

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**TRIAZOL TÜREVİ BİR LİGANT KULLANILARAK ÇEŞİTLİ MATRİKSLERDE
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE ESER ELEMENT ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYAGER Hamit DEMİRCİ

**HAZİRAN 2013
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**TRİAZOL TÜREVİ BİR LİGANT KULLANILARAK ÇEŞİTLİ MATRİKSLERDE
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE ESER ELEMENT ANALİZİ**

Kimyager Hamit DEMİRCİ

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04.06.2013
Tezin Savunma Tarihi : 26.06.2013**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Volkan Numan BULUT

Trabzon 2013

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Hamit DEMİRCİ Tarafından Hazırlanan

**TRİAZOL TÜREVİ BİR LİGANT KULLANILARAK ÇEŞİTLİ MATRİKSLERDE
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE ESER ELEMENT ANALİZİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 11/ 06/ 2013 gün ve 1509 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Üye : Doç. Dr. İbrahim ALP

Üye : Doç. Dr. Volkan Numan BULUT

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

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

Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ hocama teşekkür ederim.

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

Çalışmalarım esnasında laboratuvarını ben ve arkadaşlarımla kullanımına sunan değerli hocam Doç. Dr. İbrahim ALP'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında her konuda sürekli desteklerini gördüğüm dostlarım Süreyya Oğuz TÜMAY, Zekeriya BAHADIR ve Olcay ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Hamit DEMİRCİ
Trabzon, 2013

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Çeşitli Matrikslerde Eser Element Analizi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Volkan Numan BULUT’un 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.

04/06/2013

Hamit DEMİRCİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XI
KISALTMALAR DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği	2
1.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar	3
1.3.1. Element Kaybı	3
1.3.2. Kirlenme	4
1.3.3. Tekniğin Karmaşıklığı ve Yavaşlığı.....	4
1.3.4. Örnek Miktarı	4
1.4. Zenginleştirme Yöntemleri.....	5
1.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon	6
1.4.2. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	6
1.4.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	7
1.4.4. İyon Değişirme	8
1.4.5. Elektrolitik Biriktirme	8
1.4.6. Buharlaştırma.....	9
1.4.7. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme	9
1.5. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme.....	10
1.5.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması	11
1.5.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri	12
1.5.3. Birlikte Çöktürme Yönteminin Avantajları.....	14
1.6. Eser Elementler ve Tayin Yöntemleri	15

1.6.1.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	15
1.6.1.1.	Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin Kısımları	17
1.6.1.2.	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde Görülen Girişimler.....	22
1.6.1.2.1.	Fiziksel Girişimler	22
1.6.1.2.2.	Kimyasal Girişimler	23
1.6.1.2.2.1.	İyonlaşma Girişimi	24
1.6.1.2.2.2.	Az Uçucu Bileşiklerin Oluşumu.....	25
1.6.1.2.2.3.	Ayrışma Dengeleri.....	26
1.6.1.2.3.	Spektral Girişimler	27
1.6.1.2.3.1.	Çift Çizgi Düzeltme Yöntemi.....	28
1.6.1.2.3.2.	Sürekli Işın Kaynağı ile Düzeltme Yöntemi.....	28
1.6.1.2.3.3.	Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme	29
1.6.1.2.3.4.	Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme	30
1.6.1.3.	Analitik Değerlendirme Ölçütleri	30
1.6.1.3.1.	Duyarlılık.....	30
1.6.1.3.2.	Doğruluk.....	31
1.6.1.3.3.	Kesinlik.....	31
1.6.1.3.4.	Gözlenebilme Sınırı.....	31
1.6.1.3.5.	Tayin Sınırı	31
1.6.1.3.6.	Doğrusal (Dinamik) Aralık.....	32
1.6.1.4.	Alevli AAS ile Elementlerin Analiz Yöntemleri.....	32
1.6.1.4.1.	Kalibrasyon Grafiği Yöntemi	32
1.6.1.4.2.	Standart Ekleme Yöntemi.....	33
1.7.	Zenginleştirilme Şartları İncelenen Eser Elementler.....	34
1.7.1.	Bakır.....	34
1.7.2.	Kobalt.....	35
1.8.	Literatür Özeti	35
1.8.1.	Taşıyıcı Element Kullanılarak Gerçekleştirilen İnorganik Birlikte Çöktürme Çalışmaları.....	35
1.8.2.	Taşıyıcı Element Kullanılarak Gerçekleştirilen Organik Birlikte Çöktürme Çalışmaları.....	37
1.8.3.	Taşıyıcı Element İlavessiz Birlikte Çöktürme Çalışmaları	41
1.8.4.	Literatürdeki Bazı Zenginleştirme Yöntemlerinin Karşılaştırılması	43
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	45

2.1.	Cihazlar.....	45
2.2.	Reaktifler	45
2.3.	Çözeltilerin Hazırlanması	47
2.3.1.	Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	47
2.3.2.	Ligant Çözeltisinin Hazırlanması	48
2.3.3.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	48
2.4.	Geliştirilen Yöntemler	48
2.5.	Çevresel Numunelerin Alındığı Yerler.....	49
2.6.	Çevresel Numunelerin Analizi	49
3.	BULGULAR	50
3.1.	Analit İyonlarının Geri Kazanımına Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonları	50
3.1.1.	Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi.....	50
3.1.2.	Geri Kazanım Üzerine Ligant Miktarının Etkisi	51
3.1.3.	Geri Kazanım Üzerine Bekleme Süresi, Santrifüj Hızı ve Süresinin Etkisi..	52
3.1.4.	Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi	55
3.1.5.	Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	57
3.1.6.	Yabancı İyon Etkisi	58
3.1.7.	Metot Validasyonu	59
3.1.7.1.	Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları	59
3.1.7.2.	Katı Numunelere Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları.....	60
3.1.7.3.	Sertifikalı Referans Materyal Uygulamaları ve Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi	61
3.1.8.	Gerçek Numune Uygulamaları	62
4.	TARTIŞMA.....	63
5.	SONUÇLAR.....	64
6.	KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

TRİAZOL TÜREVİ BİR LİGANT KULLANILARAK ÇEŞİTLİ MATRİKSLERDE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE ESER ELEMENT ANALİZİ

Hamit DEMİRCİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Volkan Numan BULUT
2013, 75 Sayfa

Bu çalışmada, son yıllarda literatüre yeni bir yöntem olarak kazandırılan taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (TEİBÇ) yöntemi ile Cu(II) ve Co(II) gibi eser elementlerin sulu çözeltilerden seçimli ve eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan; 2-{3-(4-metilbenzil)-4-[2-(1H-İndol-3-il)etil]-5-okso-4,5-dihidro-1H1,2,4-triazol-1-il}-N'-(2-hidroksifenilmetiliden)aseto hidrazid ligandı, pH 7,0'de Cu(II) ve Co(II)'ın TEİBÇ yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılabileceği görülmüştür. Geliştirilen yöntemlerin optimizasyonu için pH, ligant miktarı, numune hacmi, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi gibi deneysel şartların etkileri incelenmiştir. Çevresel numunelerde tayini yapılacak analitlerle birlikte bulunabilecek çeşitli anyon ve katyonların yöntemler üzerine bozucu etkileri araştırılmıştır. Yöntemlerin analitik performansını değerlendirmek için gözlenebilme sınırı (GS) $0.79-1.16 \mu\text{g L}^{-1}$, tayin sınırı (TS) $2.38-3.48 \mu\text{g L}^{-1}$ ve bağıl standart sapma (BSS) %3-3,7 hesaplanmıştır. Yöntem için analitik parametrelerin optimizasyon şartları belirlendikten sonra, yöntemin doğruluk testi için gerçek numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmış ve sertifikalı referans materyaller kullanılmıştır. Yöntem, çevresel katı ve sıvı numunelere ve gıda numunelerine uygulanmıştır. Analitler alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir.

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

Master Thesis

SUMMARY

ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN VARIOUS MATRIX BY COPRECIPITATION METHOD USING A TRIAZOLE DERIVATIVE OF THE LIGAND

Hamit DEMİRÇİ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Volkan Numan BULUT
2013, 75 Pages

In this study, the usage of ligand, in selective and simultaneous separation and preconcentration of some trace metal ions such as Cu(II) and Co(II) by using carrier element free coprecipitation (CEFC), which was brought into the literature as a new method in recent years, has been evaluated. From the obtained results, it was seen that, the 2-{3-(4-methylbenzyl)-4-[2-(1H-indol-3-yl)ethyl]-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl}-N²-(2-hydroxyphenylmethylidene)acetohydrazide ligand can be used in CEFC method for selective separation and preconcentration of Cu(III) and Co(III) ions at pH 7.0. For optimization of the developed methods, the effects of some experimental parameters such as pH, ligand amount, sample volume, standing time, centrifugation rate and time were evaluated. The interference effects of some anions and cations, which may present in the environmental samples together with the analyte ions, were investigated. In order to evaluate the analytical performance of the methods, the values of limit of detection (LOD) is 0.79-1.16 $\mu\text{g L}^{-1}$, limit of quantification (LOQ) is 2.38-3.48 $\mu\text{g L}^{-1}$ and relative standard deviations (RSD) is 3-3.7%, were calculated. After determined the optimum conditions of the methods, for checking the accuracy of them, spike tests were performed and the certified reference materials were used. The developed method were applied to environmental solid and liquid samples and food samples. The analyte ions were determined by using atomic absorption spectrophotometric method.

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre'nin başlıca kısımları	17
Şekil 2. Oyuk katot lambanın şematik görünümü.	18
Şekil 3. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti.....	19
Şekil 4. Kalibrasyon grafiği.....	32
Şekil 5. Standart ekleme grafiği	34
Şekil 6. MBİDHFA ligandının kimyasal yapısı	46
Şekil 7. MBİDHFA ligandının sentezi.....	46
Şekil 8. MBİDHFA ile Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi	51
Şekil 9. Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine MBİDHFA miktarının etkisi	52
Şekil 10. Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresinin etkisi	53
Şekil 11. Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi.....	54
Şekil 12. Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj hızının etkisi.....	55
Şekil 13. Süzme düzeneği.....	56
Şekil 14. Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi.....	57

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. İnorganik karakterli toplayıcı çökelekler	13
Tablo 2. Organik karakterli toplayıcı çökelekler.....	13
Tablo 3. Alev sıcaklıkları	20
Tablo 4. Geliştirilen yöntem ile literatürde bazı zenginleştirme yöntemlerinin karşılaştırılması.....	44
Tablo 5. Katı numunelerin mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirilmesi için uygulanan program	49
Tablo 6. pH'ın Geri Kazanıma Etkisi	50
Tablo 7. Ligant Miktarının Geri Kazanıma Etkisi	51
Tablo 8. Bekleme Süresinin Geri Kazanıma Etkisi	52
Tablo 9. Santrifüj Süresinin Geri Kazanıma Etkisi	53
Tablo 10. Santrifüj Hızının Geri Kazanıma Etkisi	54
Tablo 11. Numune Hacminin Geri Kazanıma Etkisi	56
Tablo 12. Geliştirilen birlikte çöktürme yönteminin analitik ölçütleri.....	58
Tablo 13. Yabancı iyonların Geri Kazanıma Etkisi.....	59
Tablo 14. Bazı çevresel su numunelerinin matrikslerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi	60
Tablo 15. Bazı katı gıda numunelerinin matrikslerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi	61
Tablo 16. Geliştirilen yöntemin standart referans materyal ile test edilmesi	61
Tablo 17. Standart referans materyalden elde edilen sonuçların öğrenci t-testi (student's t-test) ile irdelenmesi	62
Tablo 18. Çevresel numunelerdeki Co(II) ve Cu(II) seviyelerinin tespiti	62

SEMBOLLER 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)
CTAB	: Cetyltrimethylammoniumbromide(Setiltrimetil amonyum bromür)
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
GSA	: Gözlenebilme Sınırının Altında
HG-AAS	: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry (Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi)
HG-AFS	: Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrophotometry (Hidrür Oluşturmalı Atomik Floresans Spektrofotometresi)
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi)
MBİDHFA	: 2-{3-(4-metilbenzil)-4-[2-(1H-İndol-3-il)etil]-5-okso-4,5-dihidro 1H 1,2,4 triazol-1-il}-N'-(2-hidroksifenilmetiliden)asetohidrazid
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
nm	: Nanometre
OKL	: Oyuk Katot Lamba
SPE	: Solid Phase Extraction (Kati 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	: parts per billion (milyarda kısım)
ppm	: parts per million (milyonda kısım)
TS	: Tayin Sınırı
UV	: Ultraviyole
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
XRFS	: X-Ray Fluorescence Spectrometry (X-Işınları 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
r	: saçılan ışığın şiddeti
N	: birim hacimdeki tanecik sayısı
v	: parçacık hacmi
λ	: dalgaboyu
α	: metalin iyonlaşma kesri
p	: iyonlaşmadan önce gaz halindeki çözücüde, metalin kısmi basıncı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Endüstriyel faaliyetlerin ve teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi, hızlı nüfus artışı ve kentleşme ile yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin gerek canlı metabolizmasına gerekse çevreye olan olumsuz etkileri gibi sorunlar giderek önem kazanması, eser element analizinin analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline gelmesine sebep olmuştur [1]. Eser ağır metal analizleri kimyada olduğu kadar biyoloji, tıp, fizik, çevre ve ziraat bilimleri hammadde ve kalite kontrolünde de büyük bir öneme sahiptir. Endüstriyel ve teknolojik alanlardaki hızlı gelişme eser element analizlerinin önemini artırmıştır. Eser terimi; bir sistemdeki çok küçük analit miktarını belirtmekte ise de, çok küçük miktardan anlaşılan farklı kavramlar vardır. Genel olarak $10^{-2} - 10^{-6}$ aralığına eser, 10^{-6} dan daha küçük analitik derişimlere ultra eser denilmektedir.

Eser elementler, buldukları ortamda çok küçük derişimde oldukları için ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler. Bu yöntemlerde; aletten alete, elementten elemente değişen birçok problem vardır. Tayin öncesi, analitin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Ortam veya matriks; metaller, bileşikler, su veya sulu çözeltiler, biyolojik (boya, kan, serum) veya organik materyaller olabilir. Eser analizin gerçekleşmesi için ortamın eser analize etkisi olmamalıdır ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yöntemeye göre yüksek olmalıdır. Birçok durumda matriks eser element analizlerinde olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı hallerde eser element derişimi analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmadığı için tayin yapmak imkânsızdır. Çünkü alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır. Bu etkinin önlenmesi için standartlarla, örneğin fiziksel özelliklerinin birbirine benzetilmesi gerekir [2,3]. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir.

Farklı ortamlarda aynı derişimdeki eser elementlerin farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi”adını alır. Eser ağır metal iyonlarının analizlerinde karşılaşılan temel problemler aşağıdaki gibi

sıralanabilir [4,5];

1. Eser element derişiminin doğrudan tayinin yapılamayacak kadar küçük olması,
2. Çok küçük miktarlardaki başlangıç örneğindeki ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
3. Analizi yapılacak eser elementin çok büyük bir örnekten ayrılması,
4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini arttırmak için analiti ortamdan kurtarmak ve küçük bir hacimde toplamak.

Eser elementlerin aletsel tayinlerinde gözlenebilir bir sinyalin elde edilebilmesi için eser element derişimlerinin tayin sınırının üzerinde olması gereklidir. Analiti uygun bir ortam içine alarak ve küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacı ile zenginleştirme-ayırma işlemleri uygulanır. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denilir.

1.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliği

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

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

şeklinde sıralanabilir [6-8].

Bu tür problemlerle karşılaşılması halinde, analizi yapılacak olan analitin gerek uygun bir ortama alınması, gerekse bulunduğu hacimden daha küçük bir hacimde toplanarak deriştirilmesi amacıyla bir ayırma ve ön deriştirme işlemi uygulanır. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denir [9-28]. Zenginleştirme işlemi

uygulanırken, eğer numune matriksi saf ve analit ile girişim yapmayacak elementlerden oluşuyorsa, matriksin numune çözeltilisinden ayrılmasına gerek yoktur. Ancak numune matriksi karmaşıksa ve analit ile girişim yapabilecek çok sayıda maddelerden oluşuyorsa, tayini yapılacak olan eser elementin numune matriksinden ayrılarak zenginleştirilmesi daha uygun olur.

Zenginleştirme işleminin uygulanmasıyla;

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

1.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Teorik olarak sonsuz küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesi düşünülebilir. Ancak pratikte aşağıda açıklanan birtakım sınırlamalar vardır [29,30].

1.3.1.Element Kaybı

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde geri kazanma değeri ayırma basamaklarında meydana gelen eser element kaybı nedeniyle genellikle % 100'den daha azdır. Bu kayıplar, uygulanan zenginleştirme yöntemleri boyunca meydana gelen buharlaşma, tam olamayan ayırma, araştırmacının dikkatsiz çalışması ve çalışmada kullanılan beher vb. malzemelerin çeperlerindeki adsorpsiyon sonucu olur. Genelde çok düşük derişimlerdeki eser elementlerin kaybı bağıl olarak daha fazla olur. Bu kayıplar, radyoaktif eser tekniklerin kullanımı ile araştırılabilmektedir.

1.3.2. Kirlenme

Ayırma sırasında örneğe, değişik kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Basitçe kirlenme olarak adlandırılan bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden biridir. Bu problem, reaktiflerden, kullanılan kaplardan, ayırma için kullanılan diğer cihazlardan, hatta laboratuvar atmosferinden dahi gelebilir. Kirlenmeyi belirlemek amacı ile örnek olmaksızın ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek “ kör deneme ” yapılır.

1.3.3. Tekniğin Karmaşıklığı ve Yavaşlığı

Analit derişimi ne kadar düşük olursa, gerek tayin gerekse ön işlemlerin uygulanmasında çeşitli güçlüklerle karşılaşılır. Ayrıca, uygulanacak işlemlerin artan sayısı zaman kayıplarını ve daha fazla reaktife olan ihtiyacı artırır. Fazla reaktif kullanımı ise kirlenme riskini artırır. Yöntemin yavaş yürüyen basamaklar içermesi, kap çeperi ile çözeltilerin etkileşimlerine yol açar.

1.3.4. Örnek Miktarı

Pratikte alınan örneğin maksimum miktarı örnekleme güçlükleri yüzünden sınırlıdır. Ultrasaf metaller ve bileşiklerle, diğer nadir bulunan doğal ve yapay maddeler gibi bazı örnek türleri yalnız küçük miktarlarda mevcut olup çok pahalıdır. Gerekli olan örnek büyüklüğü kullanılacak olan yöntem kadar, istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağımlıdır. Ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayini için kullanılan örnek miktarı ~0,1-10 gramdır. Bu miktar sıvı örnek için genelde 10-1000 mL'dir. Ancak bugün akışa enjeksiyon ve probe tekniklerinde örnek miktarı mikrolitre mertebesine kadar düşürülmüştür. Artan örnek miktarı, daha fazla reaktif gerektirdiğinden kirlenme riskini artırır.

1.4. Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme yöntemleri ile eser elementler, bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak küçük hacim içerisine alınır ve dolayısıyla deriştirilir. Eser analizlerde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin yönteminde aşağıdaki gelişmeler sağlanır [3,31,32].

1. Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
2. Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdaki gelebilecek girişimler giderilir.
3. Büyük örnek miktarları ile çalışılabildiği için örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
4. Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlarla örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
5. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değıştığı için zemin girişimi azalır.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde geri kazanma verimi (R) kriter olarak kullanılır.

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

Burada;

Q_0 : Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin 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 [15,16], sıvı-sıvı ekstraksiyonu [17], katı faz ekstraksiyonu [18], elektrokimyasal yöntemler [19], iyon değıştirme [20], buharlaştırma ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu [21] gibi ayırma ve zenginleştirme yöntemleri günümüzde yaygın bir şekilde uygulanmaktadır.

1.4.1. Sıvı – Sıvı Ekstraksiyon

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

Eser element analizinde ekstraksiyon yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğer uygulamada ise ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda bırakılır. Eser element analizinde yaygın olarak birinci yöntem uygulanmaktadır. Ekstraksiyon sistemlerinde seçicilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligant, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır [33-35].

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

1.4.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

Sıvı – sıvı ekstraksiyonunda fazla miktarda çözücü harcanması, yöntemin çok zaman alması, maliyetin yüksek olması, uygulama esnasında çözücünün yeteri kadar uzaklaştırılmaması nedeniyle bu metoda alternatif olarak katı faz ekstraksiyonu (SPE) yöntemi geliştirilmiştir [36]. Bu yöntemde sulu fazdaki metallerin çeşitli organik ya da inorganik karakterli ligantlarla şelatları oluşturulur ve oluşturulan bu şelatlar adsorban üzerinde biriktirilir. Daha sonra ilk baştaki çözelti hacmine göre daha düşük hacimdeki bir çözücü ile şelatlar kolondan elüe edilerek zenginleştirme işlemi gerçekleştirilir. SPE yöntemiyle metal iyonların zenginleştirilmesi, geniş yüzey alanına ve adsorblanma

özelliğine sahip adsorban maddeler kullanılarak çözeltilerde bulunan iyon ya da moleküllerin bu maddeler üzerinde biriktirilmesiyle gerçekleştirilir [37]. SPE yönteminde kullanılacak geniş yüzey alanına ve adsorban özelliğine sahip en iyi adsorban madde olarak aktif karbon düşünülse bile, aktif karbonun yüksek maliyeti, eluasyon tekniğine daha az uygun olması ve tekrar kullanılabilirliğinin sınırlı olması nedeniyle son yıllarda aktif karbona alternatif olarak çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla en yaygın kullanılan adsorbanlar, gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip olan polimerik yapıdaki amberlit türü reçinelerdir [38,39].

1.4.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Ayırma ve ön deriştirme amacıyla setil trimetil amonyum bromür, Triton X-100, Triton X-114 ve Tween 80 gibi yüzey aktif maddelerin varlığına, misel ortamında gerçekleştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ilk olarak organik kirleticilerin önderiştirilmesi ve analizi için kullanılmıştır. Son yıllarda metal iyonların önderiştirilmesi ve matriksten ayrılması amacıyla da kullanılmaktadır [40-41]. CPE, metallerin hidrofobik komplekslerinin oluşturulmasından sonra ayırma ve ön deriştirilmeleri amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemin temeli, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerde miseller oluşturması ve bulutlanma noktası sıcaklığı olarak bilinen sıcaklığa kadar ısıtıldığında bulanıklaşması özelliğine dayanır. Bulutlanma noktası ve faz ayrılması tersinir bir olaydır. Çünkü faz ayrılması entropi ve entalpi arasında ilişkiye bağlıdır. Misellerin sulu çözelti içerisinde karşılaşabileceği entropi ile açıklanır. Entalpi ise faz ayırımında önemlidir [42].

CPE yönteminde; ayrılması istenilen metal iyonlarını içeren çözelti ortamına kompleksleştirici ilave edilerek metal iyonlarının kompleksleri oluşturulur. Ardından ortama konan yüzey aktif madde aracılığı ile su içerisinde hidrofobik hücreler oluşturulur. Bulutlanma sıcaklığının üzerinde çözelti iki ayrı faza ayrılır. Bunlar yüzey aktif maddece zengin faz olan yoğun faz (coacervate phase) ve yüzey aktif madde derişiminin daha düşük olduğu sulu fazdır [43]. Bu faz oluşumunun ardından santifirüj işlemi yapılarak fazlar birbirinden ayrılır sonra tüpler buz banyosunda soğutulur. Hidrofobik türler, misellerin hidrofobik bölgeleriyle etkileşir ve yüzey aktif maddece daha zengin olan faza geçerek küçük bir hacimde deriştirilmiş olurlar.

CPE yöntemi kolay, hızlı, düşük maliyetli ve seçicilik gösteren bir yöntem olup çevresel örneklerdeki kirleticilerin ön deriştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ön deriştirme kapasitesinin yüksek verimle gerçekleşmesi ve yüzey aktif madde miktarının ayarlanarak zenginleştirme katsayısının değiştirilmesi gibi avantajları vardır. Yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesinin fazla olmasından dolayı organik veya sulu bir çözücü ile seyreltilerek cihaza verilmesi gerekir. Bu da zenginleştirme faktörünü etkilediği gibi bazen de FAAS ile analizlerde organik matriksinden kaynaklanan girişimlerde söz konusu olabilir [44].

1.4.4. İyon Değiştirme

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde iyon değiştirme işlemi de yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu teknikte iyon değiştirici reçinelerden büyük hacimli eser element çözeltileri geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır ve eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma yolu ile de azaltılabilir. Matriks elementin dağılma katsayısının küçük, eserelementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği ve uygun elüent bulunması dikkate alınmalıdır. Bu yöntemde iyon değiştirici reçineler olarak, çözelti ortamında çözülmeyen büyük moleküllu doğal ve yapay maddeler kullanılır. Bunlar, organik ve inorganik karakterli olabilir. Killer ve zeolitler inorganik iyon değiştiricilerdir. Organik iyon değiştiriciler katyonik ve anyonik değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılır.

1.4.5. Elektrolitik Biriktirme

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

Bu yöntemde zenginleştirilmek istenen eser element çözeltisine bir elektrot (genelde Pt elektrot) daldırılır ve uygun sabit bir potansiyel belirli bir süre uygulanarak element

elektrot yüzeyine toplanır. Toplanan element derişimi NAA ve AAS gibi yöntemlerle tayin edilerek belirlenir. Analiz Faraday'ın elektroliz kanununa dayanır ve toplam madde miktarı aşğıdaki formülle verilir.

$$m = \frac{E.I.t}{F} \quad (2)$$

Formülde m (g); çözeltiliye geçen veya çözeltiden biriktirilen iyonların kütlesi, E; elementin eşdeğer kütlesi, I (amper); uygulanan akım şiddeti, F (96478 coulomb/eşdeğer gram); Faraday sabiti, t (saniye); sistemden geçen akım süresidir. Katotta toplanma süresi, hazırlanan model çözeltiden elde edilen süre baz alınarak hesaplanır [45,46].

1.4.6. Buharlaştırma

Uçurma ile zenginleştirme işlemi, kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülen bazı elementler için son derece uygundur. Matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ile ayırma, ya matriksin ya da eser elementin uçurulması ile yapılır. Ancak metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri inorganik eser analizinde yaygın değildir. Çeşitli elementler AAS, AES ve AFS'de hidrürlerine çevirerek (As, Se, Sb, Te için) ve dc ark AES'de taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak elementleri buldukları matriksten ayrılmasını sağlamaktadır. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile elektrotermal atomlaşmalı-atomik absorpsiyon spektrometresi (ETA-AAS) ile de elementlerin matriksten ayrılması yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

1.4.7. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

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



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

$$K_{çç} = [M^{x+}]^a \cdot [X^{y-}]^b \quad (4)$$

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

Birlikte çöktürme, sıvı fazda deney şartları altında çözünen maddeleri, oluşan çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları olarak tanımlanır. Bu olayın mekanizması; karışık kristal oluşumu (Inclusion), hapsedme (Occlusion) ve adsorpsiyon ile açıklanır. Birlikte çöktürme olayı çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir olay olmakla birlikte eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır. Birlikte çöktürmede taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek denilen bir çökelek oluşturulur. Bu çökeleğin oluşumu sırasında istenilen eser elementler çözeltiden çökelek üzerinde adsorplanırlar. Toplayıcı çökelekler inorganik veya organik esaslı olabilir. Her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden izole edilebilirler. Eğer analiz basamağı aynı anda çok elementi analiz etmeye uygun ise (emisyon yöntemleri) grup biriktirmesi tercih edilir.

1.5. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Birlikte çöktürme yönteminde, eser bileşenler tek basına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenlerde ayrılabilir. Çökme pH'sı denetlenerek seçimlilik sağlanır. Eser elementlerin birlikte çöktürme ile kantitatif olarak ayrılmasında, toplayıcı adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Yeterli miktarda çökelek oluşmasını sağlayacak kadar taşıyıcı örnek çözeltisine ilave edilmelidir. Çökelek oluşumu sırasında 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.

Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltiden ayrılır. Daha sonra uygun bir analiz tekniği kullanılarak analitlerin tayini gerçekleştirilir [47].

Bir sulu çözeltide 1 mg/L'den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi genellikle geleneksel çöktürme teknikleriyle zor veya mümkün değildir. Çöktürücü reaktif ile eser elementin oluşturacağı bileşğin çözünürlük çarpımı çok küçük bile olsa, çözeltide kolloidal çökeleklerin oluşumu geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu sebeple eser elementlerin zenginleştirilmesinde genellikle birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme yönteminde eser elementlerin toplayıcı çökelek üzerinde toplanmaları başlıca dört farklı olay sonucu gerçekleşir.

1.5.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması

Birlikte çöktürme olayının mekanizması genellikle karışık kristal oluşumu, hapsetme adsorpsiyon ve mekanik sürüklenme ile açıklanmaktadır [48].

Karışık kristal oluşumu (inclusion): birlikte çöken iyonların, toplayıcı çökeleğin kristal örgüsünde bulunan iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde açıklanır. MR ve TR bileşiklerinin izomorf ve kristal yapı sabitleri (veya M ve T'nin iyon yarıçapları) birbirinden çok farklı olmadığı zaman, matris çökeleği MR'in iyonik kristal yapısındaki M matris iyonu (M, 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. M 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.

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

çökeleklerin oluşumuna izin verir.

Yüzey adsorpsiyonu; zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü iyonları, özellikle de kristal iyonları çeker. Eğer çözeltideki ortak iyonlardan birisi mevcutsa, bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötralityi sağlamak için de adsorplanır. Örneğin; $PbSO_4$ eser iyonları $CaSO_4$ kristal yüzeyinde adsorplanırlar.

Mekanik sürüklenme; çökeleğin büyümesi sırasında kristallerin birbirine yaklaşması olayının meydana gelmesi ve bir kaç kırystal biraraya gelirken çözeltilinin bir kısmını katı içerisinde küçük bir cepte hapsedip çökelekle birlikte sürüklenmesidir.

1.5.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri

Büyük yüzeyli toplayıcı çökelekler, birlikte çöktürmeyle oluşturulur. İnorganik veya organik karakterli olabilir. Toplayıcı çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumunda, her iki halde de 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 toplayıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ve organik toplayıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligantlar) olarak iki reaktif türü kullanılır. Birinci tür reaktifler anyonik kompleksler yapan SCN^- , Cl^- , Br^- gibi ligantlar olabilir. Diğerleri ise suda az çözünen veya hiç çözünmeyen organik bileşiklerdir. Toplayıcı çökeleklerin her iki türüne de Tablo 1 ve Tablo 2'de örnekler verilmiştir [49, 50].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla, birlikte çöktürme yönteminde kullanılan toplayıcı çökeleklerle başarılı çalışma yapmak için bu çökeleklerin şu özelliklere sahip olması gerekir:

1. Oluşan çökelek kolayca süzulebilmeli ve yıkanabilmelidir.
2. Özellikle yöntem, emisyon yöntemleri ile birlikte kombine olarak kullanılırsa çökelekten spektral tampon, spektral taşıyıcı ya da iç standart olarak yararlanılmasına dikkat edilmelidir.
3. Eser elementlerin tamamını çöktürmek için gerekli çökelek miktarı çok küçük ve aynı zamanda süzme, santrifüjleme ve diğer çalışmalar sırasında zorlanılmaması için yeteri kadar büyük olmalıdır.

4. Çökelek analiz basamağında bozucu bir etki göstermemeli veya analiz öncesinde kolayca uzaklaştırılabilmelidir.

Tablo 1. İnorganik Karakterli Toplayıcı Çökelekler

Toplayıcı	Çöktürücü	Birlikte Çöktürülen Elementler	Örnek
Cu	H ₂ S	Pb, Sb, Ru (IV)	Silikatlar, toprak,
Pb	H ₂ S	Cu, Au, Pb, Pt, Tl	Doğal sular
Tl	H ₂ S	Çeşitli metaller	Metalik Al
Mo	H ₂ S	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ge, Sb, Sn, Tl	Metaller
Al	NH ₃	Nadir toprak metalleri	Kayaçlar
Cu	8-Hidroksikinolin	Al, Fe, Mg, Mn	Tungsten
La	NH ₃	Çeşitli metaller	Süt, Gümüş, Bakır
As	H ₃ PO ₂ (As ind.)	Te, Se	Metalik Kurşun
Al	PO ₄ ³⁻	Cr, Fe, Mn, Ru, Zn	Doğal sular
Fe, Mg	OH ⁻ , PO ₄ ³⁻	Çeşitli metaller	Doğal sular

Tablo 2. Organik Karakterli Toplayıcı Çökelekler

Toplayıcı Reaktifler	Birlikte Çöken Eser Elementler
Metil Violet Tiyosiyanat	Cu, Zn, Mo, U
Metil Violet İyodür	Cu, Cd, Hg, Pb, Sb, Bi
Difenil guanidin iyodür	Tl(III)
Metilen Mavisi İyodür	In
Amonyum dipikrilaminat	K, Rb, Cs
Amonyum tetra fenil borat	K
Arsenazo I	Sc, Nadir toprak elementleri
Stilbazo	W, Pu
Eriokrom siyahı T	Cr
Alizarin	Pu
1-Nitroso-2-naftol	Zn, Ce, Zr, U, Fe, Co, Ru, Pu
Kupferon	Ti, V, Zr
Tiyoüre	Pt, Pd, Rh

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

- 1) İnorganik birlikte çöktürme
- 2) Organik birlikte çöktürme
 - a) Taşıyıcı element kullanılarak
 - b) Taşıyıcı element kullanılmadan

İnorganik birlikte çöktürmede; erbiyum [51], itiryum [52], talyum [53], alüminyum [54] ve seryum [55] gibi metallerin hidroksitleri oluşturularak, inorganik karakterli toplayıcı çökelek üzerinde tayini yapılacak olan eser elementler biriktirilir. Taşıyıcı element kullanılarak gerçekleştirilen organik birlikte çöktürme işleminde ise, ortama fazla miktarda Cu, Ni, Co, ve Bi gibi taşıyıcı element ilave edilerek, 8-Hidroksikinolin [56], 2-nitrozo-1-naftol-4-sülfonikası [57], 5-kloro-2-hidroksikinolin [58], 2-merkaptobenzotiyazol [59] ve 4-metilpiperidintiyokarbamat [60] gibi ligantlara organik karakterli toplayıcı çökelekler (suda çözünmeyen kompleksler) oluşturulur ve eser elementler bu çökelekler üzerinde biriktirilir. Ancak her iki durumda çökelek oluşumu için ortama aşırı miktarda ilave edilen taşıyıcı elementin analiz aşamasında tayini bozucu (girişim) etkileri olabilir.

Son yıllarda literatüre yeni bir yöntem olarak kazandırılan ‘‘taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (CEFC)’’ birçok yönden taşıyıcı element kullanımıyla gerçekleştirilen klasik birlikte çöktürme yöntemlerinden daha avantajlıdır [23-27]. Yöntemde; alkol, aseton, asetonitril ve dimetilsülfoksit gibi organik bir çözücüde çözünen ancak suda çözünmeyen ya da çok az çözünen, organik bir bileşik, birlikte çöktürme ajanı olarak kullanılırken çökelek oluşumu için ortama bir taşıyıcı element ilavesi gerekmez. Böylece taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik riski ortadan kaldırılmış olur. Ayrıca yöntem daha az kimyasal kullanımını gerektirdiğinden çevre dostudur.

1.5.3. Birlikte Çöktürme Yönteminin Avantajları

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

- Uygulamasının basit ve hızlı olması,
- Yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşabilmesi,
- Çeşitli organik ve inorganik birlikte çöktürme ajanları kullanılarak çok sayıda analit iyonunun ayrılabilmesi,

- Seçimli zenginleştirmeye imkân sağlaması,
- Çevre dostu olması,
şeklinde sıralanabilir.

1.6. Eser Elementler ve Tayin Yöntemleri

Eser elementler; 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 tayin edilebilir. Eser element tayininde FAAS; pratikliği, ucuz olması, analiz süresinin kısalığı, tayin sınırının düşüklüğü ve çok sayıda element için kullanılabilirliği açısından son yıllarda en yaygın kullanılan yöntemler arasındadır.

1.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektromagnetik ışığın yüksek sıcaklıkta gaz halindeki element atomları tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Bir elementin AAS ile analizinin yapmak için o elementin önce nötral hale sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır [61,62]. Denge de bulunan bir sistemde uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann;

$$N_j/N_o = (P_j/P_o) e^{-(E_j/kT)} \quad (5)$$

eşitliğiyle verilir.

Burada;

k : Boltzmann sabiti

$$k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ J s}$$

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

Bu örnekte de görüldüğü gibi, uyarılmış atom sayısı temel durumdaki atom sayısından oldukça düşüktür. Atomik absorpsiyon spektrometresinde 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) ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Absorptans;

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.c \quad (6)$$

I_0 : Örnek kabına giren ışık şiddeti,

I : Örnek kabını terk eden ışık şiddeti

ϵ : 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 : Absorptans-soğurganlık

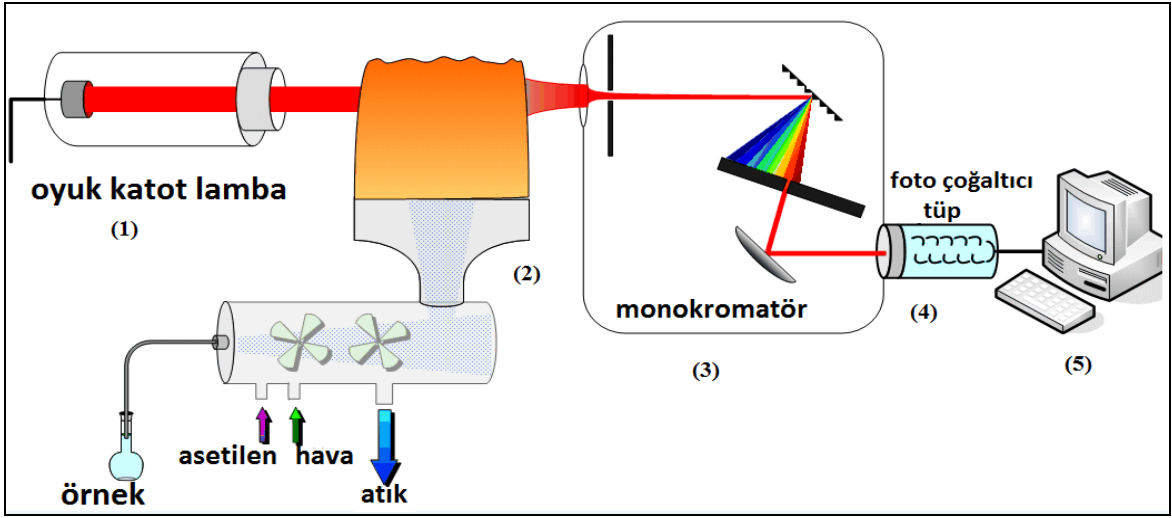
Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Aletin kullanımı göreceli olarak kolaydır. Atomik absorpsiyon gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Genellikle bu düzey alevde $\mu\text{g/mL}$, grafit fırında ise ng/mL 'dir. Bu gözlenebilme sınırı, toprak, sediment ve kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilir [62,63].

1.6.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin Kısımları

Atomik absorpsiyon cihazında başlıca beş bileşen vardır.

1. İlgili elemente ait dalgaboyunda ısın veren bir ışık kaynağı
2. Örneğin atomlara dönüştürüldüğü bir absorpsiyon hücresi
3. Işık dağılımı için bir monokromatör
4. Işık şiddetini ölçen ve sinyali artıran bir dedektör
5. Cihaz tarafından islendikten sonra okumayı gösteren bir gösterge

Atomik absorpsiyon cihazları temel olarak iki tiptedir.



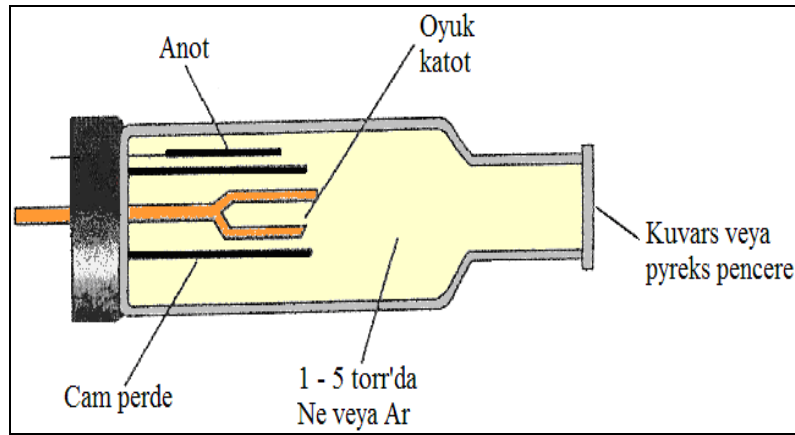
Şekil 1. Atomik absorpsiyon spektrometresi'nin kısımları

Tek ısın yollu atomik absorpsiyon spektroskopisi: ışık kaynağı yapıldığı elemente ait dalga boyunda ışın yayar, bu ısın monokromatöre örnek hücrelerinden odaklanır. Işık kaynağı elektronik olarak modüle edilmeli ve ışık kaynağından gelen ışık ve örnek hücrelerinden yayılan ışık mekanik olarak ayrılmalıdır. Monokromatör ışığı dağıtır ve fotoçoğaltıcı tüp olarak adlandırılan dedektöre izole edilen ışık geçer. Işık şiddetine bağlı olarak bir elektriksel akım üretilir ve cihaz tarafından algılanır. Elektronikler örnek hücrendeki ışık miktarını ölçerler ve gerçek örnek konsantrasyonuna çevirirler. Tek ısın yollu sistemlerle, kısa ısıtma periyodu ışık kaynağını dengede tutmaya izin vermek için kullanılır.

Çift ısın yollu atomik absorpsiyon spektroskopisi; ışık kaynağından çıkan ışın örnek hücrelerine gelen ışın ve örnek hücrelerinin dışından geçen ışın olarak ikiye bölünür. Çift ışık

kaynaklı spektrometrelerde, okuyucu referans ışın ve örnek hücresinden geçen ışını oranlarını sunar. Böylece ışık şiddetindeki dalgalanma cihaz okumasında dalgalanma oluşturmaz ve kararlılık artırılır. Genellikle analizler lamba ısıtılması olmadan derhal gerçekleştirilir.

Işık kaynakları; oyuk katot lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindirik biçiminde lambalardır. Katodun tam karşısında ultraviyole ve görünür bölge ışınlarını geçirmesi için kuvarstan yapılmış bir pencere bulunur. Katot, oyuk bir silindir şeklinde olup metalden yapılmıştır. Anot ise, tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu katyon ve elektronlar, katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Bir atomik bulut oluşur. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar. Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanılan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrometreye yerleştirilmesi gerekir.

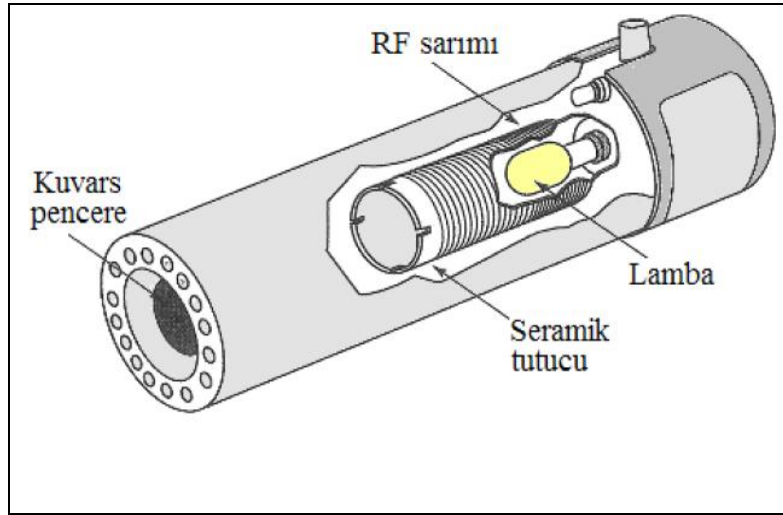


Şekil 2. Oyuk katot lambasının kesiti

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları üretilmiştir. Bu lambalarda katot, birden fazla metal içeren alaşımlardan veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalar da ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda,

lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir.

Elektrotsuz boşalım lambaları olarak adlandırılan lambalar, As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperine yerleştirilmiştir. 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuartz tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinden 1-2 mg'ı yerleştirilir ve kuartz tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasında 200 Watt'lık bir güç ile uyarma sağlanır.



Şekil 3. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti

Alevli atomlaştırıcılar; örneği atomlaştırmak için uygun bir alev başlığı ve yanıcı ve yakıcı gazların kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Genel olarak bir alev bakıldığı zaman renkleri birbirinden farklı iki bölge hemen dikkati çeker. Alevde meydana gelen alev reaksiyonları ve aleve ulaşan örnek bileşenlerinin alevle etkileşmeleri bu iki bölgede farklı olmaktadır.

Gaz karışımları ön ısıtma bölgesinde ısıtılır ve sıcaklığı tutuşma sıcaklığına ulaşır. Ön ısıtma bölgesini, birincil reaksiyon bölgesi sarar. Burada yüksek enerji isteyen reaksiyonlar oluşur. Birincil reaksiyon bölgesinde oluşan radikaller (OH^\cdot , H^\cdot , CN^\cdot) intercanal bölgeye geçer ve radikaller birleşerek denge kurulur. Bu bölge alevin en sıcak bölgesi olup, analitik açıdan önemli olan bu bölgedir. Kısmen yanmış olan bu sıcak gazlar,

hava oksijeni ile karışarak, son yanma ürünlerini oluşturur. Burası da ikincil reaksiyon bölgesidir.

Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksek olup, yukarı doğru çıktıkça azalır. Alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları hava/asetilen ve azotprotoksit/asetilen'dir. Hava/asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Azotprotoksit/asetilen karışımının alevi ise, yüksek sıcaklığa ulaşması yanında indirgen karakterde olan bir karışımdır. Oluşturduğu siyanojen gazları oksijeni harcar ve atomlaşma dengelerini sağa kaydırır. Tablo 3'de çeşitli karışımlar için alev sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 3. 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

Sisleştirici, yanma gazları nedeniyle oluşan emme kuvveti sonucu kapilerde meydana gelen basınç farkı nedeniyle sıvı örnekleri aleve kadar hızlı bir şekilde gönderir. Örnek çözeltisi aleve geldiği zaman örnekte bazı değişiklikler meydana gelir. Bunlar:

- Çözücü buharlaşır, analit parçacıkları kurur.
- Kuru parçacıklar gaz haline dönüşür.
- Gaz moleküllerinin bir kısmı atomlaşma safhasında kademe kademe nötral atom lar ya da radikallere parçalanır.
- Bu nötral atomların bir bölümü alevde bulunan bileşenlerle çarpışarak uyarılabilir ya da iyonlaştırılabilir.
- Nötral atomların bir kısmı alev ortamında radikallerle birleşerek metal monoksit leri ve yeni bileşikler oluşur.

Uyarılmış ve uyarılmamış düzeyde bulunan atomların sayısı, hava-yakıt bileşimi, alev sıcaklığı ve alevin farklı bölgeleriyle değişir. Temel enerji düzeyinde ve uyarılmış

düzyeyde bulunan atomların sayısı Boltzmann eşitliğine göre sıcaklık ve elementin uyarma enerjisine bağılı olarak değişir. Her bir elementin en uygun atomlaştığı ve uyarıldığı alev bölgeleri farklı olacağından her elementin ölçüleceğı uygun alev yüksekliğı seçilmelidir.

Laminer ya da ön karıştırmalı atomlaştırmacılar da çözeltilinin ancak çok az kısmı aleve geçer. Atomlaşma ortamı olarak alevin kullanıldığı sistemlerde aleve ulaşan aerosolde bulunan örneğın yalnızca %10'u atomlaşabildiğinden dolayı bu sistemlerde duyarlılık sınırlıdır.

Alev gazlarının yüksek miktarı, aleve aerosolün taşınması ve yanmayan gazların bağılı yüksek akış hızlarından dolayı seyrelme etkisiyle alevde bulunan atom derişimini azaltır. Ayrıca alevin neden olduğu zemin sinyali de analit sinyaline etki eder.

Alevsiz atomlaştırmacılar, AAS'de atomlaştırmacı olarak alev dışındaki sistemlerden en önemlisi, elektro termal atomlaştırmacı olarak da adlandırılan grafit fırınlarıdır. Elektro termal atomlaştırmacılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırmacılar:

- a) Çok küçük örnek hacimleri (5–50 μL) ile çalışabilme imkânı
- b) Bunlarla aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir.
- c) Atomik buharın ışın yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlar da duyarlılık aleve oranla çok daha fazladır.
- d) Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (< 200 nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektro termal atomlaştırmacıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir.

Elektro termal atomlaştırmacılar da, bir küçük kasıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir. Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 2–3 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. İlk kez L'vov tarafından önerilen ve bu nedenle L'vov grafit fırını adı verilen bu düzenekte, örnek çözeltilisinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzenek, argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Alevli atomlaştırmacılar elektro termal atomlaştırmacılarla karşılaştırıldığı zaman daha iyi bir duyarlılık sağlar. Girişim problemleri elektro termal atomlaştırmacılar da oldukça karmaşıktır.

Örneğın elektro termal atomlaştırmacıya enjeksiyonundan sonra, ısıtma işlemi, kurutma, kül etme, atomlaşma ve temizleme olmak üzere dört basamakta gerçekleşir.

Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun bir süre atomlaşma ortamında kalır ve alev göre daha az örnek gerekir.

Monokromatör; çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ısının girdiği bir yarık, toplayıcı bir mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS'de monokromatör olarak filtre, prizma veya grating kullanılır.

Alıcı; AAS'de ışın sinyalini elektronik sinyale dönüştürmek için foto çoğaltıcı detektörler kullanılır. Foto çoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, artarda dizilmiş bir seri dinot ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir. Katot Cs, Sb gibi kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır. Monokromatörden gelen bir foton, katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem diğer dinotlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinot için 1.7×10^7 elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur.

1.6.1.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre'sinde Görülen Girişimler

Örnek kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği ve atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementi soğurmaya da emisyon sinyalini pozitif ya da negatif yönde etkiler ve girişim diye isimlendirilir. Atomlaştırıcı türüne bağlı olarak girişim olayındaki fiziksel veya kimyasal özellikler farklılık gösterirlerse de şu şekilde sınıflandırılabilirler [64-65].

1.6.1.2.1. Fiziksel Girişimler

Matriks girişimi, analiz çözeltisinin viskozitesi ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisiyle aynı değil ise çözeltinin alev geçiş hızı atom oluşum hızlarında farklılık gösterir. Daha çok alevli atomlaştırıcılarda gözlenen bu girişim türünün nedeni, analiz çözeltisinde ve standart da oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olmasından, dolayısıyla yanıcı-yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki değişiklikten kaynaklanır. % 5'den fazla katı veya yoğunluğu büyük asit içeren çözeltilerde bu etki bariz olarak gözlenir. Matriks girişimini önlemek için çözelti seyreltilir

veya serum analizinde olduğu gibi yüzey gerilimini azaltıcı (Örneğin triton X -100) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeden standart çözeltisine de aynı oranda konmalıdır. Diğer bir yöntem de standart ekleme yöntemi uygulamasıdır.

Grafit atomlaştırıcılarda, bu tür girişim, çözeltinin atomlaştırıcıya enjeksiyonu sırasında gözlenebilir. Kullanılan otomatik mikropipet ya da otomatik enjektörlerde bir miktar çözelti kalmasına neden olur. Organik çözücü kullanıldığında, viskozite ve yüzey gerilimi suya göre daha az olduğundan, aleve ulasan sis oranında artış dolayısıyla sinyalde de bir artış gözlenmektedir. Organik çözücüler alev ortamının denge bileşenini değiştirdiği gibi yanmaya da katılacağından alev sıcaklığını kısmen artırmaktadır.

1.6.1.2.2. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, analiz elementinin, atomlaştırıcı ortamındaki anyon katyon veya radikallerden biri ya da birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor olan bileşikler oluşturması olarak tanımlanır. Örneğin kalsiyum analizinde, fosfat anyonunun veya alüminyum katyonunun sinyali azaltıcı etkisi, atomlaşmanın kalsiyum fosfat veya kalsiyum alüminat alüminyum fosfat üzerinden olur ve atomlaşma oranının bu kararlı bileşiklerde az olmasına bağlıdır. Bu anyon veya katyonlarla daha kararlı bileşik yapan iyonlar ilave edilerek bu tür girişim azaltılabilir. Magnezyum analizinde de alüminyumun, sinyali azaltıcı etkisi gözlenirken, stronsiyum ilavesi sinyali artırmaktadır. Sodyum analizinde de atomlaştırıcıda NaOH'e dönüşü nedeniyle, atomlaşma %100 olmamaktadır.

Grafit atomlaştırıcılarda, çözeltiden atom buharı oluşmasına kadar olan işlemler alevden değişiktir, dolayısıyla kimyasal girişimin nedenleri de farklılık gösterir. Kararlı karbürü olan elementler grafit fırın içinde birikim yaparak analizi imkânsızlaştırır. Bu tür elementlere Ta, Hf, Mo ve W örnek verilebilir. Uçucu bileşiklerin analizinde ise, bazı katyon ve anyonlar ilave edilerek uçuculuğu önlenir ve külleme basamağında kayıplar azaltılabilir. Bu yöntem matriks değiştirme yöntemi denir. As, Se, Sb gibi elementlerin analizinde nikelin sinyali artırıcı etkisi buna örnek verilebilir.

Kimyasal girişimler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1.6.1.2.2.1. İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma 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.

Yukarıdaki reaksiyon için K denge sabiti şöyledir:

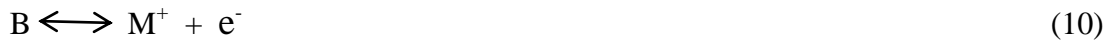
$$K = \frac{[M]^+ \cdot [e^-]}{[M]} \quad (8)$$

Alevde diğer elektron kaynakları yoksa bu eşitlik

$$K = \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \right) \cdot p \quad (9)$$

şeklinde yazılır. Burada α , M'nin iyonlaşma kesridir ve p iyonlaşmadan önce gaz halindeki çözücüde, metalin kısmi basıncıdır.

İyonlaşmayı bir denge olarak ele alırsak (ürünlerden biri serbest elektronlardır) alevde diğer iyonlaşabilir metallerin varlığından, bir metalin iyonlaşma derecesinin kuvvetle etkileneceğini hemen düşünmek gerekir. Yani ortam yalnızca M türlerini içermez, fakat B türlerini de içerir ve B



eşitliğine göre iyonlaşırsa, M'nin iyonlaşma derecesi, B'den oluşan elektronların kütle etkisi gereği azalacaktır. Bu koşullar altında iyonlaşma derecesinin tayini, B için ayrışma sabiti ve

$$[e^-] = [B^+] + [M^+] \quad (11)$$

kütle dengliği ifadesini içeren hesaplamayı gerektirir. Buna karşılık As ve Zn gibi iyonlaşma potansiyeli büyük olan elementlerin bu sıcaklıkta iyonlaşmadığı gözlenmiştir. Bu tür girişimleri önlemek için ya düşük sıcaklıkta atomlaşma sağlanır veya analiz elementlerinden daha kolay iyonlaşabilen bir element ilave etmek suretiyle ortamın elektron derişimi artırılır ve iyonlaşması azaltılır. Bu tür girişim azot protoksit/asetilen alevinde etkin olmaktadır. İyonlaşma potansiyeli küçük olan Cs ilavesi Na, K, Ca gibi elementlerin sinyalini artırır. Boltzman eşitliğine göre, artan sıcaklıklarda, uyarılmış atomların popülasyonunda bir artış olur. Bu yüzden, bazı koşullar altında, daha sıcak alevlerde emisyon ve absorpsiyonda bir azalma gözlenebilir. Daha düşük uyarma sıcaklıklarının çoğu zaman, alkali metal analizlerinde uygun olmasının sebebi budur.

İyonlaşma dengesindeki kayma etkileri, alevde bağıl olarak yüksek derişimde elektron oluşturan iyonlaşma bastırıcı eklenerek sık sık giderilebilir.

1.6.1.2.2.2. Az Uçucu Bileşiklerin Oluşumu

Belki de en yaygın girişim, analit ile uçuculuğu az bileşikler oluşturan ve böylece atomlaşmayı geciktiren anyonların girişimidir. Düşük sonuçlar elde edilir. Artan sülfat veya fosfat derişimleriyle kalsiyum absorbandsında gözlenen azalma buna bir örnektir. Örneğin, belirli bir kalsiyum derişiminde anyon/kasyon oranı yaklaşık 0,5 oluncaya kadar artan sülfat veya fosfat derişimiyle, absorbands yaklaşık doğrusal olarak azalır; sonra absorbands orijinal değerin % 30-50'sinde dengelenir ve anyon derişiminden bağımsız olur.

Düşük uçuculuktaki türlerin oluşumundan dolayı girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklık kullanımıyla giderilebilir ve azaltılabilir. Alternatif olarak, girişim yapan türle tercihen reaksiyon veren veya analitle onun etkileşimini önleyen bir kasyon olan serbestleştirici reaktifler kullanılır. Örneğin aşırı stronsiyum veya lantan iyonu ilavesi, kalsiyum tayininde fosfat girişimini giderir. Alüminyum varlığında magnezyum tayini için serbestleştirici reaktif olarak aynı maddeler kullanılmıştır.

Koruyucu reaktifler, analitle kararlı fakat uçucu tür oluşturarak girişimi önler. Bu amaçla kullanılan üç genel reaktif EDTA, 8-hidroksikinolin ve 1-pirolidinkarboditiyoik asidin amonyum tuzu olan APDA'dir. EDTA'nın kalsiyum tayininde alüminyum, silisyum, fosfat ve sülfat girişimini giderdiği gösterilmiştir.

1.6.1.2.2.3. Ayrışma Dengeleri

Alev ve fırının sıcak gaz halindeki çevresinde yer alan, sayısız ayrılma ve birleşme reaksiyonu metalik bileşenlerin elementel hale dönüşmesine yol açar. Bu reaksiyonların en azından birçoğu tersinirdir ve termodinamik yasalarla incelenmeleri mümkündür. Bu yüzden M analit atomunun yer aldığı bir dengeyi



ile göstermek mümkündür.

Pratikte, kantitatif değerlendirmede kullanılmak için alevdeki kimyasal reaksiyonların karakteri, sulu çözeltilerdeki gibi yeterince bilinmez. Bunun yerine ampirik gözlemlere başvurulur.

Metal oksitleri ve hidroksitlerini içeren ayrışma reaksiyonları, bir element için emisyon ve absorpsiyon spektrumlarının karakterini tayinde önemli bir rol alır. Örneğin, toprak alkali oksitleri 5 eV'u aşan ayrışma enerjisiyle nispeten kararlıdır. Alevdeki metal oksitler veya hidroksitlerin varlığından ortaya çıkan moleküler bantlar, bu maddelerin spektrumlarının belirgin bir özelliğini oluşturur. Çok yüksek sıcaklıklar hariç, bu bantlar, atom veya iyon çizgilerinden daha şiddetlidir. Buna karşılık alkali metallerin oksitleri ve hidroksitleri, nispeten düşük sıcaklıklarda bile çok kolay ayrıştığı için bu elementlerin çizgi şiddetleri yüksektir.

Oksijenden başka anyonları içeren ayrışma dengelerin de, alev emisyon ve absorpsiyonunu etkilemesi olasıdır. Örneğin, sodyumun çizgi şiddeti, aşırı HCl varlığında azdır. Bunun en muhtemel açıklaması



dengesine, kütle-etkisidir. İlave edilen HCl'den oluşan klor atomları atomik sodyum derişimini azaltır ve böylece çizgi şiddeti düşer.

1.6.1.2.3. Spektral Girişimler

Spektral girişim, analiz elementi hattı, örnekte bulunan diğer bir elementin rezonans veya başka bir hattına çok yakın ise, normal soğurumdan fazla ölçülür. Buna atomik spektral girişim denir ve AAS'de bu tür girişim fazla görülmemesine karşın bazı örnekleri bulunmaktadır. Bu tür girişimi önlemek için ya analiz elementinin ikinci bir hattında çalışılır ya da girişim yapan element ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra analiz yapılır. Analiz elementi hattı, atomlaştırıcı ortamında bulunan molekül ve radikalın soğurma bandı ya da emisyon bandı ile çakışıyorsa moleküler spektral girişim denir. En çok gözlenen girişim türüdür. Bu tür girişimi yok etmek için, analiz elementi özütlenerek girişim yapan matriksten uzaklaştırılabilir. Örnek seyreltilerek girişim yapan molekülün derişimi soğurma ya da emisyon yapmayacak düzeye indirilebilir veya zemin düzeltici sistemler kullanılabilir.

Zemin girişimleri, örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin (moleküller ya da radikaller) ışığı absorplaması analizde çok ciddi sorunlara yol açar. Bu tür engellemeler zemin engellemesi olarak adlandırılır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışımının tanecikler tarafından saçılması Rayleigh yasasına uyar ve saçılma şiddeti,

$$r=24\pi^3 Nv^2/\lambda^4 \quad (15)$$

eşitliği ile verilir. Burada r saçılan ışığın şiddeti, N birim hacimdeki tanecik sayısı, v parçacık hacmi, λ ise dalgaboyudur. Saçılma ile kaybedilen ışık şiddeti kullanılan dalga boyu ile ters orantılıdır.

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

Moleküler absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, birim hacimde bulunan tanecik sayısı daha fazla olduğundan grafit fırınlı atomlaştırıcılarda yapılan

analizleri daha ciddi bir şekilde etkiler.

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.

1.6.1.2.3.1. Çift-Çizgi Düzeltme Yöntemi

Çift-çizgi düzeltme yönteminde absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin ışığı absorpladığı karakteristik dalga boyunda yapılır. Elde edilen absorbans, analizi yapılan elementin atomlarının absorbansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise analizi yapılan elementin atomlarının absorbans yapmayacağı fakat birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu dalga boyu bir asal gaz ya da başka bir elementin oyuk katot lambasından elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalga boyunda ölçülen absorbans, sadece zemin girişimine neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir. Bu yöntem iki ölçümün ardı ardına yapılmasını gerektirdiği için çok zaman alıcı bir yöntemdir. Ancak son yıllarda geliştirilen çift ışık yollu atomik absorpsiyon spektrometreleri ile bu sorun ortadan kaldırılmıştır.

1.6.1.2.3.2. Sürekli Işın Kaynağı ile Düzeltme Yöntemi

Bu teknikte, döteryum lamba, ultraviyole bölgesindeki sürekli ışın kaynağını oluşturur. Sürekli ışın kaynağı ve oyuk katot lambasından gelen ışınlar yol üzerindeki kesicinin tasarımı sayesinde, grafit-tüp atomlaştırıcıdan sıra ile geçerler. Döteryum ışının absorbansı, analit ışınının absorbansından çıkarılır. Numune atomları tarafından absorplanan sürekli ışın kesri ihmal edilsin diye slit genişliği, yeterince geniş tutulur. Böylece, atomlaşmış numune içinden geçişi sırasında, sürekli ışının gücündeki azalma, yalnızca numune matriks bileşenleri tarafından saçılma veya geniş bant absorpsiyonunu yansıtır. Böylece bir zemin düzeltmesi yapılır.

Birçok cihaz üreticisi sürekli-kaynak zemin düzeltme sistemi üretip pazarlamaktadır; ancak, bu düzeneklerin performansı bazı sistemlerde eksik düzeltme ve bazılarında aşırı düzeltmeye yol açtığından ideal olmaktan uzaktır. Hata kaynaklarından birisi, sisteme lamba ve kesicinin eklenmesine ilişkin olarak sinyal/gürültü oranının bozulmasıdır. Diğer bir kaynak, sıcak gaz ortamının katı tanecik dağılımından ve kimyasal bileşimindeki yüksek heterojen dağılımından ileri gelir; bu yüzden iki lamba iyi ayarlanmadığı zaman da ya pozitif ya da negatif hataya sebep olabilen hatalı düzeltme olur. Son olarak, görünür bölgede döteryum lambanın ışın çıkışı, 350 nm'den daha büyük dalga boylarında, bu düzeltme işleminin kullanımını imkânsız kılacak kadar düşüktür.

1.6.1.2.3.3. Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme

Bir atomik buhar, kuvvetli magnetik alana tutulduğu zaman, atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan, bir yarıma gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorpsansları toplamı, onların oluştuğu orijinal çizginin absorpsansına tam olarak eşit olmak üzere, bu çizgiler biri diğerinden 0,01 nm kadar ayrılır. Bu olay genel olarak bütün atomik spektrumlarda Zeeman etkisi olarak tanımlanır. Absorpsiyona yol açan elektronik geçişin türüne bağlı olarak, birçok farklı yarıma tipi ortaya çıkar. Singlet geçişlerde gözlenen en basit yarıma tipi, bir merkez veya π çizgisi ve iki eşdeğer uydu σ çizgisini kapsar. Merkezdeki π çizgisi orijinal çizgiyle çakışır ve bu çizginin absorpsansı, her σ çizgisinininkinin iki katıdır. Daha karmaşık geçişler için, daha fazla π ve σ çizgileri oluşur.

Atomik absorpsiyon cihazlarında Zeeman etkisi uygulamaları, belirtilen iki tip absorpsiyon pikinin polarize ışınlar karşı farklı davranışlarını esas alır. π - piki yalnızca dış magnetik alana paralel yönde düzlem polarize olan ışını absorplar. Buna karşılık σ -pikleri alana 90° de polarize ışını absorplar. Oyuk katot lambasının önüne bir ışık bölücü polarizör yerleştirilirse, belirli periyotlarda atomlaştırıcıya polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar artarda gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π -bileşeni, bir σ -bileşeni ile etkileşerek absorpsans verir. π -bileşeni ile etkileşimle analit zemin absorpsansları toplamı, σ -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorpsansı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorpsanstır. Zeeman etkili cihazın ikinci bir tipinde, magnet oyuk, katot lambasının etrafında olacak şekilde tasarlanmıştır. Burada tercihen numunenin absorpsans spektrumu yerine kaynağın emisyon spektrumu yarılmıştır. Bu cihaz tasarımı

benzer spektrumu yerine kaynağın emisyon spektrumu yarılmıştır. Bu cihaz tasarımı, benzer bir düzeltme oluşturur.

1.6.1.2.3.4. Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme

Zemin düzeltmede dikkate değer basit bir yol günümüzde pazarlanmakta ve Zeeman zemin düzeltmenin avantajlarının çoğunu sunmaktadır. Çoğu zaman Smith-Hieftje zemin düzeltme yöntemi olarak anılan bu yöntem, oyuk katot lambası yüksek akımlarda çalıştırıldığı zaman lambadan yayılan ışının self-absorpsiyonu veya self-ters çevirmeye dayanır. Daha önce açıklandığı gibi, yüksek akım, uyarılmamış atomların sayısını artırır ki, bunlarda uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Yüksek akımın bir başka etkisi, uyarılmış türlerin emisyon bandını önemli derecede genişletebilmesidir. Net etki, absorpsiyon pikinin dalga boyuyla tam çakışan, pik merkezinde bir minimuma sahip bir bant oluşmasıdır.

Düzeltilmiş absorbans elde etmek üzere lambda değişimli olarak düşük ve yüksek akımlarda çalıştırmak üzere programlanır. Toplam absorbans düşük akım çalışması boyunca elde edilir ve zemin absorbansı, absorpsiyon pikindeki ışının minimumda olduğu zamanki ikinci devre boyunca ölçülerek oluşturulur. Veri algılama sistemi, düzeltilmiş değer vermek üzere toplamdan, zemin absorbansı çıkarılır. Yüksek akımda çalışan kaynağın, akım azaltıldığı zaman normale dönüşü, milisaniyelerde gerçekleşir. Ölçüm işlemleri, yeterli sinyal/gürültü oranı vermek üzere yeterince tekrarlanır. Bu tip düzeltme için cihazlar ticari olarak mevcuttur.

1.6.1.3. Analitik Değerlendirme Ölçütleri

1.6.1.3.1. Duyarlılık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Genelde 0,0044 absorbans değeri veren derişim ya da %1'lik absorpsiyona karşılık gelen değer, duyarlılık olarak tanımlanır.

1.6.1.3.2. Doğruluk

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

$$\text{Mutlak hata} = E = X_i - X_t \quad (16)$$

$$\text{Bağıl hata} = E_r = \frac{X_i - X_t}{X_t} \times \% 100 \quad (17)$$

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

1.6.1.3.3. Kesinlik

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

1.6.1.3.4. Gözlenebilme Sınırı

Bir yöntemin analitik performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. GS teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve derişim birimiyle verilir. Pratikte GS, en az 10 tanık çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının üç katı alınarak hesaplanır.

1.6.1.3.5. Tayin Sınırı

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

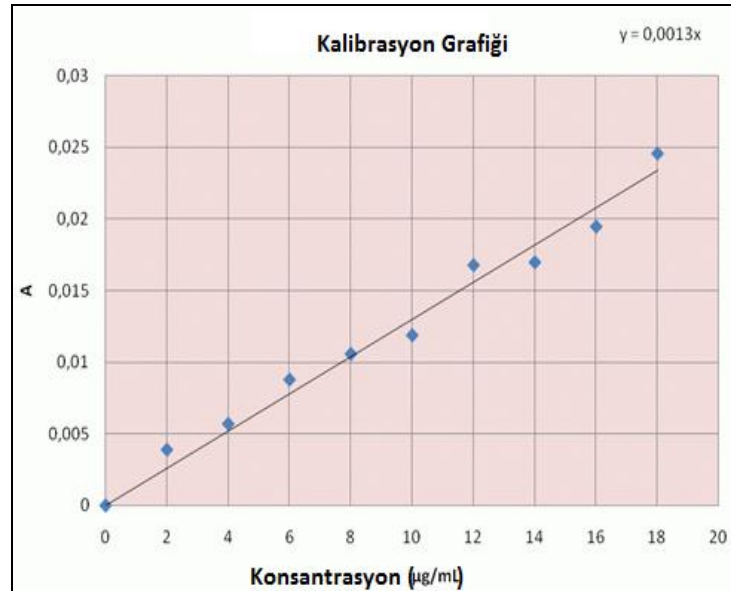
1.6.1.3.6. Doğrusal (Dinamik) Aralık

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

1.6.1.4. Alevli AAS ile Elementlerin Analiz Yöntemleri

1.6.1.4.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

FAAS'de kantitatif analizler Lambert-Beer yasasına dayanarak yapılır. Derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon doğrusu elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı ölçülür ve grafik yardımıyla analizi yapılan elementin derişimi bulunur.



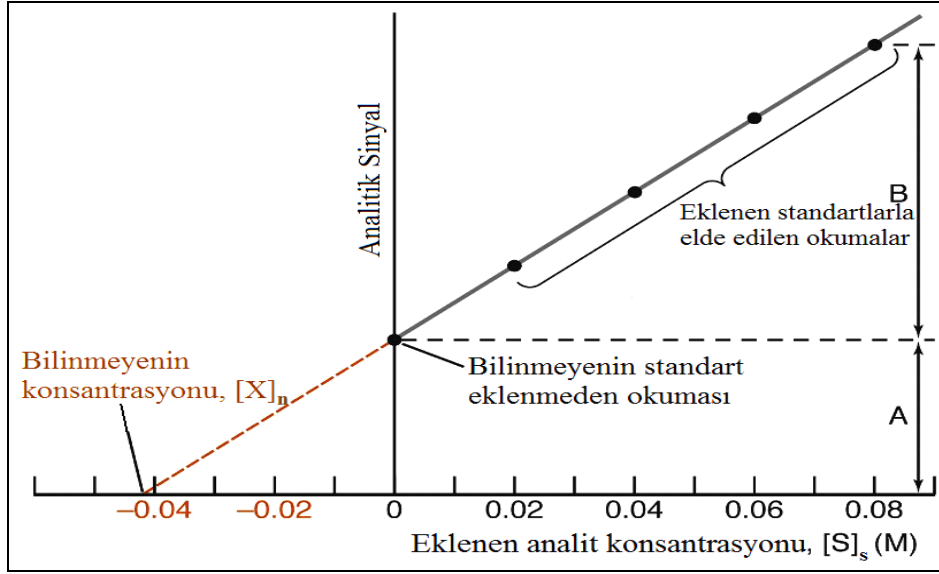
Şekil 4. Kalibrasyon grafiği

1.6.1.4.2. Standart Ekleme Yöntemi

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

Standart ekleme yönteminde bilinmeyen numunenin bilinen bir hacmine yine bilinen hacimde ve belli derişimlerde standart çözeltiler ilave edilir. Böylece standartlarda numunenin sahip olduğu matrikse sahip olur. Doğal olarak matriks etkisi giderilmiş olur.

Tek standartla yapılan standart ekleme yönteminde doğrusal bir grafik çizmeden sonuca doğrudan gidilebilir. Ancak sonucun daha güvenilir olabilmesi için eklenen standart sayısının arttırılması gerekir. Çoklu standart eklemede bir seri ölçülü balon alınır ve her birine önce belli hacimde numune çözeltisi konur. Daha sonra sırayla ölçülü balonlara eşit hacimde ve giderek artan derişimlerde veya sabit derişimde ve giderek artan hacimlerde standart çözeltiler ilave edilir. Son olarak tüm balonlar aynı hacme seyreltilir. 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 çizilir.



Şekil 5. Standart ekleme grafiği

1.7. Zenginleştirme Şartları İncelenen Eser Elementler

1.7.1. Bakır

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

Bakır, vücut metabolizması için gerekli olan bir eser element olduğundan, belli derişim seviyelerinde absorpsiyonu gereklidir. Ancak fazla miktarda bakır alınımı önemli sağlık problemlerine yol açabilir. Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine, baş ve karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın çok yüksek miktarda alınımı ise karaciğer hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilmektedir. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanmamıştır [66]. TSE ve EPA tarafından içme sularında müsaade edilebilecek maksimum bakır miktarı sırasıyla, 2.0 ve 1,0 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir [67].

1.7.2. Kobalt

B12 vitamini olarak bilinen Kobalamin'in mineral bileşeni olan kobalt, belli derişim seviyelerinde canlı metabolizması için gerekli bir eser element olup, çeşitli dokularda ve kanda bulunur. Kobalt, kırmızı kan hücrelerinin oluşumuna ve ayrıca sinir dokularının korunmasına yardımcı olur. Kobaltın yüksek dozda vücuda alınması ise guatr hipotroidizm, tansiyon düşüklüğü ve kalp yetmezliği gibi sağlık sorunlarına neden olur [68].

1.8. Literatür Özeti

1.8.1. Taşıyıcı Element Kullanılarak Gerçekleştirilen İnorganik Birlikte Çöktürme Çalışmaları

Elçi ve Saraçoğlu [69], Cd(II), Cu(II), Co(II), Mn(II), ve Ni(II) iyonları, Mg(OH)₂ ile birlikte çöktürerek diyaliz konsantrelerinden ayrılması, zenginleştirilmesi ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometrik (GFAAS) yöntemle tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem için optimum NaOH derişimi 0.05 M olarak belirlenmişken, gözlenebilme sınırı; Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II) ve Ni(II) için sırasıyla 0.08, 0.24, 0.33, 0.15 ve 0.74 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Yöntem için BBS %4,7 ile %7,7 arasındadır.

Tuzen vd. [70], As(III), As(V)' in Al(OH)₃ ile birlikte çöktürülerek ayrılması, zenginleştirilmesini ve türlenmesini esas alan yeni bir zenginleştirme yöntemi geliştirilmişlerdir. As analizleri için hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrofotometresi (HG-AAS) kullanılmıştır. Yöntemde; As(V), pH 8,0-10,0 aralığında Al(OH)₃ ile kantitatif olarak birlikte çöktürölüp geri kazanılabilmişken, bu pH aralığında As(III)' ün geri kazanımı %10'un altındadır. Toplam As miktarı As(III)'ün KMnO₄ yardımıyla As(V)'e yükseltgenmesiyle hesaplanmıştır. As(V) için zenginleştirme faktörü 25, gözlenebilme sınırı 0,012 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Yöntem; musluk, dere ve deniz sularında As türlemesinde sediment, mantar, pirinç ve sosiste toplam arsenik miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Soylak ve Kizil [71], neodmiyum hidroksit (Nd(OH)₃) ile çeşitli su numunelerinden, gıdalardan ve bitkisel ürünlerden Cd(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Fe(III), Co(II) ve Mn(II)

iyonlarının birlikte çöktürerek ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Analit iyonları için gözlenebilme sınırı 0,2-3,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında bulunmuştur.

Çeşitli çevresel örneklerden Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının FAAS ile analizleri için Soylak vd. [72], inorganik karakterli toplayıcı çökelek olarak Cu(OH)_2 kullanmışlardır. Yöntem için optimum pH; 9,0, gözlenebilme sınırı; Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları için sırayla 7,0, 3,0 ve 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü ise; 100 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu gerçek numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla test edildikten sonra, yöntem çeşitli su numunelerinde analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için başarıyla uygulanmıştır.

Hiraide vd. [73], deniz sularında bulunan berilyum iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve GFAAS ile analizleri için yeni bir inorganik birlikte çöktürme sistemi geliştirmişlerdir. Yöntemde, öncelikle deniz suyunun pH değeri 11,5'e ayarlanıp berilyum iyonlarının oluşan Mg(OH)_2 çökeleği üzerinde birlikte çöktürülmesi sağlanmıştır. Daha sonra çökelek, santifrj ile ayrılarak derişik HCl'de çözülmüş ve ortama taşıyıcı element olarak Sn(IV) eklenip çözeltinin pH değeri 5,0'a ayarlanmıştır. Berilyum iyonları oluşan Sn(OH)_4 çökeleği üzerine biriktirilip, ilk etapta taşıyıcı element olarak kullanılan Mg(II) iyonlarının büyük bir kısmı uzaklaştırılmıştır. Oluşan çökelek santifrjle ayrıldıktan sonra derişik HCl kullanılarak çözülmüş ve berilyum iyonları derişimi GFAAS ile analiz edilmiştir. Yöntem için gözlenebilme sınırı 0,5 ng L^{-1} olup BSS %10'un altındadır.

Co(II), Ni(II) ve Cu(II) matrislerinde bulunan Fe(III), Pb(II) ve Bi(III)'ün itriyum fosfatla birlikte çöktürülerek ayrılması, zenginleştirilmesi ve ICP-AES ile tayinleri, Kagaya vd. [52] tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarına toplam 44 metalle başlayarak, bu metallerin itriyum fosfatla birlikte çöktürülerek ayrılmalarını incelemişler ve Fe(III), Pb(II) ve Bi(III) iyonlarının pH; 3'te itriyum ile kantitatif olarak birlikte çöktürülerek ayrılabilmesini tespit etmişlerdir. Yöntem için gözlenebilme sınırları Fe(III), Pb(II) ve Bi(III) için sırasıyla 0,008, 0,137 ve 0,073 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen metot, Co(II), Ni(II) ve Cu(II) klorürlerine uygulanmıştır.

Feng ve Fu [74], nikel numunelerinde bulunan arsenik, antimon, selenyum, tellur ve bizmutun ayrılması, zenginleştirilmesi ve hidrür oluşturmali atomik floresans spektrofotometresiyle (HG-AFS) tayini için lantanyum hidroksit çökeleğini kullanmışlardır. Arsenik, antimon, selenyum, tellur ve bizmutun gözlenebilme sınırları

sulu çözeltilerde sırasıyla; 0.37, 0.57, 0.45, 0.40 ve 3,6 ng mL⁻¹, nikel metalinde ise sırasıyla; 0.10, 0.15, 0.11, 0.10 ve 0.45 µg g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Tulyum hidroksit çökeleği; musluk suyu karanfil, siyah çay, nane, zencefil, ısırganotu ve toprak gibi çeşitli çevresel numunelerden Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için Soylak ve Aydın [75] tarafından kullanılmıştır. Yöntem için optimum pH; 11.0, zenginleştirme faktörü; 120 ve gözlenebilirlik sınırı; Cu(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III), Cd(III) ve Co(II) için sırasıyla 0.51, 1.60, 1.41, 0.50, 0.10 ve 0.50 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğunu test etmek için kullanılan sertifikalı referans materyaller ise ‘TMDA 54,4 fortified lake water’ ve HR-1 Humber river sediment örnekleridir.

Yukarıdaki örnekleri verilen inorganik birlikte çöktürme çalışmalarından başka;

- Divrikli ve Elçi [76], Ce(OH)₄ ile su numunelerinde ve sedimentlerde, Cu(II), Co(II), Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının,
- Soylak ve Onal [77], Eu(OH)₃ ile bulgurda, yeşil mercimekte, eriştede, KNO₃ ve NH₄NO₃ gübresinde ve toprakta Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının,
- Şahin vd. [78], In(OH)₃ ile deniz suyu, atık su ve kaynak sularında Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının,
- Soylak ve Balgunes [79], Gd(OH)₃ ile musluk suyu, kaynak suyu, içme suyu ve KCl ve NaCl numunelerinden Pb(II), Co(II), Mn(II) ve Cu(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için,
- Karatepe vd. [80], Dy(OH)₃ ile musluk sularında kromun ayrılması, zenginleştirilmesi, türleşmesi ve FAAS ile tayini için yöntemler geliştirmişlerdir.

1.8.2. Taşıyıcı Element Kullanılarak Gerçekleştirilen Organik Birlikte Çöktürme Çalışmaları

Tuzen vd. [81], Cu(II)-5-kloro-2-hidroksianilin birlikte çöktürme sistemini kullanarak Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının eş zamanlı ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinlerini incelemişlerdir. Yöntem için optimum pH 8.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; 50, gözlenebilirlik sınırı; Pb(II) için 2.72 µg L⁻¹, Cr(III) için 1.20 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Yöntemde kullanılan sertifikalı referans materyaller; ‘GBW07309 stream sediment’ ve ‘NIST 1633b coal fly ash’ olup, yöntemin uygulandığı numuneler musluk suyu, dere suyu elektrokaplama sularındır.

Tokaloğlu ve Yıldız [82], Ni-salisilaldoksim ile Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının ve Cu-salisilaldoksim ile Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi için taşıyıcı elementlerin farklı iki tür organik karakterli birlikte çöktürme ajanının karşılaştırmalı olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri verilerden, Cu-salisilaldoksim birlikte çöktürme ajanının ise Cu(II) iyonlarının su numunelerinden ayrılması ve zenginleştirilmesinden daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Yöntem için optimum pH 9.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; Fe(III) ve Cu(II) için 20, Pb(II) için 15, gözlenebilme sınırı; Pb(II), Cu(II) ve Fe(III) için sırasıyla; 3.56, 1.32 ve 1.58 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak, BBS ise; Pb(II) için %2.8, Cu(II) için %2.5 ve Fe(III) için %3.2 olarak bulunmuştur. Yöntem musluk suyu ve baraj sularına uygulanmıştır.

Aydin ve Soylak [83], Cu(II)-9-fenil-3-floren organik birlikte çöktürme sistemini kullanarak bazı su numunelerinde ve sediment örneklerinde Au(III), Bi(III), Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Th(IV) ve U(VI) iyonlarının ayrılmasını ve zenginleştirilmesini incelemişlerdir. Tayin basamağında Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının analizi için FAAS, Au(III), Bi(III), Th(IV) ve U(VI) analizi için ICP-MS kullanılmıştır. Yöntem için optimum pH 7.0 olarak belirlenmiş olup, zenginleştirme faktörü 30, gözlenebilme sınırı ise 0.05-12.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında belirlenmiştir.

Baysal vd. [84], 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 tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 8.0 olarak belirlenmiş olup, zenginleştirme faktörü 100, gözlenebilme sınırı 1.5ng L^{-1} , BBS ise %10'dan küçük olarak belirlenmiştir.

Efendioğlu vd. [60], Bi(III)-4-metilpiperidinditiyokarbamat organik birlikte çöktürme sistemini kullanarak musluk, dere ve deniz sularında Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri incelemişlerdir. Yöntem için optimum pH 5.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; 200, gözlenebilme sınırı; Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için sırasıyla 0.18, 0.50 ve 0.20 $\mu\text{g L}^{-1}$, BBS ise %10'dan küçük olarak belirlenmiştir.

Soylak vd. [56], Cu(II)-8-hidroksikinolin organik birlikte çöktürme sistemini kullanarak katı numune olarak siyah çay, pirinç, tütün, bal ve kömürde, sıvı numune olarak da idrar, musluk suyu, nehir ve deniz sularında Co(II) ve Mn(II) iyonlarının ayrılması,

zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri incelenmiştir. Yöntem için optimum pH 8.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; 25, gözlenebilme sınırı; Co(II) için 0.86 ve Mn(II) için $0.98 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Soylak vd. [85], Cu(II)- rubeanik asit birlikte çöktürme sistemini kullanarak toprak, sediment ve göl sularında Pb(II), Fe(III), Cd(II), Au(III), Pd(II) ve Ni(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinlerini incelemişlerdir. Yöntem için optimum pH 7.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; Ni(II), Cd(II), Fe(III) ve Pd(II) için 25, Pb(II) için 50, Au için 75, gözlenebilme sınırı Pb(II), Fe(II), Cd(II), Au(III), Pd(II) ve Ni(II) için sırayla 3.4, 0.14, 0.58, 1.3, 2.5 ve $0.31 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak, BSS ise çalışan analit iyonları için %1 ile %10 aralığında belirlenmiştir.

Soylak ve Tuzen [86], Ni(II)-5-metil-4-(2-tiyazolazo) rezorsinol kompleksini kullanarak, sıvı numune olarak musluk, deniz, nehir ve kaynak sularında, katı numune olarak da toprak, sediment, yol tozu ve yosunda Au(III), Pd(II) ve Pb(II)'nin ayrılması zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 4.0 zenginleştirme faktörü; 25, gözlenebilme sınırı; Pb(II), Pd(II) ve Au(III) için sırayla $2.6, 1.5$ ve $2.1 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak, BBS ise %10'dan küçük olarak belirlenmiştir.

Deniz suyu, musluk suyu ve kuyu suyu ile soğan, maydanoz ve dereotunda Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için Tokaloğlu ve vd. [87], şelatlaştırıcı reaktif olarak merkaptobenzotiazol ve taşıyıcı element olarak ta Cu(II) kullanmışlardır. Yöntem için optimum pH 9.0, zenginleştirme faktörü; 150, gözlenebilme sınırı; Pb(II) için 1.08 ve Cd(II) için $0.04 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak, BBS ise Pb(II) için %1.6 ve Cd(II) için %1.3 olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu su ve gıda numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans materyal (GBW07605 Tea sample) analizleriyle test edilmiştir.

Atanassova vd. [88], atık su ve nehir suyundaki Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr ve Cd iyonlarını sodyum dietil ditiyokarbamat ile birlikte çöktürerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir. Yöntem için optimum pH; 4.5-5.0, zenginleştirme faktörü; 40, gözlenebilme sınırı; Cu, Co, Cr ve Mn için 0.001, Cd ve Zn için 0.0007, Se için 0.003, Fe için 0.004, Ni için 0.007 ve Pb için 0.01mg L^{-1} olarak belirlenmiştir.

Şahin vd. [89], deniz sularında ve diyaliz çözeltilerinde ppm seviyesinin altında bulunan Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Cd(II), ve Pb(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde piridin organik ligandı ile Ni(II) taşıyıcı elementi kullanılmış olup, KSCN ise

yardımcı kompleksleştirici reaktif olarak kullanılmıştır. Analit iyonları, pH 9.0-10.5 aralığında oluşturulan tetrakis(piridin)-nikel(II)bis(tiyosiyanat) çökeliği üzerinde kantitatif olarak birlikte çöktürülerek tayin edilmişlerdir.

Saçmacı ve Kartal [90], Cu(II)-N-benzoil-N-fenil-hidroksilamin birlikte çöktürme sistemini kullanarak saçta, peritoneal sıvılarda, idrarda, toprakta, sedimentlerde ve musluk suyu, dere suyu, deniz suyu, atık su ve yağmur suyunda Pb(II), Fe(III), Co(II), Cr(III) ve Zn(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH; 9.0, zenginleştirme faktörü; 150, gözlenebilirlik sınırı; Pb(II), Co(II), Fe(III), Cr(III) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla 2.3, 0.7, 0.3 ve 0.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Chen vd. [91], bakır(II)-dietilditiyokarbamat sistemini kullanarak çeşme suyu, nehir suyu, atık su ve çeşitli çevresel örneklerde Cd(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının FAAS ile tayini için on-line birlikte çöktürmeyle ayırma ve zenginleştirme sistemi geliştirmişlerdir.

Uluozlu vd. [57], Ni(II)-2-Nitrozo-1-naftol-4-sülfonik asit birlikte çöktürme sistemine dayalı krom türlemesi çalışması geliştirmiş olup, bu sistemle musluk suyu ve kaynak sularında Cr(III) ve Cr(VI) miktarlarını FAAS ile ayrı ayrı belirlemişler ve ayrıca balıkta, beyaz peynirde, ette, buğdayda ve siyah çayda toplam krom miktarını belirlemişlerdir.

Ozdeş vd. [92], Mo(VI)/di-tert-bütil{metilenbis[5-(klorobenzil)-4H-1,2,4-triazol-3,4-diil]}biskarbamat (BUMECTAC) sistemini kullanarak, deniz ve dere suyu ile bebek mamasından Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yöntem geliştirmişlerdir.

Bulut vd. [93], Co(II)-8-hidroksikinolin birlikte çöktürme sistemini kullanarak, deniz suyu, dere suyu ve musluk suları ile hemodiyaliz çözeltilerindeki Al(III) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve UV-Vis Spektrofotometrik yöntemle tayini için yöntem geliştirmişlerdir.

1.8.3. Taşıyıcı Element İlavessiz Birlikte Çöktürme Çalışmaları

Duran vd. [26], TEİBÇ yöntemiyle tütün, fındık, siyah çay, dere ve deniz sularında Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için organik birlikte çöktürücü reaktif olarak 2-{{4-(4-florofenil)-5-sülfanil-4H-1,2,4-triazol-3-il}metil}-4-{{(4-florofenil)metilen}amino-5-(4-metifenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on}ligantını kullanmışlardır. Yöntem için optimum pH; 6.8 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; 50, gözlenebilme sınırı; Cd(II) için 0.49, Cu(II) için 1.49 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak, BSS her iki metal iyonu için %3.5'ten düşük olarak bulunmuştur.

Duran vd. [25], triazol türevi bir ligant olan 3-fenil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on kullanarak, TEİBÇ yöntemiyle Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının katı numune olarak bebek maması, kurutulmuş patlıcan ve ilaç numunelerinden, sıvı numune olarak da dere ve deniz sularından ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için bir yöntem geliştirilmişlerdir. Yöntem için optimum pH 7.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; Pb(II) için 50 ve Cr(III), Fe(III) ve Zn(II) için 150, gözlenebilme sınırı; Cr(III), Fe(III) Pb(II) ve Zn(II) için sırasıyla; 0.5, 0.7, 2.0 ve 0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntem için BSS %3 ile %7 arasındadır. Yöntemin doğruluğu ve uygulanabilirliği; katı ve sıvı numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans materyal (CRM-TMDW-500 Drinking Water and IEAE-336 Lichen Standart) analizleriyle test edilmiştir.

Bulut vd. [24], isatin türevi bir ligant olan 5-kloro-3-[4-(triflorometoksi)fenilimino]indolin-2-on (CFMEPI) kullanarak TEİBÇ yöntemiyle kromun sulardan ayrılması, zenginleştirilmesi, türlenmesi ve FAAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntemde, pH 8.0'da Cr(III), oluşan toplayıcı çökelek üzerinde kantitatif olarak biriktirilip geri 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. Yöntem için zenginleştirme faktörü; 40, gözlenebilme sınırı; 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve BSS; %5 olarak hesaplanmıştır. Yöntem, tütün ve anot çamurunda toplam krom miktarı tayini için ve dere ve deniz suyu ile dericilik atık suyunda krom türlerinin ayrı ayrı belirlenmesi için kullanılmıştır.

Bulut vd. [23], organik birlikte çöktürücü ligant olan 3-benzil-4-p-nitrobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazole-5-on (BPNBAT) ile TEİBÇ yöntemiyle

Fe(III), Cu(II), Cr(III), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının eş zamanlı ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem için optimum pH 7.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü; Fe(III) ve Cu(II) için 150, Cr(III) ve Zn(II) için 100, Pb(II) için 50, gözlenebilme sınırı; Fe(III), Cu(II), Cr(III), Zn(II) ve Pb(II) için sırasıyla 0.7, 0.3, 0.4, 0.3 ve 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntem için BSS %1,6 ile %6,0 arasındadır. Yöntemde kullanılan sertifikalı referans materyaller; 'BCR-CRM 144R sewage sludge' ve 'CRM-TMDW-500 Drinking Water' olup, yöntemin uygulandığı numuneler atık çay, lahana yaprakları, deniz ve maden sularındır.

Duran vd. [27], TEİBÇ yöntemiyle altın cevheri ve kırmızı biber numunelerindeki toplam krom miktarının ve musluk suyu ile maden sularında Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin ayrı ayrı belirlenmesi için organik birlikte çöktürme ajanı olarak 3-fenil-4-o-hidroksibenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on kullanmışlardır. Yöntemde Cr(III)-ün kantitatif geri kazanımı için optimum pH 7.0 olarak seçilmiştir. Cr(III) için zenginleştirme faktörü; 100, gözlenebilme sınırı; 0.50 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve BSS; %4 olarak hesaplanmıştır.

Uluozlu vd. [94], 3-etil-4-(p-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on ligantını kullanarak TEİBÇ yöntemiyle krom türlemesi çalışması yapmışlardır. 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 etenol 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.

Saraçoğlu ve Soylak [95], şişelenmiş mineral sularında ve kaynak suyunda Cd(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle eş zamanlı ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için organik karakterli ligant olarak katyonik bir yüzey aktif madde olan setil trimetil amonyum bromür (CTAP) kullanmışlardır. Yöntem için optimum pH 10.0 olarak belirlenmişken, zenginleştirme faktörü, 10, gözlenebilme sınırı; Cd(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) için sırayla; 0.61, 16.8, 12.7, 1.36, 2.08, 4.30 ve 0.22 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntem için BSS %5'ten küçüktür.

Rutenyum çeşitli çevresel su numunelerinden ayrılması, zenginleştirilmesi ve GFAAS ile tayini için Minamisawa vd. [96] organik karakterli birlikte çöktürme ajanı olarak chitosan kullanmışlardır. 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.

Yüksek lisans tez çalışması olarak geliştirilen bu yöntemde 2-{3-(4-metilbenzil)-4-[2-(1H-İndol-3-il)etil]-5-okso-4,5-dihidro-1H1,2,4-triazol-1-il}-N'-(2-hidroksifenilmetilid-en)asetohidrazid ligantını kullanarak TEİBÇ yöntemi ile Cu(II) ve Co(II) eşzamanlı ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS'de tayini yapılmıştır. Yöntemde; Cu(II) ve Co(II) pH 7.0'de kullanılan ligant ile kantitatif olarak birlikte çöktürülüp geri kazanıldı, gözlenebilme sınırı 0.79 ve $1.16 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak hesaplandı. Yöntem için BSS %3-3.7 aralığında, zenginleştirme faktörü 50 dir. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans materyal uygulamaları ve analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla test edildikten sonra, yöntem; dere ve deniz sularına, kırmızı mercimek ve bulgur gibi gıda numunelerine uygulanmıştır.

1.8.4. Literatürdeki Bazı Zenginleştirme Yöntemlerinin Karşılaştırılmaları

Literatürde bulunan bazı zenginleştirme yöntemlerinin, geliştirilen yöntem ile çeşitli analitiksel parametreler açısından karşılaştırılmaları Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Literatürde bazı zenginleştirme yöntemlerinin karşılaştırılması

Metod	Sistem	pH	GS	BSS	ZF	Tayin	Ref.
İYON DEĞİŞİMİ	Amberlite CG-50	5.5	8.00×10^{-8} M Cr(III)	2.56 Cr(III)	-	FAAS	[97]
SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON	Thioridazine HCl	1.0-5.0	90 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Pd(II)	0.7	45.7	FAAS	[98]
SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON	H ₂ O ₂ /etilasetat	1.7	200 ng L ⁻¹ Cr(VI)	<3 Cr(VI)	-	GFAAS	[99]
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	Dowex M 4195	2.0	1.94 gL ⁻¹ Cr(VI)	<10 Cr(VI)	31	FAAS	[100]
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	Amberlite XAD-1180/DPC	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7.7 gL ⁻¹ Cr(VI) 8.6 gL ⁻¹ toplam Cr	5.1–5.7	75	FAAS	[101]
BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU	2-HNAT/Triton X-100	8.0	0.18 gL ⁻¹ Cr(III)	2.13	58	FAAS	[102]
BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU	DDTC/Triton X-114	7.0	3.4 gL ⁻¹ Cr(III)	4.1–4.6	65 Cr(III) 19 Cr(VI)	HPLC	[103]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	Tm(OH) ₃	12.0	0.87 gL ⁻¹ Cr(III)	<10	200	FAAS	[104]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	Hf(OH) ₄	5.7 Cr(VI) 11 Cr(III)	0.02 gL ⁻¹ Cr(III) ve Cr(VI)	3.8 Cr(III) 5.1 Cr(VI) 0.4 Cr(III)	-	GFAAS	[82]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	Ni ²⁺ / 2-Nitroso-1 naftol-4-sülfonikası	8.0	0.50-2.67 $\mu\text{g L}^{-1}$ Co(II), Pb(II), Cu(II),	3.8–7.5	25	FAAS	[105]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	Cu ²⁺ /dibenzilditiyo carbamat	9.0	0.06–0.87 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II), Cd(II), Cr(III)	<10	50	FAAS	[106]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	Cu ²⁺ / 9-fenil-3floron	7.0	0.05–12.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ Au(III)	0.8-2.7	30	FAAS	[107]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	CFMEPI	8.0	0.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III)	5.0	40	FAAS	[23]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	BPNBAT	7.0	0.3-2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Fe(III), Cu(II)	1.6-6.0	50-150	FAAS	[24]
BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	POHBAT	7.0	0.3-2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III)	3-7	50-150	FAAS	[25]
BU ÇALIŞMA	MBİDHFA	7.0	0.79-1.16 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu(II) , Co(II)	3-3.7	50	FAAS	

CFMEPI:5-chloro-3-[4-(trifluoromethoxy) phenylimino]indolin-2-one, BPNBAT: 3-benzyl-4-p-nitrobenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-on, POHBAT: 3-phenly-4-o-hydroxybenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one

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: Cu; 324,75 nm, Co; 240.73 nm’dir.

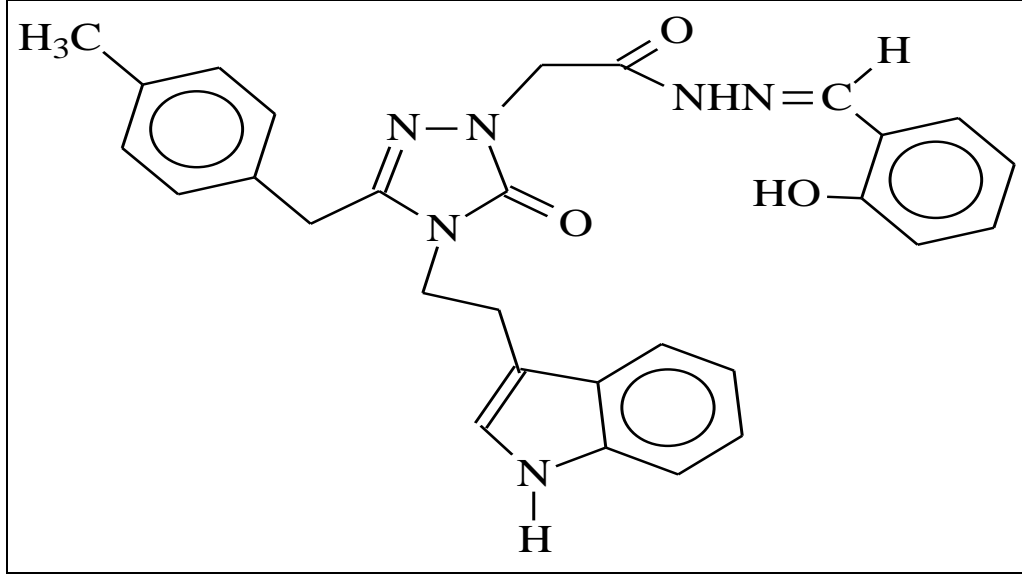
Deneyle sırasında çökeleklerin ayrılması için Sigma 3-16P model santrifüj cihazı, çözeltilerin pH’larının ayarlanması için Hanna pH-211 marka cam elektrotlu dijital pH metre, katı numunelerin çözünürleştirilmesinde, maksimum basıncı 1450 psi ve maksimum sıcaklığı 300 °C olan Milestone Ethos D marka kapalı mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanılmıştır. 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.

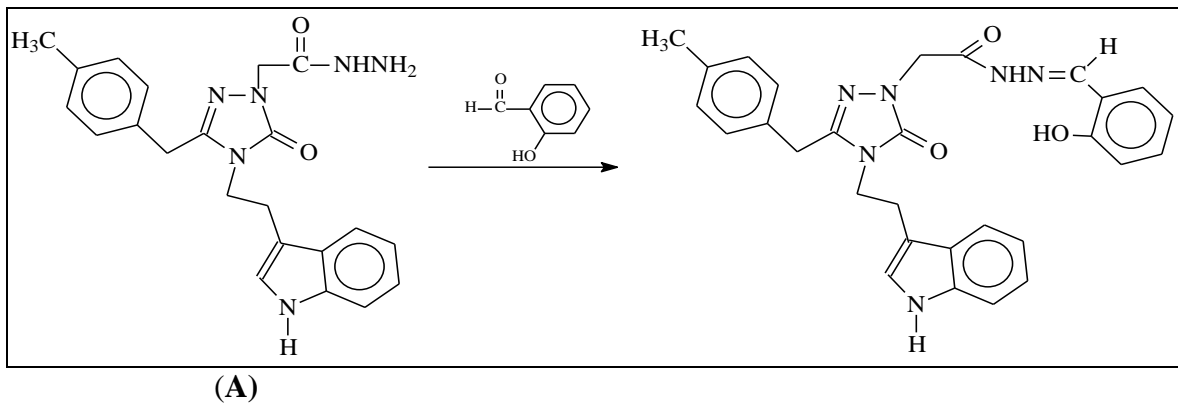
Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan ligant Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde sentezlenmiş olup bu ligantın adı ve açık yapısı aşağıda verilmiştir.

Ligantın ismi;2-{3-(4-metilbenzil)-4-[2-(1H-İndol-3-il)etil]-5-okso-4,5-dihidro-1H 1,2,4-triazol-1-il}-N'-(2-hidroksifenilmetiliden)asetohidrazid (MBİDHFA) dir [108].



Şekil 6. MBİDHFA ligandının kimyasal yapısı

Bileşiğin sentezi; yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan “A” bileşiğinin (4.04 g, 0.01 mol) 50 ml etanol içindeki çözeltisi üzerine ekivalent miktarda 2-hidroksibenzaldehit (1.14 g, 0.01 mol) ilave edilerek karışım geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımından çöken madde süzülerek alındı. Elde edilen katı madde DMSO-su (1:1)’den birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinden kurutuldu. Verim: 4.31 g (% 85), e.n: 273-274 °C



Şekil 7. MBİDHFA ligandının sentezi

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. Ligant Çözeltisinin Hazırlanması

25 mL % 0,1 (a/v)'lik MBİDHFA ligandının hazırlanması için 0.025 g MBİDHFA tartılıp, 5 mL DMSO ve 20 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 çalışmada, ilk aşamada MBİDHFA ligantının, TEİBÇ yöntemiyle Cu(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), V(V), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Al(III), Mo(VI), Pd(II), Pt(IV), Au(III) ve Se(IV) gibi eser elementlerin hangilerinin sulu çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesi için spesifik olarak kullanılabileceği araştırıldı. Bu amaçla, metal iyonlarının FAAS'deki doğrusal aralıklarına göre çeşitli derişimlerde çözeltileri hazırlandı, TEİBÇ yöntemi hazırlanan bu metal çözeltileriyle denendi. Elde edilen sonuçlara göre; MBİDHFA ligantının pH 7,0'de Cu(II) ve Co(II) için seçici olduğu ve zenginleştirmesinde kullanılabileceği görüldü. Bu sonuç esas alınarak MBİDHFA ligantı ile TEİBÇ yöntemiyle gerçek numune matriksinden eser element tayininden önce, yöntem, optimum çalışma şartlarının belirlenmesi açısından model çözeltilere uygulandı.

MBİDHFA ile TEİBÇ yöntemiyle Cu(II) ve Co(II)'nin seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 5.0 µg Cu(II) ve 3.0 µg Co(II) içeren, 50 mL'lik sulu çözeltilerin pH'sı 7,0'ye ayarlanarak 1.5 mg (1.5 mL %0.1 (a/v)) MBİDHFA ligant çözeltisi ilave edildikten sonra çökelek oluşumu için 10 dakika bekletilip 2500 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 Cu(II) ve Co(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; kırmızı mercimek ve bulgur marketten temin edildi.

2.6. Çevresel Numunelerin Analizi

Geliştirilen TEİBÇ yöntemleri çeşitli çevresel katı numunelere, gıda ve su numunelerine uygulandı. Bu amaçla katı numune olarak; 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; hassas bir şekilde 0,75 g olarak tartılmış katı numuneler ve 0,1 g olarak tartılmış CRM-SA-C referans materyal ayrı ayrı teflon kaplara konuldu. Referans materyal için çözünürleştirme reaktifleri olarak 4,5 mL HCl, 1,5 mL HNO₃, 1,0 mL HF ve 2,0 mL H₂O₂ kullanılmışken, kırmızı mercimek ve bulgur numuneleri için 6,0 mL HNO₃ ve 2,0 mL H₂O₂ kullanıldı. Daha sonra numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme ünitesinde Tablo 5'te verilen programa göre çözünürleştirildi. Elde edilen çözeltiler kuruluğa yakın buharlaştırıldıktan sonra saf su ile seyreltildi ve geliştirilen yöntem uygulandı.

Tablo5. Katı numunelerin mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirilmesi için uygulanan program

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

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

3. BULGULAR

3.1. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonları

Geliştirilen TEİBÇ yöntemi ile analit iyonlarının geri kazanımı üzerine deneysel parametrelerden; pH'nın, ligant miktarının, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin ve numune hacminin etkili olabileceği düşünüldüğünden, bu parametrelerin etkileri detaylı olarak 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 sertifikalı referans materyaller kullanıldı ve ayrıca katı ve su numuneleri matriksine analit ekleme geri/kazanma çalışmaları yapıldı.

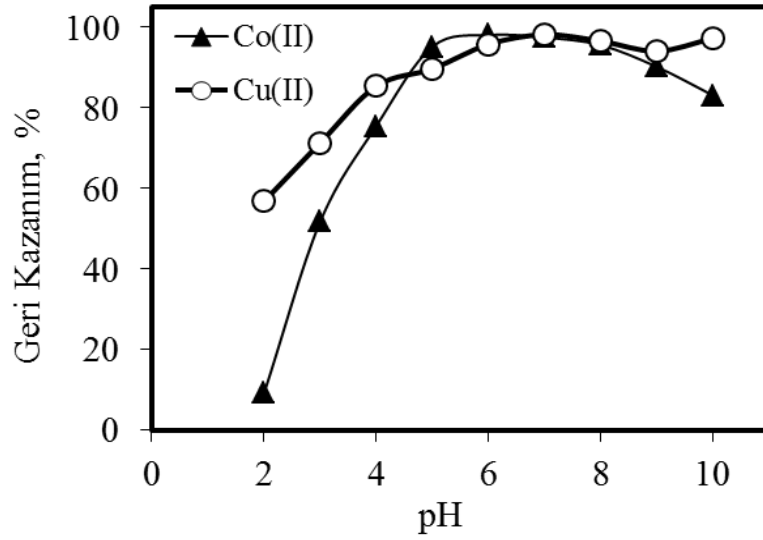
3.1.1. Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi

Analit iyonlarının geri kazanımının pH ile değişimini belirlemek için pH 2-10 aralığında inceleme yapıldı. MBİDHFA ile Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanım verimi araştırıldı. Elde edilen verilerden, (Tablo 6) geliştirilen yöntem için pH'a karşılık % geri kazanım grafiği Şekil 8'deki gibi çizildi.

Tablo 6. pH'ın Geri Kazanıma Etkisi

pH	Geri Kazanım,% ($\bar{X} \pm s$) ^a	
	Co(II)	Cu(II)
2	9.1±0.4	56.8±2.2
3	51.7±3.1	71.3±3.6
4	75.5±3.0	85.4±2.6
5	95.2±1.9	89.7±4.5
6	98.1±2.2	95.8±3.1
7	97.5±3.2	98.2±4.1
8	95.6±1.1	96.6±1.8
9	90.2±2.7	94.1±4.8
10	83.1±1.7	97.3±5.1

^a \bar{X} = Bulunan ortalama değer; s= standart sapma



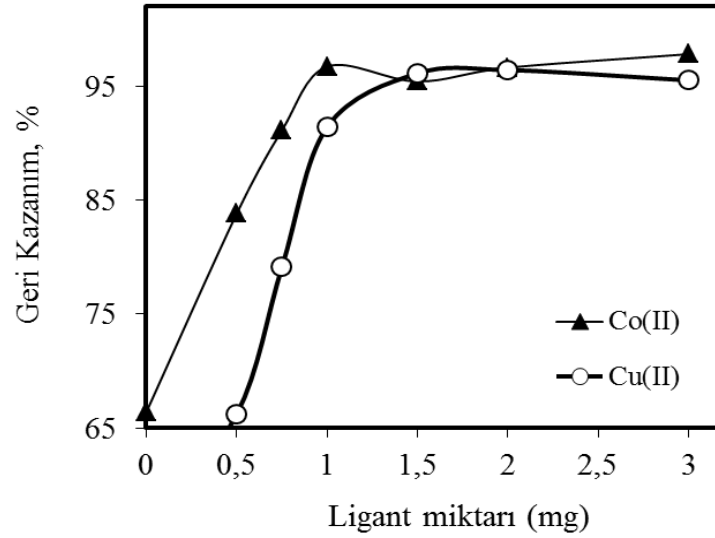
Şekil 8.MBİDHFA ile Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine pH etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, ligant miktarı: 1.5 mg, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 10 dk)

3.1.2. Geri Kazanım Üzerine Ligant Miktarının Etkisi

Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine MBİDHFA miktarının etkisi, 0-3,0 mg (0-3,0 mL, %0,1 (a/v)) aralıklarında incelendi ve elde edilen verilerden (Tablo 7) geliştirilen yöntem için ligant miktarına karşı % geri kazanım grafiği çizildi (şekil 9).

Tablo 7. Ligant Miktarının Geri Kazanıma Etkisi

Ligant Miktarı (mg)	Geri Kazanım,% ($\bar{X} \pm s$)	
	Co(II)	Cu(II)
0	66.4±3.3	55.8±1.7
0.5	83.8±2.4	66.2±2.4
0.75	91.1±3.1	79.1±3.6
1.0	96.7±4.2	91.4±2.9
1.5	95.4±2.7	96.1±1.4
2.0	96.6±1.8	96.4±4.8
3.0	97.8±1.4	95.5±3.8



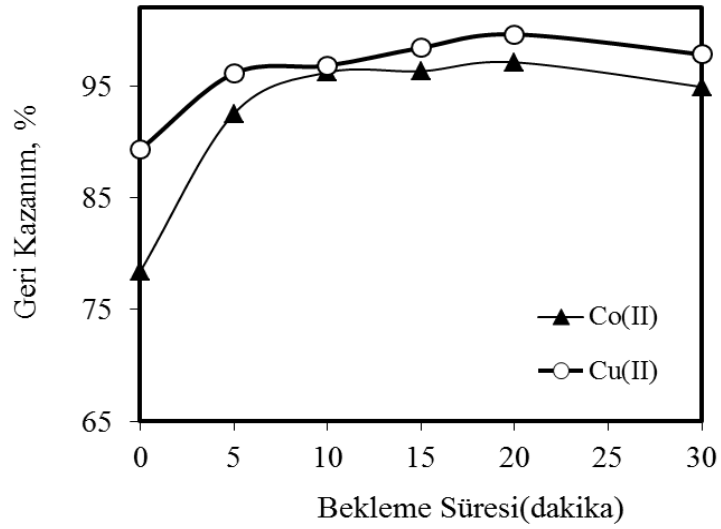
Şekil 9. Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine MBİDHFA miktarının etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 10 dk, pH : 7)

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

Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresinin etkisi 5-30 dk aralığında incelendi ve elde edilen verilerden (Tablo 8) geliştirilen yöntem için bekleme süresine karşı % geri kazanımın grafiği çizildi (Şekil 10).

Tablo 8. Bekleme Süresinin Geri Kazanıma Etkisi

Bekleme Süresi (dakika)	Geri Kazanım, % ($\bar{X} \pm s$)	
	Co(II)	Cu(II)
0	78.4±2.3	89.3±3.5
5	92.5±4.4	96.1±3.1
10	96.2±3.1	96.8±3.9
15	96.3±2.2	98.4±4.9
20	97.1±1.8	99.6±1.3
30	94.9±2.6	97.8±4.1

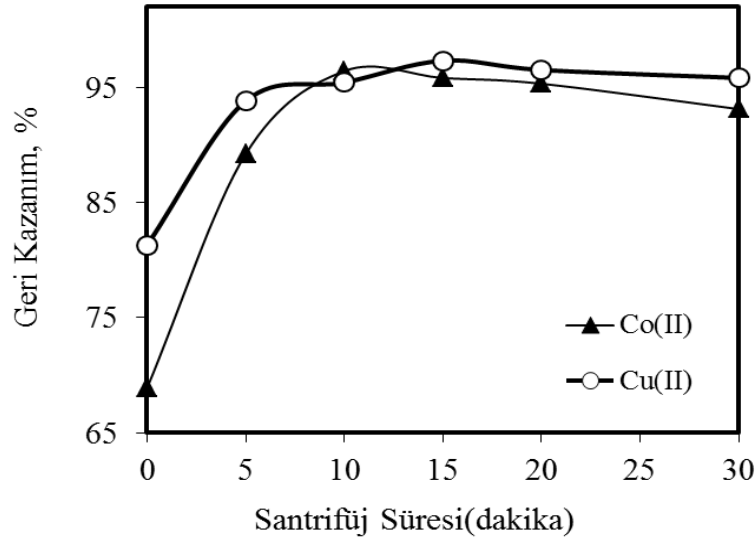


Şekil 10.Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine bekleme süresinin etkisi (Numune hacmi: 50 mL, N:3, santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 10 dk, pH: 7)

Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi 5-30 dk aralığında incelendi ve elde edilen verilerden (Tablo 9) geliştirilen yöntem için santrifüj süresine karşı % geri kazanımın grafiği çizildi (Şekil 11).

Tablo 9.Santrifüj Süresinin Geri Kazanıma Etkisi

Santrifüj Süresi (dakika)	Geri Kazanım,% ($\bar{X} \pm s$)	
	Co(II)	Cu(II)
0	68.9±1.3	81.3±2.7
5	89.2±3.1	93.8±4.2
10	96.4±3.7	95.4±1.2
15	95.8±1.3	97.3±3.7
20	95.3±4.7	96.5±2.4
30	93.1±2.1	95.8±4.0

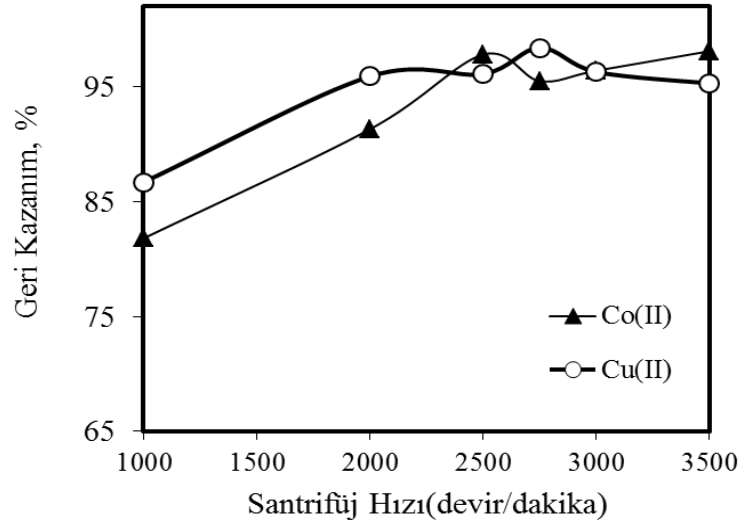


Şekil 11. Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 2500 rpm, pH: 7)

Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj hızı etkisi 1000-3500 rpm aralığında incelendi ve elde edilen verilerden (Tablo 10) geliştirilen yöntem için santrifüj hızına karşı % geri kazanımın grafiği çizildi (Şekil 12).

Tablo 10. Santrifüj Hızının Geri Kazanıma Etkisi

Santrifüj Hızı (devir/dakika)	Geri Kazanım, % ($\bar{X} \pm s$)	
	Co(II)	Cu(II)
1000	81.8±1.6	86.7±2.8
2000	91.3±3.2	95.9±3.8
2500	97.8±4.2	96.1±4.4
2750	95.5±2.7	98.4±1.1
3000	96.4±3.4	96.3±0.9
3500	98.1±1.4	95.3±0.6



Şekil 12. Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj hızının etkisi (Numune hacmi: 50 mL, $N:3$, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj süresi: 10 dk, pH: 7)

3.1.4. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi

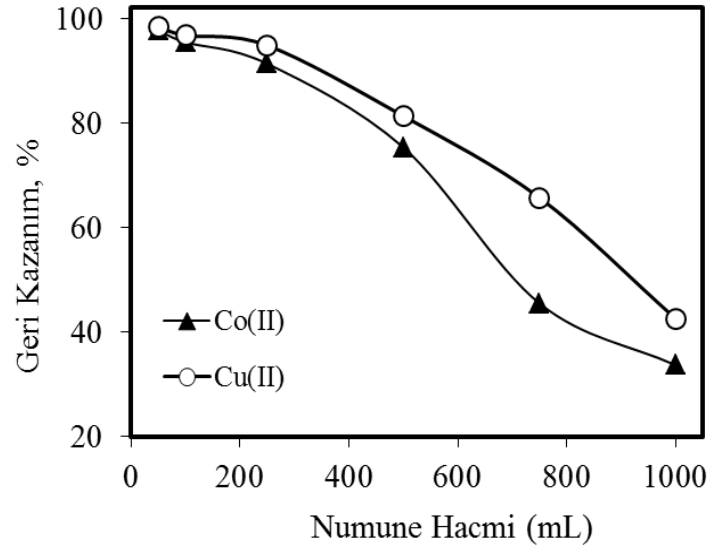
Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; MBİDHFA ile 5.0 μg Cu(II) ve 3.0 μg Co(II) iyonlarını içeren model çözeltiler kullanılarak, 50-1000 mL numune hacmi aralığında çalışıldı. Süzme işlemi şekil 13'de görülen süzme düzeneği kullanılarak 0.45 μm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat membrandan süzülerek çökelek ayrıldı ve süzgeç kâğıdı küçük beherlere alınarak 0,5 mL derişik HNO_3 ilave ettikten sonra sıcak tabla üzerinde 150 $^\circ\text{C}$ 'de parçalandı. Daha sonra çözelti hacmi 2 ml'ye saf suyla tamamlandıktan sonra analit iyonlarının derişimi FAAS ile analiz edilerek belirlendi. Elde edilen veriler ve bu verilerden oluşturulan grafik sırasıyla Tablo 11 ve Şekil 14'de verilmiştir.



Şekil 13. Süzme düzeneği

Tablo 11. Numune Hacminin Geri Kazanıma Etkisi

Numune Hacmi (mL)	Geri Kazanım,% ($\bar{X} \pm s$)	
	Co(II)	Cu(II)
50	97.6±2.3	98.3±1.8
100	95.4±1.2	96.7±3.5
250	89.3±3.7	94.8±2.4
500	75.3±3.3	81.3±0.7
750	45.5±2.2	65.7±1.9
1000	33.7±0.4	42.6±0.9



Şekil 14. Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi (N:3, bekleme süresi: 10 dk, santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 10 dk, pH: 7)

3.1.5. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Yöntem için kesinliğin bir ölçüsü olan bağıl standart sapma (BSS) değerinin hesaplanabilmesi için optimum şartlar altında deneyler 10 kez tekrarlandı. Gözlenebilme sınırı (GS); 10 adet tanık ölçümden elde edilen standart sapmanın 3 katı alınıp her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. 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 Tablo 12'de verildi.

Tablo 12. Geliştirilen birlikte çöktürme yönteminin analitik ölçütleri

Parametreler	Co(II)	Cu(II)
Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.16	0.79
Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3.48	2.38
Zenginleştirme Faktörü	50	50
Bağıl standart sapma (%)	3.7	3.0

3.1.6. Yabancı İyon Etkisi

Gerçek numunelerde atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle eser element tayinlerinde karşılaşılan en büyük problemlerden biri de matriks bileşenlerinden kaynaklanan girişimlerdir. Geliştirilen TEİBÇ yöntemlerinin karmaşık matrikslerde uygulanabilirliğine karar verebilmek için dere suyu ve deniz suyunun temel bileşenlerini oluşturan bazı yabancı iyonların analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkileri incelendi (Tablo 13). Bu amaçla farklı miktardaki anyon ve katyonlar belli miktarda analit iyonları içeren sulu çözeltilere ilave edildi ve optimum şartlarda deneyler gerçekleştirildi.

Tablo 13. Yabancı iyonların Geri Kazanıma Etkisi

İyonlar	Eklenme Formları	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım, % ($\bar{X} \pm s$)	
			Co(II)	Cu(II)
Na ⁺	NaCl	10000	94.2 ± 0.9	94.7 ± 3.1
K ⁺	KCl	1000	96.5 ± 2.4	99.1 ± 5.5
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	97.1 ± 3.4	92.2 ± 2.3
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	92.6 ± 3.1	93.7 ± 4.1
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	101.3 ± 6.5	99.1 ± 4.4
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	95.6 ± 4.3	97.1 ± 4.3
Cl ⁻	NaCl	15000	94.2 ± 0.9	94.7 ± 3.1
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	98.4 ± 2.4	100.4 ± 5.1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	93.8 ± 2.9	98.7 ± 4.3
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	99.4 ± 5.2	103.1 ± 4.3
F ⁻	NaF	250	95.3 ± 3.8	92.8 ± 2.5
Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , V ⁵⁺	*	50	93.4 ± 4.9	92.1 ± 0.7
Karışım ^a			92.9 ± 5.1	94.2 ± 2.1

* 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⁺

3.1.7. Metot Validasyonu

3.1.7.1. Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek için öncelikle her bir yöntem için gerçek su numuneleri (dere ve deniz suyu) matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapıldı. Bu amaçla farklı miktarlardaki analit iyonları 50 mL hacmindeki su numunelerine eklenmiş ve geliştirilen yöntemler uygulandı. Su numunelerine analit ekleme

geri kazanma çalışmalarının sonuçları Tablo 14’de verildi.

Tablo 14. Bazı çevresel su numunelerinin matrikslerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (N: 3, pH: 7,0, Ligant miktarı: 1,5 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)	Geri Kazanım (%)
Co(II)	0	0.93 \pm 0.04	-	TSA*	-
	3.75	4.78 \pm 0.17	102.6	3.55 \pm 0.12	94.6
	7.50	8.54 \pm 0.33	101.5	6.91 \pm 0.36	92.1
Cu(II)	0	2.73 \pm 0.09	-	1.41 \pm 0.07	-
	6.25	8.69 \pm 0.34	95.4	7.17 \pm 0.17	92.2
	12.50	14.98 \pm 0.60	98.0	12.96 \pm 0.33	92.4

* Tayin sınırının altında

3.1.7.2. Katı Numunelere Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen yöntemlerin çevresel katı maddelerde ve gıda numunelerinde analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanabilirliğini test etmek için katı numunelere (kırmızı mercimek ve bulgur) analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapıldı. Bu amaçla farklı miktarlardaki analit iyonları belli miktarlardaki katı numunelere eklenmiş ve geliştirilen yöntemler uygulandı. Katı numunelere ekleme/geri kazanım geliştirilen yöntemler uygulandı. Katı numunelere analit ekleme/geri kazanma çalışmalarının sonuçları Tablo 15’de verildi.

Tablo 15. Bazı katı gıda numunelerinin matrislerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (N: 3, pH: 7,0, Ligant miktarı: 1,5 mg, Numune miktarı: 0.75 g, Son hacim: 2 mL) ($\bar{X} \pm s$)

Element	Eklenen (μg)	Kırmızı Mercimek		Bulgur	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Co(II)	0	TSA	-	0.38 ± 0.02	-
	3.75	3.85 ± 0.19	102.6	4.17 ± 0.18	101.1
	7.50	7.76 ± 0.34	103.5	8.03 ± 0.38	102.0
Cu(II)	0	4.42 ± 0.20	-	1.51 ± 0.09	-
	6.25	10.37 ± 0.37	95.2	7.36 ± 0.25	93.6
	12.50	16.67 ± 0.60	98.0	13.53 ± 0.43	96.2

3.1.7.3. Sertifikalı Referans Materyal Uygulamaları ve Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek amacıyla, gerçek numune matrislerine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarının yanı sıra, yöntemler ayrıca kumlu toprak (CRM-SA-C Sandy Soil C) sertifikalı referans materyallerine uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 16'da verildi.

Tablo 16. Geliştirilen yöntemin sertifikalı referans materyal ile test edilmesi (N:3, CRM SA-C Sandy Soil C miktarı: 0,1 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 (%)
Co(II)	12.4 ± 0.6	11.6 ± 0.4	93.5 ± 2.8
Cu(II)	63.6 ± 4.0	59.9 ± 2.1	94.2 ± 3.3

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 veriler toplu olarak Tablo 17'de verildi.

Tablo 17. Sertifikalı referans materyalden elde edilen sonuçların öğrenci t-testi (student's t-test) ile irdelenmesi

Element	Veriler					Karşılaştırma
	s	X _R	\bar{X}	$t_{deneysel} = \frac{ X_R - \bar{X} }{s/\sqrt{N}}$	* t _{kıritik}	
Co(II)	0.4	12.4	11.6	3.5	4.3	3.5 < 4.3 (Aynı)
Cu(II)	2.1	63.6	59.9	3.1	4.3	3.1 < 4.3 (Aynı)

*t=4.30 (95% Güven seviyesinde); N=3; X_R=sertifikalı referansın değeri

3.1.8. Gerçek Numune Uygulamaları

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğu test edildikten sonra yöntemler, çevresel katı ve sıvı numunelere uygulandı. Sonuçlar Tablo 19'da verildi.

Tablo 18. Çevresel numunelerdeki Co(II) ve Cu(II) seviyelerinin tespiti ($\bar{X} \pm s$) (N: 3; Sıvı örnekler için numune hacmi:100 mL; Katı örnekler için numune miktarı: 0.75 g; Son hacim: 2 mL)

Numune	Konsantrasyon, $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Co(II)	Cu(II)
DenizSuyu, Trabzon/Merkez	TSA	28.2 \pm 1.4
Dere Suyu, Trabzon/Maçka	18.6 \pm 0.9	54.6 \pm 2.8

Numune	Konsantrasyon, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Co(II)	Cu(II)
Kırmızı Mercimek	TSA	5.89 \pm 0.20
Bulgur	0.51 \pm 0.02	2.01 \pm 0.10

4. TARTIŞMA

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

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

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

Geliştirilen yöntemin uygulamaları son derece basit ve hızlıdır. Yöntemlerde bağıl olarak yüksek zenginleştirme faktörleri elde edildi, böylece pek çok numunede oldukça düşük seviyelerde bulunan eser elementlerin tayinleri gerçekleştirildi. Kullanılan organik karakterli birlikte çöktürme ajanlarıyla analit iyonlarının sulu çözeltiden eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesi sağlandı. Uygulanan yöntemle 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 metotun gözlenebilirlik sınırı ve bağıl standart sapma açısından Tablo 4’de gösterilen yöntemlerin birçoğundan üstün olmasının yanısıra nötr pH’da 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, bulgur 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.

5. SONUÇLAR

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

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

Sunulan bu tezde, Kimya Bölümü Lisansüstü Araştırma Laboratuvarları’nda daha önce sentezlenmiş olan ligantın TEİBÇ yönteminde kullanılabilirliği araştırıldı. Amaca uygun olan ligant seçildikten sonra, canlı metabolizmasında belli derişim seviyelerinde toksik etkilere neden olan, dolayısıyla çevresel numunelerdeki miktarlarının tespiti önemli olan Cu(II) ve Co(II) gibi 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 içerisinde alınmış olur. Bu amaçla yapılan çalışmalarla; MBİDHFA ligantının TEİBÇ yöntemiyle bazı eser elementlerin eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görüldü.

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

Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine pH için pH 2-10 aralığında incelendi. Elde edilen sonuçlardan MBİDHFA ile Cu(II) ve Co(II)'nin seçimli olarak geri kazanımı için optimum pH değeri 7 (Şekil 8, Tablo 6) olarak seçilmesi ise yöntemlerin doğal su numunelerine uygulanmasında, pH ayarlamayı gerektirmemesi nedeniyle fazla kimyasal reaktif kullanımını engellemesi ve aynı zamanda işlem süresini azaltması açısından bir avantaj olarak görülmektedir.

Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine ligant miktarının etkisi çeşitli ligant miktarları aralıklarında incelenmiştir. Ortama hiç ligant ilave etmeden deneyler gerçekleştirildiğinde Cu(II)'nin geri kazanımının %56'dan, Co(II)'nin geri kazanımı ise %67 den (Şekil 9, Tablo 7) düşük olduğu görülmüştür. Cu(II) ve Co(II) geri kazanımının MBİDHFA miktarının 0,5'den 1,5 mg'a artırılması ile arttığı, 1,5 mg'dan sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar analit iyonlarının kantitatif geri kazanımı için kullanılan ligantların gerekli olduğunu göstermiş olup, sonraki çalışmalar için optimum MBİDHFA miktarı 1.5 mg (1.5 mL %0.1 (a/v))olarak belirlendi.

Geliştirilen yöntemler üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkilerini incelemek amacıyla; birlikte çöktürme deneyleri, 0-30 dakika bekleme süresi, 1000-3500 devir/dakika santrifüj hızı ve 0-30 dakika santrifüj süresi aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlardan; MBİDHFA ile Cu(II) ve Co(II)'nin kantitatif geri kazanımı için optimum bekleme süresi 10 dakika (Tablo 8, Şekil 10), santrifüj süresi 10 dakika (Tablo 9, Şekil 11) ve santrifüj hızı 2500 devir/dakika (Tablo 10, Şekil 12) olarak tespit edildi.

Yüksek zenginleştirme faktörleri elde etmek, dolayısıyla gerçek numunelerde çok düşük derişimlerde bulunabilecek eser elementleri daha doğru ve güvenilir bir şekilde tayin edebilmek açısından numune hacmi önemlidir. Bu nedenle analit iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; belli miktarlarda analit iyonları içeren model çözeltiler kullanılarak, 50-1000 mL numune hacmi aralığında incelenmiştir. Beklenildiği gibi her bir yöntem için numune hacmi arttıkça geri kazanım düşmektedir. Optimum numune

hacimleri; Co(II) ve Cu(II)'nin kantitatif geri kazanımı için 100 mL (Şekil 14, Tablo 11) olarak tespit edildi. Her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörü, optimum numune hacminin son hacme bölünmesiyle hesaplanmış olup, her iki element içinde 50 olarak tespit edildi (Tablo 12).

Geliştirilen yöntemlerin analitik değerlendirilmesi için, bağıl standart sapma (BSS), gözlenebilirlik sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) belirlendi (Tablo 12).

Geliştirilen yöntemlerin çeşitli çevresel katı numunelere, gıda ve su numunelerine uygulanması düşünüldüğünden, bu numunelerde analizi yapılacak olan analit iyonlarıyla birlikte bulunabilecek bazı yabancı iyonların analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkileri incelendi (Tablo 13). 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 iki şekilde test edilmiştir: Gerçek sıvı (Tablo 14) ve katı (Tablo 15) 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 iyi bir uyum olduğu görüldü. Bu sonuçlar, geliştirilen yöntemin gerçek sıvı ve katı numunelerden analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanabileceğini gösterildi. Geliştirilen yöntemler sertifikalı referans materyallere uygulanarak, analit iyonlarının geri kazanım değerleri hesaplandı. Sertifikalı değerlerle bulunan değerler arasında uyum olduğu görüldü (Tablo 16).

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 iki değer istatistiksel olarak aynı olduğu tespit edildi (Tablo 17).

Geliştirilen yöntemler çevresel su numuneleri olarak dere ve deniz, katı numune olarakta; kırmızı mercimek ve bulgur numunelerine uygulandı (Tablo 18).

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

6. KAYNAKLAR

1. Gürdal, G., Abundances and modes of occurrence of trace elements in the an coals (Miocene), Çanakkale-Turkey, International Journal of Coal Geology, 87 (2011) 157–173.
2. Uzun, A., Kayseri Organize Sanayinde Bazı Atık Su rneklerinin Anorganik Kirlilik Düzeyi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1999.
3. Soylak, M., Kayseri Civarındaki Akarsuların Anorganik Kirlilik Açısından incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kayseri, 1990.
4. Atanassova, D., Stefanova, V. ve Russeva, E., Co-precipitative Pre-concentration with Sodium Diethyldithiocarbamate and ICP-AES Determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in Water, Talanta, 47, (1998) 1237-1243.
5. Mizuke, A., Preconcentration Techniques in Inorganic Trace Analysis, Fresenius Z. Anal. Chem., 324, 672-677, 1986.
6. Kagayaa, S., Maeba, E., Inoue, Y., Kamichatani, W., Kajiwaraa, T., Yanaib, H., Saito, M. ve Tohda, K., A solid phase extraction using a chelate resin immobilizing carboxymethylated pentaethylenehexamine for separation and preconcentration of trace elements in water samples, Talanta, 79 (2009) 146–152.
7. Sabermahani, F., Taher, M. A., Bahrami, H. ve Fozooni, S., Alumina coated with oxazolone derivative for extraction of trace amounts of cadmium and copper from water and plant samples, Journal of Hazardous Materials, 185 (2011) 945–950.
8. Yıldız, S., Cu(II) ve Ni(II) Salisilaldoksim ile Birlikte ktrme Sonrası FAAS ile Su rneklerindeki Bazı Eser Metallerin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2007.
9. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York, 1983.
10. Balgneş, H., çeşitli çevresel örneklerde Bulunan Bazı Metal İyonlarının Birlikte ktrme ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2007.
11. Mincezweski, J. Chwastowska, J. ve Dybesynski, R., Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd., New York, Chichester, 1982.
12. Vandecasteeck, C. ve Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, Wiley, Chichester, England, 1997.

13. Aydın, H., *Ayrırma Metodları*, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Bizim Büro Basımevi, Ankara, 1999.
14. Anderson, R., *Sample Pretreatment and Separation, Analytical Chemistry by Open Learning*, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London by John Wiley & Sons, 1987.
15. 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.
16. Tokalıoğlu, Ş. ve Daşdelen, O., Coprecipitation with Cu(II)-4-(2-Pyridylazo)-resorcinol for Separation and Preconcentration of Fe(III) and Ni(II) in Water and Food Samples, *Clean – Soil, Air, Water*, 39, 3 (2011) 296–300.
17. Morizono, H., Oshima, T. ve Baba, Y., Liquid–liquid extraction of transition metal ions with an alkylhistidine extractant, *Separation and Purification Technology*, 80 (2011) 390–395.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Tuzen, M. ve Soylak, M., Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 724–729.
23. 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.

24. 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.
25. 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-hydroxybenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one for separation preconcentration of Cr(III), Fe(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 167 (2009) 294-299.
26. 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.
27. 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.
28. Aydın, F., Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
29. Morrison, G.H. (Editor), Trace Analysis Physical Methods, John Wiley and Sons, New York, 1967.
30. Armağan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kayseri, 2000.
31. Uzun, A., Kayseri Organize Sanayinde Bazı Atık Su Örneklerinin Anorganik Kirlilik Düzeyi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kayseri, 1999.
32. Soylak, M., Kayseri ve Civarındaki Sıfalı Suların Kimyasal incelenmesi ve Tungsten Tayini için Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kayseri, 1993.
33. 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.
34. Patrício, P. da R., Mesquita, M.C., da Silva, L.H.M. ve da Silva, M.C.H., Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach, Journal of Hazardous Materials, 193 (2011) 311-318.

35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. 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.
39. Liang, P. ve Yang, J., Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent, Journal of Food Composition and Analysis, 23 (2010) 95–99.
40. 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.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. Farajzadeh, M.A. ve Fallahi, M.R., Simultaneous cloud-point extraction of nine cations from water samples and their determination by flame atomic absorption spectrometry, Analytical Sciences, 22 (2006) 635-639.
45. Berkem, A.R., Elektrokimya Laboratuar Uygulaması, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 2496, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1978.
46. Üneri, S., Elektrokimya, I. Cilt, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, No:138, 2. Baskı, Ankara, 1978.

47. Armagan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kayseri, 2000.
48. 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).
49. Soylak, M., Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini İçin Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1993.
50. Vandecasteele, C. ve Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, p.1-7, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
51. 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.
52. 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.
53. 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.
54. Doner, G. ve Ege, A., Determination of copper, cadmium and lead in sea water and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, Analytica Chimica Acta, 547 (2005) 14–17.
55. 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.
56. Soylak, M., Kaya, B. ve Tuzen, M., Copper(II)-8-hydroxyquinoline coprecipitation system for preconcentration and separation of cobalt(II) and manganese(II) in real samples, Journal of Hazardous Materials, 147 (2007) 832–837.
57. 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.
58. 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.

59. 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.
60. 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.
61. Soylak, M., Erdoğan, N.D. ve Elçi, L. Membrane filtration of Fe(III), Cu(II) and Pb(II) ions as 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) for their preconcentration and atomic absorption determinations, J. Chinese Chem. Soc. 51, 703-706, 2004.
62. Merritt, W. ve Settle, D., Instrumental Methods of Analysis, 129-138, International Student Edition, New York, 1981.
63. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümantal Analiz, 192, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
64. Ebden, L., An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, A self Teaching Approach, Hayden, London, 1982.
65. Lagos, G.E., Maggi, L.C., Peters, D. ve Reveco, F., Model for estimation of human exposure to copper in drinking water, Science of The Total Environment, 239 (1999) 49–70.
66. Ahmed, M.J. ve Uddin, M.N., A simple spectrophotometric method for the determination of cobalt in industrial, environmental, biological and soil samples using bis(salicylaldehyde)orthophenylenediamine, Chemosphere, 67 (2007) 2020–2027.
67. [http://www.iski.gov.tr/İstanbul Su Kalitesi Raporu Mayıs\(2013\).](http://www.iski.gov.tr/İstanbul Su Kalitesi Raporu Mayıs(2013).) 28 Haziran 2013
68. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
69. Elçi, L. ve Saraçoğlu, S., Applying magnesium hydroxide coprecipitation method for trace analysis to dialysis concentrate, Talanta, 46 (1998) 1305–1310.
70. 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.
71. Soylak, M. ve Kizil, N., Determination of Some Heavy Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry Before Coprecipitation with Neodymium Hydroxide, Journal of AOAC International, 94 (2011) 978-984.

72. Soylak, M., Kars, A. ve Narin, I., Coprecipitation of Ni²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ for preconcentration in environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometric determinations, Journal of Hazardous Materials, 159 (2008) 435–439.
73. Hiraide, M., Ishikawa, K., Chen, Z.S. ve Kawaguchi, H., Coprecipitation with Metal Hydroxides for the Determination of Beryllium in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Mikrochimical Acta, 117 (1994) 7-13.
74. 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.
75. 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.
76. 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.
77. 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.
78. Şahin, U., Tokalioğlu, Ş., Kartal, Ş. ve Ülgen, A., Determination of Trace Metals in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Co-Precipitation with In(OH)₃, Chemia Analityczna (Warsaw), 50 (2005) 529.
79. 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.
80. 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.
81. 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.
82. Aydın, F.A. ve Soylak, M., J. Hazard. Mater. in press.
83. Aydın, F.A. ve Soylak, M., A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples, Talanta, 73 (2007) 134–141.

84. 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.
85. Soylak, M. ve Erdogan, N.D., Copper(II)–rubeanic acid coprecipitation system for separation–preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determinations, Journal of Hazardous Materials, B137 (2006) 1035–1041.
86. 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.
87. Tokalioğlu, Ş., Oymak, T. ve Kartal, Ş., Coprecipitation of lead and cadmium using copper(II)mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination, Microchimica Acta, 159 (2007) 133–139.
88. Atanassova, D., Stefanova, V. ve Russeva, E., Co-precipitative pre-concentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water, Talanta, 47 (1998) 1237–1243.
89. Şahin, U., Kartal, Ş. ve Ülgen, A., Determination of Heavy Metals at Sub-ppm levels in Sea water and Dialysis Solutions by FAAS after Tetrakis(pyridine)-nickel(II)bis(thiocyanate) Coprecipitation, Analytical Sciences, 24 (2008) 751-757.
90. Saçmacı, Ş. ve Kartal, Ş., Determination of some trace metal ions in various samples by FAAS after separation/preconcentration by copper(II)-BPHA coprecipitation method, Microchimica Acta, 170 (2010) 75–82.
91. Chen, H., Jin, J. ve Wang, Y., Flow injection on-line coprecipitation pre-concentration system using copper(II) diethyldithiocarbamate as carrier for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead and nickel in environmental samples, Analytica Chimica Acta, 353 (1997) 181-188.
92. Ozdes, D., Duran, C., Bayrak, H., Bulut, V.N. ve Tufekci, M., Preconcentration by Coprecipitation of Copper and Nickel with Mo(VI)/Triazole Derivative System and Their Determinations by Flame Atomic Absorption Spectrometry in Food and Water Samples, Clean – Soil, Air, Water, (2011), in press.
93. 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.
94. 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.

95. 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.
96. 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.
97. Hosseini, M.S., Sarab, A.R.R., Intern. J. Environ. Anal. Chem. 87 (2007) 375.
98. Kohya, T.A. ve Farhadi, K., Optimization of dispersive liquid–liquid micro extraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectroscopy, J. Hazard. Mater. 169 (2009) 726–733.
99. Béni, Á., Karosi, R. ve J. Posta, Microchem. J. 85 (2007) 103.
100. Saygi, K.O., Tuzen, M., Soylak, M. ve Elci, L., J. Hazard. Mater 153 (2008) 1009.
101. Narin, I., Kars, A. ve Soylak, M., J. Hazard. Mater. 150 (2008) 453.
102. Tang, A.N., Jiang, D.Q., Jiang, Y., Wang S.W. ve Yan, X.P., J. Chromatog. A 1036 (2004) 183.
103. Kiran, K., Kumar, K.S., Prasad, B., Suvadhan, K., Babu L.R. ve Janardhanam, K., J. Hazard. Mater. 150 (2008) 582.
104. Ueda, J., Satoh, H ve Kagaya S. Anal. Sci. 13 (1997) 613.
105. 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 Chem. Toxicol. 47 (2009) 2601–2605.
106. 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.
107. 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.
108. Bektaş, H., Demirbaş, A., Demirbaş, N., Karaoğlu, Ş.A., Synthesis of some new biheterocyclic triazole derivatives and evaluation of their antimicrobial activity, Turk J. Chem., 34 (2010) , 165 – 180.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Torul/Gümüşhane’de doğdu. İlköğrenimini Saffet Simavi İlkokulu’nda, ortaokulu 50. Yıl İlköğretim Okulunda ve lise öğrenimini ise Gülizar ve Zeki Obdan Lisesi’nde tamamladı. 2005-2006 Eğitim- Öğretim Dönemi’nde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde lisans eğitimine başladı. 2011 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. İyi derecede İngilizce bilmektedir.