

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**TAŞIYICI ELEMENT İLAVESİZ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE BAZI
ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALAR**

DOKTORA TEZİ

Kimyager Duygu ÖZDEŞ

ŞUBAT 2012

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

TAŞIYICI ELEMENT İLAVESİZ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE BAZI
ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALAR

Kimyager Duygu ÖZDEŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“DOKTOR (KİMYA)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23/01/2012

Tezin Savunma Tarihi : 17/02/2012

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Celal DURAN

Trabzon 2012

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Duygu ÖZDEŞ Tarafından Hazırlanan

**TAŞIYICI ELEMENT İLAVESİZ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE BAZI
ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALAR**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 24/ 01/ 2012 gün ve 1440 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

DOKTORA TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Latif ELÇİ

Üye : Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK

Üye : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Üye : Doç. Dr. İbrahim ALP

Üye : Doç. Dr. Celal DURAN

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Doktora Tez çalışmam süresince değerli zamanlarını bana ayıran, desteğini, emeğini, bilgi ve tecrübesini hiçbir zaman benden esirgemeyen, öğrencisi olmaktan daima onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Celal DURAN'a sabrı, ilgisi ve emekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK, Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ, Yrd. Doç. Dr. Ali GÜNDOĞDU, Yrd. Doç. Dr. Volkan Numan BULUT ve Yrd. Doç. Dr. Hüseyin SERENCAM hocalarıma ayrı ayrı teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullandığım ligantların sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştiren Sayın hocalarım, Yrd. Doç Dr. Hakan BEKTAŞ, Dr. Deniz ŞAHİN, Dr. Hacer BAYRAK ve Hakkı Türker AKÇAY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında her konuda sürekli desteklerini gördüğüm dostlarım Dilek ÇAKIR, Volkan ÇAKIR, Zekeriyya BAHADIR, Nurcan ÖZTÜRK ve Hamide ELVAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim-öğretim hayatım boyunca daimi gücüm ve destekçilerim olan, her zaman bana inanıp yanımda duran, bugünlere gelme sebebim canım annem ve babama tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu çalışma, KTÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri (KTÜ-BAP) tarafından "Eser Elementlerin Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve Çevresel Numunelerde Tayini" isimli ve "2010.111.002.13" kodlu proje ile desteklenmiş olup, destek sağlayan KTÜ Rektörlüğü'ne teşekkürü borç bilirim.

Duygu ÖZDEŞ
Trabzon, 2012

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte öktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Uygulamalar’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Celal DURAN’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 23/01/2012

Duygu ÖZDEŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	IX
SUMMARY	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XII
KISALTMALAR DİZİNİ	XVI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliği	3
1.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar	5
1.4. Eser Elementler ve Tayin Yöntemleri	5
1.4.1. Zenginleştirme Şartları İncelenen Eser Elementler	6
1.4.1.1. Kurşun.....	6
1.4.1.2. Kadmiyum	7
1.4.1.3. Kobalt	8
1.4.1.4. Nikel	8
1.4.1.5. Bakır	9
1.4.1.6. Çinko.....	10
1.4.1.7. Demir	10
1.4.1.8. Palladyum	11
1.4.1.9. Altın	12
1.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	12
1.4.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin Kısımları.....	13
1.4.2.2. FAAS'de Girişimler.....	18
1.4.2.3. Analitik Değerlendirme Ölçütleri	21
1.4.2.3.1. Duyarlık	21
1.4.2.3.2. Doğruluk	21

1.4.2.3.3.	Kesinlik.....	21
1.4.2.3.4.	Gözlenebilme Sınırı (GS)	21
1.4.2.3.5.	Tayin Sınırı (TS).....	22
1.4.2.3.6.	Dinamik (Doğrusal) Aralık.....	22
1.4.2.4.	FAAS ile Elementlerin Analiz Yöntemleri.....	22
1.4.2.4.1.	Kalibrasyon Grafiği Yöntemi	22
1.4.2.4.2.	Standart Ekleme Yöntemi.....	23
1.5.	Zenginleştirme Yöntemleri.....	24
1.5.1.	Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu	25
1.5.2.	Katı Faz Ekstraksiyonu.....	26
1.5.3.	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	27
1.5.4.	İyon Değiştirme	28
1.5.5.	Elektrolitik Biriktirme	29
1.5.6.	Buharlaştırma.....	29
1.5.7.	Çöktürme ve Birlikte Çöktürme	30
1.6.	Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	31
1.6.1.	Birlikte Çöktürmenin Mekanizması	31
1.6.2.	Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri.....	32
1.6.3.	Birlikte Çöktürme Yönteminin Avantajları	32
1.7.	Literatür Özeti.....	35
1.7.1.	Taşıyıcı Element Kullanılarak Gerçekleştirilen İnorganik Birlikte Çöktürme Çalışmaları	35
1.7.2.	Taşıyıcı Element Kullanılarak Gerçekleştirilen Organik Birlikte Çöktürme Çalışmaları	37
1.7.3.	Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme Çalışmaları	41
1.8.	Çalışmanın Amacı ve Gerekçesi.....	43
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	46
2.1.	Cihazlar.....	46
2.2.	Reaktifler	46
2.3.	Çözeltilerin Hazırlanması	49
2.3.1.	Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	49
2.3.2.	Ligant Çözeltilerinin Hazırlanması.....	50
2.3.3.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	50

2.4.	Geliştirilen Yöntemler	51
2.5.	Çevresel Numunelerin Alındığı Yerler.....	52
2.6.	Çevresel Numunelerin Analizi	52
3.	BULGULAR.....	55
3.1.	Analit İyonlarının Geri Kazanımına Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonları.....	55
3.1.1.	Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi	55
3.1.2.	Geri Kazanım Üzerine Ligant Miktarının Etkisi	58
3.1.3.	Geri Kazanım Üzerine Bekleme Süresi, Santrifüj Hızı ve Süresinin Etkisi	61
3.1.4.	Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi	64
3.1.5.	Yöntemlerin Analitik Değerlendirilmesi	67
3.1.6.	Yabancı İyon Etkisi	69
3.1.7.	Metot Validasyonu.....	74
3.1.7.1.	Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları	74
3.1.7.2.	Katı Numunelere Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları.....	77
3.1.7.3.	Sertifikalı Referans Materyal Uygulamaları ve Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi	79
3.1.8.	Gerçek Numune Uygulamaları	83
4.	SONUÇLAR.....	85
5.	TARTIŞMA	90
6.	KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

TAŞIYICI ELEMENT İLAVESİZ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE BAZI
ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALAR

Duygu ÖZDEŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Celal DURAN
2012, 102 Sayfa

Bu çalışmada, son yıllarda literatüre yeni bir yöntem olarak kazandırılan taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (TEİBÇ) yöntemi ile 5 farklı organik karakterli ligandın, Cu(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), V(V), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Al(III), Mo(VI), Pd(II), Pt(IV), Au(III) ve Se(IV) gibi eser elementlerin sulu çözeltilerden seçimli veya eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan; 3 farklı ligandın, 0.5 M'lık HNO₃'lü ortamda Pd(II)'nin, pH 3.5'te Au(III)'ün ve pH 5.0'da Cu(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için, diğer 2 ligandın ise pH 7.0'da bazı eser elementlerin eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür. Geliştirilen yöntemlerin optimizasyonu için pH, ligant miktarı, numune hacmi, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi gibi deneysel şartların etkileri incelenmiştir. Çevresel numunelerde tayini yapılacak analitlerle birlikte bulunabilecek çeşitli anyon ve kationların yöntemler üzerine bozucu etkileri araştırılmıştır. Yöntemlerin analitik performansını değerlendirmek için gözlenebilirlik sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve bağıl standart sapma (BSS) değerleri hesaplanmıştır. Yöntemler için analitik parametrelerin optimizasyon şartları belirlendikten sonra, yöntemlerin doğruluk testi için gerçek numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmış ve sertifikalı referans materyaller kullanılmıştır. Yöntemler, çevresel katı ve sıvı numunelere ve gıda numunelerine uygulanmıştır. Analitler alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Eser element, ayırma ve zenginleştirme, birlikte çöktürme, taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme

PhD. Thesis

SUMMARY

PRECONCENTRATION OF SOME TRACE ELEMENTS BY CARRIER ELEMENT
FREE COPRECIPITATION METHOD AND APPLICATIONS

Duygu ÖZDEŞ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Celal DURAN
2012, 102 Pages

In this study, the usage of five different ligands, in selective and simultaneous separation and preconcentration of some trace metal ions such as Cu(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), V(V), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Al(III), Mo(VI), Pd(II), Pt(IV), Au(III) and Se(IV) by using carrier element free coprecipitation (CEFC), which was brought into the literature as a new method in recent years, has been evaluated. From the obtained results, it was seen that, the three different ligands can be used in CEFC method for selective separation and preconcentration of Pd(II) ions at 0.5 M of HNO₃ medium, Au(III) ions at pH 3.5, and Cu(II) ions at pH 5.0, apart from these the other two ligands can be used in CEFC method for simultaneous separation and preconcentration of some trace elements. For optimization of the developed methods, the effects of some experimental parameters such as pH, ligand amount, sample volume, standing time, centrifugation rate and time were evaluated. The interference effects of some anions and cations, which may present in the environmental samples together with the analyte ions, were investigated. In order to evaluate the analytical performance of the methods, the values of limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and relative standard deviations (RSD) were calculated. After determined the optimum conditions of the methods, for checking the accuracy of them, spike tests were performed and the certified reference materials were used. The developed methods were applied to environmental solid and liquid samples and food samples. The analyte ions were determined by using atomic absorption spectrophotometric method.

Key Words: Trace element, separation and preconcentration, coprecipitation, carrier element free coprecipitation

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Eser elementler için analiz basamakları	4
Şekil 2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre'nin başlıca kısımları	14
Şekil 3. Oyuk katot lambanın şematik görünümü.....	14
Şekil 4. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti	15
Şekil 5. Eş merkezli borulu bir sisleştirici	15
Şekil 6. Tek merkezli boru türü sisleştirici içeren tipik alev başlığı.....	16
Şekil 7. Alevin bölgeleri	17
Şekil 8. Kalibrasyon grafiği	23
Şekil 9. Standart ekleme grafiği	24
Şekil 10. L1 ligandının kimyasal yapısı.....	47
Şekil 11. L2 ligandının kimyasal yapısı.....	47
Şekil 12. L3 ligandının kimyasal yapısı.....	48
Şekil 13. L4 ligandının kimyasal yapısı.....	48
Şekil 14. L5 ligandının kimyasal yapısı.....	49
Şekil 15. L1 ile Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi	55
Şekil 16. L1 ile Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine HNO ₃ derişiminin etkisi.....	55
Şekil 17. L2 ile Au(III)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi	56
Şekil 18. L3 ile Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi	56
Şekil 19. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi.....	57
Şekil 20. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi	57
Şekil 21. Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi	58
Şekil 22. Au(III)'nin geri kazanımı üzerine L2 miktarının etkisi	59
Şekil 23. Cu(II)'nin geri kazanımı L3 miktarının etkisi	59
Şekil 24. Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine L4 miktarının etkisi	60
Şekil 25. Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine L5 miktarının etkisi.....	60
Şekil 26. Süzme düzeneği	64
Şekil 27. L1 ile Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi	65

Şekil 28. L2 ile Au(III)'ün geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi	65
Şekil 29. L3 ile Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi.....	66
Şekil 30. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi	66
Şekil 31. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi	67

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. İnorganik karakterli toplayıcı çökelekler.....	33
Tablo 2. Organik karakterli toplayıcı çökelekler	33
Tablo 3. Katı numunelerin mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirilmesi için uygulanan program	53
Tablo 4. L1 ile Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi	61
Tablo 5. L2 ile Au(III)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi	62
Tablo 6. L3 ile Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi	62
Tablo 7. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi.....	63
Tablo 8. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi.....	63
Tablo 9. L1 ile geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik performansı.....	68
Tablo 10. L2 ile geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik performansı.....	68
Tablo 11. L3 ile geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik performansı.....	68
Tablo 12. L4 ile geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik performansı.....	69
Tablo 13. L5 ile geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik performansı.....	69
Tablo 14. Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi	70
Tablo 15. Au(III)'ün geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi	71
Tablo 16. Cu(II)'ün geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi	72
Tablo 17. Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi	73
Tablo 18. Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi.	74
Tablo 19. L1 ile Pd(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenjinleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları.....	75
Tablo 20. L2 ile Au(III)'ün TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenjinleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları.....	75

Tablo 21. L3 ile Cu(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları.....	75
Tablo 22. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları.....	76
Tablo 23. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları.....	76
Tablo 24. L1 ile Pd(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için katı numune matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları.....	77
Tablo 25. L2 ile Au(III)'ün TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için katı numune matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları.....	77
Tablo 26. L3 ile Cu(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi katı numune matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları.....	78
Tablo 27. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için katı numune matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları.....	78
Tablo 28. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için katı numune matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları.....	79
Tablo 29. L1 ile Pd(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans madde materyal analizi	80
Tablo 30. L2 ile Au(III)'ün TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans madde materyal analizi	80
Tablo 31. L3 ile Cu(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans madde materyal analizler	80
Tablo 32. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans madde materyal analizleri	81
Tablo 33. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans madde materyal analizleri	81
Tablo 34. CRM-SA-C Sandy Soil C sertifikalı referans materyali için elde edilen sonuçların öğrenci t-testi ile irdelenmesi	82
Tablo 35. CRM TMDW-500 Drinking Water sertifikalı referans materyali için elde edilen sonuçların öğrenci t-testi ile irdelenmesi	82
Tablo 36. Gerçek numune matriksinde Pd(II) tayini	83
Tablo 37. Gerçek numune matriksinde Au(III) tayini	83

Tablo 38. Gerçek numune matriksinde Cu(II) tayini.....	83
Tablo 39. Gerçek numune matriksinde Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) tayini	84
Tablo 40. Gerçek numune matriksinde Cd(II), Co(II) ve Ni(II) tayini	84

KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
AES	: Atomik Emisyon Spektrometrisi
AFS	: Atomik Floresans Spektrometrisi
BPNBAT	: 3-benzil-4-p-nitrobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazole-5-on
BSS	: Bağıl Standart Sapma
CEFC	: Carrier Element Free Coprecipitation (Taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme)
CFMEPI	: 5-chloro-3-[4-(trifluoromethoxy) phenylimino]indolin-2-one (5-kloro-3-[4-(triflorometoksi) fenilimino]indol-2-on)
CPE	: Cloud Point Extraction (Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu)
CTAB	: Cetyltrimethylammonium bromide (Setil trimetil amonyum bromür)
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EPA	: Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi)
GFAAS	: Grafıt Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
GS	: Gözlenebilme Sınırı
GSA	: Gözlenebilme Sınırının Altında
HG-AAS	: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry (Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi)
HG-AFS	: Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrophotometry (Hidrür Oluşturmalı Atomik Floresans Spektrofotometresi)
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi)
L1	: 4-{[(2-Hidroksifenil)metilen]amino}-2-[(4-{(2-hidroksifenil)metilen]amino}-5-merkpto-4H-1,2,4-triazol-3-il)metil]-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on
L2	: N-benzil-2-[[3-metil-4-(2-morfolin-4-il-etil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]asetil]hidrazinkarboksamid
L3	: 2-{4-[2-(1H-Indol-3-il)etil]-3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il} N'-(2- hidroksifenilmetiliden) asetohidrazit

L4	: 2-{4-[2-(1H-Indol-3-il)etil]-3-(4-metilbenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]-N'-(4-metoksifenilmetiliden) asetohidrazit
L5	: 1,2 bis(2-tosil etoksi) benzen
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
nm	: Nanometre
OKL	: Oyuk Katot Lamba
SPE	: Solid Phase Extraction (Katı Faz Ekstraksiyonu)
TEİBÇ	: Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
ppb	: parts per billion (milyarda kısım)
ppm	: parts per million (milyonda kısım)
TS	: Tayin Sınırı
UV	: Ultraviyole
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
XRFS	: X-Ray Fluorescence Spectrometry (X-Işınları Floresans Spektrometrisi)
XRDS	: X-Ray Diffraction Spectrometry (X-Işınları Difraksiyon Spektrometrisi)
ZF	: Zenginleştirme Faktörü

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Endüstriyel faaliyetlerin ve teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi, hızlı nüfus artışı ve kentleşme ile yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin gerek canlı metabolizmasına gerekse çevreye olan olumsuz etkileri gibi sorunların giderek önem kazanması, eser element analizlerinin analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline gelmesine sebep olmuştur [1]. Son yıllarda eser element analizleri analitik kimyanın yanı sıra biyoloji, tıp, fizik, çevre ve ziraat bilimleri alanlarında da yerini almış olup, kalite kontrolünden çevre kirliliğine kadar birçok değişik alanlarda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Eser terimi çok küçük analit miktarını belirtmekte ise de, çok küçük miktardan anlaşılan farklı kavramlar vardır. Genel olarak 10^{-2} – 10^{-6} aralığına eser, 10^{-6} 'dan daha küçük analit derişimlerine de ultra eser denilmektedir. Başka bir ifadeyle, organik veya inorganik numunelerde derişimleri $100 \mu\text{g g}^{-1}$ 'in altında bulunan elementler eser element olarak tanımlanır. Eser element tayini ise büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır [2,3].

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan ve analiz edilecek olan elementin dışında pek çok metal, maden, mineral, bileşik, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilen bir ortam içinde tayin edilirler. Buldukları ortamda ana ve yan (major ve minor) bileşenler yanında çok küçük derişimde olan eser (trace) elementler çeşitli aletli analiz yöntemleri kullanılarak tayin edilirken, ortamdaki diğer bileşenler tayin sırasında bozucu etkiye neden olabilirler [4, 5].

Çevresel numunelerde bulunan eser elementlerin çeşitli aletli yöntemlerle analizleri sırasında genellikle iki tür problemle karşılaşılır. Bunlar; buldukları matriksin bozucu etkisi ve eser element derişiminin, kullanılacak olan cihazın tayin sınırından daha düşük seviyede olmasıdır. Bu nedenle eser elementin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Aksi takdirde yeterli duyarlılık ve gözlenebilme sınırına ulaşamaz, yüksek doğrulukta tayin gerçekleştirilemez. Analizi yapılacak olan eser elementin bulunduğu matriks tayin için uygun bir ortam olsa bile, çok düşük derişimli analit tayinlerinde alınan

sinyaller, aletin gürültü sinyalleri içinde kaybolabilir. Bu durumda yine doğru ve güvenilir sonuçlar elde edilemez [6].

Eser element analizlerinde karşılaşılabilecek bu problemleri çözmek ve daha iyi netice almak için tayin öncesi eser elementin bulunduğu ortamdaki ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir. Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine ‘ayırma yöntemleri’ denir. Eser elementin derişiminin artırılması son çözümlerde yapılır. Bu işlemlere de genel olarak ‘zenginleştirme’ veya ‘ön derişirme’ denilmektedir [7]. Eser elementlerin, buldukları bozucu ortamlardan kurtarılması ve deriştirilmesi amacıyla birlikte çöktürme [8, 9], çözücü ekstraksiyonu [10], katı faz ekstraksiyonu [11], elektrokimyasal yöntemler [12], iyon değiştirme [13] ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu [14] gibi ayırma ve zenginleştirme yöntemleri günümüzde yaygın bir şekilde uygulanmaktadır.

Birlikte çöktürmede, taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek denilen inorganik veya organik karakterli büyük yüzeyli çökelek oluşturularak istenilen eser elementler çözümlerden bu çökelek üzerine toplanır. Çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumlarında her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözümlerden ayrılabilir. Birlikte çöktürme olayının mekanizması; karışık kristal oluşumu, hapsetme ve adsorpsiyon olayları ile açıklanabilir. Çeşitli ayırma ve zenginleştirme yöntemleri arasında birlikte çöktürme yöntemi; uygulamasının basit ve hızlı olması, yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşılabilmesi, çeşitli organik ve inorganik birlikte çöktürme ajanları kullanılarak çok sayıda analit iyonunun eş zamanlı ayrılabilmesi ve seçimli zenginleştirmeye imkan sağlaması nedeniyle en çok uygulanan yöntemlerdendir [15]. Son yıllarda literatüre yeni bir yöntem olarak kazandırılan “taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (TEİBÇ)” birçok yönden taşıyıcı element kullanımıyla gerçekleştirilen klasik birlikte çöktürme yöntemlerinden daha avantajlıdır [16-20]. Yöntemde; alkol, aseton, asetonitril ve dimetilsülfoksit gibi organik bir çözücüde çözünen ancak suda çözünmeyen ya da çok az çözünen, organik bir bileşik, birlikte çöktürme ajanı olarak kullanılırken, çökelek oluşumu için ortama bir taşıyıcı element ilavesi gerekmez. Böylece taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik riski ortadan kaldırılmış olur. Ayrıca yöntem, daha az kimyasal reaktif kullanımını gerektirdiğinden çevre dostudur.

Bu çalışmada; elektronik atık, anot çamuru, altın cevheri, otoyol tozu, toprak, su ve çeşitli gıda numunelerinde bulunan eser elementlerin FAAS ile tayinlerinden önce, buldukları karmaşık matriksten ayrılarak daha sade bir ortam içerisine alınması ve derişimlerinin artırılması amacıyla, TEİBÇ yöntemiyle seçimli veya eş zamanlı olarak

ayırılma ve zenginleştirilme şartları incelenmiştir. Çalışma kapsamında ilk bölümde ön bilgi olarak, zenginleştirme yöntemlerinin gerekliliği, zenginleştirme yöntemlerindeki sınırlamalar, zenginleştirme şartları incelenen eser elementler ve tayin yöntemi olarak FAAS hakkında gerekli bilgi verildikten sonra, çeşitli ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinden bahsedilmiş ve birlikte çöktürme yönteminin bu yöntemlere göre avantajları anlatılmıştır. Daha önce yapılmış olan birlikte çöktürme çalışmaları hakkında literatür bilgisi verildikten sonra, yapılan çalışmanın amaç ve gerekçesi sunulmuştur. Daha sonraki bölümlerde ise, yapılan deneysel çalışmalar detaylı olarak anlatılmış, sonuçlar ve tartışmalara yer verilmiştir.

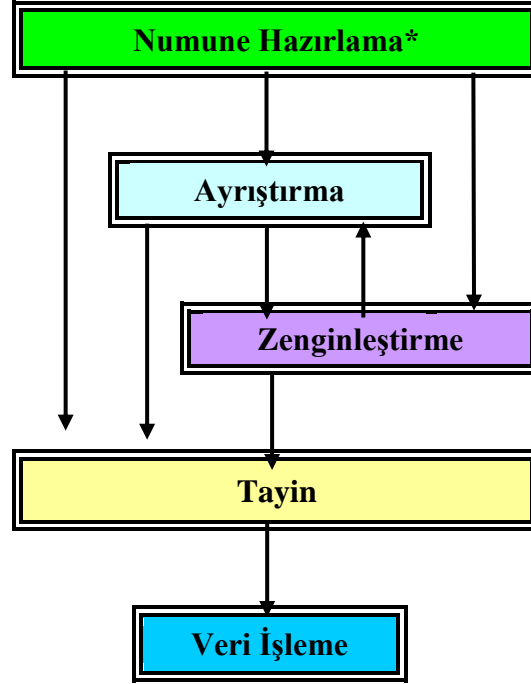
1.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği

Eser elementlerin, çeşitli atomik spektrometrik teknikler kullanılarak çevresel numunelerde doğrudan tayininde çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemler;

- Eser elementlerin tayininde anlamlı bir absorbands değeri elde edilebilmesi için eser element derişiminin kullanılan enstrümantal cihazın tayin limitinin üzerinde olması gerekir. Ancak pek çok durumda analizi yapılacak olan eser element derişiminin, doğrudan tayin edilebilecek derişimden çok daha düşük olması sonucu anlamlı bir absorbands elde edilememesi,
- Ortamda tayini yapılacak olan eser element ile girişim yapabilecek matriks elementlerinin bulunması,
- Tayini yapılacak olan eser elementin bulunduğu numunenin oldukça toksik olması veya kimyasal ve fiziksel özelliklerinin doğrudan tayin için uygun olmaması,
- Tayin edilecek olan eser elementlerin numune içinde homojen olarak dağılmaması,
- Kalibrasyon için gerekli olan standart çözeltilerin elde edilemeyişi, şeklinde sıralanabilir [21-23].

Bu tür problemlerle karşılaşılması halinde, analizi yapılacak olan analitin gerek uygun bir ortama alınması, gerekse bulunduğu hacimden daha küçük bir hacimde toplanarak deriştirilmesi amacıyla bir ayırma ve ön deriştirme işlemi uygulanır. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denilmektedir [2, 24]. Zenginleştirme işlemi uygulanırken, eğer numune matriksi saf ve analit ile girişim yapmayacak

elementlerden oluşuyorsa, matriksin numune çözeltisinden ayrılması mümkündür. Ancak numune matriksi karmaşık ve analit ile girişim yapabilecek çok sayıda maddelerden oluşuyorsa, tayini yapılacak olan eser elementin numune matriksinden ayrılarak zenginleştirilmesi daha uygun olur. Eser elementler için analiz basamakları Şekil 1’de gösterildiği gibi uygulanabilir.



* numune toplama, taşıma, depolama, homojenleştirme gibi basamakları içerir.

Şekil 1. Eser elementler için analiz basamakları

Zenginleştirme işleminin uygulanmasıyla;

- Eser elementler buldukları hacimden daha küçük bir hacim içerisine alındığından, derişimlerinin artırılması sonucu tayin sınırları büyür.
- Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Bunun sonucunda analiz sonuçlarının doğruluğu ve güvenilirliği artar.
- Numune matriksinden kaynaklanan girişim en aza indirilmiş olur.
- Seçimlilik artarken, zemin girişimi azaltılır.
- Orijinal numunede homojen dağılmamış olan eser elementler bu riskten kurtarılmış olur.
- Tayin tekniklerinin olanakları genişletilebilir.

1.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Eser element analizlerinde karşılaşılan en önemli problemlerden biri, örneğe ayırma işlemleri sırasında kullanılan kaplardan, reaktiflerden, ayırma için kullanılan cihazlardan ve laboratuvar atmosferinden analit içeren yabancı maddelerin girmesidir. Bu tür kirliliği önlemenin en iyi yolu ayırma işlemlerinin bütün adımlarında tanık denemeler yapmaktır.

Ayırma işlemlerinin uygulanması sırasında analit derişimi azaldıkça çeşitli problemlerle karşılaşılmaktadır. Yapılan işlemlerin sayısının artırılması da hem zaman kaybına ve hem de fazla reaktife ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Kullanılan fazla reaktifler ise kirlilik riskini arttıracığından analiz sırasında işlem basamakları amaca yönelik olarak mümkün olduğu kadar az tutulmalıdır [25].

Ayırma ve zenginleştirme işlemleri sırasında meydana gelen buharlaşma, tam olmayan ayırma, araştırmacının dikkatsiz çalışması ve çalışmada kullanılan laboratuvar malzemelerinin çeperlerindeki kuvvetli adsorpsiyon nedeniyle eser elementlerin bir kısmı ayırma işlemleri esnasında kayba uğrayabilir. Eser element analizlerinde bu gibi faktörler bağıl hatanın yüksek olmasına sebep olur.

Örnekleme ve işlem güçlükleri nedeniyle, tayini yapılacak örnek miktarı genellikle sınırlıdır. Ultra saf metaller ve bileşiklerle, diğer nadir olarak bulunan doğal ve yapay maddeler gibi bazı örnek türleri yalnız küçük miktarlarda mevcut olup çok pahalıdır. Örneğin büyüklüğü, kullanılan yöntem kadar istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayininde kullanılan örnek miktarı 0.1-10 g'dır. Bu miktar sıvı örnek için genelde 10-1000 mL'dir.

1.4. Eser Elementler ve Tayin Yöntemleri

Endüstriyel faaliyetlerin ve teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi sonucu elementlerin ve bu elementleri içeren malzemelerin yaygın kullanımı son yıllarda hızla artmış ve buna bağılı olarak elementlerin toksik ve kanserojen olan çeşitlerinin insanlara, diğer canlı organizmalara ve çevreye olan olumsuz etkileri tehlikeli boyutlara ulaşmıştır. Günlük hayatta; civa-amalgam diş dolgusu, kurşunlu boya, içme ve kullanma suyu, yiyecek prosesleri, kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri, gargara sıvısı, diş macunu ve sabun gibi pek çok eser ağır metal içeren ürünler bilinçsizce kullanılmaktadır. Bunların

dışında insanlar evde, dışarıda ve pekçok iş sahasında her gün eser ağır metallerin etkisine maruz kalmaktadır [26].

Ağır metaller, yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşikler olup bozulmazlar ve yok edilemezler. Bakır, selenyum, çinko gibi bazı eser ağır metaller belli derişim seviyelerinde insan vücudunun metabolizmasını sürdürebilmesi için gerekli olmasına rağmen yüksek derişimlerde alınmaları halinde toksik etkilere sebep olabilirler. Ağır metaller solunum, beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar. Bu metaller vücuttan uzaklaştırılmaz ve zaman içinde toksik değerlere ulaşırlar. Yapılan çalışmalar sonucunda ağır metallere maruz kalan insanlarda, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı davranış bozuklukları, nörotransmitter üretimi ve bunların fonksiyonunda düzensizlikler gözlemlenmiştir. Ayrıca maruz kalınan ağır metal çeşidine ve derişimine göre sakatlıklar ve bazı organların görevini yapamaması gibi ciddi rahatsızlıklar ortaya çıkmıştır [27]. Bu nedenle insanların sıklıkla tükettiği çevresel katı ve sıvı numunelerdeki eser ağır metal seviyelerinin belirlenmesi son derece önemlidir.

Eser elementler; UV-Vis Spektrometrisi, X-Işınları Floresans Spektrometrisi (XRFS), X-Işınları Difraksiyon Spektrometrisi (XRDS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES), Nötron Aktivasyon Analizi (NAA) ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (FAAS) gibi aletli analiz yöntemleri kullanılarak tayin edilebilirler. Eser element tayinlerinde FAAS; pratikliliği, ucuz olması, analiz süresinin kısalığı, tayin sınırının düşüklüğü ve çok sayıda element için kullanılabilirliği açısından son yıllarda en yaygın kullanılan yöntemler arasındadır.

1.4.1. Zenginleştirme Şartları İncelenen Eser Elementler

1.4.1.1. Kurşun

Kurşun, tüm çevrede ve özellikle havada bulunan ileri derecede toksik bir ağır metaldir. Kurşun, birçok kullanım alanına sahip olan yumuşak bir metaldir. Sanayide daha çok pil yapımında, benzin katkı maddesi olarak, basımda, radyasyon koruyucusu olarak, kablo yalıtkanı olarak, boyalarda, lehimde, folyolarda ve sayısız alaşım içinde kullanılmaktadır [28]. Kurşun insan sağlığına en çok zarar veren ağır metallere biridir. İnsan vücuduna; %65'i gıdalardan, %20'si sudan ve %15'i havadan girmektedir. Kurşun, biyolojik olarak parçalanamaz ve toksik olmayan bir forma çevrilemez. Kurşun, vücuda

solunum, içme suyu ve gıda zinciri yolu ile girerek akciğerlere kadar ulaşır ve akciğerlerde yavaş yavaş absorbe edilerek kana karışır. Kan yolu ile önce karaciğer, böbrek, beyin ve kas gibi yumuşak dokulara taşınır. Atılım hızı çok yavaştır. Maruziyetin devamı halinde kemiklerde depolanmaya başlar.

Yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ((CH₃CH₂)₄Pb) eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun, büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde, yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Meyveler, sebzeler, etler, tahıllar, deniz mahsulleri, alkolsüz içecekler ve şarap gibi gıdalar önemli miktarlarda kurşun içerirler. Sigara dumanı da az miktarda kurşun içerir. Kurşun, içme suyuna boruların korozyonu ile girebilir. Hatta su biraz asidik ise bu olay daha kolay gerçekleşir [29].

İnsan vücudunda kurşun, hiçbir gerekli fonksiyonu yerine getirmez. Gıda, hava veya sudan yüksek dozda alınımından sonra; işitme bozukluğuna, sinir iletim sisteminde ve hemoglobin bileşiminde düşmeye, kansızlığa, mide ağrısına, böbrek ve beyin iltihaplanmasına, kısırlığa, kansere ve ölüme neden olmaktadır. Özellikle çocuklarda bilişsel ve davranışsal bozukluklara yol açar. Çocukluk dönemindeki kronik maruz kalma, yetişkinlikte kalıcılaşan obeziteye yol açabilir. Yarılanma süresi 20 yıl olduğundan vücuttan atılma olasılığı yoktur [30]. Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından içme sularında müsaade edilebilecek maksimum kurşun miktarı 0.05 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

1.4.1.2. Kadmiyum

Kadmiyum çoğunlukla yer kabuğunda bulunan bir elementtir ve bileşiklerinin sulu çözeltileri oldukça zehirlidir. Ağır metaller içerisindeki en tehlikeli ve toksik elementlerden biri kadmiyumdur. Çevremizdeki kadmiyum kaynakları; kadmiyum içeren boyalar, sigara dumanı, plastik katkı maddeleri, kadmiyum sülfür ve çinko üreten tesislerdir [31]. Piller çöpe atıldığı zaman depo sahasında bozulup, kadmiyum ve bileşikleri serbest hale geçerek suya karışır. Kadmiyum doğaya toprak yolu ile de girmektedir. Çünkü kadmiyum gübre ve pestisitlerde fazla miktarda bulunur. Kadmiyumun insanlar tarafından yüksek dozda alınımı gıdalar yoluyla olmaktadır. Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve deniz yosunu bu gıdalara bazı

örneklerdendir. Ayrıca kadmiyum içeren fabrika atık suları, çevresel suları ve toprağı kirleterek gıda zinciri ve içme suyu yolu ile insan vücuduna girer [32].

İnsan vücudu kadmiyumu kalsiyum gibi algılar ve kadmiyum vücutta birikmeye başlar. Vücutta kalsiyum eksilmesinden dolayı kemikler yavaş yavaş zayıflamaya başlar. Ayakta durmak hatta öksürmek bile kemiklerin kırılmasına, iskeletin ufalanmasına ve sonuç olarak hastanın ölmesine neden olur. Ayrıca günde bir paket sigara içen insanların karaciğer ve böbreklerinde sigara içmeyenlere nazaran %50 oranında daha fazla kadmiyum bulunduğu bilinmektedir. Sigara dumanı kadmiyumu akciğerlere, kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Kadmiyum, ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınır ve burada proteinlerle birleşerek kompleks oluşturup böbreklere taşınır. Böbreklerde birikerek gerekli proteinlerin ve şekerin vücuttan atılmasına ve sonuçta böbrek rahatsızlığına neden olur. İnsanlar kadmiyumu soluduklarında, ölümle sonuçlanabilecek ciddiyette zarar görebilirler [33].

Kadmiyum ayrıca ishal, karın ağrıları, kusma, kemik kırılması, üreme bozuklukları ve hatta kısırlık ihtimali, merkezi sinir sisteminde ve bağışıklık sistemine hasarlar, psikolojik bozukluklar, DNA hasarı ve kanser gibi diğer sağlık sorunlarına da neden olabilmektedir [34]. TSE, WHO ve EPA tarafından içme sularında müsaade edilebilecek maksimum kadmiyum miktarı 0.01 mg L^{-1} olarak belirlenmiştir.

1.4.1.3. Kobalt

B12 vitamini olarak bilinen Kobalamin'in mineral bileşeni olan kobalt, belli derişim seviyelerinde canlı metabolizması için gerekli bir eser element olup, çeşitli dokularda ve kanda bulunur. Kobalt, kırmızı kan hücrelerinin oluşumuna ve ayrıca sinir dokularının korunmasına yardımcı olur. Kobaltın yüksek dozda vücuda alınması ise guatr, hipotroidizm, tansiyon düşüklüğü ve kalp yetmezliği gibi sağlık sorunlarına neden olur [35].

1.4.1.4. Nikel

Yer kabuğunun belli başlı elementlerinden biri olan nikel, doğada çok düşük seviyede bulunan bir eser elementtir. Nikel yaygın olarak; paslanmaz ve alaşım çeliğı

üretiminde, elektro kaplamada, uçak, gemi ve kara taşıtlarının korozyona maruz parçalarının üretiminde, kimya sanayiinde, elektrikli aletlerin üretiminde, petrol sanayiinde ve mutfak aletleri yapımında kullanılmaktadır. İnsanlar nikel solunum yoluyla, içme suyuyla, gıdaların tüketimiyle ve sigara içilmesiyle maruz kalabilirler. Aslında nikelin belli derişim seviyesinde alınması vücut için gereklidir; fakat aşırı dozda alınırsa insan sağlığı için tehlikeli sonuçlara neden olmaktadır. Gıda maddeleri, doğal olarak az miktarlarda nikel içerir. Çikolata ve katı yağların, yüksek oranda nikel içerdiği bilinmektedir. Bitkilerin nikeli depoladığı bilinmektedir, dolayısıyla sebzelerden nikel alınımı yüksektir. Özellikle kirli topraklardan elde edilen sebzelerin yüksek oranda tüketilmesiyle nikel alınımı artmaktadır. Sigara içenler, akciğerlerine yüksek oranda nikel alırlar. Nikel ayrıca deterjanlarda da bulunabilir [36,37].

Nikelin fazla miktarda vücuda alınması akciğer, burun ve gırtlak kanseri riskini artırmakla birlikte akciğerlerde tıkanma, solunum yetersizliği, astım ve kronik bronşit, alerjik reaksiyonlar, kalp rahatsızlıkları, halsizlik ve baş dönmesi gibi sağlık sorunlarına da neden olmaktadır. Ayrıca nikel ve bileşenlerine maruz kalınması ‘nikel kasıntısı’ olarak bilinen bir deri rahatsızlığının oluşmasına da neden olabilir. Bu rahatsızlığın ilk belirtisi genellikle deride isiliklerin oluşmasından yedi gün öncesinde başlayan kasıntı isteğidir [38,39].

1.4.1.5. Bakır

Bakır; otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik-elektronik endüstrilerinde ve ayrıca tarımda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakır üretimi son yıllarda hızla gelişmiştir ve buna bağlı olarak doğadaki bakır miktarı artmıştır. Bakır; pek çok gıda maddesinde, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakır vücutumuza alırız. Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan insanlar, çoğu kişilere oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar, çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir [40].

Bakır, vücut metabolizması için gerekli olan bir eser element olduğundan, belli derişim seviyelerinde absorpsiyonu gereklidir. Ancak fazla miktarda bakır alınımı önemli sağlık problemlerine yol açabilir. Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine, baş ve karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın çok yüksek miktarda alınımı ise karaciğer hasarlarına ve hatta ölüme bile neden

olabilmektedir. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanmamıştır [41]. TSE ve EPA tarafından içme sularında müsaade edilebilecek maksimum bakır miktarı sırasıyla, 3.0 ve 1.0 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

1.4.1.6. Çinko

Çinko, B vitaminlerinin emilimi ve fonksiyonları için önemli bir eser elementtir. Protein sentezi, kıkırdak doku oluşumu, sağlıklı bağışıklık sistemi ve yaraların iyileşmesi için gereklidir. İnce bağırsak tarafından emilir ve karaciğerde, böbrekte, pankreasta, kemik ve kaslarda, saç, deri ve tırnaklarda, gözlerde ve akyuvarlarda depolanır [42]. Çinko, belli derişim seviyelerinde vücut metabolizması için gerekliyken, aşırı miktarda alınımı halinde bakır ve demir eksikliği, kansızlık, ishal, uyuklama, yüksek kolesterol, mide bulantısı ve kusma gibi sağlık bozukluklarına sebep olabilir [43]. TSE ve EPA tarafından içme sularında müsaade edilebilecek maksimum çinko miktarı 5.0 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

1.4.1.7. Demir

Demir, insan vücudunda toplam 4 g kadar bulunmakta olup biyolojik yönden oldukça önemli ve eksikliğinde ciddi sorunlarına yol açan bir elementtir. Demir, protein ve bakır ile birlikte hemoglobin üretiminde önemli bir rol oynar. Protein metabolizmasındaki enzimlere yardımcı olarak bakır ve kalsiyumun etkinliğini artırır. İnce bağırsaklarda absorbe olarak karaciğer, dalak, kemik iliği ve kanda depolanır. Demir eksikliğinde halsizlik, kalp çarpıntısı, yorgunluk, sinirlilik ve yutkunma güçlüğü görülmektedir. Çocuklarda ve bebeklerde yaygın olarak görülen demir eksikliği, kırmızı kan hücrelerinin sayısının azalmasına sebep olarak zihinsel gelişimi geciktirir [44].

Uzun süre yüksek dozda demir alınımı; karaciğer zehirlenmesine, şeker hastalığına, C vitamini eksikliğinin tetiklenmesine ve deride gri renk tonu oluşumuna neden olur. Ayrıca aşırı demir alınımı vücuttaki fosforun tükenmesine sebep olur. Kronik böbrek hastalarında, eklem iltihabi ile görülen bağışıklık sistemi hastalıklarında demir birikimi tehlikeli seviyelere ulaşabilir [45]. TSE ve EPA tarafından içme sularında müsaade edilebilecek maksimum demir miktarı sırasıyla, 0.2 ve 0.3 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

1.4.1.8. Palladyum

Platin grubu elementleri (PGE); Rutenyum (Ru), Rodyum (Rh), Palladyum (Pd), Osmiyum (Os), İridyum (Ir) ve Platin (Pt)'dir. Bu elementler kaynama noktalarının yüksek, elektriksel iletkenliklerinin ve katalitik aktivitelerinin iyi olması nedeni ile kimya, elektrik, elektronik, cam, ilaç ve otomotiv sanayisinde çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler [46].

Palladyum, oda sıcaklığında kendi hacminin yaklaşık 900 katı kadar hidrojen adsorplayabilme özelliğine sahiptir. Palladyumun yapısı, ısıtıldığında, içinde hidrojenin yayılmasını olanaklı kıldığından hidrojenin arıtılmasında kullanılır. Palladyum metali, toz haline getirilerek hidrojenleme veya hidrojenleştirme tepkimelerinde çoğu zaman aktif kömür üzerine oturtulmuş halde katalizör görevi yapar. İstenildiği zaman kömür yakılarak palladyum geri kazanılabilir. Şehir atmosferinde bulunan kükürt bileşikleri palladyum metaline tesir etmediğinden, özellikle telefon devrelerinin elektrik kontaklarında, oksitlenmeye karşı direnci iyi olduğundan elektrik–elektronik sanayisinde ve çeşitli kaplamalarda kullanılabilir. Palladyum her orandaki altın, gümüş ve platin ile mekanik ve korrozif direnç sağlayan homojen ve yumuşak alaşımlar oluşturur. Dolayısıyla palladyum metalinin, altınla meydana getirdiği 'beyaz altın' alaşımı kuyumculuk sektöründe önemli bir yer tutmaktadır. Palladyum aşınmaya karşı büyük ölçüde dayanıklı olduğu için dişçilikte ve cerrahi araçların yapımında da yararlanır. Kimya sektöründe palladyum; boya, yapışkan, fiber yapımında ve ayrıca yapay gübre yapımında nitrik asidin üretilmesi aşamasında kullanılmaktadır [47].

Palladyumun insan sağlığına toksik etkilerinin olduğu düşünülmektedir. Palladyum, ciltte, gözde ve solunum sisteminde tahrişe sebep olabilir veya cildin hassaslaşmasına yol açabilir. Tüm palladyum bileşiklerinin yüksek oranda toksik ve kanserojenik olduğu bilinmektedir. Palladyum klorür, solunum ya da deri yolu ile vücuda alındığı zaman zehirleyici ve zararlıdır. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan deneylerde kemik yapısını bozduğu, karaciğer ve böbreklerde hasara yol açtığı gözlenmiştir [48].

Palladyumun çevre üzerindeki olumsuz etkisi azdır. Bazı toprak türlerinde düşük oranlarda bulunur, bazı ağaçların yapraklarında da 0.4 mg kg^{-1} oranında bulunduğu tespit edilmiştir.

1.4.1.9. Altın

Altın, yumuşak ve parlak sarı renkte metalik bir elementtir. Altının parlak sarı rengi, asitlere karşı dayanıklılığı, doğada serbest halde bulunabilmesi ve kolay işlenebilmesi gibi özellikleri, insanların ilkçağlardan beri ilgisini çekmiştir. Altın, parlak sarı rengi ve ışıltısıyla göz alan çok ağır bir metaldir. Üstelik kolay kolay tepkimeye girmeyen çok kararlı bir element olduğu için havadan ve sudan etkilenmez. Bu yüzden hiçbir zaman paslanmaz, kararmaz ve donuklaşmaz. Bir başka özelliği de saf haldeyken çok yumuşak olmasıdır; bu nedenle kolayca dövülerek biçimlendirilebilir. Altın bütün bu özellikleriyle tarih boyunca en değerli metallere sayılmıştır.

Altın, dünyanın geniş bir bölümünde düşük derişimlerde bulunur. Kalaverit (Au_2Te_4), silvanit ($Au_2Ag_2Te_6$) ve krennerit (Au_8Te_6) mineralleri şeklinde olduğu gibi bakır ve kurşun minerallerinde de eser miktarda bulunabilir. Volkanik kuvarların içinde, akarsuların kumlu yataklarında metalik olarak bulunur. Altın doğada saf halde bulunabileceği gibi, gümüş ve diğer metallerle alaşım halinde de bulunur. Doğada bulunan altın-gümüş alaşımına elektro kimyada adı verilir.

Elektriksel iletkenliği yüksek olan ve kolayca kimyasal tepkimelere girmeyen altın en çok elektrik ve elektronik sanayilerinde kullanılır. Özellikle baskılı devrelerde, bağlantı elemanlarında ve anahtarlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektronik cihazlar düşük gerilim ve akımlar kullandığından, yukarıda adı geçen parçaların üzerinde lekeler bulunmamalı ve bu parçalar cihazın ömrü açısından kimyevi ve metalurjik olarak kararlı kalmalıdır. Üstüne düşen kızılötesi ışınların yaklaşık %98'ini yansıtarak geri çevirebilen ince altın levhalar, uzay elbiselerinin başlığındaki göz deliklerinde zararlı ışıklardan korunmayı ve suni uyduların yüzeylerinde sıcaklığın denetlenebilmesini sağlar. Büyük büro binalarının pencerelerinde de yine ince levhalar halinde altın kullanılması, yalnız estetik açısından değil, bu yansıtıcı yüzeyin çevreyle ısı alış-verişini büyük ölçüde azaltmasından kaynaklanır. Ancak insanlar çoğunlukla altını takı ve süs eşyası için de kullanırlar [49,50].

1.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, ultraviyole ve görünür bölgedeki ışığı absorplaması ilkesine dayanır. Işıma

şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Herhangi bir uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısının (N^*), temel enerji düzeyindeki atom sayısına (N_0) oranı Boltzman eşitliği ile verilir;

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{P^*}{P_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1)$$

Eşitlikte, N^* ; uyarılmış haldeki atomların sayısı, k ; Boltzman sabiti ($1.28 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), N_0 ; temel haldeki atomların sayısı, T ; sıcaklık (K), P^* ve P_0 enerji seviyelerini gösteren istatistiksel faktörler ve ΔE ; uyarılmış hal ve temel hal arasındaki enerji farkıdır.

Oda sıcaklığında uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı, temel enerji düzeyindeki atom sayısının yanında ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu nedenle temel enerji düzeyindeki atom sayısının toplam atom sayısına eşit olduğu kabul edilebilir. Yani absorpsiyon miktarı temel düzeyindeki atom sayısına bağlıdır.

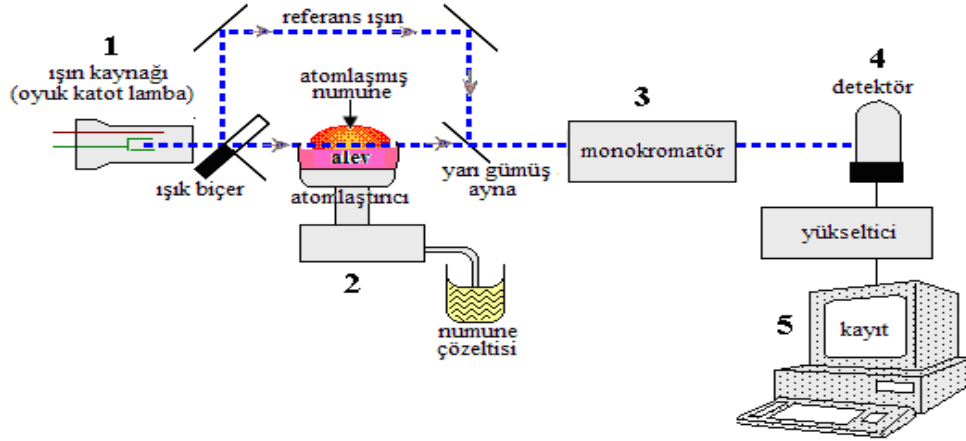
Gaz haline getirilmiş atomların elektromanyetik ışınmayı absorplaması sonucunda sadece elektronik enerji düzeyleri arasında bir geçiş söz konusudur. Temel düzey ile uyarılmış düzey arasındaki geçişe rezonans geçişi denir. Rezonans hattı, temel seviye ile bir üst uyarılmış enerji seviyesi arasındaki en az enerji gerektiren geçişe karşılık gelen hattır. Rezonans hatları atoma ait en şiddetli ve en keskin hat olması ve maksimum absorpsiyon göstermesi nedeniyle AAS'de kullanılan spektral hatlardır [51,52].

Alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) yöntemi; basitliği, güvenilirliği ve diğer spektrofotometrik yöntemlere göre düşük maliyeti nedeniyle atomik spektrometrik metotlar arasında en yaygın kullanılanıdır [53].

FAAS, izole ve temel haldeki atomların elektromagnetik ışını absorplaması ilkesine dayandığından yöntemde nicel analizin esası Lambert-Beer Kanunlarına dayanır.

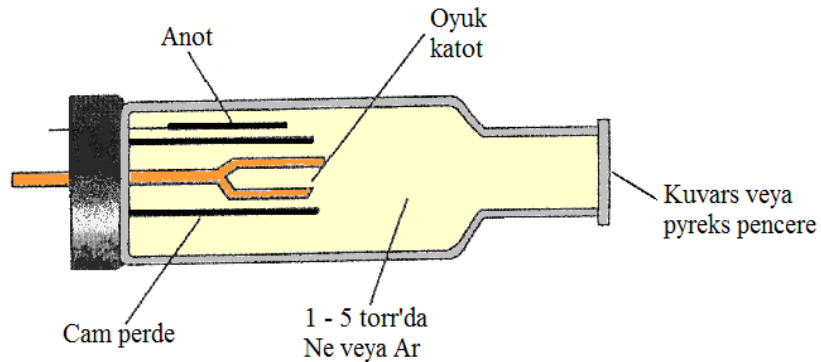
1.4.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin Kısımları

Atomik absorpsiyon spektrometresi ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedici olmak üzere 5 temel parçadan oluşur (Şekil 2).



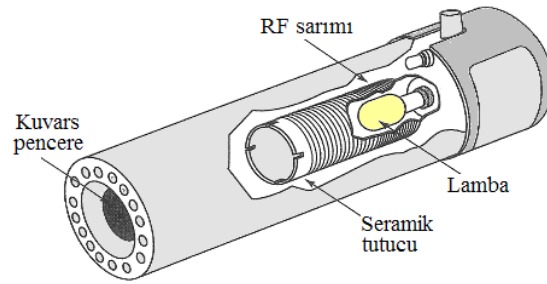
Şekil 2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre'nin başlıca kısımları

Işın kaynağı olarak AAS'de oyuk katot lamba ve elektrotsuz boşalım lambaları olmak üzere iki tür lamba kullanılır. AAS'de en sık kullanılan ışın kaynağı olan oyuk katot lamba (OKL), şematik olarak Şekil 3'te gösterilmektedir. OKL, 1–5 torr arasında basınca sahip argon gibi inert bir gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten bir anot ve silindir şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analitin metalinden yapılmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır. Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, argonun iyonlaşmasını ve argon iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5–10 mA'lık bir akımı oluşturur. Potansiyel yeterince büyükse, argon katyonları katoda yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir. Bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlarından bazıları uyarılmış halde olup, temel hale dönerken karakteristik dalga boyundaki emisyonu neden olurlar. Lambada sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar [54].



Şekil 3. Oyuk katot lambanın şematik görünümü

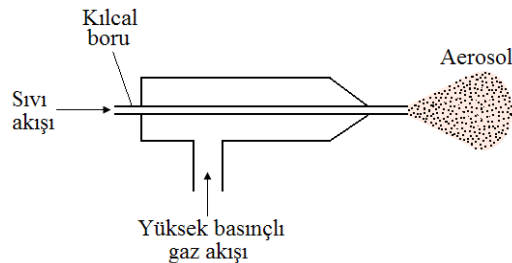
Elektrotsuz boşalım lambası, atomik çizgi spektrumu için yararlı bir kaynak olup, aynı element için yapılmış oyuk katot lambalara göre 10 ila 100 kat daha fazla ışın şiddeti sağlayabilir. Tipik bir lamba, birkaç torr basınçlı argon gibi inert bir gaz ortamında, analiti metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu kaynak elektrot içermez, bunun yerine şiddetli bir radyo frekansı veya mikrodalga ışınım alanı ile gerekli enerji sağlanır. Bu alanda argon iyonlaşır ve iyonlar, alanın yüksek frekanslı bileşeni ile hızlandırılırlar. Böylece spektrumu istenilen metalin atomlarını uyaracak enerjiye ulaşırlar. Performansları oyuk katot lambalar kadar güvenilir değildir. Şekil 4’te bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının şeması gösterilmiştir.



Şekil 4. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti

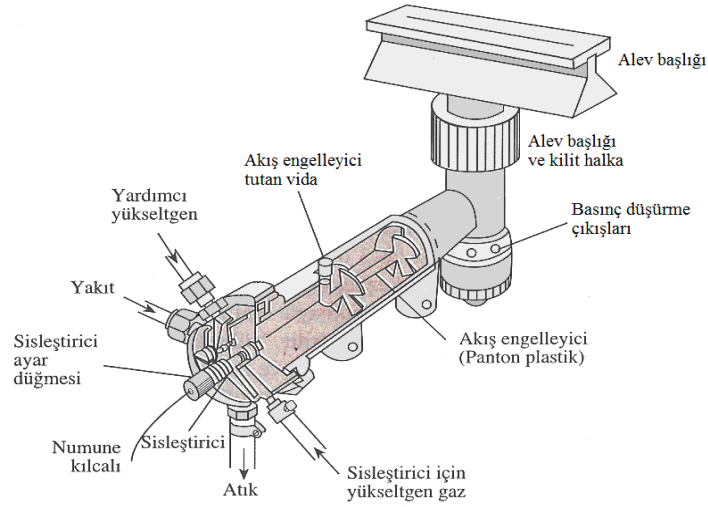
AAS’de ikinci önemli kısım analit atomlarının oluştuğu ve ışın absorplanmasının gerçekleştiği atomlaştırıcıdır. AAS’de alevli ve alevsiz olmak üzere iki tip atomlaştırma tekniği vardır [55].

Alevli atomlaştırıcılar; numuneyi bir bulut veya aerosol şekline dönüştürdükten sonra alev başlığına yollayan eş merkezli borulardan oluşan bir sisleştiriciden ibarettir (Şekil 5).



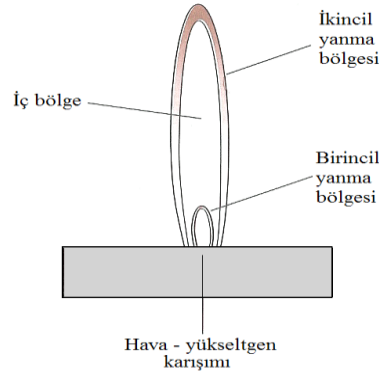
Şekil 5. Eş merkezli borulu bir sisleştirici

Sıvı numune, yüksek basınçla verilen gazın etkisiyle emilir. Yüksek hızdaki gaz, sıvıyı çeşitli büyüklüklerde damlacıklara dönüştürerek aleve taşır. Atomlaştırıcıların çoğunda yüksek basınçlı gaz yükseltgen olup, aerosolü içeren bu gaz daha sonra yakıt gazı ile karıştırılır. Şekil 6'da tek merkezli boru türü sisleştirici içeren tipik bir alev başlığı görülmektedir. Aerosol, yakıt gazı ile karıştıktan sonra ancak en küçük boyuttaki damlacıkların aşabildiği bir dizi engelden geçirilir. Bu engellemeler sonucu numunenin büyük bir bölümü karıştırma odacığının altında toplanarak atık kabına akıtılır. Aerosol,



Şekil 6. Tek merkezli boru türü sisleştirici içeren tipik alev başlığı

yükseltgen ve yakıt gazları daha sonra yarıklı bir alev başlığına ve buradaki yaklaşık 5 veya 10 cm uzunluğundaki aleve yöneltilir. Sisleştirilmiş bir numune aleve taşındığında, çözücü, başlığın hemen üstünde yer alan birincil yanma bölgesinde buharlaşır (Şekil 7). Böylece oluşan ince toz halindeki katı parçacıklar alevin ortasındaki iç bölgeye taşınırlar. Burası alevin en sıcak bölgesi olup, burada katı parçacıklar gaz halindeki atomları ve element iyonlarını oluşturur. Son olarak, atomlar ve iyonlar, ikincil yanma bölgesi adı verilen alevin daha uçtaki bir kısmına taşınır.



Şekil 7. Alevin bölgeleri

Alevsiz atomlaştırıcılar, günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırıcı grafit fırındır. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2-3 cm uzunluğunda ve 0.5-0.8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür. Fırın uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımda (400 A) ısıtılır. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek, daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek miktarı gerekir.

Alevsiz atomlaştırmanın diğer bir türü hidrür oluşturma tekniği olarak da düşünülebilir. Hidrür oluşum teknikleri, arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun elementlerinin gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi için bir yöntem oluşturur. Bu işlem, bu elementler için gözlenebilme sınırını 10 veya 100 kat düşürür. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle, düşük derişim düzeylerinde tayinleri oldukça önemlidir.

Monokromatör; spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemler olup absorbansın ölçülmesi sırasında ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek dalga boyunda (monokromatik) ışığın seçilerek örneğe gönderilmesini sağlar. Ultraviyole, görünür ve infrared ışınları için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı şekilde tasarlanmış olup, yapılarında slitler, mercekler, pencereler ve optik ağ veya prizmalar içerirler.

Dedektör; ışın enerjisini elektrik sinyallerine çeviren cihazlardır. İdeal bir detektör yüksek duyarlılık göstermeli, sinyal/gürültü oranı yüksek olmalı ve geniş bir dalga boyu aralığında sabit, orantılı cevap verme özellikleri gösterebilmelidir.

Kaydedici; detektörden çıkan sinyallerin belli bir düzende anlaşılabilir şekilde gösterildiği düzeneklerdir. Bu bir yazıcı, dijital bir ortam veya bir bilgisayar olabilir.

1.4.2.2. FAAS'de Girişimler

FAAS'de bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya neden olan girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Bu tür girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir [56].

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde daha düşük derişimde bulunur. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile bertaraf edilebilir. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

- Örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
- Girişim yapan madde anyon ise örnek çözeltilisine aşırı miktarda eklenen başka bir katyonla bağlanır.
- Tayin edilecek element çeşitli ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
- Standart ekleme yöntemi uygulanır.

Fiziksel girişimler, analitin bulunduğu çözeltilinin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül kütlesi gibi sisleşme verimini etkileyen fiziksel özelliklerin standart çözeltiden farklı olmasından ortaya çıkar. Örneğin, bir çözeltilinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir.

İyonlaşma girişimi, yüksek sıcaklık sebebiyle analit atomlarının iyonlaşması ile ortaya çıkar. Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından ve iyonların spektral hatları atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında absorpsiyon yapmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbandsan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. Havanın yükseltgen olarak kullanıldığı yakma karışımlarında, atom ve moleküllerin iyonlaşması önemsizdir. Ancak, yükseltgen olarak oksijen veya diazot monoksitin kullanıldığı yüksek

sıcaklıktaki alevlerde önemli ölçüde iyonlaşma görülür ve aşağıda verilen dengenin bir sonucu olarak serbest elektronlar önemli bir derişime ulaşır:



Burada M^0 yüksüz bir atom veya molekülü, M^+ ise bu türün iyonunu göstermektedir. M^+ türünün spektrumu M^0 'ın spektrumundan tamamen farklıdır. Böylece iyonlaşma girişimi düşük sonuçlar alınmasına neden olur. İyonlaşma girişimini önlemenin en iyi yolu standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük lityum, sodyum veya potasyum gibi başka bir elementin eklenmesidir. Böylece analizi yapılan metale ait, $M^0 \leftrightarrow M^+ + e^-$ dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

Spektral girişimleri, analit hattı ile bir örnek bileşenin hattının tam veya kimsen örtüşmesi ile oluşur. Analiz edilecek olan elementin rezonans hattı, örnekte bulunan diğer bir elementin rezonans hattına çok yakın ise, tayini yapılan elementin absorbansı olması gereken değerden yüksek olur dolayısıyla analit derişiminin yüksek çıkmasına neden olur. Buna atomik spektral girişim denir ve FAAS'de bu tür girişim fazla görülmemesine karşın bazı örnekleri bulunmaktadır. Örneğin alüminyumun 308.215 nm'de ölçümüne dayalı bir tayinde 308.211 nm'de absorpsiyon yapan vanadyum girişime neden olur. Bu tür girişimi önlemek için ya analiz elementinin ikinci bir hattında çalışılır ya da girişim yapan element ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra analiz yapılır.

Analiz elementinin rezonans hattı, atomlaştırıcı ortamında bulunan herhangi bir molekül veya radikalin soğurma bandı ya da emisyon bandı ile çakışıyorsa buna moleküler spektral girişim denir. En çok gözlenen girişim türüdür. Bu tür girişimi yok etmek için, analiz elementi çeşitli ayırma veya zenginleştirme işlemleri yardımıyla girişim yapan matriksten uzaklaştırılabilir.

Zemin girişimi, ölçümü yapılan elementin dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi absorpsiyonda pozitif bir sapmaya neden olur.

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

Çift hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm, analizi yapılan elementin ışığı absorpladığı karakteristik dalga

boyunda yapılır. Elde edilen absorbands, analizi yapılan elementin atomlarının absorbandsı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbandslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon yapmayacağı fakat birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu dalga boyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot lambasında elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalga boyunda ölçülen absorbands, sadece zemin girişimine neden olan türlere ait absorbandıdır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbands değerini verir.

Sürekli ışık kaynağı yönteminde; oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya hidrojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışığa yapabildiği bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışıklar bir ışık bölücü yardımıyla ardı ardına ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışık atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimlerine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın sadece zemin engellemelerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir. İki sinyal arasındaki fark örneğin gerçek absorbands değerini verir.

Zeeman yönteminde ise; manyetik alan etkisindeki analite ait spektral hatlar; π , σ^+ ve σ^- bileşenlerini verir. π hattı, manyetik alan yokken analitin absorpsiyon yapacağı dalga boyu ile aynı değere sahipken, σ^+ ve σ^- bileşenleri π bileşenine göre sırasıyla daha küçük ve daha büyük dalga boylarındadır ve her biri, π bileşeninin şiddetinin yarısına eşit bir şiddete sahiptir. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. Oyuk katot lambasının önüne bir ışık bölücü polarizör yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya ardı ardına polarizasyon düzlemleri dik olan ışıklar gönderilir. Bu durumda gelen ışıklar sırasıyla, bir π bileşeni ve bir σ bileşeni ile etkileşerek absorbands verir. π bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbandsları toplamı, σ bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbandsı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbandıdır.

1.4.2.3. Analitik Değerlendirme Ölçütleri

1.4.2.3.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Genelde 0.0044 absorbans değeri veren derişim ya da %1'lik absorpsiyona karşılık gelen değer, duyarlık olarak tanımlanır.

1.4.2.3.2. Doğruluk

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya gerçek kabul edilen değere yakınlığını ifade eder. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir:

$$\text{Mutlak hata} = E = x_i - x_t \quad (2)$$

$$\text{Bağıl hata} = E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times \%100 \quad (3)$$

şeklinde verilir. Burada x_i ; ölçülen değer, x_t ; söz konusu büyüklüğün gerçek veya gerçek kabul edilen değeridir.

1.4.2.3.3. Kesinlik

Kesinlik, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine yakınlığını gösterir. Tekrarlanan verilerden oluşan bir takımın kesinliğini ifade etmek için ortalamadan sapmanın ($d_i = |x_i - \bar{x}|$) fonksiyonu olan standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısı terimleri kullanılır.

1.4.2.3.4. Gözlenebilme Sınırı (GS)

Bir yöntemin analitik performansı genellikle gözlenebilme sınırı (GS) ile ölçülür. GS teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve derişim

birimleriyle verilir. Pratikte GS, en az 10 tanık çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının üç katı alınarak hesaplanır.

1.4.2.3.5. Tayin Sınırı (TS)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinlerde sınır derişim değeri, GS değerinin 3 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı (TS) denir.

1.4.2.3.6. Doğrusal (Dinamik) Aralık

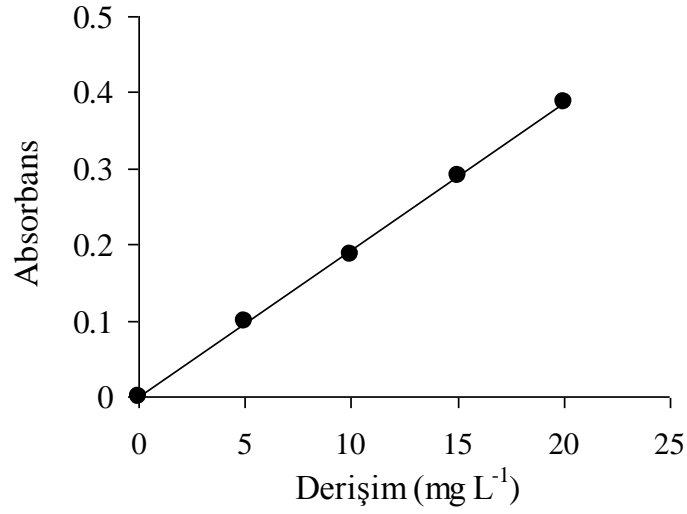
Sinyalin derişimle doğrusal olarak değıştiği aralığa dinamik (doğrusal) aralık denir. Genel olarak sinyal–derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve duyarlık (eğim) azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile eğriselliğin başladığı nokta arası olarak kabul edilir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için kalibrasyon eğrisinin doğrusal olması gereklidir. Doğrusal aralığın geniş olması eser ve yan bileşenlerin aynı anda ya da aynı çözeltide tayin edilmelerini sağlar.

1.4.2.4. FAAS ile Elementlerin Analiz Yöntemleri

FAAS’de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

1.4.2.4.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

FAAS’de kantitatif analizler Lambert–Beer yasasına dayanılarak yapılır. Kalibrasyon grafiğini çizmek için, derişimleri bilinen bir seri standart çözelti hazırlanır. Cihazın saf su ile sıfır ayarı yapıldıktan sonra sırasıyla standartların absorbanları ölçülür. Şekil 8’deki gibi absorbansa karşılık derişim grafiği çizilir ve uygun bir kalibrasyon grafiği elde edilir. Daha sonra örneğin absorbanı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin derişimi bulunur.



Şekil 8. Kalibrasyon grafiği

1.4.2.4.2. Standart Ekleme Yöntemi

Bir numunede analizi yapılacak olan analit, genellikle numunedeki diğer bileşenlerden yani matriksten tamamen izole edilemez. Bazen analitin bulunduğu matriks bileşenleri analitik sinyalleri ya artırarak ya da azaltarak girişime neden olurlar. Kalibrasyon grafiği çizerek mevcut matriks etkisi giderilemez. Çünkü, tamamen temiz ve saf bir matrikse sahip standart çözeltilerle kalibrasyon grafiği çizilir ve içerisinde analitin dışında girişime neden olabilecek ne tür bileşenlerin olduğu bilinmeyen numune çözeltilisi analizlenir. Yani numune ile standartların matriksleri birbirine benzemediğinden sonuçların doğruluğu ve güvenilirliği azalır. Dolayısıyla matriksin bu etkilerinden kurtulmak ve numune matriksi ile standartların matrikslerini birbirine benzetmek için uygun bir yöntem ‘standart ekleme’ yapmaktır.

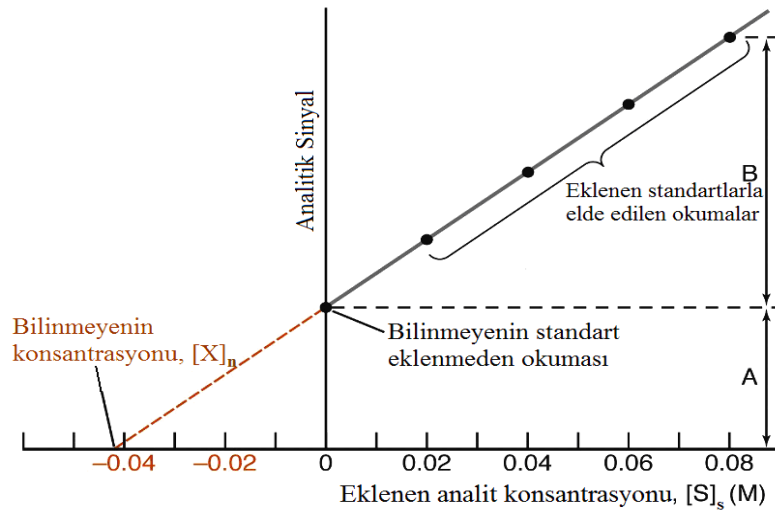
Standart ekleme yönteminde bilinmeyen numunenin bilinen bir hacmine yine bilinen hacimde ve belli derişimlerde standart çözeltiler ilave edilir. Böylece standartlar da numunenin sahip olduğu matrikse sahip olurlar. Dolayısıyla bağıl olarak matriks etkisi bertaraf edilmiş olur. Matriks, orijinal numunedeki analit üzerinde olduğu gibi, eklenen standart analit üzerinde de aynı etkiye sahip olacaktır.

Tek standartla yapılan standart ekleme yönteminde doğrusal bir grafik çizmeden sonuca doğrudan gidilebilir. Ancak sonucun daha güvenilir olabilmesi için eklenen standart sayısının artırılması gerekir. Çoklu standart eklemede bir seri ölçülü balon alınır

ve her birine önce belli hacimde numune çözeltisi konur. Daha sonra sırayla ölçülü balonlara eşit hacimde ve giderek artan derişimlerde veya sabit derişimde ve giderek artan hacimlerde standart çözeltiler ilave edilir. Son olarak tüm balonlar aynı hacme seyreltilir.

Bu şekilde tüm matriksleri birbirine benzetilerek elde edilen yeni çözeltilerin absorpsanları sırayla ölçülür. Daha sonra alınan sinyallere karşılık eklenen standartların son derişimleri arasında doğrusal bir grafik çizilir (Şekil 9).

Bu grafiğin x eksenini negatif bölgede kestiği nokta analitin seyrelmiş derişimini verir. Bulunan değer seyreltme katsayısı ile çarpılarak numunedeki analit derişimi hesaplanır.



Şekil 9. Standart ekleme grafiği

1.5. Zenginleştirme Yöntemleri

Çevresel numunelerde bulunan eser element derişiminin kullanılacak olan enstrümantal cihazın tayin sınırından daha düşük seviyede olması ve aynı zamanda buldukları matriksin bozucu etkileri, eser elementlerin doğrudan tayinlerini engellemektedir. Bu nedenle eser elementleri hem ölçülebilir derişim seviyesine ulaştırmak hem de karmaşık matriksten kurtarmak için; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, iyon değiştirme, elektrolitik biriktirme, buharlaştırma ve birlikte çöktürme gibi pek çok ayırma ve zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Tayin basamağından önce uygulanan bu ayırma ve zenginleştirme yöntemleri sayesinde eser elementlerin derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır. Eser elementlerin

uygun ortama alınmasıyla ortamdan gelebilecek girişimler de giderilmiş olur. Böylece yöntemin duyarlılığı artar. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen bir matriks içine alınır. Bunun sonucunda doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar.

1.5.1. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu

Ekstraksiyon, birbiriyle karışmayan iki farklı çözücü arasında analitin ilgisine göre dağılımı esasına dayanır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminde birisi genelde su, diğeri ise uygun bir organik çözücü olan birbiri ile karışmayan iki farklı faz kullanılır. Yöntemde, sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri halinde organik faza geçerler. Eser analiz çalışmalarında, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle şelat sistemleri tercih edilir.

Eser element analizinde ekstraksiyon yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğer uygulamada ise ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda bırakılır. Eser element analizlerinde yaygın olarak birinci yöntem uygulanmaktadır. Ekstraksiyon sistemlerinde seçimlilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligant, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır [57-59].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu; basitliği, hızlı olması ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser element analizlerinde sıkça kullanılan zenginleştirme yöntemlerinden biri olmasına rağmen yöntemde; tehlikeli organik çözücülerin kullanılması, ayırma hunisi ile sallama esnasında oluşan ayrılması zor emülsiyonlar, tek dozluk atıklar ve çeşitli cam malzeme ihtiyacının oluşu yöntemin dezavantajları arasındadır. Ayrıca yöntemde kullanılan iki sıvının birbiri içinde çözünmemesi gerekir. Bu durum kullanılacak çözücü sayısını sınırlar. Örneğin, metanol ekstraksiyon için ideal bir çözücü olabilir. Fakat su içeren bir örnekte iki ayrı faz oluşturmak yerine su ile karışabilirler.

1.5.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda fazla miktarda çözücü harcanması, yöntemin çok zaman alması, maliyetinin yüksek olması, uygulama esnasında çözücünün yeteri kadar uzaklaştırılmaması nedeniyle bu metoda alternatif olarak katı faz ekstraksiyonu (SPE) yöntemi geliştirilmiştir [60]. Bu yöntemde sulu fazdaki metallerin çeşitli organik veya inorganik karakterli ligantlarla şelatları oluşturulur ve oluşan bu şelatlar bir adsorban üzerinde biriktirilir. Daha sonra ilk baştaki çözelti hacmine göre daha düşük hacimdeki bir çözücü ile şelatlar kolondan elue edilerek zenginleştirilme işlemi gerçekleştirilir. SPE yöntemiyle metal iyonların zenginleştirilmesi, geniş yüzey alanına ve adsorblama özelliğine sahip adsorban maddeler kullanılarak, çözeltide bulunan iyon ya da moleküllerin bu maddeler üzerinde biriktirilmesi ile gerçekleştirilir [61]. SPE yönteminde kullanılacak geniş yüzey alanına ve adsorblama özelliğine sahip en iyi adsorban madde olarak aktif karbon düşünülse bile, aktif karbonun yüksek maliyeti, eluasyon tekniğine daha az uygun olması ve tekrar kullanılabilirliğinin sınırlı olması nedeniyle son yıllarda aktif karbona alternatif olarak çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır [62]. Bu amaçla en yaygın kullanılan adsorbanlar, gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip olan polimerik yapıdaki Amberlit türü reçinelerdir [63,64]. Amberlit türü reçineler dışında silika jel (SiOH), alumina (Al_2O_3), florisil ($MgSiO_3$) oktadesil ((C18), $(CH_2)_{17}CH_3$), oktil ((C8), $(CH_2)_7CH_3$), etil ((C2), CH_2CH_3), siyano (CN), fenil (C_6H_5), sikloheksil (C_6H_{11}), amino (NH_2), diol (COHCOH), kuarterner amin (N^+), aromatik sülfonik asit (C_6HSO_3H) ve karboksilik asit (COOH) grupları taşıyan adsorbanlar da SPE'de kullanılabilir [65-67].

SPE yöntemi kolon ve batch (çalkalama) tekniği olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir. Ancak en yaygın uygulaması kolon tekniğidir. SPE metodunda kolondan geçirilme sırasında örnek molekülleri ile tutucu madde arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimden faydalanarak maddelerin ayrılma işlemi başlıca iki yolla gerçekleştirilir. Birinci yöntemde ilk aşamada, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun bir yıkama çözeltisi ile uzaklaştırılır ve analiz edilecek bileşen tutucu maddeden uygun bir çözelti yardımıyla eluasyon yapılarak alınır. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin tutucu madde ile etkileşimi söz konusudur. Özellikle atık yağlar gibi

matriksten ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matrikstekki istenmeyen bileşenler tutucu madde tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise tutucu madde ile etkileşime girmez ve uygun çözelti yardımıyla elue edilerek toplanır. Bu yöntemde, kolon içerisindeki tutucu maddenin oluşturduğu katı faz filtre işlevi görmektedir [68, 69].

1.5.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Ayırma ve önderiştirme amacıyla setil trimetil amonyum bromür, Triton X-100, Triton X-114 ve Tween 80 gibi yüzey aktif maddelerin varlığında, misel ortamında gerçekleştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ilk olarak organik kirleticilerin önderiştirilmesi ve analizi için kullanılmıştır. Son yıllarda metal iyonlarının önderiştirilmesi ve matriksten ayrılması amacıyla da kullanılmaktadır [70-72]. CPE, metallerin hidrofobik komplekslerinin oluşturulmasından sonra ayırma ve önderiştirmeleri amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemin temeli, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerde miseller oluşturması ve bulutlanma noktası sıcaklığı olarak bilinen sıcaklığa kadar ısıtıldığında bulanıklaşması özelliğine dayanır. Bulutlanma noktası ve faz ayrılması tersinir bir olaydır. Çünkü faz ayrılması entropi ve entalpi arasındaki ilişkiye bağlıdır. Misellerin sulu çözelti içerisinde karışabilirliği entropi ile açıklanır. Entalpi ise, faz ayırımında önemlidir [73].

CPE yönteminde; ayrılması istenilen metal iyonlarını içeren çözelti ortamına kompleksleştirici ilave edilerek metal iyonlarının kompleksleri oluşturulur. Ardından ortama konulan yüzey aktif madde aracılığı ile su içerisinde hidrofobik hücreler oluşturulur. Bulutlanma sıcaklığının üzerinde çözelti iki ayrı faza ayrılır. Bunlar yüzey aktif maddece zengin faz olan yoğun faz (coacervate phase) ve yüzey aktif madde derişiminin daha düşük olduğu sulu fazdır (dilute phase) [74]. Bu faz oluşumunun ardından santrifüj işlemi yapılarak fazlar birbirinden ayrılır. Santrifüj ile fazlar birbirinden ayrıldıktan sonra tüpler buz banyosunda soğutulur. Hidrofobik türler, misellerin hidrofobik bölgeleriyle etkileşir ve yüzey aktif maddece daha zengin olan faza geçerek küçük bir hacimde deriştirilmiş olurlar. Sulu çözelti kısmı pipet yardımıyla alınır veya dekantasyon ile atılır. Bu sayede hedef analit, sulu ortamdan ayrılıp daha önceden bulunduğu çözelti hacmine göre çok daha küçük bir hacim içerisinde toplanmış olur.

CPE’de yüzey aktif maddeler organik bir çözücü gibi davranır ve metal kompleksleri, organik faz ile sulu faz arasında dağılır. CPE’nin verimi, komplekslerin misel yapısı ile etkileşimine bağlıdır. CPE yöntemi kolay, hızlı, düşük maliyetli ve seçicilik gösteren bir yöntem olup çevresel örneklerdeki kirleticilerin önderiştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntem, birçok biyolojik ve gıda örneklerine de uygulanabilir. Çok sayıda analitin önderiştirme kapasitesinin yüksek verimle gerçekleşmesi ve yüzey aktif madde miktarının ayarlanarak zenginleştirme katsayısının değiştirilmesi gibi avantajları vardır. Yöntemin bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları veya sınırlamaları da mevcuttur. Örneğin, yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesinin fazla olmasından dolayı organik veya sulu bir çözücü ile seyreltilerek cihaza verilmesi gerekir. Bu da zenginleştirme faktörünü etkilediği gibi bazen de FAAS ile analizlerde organik matriksten kaynaklanan girişimlerde söz konusu olabilmektedir [75].

1.5.4. İyon Değiştirme

İyon değişimi, katı bir maddenin yapısında bulunan iyonlarla çözültide bulunan benzer yükteki iyonların yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşen kimyasal bir reaksiyondur. İyon değiştirmede kullanılan katı madde açık balık ağına benzer bir yapıya sahiptir. Hareketli iyonlar elektriksel yönden nötr veya yüklü olarak, gruplar halinde katı yapıya bağlanmıştır. Bunlara iyon değiştiriciler adı verilir. İyon değiştiriciler, çözülti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal veya yapay maddelerdir. Bunlar organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılır. İnorganik iyon değiştiriciler çok eskiden beri bilinen kil ve zeolitlerdir. Organik iyon değiştiriciler ise katyonik ve anyonik iyon değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılır. Değiştiricinin sabit yüklü fonksiyonel grupları negatif olduğu zaman sulu ortamda bulunan katyonlarla reaksiyona girebilen katyon değiştiriciler; hareketsiz fonksiyonel gruplar pozitif olduğu zaman sulu ortamda bulunan anyonlarla reaksiyona girebilen, anyon değiştiriciler meydana gelir [76]. Katyon değiştiricilerin yapısında $-SO_3H$, $-COOH$ ve $-OH$ gibi fonksiyonel gruplar, anyon değiştiricilerin yapısında ise $-NR^+$, $-NR_2$, $-NHR$ ve $-NH_2$ gibi gruplar vardır. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değiştirme yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır.

İyon değiştirme yöntemi ile zenginleştirmede, iyon değiştirici reçine kolona doldurulur. Bu kolondan eser elementleri içeren büyük hacimli çözültüler geçirilerek eser elementlerin seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Çözülti içinde bulunan iyonlar temas

ettikleri iyon değiştiricinin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirirler. Reçinedeki iyonlar uygun bir eluasyon çözeltilisiyle sıyrılarak eser elementler tayin edilir. İyon değiştirici seçiminde; fonksiyonel grupların seçimliliği, yer değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun eluasyon çözeltilisinin kullanımı dikkat edilmesi gereken hususlardır [77,78].

1.5.5. Elektrolitik Biriktirme

Elektroliz, eser elementlerin çeşitli çözeltilerden ayrılması için de kullanılan uygun bir yöntemdir. Elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi, elektrolit ve örneğin bileşimi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin yanı sıra en çok kullanılan diğer bir yöntem de, sıyırma yöntemleridir.

Bu yöntemde zenginleştirilmek istenen eser element çözeltilisine bir elektrot (genelde Pt elektrot) daldırılır ve uygun sabit bir potansiyel belirli bir süre uygulanarak element elektrot yüzeyine toplanır. Toplanan element derişimi NAA ve AAS gibi yöntemlerle tayin edilerek belirlenir. Analiz Faraday' ın elektroliz kanununa dayanır ve toplam madde miktarı aşağıdaki formülle verilir.

$$m = \frac{EIt}{F} \quad (4)$$

formülde m (g); çözeltiliye geçen veya çözeltiden biriktirilen iyonların kütlesi, E ; elementin eşdeğer kütlesi, I (amper); uygulanan akım şiddeti, F (96487 coulomb/eşdeğer gr); Faraday sabiti, t (saniye); sistemden geçen akım süresidir. Katotta toplanma süresi, hazırlanan model çözeltilerden elde edilen süre baz alınarak hesaplanır [79,80].

1.5.6. Buharlaştırma

Yöntem, kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen veya kendiliğinden uçucu olan elementler için son derece uygundur. Metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri inorganik eser analizde yaygın değildir. Bu yöntemde eser element ile matriks arasında

uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS, AES ve AFS'de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), ark AES'de kullanılan taşıyıcı destilasyonu, uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindedir [4].

1.5.7. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Çöktürme, kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskisi olup eser analizde zenginleştirme yöntemi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çöktürücü reaktif, ayrılacak olan metal iyonunu içeren çözeltiye eklenir ve aşağıdaki reaksiyona göre, metalin suda çözünmeyen bileşiği oluşturulur:



Burada, x ve y tam sayı değerleri olmak üzere M^{+x} metal iyonunu, X^{-y} ise çöktürücü iyonu göstermektedir. Bu reaksiyon, dengeye ulaşmayla son bulur. Denge sabiti ($K_{çç}$);

$$K_{çç} = [M^{+x}]^a [X^{-y}]^b \quad (6)$$

şeklinde ifade edilir. Çöktürmeyle etkili ayırmalarda, çöktürücü reaktif, ayrılacak element için seçici olmalıdır. Seçimlilik, analite bağlı olarak maskeleyici reaktif kullanılarak ya da uygun pH değeri ayarlanılarak sağlanabilir. Çökeltmenin başlaması için çökeleğe ait iyonlar çarpımı, çözünürlük çarpımı değeri olan $K_{çç}$ 'yi aşmalıdır. Başka bir deyişle çözelti, çökelek iyonları ile aşırı doyurulmalıdır.

Birlikte çöktürme yöntemi ise, çözeltide bulunan eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan, miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli bir çökelek üzerinde, meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır. Bu yöntemin temelini oluşturan birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi gerektiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır [81]. Birlikte çöktürme yönteminin zenginleştirme yöntemi olarak kullanılabilirliği hakkındaki detaylı bilgi Bölüm 1.6'da verilmiştir.

1.6. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Bir sulu çözeltide 1 ppm (1 mg L^{-1})’den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi geleneksel çöktürme yöntemleriyle zor veya mümkün değildir. Eser element ile çöktürücü reaktifin oluşturacağı bileşğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa bile, çözeltide oluşan koloidal çökelekler veya küçük miktarlı çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır [82].

Birlikte çöktürme, çözeltide bulunan eser elementlerin, miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan bir çökelek üzerinde meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır. Birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi gerektiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır.

1.6.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması

Birlikte çöktürme olayının mekanizması genellikle yüzey adsorpsiyonu, karışık kristal oluşumu ve hapsetme ile açıklanmaktadır. Yüzey adsorpsiyonu ve karışık kristal oluşumu birer denge olayıdır. Hapsetme ise kristal büyümesi sonucunda ortaya çıkan olaylardır [83].

Karışık kristal oluşumu (inclusion); toplayıcı çökeleğin normal örgüsünde bulunan bir iyonun, ortamda bulunan başka bir iyonla yer değiştirerek birlikte çökmesi şeklinde açıklanır. Bu yer değiştirmenin olabilmesi için iki iyonun aynı yüke sahip olması veya büyüklükleri arasındaki farkın %5’ten fazla olmaması gerekir. A anyon olmak üzere, katyonları farklı MA ve NA bileşiklerinin izomorf ve kristal yapı sabitlerinin veya M ve N’nin iyon yarıçaplarının birbirinden çok farklı olmadığı durumlarda, matriks çökeleği, MA’nın iyonik kristal yapısındaki M katyonu K karışık kristalini oluşturmak üzere aynı işaretli N katyonu ile yer değiştirir. Karışık kristaller oldukça farklı boyutlardaki iyonlar ile de oluşturulabilir. Fakat bu durumda birlikte çöktürülen iyonların miktarı sınırlıdır. Bu karışık kristallerden birinci türdekiler ‘izomorf karışık kristaller’, ikinci türdekiler ise ‘anormal karışık kristaller’ olarak adlandırılırlar. M ve N’nin yüklerinde bir farklılık olduğu zaman karışık kristal oluşumu için örgü boşlukları veya zıt yüklü iyonların eş

zamanlı yer değiştirmesi söz konusu olmaktadır. Karışık kristal oluşumuna bir örnek; sülfat, kurşun ve asetat bulunduran bir çözeltiye baryum klorür eklenmesiyle oluşan baryum sülfat çökeleğinin yanı sıra önemli oranda kurşun sülfatta oluşur. Her ne kadar asetat iyonlarıyla kurşun iyonları kompleks yapsa da kurşun sülfatın baryum sülfat ile birlikte çökmesini engelleyemez. Burada baryum sülfat kristallerinde bazı baryum iyonları kurşun iyonları ile yer değiştirir.

Hapsetme (occlusion); birlikte çöktürme olayında yer alan toplayıcı çökelek kristalinin hızlı büyümesi sırasında çökelek yüzeyinde ve çökelek tabakaları arasında eser iyonların adsorplanması veya hapsedilmesi ile meydana gelir. Bazen çözücü molekülleri de çökelek içinde mekanik olarak yakalanır. Hapsetme oluşumu için büyük kristal çökeleklerden çok kolloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok hızlı çöktürmeler daha uygundur. Aksi takdirde yavaş çöktürmeler genellikle hapsetmeyi önler ve saf çökeleklerin oluşumuna izin verir.

Yüzey adsorpsiyonu (surface adsorption); zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki, kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü iyonları, özellikle de kristal iyonları çeker. Eğer çözeltideki ortak iyonlardan birisi mevcutsa, bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötralityi sağlamak için de adsorplanır.

1.6.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri

Birlikte çöktürme yönteminin esası, çeşitli organik veya inorganik karakterli suda çözünmeyen çökelekler üzerinde analit iyonlarının biriktirilmesi esasına dayanır. Büyük yüzeyli toplayıcı çökelekler, birlikte çöktürmeyle oluşturulur. Toplayıcı çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumunda, her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilir. Genel olarak birlikte çöktürme yönteminde inorganik toplayıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) (Tablo 1) ve organik toplayıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligantlar) (Tablo 2) olarak iki reaktif türü kullanılır.

Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla, birlikte çöktürme yönteminde kullanılan toplayıcı çökeleklerin sahip olması gereken özellikler şunlardır:

1. Oluşan çökelek kolayca süzölebilmeli ve yıkanabilmelidir.

2. Eser elementlerin tamamını çöktürmek için gerekli çökelek miktarı çok küçük ve aynı zamanda süzme, santrifüjleme ve diğer çalışmalar sırasında zorlanılmaması için yeteri kadar büyük olmalıdır.

3. Çökelek analiz basamağında bozucu bir etki göstermemeli veya analiz öncesinde kolaylıkla uzaklaştırılabilmelidir.

Tablo 1. İnorganik karakterli toplayıcı çökelekler

Toplayıcı	Çöktürücü	Birlikte çöken elementler
Cu	H ₂ S	Pb, Sb, Ru (IV)
Pb	H ₂ S	Cu, Au, Pb, Pt, Tl
Tl	H ₂ S	Çeşitli metaller
Mo	H ₂ S	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ge, Sb, Sn, Tl
Al	NH ₃	Nadir toprak metalleri
La	NH ₃	Çeşitli metaller
Al	PO ₄ ³⁻	Cr, Fe, Mn, Ru, Zn
Fe, Mg	PO ₄ ³⁻	Çeşitli metaller

Tablo 2. Organik karakterli toplayıcı çökelekler

Toplayıcı Reaktifler	Birlikte çöken eser elementler
Metil violet tiyosiyanat	Cu, Zn, Mo, U
Metil violet iyodür	Cu, Cd, Hg, Pb, Sb, Bi
Difenil guanidin iyodür	Tl
Metilen mavisi iyodür	In
Amonyum dipikrilaminat	K, Rb, Cs
Amonyum tetra fenil borat	K
Arsenazo I	Sc, Nadir toprak elementleri
Stilbazo	W, Pu
Eriokrom siyahı T	Cr
1-Nitroso-2-naftol	Zn, Ce, Zr, U, Fe, Co, Ru, Pu
Alizarin	Pu
Kupferon	Ti, V, Zr
Tiyoüre	Pt, Pd, Rh

Daha genel bir ifadeyle birlikte çöktürme yöntemi oluşan toplayıcı çökeleğin kimyasal yapısına bağlı olarak iki kısma ayrılmaktadır:

- 1) İnorganik Birlikte Çöktürme
- 2) Organik Birlikte Çöktürme
 - a) Taşıyıcı element kullanılarak
 - b) Taşıyıcı element kullanmadan

İnorganik birlikte çöktürmede; erbiyum [84], itriyum [85], tulyum [86], alüminyum [87] ve seryum [88] gibi metallerin hidroksitleri oluşturularak, inorganik karakterli toplayıcı çökelek üzerinde tayini yapılacak olan eser elementler biriktirilir. Taşıyıcı element kullanılarak gerçekleştirilen organik birlikte çöktürme işleminde ise, ortama fazla miktarda Cu, Ni, Co ve Bi gibi bir taşıyıcı element ilave edilerek, 8-Hidroksikinolin [89], 2-Nitrozo-1-naftol-4-sülfonik asit [90], 5-kloro-2-hidroksianilin [91], 2-merkaptobenzotiyaaazol [92] ve 4-metilpiperidinditiyokarbamat [93] gibi ligantlarla organik karakterli toplayıcı çökelekler (suda çözünmeyen kompleksler) oluşturulur ve eser elementler bu çökelekler üzerinde biriktirilir. Ancak her iki durum da çökelek oluşumu için ortama aşırı miktarda ilave edilen taşıyıcı elementin analiz aşamasında tayini bozucu (girişim) etkileri olabilir.

Son yıllarda literatüre yeni bir yöntem olarak kazandırılan “taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (CEFC)” birçok yönden diğer birlikte çöktürme yöntemlerinden daha avantajlıdır [16-20]. Yöntemde; alkol, aseton, asetonitril, dimetilsülfoksit gibi organik bir çözücüde çözünen ancak suda çözünmeyen ya da çok az çözünen, organik bir bileşik, birlikte çöktürme ajanı olarak kullanılırken, çökelek oluşumu için ortama bir taşıyıcı element ilavesi gerekmez. Böylece taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik riski ortadan kaldırılmış olur. Ayrıca yöntem daha az kimyasal reaktif kullanımını gerektirdiğinden çevre dostudur.

1.6.3. Birlikte Çöktürme Yönteminin Avantajları

Birlikte çöktürme yönteminin diğer zenginleştirme yöntemlerine göre bir takım avantajları vardır. Bunlar;

- Uygulamasının basit ve hızlı olması,
- Yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşılabilmesi,

- Çeşitli organik ve inorganik birlikte çöktürme ajanları kullanılarak çok sayıda analit iyonunun ayrılabilmesi,
- Seçimli zenginleştirmeye imkan sağlaması,
- Kimyasal reaktif kullanımının az olması,
- Çevre dostu olması,

şeklinde sıralanabilir.

1.7. Literatür Özeti

1.7.1. Taşıyıcı Element Kullanılarak Gerçekleştirilen İnorganik Birlikte Çöktürme Çalışmaları

Elçi ve Saraçoğlu [94], Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II) ve Ni(II) iyonlarını, Mg(OH)₂ ile birlikte çöktürerek diyaliz konsantrelerinden ayrılması, zenginleştirilmesi ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometrik (GFAAS) yöntemle tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem için optimum NaOH derişimi 0.05 M olarak belirlenmişken, gözlenebilme sınırı; Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II) ve Ni(II) için sırasıyla 0.08, 0.24, 0.33, 0.15 ve 0.74 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Yöntem için BSS %4.7 ile %7.7 arasındadır.

Tuzen vd. [95], As(III) ve As(V)'in Al(OH)₃ ile birlikte çöktürülerek ayrılması, zenginleştirilmesi ve türlemesini esas alan yeni bir zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir. As analizleri için hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrofotometresi (HG-AAS) kullanılmıştır. Yöntemde; As(V), pH 8.0-10.0 aralığında Al(OH)₃ ile kantitatif olarak birlikte çöktürölüp geri kazanılabilmişken, bu pH aralığında As(III)'ün geri kazanımı %10'un altındadır. Toplam As miktarı As(III)'ün KMnO₄ yardımıyla As(V)'e yükseltgenmesiyle hesaplanmıştır. As(V) için zenginleştirme faktörü 25, gözlenebilme sınırı 0.012 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Yöntem; musluk, dere ve deniz sularında As türlemesinde, sediment, mantar, pirinç ve sosiste toplam arsenik miktarının belirlenmesinde uygulanmıştır.

Soylak ve Kizil [96], neodmiyum hidroksit (Nd(OH)₃) ile çeşitli su numunelerinden, gıdalardan ve bitkisel ürünlerden Cd(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Fe(III), Co(II) ve Mn(II) iyonlarının birlikte çöktürerek ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Analit iyonları için gözlenebilme sınırı 0.2-3.3 µg L⁻¹ aralığında bulunmuştur.

Çeşitli çevresel örneklerden Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının FAAS ile analizleri için Soylak vd. [97], inorganik karakterli toplayıcı çökelek olarak $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kullanmışlardır. Yöntem için optimum pH; 9.0, gözlenebilme sınırı; Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 7.0, 3.0 ve 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü ise; 100 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu gerçek numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla test edildikten sonra, yöntem çeşitli su numunelerinde analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için başarıyla uygulanmıştır.

Hiraide vd. [98], deniz sularında bulunan berilyum iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve GFAAS ile analizleri için yeni bir inorganik birlikte çöktürme sistemi geliştirmişlerdir. Yöntemde, öncelikle deniz suyunun pH değeri 11.5'e ayarlanıp berilyum iyonlarının oluşan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çökeleği üzerinde birlikte çöktürülmesi sağlanmıştır. Daha sonra çökelek, santrifüjle ayrılarak derişik HCl'de çözülmüş ve ortama taşıyıcı element olarak Sn(IV) eklenip çözeltinin pH değeri 5.0'a ayarlanmıştır. Berilyum iyonları oluşan $\text{Sn}(\text{OH})_4$ çökeleği üzerine biriktirilip, ilk etapta taşıyıcı element olarak kullanılan Mg(II) iyonlarının büyük bir kısmı uzaklaştırılmıştır. Oluşan çökelek santrifüjle ayrıldıktan sonra derişik HCl kullanılarak çözülmüş ve berilyum iyonları derişimi GFAAS ile analiz edilmiştir. Yöntem için gözlenebilme sınırı 0.5 ng L^{-1} olup, BSS %10'un altındadır.

Co(II), Ni(II) ve Cu(II) matrislerinde bulunan Fe(III), Pb(II) ve Bi(III)'ün itriyum fosfatla birlikte çöktürülerek ayrılması, zenginleştirilmesi ve ICP-AES ile tayinleri, Kagaya vd. [85] tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarına toplam 44 metalle başlayarak, bu metallerin itriyum fosfatla birlikte çöktürülerek ayrılmalarını incelemişler ve Fe(III), Pb(II) ve Bi(III) iyonlarının pH 3'te itriyum fosfatla kantitatif olarak birlikte çöktürülerek ayrılabilmesini tespit etmişlerdir. Yöntem için gözlenebilme sınırları Fe(III), Pb(II) ve Bi(III) için sırasıyla 0.008, 0.137 ve 0.073 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen metot, Co(II), Ni(II) ve Cu(II) klorürlerine uygulanmıştır.

Feng ve Fu [99], nikel numunelerinde bulunan arsenik, antimon, selenyum, tellur ve bizmutun ayrılması, zenginleştirilmesi ve hidrür oluşturmali atomik floresans spektrofotometrisiyle (HGAFS) tayini için lantanyum hidroksit çökeleğini kullanmışlardır. Arsenik, antimon, selenyum, tellur ve bizmutun gözlenebilme sınırları sulu çözeltide sırasıyla; 0.37, 0.57, 0.45, 0.40 ve 3.6 ng mL^{-1} , nikel metalinde ise sırasıyla; 0.10, 0.15, 0.11, 0.10 ve 0.45 $\mu\text{g g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Tulyum hidroksit çökeleği; musluk suyu, karanfil, siyah çay, nane, zencefil, ısırganotu ve toprak gibi çeşitli çevresel numunelerden Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II),

Mn(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için Soylak ve Aydın [86] tarafından kullanılmıştır. Yöntem için optimum pH; 11.0, zenginleştirme faktörü; 120 ve gözlenebilme sınırı; Cu(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II) ve Co(II) için sırasıyla 0.51, 1.60, 1.41, 0.50, 0.10 ve 0.50 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğunu test etmek için kullanılan sertifikalı referans materyaller ise ‘TMDA 54.4 fortified lake water’ ve ‘HR-1 Humber river sediment’ örnekleridir.

Yukarıda örnekleri verilen inorganik birlikte çöktürme çalışmalarından başka;

- Divrikli ve Elçi [88], Ce(OH)_4 ile su numunelerinde ve sedimentlerde, Cu(II), Co(II), Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının,
- Soylak ve Onal [100], Eu(OH)_3 ile bulgurda, yeşil mercimekte, eriştede, KNO_3 ve NH_4NO_3 gübresinde ve toprakta Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının,
- Şahin vd. [101], In(OH)_3 ile deniz suyu, atık su ve kaynak sularından Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının,
- Soylak ve Balgunes [102], Gd(OH)_3 ile musluk suyu, kaynak suyu, içme suyu ve KCl ve NaCl numunelerinden Pb(II), Co(II), Mn(II) ve Cu(II) iyonlarının, ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için,
- Karatepe vd. [103], Dy(OH)_3 ile musluk sularında kromun ayrılması, zenginleştirilmesi, türlenmesi ve FAAS ile tayini için,
- Kagaya vd. [104], indiyum fosfat ile sofrta tuzlarında bulunan 27 çeşit eser elementin (Be, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu) ayrılması, zenginleştirilmesi ve ICP-AES ile tayini için, yöntemler geliştirmişlerdir.

1.7.2. Taşıyıcı Element Kullanılarak Gerçekleştirilen Organik Birlikte Çöktürme Çalışmaları

Tuzen vd. [91], Cu(II)-5-kloro-2-hidroksianilin birlikte çöktürme sistemini kullanarak Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının eş zamanlı ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinlerini incelemişlerdir. Yöntem için optimum pH 8.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; 50, gözlenebilme sınırı; Pb(II) için 2.72 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cr(III) için 1.20 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntemde kullanılan sertifikalı referans materyaller; ‘GBW 07309

stream sediment' ve 'NIST SRM 1633b coal fly ash' olup, yöntemin uygulandığı numuneler musluk suyu, dere suyu ve elektrokaplama sularıdır.

Tokaloğlu ve Yıldız [105], Ni-salisilaldoksim ile Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının ve Cu-salisilaldoksim ile Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının sulu çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesi için taşıyıcı elementleri farklı iki tür organik karakterli birlikte çöktürme ajanını karşılaştırmalı olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri verilerden, Cu-salisilaldoksim birlikte çöktürme ajanının, Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının, Ni-salisilaldoksim birlikte çöktürme ajanının ise Cu(II) iyonlarının su numunelerinden ayrılması ve zenginleştirilmesinde daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Yöntem için optimum pH 9.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; Fe(III) ve Cu(II) için 20, Pb(II) için 15, gözlenebilme sınırı; Pb(II), Cu(II) ve Fe(III) için sırasıyla; 3.56, 1.32 ve 1.58 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak, BSS ise; Pb(II) için %2.8, Cu(II) için %2.5 ve Fe(III) için %3.2 olarak bulunmuştur. Yöntem musluk suyu ve baraj sularına uygulanmıştır.

Aydin ve Soylak [106], Cu(II)-9-fenil-3-floren organik birlikte çöktürme sistemini kullanarak bazı su numunelerinde ve sediment örneklerinde Au(III), Bi(III), Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Th(IV) ve U(VI) iyonlarının ayrılmasını ve zenginleştirilmesini incelemişlerdir. Tayin basamağında Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının analizi için FAAS, Au(III), Bi(III), Th(IV) ve U(VI) analizi için ICP-MS kullanılmıştır. Yöntem için optimum pH 7.0 olarak belirlenmiş olup, zenginleştirme faktörü 30, gözlenebilme sınırı ise 0.05–12.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında belirlenmiştir.

Baysal vd. [107], amonyum pirolidin ditiyokarbamatı şelatlaştırıcı reaktif ve Co(II) iyonlarını da taşıyıcı element olarak kullanıp, oluşturdukları kobalt/pirolidin ditiyokarbamat organik birlikte çöktürme sistemi ile deniz sularında ve atık sularda Pb(II) iyonunun ayrılmasını, zenginleştirilmesini ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ETAAS) ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 8.0 olarak belirlenmiş olup, zenginleştirme faktörü 100, gözlenebilme sınırı 1.5 ng L^{-1} , BSS ise %10'dan küçük olarak belirlenmiştir.

Efendioğlu vd. [93], Bi(III)-4-metilpiperidinditiyokarbamat organik birlikte çöktürme sistemini kullanarak musluk, dere ve deniz sularında Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinlerini incelemişlerdir. Yöntem için optimum pH 5.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; 200, gözlenebilme

sınırı; Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için sırasıyla 0.18, 0.50 ve 0.20 $\mu\text{g L}^{-1}$, BSS ise %10'dan küçük olarak belirlenmiştir.

Soylak vd. [89], Cu(II)-8-hidroksikinolin organik birlikte çöktürme sistemini kullanarak katı numune olarak siyah çay, pirinç, tütün, bal ve kömürde, sıvı numune olarak ta idrar, musluk suyu, nehir ve deniz sularında Co(II) ve Mn(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinlerini incelemişlerdir. Yöntem için optimum pH 8.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; 25, gözlenebilme sınırı; Co(II) için 0.86 ve Mn(II) için 0.98 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Soylak vd. [108], Cu(II)-rubeanic asit birlikte çöktürme sistemini kullanarak toprak, sediment ve göl sularında Pb(II), Fe(III), Cd(II), Au(III), Pd(II) ve Ni(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinlerini incelemişlerdir. Yöntem için optimum pH 7.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; Ni(II), Cd(II), Fe(III) ve Pd(II) için 25, Pb(II) için 50, Au(III) için 75, gözlenebilme sınırı; Pb(II), Fe(III), Cd(II), Au(III), Pd(II) ve Ni(II) için sırasıyla 3.4, 0.14, 0.58, 1.3, 2.5 ve 0.31 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak, BSS ise çalışılan analit iyonları için %1 ile %10 aralığında belirlenmiştir.

Soylak ve Tuzen [109], Ni(II)-5-metil-4-(2-tiyazolazo) rezorsinol kompleksini kullanarak, sıvı numune olarak musluk, deniz, nehir ve kaynak sularında, katı numune olarak ta toprak, sediment, yol tozu ve yosunda Au(III), Pd(II) ve Pb(II)'nin ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 4.0, zenginleştirme faktörü; 25, gözlenebilme sınırı; Pb(II), Pd(II) ve Au(III) için sırasıyla 2.6, 1.5 ve 2.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak, BSS ise %10'dan küçük olarak belirlenmiştir.

Deniz suyu, musluk suyu ve kuyu suyu ile soğan, maydanoz ve dere otunda Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için Tokalıoğlu ve vd. [110], şelatlaştırıcı reaktif olarak merkaptobenzotiazol ve taşıyıcı element olarak ta Cu(II) kullanmışlardır. Yöntem için optimum pH 9.0, zenginleştirme faktörü; 150, gözlenebilme sınırı; Pb(II) için 1.08 ve Cd(II) için 0.04 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak, BSS ise Pb(II) için %1.6 ve Cd(II) için %1.3 olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu su ve gıda numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans materyal (GBW07605 Tea sample) analizleriyle test edilmiştir.

Atanassova vd. [111], atık su ve nehir suyundaki Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr ve Cd iyonlarını sodyum dietil ditiyokarbamat ile birlikte çöktürerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir. Yöntem için optimum pH; 4.5-5.0, zenginleştirme faktörü; 40, gözlenebilme

sınırı; Cu, Co, Cr ve Mn için 0.001, Cd ve Zn için 0.0007, Se için 0.003, Fe için 0.004, Ni için 0.007 ve Pb için 0.01 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Şahin vd. [112], deniz sularında ve diyaliz çözeltilerinde ppm seviyesinin altında bulunan Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde piridin organik ligandı ile Ni(II) taşıyıcı elementi kullanılmış olup, KSCN ise yardımcı kompleksleştirici reaktif olarak kullanılmıştır. Analit iyonları, pH 9.0-10.5 aralığında oluşturulan tetrakis(piridin)-nikel(II) bis(tiyosiyanat) çökeleği üzerinde kantitatif olarak birlikte çöktürülerek tayin edilmişlerdir.

Saçmacı ve Kartal [113], Cu(II)-N-benzoil-N-fenil-hidroksilamin birlikte çöktürme sistemini kullanarak saçta, peritoneal sıvılarda, idrarda, toprakta, sedimentlerde ve musluk suyu, dere suyu, deniz suyu, atık su ve yağmur suyunda Pb(II), Fe(III), Co(II), Cr(III) ve Zn(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH; 9.0, zenginleştirme faktörü; 150, gözlenebilme sınırı; Pb(II), Co(II), Fe(III), Cr(III) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla 2.3, 0.7, 0.7, 0.3 ve 0.4 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Chen vd. [114], bakır(II)-dietilditiyokarbamat sistemini kullanarak çeşme suyu, nehir suyu, atık su ve çeşitli çevresel örneklerde Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının FAAS ile tayini için on-line birlikte çöktürmeyle ayırma ve zenginleştirme sistemi geliştirmişlerdir.

Uluozlu vd. [90], Ni²⁺-2-Nitrozo-1-naftol-4-sülfonik asit birlikte çöktürme sistemine dayalı krom türlemesi çalışması geliştirmiş olup, bu sistemle musluk suyu ve kaynak sularında Cr(III) ve Cr(VI) miktarlarını FAAS ile ayrı ayrı belirlemişler ve ayrıca balıkta, beyaz peynirde, ette, buğdayda ve siyah çayda toplam krom miktarını belirlemişlerdir.

Ozdes vd. [115], Mo(VI)/di-tert-bütil{metilenbis[5-(klorobenzil)-4H-1,2,4- triazol-3,4-diil]}biskarbamat (BUMECTAC) sistemini kullanarak, deniz ve dere suyu ile bebek mamasından Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yöntem geliştirmişlerdir.

Bulut vd. [116], Co(II)-8-hidroksikinolin birlikte çöktürme sistemini kullanarak, deniz suyu, dere suyu ve musluk suları ile hemodiyaliz çözeltilerindeki Al(III) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve UV-Vis Spektrofotometrik yöntemle tayini için yöntem geliştirmişlerdir.

1.7.3. Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme Çalışmaları

Duran vd. [19], TEİBÇ yöntemiyle tütün, fındık, siyah çay, dere ve deniz sularında Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için organik birlikte çöktürücü reaktif olarak 2-{{[4-(4-florofenil)-5-sülfanil-4H-1,2,4-triazol-3-il]metil}-4-{{[(4-florofenil)metilen]amino}-5-(4-metifenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on ligantını kullanmışlardır. Yöntem için optimum pH; 6.8 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; 50, gözlenebilme sınırı; Cd(II) için 0.49, Cu(II) için 1.49 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak, BSS her iki metal iyonu için %3.5'ten düşük olarak bulunmuştur.

Duran vd. [18], triazol türevi bir ligant olan 3-fenil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on kullanarak, TEİBÇ yöntemiyle Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının katı numune olarak bebek maması, kurutulmuş patlıcan ve ilaç numunelerinden, sıvı numune olarak ta dere ve deniz sularından ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 7.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; Pb(II) için 50 ve Cr(III), Fe(III) ve Zn(II) için 150, gözlenebilme sınırı; Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) için sırasıyla; 0.5, 0.7, 2.0 ve 0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntem için BSS %3 ile %7 arasındadır. Yöntemin doğruluğu ve uygulanabilirliği; katı ve sıvı numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans materyal (CRM-TMDW-500 Drinking Water ve IEAE-336 Lichen Standard) analizleriyle test edilmiştir.

Bulut vd. [17], isatin türevi bir ligant olan 5-kloro-3-[4-(triflorometoksi)fenilimino]indolin-2-on (CFMEPI), kullanarak TEİBÇ yöntemiyle kromun sulardan ayrılması, zenginleştirilmesi, türlenmesi ve FAAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntemde, pH 8.0'da Cr(III), oluşan toplayıcı çökelek üzerinde kantitatif olarak biriktirilip geri kazanılabilişken, aynı pH değerinde Cr(VI) için geri kazanım %5 civarındadır. Cr(VI), derişik H_2SO_4 ve etanol ile Cr(III)'e indirgendikten sonra, yöntem uygulanarak toplam krom tayini yapılmıştır. Cr(VI) miktarı ise toplam krom miktarından Cr(III)'ün çıkarılmasıyla bulunmuştur. Yöntem için zenginleştirme faktörü; 40, gözlenebilme sınırı; 0.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve BSS; %5 olarak hesaplanmıştır. Yöntem, tütün ve anot çamurunda toplam krom miktarı tayini için ve dere ve deniz suyu ile dericilik atık suyunda krom türlerinin ayrı ayrı belirlenmesi için kullanılmıştır.

Bulut vd. [16], organik birlikte çöktürücü ligant olan 3-benzil-4-p-nitrobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazole-5-on (BPNBAT) ile TEİBÇ yöntemiyle

Fe(III), Cu(II), Cr(III), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının eş zamanlı ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 7.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; Fe(III) ve Cu(II) için 150, Cr(III) ve Zn(II) için 100, Pb(II) için 50, gözlenebilme sınırı; Fe(III), Cu(II), Cr(III), Zn(II) ve Pb(II) için sırasıyla 0.7, 0.3, 0.4, 0.3 ve 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntem için BSS %1.6 ile %6.0 arasındadır. Yöntemde kullanılan sertifikalı referans materyaller; 'BCR-CRM 144R sewage sludge' ve 'CRM-TMDW-500 Drinking Water' olup, yöntemin uygulandığı numuneler atık çay, lahana yaprakları, deniz ve maden sularındır.

Duran vd. [20], TEİBÇ yöntemiyle altın cevheri ve kırmızı biber numunelerindeki toplam krom miktarının ve musluk suyu ile maden sularında Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin ayrı ayrı belirlenmesi için organik birlikte çöktürme ajanı olarak 3-fenil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on kullanmışlardır. Yöntemde Cr(III)'ün kantitatif geri kazanımı için optimum pH 7.0 olarak seçilmiştir. Cr(III) için zenginleştirme faktörü; 100, gözlenebilme sınırı; 0.50 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve BSS; %4 olarak hesaplanmıştır.

Uluozlu vd. [117], 3-etil-4-(p-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on ligandını kullanarak TEİBÇ yöntemiyle krom türlemesi çalışması yapmışlardır. Yöntemde; Cr(III), pH 8.0-9.0 aralığında kullanılan ligant ile kantitatif olarak birlikte çöktürülüp geri kazanılabilmişken, bu pH aralığında Cr(VI)'nın geri kazanımı %5'in altındadır. Toplam krom miktarı, Cr(VI)'nın H_2SO_4 ve etanol yardımıyla Cr(III)'e indirgenmesiyle hesaplanmıştır. Cr(III) için zenginleştirme faktörü 50, gözlenebilme sınırı 1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans materyal uygulamaları ve analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla test edildikten sonra, yöntem; musluk, kaynak ve deniz sularında TEİBÇ yöntemiyle kromun ayrılması, zenginleştirilmesi ve türlemesi, buğday, siyah çay ve tütünde toplam krom miktarının belirlenmesi için uygulanmıştır.

Saracoglu ve Soylak [118], şişelenmiş mineral sularında ve kaynak suyunda Cd(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle eş zamanlı ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için organik karakterli ligant olarak, katyonik bir yüzey aktif madde olan setil trimetil amonyum bromür (CTAB) kullanmışlardır. Yöntem için optimum pH 10.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; 10, gözlenebilme sınırı; Cd(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II)

için sırasıyla; 0.61, 16.8, 12.7, 1.36, 2.08, 4.30 ve 0.22 $\mu\text{g L}^{-1}$ için olarak bulunmuştur. Yöntem için BSS %5'ten küçüktür.

Rutenyumun çeşitli çevresel su numunelerinden ayrılması, zenginleştirilmesi ve GFAAS ile tayini için Minamisawa vd. [119] organik karakterli birlikte çöktürme ajanı olarak chitosan kullanmışlardır. Yöntem için optimum pH; 7.5-8.5 aralığında belirlenmişken, gözlenebilir sınırı; Ru(II) için 0.06 $\mu\text{g dm}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Yöntem için BSS %3 ile %4 aralığındadır.

1.8. Çalışmanın Amacı ve Gerekçesi

Eser elementler, belli derişim seviyelerinde canlı metabolizmasında toksik, kanserojenik ve mutajenik etkilere sebep olabilirler. Bu nedenle canlıların sıklıkla tükettiği gıda ve su numunelerindeki eser element seviyelerinin doğru ve güvenilir bir şekilde belirlenmesi önemlidir. Çevresel numunelerde bulunan eser element derişiminin çeşitli enstrümantal tekniklerle doğrudan tayin edilemeyecek kadar düşük seviyede bulunması ve aynı zamanda buldukları matriksin bozucu etkilerinden dolayı, tayin basamağından önce sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, iyon değiştirme, elektrolitik biriktirme, buharlaştırma ve birlikte çöktürme gibi pek çok ayırma ve zenginleştirme yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasından birlikte çöktürme; uygulamasının basit ve hızlı olması, yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşılabilmesi, çeşitli organik ve inorganik birlikte çöktürme ajanları kullanılarak çok sayıda analit iyonunun eş zamanlı ayrılabilmesi ve seçimli zenginleştirmeye imkan sağlaması nedeniyle en çok uygulanan yöntemlerdendir.

Birlikte çöktürme yöntemi, organik veya inorganik çöktürücü reaktiflerle suda çözünmeyen çökelek oluşumunu ve bu çökelek üzerinde eser elementlerin uygun kimyasal formlarının toplanmasını esas alır. Bir önceki bölümde verilen, literatürde mevcut olan birlikte çöktürme çalışmaları değerlendirildiğinde, taşıyıcı element kullanılarak gerçekleştirilen organik ve inorganik birlikte çöktürme çalışmalarında ortama oldukça yüksek miktarlarda bir taşıyıcı elementin ilavesi gerekmektedir. Bu durum, hem fazla kimyasal reaktif kullanımına hem de taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik riskine neden olmaktadır. Bilim dünyasına son yıllarda kazandırılan ve literatürde uygulamasına daha az rastlanılan TEİBÇ yönteminde ise alkol, aseton, asetonitril ve dimetilsülfoksit gibi organik bir çözücüde çözünen ancak suda çözünmeyen ya da çok az çözünen, organik bir bileşik,

birlikte çöktürme ajanı olarak kullanılırken, çökelek oluşumu için ortama bir taşıyıcı element ilavesi gerekmez. Böylece taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik riski ortadan kaldırılmış olur. Ayrıca yöntem, daha az kimyasal reaktif kullanımını gerektirdiğinden çevre dostudur.

Bu çalışmada amacımız, çevresel numunelerde bulunan eser elementlerin son derece ucuz ve kolay bir teknik olan FAAS ile tayinlerinden önce TEİBÇ yöntemiyle buldukları matriksten ayrılma ve zenginleştirilme şartlarını incelemektir. Böylece Kimya Bölümü Organik ve İnorganik Kimya Laboratuvarları'nda sentezlenmiş olan ligantlar, eser element zenginleştirilmesinde kullanılarak, çok yüksek maliyetlerle elde edilen bu maddeler yeniden değerlendirilmiş olunacaktır. Ayrıca çevre dostu olan TEİBÇ yönteminin eser element zenginleştirmesinde kullanımının yaygınlaşması sağlanarak çevre kirliliğinin azaltılmasına fayda sağlanacaktır.

Bu amaçla, bu çalışmada literatüre göre daha önce sentezlenmiş olan çeşitli organik karakterli ligantların TEİBÇ yöntemiyle, Cu(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), V(V), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Al(III), Mo(VI), Pd(II), Pt(IV), Au(III) ve Se(IV) gibi eser elementlerin, sulu çözeltilerden öncelikle seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarla; 4-[[2-Hidroksifenil)metilen]amino}-2-[(4-[[2-hidroksifenil)metilen]amino}-5-merkapt-4H-1,2,4-triazol-3-il)metil]-5-(4-metilfenil)-2,4 dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on ligandının 0.5 M HNO₃'lü ortamda Pd(II) için, N-benzil-2-[[3-metil-4-(2-morfolin-4-il-etil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol 1-il]asetil]hidrazinkarboksamid ligandının pH 3.5'te Au(III) için ve 2-{4-[2-(1H-Indol-3-il)etil]-3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]}N'-(2-hidroksifenilmetiliden) asetohidrazit ligandının pH 5.0'da Cu(II) için seçici olduğu görülmüştür. Bunların dışında 2-{4-[2-(1H-Indol-3-il)etil]-3-(4-metilbenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]}-N'-(4-metoksifenilmetiliden) asetohidrazit ve 1,2-bis(2-tosil etoksi) benzen ligantlarının TEİBÇ yöntemiyle bazı eser elementlerin eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabilceği görülmüştür. Bu amaç doğrultusunda çalışma kapsamında, TEİBÇ yöntemiyle bu ligantlarla bazı eser elementlerin çeşitli çevresel katı, gıda ve su numunelerinden, hem seçimli hem de eş zamanlı ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinine yönelik çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Eser element tayinleri için yöntem geliştirirken kullanılan kimyasal reaktiflerin toksik etki göstermemesi ayrıca önemlidir. Çalışmalarda kullanılan ligantların kimyasal

yapıları incelendiğinde (Şekil 10-13), ligantların oldukça farklı gruplar içermelerine rağmen, ortak grup olarak triazol içerdikleri görülmektedir. Tıbbi Kimya açısından bakıldığında, antimikrobiyal bileşikler içinde yer alan triazoller, güvenilirliklerinin ve terapötik etkilerinin yüksek oluşundan dolayı en çok kullanılan bileşik sınıfını oluşturmaktadır. 1,2,4-triazol halkası içeren organik moleküllerin büyük bir kısmı bugün kanser tedavisinde kullanılan etkili bileşiklerdir. Örneğin; son zamanlarda yapılan çalışmaların birinde 1,2,4-triazol-5-on halkası içeren arilidenhidrazidlerin göğüs kanserine karşı etkili bir bileşik olduğu saptanmıştır [120-122].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Cihazlar

Eser elementlerin tayinleri için Perkin Elmer AAnalyst 200 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır. Yanıcı ve yakıcı gaz olarak bazı elementlerin analizi için hava-asetilen, bazı elementler için de N₂O-asetilen kullanılmış ve zemin girişimi döteryum lamba ile giderilmiştir. Tayinler kalibrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

FAAS'de analizler, elementlerin primer dalga boylarında gerçekleştirilmiştir. Her bir elementin primer dalga boyu şöyledir: Pd; 244.79 nm, Au; 242.80 nm, Pb; 283.31 nm, Zn; 213.86 nm, Cd; 228.80 nm, Fe; 248.33 nm, Co; 240.73 nm, Ni; 232.00 nm, Cr; 357.87 nm, Cu; 324.75 nm, Mn; 279.48 nm, Al; 309.27 nm, Mo; 313.26 nm, Pt; 265.95 nm, Se; 196.03 nm ve V; 318.40 nm'dir. Al, Mo ve V elementlerinin analizinde yanıcı ve yakıcı gaz olarak N₂O-asetilen, diğerleri için hava-asetilen kullanılmıştır.

Deneyler sırasında çökeleklerin ayrılması için Sigma 3-16P model santrifüj cihazı, çözeltilerin pH'larının ayarlanması için Hanna pH-211 marka cam elektrotlu dijital pH metre, katı numunelerin çözünürleştirilmesinde, maksimum basıncı 1450 psi ve maksimum sıcaklığı 300 °C olan Milestone Ethos D marka kapalı mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanılmıştır. Deneyler boyunca kullanılan destile/deiyonize suyun elde edilmesinde ise Sartorius Milli-Q system (arium® 611UV) kullanılmıştır.

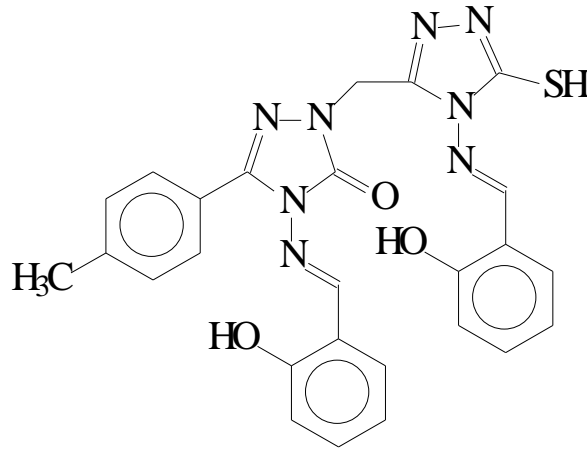
2.2. Reaktifler

Çalışmalarda kullanılan HNO₃, NaOH, etil alkol, dimetil sülfoksit (DMSO), Pd(NO₃)₂, NaCl, KCl, CaCl₂, Mg(NO₃)₂, NaNO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₃PO₄, KI, NaF, NaCH₃COO, NH₄NO₃, V₂O₅, Sb₂O₃, SeO₂, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, As₂O₃, BiO(NO₃), SnCl₂, K₂Cr₂O₇, H(AuCl₄), Pb(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, H₂PtCl₆, glikol, KHC₈H₄O₄, KH₂PO₄ ve Na₂HPO₄ gibi reaktiflerin tamamı analitik saflıkta olup, Merck (Darmstadt/Germany) ve Fluka (Buch/Switzerland) firmalarından temin edilmiştir. CRM-SA-C Sandy Soil C

(kumlu toprak) ve CRM-TMDW-500 Drinking Water (içme suyu) sertifikalı referans materyalleri High Purity Standard Inc. Firmasından temin edilmiştir.

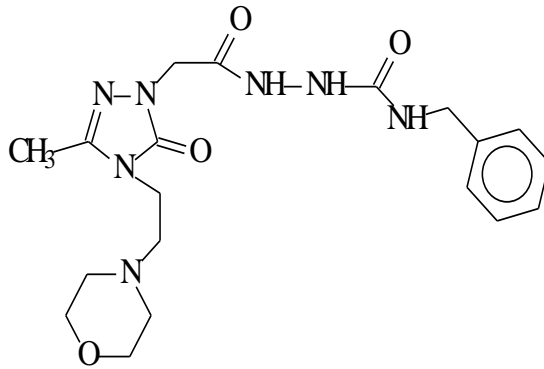
Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan ligantlar Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde sentezlenmiş olup bu ligantların adları ve açık yapıları aşağıda verilmiştir.

L1: 4-[[2-Hidroksifenil)metilen]amino]-2-[(4-[[2-hidroksifenil)metilen]amino]-5-merkaptotriazol-3-il)metil]-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (Şekil 11) [120]



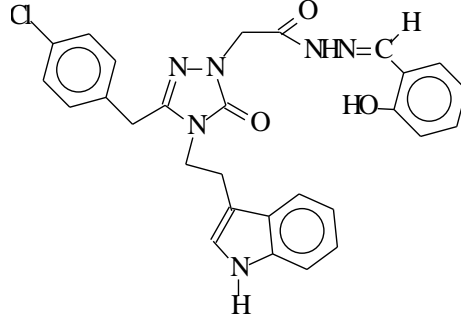
Şekil 10. L1 ligandının kimyasal yapısı

L2: N-benzil-2-[[3-metil-4-(2-morfolin-4-il-etil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]asetil]hidrazinkarboksamid (Şekil 12) [121]



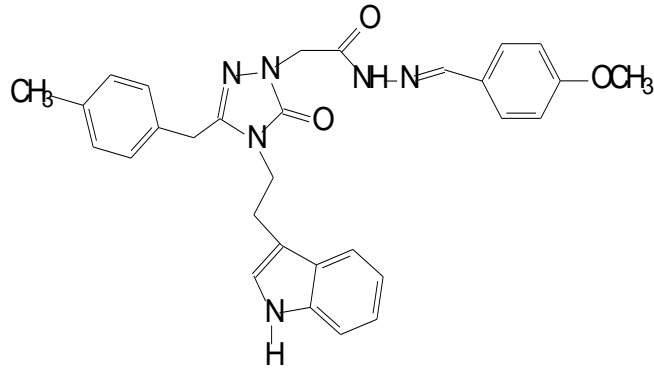
Şekil 11. L2 ligandının kimyasal yapısı

L3: 2-{4-[2-(1H-Indol-3-il)etil]-3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il} N'-(2- hidroksifenilmetiliden) asetohidrazit (Şekil 13) [122]



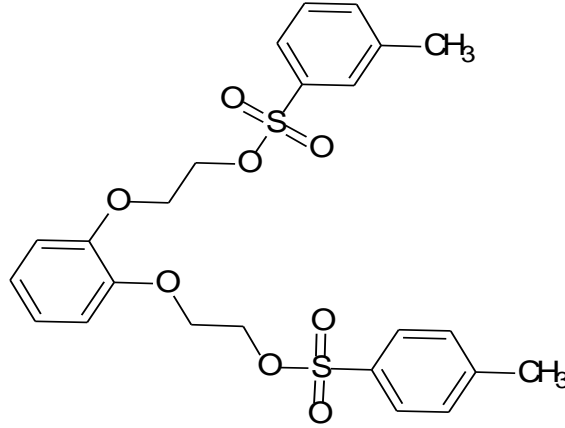
Şekil 12. L3 ligandının kimyasal yapısı

L4: 2-{4-[2-(1H-Indol-3-il)etil]-3-(4-metilbenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il}-N'-(4-metoksifenilmetiliden) asetohidrazit (Şekil 14) [123]



Şekil 13. L4 ligandının kimyasal yapısı

L5: 1,2 bis(2-tosil etoksi) benzen (Şekil 15) [124]



Şekil 14. L5 ligandının kimyasal yapısı

2.3. Çözeltilerin Hazırlanması

2.3.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Değişik pH aralıklarında tampon çözelti hazırlamak için Sorenson Tampon Hazırlama Sistemi'nden yararlanılmıştır. İstenilen pH değerlerinde tampon çözelti hazırlamak için gerekli olan çözeltiler ve bu çözeltilerin hacim olarak karışım oranları aşağıda verildiği gibidir:

Çözelti A: 0.1 M HCl çözeltisi (4.05 mL derişik HCl çözeltisi alınarak son hacmi 500 mL' ye tamamlanmıştır.)

Çözelti B: 0.1 M $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (3.75 g glikol ve 2.92 g NaCl bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL' ye tamamlanmıştır.)

Çözelti C: 0.2 M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (20.42 g potasyum hidrojenftalat bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL' ye tamamlanmıştır.)

Çözelti E: 0.1 M NaOH çözeltisi (0.20 g sodyum hidroksit bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL' ye tamamlanmıştır.)

Çözelti F: 0.067 M KH_2PO_4 (4.54 g potasyum dihidrojenfosfat bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL' ye tamamlanmıştır.)

Çözelti G: 0.067 M Na_2HPO_4 (5.93 g sodyum hidrojenfosfat bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL' ye tamamlanmıştır.)

pH 1.10 tamponu hazırlamak için; 5.7 mL çözelti B ile 94.3 mL çözelti A karıştırılmıştır.

pH 3.0 tamponu hazırlamak için; 50.0 mL çözelti C üzerine, 40.8 mL çözelti A ilave edilip son hacim saf suyla 200 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 3.5 tamponu hazırlamak için; 50.0 mL çözelti C üzerine, 15.7 mL çözelti A ilave edilip son hacim saf suyla 200 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 5.0 tamponu hazırlamak için; 50.0 mL çözelti C üzerine, 47.7 mL çözelti E ilave edilip son hacim saf suyla 200 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 7.0 tamponu hazırlamak için; 61.2 mL çözelti G ile 38.8 mL çözelti F karıştırılmıştır.

pH 9.0 tamponu hazırlamak için; 12.4 mL çözelti E ile 87.6 mL çözelti B karıştırılmıştır.

2.3.2. Ligant Çözeltilerinin Hazırlanması

100 mL % 0.5 (a/v)'lik L1 ligandının hazırlanması için 0.5 g L1 tartılıp, 100 mL etil alkol ve DMSO (1:1) karışımında 80°C'de ısıtılarak çözülmüştür.

100 mL % 0.3 (a/v)'lük L2 ligandının hazırlanması için 0.3 g L2 tartılıp, 100 mL etil alkolde 80°C'de ısıtılarak çözülmüştür.

100 mL % 0.2 (a/v)'lik L3 ligandının hazırlanması için 0.2 g L3 tartılıp, 100 mL etil alkol ve DMSO (4:1) karışımında 80°C'de ısıtılarak çözülmüştür.

100 mL % 0.2 (a/v)'lik L4 ligandının hazırlanması için 0.2 g L4 tartılıp, 100 mL etil alkolde 80°C'de ısıtılarak çözülmüştür.

100 mL % 0.5 (a/v)'lik L5 ligandının hazırlanması için 0.5 g L5 tartılıp, 100 mL etil alkol ve DMSO (1:1) karışımında 80°C'de ısıtılarak çözülmüştür.

2.3.3. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışılacak olan elementlerin %0.5 (v/v)'lik HNO₃'te hazırlanmış olan 1000 mg L⁻¹ derişimindeki stok çözeltileri amaca göre uygun derişimde, günlük olarak seyreltilerek kullanılmıştır.

2.4. Geliştirilen Yöntemler

Bu çalışmada, ilk aşamada L1, L2, L3, L4 ve L5 ligantlarından hangilerinin, TEİBÇ yöntemiyle Cu(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), V(V), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Al(III), Mo(VI), Pd(II), Pt(IV), Au(III) ve Se(IV) gibi eser elementlerin sulu çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesi için spesifik olarak kullanılabileceği araştırılmıştır. Bu amaçla, metal iyonlarının FAAS'deki doğrusal aralıklarına göre çeşitli derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve TEİBÇ yöntemi, hazırlanan bu metal çözeltileriyle her bir ligant için ayrı ayrı denenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; L1 ligandının 0.5 M'lık HNO₃'lü ortamda Pd(II) için, L2 ligandının pH 3.5'te Au(III) için ve L3 ligandının pH 5.0'da Cu(II) için seçici olduğu, L4 ve L5 ligantlarının ise aynı anda birkaç metal iyonunun ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür. Bu sonuçlar esas alınarak, seçilen ligantlar ile TEİBÇ yöntemiyle gerçek numune matrisinden eser element tayininden önce, yöntemler, optimum çalışma şartlarının belirlenmesi açısından model çözeltilere uygulanmıştır.

L1 ile TEİBÇ yöntemiyle Pd(II)'nin seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 4.0 µg Pd(II) içeren, 0.5 M HNO₃'lü ortam olacak şekilde ayarlanan 50 mL'lik sulu çözeltiliye, 7.5 mg (1.5 mL %0.5 (a/v)) L1 ilave edildikten sonra çökelek oluşumu için 10 dakika bekletilip 3000 rpm'de 10 dakika santrifüj yapılmıştır. Dekantasyon işleminden sonra elde edilen çökelek 1.0 mL derişik HNO₃'te çözüldükten sonra, son hacim saf suyla 2.0 mL'ye tamamlanmış ve Pd(II) derişimi FAAS'de analiz edilmiştir.

L2 ile TEİBÇ yöntemiyle Au(III)'nün seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 4.0 µg Au(III) içeren 50 mL'lik sulu çözeltiliye 6.0 mg (2 mL %0.3 (a/v)) L2 ilave edildikten sonra pH değeri 3.5'e ayarlanmıştır. Daha sonra çökelek oluşumu için 30 dakika bekletilip 2500 rpm'de 5 dakika santrifüj yapılmıştır. Dekantasyon işleminden sonra elde edilen çökelek 1.0 mL derişik HNO₃'te çözüldükten sonra, son hacim saf suyla 2.0 mL'ye tamamlanmış ve Au(III) derişimi FAAS'de analiz edilmiştir.

L3 ile TEİBÇ yöntemiyle Cu(II)'nin seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 7.5 µg Cu(II) içeren 50 mL'lik sulu çözeltiliye 4.0 mg (2 mL %0.2 (a/v)) L3 ilave edildikten sonra pH değeri 5.0'a ayarlanmıştır. Daha sonra çökelek oluşumu için 30 dakika bekledikten sonra 2000 rpm'de 5 dakika santrifüj yapılmıştır. Dekantasyon işleminden sonra elde edilen çökelek 1.0 mL derişik HNO₃'te çözüldükten sonra, son hacim saf suyla 5.0 mL'ye tamamlanmış ve Cu(II) derişimi FAAS'de analiz edilmiştir.

L4 ile TEİBÇ yöntemiyle Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 25.0 µg Pb(II), 2.5 µg Zn(II), 2.5 µg Cd(II) ve 12.5 µg Fe(III) içeren 50 mL'lik sulu çözeltiye 6.0 mg (3 mL %0.2 (a/v)) L4 ilave edildikten sonra, pH değeri 7.0'a ayarlanmıştır. Daha sonra çökelek oluşumu için 10 dakika bekletilip 3000 rpm'de 20 dakika santrifüj yapılmıştır.

L5 ile TEİBÇ yöntemiyle Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 2.5 µg Cd(II), 3.75 µg Co(II) ve 12.5 µg Ni(II) içeren 50 mL'lik sulu çözeltiye 15 mg (3 mL %0.5 (a/v)) L5 ilave edildikten sonra, pH değeri 7.0'a ayarlanmıştır. Daha sonra çökelek oluşumu için 30 dakika bekletilip 2500 rpm'de 10 dakika santrifüj yapılmıştır.

L4 ve L5 ligantlarıyla yapılan zenginleştirme çalışmalarının her ikisinde de dekantasyon işleminden sonra elde edilen çökelekler 2.0 mL derişik HNO₃'te çözüldükten sonra, son hacim saf suyla 5.0 mL'ye tamamlanmış ve analit iyonlarının derişimleri FAAS'de analiz edilmiştir.

2.5. Çevresel Numunelerin Alındığı Yerler

Su numunelerinden; dere suyu Trabzon/Şana'dan, musluk suyu Trabzon/KTÜ Kanuni Kampüsü şebeke suyundan ve deniz suyu Trabzon/KTÜ Sahil Tesisleri'nden ve ayrıca marina suyu yine Trabzon/KTÜ Sahil Tesisleri'nden temin edilmiştir.

Katı numunelerden; otoyol tozu Trabzon-Samsun şehirlerarası karayolundan, anot çamuru Kayseri/Hes Kablo Ticaret A.Ş.'den, elektronik atık KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü'nden, altın cevheri Ordu/Akoluk'tan, toprak numunesi KTÜ Kanuni Kampüsü'nden, tütün, ithal kahve, siyah çay, makarna, kırmızı mercimek, bulgur ve Türk kahvesi numuneleri ise marketten temin edilmiştir.

2.6. Çevresel Numunelerin Analizi

Geliştirilen TEİBÇ yöntemleri çeşitli çevresel katı numunelere, gıda ve su numunelerine uygulanmıştır. Bu amaçla katı numune olarak; otoyol tozu, anot çamuru, elektronik atık, altın cevheri, toprak, tütün, ithal kahve, siyah çay, makarna, kırmızı mercimek, bulgur ve Türk kahvesi numuneleri ve sertifikalı referans materyal olarak ta

CRM-SA-C Sandy Soil C seçilmiştir. Katı numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirilmiştir. Bu amaçla 0.1 mg hassasiyetle tartılmış katı numuneler teflon kaplara konulduktan sonra; otoyol tozu, anot çamuru, elektronik atık, altın cevheri, toprak ve CRM-SA-C Sandy Soil C için çözünürleştirme reaktifleri olarak 4.5 mL HCl, 1.5 mL HNO₃, 1.0 mL HF ve 2.0 mL H₂O₂ kullanılmışken, tütün, ithal kahve, siyah çay, makarna, kırmızı mercimek, bulgur ve Türk kahvesi numuneleri için 6.0 mL HNO₃ ve 2.0 mL H₂O₂ kullanılmıştır. Daha sonra numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme ünitesinde Tablo 3'te verilen programa göre çözünürleştirilmiştir. Elde edilen çözeltiler kuruluğa yakın buharlaştırıldıktan sonra saf su ile hacimleri 50 mL'ye seyreltilmiştir.

Tablo 3. Katı numunelerin mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirilmesi için uygulanan program

Basamak	Zaman (dk)	Güç (W)	Basınç (atm)	Sıcaklık (°C)
1	6	250	45	160
2	6	400	45	180
3	6	650	45	220
4	6	250	45	220
Havalandırma süresi: 3 dk				

Çalışmalarda kullanılan su numuneleri 0.45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat membrandan süzölmüş ve %1 (v/v)'lik HNO₃ içerek şekilde asitlendirilmiş ve polietilen şişelerde saklanmıştır.

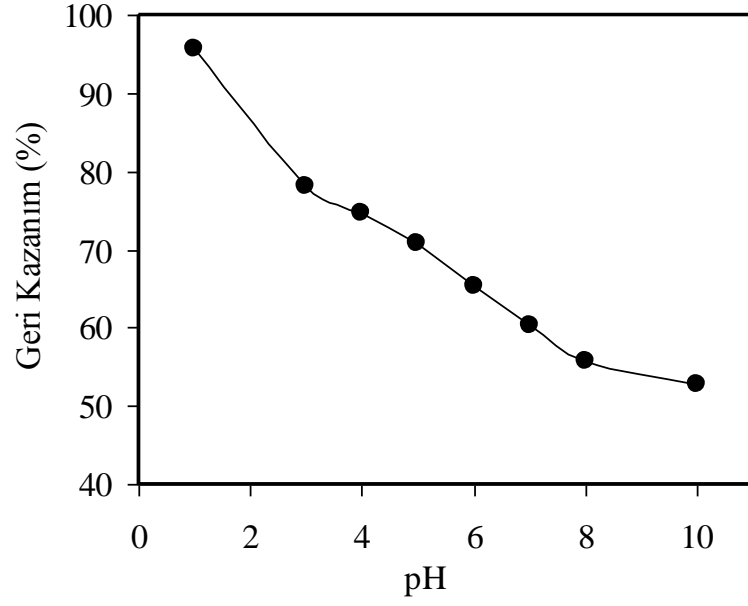
3. BULGULAR

3.1. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonları

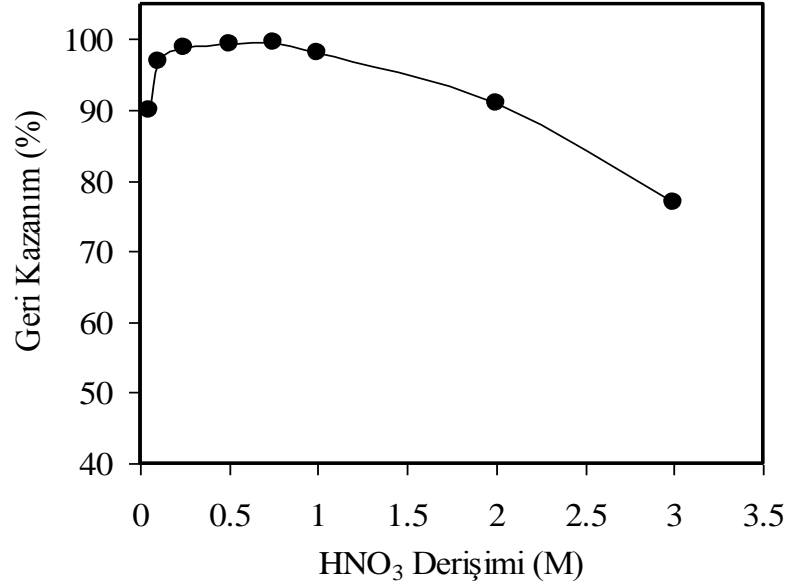
Geliştirilen TEİBÇ yöntemleri ile analit iyonlarının geri kazanımı üzerine deneysel parametrelerden; pH'nın, ligant miktarının, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin ve numune hacminin etkili olabileceği düşünüldüğünden, bu parametrelerin etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca gerçek numunelerde tayin edilecek analit iyonlarıyla birlikte bulunma ihtimali olan bazı yabancı iyonların etkileri araştırılmış ve yöntemlerin analitik performansları belirlenmiştir. Yöntemlerin doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans materyaller kullanılmış ve ayrıca katı ve su numuneleri matriksine analit ekleme geri/kazanma çalışmaları yapılmıştır.

3.1.1. Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi

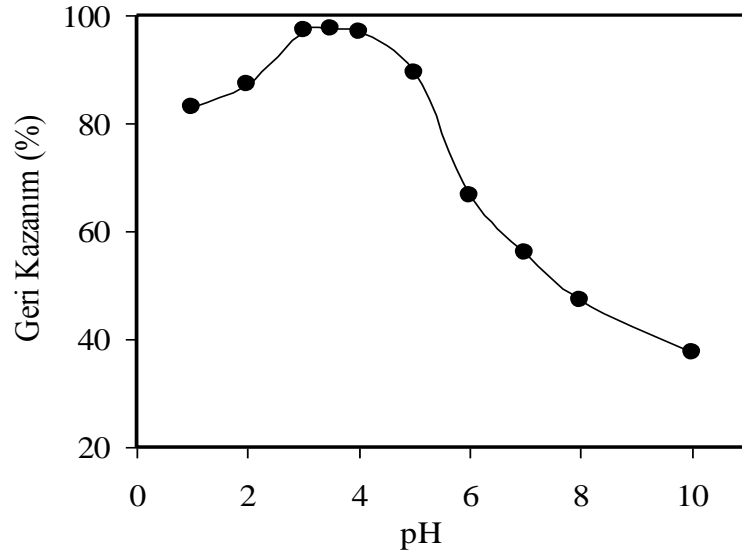
Analit iyonlarının geri kazanımının pH ile değişimini belirlemek için pH 1-10 aralığında inceleme yapılmıştır. L1 ile Pd(II)'nin geri kazanım verimi asidik pH'larda daha yüksek olduğundan, bu yöntem için ayrıca HNO₃ derişiminin etkisi de araştırılmıştır. Elde edilen verilerden, geliştirilen her bir yöntem için pH'a karşılık % geri kazanım grafikleri Şekil 15-20 aralığında verilmiştir. Ayrıca L1 ile Pd(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için HNO₃ derişimine karşılık % geri kazanım grafiği Şekil 17'de gösterilmiştir.



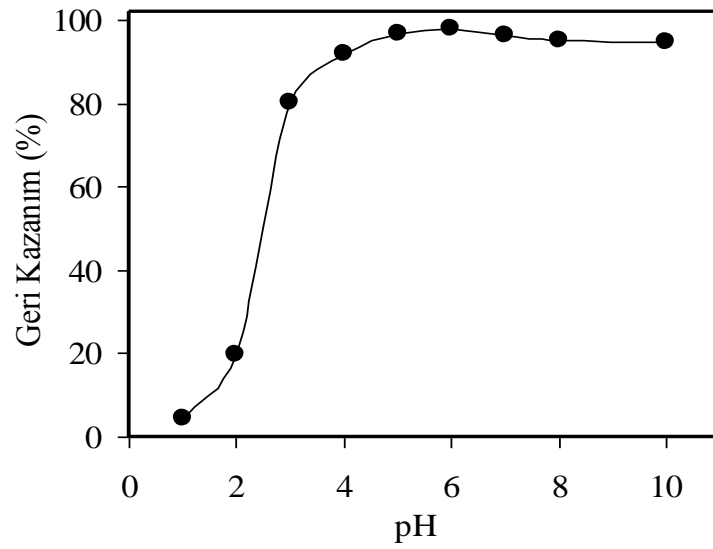
Şekil 15. L1 ile Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, ligant miktarı: 7.5 mg, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 10 dk)



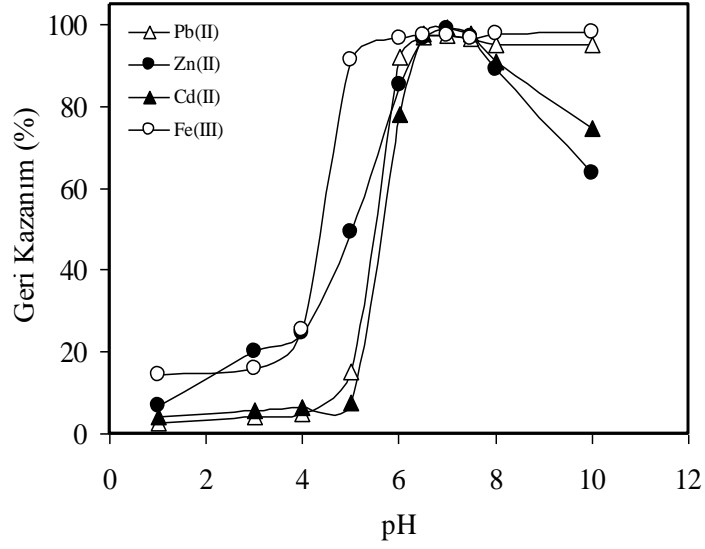
Şekil 16. L1 ile Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine HNO₃ derişiminin etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, ligant miktarı: 7.5 mg, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 10 dk)



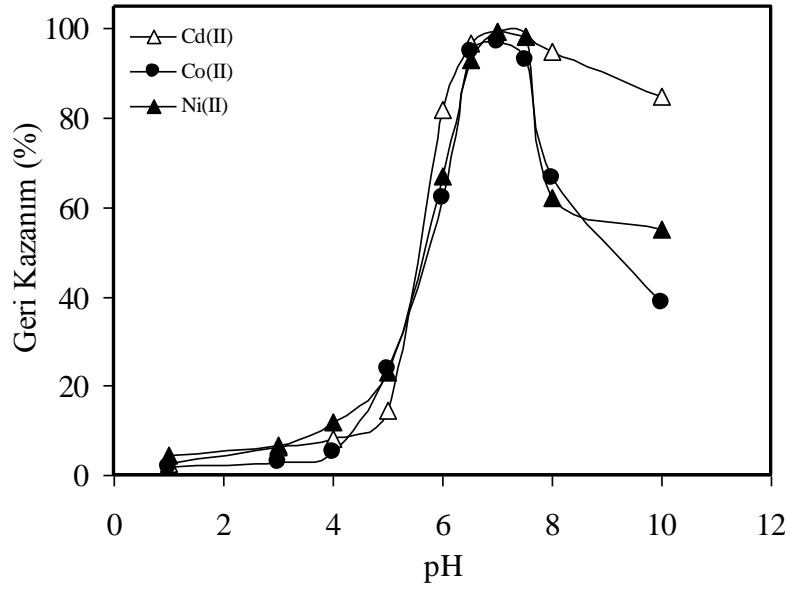
Şekil 17. L2 ile Au(III)'ün geri kazanımı üzerine pH etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, ligant miktarı: 6.0 mg, bekleme süresi: 30 dk, santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 5 dk)



Şekil 18. L3 ile Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, ligant miktarı: 4.0 mg, bekleme süresi: 30 dk, santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 5 dk)



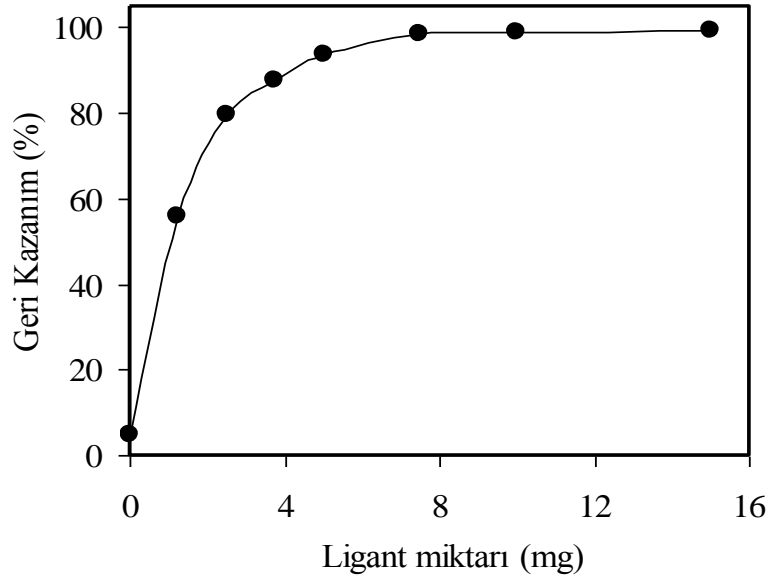
Şekil 19. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, ligant miktarı: 6.0 mg, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 20 dk)



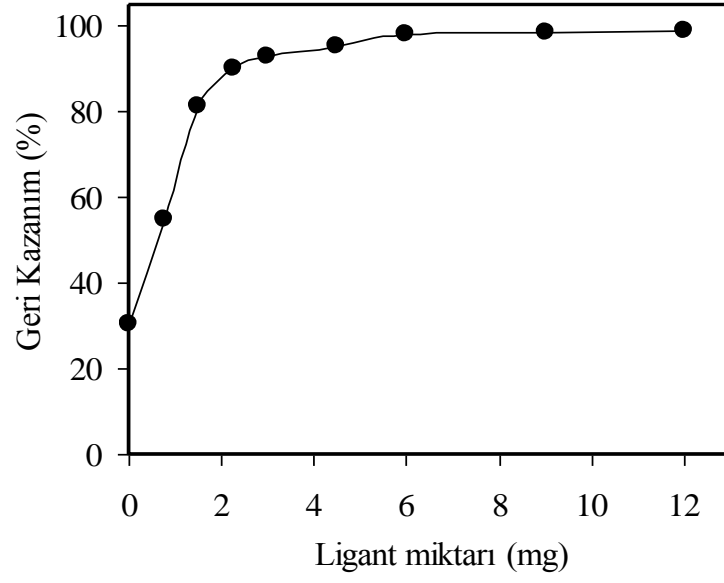
Şekil 20. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, ligant miktarı: 15.0 mg, bekleme süresi: 30 dk, santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 10 dk)

3.1.2. Geri Kazanım Üzerine Ligant Miktarının Etkisi

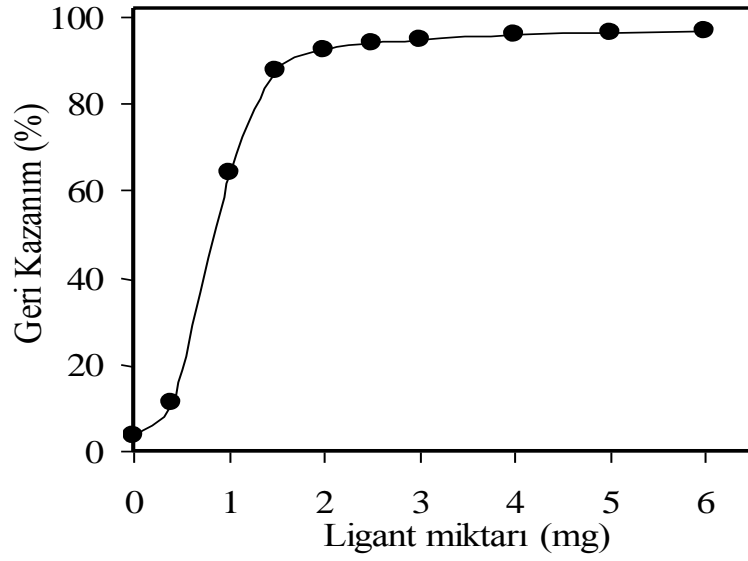
Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi, 0-15.0 mg (0-3.0 mL, %0.5 (a/v)) (Şekil 21), Au(III)'ün geri kazanımı üzerine L2 miktarının etkisi, 0-12.0 mg (0-4.0 mL, %0.3 (a/v)) (Şekil 22), Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine L3 miktarının etkisi, 0-6.0 mg (0-3.0 mL, %0.2 (a/v)) (Şekil 23), Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine L4 miktarının etkisi 0-8.0 mg (0-4.0 mL, %0.2 (a/v)) (Şekil 24) ve Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine L5 miktarının etkisi 0-20.0 mg (0-4.0 mL, %0.5 (a/v)) (Şekil 25) ligant miktarları aralıklarında incelenmiştir.



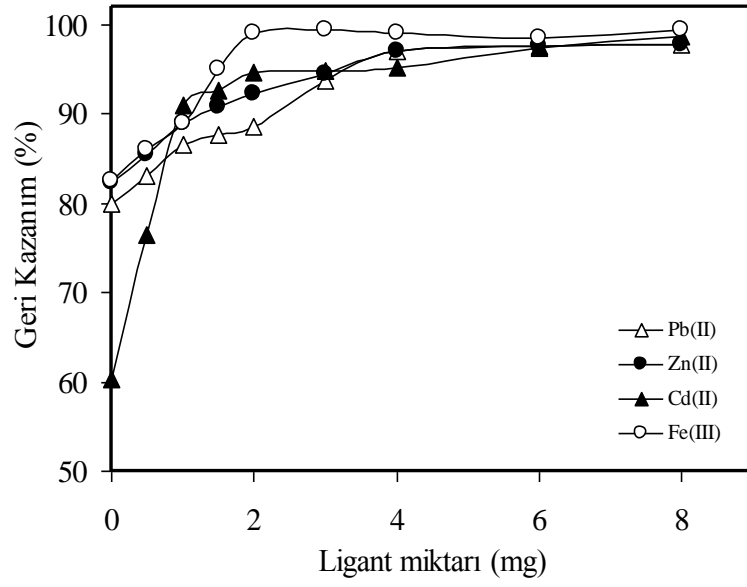
Şekil 21. Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi (0.5 M HNO₃'lü ortam, numune hacmi: 50 mL, N:3, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 10 dk)



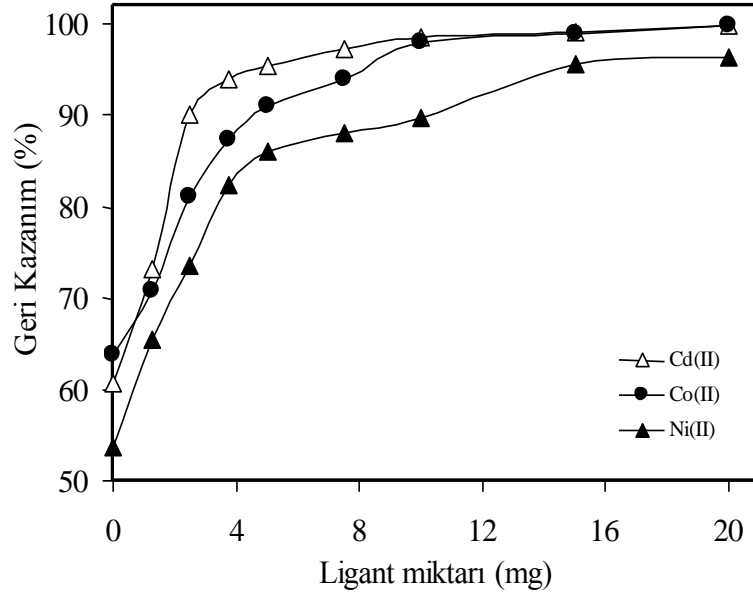
Şekil 22. Au(III)'ün geri kazanımı üzerine L2 miktarının etkisi (pH: 3.5, numune hacmi: 50 mL, $N:3$, bekleme süresi: 30 dk, santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 5 dk)



Şekil 23. Cu(II)'nin geri kazanımı L3 miktarının etkisi (pH: 5.0, numune hacmi: 50 mL, $N:3$, bekleme süresi: 30 dk, santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 5 dk)



Şekil 24. Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine L4 miktarının etkisi (pH 7.0, numune hacmi: 50 mL, $N:3$, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 20 dk)



Şekil 25. Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine L5 miktarının etkisi (pH: 7.0, numune hacmi: 50 mL, $N:3$, bekleme süresi: 30 dk, santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 10 dk)

3.1.3. Geri Kazanım Üzerine Bekleme Süresi, Santrifüj Hızı ve Süresinin Etkisi

Bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi, sulu çözeltide oluşan toplayıcı çökeleğin kalitesini belirlediği için, bu parametrelerin analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Bu nedenle birlikte çöktürme deneyleri her bir yöntem için 0-120 dakika bekleme süresi, 1000-3500 rpm santrifüj hızı ve 5-30 dakika santrifüj süresi aralıklarında gerçekleştirilmiştir. L1 ile Pd(II)'nin, L2 ile Au(III)'nin, L3 ile Cu(II)'nin seçimli olarak geri kazanımı, L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının ve L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının eş zamanlı geri kazanımı için bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkileri sırasıyla Tablo 4, 5, 6, 7 ve 8'de verilmiştir.

Tablo 4. L1 ile Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi (0.5 M'lık HNO₃'lü ortam, numune hacmi: 50 mL, N:3, ligant miktarı: 7.5 mg)

		Pd(II)
Bekleme süresi (dakika)	0	89.8 ± 1.8
	5	97.4 ± 2.9
	10	96.5 ± 4.9
	20	98.1 ± 0.2
	30	97.2 ± 2.9
	60	97.7 ± 0.7
	120	95.9 ± 0.4
Santrifüj hızı (rpm)	1000	89.9 ± 2.4
	2000	90.7 ± 3.5
	2500	90.8 ± 0.4
	3000	95.9 ± 1.7
	3500	101.4 ± 2.0
Santrifüj süresi (dakika)	5	93.8 ± 3.2
	10	96.7 ± 3.5
	20	97.2 ± 2.4
	30	99.5 ± 2.2

Tablo 5. L2 ile Au(III)'ün geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi (pH: 3.5, numune hacmi: 50 mL, N:3, ligant miktarı: 6.0 mg)

		Au(III)
Bekleme süresi (dakika)	0	82.5 ± 2.1
	5	92.0 ± 4.4
	10	94.3 ± 2.0
	20	93.7 ± 3.6
	30	96.6 ± 1.6
	60	96.3 ± 1.6
	120	95.7 ± 2.6
Santrifüj hızı (rpm)	1000	91.4 ± 2.0
	2000	93.2 ± 1.1
	2500	97.7 ± 1.8
	3000	98.6 ± 2.5
	3500	100.5 ± 3.3
Santrifüj süresi (dakika)	5	101.1 ± 3.0
	10	102.3 ± 2.3
	20	96.3 ± 3.8
	30	97.5 ± 2.5

Tablo 6. L3 ile Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi (pH: 5.0, numune hacmi: 50 mL, N:3, ligant miktarı: 4.0 mg)

		Cu(II)
Bekleme süresi (dakika)	0	44.5 ± 1.9
	5	49.2 ± 2.3
	10	73.6 ± 2.0
	20	88.4 ± 2.9
	30	98.0 ± 1.2
	60	98.8 ± 1.9
	120	99.2 ± 1.1
Santrifüj hızı (rpm)	1000	91.7 ± 0.9
	2000	96.7 ± 1.4
	2500	97.5 ± 1.9
	3000	98.3 ± 2.1
	3500	97.5 ± 1.2
Santrifüj süresi (dakika)	5	96.4 ± 1.3
	10	97.2 ± 2.1
	20	97.6 ± 1.1
	30	98.4 ± 1.7

Tablo 7. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi (pH: 7.0, numune hacmi: 50 mL, *N*:3, ligant miktarı: 6.0 mg)

	Pb(II)	Zn(II)	Cd(II)	Fe(III)	
	90.7 ± 0.8	92.3 ± 0.9	88.6 ± 2.1	92.8 ± 2.6	
Bekleme süresi (dakika)	5	97.8 ± 1.4	100.9 ± 1.6	99.0 ± 1.0	98.3 ± 3.2
	10	95.4 ± 2.3	100.4 ± 0.2	98.7 ± 0.5	95.5 ± 1.4
	20	96.0 ± 2.5	99.4 ± 0.2	95.0 ± 1.9	97.5 ± 2.1
	30	101.4 ± 2.3	97.8 ± 1.0	96.0 ± 2.8	98.0 ± 2.1
	60	98.3 ± 0.4	98.8 ± 1.7	98.8 ± 1.7	96.8 ± 2.5
	120	100.3 ± 1.8	98.5 ± 1.0	100.5 ± 1.0	96.3 ± 1.1
Santrifüj hızı (rpm)	1000	93.2 ± 2.7	92.3 ± 0.4	92.0 ± 0.7	92.9 ± 1.9
	2000	92.4 ± 0.5	92.4 ± 0.9	91.6 ± 1.6	95.8 ± 1.5
	2500	94.5 ± 1.3	95.3 ± 0.9	92.3 ± 2.9	94.7 ± 2.2
	3000	98.1 ± 2.0	95.0 ± 1.6	97.8 ± 1.0	100.8 ± 0.4
	3500	97.2 ± 4.4	96.8 ± 0.4	97.0 ± 1.9	99.2 ± 2.6
Santrifüj süresi (dakika)	5	92.9 ± 1.6	102.4 ± 3.1	96.1 ± 2.0	92.9 ± 1.5
	10	98.2 ± 1.5	100.5 ± 0.4	98.5 ± 1.1	93.6 ± 3.3
	20	95.3 ± 0.2	98.6 ± 0.7	95.9 ± 0.7	97.2 ± 1.1
	30	97.6 ± 2.0	99.1 ± 1.7	97.0 ± 1.8	96.4 ± 3.6

Tablo 8. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi (pH: 7.0, numune hacmi: 50 mL, *N*:3, ligant miktarı: 15.0 mg)

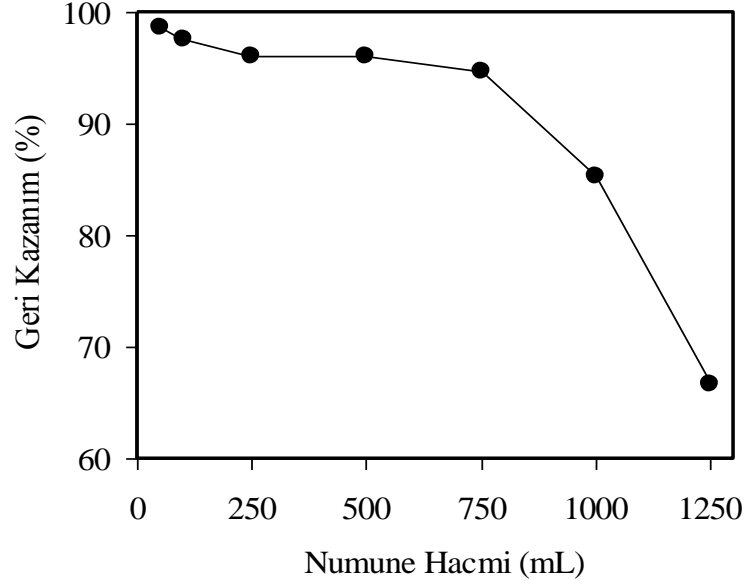
	Cd(II)	Co(II)	Ni(II)	
	91.8 ± 0.9	92.8 ± 0.8	88.1 ± 1.3	
Bekleme süresi (dakika)	5	99.1 ± 1.7	98.0 ± 0.3	92.0 ± 1.6
	10	97.2 ± 1.9	96.5 ± 0.4	93.1 ± 2.4
	20	98.2 ± 0.4	96.1 ± 0.1	95.4 ± 1.6
	30	96.5 ± 2.9	95.7 ± 1.0	97.4 ± 2.0
	60	98.1 ± 2.3	96.9 ± 1.6	96.0 ± 2.4
	120	97.9 ± 3.3	97.3 ± 2.4	95.4 ± 3.2
	Santrifüj hızı (rpm)	1000	99.8 ± 0.7	92.8 ± 1.5
2000		101.1 ± 2.0	95.8 ± 0.5	94.7 ± 0.9
2500		99.8 ± 3.3	98.0 ± 1.2	96.0 ± 3.8
3000		99.2 ± 1.1	95.4 ± 2.5	96.3 ± 2.4
3500		97.8 ± 2.7	97.4 ± 0.9	100.3 ± 1.4
Santrifüj süresi (dakika)	5	92.6 ± 2.3	93.3 ± 2.2	95.0 ± 1.4
	10	95.1 ± 1.6	98.2 ± 0.2	97.0 ± 0.5
	20	95.9 ± 2.5	95.1 ± 0.5	96.7 ± 2.8
	30	96.1 ± 2.7	96.3 ± 3.1	96.3 ± 3.3

3.1.4. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi

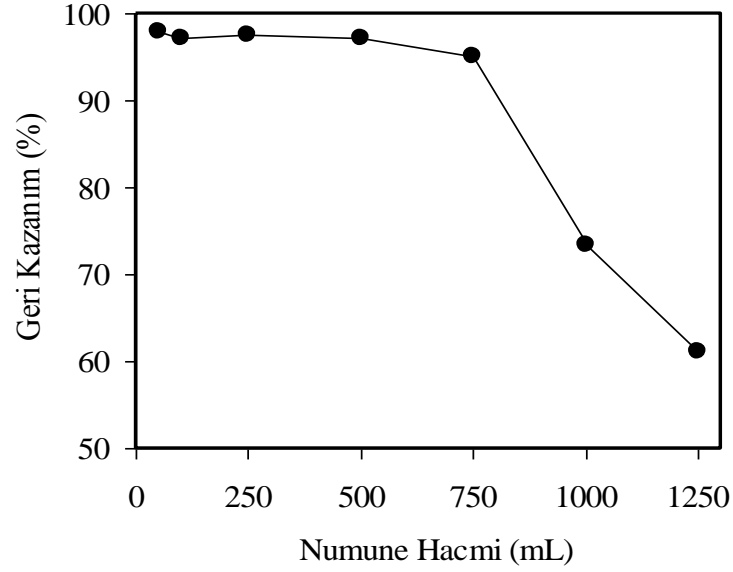
Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; L1 ile 4.0 µg Pd(II) (Şekil 27), L2 ile 4.0 µg Au(III) (Şekil 28), L3 ile 7.5 µg Cu(II) (Şekil 29), L4 ile 25.0 µg Pb(II), 2.5 µg Zn(II), 2.5 µg Cd(II) ve 12.5 µg Fe(III) (Şekil 30) ve L5 ile 2.5 µg Cd(II), 3.75 µg Co(II) ve 12.5 µg Ni(II) (Şekil 31) iyonlarını içeren model çözeltiler kullanılarak, 50-1250 mL numune hacmi aralığında çalışılmıştır. 50 mL numune hacmine kadar polietilen tüplerin dip kısmında oluşan çökelek santrifüjle ayrılmışken, 50 mL'nin üzerindeki hacimlerde nuçe erleni kullanılarak (Şekil 26) 0.45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat membrandan süzülerek çökelek ayrılmış ve süzgeç kağıdı küçük beherlere alınarak 1.0 mL derişik HNO₃ ilave ettikten sonra sıcak tabla üzerinde 80 °C'de parçalanmıştır. Daha sonra çözelti hacmi bilinen bir hacme saf suyla tamamlandıktan sonra analit iyonlarının derişimi FAAS ile analiz edilerek belirlenmiştir.



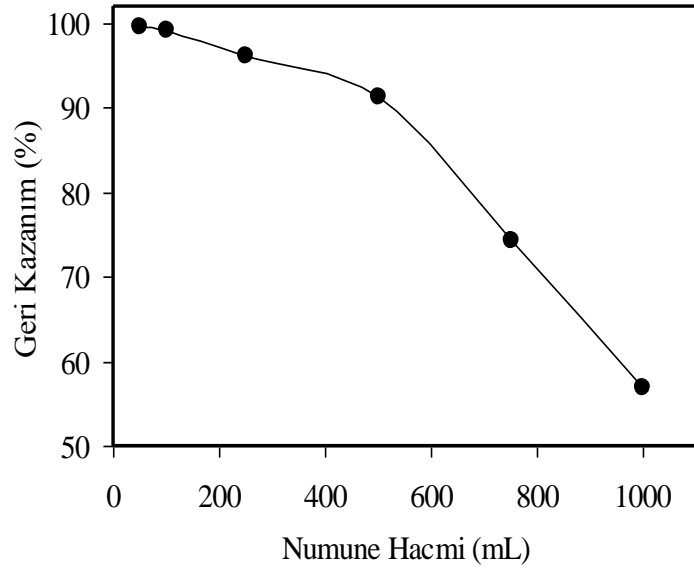
Şekil 26. Süzme düzeneği



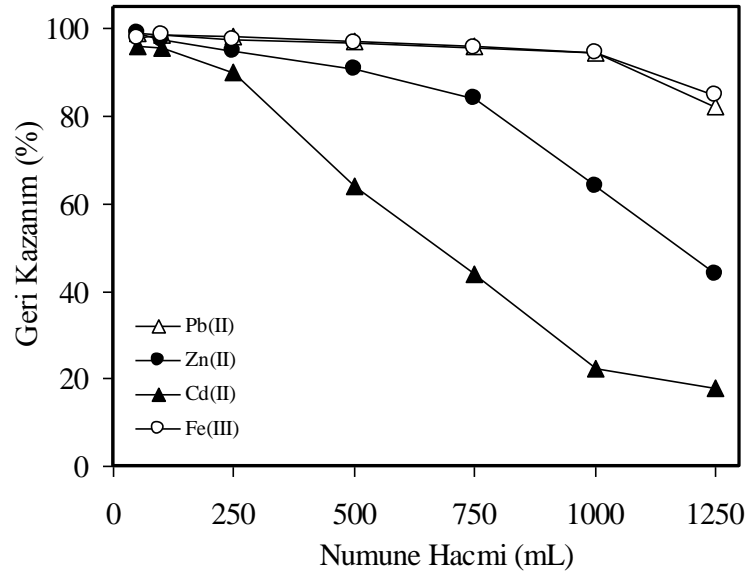
Şekil 27. L1 ile Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (0.5 M'lık HNO₃'lü ortam, 4.0 µg Pd(II))



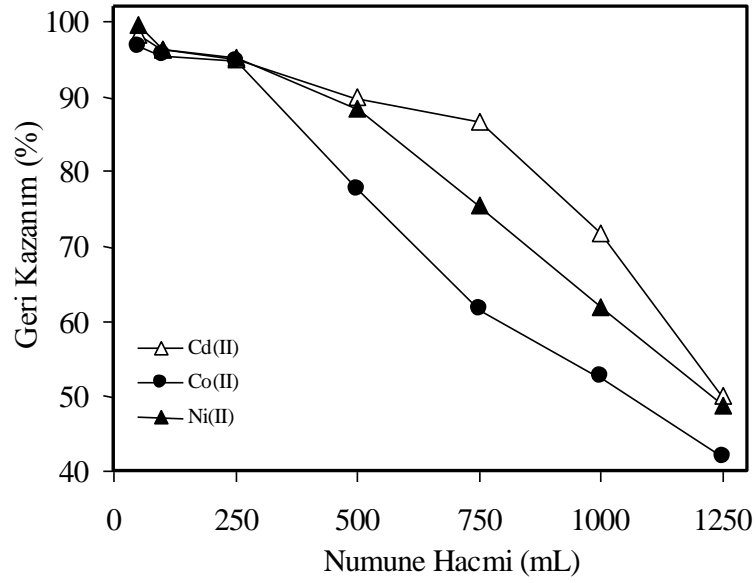
Şekil 28. L2 ile Au(III)'ün geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (pH: 3.5, 4.0 µg Au(III))



Şekil 29. L3 ile Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (pH: 5.0, 7.5 μg Cu(II))



Şekil 30. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (pH: 7.0, 25.0 μg Pb(II), 2.5 μg Zn(II), 2.5 μg Cd(II) ve 12.5 μg Fe(III))



Şekil 31. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (pH: 7.0, 2.5 µg Cd(II), 3.75 µg Co(II) ve 12.5 µg Ni(II))

3.1.5. Yöntemlerin Analitik Değerlendirilmesi

Yöntemler için kesinliğin bir ölçüsü olan bağıl standart sapma (BSS) değerinin hesaplanabilmesi için optimum şartlar altında deneyler 10 kez tekrarlanmıştır. Gözlenebilirlik sınırı (GS); 10 adet tanık ölçümden elde edilen standart sapmanın 3 katı alınıp her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplanmıştır, tayin sınırı (TS) ise 10 adet tanık ölçümden elde edilen standart sapmanın 9 katı alınıp her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplanmıştır. Her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörü (ZF) ise optimum numune hacminin son hacme bölünmesiyle hesaplanmıştır. Geliştirilen her bir yöntem için BSS, TS, GS, ve ZF değerleri Tablo 9-13 aralığında verilmiştir.

Tablo 9. Pd(II) tayini için L1 ile geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik ölçütleri

Ölçütler	Pd(II)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.61
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.82
BSS (%)	3.9
ZF	375

Tablo 10. Au(III) tayini için L2 ile geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik ölçütleri

Ölçütler	Au(III)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.36
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.09
BSS (%)	5.1
ZF	375

Tablo 11. Cu(II) tayini için L3 ile geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik ölçütleri

Ölçütler	Cu(II)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.31
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.93
BSS (%)	1.6
ZF	50

Tablo 12. Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının tayinleri için L4 ile geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik ölçütleri

Ölçütler	Analit iyonları			
	Pb(II)	Zn(II)	Cd(II)	Fe(III)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.38	0.13	0.42	0.11
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.15	0.38	1.26	0.32
BSS (%)	1.9	2.1	2.1	2.5
ZF	200	50	20	200

Tablo 13. Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının tayinleri için L5 ile geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik ölçütleri

Ölçütler	Analit iyonları		
	Cd(II)	Co(II)	Ni(II)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.13	0.67	0.46
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.40	2.02	1.37
BSS (%)	3.5	3.3	3.9
ZF	50	50	50

3.1.6. Yabancı İyon Etkisi

Gerçek numunelerde atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle eser element tayinlerinde karşılaşılan en büyük problemlerden biri de matriks bileşenlerinden kaynaklanan girişimlerdir. Geliştirilen TEİBÇ yöntemlerinin karmaşık matrikslerde uygulanabilirliğine karar verebilmek için dere suyu, deniz suyu ve musluk sularının temel bileşenlerini oluşturan bazı yabancı iyonların analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir (Tablo 14-18). Bu amaçla farklı miktardaki anyon ve kationlar belli miktarda analit iyonları içeren sulu çözeltilere ilave edilmiş ve optimum şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 14. Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi (N:3, 0.5 M'lık HNO₃'lü ortam, Pd(II) miktarı: 4.0 µg, numune hacmi: 50 mL, ligant miktarı: 7.5 mg, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 10 dk)

İyonlar	Eklendiği tuzu	Kons. (mg L ⁻¹)	Gerçekleşen Geri Kazanım (%)
			Pd(II)
Na ⁺	NaCl	10000	97.3 ± 1.4
K ⁺	KCl	1000	94.9 ± 1.4
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	100.3 ± 1.2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	96.4 ± 0.8
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	93.5 ± 4.3
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	94.5 ± 0.5
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	93.9 ± 2.5
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	92.4 ± 0.3
I ⁻	KI	250	93.3 ± 2.2
F ⁻	NaF	250	93.6 ± 2.3
CH ₃ COO ⁻	NaCH ₃ COO	250	93.6 ± 1.4
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	90.3 ± 4.5
Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)	*	25	94.2 ± 1.1
Karışım ^a			91.1 ± 1.8

* V(V) iyonu V₂O₅ bileşiği halinde, diğer iyonlar ise nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

^a10760 mg L⁻¹ Na⁺, 16110 mg L⁻¹ Cl⁻, 2030 mg L⁻¹ NO₃⁻, 250 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, I⁻, F⁻, CH₃COO⁻, NH₄⁺, 10 mg L⁻¹ Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III) ve V(V)

Tablo 15. Au(III)'ün geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi (N:3, pH: 3.5, Au(III) miktarı: 4.0 µg, numune hacmi: 50 mL, ligant miktarı: 6.0 mg, bekleme süresi: 30 dk, santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 5 dk)

İyonlar	Eklendiği tuzu	Kons. (mg L ⁻¹)	Gerı Kazanım (%)
			Au(III)
Na ⁺	NaCl	10000	99.1 ± 0.9
K ⁺	KCl	1000	92.3 ± 1.8
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	95.8 ± 4.9
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	92.8 ± 0.8
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	91.8 ± 4.7
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	93.1 ± 2.7
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	98.3 ± 2.4
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	98.6 ± 2.0
F ⁻	NaF	250	90.8 ± 4.3
CH ₃ COO ⁻	NaCH ₃ COO	250	92.5 ± 4.3
Hg(II), Sb(III), Se(II), Mo(VI), As(III), Bi(III), Cr(III), Cd(II), Pb(II), Sn(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Al(III), Ni(II)	*	**	90.9 ± 4.8
Karışım ^a			92.0 ± 1.1

* Sb(III); Sb₂O₃, Se(II); SeO₂, Mo(VI); (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, As(III); As₂O₃, Bi(III); BiO(NO₃), Sn(II); SnCl₂ şeklinde eklenmiş olup, diğer iyonlar nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

**2 mg L⁻¹ Hg(II), Sb(III), Se(II), Mo(VI), As(III), Bi(III), 20 mg L⁻¹ Cr(III), Cd(II), Pb(II), Sn(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Al(III), Ni(II)

^a10750 mg L⁻¹ Na⁺, 16113 mg L⁻¹, Cl⁻, 1868 mg L⁻¹ NO₃⁻, 250 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, F⁻, CH₃COO⁻, 2 mg L⁻¹ Hg(II), Sb(III), Se(II), Mo(VI), As(III), Bi(III), Cr(III), Cd(II), Pb(II), Sn(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Al(III) ve Ni(II)

Tablo 16. Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi (*N*:3, pH: 5.0, Cu(II) miktarı: 7.5 µg, numune hacmi: 50 mL, ligant miktarı: 4.0 mg, bekleme süresi: 30 dk, santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 5 dk)

İyonlar	Eklendiği tuz	Kons.(mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
Na ⁺	NaCl	5000	99.8 ± 4.3
K ⁺	KCl	1000	100.9 ± 2.0
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	101.2 ± 1.0
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	97.2 ± 3.6
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	98.1 ± 0.8
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	93.0 ± 0.3
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	99.1 ± 2.0
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	101.0 ± 2.6
Al(III), Cd(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Zn(II)	*	25	97.5 ± 1.4
Karışım ^a			93.8 ± 1.8

*Nitrat tuzları halinde eklenmiştir

^a7350 mg L⁻¹ Na⁺, 8390 mg L⁻¹ Cl⁻, 6460 mg L⁻¹ NO₃⁻, 250 mg L⁻¹, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, 10 mg L⁻¹ Al(III), Cd(II), Ni(II), Co(II), Fe(III) ve Zn(II)

Tablo 17. Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi (*N*:3, pH: 7.0, Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının miktarları sırasıyla: 25.0 µg, 2.5 µg, 2.5 µg ve 12.5 µg, numune hacmi: 50 mL, ligant miktarı: 6.0 mg, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 20 dk)

İyonlar	Eklendiği tuzu	Kons. (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)			
			Pb(II)	Zn(II)	Cd(II)	Fe(III)
Na ⁺	NaCl	7500	93.6 ± 3.3	96.6 ± 2.2	96.5 ± 3.4	102.0 ± 0.9
K ⁺	KCl	1000	98.2 ± 0.6	99.5 ± 1.0	97.5 ± 2.9	97.6 ± 0.9
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	98.0 ± 1.4	94.9 ± 2.4	97.6 ± 1.8	97.0 ± 2.5
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	98.9 ± 0.1	95.8 ± 0.2	99.0 ± 0.5	98.0 ± 0.3
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	98.8 ± 1.4	102.0 ± 1.3	96.6 ± 0.8	95.4 ± 0.3
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	100.9 ± 0.1	95.5 ± 2.9	92.7 ± 0.8	94.6 ± 0.9
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	96.6 ± 0.6	88.6 ± 1.1	91.5 ± 0.6	92.6 ± 0.6
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	102.3 ± 1.0	99.5 ± 3.9	97.1 ± 2.9	97.2 ± 0.9
I ⁻	KI	250	97.9 ± 2.7	95.5 ± 3.5	95.7 ± 3.1	91.5 ± 3.4
F ⁻	NaF	250	99.4 ± 0.6	95.2 ± 0.3	95.9 ± 1.8	92.0 ± 0.9
CH ₃ COO ⁻	NaCH ₃ COO	100	90.9 ± 3.4	100.3 ± 0.8	101.3 ± 3.7	96.1 ± 2.5
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	99.7 ± 2.4	95.7 ± 3.2	98.2 ± 3.2	95.7 ± 1.8
Co(II), Cu(II), Cr(III), Al(III), Mn(II)	*	25	103.8 ± 2.9	101.9 ± 0.5	102.5 ± 4.2	101.5 ± 2.2
Karışım ^a			101.9 ± 1.0	99.0 ± 0.2	92.1 ± 1.4	99.6 ± 0.6

*İyonlar nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

^a8250 mg L⁻¹ Na⁺, 12250 mg L⁻¹ Cl⁻, 2055 mg L⁻¹ NO₃⁻, 280 mg L⁻¹ K⁺, 250 mg L⁻¹ Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, 100 mg L⁻¹ I⁻, F⁻, CH₃COO⁻, NH₄⁺, 10 mg L⁻¹ Co(II), Cu(II), Cr(III), Al(III) ve Mn(II)

Tablo 18. Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi (N:3, pH: 7.0, Cd(II), Co(II) ve Ni(II) miktarları sırasıyla: 2.5 µg, 3.75 µg ve 12.5 µg, numune hacmi: 50 mL, ligant miktarı: 15.0 mg, bekleme süresi: 30 dk, santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 10 dk)

İyonlar	Eklendiği tuzu	Kons. (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)		
			Cd(II)	Co(II)	Ni(II)
Na ⁺	NaCl	7500	90.0 ± 4.0	96.8 ± 0.4	96.0 ± 1.1
K ⁺	KCl	500	100.1 ± 1.8	102.6 ± 1.5	94.6 ± 3.1
Ca ²⁺	CaCl ₂	250	94.6 ± 2.4	98.9 ± 1.9	95.6 ± 2.3
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	500	99.9 ± 0.2	100.5 ± 2.1	94.6 ± 2.5
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	93.9 ± 3.4	100.9 ± 2.7	91.4 ± 3.7
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	500	97.6 ± 0.2	91.6 ± 2.9	98.8 ± 3.4
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	250	97.4 ± 1.6	92.6 ± 1.7	96.4 ± 1.1
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	500	99.9 ± 3.4	97.2 ± 0.5	92.6 ± 3.7
I ⁻	KI	250	92.3 ± 0.8	96.3 ± 0.4	97.4 ± 2.5
F ⁻	NaF	50	101.7 ± 0.8	99.6 ± 2.1	96.4 ± 2.3
CH ₃ COO ⁻	NaCH ₃ COO	50	97.6 ± 1.8	95.9 ± 3.9	99.0 ± 2.5
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	93.4 ± 0.9	97.5 ± 2.1	92.8 ± 4.0
Pb(II), Al(III), Cr(VI), Fe(III), Mn(II)	*	25	95.0 ± 0.6	96.4 ± 1.6	102.2 ± 2.5
Karışım ^a			91.7 ± 2.4	91.6 ± 3.7	95.6 ± 2.8

*Cr(VI) iyonu K₂Cr₂O₇ bileşiği halinde, diğer iyonlar ise nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

^a8170 mg L⁻¹ Na⁺, 12250 mg L⁻¹ Cl⁻, 2016 mg L⁻¹ NO₃⁻, 280 mg L⁻¹ K⁺, 250 mg L⁻¹ Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, 100 mg L⁻¹ I⁻, NH₄⁺, 50 mg L⁻¹ F⁻, CH₃COO⁻, 10 mg L⁻¹ Pb(II), Al(III), Cr(VI), Fe(III) ve Mn(II)

3.1.7. Metot Validasyonu

3.1.7.1. Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek için öncelikle her bir yöntem için gerçek su numuneleri (dere, deniz ve musluk suyu) matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla farklı miktarlardaki analit iyonları 50 mL hacmindeki su numunelerine eklenmiş ve geliştirilen yöntemler uygulanmıştır. Su numunelerine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarının sonuçları Tablo 19 ile Tablo 23 aralığında verilmiştir.

Tablo 19. L1 ile Pd(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (0.5 M HNO₃'lü ortam, N: 3, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen (µg)	Deniz suyu (Liman)		Dere suyu	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
	0	GSA*	-	GSA	-
Pd(II)	5.0	4.68 ± 0.39	93.6	4.85 ± 0.23	97.0
	10.0	9.65 ± 0.78	96.5	9.30 ± 0.37	93.0

*Gözlenebilirlik sınırının altında

Tablo 20. L2 ile Au(III)'ün TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (pH:3.5, N: 3, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen (µg)	Deniz suyu (Liman)		Dere suyu	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
	0	GSA	-	GSA	-
Au(II)	5.0	4.78 ± 0.13	95.6	4.80 ± 0.11	96.0
	10.0	9.40 ± 0.42	94.0	9.48 ± 0.38	94.8

Tablo 21. L3 ile Cu(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (pH:5.0, N: 3, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5 mL)

Eklenen (µg)	Dere Suyu		Deniz Suyu	
	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
0	GSA	-	GSA	-
10	9.5 ± 0.1	95	9.9 ± 0.4	99
20	18.7 ± 0.8	94	18.3 ± 0.9	92

Tablo 22. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (pH:7.0, N: 3, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5 mL)

Element	Eklenen (μg)	Deniz suyu (Liman)		Musluk suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	0	GSA	-	GSA	-
	10.0	9.75 ± 0.13	97.5	9.76 ± 0.18	97.6
	20.0	19.04 ± 0.32	95.2	19.71 ± 0.29	98.5
Zn(II)	0	GSA	-	GSA	-
	2.5	2.37 ± 0.06	94.8	2.48 ± 0.05	99.2
	5.0	4.93 ± 0.13	98.6	4.83 ± 0.14	96.6
Cd(II)	0	GSA	-	GSA	-
	1.0	0.93 ± 0.03	93.0	0.94 ± 0.07	94.0
	2.0	1.83 ± 0.07	91.5	1.86 ± 0.09	93.0
Fe(III)	0	GSA	-	GSA	-
	5.0	4.83 ± 0.11	96.6	4.69 ± 0.18	93.8
	10.0	9.60 ± 0.23	96.0	9.65 ± 0.34	96.5

Tablo 23. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (pH:7.0, N: 3, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5 mL)

Element	Eklenen (μg)	Deniz suyu (Liman)		Dere suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Cd(II)	0	GSA	-	GSA	-
	1.0	0.94 ± 0.04	94.0	0.95 ± 0.03	95.0
	2.0	1.85 ± 0.06	92.5	1.91 ± 0.08	95.5
Co(II)	0	GSA	-	GSA	-
	2.0	1.87 ± 0.06	93.5	1.91 ± 0.08	95.5
	4.0	3.77 ± 0.11	94.2	3.79 ± 0.15	94.8
Ni(II)	0	GSA	-	GSA	-
	5.0	4.84 ± 0.15	96.8	4.76 ± 0.16	95.2
	10.0	9.54 ± 0.28	95.4	9.76 ± 0.33	97.6

3.1.7.2. Katı Numunelere Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen yöntemlerin çevresel katı maddelerde ve gıda numunelerinde analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanabilirliğini test etmek için katı numunelere (otoyol tozu, anot çamuru, elektronik atık, altın cevheri, toprak, tütün, ithal kahve, siyah çay, makarna, kırmızı mercimek, bulgur ve Türk kahvesi) analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla farklı miktarlardaki analit iyonları belli miktarlardaki katı numunelere eklenmiş ve geliştirilen yöntemler uygulanmıştır. Katı numunelere analit ekleme/geri kazanma çalışmalarının sonuçları Tablo 24 ile Tablo 28 aralığında verilmiştir.

Tablo 24. L1 ile Pd(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için katı numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (*N*:3, 0.5 M HNO₃'lü ortam, son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen (µg)	Yol tozu		Anot Çamuru		Elektronik Atık	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Pd(II)	0	GSA	-	17.93 ± 0.85	-	22.43 ± 0.46	-
	5.0	4.70 ± 0.21	94.0	22.69 ± 1.06	95.2	26.98 ± 0.95	91.0
	10.0	9.02 ± 0.32	90.2	27.53 ± 1.28	96.0	31.92 ± 1.41	94.9

Tablo 25. L2 ile Au(III)'ün TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için katı numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (*N*:3, pH:3.5, son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen (µg)	Anot Çamuru		Altın Cevheri		Toprak	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Au(II)	0	23.83 ± 0.89	-	2.22 ± 0.08	-	0.64 ± 0.11	-
	5.0	28.56 ± 1.41	94.6	6.86 ± 0.45	92.8	5.16 ± 0.91	90.4
	10.0	33.14 ± 1.58	93.1	11.67 ± 0.76	94.5	10.11 ± 0.94	94.7

Tablo 26. L3 ile Cu(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için katı numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları ($N:3$, pH:5.0, son hacim: 5 mL)

Element	Eklenen (μg)	İthal kahve		Türk kahvesi	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	1.6 ± 0.3	-	4.8 ± 0.4	-
	10	10.7 ± 0.6	91	14.3 ± 0.3	95
	20	20.4 ± 0.8	94	23.6 ± 0.7	94

Tablo 27. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için katı numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları ($N:3$, pH:7.0, son hacim: 5 mL)

Element	Eklenen (μg)	Tütün		İthal Kahve		Siyah Çay	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	0	2.53 ± 0.07	-	0.51 ± 0.06	-	1.06 ± 0.06	-
	10.0	11.97 ± 0.19	94.4	9.83 ± 0.16	93.2	10.37 ± 0.17	93.1
	20.0	22.10 ± 0.41	97.8	20.22 ± 0.37	98.5	20.03 ± 0.33	94.8
Zn(II)	0	16.55 ± 0.92	-	0.69 ± 0.03	-	11.05 ± 0.71	-
	2.5	18.84 ± 0.31	91.6	3.09 ± 0.08	96.0	13.38 ± 0.28	93.2
	5.0	21.27 ± 0.41	94.4	5.52 ± 0.12	96.6	15.85 ± 0.31	96.0
Cd(II)	0	0.99 ± 0.08	-	0.16 ± 0.05	-	0.26 ± 0.04	-
	1.0	1.95 ± 0.05	96.0	1.14 ± 0.03	98.0	1.20 ± 0.01	94.0
	2.0	2.85 ± 0.07	93.0	2.02 ± 0.04	93.0	2.16 ± 0.05	95.0
Fe(III)	0	68.40 ± 3.82	-	22.08 ± 2.16	-	28.10 ± 1.48	-
	5.0	73.10 ± 2.93	94.0	26.78 ± 0.71	94.0	32.74 ± 0.82	92.8
	10.0	77.67 ± 3.47	92.7	31.47 ± 0.93	93.9	37.73 ± 0.94	96.3

Tablo 28. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için katı numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları ($N:3$, $pH:7.0$, son hacim: 5 mL)

Element	Eklenen (μg)	Makarna		Kırmızı Mercimek		Bulgur	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Cd(II)	0	0.16 ± 0.05	-	0.28 ± 0.06	-	0.13 ± 0.03	-
	1.0	1.10 ± 0.05	94.0	1.20 ± 0.08	92.0	1.08 ± 0.06	95.0
	2.0	1.99 ± 0.08	91.5	2.16 ± 0.14	94.0	2.00 ± 0.09	93.5
Co(II)	0	GSA	-	0.18 ± 0.03	-	0.40 ± 0.06	-
	2.0	1.85 ± 0.09	92.5	2.06 ± 0.04	94.0	2.20 ± 0.08	90.0
	4.0	3.94 ± 0.12	98.5	3.85 ± 0.18	91.8	4.22 ± 0.13	95.5
Ni(II)	0	4.30 ± 0.64	-	3.63 ± 0.32	-	1.88 ± 0.25	-
	5.0	9.13 ± 0.36	96.6	8.24 ± 0.26	92.2	6.56 ± 0.23	93.6
	10.0	13.77 ± 0.51	94.7	13.11 ± 0.48	94.8	11.49 ± 0.41	96.1

3.1.7.3. Sertifikalı Referans Materyal Uygulamaları ve Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek amacıyla, gerçek numune matrislerine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarının yanı sıra, yöntemler ayrıca içme suyu (CRM TMDW-500 Drinking Water) ve kumlu toprak (CRM-SA-C Sandy Soil C) sertifikalı referans materyallerine uygulanmıştır. CRM TMDW-500 Drinking Water sertifikalı referans materyalinin içeriğinde, Pd(II) ve Au(III) iyonları bulunmadığından, L1 ile Pd(II)'nin ve L2 ile Au(III)'ün TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için sertifikalı referans materyal olarak sadece CRM-SA-C Sandy Soil C kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 29 ile Tablo 33 aralığında verilmiştir.

Tablo 29. L1 ile Pd(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi ($N:3$, 0.5 M HNO_3 'lü ortam, Sandy Soil C miktarı: 0.750 g , son hacim: 2.0 mL)

Element	CRM-SA-C Sandy Soil C	
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Pd(II)	4.0^a	3.9 ± 0.2

^a Sertifikalı bir değer değildir. Sadece bilgi amaçlı verilmiştir.

Tablo 30. L2 ile Au(III)'ün TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi ($N:3$, $\text{pH: }3.5$, Sandy Soil C miktarı: 0.250 g , son hacim: 2.0 mL)

Element	CRM-SA-C Sandy Soil C	
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Au(II)	25.5 ± 0.1	22.1 ± 1.4

Tablo 31. L3 ile Cu(II)'nin TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizleri ($N:3$, $\text{pH: }5.0$, CRM TMDW-500 Drinking Water: 50 mL , Sandy Soil C miktarı: 0.100 g , son hacim: 5.0 mL)

Element	CRM TMDW-500 Drinking Water		CRM-SA-C Sandy Soil	
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cu(II)	20.0 ± 0.2	20.8 ± 0.5	63.6 ± 4.0	62.5 ± 3.6

Tablo 32. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizleri ($N:3$, pH: 7.0, CRM TMDW-500 Drinking Water: 50 mL, Sandy Soil C miktarı: 0.020 g, son hacim: 5.0 mL)

Element	CRM TMDW-500 Drinking Water		CRM-SA-C Sandy Soil	
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Pb(II)	40.0 \pm 0.4	39.0 \pm 1.2	120 \pm 8	105 \pm 7
Zn(II)	70.0 \pm 0.7	67.8 \pm 1.0	607 \pm 30	595 \pm 18
Cd(II)	10.0 \pm 0.1	9.2 \pm 0.7	109 \pm 8	102 \pm 4
Fe(III)	100 \pm 1	98 \pm 2	13.9* \pm 1.2	12.6* \pm 0.6

*mg g⁻¹

Tablo 33. L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizleri ($N:3$, pH: 7.0, CRM TMDW-500 Drinking Water: 50 mL, Sandy Soil C miktarı: 0.050 g, son hacim: 5.0 mL)

Element	CRM TMDW-500 Drinking Water		CRM-SA-C Sandy Soil C	
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cd(II)	10.0 \pm 0.1	9.2 \pm 0.5	109 \pm 8	101 \pm 6
Co(II)	25.0 \pm 0.3	24.3 \pm 1.6	12.4 \pm 0.6	11.5 \pm 0.5
Ni(II)	60.0 \pm 0.3	58.6 \pm 0.8	48.4 \pm 3.0	44.6 \pm 1.8

Sertifikalı referans materyal uygulamaları sonucu elde edilen sonuçların birbirinden önemli oranda farklı olup olmadığının tespiti için sonuçlara öğrenci t-testi (student's t-test) uygulanmıştır. Bütün yöntemler için CRM-SA-C Sandy Soil C analizi sonucu elde edilen verilerle karşılaştırma, tüm analit iyonları için toplu olarak Tablo 34'te, CRM TMDW-500 Drinking Water analizi sonucu elde edilen veriler Tablo 35'te verilmiştir.

Tablo 34. CRM-SA-C Sandy Soil C sertifikalı referans materyali için elde edilen sonuçların öğrenci t-testi ile irdelenmesi

Element	CRM-SA-C Sandy Soil C için veriler					Karşılaştırma
	s	X _R	\bar{X}	X _R - \bar{X}	*ts/ \sqrt{N}	
Pd(II)	0.2	4.0	3.9	0.1	0.5	0.1 < 0.5 (Aynı)
Au(III)	1.4	25.5	22.1	3.4	3.5	3.4 < 3.5 (Aynı)
Cu(II)	3.6	63.6	62.5	1.1	8.9	1.1 < 8.9 (Aynı)
Pb(II)	7	120	105	15	17	15 < 17 (Aynı)
Zn(II)	18	607	595	12	45	12 < 45 (Aynı)
Cd(II)	4	109	102	7	10	7 < 10 (Aynı)
Fe(III)	0.6	13.9	12.6	1.3	1.5	1.3 < 1.5 (Aynı)
Cd(II)	6	109	101	8	15	8 < 15 (Aynı)
Co(II)	0.5	12.4	11.5	0.9	1.2	0.9 < 1.2 (Aynı)
Ni(II)	1.8	48.4	44.6	3.8	4.5	3.8 < 4.5 (Aynı)

*t:4.30 (%95 güven seviyesinde); N:3; s: standart sapma; \bar{X} : bulunan ortalama değer;
X_R: sertifikalı referans materyalin değeri

Tablo 35. CRM TMDW-500 Drinking Water sertifikalı referans materyali için elde edilen sonuçların öğrenci t-testi ile irdelenmesi

Element	CRM TMDW-500 Drinking Water için veriler					Karşılaştırma
	s	X _R	\bar{X}	X _R - \bar{X}	*ts/ \sqrt{N}	
Cu(II)	0.5	20.0	20.8	0.8	1.2	0.8 < 1.2 (Aynı)
Pb(II)	1.2	40.0	39.0	1.0	3.0	1.0 < 3.0 (Aynı)
Zn(II)	1.0	70.0	67.8	2.2	2.5	2.2 < 2.5 (Aynı)
Cd(II)	0.7	10.0	9.2	0.8	1.7	0.8 < 1.7 (Aynı)
Fe(III)	2	100	98	2	5	2 < 5 (Aynı)
Cd(II)	0.5	10.0	9.2	0.8	1.2	0.8 < 1.2 (Aynı)
Co(II)	1.6	25.0	24.3	0.7	4.0	0.7 < 4.0 (Aynı)
Ni(II)	0.8	60.0	58.6	1.4	2.0	1.4 < 2.0 (Aynı)

3.1.8. Gerçek Numune Uygulamaları

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğu test edildikten sonra yöntemler, çevresel katı ve su numunelerine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 36 ile Tablo 40 aralığında verilmiştir.

Tablo 36. Gerçek numune matrisinde Pd(II) tayini ($N:3$, deniz suyu ve dere suyu: 750 mL, yol tozu ve anot çamuru miktarı: 0.750 g, elektronik atık miktarı: 0.500 g, son hacim: 2 mL)

Element	Sıvı numuneler ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Deniz suyu (Liman)	Dere suyu	Yol tozu	Anot Çamuru	Elektronik Atık
Pd(II)	4.02 ± 0.15	GSA	GSA	23.91 ± 0.33	44.86 ± 1.84

Tablo 37. Gerçek numune matrisinde Au(III) tayini ($N:3$, deniz suyu ve dere suyu: 750 mL, anot çamuru ve altın cevheri miktarı: 0.100 g, toprak miktarı: 0.750 g, son hacim: 2 mL)

Element	Sıvı numuneler ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Deniz suyu (Liman)	Dere suyu	Anot Çamuru	Altın cevheri	Toprak
Au(III)	6.72 ± 0.49	8.83 ± 0.31	238.30 ± 3.89	22.20 ± 0.31	0.85 ± 0.04

Tablo 38. Gerçek numune matrisinde Cu(II) tayini ($N:3$, deniz suyu ve dere suyu: 250 mL, ithal kahve ve Türk kahvesi miktarı: 1.000 g, son hacim: 5 mL)

Element	Sıvı numuneler ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Deniz suyu	Dere suyu	İthal kahve	Türk kahvesi
Cu(II)	6.6 ± 0.5	7.1 ± 0.3	1.6 ± 0.3	4.8 ± 0.4

Tablo 39. Gerçek numune matriksinde Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) tayini (*N*:3, deniz suyu ve musluk suyu hacmi: Pb(II) ve Fe(III) için 1000 mL, Zn(II) için 250 mL, Cd(II) için 100 mL, tütün miktarı: 0.800 g, ithal kahve ve siyah çay miktarı: 0.750 g, son hacim: 5 mL)

Element	Sıvı numuneler ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Deniz suyu (Liman)	Musluk suyu	Tütün	İthal Kahve	Siyah Çay
Pb(II)	4.34 ± 0.09	3.30 ± 0.08	3.16 ± 0.09	0.68 ± 0.08	1.41 ± 0.08
Zn(II)	27.30 ± 0.62	12.70 ± 0.31	20.69 ± 1.15	0.92 ± 0.04	14.73 ± 0.94
Cd(II)	5.35 ± 0.21	4.33 ± 0.09	1.24 ± 0.10	0.21 ± 0.06	0.35 ± 0.05
Fe(III)	23.95 ± 0.91	16.45 ± 0.45	85.50 ± 4.77	29.44 ± 2.88	37.47 ± 1.98

Tablo 40. Gerçek numune matriksinde Cd(II), Co(II) ve Ni(II) tayini (*N*:3, deniz suyu ve dere suyu: 250 mL, makarna miktarı: 1.000 g, kırmızı mercimek ve bulgur miktarı: 0.750 g, son hacim: 5 mL)

Element	Sıvı numuneler ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Deniz suyu (Liman)	Dere suyu	Makarna	Kırmızı Mercimek	Bulgur
Cd(II)	5.84 ± 0.21	4.18 ± 0.18	0.16 ± 0.05	0.37 ± 0.08	0.17 ± 0.04
Co(II)	12.30 ± 0.69	11.40 ± 0.44	GSA	0.24 ± 0.04	0.53 ± 0.08
Ni(II)	8.60 ± 0.47	10.30 ± 0.59	4.30 ± 0.64	4.84 ± 0.42	2.51 ± 0.33

4. SONUÇLAR

Çevresel numunelerdeki eser element derişiminin FAAS, GFAAS ve ICP-AES gibi enstrümantal tekniklerle doğrudan ölçülemeyecek kadar düşük oluşu ve aynı zamanda buldukları matriksin bozucu etkilerinden dolayı analiz öncesinde örnekten ayrılması ve zenginleştirilmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla eser element analizlerinden önce sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, iyon değiştirme, elektrolitik biriktirme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme gibi çeşitli ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasından birlikte çöktürme yöntemi, uygulamasının basit ve hızlı olması, yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşılabilmesi, çeşitli organik ve inorganik birlikte çöktürme ajanları kullanılarak çok sayıda analit iyonunun ayrılabilmesi ve seçimli zenginleştirmeye imkan sağlaması nedeniyle en yaygın kullanılan teknikler arasındadır.

Son yıllarda literatüre yeni bir yöntem olarak kazandırılan “taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme, TEİBÇ (Carrier Element Free Coprecipitation, CEFC),” birçok yönden diğer birlikte çöktürme yöntemlerinden daha avantajlıdır. Yöntemde; organik bir çözücüde çözünen, ancak suda çözünmeyen organik bir bileşik, birlikte çöktürücü olarak kullanılırken, çökelek oluşumu için ortama bir taşıyıcı element ilavesi gerekmez. Böylece taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik riski ortadan kaldırılmış olur. Ayrıca yöntem daha az kimyasal reaktif gerektirdiğinden çevre dostudur.

Sunulan bu tezde, Kimya Bölümü Lisansüstü Araştırma Laboratuvarları'nda daha önce sentezlenmiş olan ligantların TEİBÇ yönteminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Amaca uygun olan ligantlar seçildikten sonra, canlı metabolizmasında belli derişim seviyelerinde toksik etkilere neden olan, dolayısıyla çevresel numunelerdeki miktarlarının tespiti önemli olan Cu(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), V(V), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Al(III), Mo(VI), Pd(II), Pt(IV), Au(III) ve Se(IV) gibi eser elementlerin sulu çözeltilerden TEİBÇ yöntemiyle, öncelikle seçimli olarak ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri araştırılmıştır. Eser element analizlerinde seçimli ayırma ve zenginleştirme son derece önemlidir. Çevresel numunelerde tayin edilecek olan eser elementler karmaşık matriks içerisinde bulunurlar. Bu nedenle seçimli ayırma yaparak tayini istenilen element temiz bir ortam içerisine alınmış olur. Bu amaçla yapılan çalışmalarla;

4-[[2-Hidroksifenil]metilen]amino}-2-[(4-[[2-

hidroksifenil)metilen]amino}-5-merkapt-4H-1,2,4-triazol-3-il)metil]-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (L1) ligandının 0.5 M HNO₃'lü ortamda Pd(II) için, *N*-benzil-2-[[3-metil-4-(2-morfolin-4-il-etil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]asetil}hidrazinkarboksamid (L2) ligandının pH 3.5'te Au(III) için ve 2-{4-[2-(1H-Indol-3-il)etil]-3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il}N'-(2-hidroksifenilmetiliden) asetohidrazit (L3) ligandının pH 5.0'da Cu(II) için seçici olduğu görülmüştür. Bunların dışında 2-{4-[2-(1H-Indol-3-il)etil]-3-(4-metilbenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il}-N'-(4-metoksifenilmetiliden) asetohidrazit (L4) ve 1,2-bis(2-tosil etoksi) benzen(L5) ligantlarının TEİBÇ yöntemiyle bazı eser elementlerin eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür.

Geliştirilen yöntemlerde incelenen deneysel parametreler; pH, ligant miktarı, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi, numune hacmi ve yabancı iyon (matriks) etkileridir. Analitlerin kantitatif olarak tayinleri için analitik kriter olarak %95 geri kazanma değeri alt sınır olarak, % 105 ise üst sınır olarak kullanılmıştır. Geri kazanma değeri; tayin ile bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime oranının yüzdesi olarak ifade edilmektedir. Geri kazanma (%R) değeri yöntemlerin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçü olarak kullanılmıştır.

Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi, her bir yöntem için pH 1-10 aralığında incelenmiştir. L1 ile Pd(II)'nin geri kazanım verimi asidik pH'larda daha yüksek olduğundan, bu yöntem için ayrıca HNO₃ derişiminin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan L1 ile Pd(II)'nin seçimli olarak geri kazanımı için 0.5 M'lık HNO₃'lü ortam (Şekil 15 ve 16), L2 ile Au(III)'nin seçimli olarak geri kazanımı için pH 3.5 (Şekil 17), L3 ile Cu(II)'nin seçimli olarak geri kazanımı için pH 5.0 (Şekil 18), L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının (Şekil 19) ve L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının (Şekil 20) eş zamanlı geri kazanımı için pH 7.0, optimum pH değerleri olarak belirlenmiştir. L1 ile Pd(II)'nin geri kazanımı üzerine pH ve HNO₃ derişiminin etkisi incelendiğinde, hem pH değerinin hem de HNO₃ derişiminin artırılmasıyla geri kazanımın azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, yüksek pH değerlerinde ve yüksek HNO₃ derişiminde oluşan çökeleğin çözünmesinden kaynaklanmış olabilir. Pd(II) iyonlarının asidik ortamda seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi bu yöntem için bir avantaj olarak görülmektedir. Çünkü asidik ortamda pek çok metal iyonunu çökme eğiliminde olmadığından, Pd(II) iyonları tamamen temiz bir matriks içerisine alınmış olur. L2 ile Au(III)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi incelendiğinde, yine oluşan çökeleğin çözünmüş olma ihtimalinden

dolayı pH 4.0'dan sonra geri kazanımın düştüğü görülmekte iken, L3 ile Cu(II)'nin seçimli olarak geri kazanımı için pH 5.0'dan sonra kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının ve L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının eş zamanlı geri kazanımı için optimum pH değerinin 7.0 olarak seçilmesi ise yöntemlerin doğal su numunelerine uygulanmasında, pH ayarlamayı gerektirmemesi nedeniyle fazla kimyasal reaktif kullanımını engellemesi ve aynı zamanda işlem süresini azaltması açısından bir avantaj olarak görülmektedir.

Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine ligant miktarının etkisi, her bir yöntem için çeşitli ligant miktarları aralıklarında incelenmiştir. Ortama hiç ligant ilave etmeden deneyler gerçekleştirildiğinde, Pd(II)'nin geri kazanımının %5'ten (Şekil 21), Au(III)'ün geri kazanımının %40'tan (Şekil 22), Cu(II)'nin geri kazanımının yine %5'ten (Şekil 23), Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımının %85'ten (Şekil 24) ve Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımının %65'ten (Şekil 25) düşük olduğu görülmüştür. Pd(II) geri kazanımının L1 miktarının 1.25'ten 7.5 mg'a artırılması ile arttığı, 7.5 mg'dan sonra sabit kaldığı, Au(III) geri kazanımının L2 miktarının 0.25'ten 6.0 mg'a artırılması ile arttığı, 6.0 mg'dan sonra sabit kaldığı, Cu(II) geri kazanımının L3 miktarının 0.4'ten 4.0 mg'a artırılması ile arttığı, 4.0 mg'dan sonra sabit kaldığı, Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımının L4 miktarının 0.5'ten 6.0 mg'a artırılması ile arttığı, 6.0 mg'dan sonra sabit kaldığı ve son olarak ta Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımının L5 miktarının 1.25'ten 15.0 mg'a artırılması ile arttığı, 15.0 mg'dan sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar analit iyonlarının kantitatif geri kazanımı için kullanılan ligantların gerekli olduğunu göstermiş olup, sonraki çalışmalar için optimum L1 miktarı 7.5 mg (1.5 mL %0.5 (a/v)), L2 miktarı 6.0 mg (2 mL %0.3 (a/v)), L3 miktarı 4.0 mg (2 mL %0.2 (a/v)), L4 miktarı 6.0 mg (3 mL %0.2 (a/v)) ve L5 miktarı 15 mg (3 mL %0.5 (a/v)) olarak belirlenmiştir.

Geliştirilen yöntemler üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkilerini incelemek amacıyla; birlikte çöktürme deneyleri, her bir yöntem için 0-120 dakika bekleme süresi, 1000-3500 rpm santrifüj hızı ve 5-30 dakika santrifüj süresi aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlardan; L1 ile Pd(II)'nin kantitatif geri kazanımı için optimum bekleme süresi 10 dakika, santrifüj hızı 3000 rpm ve santrifüj süresi 10 dakika olarak (Tablo 4), L2 ile Au(III)'ün kantitatif geri kazanımı için optimum bekleme süresi 30 dakika, santrifüj hızı 2500 rpm ve santrifüj süresi 5 dakika olarak (Tablo 5), L3 ile Cu(II)'nin kantitatif geri kazanımı için optimum bekleme süresi 30 dakika, santrifüj hızı

2000 rpm ve santrifüj süresi 5 dakika olarak (Tablo 6), L4 ile Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının eş zamanlı kantitatif geri kazanımları için optimum bekleme süresi 10 dakika, santrifüj hızı 3000 rpm ve santrifüj süresi 20 dakika olarak (Tablo 7) ve L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının eş zamanlı kantitatif geri kazanımları için optimum bekleme süresi 30 dakika, santrifüj hızı 2500 rpm ve santrifüj süresi 10 dakika olarak (Tablo 8) olarak belirlenmiştir.

Yüksek zenginleştirme faktörleri elde etmek, dolayısıyla gerçek numunelerde çok düşük derişimlerde bulunabilecek eser elementleri daha doğru ve güvenilir bir şekilde tayin edebilmek açısından numune hacmi önemlidir. Bu nedenle analit iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; her bir yöntem için belli miktarlarda analit iyonları içeren model çözeltiler kullanılarak, 50-1250 mL numune hacmi aralığında incelenmiştir. Beklenildiği gibi her bir yöntem için numune hacmi arttıkça geri kazanım düşmektedir. Optimum numune hacimleri; L1 ile Pd(II)'nin ve L2 ile Au(III)'ün kantitatif geri kazanımı için 750 mL (Şekil 27 ve 28), L3 ile Cu(II)'nin kantitatif geri kazanımı için 250 mL (Şekil 29), L4 ile Pb(II) ve Fe(III)'ün kantitatif geri kazanımı için 1000 mL, Zn(II) için 250 mL ve Cd(II) için 100 mL (Şekil 30), ve L5 ile Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için 250 mL (Şekil 31) olarak seçilmiştir. Her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörü, optimum numune hacminin son hacme bölünmesiyle hesaplanmış olup Tablo 9-13 aralığında verilmiştir.

Geliştirilen yöntemlerin analitik değerlendirilmesi için, bağıl standart sapma (BSS), gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) belirlenmiştir (Tablo 9-13).

Geliştirilen yöntemlerin çeşitli çevresel katı numunelere, gıda ve su numunelerine uygulanması düşünüldüğünden, bu numunelerde analizi yapılacak olan analit iyonlarıyla birlikte bulunabilecek bazı yabancı iyonların analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir (Tablo 14-18). Sonuçlardan yabancı iyonların analit iyonlarının geri kazanımı üzerine kayda değer bozucu etkilerinin olmadığı görülmüş olup, yöntemlerin tuz içeriği yüksek olan ve aynı zamanda bazı ağır metal iyonlarını içeren katı numunelere, gıda ve su numunelerine uygulanabileceği görülmüştür.

Yöntemlerin doğruluğu ve gerçek numunelerde uygulanabilirliği iki şekilde test edilmiştir: i) Gerçek sıvı (Tablo 19-23) ve katı (Tablo 24-28) numune matrislerine bilinen miktarlarda analit iyonları eklenmiş ve geliştirilen yöntemler bu numunelere uygulanarak, analit iyonlarının hangi oranlarda geri kazanıldığı belirlenmiştir. Eklenen ve geri kazanılan analit miktarları arasında iyi bir uyum olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, geliştirilen

yöntemlerin gerçek sıvı ve katı numunelerden analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanılabileceğini göstermiştir. ii) Geliştirilen yöntemler sertifikalı referans materyallere uygulanarak, analit iyonlarının geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sertifikalı değerlerle bulunan değerler arasında uyum olduğu görülmüştür (Tablo 29-33).

Sertifikalı referans materyal uygulamaları sonucu elde edilen sonuçların birbirinden önemli oranda farklı olup olmadığının tespiti için, sonuçlara öğrenci t-testi (student's t-test) uygulanmıştır. Gerçek değerlerden farklı gibi görünen, bulunan değerler student's t-testi ile incelendiğinde bulunan iki değer istatistiksel olarak aynı olduğu tespit edilmiştir (Tablo 34 ve 35).

Geliştirilen yöntemler çevresel su numuneleri olarak dere, deniz ve musluk sularına, katı numune olarak ta; otoyol tozu, anot çamuru, elektronik atık, altın cevheri, toprak, tütün, ithal kahve, siyah çay, makarna, kırmızı mercimek, bulgur ve Türk kahvesi numunelerine uygulanmıştır (Tablo 36-40).

Elde edilen sonuçlar topluca değerlendirildiğinde, geliştirilen TEİBÇ yöntemlerinin pek çok çevresel numunede eser elementlerin tayininde başarıyla uygulanabildiği görülmektedir.

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada, son yıllarda literatüre yeni bir yöntem olarak kazandırılan “taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme, TEİBÇ (Carrier Element Free Coprecipitation, CEFC),” yöntemiyle çeşitli çevresel katı numunelerde, gıda ve su numunelerinde bulunan bazı eser elementlerin seviyeleri belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemlerde, organik bir çözücüde çözünen, ancak suda çözünmeyen organik bir bileşik, birlikte çöktürme ajanı olarak kullanılırken, çökelek oluşumu için ortama bir taşıyıcı element ilave edilmemiştir. Böylece taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik riski ortadan kaldırılmış ve daha az kimyasal reaktif kullanılmıştır.

Ayrıca KTÜ Kimya Bölümü Organik ve İnorganik Lisansüstü Araştırma laboratuvarlarında sentezlenmiş ve yayımlanmış olan ligantlar, analitik amaçlı kullanılabilirlikleri açısından değerlendirilmiştir.

Çevre dostu olan TEİBÇ yönteminin eser element zenginleştirmesinde kullanımının yaygınlaşması sağlanarak çevre kirliliğinin azaltılmasına fayda sağlanacağı düşünülmektedir.

Geliştirilen yöntemlerin uygulamaları son derece basit ve hızlıdır. Yöntemlerde bağıl olarak yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilmiştir, böylece pek çok numunede oldukça düşük seviyelerde bulunan eser elementlerin tayinleri gerçekleştirilebilmiştir. Kullanılan organik karakterli birlikte çöktürme ajanlarıyla hem çok sayıda analit iyonunun sulu çözeltilerden eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesi hem de Platin Grubu Metallerinden Pd(II)'nin, değerli metallere Au(III)'ün ve çevresel örneklerde yaygın bir şekilde bulunan Cu(II)'nin seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi sağlanmıştır.

Geliştirilen bu yöntemler ile deniz suları, dere suları, musluk suları, otoyol tozu, anot çamuru, elektronik atık, altın cevheri, toprak, tütün, ithal kahve, siyah çay, makarna, kırmızı mercimek, bulgur ve Türk kahvesi gibi pek çok çevresel numunede bulunan eser elementlerin zenginleştirilip, karmaşık ve pahalı cihazlara ihtiyaç duyulmadan ve ayrıca çevreye herhangi bir zarar vermeden tayin edilebileceği görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

1. Gürdal, G., Abundances and modes of occurrence of trace elements in the Çan coals (Miocene), Çanakkale-Turkey, International Journal of Coal Geology, 87 (2011) 157–173.
2. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York, 1983.
3. Balgüneş, H., Çeşitli Çevresel Örneklerde Bulunan Bazı Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2007.
4. Mincezweski, J., Chwastowska, J. ve Dybesynski, R., Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd., New York, Chichester, 1982.
5. Vandecasteeck, C. ve Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, Wiley, Chichester, England, 1997.
6. Aydın, H., Ayırma Metodları, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Bizim Büro Basımevi, Ankara, 1999.
7. Anderson, R., Sample Pretreatment and Separation, Analytical Chemistry by Open Learning, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London by John Wiley & Sons, 1987.
8. Zhang, Q., Minami, H., Inoue, S. ve Atsuya, I., Preconcentration by coprecipitation of chromium in natural waters with Pd/8-quinolinol/tannic acid complex and its direct determination by solid-sampling atomic absorption spectrometry, Analytica Chimica Acta, 401 (1999) 277–282.
9. Tokalıoğlu, Ş. ve Daşdelen, O., Coprecipitation with Cu(II)-4-(2-Pyridylazo)-resorcinol for Separation and Preconcentration of Fe(III) and Ni(II) in Water and Food Samples, Clean – Soil, Air, Water, 39, 3 (2011) 296–300.
10. Morizono, H., Oshima, T. ve Baba, Y., Liquid–liquid extraction of transition metal ions with an alkylhistidine extractant, Separation and Purification Technology, 80 (2011) 390–395.
11. Ting Shih, T., Yu Tseng, W., Hsun Tsai, K., Yu Chen, W., Wei Tsai, M. ve Chang Sun, Y., Online coupling of ultraviolet titanium dioxide film reactor with poly(methylmethacrylate) solid phase extraction–inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation of trace heavy metals in freshwater, Microchemical Journal, 99 (2011) 260–266.

12. Svobodova-Tesarova, E., Baldrianova, L., Stoces, M., Svancara, I., Vytras, K., Hocevar, S. B. ve Ogorevc, B., Antimony powder-modified carbon paste electrodes for electrochemical stripping determination of trace heavy metals, Electrochimica Acta, 56 (2011) 6673– 6677.
13. Srijaranai, S., Autawaputtanakul, W., Santaladchaiyakit, Y., Khameng, T., Siriraks, A. ve Deming, R. L., Use of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as the post column reagent for ion Exchange chromatography of heavy metals in environmental samples, Microchemical Journal, 99 (2011) 152–158.
14. Güler, N., Maden, M., Bakırdere, S., Ataman, O. Y. ve Volkan, M., Speciation of selenium in vitamin tablets using spectrofluorometry following cloud point extraction, Food Chemistry, 129 (2011) 1793–1799.
15. Tuzen, M. ve Soylak, M., Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations, Journal of Hazardous Materials, 162 (2009) 724–729.
16. Bulut, V. N., Duran, C., Gundogdu, A., Soylak, M., Yildirim, N. ve Elci, L., A new approach to separation and pre-concentration of some trace metals with coprecipitation method using a triazole, Talanta, 76 (2008) 469-474.
17. Bulut, V.N., Ozdes, D., Bekircan, O., Gundogdu, A., Duran, C. ve Soylak, M., Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for the separation, preconcentration and speciation of chromium using an isatin derivative, Analytica Chimica Acta, 632 (2009) 35-41.
18. Duran, C., Bulut, V. N., Gundogdu, A., Ozdes, D., Yildirim, N., Soylak, M., Senturk, H. B. ve Elci, L., Carrier element-free coprecipitation with 3-phenyl-4-o-hydroxybenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one for separation/preconcentration of Cr(III), Fe(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 167 (2009) 294-299.
19. Duran, C., Ozdes, D., Sahin, D., Bulut, V.N., Gundogdu, A. ve Soylak, M., Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples, Microchemical Journal, 98 (2011) 317–322.
20. Duran, C., Bulut, V. N., Ozdes, D., Gundogdu, A. ve Soylak, M., A Novel Method for Speciation of Chromium: Coprecipitation Without Carrier Element by Using a Triazole Derivative, Journal of AOAC International, 92 (2009) 257-262.
21. Kagayaa, S., Maeba, E., Inoue, Y., Kamichatani, W., Kajiwaraa, T., Yanaib, H., Saito, M. ve Tohda, K., A solid phase extraction using a chelate resin immobilizing carboxymethylated pentaethylenehexamine for separation and preconcentration of trace elements in water samples, Talanta, 79 (2009) 146–152.

22. Sabermahani, F., Taher, M. A., Bahrami, H. ve Fozooni, S., Alumina coated with oxazolone derivative for extraction of trace amounts of cadmium and copper from water and plant samples, Journal of Hazardous Materials, 185 (2011) 945–950.
23. Yıldız, S., Cu(II) ve Ni(II) Salisilaldoksim ile Birlikte Çöktürme Sonrası FAAS ile Su Örneklerindeki Bazı Eser Metallerin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2007.
24. Aydın, F., Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
25. Erdoğan, N., Birlikte Çöktürme ile Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2005.
26. Yaylalı-Abanuz, G., Heavy metal contamination of surface soil around Gebze industrial area, Turkey, Microchemical Journal, 99 (2011) 82–92.
27. Kasassi, A., Rakimbei, P., Karagiannidis, A., Zabaniotou, A., Tsiouvaras, K., Nastis, A. ve Tzafeiropoulou, K., Soil contamination by heavy metals: Measurements from a closed unlined landfill, Bioresource Technology, 99 (2008) 8578–8584.
28. Harrison, R.M. ve Laxen, D.P.H., Lead pollution causes and control, Chapman and Hall Ltd., London, 1981.
29. Shah, F., Kazi, T.G., Afridi, Naemullah, H.I., Arain, M.B. ve Baig, J.A., Cloud point extraction for determination of lead in blood samples of children, using different ligands prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry: A multivariate study, Journal of Hazardous Materials, 192 (2011) 1132–1139.
30. Papanikolaou, N.C., Hatzidaki, E.G., Belivanis, S., Tzanakakis, G.N. ve Tsatsakis, A.M., Lead toxicity update. A brief review, Medical Science Monitor, 11 (2005) 329–336.
31. Wen, X., Wu, P., Chen, L. ve Hou, X., Determination of cadmium in rice and water by tungsten coil electrothermal vaporization–atomic fluorescence spectrometry and tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, Analytica Chimica Acta, 650 (2009) 33–38.
32. Pourreza, N. ve Ghanemi, K., Solid phase extraction of cadmium on 2-mercaptobenzothiazole loaded on sulfur powder in the medium of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and cold vapor generation–atomic absorption spectrometric determination, Journal of Hazardous Materials, 178 (2010) 566–571.
33. Waalkes, M.P., Cadmium carcinogenesis in review, Journal of Inorganic Biochemistry, 79 (2000) 241–244.

34. Garrido, M.L., Olivas, R.M. ve Camara, C., Determination of cadmium in aqueous media by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry. Application to natural water samples, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13 (1998) 295–300.
35. Ahmed, M.J. ve Uddin, M.N., A simple spectrophotometric method for the determination of cobalt in industrial, environmental, biological and soil samples using bis(salicylaldehyde)orthophenylenediamine, Chemosphere, 67 (2007) 2020–2027.
36. Talio, M.C., Luconi, M.O. ve Fernández, L.P., Determination of nickel in cigarettes smoke by molecular fluorescence, Microchemical Journal, 99 (2011) 486–491.
37. Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., Bidabadi, M.S. ve Jafari, A.A., A novel ionic liquid/micro-volume back extraction procedure combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace nickel in samples of nutritional interest, Journal of Hazardous Materials, 173 (2010) 534–538.
38. Greenwood, M.M. ve Earnshaws, A., Chemistry of the Elements, Elsevier, Amsterdam, 1988.
39. Khorrami, A.R., Naeimi, H. ve Fakhari, A.R., Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff's base, Talanta, 64 (2004) 13–17.
40. Yonone-Lioy, M.J. ve Lioy, P.J., Assessment of human exposure to copper: a case study using the NHEXAS database, Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 16 (2006) 397–409.
41. Lagos, G.E., Maggi, L.C., Peters, D. ve Reveco, F., Model for estimation of human exposure to copper in drinking water, Science of The Total Environment, 239 (1999) 49–70.
42. Scherz, H. ve Kirchhoff, S., Trace elements in foods: zinc contents of raw foods – a comparison of data originating from different geographical regions of the world, J. Food Comp. Anal. Crit. Rev., 19 (2006) 420–433.
43. Yasui, M., Mineral and Metal Neurotoxicity, CRC Press, Boca Raton, 1987.
44. Xiong, C., Jiang, Z. ve Hu, B., Speciation of dissolved Fe(II) and Fe(III) in environmental water samples by micro-column packed with N-benzoyl-Nphenylhydroxylamine loaded on microcrystalline naphthalene and determination by electrothermal vaporization inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, Analytica Chimica Acta, 559 (2006) 113–119.
45. Pehlivan, E. ve Kara, D., Iron speciation by solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry using N,N-bis-(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-2-hydroxy-1,3-diiminopropane, Microchimical Acta, 158 (2007) 137–144.

46. Acres, G.J.K. ve Swars, K., Gmelin handbook of inorganic chemistry, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Eigth edition, 1985.
47. Bruzzoniti, M.C., Mucchino, C., Tarasco, E. ve Sarzanini, C., On-line preconcentration, ion chromatographic separation and spectrophotometric determination of palladium at trace level, Journal of Chromatography A, 1007 (2003) 93–100.
48. Palacios, M.A., Moldovan, M. ve Gómez, M.M., in: F. Zereini, F. Alt (Eds.), Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions, Their Impact on Man and Environment, Springer-Verlag, Berlin, 2000.
49. Devlet Planlama Teşkilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demirdışı Metaller Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2537-ÖİK: 553, Ankara, 2000.
50. URL-1, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Alt%C4%B1n>, 16 Aralık 2011.
51. Merritt, W. ve Setle, D., Instrumental Methods of Analysis, International Student Edition, New York, 1981.
52. Ebden, L., An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, A self Teaching Approach, Hayden, London, 1982.
53. Skoog, D.A., Holler, J.F. ve Nieman, T.A., Principles of Instrumental Analysis, Fifth Ed.; Saunders, Philadelphia. Çeviri: Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Ed.: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
54. Duran, C., Bazı Eser Elementlerin XAD–2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS İle Analizleri, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2000.
55. Özkan, T., Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak Sularındaki Demir, Nikel, Kobalt ve Kromun Birlikte Çöktürme/Özenginleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2007.
56. Gündüz, T., İnrümantal Analiz, 7. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2004.
57. Provazi, K., Campos, B.A., Espinosa, D.C.R. ve Tenório, J.A.S., Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques, Waste Management, 31 (2011) 59–64.
58. Patrício, P. da R., Mesquita, M.C., da Silva, L.H.M. ve da Silva, M.C.H., Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach, Journal of Hazardous Materials, 193 (2011) 311– 318.

59. Radhika, S., Kumar, B.N., Kantam, M.L. ve Reddy, B.R., Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents, Separation and Purification Technology, 75 (2010) 295–302.
60. Duran, C., Senturk, H.B., Elci, L., Soylak, M. ve Tufekci, M., Simultaneous preconcentration of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Cd(II) from environmental samples on Amberlite XAD-2000 column and determination by FAAS, Journal of Hazardous Materials, 162 (2009) 292–299.
61. Senturk, H.B., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Duran, C., Soylak, M., Elci, L. ve Tufekci, M., Separation and enrichment of gold(III) from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, Journal of Hazardous Materials, 149 (2007) 317–323.
62. Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Soylak, M., Elci, L., Senturk, H.B. ve Tufekci, M., Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS), Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 347–355.
63. Bulut, V.N., Duran, C., Tufekci, M., Elci, L. ve Soylak, M., Speciation of Cr(III) and Cr(VI) after column solid phase extraction on Amberlite XAD-2010, Journal of Hazardous Materials, 143 (2007) 112–117.
64. Bulut, V.N., Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Elci, L. ve Tufekci, M., A multi-element solid-phase extraction method for trace metals determination in environmental samples on Amberlite XAD-2000, Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 155–163.
65. Wardencki, W., Magdalena, M. ve Curylo, J.A., Review of Theoretical and Practical Aspects of Solid–Phase Microextraction in Food Analysis, International Journal of Food Science and Technology, 39 (2004) 703–717.
66. Guliyev, V.B., Gül, M. ve Yıldırım, A., Hippophae Rhamnoides L., Chromatographic Methods to Determine Chemical Composition Use in Traditional Medicine and Pharmacological Effects, Journal of Chromatography, 812 (2004) 291–307.
67. Claire Hennion, M., Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 856 (1999) 3–54.
68. Pichon, V., Solid–Phase Extraction for Multiresidue Analysis of Organic Contaminants in Water, Journal of Chromatography, 885 (2000) 195–215.
69. Poole, C.F., Gunatilleka, A.D. ve Sethuraman, R., Contributions of Theory to Method Development in Solid–Phase extraction, Journal of Chromatography, 885 (2000) 17–39.

70. Liang, P. ve Yang, J., Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent, Journal of Food Composition and Analysis, 23 (2010) 95–99.
71. Borkowska-Burnecka, J., Szymczycha-Madeja, A. ve Zyrnicki, W., Determination of toxic and other trace elements in calcium-rich materials using cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry, Journal of Hazardous Materials, 182 (2010) 477–483.
72. Chappuy, M., Caudron, E., Bellanger, A. ve Pradeau, D., Determination of platinum traces contamination by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud point extraction, Journal of Hazardous Materials, 176 (2010) 207–212.
73. Duran, C., Ozdes, D., Bulut, V.N., Tufekci, M. ve Soylak, M., Cloud-Point Extraction of Rhodamine 6G by Using Triton X-100 as the Non-Ionic Surfactant, Journal of AOAC International, 94 (2011) 286-292.
74. Paleologos, E.K., Giokas, D.L. ve Karayannis, M.I., Micelle-mediated separation and cloud-point extraction, Trends in Analytical Chemistry, 24 (2005) 426-436.
75. Farajzadeh, M.A. ve Fallahi, M.R., Simultaneous cloud-point extraction of nine cations from water samples and their determination by flame atomic absorption spectrometry, Analytical Sciences, 22 (2006) 635-639.
76. Srijaranai, S., Autawaputtanakul, W., Santaladchaiyakit, Y., Khameng, T., Siriraks, A. ve Deming, R.L., Use of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as the post column reagent for ion exchange chromatography of heavy metals in environmental samples, Microchemical Journal, 99 (2011) 152–158.
77. Alfassi, Z.B. ve Wai, C.M., Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1992.
78. Zolotov, Y.A. ve Kuźmin, N.M., Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Co., Amsterdam, 1990.
79. Berkem, A.R., Elektrokimya Laboratuvar Uygulaması, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 2496, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1978.
80. Üneri, S., Elektrokimya, I. Cilt, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, No:138, 2. Baskı, Ankara, 1978.
81. Mizuike, A., Preconcentration Techniques in Inorganic Trace Analysis, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 324 (1986) 672–677.
82. Kars, A., Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2007.

83. Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7. Edition, Saunders College Publishing, USA. Analitik Kimya Temelleri, Çeviri Ed: Kılıç, E. ve Köseoğlu, F., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1996.
84. Soylak, M., Saracoglu, S., Divrikli, U. ve Elci, L., Coprecipitation of heavy metals with erbium hydroxide for their flame atomic absorption spectrometric determinations in environmental samples, *Talanta*, 66 (2005) 1098–1102.
85. Kagaya, S., Araki, Y., Hirai, N. ve Hasegawa, K., Coprecipitation with yttrium phosphate as a separation technique for iron(III), lead, and bismuth from cobalt, nickel, and copper matrices, *Talanta*, 67 (2005) 90–97.
86. Soylak, M. ve Aydın, A., Determination of some heavy metals in food and environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation, *Food and Chemical Toxicology*, 49 (2011) 1242–1248.
87. Doner, G. ve Ege, A., Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, *Analytica Chimica Acta*, 547 (2005) 14–17.
88. Divrikli, Ü. ve Elçi, L., Determination of some trace metals in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with cerium (IV) hydroxide, *Analytica Chimica Acta*, 452 (2002) 231–235.
89. Soylak, M., Kaya, B. ve Tuzen, M., Copper(II)-8-hydroxyquinoline coprecipitation system for preconcentration and separation of cobalt(II) and manganese(II) in real samples, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 832–837.
90. Uluozlu, O.D., Tuzen, M. ve Soylak, M., Speciation and separation of Cr(VI) and Cr(III) using coprecipitation with Ni²⁺/2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and determination by FAAS in water and food samples, *Food and Chemical Toxicology*, 47 (2009) 2601–2605.
91. Tuzen, M., Citak, D. ve Soylak, M., 5-Chloro-2-hydroxyaniline–copper(II) coprecipitation system for preconcentration and separation of lead(II) and chromium(III) at trace levels, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 137–141.
92. Oymak, T., Tokaloğlu, S., Yılmaz, V., Kartal, S. ve Aydın, D., Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method, *Food Chemistry*, 113 (2009) 1314–1317.
93. Efendioğlu, A., Yağan, M. ve Batı, B., Bi(III)-4-methylpiperidinedithiocarbamate coprecipitation procedure for separation–pre-concentration of trace metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometric determination, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 160–165.
94. Elçi, L. ve Saraçoğlu, S., Applying magnesium hydroxide coprecipitation method for trace analysis to dialysis concentrate, *Talanta*, 46 (1998) 1305–1310.

95. Tuzen, M., Cıtaç, D., Mendil, D. ve Soylak, M., Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination, Talanta, 78 (2009) 52–56.
96. Soylak, M. ve Kizil, N., Determination of Some Heavy Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry Before Coprecipitation with Neodymium Hydroxide, Journal of AOAC International, 94 (2011) 978-984.
97. Soylak, M., Kars, A. Ve Narin, I., Coprecipitation of Ni²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ for preconcentration in environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometric determinations, Journal of Hazardous Materials, 159 (2008) 435–439.
98. Hiraide, M., Ishikawa, K., Chen, Z.S. ve Kawaguchi, H., Coprecipitation with Metal Hydroxides for the Determination of Beryllium in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Mikrochimical Acta, 117 (1994) 7-13.
99. Feng, X.J. ve Fu, B., Determination of arsenic, antimony, selenium, tellurium and bismuth in nickel metal by hydride generation atomic fluorescence spectrometry, Analytica Chimica Acta, 371 (1998) 109-113.
100. Soylak, M. ve Onal, G., Determination of trace metals by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with europium hydroxide, Journal of Hazardous Materials, B137 (2006) 1130–1134.
101. Şahin, U., Tokalıoğlu, Ş., Kartal, Ş. ve Ülgen, A., Determination of Trace Metals in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Co-Precipitation with In(OH)₃, Chemia Analityczna (Warsaw), 50 (2005) 529.
102. Soylak, M. ve Balgunes, H., Gadolinium hydroxide coprecipitation system for the separation–preconcentration of some heavy metals, Journal of Hazardous Materials, 155 (2008) 595–600.
103. Karatepe, A., Korkmaz, E., Soylak, M. ve Elci, L., Development of a coprecipitation system for the speciation/preconcentration of chromium in tap waters, Journal of Hazardous Materials, 173 (2010) 433–437.
104. Kagaya, S., Mizuno, T. ve Tohda, K., Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of 27 trace elements in table salts after coprecipitation with indium phosphate, Talanta, 79 (2009) 512–516.
105. Tokalıoğlu, Ş. ve Yıldız, S., A comparative study on the preconcentration of some metal ions in water samples with Cu(II) and Ni(II) salicylaldehyde coprecipitants, Microchimica Acta, 165 (2009) 129–133.
106. Aydın, F.A. ve Soylak, M., A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples, Talanta, 73 (2007) 134–141.

107. Baysal, A., Akman, S. ve Calisir, F., A novel slurry sampling analysis of lead in different water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after coprecipitated with cobalt/pyrrolidine dithiocarbamate complex, Journal of Hazardous Materials, 158 (2008) 454–459.
108. Soylak, M. ve Erdogan, N.D., Copper(II)–rubeanic acid coprecipitation system for separation–preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determinations, Journal of Hazardous Materials, B137 (2006) 1035–1041.
109. Soylak, M. ve Tuzen, M., Coprecipitation of gold(III), palladium(II) and lead(II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations, Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 656–661.
110. Tokalioglu, Ş., Oymak, T. ve Kartal, Ş., Coprecipitation of lead and cadmium using copper(II)mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination, Microchimica Acta, 159 (2007) 133–139.
111. Atanassova, D., Stefanova, V. ve Russeva, E., Co-precipitative pre-concentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water, Talanta, 47 (1998) 1237–1243.
112. Şahin, U., Kartal, Ş. ve Ülgen, A., Determination of Heavy Metals at Sub-ppm Levels in Seawater and Dialysis Solutions by FAAS after Tetrakis(pyridine)-nickel(II)bis(thiocyanate) Coprecipitation, Analytical Sciences, 24 (2008) 751-757.
113. Saçmacı, Ş. ve Kartal, Ş., Determination of some trace metal ions in various samples by FAAS after separation/preconcentration by copper(II)-BPHA coprecipitation method, Microchimica Acta, 170 (2010) 75–82.
114. Chen, H., Jin, J. ve Wang, Y., Flow injection on-line coprecipitation-preconcentration system using copper(II) diethyldithiocarbamate as carrier for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead and nickel in environmental samples, Analytica Chimica Acta, 353 (1997) 181-188.
115. Ozdes, D., Duran, C., Bayrak, H., Bulut, V.N. ve Tufekci, M., Preconcentration by Coprecipitation of Copper and Nickel with Mo(VI)/Triazole Derivative System and Their Determinations by Flame Atomic Absorption Spectrometry in Food and Water Samples, Clean – Soil, Air, Water, 2011, in press.
116. Bulut, V.N., Arslan, D., Ozdes, D., Soylak, M. ve Tufekci, M., Preconcentration, separation and spectrophotometric determination of aluminium(III) in water samples and dialysis concentrates at trace levels with 8-hydroxyquinoline–cobalt(II) coprecipitation system, Journal of Hazardous Materials, 182 (2010) 331–336.
117. Uluozlu, O.D., Tuzen, M., Mendil, D., Kahveci, B. ve Soylak, M., 3-Ethyl-4-(p-chlorobenzylideneamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one (EPHBAT) as precipitant for carrier element free coprecipitation and speciation of chromium(III) and chromium(VI), Journal of Hazardous Materials, 172 (2009) 395–399.

118. Saracoglu, S. ve Soylak, M., Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for separation and pre-concentration of some metal ions in natural water and soil samples, Food and Chemical Toxicology, 48 (2010) 1328–1333.
119. Minamisawa, H., Kuroki, H., Arai, N. ve Okutani, T., Coprecipitation of ruthenium with chitosan and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, Analytica Chimica Acta, 398 (1999) 289–296.
120. Demirbaş, A., Şahin, D., Demirbaş, N., Karaoğlu, Ş.A. ve Bektaş, H., Synthesis and antimicrobial activities of 2-(5-mercapto)- 1,3-oxadiazol-2-ylmethyl-1,2,4-triazol-3-one derivatives, Turkish Journal of Chemistry, 34 (2010) 347–358.
121. Şahin, D., Farklı heterohalkalar içeren hibrit moleküllerin sentezi ve antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2011.
122. Bektaş, H., 1,2,4-Triazol-3-on Halkası İçeren Poliheterosiklik Bileşiklerin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
123. Bektas, H., Demirbas, A., Demirbas, N. ve Karaoglu, S.A., Synthesis and biological activity studies of new hybrid molecules containing tryptamine moiety, Medicinal Chemistry Research, DOI 10.1007/s00044-010-9531-y., 2012.
124. Turgut, Y., Demirel, N. ve Hoşgören, H., Synthesis of Novel Chiral C₂-symmetric Diaza-18-crown-6 Ether Derivatives and Their Enantioselective Recognition of Amino Acid Derivatives, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 54 (2006) 29–33.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Yeşilyurt/Malatya'da doğdu. İlköğrenimini İsmet Paşa İlkokulu'nda, orta ve lise öğrenimini ise Yeşilyurt Kolkısa Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2003-2004 Eğitim- Öğretim Dönemi'nde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitime başladı. 2007 yılı Bahar Dönemi'nde lisans eğitimini tamamlayarak Kimyager unvanı aldı. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Programı'na başladı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.

Tezden Üretilmiş, SCI Kapsamındaki Dergide Kabul Edilen Makale;

- D. Ozdes, C. Duran, H. Bektas, M. Tufekci, M. Soylak, Acetohydrazide derivative for selective separation and preconcentration of Cu(II) ions by coprecipitation method without using a carrier element, Spectroscopy Letters, 2012, Kabul edildi.