., 1986, **Trace elements in human and animal nutrition**, 5th, vol. 2, 347-355, London.
76. Underwood, E. J., 1977, **Trace elements in human and animal nutrition**, Fourd Ed., 388-397, New York.
77. Ndshaw, A. Y. Ily., 1972, Activated carbon to temove organic contaminants from water, *Journal Awwa*, 309-312.

78. Bareford, H. ve arkadaşları, 1992, Overview of analytical methods for elemental speciation, *Analysts*, 1117, 563-569.

79. Wanderborght, B. M., Grieken, K. E. V., 1977, Enrichment of trace metals in water by adsorption on activated carbon, *Anal. Chem.*, 49, 311-316.

80. Dean, J. A., 1979, *Lange's handbook of chemistry*, Twelfth Ed., New York.



ÖZGEÇMİŞİM

1970 yılında Bingöl'ün Genç ilçesinde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Bingöl'de tamamladım. 1987 yılında Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne kaydoldum. 1991 yılında aynı okulu bitirdim. 1991 de ilk görev yerim olan Gaziantep-Nizip Endüstri Meslek Lisesinde Kimya Öğretmeni olarak çalıştım. Altı yıl öğretmenlik yaptıktan sonra, 1997 de Sağlık Bakanlığına naklen kimyager olarak geçtim.

1992 yılında Dicle Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladım. "Ramat Örneklerinden Altının Kazanılması ve AAS ile Tayini" adlı yüksek lisans tezimi 1994 te tamamladım.

Halen Diyarbakır Halk Sağlığı Laboratuvarında kimyager olarak çalışmaktayım

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ