



**TOKSİK ESER ELEMENTLERİN ÖNDERİŞTİRİLEREK TAYİNİNDE
POLİMERİK REÇİNELERİN KULLANILMASI**

Fethi Ahmet KARADUMAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof.Dr. Mehmet YAMAN
Mayıs-2017**

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

**TOKSİK ESER ELEMENTLERİN ÖNDERİŞTİRİLEREK TAYİNİNDE
POLİMERİK REÇİNELERİN KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fethi Ahmet KARADUMAN
(112117101)**

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Analitik Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

ELAZIĞ-2017

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOKSİK ESER ELEMENTLERİN ÖNDERİŞTİRİLEREK TAYİNİNDE
POLİMERİK REÇİNELERİN KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fethi Ahmet KARADUMAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 03.05.2017

Tezin Savunulduğu Tarih: 24.05.2017

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Fırat AYDIN

Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Gökçe KAYA

MAYIS-2017

ÖNSÖZ

Yapılan bu çalışmada, İstanbul Teknik Üniversitesi'nde sentezlenen PGMA-etilpiperazin polimerik reçinesi ile Cr, Ni ve Cu elementlerinin ng/mL düzeyindeki derişimleri önderiştirildi. Önderiştirme verimi üzerinde etkili olduğu düşünölen pH, karıştıırma süresi, reaktif miktarları gibi parametreler optimize edildi. Validasyon çalışmaları için optimize edilen metod standart referans maddelere uygulandı. Başarılan metod, bölgedeki Keban Barajı, Hazar Gölü ve laboratuvar musluk suyundan alınan numuneler üzerinde uygulandı. Analizler için AAS cihazı kullanıldı.

Çalışmalarım süresince büyük ilgi, anlayış ve tecrübelerini esirgemeyen değerli hocam Sn. Prof. Dr. Mehmet YAMAN' a çok teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarım esnasında bana katkıda bulunan arkadaşlarım Dr.Tölin Biçim'e, Gül Nilay Koral'e, M.Hurşit Demirel'e ve Ayşe Şap'a da şükranlarımı sunuyorum. Bu süreçte maddi ve manevi varlığını her zaman üzerimde hissettiren aileme de ayrıca teşekkür ediyorum.

Fethi Ahmet KARADUMAN
ELAZIĞ-2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLOLAR LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Canlılar İçin Gerekli, Gerekli Olmayan ve Toksik Elementler	3
2.2. Canlılarda Nikelin Rolü	4
2.3. Canlılardaki Bakırın Kaynakları ve Etkisi.....	6
2.4. Canlılarda Kromun Rolü.....	7
3.ÖLÇÜM METODLARI.....	10
3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	10
3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları.....	11
3.1.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı.....	12
3.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcı.....	12
3.1.3. Dalga Boyu Seçici (Monokromatör).....	14
3.1.4. Fotoçoğaltıcı Tüpler (Dedektörler)	14
3.1.5.Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)	14
3.1.5.1. Fiziksel Girişimler ve Önlemler	15
3.1.5.2. Kimyasal Girişimler ve Önlemler	15
3.1.5.3. İyonlaşma Girişimleri.....	16
3.1.5.4. Spektral Girişimler ve Önlemler	16
3.1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kantitatif Analiz	17
3.1.6.1. Standart Ekleme Yöntemi	17
3.2. Analitin Önderiştirilmesi	18
3.2.1. Önderiştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı	19
3.2.2. Katı Faz Ekstarksiyonu ile Önderiştirme	19
3.2.3. Katı Faz Ekstraksiyonu ile İlgili Literatürde Yayınlanan Çalışmalar.....	20
4. MATERYAL-METOD	23
4.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler	23
4.2. AAS ile İlgili Deneysel Parametreler	23
4.3.Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	24
4.3.1. pH 2-6.0 Aralığında Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	24
4.4. Önderiştirme İşlemleri İçin Optimizasyon Çalışması.....	25
4.4.1. Önderiştirme İşlemi.....	26
4.5. Önderiştirmesiz Çalışma Eğrilerinin Türetilmesi	27
4.6. Önderiştirme İşlemi İçin Optimum pH Aralığının Tayini	28
4.7.Önderiştirme İşlemi İçin Optimum Temas Süresinin Tayini.....	29

4.8. Önderiştirme İşlemi İçin Numune İlk Hacminin Optimizasyonu	31
4.9. Önderiştirmeden Sonra Kalibrasyon Grafiklerinin Elde Edilmesi	33
5. BULGULAR	35
5.1. Nehir,Göl ve Musluk Sularında Ni,Cr ve Cu Tayini.....	35
5.2.Analitik Performans.....	36
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	37
7. ÖNERİLER.....	39
KAYNAKLAR.....	40
ÖZGEÇMİŞ	45



TOKSİK ESER ELEMENTLERİN ÖNDERİŞTİRİLEREK TAYİNİNDE POLİMERİK REÇİNELERİN KULLANILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, nehir, göl ve musluk gibi doğal su örneklerinde ng/mL seviyesinde bulunan Ni, Cr ve Cu ultraeser metallerin kantitatif tayinleri hedeflendi. Bunun için, daha önce İstanbul Teknik Üniversitesi'nde yeni sentezlenen PGMA-etilpiperazin polimerik reçinesinin bünyesindeki fonksiyonel gruplarla etkileşme sonucu örnekteki Ni, Cr ve Cu elementleri zenginleştirildi. Zenginleştirme prosedüründe, analit verimini etkileyen etkenler çalışıldı. Elde edilen değerlerden, Ni, Cr ve Cu elementlerine ait bulunan optimum pH' ın 4.5-5.5 arasında, karıştırma süresinin 30-60 dk arasında ve ilk hacmin ise 200 mL ye kadar olduğu gözlemlendi. Bu şekilde bulunan optimum şartlar Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile birlikte kullanılarak sözkonusu üç eser elementin doğal su örneklerindeki derişimleri tespit edildi.

Validasyon için analiz edilen SPS-SW2(Surface water-Trace metals) SRM verilerinden metodun doğruluğu belirlendi. Geliştirilen ve valide edilen önderiştirme metodunun uygulanmasıyla, nehir, göl ve musluk sularında bulunan element konsantrasyonları Ni, Cr ve Cu için sırasıyla, Keban Baraj suyunda 4.3, 5.0, 3.7, Hazar Gölü suyunda 10.3, 8.0, 14 ve laboratuvar musluk suyunda 4.1, 5.0, 12.2 olduğu gözlemlendi. Bu değerler, ilgili ulusal ve uluslararası otoriteler tarafından müsaade edilen sınır değerlerinin altında bulundu.

Anahtar Kelimeler: Zenginleştirme, Su, Nikel, Krom, Bakır, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.

SUMMARY

Use of Polymeric Resin in Determination of Heavy Metals by Preconcentration

In this study, quantitative determinations of ultratrace metals, Ni, Cr and Cu, at ng/mL levels in natural water samples such as river, lake and drinking were purposed. For this purpose, elements of Ni, Cr and Cu in the samples were preconcentrated as a result of interaction with functional groups in the structure of newly synthesized PGMA-ethylpiperazine polymeric resin in Istanbul Technical University, formerly. In the enrichment procedure, factors affecting the recovery of analyte were studied. From the obtained values, it was observed that the optimum found pH for Ni, Cr and Cu were in range of 4.5-5.5, the stirring times were ranged of 30-60 min and the initial volumes were up to 200 mL. The concentrations of mentioned three trace element in natural water samples were found by using atomic absorption spectrometry (AAS) together with the optimum conditions determined in this way.

The accuracy of the method was determined from the analysed SPS-SW2 (Surface water-Trace metals) SRM for validation. By applying the developed and validated preconcentration method, the obtained element concentrations in river, lake and drinking waters were found for Ni, Cr and Cu, respectively, 4.3, 5.0, and 3.7 in Keban Dam Lake, 10.3, 8.0, 14 in Hazar Lake and 4.1, 5.0, 12.2 in laboratory drinking water. These values were found below the permitted levels by national and international authorities.

Key Words: Preconcentration, Water, Nickel, Chromium, Copper, Atomic Absorption Spectrophotometer.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazı.....	10
Şekil 3.2. Oyuk katot lambası	11
Şekil 3.3. Ön karıştırmalı yakıcı.....	13
Şekil 3.4. AAS’ de tipik bir alev başlığı.....	13
Şekil 4.1. Önderiştirmede kullanılan polimerik reçinenin mekanizması.....	25
Şekil 4.2. Önderiştirme Şeması.....	26
Şekil 4.3. Ni için direkt AAS ile elde edilen çalışma grafiği.....	27
Şekil 4.4. Cr ve Cu için direk AAS ile elde edilen çalışma eğrileri.....	28
Şekil 4.5. Ni, Cr ve Cu için pH-Absorbans değişimi grafiği.....	29
Şekil 4.6. Ni için optimum temas süresinin belirlenmesi.....	30
Şekil 4.7. Cr için optimum karıştırma süresinin belirlenmesi.....	30
Şekil 4.8. Cu için optimum temas süresinin belirlenmesi	31
Şekil 4.9. İlk numune hacminin Ni önderiştirilmesi üzerine etkisi	32
Şekil 4.10. İlk numune hacminin Cr önderiştirilmesi üzerine etkisi	32
Şekil 4.11. İlk numune hacminin Cu önderiştirilmesi üzerine etkisi.....	33
Şekil 4.12. Önderiştirme sonrası Ni grafiği.....	34
Şekil 4.13. Önderiştirme sonrası Cr grafiği.....	34
Şekil 4.14. Önderiştirmeden sonraki Cu grafiği.....	35

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Literatürde Doğal Sularda Nikel Tayini için Yapılan Çalışmalar.....	5
Tablo 2.2. Dünya Sağlık Organizasyonunun göre Bazı Toksik Metallerin Haftalık Alınabilecek Sınır Değerleri.....	6
Tablo 2.3. Doğal sularda bakır tayini ile ilgili Literatürde yapılan çalışmalar.....	9
Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma kriterleri	20
Tablo 4.1. AAS ile ilgili parametreler.....	23
Tablo 4.2. Farklı pH değerlerinde tampon çözeltilerinin hazırlanması.....	24
Tablo 4.3. Farklı pH değerlerinde tampon çözeltilerinin hazırlanması.....	24
Tablo 5.1. Nehir, Göl ve musluk sularında bulunan değerler (ng/mL)	36

KISALTMALAR

ADI: Kabul edilebilir günlük alım

TDI: Tolere edilebilir günlük alım

RDA: Tavsiye edilen günlük alım

PTWI: Haftalık geçici olarak alınabilen miktar

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

PAR: 4-(2-Pridiazo)resorcinol

PAN: 1-(2-Pridilazo)- 2- naftol

APDC: Amonyum Prolidin Ditiyokarbomat

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

ICP-MS: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi

ICP-OES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi

ICP-AES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi

ET-AAS: Elektrotermal-Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

ICNCM: İnsanlarda Ni Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite

IARC: Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu

UV-Vis: Ultraviyole Görünür Bölge

EBL: Elektrotsuz Boşalım Lambası

DDTC: Sodyum Difenil Ditiyokarbomat

APDC: Amonyumpirolidinditiyokromat

NAA: Nötron Aktivasyon Analiz

MIBK: Metilizobütilketon

mL: Mililitre

ng: Nanogram

Kupferron: N-Nitrozo-N-fenilhidroksilamin

SEM: Taramalı Elektron Mikroskopisi

STAT: Atom Tutucu Yarıklı Tüp

GFAAS: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

EBL: Elektrotsuz Boşalım Lambaları

SEM-XRF: Taramalı elektron mikroskopisi -X-Işınları floresans spektroskopisi

µg: Mikrogram

mg: Miligram

kg: Kilogram

t.s: Tayin sınırı



1.GİRİŞ

Nikel ve Krom elementlerinin ng/mL düzeyinde bile canlılar için zehirleyici etkiye sahip oldukları bilinmektedir. Bakır elementinin ise düşük konsantrasyonları toksik olmamakla birlikte bağıl olarak yüksek konsantrasyonlarda sağlık üzerinde zararlı etkiye sahiptir. Ultraeser (ng/mL) seviyesindeki elementlerin direkt tespiti için kullanılabilen metodlar indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ve nötron aktivasyon analizleri (NAA) dir. Bu metodların, gerek sabit yatırım ve gerekse kullanım giderleri yönünden pahalı olması ve uzman kullanıcı gerektirmesi nedeniyle önderiştirme metodlarının geliştirilmesine olan ihtiyaç devam etmektedir. Bu amaçla, önderiştirme basamağında, ligand kullanılmasına gerek olmadan uygulanabilen katı faz ekstraksiyonu, büyük ilgi görmektedir [1-4].

Duyarlılığı yüksek olan Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (GF-AAS) yönteminde girişim problemleri fazla olup, bu konuda yapılan girişim önleyici çalışmalara rağmen tekrarlanabilir sonuçların alınmasında sorun yaşanmaktadır. Bu girişimleri azaltmak ve bu cihazı kullanmak için de yine uzman kullanıcı gerekmektedir. Analiz şemasına bir önderiştirme basamağı ekleyerek analitlerin defalarca önderiştirilmesi ve alevli AAS veya ICP-AES ile tayinlerin yapılması daha kullanışlı olabilmektedir. En yaygın çalışılan önderiştirme metodları arasında adsorpsiyonla zenginleştirme (katı faz ekstraksiyonu) tekniğinde, aktif karbon, silikajel ve amberlite polimerik reçinesi gibi adsorbanlar; oksin, kupferron, APDC ve NaDDC gibi ligandlar kullanılmıştır.

Bu tez konusunda, nehir, göl ve musluk gibi doğal su örneklerinde ng/mL seviyesinde bulunan Ni, Cr ve Cu ultraeser metallerin kantitatif tayinleri hedeflendi. Bunun için, daha önce İstanbul Teknik Üniversitesi'nde yeni sentezlenen PGMA-etilpiperazin polimerik reçinesinin bünyesindeki fonksiyonel gruplarla etkileşme sonucu örnekteki Ni, Cr ve Cu elementleri zenginleştirildi. Zenginleştirme prosedüründe, analit verimini etkileyen etkenler çalışıldı. Elde edilen değerlerden; Ni, Cr ve Cu elementlerine ait bulunan optimum pH' ın 4.5-5.5 arasında, karıştırma süresinin 30-60 dk arasında ve ilk hacmin ise 200 mL ye kadar olduğu gözlemlendi. Bu şekilde bulunan optimum şartlar AAS ile birlikte kullanılarak sözkonusu üç eser elementin doğal su örneklerindeki derişimleri tespit edildi. Validasyon için analiz edilen SPS-SW2(Surface water - Trace metals) SRM verilerinden metodun doğruluğu belirlendi. Geliştirilen ve valide edilen önderiştirme metodunun

uygulanmasıyla, nehir, göl ve musluk sularında bulunan element konsantrasyonları Ni, Cr ve Cu için sırasıyla, Keban Baraj suyunda 4.3, 5.0, 3.7, Hazar Gölü suyunda 10.3, 8.0, 14 ve laboratuvar musluk suyunda 4.1, 5.0, 12.2 olduğu gözlemlendi. Bu değerler, ulusal ve uluslararası ilgili otoriteler tarafından müsaade edilen sınır değerlerinin altında olduğu sonucuna varıldı.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Canlılar İçin Gerekli, Gerekli Olmayan ve Toksik Elementler

Doğada ağır metallerin çeşitli bileşenleri yüksek konsantrasyonda alındığında canlıların biyolojik fonksiyonlarını olumsuz etkiledikleri bilinmektedir. Bu ağır metallerden bazılarının uzun süre maruz kalındığında kansere bile neden olabildikleri veya kısa süreliğine de olsa yüksek dozda maruz kalınması halinde ise direk ölümle dahi sonuçlanabilmektedir.

Normal insan dokularında 40' tan fazla element vardır. Bunlardan organizmada metabolik role sahip olanlarına gerekli elementler denir. Çeşitli ortamlarda, bileşikler konsantrasyonlarına bağlı olarak major, minör ve eser olmak üzere 3' e ayrılırlar. Majör bileşenler; konsantrasyonu % 0.1' den daha büyük bileşenleri ifade ederken, minör bileşen; konsantrasyonu % 0.1 ile 100 mg/L arasında olan derişimler için kullanılır. Eser bileşenler ise; konsantrasyonu 100 mg/L' den küçük olanları ifade etmektedir. Son zamanlarda ng/mL düzeyindeki derişimler için ultra eser terimi de kullanılmaktadır.

İnsan dokusunda majör düzeyde bulunan elementler Ca, P, Na, Cl, S ve Mg' dir.

Eser elementler (< 100 mg/L) üç sınıfa ayrılabilirler:

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

Gerekli eser elementler enzim metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metallo enzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar [5]. Gerekli olmayan veya canlı organizma tarafından alındığında toksik etki gösteren eser elementler, canlı organizma için gerekli elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işleyişini etkiler. Gerekli ve gerekli olmayan bütün eser elementlerin organizmada müsaade edilen konsantrasyonun üzerinde istenmeyen etkilerinin olduğu belirtilmiştir [6]. İnsan vücudundaki eser element miktarı bireyin yaşadığı bölgenin durumuna göre değişmektedir. Özellikle kandaki eser element düzeyi günlük alınan gıdalara bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

2.2. Canlılarda Nikelin Rolü

Nikelin alerjiye neden olabilmesi ve kanser ile bazı inorganik nikel bileşikleri arasındaki potansiyel ilişki bu metalin gıda ve diğer çevre örneklerindeki konsantrasyonlarının tayinine olan ilgiyi arttırmıştır [7]. "İnsanlarda Ni Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite (ICNCM)" tarafından 1990' da yayınlanan bir raporla [8] ilgili olarak "Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC)" aşağıdaki kararları vermiştir.

1) Nikel sülfat ve nikel sülfür bileşikleri ile akciğer ve geniz kanseri arasında bir ilişki için yeterli kanıt vardır.

2) Nikel ve nikel alaşımları ile ilgili olarak benzer bir ilişki için yeterli kanıt henüz yoktur.

3) Metalik nikel, alaşımları ve çeşitli nikel tuzlarını içeren Ni bileşiklerinin karsinojen olmasına ilişkin hayvansal deneylerde sınırlı kanıt vardır.

İçme sularında mücade edilen maksimum Ni konsantrasyonu Avrupa Birliği ülkeleri için 50 ng/mL olup Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bunu 70 ng/mL olarak sınırlandırmıştır. Böyle çok düşük Ni konsantrasyonlarının tayini için en çok kullanılan metod grafit fırınlı AAS' dir. Ancak çoğu matrikste majör veya minör düzeyde bulunabilen Ca, K, Mg ve Na elementleri alevsiz AAS' de önemsenecek düzeyde girişim yaparlar [9, 10]. Bu nedenle girişimlerin daha az olduğu alevli AAS ile Ni tayininde duyarlılığı arttıracak metodlara büyük bir eğilim vardır. Daha önceki çalışmalarda, kupferron-Ni kompleksi aktif karbon üzerinde adsorplanarak sebze, meyve ve su örneklerindeki Ni tayinine uygulanmıştır [11-13]. Yetişkin bir insanın günde en az 2 lt su içtiği dikkate alındığında, suda toksik eser elementlerin tayinlerinin yapılmasının önemi daha da iyi anlaşılmaktadır. Literatürde, doğal sularda nikel tayini için bulunan sonuçlar Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Literatürde Doğal Sularda Nikel Tayini için Yapılan Çalışmalar

Su Türü	Önderiştirme Tekniği	Ölçüm Tekniği	Ni, ng mL ⁻¹	Kaynaklar
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	FAAS	3.1	14
Nehir			2.6-3.6	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	FAAS	1.2	15
Nehir			73-112	
Taze	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	FAAS	0.19-1.53	16
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-2	ICP-AES	0.96	17
Nehir			6.34	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD2	FAAS	0.74	18
Nehir			7.63	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-4	UV-Vis. Spect.	0.46-0.94	19
Kuyu			1.6	
Nehir	Katı faz ekstraksiyonu -XAD-4	GFAAS	5.1-19.3	20
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon (XAD-4)	FAAS	6.0-10.4 (5.9-11.0)	21
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon	ICP-AES	3.1-4.25	22
Nehir			1.49-1.80	
Musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon	FAAS	2.2-8.1	23
Delta		GFAAS	0.2-2.5	24
Nehir	poli(N-izopropilakrilamit)	ICP-MS	2.05	25
Mineral	Katı faz ekstraksiyonu-polivinil pirolidin	GFAAS	25	26
Deniz			43	
Deniz	Katı faz ekstraksiyonu -silikajel	ETAAS	2.34	27
Musluk	Bulutlanma noktası	FAAS	5.19	28
Nehir			0.11	
Deniz			0.10	
Musluk	Bulutlanma noktası	FAAS	2.87	29
Nehir			4.88	
Deniz			4.51	
Musluk	Bulutlanma noktası	UV	Not detected	30
Nehir			10.4	
Deniz			12.2	
Musluk		Voltametri	0.51-3.02	31
Musluk		Voltametri	0.37 (6.3 nM)	32
Nehir			0.48 (8.2 nM)	
Musluk		Voltametri	0.53 (8.9 nM)	33
Nehir			0.94 (16 nM)	
Elazığ musluk	Katı faz ekstraksiyonu-aktif karbon	FAAS	3.0±0.4	34
Üniversite suyu			3.0±0.3	
Keban musluk			3.0±0.4	
Karakaya barajı			4.0±0.5	
Mineral suyu			10.0±1.0	
Hazar gölü			12±1.0	
Çeşitli doğal su örnekleri	Katı faz ekstraksiyonu-PAR	FAAS	3-57	35

Dünya Sağlık Organizasyonu'nun ilgili kuruluşlarına göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.2. Dünya Sağlık Organizasyonuna göre Bazı Toksik Metallerin Haftalık Alınabilecek Sınır Değerleri

Element	70 kg lık bir insan için haftalık alınma sınırı (PTWI)	1988-93(WHO)
metil-Hg	231 µg geçici	32.9 µg/gün
Hg	350 µg geçici	50 µg/gün
Cd	350 µg geçici	49 µg/gün
As	1040 µg geçici	140 µg/gün
Pb	1750 µg geçici	250 µg/gün
Al	490 mg	70 mg/gün
Ni		350 µg/gün-TDI
Cr		50-200 µg/gün-RDA
Cu		2-4 mg/gün –ADI
Zn	1960 mg	17.5 mg/gün
Ca		800 mg/gün-RDA
Mg		300-350 mg/gün-RDA
Na		1100-3300 mg/gün-RDA

ADI: Kabul edilebilir günlük alım

TDI: Tolere edilebilir günlük alım

RDA: Tavsiye edilen günlük alım

PTWI: Haftalık geçici olarak alınabilen miktar

2.3. Canlılarda Bakırın Rolü ve Etkisi

Bakır, insan vücudundaki otuzdan fazla enzimin bir bileşeni olarak bütün canlılar için gereklidir. Çeşitli ülkelerin ilgili otoriteleri tarafından günlük tavsiye edilen bakır miktarı 3 yaşına kadar olan çocuklar için 0,34 mg, 5 ile 8 yaş arasındakiler için 0,44 mg, yetişkinler için 0,9 mg, emziren anneler için 1,3 mg olarak belirlenmiştir. Sağlıklı yetişkinler için günlük üst sınır 10 mg' dır. Büyük şehirlerin su şebekesi borularının bakırdan yapıldığı içme suları özellikle küçük çocuklar için aşırı bakır alınmasına neden olabilir. Bakır bileşiklerinin (özellikle CuSO₄) büyük miktarının alınması sinir sistemi,

karaciğer ve böbreğe zarar vermesi sonucu ölüme neden olabilir. Bazı çalışmalarda aşırı bakırın kalp damar hastalıklarına neden olduğu kan basıncını arttırdığı gözlenmiştir. Bazı çalışmalarda ise bakır eksikliğinin kalp damar hastalığına neden olduğu rapor edilmiştir. İçme sularında yüksek bakır düzeyleri kusma, karın ağrısı, bulantı, ishale neden olduğu belirtilmiştir. Bakırın kanserde bir rol alıp almadığı ise bilinmemektedir [36].

Bakır, vücutta ince bağırsakların üst kısmında emilir. Kana geçen bakır önce albüminde ve bir miktarı da amino asitlerde yer alır. Plazmada azalır, plazma ve eritrosit arasında dağılmış olur. Bu arada alınan bakırın en büyük kısmı karaciğerde depo edilir. Bir kısmı da diğer dokulara dağılır. Karaciğere albümin ve yüksek orana kadar amino asitlerden kolayca verilen bakır seruloplazmin sentezini artırır. Seruloplazmin, gereği kadar plazmaya salgılanır. Fakat bakırın albümin ve aminoasitlerin verdiği kadar kolaylıkla dokulara veremez, bakırlı enzimlere aktarılır. Bu da onun taşımacılık görevi olduğunun açık ifadesidir. Seruloplazmin karaciğer ve kimi dokularda yakılır. Vücuda giren bakırın tutulması dokuların ihtiyacı ile ilişkilidir. Genellikle vücuda giren bakırın %80-95' i atılır. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme suyunda Cu için müsaade ettiği sınır değer ise 1.3 mg/L olarak belirlenmiştir. Literatürde, doğal sularda bakır tayini için bulunan sonuçlar Tablo 2.3' de verilmiştir.

2.4. Canlılarda Kromun Rolü

Glikoz metabolizması için önemli işleve sahip olan krom, (III) ve (VI) olmak üzere 2 farklı değerliğe sahiptir. Kolesterol, yağ ve protein sentezi ve metabolizmasında gerekli bir element olan krom, vücuttaki glikozun parçalanmasında önemli bir rol oynar. Krom, biyolojik olarak insülinin etkisini arttıran ve nikotinik asit, glutamik asit, glisin ve sisteinden oluşan glikoz tolerans faktöründe oldukça etkili olan önemli bir insülin ko-faktörüdür. Kromun başta insan bünyesinde olmak üzere canlı organizmalardaki davranışı yükseltgenme basamağına ve bu basamaktaki kimyasal özelliklerine ve bulunduğu ortamdaki fiziksel yapısına bağlıdır. Günde toplam krom alımı ortalama 30-200 µg'dır ve bu miktarda alınan krom, yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar ve toksikolojik bir etkisi yoktur. Günde 250 µg' a kadar alınan kromun vücut sağlığına zararı yoktur. Yaklaşık olarak alınan Cr^{3+} ün % 0.5-3'ü vücut tarafından absorbe edilirken Cr^{6+} 'ın sindirim sistemindeki absorpsiyonu Cr^{3+} 'nın 3-5 katı daha fazla olup yaklaşık %3-6 aralığındadır. Absorplanan krom genellikle üre bileşiği olarak atılır. Çözeltideki krom, deri

tarafından hemen adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbreklere gider ve dışarı atılır. İnsan vücudunda krom eksikliği, şeker hastalığı olarak kendini gösterir. Krom eksikliği, kurşunun toksikliğini artırırken, biyolojik sistemlerdeki aşırı Cr^{6+} farklı tipte kanser oluşumuna sebep olmaktadır. Kimyasal ve biyolojik olarak kararlı özellik gösteren Cr^{3+} yükseltgen ve tahrip edici olmayıp hücre zarından geçmediğinden kanserojen bir madde olarak değerlendirilmemektedir. Ancak Cr^{6+} , hücre zarından anyon taşıyıcılar yoluyla geçerek hücre içindeki indirgen molekül türleriyle Cr^{3+} 'a indirgenir. Krom (VI) nın biyolojik etkisi, bu indirgenme reaksiyonundan ve oluşan Cr^{3+} ün hücre içindeki davranışından (DNA ya saldırmasından) kaynaklanır. Ancak krom (VI) nın kanserojen etkisi solumayla alınan krom olduğu vurgulanmaktadır. Ağız yoluyla alınan krom(VI) nın kanserojen olduğu henüz ispatlanmamıştır. Biyolojik, gıda ve çevre örneklerindeki kromun tayinine olan ilgi, gerekli olma özelliğinden ziyade toksik olmasından dolayı önemlidir. Çevre kirlenmesine neden olan kromun kaynakları arasında kimya endüstrisi, boya üretimi, dericilik, krom kaplama ve çeşitli alaşımların üretimi sayılabilir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme suyunda müsaade edilen toplam krom derişimi 50 ng/mL dir.

Tablo 2.3. Doğal sularda bakır tayini ile ilgili Literatürde yapılan çalışmalar

Su türü	Önderiştirme Tekniği, pH aralığı	Analitik metod	Cu ng mL ⁻¹	Kaynak
Nehir	Amberlite XAD-2, pH=4-6	FAAS	26.4-43.9	37
Musluk			6.4	
Nehir	Aktif karbon, pH=6	GFAAS	0.7-3.4	38
Baraj			1.1-1.8	
Musluk	Amberlite XAD-2, pH=5-7	ICP-AES	8.32	17
Nehir (kirli)			72.32	
Musluk	Amberlite XAD-2, pH=5-7	FAAS	9.61	18
Nehir (kirli)			68.40	
Nehir	Amberlite XAD-4, pH=6	GFAAS	8.2-30.1	20
İçme suyu	Aktif karbon, pH=4-8	FAAS	10.3-22.0	23
Nehir	Poly (N-isopropyl acrylamide), pH=2-8	ICP-MS	2.23	25
Musluk	Amberlite XAD-7, pH=5-6	FAAS	5.3-18.0	39
Baraj gölü			4.1-17.0	
Nehir	Modified-naphthalene, pH=8-9	FAAS	6.8	40
Atık su			40.4	
Mineral			0.93-1.85	
Nehir	Aktif karbon, pH=5-6	FAAS	20.8-23.2	41
Nehir	Modified silica gel, pH=4-10	FAAS	5.10	42
Deniz	Polycarboxylic gel, pH=7-8	ETAAS	0.41-0.67	4
Mineral			0.93-1.85	
Deniz	Dowex anion-exchange resin, pH=9-12	EDXRF	5.0	43
Nehir	Amberlite XAD-4, pH=5-8	ICP-MS	10.58	44
Musluk			3.84	
Yeraltı suyu	Aktif karbon, pH=3-10	FAAS	5	45

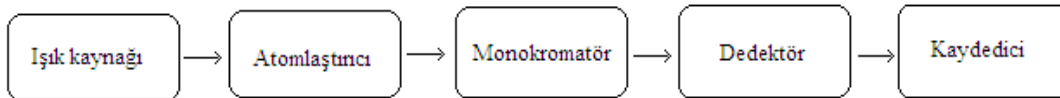
3. ÖLÇÜM METODLARI

Ultra eser olarak tanımlanabilen ng/mL düzeyindeki eser elementlerin tayini için, en çok kullanılan ölçüm teknikleri, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ve Atomik Emisyon Spektroskopisinin alt grubu olan ICP-AES metodudur.

3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) nin temeli, atomların ışığı absorpsiyonuna dayanmaktadır. Absorplanan ışığın miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Atomlaştırıcı olarak en çok alev ve elektrik enerjisi kullanılmaktadır ve atomlaştırma kaynağına göre alevli AAS veya GFAAS (ETAAS) olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde, atomların absorpladıkları ışığın dalga boyu element cinsine özgü olup, bu durum nitel analizin temelini oluşturmaktadır. Absorplanan ışığın miktarı ise analit elementinin konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğundan, bu durum da nicel analizin esasını oluşturmaktadır [46].

AAS cihazındaki önemli bileşenler Şekil 3.1’ de verilmiştir.

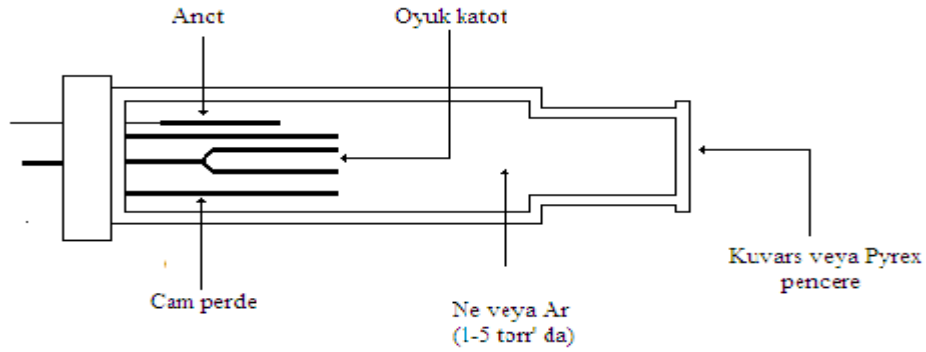


Şekil 3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Cihazı

3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları

AAS’de, absorpsiyon hatlarının her elemente özgü 0.002–0.005 nm kadar oldukça dar olmasından dolayı, yöntem yeterince seçicidir. UV-Gör. Bölge Spektrofotometresinde kullanılabilen sürekli ışık kaynaklı lambaların kullanılması atomik absorpsiyon ölçümlerinde, doğrusallıktan sapmalara neden olmaktadır. Çünkü monokromatör slitinden geçen ışığın miktarı numune tarafından absorplanan ışığın miktarından çok büyük olup bu da doğru ölçümleri imkânsız kılmaktadır.

Bu nedenle, AAS’de en çok monokromatik ışın üreten oyuk katot lambaları kullanılmaktadır. Şekil 3.2’ de gösterilen oyuk katot lambası, birkaç mm Hg gibi düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçimindeki düzendir. Bu düzenekteki katot, oyuk bir silindir şeklinde olup analiz elementi veya onun bileşiğinden yapılmışken, anot tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir.



Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambası

Oyuk katod lambasında, anot ve katot arasına 100–400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içerisinde bulunan asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece oluşan iyon ve elektronlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını kopararak uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeylerine dönerken UV-Görünür bölgeye ait, katot elementi için karakterisitik olan dalga boyunda (monokromatik) ışın yayarlar. Katodun silindirik yapıdaki tasarımı, atomların cam duvardan ziyade katot yüzeyinde birikme olasılığını artırır. Her element için ayrı bir oyuk katot lambasına ihtiyaç duyulması bu lambaların en önemli dezavantajı olarak değerlendirilmektedir. Bu dezavantajı gidermek için çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmiş, ancak emisyon şiddetinde gözlenen azalma nedeniyle duyarlılığın azalmış olması sonucu yaygın kullanım alanı bulmamışlardır. Çünkü alevli AAS de duyarlılık dezavantajı önemli bir eksiklik olarak görülmektedir.

3.1.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı

İşlevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmak olan ve absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcılar 4' e ayrılırlar: 1. Alevli Atomlaştırıcı, 2. Alevsiz Atomlaştırıcı, 3. Hidrür oluşturmali Atomlaştırma ve 4. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

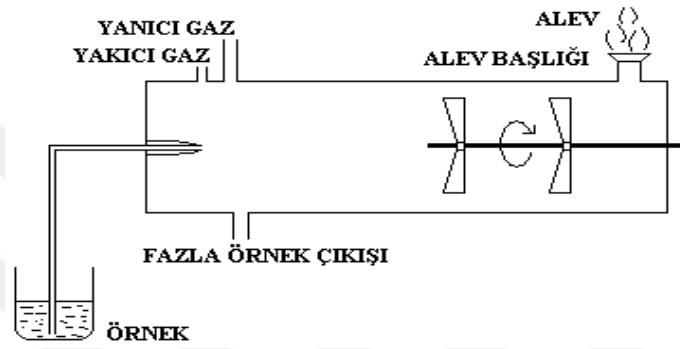
3.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcı

Bu tür atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman, ilk olarak çözücü buharlaşır ve sıvı-gaz karışımından ibaret olan aerosol oluşur. Alevde ısısal ve indirgenme etkileriyle analit elementi atomlaşır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenlerle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur.

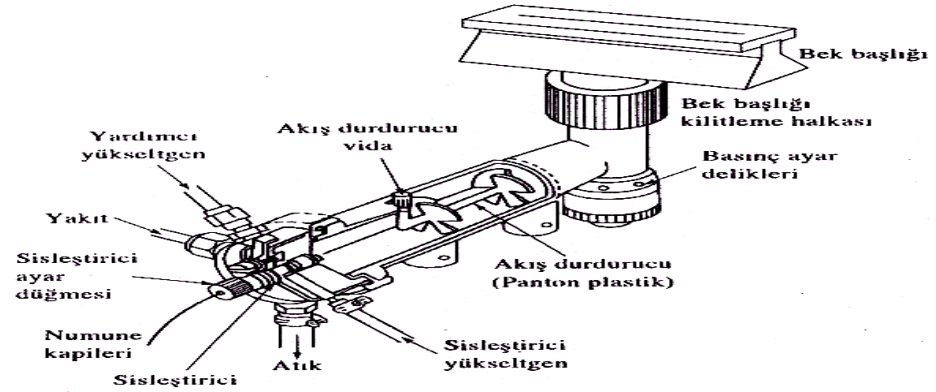
Alevli AAS' de alevin oluşturulduğu yakıcılar iki türdür:

Ön Karıştırmasız Yakıcılar ve Ön Karıştırmalı Yakıcılar.

Bunlardan en çok kullanılan önkariştırmalı yakıcılar olup, Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Ön karıştırmalı yakıcılarda bir kapiler boru yardımıyla örnek çözeltisi basınç farkından dolayı karışma odasına taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece oluşan aerosol, yolu üzerindeki levha şeklindeki engellere çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Çekilen örnek çözeltisinin %10'u civarındaki küçük damlacıklar aleve taşınırken, %90 civarındaki daha büyük damlacıklar atık kabı yoluyla dışarı atılır. Şekil 3.4 te tipik bir alev başlığı verilmiştir.



Şekil 3.3. Ön karıştırmalı yakıcı



Şekil 3.4. AAS' de tipik bir alev başlığı

Her bir elementin atomlaşma sıcaklığının farklı olması nedeniyle, yükseltgen ve yanıcı gazlarının akış hızları, kontrolleri gerekli olan önemli bir değişkendir. Bu kontrol, yanıcı gazın akış hızı ayarlanması ve bu esnada belirli derişimdeki bir çözelti için maksimum absorbansın sağlanmasıyla başılır. Kararlı oksitler oluşturan metallerde,

yanıcının aşırısının kullanılmasını ifade eden zengin alev daha uygundur. Bununla beraber, Ca, Cr, V, Al ve benzeri kararlı oksit bileşiği oluşturan element tayinleri için hava yerine azot protoksit (N_2O) kullanılmalıdır.

3.1.3. Dalga Boyu Seçici (Monokromatör)

Monokromatörlerin görevi, oyuk katot lambasının yaymış olduğu rezonans hat olarak adlandırılan monokromatik ışığı alevden gelen ışıklardan ayırarak analit elementine özgü absorpsiyonun ölçülmesini sağlamaktır. Monokromatör olarak kullanılabilen prizma ve optik ağırlardan, AAS' de prizmadan yapılmış düzenekler kullanılır.

3.1.4. Fotoçoğaltıcı Tüp Dedektörler

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi'nde dedektör olarak, foton çarpması ile fotokatot yüzeyinden fırlatılan elektronların dinotlara doğru elektriksel alanda hızlandırılması, dinoda çarpan her bir elektronun, dinot yüzeyinden daha fazla elektron koparması ve en sonunda sayıları giderek artan elektronların bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilmesi temeline dayanan fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

3.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)

Diğer bütün nicel analiz tekniklerinde olduğu gibi, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi'nde de nicel analiz, örnek için elde edilen sinyalin bir referans madde sinyaliyle karşılaştırılması temeline dayanır. Böylece, örnek kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği ve atomlaşma ile ilgili fiziksel ve kimyasal özellikler analitin absorbansını pozitif veya negatif yönde etkileyebilir. Bu etkenlerin tamamı girişim olarak adlandırılır. AAS'de girişimler; Fiziksel Girişimler, Kimyasal Girişimler, İyonlaşma Girişimleri, Spektral Girişimler ve Zemin Girişimleri (Alevsiz AAS'de gözlenir), olarak sınıflandırılabilirler.

3.1.5.1. Fiziksel Girişimler ve Önlemler

Bu tür girişimler, örnek çözeltisine ait viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin referans maddeninkinden farklı olmasından kaynaklanır. Daha yoğun veya viskoz bir örnek çözeltisi aleve daha yavaş bir hızla taşınacağından gözlenecek absorpsiyon sinyali, olması gerekenden daha küçük olacak ve negatif bir sonuç elde edilmesine neden olur. Diğer taraftan, organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için, bunların püskürtülmeleri daha kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi, sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını sağlar. Fiziksel engellemeler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir.

3.1.5.2. Kimyasal Girişimler ve Önlemler

Bu tür girişimler, analitin atomlaşma miktarını değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemlerden kaynaklanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Bunlardan biri, zor parçalanabilen veya buharlaşan tuz oluşması nedeniyle moleküllerin tam olarak ayrışmamasıyla meydana gelen girişimler, diğeri ise serbest atomların ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek atomlaşmayan başka formlara dönüşmesiyle oluşur.

Serbest metal atomlarıyla alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu girişimin sonucu olarak; Ca, Cr, V, Al ve benzeri önemli sayıdaki metaller, hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturduklarından duyarlı ve doğru olarak tayin edilemezler. Bunların tayini için hava yerine azot oksidül (N_2O) kullanılması bu girişimi minimuma indirebilmektedir.

Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarda göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi düşük bulunacaktır. Buna karşılık standarda göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artışı gözlenecek ve derişimde pozitif bir hata oluşacaktır.

Birçok kimyasal girişimi önlemek için alev sıcaklığının yükseltilmesi düşünülebilirse de bu durum iyonlaşmadaki artış nedeniyle atomlaşmayı da olumsuz etkileyebildiğinden önerilmemektedir. Spektroskopik tampon kullanılması yönteminde girişim yapan iyonlarla daha kolay reaksiyona giren bir reaktif eklenir. Örneğin, fosfat

varlığında Ca analizi yapılırken ortama La tuzu eklenir. Böylece, ortamdaki fosfat iyonu Ca yerine La iyonu ile tepkimeye girerek $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oluşumunu engeller. [46].

3.1.5.3. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle yüksek sıcaklıktaki alevde birçok element iyonlaşabilir. Bu durumda, temel düzeydeki toplam atom sayısındaki azalmaya bağlı olarak duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişiminin giderilmesinde, örnek ve standart çözeltilerine potasyum ve sezyum gibi kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenerek ortamın elektron miktarını arttırmak ve



reaksiyonunu sola kaydırmak yoluyla iyonlaşma engellenir. Atomlaştırmanın daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılması düşünülebilirse de, düşük alev sıcaklığında atomlaşma veriminin de azalması ve kimyasal girişimlere neden olunabilmesi, düşük alev yönteminin çoğu element için uygun olmamasına neden olmaktadır.

3.1.5.4 Spektral Girişimler ve Önlemler

Bu girişimler, analit atomunun absorpsiyon yaptığı dalga boyunda başka bir türün (atom, molekül veya radikal) ışığı absorplamasından kaynaklanır. Ayrıca, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de spektral girişimler kaynaklanabilir.

Atomik absorpsiyonla analizlerde kullanılan baryum çizgilerinin dalga boyu, CaOH radikalinden kaynaklanan geniş absorpsiyon bandının altında kalır. Bu sorun, CaOH'nin bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yükseltgen olarak hava yerine nitroz oksidin seçilmesiyle kolayca yok edilir.

Alevli AAS'de spektral girişimler birkaç örnekle sınırlıdır. Ca ve Ge'nin 422.7 nm dalga boyu, Tb ve Mg'nin 285.3 nm hattı ile Cr ve Os'un 290 nm dalga boyunda absorpsiyon çakışmaları gözlenir. Biyolojik ve çevre örneklerinin çoğunda Tb, Os ve Ge elementlerinin bağlı olarak çok az bulunması nedeniyle uygulamada Ca, Mg ve Cr tayinlerinde spektral girişimlerin etkisi ihmal edilecek düzeydedir denilebilir [46].

3.1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kantitatif Analiz

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile nicel analizin temeli, temel düzeydeki atomların UV-Görünür bölgedeki monokromatik ışığı absorpsiyonuna dayanır ve Lambert-Beer yasasına uygundur. Lambert- Beer yasasına göre

$$A=EbC$$

Eşitliğinde, ortama gelen ışın şiddeti, I_0 , ortamdan çıkan ışın şiddeti, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A , molar absorpsiyon katsayısı, E ve ışın madde etkileşime yolu, b nin yanısıra ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Belirli bir analit çözeltisi ve alev başlığı için E ve b sabit olacağından ölçülen A sadece analit derişimiyle doğrusal olarak değışecektir. AAS’ de nicel analiz yapılırken;

- I. Kalibrasyon (çalışma) eğrilerinden,
- II. Standart ilave yönteminden faydalanılır.

3.1.6. 1. Standart Ekleme Yöntemi

Standart ekleme yöntemi, örnek matriksinde bulunan majör bileşenlerden kaynaklanabilecek kimyasal girişimlerin etkisini belirlemek için Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması her zaman mümkün olmayabilir. Matriksin büyük ölçüde karmaşık olduğu numunelerin analizinde standart ekleme yöntemi özellikle yararlıdır. Bu yöntemde, aynı miktarda alınan numunenin farklı kısımlarına artan oranda standart ilavesi yapılır. Ölçüm yapılmadan önce çözeltiler belirli bir hacime seyreltilir. Örnek miktarının sınırlı olduğu durumlarda ve örneği tüketmeyen tekniklerle ölçümlerde, belirli bir miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Ölçümler orijinal çözeltilerde ve her bir ilaveden sonra numune ile standardı içeren çözeltide ayrı ayrı yapılır [47].

3.2. Analitin Önderiştirilmesi

Büyük hacimdeki numunelerde, analiz metodunun duyarlılığının altındaki çok küçük derişimlerde bulunan analitlerin büyük bir verimle daha küçük hacme alınmasıyla yüksek derişimlere çıkarılması işlemine önderiştirme denir. Önderiştirme işlemi boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden ve ilk örnekteki bazı maddeler uzaklaştırıldığından, orjinal matriks tayin için daha uygun olan yeni bir matrikse dönüştürölür. İnorganik eser elementlerin zenginleştirilmeleri için kullanılan yöntemler şöyle özetlenebilir:

1. Buharlaştırma ile önderiştirme
 - a) Eser elementlerin çözeltiden buharlaştırılması
 - b) Matriksin çözeltiden buharlaştırılması
2. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
3. Seçici çözme
 - a) Matriksin seçici çözölmesi
 - b) Eser elementlerin seçici çözölmesi
4. Çöktürme
 - a) Matriksin çöktürölmesi
 - b) Eser elementlerin çöktürölmesi
5. Elektrokimyasal çözme ve toplama
6. Katı faz ekstraksiyonu (Adsorpsiyon, iyon değışim ve sıvı kromatografisi)
7. Flotasyon (yüzdürme)
8. Dondurma ve bölgesel eritme.

Bunlardan, yaygın olarak kullanılan önderiştirme metodu, katı faz ekstraksiyonudur. Katı faz ekstraksiyonu metodunun esasını oluşturan adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktör pH tır. Özellikle analit kompleksinin elde edilmesinde kullanılan ligandlar karboksilik asit fonksiyonel grupları içeriyorsa pH a olan bağımlılık daha da önemli olmaktadır. Diğer taraftan, karıştırma süresi, numunenin ilk hacmi, yüzey alanı ve ortam sıcaklığı da önderiştirmeyi etkileyen diğer faktörlerdendir.

3.2.1. Önderiştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı

Alınacak örnek miktarı,

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

Genellikle 0.1-10 g' lık katı örnekler veya 10-100 mL' lik sıvı örnekler ng/mL veya ng/mL' den daha düşük seviyedeki eser elementlerin önderiştirilmesi 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 önderiştirme tekniği uygulayarak eser elementlerin sonsuz derecedeki düşük konsantrasyonlarını tayin etmek mümkündür. Ancak gerçekte en düşük tayin seviyeleri kirlenme, kayıp ve interferanslarla sınırlıdır. Bu nedenle örnek miktarının arttırılması bağıl gözlenebilirlik sınırını arttırmak için yararlı değildir. Ayrıca, önderiştirme için aşırı derecede büyük örnek miktarı kullanılması gereksiz zaman kaybına sebep olur. Çünkü ultra saf metal ve metal bileşikleri, bazı örnek çeşitleri ve diğer doğal ve yapay maddeler ya çok pahalı ya da sadece çok küçük miktarlarda elde edilebilmektedir.

3.2.2. Katı Faz Ekstarksiyonu ile Önderiştirme

Analiz edilecek bileşenin büyük hacimdeki bir çözelti ortamından adsorplayıcı bir katı faz ortamına ekstrakte edilmesi ve daha sonra daha küçük hacimdeki bir çözelti ortamına alınması, katı faz ekstraksiyonu olarak adlandırılmaktadır. 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. Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır. Tablo 3.1' de, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbirleri ile karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 3.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Temel Karşılaştırma Kriterleri

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 mertebesindedir (5-10 kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol).
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyon hızını aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanırsa beklenmedik başka reaksiyonlara yol açabilir.

3.2.3. Katı Faz Ekstraksiyonu İlgili Literatürde Yayınlanan Çalışmalar

Malcı ve arkadaşları (2005), doğal sulardaki Pb, Cd, Hg ve Cr eser elementlerini tayin etmek için seçici ekstraksiyonla önderiştirme yöntemlerini uygulamışlardır. Bu çalışmada, 500 kat önderiştirme faktörü ve % 92 - % 106 arasında verimler bulunmuştur. [48].

Narin ve Soylak (2003), musluk suyundaki Pb ve Ni elementlerini tayin için katı faz ekstraksiyonunu kullanmışlardır. Bu amaçla, ligand olarak PAN ve adsorban olarak Amborsorb 563 reçinesi uygulanmıştır. Musluk sularındaki Pb derişimi <DL-21 ng/mL, Ni derişimi 1.8-4.2 ng/mL, şişelenmiş mineral sularındaki Pb derişimi 2.8-20 ng/mL ve Ni derişimi ise 1.6-9.4 ng/mL arasında bulunmuştur [2].

Yaman ve İnce (2006), FAAS ile mineral sularındaki nikel derişimini belirlemek için adsorban olarak XAD-7 ve ligand olarak PAR kullanarak önderiştirme uygulamışlardır. Bu çalışmada mineral suyu örneklerindeki nikel derişimi 2.04-21.03 ng/mL aralığında bulunmuştur [34].

Kaya ve arkadaşları (2008), musluk, nehir, göl ve mineral suyu gibi doğal su örneklerindeki Ni elementini tayin için aktif karbon ve PAR kullanarak AAS ile analiz yapmışlardır. Böylece optimize elden metodun su örneklerine uygulanması sonucu musluk sularındaki Ni derişimi 3.0-14 ng/mL, baraj sularında 3.0-4.0 ng/mL, mineral sularda 10 ng/mL, kirlenmiş nehir suyunda 57 ng/mL bulunurken kirlenmemiş nehir suyunda 9 ng/mL, göl suyunda ise 12 ng/mL olarak bulunmuştur [35].

Ghadi ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan katı faz ekstraksiyonu önderiştirmesi çalışmasında, doğal su, toprak ve kan örneklerindeki kurşun ve bakır, değişik ligandlarla oluşturulan kompleksleri modifiye edilmiş aktif karbonun üzerinde önderiştirilmiş ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. [41].

Tewari ve Singh (2000), nehir suyunda çoklu metal tayini amacıyla pH=4.5-7.0 aralığında ksilenol sarısı ligandıyla amberlite XAD-7' yi birlikte kullanmışlardır. Elüsyon çözeltisi olarak 2 M HCl çözeltisi kullanmışlardır [49].

Ramesh ve arkadaşları (2002), Cd, Cu, Mn, Ni ve Zn tayini için tuzlu deniz suyunda pH= 3-7 arasında ditiyokarbamat ligandını Amberlite XAD-4 ile birlikte kullanarak ICP-AES ile ölçüm yapmışlardır [50].

Yaman ve arkadaşları (1998) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise süt ve meyve sularındaki alüminyum ve kurşunun birlikte tayini için, aktif karbon adsorbanı, kupferron ligandı ile birlikte kullanılmıştır [51].

Ince ve arkadaşları (2010) mineral sularındaki kobaltı alevli AAS ile tayin için PAR ligandı yüklenmiş amberlit XAD-7 adsorbanıyla önderiştirme yapmışlardır [52].

Er ve arkadaşları (2013) süt ve yoğurttaki eser Pb u tayin için polimerik reçine kullanmışlardır. Bu çalışmada, AAS ile birlikte STAT kullanılarak 350 kat önderiştirme faktörü sağlanmışır [53].

Biçim ve arkadaşları (2016) doğal sulardaki uranyumu tayin için iyon baskılı polimerik reçine kullanmışlardır [54].

Keskin ve arkadaşları (2015) su ve meyve örneklerindeki Pb, Cd ve Ni elementlerini tayin için aktif karbonla önderiştirmeden sonra alevli AAS kullanmışlardır [55].

Timur ve arkadaşları (2011) su örneklerindeki Pb ve Ni tayin için yeni bir Remazol Black B-sulfonamid polimerik reçinesi sentezlemişlerdir [56].

Karaaslan ve arkadaşları (2011) sudaki Ni iyonlarını tayin için tiyol içeren yeni bir sulfonamid reçinesi kullanmışlardır [57].

Ayrı bir çalışmada su örneklerindeki Cu elementini tayin için katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirmeden sonra AAS ile ölçüm yapılmıştır [58].



4. MATERYAL-METOD

4.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Bu tez Çalışmasında, VARIAN AAS cihazı kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer malzemeler şunlardır:

- a- Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı (VELP Multiposition heating magnetik stirrer)
- b- pH metre (SCHOTT LabStar pH)
- c- Etüv (M 6040 P Hot Air Sterilizer Laboratoryovan)
- d- Elektronik terazi (Gec-Avery)
- e- Santrifüj (NF 200 Nüve)
- f- Saf Su Cihazı (Milipore Direct-Q)
- g- Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, mezür, huni, cam malzeme v.s.

4.2. AAS ile İlgili Deneysel Parametreler

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresindeki ölçümlerde kullanılan parametreler aşağıda Tablo 4.1' de verilmiştir [52].

Tablo 4.1. AAS ile İlgili Parametreler

Element	Ni	Cr	Cu
Dalga Boyu (nm)	232.0	357.9	324.8
Alev Tipi	Hava-Asetilen	N2O-Asetilen	Hava-Asetilen
Hava Akış hızı (L/dk)	4.0	-	4.0
N2O akış hızı (L/dk)	-	4.7	-
Ortalama Uygulanan Akım Şiddeti (mA)	7.5	11.5	3.0
Yarık Uzunluğu(nm)	0.2	0.5	0.5
Zemin Düzeltmeleri	Döteryum lambası	Döteryum lambası	Döteryum Lambası

4.3. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Kantitatif analizde kullanılan çalışma grafiklerini elde etmek için 1000 mg/L lik stok (Merck) çözeltilerden seyreltik çözeltiler hazırlandı.

4.3.1. pH 2.0-6.0 Aralığında Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

0.1 M sodyum sitrat çözeltisi hazırlamak için 3.15 gr sitrik asit 30 ml 1 M NaOH çözeltisinde çözülerek hacmi saf su ile 150 ml' ye seyreltilti. Bu şekilde hazırlanan 0.1 M sodyumsitrat çözeltisi, 0.1 M HCl çözeltisi ile Tablo 4.2 de verilen oranlarda karıştırılarak pH 2-6 aralığında farklı pH larda tampon çözeltiler hazırlandı. Benzer şekilde 0.1 M sodyumsitrat çözeltileri ve 0.1 M NaOH çözeltilerinin Tablo 4.3 de verilen oranlarda karıştırılmasıyla pH 5-6 aralığındaki farklı pH larda tampon çözeltiler hazırlandı.

Tablo 4.2. Farklı pH Değerlerinde Tampon Çözeltilerinin Hazırlanması

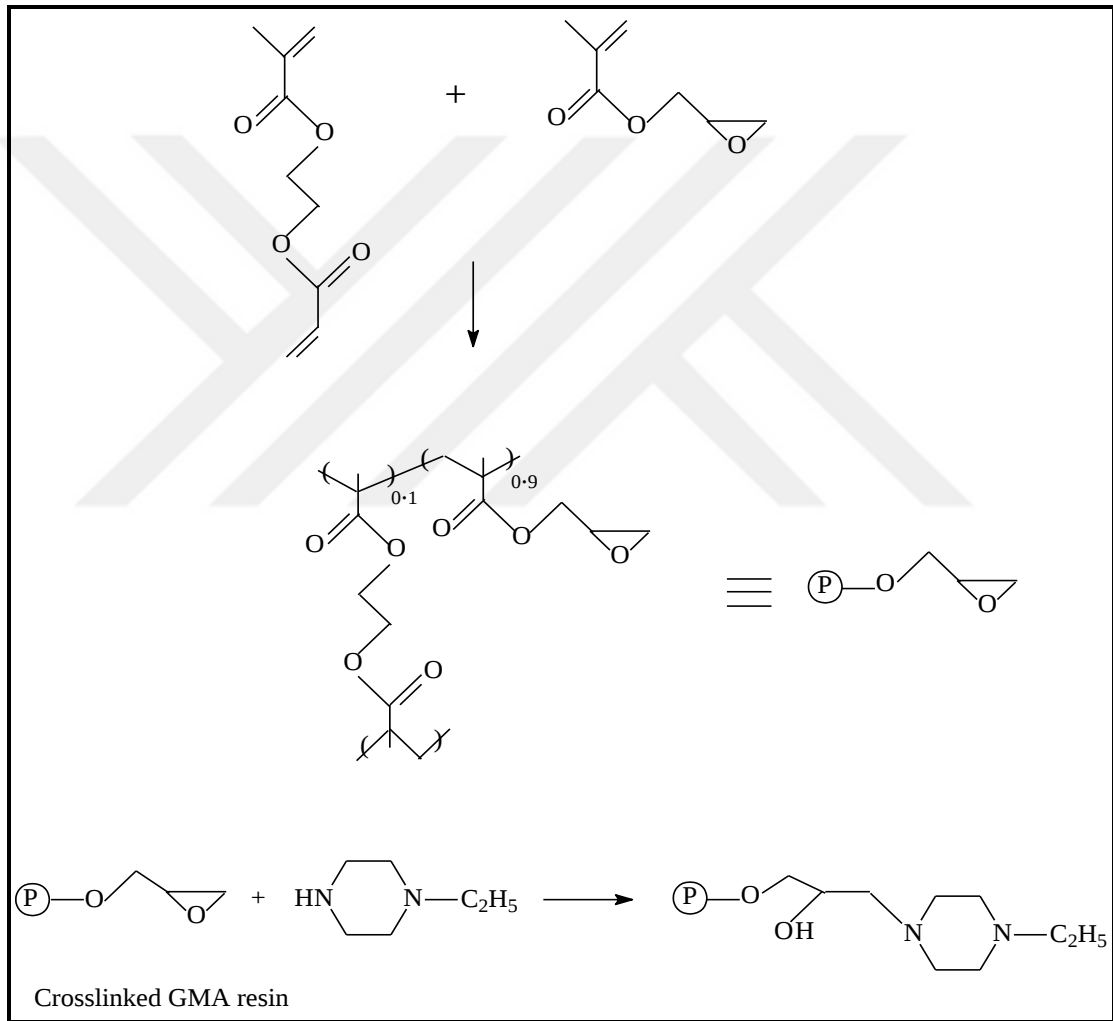
pH	0.1 M sodyum sitrat (ml)	0.1 M HCl (ml)
2.00	4.1	5.9
3.00	5.0	5.0
3.50	5.3	4.7
4.00	5.6	4.4
4.40	6.5	3.5
4.80	8.9	1.1

Tablo 4.3. Farklı pH Değerlerinde Tampon Çözeltilerinin Hazırlanması

pH	0.1M sodyum sitrat (ml)	0.1 M NaOH (ml)
5.10	9.0	1.0
5.30	8.0	2.0
5.50	7.1	2.9
5.90	6.2	3.8

4.4. Önderiştirme İşlemleri İçin Optimizasyon Çalışması

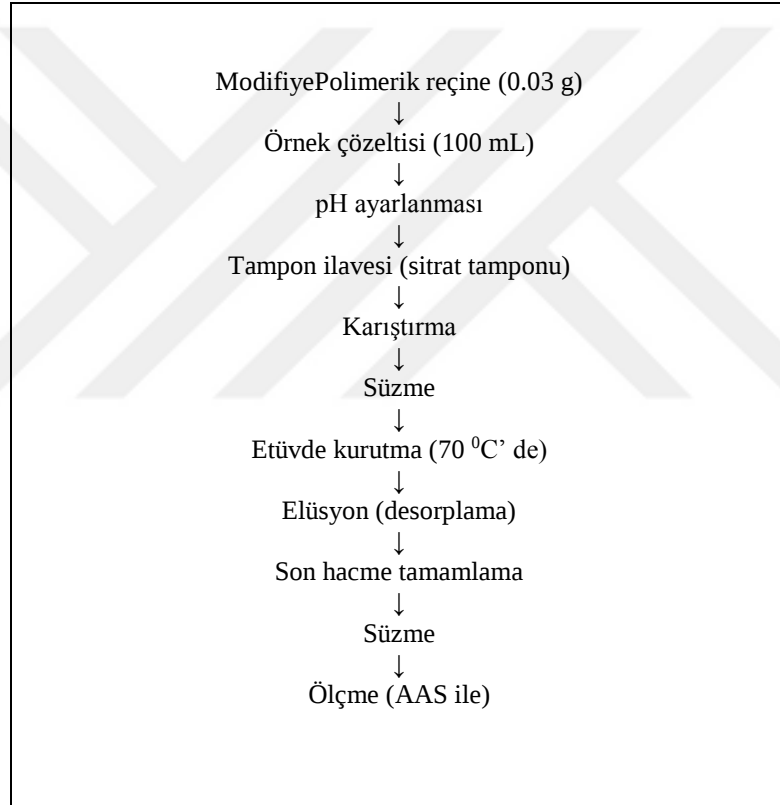
İTÜ' den Prof. Dr. B. Filiz Şenkal tarafından sentezlenen Şekil 4.1' de sentez mekanizması verilen PGMA-etilpiperazin polimerik reçinesi üzerine Ni, Cr ve Cu iyonlarının adsorplanmasına ilişkin optimum şartların tespiti için; pH, karıştırma süresi, çözelti ilk hacmi gibi parametreler araştırıldı. Bu amaçla kullanılan çözeltiler, doğal su örneğini temsil etmesi için 100 mg/L Ca, 25 mg/L Mg ve 0.5'er mg/L Fe, Zn ve Al içerecek şekilde hazırlandı ve model çözelti olarak adlandırıldı.



Şekil 4.1. Önderiştirmede Kullanılan Polimerik Reçinenin Mekanizması

4.4.1. Önderiştirme İşlemi

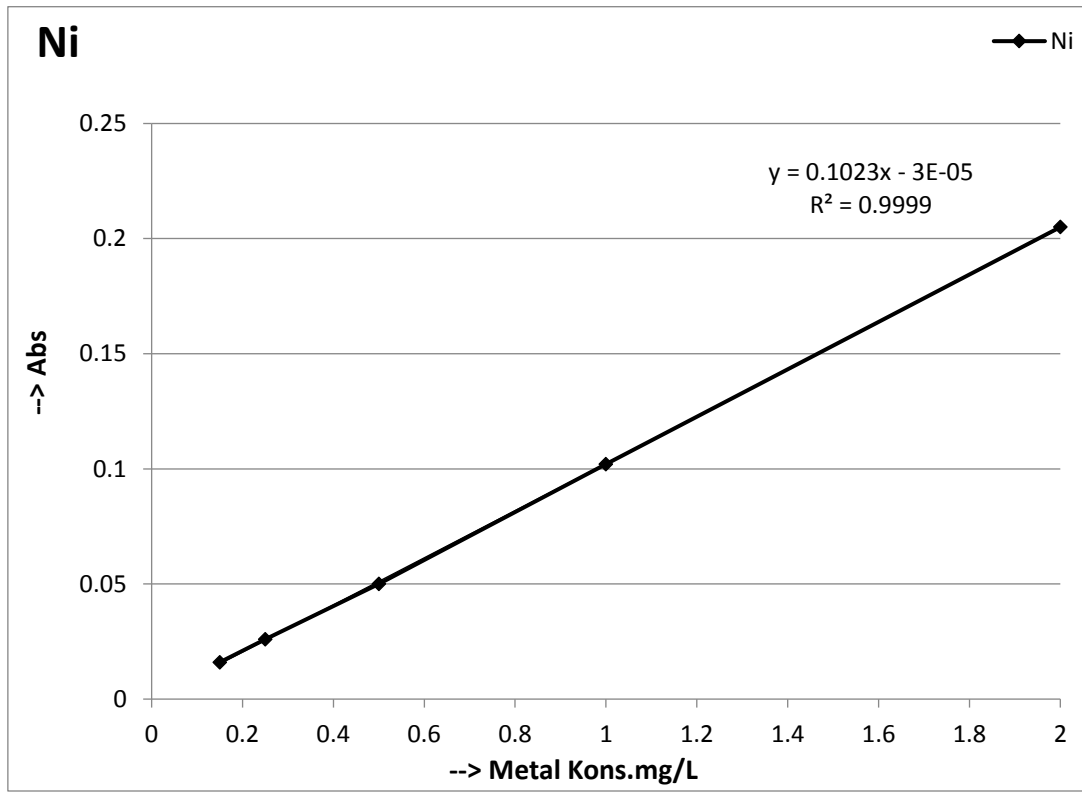
Modifiye edilmiş polimerik reçineden 0.03 g lık bir adsorban, 50 ng/mL Ni, 50 ng/mL Cr ve 30 ng/mL Cu iyonlarını içeren 100 ml' lik çözeltiye eklendi. Böylece hazırlanan süspansiyonun pH' ı, seyreltik NaOH ve seyreltik HCl kullanılarak 2-6 aralığında istenilen değerlere ayarlandı. Karışıma Tablo 4.2 ile 4.3 te hazırlanışı verilen 15 ml' lik tampon çözelti ilave edildi. Sonra, Şekil 4.2 de verilen önderiştirme şemasındaki işlem basamakları izlendi. Elüsyon çözeltisi olarak 5 mL lik son hacme alındı. Böylece, 20 kat önderiştirme faktörü sağlandı.



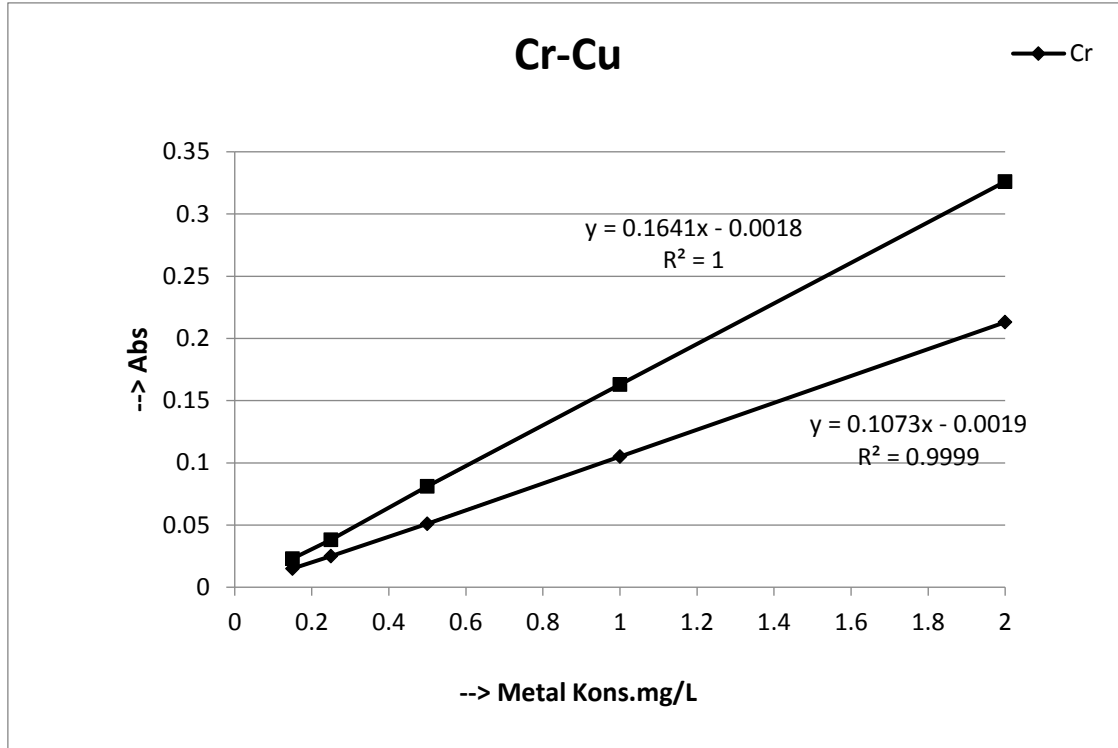
Şekil 4.2. Önderiştirme Şeması

4.5. Önderiştirmesiz Çalışma Eğrilerinin Türetilmesi

Atomik absorpsiyon spektrometresi ile farklı derişimlerdeki model metal çözeltileri için direk absorbans değeri okunarak Şekil 4.3 ve 4.4 elde edildi. Böylece hazırlanan çalışma grafikleri verim hesaplamalarında kullanıldı.



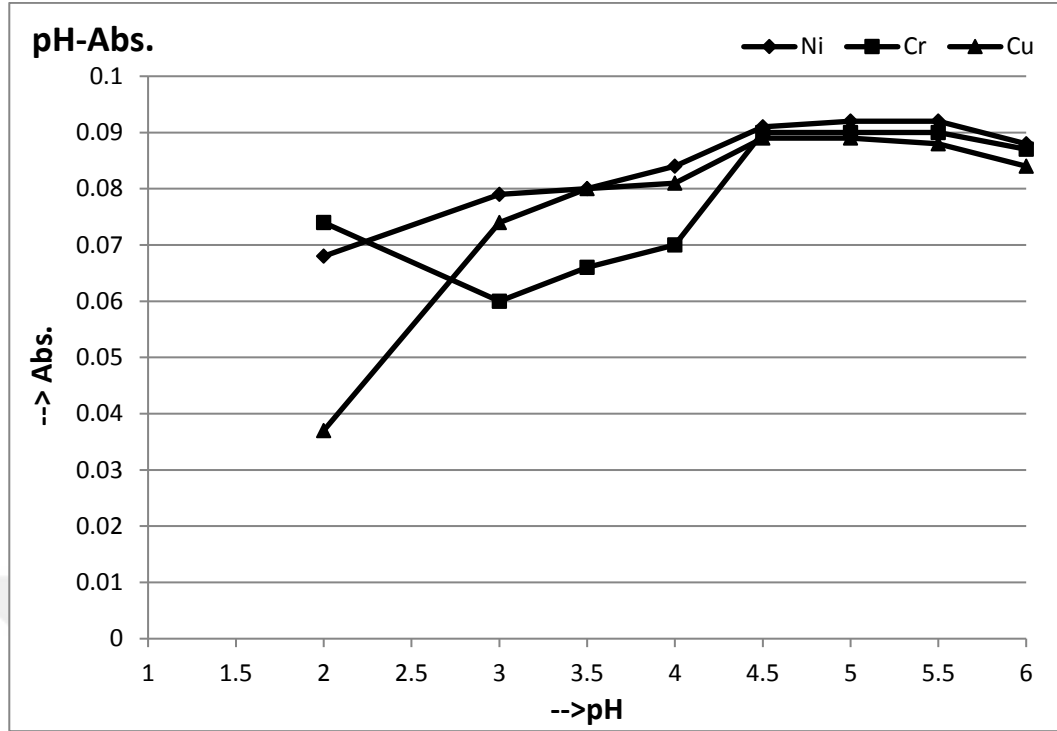
Şekil 4.3. Ni için direkt AAS ile elde edilen çalışma grafiği



Şekil 4.4. Cr ve Cu için direkt AAS ile elde edilen çalışma eğrileri

4.6. Önderiştirme İşlemi İçin Optimum pH Aralığının Tayini

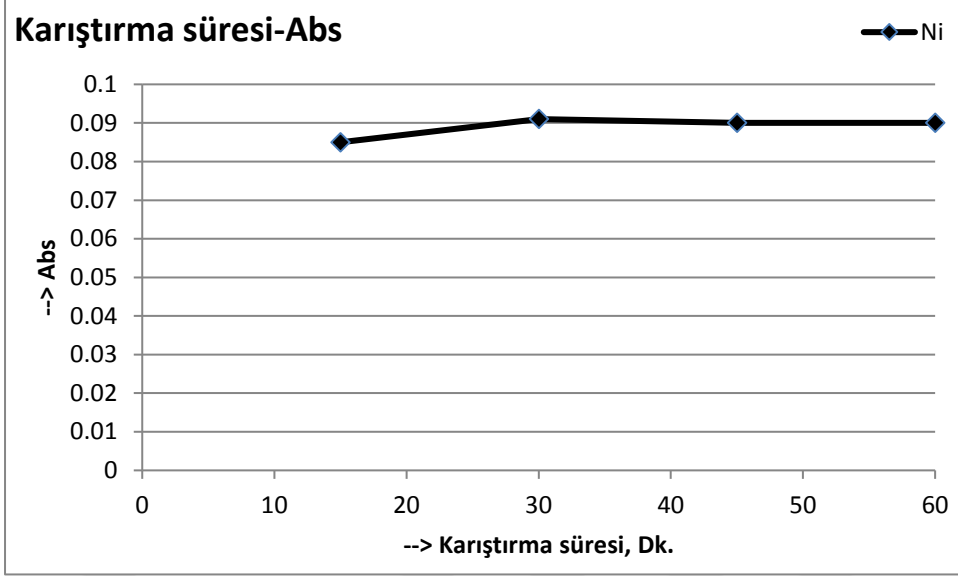
Maksimum sinyal elde etmek için en uygun pH aralığının tayini amacıyla, 50 ng/mL Ni, 50 ng/mL Cr ve 30 ng/mL Cu içeren 100 ml lik çözeltiler, sentezlenen polimerik reçine ile farklı pH larda 30 dk süreyle karıştırıldı. Seyreltik sodyum hidroksit ve seyreltik hidroklorik asit çözeltilerinin ilavesiyle pH değerleri istenilen değerlere ayarlandı. Şekil 4.2' deki önderiştirme şeması uygulandı. Böylece elde edilen çözeltilerde Ni, Cr ve Cu, tayinleri AAS ile yapıldı. Daha sonra pH' a karşı AAS de ölçülen absorbans değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5 te verilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak en uygun pH' nın 4.5-5.5 aralığında olduğu görüldü. Şekil 4.3 ve 4.4-teki çalışma grafikleri kullanılarak okunan sinyaller konsantrasyona dönüştürüldü. Elde edilen değerlerden verim yüzdeleri hesaplandı.



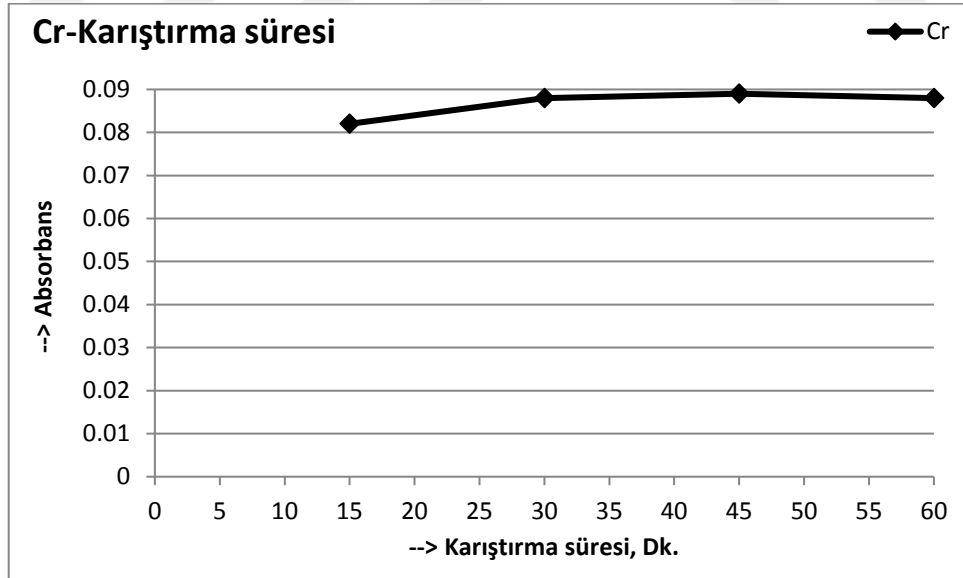
Şekil 4.5. Ni, Cr ve Cu için pH-Absorbans değişimi grafiği

4.7. Önderiştirme İşlemi İçin Optimum Temas Süresinin Tayini

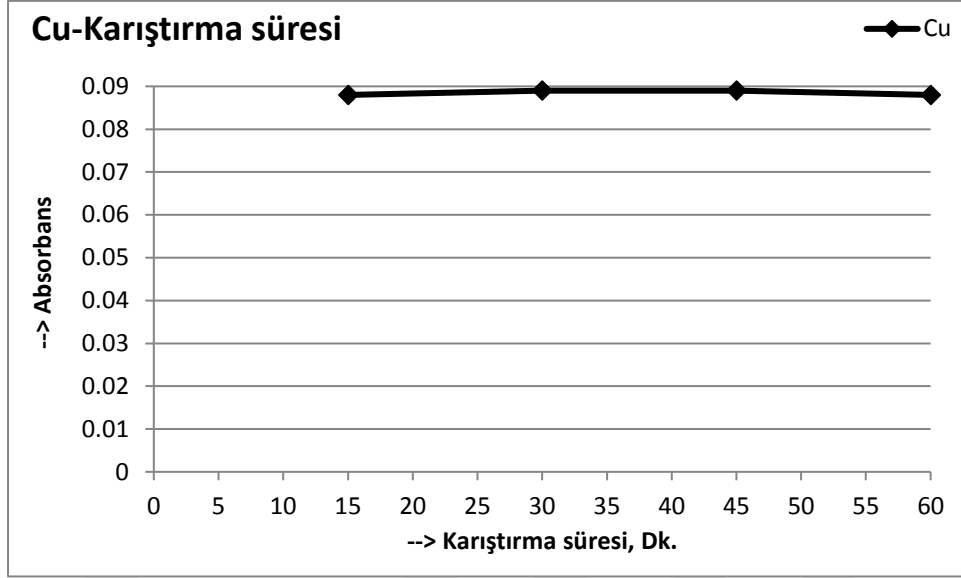
Optimum karıştırma süresinin tayini için 100 ml lik model çözeltilere (50 ng/mL Ni, 50 ng/mL Cr ve 30 ng/mL Cu içeren) 0.03 g modifiye edilmiş polimerik reçine eklendi. Şekil 4.2' deki işlem basamaklarını (optimum pH=5'te) içeren önderiştirme şemasının uygulanması sonucu elde edilen berrak çözeltilerde Ni, Cr ve Cu, tayinleri AAS' ile yapıldı. Okunan absorbans değerleri karıştırma süresine karşı grafiğe geçirildi ve Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8 de verildi. Bu veriler ışığında en iyi minimum karıştırma süresinin 30 dk olduğuna karar verildi.



Şekil 4.6. Ni için optimum temas süresinin belirlenmesi



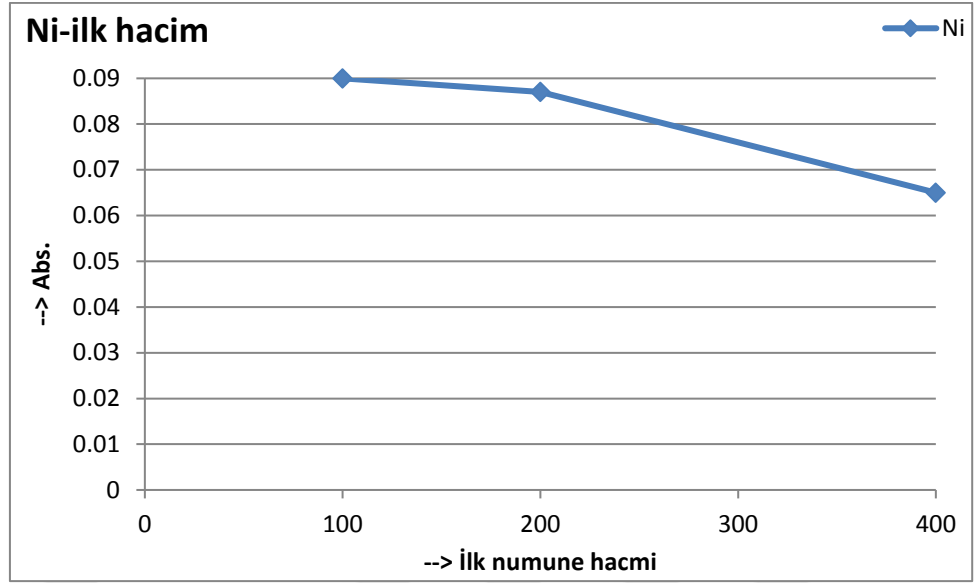
Şekil 4.7. Cr için optimum karıştırma süresinin belirlenmesi



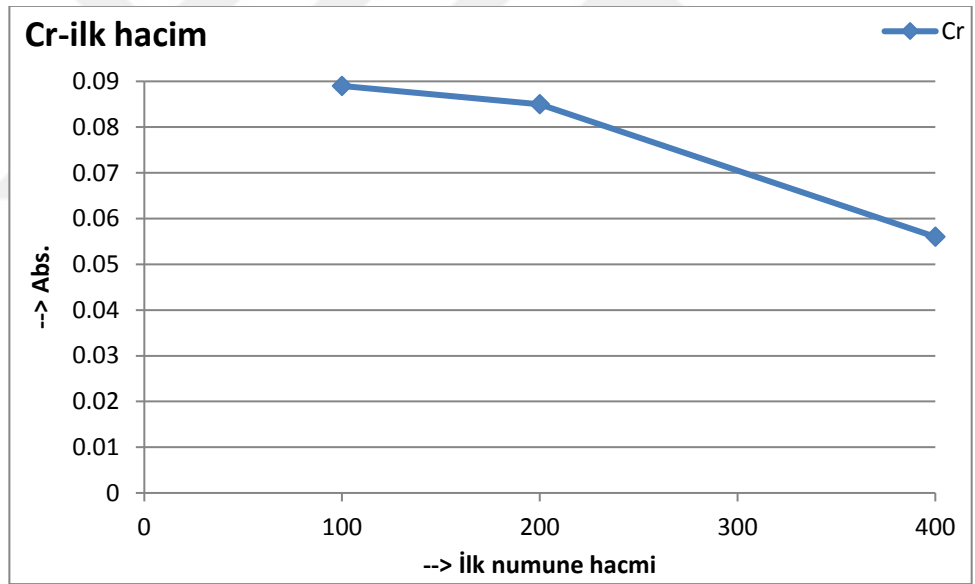
Şekil 4.8. Cu için optimum temas süresinin belirlenmesi

4.8. Önderiştirme İşlemi İçin Numune ilk Hacminin Optimizasyonu

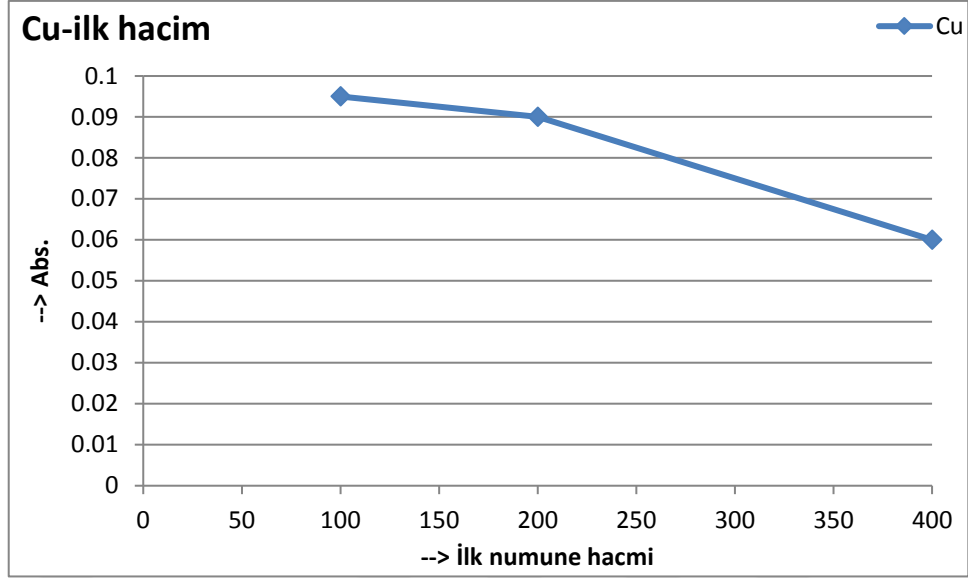
Zenginleştirme verimi üzerine örnek hacminin etkisinin araştırılması amacıyla 100, 200 ve 400 mL' lik numune hacimlerine Şekil 4.2 deki işlem basamakları (optimum pH=5 ve karıştırma süresi=30 dk) uygulandı. Elde edilen verilerden hem 100 hem de 200 mL lik örnek hacimleriyle çalışıldığında verimin değişmediği gözlemlendi (Şekil 4.9-4.11). 400 mL ile çalışıldığında az da olsa verimde bir azalma gözlemlendi. Bu nedenle düşük derişimlerdeki Ni, Cr ve Cu içeren doğal su örneklerini analiz etmek için 200 mL' lik çözeltiler önderiştirildi.



Şekil 4.9. İlk numune hacminin Ni önderiştirilmesi üzerine etkisi



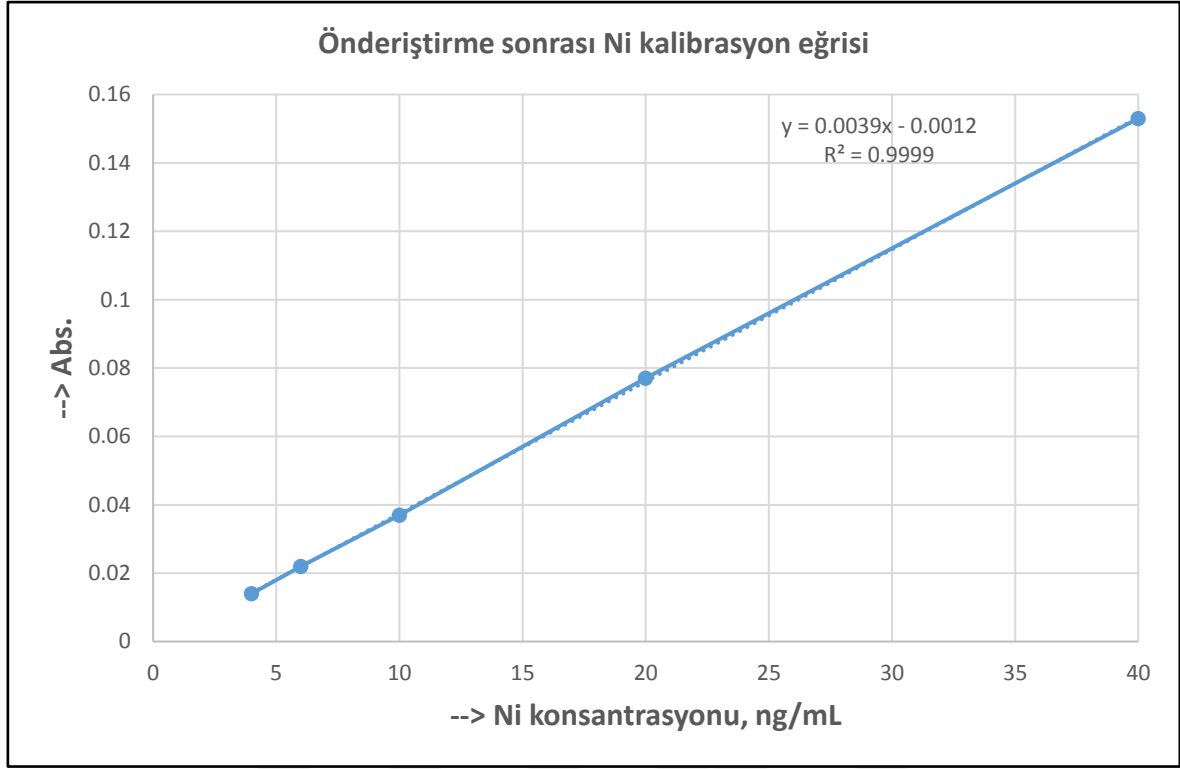
Şekil 4.10. İlk numune hacminin Cr önderiştirilmesi üzerine etkisi



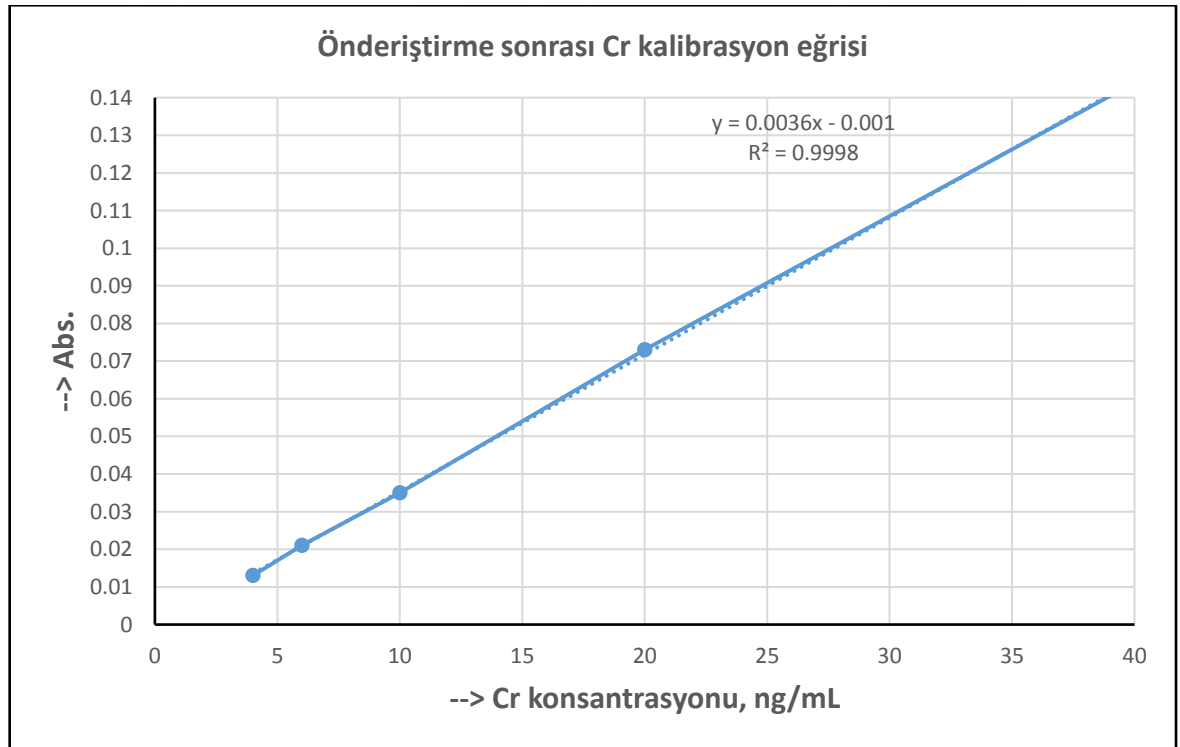
Şekil 4.11. İlk numune hacminin Cu önderiştirilmesi üzerine etkisi

4.9. Önderiştirmeden Sonra Kalibrasyon Grafiklerinin Elde Edilmesi

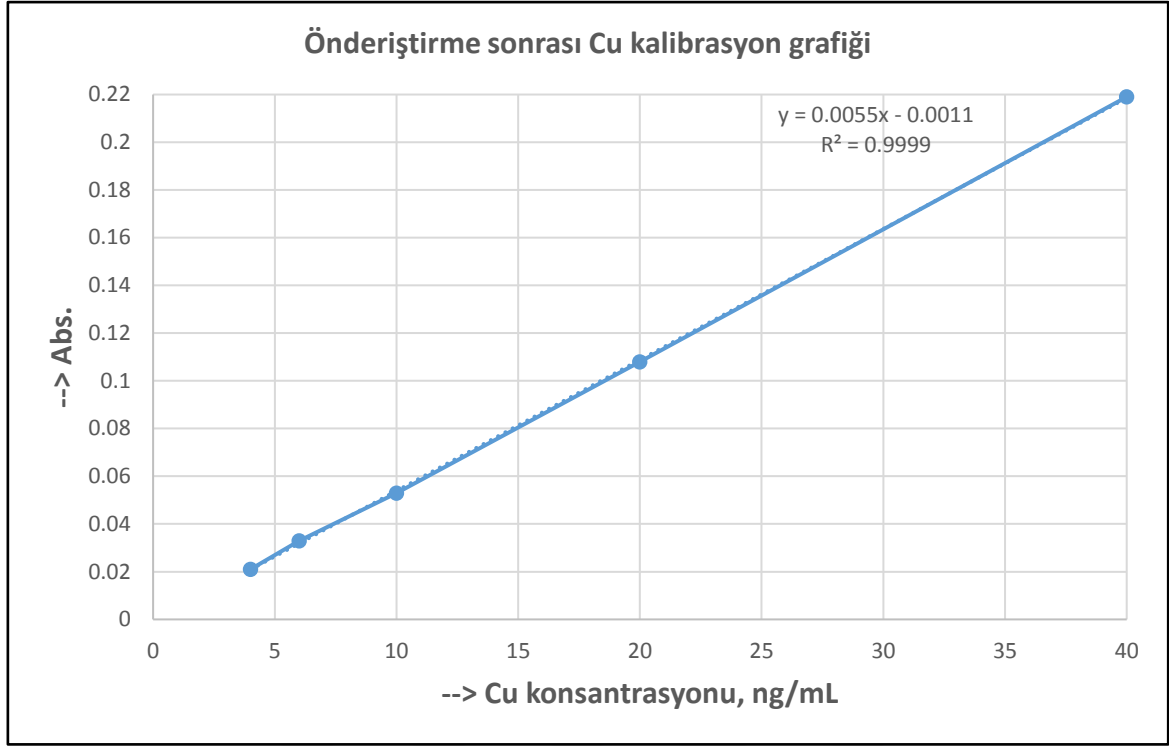
Yukarıda tanımlanan Model çözeltilerinde 4-100 ng/mL aralığında Ni, Cr ve Cu içeren çözeltilere optimum şartlardaki (pH=5.00, 30 dk karıştırma süresi ve 200 mL örnek hacmi) önderiştirme prosedürü uygulandı. Son hacim olarak 5 mL kullanıldığından 40 kez önderiştirme sağlandı. AAS ile ölçülen absorbans değerlerinden elde edilen veriler grafiğe geçirilerek Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14 elde edildi.



Şekil 4.12. Önderiştirme sonrası Ni grafiği



Şekil 4.13. Önderiştirme sonrası Cr grafiği



Şekil 4.14. Önderiştirmeden sonraki Cu grafiği

5. BULGULAR

5.1. Nehir, Göl ve Musluk Sularında Ni, Cr ve Cu Tayini

Bölgemizde bulunan nehir, göl ve musluk sularından alınan numunelere, alındığı anda derişik nitrik eklenerek (1 L için 1 mL asit olacak şekilde) laboratuvara PET şişelerde getirildi. 200 mL lik su örneklerine modifiye edilmiş polimerik reçine eklenerek Şekil 4.2' de izlenen önderiştirme basamakları uygulandı. Şekil 4.12-4.13-4.14 deki çalışma grafikleri kullanılarak su örneklerindeki adı geçen iyonların konsantrasyonları hesaplandı. Sonuçlar Tablo 5.1' de verildi.

Tablo 5.1. Nehir, Göl ve musluk sularında bulunan değerler (ng/mL)

Örnek	Ni		Cr	Cu
Laboratuvar musluk suyu	4,16±0,11		5.00±0,14	12,20±1,40
Keban Baraj Suyu	4,28±0,39		5.00±0,16	3,50±0,40
Hazar gölü suyu	10,30±1,33		8.00±0,21	14.60±2,00
SPS-SW2-SRM	Sertifika değeri:	50.00	10.00	100.00
	Bulunan değeri:	48.00±4.00	9.00±1.00	97.00±8.00

5.2. Analitik Performans

Optimize edilen yöntemin analitik performans kriterleri ile ilgili olarak gözlenebilme ve tayin sınırları sırasıyla Ni için 1,3 ve 4,0 ng/mL, Cr için 1,3 ve 4,0 ng/mL ve Cu için 1,0 ve 4,0 ng/mL olarak bulundu.

Elde edilen sonuçların doğruluğunu tayin için SPS-SW2 (Surface water-Trace metals) standart referans materyali (SRM) aynı optimum şartlarda önderiştirildi. Bulunan değerlerle sertifika değerlerinin karşılaştırılmasıyla bulunan $X-\mu$ farkı $ts/\sqrt{N}$ değeriyle karşılaştırıldı ve %95 olasılık düzeyinde sonuçların güvenilir olduğu sonucuna varıldı.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Küreselleşmeye ve teknolojik ürünlerin üretim yerlerinden çok uzak yerlere taşınıp kullanılmasına paralel olarak toksik eser metaller gıda zincirine girebilmektedirler. Bu seviyedeki düşük metal konsantrasyonlarını tayin etmek için yeterli duyarlılığa sahip birkaç metod vardır. Bunlardan, indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ve nötron aktivasyon analizleri (NAA) metodlarının hem sabit hem de işletme fiyatları oldukça yüksektir. Özellikle az sayıda metal analizleri için bu dezavantaj daha da belirgin olmaktadır. Alevsiz AAS metodunda ise, yapılan bütün girişim engelleyici çalışmalara rağmen örneğin doğasına bağlı olarak girişim problemleri devam etmektedir. Bütün bu problemleri gidermek için önderiştirme metodlarının alevli AAS ve benzeri metodlarla birlikte kullanımı günümüzde de güncelliğini korumaktadır.

Bu çalışmada, ng/mL düzeyindeki Ni, Cr ve Cu metallerini tayin için katı faz ekstraksiyonu ile bir önderiştirme metodu geliştirildi. Geliştirilen önderiştirme metodunun önderiştirme safhasında ligand kullanılmasına gerek yoktur. Bu amaçla, etilpiperazin tutturulmuş PGMA polimerik reçine üzerinde metal iyonlarının tutturulması ve derişik nitrik asitle elüsyonu (desorpsiyonu) uygulandı. Böylece, metal atomlarını tutacak grupları içeren ligand sentez aşamasında katı faza tutturuldu. Maksimum verim elde etmek için optimizasyonu gerekli olan pH, karıştırma süresi, örnek hacmi ve benzeri parametreler optimize edildi.

Bu çalışmalarda, Ni, Cr ve Cu elementlerinin aynı pH aralığında (pH= 4.5-5.5 arası) maksimum verimle zenginleştikleri gözlemlendi. Çalışılan her üç element için %90' dan daha fazla verim elde edildi.

Optimize edilen diğer parametrelerden temas süresinin 30 dk olduğu gözlemlendi. Böylece diğer bütün çalışmalarda 30 dk' lık temas süresi uygulandı.

En uygun örnek hacminin tayini için yapılan çalışmalarda 200 mL lik çözeltilerle analitik verimin elde edildiği bulundu. Bu nedenle, bütün gerçek örneklerde 200 mL' lik örnek hacimleri kullanıldı.

Bu çalışmada geliştirilen metod, Elazığ çevresinden toplanan nehir, göl, baraj, ve musluk sularındaki Ni, Cr ve Cu tayinlerine uygulandı. Bulunan sonuçlardan, Ni için 4.16-10.30 ng/mL, Cr için 5,00-8,00 ng/mL ve Cu için 3.50-14.60 ng/mL aralığında olduğu gözlemlendi. Bulunan bu değerler Dünya Sağlık Organizasyonu (WHO) ve Sağlık Bakanlığının müsaade ettiği sınır değerlerin altındadır.

Sonuç olarak, geliştirilen önderiştirme metoduyla ng/mL düzeyindeki Ni, Cr ve Cu konsantrasyonlarının yaygın olarak kullanılan alevli AAS yöntemiyle analizi başarıldı.



1. ÖNERİLER

- Geliştirilen bu metod, fazla karmaşık olmayan diğer örneklerdeki Ni, Cr ve Cu elementlerinin tayinine uygulanabilir.

- Geliştirilen önderiştirme metodu, Alevli AAS dışındaki AES ve benzeri metodlarla birlikte de kullanılabilir.

- Son olarak, örneklerde majör düzeyde bulunan ve girişim yapabilen türlerin ortamdaki uzaklaştırılması da bu metodla sağlanmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] **Tuzen M., Soylak M., Elci L.,** Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108, *Analytica Chimica Acta*, 548, 101-108.
- [2] **Narin I., Soylak M., 2003.** The uses of 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) impregnated Amborsorb 563 resin on the solid-phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 60, 215-221.
- [3] **Karaaslan N. M., Senkal B. F., Cengiz E., Yaman M., 2010.** Novel polymeric resin for solid phase extraction and determination of lead in waters, *CLEAN - Soil, Air, Water* , 38(11), 1047-1054.
- [4] **Dakova I.G., Karadjova I.B., Georgieva V.T., Georgiev G.S., 2009.** Polycarboxylic microsphere polymer gel for solid phase extraction of trace elements, *Microchim Acta*, 164, 55–61.
- [5] **Mertz W., 1987.** Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Fifth Ed., Academic Press, Newyork.
- [6] **Delves H.T.,** The Analysis of Biological and Clinical Materials Prog., *Analist. Atom Spections.*, 4, 1-48.
- [7] **Nriagu J.O., 1980.** Nickel in Environment, Wiley, New York.833.
- [8] **Doll R. ve arkadaşları., 1990.** Report of the International-Committee-on-Nickel-Carcinogenesis-in-Man, *Scandinavian Journal of Work Environment & Health*, 16, 1-82.
- [9-10] **Work Enviromental Health, 1990.** 16, 1-82
- [11] **Sedykh EM., et. al., 1980.** Matrix Effects During the Electrothermal Atomic-Absorption Determination of Silver, Tellurium, Lead, Cobalt, and Nickel in Materials of Complex Composition, *Zh. Anal*, 35,1398-1404.
- [12] **Yaman M., Gucer 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.
- [13] **Yaman M., 2000.** Nickel Speciation in Soil and Relation With its Concentration in Fruits, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 65(4), 545 - 552.
- [14] **Venkatesh G., Jain AK., Singh AK., 2005.** 2,3-dihydroxypyridine loaded amberlite XAD-2 (AXAD-2-DHP): Preparation, sorption-desorption equilibria with metal ions, and applications in quantitative metal ion enrichment from water, milk and vitamin samples *Microchim Acta*, 149, 213-221.
- [15] **Tewari P.K. and Singh A.K.,2001.** Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)*Talanta*, 53, 823-833.

- [16] **Dos Santos W.N.L., Dos Santos C.M. and Ferreira S.L.C., J., 2005.** Field sampling system for determination of cadmium and nickel in fresh water by flame atomic absorption spectrometry, *Braz. Chem. Soc.*, 16 , 727-732.
- [17] **Guo Y., Din B., Liu Y., et al., 2004.** Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Talanta*, 62, 209-215.
- [18] **Guo Y., Din B., Liu Y.W., Chang X.J., Meng S.M. and Tianet M.Z., 2004.** Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline-functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry , *Analytica Chimica Acta*, 504, 319-324.
- [19] **Liu Y., Chang X., Wang S., et al., 2004.** Solid-phase spectrophotometric determination of nickel in water and vegetable samples at sub-mug l(-1) level with o-carboxylphenyldiazoaminoazobenzene loaded XAD-4. *Talanta*, 64, 160.
- [20] **Soylak M., Narin I., Elci L. et al., 1999.** Investigation of some trace element pollution in Karasu, Sarmisakli Cayi and Kizilirmak Rivers, Kayseri-Turkey, *Fresenius Envir. Bull.*, 8, 14-17.
- [21] **Soylak M., Narin I. and Dogan M., 1997.** Trace enrichment and atomic absorption spectrometric determination of lead, copper, cadmium and nickel in drinking water samples by use of an activated carbon column, *Analytical Letters*, 30 (15), 2801-2810.
- [22] **Yunes N., Moyano S., Cerutti S., et al., 2003.** On-line preconcentration and determination of nickel in natural water samples by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (FI-ICP-OES), *Talanta*, 59, 943.
- [23] **Narin I., Soy lak M., Elci L., et al., 2000.** Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column, *Talanta*, 52, 1041-1046.
- [24] **Sawula G.M., 2004.** On-site preconcentration and trace metal ions determination in the Okavango Delta water system, Botswana, *Talanta*, 64, 80.
- [25] **Tanaka T., Ando Y., Saitoh T., et al., 2002.** Preconcentration of traces of cobalt, nickel, copper and lead in water by thermoresponsive polymer-mediated extraction for tungsten filament electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 1556.
- [26] **Tokman N., Akman S. and Bakircioglu Y., 2004.** Preconcentration of nickel and cobalt prior to their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry using the water-soluble polymer poly(vinyl pyrrolidinone), *Microchimica Acta*, 146, 31-34.
- [27] **Cordero M.T.S., Alonso E.I.V., Rudner P.C., et al., 1999.** *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1033.
- [28] **Manzoori J.L. and Bavili-Tabrizi A., 2003.** Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt and nickel in water samples, *Microchimica Acta*, 141, 201-207.

- [29] **Chen J. and Teo K.C., 2001.** Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *Analytica Chimica Acta* 434: 325-330.
- [30] **Safavi A., Abdollahi H., Nezhad M.R.H., et al., 2004.** Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples *Spectrochim. Acta Part A*, 60, 2897-2901.
- [31] **Farghaly O.A., 2003.** Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode *Microchemical Journal*, 75, 119-131.
- [32] **Korolczuk M., 2000.** Voltammetric method for direct determination of nickel in natural waters in the presence of surfactants, *Talanta* 53, 679-686.
- [33] **Ensafi A.A. and Zarei K., 2000.** Simultaneous determination of trace amounts of cadmium, nickel and cobalt in water samples by adsorptive voltammetry using ammonium 2-amino-cyclopentene dithiocarboxylate as a chelating agent, *Talanta*, 52, 435-440.
- [34] **Yaman M., Ince M., 2006.** Solid Phase Extraction and Preconcentration of Nickel in Mineral Waters with Amberlite XAD-7 PAR-loaded and Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, 27(6), 186-192.
- [35] **Kaya G., Akdeniz I., Yaman M., 2008.** Solid phase extraction and preconcentration of nickel in water samples with activated carbon-PAR and flame atomic absorption spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, 29(4), 150-155.
- [36] **Denkhaus E. and Salnikow K., 2002.** Critical Reviews In Oncology Hematology, 42, 35-56.
- [37] **Venkatesh G, Jain AK, Singh AK. G., 2,3-dihydroxypyridine loaded amberlite XAD-2 (AXAD-2-DHP): Preparation, sorption-desorption equilibria with metal ions, and applications in quantitative metal ion enrichment from water, milk and vitamin samples, Microchimica Acta , 149, 213-221.**
- [38] **Narin I., Soylak M., 1999.** Determination of cadmium, copper, lead and nickel contents of water samples from Tabakhane River and Akkaya Dam, Nigde-Turkey after preconcentration on activated, *Fresenius Environmental Bulletin*, 8, 24-27.
- [39] **Ince M., Kaplan O., and Yaman M., 2008.** Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Copper in Mineral Waters with 4-(2-Pyridyl-Azo) Resorcinol-Loaded Amberlite XAD-7 and Flame Atomic Absorption Spectrometry *Water Environ. Res.* 80, 2104.
- [40] **N. Pourreza and Ghanemi K., 2006.** Determination of copper by flame atomic absorption spectrometry after solid-phase extraction, *Spectrosc. Lett.* 39, 127.
- [41] **Ghaedi M., Ahmadib F., Tavakoli Z., Montazerzohori M., Khanmohammadi A., Soylak M., 2008.** Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1248–1255.

- [42] **Xie F., Lin X., Wu X., Xie Z., 2008.** Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 74, 836–843.
- [43] **Jiang Z-T., Yu J.C., and Liu H-Y., 2005.** Simultaneous determination of cobalt, copper and zinc by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration on PAR-loaded ion-exchange resin, *Anal. Sci.* 21, 851.
- [44] **Kara D., Fisher A., and Hill S.J., 2005.** Preconcentration and determination of trace elements with 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4 by flow injection and atomic spectroscopy, *Analyst* 130, 1518.
- [45] **Chakrapani G., Murty D.S.R., Mohanta P.L., and . Rangaswamy R, Geochem.J. 1998.** Sorption of PAR-metal complexes on activated carbon as a rapid preconcentration method for the determination of Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and V in ground water , *Explor.* 63, 145.
- [46] **Yıldız A., Genç Ö., 1993.** Enstrümental Analiz, Ankara, 1-3.
- [47] **Sneddon J., Ch. 5, 1997.**In Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry; Settle, F., Ed.; Prentice-Hall: Upper Saddle River, Atomic Absorption Spectrometry, New Jersey.
- [48] **Malci S, Kavakli C, Tuncel A, Salih B., 2005.** Selective adsorption, preconcentration and matrix elimination for the determination of Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Cr(III) using 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol anchored poly (p-chloromethylstyrene-ethyleneglycoldimethacrylate) microbeads, *Analytica Chimica Acta*, 550, 24-32.
- [49] **Tewari P.K., Singh A.K., 2000.** Amberlite XAD-7 impregnated with Xylenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III) ions prior to their determination by flame AAS, *F. Journal Anal. Chem.*, 367, 562-567.
- [50] **Ramesh A., Mohan K.R., Sessaiah K., 2002.** Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices, *Talanta*, 57, 243-252.
- [51] **Yaman M., 1998.** Simultaneous enrichment of aluminium and lead with cupferron on activated carbon for determination in milk and fruit juices by atomic absorption spectrometry, *Mikrochimica Acta*, 129, 115-119.
- [52] **İnce,Muharrem;Kaya,Gökçe;Yaman,Mehmet.2010.**Solid Phase Extraction and Preconcentration of Cobalt in Mineral Waters with PAR-Ioaded Amberlite XAD-/ and Flame Atomic Absorption Spectrometry,*Environmental Chemistry Letters*, 8, 283-288.
- [53] **Er, Çiğdem; Şenkal, B. Filiz; Yaman, Mehmet, 2013.** Determination of Lead in Milk and Yoghurt Samples by Solid Phase Extraction Using a Novel Aminothioazopolymeric Resin, *Food Chemistry*, 137, 55-61.

[54] Biçim, Tülin; Yaman, Mehmet, 2016. Sensitive Determination of Uranium in Natural Waters Using UV-Vis Spectrometry After Preconcentration by Ion-Imprinted Polymer-Ternary Complexes, *Journal of AOAC International*, 99, 1043-1048

[55] Keskin, Gulbahar; Bakirdere, Sezgin; Yaman, Mehmet, 2015. Sensitive Determination of Lead, Cadmium and Nickel in Soil, Water, Vegetable and Fruit Samples Using STAT-FAAS After Preconcentration with Activated Carbon, *Toxicology and Industrial Health*, 31, 881-889.

[56] Timur, Irfan; Senkal, B.Filiz; Karaaslan, Nagihan M., 2011. Determination and Removing of Lead and Nickel in Water Samples by Solid Phase Extraction Using a Novel Remazol Black B-Sulfonamide Polymeric Resin, *Current Analytical Chemistry*, 7, 286-295.

[57] Karaaslan, Nagihan M.; Senkal, B.Filiz; Er, Cigdem, 2011. Solid Phase Extraction and Determination of Nickel in Water Samples by Using Novel Thiol-Containing Sulfonamide Polymeric Resin and Atomic Absorption Spectrophotometer, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 31, 2243-2248.

[58]. Timur, Irfan; Senkal, B.Filiz; Kaplan, Olcay, 2009. Synthesis of New Polymeric Resin and Its Application in Solid Phase Extraction of Copper in Water Samples Using STAT-FAAS, *Atomic Spectroscopy*, 30, 191-200.

.

ÖZGEÇMİŞ

09.08.1984 yılında Elazığ’ da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Elazığ’ da tamamladığım gibi, lisans eğitimimi de Elazığ Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ nde 2005 yılında tamamladım. Mezuniyeti takiben askerlik görevimi kısa dönem olarak 2006 yılında yerine getirdim. Aynı yıl ilaç sektöründe faaliyet gösteren özel bir şirkette çalışmaya başladım. Hala aynı sektörde çalışmaktayım. Evli ve bir kız çocuğu babasıyım.

