

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI ESER ELEMENTLERİN XAD-2000 REÇİNESİNDE**  
**ZENGİNLEŞTİRİLDİKTEN SONRA AAS İLE ANALİZLERİ**

**Celal DURAN**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**

**"Doktor"**

**Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

96713

**Enstitüye Verildiği Tarih : 18.09.2000**

**Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 13.11.2000**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ziya KILIÇ**

**Jüri Üyesi : Doç. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ**

**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU**

**TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU**  
**DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**TRABZON -2000**

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, değerli düşünceleriyle beni yönlendiren kıymetli hocam , sayın Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın çeşitli safhalarında değerli yorum ve eleştirileriyle önemli katkılarda bulunan saygıdeğer hocalarım, sayın Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye ve sayın Doç. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında madde, malzeme ve teçhizat temininde hiçbir fedakarlıktan çekinmeyen Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı, sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK'e teşekkür ederim.

Tezin yazılma ve tamamlanma aşamalarında büyük emekleri geçen kıymetli arkadaşlarım; Dr. Harun ÖZDEMİR, Arş. Gör. Murat KÜÇÜK, Arş. Gör. Miraç Nedim MISIR'a, ve emeği geçen diğer arkadaşlara teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma için maddi kaynak sağlayan K.T.Ü. Araştırma Fonu Yöneticilerine teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Spektroskopi ve Spektroskopik Yöntemler.....	3
1.2.1. X- Işınları (Rontgen ) Spektroskopisi.....	5
1.2.2. Nükleer Spektroskopi.....	5
1.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi .....	6
1.2.4. Atomik Emisyon Spektroskopisi.....	7
1.2.5. Atomik Floresans Spektroskopisi.....	8
1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	8
1.3.1. Absorpsiyon İlkeleri.....	9
1.3.2. Absorpsiyon Çizgilerinin Seçimi.....	10
1.3.2.1. Absorpsiyon Çizgilerinin Genişliği.....	10
1.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri.....	11
1.3.3.1. Işın Kaynakları.....	12
1.3.3.2. Absorpsiyon Ortamı ve Atomlaştırma Teknikleri.....	14
1.3.3.2.1. Alevle Atomlaştırma.....	14
1.3.3.2.2. Alevsiz Atomlaştırma.....	17
1.3.3.2.2.1. Soğuk Buhar Atomlaştırma Tekniği (CV-AAS).....	18
1.3.3.2.2.2. Hidrür Atomlaştırma Tekniği.....	18
1.3.3.2.2.3. Elektrotermal Atomlaştırma (ET-AAS veya GF-AAS).....	19
1.3.3.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi).....	20
1.3.3.4. Dedektör (Alıcı) .....	21

1.3.3.5. Kayıt Sistemi .....	21
1.3.5. Girişimler (Bozucu Etkiler).....	21
1.3.5.1. Kimyasal Girişimler.....	21
1.3.5.2. Fiziksel Girişimler.....	22
1.3.5.3. İyonlaşma Girişimi.....	22
1.3.5.4. Spektral Girişimler.....	23
1.3.5.5. Zemin Girişimi.....	23
1.3.6. AAS ile Analiz.....	25
1.3.6.1. Kalibrasyon Eğrisi Yöntemi.....	25
1.3.6.2. Standart Ekleme Yöntemi.....	26
1.3.7. Verilerin Değerlendirilmesinde Genel Kavramlar.....	27
1.3.7.1. Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection).....	27
1.3.7.2. Tayin Sınırı (Limit of Quantification).....	27
1.3.7.3. Doğrusal veya Dinamik Aralık (Dynamic Range) .....	27
1.3.7.4. Duyarlılık, Hassasiyet (Sensitivity).....	27
1.3.7.5. Tekrarlanabilirlik , Kesinlik (Precision).....	28
1.3.7.6. Doğruluk (Accuracy).....	28
1.3.7.6. Güven Sınırı (Confidence Limits).....	28
1.3.7.7. Sinyal/Gürültü Oranı (Signal to Noise Ratio).....	29
1.4. Eser Elementler, Zenginleştirme Yöntemleri ve Analizleri.....	29
1.4.1. Zenginleştirme Şartları İncelenen Eser Elementler.....	29
1.4.1.1. Krom (Cr).....	29
1.4.1.2. Kobalt (Co).....	30
1.4.1.3. Bakır (Cu).....	30
1.4.1.4. Demir (Fe).....	31
1.4.1.5. Nikel (Ni).....	31
1.4.1.6. Mangan (Mn).....	32
1.4.1.7. Kadmiyum (Cd).....	32
1.4.1.8. Kurşun (Pb).....	33
1.4.2. Eser Element Tayini ve Karşılaşılan Problemler.....	33
1.4.3. Zenginleştirme (Ön Deriştirme) Yöntemleri.....	35
1.4.3.1. Çöktürme ve Birlikte.....	35
1.4.3.2. Çözücü Ekstraksiyonu (Özütleme) Yöntemi.....	36

1.4.3.3. Elektrokimyasal Yöntemler.....	38
1.4.3.4. Buharlaştırma Yöntemi.....	39
1.4.3.5. Filtrasyon.....	40
1.4.3.6. Flotasyon .....	40
1.4.3.7. Tutunma (Sorpsiyon) Yöntemleri.....	41
1.3.4.8. Diğer Yöntemler.....	41
1.4.4. Tutunma (Sorpsiyon) Yöntemiyle Zenginleştirme.....	42
1.4.4.1. İyon Değişirme Yöntemi.....	44
1.4.4.2. Adsorpsiyon Yöntemiyle Zenginleştirme.....	47
1.4.4.2.1. Aktif Karbonda Adsorpsiyon.....	48
1.4.4.2.2. Sentetik Polimerlerde Adsorpsiyon.....	49
1.4.4.2.2.1. Amberlit Reçinelerinde Adsorpsiyon.....	50
1.4.5. XAD Reçineleri ile Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları.....	51
<b>2. YAPILAN ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>56</b>
2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz, Malzeme , Kimyasal ve Çözeltiler....	56
2.1.1. Cihazlar.....	56
2.1.2. Malzemeler.....	57
2.1.3. Kimyasallar.....	57
2.1.3.1 Standartlar.....	57
2.1.4. Çözeltilerin Hazırlanması.....	59
2.1.4.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	59
2.1.4.2. Diğer Çözeltilerin Hazırlanması.....	60
2.2. Elementlerin Zenginleştirilmesi.....	60
2.2.1. Mini Kolonun Hazırlanması.....	60
2.2.2. Metal Şelatlarının Kolonda Tutulması.....	62
2.2.3. Metal Şelatlarının Kolondan Alınması.....	62
2.2.4. Matriks Değişirme.....	62
2.3. Zenginleştirilen Elementlerin AAS ile Analizleri.....	63
2.3.1. Çalışma Grafiklerinin Çizilmesi.....	63
2.3.2. Analizler ve Sonuçların Hesaplanması.....	63
<b>3. BULGULAR.....</b>	<b>66</b>
3.1.1. pH Etkisi.....	66
3.1.2. Eluent Cinsinin Etkisi.....	66

3.1.3. Eluent Derişiminin Etkisi.....	68
3.1.4. Eluent Hacminin Etkisi.....	69
3.1.5. Reçine Tanecik Boyutunun Etkisi.....	69
3.1.6. Reçine Miktarının Etkisi.....	69
3.1.7. Kompleksleştirici Derişiminin Etkisi.....	74
3.1.8. Çözelti Hacminin Etkisi.....	74
3.19. Çözeltinin Kolondan Geçiş Hızının Etkisi.....	74
3.110. Ortam Bileşenleri (Matriks) nin Etkisi.....	78
3.1.11. Reçine Kapasitesi.....	78
3.1.12. Kompleksleştirici İave Etmeden Geri Kazanım.....	78
3.2. Yöntemin İstatistiksel Değerlendirilmesi.....	81
3.3. Yöntemin Akarsu Örneklerine Uygulanması.....	82
3.4. Yöntemin Doğruluğu.....	84
3.5 Yöntemin Mangan Tuzlarına Uygulanması.....	85
3.5.1. Mangan Tuzlarının Geri Kazanıma Etkisi.....	85
3.5.1.2. Bazı Mangan Tuzlarında Eser Element Tayinleri.....	86
<b>4. TARTIŞMA</b> .....	<b>88</b>
<b>5. SONUÇ</b> .....	<b>93</b>
<b>6. KAYNAKLAR</b> .....	<b>94</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>111</b>

## ÖZET

Bu çalışmada daha önce eser element zenginleştirilmesinde kullanılmamış Amberlit XAD-2000 reçinesi ile Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Mn, Cd ve Pb elementlerinin zenginleştirilme şartları incelenmiştir. Çalışılan elementlerin eser seviyedeki derişimlerini içeren çözeltide APDC (amonyum pirrolidin ditiyokarbamat) ile metal şelatları oluşturulup XAD-2000 dolgulu mini kolondan geçirilerek değişik şartlarda geri kazanma verimleri ve optimizasyonu araştırılmıştır.

Geri kazanma şartları olarak; pH, eluent cinsi, eluent hacmi ve derişimi, reçine miktarı ve boyutu, kompleksleştirici derişimi, çözelti hacmi, ortam bileşenlerinin (matriks) etkisi, çözeltilinin kolondan geçiş hızının etkisi ve reçine kapasitesi çalışılmıştır.

pH 'ın geri kazanıma etkisinde; pH 2-12 arasında çalışılan elementlerden Cd, pH 2-7 arasında kantitatif, Co, Cu, Ni ve Pb kantitatif yakın geri kazanılabilmektedir. Bu şartlarda Fe, Cr ve özellikle Mn'in geri kazanımı düşük bulunmuş fakat bu elementler için pH 12'de % 78-86 arasında bir geri kazanım elde edilebilmiştir. Optimizasyon için pH 6 seçilerek diğer şartlarda geri kazanım verimleri incelenmiş, eser elementler alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edilmiştir.

Çalışılan elementler için yöntemin istatistiksel değerlendirilmesinde; ortalama geri kazanım % 91.4 - 95.8, bağıl standart sapma 2.1-6.1, güven aralığı 1.6-4.1, gözlenebilirlik sınırı 11-38 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu iyi bilinen MIBK ile ekstraksiyon yöntemiyle ve SLEW-2 deniz suyu referans standardı ile karşılaştırılmıştır.

Yöntem, Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki akarsulara ve bazı mangan tuzlarına uygulanmıştır. Cu, Co, Cd, Ni ve Pb sırasıyla; akarsularda 2.8-27.2, 1.0-3.4, 0 - 0.7, 1.1-4.8, 2.5-14.0, µg/L, mangan tuzlarında 1.2-1.8, 0.5-0.9, 0.9-1.9, 0.4-0.6, ve 6.3-7.4 µg/g olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Zenginleştirme, ön derişirme, eser element, adsorpsiyon, XAD-2000 reçinesi, atomik absorpsiyon spektroskopisi, akarsu, mangan tuzları.

## SUMMARY

### **Analysis of Some Trace Elements with AAS after Enrichment on XAD-2000 Resin**

The enrichment conditions of Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Mn, Cd and Pb with Amberlit XAD-2000 resin, which have not been used in the enrichment of trace elements earlier, were investigated in the current study. After the trace quantities of the metals of interest were solvated and chelated with APDC (ammonium pyrrolidine dithiocarbamate), recovery yield and optimization conditions were studied by passing the preparations through mini columns filled with XAD-2000 resin.

Recovery conditions including pH; type, volume and concentration of eluent; quantity and size of resin; concentration of complexing agent; solution volume; effects of matrix constituents; solution flow rate through column; and resin capacity were studied.

The effect of pH on recovery was studied in the pH range of 2 to 12. Among the metals studied, Cd could be recovered quantitatively, and Cu, Co, Ni and Pb could be recovered almost quantitatively at pH 2-7, while the recovery of Fe, Cr and more specifically Mn at this pH were found to be low. However, these metals showed 78-86% recovery at pH 12. pH 6 was selected for the optimization, and recovery yield for other conditions were investigated. Trace metals were quantitated with Flame Atomic Absorption Spectrometer.

After the statistical analysis of the data collected was performed, mean recovery of 91.4-95.8 %, percent relative standard deviation of 2.1-6.1, confidence limits of 1.6-4.1, and detection limits of 11-38 mg/L were found. The accuracy of the method was tested with the well known method of extraction with MIBK and with the use of SLEW-2 sea water reference standard.

The method was applied to the river waters of East Black Sea Region and some manganese salts. The metal concentrations were found to be 2.8-27.2, 1.0-3.4, 0.2-1.4, 1.2-4.8 and 2.5-14.0  $\mu\text{g/L}$  in river waters, and 1.2-1.8, 0.5-0.9, 0.9-1.9, 0.4-0.6 and 6.3-7.4  $\mu\text{g/g}$  in manganese salts for Cu, Co, Cd, Ni and Pb respectively.

**Key Words:** Enrichment, preconcentration, trace element, adsorption, XAD-2000 resin, atomic absorption spectroscopy, river water, manganese salts.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin kısımları.....	12
Şekil 2. Oyuk katot lamba.....	12
Şekil 3. Atomlaştırma kısmında gerçekleşen olaylar.....	15
Şekil 4. Civa tayin düzeneği.....	18
Şekil 5. Hidrür oluşturma düzeneği.....	18
Şekil 6. Rezorans çizginin Zeeman bileşenleri.....	24
Şekil 7. Kalibrasyon grafiği.....	25
Şekil 8. Standart ekleme yöntemi.....	26
Şekil 9. Bir reçinenin mikro yapısı ve moleküler adsorpsiyonu.....	48
Şekil 10. Eser elementleri zenginleştirme düzeneği.....	61
Şekil 11. Cr, Co, Cu ve Fe için çalışma grafikleri.....	64
Şekil 12. Ni, Mn, Cd ve Pb için çalışma grafikleri.....	65
Şekil 13. pH'ın geri kazanıma etkisi.....	67
Şekil 14. Eluent derişiminin geri kazanıma etkisi.....	70
Şekil 15. Eluent hacminin geri kazanıma etkisi.....	71
Şekil 16. Reçine boyutunun geri kazanıma etkisi.....	72
Şekil 17. Reçine miktarının geri kazanıma etkisi.....	73
Şekil 18. Kompleksleştirici derişiminin geri kazanıma etkisi.....	75
Şekil 19. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi.....	76
Şekil 20. Kolondan geçiş hızının geri kazanıma etkisi.....	77
Şekil 21. Reçine kapasitesi.....	80

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Spektroskopik yöntemlerin sınıflandırılması.....	4
Tablo 2. AAS'nde kullanılan bazı alev türleri.....	17
Tablo 3. Alevle grafit fırının karşılaştırılması.....	20
Tablo 4. Çözücü ekstraksiyon yöntemiyle yapılan bazı önderiştirme çalışmaları...	37
Tablo 5. Bazı amberlit reçineleri ve özellikleri.....	39
Tablo 6. AAS cihazının çalışma şartları.....	56
Tablo 7. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri.....	58
Tablo 8. pH'ın geri kazanıma etkisi.....	67
Tablo 9. Eluent cinsinin geri kazanıma etkisi.....	68
Tablo 10. Eluent derişiminin geri kazanıma etkisi.....	70
Tablo 11. Eluent hacminin geri kazanıma etkisi.....	71
Tablo 12. Reçine boyutunun geri kazanıma etkisi.....	72
Tablo 13. Reçine miktarının geri kazanıma etkisi.....	73
Tablo 14. Kompleksleştirici derişiminin geri kazanıma etkisi.....	75
Tablo 15. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi.....	76
Tablo 16. Kolondan geçiş hızının geri kazanıma etkisi.....	77
Tablo 17. Ortam bileşenlerinin geri kazanıma etkisi.....	79
Tablo 18. Reçine kapasitesi.....	80
Tablo 19. Kompleksleştiricisiz geri kazanım.....	81
Tablo 20. Zenginleştirme çalışmasının istatistiksel değerlendirilmesi.....	82
Tablo 21. Çeşitli su örneklerinde XAD-2000 yöntemi ve MIBK ekstraksiyon yöntemiyle bulunan eser element analiz sonuçları.....	83
Tablo 22. MIBK ekstraksiyon yöntemi ve yeni yöntemle bulunan analiz sonuçlarına, t- student testinin uygulanması ve karşılaştırılması.....	84
Tablo 23. SLEW-2 referans standardı için bulunan sonuçları.....	85
Tablo 24. SLEW-2 deniz suyu referans standardında yapılan; Cu, Ni ve Co analiz sonuçlarına uygulanan t- student testi ve yöntemlerin karşılaştırılması...	85
Tablo 25. Mn tuzlarının geri kazanıma etkisi.....	86
Tablo 26. Mn tuzlarında bulunan eser element derişimleri.....	87

## SEMBOLLER DİZİNİ

APDC	: Amonyum Pirrolidin Ditiyokarbamat
ASV	: Anodik Sıyırma Voltametrisi
EDTA	: Etilen Diamin Tetraasetikasit
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
GFAAS	: Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
8-HQ	: 8-Hidrosikinolin
ICP-AES	: İndüktif Bağlantılı Plazma Emisyon Spektrometrisi
kV	: Kilovolt
MIBK	: Metil İzobutil Keton
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
NaDDC	: Sodyum Dietil Ditiyokarbamat
nm	: Nanometre
nM	: Nanomolar
PMDC	: Pentametilen Ditiyokarbamat
ppb	: Milyarda Kısım
ppm	: Milyonda Kısım
SLEW-2	: Deniz Suyu Standardı (Nearshore Seawater Research Council of Canada)
UV-Vis	: Ultraviyole - Görünür Bölge Spektrometrisi
XAD	: Amberlit Reçinelerinin Adsorpsiyona Uygun Türleri
XRFS	: X- Işınları Floresans Spektrometrisi
µg , µL	: Mikrogram, Mikrolitre

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Teknolojik gelişmeyle birlikte artan çevre kirliliği ve bunun önemli bir boyutu olan eser elementlerin nitelik ve nicelik açısından daha fazla araştırılması gereği, canlı hayat açısından zorunlu hale gelmiştir.

İnsan ve diğer canlılardaki eser elementlerin, belirli sınırlar içinde bir denge halinde var olması (bazılarının hiç olmaması) gerekliliği bu konudaki hassasiyeti daha da artırmaktadır. Bazı elementlerin çok az miktarlarının bile canlı organizmayı yok edebilecek durumda olması, eser elementlerin hayatsal faaliyetler üzerindeki etkinliğini açıkça ortaya koymaktadır [1,2].

Atmosfer, su ve topraktaki eser elementlerin dengesi gün geçtikçe değişmektedir. Buna doğal dengelerden ziyade yapay unsurlar daha çok sebep olmaktadır. Sanayileşme ve atıklar bu konudaki en büyük problemdir [3].

Diğer yandan teknoloji ve sanayi açısından da eser elementler oldukça önemlidir. İleri teknoloji ürünü malzemelerde kullanılan düşük oranlardaki elementler, malzemenin özelliğini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Eser element analizleri, biyoloji, tıp, ziraat, elektronik, hammadde, kalite kontrol, farmakoloji, ilaç sanayi, ileri teknoloji ürünü malzemeler ve çevre kirliliği açısından oldukça önem taşımaktadır. Kısaca eser elementler, canlı hayatı çevreyi ve tüm bilim alanlarını her yönüyle ilgilendirmektedir [4].

Son yıllarda eser element analizleri Analitik Kimyada yaygın olarak çalışılmakta olup, her geçen gün artan ilgi ve ihtiyaca paralel olarak, geliştirilen değişik yöntemlerle eser miktarlar çevresel örneklerde de tayin edilmektedir [5-7].

Eser analizler, bir ana (major) bileşen yanında söz konusudur. Bir ana bileşen ya da bileşenler yanında eser düzey genelde, %  $10^{-2}$  (100 ppm) den daha düşük olan miktarlar olarak tanımlanır. %  $10^{-6}$  (0.01 ppm) dan daha düşük düzeyler ise, ultra eser düzey olarak kabul edilir. Bazen de eser düzeyler, mutlak olarak kütle, mol veya tanecik cinsinden verilebilmektedir [8].

Birçok kimyasal analiz yöntemi, eser elementle bileşenler arasındaki büyük derişim farkı sebebiyle kullanılamazlar. Doğrudan kullanılabilen yöntemler oldukça az sayıdadır. Nötron Aktivasyon Analizi (NAA) [9], Anodik Sıyırma Voltametri (ASV) [10-12], Atomik Emisyon Spektroskopisindeki (AES) bazı yöntemler [13-17] ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) [18-20] örnek olarak verilebilir. Eser element tayinlerinde AAS; pratikliği, fazla pahalı olmaması, analiz süresinin kısalığı tayin sınırının düşüklüğü ve çok sayıda element için kullanılabilirliği açısından oldukça uygun ve yaygın kullanılan bir yöntemdir.

Alev atomlaştırılmalı AAS'lerin bazı durumlarda tayin kapasitelerinin yetersiz oluşu, alevsiz AAS'nin gelişmesine sebep olmuştur. Alevsiz AAS, tayin kapasitesini artırmasına rağmen bazı dezavantajları da beraberinde getirmiştir. Örneğin atomlaştırıcıya kesikli verilmesi, daha da belirginleşen ortam (matriks) etkisi, tuz oluşumunun neden olduğu ışın saçılmaları, moleküler absorpsiyon ve kararlı bir başka bileşiğe dönüşen element atomları gibi etkileri önlemek için birtakım çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bir tanesi, eser elementin, ana bileşenden veya ortamdan ayrılıp nispeten daha küçük bir çözelti hacminde deriştirilmesidir. Analitik kimyada bu tekniğe *zenginleştirme* veya *ön deriştirme* denir [21,22].

Analitik kimyada zenginleştirme işleminde eser elementler, bir başka ortama alındığı için, çoğu zaman ortam değişimi söz konusudur. Sık kullanılan zenginleştirme yöntemleri; özütleme (ekstraksiyon), iyon değiştirme, katı faz üzerinde biriktirme, çöktürme ve birlikte çöktürme, elektrolitik ön deriştirme değildir. Bunlardan başka çok sayıda değişik amaçlar için geliştirilmiş zenginleştirme yöntemleri de mevcuttur [23,24].

Son yıllarda adsorpsiyonla biriktirme yöntemiyle zenginleştirme çalışmaları artmıştır. Bu amaçla çok sayıda değişik adsorbanlar kullanılmaktadır [25]. Uzun zamandır kullanılan aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, bazı kompleksleştiricilerle modifiye veya immobilize (sabitleme) edilmiş polimerik maddeler veya metallerin bazı ligantlarla oluşturulmuş şelatlarının bazı adsorbanların yüzeyinde biriktirmek suretiyle yapılan ön deriştirme teknikleri artarak yaygınlaşmaktadır [26].

Son yıllarda ise, sentetik polimerler (reçine) bu tür bir zenginleştirmede oldukça sık kullanılmaktadır. Daha çok çapraz bağlı kopolimerler (anyon değiştirici, katyon değiştirici ve iyonik olmayan gruplar) zenginleştirme için uygun görülmektedir [27].

Bunlardan en çok bilinen bir grup Amberlit türü reçinelerdir. XAD türü Amberlitler, organik maddeleri ve kompleksleri yüzeyde oldukça iyi adsorbe ederler [27-29]. Amberlit

XAD türü reçinelerde yapılan pek çok zenginleştirmede özellikle geçiş metallerinin amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) [30-34], sodyum dietil ditiyokarbamat (NaDDC) [35,36], 8-hidroksikinolin (8-HOQ) [37-42], 1,10 fenantrolin [43-45], difenil karbazit [45,46], potasyum etil ksantat [18,47], humik ve fulvik asitler [11,48-52], 1-(2-piridilazo)-naftol (PAN) [53,54], tiyosiyanat (rodanür) [55-57] ve ditizon [58,59] gibi ligantlarla verdiği kompleksler kullanılmış, geri kazanma çoğu zaman kantitatif olarak (>%90-95) sağlanmıştır. Bunların analizleri, Spektrofotometrik (UV-VIS) [46,52,60-67], X-Ray Floresans Spektroskopisi (XRFS) [68,69], X-Ray Difraksiyon Spektroskopisi [70], Gama-Ray Difraksiyon Spektroskopisi [69,71,72], İndüktif Bağlantılı Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) [14,39,73-75], Nötron Aktivasyon Analizi (NAA) [9,46,71,76], Atomik Absorbsiyon Spektroskopik (AAS) [77-97] yöntem ve değişik pek çok yöntemlerle yapılmıştır [41,98-103].

Bu çalışmada, oldukça geniş bir pH aralığında pek çok elementle kararlı kompleksler veren APDC [21] kompleksleştirici olarak seçilmiş ve daha önce eser element zenginleştirilmesinde çalışılmamış olan XAD-2000 reçinesinde metal komplekslerinin geri kazanılma şartları incelenmiştir. Pek çok analitik değişken (pH, eluent cinsi, hacmi ve derişimi, kompleksleştirici miktarı, reçine miktarı ve boyutu, ortam bileşenlerinin etkisi gibi) açısından şartlar optimize edilmiştir. Analizlerde alevli AAS kullanılmış, bu yöntemle Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn ve Pb elementlerinin zenginleştirme şartları incelenerek optimum pH 6 da 5 element (Cd, Co, Cu, Ni, Pb) kantitatif geri kazanılabilmıştır [104].

## 1.2. Spektroskopi ve Spektroskopik Yöntemler

Hem dalga, hem tanecik karaktere sahip olan elektromanyetik ışınma  $3 \cdot 10^{-11}$  ile  $3 \cdot 10^3$  cm dalga boyu aralığında bulunabilen fotonlar kümesidir. Spektroskopi, bir maddenin elektromanyetik ışın etkileşmesi sonucunda ışının karakterindeki (şiddet, absorplanma, yayılma, dispersiyon, yansıma, dağılma, saçılma gibi) değişiklikleri belirleme ve yorumlama esasına dayanır. Etkileşme esnasında madde (atom, molekül veya iyon) bir enerji düzeyinden diğer bir enerji düzeyine geçer veya madde bir manyetik alanda değişik enerji düzeylerinde geçişler yapabilir. İşte bu değişikliklerin ölçülmesi, spektroskopinin temelini oluşturur [105-107]. Işın-madde etkileşiminde madde; moleküler, elektronik (iç veya dış kabuk) veya nükleer geçişler yapar. Bu türlerin incelenmesine göre spektroskopik yöntemler sınıflandırılmıştır (Tablo 1).

Tablo 1. Spektroskopik Yöntemlerin Sınıflandırılması [108]

ATOMİK SPEKTROSKOPİ	MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	DİĞER SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER
1- AAS (Atomik Absorpsiyon Sp.)	1- UV (Ultra Viyole Sp.)	1- Nükleer Sp.
2- AES (Atomik Emisyon Sp.)	2- VIS (Görünür Bölge Sp.)	a- $\gamma$ -Işınları Sp.
3- AFS (Atomik Floresans Sp.)	3- IR (Infrared Sp.)	b- NAA (Nötron Aktivasyon Anlz.)
	4- NMR (Nükleer Magnetik Sp.)	c- Mösbauer Sp.
	5- ESR (Elektron Spin Rezonans Sp.)	2- X-Işınları Sp.
	6- MS (Kütle Sp.)	a- X-Işınları Emisyon Sp.
	7- RS (Raman Sp.)	b- X-Işınları Absorpsiyon Sp.
	8- LS (Luminesans Sp.)	c- X-Işınları Difraksiyon Sp.
	a- Floresans Sp.	d- X-Işınları Floresans Sp.
	b- Fosforesans Sp.	3- Fotoelektron Sp.
		4- Flaş Fotoliz Sp.
		5- Penning İyonlaşma Sp.
		6- Mikrodalga Sp.

### 1.2.1. X- Işınları (Rontgen) Spektroskopisi

Bir atom elektronlarının iç tabakaları arasındaki geçişleri esnasındaki enerji değişmelerinin incelenmesi esasına dayanır. 0.01-10 nm dalga boyu arasında değişen X ışınları iç kabuklarda oluşturulan boşluğa dış kabuk elektronunun geçişi sırasında yayılır. Kaynak ışın, 0.1 mmHg basınçla 30-60 kV enerji ile anottan katoda sıçrayan elektronlar, katod elektrodu element atomlarının iç tabakalarındaki bir elektronu çıkarır. Elektron, pozitron ve alfa tanecikleri bu iç kabuk boşluğunu oluşturmada kullanılır veya iç kabuk elektronu yüksek enerjili X- ışınları ile uzaklaştırılır. Diğer yörüngelerden bu yörüngeye bir elektron düşer ve aradaki enerji farkı X- ışını olarak yayınlanır [106].

Tayinde diğer spektroskopik yöntemlerde olduğu gibi bir kalibrasyon grafiği hazırlanır. Elementin belli bir dalga boyunda floresans ışımının şiddeti bir standart ile karşılaştırılır. X-ışınları ile yapılan kantitatif spektrokimyasal analizlerde örneğin hazırlanması, örneğin yapısı, içerdiği elementler, örnek kalınlığı, parçacık büyüklüğü önemlidir [109].

X-Işınlının kimyasal analizde kullanılmasının önemli üstünlüğü, bunların absorpsiyon ve emisyon spektral çizgilerinin sayısının az oluşu, dolayısıyla spektrumların basit oluşudur [110].

### 1.2.2. Nükleer Spektroskopi

**Aktivasyon Analiz Tekniği:** Aktivasyon analizi, bir örnek içindeki elementleri nötron, foton veya yüklü parçacıklarla bombardıman edilerek radyoaktif hale getirilmesi, meydana gelen radyoaktif çekirdeğin yarı ömrünün ve yaydığı radyasyonun enerjisinin tayin edilmesi ile cinsinin belirlenmesi ve yine yayılan radyasyonun şiddetinin ölçülmesi ile de miktarının bulunması esasına dayanır. Bir hedef çekirdeğin nötronla bombardımanı sonucu oluşan nükleer reaksiyon ve ortaya çıkan ürün çekirdeğin parçalanması aşağıdaki gibidir.



Burada kararlı A izotopu B\* aktif çekirdeğini oluşturmuş daha sonra bu da parçalanarak kararlı C izotopuna dönüşmüştür.  $\lambda B$ , B\* aktif çekirdeğin parçalanma



sabitidir. Bombardıman için nötron seçilmesi onun termik halde yüksek olan yakalanma ihtimaliyetindedir. Yüklü parçacıklarla yapılan aktivasyon analizi çok sayıda reaksiyonun işe karışması sebebiyle sınırlıdır. Bu yöntemde de bir standartla karşılaştırma yapılır. Örneğe benzer bir standart aynı kompozisyonda hazırlanır ve aktiflenir. Böylece birçok hata ortadan kaldırılmış olur. Kalitatif analiz sonucu elde edilen elementlere göre, uygun standartlar hazırlanarak ve standart örnek ile birlikte aynı anda aktiflenerek kantitatif analiz yapılır. Tayin limiti  $10^{-3}$  ng'a kadar düşmektedir [105,106,111,112].

**Gamma ( $\gamma$ ) Spektroskopisi:** Aktivasyon analizinde olduğu gibi radyoaktif hale getirilen bir çekirdeğin yaydığı gamma ışınlarının ölçülmesi esasına dayanır. Basit şekliyle, uygun bir gamma sayıcısı, yüksek voltaj kaynağı, yükselteç, puls yüksekliği analizörü ve yazıcıdan ibarettir. Sayacın kristali, önüne yerleştirilen radyoaktif örnekten çıkan gamma ışınları kristal içinde değişik yollarla enerjilerini kaybederken soğurulan enerji ile orantılı olarak analizörde pik yüksekliklerine göre ayrılarak fotopikleri verirler. İzotop tanıma ve miktar tayininde kullanılan sayacın büyük önemi vardır. Gazlı sintilasyon ve katihal gibi çeşitli sayaçlar kullanılmaktadır [106,112].

**İzotop Seyreltme Yöntemi:** Bu yöntem oldukça hassas ve seçimliliği yüksektir. Direkt ve düşük stokiyometrik izotop seyreltme olmak üzere iki türü vardır.

Miktarı bilinen bir örneğe tayini yapılacak izotopun, aktivitesi belli standardından (element veya bileşik) yine bilinen bir miktarı ilave edilir. Karışım homojenleştirildikten sonra, örnekten tayini yapılacak izotop (element) ve aktif izotop bir ayıraç ile ayrılır. Ayrılan bileşiğin bilinen bir miktarının aktivitesi ölçülerek radyoaktif ve radyoaktif olmayan izotopların yüzdeleri hesaplanır. Bileşiğin stokiyometrisi belli ve saf olmalıdır. Ayırmanın kantitatif olması gerekmez. 30 kadar element bu yöntemle tayin edilebilmektedir [105].

### 1.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Bu spektroskopik yöntem ile ilgili ayrıntılı bilgi bölüm 1.3'de verilmiştir.

#### 1.2.4. Atomik Emisyon Spektroskopisi

Esası, uyarılan atom elektronlarının temel hale dönerken yaydıkları (UV ve görünür) ışının ölçülmesine dayanır. Analiz için örnekteki element atomları uygun bir uyarma kaynağı ile uyarılır. Her yöne yayılan ışınların belirli bir uzay açısı içindeki bir kesiti spektral cihazın optiğine düşürülüp dalga boylarına ayrılır ve maddenin bir atomik spektrumu oluşturularak analitik sinyallere çevrilir. İyi bir spektral analiz için mümkün olan büyük akıda ışın cihaz optiğine düşürülmelidir [113].

Atomik emisyon spektroskopisi, uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre sınıflandırılır. Uyarmanın alevle yapıldığı yöntem *alevli atomik emisyon spektroskopisi* (F-AES) denir. Alev dışındaki uyarma düzeneklerinin kullanıldığı cihazlarda sadece uyarıcı kaynağın değişik olmasından başka bir özellik yoktur.

Elektriksel uyarımda doğru akımla (dc) elde edilen elektrik arkı kullanılır (ET-AES veya GF-AES). Elektrotlar arasında uygulanan 10-50 V'luk bir gerilimle, 1-25 amper değerinde bir elektrik arkı oluşturulur. Bu esnada sıcaklık 4000-7000 °C arasındadır. Bu sıcaklık tüm elementlerin atomlaşması ve uyarılması için yeterlidir. Doğru akım yerine alternatif akım (ac) kullanıldığı da olur. Fakat boşalma sürekli olmadığından duyarlılık doğru akıma göre daha düşüktür [106].

Bir diğer uyarma kaynağı kıvılcımdır. Yüksek akım yoğunluğunda 50 Hz'lik frekansa sahip kondansatör boşalımı ile olur. 30000-40000 °C sıcaklığa ulaşılabilir. Elde edilen spektrumlar hemen hemen iyonik çizgilerden oluşur. Bu yöntem (spark-AES) daha çok uyarılma enerjileri yüksek elementlere uygulanır. Tekrarlanabilirlik yüksek olsa da ark tekniğine göre duyarlılık daha düşüktür [106,111].

Son zamanlarda plazma oluşturma tekniği kullanılmaktadır. Yaygın olarak bilinen tür indüktif eşleşmiş plazma (ICP) dır. Bu yöntemde (ICP-AES) uyarılan atomlar iyonik gaz halindedir. Plazma argon gazı ile oluşturulur. 6000-10000 °C arası sıcaklığa ulaşılır [105,106].

AES'de lazer, katı örneklerden atom buharı elde etmek için kullanılır. Bu düzenekte uyarma yine ark ile yapılır.

Pratikte emisyon spektroskopisi her tür örnekte hemen tüm elementlerin nitel ve nicel analizlerinde kullanılabilir. Aynı anda tüm elementlerin tayini mümkündür. Katı, sıvı ve gaz halindeki örnekler analiz edilebilirler. Katı için 100 mg, sıvı için 100 µL analiz

örneği yeterlidir. Tayin sınırı katı örnekler için 0,1-100 ng/g, sıvı örnekler için 0,01-10 ng/mL dir. Seçicilik ve kesinlik iyi, tayin kapasitesi yüksektir [111,113].

### 1.2.5. Atomik Floresans Spektroskopisi (AFS) [105,106,111]

Atomların uyarılması bir ışık kaynağından yapılan ışımaya absorplanması ile gerçekleşiyorsa uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların temel enerji düzeyine dönerken yaydıkları ışımaya ölçülmesi ilkesine dayanan yöntem *atomik floresans spektroskopisi* (AFS) adı verilir. AFS'nin dört temel türü vardır.

Yayılan ışımaya absorplanan ışımaya ile aynı dalga boyunda olduğu türe, *rezonans floresans* denir. Nicel analizde genelde bu tür kullanılır.

Uyarılmış enerji düzeyindeki atom ışımaya yaparak ilk uyarıldığı düzeyden daha yüksek bir enerji düzeyine döner. Bu durumda yayılan floresans ışımaya dalga boyu absorplanan ışımaya dalga boyundan daha büyüktür. Bu tür, *direkt-hat (stokes) floresans* olarak adlandırılır.

*Basamaklı floresans* olarak bilinen üçüncü tür de bir direkt-hat floresans türüdür. Farkı, uyarılmış enerji düzeyindeki atomun ışımaya yoldan daha düşük bir enerji düzeyine geçmesi ve bu düzeyden temel düzeye dönerken floresans ışımaya yaymasıdır.

Bazı hallerde uyarılmış atom, yüksek enerjili taneciklerle çarpışarak daha yüksek enerjili uyarılmış hale çıkabilir. Bu halden temel düzeye ya da temel düzeyin üstünde bir enerji düzeyine dönmesi sırasında bir enerji yayımlar. Her iki durumda da yayılan ışımaya *ısısal destekli floresans* adı verilir.

AFS'nin AES'den farkı, floresans ışımaya şiddetinin uyarılmayı sağlayan ışın kaynağına dik bir açıda ölçülmesidir. Sürekli ışın kaynağı olarak ksenon ark lambası, çizgi spektrumu veren ışın kaynağı olarak oyuk katot lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları ve lazer kullanılır. Yöntemin duyarlılığı ışın kaynağının şiddeti ile doğru orantılıdır.

### 1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

AAS, gaz fazındaki izole bir atomun bir kaynaktan enerji alarak uyarılması esasına dayanır.

İlk defa Wollaston (1802) ve Frounhofer (1814) güneş ışığının spektrumlarını incelerken çok sayıda siyah çizgi olduğunu gözlemişlerdir. Daha sonraları Kirschhoff ve

Bunsen (1860) bu çizgilerin güneş ışığının belli dalga boylarının absorplandığından kaynaklandığını keşfetmişlerdir. Kirchoff çalışmalarının sonunda bir elementin emisyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yaptığını ispatlamıştır [114].

AAS Walsh, Alkemade ve Milatz'ın (1955) çalışmalarıyla gelişmiş, ilk AAS cihazının yapılmasında (1957) Walsh'ın önemli katkıları olmuştur. Ticari olarak 1960'da piyasaya sürülmüştür. Daha sonra L'vov ve Massmann alevsiz AAS'yi geliştirerek kimyasal analizde önemli bir tekniğin temellerini atmışlardır [8,114].

### 1.3.1. Absorpsiyon İlkeleri

Kuantum teorisine göre bir atom tarafından  $h\nu$  kadar bir enerji absorplanırsa atomun temel enerji düzeyindeki değerlik elektronu, enerjisi daha büyük olan kararsız enerji düzeylerine geçer. Bu durumda enerji değişimi;

$$\Delta E = E_u - E_o = h\nu = hc/\lambda \quad (2)$$

eşitliği ile verilir.

Burada;  $\Delta E$  enerji farkı,  $E_u$  uyarılmış atomun enerjisi,  $E_o$  temel haldeki atomun enerjisi,  $h$  planck sabiti,  $\nu$  absorplanan ışının frekansı,  $\lambda$  ışının dalga boyu,  $c$  ışık hızıdır [115,116].

Bir ışın fotonunun bir atom tarafından absorpsiyonu

$$I = I_o \cdot e^{-kdc} \quad (3)$$

eşitliği ile verilir.

Burada;  $I_o$  gelen ışının şiddeti,  $I$  absorpsiyondan sonraki ışının şiddeti,  $k$  absorpsiyon katsayısı,  $d$  absorpsiyon hattının derinliği,  $C$  derişimdir [115,117].

Spektroskopik yöntemlerde absorpsiyon ( $A$ ),

$$A = \log I_o/I \quad (4)$$

eşitliği ile verilir.

Absorbans, absorpsiyon yapan taneciklerin sayısı ile doğru orantılıdır. Uyarılmış atom sayısının ( $N_u$ ), temel enerji düzeyindeki atom sayısına ( $N_o$ ) oranı *Boltzman eşitliği* ile verilir.

$$N_u / N_o = A \cdot e^{(-\Delta E/kT)} \quad (5)$$

Burada A; belirli bir sistem için istatistiksel sabit, E; uyarma enerjisi, T; sıcaklık (K), k; Boltzman sabitidir. Eşitliğe göre artan sıcaklıkla  $N_u / N_o$  oranı artar. Atomik absorpsiyonda temel haldeki atom sayısının fazla olması istendiğinden bu oran düşük tutulmalı, sıcaklık analiz elementini atomlaştıracak fakat uyarılmayacak şekilde dikkatli seçilmelidir [107,115,118,119].

### 1.3.2. Absorpsiyon Çizgilerinin Seçimi

Atomik absorpsiyonda ilke, temel düzeyden uyarmalar olduğu için spektrumlar birkaç dar çizgiden ibarettir. Bu yüzden pekçok element için çizgilerin seçimi kolaylıkla yapılır. Doğal olarak bu *rezonans çizgisi* olacaktır. Rezonans çizginin şiddetinin büyük olması, maksimum absorpsiyon göstermesi ve diğer çizgilere göre spektral girişimlerden en az etkilenmesi, tercih edilmesinin başlıca nedenleridir [8].

#### 1.3.2.1. Absorpsiyon Çizgilerinin Genişliği [8,115-122].

Absorpsiyon çizgileri incelendiğinde sonsuz incelikte tek dalga boylu olmadıkları belirli bir genişliğe sahip oldukları gözlenmiştir. Enerji seviyeleri dağılım olasılıklarına göre bir rezonans çizginin genişliği  $10^{-5}$  nm olarak hesaplanmış olsa da bu genişliği etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar aşağıda verilmiştir.

**Doğal Genişleme:** Uyarılmış bir atomun bu düzeyde kalma süresiyle ilişkilidir. Uyarılma ve temel hale dönme arasındaki zaman farkı  $\Delta t$  ise Heisenberg'in belirsizlik ilkesine göre  $\Delta E_u$  kadar bir belirsizlik olacaktır.

$$\Delta E_u \cdot \Delta t_u > h/2\pi \quad (6)$$

Doğal genişleme yaklaşık  $10^{-5}$  nm'dir ve diğer etkilerin yanında ihmal edilebilir.

**Doppler Genişlemesi:** Absorpsiyon yapan atomların kaynağa göre hızlarındaki farklılık sebebiyle farklı dalga boylarında absorpsiyon yapmalarından kaynaklanır. Atomlaştırma kaynağının sıcaklığı çalışılan çizginin dalga boyu ve elementin atom kütlesi etki eden faktörlerdir.  $5 \cdot 10^{-4}$  ile  $5 \cdot 10^{-3}$  nm arasında değişir.

**Basınç (Lorentz) Genişlemesi:** Ortamdaki yabancı gaz molekülleri ve atomları ile absorpsiyon yapan atomların çarpışmalarından kaynaklanır. Bu durum çizgi genişlemesinin yanında çizgi maksimumunun da kaymasına yol açar. Genişleme birim zamandaki çarpışma sayısı ile orantılıdır. Işın kaynağı olarak oyuk katot lamba veya elektrotsuz boşalım lambası kullanıldığında genişleme ihmal edilebilir düzeye indirilebilmektedir.

**Rezonans (Holzmark) Genişlemesi:** Temel düzeydeki absorpsiyon yapan aynı cins atomların birbirleri ile çarpışmaları ile ortaya çıkar. Derişimin artması genişlemeyi artırır. Fakat AAS ile düşük derişimlerde çalışıldığından bu girişim türü ihmal edilebilecek düzeydedir.

**Stark ve Zeeman Genişlemesi:** Absorpsiyon yapan atomların manyetik alanda etkilenmeleri sonucu oluşur. Her iki genişlemede diğerleri yanında yok denecek kadar küçüktür.

**İnce Yapı Genişlemesi:** Çizgilerin genişlemesinde etkin olan diğer bir faktörde ölçümlerde kullanılan monokromatörün oluşturduğu genişlemedir. Bu genişleme sonucu oluşan fonksiyon da yarık ya da alet profili olarak tanımlanır. Elektron spinlerinin nükleer spinlerle etkileşmesi sonucu veya izotop varlığında ortaya çıkar.

### 1.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri esas itibarıyla diğer spektroskopik cihazlara benzer yapıdadır. Önemli ana kısımları; ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kayıt sistemidir. Şekil 1'de basit bir şeması görülmektedir [123].

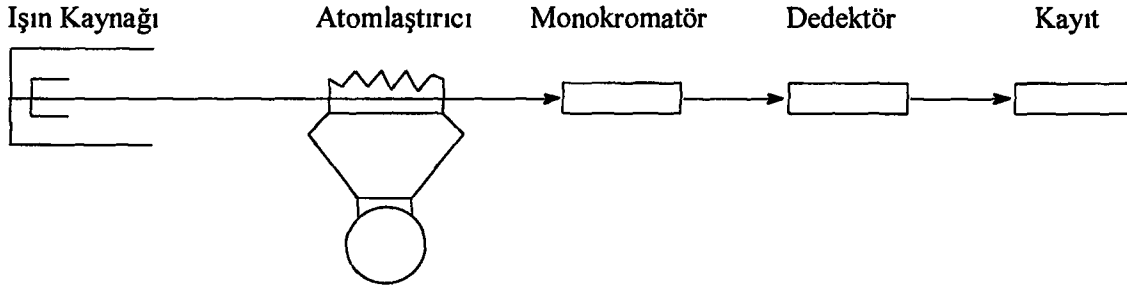
Işın kaynağı olarak tek dalga boylu ışın üreten primer ışık kaynakları kullanılır. En çok kullanılanlar oyuk katot lambalarıdır.

Işın kaynağından sonraki kısımda örnek atomlaştırılır. Atomlaştırma alevli veya alevsiz gerçekleştirilebilir. Cihazın bu kısmında yapılan değişikliklerle birçok AAS teknikleri geliştirilmiştir.

Monokromatör, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran kısımdır.

Dedektör, çalışılan dalga boyundaki enerjiyi elektrik sinyallerine çevirir.

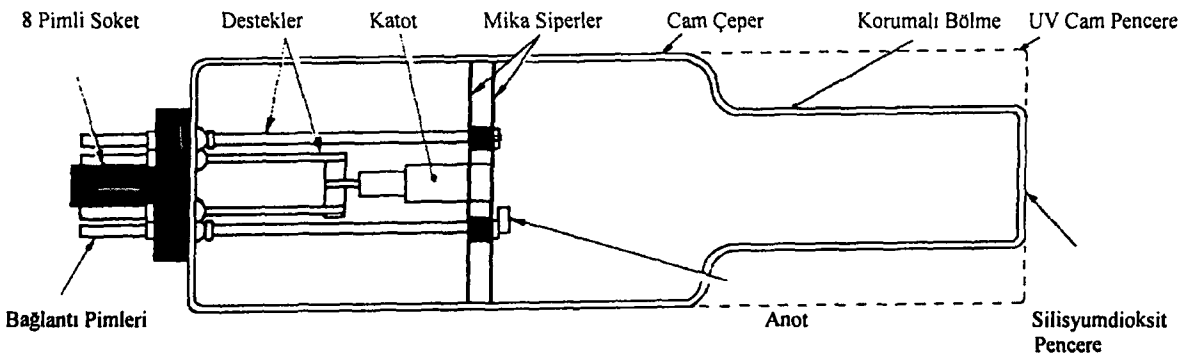
Kayıt sistemi, tüm bilgileri dış ortama aktaran araçtır.



Şekil 1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin kısımları

### 1.3.3.1. Işın Kaynakları

**Oyuk Katot Lambalar:** AAS'nde en yaygın olarak kullanılan ışın kaynağıdır. Titan tungsten veya tantal gibi elementlerden yapılmış bir anot, silindir veya hilal şeklinde analiz elementinden yapılmış bir oyuk (çukur) katot vardır. Elementin cinsine bağlı olarak bazı lambaların katodu analiz edilecek element ile kaplı veya bir alaşımından yapılmış olabilir. Şekil 2'de oyuk katot lambanın bir şeması görülmektedir.



Şekil 2. Oyuk katot lamba

Lamba cam çeperli içerisinde düşük basınçta asal gaz (Ar veya Ne) mevcuttur. Yeterli gerilim altındaki lamba, 1-40 mA akım aralığında çalışır. Katottan anoda doğru akış halinde olan elektronlar asal gazı anotta iyonlaştırır. Katot tarafından çekilen gaz iyonları katoda çarpma sırasında bu element atomlarını uyarır. Bu durumda o elemente ait sürekli bir emisyon çizgisi elde edilir. Akım şiddetini artırmakla emisyon şiddeti de artar. Yüksek akım şiddeti ile self-absorpsiyon ve Doppler genişlemesi artar. Duyarlılık beklenenin aksine düşer. Oyuk katottan elde edilen ışın çok ince bir çizgi spektrumu verdiği için atomlar tarafından tamamen absorplanır [8,123].

Oyuk katot lambalar, tek veya çok elementli olabilir. Çok elementli olanlar pratik olmasına rağmen katottaki emisyon yüzeyinin küçük olması ve düşük duyarlılık sebebiyle yaygın kullanılmazlar.

Emisyon şiddetini artırmak için yüksek ışımalı oyuk katot lambalar imal edilmiştir. Bu lambalarda toprak alkali karbonatları ile kaplı yardımcı katot vasıtası ile elektron yoğunluğu artırılıp daha yüksek emisyon şiddeti alınarak amaca ulaşılmışsa da yardımcı bir güç kaynağı gerektirmesi, yapım güçlüğü ve kararlı hale çabuk geçmemesi gibi mahzurlarından dolayı sınırlı olarak kullanılmaktadır [115,117].

**Buhar Boşalım Lambaları:** Civa, kadmiyum, çinko ve tantal gibi kolay buharlaşabilen uçucu metallerin tayininde kullanılır. Buhar halindeki analiz elementi içeren lambaya, gerilim verildiğinde uyarma gerçekleşir. Uygulanan akım, oyuk katot lambanınkinden fazla olduğundan self-absorpsiyon yapar. Bunu önlemek için akım düşürüldüğünde ise lambanın kararlılığı azalır [8,121].

**Elektrotsuz Boşalım Lambaları:** As, Se, Sb gibi hem uçucu hem de analiz çizgisi kısa dalga boylarında bulunan elementler için kullanılır. Emisyon şiddeti oyuk katot lambalara göre fazla olması, ucuz olması ve vakum UV bölgede kullanılabilmesi üstün taraflarıdır [124].

**Sıcaklık Gradient Lambaları (TGL):** Elektrotsuz boşalım lambalarına göre daha dar rezonans çizgisi verirler. Daha yüksek basınçlı asal gaz içerirler. Bu lambalarda element katot yüzeyinde olmayıp anot katot arasında bir yoğunlaşma bölgesinde toz halindedir. Element buharı bu bölgenin termal olarak ısıtılması ile elde edilir. As ve Se gibi 200 nm'nin altında rezonans çizgisi olan elementlerin tayini için yüksek ışın şiddetli lambalar gereklidir. Çünkü bu bölgede alevde meydana gelen gazların ve oksijenin absorpsiyon yapması ışın kayıplarını artırmaktadır. Bu bölgede elektrotsuz boşalım



lambaları kullanılabilirse de sıcaklık gradient lambalarının daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [8].

**Alev:** Lityum ve nadir toprak elementleri için kullanılmıştır. Self-absorpsiyonun fazla olması duyarlılığı düşürür. Kararlılığı iyi değildir. Uyarılma enerjileri yüksek olan elementlere uygulanamaz [124].

**Sürekli Işın Kaynakları:** Hidrojen, döteryum, ksenon ve tungsten- iyot lambaları yüksek kararlılık gösteren, çok elementli analiz için ucuz olan ışın kaynaklarıdır. Fakat absorpsiyon çizgisi dar olduğu için yüksek ayırıcılı monokromatör gerektirmesi kullanılabilirliğini azaltmıştır [115].

### 1.3.3.2. Absorpsiyon Ortamı ve Atomlaştırma Teknikleri

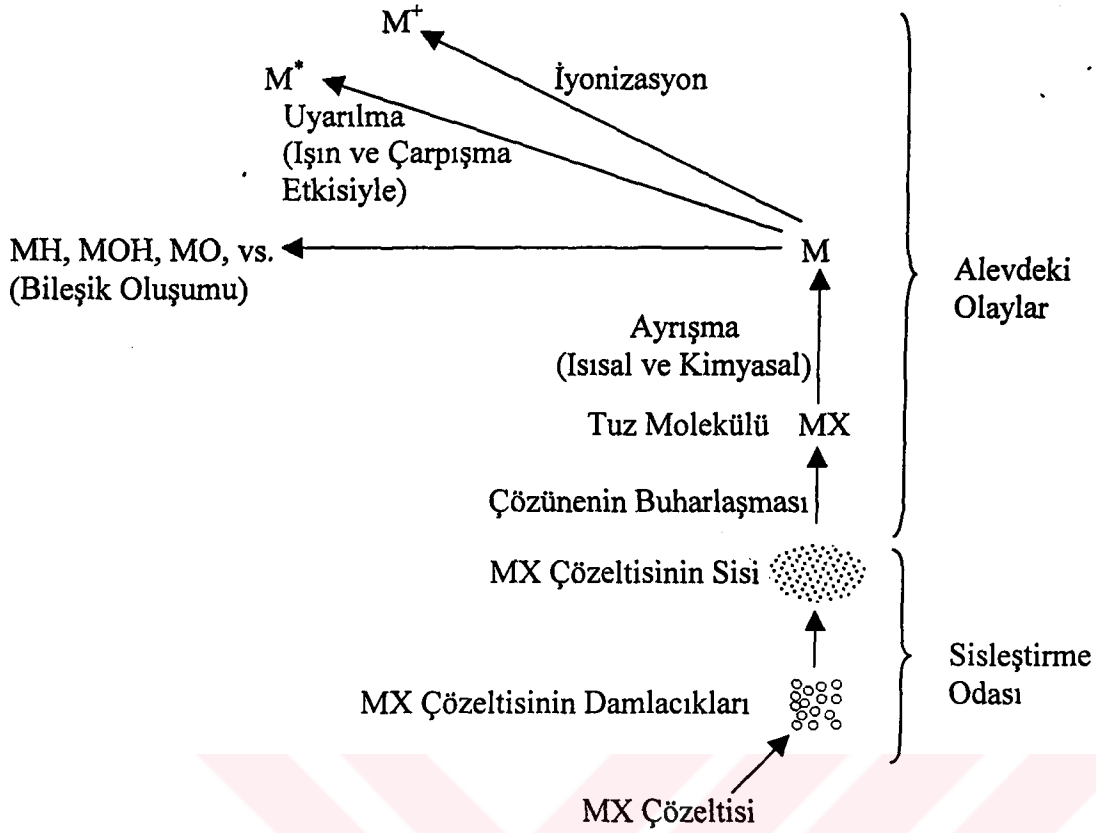
Cihazın bu bölümünde örnekteki iyon ya da moleküller gaz fazında temel düzeyde atom haline getirilirler. Bir tayin için elde edilecek tüm istatistiki bilgilerin (duyarlılık, tekrarlanabilirlik tayin limiti gibi) etkinliği atomlaştırma performansına bağlıdır. Atomlaşmaya alevli ve alevsiz ortamlarda pek çok faktör etki eder [123].

#### 1.3.3.2.1. Alevle Atomlaştırma

Çözelti haline getirilmiş örnek, bir kapilerle yanıcı ve yakıcı gaz karışımıyla birlikte alevde püskürtülür. Damlacık halindeki örnek daha sonra sis haline gelir ve alevde çözücü buharlaşır. Çözücünün buharlaşma hızı damlacık büyüklüğü ve çözücünün cinsine bağlıdır. Tayin elementinin tuzu, moleküler gaz halinde iken alevin daha sıcak bölgelerine ulaştığında atomlarına ayrışır. Atomlaştırma kısmında cereyan eden olaylar, Şekil 3'de sistematik olarak verilmiştir [120].

Alevde gelişen olaylar aslında oldukça karmaşıktır. Yanma ürünleri (C, CO, CO<sub>2</sub>, H, H<sub>2</sub>, OH, H<sub>2</sub>O, O, O<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub> gibi) ve örnek çözeltisinin bileşenlerinden oluşan ürünler atomal, radikalik, iyonik veya moleküler formda olabilirler. Temel haldeki atomların sayısını birçok faktör etkiler.

MX tuzunun anyonu X, alev ortamında çeşitli denge reaksiyonları sonucu çoğalursa kütlelerin etkisi kanuna göre M element atomları ,



Şekil 3. Atomlaştırma kısmında gerçekleşen olaylar



dengesi gereğince azalacaktır. Ayrıca yüksek alev sıcaklıklarında M atomu,



şeklinde iyonlaşır. Bu da temel haldeki atom sayısını düşürür. Bunlardan başka, tayin elementi atomu bir başka anyon ile aşağıdaki şekilde bileşik yapabilir.



Atomlaşma verimini düşüren bu tür olayların önüne geçme veya azaltma işlemleri ilerde "girişimler" konusunda verilmiştir. Yüksek atomlaşma verimi için yanıcı ve yakıcı gaz karışımı iyi seçilmeli, gaz karışımı atomlaşma verimini düşürecek reaksiyonlar vermemelidir. Örneğin alevde kalma süresi ve alevin yanma hızı atomlaşma verimini etkileyen diğer sebeplerdendir [123].

Alevin kendisi absorpsiyon yapmamalıdır. Ayrılmamış moleküller geniş bir spektral aralıkta absorpsiyon yaptıklarından, analiz elementinin absorpsiyonuna ek absorpsiyona neden olurlar ve bu da bir ışık kaybı demektir. Alev bileşenlerinin kısmi basıncı da atomlaşmada etkilidir. Ayrıca alevin kararlılığı da standart ve örneklerin aynı şartlarda analizlenmesi açısından oldukça önemlidir.

Atomlaştırmada turbulent ve laminer olmak üzere iki değişik tip yakıcı sistem kullanılır.

Turbulent yakıcılarda, yakıcı ve yanıcı gaz karışımı başlığa ayrı ayrı taşınır. Karışma alevin olduğu bölgede gerçekleşir. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden yükselen kapiler borudan püskürtülür. Bu tür yakıcıların ucuz olma gibi avantajlarının yanında yanma hızının büyük oluşu, absorpsiyon yolunun kısa oluşu, sisleştirici ve alevin ayrı ayrı ayarlanamayışı ve optik yönden homojen olmayışı gibi dezavantajları mevcuttur [8,124].

Laminer yakıcılarda yakıcı-yanıcı gaz ve örnek çözeltisi önce karıştırma odasında karıştırılır. Daha sonra bu karışım belli bir basınçla alev başlığına doğru yol alır. Bu esnada örnek çözeltisi damlacıklarının büyük olanları yol üzerindeki engellere çarparak dip kısma yoğunlaşırken daha ince tanecikli olanlar sis halinde aleve ulaşırlar. Örnek çözeltisinin aleve ulaşma verimi %5-20 arasında değişir. Turbulent yakıcılara göre yanma hızı düşük homojenliği yüksek geçirgenliği çok iyi absorpsiyon yolu uzundur [119-121]. Bu iki yakıcı dışında örnek çözeltilerinin alev ortamına verilmesinde bazı özel tekniklerde kullanılmaktadır [125-126]. AAS'nde en iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan alev türü hava-asetilen karışımıdır. Birçok element için uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Geniş bir spektral aralıkta geçirgendir. 230 nm'ye kadar self-absorpsiyonu yoktur ve emisyonu düşüktür.

Aluminyum, berilyum, bor, silisyum ve nadir toprak elementleri gibi elementler alevde kararlı oksitler oluşturduğundan atomlaşma için daha yüksek sıcaklık gerektirir. Bu sıcaklık için N<sub>2</sub>O-asetilen karışımı uygundur. Bu karışımın emisyonu yüksektir ve diğer bazı elementlerin iyonlaşmasına yol açsa da oksit oluşturabilen elementlerin atomlaştırılmasında sık kullanılır. Bu karışımla çalışmalarda patlama riski vardır [8,111,127,128].

AAS'nde en iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan alev türü hava-asetilen karışımıdır. Birçok element için uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Geniş bir spektral aralıkta geçirgendir. 230 nm'ye kadar self-absorpsiyonu yoktur ve emisyonu düşüktür. AAS'nde kullanılan bazı alev türleri Tablo 2 'de verilmiştir.

Tablo 2. AAS'nde kullanılan bazı alev türleri [111,118].

Gaz Karışımı		
Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Ortalama Sıcaklık (°C)
Hava	Doğal gaz	1700
Hava	Metan	1750
Hava	Propan	1930
Hava	Bütan	1900
Hava	Asetilen	2330
Hava	Hidrojen	2030
Oksijen	Asetilen	3030
Oksijen	Hidrojen	2630
Oksijen	Siyanojen	4500
N <sub>2</sub> O	Asetilen	2930

Aluminyum, berilyum, bor, silisyum ve nadir toprak elementleri gibi elementler alevde kararlı oksitler oluşturduğundan atomlaşma için daha yüksek sıcaklık gerektirir. Bu sıcaklık için N<sub>2</sub>O-asetilen karışımı uygundur. Bu karışımın emisyonu yüksektir ve diğer bazı elementlerin iyonlaşmasına yol açsa da oksit oluşturabilen elementlerin atomlaştırılmasında sık kullanılır. Bu karışımla çalışmalarda patlama riski vardır [8,111,127,128].

Alevdeki atomlaştırmada yanıcı ve yakıcı gaz karışımının oranları da etkilidir. Uygun karışım oranları deneysel olarak belirlenebilir. Tekrarlanabilir sonuçlar açısından karışımın akış hızları sürekli kontrol edilmelidir [115].

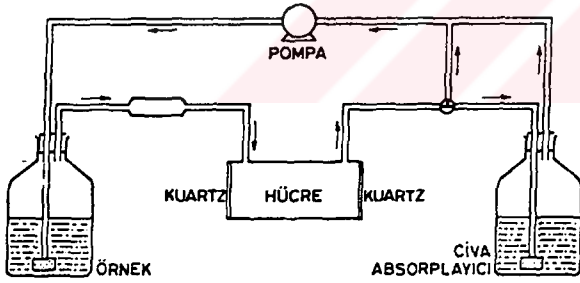
### 1.3.3.2.2. Alevsiz Atomlaştırma

Alevli atomlaştırıcılar, ucuz ve pratik olduğundan yaygın olarak kullanılmasına rağmen, sınırlı sayıda element analizi, vakum UV bölgede çalışmaya uygun olmayışı, çok az miktarlardaki örneklerin analizleri, daha iyi gözlenebilme sınırı ve duyarlılık gibi

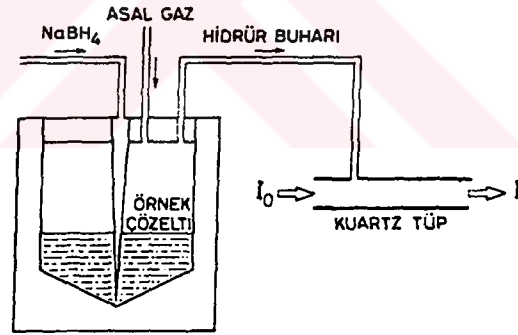
durumlarda yetersiz kalmaktadır. Alevsiz atomlaştırıcıların geliştirilmesiyle bu tür problemler çoğunlukla son bulmuştur.

### 1.3.3.2.1. Soğuk Buhar Atomlaştırma Tekniği (CV-AAS)

Civa (Hg) oda sıcaklığında atomik buharı elde edilebilen tek element olması sebebiyle atomlaştırma için ayrıca bir ısı gerekmez. Örnek çözeltisi içindeki değişik formlardaki Hg (Hg-I, Hg-II) asitli ortamda Sn-II veya sodyum borhidrür çözeltisi ile elementel cıvaya dönüştürülür. Oluşan Hg atomları hava azot ya da asal gazlar gibi taşıyıcı gazlar yardımıyla absorpsiyon hücresine gönderilir. Absorpsiyon hücresi 10-15 cm uzunluğunda 0,5-2 cm çapında camdan yapılmış ışının hücreye girdiği ve çıktığı hattın pencereleri kuartzdan yapılmıştır. Bu yöntemde ışın yolunda hemen hemen sadece civa atomları bulunduğu için moleküler absorpsiyon, ışın saçılması, zemin girişimi ve daha birçok tayini zorlaştıran etkiler giderilmiştir. Dolayısıyla tayin sınırının 1ng/mL sınırına düşmesi soğuk buhar yöntemi ile civa tayinini diğer bütün yöntemlerden üstün konuma getirmiştir [120,124,129]. Civa tayin düzeneğinin bir şeması Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Civa tayin düzeneği



Şekil 5. Hidrür atomlaştırma düzeneği

### 1.3.3.2.2. Hidrür Atomlaştırma Tekniği

AAS ile periyodik tablonun 4a, 5a ve 6a gruplarındaki arsenik, antimon, kalay, selenyum, tellür ve bizmut gibi elementlerin analiz çizgilerinin vakum-UV bölgede bulunması, buharlaşma noktalarının düşük, oluşan oksitlerinin ayrışma enerjilerinin büyük

olması ve ortam girişimleri bu tür elementlerin tayinini güçleştirmektedir. Ayrıca bu elementlerin kolay uçucu hidrojen bileşikleri (hidrürleri) oluşturmaları bu yöntemin gelişmesine sebep olmuştur. Yöntemde adı geçen element çözeltisi veya çözeltilerine çinkonun asitlerle verdiği reaksiyon ürünü hidrojen gönderilerek veya ortamın asitlendirilip sodyum borhidrür çözeltisi ilave edilerek bu elementlerin hidrürleri oluşturulur. Aynı soğuk buhar yönteminde olduğu gibi hidrür atomlaştırma yönteminde de hidrür gazları azot veya asal gazlarla absorpsiyon hücresine taşınır (Şekil 5). Burada soğuk buhar yöntemi düzeneğinden farklı olarak absorpsiyon hücresinin hidrür bileşiklerinin parçalanması için 800-1000 °C'a kadar ısıtılması gerekir. Bu sıcaklık alevle sağlanabileceği gibi direnç telleri kullanarak da sağlanabilir. Ayrıca bu hidrürler hücre yerine taşıyıcı gazla grafit fırına da gönderilebilir [120,124,129].

Soğuk buhar yöntemi ile civa analizinin diğer yöntemlere üstünlüğü hidrür oluşturma yöntemi için de geçerlidir. Yine burada da absorpsiyon ortamına gönderilen hemen hemen sadece hidrürlerdir.

#### 1.3.3.2.2.3. Elektrotermal Atomlaştırma (ET-AAS veya GF-AAS)

İlk defa 1959 da L'vov tarafından geliştirilen atomlaştırma tekniğinde örnek, yaklaşık iç çapı 0.5 cm uzunluğu 5 cm olan silindirik boru şeklindeki grafit tüp içerisinde elektiriksel akımla atomlaştırılır. Grafit fırın içerisine enjekte edilen örnek kademeli sıcaklık artışıyla önce kurutulur ve sonra kül edilir. Yaklaşık 2000-3000 °C 'a yükselen sıcaklığa neden olan akım hızla birkaç yüz ampere artırılır. Atomlaşan taneciklerin absorpsiyonu ısıtılmış yüzeyin hemen üzerindeki bölgede ölçülür. Grafitin yanmaması için ortama inert gaz (asal gaz veya azot) akımı verilir [127]. Massmann tarafından geliştirilen benzer grafit fırınlar günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafit fırınlı atomlaştırıcıların bazı mahsurları yanında alevle karşı üstünlükleri fazladır [124]. Tablo 3'de bunların bir karşılaştırılması verilmiştir.

Bunlardan başka, oyuk katot esasına dayanan atomlaştırma, akkor boşalımlı atomlaştırma, lazerle atomlaştırma ve elektron bombardımanı ile atomlaştırma gibi daha pek çok alevsiz atomlaştırma teknikleri de vardır [8,127].

Tablo 3. Alevle grafit fırının karşılaştırılması

Karşılaştırma Alanı	Alev	Grafit Fırın (GF)
Yüksek sıcaklıkta kimyasal çevre	Karmaşık	Bağlı olarak basit
Alev gazlarıyla seyrelme	Var	Yok
Kullanılan örnek miktarı	% 5-20	Tamamı
Katı örnekler için uygunluğu	Kısmen	Tamamen
Gerekli örnek hacmi	200 -250 $\mu$ L	1 -10 $\mu$ L
Sıcaklık ayarı	Gaz türüyle sabit	Ayarlanabilir
Zemin girişimi	Düşük	Yüksek
Atomlaştırma	Sürekli	Geçici
Isıtma	Gaz	GF + Gaz

### 1.3.3.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi)

Birçok spektroskopik yöntemde ışınların dalga boyu sürekli değiştirilmek istenir veya gerekir. Bu işlem *spektrum taraması* olarak adlandırılır. Monokromatörler spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemlerdir. Yapılarında slitler, mercekler, pencere ve optik ağ veya prizmalar içerir. Bu bileşenlerin yapımında kullanılan malzemeler dalga boyu aralıkları dikkate alınarak seçilir. Monokromatörden çıkan ışınların tek dalga boylu olması ideal olarak beklenebilir. Ancak bu beklenti hemen hemen hiç gerçekleşmez. Tek dalga boylu ışın yerine bir bant elde edilir. Elde edilen bantın inceliği (darlığı) cihazın performansını artırır. Dar bant genişlikleri, absorbans ölçümlerinin duyarlılığını artırır, seçicilik sağlar ve optik sinyal ile derişim arasında doğrusal ilişki elde etmede aranan özelliklerdendir.

İlk monokromatörlerin çoğu prizmalı cihazlardan oluşmuş idi. Bugün kullanılanların hemen hemen hepsi yansıma ilkesine dayanan optik ağırlardan oluşmaktadır.

Bir monokromatörün kalitesi , ışın çıkışının saflığı, dalga boylarını ayırma yeteneği, ışın toplama gücü ve spektral bant genişliği ile ölçülür. Pek çok cihazda 0.1 nm bant genişliğine ulaşabilen iyi kalite ultraviyole/görünür bölge monokromatörü bulunmaktadır. Buna rağmen 0.2 nm bant genişliği birkaç element dışında pratik olarak tüm elementler için yeterlidir [127].

#### 1.3.3.4. Dedektör (Alıcı)

Dedektör, monokromatörden çıkan ışını elektrik sinyaline dönüştürür. Bu iş foto çoğaltıcı bir sistem tarafından gerçekleştirilir. AAS'nde çalışılan tüm spektral aralıkta yeterli duyarlılığa sahip bir foto çoğaltıcı bulmak zordur. Duyarlılık; spektral aralığa, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır [124]. Çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için Se katot kullanılır [115]. Foto çoğaltıcı tüplerin çok değişik türleri vardır. AAS'n'de genelde ışının, katı foto duyarlı yüzeyden yayılması esasına dayanan foto çoğaltıcılar kullanılır.

#### 1.3.3.5. Kayıt Sistemi

Sinyal olarak alınan verileri işlemek ve kontrol etmek için cihaz genelde bir mikro bilgisayar sistemine bağlıdır. Verilerin dış ortama iletilmesi, bir dijital ekran, monitör veya bir yazıcı ile sağlanır.

#### 1.3.5. Girişimler (Bozucu Etkiler)

Analizi bozan her türlü etkiye *girişim* denir [108]. AAS'nde tayini yapılan örneklerin, bir referans ile karşılaştırılması yapıldığından, örneğin özelliğinin herhangi bir açıdan referansa göre farklılık göstermesi girişime neden olur. Girişimler nedenlerine bağlı olarak; kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimi olmak üzere beş gruba ayrılır [105].

##### 1.3.5.1. Kimyasal Girişimler

Atomlaştırma ortamında temel haldeki atomların sayısını azaltan bileşik oluşumlarıdır. Bu durum analiz elementinin güç atomlaşan bir tuzunun oluşum şeklinde veya analiz elementinin atomlarının, ortamdaki başka atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon yapan atom sayısını azaltması şeklinde ortaya çıkar. Alevli AAS'nde yanıcı gazların yanması sonucu oluşan çeşitli yanma ürünleri de bileşik oluşumuna katkıda bulunur. Bu durumda ya alev sıcaklığı artırılır veya alevin kimyasal çevresi değiştirilir.



Hava-asetilen alevinde birçok element (Aluminyum, bor, titan, tungsten gibi) kararlı oksit oluşturması sebebiyle tayin edilemezler. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılmasıyla (hava-asetilen yerine  $N_2O$ -asetilen kullanarak) önlenir.

Örnek ortamının standarda göre az veya çok ayrışan moleküller oluşturması, analiz elementinin derişiminin düşük veya yüksek bulunmasına sebep olacaktır. Bu durumda girişimleri büyük ölçüde gidermek için, analiz elementinin yüksek ayrışma sıcaklıklarına dayanıklı fakat atomlaşma sıcaklığında hızla ve nicel olarak ayrışan bileşik oluşturması sağlanmalıdır [106,115,120].

Genel olarak kimyasal girişimleri önlemek için şu yöntemlere başvurulur [8];

- a. Örnek ve standart ortamları birbirine benzetilir.
- b. Girişim yapan anyon, ilave edilecek bir başka katyonla bağlanır.
- c. Tayin edilecek katyon kompleks içinde tutulur.

### 1.3.5.2. Fiziksel Girişimler

Örnek ve standart çözeltilerinin yoğunluğu, akışkanlığı, yüzey gerilimi ve çözücü türü gibi fiziksel özelliklerinin farklılığından kaynaklanır. Bu özelliklerin farklılığı çözeltilerin emilme hızı, sisleşme oranı ve alev sıcaklığını değiştirir. Böylece atomlaşma oranları da değişecektir. Örnek ve standardın fiziksel özelliklerinin birbirine benzetilmesi ile fiziksel girişim önlenir. Bunun için örneğin seyreltilmesi örnek ve standardın aynı ortamlarda hazırlanması, yüzey gerilimini azaltıcı maddeler (saponin türü triton X-100 ) eklenmesi ya da standart ekleme yöntemi kullanılması uygundur [106,108].

### 1.3.5.3. İyonlaşma Girişimi

Atom ve moleküllerin iyonlaşması, yükseltgen olarak hava içeren yanma karışımlarında küçüktür ve genellikle ihmal edilebilir. Ancak yükseltgen olarak oksijen ve nitroz oksidin ( $N_2O$ ) kullanıldığı alevlerin yüksek sıcaklıklarında iyonlaşma önemlidir. İyon temel haldeki atomun absorpsiyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yapmadığından derişim düşük bulunur, duyarlılıkta azalır.

İyonlaşma iki yolla giderilebilir. Birincisi, atomlaştırma daha düşük sıcaklıklarda yapılır. Bu önlem düşük sıcaklıklarda ortaya çıkan diğer girişimlere de sebep olabilir. İkincisi, ortama kolay iyonlaşabilen (Li, Cs, K gibi) bir element ilave edilir. Böylece

alevdeki elektron bolluğu dengeyi sola kaydıracağından analiz elementinin iyonlaşması azalacaktır (eşitlik 8) [105,127].

#### 1.3.5.4. Spektral Girişimler

Oyuk katot kaynaklarının emisyon çizgilerinin çok dar olması nedeniyle, çizgilerin çakışmasından ileri gelen girişim az görülür. Böyle bir girişimin oluşması için iki çizgi arasında 0.01 nm'den daha az fark olması gerekir. Bu tür girişim sonucunda sinyal büyür. Girişim, analiz elementinin başka bir absorpsiyon çizgisi seçilerek giderilir [127].

Diğer bir spektral girişim absorpsiyon ortamındaki türlerin analiz için seçilen dalga boyunda ışın yaymasıdır. Bu ise negatif hataya yol açar. Önlem olarak ışın kaynağı ile absorpsiyon ortamı arasına bir ışık bölücü yerleştirilir. Dedektör ışık bölücünün frekansına ayarlanarak diğer ışımları ayırması sağlanır.

#### 1.3.5.5. Zemin Girişimi [8,105,106,115,118,124,130]

AAS'nde en önemli girişim türüdür. Bilinen iki önemli nedeni vardır. Birincisi, oyuk katot lamba ışınının absorpsiyon ortamındaki molekül, radikal, yanma ürünleri ve benzer türler tarafından absorplanmasıdır. İkincisi, kaynaktan gelen ışının ortamdaki tanecikler tarafından saçılmasıdır. Her iki tür girişim de yüksek absorpsiyon ölçümüne sebep olan hatalara yol açar.

Sadece yanıcı -yakıcı gaz karışımının veya yanma ürünlerinin neden olduğu geniş bant absorpsiyon girişimi bir tanık çözelti ile düzeltilebilir. Absorpsiyon girişimi analitin matriksinden kaynaklanıyor ise alınacak önlem matrikse göre değişir. Örneğin, baryum tayininde ortamda kalsiyum varsa, baryumun çizgileri CaOH'den kaynaklanan absorpsiyon bandının merkezinde kalır. Bu problem, CaOH'in bozunmasını sağlayacak yanıcı-yakıcı gaz karışımı seçimiyle giderilebilir.

Sisleşmenin ve yanmanın iyi olmaması da ışın saçılmalarını artırır. Ayrıca, örnek organik türler içeriyorsa veya örnek organik bir çözücüde çözülmüş ise tam yanmayan yanma ürünleri yine ışın saçılmalarına neden olur.

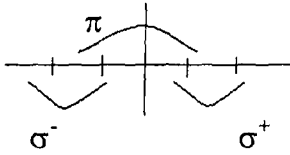
Moleküler absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, birim hacimde daha fazla tanecik içeren grafit fırınla yapılan analizlerde daha büyük bir problemdir [127].

Zemin girişimleri aşağıdaki yöntemlerle giderilir.

**Çift Çizgi Yöntemi:** Önce analizi yapılan elementin rezonans çizgisinde bir ölçüm yapılır. Bu ölçüm analiz elementi ve zemin absorpsiyonunun toplamıdır. Diğer ölçüm analiz elementinin absorpsiyon yapmadığı fakat rezonans çizgiye çok yakın (1-2 nm farklı) bir çizgide yapılır. Bu da zemin absorpsiyonudur. İki ölçüm arasındaki fark analiz elementin absorpsiyonudur. Bu yöntem iki ayrı ölçümün ard arda yapılmasını gerektirdiği için zaman alır [120].

**Sürekli Işın Kaynağının Kullanıldığı Yöntem:** Cihaza oyuk katot lambaya ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yapan bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışınlar bir ışın bölücü yardımıyla atomlaştırıcıya ard arda ulaştırılır. Oyuk katot lambanın absorpsiyonu toplam absorpsiyon sürekli ışın kaynağının absorpsiyonu ise zemin absorpsiyonudur. Burada analiz elementinin sürekli ışın kaynağından gelen ışını absorplaması zemin absorpsiyonunun yanında ihmal edilecek düzeydedir [124].

**Zeeman Etkisi Yöntemi:** Zeeman etkisi, kuvvetli bir manyetik alan etkisi ile atomik enerji düzeylerinin (spektral çizgi) yarılması olayıdır. Bu çizgi normal Zeeman etkisinde üç bileşene ayrılır (daha fazla bileşenlere ayrıldığı durumlarda vardır).  $\pi$ ,  $\sigma^-$  ve  $\sigma^+$  bileşenlerinden  $\pi$ ; manyetik alan yokken oluşan çizgiyle aynı dalga boyunda olup manyetik alana paralel polarize olmuştur.  $\sigma^-$  ve  $\sigma^+$  bileşenleri  $\pi$  bileşenine simetrik ve manyetik alana dik yönde polarize olmuştur (Şekil 6).



Şekil 6. Rezonans çizginin Zeeman bileşenleri

Düzeltilme işleminde ışın kaynağına yeteri kadar manyetik alan uygulandığında  $\sigma$  bileşenleri sadece zemin absorpsiyonu yapan türler tarafından absorplanırken  $\pi$  bileşeni hem analiz elementi hem de zemin absorpsiyonu neden olan türler tarafından absorplanır.  $\pi$  ve  $\sigma$  değerleri için ayrı ayrı absorpsiyon değerleri ölçülür. Aradaki fark analiz elementinin absorpsiyon değeri olarak alınır [8].

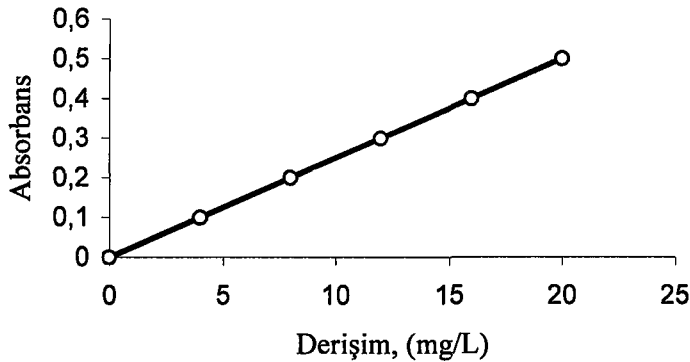
### 1.3.6. AAS İle Analiz

Atomik absorpsiyon yöntemi ile analiz, bilinen standartların verdiği absorbanslar ile örneğin verdiği absorbansın karşılaştırılması ilkesine dayanır. Eğer örneğin matriksi standardın matriksine benziyor ise *kalibrasyon eğrisi* yöntemiyle, bu mümkün olamıyor ise *standart ekleme* yöntemiyle analiz yapılır.

#### 1.3.6.1. Kalibrasyon Eğrisi Yöntemi

Lambert-Beer kanununa göre belli bir ortamda belli derişimlerdeki çözeltilerin ışık absorpsiyonları derişimleri ile doğru orantılıdır. Hatta absorpsiyon ideal bir ortamda optimum derişim aralığında birebir orantılı olabilir. Ancak pratikte böyle ortamlar bulmak pek mümkün olmadığından her çalışma için o anki çalışma şartlarına uygun çalışma eğrisi çizilir. Çalışma eğrisi belli bir derişim sınırına kadar absorbansla doğru orantılıdır ve bu aralıkta bir doğrudur. Belli bir derişimden sonra doğrusallık bozulur. Doğrusal aralık o andaki çalışma şartlarına bağlıdır [105,114].

Çalışma eğrisini çizmek için derişimi bilinen bir seri standart hazırlanır. Cihazın saf su ile (veya saf çözücü ile) cihazın sıfır ayarı yapılır. Daha sonra sırasıyla standartların absorbansları ölçülür. Şekil 7'deki gibi absorbansa karşı derişim grafiği çizilir.

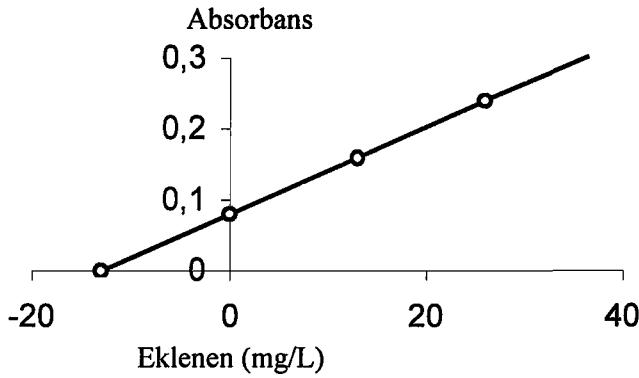


Şekil 7. Kalibrasyon grafiği

Bu yöntemin analizde kullanılabilmesi için standartların içinde bulunduğu ortam açısından örneğe benzemesi gerekir. Bazen örneğin standarda benzemediği durumlarda seyreltme veya skala genişletilmesi yöntemine başvurulabilir. Bunların da yeterli olmadığı durumlarda en iyisi standart ekleme yöntemi ile analize devam etmektir.

### 1.3.6.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örnek ortamının (matriksinin) standart ortamına benzetelemediği veya örnek derişiminin tayin sınırına yakın olduğu durumlarda kullanılır. Bunun için bir seri ölçülü kaba (balon joje) belli ve aynı miktarlarda veya hacimlerde örnek konur. Daha sonra biri hariç diğerlerine belli miktarlarda artan oranlarda analiz elementinden eklenir ve bütün ölçü kapları aynı hacme tamamlanır. Burada ilk eklenen standardın verdiği absorbans örneğin verdiği (standart eklenmeyen) absorbansın iki katı olacak şekilde seçilmesine dikkat edilmeli ve diğer standartlarda bu oranlarda artacak şekilde ilave edilmelidir. Daha sonra Şekil 8'deki gibi eklenen derişimlere karşı alınan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Bu noktalar bir doğru oluşturulacak şekilde birleştirilip elde edilen doğru derişim eksenini (C) kesecek şekilde uzatıldığında bulunan nokta örneğin seyreltilmiş derişimini verir. Orijinal örnek derişimine geçmek için seyreltme oranı ile çarpılır. Bu yöntemle ortam benzetmesi yapılarak birçok bozucu etki giderilse de ışık saçılması ve moleküler absorpsiyondan dolayı ortaya çıkacak problemleri gideremez. Bu durumda tayin edilecek element bir başka ortama alınır [106,128]. İlerideki konularda geniş bir şekilde bahsedilen zenginleştirme (ön derişirme) yöntemleri uygulanması gerekecektir.



Şekil 8. Standart ekleme yöntemi

### 1.3.7. Verilerin Değerlendirilmesinde Genel Kavramlar

#### 1.3.7.1. Gözlenebilme Sınırı ( Limit of Detection )

Genel olarak %95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi ( $\mu\text{g/mL}$ ) veya miktarıdır(g). Tanık yada buna yakın bir derişimdeki bir çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının (s) iki veya üç katıdır. Ebdon [120] ise;

$$X = \bar{x} + 2s \quad (10)$$

ifadesi ile vermektedir. Buradaki gözlenebilme sınırı olan X, tanık için yapılan en az 10 ölçüm ortalaması ile bu ölçümlerin standart sapmasının 2 katının toplamına eşittir.

#### 1.3.7.2. Tayin Sınırı ( Limit of Quantification )

Gözlenebilme sınırı yukarıdaki şekillerde verilse de tekrarlanabilirlik bu derişimlerde genelde düşük olduğundan sağlıklı ölçümler için tayin sınırı standart sapmaya eşdeğer derişimin 5 veya 10 katı alınır. Bu değer için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma değeridir [120,131].

#### 1.3.7.3. Doğrusal veya Dinamik Aralık ( Dynamic Range )

Tayin sınırı ile eğriselliğin başladığı (duyarlılığın azaldığı ) aralık olarak kabul edilir. Doğrusal aralığın geniş olması eser ve yan bileşenlerin aynı anda ya da aynı çözeltide tayin edilmelerini sağlar. Doğrusal aralığın dar olması ve çalışılan örneğin gerektirmesi durumunda açısından standart sayısı artırılarak eğriye uygun bir fonksiyon bulunup eğrisel bir alanda da çalışmak mümkündür [132].

#### 1.3.7.4. Duyarlılık, Hassasiyet ( Sensitivity )

Kalibrasyon eğrisinin eğimi ( $\Delta I/\Delta C$ ) olarak tanımlanır. %1 absorpsiyon veya 0,0044 absorbansa karşılık gelen derişim olarak ifade edilir. Birimi  $\text{mg/mL}/1\%$  dir. Analitik

duyarlılık; seçilen spektral çizgiye, tayin edilen elementin cinsine, cihaza, tayindeki bazı fiziksel ve kimyasal etkenlere bağlıdır. Sisleştirme verimi, molekülün átoma dönüşme oranı, temel seviyedeki atom sayısı duyarlılığı belirleyen diğer önemli etkenlerdir. Ayrıca uçucu metallerin oyuk katot lambaları kullanıldıkça, yeterince ışın şiddeti sağlamak için akım artırılır. Bu durumda da kendi kendine absorplama nedeniyle ışık kaynağının çizgi genişliği absorpsiyon çizgi genişliğinden büyük olur ve analitik duyarlılık azalır [133].

#### 1.3.7.5. Tekrarlanabilirlik, Kesinlik ( Precision )

Paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. Ortalama değerden ( $\bar{x}$ ) sapma şeklinde tanımlanır. Standart sapma(s) ; bağıl standart sapma ( $s / \bar{x}$ ), yüzde bağıl standart sapma (varyasyon katsayısı) olarak da verilir. % bağıl standart sapma (%BSS) farklı ortalama değerleri olan verilerin karşılaştırılmasında oldukça yararlıdır [133].

$$\%BSS (VK) = s / \bar{x} \cdot 100 \quad (11)$$

#### 1.3.7.6. Doğruluk ( Accuracy )

Alınan sonuçların gerçek değere yakınlığının bir ifadesidir. Mutlak doğru değer bilinmediği için analiz sonuçlarının doğruluğu, birçok laboratuvarında değişik yöntemlerle analizi yapılmış uluslararası sertifikalı standartlarla veya tekrarlanabilirliği yüksek, bilinen bir yöntemle karşılaştırılır. Birçok yöntem arasındaki uyumun veya tekrarlanabilirliğin yüksek olması güveni artırsa da sonuçların doğruluğunu ispatlamaz [134].

#### 1.3.7.7. Güven Sınırı ( Confidence Limits )

Verilen sonucun (ortalama değer) % kaç ihtimalle belirtilen standart sapma değerleri arasında olduğunu gösterir.

$$GS = \bar{x} \mp ts/\sqrt{N} \quad (12)$$

eşitliği ile verilir. Burada GS; güven sınırı, t; ölçüm sayısına bağlı olarak belirli güven aralıklarında hesaplanmış değer, N ;ölçüm sayısıdır [135].

### 1.3.7.8. Sinyal/Gürültü Oranı ( Signal to Noise Ratio )

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve doğruluğu S/N oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. Bu oran cihazın kalitesine, yaşına ve örneklemedeki performansın niteliğine bağlıdır [132].

## 1.4. Eser Elementler, Zenginleştirme Yöntemleri ve Analizleri

### 1.4.1. Zenginleştirme Şartları İncelenen Eser Elementler

Bu kısımda, zenginleştirme çalışmaları yapılan eser elementler (Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Mn, Cd ve Pb) hakkında ; genel bilgi, tabiatta bulunuşu, kullanılma alanları, organizmalara etkileri, kimyası, değişik sularda ve diğer bazı örneklerdeki tayin edilmiş düzeyleri gibi bilgiler verilmiştir.

#### 1.4.1.1. Krom (Cr)

Tabiatta %0.037 oranında bulunur [136]. Başlıca cevheri kromit ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) tir [137]. Çelik üretimi, kaplama, tekstil, elektronik , deri, metalurji ve boya sanayinde kullanılır [1,137].

Krom tuzlarının sulu çözeltileri renklidir.  $\text{Cr}^{+2}$  mavi renkli ve kararsızdır. Oksidasyonla  $\text{Cr}^{+3}$ 'e yükseltgenir.  $\text{Cr}^{+3}$ 'ün akua kompleksleri,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ , viyole, kloro kompleksleri,  $[\text{Cr}(\text{Cl})_6]^{-3}$ , yeşildir. Bazik ortamda oluşan  $\text{CrO}_4^{-2}$  sarı, asidik ortamda oluşan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  turuncudur [136].

Uzun süre kromata maruz kalan deride allerji ve çukurluklar görülür. Havadaki en yüksek derişimi  $\text{CrO}_3$  olarak  $0.1 \text{ mg/m}^3$  dür [137]. Solunum yoluyla alınan kromat akciğer kanserine yol açar [1,2].



Yapılan eser element analiz çalışmalarında  $\mu\text{g/L}$  olarak krom derişimi akarsularda; 0.3, atık sularda; 3.5 [35], göl sularında; 0.35 [48], deniz sularında; 0.13-0.50  $\mu\text{g/L}$  ve 2.9-4.6 nM [19,46,48] bulunmuştur.

#### 1.4.1.2. Kobalt (Co)

Yeryüzünde %0.002 oranında bulunur. Cevherleri genelde arsenik ve sülfür bileşikleri halindedir. Kobaltit ( $\text{CoAsS}$ ), linnait ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) ve smaltit ( $\text{CoAs}_2$ ) en önemli filizleridir. Sanayide cam, seramik, boya, kaplama, sert çelik, katalizör, ve radyoaktivite kaynağı olarak kullanılır.  $\text{Co}^{+2}$  çözeltileri pembe renklidir [136,137].

Havadaki derişimi en fazla 0.5  $\text{mg/m}^3$  dür. Kobaltın deriye teması allerjik rahatsızlıklara, ağız yoluyla alınması sindirim ve hematolojik bozukluklara sebep olur [2].

Kobalt akarsularda; 0.12-40 [35,47,138,139], musluk sularında; 3.7-40, dializ sularında; <0.01, mineral sularda; 4-16 [139], memba sularında; 0.033 [140], göl sularında; 0.01 [48], atık sularda; 2.5 [35], deniz ve okyanus sularında; 0.003-0.1 [37,48]  $\mu\text{g/L}$ , saf alüminyumda; 1.16-1.25 [17], saf alüminyum oksitte; 0.057-0.34 [33], saf mangan ve klorür tuzunda; 2.1 ve 0.3 [18], Cr (III) tuzlarında; 0.4-0.8 [141]  $\mu\text{g/g}$  seviyelerinde olduğu rapor edilmiştir.

#### 1.4.1.3. Bakır (Cu)

Yer kabuğundaki bolluğu %0.005 dir [142]. Bakır, filizlerinde sülfür, oksit veya karbonatları halinde bulunur. Başta iletken kablo ve alaşım olmak üzere sanayide çok yaygın kullanılır [136,137]. Bitkilerde mantar hastalıklarına karşı kullanılan fungusitlerde %1-3 oranında bakır bulunur. Ayrıca içme suyu depolarının alg ve diğer parazitlerden temizlenmesinde ve gıda teknolojisinde bakır bileşiklerinden faydalanılır. Havadaki en fazla derişimi  $1\text{mg/m}^3$ , kan da 120-145  $\mu\text{g/L}$  dir. Organizmada karaciğerde birikir. Kandaki iyonik bakır fazlalığı zehirlenmeye, yetersizliği ise hemoglobin sentezi bozukluğuna ve anemiye yol açar. Kandaki yüksek bakır, kompleksleştirici olarak  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  veya kuprimin kullanarak giderilir [2,143].

Cu derişimi  $\mu\text{g/L}$  olarak akarsularda; 2-8 [63], 1 [35], 5-7 [30], 11-15 [56], 0.1-0.9 [144], 2 [9], 8 [145], 0.65 [146] musluk sularında; 1.56 [147], 10 [145], 1.65 [54], 3.2 [53], 3.7-40 [139], 0.43-5.9 [39], 0.9 [148], 65 [149], memba sularında; 6-12 [56], 4-16 [139],

4.9 [140], dializ suyunda; 2.5 [31], atık suda; 7 [35], deniz ve okyanus sularında; 0.04-3.6 [9,34,36,37,48,146,149,150,151], göl suyunda; 1.15 [48] bulunmuştur.

Saf alüminyumda; 1.8 [17], saf  $Al_2O_3$ 'de; 1-1.7 [33], saf manganda; 5.9, klorür tuzunda; 0.3 [18], rafine ve tabii yemek tuzunda; 2-5 [32] Cr (III) tuzlarında; 0.3-0.6  $\mu\text{g/g}$  [141], saf NaCl'de; 13-20 ng/g [148] Cu bulunduğu belirtilmiştir.

#### 1.4.1.4. Demir (Fe)

Tabiatta % 4.7 oranında demir bulunur [142]. Cevherlerinde oksit, kükürt ve silisyum bileşikleri halindedir. En önemli filizleri hematit ( $Fe_2O_3$ ), limonit, ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ), magnetit ( $Fe_3O_4$ ), siderit ( $FeCO_3$ ) ve pirit ( $FeS_2$ ) tir. Endüstriyel önemi büyüktür ve hemen hemen her alanda kullanılır [137,152].

$Fe^{+2}$  sulu çözeltileri açık yeşil renkte,  $Fe^{+3}$  kahve renklidir. Bu renk suda oluşan  $Fe(OH)^{+2}$  iyonundan kaynaklanır [136]. Birçok bitkinin yapısında  $Fe^{+3}$  bulunur [153]. Kandaki derişimi 0.9-1.4 mg/L dir. Toplam demirin %60-70'i hemoglobinde geriye kalanı diğer bazı organlarda depolanmıştır. Anemi tedavisinde  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  kullanılmaktadır [2].

Yapılan çalışmalarda akarsularda; 1-215 [9,30,35,63,144], musluk suyunda; 32 [43], dializ suyunda; 6.8 [31], göl suyunda; 4 [48], atık suda; 480 [35], deniz suyunda; 0.2-81 [36,37,48,150], okyanus suyunda; 0.2 [37]  $\mu\text{g/L}$ , rafine ve tabii yemek tuzunda 71-111 [32], saf manganda; 12, klorür tuzunda; 2 [18], Saf  $Al_2O_3$ 'de; (%99.9 ve 99.995) 70 ve 40 [33]  $\mu\text{g/g}$  derişimlerinde demir bulunduğu bildirilmiştir.

#### 1.4.1.5. Nikel (Ni)

Tabiatta %0.008 oranında bulunur. Başlıca filizleri; pentlandit, pirotit (nikel demir oksit ve sülfür karışımı), garnierit (nikel,magnezyum silikat karışımı) tir. Çelik, alaşım, kaplama, pil, akü yapımı ve katalizör olarak kullanılır. Metalik paralar Ni-Cu alaşımıdır [134,152].

Sulu çözeltilerinde  $Ni^{+2}$  yeşil renklidir. Bileşikleri içerisinde en zehirli olanı nikel tetra karbonil [ $Ni(CO)_4$ ] dir. Deri ile doğrudan teması allerji ve kaşıntıya sebep olur. Akciğer, karaciğer, böbrek ve bağırsak dokularında birikir. Havadaki Ni derişimi en fazla 1 ppb dir [2].

Sularda  $\mu\text{g/L}$  olarak Ni doğal sularda; 0.5-0.7 [35,140,145], göl sularında; 0.4 [48], akarsularda; 3-13.8 [30,39,145], musluk sularında; 1.9 [53], dializ suyunda; 0.01-0.44 [31,39], atık suda; 7 [35], deniz suyunda; 0.33-10.4 [36,37,48], okyanus suyunda; 0.27 [37] derişimlerinde bulunmuştur. Saf alüminyumda; 0.42-0.63 [17,33], rafine ve tabii yemek tuzunda; 0.57-1.5 [32], mangan tuzu ve metalinde; 0.5-48 [18], Cr (III) tuzlarında; 1.2-2.4 [141]  $\mu\text{g/g}$  Ni olduğu belirtilmiştir.

#### 1.4.1.6. Mangan (Mn)

Tabiatta %0.08 oranında bulunur. Cevherlerinde; piroluzit ( $\text{MnO}_2$ ), brovnit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ ), hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) ve rodokrozit ( $\text{MnCO}_3$ ) şeklinde bulunur. Büyük kısmı çelik üretiminde olmak üzere çeşitli endüstri dallarında kullanılır. Bileşikleri renklidir.  $\text{Mn}^{+2}$  çözeltisi renksizdir ancak ortamda sülfat ve klorür mevcudiyetinde açık pembe renk alır [136,137].

Kandaki mangan seviyesi  $2.5 \mu\text{g/L}$ , havada  $5 \text{ mg/m}^3$  dür. Meyve, fındık, çay ve baharatlar mangan ihtiva eder. Mangan zehirlenmeleri ölümcül değildir [2].

Mangan seviyesi akarsularda; 1.5-7.5 [63], göl sularında; 0.85 [154], musluk sularında; 0.21-4.1 [39], deniz sularında; 0.71-1.2 [37,48,150], okyanus sularında; 0.02 [37]  $\mu\text{g/L}$  olduğu bazı çalışmalardan anlaşılmaktadır.

#### 1.4.1.7. Kadmiyum (Cd)

Filizlerinde çinko ile beraber CdS halinde bulunur. Kadmiyumun metal ve tuzları (asetat, karbonat ve halojenürleri gibi) serbest yada Zn, Ag, Ni, ve Pb'la alaşım şeklinde endüstride; elektrolatin, kadmiyum lambaları, Al lehimleri, pil, akü, porselen, dişçilikte amalgam, fotoğraf malzemeleri ve nükleer malzeme yapımında kullanılır [1,137,152].

Ağızdan alınması veya solunması zehirlenmelere yol açar. Havadaki oranı en fazla  $0.1 \text{ mg/m}^3$  dür [2]. İyonik halde +2 yükseltgenme basamağında bulunur, sulu çözeltileri renksizdir [136].

Zenginleştirme yöntemleriyle bulunan bazı örneklerdeki kadmiyum derişimleri doğal sularda; 0.004-0.7 [145,155], musluk sularında; 0.03-8.2 [54,147,149], dializ suyunda; 0.013 [31], akarsularda; 0.2-3.7 [9,30,35], deniz ve okyanus sularında; 0.01-0.056

[34,36,37,48,54,150], atık sularında; 4-5 [35,47], göl sularında; 0.04 [48] µg/L bulunmuştur. Diğer örneklerde µg/g olarak dondurulmuş sebze ve meyvelerde; 0.15-0.85 [38], alüminyum metalinde; 0.35 [17], saf (%99.995) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'de; 0.65 [33], metalik mangan ve klorür tuzunda; 0.5 ve 0.1 [18], Cr(III) tuzlarında; 0.2-0.4 [141] seviyelerinde bulunmuştur.

#### 1.4.1.8. Kurşun (Pb)

Tabiatta başlıca galen (PbS) filizi halinde bulunur [136]. Tuzları beyaz kristal haldedir. Boya, akü, elektronik, kauçuk, insektisit, su borusu, lehim ve çocuk oyuncakları yapımında kullanılır [137,152].

Organizmaya giren kurşun daha çok kemik dokusu olmak üzere karaciğer, dalak, böbrek dokularında birikir. İnsan vücudu günde ortalama 300 µg Pb alır [1]. Kandaki seviyesi 0.1 mg/L dir. Daha yüksek miktarlar zihinsel bozukluklara yol açar. Solunan havada en fazla 0.15 mg/m<sup>3</sup>, besinlerde müsaade edilen en yüksek seviye 7, meyvelerde 1 µg/g kurşun vardır. Biyolojik ömrü vücutta 2 yıldır [2].

Sanayi atıkları, fosil yakıtların yanma ürünleri ve egzoz gazlarından çevreye sürekli kurşun yayılmaktadır [156]. İnsan metabolizmasındaki Pb yaşanan çevredeki kurşun miktarıyla orantılıdır [157].

Doğal sularında; 1.2 [140], musluk sularında; 0.06-2.8 [39,54,76,155], dializ sularında; 1.52 [31], akarsularında; 0.8-11 [9,30,35,39,63], göl sularında; 0.35 [48], mineral sularında; 14-17 [155], deniz ve okyanus sularında; 0.01-0.65 [9,48,60] µg/L kurşun bulunmuştur.

Diğer örneklerden saf alüminyumda; 1.90-2.25 [17], saf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'de; 0.65-285 [33], mangan ve klorür tuzunda; 2.5 ve 0.5 [18], rafine ve tabii yemek tuzunda; 3 ve 6 [32], dondurulmuş meyve ve sebzelerde; 0.70-1.34 [38] Cr (III) tuzlarında; 1-2 [141] µg/g kurşun içerdiği belirtilmiştir.

#### 1.4.2. Eser Element Tayini ve Karşılaşılan Problemler

Eser elementlerin tayininde karşılaşılan problemler aşağıda verilmiştir [8,158,159].

1. Bağıl eser element derişiminin veya miktarının doğrudan tayini mümkün olmayacak derecede düşük olması.

2. Kütle ya da hacimce çok büyük olan örneklerden, analizi yapılacak olan elementin ayrılması.
3. Çok küçük miktarlardaki başlangıç örneğinden, ana yan ve eser miktarların analizi.
4. Ortam girişimlerini önlemek veya tayin kapasitesini artırmak için analiti küçük hacimdeki başka bir ortama almak.

Eser elementlerin tayin edilebilmesi ölçüm cihazında gözlenebilir sinyallerin alınabilmesini gerektirir. Ayrıca analizde yüksek duyarlılık için örnek matriksi standardın matriksine benzemelidir. Bunu sağlamak için standart matriksi analizlenecek örnek matriksinin içinde hazırlanmalıdır. Bu işlem oldukça zordur ve matriksin tam olarak bilinmesini gerektirir. Analizlenecek örneğin matriksi inorganik, organik veya bunların bir karışımı şeklinde olabilir. Çoğu zaman matriks analiz için büyük problem olsa da bazı durumlarda analizi etkilemeyip uygun bir ortam sağlayabilir.

Kalibrasyon yöntemi ile analizin gerçekleştirilemediği durumlarda standart ekleme yöntemi bir çözüm olabilse de, derişimin düşük olması ve zemin girişiminin yüksek olduğu durumlarda yetersiz kalabilmektedir. Bu durumda analizde yeterli duyarlılık ve doğruluk sağlayabilmek için, tayin edilecek element bulunduğu matriksten kurtarılıp başka ve bilinen bir matrikse alınır. *Ön deriştirme* veya *zenginleştirme* olarak tanımlanan bu işlemle, analit hem küçük hacme alınarak deriştirilmiş, hem de sade bir ortama alınması nedeniyle analizi engelleyen birçok sebep ortadan kaldırılmış olur [24].

Eser elementlerin zenginleştirilmeleri pratik olarak şu faydaları sağlar [8].

1. Derişim artırılarak duyarlılık ve tayin kapasitesi artar.
2. Standartlar ile örnek ortamını birbirine benzetmek kolaylaşır ve doğruluk artar.
3. Matriks girişimi en aza indirilmiş olur.
4. Orijinal örnekte homojen dağılmamış olabilecek eser elementler bu riskten kurtarılır.
5. Seçimlilik artar, zemin girişimi azalır.

### 1.4.3. Zenginleştirme (Ön deriştirme) Yöntemleri

Çeşitli örneklerden eser elementlerin zenginleştirilmesi için aşağıda verilen pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bunların seçiminde göz önüne alınması gereken bilgiler şunlardır [8,21,22].

1. Eser elementlerin geri kazanılma oranı,
2. Ayırmadan sonra uygulanacak analiz yöntemi,
3. Ayrılacak eser element türü ve sayısı,
4. Analiz edilecek örneğin hacim ve kütle bakımından büyüklüğü, türü ve sayısı,
5. Ayırma süresi, laboratuvar imkanları ve maliyeti.

#### 1.4.3.1. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Çöktürme ile ön deriştirme ve ayırma bilinen en eski yöntemlerdendir. Katı örnekler üzerinden ölçüm yapılan teknikler için uygundur (XRF, AES). Çöktürme için; kuvvetli ve zayıf asit tuzları, serbest asitler, bazı elementel maddeler (S, Te) ve şelat yapıcı organik maddeler kullanılır [160].

Ön deriştirme için ya matriks yada eser bileşenlerin çöktürülmesi olmak üzere iki yöntem kullanılır.

Matriks çöktürmesinde geride eser element bırakılarak ayırma yapılır. Reaktif tüketimi fazla ve işlem uzundur. Eser element kaybı fazla olur ve sık kullanılan bir yöntem değildir. Eser elementlerin çöktürülmesinde genelde organik kökenli çöktürücüler kullanılır. Bunlar suda zor çözünen metal şelatları oluştururlar.

Birlikte çöktürme, kendisi mevcut şartlarda katı faz oluşturmayan bir maddenin bir başka bileşimin çökeleği içine transferidir. Çöktürme yönteminde istenmeyen bir durumken sonraları ön deriştirmede önemli bir yöntem haline gelmiştir. Eser bileşenlerin toplayıcı yüzeyde birikmesi, adsorpsiyon, hapsolme, karışık kristalizasyon ve kimyasal bileşik oluşturma şeklinde gerçekleşir ve çoğunlukla bunların birkaçı bir arada olur. Ayrıca bileşenlerin fiziksel, kimyasal, kristalokimyasal özellikleri birlikte çöken elementin formu ilave edilen çöktürücü reaktifin hızı ve sırası, çökeleği olgunlaştırma işlemi, asidite, zaman ve sıcaklık gibi özellikler birlikte çöktürme işleminde önemlidir. Amorf yapıli çökelekler kristal yapıliılara nazaran daha iyi sonuç verir [8,23].

Çökeleğin çözeltiden kolay ayrılması, toplayıcının saf olması, kolay bulunması, çözünürlük çarpımının küçük olması, yüzey alanının büyük olması, eser elementlerin kolay ayrılabilmesi ve tutunmanın seçimli olması çökelekte aranan özelliklerdir. Metal sülfürleri ve hidroksitleri, Cu-oksinat, Cu-kupferrit iyi bilinen bazı çökelek türleridir.  $\mu\text{g}$  düzeyinde ve altında iyi sonuç verir [115]. Son yıllarda bu teknikle yapılan çalışmalar da; bir çok element 8-hidroksi kinolinle [161], Fe, Al, In ve Ga hidroksitleriyle Cu ve Cd [162], hekzametilen ditiyokarbamatın Fe (II) kompleksi üzerinde Cd ve Ni [163], ön deriştirmeyle tayin edilebilmiştir.

#### 1.4.3.2. Çözücü Ekstraksiyon (Özütleme) Yöntemi

Maddenin birbirine karışmayan iki sıvı faz arasında dağılma esasına dayanır. Genellikle fazlardan biri sulu diğeri organik fazdır. Bir organik çözücüyle sulu fazda çözülmüş maddeler (iyon, molekül, kompleks) çalkalama veya değişik yöntemlerle organik faza geçirilir. Yöntem izolasyon, ayırma ve ön deriştirme işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Çözünme veya dağılmanın değeri  $K_d$  ile verilir.  $K_d$  organik çözücü fazdaki madde miktarının sulu fazdaki madde miktarına oranıdır ( eşitlik 10) [164]. Grup ayırmaları ve seçimli ayırma için oldukça uygundur. Çalışma tekniği basit, ucuz, zaman ve malzeme israfı azdır. Ayrıca genelde organik çözücü aleve verildiğinden duyarlılığı artırır. Zemin girişimini giderir [129]. Ekstraksiyon çözücüsündeki analit doğrudan analiz edilebildiği gibi metal kompleksleri tekrar asit ortamına (genelde nitrik asit) alınarak da analiz edilebilir. Buna *geri ekstraksiyon yöntemi* denir. Bu yöntemde en önemli faktör amaca göre çözücü seçimi ve çözücünün özellikleridir.

**Çözücü Seçimi ve Özellikleri:** Çözücünün yoğunluğu, akışkanlığı ve yüzey gerilimi fazların ayırımında etkilidir. Ayrıca polarite buharlaşma ısısı, asitlik bazlık kuvveti ve hidrojen bağı oluşturma kabiliyeti gibi diğeri kimyasal ve fiziksel özellikleri de çözücü çözünen etkileşimleri ve çözücünün karışabilirliğini etkiler. Buhar basıncı, kaynama noktası kimyasal inertliği ve analiz basamağında yapılacak işlemler çözücü seçimini etkiler. Örneğin çözücü doğrudan aleve püskürtülecekse alevdeki yanmanın tam olması aleve ulaşmadan buharlaşmaması için çok uçucu olmaması, indirgen alev oluşumuna neden olan doymamış hidrokarbon ve aromatiklerin , başka alternatif varsa zehirli gaz oluşumuna neden olan (klorlu hidrokarbonlar gibi) çözücülerin seçilmemesi gerekir. Genelde orta molekül ağırlıklarındaki alifatik alkol keton ve esterler kullanılır. Başta metil

izobutil keton (MIBK) [35,64,165], etil asetat, n-butil asetat ve etil propiyonat uygun çözücülerdir [21,23,129]. İyi bir çözücü şu özelliklerde olmalıdır.

1. Suda sınırlı çözünen analiti iyi çözmelidir.
2. Düşük buhar basıncına sahip olmalıdır.
3. Kaynama noktası düşük olmalı.
4. Emülsiyon faz oluşturmamalı.
5. Su ile faz ayrılması hızlı olmalı.
6. Uygun saflıkta ve kimyasal kararlılık (inertlik ) göstermeli.
7. Zehirli olmamalı.

Organik faza alınabilen değişik grup bileşikler: Metal iyonları ile koordinasyon oluşturabilen şelatlar (ditizon, ditiyokarbamat, 8-hidroksikinolin gibi), kovalent bağlı nötral bileşikler, nötral karışık kompleksler, birleşik iyonlar (tetrafenil arsonyum gibi), mineral asitler, kompleks metalo asitler ve diğer gruplardır.

Tablo 4. Çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle yapılan bazı ön deriştirme çalışmaları

Element	Kompleksleştirici	Çözücü	pH	Analiz yöntemi	Kaynak
Hg	1,10 fenantrolin Timol mavisi	CHCl <sub>3</sub>	5.2-7.0	UV, AAS	[166]
Au, Ag	Br <sup>-</sup>	MIBK	-	FAAS, GFAAS	[167]
Hg	Ditizon	Sikloheksan	-	GFAAS	[98]
Mn (II)	Cyanex 302	Formaldoksim	6.5	UV-VIS	[68]
Ag,Cd,Co,Cu, Fe,Ni,Pb,Zn	APDC,NaDDC	CHCl <sub>3</sub>	4-4.5	GFAAS	[168]
Ag,Bi,Cd,Cu,Fe, Mo,Pb,Sb,Zn	APDC	MIBK,	-	FAAS	[169]
Fe,Ni,Cr,Mn	PMDC	MIBK	4	FAAS	[170]

Sulu fazdan organik faza metal iyonlarının alınmasında yaygın olarak şelat yapıcı reaktifler kullanılmaktadır. Bunun seçimindeki en önemli etken geniş bir pH aralığında analiz edilecek elementlerin tamamı ile şelat oluşturabilmesidir [8,24,124,164].



Ekstraksiyon yöntemi ile  $\mu\text{g}$  mertebesinde madde içeren çözeltilerdeki iyonların nicel olarak ayrılması mümkündür. Son yıllarda çözücü ekstraksiyon yöntemiyle yapılan bazı çalışmalar Tablo 4'de verilmiştir.

Eser elementlerin ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesinde organik faz ile sulu faz arasında metal komplekslerinin dağılma oranı aşağıdaki denge durumları ile ilgilidir.

1. Metal komplekslerin oluşma dengesi.
2. İki faz arasında kompleksleştiricinin dağılma dengesi.
3. İki faz arasında metal komplekslerinin dağılma dengesi.
4. pH'a bağlı olarak sulu fazda metal komplekslerinin iyonlaşma dengesi.

Örnek hazırlama ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyonunun dezavantajları arasında büyük hacimde organik çözücülerin kullanılması, özel cam malzemeleri ve maliyet, ayrıca ekstraksiyon sırasında fazların zor ayrılması ve emülsiyon oluşumunun zaman kaybına yol açması yöntemin otomasyonunu güçleştirmektedir [23].

Kompleks formundaki grupların ön deriştirilmesinde yaygın kullanılan çözücü ekstraksiyon metodunda kullanılan organik çözücülerle (hidrokarbonlar, klorlu hidrokarbonlar, uzun zincirli keton ve esterler) tek basamakta 20'den fazla elementi izole etmek mümkündür. Ancak laboratuarlarda rutin olarak uygulamada bu çözücü buharlarının kanserojen etkisinden dolayı alternatif daha az riskli yöntemlerin geliştirilmesi araştırılmıştır [27]. Bunun yerine aktif karbon ve amberlit gibi reçineler üzerinde biriktirme yöntemi güçlü bir alternatif olarak gelişmiştir.

#### 1.4.3.3. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektroanalitik kimyada temel olarak potansiyel kontrollü elektrolize dayanan birçok teknik kullanılmaktadır [23]. Bu tekniklerle çok düşük derişimlerde ( $\mu\text{g}$  veya daha düşük) ki çözeltilerden iyonların nicel olarak ayrılması mümkündür. Ayrıca bu yöntemin çok seçici olması değişik ortamlardan istenen iyonun kolayca ayrılabilmesini sağlar. İndirgenme potansiyelleri birbirine çok yakın elementler durumunda uygun maskeleyme ajanı kullanılır. Tayin sınırı  $10^{-6}$ - $10^{-11}$  M derişim aralığındadır.

Bu yöntemde zenginleştirilmek istenen element çözeltilisine bir elektrot (genelde Pt) daldırılır ve uygun sabit bir potansiyel belirli bir süre uygulanarak element elektrot yüzeyine toplanır. Toplanan element ASV, NAA ve AAS gibi yöntemlerle tayin edilir.

Analiz yöntemi Faraday'ın elektroliz kanununa dayanır ve toplanan madde miktarı aşağıdaki formülle verilir [115].

$$m = E I t / F \quad (13)$$

Burada, m; çözeltiliye geçen veya çözeltiden biriktirilen iyonların gram olarak kütlesi, E; elementin eşdeğer ağırlığı, I; uygulanan akım şiddeti (amper), t; akımın uygulandığı süre (saniye), F; Faraday ( 96487 kulon/eşdeğer gram) dır [115,171,172].

Toplanmanın tamamlanma süresi hazırlanan model çözeltilerin tamamının toplandığı süre içinde alınan sinyallerle karşılaştırılarak bulunur. Toplama süresi çözeltinin karıştırılması ile kısaltılabilir.

Bunlardan başka, esası elektrik akımı ile element iyonlarının taşınımına dayanan sementasyon, civa kullanarak biriktirme, elektrolitik çözünme, elektrodializ, elektroosmoz, elektroforez ve elektrodifüzyon yöntemleri ile eser elementler zenginleştirilmektedir [21,23].

#### 1.4.3.4. Buharlaştırma Yöntemi

Eser elementlerin bulunduğu çözücü (genelde su) bir şekilde ortamdan uzaklaştırılarak elementin daha küçük hacimde deriştirilmesi sağlanır. Bu yöntem kolay ve kimyasal reaktif ilavesi gerektirmediği için kirlenme riski düşüktür. Bunun yanında çözeltiden kolay buharlaşabilen element veya bileşikler de buharlaşabilmekte, bazı durumlarda analiz elementi bulunduğu kabın cidarında absorplanabilmektedir. Örnekteki toplam katı maddenin çok olduğu durumlarda dip kısmında çökelek oluşması eser element tuzlarının da çökmesine neden olabilir. Çalışma süresi genelde uzundur. Bu yüzden örneğin laboratuvar atmosferinden kirlenme riski mevcuttur [22,23].

Metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Bu yöntem matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkı büyük olduğu durumlarda uygulanır [129].

#### 1.4.3.5. Filtrasyon

Filtrasyon, genel olarak bir sıvı ya da gazın gözenekli bir ortamdan geçmesi olayıdır. Sıvı ya da gaz gözenekli ortamdan geçerken, taşıdıkları süspanse haldeki maddeler bu ortamdan geçemez ve tutulurlar. Böylece bir tür zenginleştirme meydana gelir. Bu yöntemle gaz örneklerinde (havada ya da herhangi bir gaz içinde) asılı bulunan, tanecikler bir filtreden geçirilerek zenginleştirilebildikleri gibi, sıvı örneklerdeki taneciklerde uygun bir filtreden geçirilerek tutulabilirler [26].

Yöntem kolloid çözeltilerine de uygulanabilir. Bunun için gözenek çapı 0.1-0.01 µm olan membranlar kullanılır. Bu işleme *ultrafiltrasyon* denir. Ultrafiltrasyon sıvı fazdaki yüksek ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin seçici membranlar ile ayrılmasında sıkça kullanılır [23].

Osmoz yöntemi de bir tür filtrasyondur. Bu yöntemde yeterince düşük por çapına sahip membran ile ayrılmış iki hücrede deriştirilmek istenen örnek hücresine osmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulandığında örnek çözücüsü tamamen çözücü ile dolu olan diğer hücreye geçmeye başlar ve ilk hücrede örnek zenginleştirilir.

İyonik eser bileşenler düşük iyon şiddetindeki çözeltiden yüksek iyon şiddetindeki bileşiğe geçerler. Dializ bu ilkeye dayanır ve dializde yarı geçirgen bir zarın iki tarafında bulunan çözeltide kimyasal potansiyel farkına dayalı bir önderiştirme gerçekleştirilir [23,24]. Dializde bir elektrolit diğerlerinden ayrılıyorsa bu yöntem *Donnan dializ* adını alır.

#### 1.4.3.6. Flotasyon

Flotasyon işleminde, bir sulu çözeltide dağılmış katı yada sıvı partiküller, çökelekler, kolloidler ve çözünmüş maddelerin aşağıdan yukarıya doğru çıkan gaz kabarcıkları yardımıyla sulu fazın yüzeyine taşınmaları sağlanır . Burada gaz kabarcıkları ile hidrofobik katı yüzey temas halinde iken bunları ayıran su tabakası kararsızlaşır ve kabarcık partikül yüzeyine yapışır. Kap yüzeyinde biriken zenginleşmiş analit alınarak analiz edilir. Hidrofobik maddeler kabarcık yüzeyine iyi yapışarak taşındıklarından, zenginleştirilen madde hidrofobik karakterli olmalıdır. Bu yöntem hidrofilik maddelere uygulanacak ise, uygun bir yüzeyaktif madde ile hidrofobik özellik kazandırılır [23].

Cevherlerinden elementlerin zenginleştirilmesinde flotasyon sıkça uygulanır. Burada ham örnek toz edilip, suda süspansiyonu oluşturulur. Süspansiyon iyonik olmayan yüzeyaktif madde ile muamele edilip ortama gaz kabarcığı gönderilir. Kap yüzeyine toplanan kabarcıklar eser elementi sürükleyerek zenginleştirirler [24]

İyonik flotasyon olarak bilinen yöntemde sulu çözeltideki mevcut elementlerin iyonlarından (daha çok kompleks iyonlar) tayin edilecek element iyonunun yüküne zıt yüklü yüzey aktif madde ile muamele edip bileşiği oluşturularak kabarcık yüzeyinde yüzdürülür.

Yöntem, grup deriştirmelerine uygundur.  $\mu\text{g/L}$  veya  $\text{ng/L}$  seviyesinde tayinler yapılabilir [21]. En önemli problem, çözeltideki elementin tamamının zenginleştirme bölgesine alınabilmesidir.

#### 1.4.3.7. Tutunma ( Sorpsiyon ) Yöntemleri

Bu yöntemle ilgili geniş bilgi kısım 1.4.4.' de verilmiştir.

#### 1.4.3.8. Diğer Yöntemler [21-24,159]

**Santrifüjleme:** Bu yöntemde çözeltideki asılı tanecik, kolloid ve nötral kompleksler merkezkaç kuvvetinin etkisi ile hareket ederler. Ultra santrifüjlemenin gerçekleştirildiği cihazlarda tüp içine konan çözelti yüksek hızda (40-50 bin dev./dk.) döndürülür. Çökebilene maddeler tüpün dibine toplanır veya tüpün dip kısmı analit açısından zenginleşir.

İyonik karakterdeki elementler yükleri nötral olacak şekilde büyük moleküllere dönüştürülüp santrifüjlenerek deriştirilip ayrılabilirler.

Bu yöntemle yapılan bazı çalışmalarda, değişik alg [173-175] ve bakteri [176] türleri üzerinde Cu, Pb, Ni, Co ve Au tutulduktan sonra santrifüjlenerek ayrılıp AAS ile analiz edilmiştir.

**Seçimli Çözme:** Katı ya da sıvı metal örneklerindeki eser ya da ana bileşenin seçimli olarak uygun bir çözücü ile çözündürme ilkesine dayanır. Örnek katı olduğunda katı sıvı ekstraksiyonu gibidir. Bu yöntem katı örneklere uygulanır.

**Kontrollü Kristalizasyon:** Bir çözeltide eriyik hatta gaz fazındaki kristallerin oluşumu ve gelişmesidir. Bilinen en eski analitik yöntemlerdendir. Yapılacak işlem

hacmine, istenen saflık derecesine, bileşiklerin özelliklerine, düşük ya da farklı sıcaklıklara, yüksek basınç veya vakuma göre uygulanabilir.

Sulu çözeltiden safsızlıkların ayrılmasında (bazı durumlarda deriştirilmesinde) çözelti bölgesel olarak dondurulur. Bu yolla analitin özelliklerine bağılı olarak donan kısmın daha çok saf sudan meydana gelmesi kalan çözeltinin derişimini artırır. Dondurma ve bölgesel eritme yöntemi olarak bilinen bu yöntemle çok saf maddeler elde edilebilirler. Çözelti 10 ile 100 kat deriştirilebilir.

**Kimyasal Taşıma Reaksiyonları:** Bu işlemde maddeler ara gaz ürünlere dönüştürülerek taşınır ve sonra şartlar değıştirilerek ürün elde edilir. Kimyasal taşıma, taşıyıcı gaz ile reaksiyon ürünlerinin sürüklenmesi, moleküler difüzyon veya konvektif difüzyon ile gerçekleştirilir. Yüksek saflıkta bileşik eldesinde sıkça kullanılır. Bir tür süblimleşme gibidir. İşlem kontrolünün kolaylığı, otomasyona uygunluğu, yanında atık olmaması önemli avantajıdır.

**Termodifüzyon:** Bir gaz ya da sıvı karışım, farklı sıcaklık bölgelerine maruz bırakıldığında bir derişim gradiyenti oluşması bu ayırma metodunun temelini oluşturur. İşlem her iki tarafı kapalı cam tüpte gerçekleştirilir. Bir uç ısıtılırken diğere uç soğutularak karışımlar ayrılır. Analitik anlamda henüz kullanıma geçmemiştir.

**Pirometalurjik Yöntem:** Kaya ve filizlerden soy metallerin ön deriştirilmelerinde kullanılan temel metodlardandır. Alaşım ve karışımlardaki metallerin deriştirilmesi için alevde eritme işlemi kullanılır. Bu yöntemde bazı metaller (Pb gibi) soy metaller için bir toplayıcı olarak kullanılır.

#### 1.4.4. Tutunma (Sorpisyon) Yöntemiyle Zenginleştirme

Gazların ya da çözünmüş maddelerin bir katı ya da sıvı üzerinde tutunmasına dayanan bu yöntemler; adsorpsiyon, absorpsiyon, kemisorpsiyon ve kapiler yoğunlaşma mekanizmasıyla gerçekleşir [23].

Adsorpsiyon; maddenin katı ya da sıvı yüzeyde tutulması olayıdır.

Absorpsiyon; gazların, buharların ya da çözünmüş maddelerin katı ya da sıvı faz içinde tutunmalarıdır.

Kemisorpsiyon; maddelerin katı ya da sıvı tutucularında (sorbentlerde) kimyasal bileşik oluşturarak tutunmalarıdır.

Kapiler yoğunlaşma; madde buharlarının katı tutucu gözenekleri (kapiler boşluklar) içinde sıvı faza dönüşmesidir.

Pratikte yukarıda tanımlanan tutunma tiplerinin birbirinden ayrı olarak gerçekleşmesi pek mümkün değildir. Genellikle birkaçı birlikte gerçekleşir.

Tutunma işlemi, bir sıvı fazda gerçekleşiyor ise bu bir *sıvı-sıvı ekstraksiyonu*, bir katı fazda gerçekleşiyor ise, bu da *katı-sıvı (katı-faz) ekstraksiyonu* olarak adlandırılır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda genellikle organik çözücüler kullanılır. Bu konu ile ilgili bilgi ileride çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirme başlığı altında verilmiştir.

Katı sıvı ekstraksiyonu 1970'lerde sıvı-sıvı ekstarksiyonuna alternatif olmuştur. Önceleri kısıtlı olarak sadece ilaç analizlerinde kullanılırken şimdi uygulama alanı çok gelişmiştir. Bunlardan en çok bilinen ve kullanılanları XAD reçineleri [57,58,139,144,150, 177-179] ve C<sub>18</sub>-bağlı polimerik yapılardır [26,180-186].

Katı sıvı ekstraksiyonunda tutucu katıdır. Doğal reçine (zeolit) ler, aktif karbon, sentetik polimerik reçineler ve diğer bazı maddeler katı-faz olarak kullanılır [170].

Apolar bir çözücüde çözünmüş polar bir maddenin polar bir katı üzerinde tutunmasına *normal faz ekstraksiyonu*, polar bir çözücüde çözünmüş apolar bir maddenin apolar katı üzerinde tutunması işlemine *ters faz ekstraksiyonu* denir. Polar veya apolar bir çözücüde çözünmüş, polar organik veya inorganik maddelerin, polar katı (bazen sıvı) larda tutunması ise *iyon değiştirme yöntemi* olarak bilinir [26].

Tutunma ile deriştirme genellikle iyi derecede seçimli bir ayırmayı ve yüksek deriştirme katsayıları sağlar. İşlem nispeten kolay ve kontrol edilebilirdir. Karmaşık cihaz ve yüksek sıcaklıklara gerek duyulmaz. Yöntem teferruatlı laboratuvarlar dışında da uygulanabilir. Ayrıca grup deriştirmelerinde de oldukça elverişlidir. Eser elementlerin zenginleştirmelerinde kullanılan tutucular; yüksek tutma gücü ve seçiciliğinin yanında kolaylıkla geri kazanılabilme, kimyasal ve mekanik olarak kararlı olma özelliklerine de sahip olmalıdır.

Tutunmanın kantitatif bir tahminini yapmak için ayırma derecesi veya dağılma katsayısı (Kd) değerleri hesaplanır. Kd oranı değişik yöntemlerle hesaplanabilir. Burada Kd, genellikle katı tutucu üzerinde tutulan madde veya derişiminin, çözeltide kalan madde veya derişimine oranıdır [23,24].

$$Kd = C_t (m_t) / C_c (m_c) \quad (14)$$

Zenginleştirme yönteminin çalışılan düzenek açısından iki tür uygulaması vardır. Bunlardan *statik (batch) yöntemde*, tutucu ile tutulunun teması çalkalama ile gerçekleştirilir. Diğer bir yöntem olan *dinamik yöntemde* tutucu bir kolona yerleştirilir ve çözelti kolondan geçirilerek içindeki analit tutulur.

Statik yöntemin uygulanmasında genellikle tutucu ile tutulan ağız kapalı bir erlen içerisinde belli sürelerde çalkalanır. Süzme ya da aktarmayı takiben katı faz yıkanır ve kurutulur. Eğer biriken analit bir çözelti ile tekrar alınacak (desorpsiyon ) veya katı faz parçalanmak suretiyle analiz edilecek ise (dönüşümsüz tutunma) kurutmaya gerek olmaz. Örneğin Pt ve Pd gibi bazı elementleri aktif karbondan bir çözücü ile ayırıp almak pek mümkün olamamıştır [59]. Bu durumda uygun bir asit ya da asit karışımı ile katı faz parçalanır. Katı örneklerin doğrudan analizinin mümkün olduğu XRF, NAA ve ETAAS gibi yöntemlerde katı fazın parçalanmasına gerek yoktur.

Eluasyon kromatografisi olarak da bilinen kolon yöntemi özellikleri çok farklı olmayan maddelerin grup deriştirmeleri için oldukça uygundur. İyon değiştiricilerdeki gibi bir rejenerasyon gerekmediği için yaygın olarak kullanılır. Hem statik hem de dinamik yöntemin birlikte uygulandığı durumlara sıklıkla rastlanır [11,14,41,46,49,61,149,188].

Bunlardan başka tutucu bazen ince bir tabaka, membran (zar) ya da bunlardan biraz daha kalın poröz yapılı bir filtre haline getirilmiş olabilir.

İnce tabakada bir taşıyıcı faz ile analiti yürüterek membran ve filtreden süzerek yine bir zenginleştirme gerçekleştirilir. Diğerlerinde olduğu gibi son basamakta uygun bir çözücü (eluent) ile analit alınır. Bunlardan filtreden süzme yöntemi, dağılma katsayısı büyük olduğunda ve tutunma işlemi hızlı gerçekleştirildiğinde uygulanabilir. Filtre yönteminde her şartta analit filtreden yavaş geçirilmelidir [26].

#### 1.4.4.1. İyon Değiştirme Yöntemi

İlke olarak, iyon değiştirmeye uygun fonksiyonel grupları bulunan bir maddenin temasta bulunduğu ortam arasındaki iyon değişimi esasına dayanır. İstisnalar hariç iyon değişimi tersinir olarak gerçekteşir. Bu hal tersinir bir kimyasal reaksiyon gibi dūřünülebilir.

İyon değiştiricilerin tersinir olarak sürekli kullanılabilirlik özelliği zenginleştirme yöntemlerinde ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmasına sebep olmuştur. İyon

değiştirme yönteminde en önemli ve belirgin özellik iyon değişimi esnasında iyon değiştiricinin yapısının değişmemesidir [189].

Fiziksel olarak ince küresel tanecikli veya toz halinde buldukları gibi membran ya da filtre haline getirilmiş türleri de mevcuttur. Hatta sıvı ya da jel şeklinde kullanılanları da vardır [144,190]. İyon değiştiriciler yapı açısından inorganik ve organik esaslı olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

İnorganik iyon değiştiriciler de doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılır.

Doğal inorganik iyon değiştiricilere örnek *zeolitler* verilebilir. Sentetik iyon değiştiriciler ise oksit ve hidroksit içeren çeşitli metal grupları (silikajel hidratlanmış titanyum dioksit) çeşitli metal tuzları (zirkonyum fosfat ve sülfatları), hidropoli asit tuzları ve diğerleridir [70].

Yüksek sıcaklıklara, organik çözücülere ve iyonlaştırıcı ışınlarla karşı dayanıklılıkları ayrıca yüksek seçicilikleri avantajları arasındadır. Düşük kapasiteleri ve her zaman aynı şartları sağlayamamaları gibi dezavantajları da vardır. Genelde katyon değiştirici olarak kullanılırlar [23].

Sentetik İyon değiştiricilerin ana yapısı çözünmeyen, genelde çapraz bağlı organik esaslı polimerik maddelerdir. Bu tür maddeler *reçine* olarak da bilinir. Yapılarında iyon değişimine uygun fonksiyonel gruplar bulunur. İyon değişimi, bu fonksiyonel gruplara bağlı bulunan iyonlarla (anyon yada katyon) sağlanır. İyon değiştiriciler polimerik matriks, fonksiyonel grup ve kimyasal yapı özelliklerine göre sınıflandırılırlar.

İçerdikleri fonksiyonel gruplara göre iyon değiştiriciler *anyon* ve *katyon değiştirici* olmak üzere iki sınıfa ayrılır.

Anyon değişimi reçinedeki bazik gruplar tarafından gerçekleştirilir. Bunlara *anyonik* veya *bazik reçineler* de denir. Bunlar kendi arasında fonksiyonel grubun yapısına göre *kuvvetli* ve *zayıf bazik* olmak üzere sınıflanırlar. Amin ya da türevlerinden (primer, sekonder, tersiyer) oluşan fonksiyonel gruplar içeren reçineler zayıf baz reçineleridir. Kuvvetli bazik reçineler genelde hidroksil (OH<sup>-</sup>) veya klorür (Cl<sup>-</sup>) formundadır.

Katyon değişimi reçinedeki asidik gruplar üzerinde gerçekleşir. Bunlara *katyonik* veya *asidik reçineler* de denir. Zayıf ve kuvvetli asidik olmak üzere iki türü vardır. Genelde fenolik ve karboksilli asit türevlerinden oluşan fonksiyonel gruplar içeren reçineler zayıf asidik reçinelerdir. Sülfon (-SO<sub>3</sub>H) grubu içeren reçineler kuvvetli asidik reçinelerdir. Genelde iyonlar H<sup>+</sup> ile değiştirilir. Bunların sodyum formunda olan türleri de



vardır. Bu iki grubun arasında amfoter özellik gösteren iyon değiştiriciler de mevcuttur [26,129].

İyon değiştiricinin yapısındaki gruplar genelde iyonu kompleks oluşumu ya da tuz oluşumu üzerinden bağlar. Bazende her iki tür bağlanmanın gerçekleştiği durumlar da olabilir. Bunu etkileyen pek çok faktör vardır.

Tamamen iyon değiştirici yapıya sahip reçineler olduğu gibi bu yapıya sahip olmayan reçinelerin yüzeyleri iyon değiştirici fonksiyonel gruplarla kaplanarak iyon değiştirme özelliği kazandırılabilir. Tek atomlu iyonlar değiştirilebildiği gibi çok atomlu kompleks iyon haline getirilerek de iyon değişimi gerçekleştirilebilir. İyon değiştiricinin belli bir kütlesinin ne kadar iyon değiştirebileceğinin bir ölçüsü olan reçine kapasitesi önemli bir özelliktir [189]. Kompleks oluşturan reçineler  esas grupta incelenir.

1. Yapısı tamamen iyon değiştirici gruplardan oluşan türlerdir. Bu tür iyon değiştiricilerin kendi hetero zincir yapısında kompleks oluşturan atom ya da grupları bulunur. Polimerik tiyoesterler, tersiyer amin içeren polimerler, benzo -18- crown -6 [55], poliditiyokarbamat [155,191], poliakrilo nitril [192] örnek verilebilir.

2. Polimerik ya da inorganik matriks içine ekilmiş kompleks oluşturan gruplar içeren iyon değiştiricilerdir. Bunlar inorganik ve polimerik esaslı olmak üzere iki gruptur.

İnorganik esaslı olanlara, silikajel ve cam tozu örnek verilebilir. Yapıdaki ditiyokarbamat (DTC) grupları katyonları, diamin (-NHR) grupları da anyonları tutar.

Polimerik esaslı olanlara, Chelex-100 (Kelex-100) [73,76,193-196] rnek verilebilir. Bu türler bol ve çeşitlidir. Bu iyon değiştirici iminodiasetik asit grupları içerir. Bir başka örnek olarak poliorglar [197] verilebilir.

Doğal organik esaslı polimerlere örnek olarak Minton-T verilebilir. Akrilonitril kopolimer grubu içeren (-CSNH<sub>2</sub>) selülozik lifli yapıdadır [23]. Sephadex türü, anyon değiştirici olarak kullanılır [49,52,144,198]. Özellikle metallerin humik ve fulvik asitlerle verdiği anyonik komplekslerin zenginleştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır [11,48,50].

3. Sonradan iyon değiştirici özellik kazandırılan türlerdir. Kompleks oluşturan türleri polimerlerin sentezi esnasında kuvvetli kovalent bağlarla bağlama yerine iyon değiştirici zellivi olmayan (veya olan) polimerler iyon değiştirici gruplarla kaplanabilir [10,37,58,60,61,69,74,147,150]. Bu işlemdede polimer yüzeyi ikinci bir tabaka ile kaplanmış olur. Kaplayacak kimyasal, su veya organik çözücüde çözülerek polimerle işleme tabi tutulur. Böylece fonksiyonel gruplar poröz yapılı polimerlerin kapiler boşluk yüzeylerini ince bir tabaka halinde kaplar.

Bunlardan başka kompleks oluşturan gruplar inert bir polimerik yüzeye mekanik olarak preslenerek yerleştirilebilirler.

Son yıllarda yukarıda bahsedilen yöntemlerle elde edilmiş çeşitli polimerik iyon değiştiriciler eser elementlerin zenginleştirilmesi başta olmak üzere sert suların yumuşatılması deiyonize su eldesi ve cevherlerin zenginleştirilmesi endüstrideki uygulama alanlarından birkaç tanesidir. İyon değiştirici seçiminde; saflık, fonksiyonel grupların seçimliliği, iyon değişimi kapasitesi, değişme hızı, geri kazanılabilirliği, kimyasal ve fiziksel etkilere karşı direnci önemli etkenlerdir.

#### 1.4.4.2. Adsorpsiyon Yöntemi İle Zenginleştirme

Adsorpsiyon gaz, buhar, sıvı veya bir çözeltilde çözülmüş bulunan iyon ya da moleküllerin genelde bir katı yüzeyde tutunması (birikmesi) olayıdır. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır [26].

Fiziksel adsorpsiyonda madde yüzeye van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimi,  $\pi$  -bağları etkileşimi ve hidrojen bağı oluşumu mekanizmaları ile tutunur. Bazen adsorplayıcı yüzeydeki gözeneklerden mekanik bir süzölmeye de uğrayabilir.

Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal bir bağlanma söz konusudur. Bu durum, tersinir bir kimyasal reaksiyon gibi düşünülebilir. (İleride verilen iyon değiştirme yöntemi de aynı mekanizma üzerinden yürür).

Adsorpsiyon ile yüzeyde tutunmalara ilişkin bağıntılara *adsorpsiyon izotermi*leri denir. Çözeltilerin katı yüzeydeki adsorpsiyonu ile ilgili Freundlich deneysel olarak;

$$y = k \cdot C^n \quad (15)$$

Langmiur teorik olarak;

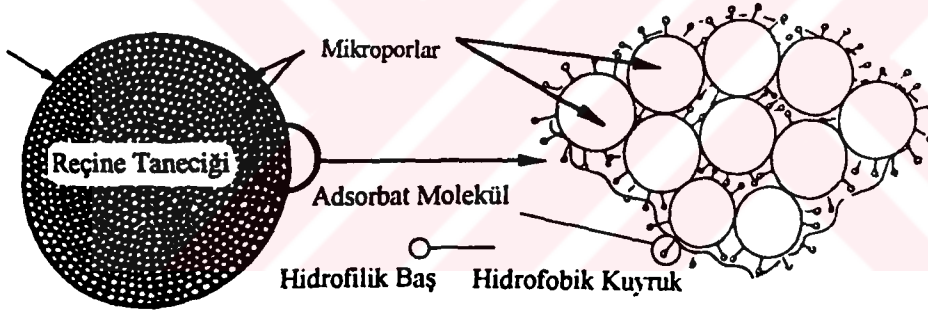
$$y = \frac{ac}{1 + ac} \quad (16)$$

eşitliklerini önermişlerdir. Burada y; 1 g. katının adsorpladığı madde miktarı, C; adsorplanan maddenin çözeltildeki derişimi ve k,n,a,c birer sabittir. Bunlardan Langmiur'un tek tabakalı olarak düşündüğü adsorpsiyon izotermi deneysel verilerle daha çok uyum gösterdiği bildirilmiştir [8].

Adsorpsiyon olayında hem adsorplayan hem de adsorplananın yapısal özellikleri (kimyasal ve fiziksel) oldukça önemli rol oynar. Polar adsorplayıcılarda elektriksel kuvvetler etkili iken apolar olanlarda daha çok dispersiyon (dağılma) kuvvetleri etkilidir. Polar adsorplayıcılara örnek olarak alüminyum oksit (alumina) silikajel (silika) cam (toz halinde) zeolitler verilebilir. Apolar adsorplayıcılara örnek kömür, grafit, parafin, plastik, iyonik olmayan değişik polimer ve sentetik reçineler verilebilir.

Adsorplayıcıların adsorplama yetenekleri onların sentezi (üretimi) veya sonrasında yapılan işlemlere bağlıdır. İçinde safsızlıkların bulunması fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirip adsorpsiyon yeteneğini etkiler. Şekil 9'da bir reçinenin mikro yapısı ve yüzeyaktif moleküllerin adsorpsiyonu görülmektedir.

Tanecik boyutu yüzey alanı ile, bu da adsorpsiyon ile ilgilidir. Küçük taneciklerin yüzey alanı büyük ve yüksek adsorpsiyon yetenekleri vardır. Ayrıca adsorplayıcının yapısındaki kapiler gözeneklerin çapı ve hacmi de adsorpsiyonda önemlidir. Bunlardan başka adsorplanan maddelerin elektriksel yükleri, polariteleri iyon veya molekül çapları içinde buldukları çözücü de adsorpsiyonda önemlidir.



Şekil 9. Bir reçinenin mikro yapısı ve moleküllerin adsorpsiyonu

#### 1.4.4.2.1. Aktif Karbonda Adsorpsiyon

Aktif karbon daha çok organik maddeler olmak üzere inorganik yapıdaki maddeleri de adsorplar. Bu özelliği uzun yıllardır bilinmesine rağmen metal şelatlarının zenginleştirilmesine 1970'li yıllarda başlanmıştır [8]. Çözünürlüğü düşük olan metal şelatları adsorpsiyonda önemli rol oynar.

Aktif karbon yüzeyindeki tutunmada bilinen adsorpsiyon etkilerinin yanında bir mikro filtre gibi mekanik süzme ve iyon değişimi mekanizmaları da söz konusudur. Aktif karbonda adsorpsiyon her şeyden önce küçük mesafelerde rol oynayan dispersiyon

kuvvetlerine bağlıdır. Büyük oranda moleküler adsorpsiyon gerçekleşir. Fiziksel ve kimyasal etkilerin yanında gözenek içlerinde tutunma daha etkindir. Bu etkinlik yarı çapı nm'den daha küçük olan mikroporların kimyasal yapısına bağlıdır.

Aktif karbon tamamen amorf yapıda olmayıp, yer yer bozulmuş hegzagonal kristal yapıdadır. Hammaddesinden elde edilirken sentetik reçinelerde olduğu gibi tekrarlanan tek bir monomer grup yerine karbonlaşmanın tam olmaması nedeniyle yüzeyde değişik fonksiyonel gruplar bulunur. Bunlar karboksilli asit ve perasit türevleri, amino, tiyo, hidroksil ve çeşitli aromatik gruplar olabilmektedir [8]. Ayrıca yapılan çalışmalar aktif karbon yüzeyinde üç değişik oksit grubunun bulunduğunu, bunların amfoter karakter gösterip hem asidik hem bazik yapıları absorpladığı bildirilmektedir [23]. Okside edilmiş gruplar içeren aktif karbon radyoaktiviteye, kimyasal ve fiziksel etkilere karşı dayanıklıdır. Birçok eser element aktif karbon yüzeyinde biriktirilerek kantitatif geri kazanılabilmektedir [17,18,32,38,56,71,199-201].

Ancak oldukça saf aktif karbon elde edilmesindeki güçlükler ve çalışma esnasında belli elementler için yüksek tanık değerleri vermesi, düşük derişimli bazı elementler için duyarlılığı azaltması, aktif karbonun en önemli dezavantajı olup gün geçtikçe sentetik reçinelere doğru eğilim artmaktadır [27].

#### 1.4.4.2.2. Sentetik Polimerlerde Adsorpsiyon

Yüksek hidrofobik karakter ve polimerdeki % C oranının yükselmesi analitin tutunmasını artırır. Bu metodun kullanılması 1980'li yıllarda başlamıştır. Poliaromatik yapılı reçinelerde aromatik halkalar bulunması,  $\pi$  elektronları etkileşimiyle tutunan ve tutucu arasındaki tutunma enerjisini, dolayısıyla adsorpsiyonu artırır. Bazen apolar tutuculara (örneğin stiren matriksine) imalat sırasında düşük oranda polar fonksiyonel gruplar (  $-SO_3H$  , vinilpirolidon gibi) ilave edilir. Bu işlemle suda çözülmüş apolar veya düşük polariteli maddelerin katı yüzeye daha yakından teması amaçlanır. Su polar olduğundan polar gurupların bulunduğu mikroporlardan kolaylıkla geçer ve çözünenlerin bu mikroporlarda adsorplanmasını sağlar [24,26].

#### 1.4.4.2.2.1. Amberlit Reçinelerinde Adsorpsiyon

Amberlit reçineleri organik yapıda değişik monomerlerin tekrarından oluşmuş sentetik çapraz bağlı kopolimerlerdir. XAD türleri adsorplayıcı, diğerleri genellikle iyon değiştirici olanlardır. XAD türleri polistiren divinilbenzen (PS-DVB) veya poliakrilik ester (PAE) yapısındadır.

XAD-1,2,4,16,1180,2000 ve 2010 reçineleri PS-DVB yapılı olup hidrofobik poliaromatik karakterlidir. XAD-7,8,9 ve 11 PAE yapılı olup orta dereceli polariteye sahiptirler. Bu polimerlerin bazı özellikleri Tablo 4'de verilmiştir.

Amberlit reçineleri üzerinde metal şelatları doğrudan biriktirebildiği gibi reçine üzerine kompleks önceden değişik işlemlerle tutundurulup daha sonra metal çözeltilerinin geçirilmesi ile de biriktirme yapılabilir [10,61,74,150]. Bu yöntem kaynaklarda *immobilizasyon (sabitleme) yöntemi* olarak verilmektedir [10,37,60,61,69,74,147,150,179,

Tablo 4. Bazı amberlit reçineleri ve özellikleri [202-204]

Reçine	Genel Yapı	Spesifik Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å <sup>o</sup> )	Ortalama Gözenek Hacmi (mL/g)	Tanecik Boyutu	
					mesh	µm
XAD-1	PS-DVB* (PA)**	100	205	-	20-60	840-250
XAD-2	PS-DVB (PA)	300	90	0.65	"	"
XAD-4	PS-DVB (PA)	300	50	0.98	"	"
XAD-7	MP*** PAE****	450	90	1.14	"	"
XAD-8	PAE	140	240	-	"	"
XAD-9	PAE	70	370	-	"	"
XAD-11	PAE	70	350	-	"	"
XAD-16	PS-DVB (PA)	800	100	1.82	"	"
XAD-1180	PS-DVB (PA)	600	300	1.68	"	"
XAD-2000	PS-DVB (PA)	580	42	0.64	"	"
XAD-2010	PS-DVB (PA)	660	280	1.80	"	"

\* : polistiren divinil benzen      \*\*\* : orta dereceli polar  
 \*\* : poliaromatik                      \*\*\*\* : poliakrilik ester

205,206]. Burada reçine artık bir iyon değiştirici gibi davranır. Kompleks sağlam bir şekilde reçineye sabitlenmiştir. Eluasyon sayısı arttıka yzeydeki kompleks azalmaya başlar ve bu bir dezavantajdır. Bunlarla ilgili bilgi iyon değiştirme yzntemi iinde verilmiştir.

Polar reçineler genelde apolar zozuculere zozunen polar maddelerin zenginleştirilmesinde kullanılır. İyonik olmayan apolar reçinelerde adsorpsiyon daha znce belirtildiği gibi normal adsorpsiyon kuralları iinde gerzeleşir. Aktif karbonda olduğu gibi amberlit reçinelerinde de metal şelatlarının zenginleştirilmesi znce organik maddelerle başlamış ve daha sonra geliştirilmiştir [21,26].

Amberlit reçineleri ile zenginleştirme doğal su, atık su ve birzok zevresel zrneklere uygulanmış başarılı sonuqlar elde edilmiştir [17,32,35,63].

Amberlit XAD reçineleri farklı kimyasal yapılarının yanında spesifik yzey alanı, zozenek boyutu ve hacmi gibi zzellikleri ile de birbirinden ayırt edilirler. 750 m<sup>2</sup>/g yzey alanı ile XAD-4 aktif karbona oldukza yakındır. Fakat aktif karbondan daha saftır. XAD reçinelerinin organik bileşikleri adsorplama davranışları zzerine yapılan zalışmalar adsorbe olan miktarın hidrofobik zzelliklerindeki artış ve bileşiklerin sudaki zozunzrluklerindeki azalışla arttığını zstermiştir [26]. Bu durum metal kompleksleri iin de gezerlidir. Adsorpsiyon pH ile oldukza ilgilidir. Reçinede zenginleştirme, oluşturulan kompleksin seçilen pH'da kararlılığına ve iinde bulunduğu zozelti pH'ına bağlıdır.

#### 1.4.5. XAD Reçineleri İle Yapılan Zenginleştirme Zalışmaları

İsshiki ve arkadaşları 7-dodekenil-8-hidroksi kinolin emdirilmiş XAD-4 reğinesiyle pH 6-8 arasında Cd, Mn, Pb, Ni, pH 2-8 arasında Ga, Cu, Fe, Ti ve pP 4-8 arasında Al'u %91-107 geri kazanımla zenginleştirip alevli AAS ve GFAAS yzntemleriyle analiz etmiştir. Eluent olarak 2M HCl kullanmış, yzntemi deniz sularına uygulamıştır [150].

Howard ve Zavar, XAD-1,2,4,7 ve 8 reçinelerini ditizonla kaplayarak Hg'yı kolonda zenginleştirmiş, XAD-2 ile %99 verime ulaşmıştır. 9 M HCl ile kolondan elue ederek CVAAS yzntemiyle analiz etmiştir. Bu yzntemle deniz sulardaki civa derişimi 290-328 ng /L bulunmuştur [58].

Mackey, XAD-1 ve 2 zzerinde Zn ve Cu 'ı dimetil sulfoksitle metillendirilmiş ve metillendirilmemiş reçinelerde pH-1.3-3.3 arasında zenginleştirmiş, XAD-2'nin kantitatif tutunmayı sağladığını, metillemenin tutunmayı azalttığını bildirmiştir [207].

Rivoldini ve Haile, altın cevherlerinden altını bromo kompleksleri halinde XAD-7 reçinesinde zenginleştirme şartlarını incelemiş, asetonda 1M HCl ile elue ederek %95-98 geri kazanım sağlamış, analizleri alevli AAS ile yapmıştır [177].

Soylak ve çalışma ekibi, komplekleştirici olarak, NaDDC, 1-nitrozo-2-naftol heksametilen ditiyokarbamat, tiyosiyanat, amonyum pirrolidin diytokarbamat (APDC), 4-(2-tiyozolazo) rezorsinol kullanarak, Fe, Lu, Ni, Zn, Cd, Co, Mo elementlerinin komplekslerini oluşturup XAD- 4,7,8,16 ve 1180 üzerinde zenginleştirmişlerdir. Eluent olarak asetonda ve etanolde 1-3 M HCl, saf aseton, ve asetonda 1M HNO<sub>3</sub> kullanmışlardır. Değişik analitik değişkenler açısından yöntemi optimize edip %95-110 verimle deniz suyu, kaplıca suları, jeolojik örnekler, içme suları ve dializ sularına uygulamışlardır [31,36,56,132,139,178].

Elçi ve çalışma ekibi XAD-4 reçinesi ile dolgulu mini kolonda Cu, Cd, Mn, Co, Pb, Ni ve Fe'in APDC komplekslerini zenginleştirip optimum şartlarda %95 geri kazanabilmişlerdir. Yöntemle akarsularda eser element analizlerini alevli AAS ile yapmışlardır [30].

Türker ve Tunçeli, XAD-16 reçinesinde kloro kompleksleri halinde Au, 1-(2-piridazo) 2-naftol kompleksleri halinde Cu, Zn ve Ni'i mini kolonda zenginleştirmişlerdir. Altını metanolde 0.3 M KI, diğer elementleri HNO<sub>3</sub> (1+99) ile kolondan geri almışlardır. Yöntemi anot çamuru ve musluk sularına uygulayıp alevli AAS ile tayin etmişlerdir [53,208].

Al-Biaty ve Fritz, XAD-4 reçinesinde N-metilfurohidroksamik asidi kompleksleştirici olarak kullanıp 23 elementin geri kazanımlarını incelemiş, pH, 0-9 aralığında %93-106 verimle geri kazanabilmiştir. Eluent olarak asetonda 1 M HCl kullanmış, analizleri alevli AAS ile yapmıştır [209].

Osaki ve arkadaşları, Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının difenilkarbazitle kompleksini oluşturup, XAD-2 dolgulu kolonda dinamik ve ayrıca statik yöntemle kromu kantitatif geri kazanabilmiştir. Eluasyonda aseton, metanol ve kloroform kullanılmışmış, Ölçümler UV spektrofotometre ile yapılmış, yöntem deniz sularına uygulanmıştır [46].

Hiraide ve araştırma grubu tarafından XAD-2 reçinesinde Fe, Cu, Cd ve Pb elementlerinin ile humik ve fulvik asit komplekslerini oluşturup mini kolonda statik yöntemle zenginleştirme şartları incelenmiş, indiyumla işlem görmüş XAD-2 reçinesinde geri kazanımın daha yüksek olduğu (%92-105) belirtilmiştir. Yöntem akarsulara

uygulanmış, demir türlemesi ve Cu ile korelasyonlarını araştırılmıştır. Eluent olarak 0.5, 2 ve 4 M HNO<sub>3</sub> ve 2:2 (v/v) HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır [49,144].

Koshima ve arkadaşları XAD-2,4,7 ve 8 reçinelerinde Fe, Au, Ga, Tl ve Sb'un kloro komplekslerini zenginleştirme çalışmaları yapmış, statik ve dinamik yöntemlerle pH>6'da Fe, 5'de Au 0.1-8'de Ga, 6-11'de Tl ve Sb kantitatif geri kazanılabilmektedir. Ayrıca XAD-7 ve 8 reçinelerinde demir türlemesi çalışmış Fe-(III) - kloro komplekslerini 5-11 M HCl varlığında %98, 0.1 M HCl ortamında ve 5-12 M LiCl' lü ortamda %95 oranında geri kazanım elde edilmiştir. Değişik asidik ortamlarda TiCl<sub>3</sub> ve LiCl varlığında Fe-(II)-kloro kompleksleri geri kazanılamamıştır. Analizler FAAS ve UV spektrofotometreleri ile yapılmıştır [198,210].

Abollino ve arkadaşları, Cu, Cd ve Ni gibi bazı geçiş elementlerinin 8-hidroksikinolin ve 8-hidroksikinolin sülfonik asit komplekslerini XAD-2 dolgulu kolonda optimum şartlarda %96-105 geri kazanım sağlamıştır. Geri kazanıma pH ve matriks etkisi (Ca, Mg, Na) incelemiş, analizler ICP-AES ile yapmıştır. 100 kat deriştirme faktörü ile yöntemi musluk sularına uygulamıştır [39].

Lee ve arkadaşları, XAD-2,4,7 ve 8 reçinelerine 8-hidroksikinolin ve bazı türevlerini emprenyeleme yöntemi ile tutundurup bazı metal iyonlarının (Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Hg ve Fe) geri kazanım verimlerini hem statik hem dinamik yöntemle incelemiştir. pH 3-10 aralığında 3-5 M HCl ile eluasyonunda kantitatif geri kazanım elde etmiştir. Dağılma katsayısı değerleri reçinelerde XAD-4>XAD-2>XAD-7>XAD-8 sırasına göre azalmıştır. Tüm XAD reçinelerinde kompleksleştiricinin molekül ağırlığı ve hidrofobik karakterinin artması ile tutunmanın arttığını belirtmiştir [40].

Sukiman, XAD-7 reçinesi dolgulu mini kolonda altını kloro kompleksleri halinde zenginleştirmiş, eluasyonda asetonda değişik derişimlerde HCl çözeltileri kullanmıştır. Optimum geri kazanım verimi asetonda 1M HCl ile elde etmiştir. Tayin basamağında alevli AAS kullanmıştır [211].

Sugii, cıvanın XAD-2 ve diğer polistiren-divinilbenzen bazlı polimerlerdeki adsorpsiyon karakteristiklerini incelemiş hem statik hem dinamik yöntemle çalışmıştır. Polimer yüzeyinin büyümesi ile adsorpsiyonun doğru orantılı, adsorpsiyon davranışının Langmiur tipi olduğunu belirtmiştir. Yüksek klorür derişimlerdeki ortamlarda adsorpsiyonun düştüğünü, çoğu geçiş metallerinin nitrat, sülfat ve perklorat tuzlarının bulunduğu ortamda adsorpsiyonun etkilenmediğini belirtmiştir. Kolondan 1 M HCl ile elue



ettiği civayı %96-97 oranında geri kazanabilmiştir. Tayinlerde EDTA ile titrasyon yöntemi kullanılmıştır [212].

Wan ve arkadaşları Fe, Cu, Ni gibi geçiş elementleri ile humik ve fulvik asitlerin oluşturduğu anyonik kompleksleri kolonda XAD-7, SM-7, (geliştirilmiş XAD-7) ve bazı iyon değiştiriciler üzerinde toplamıştır. pH kolondan geçme süresi, tanecik boyutu, tuz etkisi gibi değişkenlerin geri kazanıma etkilerini optimize etmiştir. Eluasyonda %1'lik HNO<sub>3</sub> kullanmış, yöntemi göl ve deniz sularına uygulamıştır [48].

Chewastowska ve Mozer, Cu, Zn, Fe, Cd, Ni ve Pb elementlerinin 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) komplekslerini XAD-4 reçinesinde biriktirmiş optimum tutunma pH'ında 4M HCl'i eluent olarak kullanıp statik metotla %69-80 dinamik metotla %87-97 geri kazanım verimleri elde etmiştir. Analizleri alevli AAS ile yaparak yöntemi akarsulara uygulamıştır [9].

Sakai ve Mori, sulu çözeltilerdeki eser kobaltı N-(ditiyokarboksi) sarkosin ile kompleksleştirip XAD-4 dolgulu mini kolonda biriktirip 1:1:3 oranındaki 1M NH<sub>3</sub>, 0.1M EDTA, metanol karışımından oluşan eluentle geri kazanarak 100 kat zenginleştirme gerçekleştirmiştir. Ölçümleri UV-spektrofotometresi ile yapmış yöntemi musluk ve diyaliz sularına uygulamıştır [213].

Blain ve arkadaşları Cd, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn elementlerini 1,4,8,12 tetraazosiklopentadekan ile emprenyelediği XAD-4 ve 7 üzerinde zenginleştirmiştir. Eluent olarak 2 M HNO<sub>3</sub> kullanmış tayinleri alevli ve ETAAS ile yapmıştır. Statik ve dinamik yöntemleri kullanarak ortalama %98 ± 8 geri kazanım elde etmiş, yöntemi deniz suyu ve deiyonize sulara uygulamıştır [214].

Jackwerth ve çalışma grubu, 23 elementin kloro, bromo, iyodo ve tiyosyanato komplekslerinin XAD-4 ve 7 dolgulu mini kolonda zenginleştirme şartlarını incelemiş klorür, bromür kompleksleri ile iyodo, tiyosyanato komplekslerinin tutunma özelliklerinin birbirine benzediğini belirtmiştir. Eluent olarak asetonda 1M HNO<sub>3</sub> ve 1M HCl kullanmış, analizleri alevli AAS ile yapmıştır. Yöntemi HCl, HBr ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerine uygulamıştır [215].

Yang ve ekibi XAD-2,4,7 ve 8 reçinelerinde birçok elementin 8-hidroksikinolin, 1,10 fenantrolin ve halojeno komplekslerinin adsorpsiyon karakterlerini ve zenginleştirme şartlarını incelemiş, kolondan 1M HCl ile elementleri elue etmiştir. XAD-4 ile pH 2'de Au, Tl, pH 9'da Ga ve Sb'u %95 verimle geri kazanmış, XAD -7 ile pH 1'de Tl, pH 2'de Sb, pH

0.1-10 arasında Au, pH 5-11 arasında Fe'i ve pH 10'da Ga'u %90-99 geri kazanarak zenginleştirmiştir. Yöntemi HCl ve HBr örneklerine uygulamıştır [29,216,217].

Parrish ve arkadaşları, XAD-2,4,7,8 ve 11 reçinelerini Kelex -100 sıvı iyon değiştirici kaplayarak Fe, Al, Cu ve Ni' i %99 verimle geri kazanmıştır. Ayrıca Cu'ı 2-hidroksi-5-t -oktilbenzofenonoksim ve 2-hidroksi -5-nonibenzofenonoksim ile XAD-7'de %99 verimle zenginleştirmiştir. Eluent olarak 2 M HCl, analizlerde EDTA ile titrasyon yöntemini kullanmıştır [179,218].

Brajter ve arkadaşları, XAD-2 reçinesine pirokateşol viyole ve 4-(2-piridazol)rezorsinol ile yükleyerek Pb, In, Co, Bi, Cu, Ni ve Ag elementlerini %95-99 oranında 0.5 , 1 M HNO<sub>3</sub> ve 0.2 M HNO<sub>3</sub>'de 0.5 M tiyoüre ile geri kazanmıştır. Analizleri alevli AAS, GFAAS ve ASV yöntemleriyle yapmıştır. 80 kat deriştirme faktörüyle yöntemi musluk suları ve bakır cevherlerine uygulamıştır [10,219].

Porta ve çalışma grubu, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn elementlerinin 1-(2-tiyozolazo)-2-naftol ile kompleksleştirip XAD-2 reçinesi ile mikro kolonda kesintisiz (on-line) deriştirmiştir. Eluent olarak 2 M HCl ve 0.1 M HNO<sub>3</sub> kullanmış, ICP-AES yöntemiyle analiz edip, deniz sularına uygulamıştır [220].

Plantz ve arkadaşları, Cu, Co, Ni, Cr, V' un bis (karboksimetil) diyokarbamat komplekslerini XAD-4 reçinesinde zenginleştirip kesintisiz olarak 0.1 M NH<sub>3</sub> ile elue edip ICP-MS yöntemiyle tayin etmiş ve deniz sularına uygulamıştır [221].

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz, Malzeme, Kimyasal ve Çözeltiler

#### 2.1.1. Cihazlar

Eser elementlerin analizi *ATI Unicam* marka, 929 model, 50 mm üniversal başlıklı, alevli AAS ile yapılmıştır. Cihaz *VP 90* model hidrür oluşturma ve soğuk buhar (CV) jeneratörüne sahiptir. Dalga boyu ve slit aralığını otomatik olarak kendisi seçebilmektedir. Yakıcı-yanıcı gaz karışımı olarak hava-asetilen kullanılmış, zemin girişimi döteryum lambayla giderilmiştir. Işın kaynağı olarak, *ATI Unicam* ve *Photron* marka tekli oyuk katot lambalar kullanılmış, lambalara normal çalışma performansında uygulanacak maksimum akımın (mA) % 75 ' i uygulanmıştır. Bu cihazla çalışılan elementlerin analizleri için, cihazın çalışma şartları aşağıda verilmiştir.

Tablo 6.AAS cihazının çalışma şartları [222].

Element	Dalga boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Lamba akımı (mA)	Alev türü ve akış hızı	
				H	A
Cr	357.9	0.5	9.0	2.9	4.1
Co	240.7	0.2	12.0	2.1	0.9
Cu	324.8	0.5	4.0	2.1	1.0
Fe	248.3	0.2	12.0	2.1	1.0
Ni	232.0	0.2	12.0	2.1	1.0
Mn	279.5	0.2	9.0	2.1	1.1
Cd	228.8	0.5	3.0	2.1	1.2
Pb	217.0	0.5	6.0	2.1	1.0

H: Hava akış basıncı (bar) A: Asetilen akış hızı (L/dk.)

Analizlerde *Buchi* marka saf su cihazından elde edilen iletkenliği; 3.1  $\mu\text{S}$ , pH 'ı 6.2 olan deiyonize su kullanılmıştır [223]. Destillenecek su cihaza girmeden önce sırasıyla; mikro filtre, ön yumuşatıcı, aktif karbon ve karışık iyon değiştiriciden geğirilmiştir.

Tüm pH ölçümleri *Cole-Parmer* marka 5938-10 model pH metreyle yapılmış, çözeltileri karıştırma işlemleri *Ikamag* marka magnetik karıştırıcı ile yapılmıştır.

Isıtma ve buharlaştırma işlemlerinde 0-300 °C arasında ayarlanabilen *Kermanlar* marka sıcak tabla (hot plate) kullanılmıştır.

### 2.1.2. Malzemeler

Hacim ölçmelerinde, değişik hacim ve markalarda ölçülü balonlar (daha çok 5 ve 10 mL'lik), ölçü silindirleri (5-250 mL), erlenler ve beherler (çoğunlukla 25-50 mL), kullanılmıştır. Hassas hacim ölçmelerinde *Brand, Super Color, Qualicolor, Witeg* ve *Teknik Cam* marka, 1,5,10,25 ve 50 mL'lik pipetler, lastik puar (*Isolab* marka), ayrıca çok hassas hacim ölçümlerinde mikro pipetler (*Volac* marka) kullanılmıştır.

Ön deriştirme düzeneği olarak, 1x10 cm *pyrex* camdan yapılmış teflon musluklu, şilifli rezervuar başlığı olan, sinterlenmiş cam diskli (por 2) mini kolonlar kullanılmış, kolonlar *İldam* firmasından temin edilmiştir (şekil 10).

Su örneklerinin süzülmesi işleminde 1 L hacimli sinterlenmiş cam diskli (90mm, por 4) rezervuar (*Schott-Duran*) ve değişik hacim ve markalarda nuçe erleni , *Watman 1* süzgeç kağıdı, mikro filtre olarak 0.45  $\mu\text{m}$  gözenekli selüloz nitrat membran (*Millipore*) kullanılmıştır.

### 2.1.3. Kimyasallar

Çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, bazıları spektroskopik saflıktadır. Kimyasallarla ilgili diğer bilgiler Tablo 7'de verilmiştir.

#### 2.1.3.1. Standartlar

Metal standartları (Cr, Cu, Co, Fe, Ni, Mn, Cd, Pb), 1000 mg/L derişiminde 1 L hacimde stok çözeltiler halinde (titrisol) *Merck* firmasından temin edilmiş, derişimleri

Tablo 7. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri

Kimyasal	% Derişim	Yoğunluk(g/mL)	Molekül Kütlesi (g/mol)	Firma
HCl *	37 <sup>a</sup>	1.19	36.46	M
HNO <sub>3</sub> *	65 <sup>a</sup>	1.40	63.01	M
CH <sub>3</sub> COOH*	99.9 <sup>a</sup>	1.05	60.05	M
NH <sub>3</sub> *	25 <sup>a</sup>	0.91	17.03	M
ASETON*	99.9	0.79	58.08	M
MIBK*	>99 <sup>v</sup>	0.80	100.16	M
METANOL *	>99 <sup>v</sup>	0.79	32.04	M
ETANOL	95 <sup>v</sup>	0.79	46.07	M
NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO	99.5 <sup>a</sup>	-	77.08	M
NH <sub>4</sub> Cl	99.5 <sup>a</sup>	-	53.49	M
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	99.5 <sup>a</sup>	1.13	137.99	M
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	99.5 <sup>a</sup>	-	141.96	M
NaCl	99.5 <sup>a</sup>	-	58.44	M
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	>99.5 <sup>a</sup>	-	147.02	M
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	99.5 <sup>a</sup>	-	203.30	M
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	30 <sup>a</sup>	1.12	34.01	M
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99.5 <sup>a</sup>	-	142.04	M
NaHSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	>99 <sup>a</sup>	-	138.07	M
APDC*	>99 <sup>a</sup>	-	164.9	S
MnCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	99 <sup>a</sup>	-	161.88	M
Mn(NO <sub>3</sub> ).4H <sub>2</sub> O	98.5 <sup>a</sup>	-	251.01	M
Amberlit XAD-2000	-	-	-	Sp
Na <sub>2</sub> EDTA*	>99 <sup>a</sup>	-	372.24	M

a: Ağırlıkça, v: hacimce, \*: spektroskopik saflıkta, M: Merck, S: Sigma, Sp: Supelco,

ayarlı EDTA'ya karşı kontrol edilmiştir. Diğer metal standart çözeltileri bu stoklar kullanılarak hazırlanmıştır.

pH 2 tampon çözeltisi, 1 L hacimde çözelti halinde (amonyum sitrat-HCl), pH 4, pH 7 ve pH 10 tamponları tablet halinde yine Merck firmasından temin edilmiş olup her bir tablet 100 mL deiyonize saf suda çözülerek hazırlanmıştır. İleride hazırlanışları verilen tampon çözeltilerin kalibrasyonları pH metre yardımıyla bu referans tamponlara karşı ayarlanmıştır.

SLEW-2 deniz suyu standardı, (Nearshore Seawater Research Council of Canada) Trabzon Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü'nden temin edilmiştir.

#### 2.1.4. Çözeltilerin Hazırlanması

##### 2.1.4.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler Tablo 7'de verilen özelliklerde olup, deiyonize saf suda çözülerek hazırlanmıştır [8].

**pH 2 Tampon Çözeltisi:** 43.5 g.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve 34.5 g.  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  100 mL saf suda çözülüp 500 mL'ye seyreltildi.

**pH 4 Tampon Çözeltisi:** 77.0 g.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ve 228.0 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  100 mL suda çözülüp 500 mL'ye seyreltildi.

**pH 6 Tampon Çözeltisi:** 58.5 g.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ve 2.5 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  100 mL saf suda çözülüp 500 mL'ye seyreltildi.

**pH 8 Tampon Çözeltisi:** 4 mL  $\text{NH}_3$  ve 53.5 g.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  100 mL saf suda çözülüp 500 mL'ye seyreltildi.

**pH 10 Tampon Çözeltisi:** 285 mL  $\text{NH}_3$  ve 35.0 g.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  100 mL saf suda çözülüp 500 mL'ye seyreltildi.

**pH 12 Tampon Çözeltisi:** 23.0 g.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ve 7.0 g.  $\text{NaOH}$  250 mL saf suda çözülüp 500 mL'ye seyreltildi.

Tüm tampon çözeltiler hazırlandıktan sonra pH metre yardımıyla referans tampon çözeltilere karşı kalibre edildi.

#### 2.1.4.2. Diğer Çözeltilerin Hazırlanması

**% 0.1'lik APDC Çözeltisi:** 0.100 g APDC tartılarak 25 mL etanolde çözüldü ve etanolla 100 mL'ye seyreltildi. Diğer APDC çözeltileri bu çözelti seyreltilerek ve günlük hazırlandı.

**Model Çözeltiler:** 50 mL hacimde; 25 µg Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Mn, 5 µg Cd ve 50 µg Pb içerecek şekilde 50 µg/mL'lik bir ara çözeltiden mikropipetler yardımıyla, hesaplanan hacimlerde alınarak hazırlandı. Bu çözeltiler her çalışma için taze hazırlanıp ve çalışılan analitik parametrelerde geri kazanımların optimizasyonu için kullanıldı.

**Standart Çözeltiler:** Çalışma grafiğinin çizilmesinde kullanılan bu çözeltilerin derişim aralığı her elementin doğrusal bölgesine göre belirlenmiş (Şekil 11,12) ve bu aralıkta 5 standart olarak hazırlanmıştır. Çözeltiler 50 mL'lik balon jodelerde, ara çözeltiden veya stok çözeltiden hesaplanan hacimler alınarak ve her defasında yeniden hazırlanmıştır.

**1 M HNO<sub>3</sub> Çözeltisi :** 66.0 mL derişik nitrik asit yeteri kadar saf (deiyonize) suda çözüldü son hacim 1 L'ye tamamlanmıştır. Hem standart çözeltiler hemde işlem görmüş model çözeltiler son olarak, hazırlanan bu çözelti ortamına (matriksine) alınmıştır. Daha sonra AAS ile analiz edilmiştir.

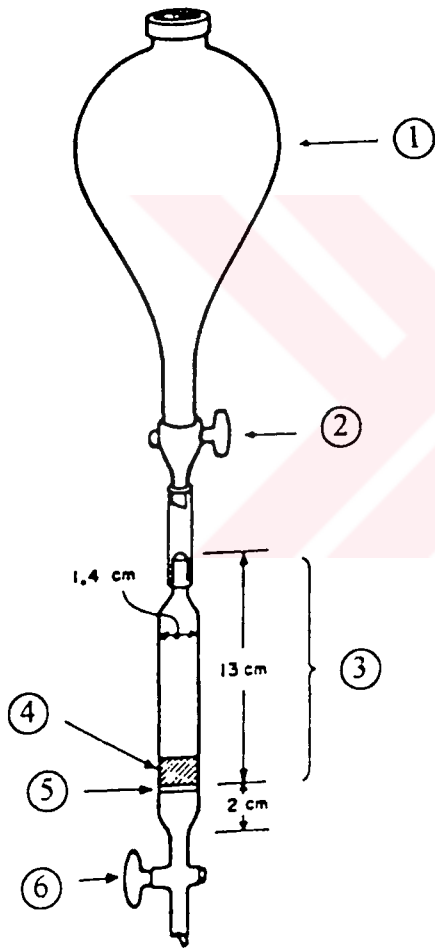
## 2.2. Elementlerin Zenginleştirilmesi

Daha önce hazırlanışı tarif edilen model çözeltilere kompleksleştirici ilave edilip kolondan geçirildi. Kolonda tutulan metal şelatları uygun bir eluentle alındı. Matriks daha sonra 1 M HNO<sub>3</sub> içine alınarak AAS ile analiz edildi.

### 2.2.1. Mini Kolonun Hazırlanması

Değişik boyutlarda öğütülmüş (100-850 µm) Amberlit XAD-2000 reçinesi metanolde 30 dk. çalkalandı, süzöldü, sırasıyla 1M HNO<sub>3</sub>, su, 1 M NaOH, su ve aseton ile yıkanarak etüvde bir saat 105°C'de kurutulup, desikatörde muhafaza edildi [224] . Her boyuttaki reçine için işlem ayrı ayrı uygulandı. Daha sonra uygun miktarda tartılmış reçine bir behere (50 mL) alınarak üzerine 1-2 cm yükseklikte kaplayacak şekilde metanol ilave edildi. 1 dk. Çalkalandı, 15 dk. beklenildi ve metanolün büyük kısmı aktararak ayrıldı.

Ayrılan kısım kadar saf su ilave edildi. 5-10 dakika çalkalandıktan sonra kolon musluğu kapatılarak kolon hacminin 1/4'ü kadar saf su ile dolduruldu. Daha sonra beherdeki reçine yavaş yavaş kolona ilave edildi. Sıvı yüksekliği kolondan taşmayacak şekilde kolon musluğu açılarak ilave edilen beher içeriğinin kolondan taşmaması sağlandı. Reçine yüzeyi kuru kalmayacak şekilde reçinenin tamamı kolona yerleştirildi [225]. Çalışmanın her aşamasında reçinenin kuru kalmaması sağlandı. Kolon içerisindeki rastlanması muhtemel hava kabarcıklarının



1. Ayırma hunisi veya rezervuar
2. Teflon musluk
3. Pyreks cam kolon
4. Kolona yerleştirilmiş reçine
5. Sinterlenmiş poröz yapılı cam disk (por2)
6. Teflon musluk

Şekil 10. Eser elementlerin zenginleştirildiği düzenek



giderilmesi için kolonun ağız kapatılıp yavaşça çalkalandıktan sonra tekrar dinlenmeye bırakıldı ve gerektiğinde bu işlem tekrarlandı. Daha sonra kolondan bir miktar saf su (5-10 mL) geçirilerek kolon kullanıma hazırlanmış oldu.

### 2.2.2. Metal Şelatlarının Kolonda Tutulması

Zenginleştirmenin yapılacağı pH'da kolondan tampon çözelti (5-10 mL) geçirilerek kolon şartlandırıldı. Hazırlanan model çözeltinin pH'ı tampon çözelti ve pH metre yardımıyla ayarlandı. pH'ı ayarlanmış model çözelti, çözeltilerdeki elementlerin mol sayısının toplamının 5-10 katı olacak şekilde APDC çözeltisi ilave edildi. Kompleks oluşumu için 15 dk beklendikten sonra çözelti kolondan geçirildi. Bu sırada metal şelatları reçinede tutunarak kolonda alıkondu. Metal şelatların kolonda tutulması tamamlandıktan sonra, kolon içeriği 5-10 mL saf su ile yıkandı. Bu yıkama ile istenmeyen bileşikler kolondan uzaklaştırıldı.

### 2.2.3. Metal Şelatlarının Kolondan Alınması

Kolonda tutunan maddelerin bir çözücü ile çözülerek alınması işlemine *eluasyon*, çözücü ile alınan maddeye *eluat*, çözücüyse *eluent* denir.

Şelatları halinde kolonda tutunan elementlerin geri kazanılması için değişik eluentlerin belirli hacimleri en yüksek geri kazanım için denendi. Uygun bir çözücünün belli bir hacmi kolondan geçirilerek elde edilen eluatlar 30 mL'lik küçük bir behere alındı.

### 2.2.4. Matriks Değişirme

Beherlerdeki eluatlar sıcak tablada 40-50 °C'da kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Bu esnada organik kısım parçalanarak serbest metal iyonları elde edildi. Parçalanma esnasında daha yüksek sıcaklıklara çıkılmasının ani sıçramalar ve patlamalar nedeniyle sakıncalı olduğu görüldü. Kuruluğa yakın haldeyken parçalanma mümkün olmadıysa beher içeriğine birkaç damla HNO<sub>3</sub> ilave edildi. Gerekli olduğu durumlarda birkaç damla da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek organik yapının parçalanması sağlandı.

### 2.3. Zenginleştirilen Elementlerin AAS ile Analizleri

#### 2.3.1. Çalışma Grafiklerinin Çizilmesi

Çalışma grafiklerinin hazırlanmasında, her element için geniş derişim aralığında bir seri standart çözelti hazırlandı ve her bir derişim için absorbans değerleri okunarak grafiğe geçildi. Böylece noktaların birleştirilmesiyle elde edilen eğrilerin doğrusal bölgeleri tespit edilerek bu aralıktaki çalışma doğruları (kalibrasyon doğruları) çizildi. Her farklı çalışmada, çalışma grafikleri yeniden hazırlandı. Çalışma aralığı, çalışma doğrusundan daha dar bir aralıkta seçildi (Tablo 20). 8 element için en iyi şartlarda elde edilen çalışma doğruları ve bunlara ait bazı parametreler Şekil 11 ve 12 'de verilmiştir.

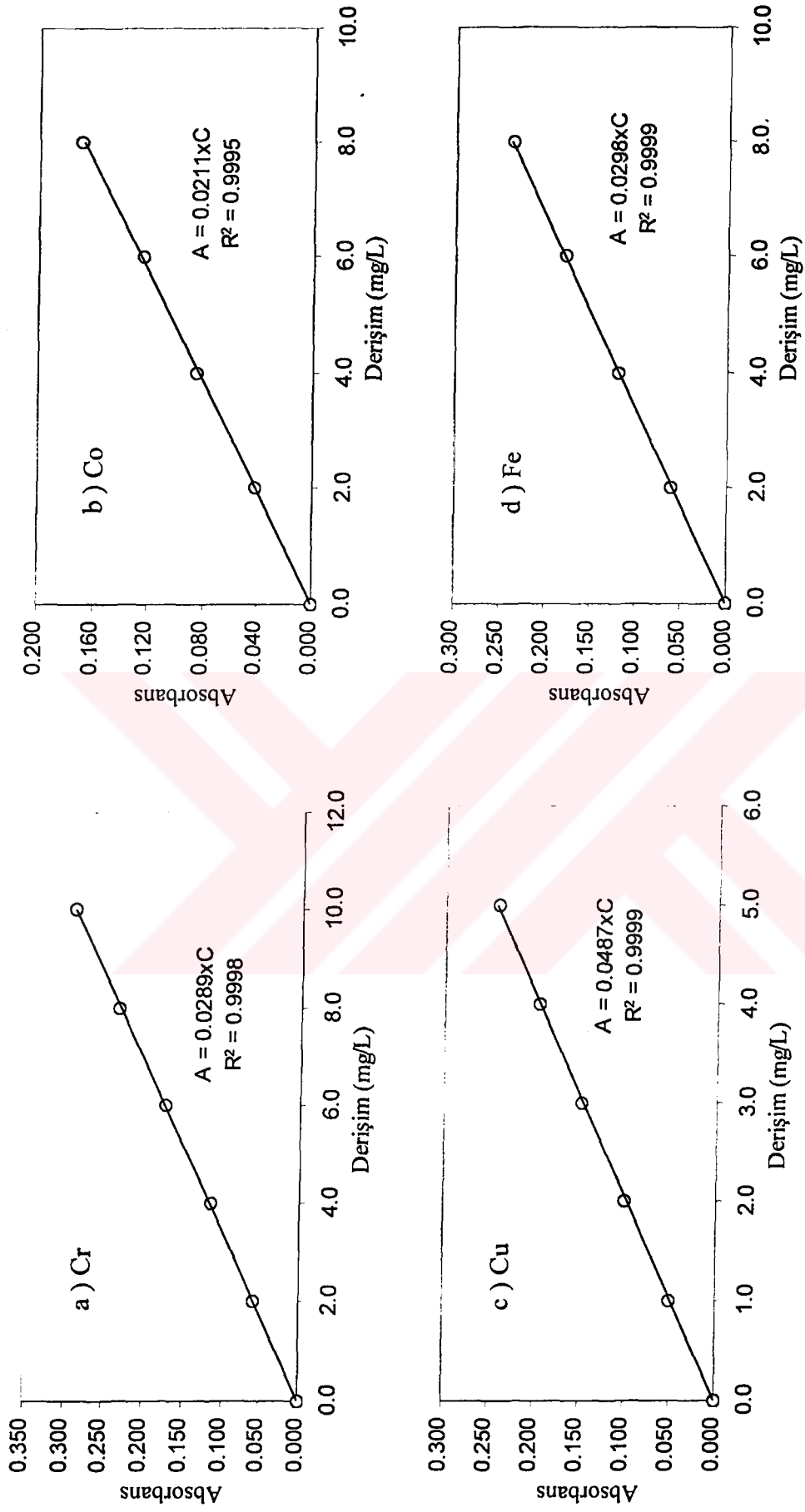
#### 2.3.2. Analizler ve Sonuçların Hesaplanması

AAS ile ölçümlerde alev verilen standart ve model örnekler 1M HNO<sub>3</sub> matriksinde hazırlandı. Kuruluğa yakın buharlaştırılan ve metal iyonlarını içeren çözelti (birkaç damla) üzerine 1 M HNO<sub>3</sub> ilave edilerek 5 veya 10 mL hacimlerdeki ölçülü balonlara alındı. Daha sonra derişimleri AAS ile tayin edildi.

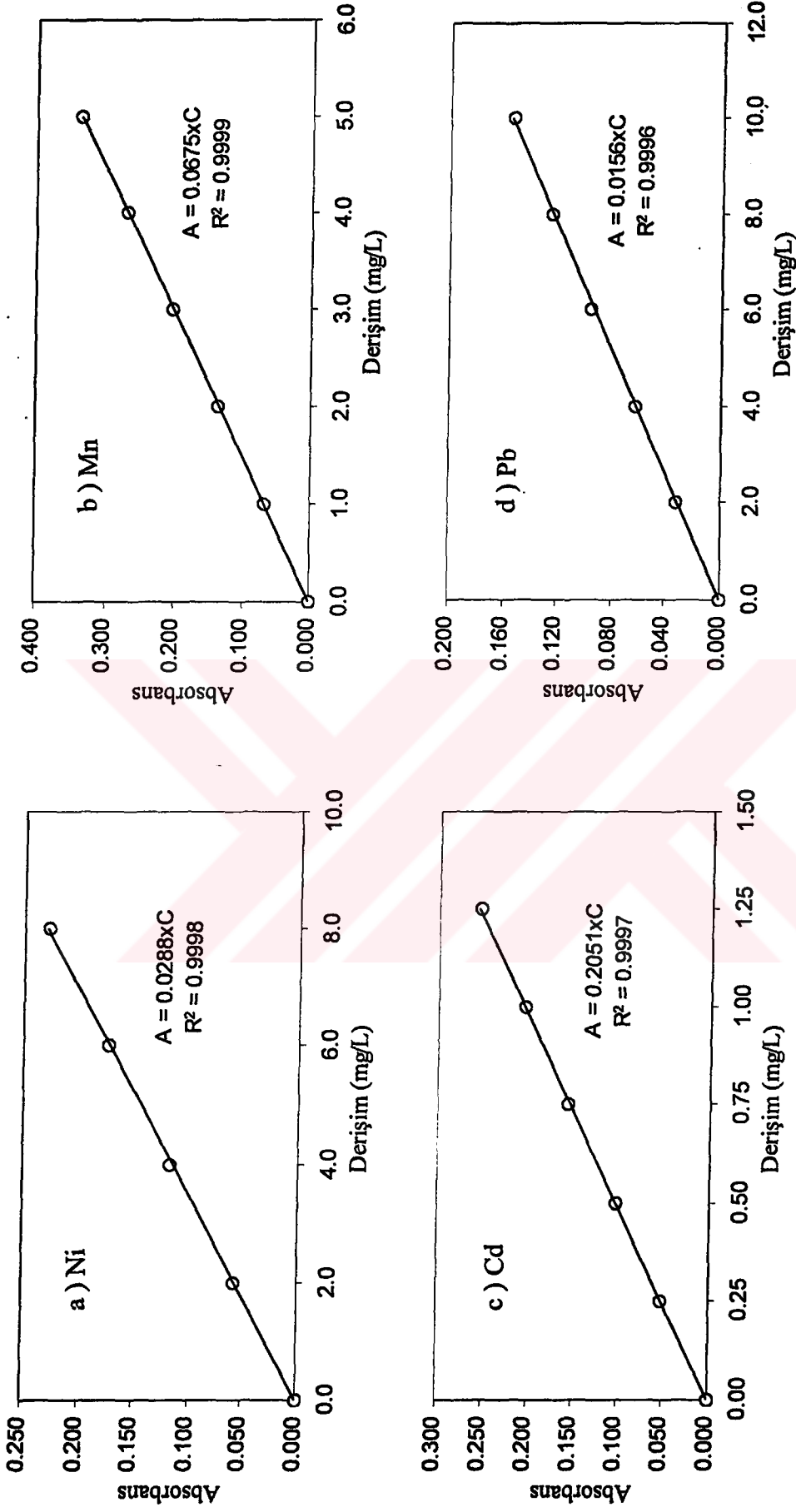
Çalışılan her pH'da en az üç paralel ve bir tanık çözelti için aynı işlemler yapıldı. Başlangıçta model çözümlerde bulunan element miktarı ile analiz sonucu bulunan element miktarı karşılaştırılarak % geri kazanım verimleri hesaplandı. Geri kazanım verimi (Recovery), yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde bir ölçü olarak kullanıldı ve aşağıda verilen eşitlikten hesaplandı.

$$\% R = ( C_1 \times 100 ) / C_0 \quad ( 14 )$$

Burada, %R; yüzde geri kazanım verimi, C<sub>1</sub> ; bulunan element derişimi, C<sub>0</sub> ; başlangıçtaki element derişimidir.



Şekil 11. a) Cr için, b) Co için, c) Cu için ve d) Fe için çalışma grafikleri.



Şekil 12. a) Ni için, b) Mn için, c) Cd için ve d) Pb için çalışma grafikleri.

### **3. BULGULAR**

#### **3.1. Geri Kazanıma Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonu**

Çalışmada, APDC ile kompleksleri oluşturulmuş Cu, Co, Cr, Cd, Fe, Ni, Mn ve Pb elementlerinin XDD-2000 dolgulu mini kolondan geri kazanma verimlerinin; pH, eluent cinsi, hacmi ve derişimi, reçine boyutu ve miktarı, kompleksleştirici derişimi, örnek hacmi ve kolondan geçiş hızı gibi analitik değişkenlere bağımlılıkları incelenmiş ve her bir değişken için optimum değerler belirlenmiştir.

##### **3.1.1. pH Etkisi**

Çalışılan elementlerin APDC ile oluşturdukları komplekslerin XAD-2000 reçinesi üzerinde tutunma ve geri kazanma verimleri pH 2-12 arasında incelenmiştir. pH 6'da Cd için kantitatif geri kazanma verimine (> %95 ) ulaşılmıştır. Cu, Ni, Co ve Pb için geri kazanma verimi ise kantitatif'e yakındır. Cr, Mn ve Fe için en yüksek geri kazanma verimlerine (%75-80) pH 10-12 civarında ulaşıldı fakat kantitatif geri kazanım sağlanamadı. Dolayısıyla 5 elementin kantitatif ve kantitatif'e yakın olarak geri kazanılabildiği aralık olan pH 2-7 aralığında pH 6, çalışma pH'ı olarak seçildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 8 ve Şekil 13'de verilmiştir.

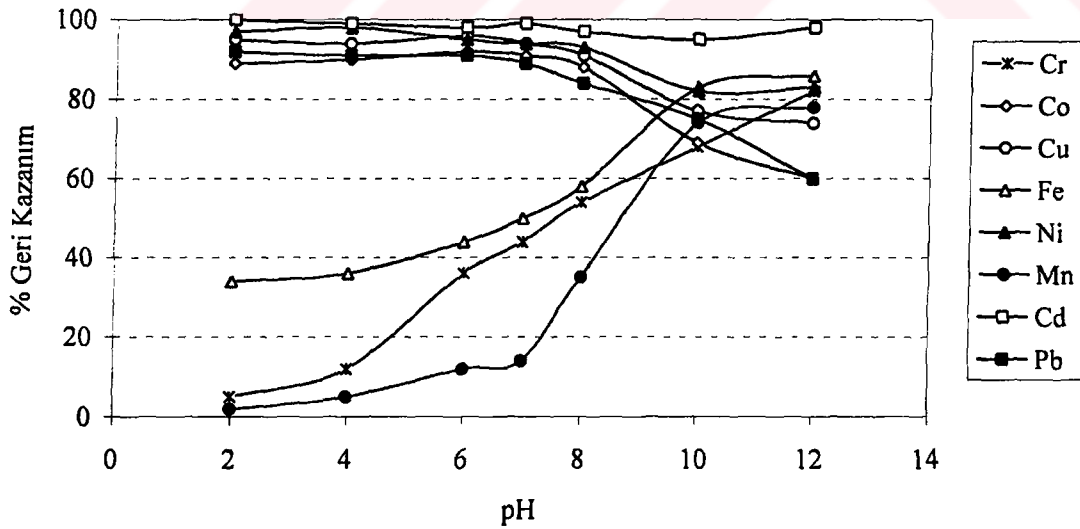
##### **3.1.2. Eluent Cinsinin Etkisi**

pH 6'da metal komplekslerinin en yüksek geri kazanımı için çeşitli eluent türleri analitik kolona uygulandı. Saf metanol, etanol, aseton, suda çeşitli derişimlerde hazırlanmış, HNO<sub>3</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>COOH ve bu asitlerin çeşitli organik çözücülerde hazırlanmış 1 M derişimlerini içeren çözeltileri eluent olarak kullanıldı. Bunlardan en uygununun (en yüksek geri kazanım elde edileninin) asetonda 1M HNO<sub>3</sub> olduğu görüldü. Denenen eluent türleri için geri kazanım değerleri Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 8. pH' ın geri kazanıma etkisi (reçine miktarı: 300 mg, reçine boyutu: 100-200  $\mu\text{m}$ , eluent: 10 mL aseton da 1 M  $\text{HNO}_3$ , kompleksleştirici: 5 mL etanolde % 0.1'lik APDC, çözelti hacmi: 50 mL, N: 4)

pH	% Geri Kazanım ( $\bar{x} \pm s$ )							
	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Cd	Pb
2	5 $\pm$ 0	89 $\pm$ 2	95 $\pm$ 4	34 $\pm$ 1	97 $\pm$ 2	2 $\pm$ 0	100 $\pm$ 3	92 $\pm$ 4
4	12 $\pm$ 0	90 $\pm$ 1	94 $\pm$ 3	36 $\pm$ 1	98 $\pm$ 3	5 $\pm$ 0	99 $\pm$ 2	91 $\pm$ 3
6	36 $\pm$ 1	92 $\pm$ 1	96 $\pm$ 2	44 $\pm$ 2	95 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	98 $\pm$ 1	91 $\pm$ 3
7	44 $\pm$ 1	91 $\pm$ 3	94 $\pm$ 2	50 $\pm$ 2	94 $\pm$ 4	14 $\pm$ 1	99 $\pm$ 1	89 $\pm$ 2
8	54 $\pm$ 2	88 $\pm$ 2	91 $\pm$ 2	58 $\pm$ 3	93 $\pm$ 3	35 $\pm$ 2	97 $\pm$ 3	84 $\pm$ 4
10	68 $\pm$ 3	69 $\pm$ 2	77 $\pm$ 1	83 $\pm$ 2	82 $\pm$ 1	74 $\pm$ 3	95 $\pm$ 3	75 $\pm$ 3
12	82 $\pm$ 2	60 $\pm$ 2	74 $\pm$ 2	86 $\pm$ 3	83 $\pm$ 2	78 $\pm$ 3	98 $\pm$ 1	60 $\pm$ 2

- : Paralel deney sayısı
- : Ortalama değer
- : Standart sapma



Şekil 13. pH 'ın geri kazanıma etkisi

Tablo 9. Eluent cinsinin geri kazanıma etkisi (pH : 6, reçine miktarı: 500 mg, reçine boyutu: 250-840  $\mu\text{m}$  , eluent hacmi: 10 mL, kompleksleştirici:5 mL etanolde % 0.1'lik APDC, çözelti hacmi: 50 mL, N: 3 )

Eluasyon Çözeltisi			% Geri Kazanım ( $\bar{x}$ )							
Çözücü	Çözünen	Çözünen Derişimi (M)	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Cd	Pb
Su	HCl	1	70	5	3	53	5	15	35	48
Su	HNO <sub>3</sub>	1	63	7	5	48	6	16	25	36
Su	AA*	1	55	2	7	35	4	10	12	26
Metanol	-	-	3	10	8	3	6	5	14	7
Metanol	HCl	1	45	14	10	25	33	43	78	43
Metanol	HNO <sub>3</sub>	1	58	18	13	64	47	11	73	62
Metanol	AA	1	40	10	10	35	23	8	65	54
Etanol	-	-	3	18	12	5	10	3	26	5
Etanol	HCl	1	76	22	38	68	34	12	81	76
Etanol	HNO <sub>3</sub>	1	52	30	15	55	32	11	75	56
Etanol	AA	1	48	17	24	48	28	9	69	71
Aseton	-	-	3	74	76	7	72	9	82	74
Aseton	HCl	1	49	80	82	36	78	48	86	79
Aseton	HNO <sub>3</sub>	1	52	85	86	48	82	10	90	81
Aseton	AA	1	10	83	80	46	75	10	85	70

\* : Asetik asit

### 3.1.3. Eluent Derişiminin Etkisi

Eluasyonda en iyi sonucu veren asetonda HNO<sub>3</sub> çözeltisinin hangi derişimlerde en iyi sonucu verdiğini araştırmak için asetondaki derişimi 0.1-2 M aralığında olan bir seri eluent hazırlandı. Optimum pH 'da bu eluentlerin geri kazanım verimleri incelendi. Bu şartlarda asetonda 1 M HNO<sub>3</sub> derişimden sonra geri kazanımın fazla değişmediği görüldü. Daha sonraki çalışmalar için eluent derişimi olarak, asetonda 1 M HNO<sub>3</sub> seçildi. Sonuçlar Tablo 10 ve Şekil 14 de verilmiştir.

### 3.1.4. Eluent Hacminin Etkisi

Asetonda 1 M HNO<sub>3</sub> eluentinin hangi hacminin, optimum şartlarda yeterli olacağını araştırılması için, 2.5-25 mL aralığında değişik hacimlerde eluentler geri kazanım için denendi. 7.5-10 mL eluent hacminden sonra geri kazanım fazla değişmedi. Eluent hacmi olarak 10 mL 'lik bir hacmin optimum şartlar için uygun olduğuna karar verildi. Bulunan sonuçlar Tablo 11 ve Şekil 15 de verilmiştir.

### 3.1.5. Reçine Tanecik Boyutunun Etkisi

Orijinal reçinenin tanecik büyüklüğünden (20-60 mesh, 250-850 mikron) daha küçük boyutlu taneciklerin adsorpsiyona karşı davranışlarını inceleme açısından reçine agat havanda toz edilerek değişik gözenek boyutlu (100-850 mikron) eleklerden elendi. Böylece tanecik çapları farklı 5 grup reçine elde edildi. Bunlardan eşit miktarlarda alınarak kolona dolduruldu. Daha önce en iyi geri kazanımın sağlandığı optimum pH, eluent cinsi ve derişimi ile çalışılarak geri kazanımlar incelendi. Reçine tanecik boyutunun küçülmesiyle geri kazanımın orantılı olduğu, 100-250 mikrometre aralığındaki taneciklerin zenginleştirmede en iyi sonucu verdiği görüldü. Sonuçlar Tablo 12 ve Şekil 16'da verilmiştir.

### 3.1.6. Reçine Miktarının Etkisi

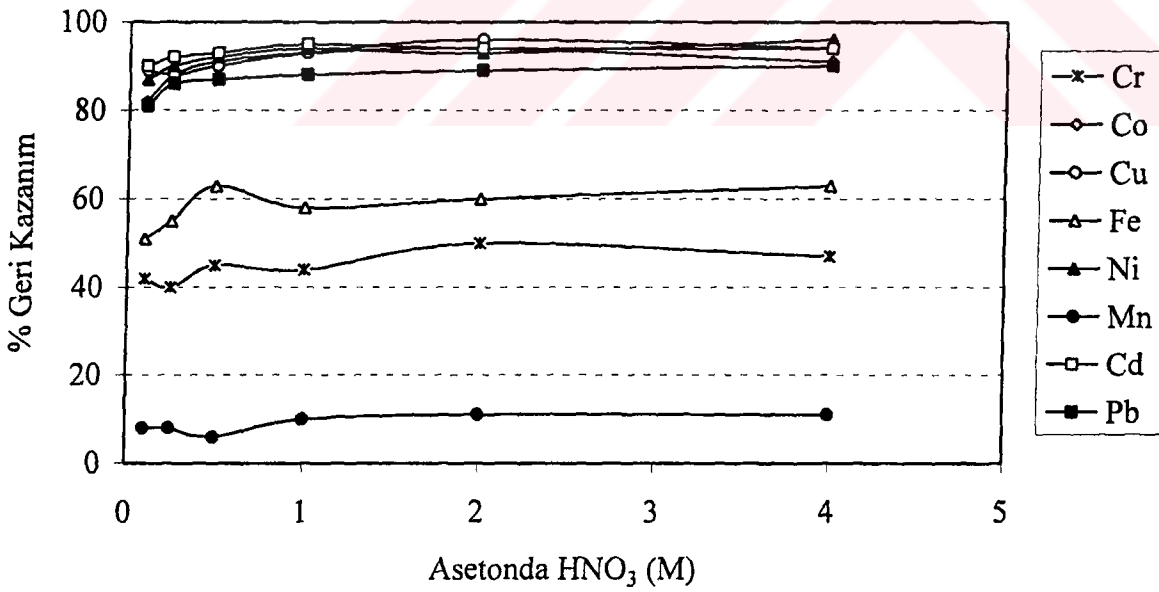
Şimdiye kadar optimize edilen şartlarda en yüksek geri kazanım için en uygun reçine miktarının araştırılması amacıyla 50-800 mg arasında değişen reçine miktarlarıyla optimum şartlarda geri kazanım verimleri incelendi. 200-400 mg arasında en iyi verim elde edildi. Optimum reçine miktarı olarak 300 mg seçildi. Sonuçlar Tablo 13 ve Şekil 17'de verilmiştir.

Geri kazanım veriminin 600 mg reçine miktarından sonra düşmesinin eluent hacmiyle ilişkisi araştırılmış ve 800 mg reçine için kantitatif geri kazanma 25 mL eluentle sağlanmıştır.



Tablo 10. Eluent derişiminin geri kazanıma etkisi ( pH : 6, reçine miktarı: 300 mg, reçine boyutu: 100-200 µm, kompleksleştirici: 5 mL etanolde % 0.1'lik APDC, çözelti hacmi: 50 mL, N: 4)

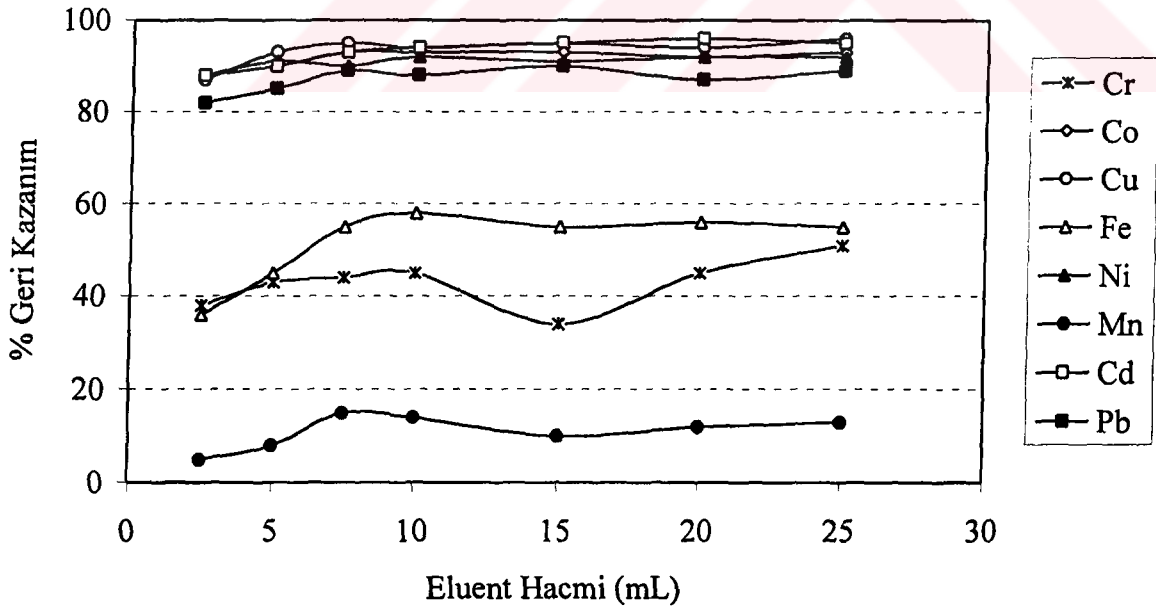
Asetonda HNO <sub>3</sub> (M)	% Geri Kazanım ( $\bar{x} \pm s$ )							
	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Cd	Pb
0.10	42±2	82±1	89±2	51±5	87±2	8±1	90±2	81±2
0.25	40±3	88±2	90±1	55±3	93±2	8±1	98±3	86±4
0.50	45±4	91±3	90±2	63±3	96±2	6±1	93±2	90±5
1.00	44±2	93±3	93±1	58±4	94±1	10±1	95±1	88±3
2.00	50±2	94±2	97±2	60±6	93±1	11±1	100±2	89±4
4.00	47±3	91±1	94±2	63±5	98±5	11±2	94±3	90±3



Şekil 14. Eluent derişiminin geri kazanıma etkisi

Tablo 11. Eluent hacminin geri kazanıma etkisi ( pH : 6, reçine miktarı: 300 mg, reçine boyutu: 0.1-0.2 mm, eluent cinsi: asetonda 1M HNO<sub>3</sub>, kompleksleştirici: 5 mL etanolde % 0.1'lik APDC, çözelti hacmi: 50 mL, N:4 )

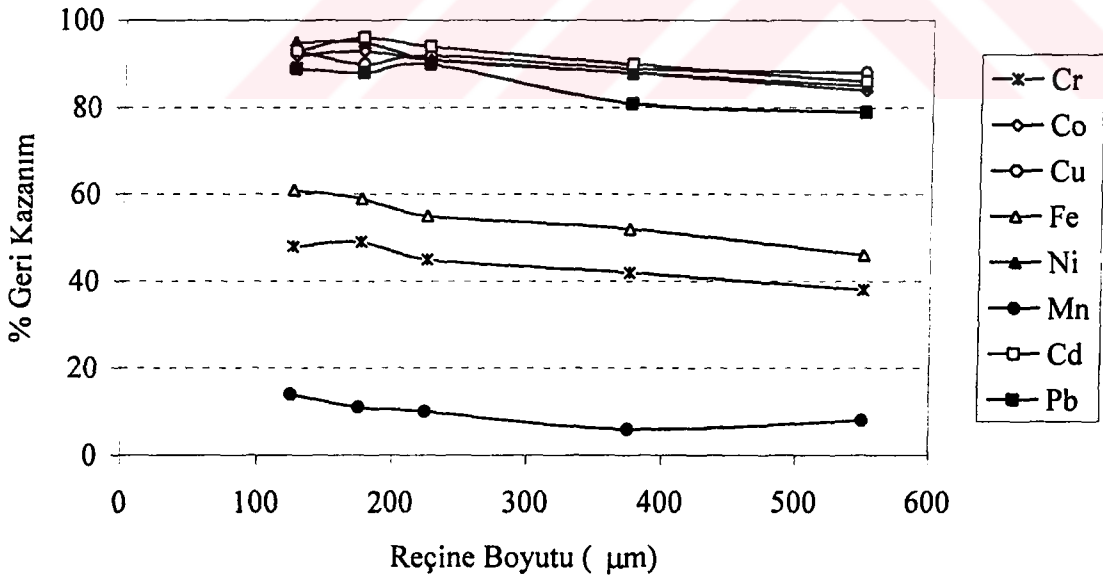
Eluent Hacmi (mL)	% Geri Kazanım ( $\bar{x} \pm s$ )							
	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Cd	Pb
2.5	38±2	88±2	87±5	36±3	88±2	5±0	88±2	82±1
5	43±6	90±4	93±1	45±3	91±2	8±1	90±3	85±3
7.5	44±3	93±1	95±2	55±4	90±3	15±1	93±2	89±3
10	45±5	93±3	94±4	58±3	92±2	14±0	94±4	88±3
15	34±3	93±1	95±2	55±4	91±2	10±1	95±2	90±6
20	45±5	92±3	94±3	56±2	92±1	12±1	96±2	87±3
25	51±7	93±2	96±2	55±3	92±2	13±4	95±1	89±4



Şekil 15. Eluent hacminin geri kazanıma etkisi

Tablo12. Reçine boyutunun geri kazanıma etkisi ( pH : 6, reçine miktarı: 300 mg, eluent : 10 mL aseton da 1 M HNO<sub>3</sub>, kompleksleştirici : 10 mL etanolde %0.1'lik APDC, çözelti hacmi: 50 mL, N: 4)

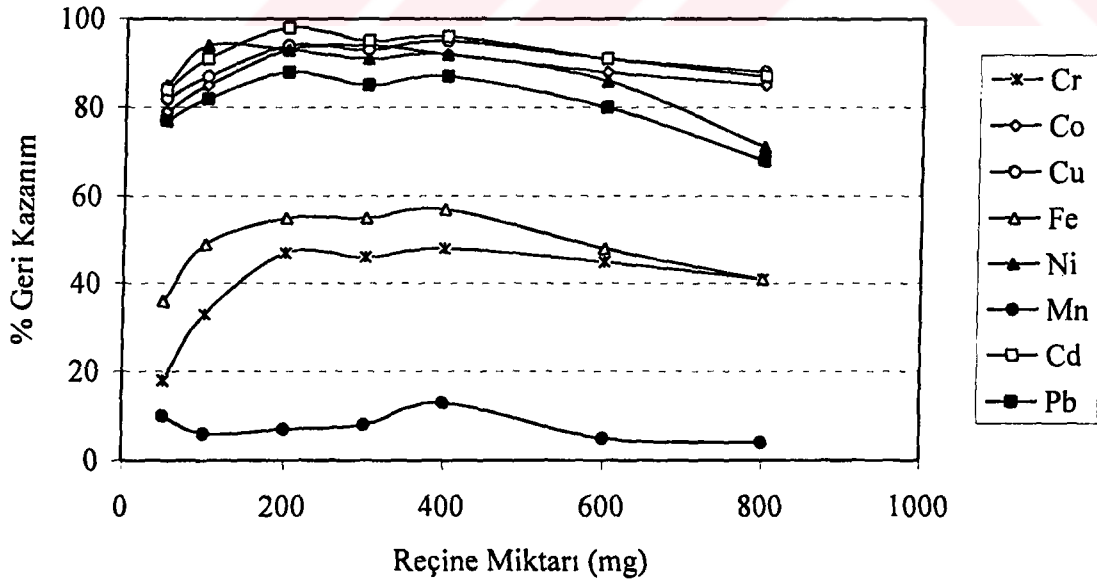
Reçine Boyutu (µm)	% Geri Kazanım ( $\bar{x} \pm s$ )							
	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Cd	Pb
100-150	48±1	92±2	93±1	61±5	95±2	14±2	93±2	89±1
150-200	49±2	93±2	90±1	59±3	95±3	11±1	96±3	88±3
200-250	45±2	91±3	92±2	55±4	91±2	10±1	94±1	90±2
250-500	42±3	88±1	89±1	52±6	88±3	6±1	90±1	81±3
250-850	38±2	84±2	88±2	46±3	85±3	8±1	86±2	79±5



Şekil 16. Reçine boyutunun geri kazanıma etkisi

Tablo 13. Reçine miktarının geri kazanıma etkisi ( pH :6, reçine boyutu: 100-200  $\mu$ m, eluent: 10 mL aseton da 1 M HNO<sub>3</sub>, kompleksleştirici: 10 mL etanolde % 0.1'lik APDC, çözelti hacmi: 50 mL, N: 4)

Reçine Miktarı (mg)	% Geri Kazanım ( $\bar{x} \pm s$ )							
	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Cd	Pb
50	18 $\pm$ 1	79 $\pm$ 2	82 $\pm$ 3	36 $\pm$ 2	85 $\pm$ 4	10 $\pm$ 1	84 $\pm$ 3	77 $\pm$ 5
100	33 $\pm$ 2	85 $\pm$ 2	87 $\pm$ 3	49 $\pm$ 2	94 $\pm$ 2	6 $\pm$ 1	91 $\pm$ 4	82 $\pm$ 3
200	47 $\pm$ 2	93 $\pm$ 3	94 $\pm$ 3	55 $\pm$ 3	93 $\pm$ 3	7 $\pm$ 2	98 $\pm$ 3	88 $\pm$ 4
300	46 $\pm$ 3	94 $\pm$ 5	93 $\pm$ 4	55 $\pm$ 4	91 $\pm$ 3	8 $\pm$ 1	95 $\pm$ 4	85 $\pm$ 5
400	48 $\pm$ 4	92 $\pm$ 3	95 $\pm$ 2	57 $\pm$ 2	92 $\pm$ 4	13 $\pm$ 2	96 $\pm$ 3	87 $\pm$ 6
600	45 $\pm$ 2	88 $\pm$ 2	91 $\pm$ 3	48 $\pm$ 3	86 $\pm$ 5	5 $\pm$ 1	91 $\pm$ 5	80 $\pm$ 3
800	41 $\pm$ 1	85 $\pm$ 3	88 $\pm$ 3	41 $\pm$ 4	71 $\pm$ 4	4 $\pm$ 0	87 $\pm$ 2	68 $\pm$ 4



Şekil 17. Reçine miktarının geri kazanıma etkisi

### 3.1.7. Kompleksleştirici Derişiminin Etkisi

Kompleksleştirici derişiminin geri kazanıma etkisini incelemek için % 0.01-0.5 derişim aralığında çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin 5'er mL'si hazırlanan model çözeltilere ilave edildi ve kolona uygulanarak geri kazanım verimi incelendi. Kompleksleştirici olarak kullanılan APDC'nın miktarlarındaki değişimin geri kazanımı fazla etkilemediği fakat % 0.01 ve % 0.5 'lik APDC derişimlerinde geri kazanımın biraz düştüğü gözlemlendi. 5 mL çözeltiler için % 0.05 ' lik derişim optimum derişim olarak seçildi. Sonuçlar Tablo 14 ve Şekil 18'de verilmiştir.

### 3.1.8. Çözelti Hacminin Etkisi

Gerçek örneklerde element derişimi düşük olduğundan bu durumda yeteri kadar derişirme için büyük hacimler gerekecektir. Bu amaçla, örnek hacminin geri kazanıma etkisinin incelenmesinde içerisinde aynı miktarlarda element bulunan 50-2000 mL hacim aralığında model çözeltiler hazırlanıp optimum şartlarda kolondan geçirilerek geri kazanım verimleri incelendi. 1000-1500 mL çözeltiler hacminden sonra geri kazanım verimi düşmeye başladı. Çalışmalarda optimum örnek hacmi 1000 mL olarak seçildi.

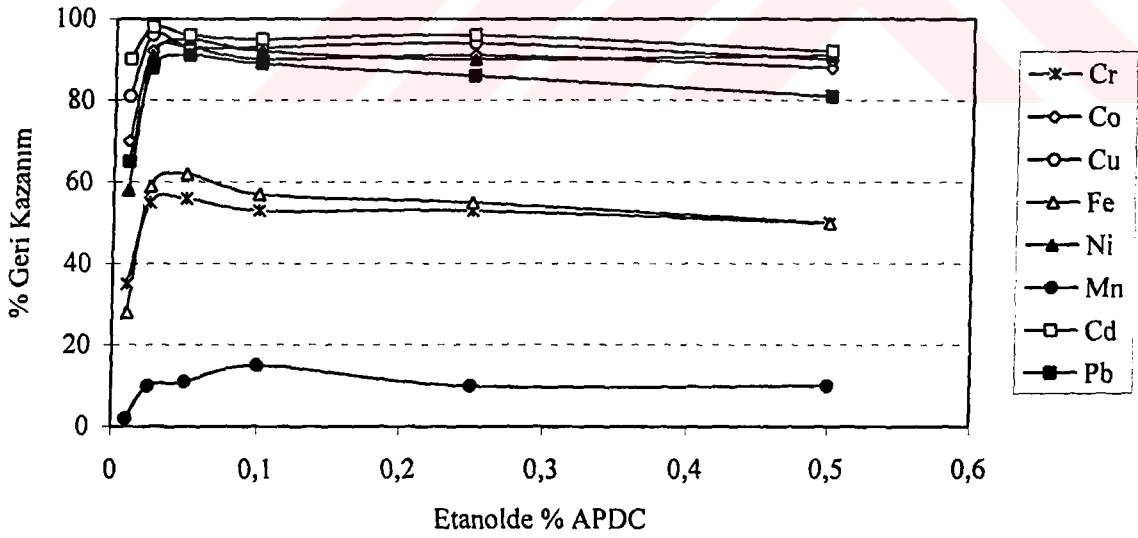
Ölçümleri yapılacak elementlerin tayin edilen örneklerdeki düzeylerine göre son hacim 10 veya 5 mL'ye alınarak elementler 100 veya 200 kat deriştirildi. Sonuçlar Tablo 15 ve Şekil 19'da verilmiştir.

### 3.1.9. Çözeltinin Kolondan Geçiş Hızının Etkisi

Model çözeltilerin kolondan geçirilme hızı, tayin süresini etkileyen faktörlerden biridir. Kolondan geçiş hızı aynı zamanda çözeltinin reçine ile temas süresiyle doğrudan ilgilidir. Bu etkinin incelenmesi sonucunda reçinenin kompleksleri adsorplama hızı hakkında da bir bilgi elde edilir. Bu amaçla 50 mL hacimdeki model çözeltiler 1-50 mL/dk. aralığında değişik hızlarda kolondan geçirildiler. Model çözeltilerin kolondan geçiş hızının artırılması için kolona su trompu ile vakum uygulandı. Dakikada 15-20 mL'den daha hızlı geçişlerde geri kazanım yavaş yavaş düşmeye başladı. Çalışmada optimum geçiş hızı olarak 5-10 mL/dk. seçildi. Sonuçlar Tablo 16 ve Şekil 20 'de verilmiştir.

Tablo 14. Kompleksleştirici derişiminin geri kazanıma etkisi ( pH : 6, reçine miktarı: 300 mg, reçine boyutu: 100-200  $\mu\text{m}$ , eluent : 10 mL asetonda 1 M  $\text{HNO}_3$ , çözelti hacmi: 50 mL, N: 4)

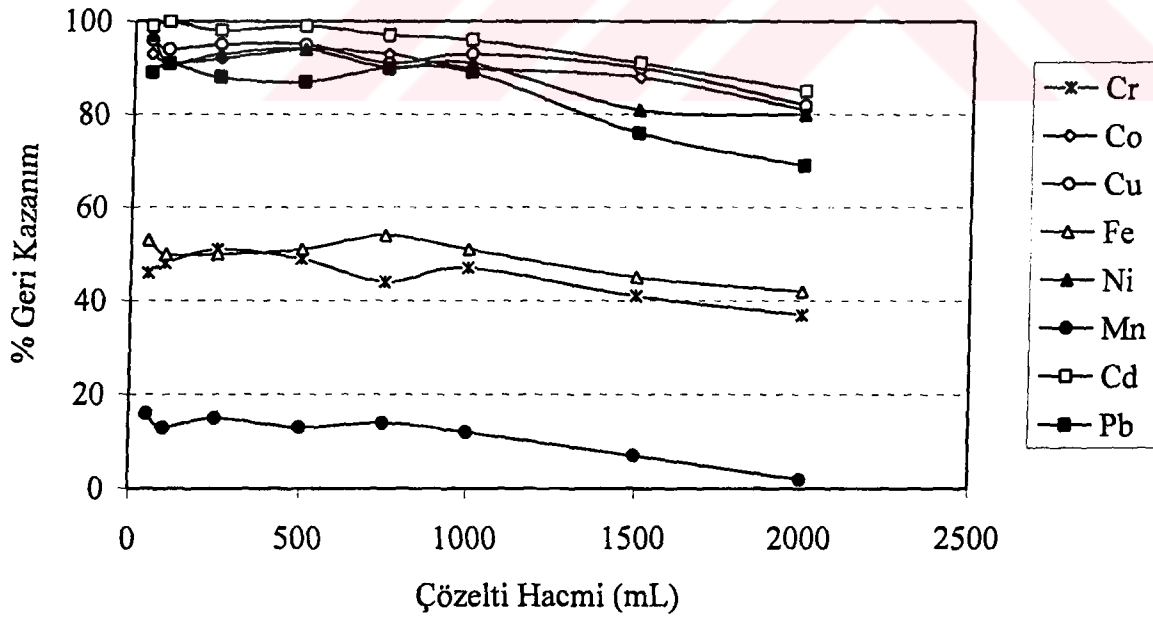
Etanolde % APDC	% Geri Kazanım ( $\bar{x} \pm s$ )							
	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Cd	Pb
0.010	35 $\pm$ 3	70 $\pm$ 3	81 $\pm$ 2	28 $\pm$ 5	58 $\pm$ 2	2 $\pm$ 0	90 $\pm$ 3	65 $\pm$ 2
0.025	55 $\pm$ 3	92 $\pm$ 2	96 $\pm$ 3	59 $\pm$ 4	91 $\pm$ 2	10 $\pm$ 1	98 $\pm$ 2	88 $\pm$ 3
0.050	56 $\pm$ 2	93 $\pm$ 2	93 $\pm$ 2	62 $\pm$ 2	95 $\pm$ 4	11 $\pm$ 1	96 $\pm$ 2	91 $\pm$ 5
0.100	53 $\pm$ 4	90 $\pm$ 4	93 $\pm$ 1	57 $\pm$ 5	92 $\pm$ 2	15 $\pm$ 2	95 $\pm$ 3	89 $\pm$ 2
0.250	53 $\pm$ 2	91 $\pm$ 3	94 $\pm$ 2	55 $\pm$ 3	90 $\pm$ 3	10 $\pm$ 1	96 $\pm$ 1	86 $\pm$ 4
0.500	50 $\pm$ 1	88 $\pm$ 4	90 $\pm$ 2	50 $\pm$ 3	91 $\pm$ 4	10 $\pm$ 2	92 $\pm$ 3	81 $\pm$ 6



Şekil 18. Kompleksleştirici derişiminin geri kazanıma etkisi

Tablo 15. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi ( pH : 6, reçine miktarı ve boyutu:300 mg ve 100-200 µm, eluent: 10 mL aseton da 1 M HNO<sub>3</sub>, kompleksleştirici: 5 mL etanolde % 0.05 'lik APDC çözeltisi, N: 4)

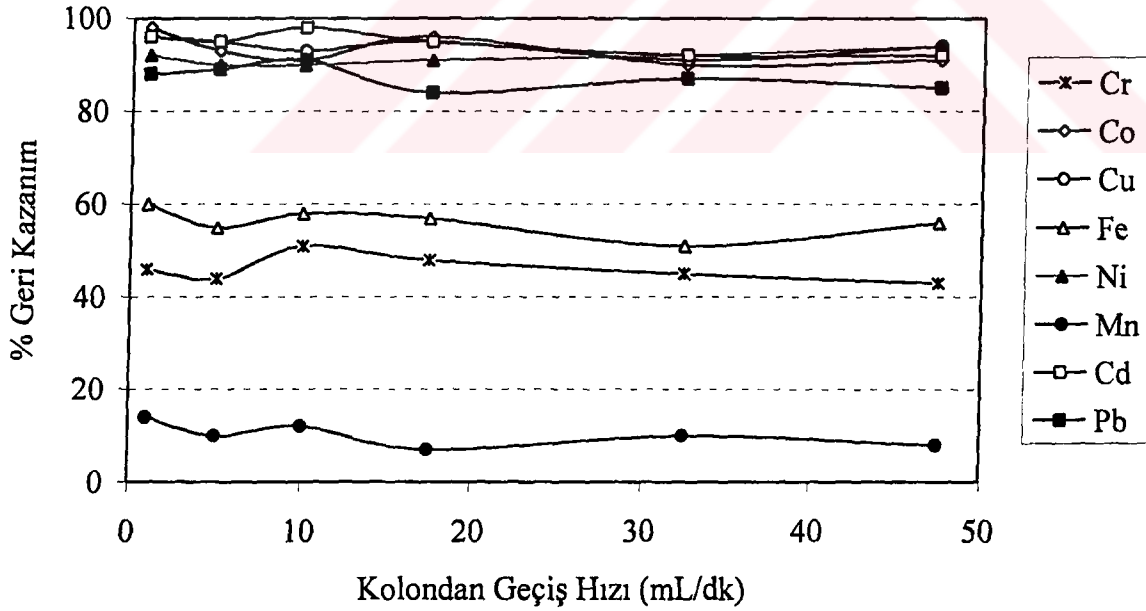
Çözelti Hacmi (mL)	% Geri Kazanım ( $\bar{x} \pm s$ )							
	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Cd	Pb
50	46±2	93±2	96±3	53±2	97±5	16±1	99±2	89±4
100	48±3	91±4	94±5	50±1	91±4	13±2	100±4	91±5
250	51±2	92±3	95±3	50±4	93±3	15±1	98±1	88±3
500	49±4	94±3	95±4	51±3	94±2	13±1	99±3	87±3
750	44±2	93±1	91±2	54±5	90±4	14±1	97±4	90±2
1000	47±2	90±2	93±4	51±4	91±5	12±2	96±3	89±5
1500	41±3	88±3	90±3	45±2	81±3	7±1	91±5	76±2
2000	37±1	81±4	82±5	42±6	80±5	2±0	85±2	69±4



Şekil 19. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi

Tablo 16. Kolondan geçiş hızının geri kazanıma etkisi ( pH : 6, reçine miktarı: 300 mg, reçine boyutu: 100-200  $\mu\text{m}$ , eluent : 10 mL aseton da 1 M  $\text{HNO}_3$ , kompleksleştirici: 5 mL etanolde % 0.1'lik APDC, özelti hacmi: 50 mL, N: 4)

Geiş Hızı (mL/dk)	% Geri Kazanım ( $\bar{x} \pm s$ )							
	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Cd	Pb
1-2	46 $\pm$ 2	98 $\mp$ 4	96 $\mp$ 1	60 $\mp$ 5	92 $\mp$ 2	14 $\pm$ 2	96 $\mp$ 2	88 $\mp$ 5
4-5	44 $\mp$ 4	93 $\mp$ 5	95 $\mp$ 2	55 $\mp$ 2	90 $\mp$ 3	10 $\mp$ 1	95 $\mp$ 3	89 $\mp$ 4
9-10	51 $\mp$ 2	91 $\mp$ 3	93 $\mp$ 4	58 $\mp$ 3	90 $\pm$ 1	12 $\mp$ 2	98 $\mp$ 1	91 $\mp$ 5
15-20	48 $\mp$ 5	96 $\pm$ 2	95 $\mp$ 2	57 $\mp$ 5	91 $\pm$ 5	7 $\mp$ 1	95 $\mp$ 2	84 $\mp$ 3
30-35	45 $\mp$ 2	90 $\pm$ 1	91 $\mp$ 3	51 $\mp$ 3	92 $\mp$ 3	10 $\mp$ 1	92 $\mp$ 2	87 $\mp$ 3
45-50	43 $\mp$ 4	91 $\pm$ 5	94 $\mp$ 1	56 $\mp$ 4	94 $\pm$ 2	8 $\mp$ 2	92 $\mp$ 1	85 $\mp$ 5



şekil 20. Kolondan geiş hızının geri kazanıma etkisi



### 3.1.10. Ortam Bileşenleri (Matriks) nin Etkisi

Değişik ortamların (özellikle tuzlu) eser elementlerin geri kazanıma etkileri, sodyum, kalsiyum, magnezyum ve bunların eşit kütlelerinin karışımının bulunduğu ortamlarda yapıldı. Hazırlanan ortamlar için iyonların klorür tuzları kullanıldı. 100-10000 mg/L derişim aralığındaki ortamlarda geri kazanım verimi incelendi. Sonuçlar Tablo 17'de verilmiştir.

### 3.1.11. Reçine Kapasitesi

Reçinelerin 1 gramının tutabildiği en fazla element miktarıdır, mg element/g reçine veya meg (mili eşdeğer gram) element/g reçine cinsinden verilir. Bunun belirlenmesi için 300 mg reçine dolgulu mini kolona toplam element miktarı 50-1500 µg aralığında değişen Cu, Co, Ni, Cd ve Pb kompleksleri halinde yüklenerek geri kazanımlarına bakıldı. 600 µg toplam madde miktarından sonra elementlerin geri kazanım verimlerinde düşme gözlemlendi. 300 mg reçine miktarı için reçine kapasitesi 600 µg element olarak belirlendi ve hesaplamalar sonucu reçine kapasitesi yaklaşık 2 mg/g bulundu. Sonuçlar Tablo18 ve Şekil 21 'de verilmiştir.

### 3.1.12. Kompleksleştirici İlave Etmeden Geri Kazanım

Buraya kadar olan çalışmalarda, bir metal kompleksinin kolonda tutunabilirliği ve geri kazanılabilirliği incelenmiştir.

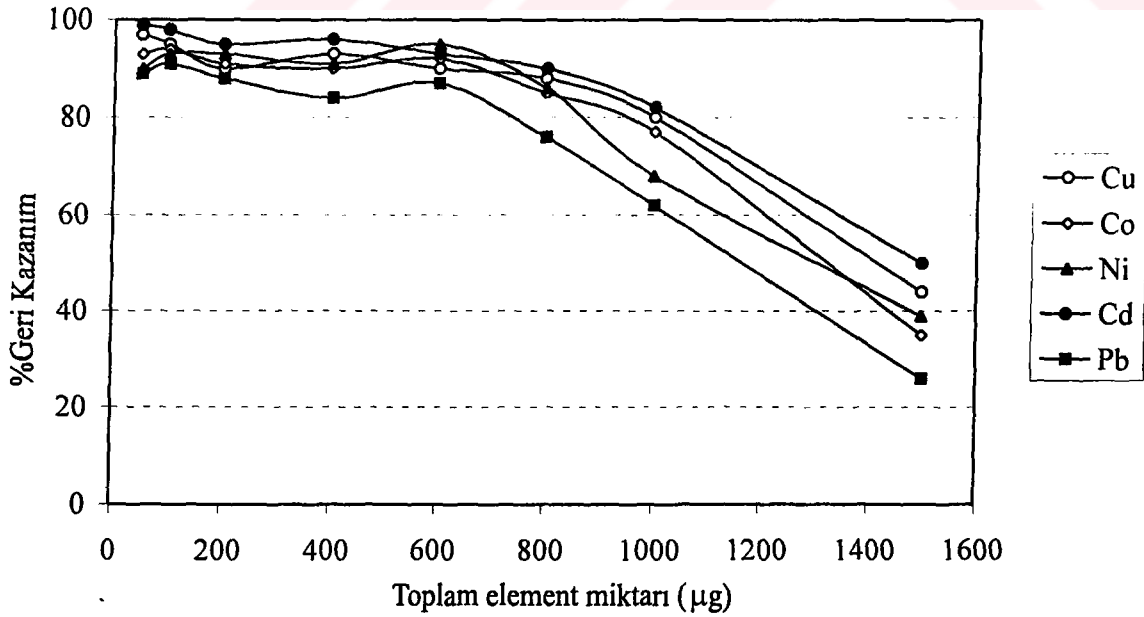
Bazı reçineler iyon değiştirici özelliğe sahip olmadıkları halde düşük de olsa belli pH'larda metal iyonlarını tutabilmektedirler. Amberlit XAD-2000'inde iyon tutup tutmadığı veya bunun geri kazanılabilirliğinin anlaşılması için pH 2-12 arasında reçine kolonuna sulu çözeltideki iyonik halde bulunan elementler yüklenmiştir. Eluasyon ve analizlerden sonra tutunmaları ve geri kazanılma oranları incelenmiştir. Eluent olarak asetonda 1 M HNO<sub>3</sub> yanında, suda 1 M HNO<sub>3</sub> de kullanılmış ancak geri kazanma oranı oldukça düşük bulunmuştur. Tablo 19'da kolona uygulama şartları ve metal iyonlarının geri kazanma oranları verilmiştir.

Tablo17. Ortam bileşenlerinin geri kazanıma etkisi (pH : 6, reçine miktarı: 300 mg, reçine boyutu: 100 - 200 µm, eluent : aseton da 1 M HNO<sub>3</sub> kompleksleştirici: 5 mL etanolde % 0.05'lik APDC, çözelti hacmi: 50mL, N: 3)

Derişim (mg/L)	% Geri Kazanım ( $\bar{x} \pm s$ )							
Na <sup>+</sup> (NaCl)	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Cd	Pb
100	37±3	88±5	99±4	55±2	91±2	11±2	99±4	80±3
250	28±1	91±2	90±1	59±3	94±4	5±1	94±2	81±2
500	36±2	81±1	95±3	44±5	100±3	15±4	97±5	85±4
1000	32±2	90±2	89±3	48±2	91±2	7±2	101±1	78±3
2500	50±5	89±5	99±4	63±5	93±4	10±1	95±4	90±5
5000	40±1	98±4	90±3	75±2	102±4	5±2	103±2	85±4
10000	48±4	104±8	96±5	57±6	100±5	17±3	105±6	99±8
Ca <sup>+2</sup> (CaCl <sub>2</sub> )								
100	42±3	90±1	94±3	61±2	94±2	2±0	95±3	88±2
250	46±5	88±3	95±1	57±9	96±1	11±1	92±2	84±4
500	44±2	85±3	93±2	57±5	93±3	4±1	91±5	85±1
1000	49±2	88±1	96±2	55±5	97±3	8±1	98±3	86±3
2500	49±5	86±6	96±4	55±5	95±5	6±1	105±5	91±5
5000	34±5	93±2	98±3	65±6	100±3	6±0	108±2	93±4
Mg <sup>+2</sup> (MgCl <sub>2</sub> )								
100	51±3	90±2	93±3	61±2	97±3	8±1	91±2	88±3
250	57±8	90±3	96±2	63±7	98±3	5±1	88±4	84±5
500	54±5	93±2	95±2	57±4	94±3	7±2	90±3	85±4
1000	59±5	89±2	97±3	60±4	96±3	11±1	85±4	88±3
2500	64±7	90±2	96±4	54±4	96±4	13±1	77±3	83±3
5000	55±7	88±7	96±5	51±2	102±5	18±1	80±5	90±3
Na <sup>+</sup> , Ca <sup>+2</sup> , Mg <sup>+2</sup> (klorür)								
100	33±1	91±2	93±2	51±1	92±4	2±0	94±2	86±3
250	46±5	97±4	97±5	47±2	90±3	8±0	98±4	88±4
500	41±4	94±3	89±4	58±3	95±3	8±1	96±3	85±4
1000	54±2	104±4	91±3	69±5	104±4	4±1	101±4	91±5
2500	57±3	93±4	101±6	55±6	94±5	11±1	104±5	86±5
5000	45±5	98±5	103±4	44±3	98±6	14±1	107±5	96±6
10000	50±7	102±6	100±5	61±6	105±7	12±2	104±7	92±9

Tablo18. Reçine Kapasitesi ( pH : 6, reçine miktarı: 300 mg, reçine boyutu: 100 - 200  $\mu\text{m}$ , kompleksleştirici: 5 mL etanolde % 0.05'lik APDC, çözelti hacmi: 50 mL, N: 4)

Toplam Madde Miktarı ( $\mu\text{g}$ )	% Geri Kazanım ( $\bar{x} \pm s$ )				
	Cu	Co	Ni	Cd	Pb
50	97 $\pm$ 3	93 $\pm$ 1	90 $\pm$ 4	99 $\pm$ 5	89 $\pm$ 5
100	95 $\pm$ 4	94 $\pm$ 5	93 $\pm$ 3	98 $\pm$ 2	91 $\pm$ 4
200	90 $\pm$ 3	91 $\pm$ 4	93 $\pm$ 5	95 $\pm$ 4	88 $\pm$ 6
400	93 $\pm$ 2	90 $\pm$ 3	91 $\pm$ 4	96 $\pm$ 2	84 $\pm$ 5
600	90 $\pm$ 4	92 $\pm$ 4	95 $\pm$ 5	93 $\pm$ 3	87 $\pm$ 6
800	88 $\pm$ 2	85 $\pm$ 2	86 $\pm$ 3	90 $\pm$ 3	76 $\pm$ 4
1000	80 $\pm$ 3	77 $\pm$ 3	79 $\pm$ 2	82 $\pm$ 3	62 $\pm$ 3
1500	44 $\pm$ 2	36 $\pm$ 2	39 $\pm$ 2	50 $\pm$ 3	26 $\pm$ 3



Şekil 21. Reçine kapasitesi

Tablo 19. Kompleksleştiricisiz Geri Kazanım ( pH : 6, reçine miktarı : 300 mg, reçine boyutu: 100 - 200  $\mu$ m, eluent : asetonda 1 M  $\cdot$  HNO<sub>3</sub> kompleksleştirici: 5 mL etanolde % 0.05'lik APDC, çözelti hacmi: 50 mL, N: 3)

pH	% Geri Kazanım ( $\bar{x}$ )							
	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Cd	Pb
2	5 (19)	2 (4)	4(9)	4 -	2 (5)	1 -	5(7)	- -
4	- -	1 (2)	8 -	- -	5 -	- -	8 -	4 -
6	4 (21)	6 -	4 ( 8)	1 (4)	2 (3)	2 -	9 -	- -
8	- -	8 -	7 -	- -	5 -	3 (1)	4 (3)	- -
10	5 (10)	3 (4)	4 (7)	2 (13)	2 (3)	2 (4)	7 (-)	- -
12	- -	6 -	8 -	- -	4 -	5 (6)	5 (6)	- -

( ): Eluent, suda 1 M HNO<sub>3</sub>

- : Geri kazanılamadı

### 3.2. Yöntemin İstatistiksel Değerlendirilmesi

Belirlenen optimum çalışma şartlarında (daha önce yapılan her bir analitik parametrenin optimizasyonunda seçilen değerler), hazırlanan model çözeltilerle 10 paralel çalışma yapılmış, her bir element için ortalama geri kazanım, tekrarlanabilirliğin bir ölçüsü olan % bağıl standart sapma (%BSS) ve % 95 güven seviyesinde güven aralıkları hesaplanmıştır.

Ayrıca yöntemin gözlenebilme sınırını belirlemek için 20 paralel tanık çözelti ile çalışma yapılmış, ölçümler sonucu elde edilen standart sapmanın 3 katına karşılık gelen derişim, gözlenebilme sınırı olarak alınmıştır [117].

Her element için çizilen kalibrasyon eğrilerinde, analizlerin yapıldığı doğrusal aralığın ( çalışma aralığı ) belirlenmesinde, alt sınır olarak standart sapmanın 10 katı ( tayin sınırı ) üst sınır olarak eğriselliğin başlamamış olduğu güvenli noktalardaki derişimler alınmıştır.

Duyarlılık olarak 0.0044 absorbansa karşılık gelen derişimler verilmiştir. Bu derişim, elde edilen doğru denklemlerinde absorbans yerine yukarıdaki değer konularak hesaplanmıştır. Bulunan değerler Tablo 20'de verilmiştir.

Tablo 20. Zenginleştirme Çalışmasının İstatistiksel Değerlendirilmesi

Elm.	(%) OGK *	% BSS	GA** ( $\mp ts/\sqrt{N}$ )	GS *** ( $\mu\text{g/L}$ )	ÇA**** ( $\text{mg/L}$ )	Duyarlılık ( $\text{mg/L}$ )
Cr	50.3	3.6	1.4	32	0.11-7.00	0.153
Co	91.4	3.3	2.3	24	0.08-6.00	0.208
Cu	93.7	2.2	1.6	16	0.06-5.00	0.090
Fe	61.1	3.8	1.8	29	0.10-7.00	0.148
Ni	92.1	3.0	2.0	21	0.07-5.00	0.153
Mn	7.8	1.8	0.1	13	0.05-5.00	0.065
Cd	95.8	2.1	1.6	11	0.04-1.10	0.022
Pb	87.4	6.1	4.1	38	0.13-8.00	0.282

- : % Ortalama geri kazanma (OGK)
- : Güven aralığı (GA)
- : Gözlenebilme sınırı (GS)
- : Çalışma aralığı (ÇA)

### 3.3. Yöntemin Akarsu Örneklerine Uygulanması

Akarsuların içerdiği eser elementler, akarsuyun geçtiği yerlerdeki kirleticilerin etkinliğini ve kaynağından denize kadar yer yüzeyi hakkında bilgi verebilir [226]. Bundan dolayı yöntem, önce yüzey sularından, akarsulara uygulanmıştır.

Su örnekleri önemli ve büyük debiye sahip bazı akarsularından toplandı. Çalışılacak akarsular ve örnek alma istasyonları belirlendikten sonra [227] temizlenmiş polietilen kaplar örnekle bir iki kez çalkalandıktan sonra dolduruldu [228,229]. Örneklerin toplanmasından önce örnek kapları sırasıyla; deterjan, musluk suyu, kromik asit, musluk suyu, 1:1 HNO<sub>3</sub>, musluk suyu, saf su ve deiyonize su ile yıkandı [224].

Toplanan örnekler akarsuların denize karışma noktasına 100-250 metre mesafeden yaz aylarında alındı ve toplanan örnekleri koruma amacıyla HNO<sub>3</sub> (7.5 mL/L örnek) ilave ederek pH 2 'nin altına düşürüldü [230]. Daha sonra laboratuara getirilen örnekler 1. süzme düzeneğinde, Watman 1 süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü daha sonra 0.45  $\mu\text{m}$

gözenekli selüloz nitrat membran bulunan 2. süzme düzeneğinden süzüldü. Bundan sonra daha önce verildiği şekilde örnekler, optimum pH'a ayarlandı, kompleksleri oluşturuldu, kolondan geçirilip elue edildi, eluattaki kompleks parçalanıp 1 M HNO<sub>3</sub> matriksine alındı ve AAS ile ölçümleri yapıldı. Çalışmalar 1 L örnek hacmiyle yapıldı. Bu hacim yine daha önce verilen çözelti hacminin geri kazanıma etkisinde optimize edilen hacimdir. Sonuçlar 1 tanık 4 paralel örnekle yapılan çalışmalar üzerinden Tablo 21 'de verilmiştir.

Tablo 21. Çeşitli istasyonlardan alınan su örneklerinde optimize edilmiş şartlarda XAD - 2000 yöntemi ve MIBK ile çözücü ekstraksiyon yöntemi ile ( parantez içindekiler Cu, Ni ) bulunan eser element derişimleri ( $\mu\text{g/L}$ )

İstasyon No	$\bar{x} \pm s, (\mu\text{g/L})$				
	Co	Cu	Ni	Cd	Pb
1 (Değirmendere, Trabzon)	3.4 $\pm$ 0.2	27.2 $\pm$ 1.1 (30.1 $\pm$ 1.3)	4.8 $\pm$ 0.4 (5.1 $\pm$ 0.3)	0.7 $\pm$ 0.1	14 $\pm$ 0.9
2 (Yomra Deresi)	1.4 $\pm$ 0.1	2.8 $\pm$ 0.3 (2.7 $\pm$ 0.2)	1.2 $\pm$ 0.1 ( - )	-	3.2 $\pm$ 0.1
3 (Yanbolu Deresi)	1.8 $\pm$ 0.2	4.1 $\pm$ 0.4 (4.4 $\pm$ 0.3)	1.7 $\pm$ 0.7 (1.9 $\pm$ 0.3)	-	4.2 $\pm$ 0.3
4 (Karadere, Araklı)	1.0 $\pm$ 0.1	5.0 $\pm$ 0.7 (5.1 $\pm$ 0.5)	2.1 $\pm$ 0.2 (2.0 $\pm$ 0.4)	-	5.8 $\pm$ 0.3
5 (Sürmene Deresi)	1.8 $\pm$ 0.1	15.0 $\pm$ 0.5 (13.7 $\pm$ 0.6)	3.0 $\pm$ 0.3 (3.0 $\pm$ 0.2)	-	7.3 $\pm$ 0.7
6 (Solaklı Deresi, Of)	1.6 $\pm$ 0.1	6.3 $\pm$ 0.6 (5.8 $\pm$ 0.5)	2.8 $\pm$ 0.2 (3.1 $\pm$ 0.4)	-	2.5 $\pm$ 0.2
7 (İyidere, Rize)	2.1 $\pm$ 0.2	12.2 $\pm$ 0.9 (13.8 $\pm$ 0.8)	1.1 $\pm$ 0.1 ( - )	-	4.8 $\pm$ 0.2

- : Gözlenebilme sınırının altında,

N : 4

### 3.4. Yöntemin Doğruluğu

Yöntemin doğruluğunun testi için; aynı su örneklerinin paralelleri, iyi bilinen MIBK ekstraksiyon yöntemi ile tayin edilmiş sonuçlar ve karşılaştırma Tablo 21 ve 22'de verilmiştir [23,24,127]. Ayrıca XAD-2000 adsorpsiyon yöntemiyle ön deriştirme işlemi tuzlu ortamlarda da uygulanabilir olduğundan, yöntem uluslararası sertifikalı deniz suyu standardına (SLEW-2) da uygulanmış bulunan sonuçlar Tablo 23 ve 24'de verilmiştir.

Tablo 22. MIBK ekstraksiyon yöntemi ve yeni yöntem uygulanarak bazı su örneklerinde bulunan analiz sonuçlarına, t-student testinin uygulanması ve yöntemlerin karşılaştırılması

Elm.	Ör.No	N	t	s	$x_R$	$\bar{x}$	$x_R - \bar{x}$	$ts / \sqrt{N}$	% GS	Karşılaştırma
Cu	1	4	3.18	1.1	30.1	27.2	2.9	1.75	95	2.9 > 1.75 ( farklı )
Cu	1	4	5.84	1.1	30.1	27.2	2.9	3.21	99	2.9 < 3.21 ( aynı )
Cu	2	4	3.18	0.3	2.7	2.8	0.1	0.48	95	0.1 < 0.48 ( aynı )
Cu	3	4	3.18	0.4	4.4	4.1	0.3	0.64	95	0.3 < 0.64 ( aynı )
Cu	4	4	3.18	0.7	5.1	5.0	0.1	1.11	95	0.1 < 0.11 ( aynı )
Cu	5	4	3.18	0.5	13.7	15.0	1.3	0.80	95	1.3 > 0.80 ( farklı )
Cu	5	4	5.84	0.5	13.7	15.0	1.3	1.46	99	1.3 < 1.46 ( aynı )
Cu	6	4	3.18	0.6	5.8	6.3	0.5	0.95	95	0.5 < 0.95 ( aynı )
Cu	7	4	3.18	0.9	13.8	12.2	1.6	1.43	95	1.6 > 1.43 ( farklı )
Cu	7	4	5.84	0.9	13.8	12.2	1.6	2.63	99	1.6 < 2.63 ( aynı )
Ni	1	4	3.18	0.4	5.1	4.8	0.3	0.64	95	0.3 < 0.64 ( aynı )
Ni	3	4	3.18	0.7	1.9	1.7	0.2	1.11	95	0.2 < 1.11 ( aynı )
Ni	4	4	3.18	0.2	2.0	2.1	0.1	0.32	95	0.1 < 0.32 ( aynı )
Ni	5	4	3.18	0.3	3.0	3.0	0.0	0.48	95	0.0 < 0.48 ( aynı )
Ni	6	4	3.18	0.2	3.1	2.8	0.3	0.32	95	0.3 < 0.32 ( aynı )

t : Verilen güven seviyesinde t- student değerleri,  $x_R$ : Referans değer,  $\bar{x}$  : Ortalama değer

Tablo 23. SLEW-2 Referans standardı için bulunan analiz sonuçları

Element	$\bar{x} \pm s, (\mu\text{g/L})$	
	Verilen Değerler	Bulunan Değerler
Cu	1.62 $\mp$ 0.11	1.53 $\mp$ 0.17
Ni	0.709 $\mp$ 0.054	0.670 $\mp$ 0.070
Co	0.055 $\pm$ 0.008	0.048 $\pm$ 0.014

Tablo 24. SLEW-2 deniz suyu referans standardında yapılan; Cu, Ni ve Co analiz sonuçlarına uygulanan t- student testi yöntemlerin karşılaştırılması

Elm.	N	t	s	$x_R$	$\bar{x}$	$x_R - \bar{x}$	$ts / \sqrt{N}$	%GS	Karşılaştırma
Cu	5	2.78	0.17	1.62	1.53	0.09	0.21	95	0.09 < 0.21 ( aynı )
Ni	5	2.78	0.07	0.709	0.670	0.039	0.087	95	0.039 < 0.087 ( aynı )
Co	5	2.78	0.01	0.055	0.048	0.007	0.017	95	0.007 < 0.017 ( aynı )

### 3.5. Yöntemin Mangan Tuzlarına Uygulanması

Analitik parametrelerin optimizasyonunda pH'ın geri kazanıma etkisi incelenirken (Şekil 13) asidik bölgede (pH 2-4) manganın kolonda çok düşük oranda tutunması, yöntemin mangan tuzlarına da uygulanabileceği düşüncesini oluşturdu. Bu amaçla pH 2'de mangan tuzlarının (klorür ve nitrat) geri kazanıma etkisi incelendi.

#### 3.5.1. Mangan Tuzlarının Geri Kazanıma Etkisi

Spektroskopik saflıktaki mangan tuzlarıyla hazırlanan 50-1000 mg/L derişim aralığındaki çözeltilere bilinen miktarlarda (5-50  $\mu\text{g}$ ) ilave edilen Co, Cu, Ni, Cd ve Pb'un, pH 2'de APDC ile kompleksleri oluşturulup mini kolona uygulandıktan sonra AAS ile



analizleri yapıldı. Eluatlar 1 M HNO<sub>3</sub> ortamına alınıp ( 5 mL ) AAS ile analizleri yapıldı. Hesaplanan geri kazanım oranları Tablo 25'de verilmiştir.

Tablo 25. Mn tuzlarının geri kazanıma etkisi ( pH : 2, reçine miktarı: 300 mg, reçine boyutu: 100 - 200 µm, APDC : 5 mL etanolde % 0.1'lik çözeltisi, çözelti hacmi: 50 mL, N: 4)

Derişim(mg/L)	% Geri Kazanım ( $\bar{x} \pm s$ )				
<b>Mn<sup>+2</sup> [MnCl<sub>2</sub>]</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
50	91±2	95±4	91±2	99±4	92±4
100	92±3	96±3	93±4	98±5	88±5
250	90±4	92±2	89±3	94±4	85±6
500	88±5	94±4	90±5	96±5	88±3
750	89±6	90±6	88±3	93±4	84±2
1000	90±5	93±5	91±7	93±5	86±8
<b>Mn<sup>+2</sup> [Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</b>					
50	93±2	99±4	90±2	97±2	88±4
100	92±5	96±4	95±3	92±5	89±5
250	90±4	93±6	94±4	98±3	85±3
500	89±4	90±6	91±5	94±3	90±6
750	91±6	93±5	89±4	91±4	83±5
1000	88±3	95±7	87±8	92±6	86±7

### 3.5.2. Bazı Mangan Tuzlarında Eser Element Tayinleri

Mn tuzlarının eser elementlerin geri kazanım verimlerine etkileri incelendikten sonra analitik saflıktaki Mn tuzlarında eser element tayinleri yapılmıştır. Bunun için 10 gram civarında hassas tartımları alınan klorür ve nitrat tuzları 250 mL deiyonize saf suda çözülerek [18] pH'ı 2'ye ayarlandı. APDC ilavesiyle kompleksleri oluşturulan eser elementler kolona uygulandı. Daha sonra analiz edilen ve miktarları hesaplanan eser elementler örnekler için bildirilen değerlerle beraber aşağıda Tablo 26'da verilmiştir.

Tablo 24. Mn tuzlarında bulunan eser element derişimleri

Mn Tuzu	$\bar{x} \pm s, (\mu\text{g/g})$				
	Cu	Co	Ni	Cd	Pb
$\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.8 $\pm$ 0.2 (5)	0.9 $\pm$ 0.1 (-)	1.9 $\pm$ 0.3 (5)	0.6 $\pm$ 0.1 (-)	6.3 $\pm$ 1.3 (5)
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1.2 $\pm$ 0.2 (5)	0.5 $\pm$ 0.1 (-)	0.9 $\pm$ 0.2 (5)	0.4 $\pm$ 0.1 (-)	7.4 $\pm$ 1.8(10)

( ) : Bildirilen en yüksek değerler

N : 7

#### 4. TARTIŞMA

Analitik kimyada tayini doğrudan mümkün olmayan eser elementler için *deriştirme*, *ön deriştirme* veya *zenginleştirme* adı verilen işlemler çeşitli yöntemlerle değişik adsorban ve ligantlar kullanılarak yaygın olarak çalışılmaktadır.

Bu çalışmada adsorpsiyona dayalı biriktirme (bir tür eluasyon kromatografisi) yöntemi ile çalışılmış Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Mn, Cd ve Pb elementlerinin geri kazanma şartları incelenmiştir. Bu amaçla kullanılan hidrofobik poliaromatik karakterli polistren divinilbenzen yapılı amberlit reçinelerinden XAD-2000 reçinesi adsorplayıcı olarak seçilmiştir. Literatür bilgilerine göre bu reçine metallerin zenginleştirilmesinde kullanılmamıştır. Kompleks yapıcı olarak APDC seçilmesindeki neden, geniş pH aralığında pek çok elementle kompleks yapabilme yeteneğindedir. Yöntemin birden fazla element için zenginleştirme verimi, geri kazanıma etki eden faktörleri ve optimizasyonu aşağıda yorumlanmıştır.

pH'in geri kazanma verimine etkisinin incelenmesinde; zenginleştirmede kullanılan XAD-2000 reçinesinin 500 mg'ı, mini kolona, önce ticari tanecik boyutunda (20-60 mesh veya 840-250 µm) doldurulup tutunma, eluasyon ve işlemleri tamamlandıktan sonra maksimum geri kazanma verimlerinin olduğu pH'lar taranmış, pH 2-7 aralığında Cu, Co, Ni, Cd ve Pb elementlerinden Pb hariç 4 element % 90'ın üzerinde geri kazanılabilmıştır (Tablo 8, Şekil 13). Burada Cd için geri kazanma kantitatif (> %95) bulunmuştur. Cr, Fe ve Mn yüksek verimle olmasa bile pH 12'de %80 civarında geri kazanılabilmıştır. Çalışılan tüm elementler için geri kazanımın kantitatif olduğu bir optimum pH bulunamamıştır. Yöntemin optimizasyonunda beş element için yüksek geri kazanmanın sağlandığı aralıkta (pH 2-7) optimum pH, 6 olarak seçilmiştir. Cr, Fe ve Mn'in asidik ve nötral bölgede geri kazanma verimlerinin düşük olmasının sebebi bu elementlerin ligantlarla genelde iyonik kompleks verme eğilimlerine bağlanmıştır. XAD-2000 bir adsorpsiyon reçinesi olduğundan iyonik olmayan nötral ve büyük yapılı organik maddeleri daha iyi adsorplayacağı düşünüldüğünde iyonik komplekslerin bu yüzeyde iyi tutunmaması beklenebilir. Bazik bölgede pH 10'dan yukarıda Cr Fe ve Mn için sağlanan geri kazanma verimleri (yaklaşık %80) bu elementlerin adsorplanmaya uygun nötral hidroksitlerinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Eluent cinsinin geri kazanıma etkisi için elementlerin geri kazanımı ticari tanecik boyutunda (250-840  $\mu\text{m}$ ) pH 6'da 15 değişik tür eluent denenmiştir. Tablo 9'a göre bu denemelerden oldukça farklı sonuçlar alınmıştır. Eluentlerin birçoğunun bazı elementleri seçimli çözdüğü görülmektedir. Eluent olarak kullanılan sulu çözeltilerdeki asitlerle Cr ve Fe diğerlerine göre yüksek verimle geri kazanılmıştır. Bu sonuç polaritesi yüksek çözeltiler, polar molekülleri çözer düşüncesi ile yine Cr ve Fe'nin iyonik kompleks yapma eğiliminde olduğunu desteklemektedir. Eluent olarak kullanılan saf çözücülerden metanol ve etanolle elementler geri kazanılamamıştır. Asetonla bunlara göre geri kazanımda daha yüksek verim elde edilmiştir.

Değişik asitlerin organik çözücülerdeki çözeltilerinin kullanıldığı eluentlerden yine metanoldeki ve etanoldeki asit çözeltileri ile düşük verimli geri kazanım sağlandı. Asetonda hazırlanan nitrik asit hidroklorik asit ve asetik asit çözeltileri kullanıldığında diğer eluentler arasında en yüksek geri kazanımı sağladığı görüldü. Bunlar arasında ise geri kazanımda çok belirgin bir fark olmamasına rağmen asetonda nitrik asit çözeltisi eluent olarak en iyi geri kazanım verimini sağladı ve sonraki çalışmalarda eluent olarak asetonda nitrik asit çözeltisi seçildi.

Tablo 10 ve Şekil 14'te eluent olarak seçilen asetonda nitrik asit çözeltisinin hangi derişimde daha fazla geri kazanımın elde edildiğinin araştırılmasında seçilen 0.1-4 M nitrik asit aralığında geri kazanımın fazla değişmediği görüldü. Düşük nitrik asit derişiminde (0.1M) geri kazanımda hafif düşme gözlenirse de asetonda 0.25-4 M nitrik asit aralığında tüm derişimlerin geri kazanım için uygun olduğu görülmektedir. Sonraki çalışmalarda asetonda nitrik asitin 1 M derişimi, eluent olarak seçilmiştir.

Elde edilen optimum şartlarda en iyi geri kazanım veriminin elde edildiği eluent hacmi için Tablo 11 ve Şekil 15'te görüldüğü gibi 2.5 ile 25mL arasında eluent hacimleri ile çalışılmış, 7.5mL'den büyük hacimlerde 300 mg reçine için geri kazanımın değişmediği gözlenmiştir.

Reçinenin tanecik boyutunun geri kazanım verimine etkisinde 100-850  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu aralığında beş farklı boyut grubundaki taneciğın geri kazanım verimine etkileri incelenmiştir. 100-250  $\mu\text{m}$  arasındaki taneciklerin bulunduğu kolonlardan elde edilen geri kazanım verimlerinde fazla bir değişiklik görülmemiş 250  $\mu\text{m}$ 'den daha büyük boyuttaki taneciklerin bulunduğu kolonlardan geri kazanım verimi biraz azalmıştır. Bu sonuç reçine yüzeyinin azalmasıyla açıklanabilir. Bu reçinede yüzey alanı değişimi (100-850  $\mu\text{m}$ ) çalışılan elementler için fazla bir fark getirmemiştir. Optimum geri kazanım verimi 100-

200 µm tanecik boyutu aralığındaki reçinede gerçekleştirilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu tanecik boyutu kullanılmıştır.

Seçilen optimum şartlarda reçine miktarının geri kazanıma etkisinin incelendiği Tablo 13 ve Şekil 17'de görüldüğü gibi 200-400 mg reçinenin en uygun miktar olduğu bulunmuştur. 200mg'dan düşük reçine miktarlarında az da olsa geri kazanımın düştüğü, bunun da reçine kapasitesi ile ilgili olduğu tahmin edilmiştir. 400 mg'dan daha fazla reçine miktarlarında ise geri kazanım yine düştüğü gözlenmektedir. Bunun eluasyon çözeltisi hacminden kaynaklanma ihtimaline karşı eluent hacmi 800 mg reçine için 25 mL kullanıldığında geri kazanımların yükseldiği gözlenmiştir.

Kompleksleştirici miktarının geri kazanıma etkisinin sonuçları Tablo 14 ve Şekil 18'de görüldüğü gibidir. Etanolde % 0.01-0.5 APDC'nin 5mL'si kullanılmıştır. Geri kazanım verimi % 0.025 APDC derişiminden sonra fazla değişmemiştir. % 0.5 APDC derişimine doğru geri kazanım biraz düşmüştür. Bu durum kompleksleştiricinin de bir miktarının reçinede adsorbe olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Pb'un diğerlerine nazaran kompleksleştirici miktarının artışı ile geri kazanım verimi daha hızlı düşmüştür. Bu durum APDC-Pb kompleksinin reçine yüzeyinde adsorpsiyonunun diğerlerine göre daha zayıf olduğu şeklinde düşünülebilir.

Çözelti hacminin büyük olması düşük seviyelerdeki eser elementlerin özellikle sularadaki eser elementlerin önderiştirmelerinde önemlidir. Tablo 15 ve Şekil 19'da çözelti (örnek) hacminin geri kazanıma etkisinin sonuçları verilmiştir. 50-2000 mL aralığında seçilen değişik hacimdeki çözeltilerden geri kazanımların 1000 mL'den sonra düştüğü gözlenmiştir. 2000 mL'ye kadar Cr, Co, Cu, Cd ve Pb için %80 verimle çalışmanın da mümkün olabileceği görülmüştür.

Tablo 16 ve Şekil 20'de model çözeltilerin kolondan geçiş hızlarının geri kazanıma etkisinin sonuçları verilmiştir. 1-2 ile 45-50 dk aralığındaki geçiş zamanlarında incelenen geri kazanım verimlerine bakılırsa 50mL/dk'ya kadar geri kazanımlarda fazla bir düşme gözlenmemiştir. Tutunmanın 50 mL/dk'ya kadar kolondan geçiş hızından bağımsız olduğu görülmüştür. Bu durum reçinenin kompleksleri oldukça kuvvetli bir şekilde adsorpladığını göstermektedir. Bu sonuç reçinenin adsorpsiyon hızının da bir göstergesidir.

Ortam bileşenlerinin geri kazanıma etkisi Tablo 17'de verilmiştir. Burada sodyum, kalsiyum ve magnezyumun ayrı ayrı ve hepsi bir arada geri kazanım verimine etkileri incelenmiştir. 100-5000 mg/L derişim aralığında bu element tuzlarının geri kazanıma büyük bir etkisi gözlenmemiştir. Sodyum etkisinde, kadmiyumun geri kazanımının

yükseldiği diğerlerinin değişmediği, kalsiyumun etkisinde Cu, Cd, Ni ve Pb'un biraz yükseldiği, magnezyumun etkisinde yüksek derişimlere doğru Co ve Cd geri kazanımının düştüğü gözlenmiştir. Tuzların karışımının etkisinde ise özellikle 1000 mg/L derişiminden sonra geri kazanımda dalgalanmalar olduğu ve standart sapmanın yükseldiği gözlenmiştir.

Tuz karışımının geri kazanıma etkisinde özellikle kalsiyum olmak üzere kalsiyum ve magnezyumun alevde bileşik oluşturarak absorbanı düşürdüğü veya alevde oluşacak bileşiklerin moleküler adsorpsiyon yapabileceğinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Yüksek tuz derişiminde eser elementlerin geri kazanımındaki düşme bu tuzların komplekslerinin kolonda tutunmasını engellemesi şeklinde de olabilir.

Genel olarak 5000mg/L derişimine kadar geri kazanıma Na, Ca, Mg ve bunların karışımının etkisi müsaade edilebilecek düzeydedir. Böylece yöntemin tuzlu ortamlardaki örneklere de 5 elementin geri kazanılması için uygulanabilir olduğu görülmüştür.

Tablo 18 ve Şekil 21'de reçine kapasitesi sonuçları verilmiştir. Reçine kapasitesinin bulunmasında Cu, Co, Ni, Cd ve Pb'dan ibaret toplam madde miktarı 50-1500 mg aralığında optimum şartlarda geri kazanım değerleri bulunmuştur. 300 mg reçine miktarı için 600 mg toplam madde miktarına kadar kantitatif geri kazanım sağlanırken, 600 mg'dan sonra verimin düşmeye başladığı görülmüştür. 600-700 µg element tutma kapasitesi yaklaşık 2 mg/g reçine kapasitesine karşılık geldiği hesaplanmıştır.

XAD-2000 dolgulu mini kolondan çalışılan metaller kompleksleri oluşturulmadan iyonik formda da geçirildiler. Tablo 19'a bakıldığında suda ve asetondaki nitrik asit çözeltileri ile ayrı ayrı elue edilen sonuçlara rağmen %5-10 verimini geçmediği görülmektedir. Bu zaten beklenen bir sonuçtur. Reçine, iyonik olmayan nötral grupları daha iyi tutabilecek yapıya sahip olduğundan böyle bir sonuç beklenmektedir.

Yöntemin istatistiksel değerlendirilmesinde ortalama geri kazanım için optimum şartlarda 10 paralel deney, gözlenebilme sınırı için 20 tanık örnek çalışılmıştır.

Çalışma aralığının alt sınırı yöntemin standart sapmasının on katı olarak alınmış, sonuçların hesaplanmasında kullanılan t değerleri %95 güven sınırındadır.

Cr, Fe ve Mn optimum şartlarda kantitatif olarak geri kazanılamamış diğerleri içerisinde en düşük geri kazanılan Pb olmuştur. Ayrıca Pb için %BSS da yüksek bulunmuştur.

Yöntemin akarsulara uygulanmasında seçilen yedi istasyonda beş eser elementin analizleri yapılmış, sonuçlar Tablo 21'de verilmiştir. Bunlardan 1 nolu istasyon olan

Değirmendere'de ölçülen elementlerin hemen hepsi diğerlerine nazaran yüksek çıkmıştır. Bu sonuç akarsuyun kirlenmekte olduğunu göstermektedir.

Yöntemin doğruluğu hem, iyi bilinen MIBK ile çözücü ekstraksiyon yöntemi, hem de uluslararası sertifikalı SLEW-2 deniz suyu standardı ile test edilmiştir. MIBK ile yapılan deney sonuçları XAD-2000 yöntemi ile yapılan deney sonuçlarıyla uyusmaktadır (Tablo 21). Bunu istatistiksel olarak görmek için, bulunan değerlere t-testi uygulanmıştır. Tablo 22'de farklı su örneklerinde yapılan 7 Cu ve 5 Ni analiz sonucuna t-testi uygulandıktan sonra yapılan karşılaştırmada, Cu için 3 örnekte %99, diğerlerinde %95 güven seviyesinde sonuçların aynı olduğu görülmüştür.

SLEW-2 deniz suyu standardı analizleri bildirilen değerlerden biraz düşük bulunmuştur (Tablo 23). Bu sonuçlara uygulanan t-testi ve karşılaştırmada ise %95 güven seviyesinde, bulunan değerlerle bildirilen değerlerin aynı olduğu görülmektedir (Tablo 24).

Mn elementinin kolonda tutunmaması değişik örneklerde eser element zenginleştirilmesi için bir dezavantaj gibi görülse de Mn bileşiklerindeki eser elementlerin tayini açısından bir avantaj olabileceği düşüncesiyle yöntem Mn tuzlarına da uygulanmıştır. Önce Mn tuzlarının pH 2'de geri kazanıma etkisi incelenmiş (Tablo 25) 1000 ppm'e kadar geri kazanıma etkisinin fazla olmadığı görülmüştür. Daha sonra yöntem manganın klorür ve nitrat tuzlarına uygulanmış ve eser element düzeyleri tayin edilmiştir (Tablo 26).

Metallerin APDC ile yaptığı kompleksleri, XAD reçineleri üzerinde biriktirerek yapılan zenginleştirme çalışmaları fazla olmamakla birlikte XAD-4, XAD-16 ve XAD-1180 reçineleri ile yapılmış çalışmalar mevcuttur. XAD-2000 reçinesi ile çalışılan 8 elementin geri kazanma verimleriyle, diğer reçinelerle yapılan çalışmalarla elede edilen geri kazanım oranları karşılaştırıldığında, XAD-2000 reçinesinin diğer reçinelerin yerine alternatif olarak kullanılabilmesi söylenebilir. Hatta, diğer elementlerin %90'ın üzerinde geri kazanıldığı şartlarda XAD 2000'in Mn ve Cr gibi elementleri çok düşük oranda tutması bir avantaj olmuş ve bunlardan Mn tuzlarında bazı eser elementlerin tayini de mümkün olabilmektedir.

## 5. SONUÇ

Bu çalışma sonucunda eser elementlerin zenginleştirilmesinde (ön deriştirme) kullanılmak üzere hazırlanan, eser element zenginleştirmesinde daha önce çalışılmamış, XAD-2000 reçinesi ile dolgulu mini kolonda APDC ile kompleksleri oluşturulmuş bazı eser elementlerin ( Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Mn, Cd ve Pb ) optimize edilmiş şartlarda geri kazanma verimleri incelenerek; Cd için %95.8 ( kantitatif ), Co, Cu ve Ni için sırasıyla % 91.4, %93.8 ve %92.1 ( kantitative yakın), Pb için % 87.4 geri kazanma oranları elde edilmiştir. Diğer elementlerin ( Cr, Fe ve Mn ) optimum şartlardaki geri kazanma verimleri düşük bulunmuştur ( Tablo 20 ).

Yöntemde optimum geri kazanımın sağlandığı çalışma şartları, 10 farklı analitik değişken incelenerek deneysel olarak belirlenmiş, bulunan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

pH; 6, eluent cinsi; asetonda nitrik asit, eluent derişimi; 1M, eluent hacmi; 10 mL (300 mg reçine için), reçine tanecik boyutu; 100-250 µm, reçine miktarı; 300 mg, kompleksleştirici derişimi ve hacmi; % 0.05 (5 mL etanolde ), Çözelti hacmi (örnek hacmi); 1000 mL, kolondan geçiş hızı; 5-10 ml/dk.

Ortam bileşenlerinin etkisinde ; 5000 mg/L Na, Ca ve Mg derişimine kadar elementlerin geri kazanımda önemli bir sapma gözlenmemiştir. Mn derişiminin etkisinde ise, 1000 mg/L'ye kadar elementlerin geri kazanılmasına olumsuz bir etki yoktur.

Reçine kapasitesi Cu, Co, Ni, Cd ve Pb elementleri kullanılarak yapılan denemede yaklaşık 2 mg /g bulunmuştur.

Yöntem için yapılan istatistiksel değerlendirme sonuçları Tablo 20'de verilmiştir.

Yöntemin doğruluğu, hem iyi bilinen MIBK ile ekstraksiyon yöntemiyle aynı örnek üzerinde paralel tayinler yaparak (Tablo 21) ve hem de uluslararası sertifikalı SLEW-2 deniz suyu referans standardı ile test edilmiştir (Tablo 22). Bulunan analiz sonuçlarına t-testi uygulanmış, % 95 güven seviyesinde yöntemde önemli bir sapmanın olmadığı görülmüştür (Tablo 22 ve 24).

Bu yöntem model çözeltiler haricinde bazı akarsu ve mangan tuzlarına da başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Sonuç olarak geliştirilen bu yöntemle yüzey sularında ve çevresel örneklerde birçok eser elementin zenginleştirilerek tayin edilebileceği gösterilmiştir.



## 6. KAYNAKLAR

1. Güley, M., Vural, N., Toksikoloji, A.Ü., Eczacılık Fak. Yayınları No:48, Ankara, 1978.
2. Dökmeçi, İ., Toksikoloji, Nobel Tıp Kitabevi, İstanbul, 1988.
3. Kothny, E.L. (Ed.), Trace Elements in the Environment, Second Edition, American Chemical Society, Washington, 1973.
4. Gündüz, T., Çevre Sorunları, Kağıtsan Ltd. Şti., Ankara, 1994.
5. Fergusson, J.E., The Heavy Elements: Chemistry Environmental Impact and Health Effects, Pergamon Press, Oxford, 1990.
6. Terada, K., Preconcentration of Trace Elements by Sorption, Analytical Science, 57 (1991) 187-198.
7. Terada, K., Preconcentration Methods for the Determination of Trace Elements, Analytical Sciences, 4 (1988) 121-122.
8. Elçi, L., Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbona Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini, Bilim Uzmanlığı Tezi, H.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1983.
9. Chwastowska, J., Mozer, E., Preparation and Analytical Characterization of a Chelating Resin Coated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, Talanta, 32 (1985) 574-576.
10. Brajter, K., Olbrych-Sleszynska, E., Staskiewicz, M., Preconcentration and Separation of Metal Ions by Means of Amberlite XAD-2 Loaded with Pyrocatechol Violet, Analytical Chemistry, 35 (1988) 65-67.
11. Hiraide, M., Miwa, T., Iwata, Y., Kawaguchi, H., Sorption on Diethylaminoethyl-Sephadex A-25 for the the Measurement of Electrochemical Lability of Metal-Humic Complexes in Water, Analytical Sciences, 7 (1991) 951-953.
12. Wahdat, F. , Neeb, R., Die aufschluBfreie Bestimmung von Schwermetallen (Zn,Cd,Pb,Cu) in Getranken (Wein) durch inverse Voltammetrei in einer DurchfluBzelle, Fresenius Z. Anal.Chem., 327 (1987) 175-178.
13. Işıldar, S., Altın ve Palladyumun Amberlit XAD-Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra Spektrofotometrik Tayinleri, Y. Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1992.
14. Jurbergs, H. A., Holcombe, J.A., Characterization of Immobilized Poly (L-cysteine) for Cadmium Chelation and Preconcentration, Analytical Chemistry, 69 (1997) 1983-1988.

## 6. KAYNAKLAR

1. Güley, M., Vural, N., Toksikoloji, A.Ü., Eczacılık Fak. Yayınları No:48, Ankara, 1978.
2. Dökmeci, İ., Toksikoloji, Nobel Tıp Kitabevi, İstanbul, 1988.
3. Kothny, E.L. (Ed.), Trace Elements in the Environment, Second Edition, American Chemical Society, Washington, 1973.
4. Gündüz, T., Çevre Sorunları, Kağıtsan Ltd. Şti., Ankara, 1994.
5. Fergusson, J.E., The Heavy Elements: Chemistry Environmental Impact and Health Effects, Pergamon Press, Oxford, 1990.
6. Terada, K., Preconcentration of Trace Elements by Sorption, Analytical Science, 57 (1991) 187-198.
7. Terada, K., Preconcentration Methods for the Determination of Trace Elements, Analytical Sciences, 4 (1988) 121-122.
8. Elçi, L., Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini, Bilim Uzmanlığı Tezi, H.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1983.
9. Chwastowska, J., Mozer, E., Preparation and Analytical Characterization of a Chelating Resin Coated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, Talanta, 32 (1985) 574-576.
10. Brajter, K., Olbrych-Sleszynska, E., Staskiewicz, M., Preconcentration and Separation of Metal Ions by Means of Amberlite XAD-2 Loaded with Pyrocatechol Violet, Analytical Chemistry, 35 (1988) 65-67.
11. Hiraide, M., Miwa, T., Iwata, Y., Kawaguchi, H., Sorption on Diethylaminoethyl-Sephadex A-25 for the the Measurement of Electrochemical Lability of Metal-Humic Complexes in Water, Analytical Sciences, 7 (1991) 951-953.
12. Wahdat, F. , Neeb, R., Die aufschlußfreie Bestimmung von Schwermetallen (Zn,Cd,Pb,Cu) in Getranken (Wein) durch inverse Voltammetrei in einer Durchflußzelle, Fresenius Z. Anal.Chem., 327 (1987) 175-178.
13. Işıldar, S., Altın ve Palladyumun Amberlit XAD-Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra Spektrofotometrik Tayinleri, Y. Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1992.
14. Jurbergs, H. A., Holcombe, J.A., Characterization of Immobilized Poly (L-cysteine) for Cadmium Chelation and Preconcentration, Analytical Chemistry, 69 (1997) 1983-1988.

15. Sengupta, B., Das J., Preconcentration of Trace Amounts of Mercury (II) in Water on Picolinic Acid Amide-Containing Resin, Analytica Chimica Acta, 219 (1989) 339-343.
16. Schuster, M., Schwarzer, M., Selective Determination of Pd by On-Line Column Preconcentration and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 328 (1996) 1-11.
17. Elçi, L., Doğan, M., Elemental Trace Determinations in Aluminium by Enrichment onto Activated Carbon Combined with Direct Current Arc Optical Emission Spectrography, Fresenius Z. Anal.Chem., 330 (1988) 610-613.
18. Berndt, H., Jackwerth E., Kimura, M., Preconcentration of Trace Elements from Pure Manganese and Manganese Compounds with Activated Carbon as Collector, Analytica Chimica Acta, 93 (1977) 45-52.
19. Isshiki, K., Sohrin, Yoshiki, S., Karatini, H., Nakayama, E., Preconcentration of Chromium(III) and Chromium(VI) in Sea Water by Complexation with Quinolin-8-ol and Adsorption on Macroporous Resin, Analytica Chimica Acta, 224 (1989) 55-64.
20. Haruta, A., Matsumoto, K., Terada, K., Determination of Trace Amounts of Bismuth in Water by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration with Thionalide-Loaded Silica Gel, Analytical Sciences, 5 (1989), 319-321.
21. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1983.
22. Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczynski, R., Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood, Chichester, 1982.
23. Zolotov, Y.A., Kuz'min, N.M., Preconcentration of Trace Elements , Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam, 1990.
24. Alfassi, Z.B., Wai, C.M., Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1992.
25. Strazhesko, D.N. (Ed.), Adsorption and Adsorbents, John Wiley and Sons Inc., Chichester, 1973.
26. Thurman, E.M., Mills, M.S., Solid-Phase Extractions, John Wiley and Sons Inc., New York, 1998.
27. Jackwerth, E., Trace Preconcentration by Use of Adsorption Resins, O.M.Ü. Fen Dergisi Özel Sayısı, 2 (1990) 17-21.
28. Sorouaradin, M.N., Hiraide, M., Kim, Y.S., Kawaguchi, H., Quantitative Desorption of Humic Substances from Amberlite XAD Resins with an Alkaline Solution of Sodium Dodecyl Sulfate, Analytica Chimica Acta, 281(1993) 191-195.

29. Yang, X.G., Jackwerth, E., Untersuchungen zur Adsorptiven Anreicherung von Elementspuren an Adsorberharzen, Fresenius Z. Anal.Chem., 335 (1989) 483-488.
30. Elçi, L., Soylak, M., Doğan, M., Preconcentration of Trace Metals in River Waters by the Application of Chelate Adsorption on Amberlite XAD-4, Fresenius J. Anal.Chem., 342 (1992) 175-178.
31. Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., Determinations of Some Trace Metals in Dialysis Solutions by Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration, Analytical Letters, 26 (1993) 1997-2007.
32. Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., Determinations Some Trace Metal Impurities in Refined and Unrefined Salts After Preconcentration Onto Activated Carbon, Fresenius Envir. Bull., 5 (1996) 148-155.
33. Hiraide, M., Iwasawa, J., Kawaguchi, H., Collection of Trace Heavy Metals Complexed with Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate on Surfactant-Coated Alumina Sorbents, Talanta, 44 (1997) 231-237.
34. Liu, Z., Huang S., Determination of Copper and Cadmium in sea Water by Preconcentration and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 267 (1992) 31-37.
35. Bone, K. M., Hibbert, W.D., Solvent Extraction with Ammonium Pyrrolidiedithiocarbamate and 2,6-Dimethyl-4-Heptanone for the Determination of Trace Metals in Effluents and Natural Waters, Analytica Chimica Acta, 107 (1979) 219-229.
36. Soylak, M., Elçi, L., Preconcentration and Separation of Trace Metal Ions From Sea Water Samples by Sorption on Amberlite XAD-16 After Complexation with Sodium Diethyl Dithiocarbamate, Intern. Environ. Anal. Chem., 66 (1997) 51-59.
37. Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Willie, N.S., Desaulniers, J.A.H., Preconcentration of Trace Elements from Seawater with Silica-Immobilized 8-Hydroxyquinoline, Analytical Chemistry, 53 (1981) 2337-2340.
38. Yaman, M., Güçer, Ş., Determination of Cd and Pb in Vegetables After Activated-Carbon Enrichment by Atomic Absorption Spectrometry, Analyst, 120 (1995) 101-105.
39. Abollino, O., Mentasti E., Porta, V., Sarzanini, C., Immobilized 8-Oxine Units on Different Solid Sorbents for the Uptake of Metal Traces, Analytical Chemistry, 26 (1990) 21-26.
40. Lee, D.W., Eum, C. H., Lee, I. H., Jeon, S. J., Adsorption Behavior of 8-Hydroxyquinoline and Its Derivatives on Amberlite XAD Resins, and Adsorption of Metal Ions by Using Chelating Agent-Impregnated Resins, Analytical Sciences, 4 (1988) 505-510.

41. Jonas, P.M.M., Eve, D.P., Parrish, J.R., Preparation, Characterization and Performance of Surface-Loaded Chelating Resins for Ion-Chromatography, Talanta, 36(1989) 1021-1026.
42. Yamaguchi, T., Liping, Z., Matsumo, K., Terada, K., Preconcentration of Trace Metals as Their Complexes on Poly(chlorotrifluoroethylene) Resin, Analytical Sciences, 8 (1992) 851-855.
43. Hoshi, S., Yamada, M., Inoue, S., Matsubara, M., Simple and Rapid Spectrophotometric Determination of Iron After Preconcentration as Its 1,10 -Phenanthroline Complex on the Natural Polymer "Chitin", Talanta, 36 (1989) 606-608.
44. Satake, M., Kano, G., Puri, B.K., Usami, S., Preconcentration of Copper with the Ion-Pair of 1,10-Phenanthroline and Tetraphenylborate on Naphthalene, Analytica Chimica Acta, 199 (1987) 209-214.
45. Hoshi, S., Kamada, Y., Inoue, S., Matsubara, M., Preconcentration of Colored Metal Complexes on a Natural Polymer Chitin and Its Application to Spectrophotometric Determination of Metal Ions, Analytical Sciences, 4 (1988) 227-229.
46. Osaki, S., Osaki, T., Takashima, Y., Determination of Chromium(VI) in Natural Waters by the Sorption of Chromium Diphenylcarbazone with XAD-2 Resin, Talanta, 30 (1983) 683-686.
47. Devi, P. R., Naidu, G.R.K., Enrichment of Trace Metals in Water on Activated Carbon, Analyst, 115 (1990) 1469-1471.
48. Wan, C. C., Chiang, S., Corsini, A., Two-Column Method for Preconcentration of Trace Metals in Natural Waters on Acrylate Resin, Anal. Chem., 57 (1985) 719-723.
49. Hiraide, M., Ishii, M., Mizuike, A., Speciation of Iron in River Water, Analytical Science, 4 (1988) 605-609.
50. Taga, M., Tanaka, S., Fukushima, H., Measurement of Copper Complexing Ability of Humic Acids by Using Diethylaminoethyl Sephadex A-25 Column, Analytical Sciences, 5 (1989) 597-600.
51. Hiraide, M., Heavy Metal Complexed with Humic Substances in Fresh Water, Analytical Sciences, 8 (1992) 453-459.
52. Hiraide, M., Tillekeratne, P. S., Otsuka, K., Mizuike, A., Separation and Determination of Traces of Heavy Metals Complexed with Humic Substances in Fresh Waters by Sorption on Diethylaminoethyl-Sephadex A-25, Analytica Chimica Acta, 172 (1985) 215-221.
53. Türker, A.R., Tunçeli, A., Preconcentration of Copper, Nickel and Zinc with Amberlite XAD-16 Resin, Fresenius J. Anal.Chem., 345 (1993) 755-758.

54. Murthy, S.R.S., Ryan, E.D., Preconcentration of Copper, Cadmium, Mercury and Lead from Sea and Tap Water Samples on a Dithiocarbamatecellulose Derivatite, Analytica Chimica Acta, 140 (1982) 163-169.
55. Hayashita, T., Noguchi, H., Oka, H., Igawa, M., Selective Sorption of Heavy Metal Thiocyanate Complexes on Crown Ether Resin, Journal of Applied Polymer Science, 39 (1990) 561-569.
56. Soylak, M., Doğan, M., Column Preconcentration of Trace Amountsof Copper on Activated Carbon from Natural Water Samples, Analytical Letters, 29 (1996) 635-643.
57. Soylak, K., Şahin, U., Elçi L., Spectrophotometric Determination of Molybdenum in Steel Samples Utilizing Selective Sorbent Extraction on Amberlite XAD-8 Resin, Analytica Chimica Acta, 322 (1996) 111-115.
58. Howard, A.G., Arbab-Zavar, M.H., The Preconcentration of Mercury and Methylmercury on Dithizone-Coated Polystyrene Beads, Talanta, 26 (1979) 895-897.
59. Beinrohr, E., Rojcek, J., Garaj, J., Pre-Concentration of Trace Metals from Acidis Sample Solutions on a Thin Layer of Activated Carbon Using Dithizone as a Chelating Agent, Analyst, 113 (1988) 1831-1835.
60. Lee, K.S., Lee, W., Lee, D.W., Selective Separation of Metal Ions by a Chelating Agent-Loaded Anion Exchanger, Analytical Chemistry, 50 (1978) 255-258.
61. Hase, A., Kawabata, T., Terada, K., Preconcentration of Trace Metals with Dithiocarbamate-Chitin, Analytical Sciences, 6 (1990) 747-751.
62. Mendez, R., Sivasankara Pillai, V.N., Synthesis, Characterization and Analytical Application of a Hydroxamic Acid Resin, Talanta, 37(1990) 591-594.
63. Ueda, K., Sato, Y., Yoshimura O., Yamamoto, Y., Separation and Concentration of Lead, Uranium and Copper Using Polystyrene Resins Functionalised wiht Azobenzylphosphonic Acid Ligands, Analyst, 113 (1998) 773-777.
64. Terada, K., Matsumoto, K., Inaba, T., Preconcentration of Copper, Lead, Cadmium and Zinc Ions From Water with 2-Mercaptobenzothiazole Loaded on Glass Beads with the Aid of Collodion, Analytica Chimica Acta , 170 (195) 225-235.
65. Firtz, S.J., Millen, W.G., Chromatographic Seperation and Colorimetrik Determiation of Gold, Talanta, 18 (1971) 323-327.
66. Zhang, X., Wang, M. S., Cheng, J., Determiation of Total Rare Earth Elements, Thorium and Chromium whit 2-2-arsenaphenylazo-1,8-Dihydroxy-7,6 Dibromo-4-Fluoraphenylazo Naphthalene-3,6-Disulphonic Acid by Reserved-Ion-Pair Liquid Chromatography, Analytica Chimica Acta, 237 (1990) 311-315.

67. Herrador, M.A., Jimenez, A.M., Asuero, A.G., Spectrophotometric Determination of Zinc in Potable Waters and Insulin with Methylglyoxal Bis (4-phenyl-3-thiosemicarbazone ), Analyst, 112 (1987), 1237-1246.
68. Argekar, A.P., Shetty, A.K., Extraction of Manganese (II) with Bis ( 2,4,4-trimethylpenteyl) monothiophosphinic Acid and Its Spectrometric Determination with Formaldoxime, Analytical Science, 13 (1997), 131-135.
69. Reggers, G., Van Grieken, R., 2,2' - Diaminodiethylamine Cellulose Powder for Trace Metal Preconcentrations from Water, Fresenius Z. Anal.Chem., 317 (1984) 520-526.
70. Tanaka, Y., Tsuji, M., Abe, M., Selective Adsorption of Dimethylarsinic Acid by Synthetic Inorganic Ion Exchangers, Chemistry Letters, (1990) 661-664.
71. Vanderborght, M.B., Grieken, E.V., Enrichment of Trace Metals in Water by Adsorption on Activated Carbon, Analytical Chemistry, 49 (1977) 311-316.
72. Strachan, M.D., Tymochowicz S., Schubert P., Kingston H.M., Preconcentration of Trace Transition Metal and Rare Earth Elements from Highly Saline Solutions, Analytica Chimica Acta, 220 (1989) 243-249.
73. Koshino, Y., Narukawa, A., Determination of Manganese, Iron and Copper in Sodium by Chemical Modification/Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Talanta, 40(1993) 799-803.
74. Arpadjan, S., Vuchkova, L., Kostadinova, E., Sorption of Arsenic, Bismuth, Mercury, Antimony, Selenium and Tin on Dithiocarbamate Loaded Polyurethane Foam as a Preconcentration Method for Their Determination in Water Samples by Simultaneous Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Analyst, 122 (1997) 243-246.
75. Joseph, L., Vadasseril, N., Pillai, S., Synthesis, Characterisation and Metal Sorption Studies of a Chelating Agent-Loaded Anion-Exchange Resin, Analyst, 114, (1989), 439-443.
76. Greenberg, R. R., Trace Element Analysis Of Natural Water Samples By Neutron Activation Analysis With Chelating Resin, Analytical Chemistry, 59 (1987) 60-65.
77. Yebra-Biurrun M.C., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera M.P., Synthesis and Characterization of a Poly Aminophosphonic Acid Chelating Resin, Analytica Chimica Acta, 264 (1992) 53-58.
78. Sperling, M., Xu, S., Welz, B., Determination of Cr(III) and Cr(VI) in Water Using Flow Injection On-Line Preconcentration with Selective Adsorption on Activated Alumina and Flame Atomic Absorption Spectrometric Dedection, Analytical Chemistry, 64 (1992) 3101-3108.

79. Shida, J., Matsuzaki, S., Determination of Trace Gallium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration on a Membrane Filter with a Finely Pulverized Anion-Exchange Resin, Analytical Sciences, 13 (1997) 41-45.
80. Volkan, M., Ataman, Y., Howard, J., Pre-concentration of Some Trace Metals from Sea Water on a Mercapto-Modified Silica Gel, Analyst, 112 (1987) 1409-1412.
81. Abe, M., Wang, P., Chitrakar R., Tsuji, M., Adsorption and Desorption Behaviour of Heavy Metal Ions on Hydrated Titanium Dioxide, Analyst, 114 (1989) 435-438.
82. Ivanova, E. Yan, X.P., Mol, W.V., Adams, F., Determination of Tl in River Sediment by Flow Injection On-Line Sorption Preconcentration in a Knotted Reactor Coupled With Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Analyst, 122 (1997) 667-671.
83. Nakashima, S, Sturgeon R.E., Willie, S.E., Berman, S.S., Determination of Trace Metals in Sea Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Preconcentration on Silica-Immobilized 8-Hydroxyquinoline in a Flow-System, Fresenius J. Anal. Chem., 330 (1988) 592-595.
84. Welz, B., Jacobs, M.S., Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometric Determination of Mercury Using Sodium Tetrahydroborate Reduction and Collection on Gold, Fresenius Z. Anal.Chem., 331 (1988) 324-329.
85. Beinrohr, M., Cakrt, M., Rapt, M., Tarapci, P., Design and Evaluation of an On-Line Microcolumn Preconcentration Technique for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 335 (1989) 1005-1007.
86. Russeva, E., Havezov, I., Detcheva, A., Arsenic Speciation in Waste Water by Extraction Chromatography Followed by Atomic Absorption Spectrometry, Fresenius J. Anal.Chem., 347 (1993) 320-323.
87. Majidi, V., Holcombe, J.A., Preconcentration of Cadmium from Environmental Samples by an Alga and Analysis by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, J. Anal. At. Spectrometry, 4 (1989) 439-442.
88. Mohammad, B., Ure, A.M., Littlejohn, D., On-Line Preconcentration of Al with Immobilized 8-Hydroxyquinoline for Determination by Atomic Absorption Spectrometry, J. Anal. At. Spectrometry, 7 (1992) 695-699.
89. Elmahadi, H.A.M., Greenway, G.M., Immobilized Cysteine as a Reagent for Preconcentration of Trace Metals Prior to Determination by Atomic Absorption Spectrometry, J. Anal. At. Spectrometry, 8 (1993) 1011-1014.
90. Sung, Y.H., Liu, Z.S., Huang, S.D., Use of Muromac A-1 Chelating Resin for Determination of Copper and Molybdenum in Sea Water By Atomic Absorption with On-Line Preconcentration, Spectrochimica Acta, Part B52 (1997) 755-764.



91. Fang, Z., Gout, T., Welzi, B., Determination of Cadmium, Lead and Copper in Water Samples by Flame Atomic-Absorption Spectrometry with Preconcentration by Flow-Injection On-Line Sorbent Extraction, Talanta, 38 (1991) 613-619.
92. Guanghan, L., Jinya X., Determination of Trace Amounts of Gold in Waste Water by Graphite Furnace Atomic-Absorption Spectrophotometry with Preconcentration on Trioctylphosphine Oxide Chemically Modified Tungsten Wire Matrix, Talanta, 39 (1992) 51-53.
93. Di, P., Davey, D.E., Trace Gold Determination by On-Line Preconcentration with Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry, Talanta, 41 (1994) 565-571.
94. Fang, Zhaolun., Xu, Shukun., Dong, L., Li, W., Determination of Cadmium in Biological Materials by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Flow-Injection On-Line Sorption Preconcentration, Talanta, 41 (1994) 2165-2172.
95. Colognesi, M., Abollino, O., Aceto, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., Flow Injection Determination of Pb and Cd Traces with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Talanta, 44 (1997) 867-875.
96. Vassileva, E., Varimezova, B., Hadjiivanov, K., Column Solid-Phase Extraction of Heavy Metal Ions on a High Surface Area CeO<sub>2</sub> as a Preconcentration Method for Trace Determination, Analytica Chimica Acta, 336 (1996) 141-150.
97. Kubova, J., Hanakova, V., Medved, J., Stresko, V., Determination of Lead and Cadmium in Human Hair by Atomic Absorption Spectrometric Procedures after Solid Phase Extraction, Analytica Chimica Acta, 337 (1997) 329-334.
98. Burrini, C., Cagnini, A., Determination of Mercury in Urine by ETAAS Using Complexation Ditizone and Extraction with Cyclohexane, Talanta, 44 (1997) 1219-1223.
99. Sarzanini, C., Mentasti, E., Porta, V., Gennaro, M.C., Comparison of Anion-Exchange Methods for Preconcentration of Trace Aluminum, Analytical Chemistry, 59 (1987) 484-486.
100. Soliman, M.E., Synthesis and Metal Collecting Properties of Mono, Di, Tri and Tetramin Based on Silica Gel Matrix, Analytical Letters, 30 (1997) 1739-1751.
101. Andreeva, I.Y., Lebedeva, L.L., Izotova, Y.A., Danilova, E.Y., Sorption Preconcentration of Vanadium for Its Determination in Seawater, Zhurnal Analiticheskio Khimii, 42 (1987) 308-311.
102. Mori, I., Toyoda, M., Fujita, Y., Preconcentration of 1-(2-Pyridylazo)- 2-Naphthol - Iron(III)-Capriquat on a Membrane Filter, and Third-Derivative Spectrophotometric Determination of Iron(III), Talanta, 41(1994) 251-254.

103. Veuthey, J.L., Haerdi, W., Copper(II)-Dialkyldithiocarbamate -Silica Precolumn for the Enrichment of Complexing Analytes in Natural Media Coupled On-Line with Liquid Chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 225 (1989) 303-311.
104. Duran, C., Şentürk, H.B., Elçi, L., Tüfekçi, M., Amberlit XAD-2000 Reçinesi Kullanarak Bazı Eser Metallerin Zenginleştirilmesi, XIII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, Samsun, 31Ağustos- 4 Eylül 1999.
105. Gündüz, T., Instrumental Analiz, A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları No:147, Ankara, 1988.
106. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, H.Ü. Yayınları A-49, Ankara, 1993.
107. Pamuk, Ö., Spektroskopide Temel Kavramlar, Spektroskopi 88 (Yaz Okulu-Seminer) Kitabı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1988.
108. Tüfekçi, M., Seminer Çalışması, K.T.Ü. Fen Ed. Fak. Kimya Bölümü, Trabzon, 1978.
109. Kızılyallı, M., X- Işınları Spektroskopisi, Spektroskopi 88 (Yaz Okulu-Seminer) Kitabı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1988.
110. Pinta, M., Dedection and Determination of Trace Elements, Second Edition, Ann Arbor Science Publishers, London, 1971.
111. Pinta, M., Modern Methods for Trace Element Analysis, Ann Arbor Science Publishers, 3<sup>th</sup> Edition, Michigan, 1978.
112. Aras, N.K.,  $\gamma$ -Spektroskopisi NAA ve Diğer Nükleer Yöntemler, Spektroskopi 88 (Yaz Okulu-Seminer) Kitabı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1988.
113. Doğan, M., Atomik Emisyon Spektroskopisinin Temelleri, Spektroskopi 88 (Yaz Okulu-Seminer) Kitabı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1988.
114. Cantle, J.E., Atomic Absorption Spectrometry, Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam, 1982.
115. Çağlar, P., Potansiyel Kontrollü Elektrolizle Grafit Üzerinde Biriktirilen Elementlerin Alevsiz AAS ile Tayini, Doktora Tezi, H.Ü., Mezuniyet Sonrası Eğitim Fakültesi, Ankara, 1980.
116. Munoz, J.R., Atomic Absorption Spectroscopy, Elsevier Publishing Co.,Amsterdam, 1968.
117. Lajunen, L.H.R., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption Spectrometry and Emission, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
118. Güçer, Ş., Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Temelleri, Spektroskopi 88 (Yaz Okulu-Seminer) Kitabı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1988.

119. Elwell, W.T., Gidley, J.A.F., *Atomic-Absorption Spectrophotometry*, Second. Ed., Pergamon Press Ltd., Oxford, 1966.
120. Ebdon, L., *An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy*, Heyden, London, 1982.
121. Christian, G.D., Feldman, F.J., *Atomic Absorption Spectrometry Applications*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1970.
122. Reynolds, R.J., Aldous, K., *Atomik Absorption Spectroscopy*, First Ed., Charles Griffin and Company Limited, London, 1970.
123. Cresser, M.S., *Flame Spectrometry in Environmental chemical Analysis*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
124. Akman, S., *Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Uygulamalar*, Spektroskopi 88 (Yaz Okulu-Seminer) Kitabı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1988.
125. İvanova, E., Schaldach, G., Berndt, H., *Hydraulic High -Pressure Nebulization Sample Introduction for Direct Analysis or On- Line Matriks Separation and Trace Preconcentration in Flame AAS*, *Analytica Chimica Acta*, 342 (1992) 47-50.
126. Berndt, H., Müller, A., Schaldach, G., *On-Line Trace Preconcentration / Matriks Separation by High Performance Flow Atomic Spectrometry (HPF-FLAME AAS) Trace Determination in Aluminium and Drinking Water*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346 (1993) 711-716.
127. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Enstrümental Analiz İlkeleri*, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. (Çev. Ed.), Bilim Yayıncılık, 1. Baskı, Ankara, 2000.
128. Metcalfe, E., *Atomic Absorption Spectrometry Atomic Absorption and Emission Spectrometry*, John Wiley and Sons Inc., Chichester, 1987.
129. Alemdağ, N., *Güneydoğu Karadenizin Su Kolonunda Bazı Fiziksel Parametreler ve Eser Elementlerin Dağılımlarının Araştırılması*, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1999.
130. Anderson, R., *Sample Pretreatment and Separation Analytical Chemistry by Open Learning*, John Wiley and Sons Inc., London, 1991.
131. Soylak, M., *Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini İçin Yeni Bir Yaklaşım*, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1993.
132. Aygün, S., *Atomik Spektroskopik Yöntemler*, Spektroskopi 88 (Yaz Okulu-Seminer) Kitabı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1988.
133. Kuñç, Ş., *AAS ile P Analiz Etmenleri ve Spektral Girişim*, Doçentlik Tezi, Ç.Ü., Fen Edebiyat Fak., Adana, 1980.

134. Harris, D.C., Analitik Kimya, Somer, G. (Çev. Ed.), Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1994.
135. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Analitik Kimya, Kılıç, E., Köseoğlu F., (Çev. Ed.), II. Cilt, 7. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
136. Sienko, M.J., Plane, R.A., Temel Kimya, Gündüz, T. (Çev Ed.), Savaş Kitap ve Yayınevi, Ankara, 1983.
137. Weast, R.C., Handbook of Chemistry and Physics, 57<sup>th</sup> Ed., CRC Press, Ohio, 1976.
138. Stella, R., Valentini, M. T.G., Maggi, L., Cobalt Preconcentration on a Nitroso-R Salt Functional Resin and Elution with Titanium (III), Analytical Chemistry 57 (1985)1941-1943.
139. Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., Determination of Trace Amounts of Cobalt in Natural Water Samples as 4-(2-Thiazolylazo)Resorcinol Complex after Adsorptive Preconcentration, Analytical Letters, 30 (1997) 623-631.
140. Chikuma, M., Aoki, H., Tanaka, H., Determination of Metal Ions in Environmental Waters by Flameless Atomic Absorption Spectrometry Combined with Preconcentration Using a Sulfonated Dithizone-Loaded Resin, Analytical Sciences, 7 (1991) 1131-1134
141. Berndt, H., Jackwerth, E., Beitrag zur Multielement- Anreicherung aus Chrom (III)-salzen mit Hexamethylenammonium-hexamethylendithiocarbamidat, Fresenius Z. Anal.Chem., 290 (1978) 369-371.
142. Petrucci, R.H., Harwood W.S., Uyar, T. (Çev. Ed.), Genel Kimya: Prensipler ve Modern Uygulamalar, Palme Yayıncılık, Ankara, 1994.
144. Hiraide, M., Ueda, T., Mizuike, A., Humic and Other Negatively Charged Colloids of Iron and Copper in River Water, Analytica Chimica Acta, 227 (1989) 243-249.
145. Shkinev, V.M., Gomolitskii, V.K., Spivakov, B.Y., Determination of Trace Heavy Metals in Waters by Atomic-Absorption Spectrometry after Preconcentration by Liquid-Phase Polymer-Based Retention, Talanta, 36(1989) 861-863.
146. Ohzeki, K., Minorikawa, M., Yokota, F., Nukatsuka, I., Ishida, R., Enrichment of Trace Amounts of Copper as Chelate Compounds Using a Finely Divided Ion-Exchange Resin, Analyst, 115 (1990) 23-28.
147. Kobayashi, J., Yamada, H., Morishita, M., Yajima, T., Preconcentration and Separation of Metal Ions Using a Pyridazine Derivative Immobilized Glass Beads, Analytical Sciences, 9 (1993) 821-827.
148. Tong, A., Akama, Y., Tanaka, S., Pre-Concentration of Copper, Cobalt and Nickel with 3-Methyl-1-Phenyl-4-Stearoyl-5-Pyrazolone Loaded on Silica Gel, Analyst, 115 (1990) 947-949.

149. İnce, H., Akman, S., Köklü, Ü., Sorption and Preconcentration of Copper and Cadmium on Silica Gel with 3-aminopropyltriethoxysilane, Fresenius J. Anal.Chem., 342 (1992) 560-562.
150. Isshiki, K., Tsuji, F., Kuwamoto, T., Preconcentration of Trace from Seawater with 7-Dodeceny-8-quinolinol Impregnated Macroporous Resin, Analytical Chemistry, 59 (1987) 2941-2495.
151. Percelay, L., Appriou P., Handel, H., Guglielmetti R., Determination of Trace Amounts of Copper And Zinc in Sea Water with Polymer-Supported 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane, Analytica Chimica Acta, 209 (1988) 249-258
152. Berman, E., Toxic Metals and Their Analysis, Hyden and Sons Ltd., London, 1980.
153. Subramanian, K.S., Iyengar, G.V., Okamoto, K., Biological Trace Element Research, American Chemical Society, Washington, 1991.
154. Berndt, H., Harms, U., Sonneborn, M. , Multielement- Spurenanreicherung aus Wassern an Aktivkohle zur Probenvorbereitung für die Atomspektroskopie, Fresenius Z. Anal.Chem., 322 (1985) 329-333.
155. Yebra-Biurrun, M. C., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, M.P., Application of a Poly (Dithiocarbamate) Resin with Macroreticular Support to the Determination of Trace Amounts of Cadmium and Lead in Non-Saline Waters, Analyst, 116 (1991) 1033-1035.
156. Lee, D.H.K., Metallic Contaminants and Human Health, Second Ed., Academic Press, New York, 1972.
157. Varma, M.M, Doty, K.T., Environmental Lead Contamination , J. Environ. Health, 42 (1979) 68-71.
158. Zief, M., Mitchell, J.W., Contamination Control in Trace Element Analysis, John Wiley and Sons Inc., New York, 1976.
159. Peters, R.W., Kim, B.M., Separation of Heavy Metals and Other Trace Contaminants, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1985.
160. Akatsuka, K., Nobuyama, N., Atsuya, I., Preconcentration of Submicrogram Cobalt with Natural Water for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Science, 5 (1989) 475-479.
161. Bankovsky, Y.A., Vircavs, M.V., Viveris, O.E., Pelne, A.R., Vircava, D.K., Preconcentration of Microamounts of Elements in Natural Waters with 8-Mercaptoquinoline and Bis (8- Quinolyl) Disulphide for Their Atomic Absorption Determination, Talanta, 34 (1987) 179-182.

162. Hiraide, M., Chen, Z.S., Kawaguchi, H., Comparison of Carrier Elements Coprecipitation and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Mikrochim Acta, 127 (1997) 119-123.
163. Fang, Z., Dong, L., Flow Injection On-Line Coprecipitation Preconcentration for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, J. Anal. At. Spectrometry, 7 (1992) 439-445.
164. Cresser, M.S., Solvent Extractions in Flame Spectroscopic Analysis, Billing and Sons Ltd., London, 1978.
165. Stratis, J.A., Themelis, D.G., Zatkas, D.G., Kafritsas, I.A., Simultaneous Extraction and Atomic Absorption Spectrometric Determination of 1B Group Elements (Cu,Ag,Au) from Aqueous Thiocyanate/2,2'-Dipyridyl-2- Pyridylhydrazone (DPPH) Solution, Analytical Letters, 22 (1989) 1779-1790.
166. Zaki, M.T.M., Esmail, M.A., Determination of total Mercury in Soils, Waste Water and Sewage Effluents, Analytical Letters, 30 (1997) 1579-1590.
167. Brooks, R.R., Holzbecher, J., Ryan, D.E., Zhang, H.F., Chatterje, A.K., A Rapid Method for the Determination of Gold and Silver in Sulfide Ores and Rocks, Atomic Spectrometry, 2 (1981) 77-80.
168. Duarte, I.R., Flegal, A.R., Microtechniques for the Determination of Nanomolar Concentration of Trace Element in < 10 mL of Sediment Porewater, Analytica Chimica Acta, 328 (1996) 13-17.
169. Vassileva, E. Arpadjan, S., Stefanova, R., Vassileva, V., Extraction Systems of Flame Atomic Absorption Determination of Trace Impurities in High Purity Nickel Salts, Fresenius J. Anal. Chem., 336 (1990) 582-585.
170. Babu, D.R., Naidu, P.R., A Solvent Extractions-Atomic Absorption Technique for the Simultaneous Determination of Determination of Low concentrations of Fe,Ni,Cr and Mn in Drinking Water, Talanta, 38 (1991) 175-179.
171. Berkem, A.R., Elektrokimya Laboratuar Uygulaması, İ.Ü. Yayınları, Sayı:2496, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1978.
172. Üneri, S., Elektrokimya, I. Cilt, A.Ü., Fen Fak. Yayınları, No:138, 2.Baskı, Ankara, 1978.
173. Shengjun, M., Holcombe, J. A., Preconcentration of Copper on Algae and Determination by Slurry Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Chemistry, 62 (1990) 1994-1997.
174. Mahan, C.A., Holcombe, J.A., Preconcentration of Trace Metals Using Slica-Immobilized Algae Cells in a Chromatographic Separation Procedure, Specrochimica Acta, 47B (1992) 1483-1495.

175. Shengjun, M., Holcomb, A., Preconcentration of Nickel and Cobalt on Algae and Determination by Slurry Graphite-Furnace Atomic-Absorption Spectrometry, Talanta, 38(1991) 503-510.
176. Robles, L.C., Olalla, C.G., Aller, A.J., Determination of Gold by Slurry Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration by *Escherichia Coli* and *Pseudomonas Putida*, J. Anal. At. Spectrometry, 8 (1993) 1015-1022.
177. Rivoldini, A., Haile, T., Gold Determination in Ore and Concentration Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Chromatographic Separation with Amberlite XAD-7 Resin, Atomic Spectroscopy, 10 (1989) 89-91.
178. Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., Determination of Molybdenum in Water and Geological Samples from the Sorgun-Yozgat Region After Separation and Preconcentration: Comparative Results, Kuwait J. Sci. Eng., 24 (1997) 87-91.
179. Hemmes, M., Parrish, J.R., Extraction Chromatography of Copper by Lix-64N and Lix-65N Supported on the Macroporous Resin, XAD-7, Analytica Chimica Acta, 94 (1977) 307-315.
180. De Pena, Y.P., Gallego, M., Varcacer, M., Fullerene: a Sensitive and Selective Sorbent for the Continuous Preconcentration and Atomic Absorption Determination of Cd, J. Anal. At. Spectrometry, 12 (1997) 453-457.
181. Azeredo, L.C., Sturgeon, R.E., Curtius, A.J., Determination of Trace Metals in Sea Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Following On-Line Separation and Preconcentration, Spectrochimica Acta, 48B (1993) 91-98.
182. Liu, Z.S., Huang, S.D., Automatic On-Line Preconcentration System for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for Determination of trace Metals in Sea Water, Analytica Chimica Acta, 281 (1993) 185-190.
183. Sella, M.S., Avila, A.K., Campos, R.C., The Determinations of Cd, Cu, and Pb in Potable Water and Plant Material by Flame-AAS After On-Line Preconcentration of DDTP-NH<sub>4</sub> Metal Complexes on a C<sub>18</sub> Column, Analytical Letters, 32 (1999) 2091-2104.
184. Ruzicka, J., Arndal, A., Sorbent Extraction in Flow Injection Analysis and Its Application to Enhancement of Atomic Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 216 (1989) 243-255.
185. Flow Injection On-Line Separation and Preconcentration for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Part 2. Determination of Ultra-trace Amounts of Co in Water, J. Anal. At. Spectrometry, 6 (1991) 615-621.
186. Kartikeyan, S., Vijayalekshmy, B., Rao, T.P., Iyer, C.S.P., Flow Injection On-Line Preconcentration and Flame AAS Determination of Cu, Cd and Lead in Marine Sediments Samples, Analytical Letters, 30 (1997) 1037-1050.

187. Nicholas, D.J.D., Egan, A.R., Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems, Academic Press Inc., New York, 1975.
188. Filik, H., Öztürk, D.B., Doğutan, M., Gümüş, G., Apak, R., Separation and Preconcentration of Iron(II) and Iron(III) from Natural Water on a Melamine-Formaldehyde Resin, Talanta, 44 (1997) 877-884.
189. Ocak, M., Bazı İyon Değiştirici Reçinelerin Ağır Metal Tutma Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1999.
190. Pai, S.C., Pre-concentration Efficiency of Chelex-100 Resin For Heavy Metals in Seawater, Analytica Chimica Acta, 211 (1988) 271-280.
191. Yebra-Biurrun, M.C., Garcia-Dopazo, M.C., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, M.P., Talanta, Preconcentration of Trace Amounts of Manganese from Natural Waters by Means of a Macroreticular Poly(Dithiocarbamate) Resin, Talanta, 39 (1992) 671-674.
192. Arık, N. Türker, A.R., Investigation on the Preconcentration of Trace Elements on Poliacrylonitrile, Fresenius J. Anal.Chem., 339 (1991) 874-876.
193. Paulson, A. J., Effects of Flow Rate and Pretreatment on the Extraction of Trace Metals from Estuarine and Coastal Seawater by Chelex-100, Analytical Chemistry, 58 (1986)183-187.
194. Garcia, A.L., Gonzales, E.B., Medel, A.S., Determination of Trace Elements in Seawater by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with and without a Preconcentration step, Mikrochim Acta, 112 (1993) 19-29.
195. Vousta, D., Samara, C., Fytianos, K., Kouimtzis, T., Comparative Study on the Preconcentration of Copper Traces in Non- saline Waters with Chelating Resins, Fresenius Z. Anal.Chem., 330 (1988) 596-599.
196. Baffi, F., Cardinale, A.M., Bruzzone R., Preconcentration of Chromium, Copper and Manganese from Sea Water on Pretreated Solid Materials for Determination by Atomic Absorption Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 270(1992) 79-86.
197. Myasoedova, G.V., Polyorgs as Complexing Sorbents for Preconcentration of Trace Metals, Fresenius J. Anal.Chem., 341 (1991) 586-591.
198. Koshima, H., Adsorption of Iron(III) on Amberlite XAD Resins from Hydrochloric Acid Solution Analytical Sciences, 1 (1985)289-290.
199. Doğan, M., Elçi, L., Ein Beitrag zur Abtrennung und Anreich von Spurenelementen durch Sorption ihrer Komplexe an Aktivhole, Specrochimica Acta, 39B (1984) 1189-1194.



200. Santelli, E.R., Gallego, M., Valcarcel, M., Preconcentration and Atomic Absorption Determination of Copper Traces in Waters by On-Line Adsorption-Elution-Elution on an Activated Carbon Minicolumn, Talanta, 41 (1994) 817-823.
201. Jackwerth, E., Berndt, H., Bestimmung Von-Schwermetall-Spuren in Alkali-und Erdalkalisalzen Durch Atomabsorptions-Spektrometrie Nach Anreicherung an Aktivkohle, Analytica Chimica Acta, 74 (1975) 299-307.
202. Pietrzyk, J.D., Amberlite XAD Copolymers in Reversed Phase Gravity Flow and High Pressure Liquid Chromatography, Analytical Chemistry, 49 (1977) 757-764.
203. Supelco Chromatography Products, Sigma-Aldrich Chemie , Deutschland, 1997.
204. Chemical Products Sigma-Aldrich Chemie , Deutschland, 1997.
205. Bysouth, S.R., Tyson, J.F., Stockwell, P.B., Lead Preconcentration with Flow Injection for Flame Atomic Absorption Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 214 (1988) 329-337.
206. Brajter, K., Zlotorzynska, E.D., Separation of Metal Ions on a Modified Aluminium Oxide, Talanta, 37(1990) 613-618.
207. Mackey, D.J., The Adsorption of Simple Trace Metal Cations on Amberlite XAD-1 and XAD-2, Journal of Chromatography, 236 (1982) 81-95.
208. Tunçeli, A., Türker, A.R., Determination of Gold in Geological Samples and Anode Slimes by Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration with Amberlite XAD-16 Resin, Analyst, 122 (1997) 239-242).
209. Al- Biaty, I.A., Fritz, J.S., Concentration of Metal Ions by Complexing With N-Methylfurohydroxamic Acid and Sorption on XAD-4 Resin, Analytica Chimica Acta, 146 (1983) 194-200.
210. Koshima, H., Adsorption of Iron(III), Gold(III), Gallium(III), Thallium(III) and Antimony(V) on Amberlite XAD and Chelex 100 Resins from Hydrochloric Acid Solution, Analytical Sciences, 2 (1986) 255-260
211. Sukiman, S., The Determination of Gold in Ores by Atomic Absorption Spectrometry After Chromatographic Separation, Analytica Chimica Acta, 84 (1976) 419-422.
212. Sugii, A., Ogawa, N., Imamura, H., Adsorption of Mercury -II on Macroreticular Styrene-Divinylbenzene Copolymer Beads, Talanta, 26 (1979) 941-944.
213. Sakai, Y., Mori, N., Preconcentration of Cobalt with N-(dithiocarboxy)sarkosin and Amberlite XAD-4 Resin, Talanta, 33 (1986) 161-163.
214. Blain, S., Appriou, P., Handel, H., Column Preconcentration of Trace Metals from Sea-Water with Macroporous Resins Impregnated with Lipophilic Tetraaza Macrocycles, Analyst, 116 (1991), 815-820. .

215. Jackwerth, E., Yang, X.G., Xu, C., Untersuchungen zur Adsorptiven Anreicherung von Elementspuren an Adsorberharzen, Fresenius Z. Anal.Chem., 334 (1989) 514-520.
216. Yang, X.G., Jackwerth, E., Untersuchungen zur Adsorptiven Anreicherung von Elementspuren an Adsorberharzen, Fresenius Z. Anal.Chem., 331 (1988) 588-593.
217. Yang, X.G., Jackwerth, E., Untersuchungen zur Adsorptiven Anreicherung von Elementspuren an Adsorberharzen, Fresenius Z. Anal.Chem., 335 (1989) 712-720.
218. Parrish, J.R., Macroporous Resins as Supports for a Chelating liquid Ion-Exchanger in Extraction Chromatography, Analytical Chemistry, 49 (1977) 1189-1192.
219. Brajter, K., Zlotorzynska, E.D., On-Line Separation of Silver with the Chelate-Forming Resin Amberlite XAD-2-PAR Prior to its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Analyst, 113 (1988) 1571-1574.
220. Porta, V., Sarzanini, C., Abollino, O., Mentasti, E., Carlini, E., Preconcentration and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Determination of Metal Ions with On-Line Chelating Ion Exchange, J. Anal. At. Spectrometry, 7 (1992) 19-22.
221. Plantz, M.R., Firtz, J.S., Smith, F.G., Houk, R.S., Separation of Trace Metal Complexes for Analysis of Samples of High Salt Content by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Analytical Chemistry, 61 (1989) 149-153.
222. ATI Unicam 929 Model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Çalışma Kılavuzu, İngiltere, 1993.
223. Saf su cihazı kullanım klavuzu, Buchilabortechnik AG, Switzerland, 1995.
224. Soylak, M., Kayseri Civarındaki Akarsuların Anorganik Kirlilik Açısından İncelenmesi Y. Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1990.
225. XAD-2000 Amberlit Reçinelerinin Kullanım Kılavuzu, Supelco Inc., 1994.
226. Mutluay, H., Demirak, A., Su Kimyası, Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş. No: 624, İstanbul, 1996.
227. D.S.İ., Doğu Karadeniz Havzası İnkişaf Raporu Cilt III, Ankara, 1981.
228. TS ISO 5667-6, Akarsulardan Numune Alma Kılavuzu, T.S.E., Ankara, Mart 1997.
229. Batley, G.E., Trace Elements Speciation: Analytical Methods and Problems, Second Printing, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1990.
230. Subramanian K.S., Chakrabarti, C.L., Sueiras, J.E., Maines, I.S., Preservation of Some Trace Metals in Samples of Naturel Waters, Analytical Chemistry, 50 (1978) 444-448.

## ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Yozgat'ın Çandır ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Çandır'da tamamladı. 1985-1986 öğrenim yılında K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı, 1989'da tamamladı. 1990 yılında K.T.Ü . Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Yüksek Lisansını 1990-1993 yılları arasında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda tamamladı. 1993 yılında K.T.Ü. . Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora programına başladı. Halen görevine devam etmektedir. Yabancı dili İngilizcedir.

