

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**Cu(II), Ni(II) VE Pb(II)'NİN TRİAZOL TÜREVİ TOPLAYICILAR KULLANARAK
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ, SU VE GIDA
ÖRNEKLERİNDE FAAS İLE TAYİNLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Süreyya Oğuz TÜMAY

**AĞUSTOS 2014
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**Cu(II), Ni(II) VE Pb(II)'NİN TRİAZOL TÜREVİ TOPLAYICILAR KULLANARAK
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ, SU VE GIDA
ÖRNEKLERİNDE FAAS İLE TAYİNLERİ**

Kimyager Süreyya Oğuz TÜMAY

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.08.2014
Tezin Savunma Tarihi : 28.08.2014**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Celal DURAN

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Süreyya Oğuz TÜMAY Tarafından Hazırlanan

**Cu(II), Ni(II) VE Pb(II)'NİN TRİAZOL TÜREVİ TOPLAYICILAR KULLANARAK
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ, SU VE GIDA
ÖRNEKLERİNDE FAAS İLE TAYİNLERİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 12/08/2014 gün ve 1564 sayılı kararıyla
oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

Üye : Doç. Dr. Celal DURAN

Üye : Doç. Dr. İbrahim ALP

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez çalışmam süresince bana değerli zamanlarını ayıran, desteğini, emeğini, bilgi ve tecrübesini hiçbir zaman benden esirgemeyen, değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Celal DURAN'a ilgisi, hoşgörüsü ve emekleri için teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, tüm özverisiyle bana destek olan hocam Sayın Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarıma esnasında laboratuvarını ben ve arkadaşlarımla kullanımına sunan değerli hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim ALP'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullandığım toplayıcıların sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştiren Sayın hocam, Yrd. Doç. Dr. Hakan BEKTAŞ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her konuda sürekli desteğini gördüğüm arkadaşlarım Yük. Kim. Hamit DEMİRCİ'ye ve Doktora öğrencisi Murat YAZAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim-öğretim hayatım boyunca destekçilerim olan, her zaman bana inanıp yanımda duran, bugünlere gelmeme en büyük katkıyı sağlayan canım babama, anneme, kardeşime ve diğer aile üyelerime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Süreyya Oğuz TÜMAY
Trabzon, 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)’nin Triazol Türevi Toplayıcılar Kullanarak Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi, Su ve Gıda Örneklerinde FAAS ile Tayinleri” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Celal DURAN’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda 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.

28.08.2014

Süreyya Oğuz TÜMAY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XI
KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği	2
1.3. Zenginleştirme Yöntemleri	2
1.3.1. Elektrolitik Biriktirme	3
1.3.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	3
1.3.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon	4
1.3.4. Buharlaştırma	4
1.3.5. Katı Faz Ekstraksiyonu	4
1.3.6. İyon Değişirme Yöntemi	5
1.3.7. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme Yöntemi	5
1.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi	6
1.4.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması	7
1.4.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri	8
1.4.3. Birlikte Çöktürme Yönteminin Diğer Yöntemlere Göre Avantajları	9
1.5. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar	10
1.5.1. Kirlenme	10
1.5.2. Element Kaybı	10
1.5.3. Tekniğin Basitliği ve Hızı	10
1.5.4. Örnek Miktarı	11
1.6. Eser Element Tayin Yöntemleri	11

1.6.1.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	11
1.6.1.1.	Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin Bölümleri	12
1.6.1.2.	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre'sinde Görülen Girişimler.....	13
1.6.1.2.1.	Fiziksel Girişimler	14
1.6.1.2.2.	Kimyasal Girişimler.....	14
1.6.1.2.2.1.	İyonlaşma Girişimi	14
1.6.1.2.2.2.	Az Uçucu Bileşiklerin Oluşumu.....	15
1.6.1.2.2.3.	Ayrışma Dengeleri.....	15
1.6.1.2.3.	Spektral Girişimler	15
1.6.1.2.4.	Zemin Girişimleri	16
1.6.1.2.4.1.	Çift Çizgi Düzeltme Yöntemi	16
1.6.1.2.4.2.	Sürekli Işın Kaynağı ile Düzeltme Yöntemi	16
1.6.1.2.4.3.	Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme.....	17
1.6.1.2.4.4.	Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme	17
1.6.2.	Alevli AAS ile Elementlerin Analiz Yöntemleri	18
1.6.2.1.	Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	18
1.5.3.4.	Standart Ekleme Yöntemi	18
1.6.3.	Analitik Değerlendirme Ölçütleri.....	19
1.6.3.1.	Kalibrasyon Duyarlılığı.....	19
1.6.3.2.	Doğruluk	20
1.6.3.3.	Kesinlik	20
1.6.3.4.	Gözlenebilme Sınırı	20
1.6.3.5.	Tayin Sınırı.....	20
1.6.3.6.	Dinamik (Doğrusal) Aralık	21
1.7.	Çalışmada Zenginleştirilen Ağır Metaller.....	21
1.7.1.	Bakır.....	21
1.7.2.	Nikel.....	22
1.7.3.	Kurşun.....	22
1.8.	Literatür Özeti	23
1.8.1.	İnorganik Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini Çalışmaları.....	23
1.8.2.	Organik Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini Çalışmaları.....	24

1.8.2.1.	Taşıyıcı Element İlavesi ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini Çalışmaları	24
1.8.2.2.	Eser Elementlerin Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Tayini Çalışmaları	26
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	28
2.1.	Cihazlar	28
2.2.	Reaktifler	28
2.3.	Çözeltilerin Hazırlanması	30
2.3.1.	Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	30
2.3.2.	Toplayıcı Çözeltisinin Hazırlanması	31
2.3.3.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	31
2.4.	Geliştirilen Yöntemler	31
2.5.	Çevresel Numunelerin Alındığı Yerler	32
2.6.	Çevresel Numunelerin Analizi	32
3.	BULGULAR	34
3.1.	Geliştirilen Yöntemlerin Metal İyonları Geri Kazanımına Etkisi	34
3.2.	Analit İyonlarının Geri Kazanımına Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonları	37
3.2.1.	Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi	37
3.2.2.	Geri Kazanım Üzerine Toplayıcı Miktarının Etkisi	39
3.2.3.	Geri Kazanım Üzerine Bekleme Süresi, Santrifüj Hızı ve Süresinin Etkisi ..	41
3.2.4.	Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi	47
3.2.5.	Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	50
3.2.6.	Yabancı İyon Etkisi	51
3.2.7.	Metot Validasyonu	53
3.2.7.1.	Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları	53
3.2.7.2.	Katı Numunelere Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları	55
3.2.7.3.	Sertifikalı Referans Materyal Uygulamaları ve Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi	56
3.2.8.	Gerçek Numune Uygulamaları	58
4.	TARTIŞMA	60
5.	SONUÇLAR	66
6.	KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Cu(II), Ni(II) VE Pb(II)'NİN TRIAZOL TÜREVİ TOPLAYICILAR KULLANARAK
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ, SU VE GIDA
ÖRNEKLERİNDE FAAS İLE TAYİNLERİ

Süreyya Oğuz TÜMAY

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Celal DURAN
2014, 76 Sayfa

Bu çalışmada, Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının spektrofotometrik tayini öncesi, taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (TEİBÇ) yöntemi ile sulu çözeltilerden seçimli ve eş zamanlı ayrılabilirliği ve zenginleştirilebilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan; Cu(II) ve Ni(II)'in 2- $\{4-[2-(1H\text{-}indol\text{-}3\text{-}il)etil]-3-(4\text{-}klorobenzil)-5\text{-}okso\text{-}4,5\text{-}dihidro\text{-}1H\text{-}1,2,4\text{-}triazol\text{-}1\text{-}il\}-N'\text{-}(piridin\text{-}2\text{-}ilmethyliden)asetohidrazid (T1) toplayıcı çökeleğiyle pH 8.0'da, Cu(II) ve Pb(II)'in 2- $\{4-[2-(1H\text{-}indol\text{-}3\text{-}il)etil]-3-(4\text{-}metilbenzil)-5\text{-}okso\text{-}4,5\text{-}dihidro\text{-}1H\text{-}1,2,4\text{-}triazol\text{-}1\text{-}il\}-N'\text{-}(fenilmetiliden)asetohidrazid (T2) toplayıcı çökeleğiyle pH 7.0'da TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılabileceği görülmüştür. Geliştirilen yöntemlerin optimizasyonu için pH, toplayıcı miktarı, numune hacmi, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi gibi deneysel şartların geri kazanıma etkisi incelenmiştir. Tayini yapılacak analitlerle birlikte bulunup girişim yapabilecek iyonların bozucu etkileri araştırılmıştır. Geliştirilen yöntemlerin analitik performansını değerlendirmek amacıyla, gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve bağıl standart sapma (BSS) hesaplanmıştır. Doğruluk testi için gerçek numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmış ve sertifikalı referans materyaller kullanılmıştır. Yöntem, çevresel su ve gıda numunelerine uygulanmış ve analit iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir.$$

Anahtar Kelimeler: Eser element, Ayırma ve zenginleştirme, Birlikte çöktürme, Taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme

Master Thesis

SUMMARY

PRECONCENTRATION OF Cu(II), Ni(II) AND Pb(II) WITH COPRECIPITATION METHOD BY USING TRIAZOLE DERIVATIVE COPRECIPITANTS AND THEIR DETERMINATIONS IN WATER AND FOOD SAMPLES BY FAAS

Süreyya Oğuz TÜMAY

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Celal DURAN
2014, 76 Pages

In this study, the selective and simultaneous separation and pre-concentration of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) from aqueous solutions by carrier element free coprecipitation (CEFC) method before their spectrophotometric determinations have been evaluated. From the obtained results, it was seen that 2-{4-[2-(1H-Indol-3-yl)ethyl]-3-(4-chlorobenzyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl}-N'-(pyrrol-2-ylmethylidene)acetohydrazide (T1) can be used as an organic coprecipitant for the selective separation and pre-concentration Cu(II) and Ni(II) by CEFC method at pH 8.0, and 2-{3-(4-Methylbenzyl)-4-[2-(1H-indol-3-yl)ethyl]-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl}-N'-(phenylmethylene)acetohydrazide (T2) can be used for Pb(II) and Cu(II) at pH 7.0. For optimization of the developed methods, the effects of some experimental parameters such as pH, coprecipitant amount, sample volume, standing time, centrifugation rate and time were evaluated on the recovery of analyte ions. The interference effects of some anions and cations, which may present in the environmental samples together with the analyte ions, were examined. In order to evaluate the analytical performance of developed methods the detection limits (LODs), limit of quantification (LOQs) and relative standard deviations (RSD) were determined. For accuracy of method, spike tests were performed and the certified reference materials were used. The developed method were applied to environmental water and food samples, analyte ions were identified 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. Kalibrasyon grafiği.....	18
Şekil 2. Standart ekleme grafiği.....	19
Şekil 3. T1 toplayıcısının kimyasal yapısı.....	29
Şekil 4. T2 toplayıcısının kimyasal yapısı.....	29
Şekil 5. T1 ile metal iyonlarının geri kazanımı	35
Şekil 6. T2 ile metal iyonlarının geri kazanımı	36
Şekil 7. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi	38
Şekil 8. T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi.....	39
Şekil 9. Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine T1 toplayıcı miktarının etkisi	40
Şekil 10. Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine T2 toplayıcı miktarının etkisi.....	41
Şekil 11. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresinin etkisi.....	42
Şekil 12. T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine toplayıcı miktarının etkisi	43
Şekil 13. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi.....	44
Şekil 14. T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi.....	45
Şekil 15. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj hızının etkisi.....	46
Şekil 16. T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi.....	47
Şekil 17. Süzme Düzenegi.....	48
Şekil 18. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi	49
Şekil 19. T2 ile Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi.....	50

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Alev Sıcaklıkları.....	13
Tablo 2. Katı Numunelerin Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemiyle Çözünürleştirilmesi İçin Uygulanan Program.....	33
Tablo 3. pH'ın T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi	37
Tablo 4. pH'ın T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi	38
Tablo 5. T1 Toplayıcı Miktarının Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi	39
Tablo 6. T2 Toplayıcı Miktarının Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi	40
Tablo 7. T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Geri Kazanımına Bekleme Süresinin Etkisi	41
Tablo 8. T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımına Bekleme Süresinin Etkisi	42
Tablo 9. T1 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımına Santrifüj Süresinin Etkisi	43
Tablo 10. T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımına Santrifüj Süresinin Etkisi	44
Tablo 11. T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Geri Kazanımına Santrifüj Hızının Etkisi.....	45
Tablo 12. T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımına Santrifüj Hızının Etkisi	46
Tablo 13. T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Geri Kazanımını Üzerine Numune Hacminin Etkisi.....	48
Tablo 14. T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımını Üzerine Numune Hacminin Etkisi.....	49
Tablo 15. T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Tayinleri İçin TEİBÇ Yönteminin Analitik Ölçütleri.....	51
Tablo 16. T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Tayinleri İçin TEİBÇ Yönteminin Analitik Ölçütleri.....	51

Tablo 17.	T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(III) İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Yabancı İyon Etkisi	52
Tablo 18.	T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Yabancı İyon Etkisi	53
Tablo 19.	Bazı Çevresel Su Numunelerinin Matrikslerinden T1 Toplayıcısıyla Geri Kazanımın İncelenmesi	54
Tablo 20.	Bazı Çevresel Su Numunelerinin Matrikslerinin T2 Toplayıcısıyla Geri Kazanımına Etkisinin İncelenmesi	54
Tablo 21.	Bazı Katı Gıda Numunelerinin Matrikslerinin T1 Toplayıcısıyla Geri Kazanımına Etkisinin İncelenmesi	55
Tablo 22.	Bazı Katı Gıda Numunelerinin Matrikslerinin T2 Toplayıcısıyla Geri Kazanımına Etkisinin İncelenmesi	56
Tablo 23.	Geliştirilen T1 Toplayıcısı İle Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının TEİBÇ Yöntemiyle Seçimli Ayrılması Ve Zenginleştirilmesinde Standart Referans Materyal İle Test Edilmesi	56
Tablo 24.	Geliştirilen T2 Toplayıcısı İle Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının TEİBÇ Yöntemiyle Seçimli Ayrılması Ve Zenginleştirilmesinde Standart Referans Materyal İle Test Edilmesi	57
Tablo 25.	Geliştirilen T1 Toplayıcısı İle Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının TEİBÇ Yöntemiyle Seçimli Ayrılması Ve Zenginleştirilmesinde Standart Referans Materyalden Elde Edilen Sonuçların Öğrenci t-testi (student's t-test) İle İrdelenmesi	57
Tablo 26.	Geliştirilen T2 Toplayıcısı İle Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının TEİBÇ Yöntemiyle Seçimli Ayrılması Ve Zenginleştirilmesinde Standart Referans Materyalden Elde Edilen Sonuçların Öğrenci t-testi (student's t-test) İle İrdelenmesi	58
Tablo 27.	T1 Toplayıcısı ile Çevresel Numunelerdeki Cu(II) ve Ni(II) Seviyelerinin Tespiti	58
Tablo 28.	T2 Toplayıcısı ile Çevresel Numunelerdeki Cu(II) ve Ni(II) Seviyelerinin Tespiti	59
Tablo 29.	Geliştirilen Yöntemlerin Literatürde Bazı Birlikte Çöktürme Çalışmalarının Karşılaştırılması	64
Tablo 30.	Geliştirilen Yöntemlerin Literatürde Bazı Zenginleştirme Çalışmalarıyla Karşılaştırılması	65

KISALTMALAR DİZİNİ

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	: Bağlı 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)
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EPA	: Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi)
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
GS	: Gözlenebilme Sınırı
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)
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
nm	: Nanometre
SPE	: Solid Phase Extraction (Katı Faz Ekstraksiyonu)
TEİBÇ	: Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
POHBAT	: 3-phenly-4-o-hydroxybenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one
ppb	: partsper billion (milyarda kısım)
ppm	: partsper million (milyonda kısım)
TS	: Tayin Sınırı

UV	: Ultraviyole
XRFS	: X-Ray Fluorescence Spectrometry (X-Işınları FloresansSpektrometrisi)
XRDS	: X-Ray Diffraction Spectrometry (X-Işınları Difraksiyon Spektrometrisi)
ZF	: Zenginleştirme Faktörü
I_0	: Örnek kabına giren ışık şiddeti
I	: Örnek kabını terk eden ışık şiddeti
e	: Molar absorpsiyon katsayısı – molar soğuruculuk (L / mol.cm)
l	: Örnek kabının kalınlığı - ışığın çözelti içinde kat ettiği yol(cm)
c	: Çözeltinin molar derişimi (mol / L)
A	: Absorbans-soğurganlık
k	: Boltzmann sabiti($1,38 \times 10^{-16}$ J s)
T	: Sıcaklık (K)
E_j	: Uyarılmış düzey ile temel düzey arasındaki enerji farkı
N_j	: Uyarılmış atom sayısı
N_0	: Temel düzeydeki atom sayısı
P_j, P_0	: İstatistiksel faktörler

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Gelişen teknoloji ve endüstriyel faaliyetler bir yandan insanların yaşam şartlarını kolaylaştırırken bir yandan da canlıların yaşadığı ortamları kirletmektedir. Doğal kaynaklar bu yüzden tahrip olmakta ve bazı sorunlar gün yüzüne çıkmaktadır. Bu sorunlar nedeniyle eser ağır metal analizleri analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline gelmiştir. Çünkü bu sorunlar çevreye ve canlı metabolizmasına olumsuz etkiler göstermeye başlamıştır [1]. Eser ağır metal analizleri analitik kimyada olduğu kadar klinik biyoloji, fizik, çevre, ziraat bilimleri hammadde ve kalite kontrolünde de büyük bir öneme sahiptir.

Eser elementler, çok küçük derişimde oldukları için ancak enstrümental analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler. Bu yöntemlerde, cihazdan cihaza, elementten elemente, değişen birçok problem vardır. Tayin öncesi, analitin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Fakat tayin edildikleri ortamlarda eser elementler çok düşük derişimlerde olduklarından, doğrudan analiz edilmeleri zordur. Ayrıca eser elementlerle birlikte aynı ortamda bulunan türlerin analizi bozucu etki yaptığı bilinen bir problemdir ve bu probleme “matriks etkisi” denir. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Çünkü alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır [2,3].

Analiti uygun bir ortam içine alarak ve küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacı ile zenginleştirme-ayırma işlemleri uygulanır. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denilir.

Bu tez kapsamında, canlı organizmalara toksit etki yaptığı bilinen Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrik tayini öncesi taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (TEİBÇ) yöntemi ile sulu çözeltilerden seçimli, eş zamanlı ayrılabilirliği ve zenginleştirilebilirliği araştırılmıştır. Geliştirilen yöntemlerin optimizasyonu için analit iyonlarının geri kazanımı üzerinde etkili olabileceği düşünülen deneysel parametreler optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntemlerin analitik performansı değerlendirilmiştir. Yöntem, çevresel su ve gıda numunelere uygulanmış, analit iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir.

1.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği

Çeşitli atomik spektrofotometrik teknikler kullanılarak, eser elementlerin çevresel örneklerde doğrudan tayinlerinde analizi yapılacak olan eser element derişiminin, doğrudan tayin edilebilecek derişimden çok daha düşük derişimlerde olması sonucu anlamlı bir absorbans elde edilememesi, matriks elementlerinin bozucu etki göstermesi, numunenin oldukça toksik olması, eser elementin numunede homojen olarak dağılmaması ve kalibrasyon için gerekli olan standart çözeltilerin elde edilemeyişi gibi çeşitli problemlerle karşılaşılabilir [4,5].

Bu tür problemlerle karşılaşılması halinde, analizi yapılacak olan eser analitin hem uygun bir ortama alınması, hem de bulunduğu hacimden daha küçük bir hacimde toplanarak deriştirilmesi amacıyla bir ayırma ve zenginleştirme işlemi uygulanır [6,7].

1.3. Zenginleştirme Yöntemleri

Eser elementler, bozucu ortam bileşenlerinden zenginleştirme yöntemleri ile ayrılarak küçük hacim içerisine alınır, küçük hacim içerisine alındığı için aynı zamanda deriştirilir. Eser analizlerde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayinlerde elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlarla örnek ortamını benzetmek kolaylaştırılır, eser element derişimi artırılır, eser elementler zenginleştirme işlemenden önce bulunduğu karmaşık ortamdan daha saf ortama alındığından, ortamdaki gelebilecek girişimlerin giderilmesi sağlanır [8,9]. Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde geri kazanma verimi (R) kriter olarak kullanılır.

$$\% R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada;

Q_0 : Örnekte bulunan analit miktarı

Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analit miktarıdır.

İdeal bir ayırma için R, % 100 olmalıdır. Pratikte % 99'dan büyük bir geri kazanma değerine ulaşmak mümkün değildir. %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

Eser elementlerin, buldukları bozucu ortamlardan kurtarılması ve deriştirilmesi amacıyla birlikte çöktürme [10,11], sıvı-sıvı ekstraksiyonu [12], katı faz ekstraksiyonu [13], elektrokimyasal yöntemler [14], iyon değiştirme [15], buharlaştırma [16] ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu [17] gibi ayırma ve zenginleştirme yöntemleri günümüzde yaygın bir şekilde uygulanmaktadır.

1.3.1. Elektrolitik Biriktirme

Eser metallerin elektrolizle bir elektrod üzerinde toplanıp, daha sonra küçük hacimler içine sıyrılarak alınması ile yapılan zenginleştirme yöntemidir. Uygun şartlar sağlanılarak eser metallerin çalışma elektrodu üzerinde birikmeleri sağlanır. Analiz Faraday'ın elektroliz kanununa dayanır. Metal iyonlarının elektrolitik biriktirilmelerine elektrodun türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli ve örneğin bileşimi etki eder. Çalışma elektrodu olarak cıva elektrodu ve platin elektrodu kullanılabildiği gibi, platin alaşımları karbon çubuk elektrotlarda kullanılmaktadır [18,19].

1.3.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), yüzey aktif maddelerin varlığında gerçekleştirilen ve metallerin hidrofobik komplekslerinin oluşturulmasından sonra ayırma ve ön deriştirilmeleri için kullanılan bir zenginleştirme işlemidir [20,21]. Yöntemin temeli, sulu çözeltilerde miseller oluşturmak için iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin kullanılarak bulutlanma noktası sıcaklığı olarak bilinen sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra çözeltilinin bulanıklaşarak yüzey aktif madde derişiminin daha düşük olduğu sulu faz ve yüzey aktif maddece zengin faz olan yoğun fazın ayrımının gerçekleşmesine dayanır [22].

Ön deriştirme kapasitesinin yüksek verimle gerçekleşmesi ve yüzey aktif madde miktarının ayarlanarak zenginleştirme katsayısının değiştirilmesi gibi avantajları vardır. Ancak, yüzey aktif maddece zengin fazın organik veya sulu bir çözücü ile seyreltilerek cihaza verilmesi gerekir. Çünkü yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesi fazladır ve bu da bazen FAAS ile analizlerde organik matriksinden kaynaklanan girişimlerde neden olabileceği gibi zenginleştirme faktörünü de etkiler [23].

1.3.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin temeli, birbiriyle karışmayan iki farklı çözücü arasında analitin bu çözücülere olan 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. Sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları halinde organik faza geçerek zenginleştirme gerçekleştirilir. Ekstraksiyon sistemlerinde seçimlilik, deneysel değişkenlerden yararlanılarak sağlanır [24,25]. Zenginleştirme işlemi sırasında oluşabilecek ayrılması zor emülsiyonlar, tehlikeli organik çözücülerin kullanılması, tek dozluk atıklar ve çeşitli cam malzeme ihtiyacının oluşu yöntemin dezavantajları arasındadır.

1.3.4. Buharlaştırma

Buharlaştırma (uçurma) ile zenginleştirme işlemi, kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülen bazı elementler için son derece uygundur. Buharlaştırma ile zenginleştirme, ya matriksin ya da eser elementin uçurulması olarak iki şekilde yapılabilir. Bu yüzden matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkının yüksek olması gerekir. Ancak metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri inorganik eser analizinde yaygın değildir [26].

1.3.5. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyon yöntemiyle metal iyonların zenginleştirilmesi, geniş yüzey alanına ve adsorplanma özelliğine sahip adsorban maddeler kullanılarak çözeltide bulunan iyon ya da moleküllerin bu maddeler üzerinde biriktirilmesiyle gerçekleştirilir. Biriktirilen şelatlar, ilk baştaki çözelti hacmine göre daha düşük hacimdeki bir çözücü ile kolondan elüe edilerek zenginleştirme işlemi gerçekleştirilir [27].

Sıvı – sıvı ekstraksiyonu yönteminin çok zaman alması, maliyetin yüksek olması, fazla miktarda çözücü harcanması, uygulama esnasında çözücünün yeteri kadar uzaklaştırılmaması nedeniyle bu metoda alternatif olarak katı faz ekstraksiyonu (solid phase extraction, SPE) yöntemi geliştirilmiştir [28]. Bu amaçla en yaygın kullanılan

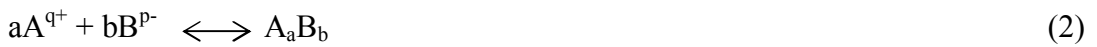
adsorbanlar, gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip olan polimerik yapıdaki amberlit türü reçinelerdir [29,30].

1.3.6. İyon Değişirme Yöntemi

İyon değişirme işlemi, eser elementlerin zenginleştirilmesinde de geniş çapta uygulanmaktadır. Bu teknikte yüksek miktarda eser element çözeltileri iyon değiştirici reçinelerden geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır ve eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Eser elementin dağılma katsayısının büyük, matriks elementin dağılma katsayısının küçük olması istenir ve bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği, değişirme hızı ve uygun elüent bulunması dikkate alınmalıdır. Bu yöntemde iyon değiştirici reçineler olarak, çözelti ortamında çözülmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddeler kullanılır [31].

1.3.7. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme Yöntemi

Eser analizde zenginleştirme yöntemi olarak yaygın bir şekilde kullanılmakta olan çöktürme işlemi kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskisidir. Zenginleştirilmek istenen metal iyonunu içeren çözeltilere çöktürücü reaktif eklenir ve aşağıdaki reaksiyona göre, metalin suda çözünmeyen bileşiği oluşturulur:



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

$$K_{çç} = [A^{q+}]^a \cdot [B^{p-}]^b \quad (3)$$

şeklinde ifade edilir. Çöktürücü reaktif, çöktürme ile zenginleştirmede, ayrılacak element için seçici olmalıdır. Uygun pH değeri ayarlanılarak ya da analite bağlı olarak maskeleyici reaktif kullanılarak seçimlilik sağlanabilir. Çökmenin başlaması için çökeleğe ait iyonlar

çarpımı, çözünürlük çarpımı değeri olan $K_{çç}$ 'yi aşmalıdır yani başka bir deyişle çözelti çökelek iyonları ile aşırı doyurulmalıdır.

Birlikte çöktürmede, deney şartları altında sıvı faz içinde çözünen maddelerin organik ya da inorganik özellikteki taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek denilen bir çökelek oluşturularak eser elementlerin çözeltiden çökelek üzerinde safsızlık olarak biriktirilmesi sağlanır. Birlikte çöktürme olayı çöktürme ile yapılan işlemlerde istenmeyen bir olayken eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır. Bu olayın mekanizması; karışık kristal oluşumu (Inclusion), hapsetme (Occlusion), mekanik sürüklenme ve adsorpsiyon ile açıklanır. Toplayıcı çökelekler organik ya da inorganik karakterde olsa da bazı elementler çözeltiden grup şeklinde veya spesifik olarak izole edilebilirler. Grup biriktirmesi, eğer analiz basamağı aynı anda çok elementi analiz etmeye uygun ise tercih edilen bir işlemdir.

1.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yönteminde, çökeltme pH'sı denetlenerek seçicilik sağlanır ve eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenlerde ayrılabilir. Birlikte çöktürme ile eser elementlerin kantitatif olarak ayrılıp zenginleştirilmesinde, toplayıcı adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Çökelek oluşumu sırasında birlikte çökme yöntemiyle zenginleştirilmesi istenilen eser elementler çözeltide çökelek üzerinde adsorplanır. Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının ortam bileşenlerinden ayrılması ve deriştirilmesi sağlanır. Taşıyıcı miktarının fazla olmaması sağlanarak girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonu engellenir. Bu yüzden, örnek çözeltisine yeterli miktarda çökelek oluşmasını sağlayacak kadar taşıyıcı ilave edilmelidir. Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltiden ayrılır. Daha sonra uygun bir analiz tekniği kullanılarak analitlerin tayini gerçekleştirilir [32].

Geleneksel çöktürme teknikleri kullanılarak, sulu çözeltide 1 mgL^{-1} 'den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementleri kantitatif olarak çöktürmek genellikle zor veya mümkün değildir. Birlikte çöktürme yöntemi eser elementlerin zenginleştirilmesinde genellikle kullanılmaktadır çünkü eser element ile çöktürücü reaktifin oluşturacağı bileşiğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa dahi, çözeltide kolloidal çökeleklerin oluşumu geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller.

1.4.1. Birlikte Çökmenin Mekanizması

Deney şartları altında çözeltideki eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli bir çökelek üzerinde, meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasına birlikte çöktürme denir. Bu olay çökeleğin çok saf olarak elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir durumdur. Birlikte çöktürme yöntemi eser analizde geniş uygulama alanı bulmaktadır. Eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanılan bu terim, ana bileşenlerin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır [33]. Literatürdeki çalışmalarda ortaklanmamış elektronları fazla olan element atomu içeren bileşiklerin birlikte çökmeye daha müsait olduğu zannedilmektedir. Birlikte çöktürme olayının mekanizması net olarak bilinmemekle birlikte genellikle karışık kristal oluşumu, hapsedme, adsorpsiyon ve mekanik sürüklenme ile açıklanmaktadır.

Karışık kristal oluşumu (Inclusion); bir katının kristal örgüsünde bulunan iyonlardan birinin, başka bir element iyonu ile yer değiştirmesi şeklinde açıklanır. Bu yer değiştirmenin meydana gelebilmesi için, iki iyonun aynı yüke sahip olması ve büyüklükleri arasındaki farkında %5'ten fazla olmaması gerekir. KR ve TR bileşiklerinde K ve T'nin iyon yarıçapları birbirinden çok farklı olmadığı zaman, matriks çökeleği KR'in iyonik kristal yapısındaki K matriks iyonu (K, T) R karışık kristalini oluşturmak üzere aynı işaretli T iyonu 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. K ve T'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 BaSO₄ toplayıcı çökeleği ile eser Pb'un birlikte çöktürülmesi verilebilir.

Hapsedme (Occlusion); hızlı kristal büyümesi esnasında oluşan boşluklarda bir bileşiğin hapsedilmesidir. 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. Hapsedme oluşumu için büyük kristal çökeleklerden çok kolloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok da hızlı çöktürmeler daha uygundur.

Aksi takdirde yavaş çöktürmeler genellikle hapsedmeyi önler ve saf çökeleklerin oluşumuna izin verir.

Yüzey adsorpsiyonu; zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmış 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. Örneğin; $PbSO_4$ eser iyonları $CaSO_4$ kristal yüzeyinde adsorplanırlar.

Mekanik sürüklenme: Çökeleğin büyümesi sırasında kristallerin birbirine yaklaşması olayının meydana gelmesi ve birkaç kristal biraraya gelirken çözeltinin bir kısmını katı içerisinde küçük bir cepte hapsedip çökelekle birlikte sürüklemesidir.

1.4.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri

Birlikte çöktürme yöntemiyle inorganik veya organik yapılu büyük yüzeyli toplayıcı çökelekler oluşturulur. Toplayıcı çökeleklerin inorganik veya organik karakterli olması ile grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilir. Analiz basamağında grup biriktirilmesinin tercih edilebilmesi için, aynı anda çok elementin tayin edilmeye müsait olması gerekmektedir. Genel olarak birlikte çöktürme yönteminde inorganik taşıyıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ve organik taşıyıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligantlar) olarak iki reaktif türü kullanılır. İnorganik taşıyıcı reaktifler anyonik kompleksler yapan SCN^- , Cl^- , Br^- gibi ligantlar olabilir. Organik taşıyıcı reaktifler ise suda az çözünen veya hiç çözünmeyen organik bileşiklerdir [34].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla, birlikte çöktürme yönteminde kullanılan toplayıcı çökeleklerle başarılı bir çalışma yapmak için bu çökeleklerin kolayca süzülebilme ve yıkanabilme, çökelek miktarının süzme gibi işlemlerde zorlanılmaması için yeterince büyük, aynı zamanda da eser elementlerin tamamını çöktürmek için gerektiği kadar çok küçük olma, analiz basamağında bozucu girişim yapmama gibi özelliklere sahip olması gerekir.

Genel olarak oluşan toplayıcı çökeleğin kimyasal yapısına bağlı olarak birlikte çöktürme yöntemi iki kısma ayrılmaktadır:

- 1) İnorganik birlikte çöktürme
- 2) Organik birlikte çöktürme

- a) Taşıyıcı element kullanılarak gerçekleştirilen organik birlikte çöktürme
- b) Taşıyıcı element kullanılmadan gerçekleştirilen organik birlikte çöktürme

İnorganik birlikte çöktürmede; itiryum [35], seryum [36], alüminyum [37], talyum [38] ve erbiyum [39] gibi metallerin hidroksitleri oluşturularak, tayini yapılacak olan eser elementler inorganik karakterli toplayıcı çökelek üzerinde biriktirilir. Taşıyıcı element kullanılarak gerçekleştirilen organik birlikte çöktürme yönteminde ise, ortama fazla miktarda Cu, Ni, Co ve Bi gibi taşıyıcı element ilave edilerek, 4-metilpiperidintiyokarbamat [40], 5-kloro-2-hidroksikinolin [41], 2-merkaptobenzotiyazol [42], 2-nitrozo-1-naftol-4-sülfonikası [43] ve 8-Hidroksikinolin [44] gibi ligantlarla organik karakterli toplayıcı çökelekler oluşturulur ve eser elementler bu çökelekler üzerinde biriktirilir. Taşıyıcı element ilavesiyle gerçekleştirilen birlikte çöktürme yöntemlerinin her ikisinde de çökelek oluşumu için ortama çok fazla miktarda ilave edilen taşıyıcı elementin analiz aşamasında tayini bozucu (girişim) etkileri olabilir.

Literatüre son zamanlarda yeni bir yöntem olarak kazandırılan “taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (TEİBÇ)” birçok yönden taşıyıcı element kullanımıyla gerçekleştirilen klasik birlikte çöktürme yöntemlerinden daha avantajlıdır [45,46]. Yöntemde; çökelek oluşumu için ortama bir taşıyıcı element ilavesi gerekmezken dimetilsülfoksit, alkol, aseton ve asetonitril gibi organik bir çözücüde çözünen ancak suda çözünmeyen ya da çok az çözünen, organik bir bileşik birlikte çöktürme ajanı olarak kullanılır. Böylece taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik riski ortadan kaldırılmış olur ve yöntem daha az kimyasal kullanımını gerektirdiğinden çevre dostudur.

1.4.3. Birlikte Çöktürme Yönteminin Diğer Yöntemlere Göre Avantajları

Diğer zenginleştirme yöntemlerine göre birlikte çöktürme yönteminin, seçimli zenginleştirmeye imkân sağlaması, uygulamasının hızlı ve basit olması, grup çöktürme yapılabilmesi, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesi, çevre dostu olması gibi avantajları vardır.

1.5. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Sonsuz küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesi teorik olarak düşünülebilir. Ancak pratikte aşığıda açıklanan birtakım sınırlamalar yüzünden bu pek mümkün değildir [30,47].

1.5.1.Kirlenme

Kirlenme, tayini yapılacak örneğe ayırma işlemleri esnasında farklı kaynaklardan analit içeren yabancı maddelerin girmesidir. Bu problem, laboratuvar atmosferi dâhil olmak üzere birçok kaynaktan gelebilir. Kirlenmeyi belirlemek amacı ile analit olmaksızın ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek “ kör deneme ” yapılır.

1.5.2. Element Kaybı

Buharlaşıma, tam olmayan ayırma, araştırcının dikkatsiz çalışması ve kullanılan malzemelerin çeperlerindeki adsorpsiyon sonucu eser elementlerin bir kısmı ayırma işlemleri esnasında kayba uğrayabilir. Genelde çok düşük derişimlerdeki eser elementlerin kaybı bağıl olarak daha fazla olur ve analizin doğru bir şekilde yapılmasını önler.

1.5.3. Tekniğin Basitliği ve Hızı

Uygulanacak işlemlerin sayısının artması daha fazla reaktifte ihtiyacı ve zaman kaybını artırır. Bu ihtiyaçlar sonucu kullanılan fazla reaktifler ise kirlilik riskini artırır. Ön işlemlerin uygulanması sırasında analit derişimi düştükçe de çeşitli problemlerle karşılaşılır. Bu nedenle analiz sırasındaki işlem basamakları amaca yönelik olarak mümkün olduğu kadar az tutulmalı ve yapılan çalışmalar hızlı olmalıdır.

1.5.4. Örnek Miktarı

Tayini yapılacak örnek miktarı, örnekleme ve işlem güçlükleri nedeniyle sınırlıdır. Nadir bulunan doğal ve yapay maddeler, saf metaller genellikle çok pahalıdır. Örnek büyüklüğü kullanılacak olan yöntem kadar, istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağımlıdır. Artan örnek miktarı, daha fazla reaktif gerektirdiğinden kirlenme riskini artırır. Eser elementlerin kullanılan örnek miktarı katı örnekler için ~0,1-10 gram, sıvı örnek için ~10-1000 mL'dir. Ancak bugün akışa enjeksiyon ve probe tekniklerinde örnek miktarı mikrolitre mertebesine kadar düşürülmüştür.

1.6. Eser Elemet Tayin Yöntemleri

UV-Vis spektrometrisi, X-Işınları Florans Spektrometrisi (XRFS), X-Işınları Difaksiyon 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 eser elementlerin tayini gerçekleştirilebilir. Eser element tayininde alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi; uygulamasının pratikliği, ucuz olması, analiz süresinin kısalığı, tayin sınırının düşüklüğü ve çok sayıda element için kullanılabilirliği açısından son yapılan çalışmalarda en yaygın kullanılan yöntemler arasındadır.

1.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), yüksek sıcaklıkta gaz halindeki element atomları tarafından elektromagnetik ışının absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işın kaynağından gelen elektromagnetik ışın demetinin ışın yoluna önce yüksüz hale sonra buhar haline getirilerek analiz edilecek atomun yollanmasıyla AAS ile tayin gerçekleştirilir. Işını absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden daha üst ve kararsız olan uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır [33].

Atomik absorpsiyon spektrometresinde gerçekleştirilmek istenen bir nicel analizin esası, Beer-Lambert yasasına dayanır. Ortama gelen ışımaya şiddeti, I_0 , ortamdan çıkan ışımaya

şiddeti, I ise I_0/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorptans (A) tayini yapılacak olan elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Absorptans Eşitlik 4'teki gibi verilir.

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.c \quad (4)$$

Burada: I_0 ; örnek kabına giren ışık şiddeti, I; örnek kabını terk eden ışık şiddeti, ϵ ; molar absorpsiyon katsayısı ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), l; örnek kabının kalınlığı - ışığın çözelti içinde kat ettiği yol (cm), c; çözeltinin molar derişimi (mol L^{-1}), A; Absorptans'tır.

Atomik absorpsiyon spektrometresi, klinik biyoloji, çevre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Gözlenebilme sınırı, numune matrisine ve kullanılan atomlaştırıcının türüne bağlıdır. Tipik bir alevde $\mu\text{g/mL}$, grafit fırında ise ng/mL 'dir. Bu gözlenebilme sınırı toprak, kaya, sediment gibi çevresel örneklerdeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilir [48,49]. Aletin kullanımı göreceli olarak kolaydır.

1.6.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin Bölümleri

Atomik absorpsiyon cihazında başlıca beş bileşen vardır.

1. Tayini yapılacak elemente ait dalga boyunda ışın veren bir ışın kaynağı
2. Örneğin atomlara dönüştürüldüğü bir absorpsiyon hücresi
3. Işın seçicilik için bir monokromatör
4. Işın şiddetini ölçen ve sinyali artıran bir dedektör
5. Cihaz tarafından işlendikten sonra okumayı gösteren bir gösterge

Işın kaynağı olarak oyuk katot lambaları, As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında ($< 200 \text{ nm}$) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için elektrotsuz boşalım lambaları en çok kullanılan lambalardır.

Alevli atomlaştırıcılar; uygun bir alev başlığı, yanıcı ve yakıcı gazların örneği atomlaştırmak için kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksektir ve yukarı doğru çıkıldıkça azalır. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları ve oluşturdukları sıcaklık Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Alev Sıcaklıkları

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık °C
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Diazotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Diazotoksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Doğal gaz	Hava	1800

Sıvı örnekleri, yanma gazları nedeniyle oluşan emme kuvveti ile kapilerde meydana gelen basınç farkı sonucu aleve kadar hızlı bir şekilde gönderen sistemlere sisleştirici denir.

Monokromatör; ışın kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışın elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir. Genel olarak ışının girdiği bir yarıık, toplayıcı bir mercek, aynalar ve bir çıkış yarığında oluşur. AAS'de monokromatör olarak filtre, prizma veya grating kullanılır.

Dedektör; AAS'de ışın sinyalini elektronik sinyale dönüştürmek için kullanılan düzeneklerdir. Genellikle fotoçoğaltıcı detektörler kullanılır.

1.6.1.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre'sinde Görülen Girişimler

Numune hazırlamadan atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya neden etkilere girişim denir. Girişimler kaynaklarına göre fiziksel, kimyasal, spektral ve zemin girişimleri olarak sınıflandırılır. Bu tür girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir. [50].

1.6.1.2.1. Fiziksel Girişimler

Alevli atomlaştırıcılarda daha çok gözlenen bu girişim analit çözeltisinin standart çözeltisiyle aynı olmayan, yoğunluğu, viskozitesi ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri yüzünden analit çözeltisinin ve standart çözeltisinin aleve geçiş hızlarının farklı olmasından kaynaklanır. Bu girişimi önlemek için çözelti seyreltilir veya serum analizinde olduğu gibi yüzey gerilimini azaltıcı yüzey aktif maddeler eklenir. Bu eklenen maddeden standart çözeltisine de aynı oranda konmalıdır. Başka bir çözüm ise standart ekleme yöntemi uygulamasıdır.

1.6.1.2.2. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, analiz edilecek elementin, atomlaştırıcı ortamındaki anyon, katyon veya radikallerden biri ya da birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor olan bileşikler oluşturması kimyasal girişim olarak tanımlanır.

Kimyasal girişimler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1.6.1.2.2.1. İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma girişiminde, iyonlaşma potansiyeli küçük olan Na, K ve Cs gibi elementler atomlaştırıcı sıcaklığında



tepkimesine göre kısmen iyonlaşır. Bu tür elementlerin sinyalinde, ortamdaki atom sayılarında, iyon oluşumu nedeniyle azalma gözlenir.

Bu tür girişimlerin önüne geçmek için ya düşük sıcaklıkta atomlaşma sağlanır ya da analiz elementlerinden daha kolay iyonlaşabilen bir element ilave etmek suretiyle ortamın elektron derişimi artırılır.

1.6.1.2.2.2. Az Uçucu Bileşiklerin Oluşumu

Analit ile uçuculuğu az bileşikler oluşturan ve böylece atomlaşmayı geciktiren anyonların girişimidir ve düşük sonuçlar elde edilmesine neden olur. Düşük uçuculuktaki türlerin oluşumundan dolayı girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklık kullanımıyla azaltılabilir veya giderilebilir. Alternatif olarak, analitle kararlı fakat uçucu tür oluşturarak girişimi önleyen koruyucu reaktifler kullanılır.

1.6.1.2.2.3. Ayrışma Dengeleri

Alev ve fırın içindeki ortam nedeniyle buralarda birçok ayrılma ve birleşme reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyonların büyük bir kısmı tersinir olduğu için termodinamik kanunlarıyla incelemek mümkündür.

Bu maddelerin spektrumlarının belirgin bir özelliğini alevdeki metal oksitler veya hidroksitlerin varlığından ortaya çıkan moleküler bantlar oluşturur. Bu bantlar, atom veya iyon çizgilerinden sıcaklık çok yüksek olmadıkça daha şiddetlidir. Buna karşılık alkali metallerin oksitleri ve hidroksitleri, nispeten düşük sıcaklıklarda bile çok kolay ayrıştığı için bu elementlerin çizgi şiddetleri yüksektir.

1.6.1.2.3. Spektral Girişimler

Spektral girişim, analiz elementinin rezonans hattı, örnekte bulunan diğer bir elementin başka bir hattına çok yakın ise, normal sonuçtan fazla bir değer ölçülür. Buna atomik spektral girişim denir. Bu tür girişimi önlemek için ya girişim yapan element ortamdan uzaklaştırılır ya da analitin ikinci bir hattında çalışılarak analiz yapılır.

Atomlaşma ortamında bulunan herhangi bir molekül veya radikalın soğurma bandı ya da emisyon bandı ile analiz elementinin rezonans hattı çakışıyorsa buna moleküler spektral girişim denir. Bu tür girişimi yok etmek için, analiz elementi çeşitli ayırma yöntemleriyle girişim yapan matriksten uzaklaştırılabilir. Zemin düzeltici sistemler kullanılabilir veya örnek seyreltilerek girişim yapan molekülün derişimi soğurma ya da emisyon yapmayacak düzeye indirilebilir.

1.6.1.2.4. Zemin Girişimleri

Zemin girişimleri, örnek çözeltilisinde bulunan moleküllerin ya da radikallerin ışını absorplaması analizde çok ciddi sorunlara yol açmasıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır.

Oyuk katot lambasından gelen ışık, atomik olmayan türler tarafından absorplanarak veya saçılarak, absorpsiyon sinyalinde beklenmeyen artışlara sebep olur. Zemin girişimlerin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve kaynak self-ters çevirmeye dayanan zemin düzeltme (Smith-Hieftje) yöntemidir.

1.6.1.2.4.1. Çift-Çizgi Düzeltme Yöntemi

Absorbans değerlerinin iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanan çift-çizgi düzeltme yönteminde birinci ölçüm analizi yapılan elementin ışını bağıl olarak en fazla absorpladığı dalga boyunda yapılır, ikinci ölçüm ise analizi yapılan elementin atomlarının absorbans yapmayacağı fakat analit elementinin rezonans dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Elde edilen birinci absorbans değeri, analit elementinin atomlarının absorbansı ile zemin girişimi yapan türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. Elde edilen ikinci absorbans, sadece zemin girişimine neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir.

1.6.1.2.4.2. Sürekli Işın Kaynağı İle Düzeltme Yöntemi

Bu teknikte, oyuk katot lambanın yanında ultraviyole bölgesindeki sürekli ışın kaynağını olarak döteryum lamba kullanılır. Sürekli ışın kaynağı ve oyuk katot lambasından gelen ışınlar yol üzerindeki ışın kesicinin tasarımı sayesinde, atomlaştırıcıdan sıra ile geçerler ve böylelikle döteryum ışının absorbansı, analit ışınının absorbansından kolaylıkla çıkarılır.

1.6.1.2.4.3. Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme

Zeeman etkisi, kuvvetli magnetik alana tutulan atomik bir buharın atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan yarıma olarak bilinmektedir. Yeni oluşan çizgilerin absorpsiyonlarının toplamı, onların oluştuğu orijinal çizginin absorpsiyonuna tam olarak eşit olmak üzere, bu çizgiler biri diğerinden 0,01 nm kadar ayrılır.

Bu girişimi düzeltmek için oyuk katot lambanın önüne bir ışık bölücü polarizör yerleştirilir, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya arka arkaya polarizasyon düzlemleri birbirine dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π bileşeni ve bir σ bileşeni ile etkileşerek absorpsiyon verir. π bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorpsiyonları toplamı, σ bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorpsiyonu ölçülür ve bu iki ölçüm farkı, sonuç olarak düzeltilmiş absorpsiyon verir.

1.6.1.2.4.4. Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme

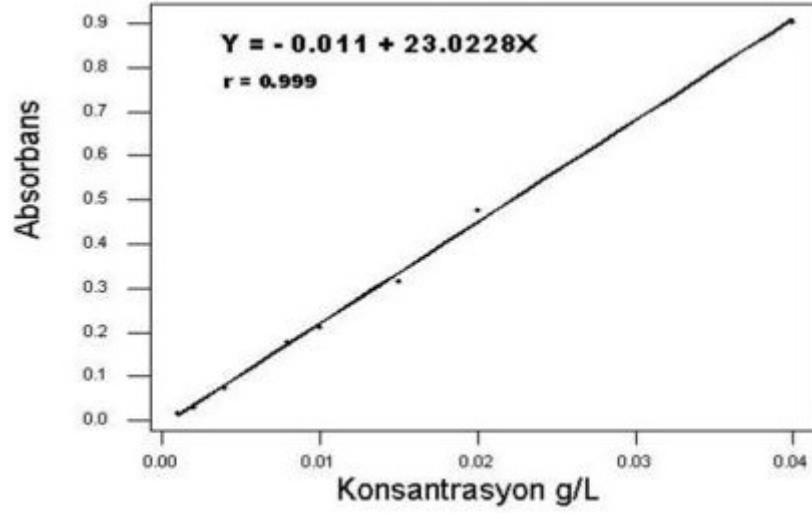
Çoğu zaman Smith-Hieftje zemin düzeltme yöntemi, Zeeman zemin düzeltmenin avantajlarının çoğunu sunmaktadır. Yöntemin temeli, yüksek akımlarda çalıştırılan oyuk katot lambadan yayılan ışının self-absorpsiyonu veya self-ters çevirmeye dayanır.

Lamba değişimli olarak düşük ve yüksek akımlarda çalıştırmak üzere programlanır ve böylece düzeltilmiş absorpsiyon elde edilir. Düşük akım çalışması boyunca toplam absorpsiyon ve absorpsiyon pikindeki ışının minimumda olduğu zamanki ikinci devre boyunca ölçülerek zemin absorpsiyonu ölçülür. Düzeltilmiş değer vermek üzere toplamdan, zemin absorpsiyonu veri algılama sistemi çıkarılır. Yüksek akımda çalışan kaynağın, akım azaltıldığı zaman normale dönüşü, milisaniyeler mertebesinde gerçekleşir. Ölçüm işlemleri, yeterli sinyal/gürültü oranı vermek üzere yeterince tekrarlanır.

1.6.2. Alevli AAS ile Elementlerin Analiz Yöntemleri

1.6.2.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde bütün kantitatif analizler Lambert-Beer yasası temel alınarak yapılır. Derişimleri kesin ve tam olarak bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon doğrusu (Şekil 1) elde edilir ve örneğin absorbansı ölçülür, grafik yardımıyla analizi yapılan elementin derişimi bulunur.



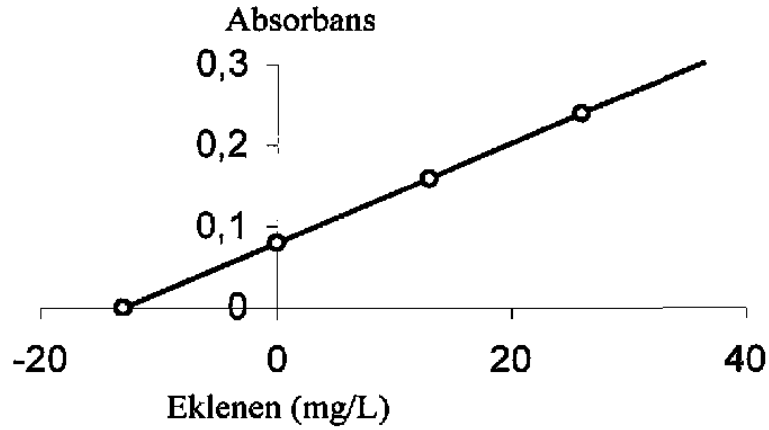
Şekil 1. Kalibrasyon grafiği

1.6.2.2. Standart Ekleme Yöntemi

Analit genellikle numunede birlikte bulunduğu ortamdan yani matriksten tamamen ayıramaz ve bulunduğu matriks bazı durumlarda analitin sinyalleri ya arttırarak ya da azaltarak girişime neden olur. Bu girişimin etkisi kalibrasyon grafiği çizilerek giderilemez. Çünkü kalibrasyon grafiği standart çözeltilerle çizilir ve standart çözeltiler tamamen temiz ve saf bir matrikse sahiptir. Numune ve standartın matriksi birbirine benzemediği için sonuçların doğruluğu ve güvenilirliği azalır. Dolayısıyla matriksin bu etkilerinden kurtulmak ve numune matriksi ile standartların matrikslerini birbirine benzetmek amacıyla kullanılan uygun bir yöntem standart ekleme yapmaktır.

Standart ekleme yönteminin uygulanmasında içinde ne tür bozucu etkilerin olduğu bilinmeyen numunenin bilinen bir hacmine, yine bilinen hacimde ve belli derişimlerde standart çözeltiler ilave edilir. Böylece numune ile standartlar birbirinin sahip olduğu matrikse sahip olur ve bunun sonucu olarak matriks etkisi giderilmiş olur.

Sonucun güvenilir olabilmesi için eklenen standart sayısının arttırılması gerekir. Ancak tek standartla yapılan standart ekleme yönteminde doğrusal bir grafik çizmeden de direkt sonuca gidilebilir. Çoklu standart eklemede bir seri ölçülü balonların herbirine önce belli hacimde numune çözeltilisi koyulur 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. Böylece tüm matriksleri birbirine benzetilerek elde edilen yeni çözeltilerin absorbansları sırayla ölçülür. Daha sonra alınan sinyallere karşılık eklenen standartların son derişimleri arasında doğrusal bir grafik (Şekil 2) çizilir.



Şekil 2. Standart ekleme grafiği

1.6.3. Analitik Değerlendirme Ölçütleri

1.6.3.1. Kalibrasyon Duyarlığı

Ölçülen absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır.

1.6.3.2. Doğruluk

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya gerçek kabul edilen değere yakınlığını ifade eder. Belirli bir işareti vardır ve doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimiyle ifade edilir.

$$\text{Mutlak hata} = E = X_i - X_t \quad (6)$$

$$\text{Bağıl hata} = E_r = \frac{X_i - X_t}{X_t} \quad (7)$$

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

1.6.3.3. Kesinlik

Kesinlik, ard arda yapılan ve tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine yakınlığını gösterir ve ölçümlerin tekrarlanabilirliğinin ölçüsüdür. 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.

1.6.3.4. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve derişim birimiyle verilir. Pratikte gözlenebilme sınırı, en az 10 tanık çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının üç katı alınarak hesaplanır.

1.6.3.5. Tayin Sınırı

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

1.6.3.6. Dinamik (Doğrusal) Aralık

Dinamik (doğrusal) aralık, sinyalin derişim ile doğrusal olarak arttığı veya azaldığı aralığa denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve duyarlık azalır. Tayin sınırı ile eğriselliğin başladığı nokta arası birçok yöntem için dinamik aralık olarak kabul edilir.

1.7. Çalışmada Zenginleştirilen Ağır Metaller

1.7.1. Bakır

Bakır; genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından “Atmofil” (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır ayrıca bakır “Lithofil” (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılıbilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1’i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çökelir [51]. Bakırın endüstriyel alanda kullanımı son yıllarda hızla gelişmiştir. Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan insanlar, çoğu kişilere oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakır vücumuza alırız. Bakır, çevresel olarak çok düşük seviyelerde kendiliğinden oluşmaktadır ve vücut metabolizması için gerekli olan bir eser element olduğu için, belli miktarlarda vücuda alımı gereklidir. Ancak fazla miktarda bakır alınımı baş ve karın ağrılarına, burun, ağız ve göz tahrişine, baş dönmesine, kusmaya ve ishal gibi ciddi sorunlara yol açabilir [52]. Bakırın çok yüksek miktarda alınımı ise karaciğer hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilmektedir [53]. Türk Standartları Enstitüsü (TSE), ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve 7 Mart 2013 tarihli resmi gazetede yayımlanan ağılık Bakanlığı İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik tarafından içme sularında müsaade edilebilecek maksimum bakır miktarı sırasıyla, 2,0, 1,0 ve 2,0 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir [54,55].

1.7.2. Nikel

Nikel dövülebilen ve ısıtıldığı zaman kırılmadan uzayabilen bir maden olmakla birlikte kullanılan madenlerin de en sertidir. Yer'in yüzeyinde pek bol değildir; göktaşlarında saf halde bulunur. Çıkartıldığı maden ocaklarında başka madenlerle karışık haldedir.

Saf nikel özellikle sağlamlığı nedeniyle kullanılır. Kimyasal etkenlerden etkilenmez, hava değişimlerinden bozulmaz. Bu özelliği yüzünden nikel, birçok alaşım türünün yapımında aranan bir elemandır. Bu alaşımlardan bazılarında yüksek oranda nikel bulunur ve sanayide pek çok yerde kullanılır [56]. Belli derişim seviyesinde nikelin vücuda alınması gereklidir; fakat aşırı dozda alınırsa insan sağlığı için tehlikeli sonuçlara neden olmaktadır. Nikelin vücuda alınımı özellikle kirli topraklardan elde edilen sebzelerin yüksek oranda tüketilmesiyle artmaktadır [57,58]. Fazla miktarda nikelin 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 [59,60]. 7 Mart 2013 tarihli resmi gazetede yayımlanan Sağlık Bakanlığı İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik tarafından içme sularında müsaade edilebilecek maksimum nikel miktarı $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ olarak belirtilmiştir [55].

1.7.3. Kurşun

Kurşun insan sağlığına en çok zarar veren, atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920'lerde kurşun bileşikleri (kurşun tetraetil $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayılımında önemli rol oynamıştır (227.250 ton/yıl ABD).

Kurşun, biyolojik olarak parçalanamaz ve toksik olmayan bir forma çevrilemez. Kurşun, insan vücuduna; gıdalardan, sudan, havadan alınabilir ve gıda zinciri yolu ile akciğerlere kadar ulaşır. Akciğerlerde yavaş yavaş absorbe edilerek kana karışır. Kan yolu ile önce karaciğer, sonra beyin ve kas gibi yumuşak dokulara taşınır. Bir nevi nörotoksin olan kurşun, anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit

edilmiştir. Çok eski iskeletler üzerinde yapılan çalışmalar günümüz insanı kemiklerinde, atalarımızınkinin 500-1000 katı kadar fazla kurşun bulunduğunu göstermektedir [61,62]. Dünya Sağlık Örgütü sınıflandırmasına göre (1995) kurşun 2. sınıf kanserojen gruptadır [63]. TSE, EPA ve 7 Mart 2013 tarihli resmi gazetede yayımlanan Sağlık Bakanlığı İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik tarafından içme sularında müsaade edilebilecek maksimum kurşun miktarı sırasıyla 0.05 mg.L^{-1} , 0.05 mg.L^{-1} ve $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ olarak belirtilmiştir. [54,55].

1.8. Literatür Özeti

1.8.1. İnorganik Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini Çalışmaları

İtriyum fosfatla Fe(III), Pb(II) ve Bi(III)'ün birlikte çöktürülerek ayrılması, zenginleştirilmesi Kagaya vd. ICP-AES ile Co(II), Ni(II) ve Cu(II) matrikslerinde gerçekleştirilmiştir. pH; 3'te bu metallerin itriyum fosfatla birlikte çöktürülerek ayrılmalarını incelemişler ve Fe(III), Pb(II) ve Bi(III) iyonlarının itriyum ile kantitatif olarak birlikte çöktürülerek ayrılabilirdiğini tespit etmişlerdir. Yöntem için gözlenebilir sınırları Fe(III), Pb(II) ve Bi(III) için sırasıyla 0.008 , 0.137 ve $0.073 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur [35].

Tulyum hidroksit çökeleği ile Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve tayini Soylak ve Aydın tarafından FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem, musluk suyu karanfil, siyah çay, nane, zencefil, ısırganotu ve toprak gibi çeşitli çevresel numunelere uygulanmıştır. Yöntem için optimum pH; 11.0, zenginleştirme faktörü; 120 ve gözlenebilir sınırı; Cu(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III), Cd(III) ve Co(II) için sırayla 0.51 , 1.60 , 1.41 , 0.50 , 0.10 ve $0.50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur [38].

Ce(OH)₄ kullanılarak su numunelerinde ve sedimentlerde Cu(II), Co(II), Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının tayini Divrikli ve Elçi tarafından [36], Eu(OH)₃ kullanılarak yeşil mercimekte, bulgurda, eriştede, KNO₃ ve NH₄NO₃ gübresinde ve toprakta, Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının tayini Soylak ve Onal tarafından [64], In(OH)₃ ile deniz suyu, atık su ve kaynak sularında Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının tayini, Şahin vd. tarafından [65], 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, Soylak ve Balgunes tarafından [66], Dy(OH)₃ ile musluk sularında kromun ayrılması, zenginleştirilmesi, türlenmesi için yöntemler Karatepe vd. tarafından geliştirmişlerdir [67].

Lantanyum hidroksit çökeleği, nikel numunelerinde bulunan arsenik, antimon, selenyum, tellur ve bizmutun ayrılması, zenginleştirilmesi ve hidrür oluşturmali atomik floresans spektrofotometresiyle (HG-AFS) tayini için Feng ve Fu tarafından kullanılmıştır. Nikel numunelerinde bulunan 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 sırayla; 0.10, 0.15, 0.11, 0.10 ve 0.45 µg.g⁻¹ olarak belirlenmiştir [68].

Al(OH)₃ ile musluk, dere, deniz sularında, sediment, mantar, pirinç ve sosiste As(III), As(V)' in birlikte çöktürülerek ayrılması, zenginleştirilmesini ve türlenmesini esas alan yeni bir zenginleştirme yöntem Tuzen vd. tarafından geliştirilmiştir. As analizleri için hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrofotometresi (HG-AAS) kullanılmıştır. Yöntemde; As(V), pH 8.0-10.0 aralığında kantitatif olarak birlikte çöktürülüp 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 [69].

1.8.2. Organik Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini Çalışmaları

1.8.2.1. Taşıyıcı Element İlavesi ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini Çalışmaları

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 elektro termal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ET-AAS) ile tayini Baysal vd. tarafından gerçekleştirilmiştir. Yöntem için optimum pH 8.0 olarak belirlenmiş olup, zenginleştirme faktörü 100, gözlenebilme sınırı 1.5 ng L⁻¹, BBS ise %10'dan küçük olarak belirlenmiştir [70].

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 ayrılması ve zenginleştirilmesi Aydın ve Soylak tarafından incelenmiştir. 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 [71].

Ni(II)-5-metil-4-(2-tiyazolazo) rezorsinol kompleksini kullanarak, sıvı numune olarak musluk, deniz, nehir ve kaynak sularında, katı numune olarak toprak, sediment, yol tozu ve yosunda Au(III), Pd(II) ve Pb(II)'nin ayrılması zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için Soylak ve Tuzen yeni bir yöntem geliştirmişlerdir Yöntem için optimum pH 4.0 zenginleştirme faktörü; 25, gözlenebilme sınırı; Pb(II), Pd(II) ve Au(III) için sırayla 2.6, 1.5 ve 2.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak, BBS ise %10'dan küçük olarak belirlenmiştir [72].

Piridin organik toplayıcısı ile Ni(II) taşıyıcı element, KSCN ise yardımcı kompleksleştirici reaktif olarak kullanılarak 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 Şahin vd. gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde Analit iyonları, pH 9.0-10.5 aralığında oluşturulan tetrakis(piridin)-nikel(II)bis(tiyosiyanat) çökeliği üzerinde kantitatif olarak birlikte çöktürülerek tayin edilmişlerdir [73].

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 Chen vd. on-line birlikte çöktürmeyle ayırma ve zenginleştirme sistemi geliştirmişlerdir [74].

Mo(VI)/di-tert-bütil{metilenbis[5-(klorobenzil)-4H-1,2,4-triazol-3,4-diil]}biskarbamat (BUMECTAC) sistemini kullanarak deniz suyu, dere suyu ve bebek mamasından Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yeni bir yöntem Ozdeş vd. tarafından geliştirmiştir [75].

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 yeni bir yöntem Bulut vd. tarafından geliştirilmiştir [76].

1.8.2.2. Eser Elementlerin Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Tayini Çalışmaları

Organik birlikte çöktürücü reaktif olarak 2-{[4-(4-florofenil)-5-sülfanil-4H-1,2,4-triazol-3-il]metil}-4- {[4-(4-florofenil)metilen]amino-5-(4-metifenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on} bileşiğini kullanarak tütün, fındık, siyah çay, dere ve deniz sularında Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yeni bir yöntem Duran vd. tarafından geliştirilmiştir. 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 [77].

İsatin türevi bir organik bileşik olan 5-kloro-3-[4-(triflorometoksi)fenilimino]indolin-2-on (CFMEPI) kullanarak TEİBÇ yöntemiyle kromun sulardan ayrılması, zenginleştirilmesi, türlenmesi ve FAAS ile tayini Bulut vd. tarafından gerçekleştirilmiştir. Yöntemde, pH 8.0'da Cr(III), oluşan toplayıcı çökelek üzerinde kantitatif olarak biriktirilip geri kazanılabilmişken, 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 [78].

Triazol türevi bir bileşik olan 3-fenil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on kullanarak, TEİBÇ yöntemiyle katı numune olarak bebek maması, kurutulmuş patlıcan ve ilaç numunelerinden, sıvı numune olarak da dere ve deniz sularından Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için bir yöntem Duran vd. tarafından 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 olarak bulunmuştur. Yöntem için BSS %3 ile %7 arasındadır. Yöntemin doğruluğu ve uygulanabilirliği; katı ve sıvı numune matrigisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans materyal (CRM-TMDW-500 Drinking Water and IEAE-336 Lichen Standart) analizleriyle test edilmiştir [79].

Organik birlikte çöktürücü olan 3-benzil-4-p-nitrobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazole-5-on (BPNBAT) kullanılarak çay, lahana yaprakları, deniz ve maden sularından TEİBÇ yöntemi ile Fe(III), Cu(II), Cr(III), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının eş zamanlı ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinini Bulut vd. 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'dır [45].

3-etil-4-(p-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğini kullanarak TEİBÇ yöntemiyle krom türlemesi çalışması Uluozlu vd. tarafından yapılmıştır. Yöntemde; Cr(III), pH 8.0-9.0 aralığında kullanılan ligant ile kantitatif olarak birlikte çöktürülüp geri kazanılabilişken, 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 [80].

Organik birlikte çöktürme ajanı olarak 3-fenil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on kullanarak 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 yeni bir yöntem Duran vd. tarafından geliştirilmiştir. 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 [46].

Organik karakterli bileşik olarak katyonik bir yüzey aktif madde olan setil trimetil amonyum bromür (CTAP) kullanarak 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 yeni bir yöntem Saraçoğlu ve Soylak tarafından geliştirilmiştir. Yöntem için optimum pH 10.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü, 10 olarak bulunmuştur. Yöntem için BSS %5'ten küçüktür [81].

Organik karakterli birlikte çöktürme ajanı olarak chitosan kullanarak çeşitli çevresel su numunelerinden rutenyum ayrılması, zenginleştirilmesi ve GFAAS ile tayini için yeni bir yöntem Minamisawa vd. tarafından geliştirilmiştir. Yöntem için optimum pH; 7.5-8.5 aralığında belirlenmişken, gözlenebilme sınırı; Ru(II) için 0.06 $\mu\text{g dm}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Yöntem için BSS %3 ile %4 aralığındadır [82].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Cihazlar

Eser elementlerin tayinleri için Perkin Elmer AAnalyst 400 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır. Yanıcı ve yakıcı gaz olarak elementlerin analizi için hava–asetilen kullanılmıştır 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: Cu; 324,75 nm, Ni; 232,00, Pb; 283,31 nm’dir.

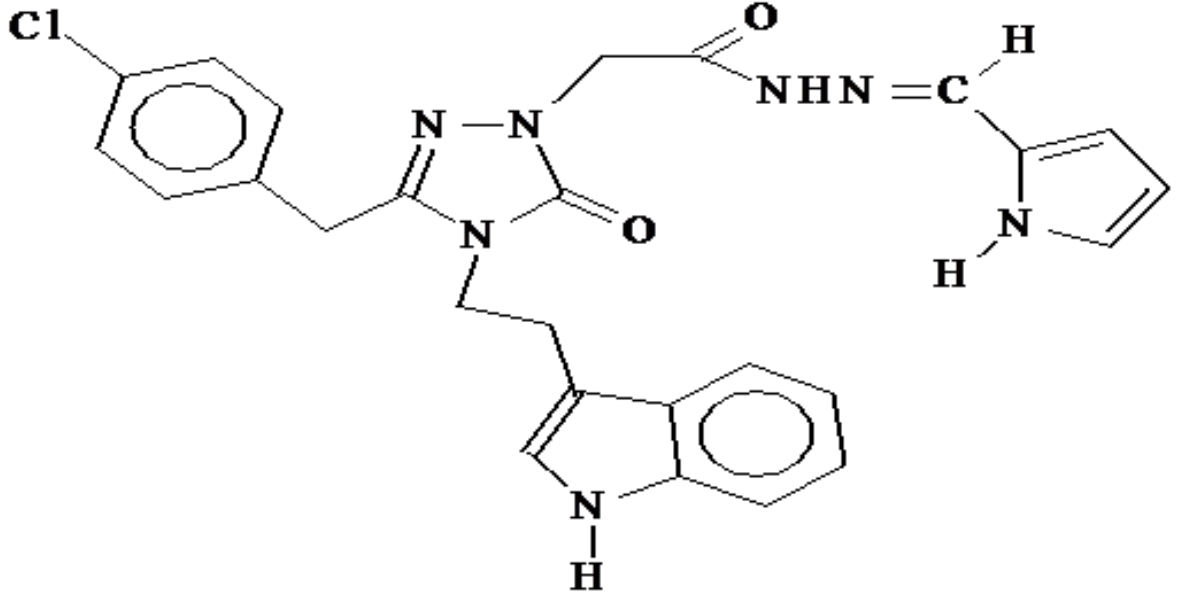
Deneyle sırasında çökeleklerin ayrılması için Sigma 3-16P model santrifüj cihazı, katı numunelerin çözünürleştirilmesinde, maksimum basıncı 1450 psi ve maksimum sıcaklığı 300 °C olan Milestone Ethos D marka kapalı mikrodalga çözünürleştirme sistemi ve çözeltilerin pH’larının ayarlanması için Hanna pH-211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

2.2. Reaktifler

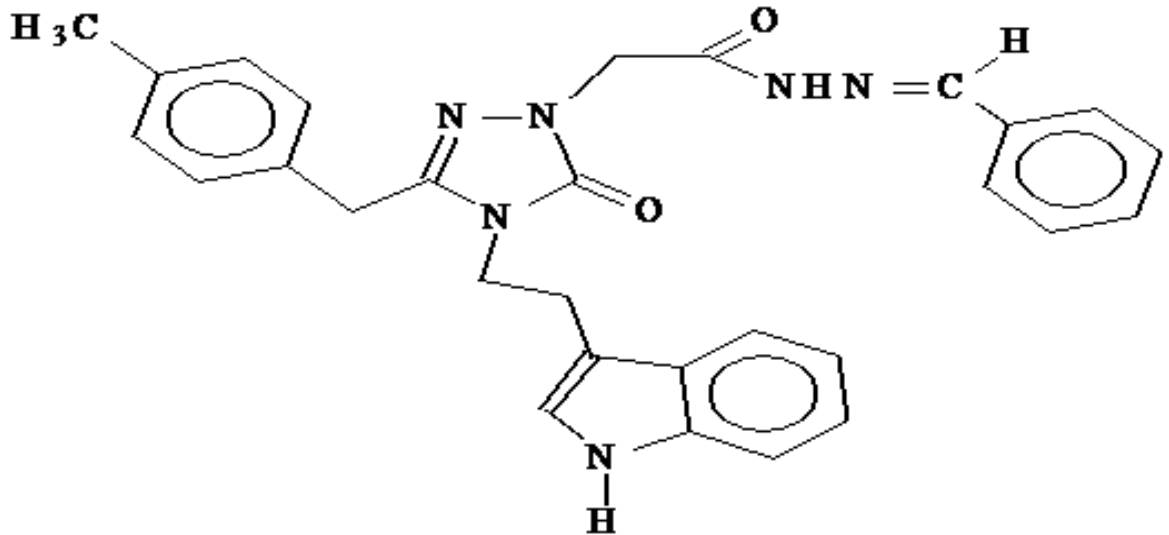
Çalışmalarda kullanılan HNO₃, NaOH, etil alkol, dimetil sülfoksit (DMSO), Pd(NO₃)₂, NaCl, KCl, CaCl₂, Mg(NO₃)₂, NaNO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₃PO₄, KI, NaF, NH₄NO₃, V₂O₅, SeO₂, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, K₂Cr₂O₇, H(AuCl₄), Pb(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, 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) sertifikalı referans materyali High Purity Standard Inc. Firmasından temin edilmiştir.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan toplayıcılar Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde literatüre göre sentezlenmiş olup bu toplayıcıların adı ve açık yapısı Şekil 3 ve Şekil 4’te verilmiştir [83,84].

Toplayıcıların ismi; 2-{4-[2-(1H-İndol-3-il)etil]-3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il}-N'-(piridin-2-ilmethyliden)asetohidrazid (T1) ve 2-{4-[2-(1H-İndol-3-il)etil]-3-(4-metilbenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il}-N'-(fenilmetiliden)asetohidrazid (T2)'dir.



Şekil 3. T1 toplayıcısının kimyasal yapısı



Şekil 4. T2 toplayıcısının kimyasal yapısı

2.3. Çözeltilerin Hazırlanması

2.3.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Değişik pH aralıklarında tampon çözelti hazırlamak için Sorenson Tampon Hazırlama Sistemi'nden yararlanıldı. 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 tamamlandı.)

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 tamamlandı.)

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 tamamlandı.)

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

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

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

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

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 tamamlandı.

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 tamamlandı.

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 tamamlandı.

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

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

2.3.2. Toplayıcı Çözeltisinin Hazırlanması

20 mL % 0.1 (a/v)'lik T1 toplayıcısının hazırlanması için 0.020 g T1 tartılıp, 4 mL DMSO ve 16 mL etil alkol (1:4) karışımında çözüldü.

20 mL % 0.1 (a/v)'lik T2 toplayıcısının hazırlanması için 0.020 g T2 tartılıp, 4 mL DMSO ve 16 mL etil alkol (1:4) karışımında çözüldü.

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 kullanıldı.

2.4. Geliştirilen Yöntemler

Bu tez kapsamında, ilk aşamada T1 ve T2 toplayıcılarının, TEİBÇ yöntemiyle Cu(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II), Ni(II), Au(III), V(V), Al(III), Pd(II), Pt(IV), Li(I) ve Se(IV) eser elementleri kullanılarak değişik içerikte metal çözeltileri kullanıldı ve hangilerinin sulu çözeltilerden ayrılması, zenginleştirilmesi için spesifik olarak kullanılabileceği araştırıldı. Bu amaçla, metal iyonlarının FAAS'deki doğrusal aralıklarına göre çeşitli derişimlerde çözeltileri hazırlandı ve TEİBÇ yöntemi, hazırlanan bu metal çözeltileriyle denendi. Elde edilen sonuçlara göre; T1 toplayıcı çözeltisi pH 8.0'da Cu(II) ve Ni(II) için, T2 toplayıcı çözeltisi pH 7.0'de Pb(II) ve Cu(II) için seçici olduğu ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görüldü. Bu sonuç esas alınarak T1 ve T2 toplayıcıları ile TEİBÇ yöntemiyle gerçek numune matriksinden eser element tayininden önce, yöntemler, optimum çalışma şartlarının belirlenmesi açısından model çözeltilere uygulandı ve elde edilen sonuçlardan bazı metal iyonları için pH'a karşılık % geri kazanım grafikleri T1 toplayıcısı için Şekil 5'te, T2 toplayıcısı için Şekil 6'da çizildi. Ayrıca T1 ve T2 toplayıcıları için pH 6.0-8.0 arasında yapılan denemelerde Se(IV), Al(III), Li(I), V(V), Pt(IV), Pd(II) geri kazanımları ICP-OES ile ölçüldü.

T1 toplayıcısı ile TEİBÇ yöntemiyle Cu(II) ve Ni(II)'nin seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 5.0 µg Cu(II) ve 2.5 µg Ni(II) içeren, 50 mL'lik sulu çözeltinin

pH'sı 8.0'a ayarlanarak 4.0 mg (4.0 mL %0.1 (a/v)) T1 ilave edildikten sonra çökelek oluşumu için 20 dakika bekletilip 3000 rpm'de 5 dakika santrifüj yapıldı. Dekantasyon işleminden sonra elde edilen çökelek 0.5 mL derişik HNO₃'te çözüldükten sonra, son hacim saf suyla 2.0 mL'ye tamamlandı ve Cu(II) ve Ni(II) derişimi FAAS'de analiz edildi.

T2 toplayıcısı ile TEİBÇ yöntemiyle Pb(II) ve Cu(II)'nin seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 10 µg Pb(II) ve 5.0 µg Cu(II) içeren, 50 mL'lik sulu çözeltinin pH'sı 7.0'a ayarlanarak 1.50 mg (1.50 mL %0.1 (a/v)) T2 ilave edildikten sonra çökelek oluşumu için 10 dakika bekletilip 2000 rpm'de 10 dakika santrifüj yapıldı. Dekantasyon işleminden sonra elde edilen çökelek 0.5 mL derişik HNO₃'te çözüldükten sonra, son hacim saf suyla 2.0 mL'ye tamamlandı ve Pb(II) ve Cu(II) derişimi FAAS'de analiz edildi.

2.5. Çevresel Numunelerin Alındığı Yerler

Su numunelerinden; dere suyu Trabzon/Maçka'dan ve deniz suyu Trabzon/Merkez den, katı numunelerden; çay, pirinç, kırmızı mercimek ve tütün marketten temin edildi.

2.6. Çevresel Numunelerin Analizi

Geliştirilen TEİBÇ yöntemleri çeşitli gıda ve su numunelerine uygulandı. Bu amaçla katı numune olarak; çay, pirinç, kırmızı mercimek ve bulgur numuneleri ve sertifikalı referans materyal olarak ta CRM-SA-C Sandy Soil C seçildi. Katı numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirildi. Bu amaçla; 0.10 mg hassasiyette 0.75 g olarak tartılmış katı numuneler ve 0.25 g olarak tartılmış CRM-SA-C referans materyal teflon kaplara konuldu. Referans materyal için çözünürleştirme reaktifleri olarak 4.50 mL HCl, 1.50 mL HNO₃, 1.00 mL HF ve 2.00 mL H₂O₂ kullanılmışken, kırmızı mercimek, pirinç, çay ve tütün numuneleri için 6.0 mL HNO₃ ve 2.0 mL H₂O₂ kullanıldı. Daha sonra numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme ünitesinde Tablo 4'te verilen programa göre çözünürleştirildi. Elde edilen çözeltiler kuruluğa yakın buharlaştırıldıktan sonra saf su ile seyreltildi ve geliştirilen yöntem uygulandı.

Tablo 2. Katı Numunelerin Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemiyle Çözünürleştirilmesi İçin Uygulanan Program

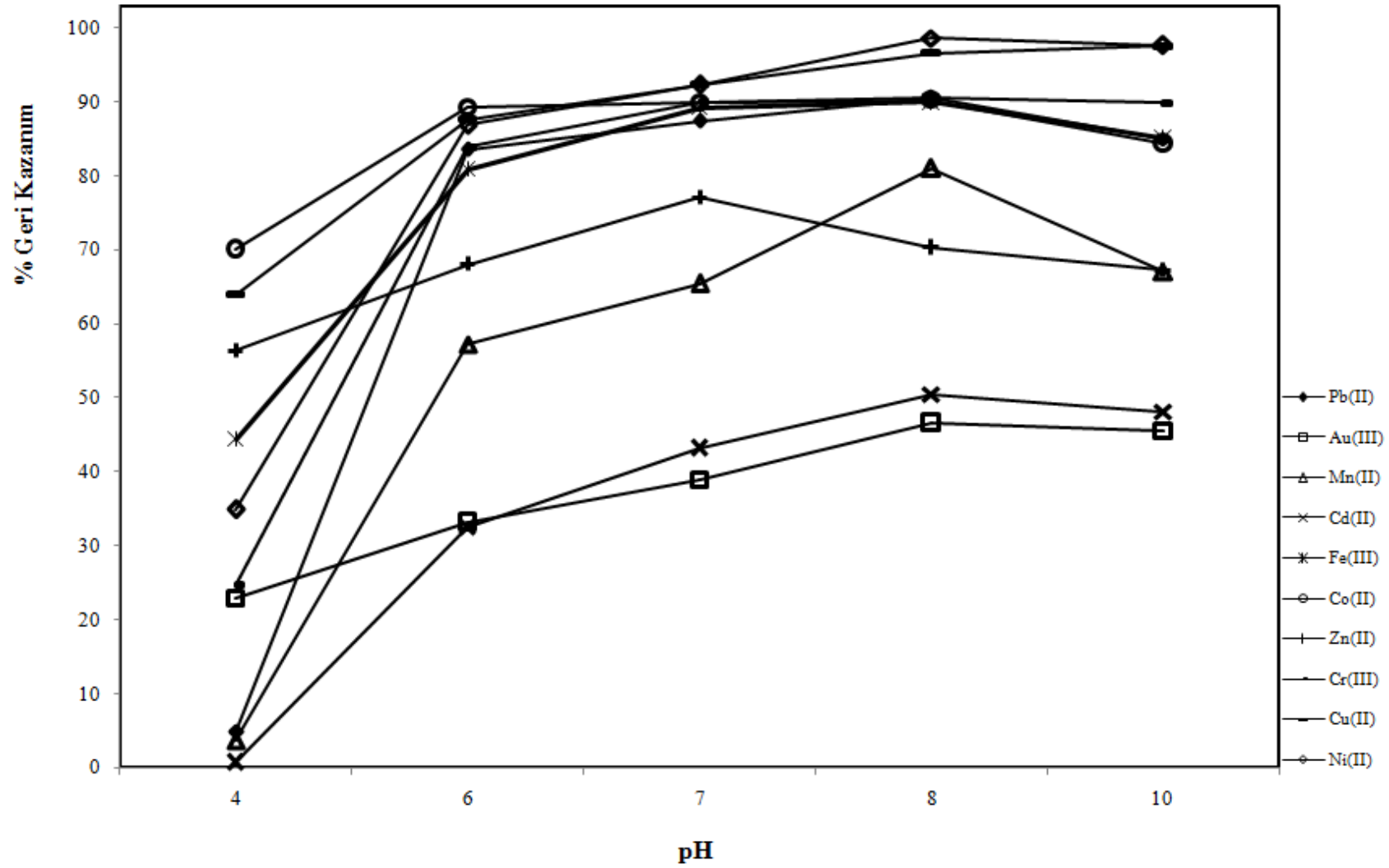
Basamak	Zaman (dk)	Güç (W)	Basınç (atm)	Sıcaklık (°C)
1	6	250	45	160
2	6	400	45	180
3	6	650	45	220
4	6	250	45	220
Havalandırma süresi: 3 dk				

Çalışmalarda kullanılan su numuneleri 0.45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat membrandan süzüldü ve %1 (v/v)'lik HNO₃ içerek şekilde asitlendirildi ve analiz edilinceye kadar polietilen şişelerde saklandı.

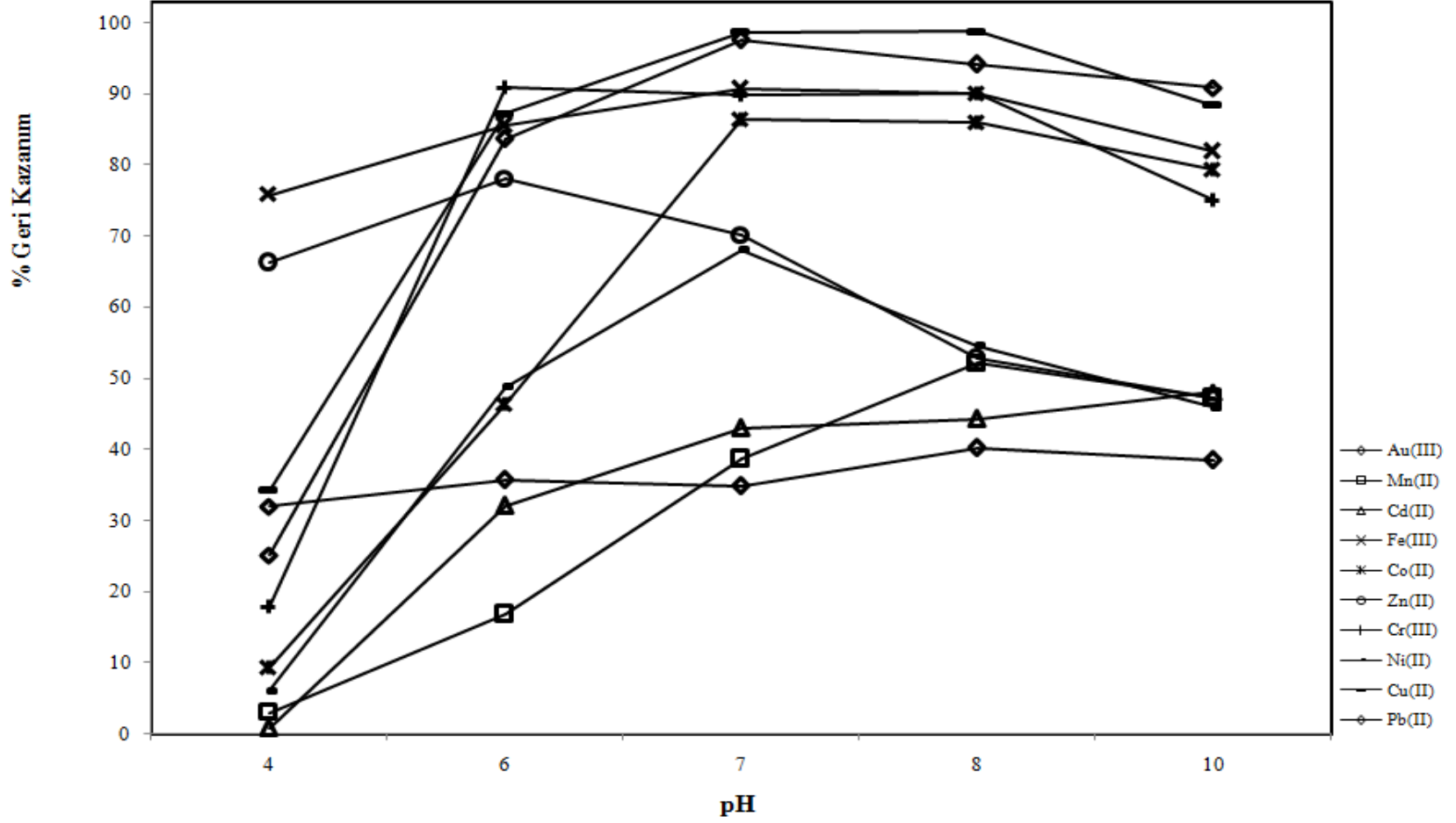
3. BULGULAR

3.1.Geliştirilen Yöntemlerin Metal İyonları Geri Kazanımına Etkisi

T1 ve T2 toplayıcılarının, TEİBÇ yöntemiyle Cu(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II), Ni(II),Au(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Ayrıca Se(IV), Al(III), Li(I), V(V), Pt(IV), Pd(II) geri kazanımları T1 toplayıcısı için sırasıyla %8-26, %56-83, %1-3, %13-16, %2-5, %5-25, T2 toplayıcısı için sırasıyla %21-28, %72-89, %2-4, %11-27, %3-6, %36-47 bulundu.



Şekil 5. T1 ile metal iyonlarının geri kazanımı,(Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, toplayıcı miktarı: 4.0 mg, bekleme süresi: 20 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 5 dk)



Şekil 6. T2 ile metal iyonlarının geri kazanımı, (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, toplayıcı miktarı: 1.5 mg, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 10 dk)

3.2. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonları

Geliştirilen yöntemler ile analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkili olabileceği düşünülen deneysel parametrelerden; pH, toplayıcı miktarı, bekleme süresi, santrifüj hızı, santrifüj süresi ve numune hacmi ve bu parametrelerin analit iyonlarının geri kazanımına etkileri detaylı olarak incelendi. Ayrıca gerçek numunelerde tayin edilecek analit iyonlarıyla birlikte bulunma ihtimali olan bazı yabancı iyonların etkileri araştırıldı ve yöntemlerin analitik performansları belirlendi. Yöntemlerin doğruluğunu test etmek için gıda ve su numuneleri matrisine analit ekleme geri/kazanma çalışmaları yapıldı ayrıca sertifikalı referans materyaller kullanıldı.

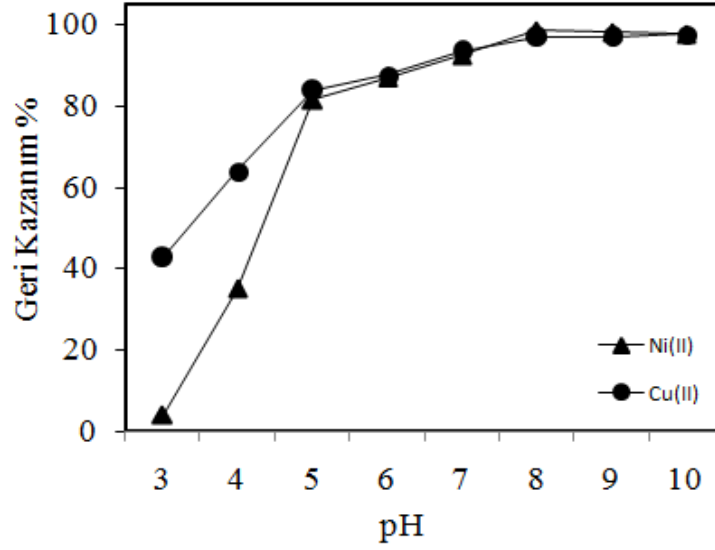
3.2.1. Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi

Analit iyonlarının geri kazanımının pH ile değişimini belirlemek için pH 3.0-10.0 aralığında inceleme yapılmıştır. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanım verimi ve T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanım verimi araştırıldı. Elde edilen verilerden (Tablo 3-4), geliştirilen yöntemler için pH'a karşılık % geri kazanım grafiği T1 toplayıcısı için Şekil 7 ve T2 toplayıcısı için Şekil 8'deki gibi çizildi.

Tablo 3. pH'ın T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi

pH	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$) ^a	
	T1	
	Cu(II)	Ni(II)
3.0	42.6±3.8	3.91±0.7
4.0	64.0±0.3	34.9±0.9
5.0	83.8±1.3	81.5±1.0
6.0	87.7±2.1	86.9±3.6
7.0	92.3±4.3	92.3±2.9
8.0*	96.6±4.4	98.6±2.1
9.0	96.9±0.1	98.1±0.2
10.0	97.6±0.4	97.7±5.9

^a \bar{x} ; ortalama değer, s; standart sapma * ; seçilen optimum pH değeri

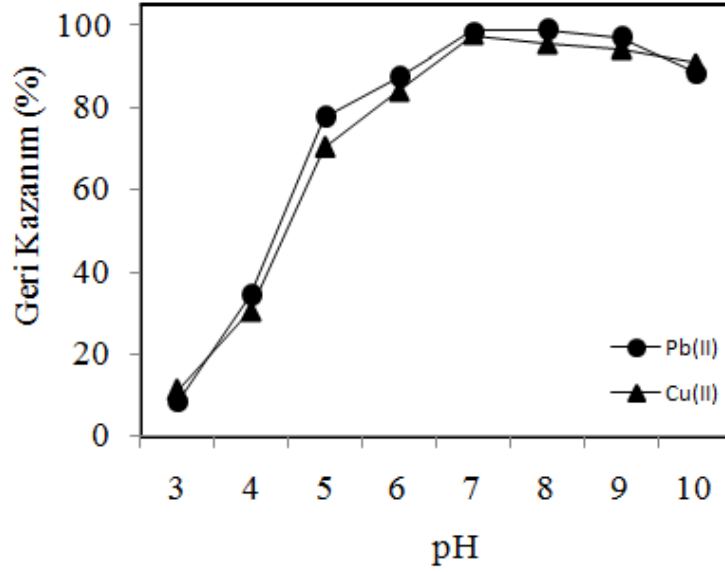


Şekil 7. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, toplayıcı miktarı: 4.0 mg, bekleme süresi: 20 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 5 dk)

Tablo 4. pH'm T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi

pH	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$) ^a	
	T2	
	Pb(II)	Cu(II)
3.0	8.5±0.4	11.1±0.3
4.0	34.2±0.7	25.1±0.1
5.0	76.6±2.5	70.2±3.4
6.0	87.2±3.8	83.7±3.4
7.0*	98.7±1.6	97.6±0.3
8.0	98.8±2.5	94.2±4.3
9.0	97.0±1.5	94.2±4.3
10.0	88.4±3.5	90.9±1.8

* ; seçilen optimum pH değeri



Şekil 8. T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi (Numune hacmi: 50 mL, *N*:3, toplayıcı miktarı: 1.50 mg, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 10 dk)

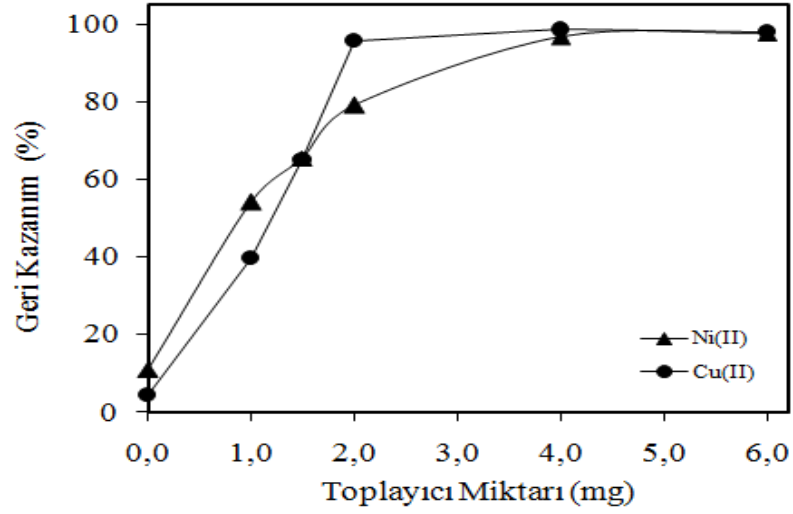
3.2.2. Geri Kazanım Üzerine Toplayıcı Miktarının Etkisi

Analit iyonların geri kazanımı üzerine toplayıcı miktarlarının etkisi, her iki toplayıcı için 0-6.0 mg (0-6.0 mL, %0.1 (a/v)) aralıklarında incelendi ve elde edilen verilerden (Tablo 5-6), geliştirilen yöntemler için toplayıcı miktarlarına karşı % geri kazanım grafiği T1 toplayıcısı için Şekil 9, T2 toplayıcısı için Şekil 10'de çizildi.

Tablo 5. T1 Toplayıcı Miktarının Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi

Toplayıcı Miktarı (mg)	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$)	
	Cu(II)	Ni(II)
0	4.4±0.5	10.9±3.0
1.0	20.8±0.8	54.1±2.0
2.0	65.2±2.9	65.5±2.4
3.0	96.8±1.3	79.1±2.8
4.0*	98.6±3.5	96.8±4.3
6.0	98.2±4.1	97.7±4.9

* ; seçilen optimum toplayıcı miktarı

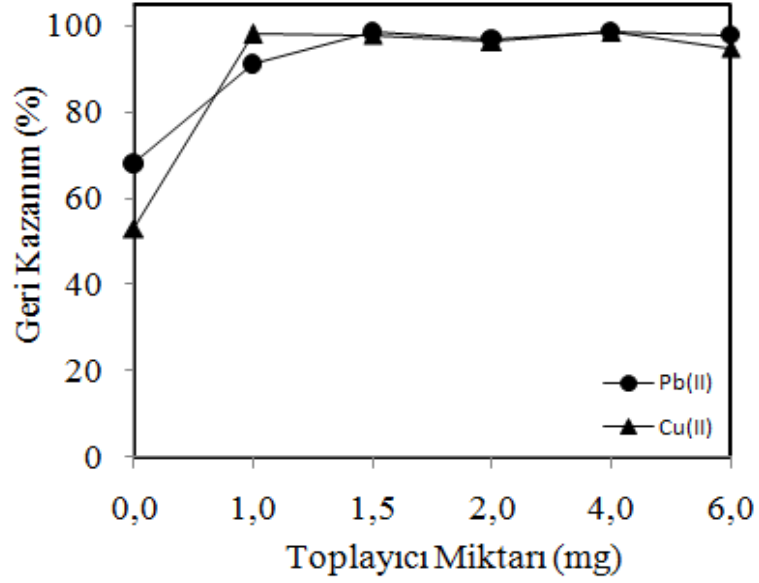


Şekil 9. Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine T1 toplayıcı miktarının etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, bekleme süresi: 20 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj hızı: 5 dk, pH: 8.0)

Tablo 6. T2 Toplayıcı Miktarının Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi

Toplayıcı Miktarı (mg)	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$)	
	Pb(II)	Cu(II)
0	68.1±3.6	53.0±1.6
1.0	91.2±4.7	98.1±2.5
1.5*	98.6±3.0	97.2±1.6
3.0	97.0±1.2	96.4±1.3
4.0	98.7±1.4	98.6±1.3
6.0	97.9±0.9	94.8±4.7

* ; seçilen optimum toplayıcı miktarı



Şekil 10. Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine T2 toplayıcı miktarının etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, bekleme süresi: 10 dk, pH: 7.0, santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 10 dk)

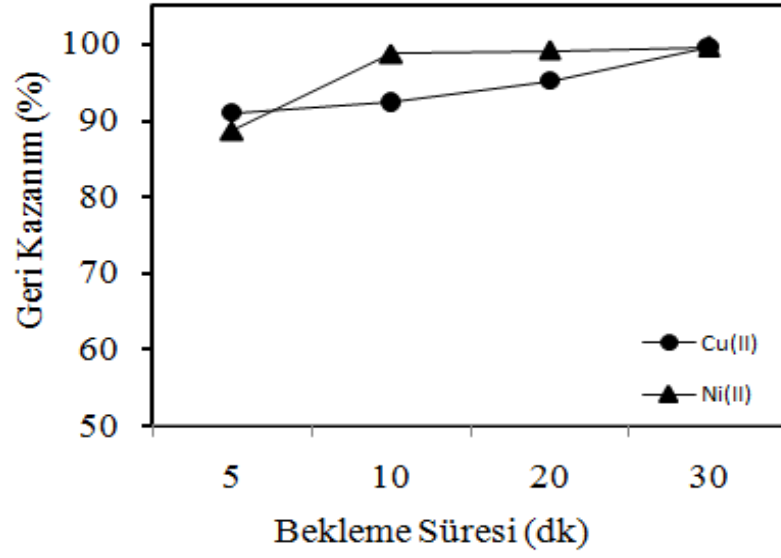
3.2.3. Geri Kazanım Üzerine Bekleme Süresi, Santrifüj Hızı ve Süresinin Etkisi

Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine bekleme süresinin etkisi her iki toplayıcı için 5-30 dk aralığında incelendi ve elde edilen verilerden (Tablo 7-8), geliştirilen yöntemler için bekleme süresine karşı % geri kazanımın grafiği T1 toplayıcısı için Şekil 11, T2 toplayıcısı için Şekil 12'de çizildi.

Tablo 7. T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Geri Kazanımına Bekleme Süresinin Etkisi

Bekleme Süresi(dakika)	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$)	
	Cu(II)	Ni(II)
5	90.9±2.6	88.7±2.6
10	92.3±1.0	98.7±2.2
20*	95.2±1.3	99.1±1.6
30	99.5±2.5	99.6±3.9

* ; seçilen optimum bekleme süresi

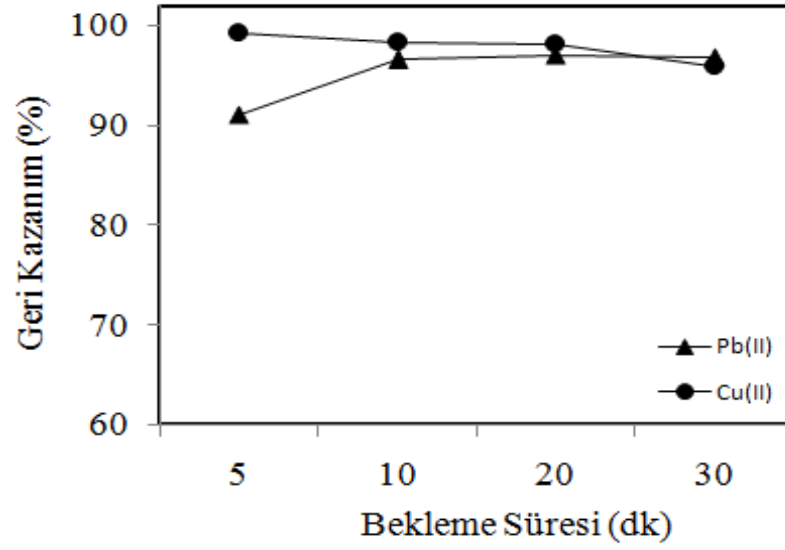


Şekil 11. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresinin etkisi (Numune hacmi: 50 mL, N:3, toplayıcı miktarı: 4.0 mg, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 5 dk, pH: 8.0)

Tablo 8. T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımına Bekleme Süresinin Etkisi

Bekleme Süresi(dakika)	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$)	
	Pb(II)	Cu(II)
5	91.0±3.2	99.3±2.9
10*	96.6±3.7	98.4±4.3
20	97.0±4.0	98.2±4.2
30	96.9±3.6	95.9±1.0

* ; seçilen optimum bekleme süresi



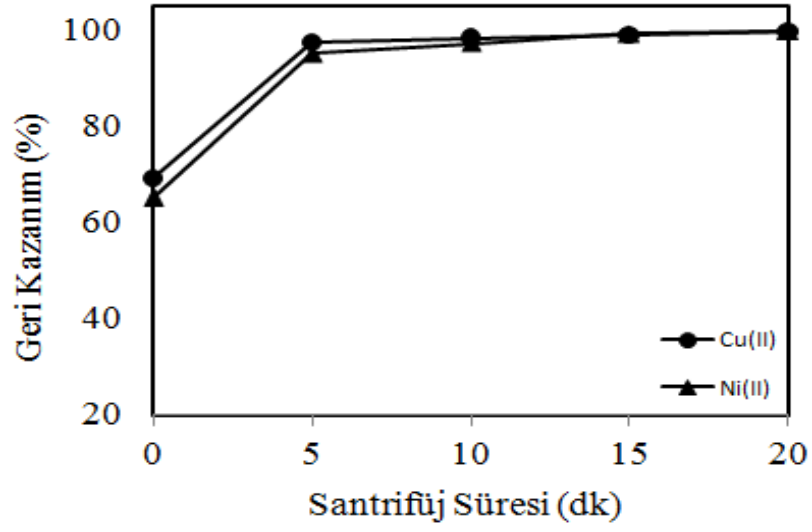
Şekil 12. T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresinin etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, toplayıcı miktarı: 1.50 mg, santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 10 dk, pH:7.0)

Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi her iki toplayıcı için 5-30 dk aralığında incelendi ve elde edilen verilerden (Tablo 9-10), geliştirilen yöntemler için santrifüj süresine karşı % geri kazanımın grafiği T1 toplayıcısı için Şekil 13, T2 toplayıcısı için Şekil 14'de çizildi.

Tablo 9. T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Geri Kazanımına Santrifüj Süresinin Etkisi

Santrifüj Süresi (dakika)	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$)	
	Cu (II)	Ni(II)
0	68.9±2.0	65.0±0.7
5*	97.2±4.0	95.0±0.4
10	98.2±1.0	97.1±4.3
15	98.6±2.5	99.1±1.7
30	99.5±1.4	99.5±2.9

* ; seçilen optimum santrifüj süresi

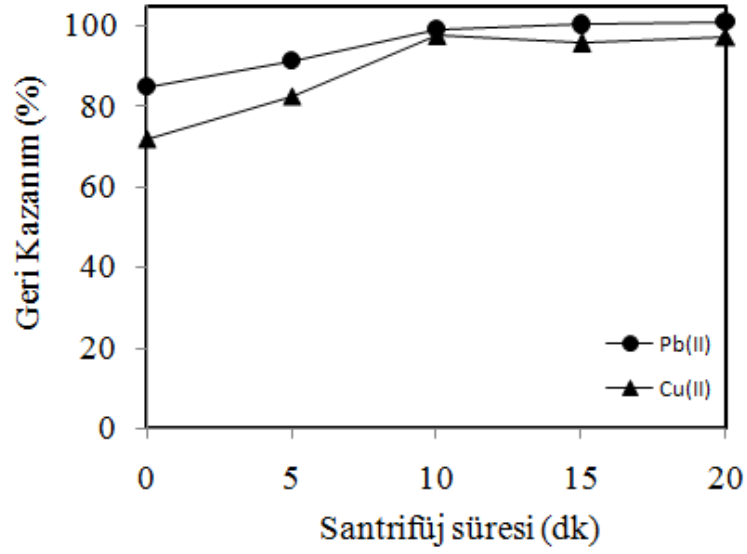


Şekil 13. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, toplayıcı miktarı: 4.0 mg, bekleme süresi: 20 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, pH:8.0)

Tablo 10. T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımına Santrifüj Süresinin Etkisi

Santrifüj Süresi (dakika)	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$)	
	Pb(II)	Cu(II)
0	84.9±2.1	72.0±2.3
5	91.4±3.8	82.6±2.5
10*	99.1±3.2	97.5±2.9
15	100.4±0.9	95.7±1.1
20	101.1±0.5	97.3±2.5

* ; seçilen optimum santrifüj süresi



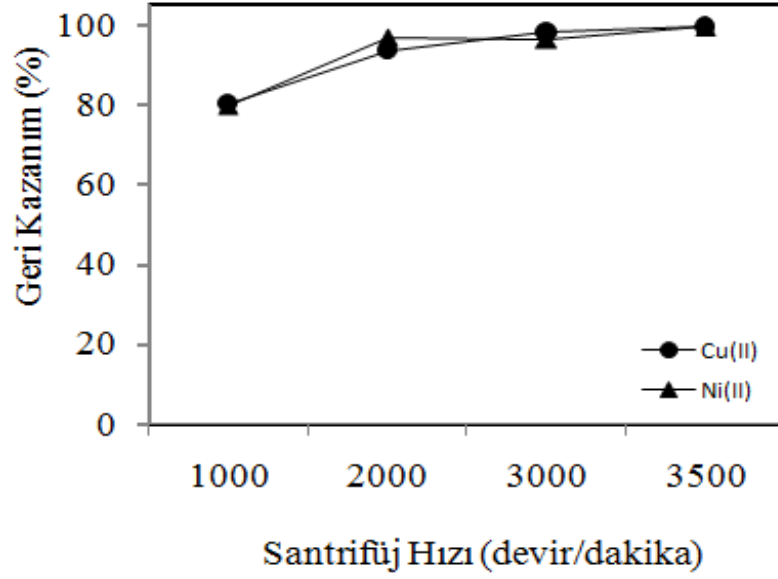
Şekil 14. T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, toplayıcı miktarı: 1.50 mg, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 2000 rpm, pH: 7.0)

Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine santrifüj hızı etkisi her iki toplayıcı için 1000-3500 rpm aralığında incelendi ve elde edilen verilerden (Tablo 11-12), geliştirilen yöntemler için santrifüj hızına karşı % geri kazanımın grafiği T1 toplayıcısı için Şekil 15, T2 toplayıcısı için Şekil 16'da çizildi.

Tablo 11. T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Geri Kazanıma Santrifüj Hızının Etkisi

Santrifüj Hızı (devir/dakika)	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$)	
	Cu(II)	Ni(II)
1000	80.5±0.3	80.0±0.4
2000	93.5±1.7	97.0±3.5
3000*	98.1±0.6	96.5±2.4
3500	99.5±0.7	99.5±0.7

* ; seçilen optimum santrifüj hızı

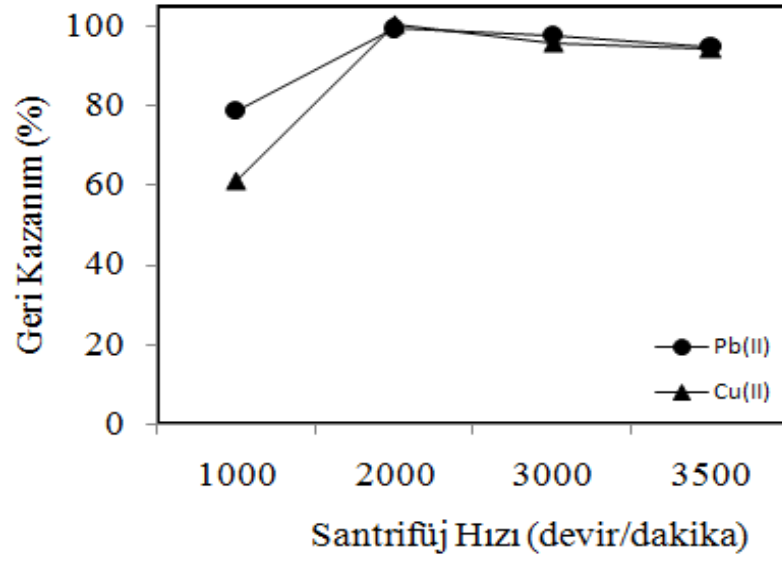


Şekil 15. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj hızının etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, toplayıcı miktarı: 4.0 mg, bekleme süresi: 20 dk, santrifüj süresi: 5 dk, pH: 8.0)

Tablo 12. T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımına Santrifüj Hızının Etkisi

Santrifüj Hızı (devir/dakika)	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$)	
	Pb(II)	Cu(II)
1000	78.7±2.6	60.9±3.6
2000*	99.2±1.8	100.4±1.4
3000	97.5±2.4	95.7±3.8
3500	94.7±2.0	94.1±1.7

* ; seçilen optimum santrifüj hızı



Şekil 16. T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi (Numune hacmi: 50 mL, *N*:3, toplayıcı miktarı: 1.50 mg, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj süresi:10 dk, pH: 7.0)

3.2.4. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi

Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; T1 toplayıcısı ile 5.00 µg Cu(II) ve 2.50 µg Ni(II), T2 toplayıcısı ile 10.00 µg Pb(II) ve 3.00 µg Cu(II) iyonlarını içeren model çözeltiler kullanılarak, iki toplayıcı içinde 50-1000 mL numune hacmi aralığında çalışıldı. Süzme işlemi Şekil 17'de görülen süzme düzeneği kullanılarak 0.45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat membrandan süzülerek çökelek ayrıldı ve süzgeç kâğıdı küçük beherlere alınarak 0.5 mL derişik HNO₃ ilave ettikten sonra sıcak tabla üzerinde 150 °C'de parçalandı. Daha sonra çözelti hacmi 2 mL'ye saf suyla tamamlandıktan sonra analit iyonlarının derişimi FAAS ile analiz edilerek belirlendi. Elde edilen sonuçlara göre (Tablo 13-14), örnek hacmine karşı % geri kazanım grafiği T1 toplayıcısı için Şekil 18 ve T2 toplayıcısı için Şekil 19'da çizildi.

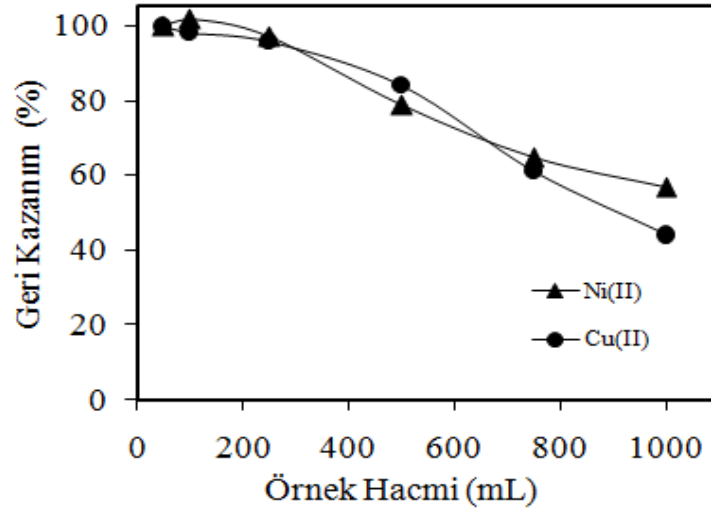


Şekil 17. Süzme düzeneği

Tablo 13. T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Numune Hacminin Etkisi

Numune Hacmi (mL)	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$)	
	Cu(II)	Ni(II)
50	96.6±1.5	98.3±1.8
100	101.5±1.2	96.7±3.5
250*	96.9±1.6	94.8±2.4
500	78.5±2.5	81.3±0.7
750	64.8±1.2	65.7±1.9
1000	56.7±1.2	42.6±0.9

* ; seçilen optimum numune hacmi

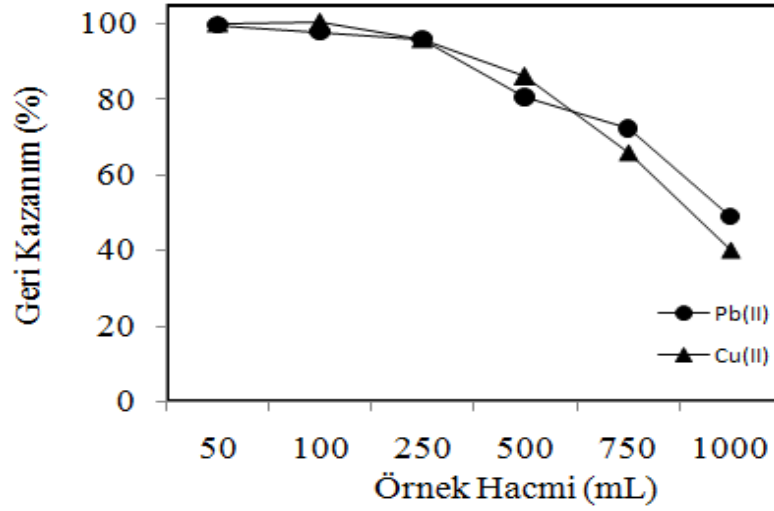


Şekil 18. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi ($N:3$, toplayıcı miktarı: 4.0 mg, bekleme süresi: 20 dk, pH: 8.0)

Tablo 14. T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımını Üzerine Numune Hacminin Etkisi

Numune Hacmi (mL)	Geri Kazanım,% ($\bar{x} \pm s$)	
	Pb(II)	Cu(II)
50	99.5±0.2	99.9±3.2
100	97.8±0.7	100.2±4.1
250*	95.8±1.0	96.0±1.8
500	80.4±2.5	85.9±3.8
750	72.2±3.1	65.8±3.4
1000	48.9±2.3	40.2±0.5

* ; seçilen optimum numune hacmi



Şekil 19. T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, toplayıcı miktarı: 1.50 mg, bekleme süresi: 10 dk, pH: 7.0)

3.2.5. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Yöntem için kesinliğin bir ölçüsü olan bağıl standart sapma (BSS) değerinin hesaplanabilmesi için optimum şartlar altında deneyler her bir toplayıcı için 10 kez tekrarlandı. Gözlenebilirlik sınırı (GS); 10 adet tanık ölçümden elde edilen standart sapmanın 3 katı alınıp her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplanmış, tayin sınırı (TS) ise 10 adet tanık ölçümden elde edilen standart sapmanın 9 katı alınıp her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörü (ZF) ise optimum numune hacminin son hacme bölünmesiyle hesaplandı. Geliştirilen her bir yöntem için BSS, TS, GS, ve ZF değerleri T1 toplayıcısı için Tablo 15 ve T2 toplayıcısı için Tablo 16'da verildi.

Tablo 15. T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Tayinleri İçin TEİBÇ Yönteminin Analitik Ölçütleri

Parametreler	Cu(II)	Ni(II)
Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.57	0.27
Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.72	0.81
Zenginleştirme Faktörü	125	125
Bağıl standart sapma (%)	3.5	2.2

Tablo 16. T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Tayinleri İçin TEİBÇ Yönteminin Analitik Ölçütleri

Parametreler	Pb(II)	Cu(II)
Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.32	0.47
Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3.98	1.42
Zenginleştirme Faktörü	125	125
Bağıl standart sapma (%)	3.0	3.2

3.2.6. 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 ve deniz suyunun temel bileşenlerini oluşturan bazı yabancı iyonların analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkileri incelendi. Bu amaçla farklı miktardaki anyon ve katyonlar belli miktarda analit iyonları içeren sulu çözeltilere ilave edildi ve optimum şartlarda deneyler gerçekleştirildi. T1 toplayıcısı için elde edilen sonuçlar Tablo 17 ve T2 toplayıcısı için elde edilen sonuçlar Tablo 18'de verildi.

Tablo 17. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(III) İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Yabancı İyon Etkisi (N:3, pH: 8.0, Numune Hacmi: 50 mL, Toplayıcı Miktarı: 4.0 mg, Bekleme Süresi: 20 dk, Santrifüj Hızı: 3000 rpm, Santrifüj Süresi: 5 dk)

İyonlar	Eklenme Formları	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım, % ($\bar{x} \pm s$)	
			Cu(II)	Ni(II)
Na ⁺	NaCl	12641	92.2±3.4	92.0±1.8
K ⁺	KCl	1000	103.1±3.1	93.5±2.8
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	99.3±4.0	94.9±0.3
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	99.5±1.8	92.4±1.8
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	98.6±1.8	96.9±4.3
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	6037	102.2±2.5	94.6±3.1
Cl ⁻	NaCl	16117	95.2 ± 0.9	94.7 ± 3.1
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	103.1±2.5	96.2±2.2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	99.5±3.7	93.8±3.7
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	91.7±0.3	94.0±3.4
F ⁻	NaF	250	97.5±2.8	92.0±6.8
Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , V ⁵⁺	*	50	101.8±1.8	100.6±0.6
Karışım ^a			97.9±1.1	95.4±1.0

* V⁵⁺, V₂O₅ olarak diğer iyonlar nitrat tuzları olarak eklendi.

^a10000 mg L⁻¹ Na⁺, 15000 mg L⁻¹ Cl⁻, 5000 mg L⁻¹ NO₃⁻, 250 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, 50 mg L⁻¹ F⁻, NH₄⁺, 10 mg L⁻¹ Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, V⁵⁺

Tablo 18.T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Yabancı İyon Etkisi (N:3, pH: 7.0, Numune Hacmi: 50 mL, Toplayıcı Miktarı: 1.50 mg, Bekleme Süresi: 10 dk, Santrifüj Hızı: 2000 rpm, Santrifüj Süresi: 10 dk)

İyonlar	Eklenme Formları	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım, % ($\bar{x} \pm s$)	
			Pb(II)	Cu(II)
Na ⁺	NaCl	12641	94.9±3.3	99.3±4.4
K ⁺	KCl	1000	95.3±2.5	99.1±0.9
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	98.8±1.5	97.3±3.8
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	98.9±4.2	98.6±2.4
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	101.1±1.3	100.1±3.7
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	6037	96.5±0.5	94.8±2.9
Cl ⁻	NaCl	16117	96.2 ± 1.9	94.7±2.1
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	96.5±3.5	95.4±5.5
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	95.4±1.1	96.2±4.6
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	100.2±1.7	95.3±3.0
F ⁻	NaF	250	101.5±2.0	96.4±5.5
Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , V ⁵⁺	Al ³⁺ , Zn ²⁺ , *	50	100.2±3.5	95.6±1.4
Karışım ^a			100.4±1.3	94.0±3.4

* V⁵⁺, V₂O₅ olarak diğer iyonlar nitrat tuzları olarak eklendi.

^a10000 mg L⁻¹ Na⁺, 15000 mg L⁻¹ Cl⁻, 5000 mg L⁻¹ NO₃⁻, 250 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, 50 mg L⁻¹ F⁻, NH₄⁺, 10 mg L⁻¹ Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, V⁵⁺

3.2.7. Metot Validasyonu

3.2.7.1. Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek için öncelikle her bir yöntem için gerçek su numuneleri (dere ve deniz suyu) matrisine analit ekleme/geri kazanma

çalışmaları yapıldı. Bu amaçla farklı miktarlardaki analit iyonları 50 mL hacmindeki su numunelerine eklendi ve geliştirilen yöntemler uygulandı. Su numunelerine analit eklemeyi kazanma çalışmalarının sonuçları T1 toplayıcısı için Tablo 19 ve T2 toplayıcısı için Tablo 20’de verildi.

Tablo 19. Bazı Çevresel Su Numunelerinin Matrislerinden T1 Toplayıcısıyla Geri Kazanımın İncelenmesi (N: 3, pH: 8.0, Toplayıcı Miktarı: 4,0 mg, Numune Hacmi: 50 mL, Son Hacim: 5 mL) ($\bar{x} \pm s$)

Element	Eklenen (μg)	Dere suyu		Deniz Suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	GeriKazanım (%)
Cu(II)	0	TSA*	-	TSA	-
	6.25	5.66 ± 0.20	94.3	6.35 ± 0.20	101.6
	12.50	11.91 ± 0.45	99.2	11.60 ± 0.12	92.9
Ni(II)	0	TSA	-	TSA	-
	6.25	6.13 ± 0.04	98.1	6.19 ± 0.02	99.1
	12.50	11.80 ± 0.32	98.1	11.40 ± 0.82	91.1

* Tayin sınırının altında

Tablo 20. Bazı Çevresel Su Numunelerinin Matrislerinin T2 Toplayıcısıyla Geri Kazanıma Etkisinin İncelenmesi (N: 3, pH: 7.0, Toplayıcı Miktarı: 1.50 mg, Numune Hacmi: 50 mL, Son Hacim: 5 mL) ($\bar{x} \pm s$)

Element	Eklenen (μg)	Dere suyu		Deniz Suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	GeriKazanım (%)
Pb(II)	0	TSA	-	TSA	-
	12.50	11.73 ± 0.13	93.8	11.60 ± 0.54	92.6
	25.00	23.13 ± 0.69	92.6	23.35 ± 0.44	93.4
Cu(II)	0	1.74 ± 0.01	-	1.67 ± 0.09	-
	6.25	7.66 ± 0.67	94.7	7.50 ± 0.81	93.4
	12.50	13.62 ± 0.27	95.0	13.60 ± 0.94	95.5

3.2.7.2. Katı Numunelere Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen yöntemlerin gıda numunelerinde analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanabilirliğini test etmek amacıyla, T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(III) iyonları için kırmızı mercimek ve bulgur katı örneklerine, T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) iyonları için tütün ve çay katı örneklerine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapıldı. Bu amaçla farklı miktarlardaki analit iyonları belli miktarlardaki katı numunelere eklendi ve geliştirilen yöntemler uygulandı. Katı numunelere analit ekleme/geri kazanma çalışmalarının sonuçları T1 toplayıcısı için Tablo 21, T2 toplayıcısı için Tablo 22’de verildi.

Tablo 21. Bazı Katı Gıda Numunelerinin Matrislerinin T1 Toplayıcısıyla Geri Kazanım Etkisinin İncelenmesi (N: 3, pH: 8.0, Toplayıcı Miktarı: 4.0 mg, Numune Miktarı: 0.75 g, Son Hacim: 5 mL) ($\bar{x} \pm s$)

Element	Eklenen (μg)	Kırmızı Mercimek		Pirinç	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	TSA	-	TSA	-
	6.25	6.39 ± 0.09	102.2	6.29 ± 0.02	100.6
	12.50	12.54 ± 0.03	100.3	11.86 ± 0.60	94.8
Ni(II)	0	TSA	-	TSA	-
	6.25	6.11 ± 0.10	97.7	5.90 ± 0.25	94.4
	12.50	12.08 ± 0.30	96.6	11.61 ± 0.62	92.8

Tablo 22. Bazı Katı Gıda Numunelerinin Matrislerinin T2 Toplayıcısıyla Geri Kazanım Etkisinin İncelenmesi (N: 3, pH: 7.0, Toplayıcı Miktarı: 1.5 mg, Numune Miktarı: 0.75 g, Son hacim: 5 mL) ($\bar{x} \pm s$)

Element	Eklenen (μg)	Tütün		Çay	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	0	TSA	-	TSA	-
	12.50	11.87 \pm 0.02	95.0	11.91 \pm 0.11	95.3
	25.00	23.47 \pm 0.10	93.9	23.66 \pm 0.60	94.6
Cu(II)	0	1.46 \pm 0.32	-	TSA	-
	6.25	7.35 \pm 0.10	94.2	6.28 \pm 0.85	100.5
	12.50	13.48 \pm 0.97	96.6	12.22 \pm 0.62	97.8

3.2.7.3. 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 iki toplayıcı içinde kumlu toprak (CRM-SA-C Sandy Soil C) sertifikalı referans materyaline uygulandı. Elde edilen sonuçlar T1 toplayıcısı için Tablo 23, T2 toplayıcısı için Tablo 24’te verildi.

Tablo 23. Geliştirilen T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının TEİBÇ Yöntemiyle Seçimli Ayrılması ve Zenginleştirilmesinde Standart Referans Materyal İle Test Edilmesi (N:3, CRM-SA-C Sandy Soil C Miktarı: 0,25 g, Son Hacim: 5,0 mL) ($\bar{x} \pm s$)

Element	CRM-SA-C Sandy Soil C		
	Sertifikalı Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)
Ni(II)	48.4 \pm 3.0	46.3 \pm 1.8	95.7 \pm 5.9
Cu(II)	63.6 \pm 4.0	62.9 \pm 4.2	98.9 \pm 4.6

Tablo 24. Geliştirilen T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının TEİBÇ Yöntemiyle Seçimli Ayrılması ve Zenginleştirilmesinde Standart Referans Materyal İle Test Edilmesi (N:3, CRM-SA-C Sandy Soil C Miktarı: 0,25 g, Son Hacim: 5,0 mL) ($\bar{x} \pm s$)

Element	CRM-SA-C Sandy Soil C		
	Sertifikalı Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	120± 8.0	112.6 ± 3.8	93.8± 2.9
Cu(II)	63.6 ± 4.0	59.4± 3.7	93.4± 5.2

Sertifikalı referans materyal uygulamaları sonucu elde edilen deneysel sonuçların sertifikalı değerlerden önemli oranda farklı olup olmadığının tespiti için sonuçlara öğrenci t-testi (student's t-test) uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar T1 toplayıcısı için Tablo 25, T2 toplayıcısı için Tablo 26'da verildi.

Tablo 25. Geliştirilen T1 Toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının TEİBÇ Yöntemiyle Seçimli Ayrılması ve Zenginleştirilmesinde Standart Referans Materyalden Elde Edilen Sonuçların Öğrenci t-testi (student's t-test) İle İrdelenmesi

Element	Veriler					Karşılaştırma
	s	X_R	\bar{X}	$t_{deneyse} = \frac{ X_R - \bar{X} }{s/\sqrt{N}}$	* $t_{kiritik}$	
Cu(II)	4.2	63.6	62.92	0.28	4.3	0.28<4.3 (Aynı)
Ni(II)	1.8	48.4	46.3	2.02	4.3	2.02<4.3 (Aynı)

*t; 4.30 (95% Güven seviyesinde), N; 3, X_R ; standart referansın değeri

Tablo 26. Geliştirilen T2 Toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının TEİBÇ Yöntemiyle Seçimli Ayrılması ve Zenginleştirilmesinde Standart Referans Materyalden Elde Edilen Sonuçların Öğrenci t-testi (student's t-test) İle İrdelenmesi

Element	Veriler					Karşılaştırma
	s	X _R	\bar{X}	$t_{deneyisel} = \frac{ X_R - \bar{X} }{s/\sqrt{N}}$	* t _{kritik}	
Pb(II)	3.8	120	112.6	3.37	4.3	3.37 < 4.3 (Aynı)
Cu(II)	3.7	63.6	59.4	1.96	4.3	1.96 < 4.3 (Aynı)

3.2.8. Gerçek Numune Uygulamaları

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğu test edildikten sonra yöntemler, gıda ve su numunelere uygulandı. Sonuçlar T1 toplayıcısı için Tablo 27, T2 toplayıcısı için Tablo 28'de verildi.

Tablo 27. T1 Toplayıcısı ile Çevresel Numunelerdeki Cu(II) ve Ni(II) Seviyelerinin Tespiti ($\bar{x} \pm s$) (N: 3; Sıvı Örnekler İçin Numune Hacmi: 250 mL; Katı Örnekler İçin Numune Miktarı: 0.75 g; Son Hacim: 2 mL)

Numune	Konsantrasyon, $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Cu(II)	Ni(II)
Deniz Suyu, Trabzon/Merkez	13.30 \pm 1.27	1.55 \pm 0.06
Dere Suyu, Trabzon/Maçka	11.40 \pm 0.84	2.12 \pm 0.62
Numune	Konsantrasyon, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Cu(II)	Ni(II)
Kırmızı Mercimek	7.55 \pm 1.24	13.67 \pm 1.53
Pirinç	23.93 \pm 1.28	7.48 \pm 1.20

Tablo 28. T2 Toplayıcısı ile Çevresel Numunelerdeki Pb(II) ve Cu(II) Seviyelerinin Tespiti ($\bar{x} \pm s$) (N: 3; Sıvı Örnekler İçin Numune Hacmi: 250 mL; Katı Örnekler İçin Numune Miktarı: 0.75 g; Son Hacim: 2 mL)

Numune	Konsantrasyon, $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Pb(II)	Cu(II)
Deniz Suyu, Trabzon/Merkez	TSA	11.67 ± 0.09
Dere Suyu, Trabzon/Maçka	TSA	12.74 ± 0.01
	Konsantrasyon, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Pb(II)	Cu(II)
Tütün	TSA	1.46 ± 0.02
Çay	TSA	TSA

4. TARTIŞMA

Eser elementler buldukları matriksin bozucu etkilerinden ve çevresel numunelerdeki derişimlerinin enstrümantal tekniklerle doğrudan ölçülemeyecek kadar düşük oluşu nedeniyle analiz öncesinde örnekten ayrılması ve zenginleştirilmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla elektrolitik biriktirme, iyon değiştirme, buharlaştırma, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme gibi çeşitli ayırma ve zenginleştirme işlemleri eser element analizlerinden önce analit numunelerine 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 imkân sağlaması nedeniyle en yaygın kullanılan teknikler arasındadır.

Ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin içinde 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 veya çok az çözünen 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 toplayıcıların TEİBÇ yönteminde kullanılabilirliği araştırıldı. Amaca uygun olan toplayıcılar seçildikten sonra, canlı metabolizmasında belli derişim seviyelerinde ve tamamen toksik etkilere neden olan, dolayısıyla çevresel numunelerdeki miktarlarının tespiti önemli olan Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) eser elementlerin sulu çözeltilerden TEİBÇ yöntemiyle, öncelikle seçimli olarak ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri araştırıldı. 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; 2-{4-[2-(1H-Indol-3-il)ethyl]-3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il}-N'-(piridin-2-

ilmethyliden)asetohidrazid (T1) toplayıcısının Cu(II) ve Ni(II) iyonları için, 2-{4-[2-(1*H*-İndol-3-il)etil]-3-(4-metilbenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]}-*N*'-(fenilmetiliden)asetohidrazid (T2) toplayıcısının Pb(II) ve Cu(II) iyonları için seçici olduğu görüldü.

Geliştirilen yöntemlerde incelenen deneysel parametreler; pH, toplayıcı miktarı, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi ve numune hacmi incelenmiştir ayrıca yabancı iyonların geri kazanıma etkisi de incelenmiştir. 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 etkisini incelemek için her iki yöntem içinde pH 3-10 aralığında incelendi. Elde edilen sonuçlardan T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin seçimli olarak geri kazanımı için optimum pH değeri 8.0 (Tablo 3, Şekil 7), T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin seçimli olarak geri kazanımı için optimum pH değeri 7.0 (Tablo 4, Şekil 8) 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 toplayıcı miktarının etkisi çeşitli toplayıcı miktarları aralıklarında incelenmiştir. Ortama hiç toplayıcı ilave etmeden deneyler gerçekleştirildiğinde T1 toplayıcısı ile Cu(II)'nin geri kazanımının %5'ten, Ni(II)'nin geri kazanımı ise %11'den (Tablo 5, Şekil 9), T2 toplayıcısı ile Pb(II)'nin geri kazanımının %68'den, Cu(II)'nin geri kazanımının %75'ten (Tablo 6, Şekil 10) düşük olduğu görülmüştür. Cu(II) ve Ni(II) geri kazanımının T1 toplayıcı miktarı 1.0'den 4.0 mg'a artırılması ile arttığı, 4.0 mg'dan sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Pb(II) ve Cu(II)'nin geri kazanımının T2 toplayıcı miktarının 1.0'den 1.50 mg'a artırılması ile arttığı, 1.50 mg'dan sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar analit iyonlarının kantitatif geri kazanımı için kullanılan toplayıcıların gerekli olduğunu göstermiş olup, sonraki çalışmalar için optimum T1 toplayıcı miktarı 4.0 mg (4.0 mL %0.1 (a/v)), T2 toplayıcı miktarı 1.50 mg (1.50 mL %0.1 (a/v)) olarak belirlendi.

Geliştirilen yöntemler üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkilerini incelemek amacıyla; birlikte çöktürme deneyleri, her iki toplayıcı için 0-30 dakika bekleme süresi, 1000-3500 devir/dakika santrifüj hızı ve 0-30 dakika santrifüj süresi aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlardan; T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin kantitatif geri kazanımı için optimum bekleme süresi 20 dakika (Tablo 7, Şekil 11), santrifüj süresi 5 dakika (Tablo 9, Şekil 13) ve santrifüj hızı 3000 devir/dakika (Tablo 11, Şekil 15), T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin kantitatif geri kazanımı için optimum bekleme süresi 10 dakika (Tablo 8, Şekil 12), santrifüj süresi 10 dakika (Tablo 10, Şekil 14) ve santrifüj hızı 2000 devir/dakika (Tablo 12, Şekil 16) olarak tespit edildi.

Numune hacmi, gerçek numunelerde çok düşük derişimlerde bulunabilecek eser elementleri daha doğru ve güvenilir bir şekilde tayin edebilmek açısından yüksek zenginleştirme faktörleri elde etmek önemlidir. Bu nedenle analit iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; belli miktarlarda analit iyonları içeren model çözeltiler kullanılarak, her bir yöntem için 50-1000 mL numune hacmi aralığında incelenmiştir. Beklenildiği gibi her bir yöntem için numune hacmi arttıkça geri kazanım düşmektedir. Optimum numune hacimleri; T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II)'nin kantitatif geri kazanımı için 250 mL (Tablo 13, Şekil 18), T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II)'nin kantitatif geri kazanımı için 250 mL (Tablo 14, Şekil 19) olarak tespit edildi. Her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörü, optimum numune hacminin son hacme bölünmesiyle hesaplanmış olup, T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) için 125 (Tablo 15), T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) için 125 olarak tespit edildi (Tablo 16).

Geliştirilen yöntemlerin analitik değerlendirilmesi için, bağıl standart sapma (BSS), gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) belirlendi ve T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) için (Tablo 15), T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) için sonuçlar (Tablo 16) verildi.

Çeşitli gıda ve su numunelerine geliştirilen yöntemlerin uygulanması düşünüldüğünden, bu numunelerde analizi yapılacak olan analit iyonlarıyla birlikte bulunabilecek bazı yabancı iyonların analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkileri incelendi. T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) için sonuçlar (Tablo 17), T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) için sonuçlar (Tablo 18) verildi. 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 görüldü.

Yöntemlerin doğruluğu ve gerçek numunelerde uygulanabilirliği: T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) için gerçek sıvı örneklerinin sonuçları (Tablo 19) ve T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) için gerçek sıvı örneklerinin sonuçları (Tablo 20) verildi. Ayrıca, T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) için katı örneklerinin sonuçları (Tablo 21) ve T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) için katı örneklerinin sonuçları (Tablo 22) verildi. Numune matrislerine bilinen miktarlarda analit iyonları eklenmiş ve geliştirilen yöntemler bu numunelere uygulanarak, analit iyonlarının hangi oranlarda geri kazanıldığı belirlendi. Eklenen ve geri kazanılan analit miktarları arasında kantitatif geri kazanım olduğu görüldü. Bu sonuçlar, geliştirilen yöntemlerin gerçek sıvı ve katı numunelerden analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanabileceği gösterildi. Geliştirilen yöntemler sertifikalı referans materyallere uygulanarak, her iki toplayıcı için analit iyonlarının geri kazanım değerleri hesaplandı. Sertifikalı değerlerle bulunan değerler arasında uyum olduğu görüldü (Tablo 23-24).

Sertifikalı referans materyal uygulamaları sonucu elde edilen sonuçların birbirinden önemli oranda farklı olup olmadığının tespiti için, sonuçlara öğrenci t-testi (student's t-test) uygulandı. Gerçek değerlerden farklı gibi görünen, bulunan değerler student's t-testi ile incelendiğinde bulunan değerler istatistiksel olarak aynı olduğu tespit edildi (Tablo 25-26).

Geliştirilen yöntemler her iki toplayıcı için çevresel su numuneleri olarak dere ve deniz, katı numune olarak; T1 toplayıcısı ile Cu(II) ve Ni(II) için kırmızı mercimek ve pirinç ve T2 toplayıcısı ile Pb(II) ve Cu(II) için tütün ve çay numunelerine uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 27 ve Tablo 28'de verildi.

Tez kapsamında geliştirilen taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme yöntemleri Tablo 29'da ve Tablo 30'da görüldüğü üzere literatürdeki çalışmalardan gözlenebilme sınırları açısından [45,71,81,87,89,91,93,94], zenginleştirme faktörleri açısından [45,71,79,81-94] nötral pH değerlerinde çalışılabilme açısından [81,85,86-91,93] ve yöntemlerin bağıl standart sapmaları açısından [45,81,85,86,87,89,91,92] üstündür.

Elde edilen sonuçların hepsi birlikte değerlendirildiğinde, geliştirilen TEİBÇ yöntemlerinin pek çok çevresel numunede eser elementlerin tayininde başarıyla uygulanabildiği görülmektedir.

Tablo 29: Geliştirilen Yöntemlerin Literatürde Bazı Birlikte Çöktürme Çalışmalarının Karşılaştırılması

Metod	Toplayıcı	Element	pH	GS	ZF	%BSS	Yöntem	Ref.
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	BPNBAT	Cr(III)	7.0	0.3-2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	50-150	1.6-6.0	FAAS	[45]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	Cu^{2+} / 9-fenil-3floron	Au(III),Bi(III), Co(II),Cr(III), Fe(III),Mn(II), Ni(II),Pb(II)	7.0	0.05–12.9 $\mu\text{g L}^{-1}$	30	0.8-2.7	FAAS	[71]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	POHBAT	Cr(III), Fe(III), Pb(II) , Zn(II)	7.0	0.3-2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	50-150	3-7	FAAS	[78]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	CFMEPI	Fe(III), Cu(II), Cr(III), Zn(II), Pb(II)	8.0	0.7 $\mu\text{g L}^{-1}$	40	5.0	FAAS	[79]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	Setil trimetil amonyum bromür	Cd(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II), Mn(II)	10.0	0.61, 16.8, 12.7, 1.36, 2.08, 4.30 ve 0.22 $\mu\text{g L}^{-1}$	10	<5	FAAS	[81]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	Chitosan	Ru(II)	7.5-8.5	0.06 $\mu\text{g dm}^{-3}$	-	3-4	GFAAS	[82]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	$\text{Tm}(\text{OH})_3$	Cr(III)	12.0	0.87 g L^{-1}	200	<10	FAAS	[85]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	Cu^{2+} /dibenzildi tiyo Carbamat	Pb(II),Cd(II), Cr(III), Ni(II), Mn(II)	9.0	0.06–0.87 $\mu\text{g L}^{-1}$	50	<10	FAAS	[86]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	$\text{Tl}(\text{OH})_4$	Cr(III), Cr(VI)	5.7-11	0.87- 1.18 $\mu\text{g L}^{-1}$	-	<10	GFAAS	[87]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	T1	Cu(II) ve Ni(II)	8	0.57-0.27 $\mu\text{g L}^{-1}$	125	3.5-2.2	FAAS	BU ÇALIŞMA
	T2	Pb(II) ve Cu(II)	7	1.32-0.47 $\mu\text{g L}^{-1}$	125	2.95-3.24	FAAS	

Tablo 30: Geliştirilen Yöntemlerin Literatürde Bazı Zenginleştirme Çalışmalarıyla Karşılaştırılması

Metod	Sistem	Element	pH	GS	ZF	%BSS	Yöntem	Ref.
SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON	H ₂ O ₂ /etilasetat	Cr(VI)	1.7	200 ng L ⁻¹	-	<3	GFAAS	[88]
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	Dowex M 4195	Cr(VI)	2.0	1.94 gL ⁻¹	31	<10	FAAS	[89]
İYON DEĞİŞİMİ	Amberlite CG-50	Cr(III)	5.5	8.00×10 ⁻⁸ M	-	2.56	FAAS	[90]
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	Amberlite XAD-1180/DPC	Cr(VI) ve toplam Cr	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7.7 gL ⁻¹ 8.6 gL ⁻¹	30	5.1–5.7	FAAS	[91]
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	Dowex Optipore L-493/1-feniltiysemikarbazid	Cu(II), Pb(II) ve Fe(III)	7.0	0.64-0.55-0.82	62.5	<6	FAAS	[92]
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	Karbon nanotüpler	Fe(III), Cu(II), Mn(II), Pb(II)	9.0	3.5-8.0 µg L ⁻¹	20	<2.5	FAAS	[93]
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	Diaion SP-207 /1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol	Cd(II), Pb(II)	6.5	1.1-48 µg L ⁻¹	37.5	-	FAAS	[94]
BİRLİKTE ÇÖTÜRME	T1	Cu(II) ve Ni(II)	8	0.57-0.27 µg L ⁻¹	125	3.5-2.2	FAAS	BU ÇALIŞMA
	T2	Pb(II) ve Cu(II)	7	1.32-0.47 µg L ⁻¹	125	2.95-3.24	FAAS	

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında, literatüre son yıllarda yeni bir yöntem olarak kazandırılan “taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme, TEİBÇ” yöntemiyle çeşitli gıda numunelerde ve su numunelerinde bulunan bazı eser elementlerin seviyeleri belirlendi. Geliştirilen yöntemlerde, organik bir çözücüde çözünen, ancak suda çözünmeyen veya çok az çözünen organik bir bileşik, birlikte çöktürme yönteminde toplayıcı olarak kullanılırken, çökelek oluşumu için ortama bir taşıyıcı element ilave edilmedi. Bu sayede taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik riski ortadan kaldırıldı ve daha az kimyasal reaktif kullanılanlar çevreye olumsuz etki azaltıldı.

Ayrıca KTÜ Kimya Bölümü Organik ve İnorganik Lisansüstü Araştırma laboratuvarlarında sentezlenmiş ve sentez bilgileri yayımlanmış olan toplayıcılar, analitik amaçlı kullanılabilirlikleri açısından değerlendirildi.

TEİBÇ yönteminin eser element zenginleştirmesinde kullanımının yaygınlaşması sağlanarak çevre kirliliğinin azaltılmasına fayda sağlanacağı düşünülmektedir. Çünkü çökelek oluşumu için ortama bir taşıyıcı element ilave edilmedi dolayısıyla daha az kimyasal reaktif kullanıldı.

Geliştirilen yöntemin uygulamaları son derece basit ve hızlıdır. Pek çok numunede oldukça düşük seviyelerde bulunan eser elementlerin tayinleri, geliştirilen yöntemlerde bağıl olarak yüksek zenginleştirme faktörleri elde edildiği için kolaylıkla gerçekleştirildi. Kullanılan organik karakterli birlikte çöktürme ajanlarıyla analit iyonlarının sulu çözeltiden eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesi sağlandı. Uygulanan yöntemlerde elde edilen zenginleştirme faktörü sıvı-sıvı mikroekstraksiyon, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve diğer birlikte çöktürme yöntemlerinin de aralarında bulunduğu bazı ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinden üstün olduğu görüldü. Geliştirilen metotların gözlenebilme sınırı ve bağıl standart sapma açısından Tablo 2 ve Tablo 3’te gösterilen yöntemlerin birçoğundan üstün olmasının yanısıra nötr pH’larda optimum performans göstermesi, basitliği, verimliliği ve diğer ölçüm cihazlarına nazaran ucuz olan AAS’nin kullanılmasıyla da üstün olduğu düşünülmektedir.

Geliştirilen bu yöntem ile deniz suları, dere suları, kırmızı mercimek, pirinç, çay, tütün gibi pek çok çevresel numunede bulunan eser elementlerin zenginleştirilip,

karmaşık ve pahalı cihazlara ihtiyaç duyulmadan ve ayrıca çevreye herhangi bir zarar vermeden tayin edilebileceği görüldü.

6. KAYNAKLAR

1. Gürdal, G., Abundances and modes of occurrence of trace elements in the Çan coal (Miocene), Çanakkale-Turkey, International Journal of Coal Geology, 87 (2011) 157–173.
2. Gündüz T., İnrümentel Analiz, 10. baskı, Gazi Kitap Evi, Ankara, (2007).
3. Gündüz T., Kantitatif Analiz Ders Kitabı, 8.baskı, Gazi Kitap Evi, Ankara, (2000).
4. 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 pentaethylenhexamine for separation and preconcentration of trace elements in water samples, Talanta, 79 (2009) 146–152.
5. 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.
6. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York, 1983.
7. Aydın, F., Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
8. Duran C., Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Analizleri, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2000.
9. Özdeş D., Taşıyıcı Element İlavessiz Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Uygulamaları, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2012.
10. 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.
11. Tokaloğlu, 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.

12. Morizono, H., Oshima, T. ve Baba, Y., Liquid-liquid extraction of transition metal ions with an alkyhistidine extractant, Separation and Purification Technology, 80 (2011) 390-395.
13. 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.
14. 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.
15. Srijaranai, S., Autsawaputtanakul, 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.
16. Lauri H.J. Lajunen, Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, Royal Society of Chemistry, 1992.
17. 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.
18. Berkem, A.R., Elektrokimya Laboratuvar Uygulaması, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 2496, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1978.
19. Üneri, S., Elektrokimya, I. Cilt, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, No:138, 2. Baskı, Ankara, 1978.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.

24. 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.
25. 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.
26. Mincezweski, J., Chwastowska, J. ve Dybesynski, R., Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd., New York, Chichester, 1982.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. Armagan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
31. Zolotov, Y.A. ve Kuzmin, N.M., Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Co., Amsterdam, 1990.
32. Mincezweski, J., Chwastowska, J. ve Dybesynski, R., Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis. Ellis Horwood Ltd. New York, Chichester, 1982.
33. 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.
34. Vandecasteele, C. ve Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, p.1-7, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
35. 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.

36. 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
37. 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.
38. 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.
39. 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.
40. 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.
41. 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.
42. Oymak, T., Tokalioglu, 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.
43. 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.
44. Soylak, M., Kaya, B. ve Tuzen, M., Copper(II)-8-hydroxquinoline coprecipitation system for preconcentration and separation of cobalt(II) and manganese(II) in real samples, Journal of Hazardous Materials, 147 (2007) 832–837.
45. 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.
46. 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.

47. Morrison, G.H. (Editor), Trace Analysis Physical Methods, John Wiley and Sons, New York, 1967.
48. Merritt, W., Settle, D., Instrumental Methods of Analysis, 129-138, International Student Edition, New York, 1981.
49. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümantal Analiz, s.192, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
50. Ebden, L., An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, A self Teaching Approach, Hayden, London, 1982.
51. Kahvecioğlu, Ö., Karta, I. G., Güven, A. ve Timur, S., Metallerin Çevresel Etkileri-I.İTÜ Metalurji Mühendisliği, 2004.
52. Duran, C., Tumay, S.O., Ozdes, D., Serencam, H. ve Bektas, H., Simultaneous separation and preconcentration of Ni(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples, International Journal of Food Science & Technology, 2014.
53. Jenkins KS. Effect of copper leading of prenuminant calves or intracellular disirubition of hepatic copper zinc iron and molybdenum. J. Dairy Sci. 72: (1989) 2346-2350.
54. www.permoakdeniz.com/icme_suyu_olcumu.html 1.Haziran 2013.
55. T.C. Resmi Gazete, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik (28580) 7 Mart 2013.
56. Kamalak F., Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu Ve Kaynak Sularındaki Kurşun, Kadmiyum Ve Bakırın Birlikte Çöktürme / Özenleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, K.Maraş 2006.
57. 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.
58. 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.
59. Greenwood, M.M. ve Earnshows, A., Chemistry of the Elements, Elsevier, Amsterdam, (1988).
60. 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.

61. Bigersson B, Sterner O, Zimerson E. Chemie und Gesundheit Eine Verständliche in Einführung die Toxikologie. VCHV Erlagsgesellschaft, ISBN 3-527-26455-8, 1988.
62. Duffus JH., ve Worth HGJ. Fundamental Toxicology for Chemists. Cambridge, Royal Society of Chemistry Information Services, UK (1996).
63. European com. Dg env. E3 Project Env. E.3/ETU/2000/0058, Heavy Metals in Waste, (2002).
64. 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.
65. Şahin, U., Tokaloğlu, Ş., Kartal, Ş. ve Ülgen, A., Determination of Trace Metals in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Co-Precipitation with $\text{In}(\text{OH})_3$, Chemia Analityczna (Warsaw), 50 (2005) 529.
66. 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.
67. 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.
68. 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.
69. Tuzen, M., Cıtak, 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.
70. 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.
71. Aydin, 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.
72. 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.

73. 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.
74. Chen, H., Jin, J. ve Wang, Y., Flow injection on-line coprecipitation pre-concentration system using copper(II) diethyldithiocarbamate as carrier for flame atomic absorpsiyon spectrometric determination of cadmium, lead and nickel in environmental samples, Analytica Chimica Acta, 353 (1997) 181-188.
75. 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).
76. 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.
77. 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.
78. 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.
79. 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-hydroxy benzylidenamino-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.
80. Uluozlu, O.D., Tuzen, M., Mendil, D., Kahveci, B. ve Soylak, M., 3-Ethyl-4-(pchlorobenzylidenamino-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.
81. 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.

82. 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.
83. Bektaş, H., Demirbaş, A., Demirbaş, N. ve Karaoğlu, Ş.A., Synthesis and biological activity studies of new hybrid molecules containing tryptamine moiety, Med Chem Res., 21 (2012) 212–223.
84. Bektaş, H., Demirbaş, A., Demirbaş, N. ve Karaoğlu, Ş.A., Synthesis of some new biheterocyclic triazole derivatives and evaluation of their antimicrobial activity, Turk J Chem., 34 (2010) 165 – 180.
85. J.Ueda, H.Sato and S.Kagaya, Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) by Graphite furnace Atomic Absorption Spectrometry after coprecipitation with Hafnium hydroxide, Anal. Sci. 13,4 (1997) 613-617.
86. Tuzen, M. ve Soylak, M. Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations, J. Hazard. Mater., 162 (2009) 724–729.
87. Aydın F.A. ve Soylak M., Thulium hydroxide: a new coprecipitant for speciation of chromium in natural water samples, J. Hazard. Mater. 15 (2009) 1228-1232
88. Béni Á., Karosi R. ve Posta J., Speciation of hexavalent chromium in waters by liquid-liquid extraction and GFAAS determination. Microchem. J., 85 (2007) 103–108.
89. Saygi K.O., Tuzen M., Soylak M. ve L. Elci, Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 1009.
90. Hosseini M.S. ve Sarab A.R.R., Cr(III)/Cr(VI) speciation in water samples by extractive separation using Amberlite CG-50 and final determination by FAAS Intern. J. Environ. Anal. Chem. 87 (2007) 375.
91. Narin I., Kars A. ve Soylak M. A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples. Journal of Hazardous Materials. 150,2 (2008) 453–458.
92. Tüzen M. ve Soylak M., Determination of copper, lead and iron in water and food samples after column solid phase extraction using 1-phenylthiosemicarbazide on Dowex Optipore L-493 resin, Food and Chemical Toxicology, 49 (2011) 458–463.
93. Satiroglu N. ve Soylak M., Column solid phase extraction of iron(III), copper(II), manganese(II) and lead(II) ions food and water samples on multi-walled carbon nanotubes, Food and Chemical Toxicology, 48, (2010), 2401–2406.

94. Soylak M. ve Topalak Z., Enrichment-separation and determinations of cadmium(II) and lead(II)-1-phenyl-1H-tetrazole-5-thiol chelates on Diaion SP-207 by solid phase extraction-flame atomic absorption spectrometry,Arabian Journal of Chemistry, (2012).

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Altındağ/Ankara'da doğdu. İlköğrenimini Ankara Salih Alptekin İkoğretim Okulu'nda, ortaokulu Körfez Mimar Sinan İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini Körfez Yarımca Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nde tamamladı. 2008-2009 Eğitim-Öğretim Dönemi'nde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2012 yılı Bahar Dönemi'nde lisans eğitimini tamamlayarak Kimyager unvanı aldı. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Programı'na başladı. 2013-2014 Eğitim-Öğretim Bahar Dönemi'nde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Yabancı dili İngilizce'dir.

Tezden Üretilmiş, SCI Kapsamındaki Dergide Kabul Edilen Makale;

- Celal Duran, Sureyya O. Tumay, Duygu Ozdes, Huseyin Serencam, Hakan Bektas, Simultaneous separation and preconcentration of Ni(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples, International Journal of Food Science & Technology, 2014.