

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

TAŞIYICI ELEMENT İLAVESİZ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE
Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS İLE
TAYİNLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe ALIŞKAN

MART 2022
TRABZON



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**TAŞIYICI ELEMENT İLAVESİZ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE
Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS İLE
TAYİNLERİ**

Ayşe ALIŞKAN

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04/02/2022
Tezin Savunma Tarihi : 14/03/2022**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Celal DURAN

Trabzon 2022

ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında, sentezlenmiş organik ligand kullanılarak Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu çözeltiden zenginleştirilmesi ve çevresel numunelerde tayini gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans tez çalışmamda bilgisini, tecrübesini, zamanını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Celal DURAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarında her türlü desteği sağlayan, bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarında kullandığım ligandı sentezleyen ve karakterizasyonunu gerçekleştiren hocalarım Sayın Prof. Dr. Hakan BEKTAŞ ve Prof. Dr. Emre MENTEŞE'ye teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu ilgiden dolayı Arş. Gör. Aslıhan YILMAZ ÇAMOĞLU'na teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayşe ALIŞKAN
Trabzon, 2022

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Celal DURAN’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 14/03/2022

Ayşe ALIŞKAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	IV
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ÖZET	IX
SUMMARY	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Önemi	1
1.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği	3
1.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar	3
1.3.1. Element Kaybı	4
1.3.2. Kirlenme	4
1.3.3. Tekniğin Basitliği ve Hızı.....	4
1.3.4. Örnek Miktarı	5
1.4. Zenginleştirme Yöntemleri.....	5
1.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	5
1.4.2. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	6
1.4.3. Elektrolitik Biriktirme	7
1.4.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	7
1.4.5. Buharlaştırma.....	8
1.4.6. İyon Değişirme Yöntemi	8
1.4.7. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme Yöntemi	9
1.5. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme.....	9
1.5.1. Birlikte Çöktürme Mekanizması.....	10
1.5.2. Toplayıcı Çökelek ve Özellikleri.....	11
1.5.3. Birlikte Çöktürme Yönteminin Avantajları	13
1.6. Eser Ağır Metallerin Önemi	14
1.6.1. Kurşun (Pb).....	15
1.6.2. Kadmiyum (Cd).....	15

1.6.3.	Bakır (Cu)	16
1.6.4.	Çinko (Zn)	16
1.6.5.	Krom (Cr)	17
1.6.6.	Demir (Fe)	17
1.6.7.	Mangan (Mn)	18
1.6.8.	Nikel (Ni)	18
1.6.9.	Kobalt (Co)	18
1.7.	Eser Element Tayin Yöntemleri	19
1.7.1.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	19
1.7.1.1.	Atomik Absorpsiyon Spektrometrenin Kısımları	20
1.7.1.1.1.	Işın Kaynakları	20
1.7.1.1.2.	Atomlaştırıcı	21
1.7.1.1.3.	Dalga Boyu Seçici (Monokromatör)	23
1.7.1.1.4.	Algılayıcı (Dedektör) ve Kaydedici	24
1.7.1.2.	FAAS ile Analiz Yöntemleri	24
1.7.1.2.1.	Kalibrasyon Grafiği Yöntemi	24
1.7.1.2.2.	Standart Ekleme Yöntemi	25
1.7.1.3.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	25
1.7.1.3.1.	Fiziksel Girişim	26
1.7.1.3.2.	Kimyasal Girişim	26
1.7.1.3.3.	Spektral Girişim	26
1.7.1.3.4.	İyonlaşma Girişimi	27
1.7.1.3.5.	Zemin (Matriks) Girişimi	27
1.7.1.4.	Analitik Değerlendirme Ölçütleri	28
1.7.1.4.1.	Duyarlılık	28
1.7.1.4.2.	Doğruluk	29
1.7.1.4.3.	Keskinlik	29
1.7.1.4.4.	Gözlenebilme Sınırı (GS) ve Tayin Sınırı (TS)	30
1.7.1.4.5.	Dinamik (Doğrusal) Aralık	31
1.8.	Literatür Araştırması	31
1.8.1.	Taşıyıcı Element Kullanılarak Gerçekleştirilen Organik ve İnorganik Birlikte Çöktürme Çalışmaları	31
1.8.2.	Taşıyıcı Element İlavessiz Birlikte Çöktürme (TEİBÇ) Çalışmaları	34
1.9.	Çalışmanın Amacı	36
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	38

2.1.	Kullanılan Ekipmalar.....	38
2.2.	Reaktifler ve Hazırlanan Çözeltiler	38
2.3.	Geliştirilen Yöntem	39
2.4.	Çevresel Numunelerin Hazırlanması.....	40
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
3.1.	Sulu Çözelti pH'ının Geri Kazanım Üzerine Etkisi	41
3.2.	BOB Miktarının Geri Kazanım Üzerine Etkisi	42
3.3.	Bekleme Süresi, Santrifüj Hızı ve Süresinin Geri Kazanım Üzerine Etkisi.....	44
3.4.	Geri Kazanımı Üzerine Numune Hacminin Etkisi	45
3.5.	Yabancı İyonların Geri Kazanım Üzerine Etkisi.....	47
3.6.	Metodun Analitik Performansı	48
3.7.	Metot Validasyonu ve Gerçek Numune Uygulamaları	50
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	52
5.	KAYNAKLAR.....	54
	ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

TAŞIYICI ELEMENT İLAVESİZ BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE Pb(II), Cu(II) VE Cd(II) İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS İLE TAYİNLERİ

Ayşe ALIŞKAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Celal DURAN
2022, 61 Sayfa

Çeşitli ağır metal iyonlarının su ve gıda numunelerinden alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle (FAAS) tayinlerinden önce buldukları ortamdaki ayrılması ve zenginleştirilmesi için geliştirilen taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (TEİBÇ) yönteminde organik bir ligant olan 2-(2-Bromobenzil)-1H-Benzimidazol (BOB) literatürde ilk defa bu tez kapsamında organik birlikte çöktürme ajanı olarak kullanılmıştır. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine sulu çözelti pH'ı, BOB miktarı, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi ile numune hacmi gibi önemli deneysel faktörlerin etkileri incelenmiş ve ilgili parametreler sırası ile 8.0, 4.0 mg, 5 dakika, 3000 devir/dakika, 3 dakika ve 100 mL olarak optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntem için zenginleştirme faktörü 25 olarak, gözlenebilirlik sınırı ise Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonları için sırasıyla 7.27, 2.56 ve 2.01 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak ve bağıl standart sapma ise her üç metal iyonu için %4'ten küçük olarak tespit edilmiştir. Gerçek numune matrisinde bulunan pek çok anyon ve katyonun analit iyonlarının geri kazanımı üzerine önemli bir girişim etkisinin olmadığı görülmüştür. Analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla metodun doğruluğu test edildikten sonra önerilen hızlı, seçici, düşük maliyetli ve çevre dostu TEİBÇ yöntemi, dere ve deniz suları ile lahana, patlıcan ve maydanoz gibi çeşitli gıda numunelerinde Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) seviyelerinin belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Birlikte çöktürme, Ağır Metal, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri, Ayırma, Zenginleştirme, Eser Analiz

Master Thesis

SUMMARY

PRECONCENTRATION OF Pb(II), Cu(II) AND Cd(II) IONS BY CARRIER ELEMENT FREE COPRECIPITATION METHOD AND THEIR DETERMINATION WITH AAS

Ayşe ALIŞKAN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Celal DURAN
2022, 61 Pages

The organic ligand, 2-(2-Bromobenzyl)-1H-Benzimidazole (BOB), has been utilized for the first time in this thesis as an organic coprecipitant for the development of a new carrier element free coprecipitation method (CEFC) to separate and preconcentrate the various heavy metal ions from water and food samples prior to their determination by flame atomic absorption spectrophotometer (FAAS). The recovery efficiency of the analyte ions has been investigated in terms of substantial experimental factors including solution pH, BOB quantity, standing time, centrifuge speed and duration and volume of sample and these parameters were optimized as 8.0, 4.0 mg, 5 min, 3000 rpm, 3 min, and 100 mL, respectively. A preconcentration factor of 25, detection limit of 7.27, 2.56 and 2.01 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II), Cd(II) and Cu(II) ions, respectively with relative standard deviation lower than 4% were obtained for the developed process. It was observed that several anions and cations in the real sample matrix did not cause a serious interference effect on the recovery of the analyte ions. After being tested the method accuracy with analyte addition/recovery studies, the suggested fast, selective, low-cost and environmentally friendly CEFC method has been successfully carried out for the determination of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) levels in river and sea waters and in various food samples such as cabbage, eggplant and parsley.

Key Words: Coprecipitation, Heavy Metal, Flame Atomic Absorption Spectrometry, Preconcentration, Separation, Trace Analysis

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	Metallerin çöktürülmesinde kullanılan birlikte çöktürme tekniği..... 11
Şekil 2.	FAAS'nin başlıca bileşenleri 20
Şekil 3.	Oyuk katot lambası..... 21
Şekil 4.	Elektrotsuz boşalım lambası..... 21
Şekil 5.	Tek merkezli boru türü sisleştirci içeren tipik alev başlığı 22
Şekil 6.	Alevin bölgeleri..... 22
Şekil 7.	Kalibrasyon grafiği..... 24
Şekil 8.	Standart ekleme grafiği 25
Şekil 9.	Kesinlik ile doğruluk arasındaki fark 30
Şekil 10.	2-(2-Bromobenzil)-1H-Benzimidazol (BOB) ligandının kimyasal yapısı 39
Şekil 11.	Sulu çözelti pH değerinin analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi 42
Şekil 12.	Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine BOB miktarının etkisi 43
Şekil 13.	Süzme düzeneği..... 46
Şekil 14.	Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi 46

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. İnorganik özellikte taşıyıcı çökelekler	12
Tablo 2. Organik özellikte taşıyıcı çökelekler	13
Tablo 3. Yanıcı-yakıcı gaz karşılımları	23
Tablo 4. pH değeri değişimine karşılık analit iyonlarının geri kazanım yüzdeleri	42
Tablo 5. BOB miktarı değişimine karşılık analit iyonlarının geri kazanım yüzdeleri	43
Tablo 6. Bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi	44
Tablo 7. Numune hacmi değişimine karşılık analit iyonlarının geri kazanım yüzdeleri	46
Tablo 8. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine yüksek derişimli yabancı iyon etkisi	48
Tablo 9. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine düşük derişimli yabancı iyon etkisi	48
Tablo 10. Geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik performansı	49
Tablo 11. Analit iyonlarının FAAS ile tayininden önce uygulanan literatürde bulunan birlikte çöktürme yöntemlerinin karşılaştırılması	49
Tablo 12. Su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma testleri	51
Tablo 13. Sebze numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma testleri	51
Tablo 14. Gerçek numune matriksinde analit iyonlarının belirlenmesi (Deniz ve dere suyu hacmi: 100 mL, sebze numuneleri miktarı: 0.750 g, son hacim: 4 mL)	51

SEMBOLLER DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometri
AES	: Atomik Emisyon Spektrometri
BOB	: 2-(2-Bromobenzil)-1H-Benzimidazol
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GS	: Gözlenebilme Sınırı
GSA	: Gözlenebilme Sınırı Altı
ICP-AES	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Atomik Emisyon Spektrometri
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektrometri
MIP-OES	: Mikrodalga Plazma Optik Emisyon Spektrometri
nm	: Nanometre
ppb	: Milyarda Kısım
ppm	: Milyonda Kısım
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
TEİBÇ	: Taşıyıcı Element ilavesiz Birlikte Çöktürme
TS	: Tayin Sınırı
ZF	: Zenginleştirme Faktörü

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş ve Çalışmanın Önemi

Teknolojinin ve endüstriyel faaliyetlerin hızla gelişmesine bağlı olarak yeryüzündeki toksik eser ağır metal birikimi, doğa için önemli bir risk unsuru olduğundan gün geçtikçe önemli hale gelmektedir (Alengebawy vd., 2021). Eser terimi 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığını, ultra eser ise 10^{-6} 'dan daha düşük derişimleri ifade etmektedir. Demir, bakır, mangan ve selenyum gibi bazı esansiyel eser elementler enzimlerin önemli bir kısmını oluşturmakta ve aynı zamanda protein ve nükleik asitlerin sentezinde de rol aldıklarından canlı organizmalarda önemli fonksiyonları bulunmaktadır (Briffa vd., 2020). Bu nedenle belli derişim seviyelerinde vücuda alınmaları gereklidir. Buna rağmen kurşun ve kadmiyum gibi esansiyel olmayan eser elementlerin metabolizmada hiçbir işlevi olmayıp, çok düşük derişimlerde bile vücuda alınması halinde enzimlerin biyolojik işlevlerinin inhibisyonuna ve ayrıca sinir, üreme ve dolaşım sistemlerinde ciddi hasarlara neden olurlar (Foley vd., 2021). Bu nedenle çevresel numunelerde eser ağır metal iyonlarının analizi hem analitik kimyada hem de diğer bilim dallarında önem kazanmıştır.

Eser elementler buldukları ortamlarda bozucu etkiye neden olabilecek ana (majör) ve yan (minör) bileşenlerin yanında çok küçük derişimlerde de bulunurlar. Birçok durumda eser element tayininde matriks olumsuz etki meydana getirdiğinden yeterli kesinlik, doğruluk ve duyarlılıkla sonuç alınamaz. Eser elementler, analiz için uygun matrikste bulunsalar bile derişimlerinin çok düşük olması nedeniyle alınan sinyaller, gürültü (zemin) sinyalinin altında kalır ve tayin edilemezler (Ozdes ve Duran, 2021)

Eser elementlerin çevresel örneklerden; alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS), ultraviyole-görünür bölge spektrometri (UV-Vis), atomik emisyon spektrometri (AES), X-ışınları floresans spektrometri (XRFS), indüktif eşleşmeli plazma-atomik emisyon spektrometri (ICP-AES) ve indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektrometri (ICP-MS) gibi enstrümantal yöntemler ile tayinleri sırasında buldukları ortamdaki diğer matriks bileşenlerinin pozitif veya negatif girişim etkisi ve derişim seviyelerinin uygulanacak olan enstrümantal cihazın tayin sınırından daha düşük olması gibi sorunlarla karşılaşmaktadır (Shamsipur vd., 2017). Eser element analizlerinde bu tür sorunların üstesinden gelebilmek için analiz öncesi uygun bir yöntemle analit iyonlarının bulunduğu matriksten ayrılması ve

zenginleştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla; katı faz ekstraksiyonu (Özkalkan ve Canlidinç, 2021), birlikte çöktürme (Duran vd., 2014), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Kazi vd., 2020), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (Sorouraddin vd., 2021) ve membran filtrasyonu (Amiri vd., 2021) yöntemlerinden yaygın bir şekilde yararlanılmaktadır. Bu metotlardan, birlikte çöktürme; kolay olması ve hızlı uygulanması, yüksek numune hacimlerinde bile analit iyonlarının geri kazanıma imkan sağladığından yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilmesi, analit iyonlarının eş zamanlı veya seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesine olanak sağlaması ve kimyasal madde gereksiniminin az olması nedeniyle çevre dostu olması gibi üstünlüklerinden dolayı yaygın olarak tercih edilmektedir (Roushani vd., 2016; Tümay vd., 2016).

Yöntemde inorganik veya organik karakterde toplayıcı çökelek oluşturularak, analiz edilecek eser elementler; adsorpsiyon, karışık kristal oluşumu, hapsetme ve mekanik sürüklenme gibi mekanizmalar aracılığıyla bu çökelek üzerinde toplanır. Genel olarak yöntemde inorganik (hidroksitler veya sülfürler) ve organik birlikte çöktürücüler (şelatlayıcı ligandlar) olmak üzere iki tip toplayıcı reaktif kullanılmaktadır. İnorganik birlikte çöktürmede eser elementler, kobalt (Mohammadi vd., 2019), gadolinyum (Soylak ve Balgunes, 2008) magnezyum (Moreira vd., 2020) ve holmiyum (Saracoglu vd., 2012) gibi farklı metal hidroksitlerin oluşturduğu çökelek üzerinde toplanır. Taşıyıcı element kullanımıyla uygulanan organik birlikte çöktürmede, numune matriksine yüksek miktarda bir element (Bi, Mo, Cu, Co ve Ni gibi) taşıyıcı element olarak eklenir ve *N*-benzoil-*N*-fenil-hidroksilamin (Saçmacı ve Kartal, 2010), 4-(2-Piridilazo)-resorsinol (Tokalıoğlu ve Daşdelen, 2011), pirrolidin ditiyokarbamat (Baysal vd., 2008) ve 8-Hidroksikinolin (Feist ve Mikula, 2014) gibi ligandlarla suda çözünmeyen organik şelat yapısında toplayıcı çökelekler oluşturularak analit iyonları bu çökelek üzerinde çeşitli mekanizmalarla biriktirilir. Fakat bahsi geçen yöntemlerde ortama çökelek oluşturmak amacıyla fazlaca eklenen taşıyıcı element, tayin sırasında pozitif veya negatif girişim etkilerine neden olabilir. Son yıllarda literatüre kazandırılan “taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (TEİBÇ)” yönteminde; organik çözücüde çözünen ve sulu ortamda çöken organik bir ligant birlikte çöktürme ajanı olarak kullanılırken çökelek oluşumu için, analiz aşamasında kirlilik ve girişim riski meydana getiren taşıyıcı elemente ihtiyaç duyulmamaktadır (Bulut vd., 2009; Bahadır vd., 2013; Uluozlu vd., 2015; Roushani vd., 2016).

Bu çalışmada; lahanaya, patlıcan ve maydanoz gibi çeşitli gıda numunelerinde ve dere suyu ve deniz suyu gibi çeşitli su numunelerinde bulunan eser elementlerin (Pb(II), Cu(II)

ve Cd(II)) FAAS ile tayinlerinden önce, buldukları karmaşık matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla, organik birlikte çöktürücü ajan olarak 2-(2-Bromobenzil)-1H-Benzimidazol (BOB) kullanıp yeni bir TEİBÇ yöntemi tasarlanmıştır. Yapılan literatür araştırmasına göre BOB daha önce herhangi bir ayırma ve zenginleştirme çalışmasında veya diğer analitik uygulamalarda kullanılmamıştır. Analit iyonlarının kantitatif geri kazanımları için çeşitli deneysel parametrelerin etkileri detaylı olarak incelenmiş ve uygun şartlar belirlenmiştir. Çevresel numunelerde analit iyonları ile birlikte bulunabilen çeşitli matriks bileşenlerinin geri kazanım üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Yöntemin doğruluğu, numune matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla test edildikten sonra yöntem, gerçek numunelere uygulanmıştır.

1.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği

Büyük hacimde bulunan eser elementlerin daha küçük bir hacme alınarak derişiminin artırılmasına ön deriştirme veya zenginleştirme denir. Zenginleştirme yöntemleri ile eser elementler girişim yapabilecek bileşenleri içeren ortamdan ayrılarak daha saf bir matrikse alınıp derişimi artırılır. Zenginleştirme yöntemlerinin uygulanmasıyla;

- Eser elementlerin derişiminin artırılması,
- Yöntemin tayin kapasitesi ve duyarlılığının artırılması,
- Ortamdan gelebilecek girişimlerin engellenmesi,
- Numune içinde eser elementlerin homojen dağılması sağlanarak meydana gelebilecek hataların önlenmesi,
- Numune içindeki eser element miktarının diğer bileşenlerden daha küçük olmasından dolayı oluşabilecek girişimlerin giderilmesi,
- Numune ile standart çözelti matrikslerinin birbirine benzetilmesi,
- Elementler sade matriksli bir ortama alınarak, bu sayede doğruluk ve seçimliliğin artırılması ve zemin girişiminin azaltılması sağlanır (Önal, 2005).

1.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Zenginleştirme yöntemleri uygulanırken bir takım sınırlamalarla karşılaşılabilir. Bu sınırlamalar aşağıda özetlenmektedir.

1.3.1. Element Kaybı

Eser elementlerin ayırma ve zenginleştirme işlemleri sırasında meydana gelen element kayıpları geri kazanım değerlerinin genellikle %100'den daha düşük olmasına sebep olur. Element kayıpları; yönteminin uygulanması esnasında meydana gelen özensiz çalışma, buharlaşma, yeterli olmayan ayırma ve eser elementlerin çalışmada kullanılan malzemelerin çeperine tutunması gibi sebeplerden kaynaklanmaktadır. Eser elementlerin düşük derişimlerde olmasından dolayı element kaybından kaynaklanan hata yüksek olmakta ve önemli hale gelmektedir.

1.3.2. Kirlenme

Zenginleştirme işlemleri sırasında numuneye, farklı aşamalarda analit iyonlarını içeren yabancı maddeler bulaşabilir. Bu durum, eser element analizlerinde büyük sorunlardan biri olarak görülmektedir. Söz konusu kirlilik; analiz için kullanılan malzemelerden, cihazlardan, reaktiflerden hatta analiz yapılan laboratuvar ortamından bile gelebilir. Kirlenmeyi belirlemek için tanık deneme yapılır, yani analit iyonları olmaksızın ayırma işlemindeki bütün adımlar takip edilerek denemeler yapılır. Böylece kirlenmeden kaynaklanan hata tespit edilebilir.

1.3.3. Tekniğin Basitliği ve Hızı

Analit derişimi azaldıkça, tayin için uygulanacak işlemlerde o kadar fazla olur. Bu da problem oluşma ihtimalini arttırır. Uygulanacak işlemlerin fazla olması daha fazla zamana, reaktife ve malzemeye ihtiyacı arttırır. Daha fazla reaktif kullanımı ise önemli sorunlardan biri olan kirlenme ihtimalini arttırabilir. Uygulanacak işlemin yavaş yürüyen basamaklardan oluşması malzeme çeperi ile çözeltilerin daha fazla etkileşime girmesine neden olabilir. Bu nedenle basit ve hızlı teknikler tercih edilmelidir.

1.3.4. Örnek Miktarı

Örnek miktarının fazla olması, kullanılan yöntemlerde ve örneklemede güçlükler sebep olduğu için örnek miktarı sınırlı tutulmaktadır. Örnek miktarının fazla olması kimyasal reaktif kullanımını da artıracığından kirlenmelere sebep olabilir. Ayrıca yüksek saflıktaki kimyasalların temini de zor olup oldukça pahalıdır.

Tercih edilecek örnek miktarı kullanılan yöntem ve analit derişimine bağlıdır. ppb veya ppm seviyesinde yapılan analizler için yaklaşık olarak 0.1-10 g katı örnek kullanılmaktadır. Sıvılar için de genellikle 10-1000 mL örnek hacmi tercih edilmektedir (Erdoğan, 2005)

1.4. Zenginleştirme Yöntemleri

Modern spektroskopik aletlerle eser elementlerin doğrudan analiz edilmesi genellikle zordur. Bu sınırlama özellikle analit tayinini olumsuz yönde etkileyen matriks etkisi ve tayin edilecek numunelerde bulunan analit iyonlarının düşük derişimlerde olması gibi etkenlerdir. Bu tür olumsuzlukların etkisini gidermek için eser elementlerin bozucu matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesine gerek duyulmaktadır (Sorouraddin, 2016).

Zenginleştirme veya ön derişirme denilen yöntemler sayesinde, düşük derişimdeki analitler numuneden ayrılarak daha uygun başka bir ortama alınır. Böylece; eser miktardaki analit derişimi artar, matriksten gelebilecek girişim azalır, numunenin heterojen olmasından dolayı oluşabilecek hatalar önlenir. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemleri; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve iyon değiştirme gibi tekniklerdir (Aydın, 2008).

1.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Kimyasal ayırma yöntemlerinden biri olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, ağır metal iyonlarının ve organik bileşiklerin deriştirilmesinde ve saflaştırılmasında kullanılır. Yöntemde analitlerin birbiriyle karışmayan iki sıvı fazdaki çözünürlükleri farkından yararlanır. Genellikle su, ekstraksiyonda kullanılan fazlardan biri iken, diğer faz su ile karışmayan organik bir çözücüdür. Sulu fazda bulunan analit iyonları şelatları ya da iyon

çifti kompleksleri halinde organik faza alınır. Şelat sistemleri daha kararlı olmaları nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Şelat ekstraksiyonunda; analit iyonlarının uygun pH değerlerinde şelatları oluşturularak düşük hacimdeki organik faz içerisine ekstrakte edilir. Derişimi arttırılan analit iyonları tekrar sulu faza alınarak uygun spektroskopik tekniklerle tayinleri yapılır. Şelat ekstraksiyonunda en önemli aşama örneğin içerdiği elementlere uygun çözücünün seçilmesi olup, reaktifin istenilen elementlerle şelat oluşturmasıdır. pH, sıcaklık, çözücü ve ligant türü gibi deneysel değişkenlerden yararlanılarak yöntemin seçimliliği sağlanır.

Ekstraksiyon yöntemi; hızlı ve basit uygulanması ve matriks etkisinin kolaylıkla elimine edilmesi gibi avantajlarından dolayı tercih edilen yöntemlerdendir. Fazla miktarda tehlikeli organik çözücüye ihtiyaç duyulması, işlem basamaklarının fazlalığı, maliyetinin yüksek olması ve emülsiyon oluşum eğilimi ise yöntemin dezavantajları arasındadır (Mane vd., 2016; Provazi vd.,2011; Saçmacı 2006).

1.4.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminde fazla miktarda çözücüye ihtiyaç duyulması ve kullanılan çözücünün de yeteri kadar uzaklaştırılmaması, yapılan işlemlerin uzun zaman alması ve maliyetinin yüksek olması sebebiyle bu yöneme alternatif olarak görülen katı faz ekstraksiyonu (SPE) tekniğinden yararlanılmaktadır. Söz konusu metotta fazlardan biri katı, diğeri ise sıvı olup, matriks içerisinde bulunan eser ağır metal iyonlarının geniş yüzey alanına sahip katı faza (adsorban) adsorbe olması sağlanır. Daha sonra adsorban üzerinde biriktirilen analit iyonları daha düşük hacimli bir elüasyon çözeltisi ile desorbe edilerek ayırma ve zenginleştirme sağlanır. SPE işlemi; şartlandırma, adsorpsiyon, yıkama ve elüasyon olmak üzere dört temel aşamadan oluşmaktadır. SPE tekniği düşük maliyetli, hızlı ve kolay uygulanması açısından en yaygın tercih edilen, kimyasal reaktif kullanımının az olduğu çevre dostu yöntemler arasındadır (Hemmati vd., 2018).

SPE yönteminde adsorban seçimi analit iyonlarının adsorpsiyon verimi ve dolayısıyla geri kazanımı açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve geniş yüzey alanına sahip adsorban madde olarak aktif karbon tercih edilmektedir. Ancak aktif karbon üretiminin zor olması, maliyetinin yüksek olması ve adsorbe edilen analit iyonlarının desorpsiyonunda yaşanan zorluklar aktif karbon kullanımını sınırlamaktadır. Bu sebeple aktif karbon yerine adsorban olarak farklı türden reçineler kullanılmaktadır.

Gözenekli yapıya ve geniş yüzey alanlarına sahip olan polimerik yapıdaki adsorban olan Amberlit türü reçineler daha çok tercih edilmektedir (Ozdes ve Duran, 2014).

1.4.3. Elektrolitik Biriktirme

Elektrolitik biriktirmede zenginleştirilmek istenilen eser miktardaki ağır metal iyonları içeren çözeltiye bir elektrot daldırılır. Daldırılan elektrot üzerine metal iyonları, belirli bir süre sabit potansiyel verilerek elektrolizle biriktirilir. Biriktirilen metallerin küçük hacimde bir çözelti içerisinde alınması ile zenginleştirme işlemi gerçekleştirilir. Eser elementlerin elektrolitik biriktirmesi; elektroliz hücresinin şekline, örneğin bileşimine, elektrot türü ve şekline bağlıdır. Elektrot olarak platin, civa ve platin alaşımlı karbon elektrot kullanılabilir.

Potansiyel kontrollü elektrot yönteminin yanı sıra zenginleştirme yöntemi için sıyırma yöntemi de kullanılmaktadır. Zenginleştirme işleminde elektrot, uygun hacimli elektrolit çözeltisine daldırılır. Ancak bu yöntemde metalin biriktirildiği elektrot anot olmalıdır. Bu yöntemle elektrot üzerinde toplanan elementler, zıt yönde potansiyel akım ile elektrot yüzeyden sıyrılmasıyla tayin edilir (Aydın, 2005)

1.4.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi ilk defa Hiroto Watanabe ve çalışma arkadaşları tarafından bulunmuştur. Bu teknik katyonik, anyonik ya da non-iyonik yapıda bulunan yüzey aktif maddelerin varlığında oluşturulan misel ortamında organik bileşiklerin ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla kullanılmasının yanı sıra ağır metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla da başarıyla uygulanmaktadır. CPE yönteminde, zenginleştirilmesi istenilen analit iyonlarının bulunduğu ortama kompleksleştirici reaktif eklenerek metal iyonlarının kompleksleri oluşturulur. Daha sonra uygun bir yüzey aktif madde çözeltiye ilave edilip sulu çözelti içerisinde hidrofobik hücrelerin oluşumu sağlanır. Zenginleştirilecek maddeye bağlı olarak pH ve sıcaklık gibi özel deneysel şartlar sağlandıktan sonra hedef yapılar miseller içerisinde hapsedilir ve çözeltideki yüzey aktif madde yapısına bağlı olarak bulutlanma gerçekleşene kadar çözelti ısıtılır. Bulutlanma noktasına ulaşıldıktan sonra santrifüj cihazı yardımıyla iki faz oluşturulur. Ayrılan iki fazdan biri yüzey aktif madde bakımından zengin olan yoğun faz, diğer faz ise yüzey aktif maddece

az olan sulu fazdır. Fazlar arasındaki viskozite farkını artırarak fazların birbirinden kolaylıkla ayrılmasını sağlamak için santrifüjleme işlemi bittikten sonra karışım buzdolabında veya buz banyosunda soğutulur. Ayırıştırılması kolaylaşan fazlar aktarma işlemiyle veya pipet yardımıyla birbirinden ayrılarak hedef yapı ortamdan ayrılmış olur (Zheng ve Huang, 2014).

CPE yönteminin avantajları; doğruluğu yüksek, hızlı, kolay, ucuz, çevreci oluşu ve ayrıca sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminden daha yüksek zenginleştirme faktörlerine ulaşılmasıdır (Çıtak, 2010). Yöntemin avantajları yanında dezavantajları da mevcuttur. Örneğin, ekstraksiyon yöntemi uygulanırken soğutularak viskozitesi artırılan yoğun fazın analiz edilebilmesi için organik bir çözücü ile seyreltilmesi gerekir. Seyreltme işleminden kaynaklı zenginleştirme faktörünün etkilediği gibi organik matriksten dolayı FAAS ile analizlerde girişimler de meydana gelebilir (Farajzadeh ve Fallahi, 2006).

1.4.5. Buharlaştırma

Buharlaştırma (uçurma) yöntemiyle zenginleştirme işlemi, uçucu olan veya uçucu yapılara dönüştürülebilen element veya bileşikler için uygundur. Ya da yöntem; uçucu olmayan analit yanında çözücünün buharlaştırılması ile uygulanır. Kimyasal reaktif ilave edilmesine ihtiyaç duyulmayan basit bir yöntemdir. Bu avantajlarının yanı sıra buharlaştırma ile zenginleştirme işleminde çalışma süresinin uzun olması ve laboratuvar ortamında kirlenme riskinin mevcut olması nedeniyle inorganik eser analiz için yaygın uygulanamayışı gibi dezavantajları da mevcuttur (Mincezweski vd., 1982).

1.4.6. İyon Değiştirme Yöntemi

İyon değiştirme yöntemi ile zenginleştirme işleminde, iyon değiştirici adsorban (reçine) kolona uygun yöntemlerle yerleştirilir ve eser miktarda analit iyonlarını içeren çözelti bu koldan geçirilir. İyon değiştirmede kullanılan katı maddenin yapısında yer alan iyonların, çözeltide bulunan benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi ile bir kimyasal tepkime gerçekleşir. Yer değiştirme tepkimesi ile reçineye adsorbe olan iyonlar uygun bir eluasyon çözeltisiyle desorbe edilerek eser elementlerin zenginleştirilmesi gerçekleştirilir (Alfassi ve Wai, 1992).

Yöntemde kullanılan iyon değiştiriciler uygun işlemlerle yapısı bozulmadan rejenere edilerek etkinliği azalıncaaya kadar tekrar kullanılabilir. İyon değiştiriciler; doğal olarak elde edilen veya yapay olarak hazırlanan, büyük molekülü ve çözeltili ortamında çözünmeyen maddelerdir. İyon değiştirici seçiminde; saflık, kapasite, iyon değiştirme hızı, fonksiyonel grup seçimliliği, geri kazanılabilirlik, fiziksel ve kimyasal etkilere karşı direnç dikkat alınması gereken hususlardır (Hussain ve Ali, 2021).

İyon değiştirme yöntemi; eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinin yanı sıra saf su eldesi, sert suların yumuşatılması ve cevherlerin zenginleştirilmesi gibi farklı alanlarda da kullanılmaktadır (Duran, 2000)

1.4.7. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme Yöntemi

Çöktürme ile zenginleştirme, eser miktardaki elementlerin analizi için kullanılan en eski kimyasal ayırma yöntemlerinden biridir. Analiz edilecek metal iyonunu içeren çözeltiliye çöktürücü reaktif ilave edilir. Çökmenin başlayabilmesi için reaksiyona giren iyonların çözeltilideki molar derişimlerinin çarpımı çözünürlük çarpımından büyük olmalı yani çökelek iyonları aşırı doyurulmalıdır. Çöktürücü reaktif yardımı ile çökme başladığında, katyonik haldeki metal iyonu ile çöktürücü reaktifteki anyon reaksiyona girer. Denge kuruluncaya kadar devam eden bu reaksiyon sonucu oluşan ürün, metalin suda çözünmeyen bileşiğidir (Mincezweki vd., 1982).

Birlikte çöktürme yöntemi ise, çözeltilide bulunan eser elementlerin çeşitli mekanizmalar aracılığıyla inorganik veya organik özellikteki toplayıcı veya taşıyıcı çökelek üzerinde biriktirilmesidir. Saf bir çökelek oluşturulması gerektiğinde birlikte çöktürme istenilmeyen bir olay iken, eser ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesinde yaygın olarak önerilen bir tekniktir (Mizuike, 1986).

1.5. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Eser elementlerin analizi için yaygın olarak tercih edilen birlikte çöktürme yönteminin temeli, eser elementlerin çözeltili içerisinde çökelek oluşturmasına gerek kalmadan taşıyıcı olarak kullanılan organik ya da inorganik karakterli çökelek üzerinde toplanarak çözeltiliden ayrılmasıdır. Çözeltili ortamında oldukça düşük seviyelerde bulunan eser elementlerin

kantitatif olarak çöktürülmesi mümkün olmadığı durumlarda birlikte çöktürme tercih edilir. Reaktiflerin çözünürlük çarpımı küçük olsa da analiz edilecek elementin düşük derişimlerde olması ve kolloidal çökelekler oluşturması geleneksel zenginleştirme yöntemlerinin kullanımına engel teşkil eder (Armağan, 2000).

Çözelti içerisinde uygun şartlarda ve yeterli miktarda organik veya inorganik toplayıcı adı verilen taşıyıcı reaktif ilave edilir. Taşıyıcı reaktif miktarının az olması yeterli miktarda çökelek oluşumunu sağlamayacağından analit iyonların zenginleştirilmesi için uygun olmamakla birlikte fazla olması durumunda ise analiz sırasında girişimlere sebep olur. Organik taşıyıcı olarak genellikle şelatlar veya şelat yapıcı ligantlar kullanılır. İnorganik taşıyıcı olarak CuS , BaSO_4 , FePO_4 ve Fe(OH)_3 gibi bileşikler çözelti içerisinde oluşturularak kullanılır. Eser elementler taşıyıcı çökelek üzerine çeşitli mekanizmalar yardımıyla toplanır. Çözelti içerisinde bulunan analit iyonlarını birlikte çöktürmüş olan çökelek santrifüj veya süzme işlemiyle çözeltiden ayrılır. Uygun bir çözücü ile çözülerek daha küçük bir hacme alınır. Bu sayede karmaşık matriks ortamından analit iyonları ayrıştırılmış ve zenginleştirilmiş olunur. Zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiş küçük hacimli çözelti içerisindeki eser elementler, uygun analiz tekniği ile tayin edilerek derişimleri belirlenir (Tufekci vd., 2013).

1.5.1. Birlikte Çöktürme Mekanizması

Birlikte çöktürme olayının mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte, toplayıcı çökelek üzerine analit iyonlarının birikmesi genellikle; yüzey adsorpsiyonu, karışık kristal oluşumu, hapsedme ve mekanik sürüklenme mekanizmaları ile açıklanır.

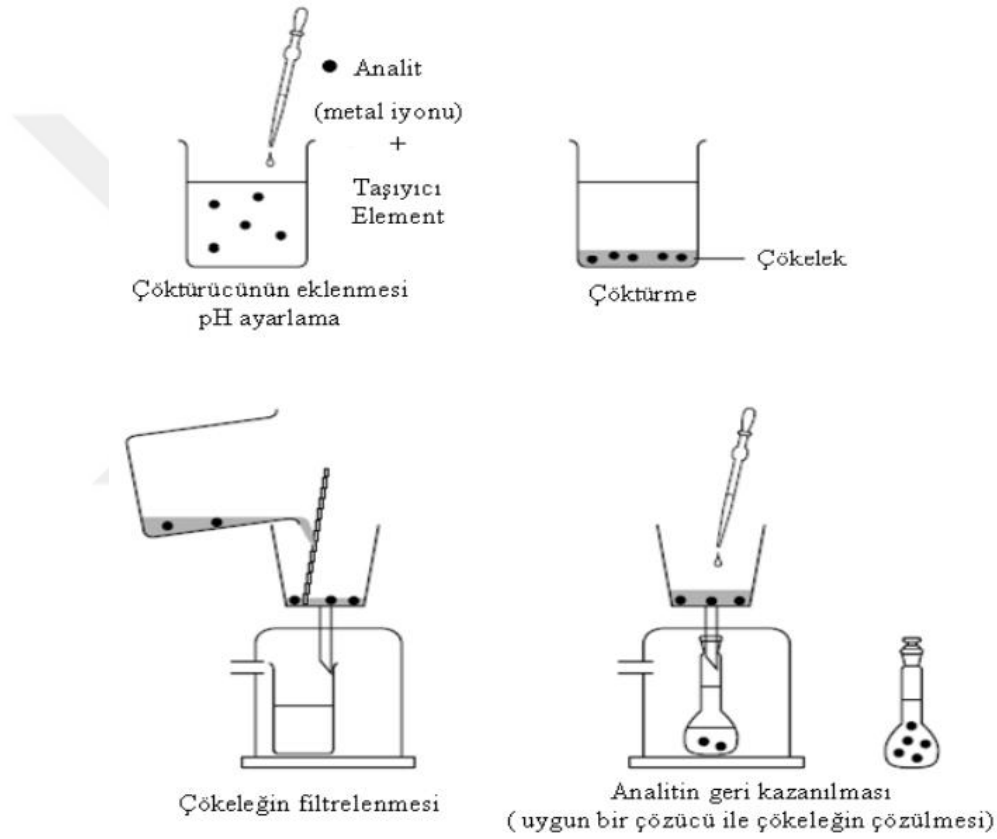
Karışık kristal oluşumu (inclusion), toplayıcı çökeleğin yapısında bulunan bir iyonun, çözelti ortamındaki aynı yüke sahip farklı bir iyonla yer değiştirerek birlikte çökmesi şeklinde ifade edilmektedir. Söz konusu değiştirmenin meydana gelebilmesi için iyonların büyüklükleri arasında kayda değer bir fark olmaması (<%5) gerekmektedir.

Yüzey adsorpsiyonu (surface adsorption), kristal yüzeyi zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmadığından yüzey elektriksel yük taşır. Yüzeydeki elektriksel yük sayesinde zıt yüklü iyonlar ve özellikle kristal iyonları toplayıcı çökelek yüzeyine çekilir. Bu sayede birlikte çökme gerçekleşir.

Hapsedme (occlusion) mekanizması, küçük taneciklerin toplayıcı çökelek üzerine üst üste birikmesi sırasında eser metal iyonlarının arada kalmasıyla veya çökelek kristalinin

hızlı büyümesi sırasında eser elementlerin toplayıcı çökelek kristaline hapsolması ile gerçekleşir. Mekanizmanın gerçekleşmesi için, hızlı çöktürme ve kolloidal çökelek oluşumu daha uygundur. Yavaş çöktürme hapsedmeyi engelleyeceği için saf çökelek oluşumuna neden olur.

Mekanik sürüklenme, toplayıcı çökeleğin hızlı büyümesi esnasında eser elementlerin çökeleğin küçük bir kısmında hapsedilip sürüklenmesi esasına dayanmaktadır (Tümay, 2014; Divrikli 2002).



Şekil 1. Metallerin çöktürülmesinde kullanılan birlikte çöktürme tekniği (Aydın, 2010)

1.5.2. Toplayıcı Çökelek ve Özellikleri

Birlikte çöktürme yöntemi ile yapılan zenginleştirme çalışmalarında, toplayıcı olarak organik veya inorganik yapıda olan suda çözünmeyen çökeleklerden faydalanılır. Kullanılan toplayıcı çökelek sayesinde elementlerin grup halinde veya tek tek çözeltiden ayrılması sağlanır.

Birlikte çöktürme ile zenginleştirme yönteminde kullanılacak olan toplayıcı organik veya inorganik karakterli çökeleklerin sahip olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir;

- Kolay süzülen ve yıkanabilen çökelek oluşmalıdır.
- Analiz edilecek element için yeterli olan minimum seviyede toplayıcı kullanılmalı ve ayrıca santrifüjleme ve süzme gibi işlemlerde sorun meydana gelmemesi için de yeterli miktarda olmalıdır.
- Toplayıcı çökelek analiz sırasında bozucu etki (girişim) göstermemeli ya da analiz basamağından önce ortamdan kolaylıkla ayrılmalıdır.

Birlikte çöktürme ile zenginleştirme yöntemi, oluşan toplayıcı çökeleğin kimyasal yapısına bağlı olarak inorganik ve organik birlikte çöktürme olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Organik birlikte çöktürme yöntemi de; taşıyıcı element ilavesiyle ve taşıyıcı element olmadan gerçekleştirilmesi suretiyle ikiye ayrılmaktadır.

İnorganik birlikte çöktürmede, toplayıcı çökelek üzerine eser elementlerin biriktirilmesi için seryum, alüminyum, demir ve bakır gibi metallerin hidroksitleri, sülfürleri veya fosfatları oluşturulur (Tablo 1). Organik birlikte çöktürme yönteminde ise çözeltiye kobalt, nikel, bizmut ve bakır gibi taşıyıcı element iyonları ilave edilerek organik ligantlarla suda çözünmeyen kompleksler oluşturulur (Tablo 2). Bu sayede analit element iyonları toplayıcı çökelek üzerine biriktirilir. Her iki işlemde de çökelek oluşturmak için analiz sırasında girişim (bozucu) etkileri olabilen aşırı miktarda taşıyıcı element ortama ilave edilmektedir.

Tablo 1. İnorganik özellikte taşıyıcı çökelekler

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

Tablo 2. Organik özellikte taşıyıcı çökelekler

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

Son yıllarda literatürde rastlanılan “taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme yöntemi” inorganik birlikte çöktürme ve taşıyıcı element ilaveli organik birlikte çöktürme yöntemlerine göre çok daha avantajlıdır. Bu yöntemde toplayıcı çökelek oluşumu için taşıyıcı element kullanılmasına gerek yoktur. Taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik ve girişim etkisi geliştirilen yöntem sayesinde ortadan kaldırılır. Bir diğer avantajı ise daha az kimyasal kullanımına ihtiyaç duyulduğundan çevre dostudur. Yöntemde suda az çözünen veya hiç çözünmeyen organik bileşiği çözmek için aseton, alkol, dimetilsülfoksit veya dimetilformamid gibi çözücüler kullanılmaktadır (Özdes vd., 2012; Duran vd., 2014).

1.5.3. Birlikte Çöktürme Yönteminin Avantajları

Zenginleştirme yöntemlerinden biri olan birlikte çöktürme yönteminin diğer pek çok zenginleştirme yöntemine göre bazı üstünlükleri bulunmaktadır. Bu üstünlükler:

- Optimum numune hacminin son hacme bölünmesi ile nispeten yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşılabilmesi,
- Yöntemin uygulanmasının hızlı ve basit olması,
- Kimyasal madde kullanımının az olması,
- Çevre dostu olması,
- Seçimli zenginleştirme imkanı sağlaması,
- Çok sayıda analit iyonlarının eş zamanlı ayrılabilmesi şeklinde sıralanabilir (Özdeş, 2012).

1.6. Eser Ağır Metallerin Önemi

Çok düşük seviyelerde bile canlılarda toksik etki gösterebilen ağır metaller, yer kabuğunda doğal olarak oluşan, biyolojik olarak bozunmayan ve yok edilemeyen elementlerdir. Teknolojik faaliyetlerin ve sanayileşmenin gelişmesi ile hızlı nüfus artışı neticesinde ağır metaller havaya, toprağa ve sulara karışmak suretiyle atmosfere hızla yayılarak hem çevreye hem de canlı organizmalara zarar vermektedir. Ağır metaller canlı metabolizmasına; beslenme, solunum ve deri emilimi yoluyla ulaşırlar. Metabolizmadan atılmaları çok uzun zaman aldığından, ağır metaller organizmada birikerek tehlikeli dozlara ulaşırlar (Ghosh vd., 2020). Ağır metallerin hücre içi metabolik süreçlerde oluşturacağı etkiler ağır metalin derişimine, kimyasal yapısına, çözünürlüğüne, kompleks meydana getirme eğilimine, vücuda alınış biçimine ve çevrede bulunma oranına bağlı olarak değişmektedir. Ağır metaller insanlarda, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı olarak davranış bozukluklarına neden olmakta, sinir sistemine ve kemiklere zarar vermekte, önemli enzim gruplarının faaliyetlerini inhibe etmekte, kansere ve hatta ölümlere bile sebep olmaktadır (Prasad vd., 2020).

Bakır, mangan, demir ve çinko gibi canlıların yaşamlarını sürdürebilmeleri için ihtiyaç duyulan eser elementler (esansiyel), canlı metabolizmasında belirli derişimlerde bulunması gerekir. Bu tür eser elementlerin enzim, vitamin ve hormonların yapısında çeşitli fonksiyonları bulunmaktadır. Canlı organizmalar için oldukça önemli olan bu elementler tolere edilebilir seviyeyi aştıkları takdirde toksik etki meydana getirirler. Kurşun, civa ve arsenik gibi ihtiyaç duyulmayan eser elementlerin (esansiyel olmayan) çok düşük derişimlerde bile alınması halinde organizmaya olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle insanların sıklıkla tükettiği gıdaların ve suların ağır metal içeriklerinin belirlenmesi önemlidir (Adimalla, 2020). Çevresel numunelerde ağır metallerin analizi için Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi, Atomik Floresans Spektrometrisi, Atomik Emisyon Spektrometrisi ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

Eser element analizleri; mg L^{-1} (ppm) veya $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) seviyedeki analit derişimlerinin tayinini ifade etmektedir. Eser terimi ppm derişiminde bulunan analit seviyesini, ultra eser terimi ise ppb'den daha düşük derişimler için kullanılmaktadır. Bazı eser ağır metallerin çevreye ve insan sağlığına etkilerinden sonraki bölümlerde kısaca bahsedilmektedir.

1.6.1. Kurşun (Pb)

Endüstriyel alanda çok geniş kullanıma sahip olan kurşun, son derece toksik etki gösteren ağır metallere biridir. Sanayide özellikle pil üretiminde, benzin katkı maddesi olarak, boyalarda, alaşım üretiminde, kablo yalıtkanı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan ve insan sağlığına en fazla zarar veren ağır metallere biri olan kurşun canlı metabolizmasına gıdalardan, sudan ve havadan girmektedir. Değişik kaynaklardan vücuda alınan kurşun akciğerlere kadar ulaşır ve akciğerlerden de kana karışır. Kan yolu ile vücutta hayati fonksiyonu olan dokulara kadar taşınır. Atılım hızı çok yavaş olup zamanla kemiklerde depolanmaya başlar. Vücutta birikmesi sonucunda; işitme bozukluğuna, alyuvar üretiminde azalmaya, kansızlığa, böbrek ve beyin iltihaplanmasına, öğrenme güçlüğüne, kısırlığa ve ölüme neden olmaktadır. Sebze ve meyveler, et ürünleri, tahıllar, alkolsüz içecekler ve şarap gibi gıdalar ve içecekler önemli oranda kurşun içerirler. Dünya Sağlık Örgütü'nün yapmış olduğu sınıflandırmada kurşun ikinci sınıf kanserojen grubunda yer almaktadır. Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından içme sularında tolere edilebilecek maksimum kurşun miktarı 0.05 mg L^{-1} olarak belirlenmiştir.

1.6.2. Kadmiyum (Cd)

Endüstriyel alanda çoğunlukla elektrolizle kaplama işlemlerinde, nikel-kadmiyum pillerin üretiminde, plastik üretiminde, boyamacılıkta ve cam malzeme yapımında kullanılan kadmiyum doğada saf halde bulunmayıp çoğunlukla çinko, bakır ve kurşun üretimi esnasında yan ürün olarak oluşmaktadır. Yaygın olarak kullanımı nedeniyle hava, su ve toprak yoluyla gıdalara kolaylıkla ulaşmaktadır. Canlı organizmalara solunum ve beslenme yoluyla giren kadmiyum, toksik etkilere sahip olması nedeniyle atmosferde çok düşük derişimlerde bulunması halinde bile canlı yaşamını tehdit etmektedir. Suda kolaylıkla çözünme özelliği nedeniyle içme suları kadmiyum tarafından kirlenmektedir. Rafine edilmiş ürünler, kahve, çay, gübre kullanımı, endüstriyel üretim sonucu açığa çıkan baca gazları, kadmiyum sülfür ve çinko üreten tesisler de önemli kadmiyum kaynakları arasındadır. Kadmiyum vücuda alındığında metabolizma kadmiyumu kalsiyum gibi algılamaktadır. Bu nedenle vücutta kalsiyum eksikliği meydana gelerek kemikler zayıflamakta ve hatta zamanla kemik kırılmaları meydana gelmektedir. Kadmiyum ayrıca böbrek rahatsızlıkları, ishal,

karın ağrısı, kısırlık, merkezi sinir sistem bozuklukları, DNA hasarı, kanser ve ölüm gibi birçok sağlık sorunlarına neden olabilir (Abougabal vd., 2020). İçme sularında en fazla kadmiyum değeri; WHO ve TSE tarafından 0.005 mg/L, EPA tarafından ise 0.01 mg/L olarak belirlenmiştir.

1.6.3. Bakır (Cu)

Bakır; alaşımlarda, bakır endüstrisinde, elektrik santrallerinde, kaplamada, tarım ilaçlarında, mutfak eşyalarının üretiminde, süs eşyalarında, sularda yeşil-mavi mantar üremesini engellemek amacıyla birçok alanda kullanılmaktadır. Son yıllarda hızla gelişen üretime bağlı olarak atmosferdeki bakır miktarı giderek artmıştır. Pek çok gıdada ve içme sularında bakır bulunduğundan her gün yiyeceklerle ve su tüketimiyle önemli miktarda bakır canlı metabolizmasına alınır. Bakır, metabolik faaliyetler için gerekli bir eser element olduğundan, belli miktarda vücuda alınması gerekmektedir. Ancak gerekli olan miktardan fazla alınımı ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Bakır eksikliği insanlarda; kemiklerin zayıflamasına, enzimlerin üretilememesine, sinir sistemi bozukluğuna, hemoglobinin oluşumu ve tat duyusunun bozulmasına neden olmaktadır. Fazla miktarda alınması halinde ağız ve göz tahrişi, karın ağrısı, baş dönmesi, ishal, kusma ve zehirlenme gibi farklı sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Stern vd., 2007). TSE tarafından içme sularında bakır miktarı en fazla 3.0 mg/L, WHO'ya göre 0.05 mg/L ve EPA'ya göre 1.0 mg/L olarak belirlemiştir.

1.6.4. Çinko (Zn)

Çinko; protein sentezi, B vitaminlerinin emilimi, kıkırdak doku oluşumu, bağışıklık sisteminin gelişmesi ve yaraların iyileşmesi için gerekli bir eser elementtir. Çinko ve çinko bileşenlerinin; boya yazıcısı, otomotiv, elektrik, plastik, kozmetik, floresan lambalar ve televizyon ekranları gibi birçok kullanım alanları bulunmaktadır. İnsan vücudu için de yeterli miktarda olması gerekmektedir. Metabolizmaya alındıktan sonra ince bağırsak tarafından emilir ve karaciğerde, böbrekte, pankreasta, kemik ve kaslarda, saç, deri ve tırnaklarda ve akyuvarlarda depolanır. Çinko eksikliği büyümenin gecikmesine ve kromozom anormalliklerine neden olur. Fakat fazla alınması halinde ishal, kansızlık, yüksek kolesterol, mide bulantısı, kusma, demir ve bakır eksikliği gibi sağlık sorunlarına yol

açabilir. Genellikle çinko kirlenmesi olan yerlerde kadmiyum, kurşun ve bakır kirlenmesi de görülmektedir (Dehghani vd., 2021). Bu durum da doğada zararlı etkilere sebep olmaktadır. TSE, WHO ve EPA tarafından içme sularında tolere edilebilecek çinko miktarı en fazla 5.0 mg/L olarak belirlenmiştir.

1.6.5. Krom (Cr)

Doğada genellikle 3+ ve 6+ yükseltgenme basamağında bulunan Cr; deri sanayi, krom kaplama, çimento fabrikası, çelik üretimi, otomobil parçası ve kesici alet üretiminde kullanılmaktadır. Cr(VI), hücre zarından kolaylıkla geçerek DNA ile bağlanıp DNA'nın onarımını engelleyecek ve gen duplikasyonuna sebep olabilecek etkiye sahiptir. Ayrıca canlı metabolizmasında kanserojen etki oluşturmakta olup yüksek dozda maruziyet halinde ölüme bile neden olmaktadır. Fosil yakıtların yanması ve krom içeren minerallerin oksidasyonu sonucunda atmosfere önemli ölçüde Cr(VI) salınmaktadır. TSE tarafından içme sularında izin verilen en yüksek Cr(VI) miktarı 0.05 mg L^{-1} olarak belirlenmiştir. Cr(III) ise belirli bir seviyede canlı metabolizması için gerekli olup, Cr(IV)'ya kıyasla daha az zararlı etkiye sahiptir. Cr(III); kan şekeri düzenlenmesinde ve karbonhidrat çevriminde rol oynar. Ayrıca kolesterol, yağ ve protein sentezi gibi yaşamsal faaliyetlere yardımcı olmaktadır (Uluozlu vd., 2009).

1.6.6. Demir (Fe)

Atmosferde en yaygın bulunan elementlerden biri olan demir, maliyetinin düşük olması ve dayanıklılığı nedeniyle başta inşaat ve otomotiv sektörleri olmak üzere pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. İnsan vücudunda yaklaşık 4 g bulunmakta olup eksikliği ya da fazlalığı ciddi sağlık sorunlarına sebep olmaktadır. Demir eksikliği yorgunluk, kalp çarpıntısı, oksijen taşıma-depolama işlevinde yavaşlama, yutkunma güçlüğü, halsizlik, hemoglobin üretiminde aksaklık ve kırmızı kan hücrelerinde azalma gibi birçok biyolojik sorunlara yol açar. Günlük demir gereksinimi yaklaşık olarak kadınlarda 18 mg, erkeklerde ise 12 mg'dır. Fazla miktarda alındığında şeker hastalığına, karaciğer zehirlenmesine, fosforun tükenmesine, eklem iltihabına ve C vitamini eksikliğine sebep olmaktadır. Demir en çok yer altı sularında yer alır. İçme sularında fazla bulunması

durumunda suyun rengi bulanır, kötü kokar ve tadı bozulur. İçme sularında TSE, WHO ve EPA tarafından izin verilen en fazla demir derişimi sırasıyla 0.2, 0.1 ve 0.3 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

1.6.7. Mangan (Mn)

Mangan, çelik üretiminde ve demiryolu yapımında sıklıkla kullanılan bir metal olup, gıdalarda yaygın olarak bulunduğundan beslenme yolu ile canlı metabolizmasına alınır. İnsan vücudundaki sinir ve üreme sisteminde önemli rol oynar. Metabolik faaliyetlerin sürdürülebilmesi için vücutta 2-3 mg kadar mangana ihtiyaç vardır. Gerekli olan miktardan daha az alınması halinde kan pıhtılaşması, deri sorunları, sinir sisteminde bozukluklar ve şişmanlık gibi sorunlara sebep olmaktadır. TSE ve EPA tarafından içme sularında maksimum mangan derişimi 0.05 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir (Başbuğ, 2010).

1.6.8. Nikel (Ni)

Nikel, doğada çok düşük seviyede bulunan bir eser elementtir. Kimyasal faktörlerden önemli ölçüde etkilenmeyen ve havada bozunmaya uğramayan nikel yaygın olarak; elektro kaplamada, alaşım, elektrikli aletlerin ve taşıtların korozyona maruz kalan parçalarının üretiminde, kimya ve petrol sanayiinde tercih edilen bir elementtir. Nikel insan vücuduna solunum yoluyla, içme suları, çikolata ve katı yağ gibi yüksek oranda nikel içeren gıdaların tüketilmesiyle alınır. Bitkiler nikeli depoladığı için, özellikle kirlili topraklarda yetişen sebzeleri tüketen insanlarda nikel seviyesi artar. Nikel belli derişim seviyesinde vücut için gereklidir; fakat tolere edilebilir seviyelerden fazla alınır; solunum yetersizliği, halsizlik, baş dönmesi, astım, bronşit, kalp rahatsızlığı ve akciğerde tıkanma gibi sağlık açısından tehlikeli durumlara neden olmaktadır (Genchi vd., 2020).

1.6.9. Kobalt (Co)

İnsan vücuduna belirli miktarlarda alınması gereken eser elementlerden biri de; Kobalamin'in (B12 vitamini) mineral bileşeni olan, kırmızı kan hücrelerinin oluşumunda ve sinir dokularının korunmasında fonksiyonu olan kobalt metalidir. Kobaltın eksikliğinde

kansızlık, bitkinlik ve sinir dokularının bozulması gibi sorunlar ortaya çıkar. Aşırı miktarda alımı ise kalp yetmezliği, tansiyon düşüklüğü ve guatr gibi hastalıklara neden olabilir (Tursun, 2015; Gündüz, 2008).

1.7. Eser Element Tayin Yöntemleri

Çevresel numunelerde düşük derişimlerde bulunan eser elementler enstrümantal analiz yöntemleri yardımıyla analiz edilirler. Bu amaçla; X-ışınları difraksiyon spektrometrisi (XRD), nötron aktivasyon analizi (NAA), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES), X-ışınları florans spektrometrisi (XRFS), UV-Vis spektrometrisi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Söz konusu yöntemler de element ve cihaz türüne göre farklılık göstermektedir.

Eser element analizlerinde son yıllarda yapılan çalışmalarda yaygın olarak FAAS kullanıldığı görülmektedir. Uygulanmasının pratik olması, ucuz olması, emisyon tekniklerine göre doğruluğunun yüksek olması, analiz süresinin kısa olması ve birçok element için kullanılabilir olması yöntemin tercih edilebilirliğini artırmaktadır (Gündüz, 2004; Tümay 2014).

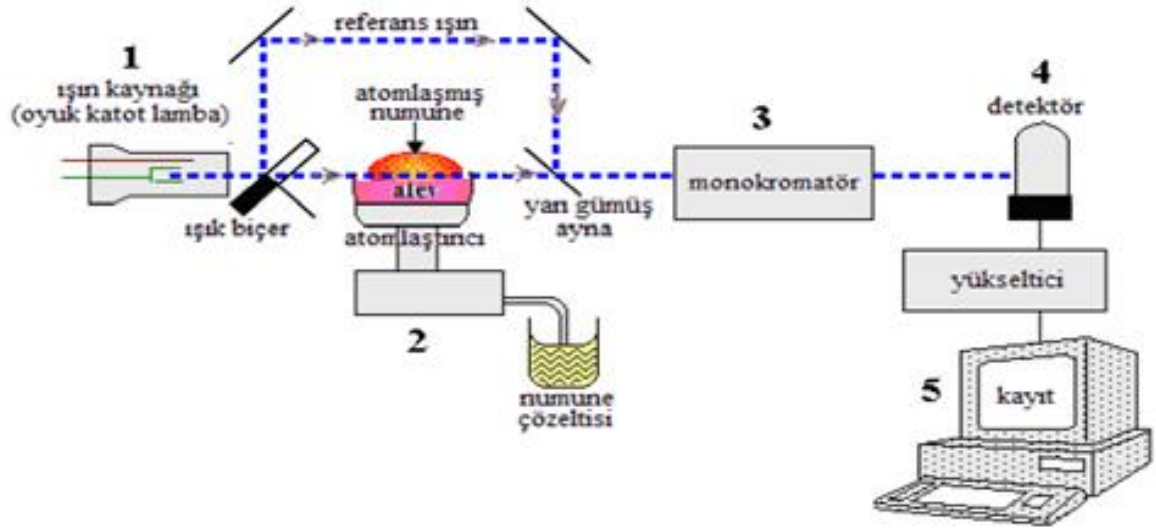
1.7.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), temel enerji düzeyinde ve gaz halinde bulunan atomların kendine özgü ultraviyole ve görünür bölge ışığı absorplaması prensibine dayanır. Temel düzeyde bulunan atomlar, elektromanyetik ışınmayı absorplaması sonucu uyarılmış elektronik düzeye geçerler. Temel hal ile uyarılmış hal arasındaki geçiş rezonans geçişidir. Rezonans hat; temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçiş için en az enerjiye gerek duyulan şiddetli ve keskin hatlardır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile miktar analizi, temel haldeki atomların ışını absorplaması nedeniyle Beer-Lambert kanununa dayanır (Skoog vd., 1998).

1.7.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrenin Kısımları

Atomik absorpsiyon spektrometresi; ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydediciden meydana gelir (Şekil 2).

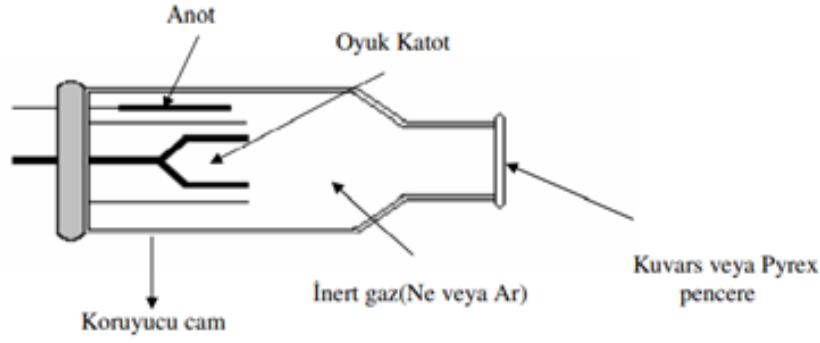


Şekil 2. FAAS'nin başlıca bileşenleri

1.7.1.1.1. Işın Kaynakları

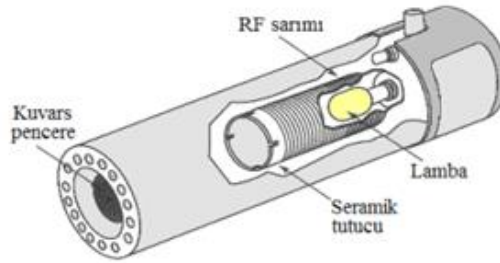
Elektrotsuz boşalım lambaları veya oyuk katot lamba ışın kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Oyuk katot lamba; bir tungsten anot ve silindirik katottan oluşan, belli bir basınçta inert gaz ile doldurulmuş cam tüpten ibarettir. Anot ve katot elektrotlar arasında 5-15 mA arasında akım ve 300 V civarında gerilim uygulandığında inert gazlara ait iyonlar oluşur. Şematik olarak Şekil 3'te gösterilmiştir. Uygulanan gerilim oluşan iyonları hızlandırarak katoda çarpmasını sağlar. Böylelikle katot metalinde serbest gaz atomlarından oluşan atomik bulut oluşur. Buluttaki metal atomlarının bir kısmı elektron ve iyonlarla çarpışarak uyarılır. Uyarılmış atomlar temel enerji seviyesine dönerken kendilerine özgü dalga boyunda emisyon meydana getirirler. Katottan ayrılan metal atomları katot yüzeyine geri dönerler.



Şekil 3. Oyuk katot lambası

Elektrotsuz boşalım lambası, hem analiz çizgisi kısa dalga boylarında bulunan hem de uçucu olan As, Sb ve Se gibi elementler için kullanılır. Lamba, metal veya bir tuzu şeklinde küçük bir miktar analiti ve belli bir basınçta inert bir gaz içeren kapalı cam tüpten veya kuvarstan oluşur (Şekil 4). Lamba, kaynak elektrot içermez bunun yerine mikrodalga veya radyo frekansı ile enerji sağlanır. Alan etkisi yardımıyla asal gazda boşalım sağlanır, boşalım sayesinde meydana gelen elektronlar elementin atomlarıyla çarpışırlar. Çarpışmayla uyarılma gerçekleşir. Bu lambanın performansı oyuk katot lambadan daha düşüktür.



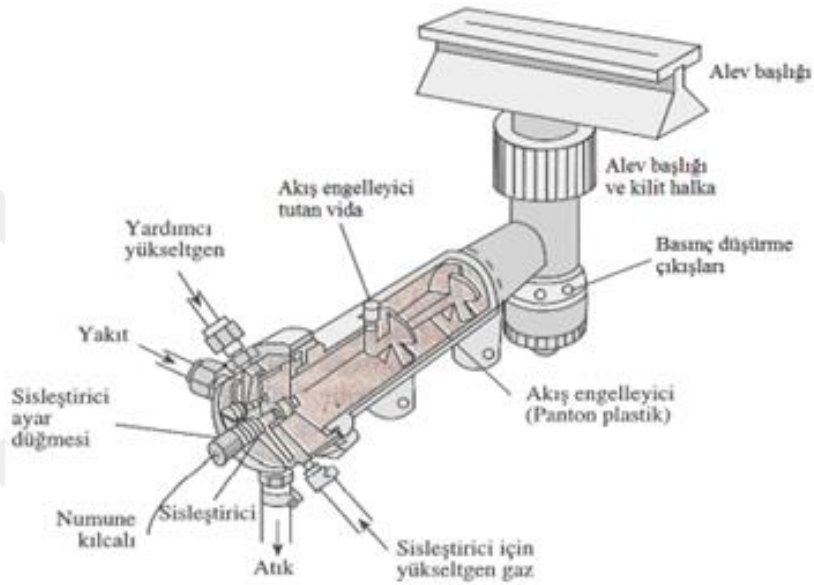
Şekil 4. Elektrotsuz boşalım lambası

1.7.1.1.2. Atomlaştırıcı

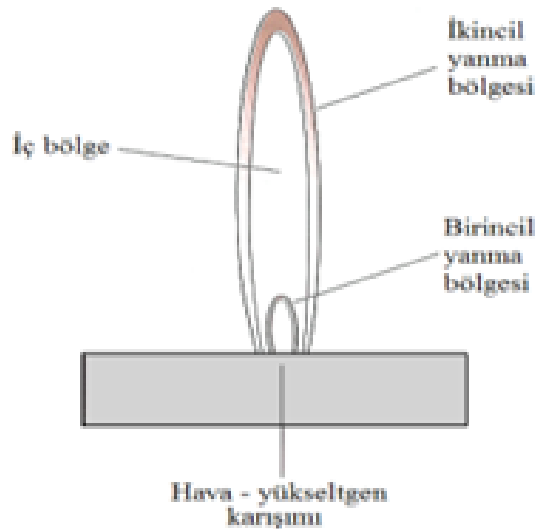
Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde önemli kısımlardan biri temel haldeki elementlerin atomlaştırıldığı ve ışığın absorplandığı kısım olan atomlaştırma ünitesidir. Bu amaçla, alevli ve alevsiz atomlaştırma teknikleri kullanılır.

Alevli atomlaştırıcıda sıvı numune yüksek basınçla verilen gazın etkisi ile emilir ve farklı büyüklüklerde damlacıklara dönüştürülerek aleve taşınır (Şekil 5). Yüksek hızdaki gaz

genellikle yükseltgendir. Aerosol, yakıt gazı ile karşılaştıktan sonra en küçük damlaların geçebileceği engelden geçer. Alev başlığı 5 veya 10 cm uzunluğundadır. Aerosol, alev başlığında yer alan birincil yanma bölgesinde buharlaşır (Şekil 6). Oluşan ince katı parçacıklar en sıcak yer olan iç bölgeye geçer ve son olarak ikincil yanma bölgesine taşınır. Sıcak bölgelere ulaşıldıkça moleküler gaz atomlarına ve iyonlarına ayrışır. Alev olarak genellikle birçok element için uygun ortam ve atomlaştırma için gerekli sıcaklığı sağlayan hava-asetilen karışımı kullanılmaktadır (Tablo 3).



Şekil 5. Tek merkezli boru türü sisleştirici içeren tipik alev başlığı



Şekil 6. Alevin bölgeleri

Tablo 3. Yanıcı-yakıcı gaz karışımları

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Nitrozoksit (N ₂ O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Alevli atomlaştırıcı, pratik ve ucuz olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak vakum UV bölgede çalışmaya elverişli olmayışı, az miktarda numune analizleri, sınırlı sayıda element tayini, duyarlılık ve gözlenebilme sınırı gibi özelliklerin yetersiz kalması nedeniyle alevsiz atomlaştırıcılar geliştirilmiştir. Elektrotermal ve hidrür oluşturma alevsiz atomlaştırma teknikleridir.

Elektrotermal atomlaştırmada numune grafit tüp içerisinde elektriksel akımla atomlaştırılır. Grafit tüpün, iç çapı 0.5-0.8 cm ve uzunluğu 2-3 cm şeklindedir. Grafit fırın içerisine enjekte edilen numune aşamalı olarak sıcaklığı yükseltilecek önce kurutulur, sonra kül haline getirilir. Küllenmeden sonra 2000–3000 °C'ye çıkan sıcaklıkta numune atomlaşır. Fırının yanmaması için ortama inert gaz veya azot gazı verilir.

Hidrür oluşturma ile atomlaştırma antimon, arsenik, kalay, bizmut, kurşun ve selenyum gibi toksik elementlerin düşük derişiminlerinin tayinlerinde kullanılır. Bu elementleri içeren asidik çözeltiye NaBH₄ ilave edilir ve oluşan hidrürler atomlaştırıcıya gönderilir. Bu yöntem ile analit iyonlarının gözlenebilme sınırı 100 kat kadar düşürülebilir.

1.7.1.1.3. Dalga Boyu Seçici (Monokromatör)

Işın kaynağından gelen tek dalga boylu ışıktan atomlaştırıcı ortamında birden fazla dalga boyunda ışın oluşur. Monokromatörün görevi, birden fazla oluşan dalga boyundan, analizi edilecek elementin dalga boyunu ayırmaktır. Monokromatörün kalitesi; dalga boyu ayırma yeteneğinden, ışın çıkış saflığından, ışın toplama gücünden ve spektral bant genişliğinden belli olur. Spektral bant genişliği, tayin edilecek elementin rezonans absorpsiyon ve ışın kaynağının emisyon hattı genişliklerine de bağlıdır. Genellikle 0.2 nm bant genişliği yeterlidir.

1.7.1.1.4. Algılayıcı (Dedektör) ve Kaydedici

Algılayıcı, ışık sinyalinin elektrik sinyaline çevirir. Bu amaçla fotoçöğalticilerden yararlanır.

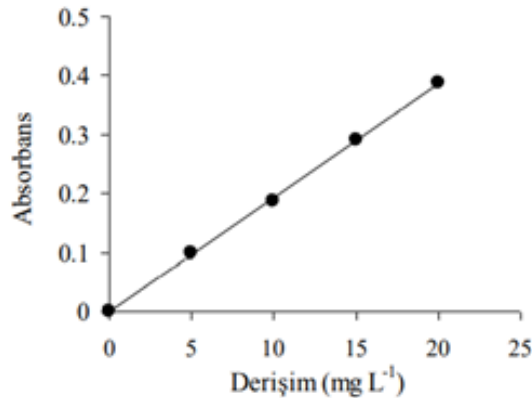
Kaydedici; sinyal olarak alınan verileri, kontrol etmek ve işlemek için tayin edilen elementin absorban ve derişimini gösterir (Duran, 2000; Gündüz, 2004; Özdeş, 2012)

1.7.1.2. FAAS ile Analiz Yöntemleri

FAAS’de nicel analiz Lambert-Beer yasasına dayanır. FAAS’de elementlerin miktar analizinde kalibrasyon grafiği ve standart ekleme olmak üzere iki yöntemden yararlanır.

1.7.1.2.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

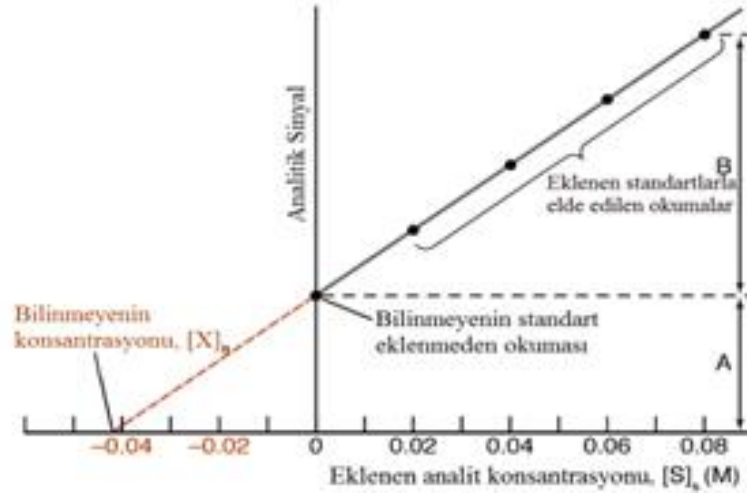
Lambert-Beer yasasına göre analit iyonlarının absorbanı ile derişimleri arasında doğrusal bir ilişki vardır. Doğrusallıktan sapmanın meydana geldiği noktayı tayin etmek için kalibrasyon grafiği çizilir. Bu amaçla derişimi bilinen bir seri analit çözelti hazırlanır. Saf su ile cihazın sıfır ayarı yapılarak, hazırlanan çözeltiler sırasıyla okutulur. Okuma sonucu absorbanı karşı analit derişimi grafiği elde edilir (Şekil 7). Daha sonra analiz edilecek numune okutulur absorbanı karşı gelen derişim bulunur.



Şekil 7. Kalibrasyon grafiği

1.7.1.2.2. Standart Ekleme Yöntemi

Analit iyonlarının tayinleri sırasında matriksten kaynaklanan girişimleri belirlemek için standart ekleme yöntemi kullanılır. Matriksin tam olarak bilinmediği durumlarda özellikle tercih edilir. Farklı standart ekleme yöntemleri olmakla birlikte, en çok tercih edilen yöntem, aynı hacimdeki balon jöjelere eşit miktarda belirli hacimde numune çözeltisi ilave edilir. Biri hariç diğer balon jöjelere belirli miktarda artan oranda standart çözeltiler ilave edilir. Balon jöjelerdeki çözeltilerin hacmi saf su veya matriks çözeltisi ile tamamlanır. Daha sonra hazırlanan çözeltiler sırası ile okutulur eklenen analit derişimine karşı analit sinyali grafiği elde edilir. Kalibrasyon grafiğinin x eksenini kestiği noktanın pozitif işaretlisi, örnekteki bilinmeyen seyreltilmiş analit derişimini verir (Şekil 8) (Özgat, 2009; Aksoy, 2012).



Şekil 8. Standart ekleme grafiği

1.7.1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Numune matriksinde bulunan analit sinyalini pozitif veya negatif yönde etkileyen tüm bileşenler girişim olarak değerlendirilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analit iyonlarının tayini sırasında; fiziksel, kimyasal, spektral, zemin ve iyonlaşma girişimleri meydana gelebilir.

1.7.1.3.1. Fiziksel Girişim

Fiziksel girişimler; numune çözeltileri ile standart çözeltiler arasındaki yüzey gerilimi, vizkozite ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerin farklı olmasından ortaya çıkmaktadır. Çözeltilerin fiziksel özellikleri sisleşme verimini etkilemektedir. Çözeltide fazla miktarda tuz olması sisleştirme verimini düşürerek daha az örneğin kapiler tarafından emilmesine ve aleve ulaşan örnek miktarının azalmasına neden olur. Numune ve standart çözeltilerin birbirine benzetilmesiyle ve standart ekleme yöntemi uygulanarak fiziksel girişimin önlenmesi sağlanır.

1.7.1.3.2. Kimyasal Girişim

Kimyasal girişim, atomlaşma sırasında oluşan ve analitin absorpsiyon özelliklerini değiştiren kimyasal işlemlerden kaynaklanmaktadır. Girişimin ortaya çıkmasının iki temel sebebi vardır. Bunlardan biri serbest atomların ortamdaki radikallerle veya başka atomlarla tepkimeye girerek farklı yapılara dönüşmesi, diğeri ise buharlaşan tuz moleküllerinin tam olarak ayrışmamasıyla meydana gelen girişimlerdir.

Numune matriksi de kimyasal girişime neden olabilir. Standarda göre daha zor ayrışan moleküller oluşursa negatif hata meydana gelir. Buna rağmen standart çözeltilere göre daha kolay ayrışan moleküller oluşursa, analiz edilecek metal derişimi ölçülmesi gerekenden daha fazla ölçülür yani pozitif hata oluşur.

Kimyasal girişimi engellemek için; alev sıcaklığı yükseltilebilir, numune matriksi ile standart çözeltiler birbirine benzetilebilir, girişim yapan anyon ise numune çözeltisine fazla miktarda eklenen bir katyonla bağlanabilir, analiz edilecek katyon kompleks içinde tutulabilir, uygun çalışma koşulları seçilebilir ve standart ekleme yöntemi kullanılabilir.

1.7.1.3.3. Spektral Girişim

Spektral girişimler, geniş bant absorpsiyonu meydana getiren yanma ürünlerinden veya ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden meydana gelir. Bu etmenlerden dolayı ışın gücü azalır ve pozitif hata meydana gelir. Yükseltgen ve yanıcı karışımdan kaynaklanan bir hata olduğu için, tanık çözelti cihaza okutularak kolaylıkla

düzeltilme yapılabilir. Hem tek ışın hem de çift ışın yollu cihazlarda bu düzeltmenin yapılması gerekmektedir.

Numune matriksinden dolayı absorpsiyon ve saçılma gerçekleşiyorsa daha büyük sorun teşkil etmektedir. Bu durumda, gelen ışın gücü azalırken, matriks bileşenleri tarafından geçen ışın gücü azaltılmaz. Sonuçta pozitif hata oluşur. Hatanın giderilmesi için, daha yüksek sıcaklık ve farklı yükseltgen madde seçilmelidir.

Titanyum (Ti), zirkonyum (Zr), tungsten (W) gibi refrakter oksitler veren metallerin derişik çözeltileri atomlaşma esnasında ışınları saçabilen katı tanecikler oluştururlar. Bu durumda da spektral girişim gerçekleşir. Işınların saçılması problemi, numuneyi çözmek için organik maddeler kullanıldığında veya numune organik türler içerdiğinde olabilir.

Alevli atomlaştırmada, spektral girişim türüyle fazla karşılaşılmaz. Fakat karşılaşılırsa, çoğu zaman yanıcı/yükseltgen oranı ve sıcaklık gibi analitik değişkenlerle önlenabilir.

1.7.1.3.4. İyonlaşma Girişimi

Yüksek sıcaklıkta birçok elementin iyonlaşması sonucu temel düzeydeki atom sayısı azalır ve buna bağlı olarak duyarlılık azalır. Sonuçta ölçülmesi gereken değerden daha düşük absorpsiyon değerleri elde edilir. İyonlaşma girişimini engellemek için, iyonlaştırma sırasında daha düşük sıcaklık tercih edilebilir. Mesela hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaşan alkali metaller için daha soğuk olan hava/hidrojen alevi tercih edilebilir. Bu yöntem atomlaşma verimini azalttığından ve kimyasal girişimlere neden olacağından pek çok element türü için uygun değildir. Girişimi engellemek için bir diğer yöntem ise numune ve standart çözeltilerine lityum, sodyum, potasyum ve sezyum gibi kolay iyonlaşan maddeler ilave edilerek iyonlaşma girişimi engellenir.

1.7.1.3.5. Zemin (Matriks) Girişimi

Oyuk katot lambadan gelen ışının analit dışındaki türler tarafından absorplanması veya kaynaktan gelen ışının ortamdaki tanecikler tarafından saçılması sonucunda pozitif hataya sebep olan ve alevsiz atomlaştırmada en önemli hata kaynağı olarak görülen zemin girişimi gerçekleşir. Zemin girişimini düzeltmek için; sürekli ışın kaynağı kullanımı, çift çizgi, Smith-Hieftje, Zeeman zemin düzeltme yöntemleri kullanılmaktadır.

Sürekli ışın kaynağı kullanılarak zemin düzeltme yöntemi en çok tercih edilen yöntemdir. Sürekli ışın kaynağı girişime neden olan türler tarafından absorplanır, oyuk katot lambadan yayılan ışın, hem analit atomları hem de girişime neden olan türler tarafından absorplanır. İki sinyal arasındaki fark analiz edilecek atomlara ait absorpsiyon değerini verir.

Çift çizgi zemin düzeltme yöntemi, iki farklı dalga boyunda iki kez absorpsiyon değerinin ölçümüne dayanır. Dalga boylarının biri analizi yapılacak olan elemente ait dalga boyu, ikincisi ise analitin dalga boyuna çok yakın olan bir hatta yapılıdır. İkinci dalga boyunu seçerken dikkat edilecek husus analiz edilecek elementin absorpsiyon yapmayacağı bir dalga boyu olmasıdır. Birinci dalga boyunda okunan absorpsiyon değeri, hem analite hem de girişim yapan türlere aittir. Her iki dalga boyunda okunan absorpsiyon değerlerinin farkı alınarak analite ait absorpsiyon değeri bulunur.

Smith-Hieftje zemin düzeltme yönteminde, tek bir ışın kaynağı kullanılarak oyuk katot lambanın yüksek ve normal akımda çalıştırılmasıyla analiz yapılır. Normal akımda ölçüm alınarak analit ve zemine ait toplam absorpsiyon ölçülür. Yüksek akımda ölçüm yapıldığında ise zemine ait ölçüm elde edilir. İki absorpsiyon arasındaki fark analitin absorpsiyon değerine aittir.

Zeeman zemin düzeltme yönteminde ise manyetik alan uygulandığında spektral hatlar π , σ^+ ve σ^- olarak üçe ayrılır. π merkez bileşeni orijinal dalga boyunda manyetik alana paralel düzlemde, bileşenleri merkez bileşenin yanlarında eşit dalga boyu aralıklarındadır. Işık kaynağının yaydığı π ve σ bileşenleri vardır. Bu bileşenler detektöre gelmeden önce polarizörden geçerek birbirine dik iki bileşeni oluşturur. σ bileşeni girişime neden olan türler tarafından absorplanırken, π bileşeni analit ve girişime neden olan türler tarafından absorplanır. Absorpsiyon arasındaki fark analite ait absorpsiyon değerini verir (Aksoy, 2012; Yıldız, 1993; Gündüz, 2004).

1.7.1.4. Analitik Değerlendirme Ölçütleri

1.7.1.4.1. Duyarlılık

Kalibrasyon grafiğinde okunan absorpsiyon değişiminin derişim değişimine oranı veya grafiğin eğimi duyarlılığı verir. Genelde %1 absorpsiyona karşılık gelen değer veya 0.0044 absorpsiyon değeri veren derişim duyarlılık olarak ifade edilir. Belirli derişime sahip numune

için en yüksek absorbans veren yani eğimi büyük olan sistem duyarlılığı en yüksek sistem olarak tanımlanır.

1.7.1.4.2. Doğruluk

Analiz sonuçlarının ortalama değere (gerçek kabul edilen değere) yakınlığı doğruluk olarak tanımlanır. Mutlak hata ve bağıl hata olarak ifade edilir.

Mutlak hata (E); gerçek veya gerçek kabul edilen değer (x_t) ile ölçülen değer (x_i) arasındaki farktır.

$$E = x_i - x_t \quad (1)$$

Bağıl hata (E_r); mutlak hatanın gerçek veya gerçek kabul edilen değere oranlanmasıyla elde edilir.

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \quad (2)$$

Bağıl hatanın 100 ile çarpılması ile %bağıl hata ($\%E_r$) elde edilir.

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

1.7.1.4.3. Kesinlik

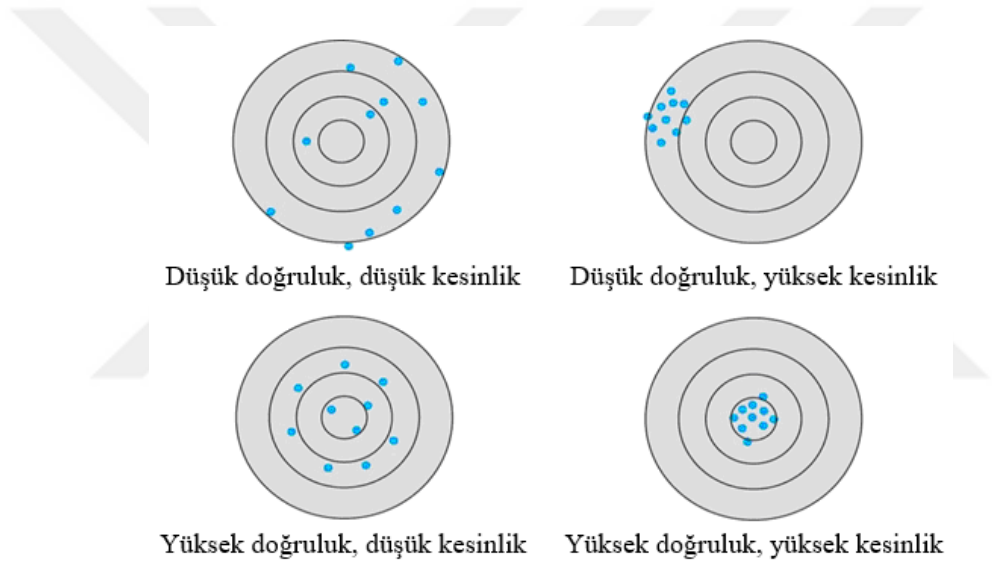
Aynı yolla elde edilen analiz sonuçlarının birbirine yakınlığı diğer bir ifadeyle analiz sonuçlarının tekrarlanabilirliği kesinlik olarak tanımlanır. Kesinliği ifade etmek için ortalama sapmanın fonksiyonu olan; standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısı kullanılır. Şekil 9' da kesinlikle doğruluk arasındaki fark verilmiştir.

Standart sapma (S); her bir ölçümün (X_i) aritmetik ortalamadan (\bar{x}) mutlak sapmanın kareleri toplamının ölçüm sayısının (n) bir eksiğine bölümünün kareköküne eşittir.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

% Bağıl standart sapma (%BSS); standart sapmanın (S) aritmetik ortalamasına (\bar{x}) oranın 100 ile çarpılmasıyla elde edilir.

$$\% \text{ BSS} = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (5)$$



Şekil 9. Kesinlik ile doğruluk arasındaki fark

1.7.1.4.4. Gözlenebilme Sınırı (GS) ve Tayin Sınırı (TS)

Analizde tespit edilebilecek en düşük analit derişimine gözlenebilme sınırı denir. En az 10 adet tanık çözeltilinin analizi sonucunda elde edilen standart sapmasının üç katı alınarak hesaplanır. Gözlenebilme sınırının üç katı alınarak ta tayin sınırı hesaplanır veya tayin sınırı standart sapmanın 10 katı olarakta hesaplanır.

1.7.1.4.5. Dinamik (Doğrusal) Aralık

Dinamik (doğrusal) aralık, absorbans değerlerinin derişimle doğrusal olarak değiştii aralıktır. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar. Doğrusal aralık, tayin sınırı ile kalibrasyon eğrisinin doğrusallığının son bulduğu nokta arası olarak kabul edilir (Gündoğdu, 2005; Skoog vd., 2004).

1.8. Literatür Araştırması

1.8.1. Taşıyıcı Element Kullanılarak Gerçekleştirilen Organik ve İnorganik Birlikte Çöktürme Çalışmaları

Moreira vd. (2020), As(V), Cd(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Mn(VII), Hg(II), Ni(II) ve V(V) iyonlarının balık ve kabuklu deniz ürünleri örneklerinden mikrodalga plazma optik emisyon spektrometrisi (MIP-OES) ile tayinlerinden önce ayrılması ve zenginleştirilmesi için tasarladıkları birlikte çöktürme çalışmasında inorganik birlikte çöktürücü olarak Mg(OH)₂ çökeleğini kullanmıştır. Optimize edilmiş deneysel koşullar altında, yöntemin doğruluğu sertifikalı referans materyaller kullanılarak değerlendirilmiş ve analit iyonları için %92-%105 aralığında geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Analit iyonlarının gözlenebilme sınırı 0.01–0.33 µg g⁻¹ ve zenginleştirme faktörü de 5-25 aralığında belirlenmiştir. Basit, düşük maliyetli ve yüksek hassasiyetle analit iyonlarının MIP-OES ile tayinine olanak sağlayan bir yöntem geliştirildiği bildirilmiştir.

Mohammadi vd. (2019), inorganik toplayıcı çökelek olarak Co(OH)₂ kullanıp su numunelerinde eser miktarda bulunan bazı metal iyonlarının tayini için bir ayırma ve zenginleştirme prosedürü geliştirmiştir. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine sulu çözelti pH'ı, taşıyıcı element miktarı, numune hacmi, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi ve matriks etkileri gibi çeşitli analitik parametrelerin etkisi incelenmiştir. Kantitatif geri kazanım için optimum sulu çözelti pH'ı 11.0 ve bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi sırasıyla 10 dakika, 4000 rpm ve 5 dakika olarak belirlenmiştir. Cu(II), Ni(II), Mn(II) ve Cd(II) iyonları için gözlenebilme sınırı sırasıyla 0.2, 0.2, 0.3 ve 0.07 ng mL⁻¹ olarak ve bağıl standart sapma değerlerinin ise %2.1'den küçük olduğu görülmüştür. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans materyal uygulamaları ile test edildikten sonra su numunelerine başarıyla uygulanmıştır.

Soylak ve Yigit (2015), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Pb(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının üzüm, vişne, dut, pul biber ve karabiber numunelerinden atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemle tayinlerinden önce geliştirdikleri birlikte çöktürme yönteminde iterbiyum hidroksit toplayıcı çökeleğini kullanmıştır. Analit iyonlarının eş zamanlı kantitatif geri kazanımları için optimum pH 11.0, taşıyıcı element miktarı 100 µg, numune hacmi 400 mL ve santrifüj hızı 2500 rpm ve süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir. Analit iyonları için gözlenebilme sınırı 2.1-8.2 µg L⁻¹ aralığında tespit edilmiş iken zenginleştirme faktörü 80 olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğu analit ekleme/geri kazanma çalışmaları ile test edildikten sonra yöntem çevresel numunelerden analit iyonlarının tayininde başarıyla uygulanmıştır.

Feist ve Mikula (2014), patates, havuç ve bezelye numunelerinden Cd(II), Cu(II) Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının induktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrik (ICP-OES) yöntemle tayinlerinden önce şelatlaştırıcı ajan olarak 8-hidroksikinolin ve taşıyıcı element olarak lantan (III) kullanıp yeni bir birlikte çöktürme yöntemi geliştirmiştir. Analit iyonlarının geri kazanım üzerine pH, 8-hidroksikinolin ve lantan (III) miktarı, bekleme süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Ayrıca inorganik matriksin belirlenen elementlerin geri kazanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. ICP-OES için gözlenebilme sınırı Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla 0.31, 2.9, 1.4, 3.2 ve 1.2 µg L⁻¹ olarak FAAS için de sırasıyla 0.63, 1.1, 3.2, 2.7 ve 0.74 µg L⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Geri kazanım değerleri %94'ün üzerinde olup, bağlı standart sapmanın %0.63-%2.9 aralığında olduğu görülmüştür. Önerilen yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans materyal kullanılarak test edildikten sonra sebze numunelerinden analit iyonlarının tayini için uygulanmıştır.

Saracoglu vd. (2012), holmiyum hidroksit toplayıcı çökeleğini kullanıp Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının nohut, pirinç, mercimek, nane ve kuru fasulye gibi gıda numunelerinden birlikte çöktürme yöntemiyle ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS yöntemiyle analiz edilmeleri için yeni bir metot geliştirmiştir. Metot validasyonu için sertifikalı referans materyaller kullanılmıştır. Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III), Pb(II), Cr(II) ve Cd(II) iyonları için gözlenebilme sınırı sırasıyla 1.74, 13.3, 0.48, 20.0, 17.4, 58.4, 15.6 ve 1.32 µg L⁻¹ olarak ve zenginleştirme faktörü de Cu(II) için 25, Co(II) için 10, Ni(II) ve Cr(III) için 100, Mn(II), Fe(III), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için 5 olarak hesaplanmıştır. Yüksek derişimlerde bulunan matriks iyonlarının analit iyonlarının geri kazanımı üzerine önemli bir girişim etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Tokaloğlu ve Daşdelen (2011), Cu(II)-4-(2-piridilzo)-resorsinol toplayıcı çökeleğini kullanarak Fe(III) ve Ni(II) iyonlarının su ve gıda numunelerinden ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için basit ve duyarlı yeni bir birlikte çöktürme sistemi geliştirmiştir. Yöntem üzerine sulu çözelti pH'ı, Cu(II) ve 4-(2-piridilzo)-resorsinol miktarı ve numune hacmi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Kantitatif geri kazanım pH 5.0–6.5 aralığında elde edilmiştir. Bağlı standart sapma her iki analit iyonu için %4'ten küçük iken, gözlenebilme sınırı Fe(III) ve Ni(II) iyonları için sırasıyla 0.68 ve 0.43 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans materyal analizleri ve numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem deniz suyu, dere suyu ve çeşitli gıda örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Hu (2011), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının birlikte çöktürme yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesi için taşıyıcı element olarak kobalt ve organik birlikte çöktürücü olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamat sistemini kullanmıştır. Analit iyonlarının analizi için FAAS tekniği kullanılmıştır. Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının kantitatif birlikte çöktürülmesi için optimum pH aralığı 3.0-4.5 olarak belirlenmiştir. Yabancı iyonların analit iyonları üzerine önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiş olup, optimum koşullarda 0-40 mg Pb(II) ve 0-8 mg Cd(II) iyonları Co-APDC sistemi ile 100 mL numune hacminde kantitatif olarak birlikte çöktürülmüştür. Geliştirilen yöntem ile su numunelerinden analit iyonlarının geri kazanımının %6.0'dan küçük bağlı standart sapma ile %94.0–108 aralığında olduğu görülmüştür.

Saçmacı ve Kartal (2010), Pb(II), Fe(III), Co(II), Cr(III) ve Zn(II) iyonlarının su numuneleri ile saç, idrar, toprak, sediment ve periton sıvılarında birlikte çöktürme yöntemiyle ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinlerinde, bakır(II)-N-benzoil-N-fenil-hidroksilamin (Cu-BPHA) toplayıcı çökeleğini kullanmıştır. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine pH, BPHA ve Cu(II) miktarı ile numune hacminin etkileri incelenmiştir ve elde edilen sonuçlardan optimum pH 9.0, Cu(II) miktarı 0.25 mg, BPHA miktarı 0.5% (a/h)'lik çözeltisinden 500 μL ve numune hacmi 750 mL olarak tespit edilmiştir. Pb(II), Co(II), Fe(III), Cr(III) ve Zn(II) iyonları için gözlenebilme sınırı sırasıyla 2.3, 0.7, 0.7, 0.3 ve 0.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak ve bağlı standart sapma %4'ten küçük olarak tespit edilmiştir.

Tufekci vd. (2013), Pb(II), Cd(II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarının dere ve deniz suyu ile bebek maması ve kurutulmuş patlıcan numunelerinden FAAS ile tayinlerinden önce Mo(VI)-ditiyokarbamat (Mo(VI)-DDTC) toplayıcı çökeleğini kullanarak yeni, basit ve hızlı uygulanan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirmiştir. Analit iyonlarının eş

zamanlı geri kazanımı için optimum pH, Mo(VI) miktarı, DDTC miktarı, bekleme süresi, santrifüj hızı, santrifüj süresi ve numune hacmi sırasıyla 6.5, 0.5 % (a/h)'lik çözeltisinden 0.6 mL, 1.0 g L⁻¹ derişimindeki çözeltisinden 0.75 mL, 10 dakika, 2750 rpm, 15 dakika ve 750 mL olarak tespit edilmiştir. Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonları için bağıl standart sapma %4.2'den küçük ve gözlenebilme sınırı sırasıyla 0.2, 0.1, 0.6 ve 2.2 µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörü ise Zn(II), Co(II) ve Pb(II) iyonları için 150 ve Cd(II) iyonları için 200 olarak elde edilmiştir.

1.8.2. Taşıyıcı Element İlavessiz Birlikte Çöktürme (TEİBÇ) Çalışmaları

Bulut vd. (2016), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının su numuneleri ile tütün ve siyah çay örneklerinden FAAS ile tayinlerinden önce taşıyıcı element kullanmadan 3-(4-tert-butilfenil)-5-fenil-4-(2-hidroksi-5-metoksibenzilamino)-4H-1,2,4-triazol organik bileşimini toplayıcı çökelek olarak kullanıp yeni ve basit bir TEİBÇ yöntemi geliştirmiştir. Yöntem, analit iyonlarının kantitatif geri kazanımlarını etkileyen bazı analitik parametreler açısından optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre çözeltinin optimum pH'ı, ligant miktarı, santrifüj hızı, santrifüj süresi ile numune hacmi sırasıyla 6.0, 1.5 mg, 3000 rpm, 10 dakika ve 100 mL olarak belirlenmiştir. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerinde önemli bir matriks etkileşimi gözlemlenmemiştir. Yöntemin bağıl standart sapma değerleri Pb(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla %5.7 ve %4.8, gözlenebilme sınırı sırasıyla 2.0 ve 0.2 µg L⁻¹ ve zenginleştirme faktörü 50 olarak hesaplanmıştır. Metodun doğruluğu sertifikalı referans materyal uygulamaları ve numune matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla test edilmiştir.

Tümay vd. (2016), 2-[3-(4-metilbenzil)-4-[2-(1H-indol-3-il)etil]-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]-N'-(fenilmetilen)asetohidrazid (MITA) bileşimini kullanarak geliştirdikleri TEİBÇ yönteminde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının çevresel katı (tütün ve atık çay) ve sıvı (dere ve deniz suyu) örneklerden eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesi üzerine yöntem geliştirmiştir. Numune matriksinde bulunan yabancı iyonların optimum şartlar altında analit iyonlarının geri kazanımı üzerine bozucu etkisinin olmadığı görülmüştür. Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının FAAS ile tayinlerinde doğrusal derişim aralığı sırasıyla 0.30-8.0 mg L⁻¹ ve 0.10-5.0 mg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Duran vd. (2014), geliştirdikleri TEİBÇ yönteminde 2-{4-[2-(1H-İndol-3-il)etil]-3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-N'-(pirol-2-

ylmetiliden)asetohidrazid (ICOTPA) ligantını organik birlikte çöktürme ajanı olarak kullanmıştır. ICOTPA toplayıcı çökeleği ile birlikte çöktürülen Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının analizi FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Metot validasyonu sertifikalı referans materyal analizleri ve analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla test edildikten sonra yöntem, dere ve deniz suyu ile kırmızı mercimek ve pirinç numunelerine uygulanmıştır. Önerilen yöntemin Ni(II) ve Cu(II) iyonları için 0.27 ve 0.58 $\mu\text{g L}^{-1}$ seviyesindeki gözlenebilme sınırı ile analit iyonları için seçici ve güvenilir bir metot olduğu sonucuna varılmıştır.

Serencam vd. (2013), 2-{4-[2-(1H-indol-3-il)etil]-3-(4-metilbenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]-N'-(piridin-2-ilmetiliden)asetohidrazid (IMOTPA) ligantını Co(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının TEİBÇ yöntemi ile zenginleştirilmesinde organik karakterli toplayıcı çökelek olarak kullanmıştır. Analit iyonlarının kantitatif geri kazanımı için optimum pH 6.5 olarak belirlenmiştir. Optimum numune hacmi 500 mL olarak tespit edilmiş ve buna bağlı olarak ta zenginleştirme faktörü 100 olarak hesaplanmıştır. Yöntem, tatmin edici sonuçlarla su numunelerine ve kırmızıbiber, karabiber ve nane örneklerinde analit iyonlarının tayini için uygulanmıştır.

Ozdes vd. (2012), Türk kahvesi, ithal kahve ile dere ve deniz suyu numunelerinde Cu(II) iyonlarının FAAS ile tayinlerinden önce geliştirdikleri TEİBÇ yönteminde asotohidrazit türevi bir ligantı organik karakterli toplayıcı çökelek olarak kullanmıştır. Kantitatif geri kazanım için optimum pH 5.0, ligant miktarı 4.0 mg, bekleme süresi 30 dakika, santrifüj hızı 2000 rpm ve numune hacminin 250 mL olduğu görülmüştür. Gözlenebilme sınırı 0.31 $\mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapma %1.6 ve zenginleştirme faktörü 50 olarak belirlenmiştir.

Roushani vd. (2016), Ag(I) iyonlarının FAAS ile tayinlerinden önce geliştirdikleri TEİBÇ yönteminde organik birlikte çöktürme ajanı olarak 1,6-diamino-4-(4-klorfenil)-2-okso-1,2-dihidropiridin-3,5-dikarbonitril ligantını (DCODD) kullanmıştır. Deneysel parametrelerden; sulu çözelti pH'ı, DCODD miktarı, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi ve numune hacminin etkileri incelenmiş ve uygun şartlar optimize edilmiştir. Ag(I) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için optimum numune hacmi 500 mL olarak belirlenmiş iken zenginleştirme faktörü 100 olarak hesaplanmıştır. Ag(I) için doğrusal aralık 0.006- 1.50 $\mu\text{g mL}^{-1}$, gözlenebilme sınırı 1.60 ng mL^{-1} ve bağıl standart sapma %2.1 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak geliştirilen yöntem, *Lepidium draba* L. bitkisi, su ve standart numunelerdeki gümüş iyonlarının ekstraksiyonu ve tayini için başarıyla uygulanmış ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir.

Uluozlu vd. (2009), Cr(VI) ve Cr(III)'ün ayrılması ve türlemesi için yeni bir TEİBÇ yöntemi geliştirilmiştir. Prosedür Cr(III) iyonlarının taşıyıcı element kullanılmadan 3-etil-4-(p-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (EPHBAT) üzerine biriktirilmesi esasına dayanır. Cr(III), pH 8.0–9.0 aralığında, EPHBAT üzerinde seçici olarak çöktürülebilirken, Cr(VI) bu pH aralığında çökelek üzerinde tutulamaz. Toplam Cr miktarı, derişik H₂SO₄ ve etanol ile Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesinden sonra tayin edilmiştir. Sulu çözelti pH'ı, EPHBAT miktarı, numune hacmi gibi koşulları optimize etmek için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Cr(III) için zenginleştirme faktörü 50 olarak elde edilmiştir. Yöntem su numunelerinde Cr iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve türlenmesi için uygulanmıştır.

Gouda vd. (2016), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının su numunelerinden ve siyah çay, yeşil çay, kahve, tütün, un ve pirinç numunelerinden FAAS ile tayinlerinden önce TEİBÇ yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için organik birlikte çöktürme ajanı olarak 4-(2-hidroksibenzilidenamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-on (APSAL) kullanmıştır. Analit iyonlarının eş zamanlı kantitatif geri kazanımı için optimum pH 7.0, APSAL miktarı 3.0 mg ve numune hacmi 500 mL olarak belirlenmiştir. Analit iyonları için gözlenebilir sınırları 0.2-1.2 µg L⁻¹, bağıl standart sapma %5'ten küçük ve zenginleştirme faktörü de 100 olarak hesaplanmıştır.

Mendil vd. (2015), geliştirdikleri TEİBÇ yönteminde Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının su numunelerinden ve bisküvi, ekmek, pasta, siyah çay, bal ve süt numunelerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi için 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin (BCP) organik toplayıcı çökeleğini kullanmıştır. Analit iyonlarının %95 güven seviyesinde geri kazanım değerleri %95-%99 aralığında belirlenmiştir. Bağıl standart sapma %8 olarak ve gözlenebilir sınırları Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonları için sırasıyla 0.80, 3.08, 0.28, 0.91 ve 1.82 µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlarda yabancı iyonların analit iyonlarının geri kazanımı üzerine bozucu etkilerinin olmadığı gözlemlenmiştir.

1.9. Çalışmanın Amacı

Gelişen teknoloji ve sanayileşme ile birlikte toksik metallerin çevreye yayılımı önemli ölçüde artmaktadır. Eser elementlerin belli miktarlardan fazlası çevreye, hayvanlara ve insanlara ciddi boyutta zarar vermektedir. Bu yüzden çevresel numunelerde bulunan eser elementlerin tayini büyük önem taşımaktadır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisinin

(FAAS); uygulanmasının pratik olması, ucuz bir yöntem olması, tayin sınırının düşük olması, analiz süresinin kısa olması ve birçok element için kullanılabilir olması nedeniyle eser element analizlerinde son yıllarda yaygın olarak tercih edildiği görülmektedir. Ancak elementlerin derişimleri çok düşük olduğundan hem FAAS ile hem de diğer enstrümantal yöntemlerle analizleri öncesinde buldukları karmaşık matriksten ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrolitik biriktirme, katı faz ekstraksiyonu, iyon değiştirme ve birlikte çöktürme gibi ayırma ve zenginleştirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi; yüksek zenginleştirme faktörlerine ulaşılabilmesine imkan tanınması, uygulamasının hızlı ve basit olması, kimyasal madde kullanımının az olması, çevre dostu olması, seçimli ve eş zamanlı zenginleştirmeye imkanı sağlaması gibi avantajlarından dolayı yaygın tercih edilen yöntemler arasındadır. Birlikte çöktürme yöntemi, organik veya inorganik karakterli çöktürücü reaktiflerle suda çözünmeyen taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek oluşturup, bu çökelek üzerinde eser elementlerin çeşitli mekanizmalarla biriktirilmesi esasına dayanır. Taşıyıcı element kullanılarak gerçekleştirilen organik ve inorganik birlikte çöktürme çalışmalarında numune matriksine çökelek oluşumu için fazla miktarlarda bir taşıyıcı element ilave edilmelidir. Bu durum, fazla kimyasal reaktif kullanımına yol açmakla birlikte taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik ve analiz aşamasında girişim ihtimaline neden olmaktadır. Taşıyıcı element ilave edilmeden yapılan çevre dostu birlikte çöktürme yönteminde ise organik bir bileşik, toplayıcı çökelek oluşturmak için kullanılırken, çökelek oluşumu için ortama kirlilik riski oluşturan taşıyıcı element ilave edilmez.

Bu tez kapsamında, su ve gıda numunelerinde bulunan eser miktardaki toksik elementlerin FAAS ile tayinlerinden önce geliştirilen TEİBÇ yöntemiyle buldukları ortamdan ayrılma ve zenginleştirilme şartlarının araştırılması amaçlanmıştır. Böylece daha önce yüksek maliyetlerle sentezlenmiş olan ve atıl durumda bulunan ligantlar eser element zenginleştirilmesinde kullanılarak bu tür maddelerin yeniden bilimsel amaçlı değerlendirilmesi açısından alternatif sunulmuş olunacaktır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Ekipmalar

Eser elementlerin sulu çözeltilerdeki seviyelerinin belirlenmesinde Perkin Elmer AAnalyst 400 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometreden (FAAS) yararlanılmıştır. Cihazda zemin düzeltme ünitesi olarak; sürekli şın kaynağı döteryum lamba bulunmaktadır. Alevli atomlaştırma için hava–asetilen gaz karışımı kullanılmıştır. Analizler elementlerin primer dalga boylarında (Pb; 283.31 nm, Cu; 324.75 nm ve Cd; 228.80 nm) ve standart (dış) kalibrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

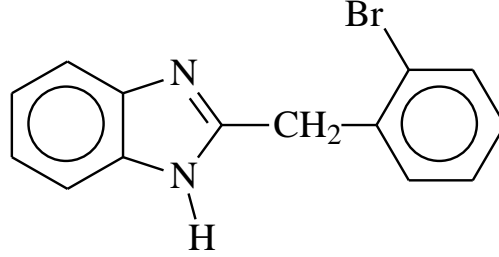
Oluşan toplayıcı çökeleklerin çözeltiden ayrılması amacıyla; Boeco S-8 model santrifüj cihazı, sulu çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için; cam elektrotlu ve dijital Oakton 510 marka pH metre, lahana, patlıcan ve maydanoz numunelerinin çözelti haline getirilmesinde, 1450 psi maksimum basınca ve 300 °C maksimum sıcaklığa sahip Milestone Ethos D marka kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme ünitesinden faydalanılmıştır.

2.2. Reaktifler ve Hazırlanan Çözeltiler

Deneylerin çeşitli aşamalarında kullanılan HNO₃, NaOH, etil alkol, dimetil sülfoksit (DMSO), NaCl, KCl, CaCl₂, Mg(NO₃)₂, NaNO₃, Na₂CO₃, Na₃PO₄, NH₄NO₃, H(AuCl₄), Mn(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Zn(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ ve Cu(NO₃)₂ gibi kimyasal reaktiflerin tamamı analitik saflıktadır. Bu reaktifler Fluka (Buch/Switzerland) ve Merck (Darmstadt/Germany) üretici firmalarından satın alınmıştır.

Ağır metal iyonlarının TEİBÇ yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde toplayıcı çökelek oluşturmak amacıyla daha önce Kimya laboratuvarlarında literatüre göre sentezlenmiş (Menteşe vd., 2013) ve karakterize edilmiş olan 2-(2-Bromobenzil)-1H-Benzimidazol (BOB) ligandı (Şekil 10) kullanılmıştır. 100 mL hacminde %0.2 (a/h) derişiminde BOB ligandı çözeltilisini hazırlamak için 0.2 g BOB, 100 mL DMSO ve etil alkol (1:1) karışımında 80°C’de ısıtılmak suretiyle çözülmüştür. Hazırlanan BOB çözeltilisi 4°C sıcaklıktaki buzdolabında muhafaza edilmiştir. Analit iyonlarının standart ve kalibrasyon

çözeltilerinin hazırlanmasında 1000 mg L^{-1} derişimindeki stok çözeltiler gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.



Şekil 10. 2-(2-Bromobenzil)-1H-Benzimidazol (BOB) ligandının kimyasal yapısı

2.3. Geliştirilen Yöntem

Yapılan çalışmada ilk olarak BOB ligandının Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Mn(II) ve Co(II) gibi ağır metallere hangilerinin TEİBÇ yöntemiyle kantitatif olarak ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan BOB ligandının sadece Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının seçimli olarak zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür.

BOB ligandı kullanılarak geliştirilen TEİBÇ yöntemiyle Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için, $25.0 \text{ } \mu\text{g Pb(II)}$, $10.0 \text{ } \mu\text{g Cu(II)}$ ve $5.0 \text{ } \mu\text{g Cd(II)}$ iyonları içeren 50 mL hacmindeki sulu çözeltiye, 4.0 mg ($2.0 \text{ mL } \%0.2 \text{ (a/h)}$) BOB ilave edilmiştir. Çözeltilerin pH değerleri seyreltik NaOH ve HNO₃ ile 8.0'a ayarlanmıştır. Uygun miktarda çökelek oluşumunu sağlamak amacıyla çözeltiler 5 dakika boyunca kendi halinde bekletilip, 3000 dev./dak. hızda 3 dakika santrifüj yapılmıştır. Çökelek, sulu çözeltiden aktarma işlemiyle ayrıldıktan sonra 1.0 mL hacminde derişik HNO₃ ile çözülmüştür. Son hacim saf suyla 4.0 mL 'ye tamamlanmış ve analit iyonları derişimi FAAS kullanılarak analiz edilmiştir.

Yöntem gerçek numunelere uygulanmadan önce model çözeltiler kullanılarak sulu çözelti pH'ı, BOB miktarı, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi ile numune hacmi gibi önemli deneysel parametreler optimize edilmiştir. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine gerçek numunelerde bu iyonlarla birlikte bulunabilecek farklı derişimlerde çeşitli anyon ve kationların girişim etkileri incelenmiştir. Yöntemin analitik performansı değerlendirilip,

analiz sonuçlarının doğruluğu gerçek numune matrisine belli miktarda analitin eklenip geri kazanım oranlarının hesaplanmasıyla gerçekleştirildikten sonra yöntem, gerçek numunelerden Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının FAAS ile tayinlerinden önce uygulanmıştır.

2.4. Çevresel Numunelerin Hazırlanması

Geliştirilen TEİBÇ yöntemi su numunelerinden (dere ve deniz suyu) ve çeşitli gıda numunelerinden (lahana, patlıcan ve maydanoz) Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının tayini için uygulanmıştır.

Dere suyu Trabzon/Değirmedere'den ve deniz suyu Trabzon/Yüzüncü Yıl Parkı sahilinden alınmıştır. Numuneler alınır alınmaz laboratuvara getirilerek 0.45 µm gözenek çapına sahip süzgeç kağıdından süzölmüş ve %1 (h/h)'lik HNO₃'li ortam oluşturacak şekilde asitlendirilip, polietilen şişelerde kullanılıncaya kadar 4⁰C sıcaklıktaki buzdolabında saklanmıştır. Yöntem su numunelerine uygulanmadan önce optimum numune hacminde (100 mL) dere ve deniz suyu alınarak, pH değerleri 8.0'a ayarlanmıştır.

Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının tayini yapılacak olan gıda numuneleri (lahana, patlıcan ve maydanoz) marketten alınmış ve laboratuvara getirilerek önce musluk suyu sonra saf su ile yıkanmıştır. Sebze örnekleri 90⁰C'de etüvde 24 saat kurutulduktan sonra agat havanda öğütölerek homojen hale getirilmiştir. Sebze numunelerini çözmek için kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme ünitesi kullanılmıştır. Bu amaçla 0.1 mg hassasiyetle 0.75 g olarak tartılmış katı numuneler ayrı ayrı Teflon kaplara konulmuştur. Üzerlerine 6.0 mL HNO₃ ve 2.0 mL H₂O₂ ilave edilerek mikrodalga çözünürleştirme programı, 45 atm'lik basınçta dört ardışık adımda uygulanmıştır: (1) 160 °C'ye ulaşmak için 6 dakika (Güç (P): 250 W), (2) 180 °C'ye ulaşmak için 6 dakika (P: 400 W), (3) 220°C'ye ulaşmak için 6 dakika (P: 650 W), (4) 220°C'ye ulaşmak için 6 dakika (P: 250 W) şeklinde gerçekleştirilmiştir. Havalandırma süresi ise 3 dakikadır. Daha sonra beherlere alınan çözeltiler kuruluğa yakın buharlaştırılıp son hacim saf su ile 50 mL'ye seyreltildikten sonra pH değerleri 8.0'a ayarlanmış ve geliştirilen yöntem bu numunelere uygulanmıştır.

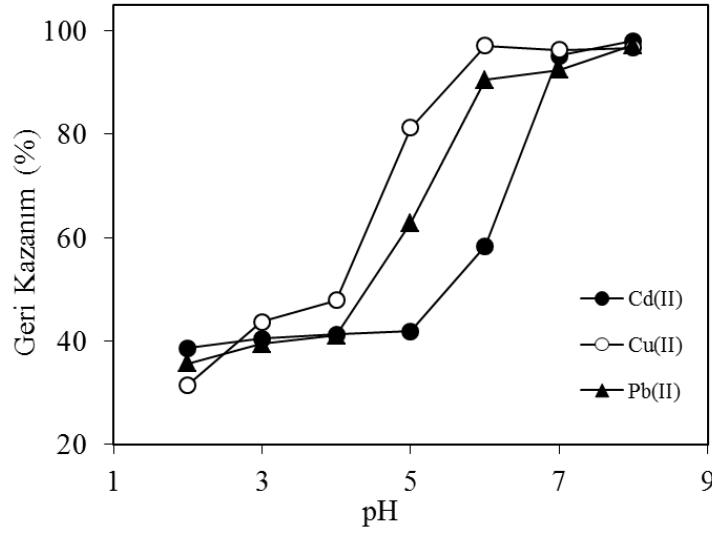
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Sulu Çözelti pH'ının Geri Kazanım Üzerine Etkisi

Sulu çözeltilerin pH değeri ağır metal iyonlarının H_3O^+ ve OH^- iyonları ile rekabetini doğrudan etkilediğinden, analit iyonlarının kantitatif geri kazanımında incelenmesi gereken önemli bir faktördür. Ayrıca, oluşan çökeleğin yüzey yükü, sulu ortamın pH değerine büyük ölçüde bağlıdır. BOB kullanımına dayalı TEİBÇ yöntemi uygulanarak Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerinde pH'ın etkisi 2.0-8.0 sulu çözelti pH aralığında incelenmiştir. Bu deneylerde 25.0 µg Pb(II), 10.0 µg Cu(II) ve 5.0 µg Cd(II) iyonları içeren 50 mL hacminde çözeltilere 4.0 mg BOB ilave edilmiş ve bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi sırasıyla 5 dakika, 3000 dev./dak. ve 3 dakika olarak tutulmuştur. pH 2.0'de Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım değerlerinin sırasıyla %35.7, %31.5 ve %38.6 olduğu görülmüştür (Tablo 4). Sulu çözeltinin pH değeri arttıkça geri kazanım oranları belirgin bir şekilde artarak, pH 8.0'da bahsi geçen analit iyonları için sırasıyla %97.2, %96.7 ve %98.0'a ulaşmıştır (Şekil 11). Asidik pH değerlerinde oluşan toplayıcı çökeleğin yüzeyi, ortamdaki fazla H_3O^+ iyonları nedeniyle pozitif yüklüdür. Pozitif yüklü çökelek yüzeyi ile metal katyonları arasındaki elektrostatik itme, metal katyonlarının çökelti yüzeyinde tutulmasını engeller. Bu nedenle asidik pH değerlerinde geri kazanım değerlerinin düşük olduğu görülmüştür. Buna rağmen pH arttıkça, çözeltide bulunan OH^- iyonları nedeniyle çökeleğin yüzeyi negatif yükü yüklenir. Çökelek yüzeyi ile metal katyonları arasında geri kazanım değerlerinde artışa neden olan bir elektrostatik etkileşim meydana gelir. Sonuç olarak analit iyonlarının eş zamanlı kantitatif geri kazanımları için optimum pH 8.0 olarak belirlenmiştir.

Tablo 4. pH değeri değişimine karşılık analit iyonlarının geri kazanım yüzdeleri

pH	Geri Kazanım (%)		
	Pb(II)	Cu(II)	Cd(II)
2.0	35.7	31.5	38.6
3.0	39.4	43.8	40.5
4.0	41.1	47.9	41.3
5.0	62.8	81.3	41.9
6.0	90.4	97.1	58.3
7.0	92.4	96.3	95.1
8.0	97.2	96.7	98.0

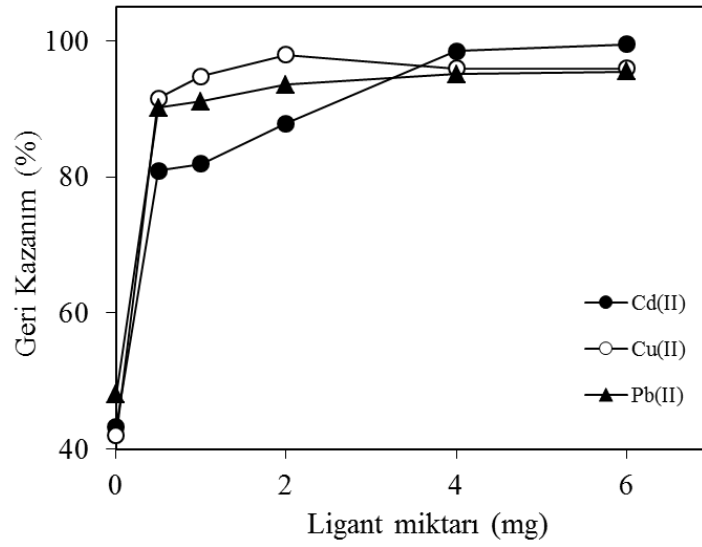


Şekil 11. Sulu çözelti pH değerinin analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi

3.2. BOB Miktarının Geri Kazanım Üzerine Etkisi

BOB miktarının Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerindeki etkileri, sulu çözelti pH değeri 8.0 ayarlanarak 0.0-6.0 mg (3.0 mL %0.2 (a/h)) BOB miktarı aralığında incelenmiştir. Deneylerde 25.0 µg Pb(II), 10.0 µg Cu(II) ve 5.0 µg Cd(II) iyonları içeren 15 mL hacminde çözeltiler kullanılmış ve bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi sırasıyla 5 dakika, 3000 dev./dak. ve 3 dakika olarak tutulmuştur. TEİBÇ deneyleri optimum pH'da ortama BOB eklenmeden gerçekleştirildiğinde Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım değerlerinin sırasıyla %48.0, %42.0 ve %43.3 olduğu görülmüştür (Tablo 5). Ortama BOB ilave edilmeden tüm analit iyonlarının sadece bazik ortam nedeniyle

hidroksitleri halinde çökme miktarları %50'nin altındadır. BOB miktarının 0.5'ten 2.0 mg'a artırılmasıyla geri kazanım değerleri Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla %90.2'den %95.1'e, %91.2'den %96'ya ve %80.9'dan %98.5'e yükselmiştir. BOB miktarındaki sonraki artışlarla geri kazanım değerleri yaklaşık olarak sabit kalmıştır (Şekil 12). Bu sonuçlar, önerilen TEİBÇ yöntemi ile analit iyonlarının kantitatif olarak belirlenebilmesi için BOB'un ortama ilave edilmesinin gerekli olduğunu göstermiştir. BOB miktarı, daha sonraki çalışmalar için 4.0 mg (2.0 mL %0.2 (a/h)) olarak optimize edilmiştir.



Şekil 12. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine BOB miktarının etkisi

Tablo 5. BOB miktarı değişimine karşılık analit iyonlarının geri kazanım yüzdeleri

BOB miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)		
	Pb(II)	Cu(II)	Cd(II)
0.0	48.0	42.0	43.3
0.5	90.2	91.6	80.9
1.0	91.1	94.8	81.9
2.0	93.6	98.0	87.9
4.0	95.1	96.0	98.5
6.0	95.5	96.0	99.5

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

Bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi sulu çözeltide BOB vasıtasıyla oluşturulan taşıyıcı çökeleğin kalitesi üzerinde doğrudan etkili olduğundan, bu faktörlerin Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla pH değeri 8.0'a ayarlanmış 15 mL hacmindeki 25.0 µg Pb(II), 10.0 µg Cu(II) ve 5.0 µg Cd(II) iyonları içeren çözeltilere 4.0 mg BOB ilave edilerek 1-60 dakika bekleme süresinde, 1000-5000 dev./dak. santrifüj hızında ve 1-10 dakika santrifüj süresinde birlikte çöktürme çalışmaları yapılmıştır. Tablo 6'da verilen sonuçlar incelendiğinde BOB'a dayalı TEİBÇ yöntemi ile analit iyonlarının kantitatif geri kazanımı için 1 dakika bekleme süresi, 1000 dev./dak. santrifüj hızı ve 1 dakika santrifüj süresinin yeterli olduğu görülmüştür. Bekleme süresi ve santrifüj süresinin kısa olması çalışma süresini kısaltması açısından geliştirilen yöntemin önemli avantajlarından biri olarak düşünülmektedir. Çökelek oluşumunun tam olarak meydana geldiğinden ve çökeleğin çözeltiden uygun şekilde ayrıldığından emin olmak açısından bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi sırasıyla 5 dakika, 3000 dev./dak. ve 3 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 6. Bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi

		Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)
Bekleme Süresi (dk)	1	99.1 ± 1.5	95.7 ± 2.9	96.7 ± 2.2
	5	100.3 ± 2.9	101.9 ± 2.7	97.8 ± 4.3
	15	97.6 ± 0.2	94.3 ± 0.2	98.3 ± 0.6
	30	94.0 ± 3.0	95.6 ± 1.8	97.0 ± 2.5
	60	94.1 ± 3.0	97.7 ± 1.7	95.4 ± 4.0
Santrifüj Hızı (dev./dak.)	1000	97.2 ± 1.2	98.4 ± 1.6	95.9 ± 2.2
	2000	98.1 ± 0.4	95.8 ± 1.2	97.4 ± 0.6
	3000	96.3 ± 3.4	93.4 ± 5.5	94.3 ± 3.7
	5000	98.6 ± 1.6	99.4 ± 3.5	98.0 ± 0.9
Santrifüj Süresi (dk)	1	96.8 ± 3.5	100.6 ± 5.0	99.3 ± 2.2
	3	96.7 ± 0.2	94.1 ± 1.9	100.0 ± 2.5
	5	98.9 ± 2.4	97.2 ± 2.0	100.4 ± 4.3
	10	98.3 ± 2.3	95.2 ± 2.0	100.4 ± 1.8

3.4. Geri Kazanımı Üzerine Numune Hacminin Etkisi

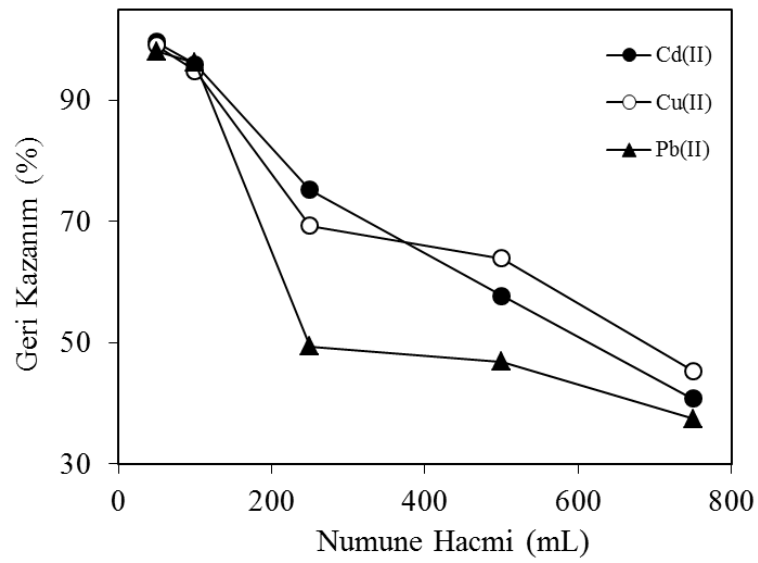
Çevresel numunelerde çok düşük seviyelerde bulunan analit iyonlarının, önerilen ayırma ve zenginleştirme yöntemi ile doğru, hassas ve güvenilir bir şekilde belirlenebilmesi için yüksek zenginleştirme faktörlerine ulaşılması önemlidir. Zenginleştirme faktörü (ZF) arttıkça analit iyonlarının düşük derişimleri kolaylıkla tayin edilebilir. ZF, analit iyonlarının kantitatif geri kazanıldığı optimum numune hacminin son hacme bölünmesiyle hesaplandığı için ZF'nin büyüklüğünü etkileyen en önemli unsur numune hacmidir. Bu nedenle geliştirilen TEİBÇ yöntemi için optimum numune hacminin belirlenmesi gerekmektedir. Numune hacminin analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi; 25.0 µg Pb(II), 10.0 µg Cu(II) ve 5.0 µg Cd(II) iyonları ile uygun miktarda BOB içeren, pH değerleri 8.0'a ayarlanmış, 50-750 mL numune hacmi aralığında incelenmiştir. Düşük numune hacimlerinde (50 mL'ye kadar) TEİBÇ deneyleri polietilen santrifüj tüpleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve toplayıcı çökeleği çözeltiden ayırmak için santrifüj cihazı kullanılmıştır. 50 mL'nin üzerindeki numune hacimlerinde, TEİBÇ deneyleri uygun hacimli beherler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yeterli bekleme süresi sonunda beherlerde oluşan çökelekler Şekil 13'teki gibi süzme düzeneği kullanılarak ayrılmıştır. Süzme işlemlerinde süzgeç kağıdı olarak 0.45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat membran kullanılmıştır. Süzme işleminden sonra süzgeç kağıdı, küçük beherin içine alınarak 1.0 mL derişik HNO₃ ilave edilip 80 °C'deki ısıtıcı tabla üzerinde parçalanması sağlanmıştır. Daha sonra son hacim saf su ile 4.0 mL'ye tamamlanarak analit iyonları FAAS yardımıyla analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan numune hacmi 50 mL'den 750 mL'ye artırıldığında Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımının sırasıyla %98.1'den %37.5'e, %99.1'den %45.3'e ve %99.6'dan %40.7'ye azaldığı görülmüştür (Tablo 7). Kantitatif geri kazanımın elde edildiği en yüksek numune hacminin 100 mL olduğu görülmektedir. Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının 100 mL numune hacmindeki geri kazanım değerlerinin sırasıyla %99.3, %94.9 ve %95.9 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 14). Böylece 4.0 mL eluent hacmi kullanıldığında zenginleştirme faktörü 25 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 13. Süzme düzeneği

Tablo 7. Numune hacmi değişimine karşılık analit iyonlarının geri kazanım yüzdeleri

Numune Hacmi (mL)	Geri Kazanım (%)		
	Pb(II)	Cu(II)	Cd(II)
50	98.1	99.1	99.6
100	96.3	94.9	95.9
250	49.4	69.3	75.2
500	46.9	64.0	57.8
750	37.5	45.3	40.7



Şekil 14. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi

3.5. Yabancı İyonların Geri Kazanım Üzerine Etkisi

Geliştirilen TEİBÇ yöntemi sebze ve su numunelerindeki analit iyonlarının FAAS ile tayinlerinden önce uygulanacağından, analit iyonlarıyla yaygın olarak bir arada bulunan ve analiz üzerinde negatif veya pozitif girişim etkisi oluşturabilecek yabancı iyonların yöntemin performansı üzerindeki olası bozucu etkileri araştırılmalıdır. BOB'a dayalı önerilen TEİBÇ yönteminin çevresel numunelere uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla; 25.0 µg Pb(II), 10.0 µg Cu(II) ve 5.0 µg Cd(II) iyonlarını içeren pH değerleri 8.0 ayarlanmış ve 4.0 mg BOB ilave edilen 50 mL hacmindeki model çözeltilere, analit iyonları ile yaygın olarak birlikte bulunabilecek çeşitli anyon ve katyonlardan yüksek ve düşük derişim seviyelerinde eklenip, çökelek oluşumu için 5 dakikalık bekleme süresi sonunda 3000 dev./dak. hızda 3 dakika santrifüj yapılmıştır. Oluşan toplayıcı çökelek 1.0 mL derişik HNO₃ ile çözüldükten sonra son hacim saf suyla 4.0 mL'ye tamamlanıp analit iyonları FAAS ile analiz edilerek belirlenmiştir. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ ve NH₄⁺ iyonları derişimi 1000 mg L⁻¹ iken Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları için geri kazanımının sırasıyla %76.1-102.0, %76.7-95.7 ve %43.3-99.0 aralıklarında değiştigi görülmüştür (Tablo 8). Na⁺ iyon derişimi 1000 mg L⁻¹ iken her üç metal iyonu için de kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bu nedenle daha düşük Na⁺ derişimlerinin etkisi incelenmemiştir. Buna ilaveten K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ ve NH₄⁺ iyonları derişimi 250 mg L⁻¹ iken Pb(II) ve Cu(II) iyonları için tüm derişimlerde kantitatif geri kazanım elde edilmiştir. Cd(II) iyonları için NH₄⁺ ve Ca²⁺ iyonları için sırasıyla geri kazanımın %75.8 ve %91.5 olduğu görülmüştür. Cd(II) iyonları için de diğer tüm yabancı iyonların varlığında kantitatif geri kazanım değerleri tespit edilmiştir (Tablo 9). 25 mg L⁻¹ Au(III), Mn(II), Fe(III) ve Zn(II) iyonları varlığında ve 537 mg L⁻¹ Na⁺, 1040 mg L⁻¹ Cl⁻, 960 mg L⁻¹ NO₃⁻, 100 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, 10 mg L⁻¹ Au(III), Mn(II), Fe(III), Zn(II) iyonları içeren oldukça karmaşık matrikste analit iyonları için kantitatif geri kazanım elde edildiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, yabancı iyonların analit iyonlarının BOB'a dayalı önerilen TEİBÇ yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesi üzerine önemli bir bozucu etkisinin olmadığını göstermiştir.

Tablo 8. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine yüksek derişimli yabancı iyon etkisi

İyonlar	Eklendiği tuzu	Derişimi (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)		
			Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)
Na ⁺	NaCl	1000	102.0 ± 1.4	99.0 ± 3.9	95.7 ± 1.2
K ⁺	KCl	1000	76.6 ± 2.8	89.3 ± 1.6	83.0 ± 2.5
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	76.4 ± 3.6	76.1 ± 2.9	82.4 ± 2.1
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	82.3 ± 2.9	78.6 ± 3.1	86.5 ± 3.1
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	77.8 ± 3.1	87.9 ± 3.9	80.9 ± 4.3
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	1000	84.3 ± 0.7	88.4 ± 2.2	88.0 ± 1.5
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	86.0 ± 2.7	94.9 ± 2.1	80.4 ± 3.1
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	1000	76.1 ± 2.7	43.3 ± 1.1	76.7 ± 4.6
Au(III), Mn(II), Fe(III), Zn(II)	*	25	103.3 ± 5.2	94.3 ± 3.7	103.0 ± 3.1
Karışım ^a			97.1 ± 5.7	93.2 ± 1.5	96.5 ± 2.4

*Nitrat tuzları şeklinde eklenmiştir.

^a537 mg L⁻¹ Na⁺, 1040 mg L⁻¹ Cl⁻, 960 mg L⁻¹ NO₃⁻, 100 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, 10 mg L⁻¹ Au(III), Mn(II), Fe(III), Zn(II)

Tablo 9. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine düşük derişimli yabancı iyon etkisi

İyonlar	Eklendiği tuzu	Derişimi (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)		
			Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)
K ⁺	KCl	250	103.5 ± 3.5	98.6 ± 3.4	97.1 ± 1.2
Ca ²⁺	CaCl ₂	250	100.9 ± 1.6	91.5 ± 0.7	95.9 ± 1.0
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	250	99.6 ± 2.1	99.5 ± 2.0	94.7 ± 0.2
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	250	96.6 ± 0.5	96.7 ± 2.4	93.6 ± 0.7
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	250	96.8 ± 1.8	97.8 ± 3.1	94.5 ± 1.5
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	250	99.5 ± 0.3	97.2 ± 0.6	101.0 ± 3.9
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	96.7 ± 0.7	75.8 ± 3.4	95.0 ± 0.7

3.6. Metodun Analitik Performansı

Yöntemin analitik performansının değerlendirilmesi amacıyla her bir analit iyonu için bağıl standart sapma (BSS%), gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) hesaplanmıştır. Analiz sonuçlarının kesinliğini değerlendirmek amacıyla, 25.0 µg Pb(II), 10.0 µg Cu(II) ve 5.0 µg Cd(II) iyonları içeren çözeltiler kullanılarak optimum şartlarda deneyler on kez tekrarlanarak BSS% değerleri; Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 3.5%, 2.5% ve 3.9% olarak elde edilmiştir. GS ve TS değerlerinin belirlenmesi amacıyla 10 adet tanık çözeltili analiz edilerek standart sapma hesaplanmıştır. Bu standart sapmanın da 3 katı alınıp, 25'e (zenginleştirme faktörüne) bölünerek GS ve 9 katı alınıp yine ZF'ye bölünmesiyle TS değerleri hesaplanmıştır. Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları için GS sırasıyla 7.27 µg L⁻¹, 2.01

$\mu\text{g L}^{-1}$ ve $2.56 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak ve TS sırasıyla $21.8 \mu\text{g L}^{-1}$, $6.71 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $8.54 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Tablo 10). Önerilen yöntemin analitik performansı, Tablo 11’de özetlendiği gibi, literatürde bulunan diğer birlikte çöktürme prosedürleriyle karşılaştırılmıştır. BOB’a dayalı TEİBÇ yönteminin, diğer pek çok yönteme kıyasla daha düşük BSS ve GS’ye ve ayrıca daha yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 10. Geliştirilen TEİBÇ yönteminin analitik performansı

	Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)
Gözlenebilme Sınırı (GS, $\mu\text{g L}^{-1}$)	7.27	2.56	2.01
Tayin Sınırı (TS, $\mu\text{g L}^{-1}$)	21.8	8.54	6.71
Bağıl Standart Sapma (%BSS)	3.5	3.9	2.5
Zenginleştirme Faktörü (ZF)	25	25	25

Tablo 11. Analit iyonlarının FAAS ile tayininden önce uygulanan literatürde bulunan birlikte çöktürme yöntemlerinin karşılaştırılması

Sistem	Analit	ZF	GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BSS (%)	pH	Ref.
Holmiyum hidroksit	Pb	5	58.4			Saracoglu vd., 2012
	Cd	5	1.32	<10	12.0	
	Cu	25	1.74			
3-(4-tert-butilfenil)-5-fenil-4-(2-hidroksi-5-metoksibenzilamino)-4H-1,2,4-triazol	Pb		2.0	5.7		Bulut vd., 2016
	Cd	50	0.2	4.8	6.0	
BCP*	Pb		3.08			Mendil vd., 2015
	Cd	25	0.80	8.0	9.0	
2,2-bipiridil ve eritrosin	Pb		29.2	2.26		Feist vd., 2008
	Cd	50	7.75	1.77	4.5	
	Cu		10.3	1.85		
Gadolinium hidroksit	Pb		12.0			Soylak ve Balgunes, 2008
	Cu	25	3.0	1-10	11.0	
Bakır(II)-rubeanik asit	Pb	50	3.4			Soylak ve Erdogan, 2006
	Cd	25	0.58	1-10	7.0	
MITA**	Pb		1.32			Tümay vd., 2016
	Cu	125	0.47	<4	7.0	
Setil trimetil amonyum bromür (CTAB)	Pb		4.30			Saracoglu ve Soylak, 2010
	Cu	10	1.36	<5	10.0	
	Cd		0.61			

Tablo 11'in devamı

Sistem	Analit	ZF	GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BSS (%)	pH	Ref.
Zirkonyum(IV) hidroksit	Pb		2.5			
	Cu	25	1.55	3.9-	8.0	Citak vd., 2009
	Cd		0.27	7.2		
Ni(II)- salicylaldoxime	Cu	20	1.32	2.5	9.0	
Cu(II)- salicylaldoxime	Pb	15	3.56	2.8	9.0	Tokalioğlu ve Yıldız, 2009
Alüminyum hidroksit	Pb	125	16.0	2-3	7.0	Döner ve Ege, 2005
	Cu		3.0			
BOB	Pb		7.27	3.5		
	Cd	25	2.56	3.9	8.0	Bu çalışma
	Cu		2.01	2.5		

*2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin

**2-[3-(4-metilbenzil)-4-[2-(1H-indol-3-yl)etil]-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]-N'-(fenilmetilen) asetohidrazit

3.7. Metot Validasyonu ve Gerçek Numune Uygulamaları

Geliştirilen TEİBÇ yönteminin uygulanabilirliğini ve doğruluğunu test etmek amacıyla 50 mL hacmindeki su numuneleri (dere ve deniz suyu) (Tablo 12) ve 0.750 g kütledeki katı numunelere (lahana, patlıcan ve maydanoz) (Tablo 13) belli miktarlarda analit eklenmiş ve optimum şartlarda deneyler gerçekleştirilerek geri kazanım değerleri (spike testi) hesaplanmıştır. Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım değerleri su numuneleri için sırasıyla %91.5-104.0, %89.6-96.6 ve %91.1-102.2 olarak ve sebze numuneleri için sırasıyla %91.0-106.5, %94.1-101.2 ve %97.3-99.7 aralıklarında tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, önerilen BOB'a dayalı TEİBÇ yönteminin karmaşık matrikse sahip su ve sebze numunelerinden analit iyonlarının eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanılabileceğini göstermiştir. Yöntemin doğruluğu test edildikten sonra çevresel katı ve sıvı numunelerde Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının FAAS ile tayinlerinden önce ayrılması ve zenginleştirilmesi için başarıyla uygulanmıştır (Tablo 14).

Tablo 12. Su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma testleri

Element	Eklenen (μg)	Dere Suyu		Deniz Suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	0	GSA*	-	GSA	-
	40	41.6 ± 1.7	104.0	36.6 ± 3.9	91.5
	80	76.1 ± 4.2	95.1	80.5 ± 2.5	100.6
Cd(II)	0	GSA	-	GSA	-
	9	8.26 ± 1.30	91.8	8.87 ± 0.07	98.6
	18	18.4 ± 0.6	102.2	16.4 ± 0.4	91.1
Cu(II)	0	GSA	-	GSA	-
	28	26.7 ± 0.7	95.4	26.8 ± 1.1	95.7
	56	54.1 ± 1.5	96.6	50.2 ± 0.4	89.6

*Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 13. Sebze numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma testleri

Element	Eklenen (μg)	Lahana		Patlıcan		Maydanoz	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	0	0.10 ± 0.01	-	GSA*	-	GSA*	-
	40	37.5 ± 1.3	93.5	36.4 ± 1.2	91.0	42.6 ± 1.4	106.5
Cd(II)	0	1.07 ± 0.04	-	1.43 ± 0.05	-	0.98 ± 0.04	-
	10	10.8 ± 0.3	97.3	11.4 ± 0.4	99.7	10.9 ± 0.4	99.2
Cu(II)	0	1.99 ± 0.05	-	1.58 ± 0.03	-	1.79 ± 0.04	-
	10	11.4 ± 0.8	94.1	11.7 ± 0.4	101.2	11.5 ± 0.9	97.1

*Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 14. Gerçek numune matriksinde analit iyonlarının belirlenmesi (Deniz ve dere suyu hacmi: 100 mL, sebze numuneleri miktarı: 0.750 g, son hacim: 4 mL)

Element	Su Numuneleri ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Sebze numuneleri ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Dere suyu	Deniz Suyu	Lahana	Patlıcan	Maydanoz
Pb(II)	GSA*	GSA	0.13 ± 0.01	GSA	GSA
Cd(II)	5.92 ± 0.11	3.28 ± 0.45	1.43 ± 0.06	1.91 ± 0.03	1.31 ± 0.08
Cu(II)	33.9 ± 3.7	5.12 ± 0.11	2.65 ± 0.02	2.11 ± 0.01	2.39 ± 0.02

*Gözlenebilme sınırının altında

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çeşitli su ve gıda numunelerinde bazı eser element seviyeleri gelişmiş enstrümantal yöntemlerle doğrudan analiz edilemeyecek kadar düşük seviyededir. Uygulanan analiz tekniğinin tayin sınırı eser elementlerin analizine imkan sağlasa bile buldukları karmaşık ortamdaki çeşitli organik ya da inorganik türlerin girişim etkileri nedeniyle analiz öncesinde numuneden ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla literatürde fazla sayıda ayırma ve zenginleştirme yöntemine rastlanılmaktadır. Bu yöntemlerden birlikte çöktürme; basit ve hızlı uygulanabilirliği, analit iyonlarının doğru ve güvenilir tayinine imkan sağlayan yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilmesi, çeşitli organik veya inorganik karakterde birlikte çöktürme reaktiflerinden faydalanarak analit iyonlarının ayrılabilmesine olanak sağlaması nedeniyle en yaygın kullanılan teknikler arasındadır.

Yöntemin farklı şekilde uygulanan türleri bulunmaktadır. Organik bir çözücüde çözünen ve suda çökelek oluşturan organik bir ligant birlikte çöktürme ajanı olarak kullanılırken, çökelek oluşumu için ortama taşıyıcı element ilavesi gerektirmeyen taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (TEİBÇ) tekniği; taşıyıcı elementten kaynaklanan kirlilik ve girişim ihtimalini ortadan kaldırdığından ve minimum düzeyde kimyasal reaktif kullanımını gerektirdiğinden diğer birlikte çöktürme yöntemlerinden daha avantajlıdır.

Sunulan bu tezde, Kimya laboratuvarlarında daha önce sentezlenmiş, organik bir ligant olan 2-(2-Bromobenzil)-1H-Benzimidazol (BOB)'un TEİBÇ yöntemiyle eser element analizinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. BOB literatürde ilk defa bu çalışmada analitik amaçlı uygulanmıştır. Yapılan çalışmada Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı üzerine sulu çözelti pH'ı, BOB miktarı, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi ve numune hacmi gibi deneysel faktörlerin etkileri incelenmiş ve şartlar optimize edilmiştir. Çevresel numunelerde Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarıyla eş zamanlı bulunabilecek çeşitli türlerin yöntem üzerine girişim etkileri araştırılmıştır. Yöntemin analitik performansı belirlenip, doğruluk test edildikten sonra yöntem, su numunesi olarak; dere ve deniz suyu, gıda numunesi olarak; patlıcan, marul ve maydanoza uygulanmıştır.

Analit iyonlarının kantitatif geri kazanımı için; sulu çözelti pH'ı 2.0-8.0, BOB miktarı 0.0-6.0 mg (3.0 mL %0.2 (a/h)), bekleme süresi 1-60 dakika, santrifüj hızı 1000-5000 dev./dak., santrifüj süresi 1-10 dakika ve numune hacmi 50-750 mL aralıklarında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan optimum sulu çözelti pH'ının 8.0, BOB miktarının

4.0 mg, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin sırasıyla 5 dakika, 3000 dev./dak. ve 3 dakika ve numune hacminin 100 mL olduğu görülmüştür. Optimum pH değerinin 8.0 olmasının yöntemin doğal su numunelerine uygulanmasında pH ayarlamasını gerektirmediğinden önemli avantajdır. Ortama hiç BOB eklenmeden geri kazanımın her üç metal iyonu için de %50'den daha az olması Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının kantitatif tayini için ortama BOB ilavesinin gerekli olduğunu göstermiştir. Ayrıca bekleme süresi ve santrifüj süresinin kısa olması da işlem süresini azalttığından avantaj olarak görülmektedir. Pek çok anyon ve katyonun analit iyonlarının geliştirilen yöntem ile tayinlerinde kayda değer bir girişim etkisinin olmadığı dolayısıyla yüksek miktarda tuz ve bazı diğer ağır metal iyonlarını içeren numunelere uygulanabileceği sonucuna varılmıştır. Yöntemin doğruluğu ve gerçek numunelerde uygulanabilirliğini test etmek için su ve sebze numuneleri matrislerine belli miktarlarda analit iyonları eklenmiş ve geliştirilen TEİBÇ yöntemi bu numunelere uygulanarak, analit iyonlarının geri kazanım yüzdeleri belirlenmiştir. Eklenen ve geri kazanılan analit miktarları arasında iyi bir uyum olduğu görülmüştür. Son olarak geliştirilen yöntem, dere ve deniz suları ile patlıcan, marul ve maydanoz numunelerinde analit iyonlarının FAAS ile tayinlerinden önce başarıyla uygulanmıştır.

Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının çevresel numunelerden TEİBÇ yöntemiyle tayini için organik bir ligant olan BOB kullanılarak geliştirilen yöntem, literatürde bulunan pek çok çalışmaya göre düşük gözlenebilme sınırıyla nispeten yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması açısından çevresel numunelerde çok düşük seviyelerde bulunan analit iyonlarının yüksek seçicilik ve doğrulukla tayin edilebileceğini göstermektedir. Böylece; hem orijinal olarak sentezlenmiş bir organik maddenin analitik amaçlı da kullanılabilirliği ortaya konmuş hem de yeşil kimyaya uygun taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme yöntemi (TEİBÇ) ile eser elementlerin analizi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Çevre dostu olan TEİBÇ yönteminin eser element zenginleştirmesinde kullanımının yaygınlaşması sağlanarak çevre kirliliğinin azaltılmasına fayda sağlayacağı da düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Abougal, K., Moselhy, W. A. ve Kornı, F. M. M., 2020. The Effect of Cadmium Toxicity on *Oreochromis niloticus* and Human Health, *African Journal of Aquatic Science*, 45, 3, 303-309.
- Adimalla, N., 2020. Heavy Metals Pollution Assessment and Its Associated Human Health Risk Evaluation of Urban Soils From Indian Cities: A Review, *Environmental Geochemistry and Health*, 42, 173–190.
- Aksoy, Ü., 2012. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, CPE/FAAS ile Çevresel Örneklerde Pb ve Sn'nin Eş Anlı Tayin Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Alengebawy, A., Abdelkhalek, S.T., Qureshi, S.R. ve Wang, M.Q., 2021. Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants, Ecological Risks and Human Health Implications, *Toxics*, 9, 42.
- Alfassi, Z.B. ve Wai, C.M., 1992. Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.
- Amiri, S., Asghari, A., Vatanpour, V. ve Rajabi, M., 2021. Fabrication of Chitosan-Aminopropylsilane Graphene Oxide Nanocomposite Hydrogel Embedded PES Membrane for Improved Filtration Performance and Lead Separation, *Journal of Environmental Management*, 294, 15, 112918.
- Armağan, F., 2000. Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Aydın, A., 2010. Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Aydın, F., 2008. Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Aydın, M., 2005. Katı Faz Spektrofotometri ile Çevre Örneklerinde Çinko Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- Bahadır, Z., Ozdes, D., Bulut, V. N., Duran, C., Elvan, H., Bektas, H. ve Soylak, M., 2013. Cadmium and Nickel Determinations in Some Food and Water Samples by the Combination of Carrier Element-free Coprecipitation and Flame Atomic

- Absorption Spectrometry, Toxicological & Environmental Chemistry, 95, 5, 737-746.
- Başbuğ, B., 2010. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Bazı Eser Metallerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Baysal, A., Akman, S. ve Calisir, F., 2008. 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, 454–459.
- Briffa, J., Sinagra, E. ve Blundell, R., 2020. Heavy Metal Pollution in the Environment and Their Toxicological Effects on Humans, Heliyon, 6, e04691.
- Bulut, V. N., Demirci, H., Ozdes, D., Gundogdu, A., Bekircan, O., Soylak, M. ve Duran, C., 2016. A Novel Carrier Element-free Co-precipitation Method for Separation/Preconcentration of Lead and Cadmium Ions from Environmental Matrices, Environmental Progress & Sustainable Energy, 35, 6, 1709-1715.
- Bulut, V. N., Ozdes, D., Bekircan, O., Gundogdu, A., Duran, C. ve Soylak, M., 2009. Carrier Element-free Coprecipitation (CEFC) Method for the Separation, Preconcentration and Speciation of Chromium Using an Isatin Derivative, Analytica Chimica Acta, 632, 35–41.
- Çitak, D., Tuzen, M. ve Soylak, M., 2009. Simultaneous Coprecipitation of Lead, Cobalt, Copper, Cadmium, Iron and Nickel in Food Samples with Zirconium(IV) Hydroxide Prior to Their Flame Atomic Absorption Spectrometric determination, Food and Chemical Toxicology, 47, 2302–2307.
- Çitak, D., 2010. Katı Faz Ekstraksiyonu, Birlikte Çöktürme ve Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Bazı Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Dehghani, M., Sharifian, S., Taherizadeh, M. R. ve Nabavi, M., 2021. Tracing the Heavy Metals Zinc, Lead and Nickel in Banana Shrimp (*Penaeus merguensis*) from the Persian Gulf and Human Health Risk Assessment, Environmental Science Pollution Research, 28, 38817–38828.
- Divrikli, Ü., 2002. Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Döner, G. ve Ege, A., 2005. Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, Analytica Chimica Acta, 547, 14.

- Duran, C., 2000. Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirdikten Sonra AAS ile Analizi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Duran, C., Tumay, S.O., Ozdes, D., Serencam, H. ve Bektas, H., 2014. Simultaneous Separation and Preconcentration of Ni(II) and Cu(II) Ions by Coprecipitation Without any Carrier Element in Some Food and Water Samples, International Journal of Food Science and Technology, 49, 1586–1592.
- Erdoğan, N., 2005. Birlikte Çöktürme ile Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Farajzadeh, M.A. ve Fallahi, M.R., 2006. Simultaneous Cloud-point Extraction of Nine Cations from Water Samples and Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Sciences, 22, 635-639.
- Feist, B. and Mikula, B., 2014. Preconcentration of Some Metal Ions with Lanthanum-8-hydroxyquinoline Co-precipitation System, Food Chemistry, 147, 225–229.
- Feist, B., Mikula, B., Pytlakowska, K., Puzio, B. ve Buhl, F., 2008. Determination of Heavy Metals by ICP-OES and F-AAS After Preconcentration with 2,2-bipyridyl and Erythrosine, Journal of Hazardous Materials, 152, 1122–1129.
- Foley, M., Askin, N., Belanger, M. P. ve Wittnich, C., 2021. Essential and Non-essential Heavy Metal Levels in Key Organs of Winter Flounder (*Pseudopleuronectes Americanus*) and Their Potential Impact on Body Condition, Marine Pollution Bulletin, 168, 112378.
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S. ve Catalano, A., 2020. Nickel: Human Health and Environmental Toxicology, International Journal of Environmental Research Public Health, 17, 679.
- Ghosh, S. P., Raj, D. ve Maiti, S. K., 2020. Risks Assessment of Heavy Metal Pollution in Roadside Soil and Vegetation of National Highway Crossing through Industrial Area, Environmental Process, 7, 1197–1220.
- Gouda, A.A., 2016. A New Coprecipitation Method without Carrier Element for Separation and Preconcentration of Some Metal Ions at Trace Levels in Water and Food Samples, Talanta, 146, 435–441.
- Gündoğdu, A., 2005. Doğu Karadeniz Bölgesinde Yetişen Karalahanalarda (*Brassica Oleracea* Var. *Acephala*) Bazı Element Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gündüz, T., 2004. İnrümantal Analiz, 7. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Gündüz, T., 2008. Çevre Kimyası, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

- Hemmati, M., Rajabi, M. ve Asghari, A., 2018. Magnetic Nanoparticle Based Solid-phase Extraction of Heavy Metal Ions, A Review on Recent Advances, Microchimica Acta, 185, 160.
- Hu, X., 2011. Rapid Coprecipitation-separation and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lead and Cadmium in Water with Cobalt (II) and Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate, International Journal of Environmental and Analytical Chemistry, 91, 3, 263-271.
- Hussain, S. T. ve Ali, S. A. K., 2021. Removal of Heavy Metal by Ion Exchange Using Bentonite Clay, Journal of Ecological Engineering, 22, 104–111.
- Kazi, T.G., Afridi, H.I., Korejo, F.A. et al., 2020. Evaluate the Exposure of Toxic Metals Via Drinking Water and Smoking Nonbranded Cigarette in Malnourished Women by Modified Single/two-step Cloud Point Extraction, Environmental Science and Pollution Research, 27, 14543–14552.
- Mane, C. P., Mahamuni, S. V., Kolekar, S. S., Han, S. H. ve Anuse, M. A., 2016. Hexavalent Chromium Recovery by Liquid–Liquid Extraction with 2-octylaminopyridine from Acidic Chloride Media and Its Sequential Separation from Other Heavy Toxic Metal Ions, Arabian Journal of Chemistry, 9, S1420-S1427.
- Mendil, D., Karatas, M. ve Tuzen, M., 2015. Separation and Preconcentration of Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III) and Cr(III) Ions with Coprecipitation Method Without Carrier Element and Their Determination in Food and Water Samples, Food Chemistry, 177, 320–324.
- Menteşe, E., İslamoğlu, F., Bal, E. ve Kahveci, B., 2013. Microwave Assisted Synthesize of New Some Benzimidazole Derivatives and Determination of Protonation Constant of These Compounds in Non-aqueous Media, European Journal of Chemistry, 4, 1, 25-28.
- Mincezweski, J., Chwastowska, J. ve Dybesynski, R., 1982. Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd., New York, Chichester.
- Mizuike, A., 1986. Preconcentration Techniques in Inorganic Trace Analysis, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 324, 672–677.
- Mohammadi, S.Z., Shamspur, T. and Baghelani, Y.M. 2019. Determination of Copper, Nickel, Manganese and Cadmium Ions in Aqueous Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Simultaneous Coprecipitation with Co(OH)₂, Arabian Journal of Chemistry, 12, 1751–1757.
- Moreira, L.S., Sá, Í. P., Machado, R.C., Nogueira, A.R.A., da Silva, E.G.P. and Amaral, C.D.B., 2020. Coprecipitation Magnesium(II) Hydroxide as a Strategy of Pre-concentration for Trace Elemental Determination by Microwave-induced

Plasma Optical Emission Spectrometry, Spectrochimica Acta Part B, 169, 105899.

- Ozdes, D. ve Duran, C., 2014. Preparation of a New Sorbent, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)-Modified Obsidian, for the Separation and Preconcentration of Pb(II) and Cd(II) Ions in Food and Water Samples, Atomic Spectroscopy, 35, 118-126.
- Ozdes, D. ve Duran, C., 2021. Preparation of Melon Peel Biochar/CoFe₂O₄ as a New Adsorbent for the Separation and Preconcentration of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions by Solid-phase Extraction in Water and Vegetable Samples, Environ Monit Assessment, 193, 642.
- Ozdes, D., Duran, C., Bektaş, H., Tufekci, M. ve Soylak, M., 2012. Acetohydrazide Derivative for Selective Separation and Preconcentration of Cu(II) Ions by Coprecipitation Method Without Using a Carrier Element, Spectroscopy Letters, 45, 5, 330-336
- Önal, G., 2005. Doğal Su ve Gıda Örneklerindeki Bazı Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Özdeş, D., 2012. Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Uygulamalar, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Özgat, D., 2009. Bazı Gıda Maddelerinde Ambalaj Malzemesinden Kaynaklanan Eser Metal Kirliliğinin Araştırılması, Yüksek lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Özkalkan, H. ve Canlıdınç, R.S., 2021. Investigation of the Conditions for Preconcentration of Cadmium Ions by Solid Phase Extraction Method Using Modified Juglans regia L. Shells, Journal of AOAC International, 104, 5, 1246–1254.
- Prasad, S., Saluja, R., Joshi, V. ve Garg, J. K., 2020. Heavy Metal Pollution in Surface Water of the Upper Ganga River, India: human health risk assessment, Environmental Monitoring and Assessment, 192, 742.
- Provazi, K., Campos, B.A., Espinosa, D.C.R. ve Tenório, J.A.S., 2011. Metal Separation from Mixed Types of Batteries Using Selective Precipitation and Liquid–liquid Extraction Techniques, Waste Management, 31, 59–64.
- Roushani, M., Baghelani, Y.M., Abbasi, S., Mohammadi, S.Z., Zahedifar, M. and Mavaei, M., 2016. Separation of Ag(I) Ions from Lepidium draba L. Plant and Water and Standard Samples by Carrier Element-free Coprecipitation Method Prior to their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, Communications in Soil Science and Plant Analysis, 47, 10, 1207-1215.

- Saçmacı, Ş. and Kartal, Ş., 2010. Determination of Some Trace Metal Ions in Various Samples by FAAS After Separation/preconcentration by Copper(II)-BPHA Coprecipitation Method, Microchimica Acta, 170, 75–82.
- Saçmacı, Ş., 2006. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Yeni Şelat Yapıcılar Kullanarak Çeşitli Örneklerdeki Bazı Ağır Metallerin Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Saracoglu, S. ve Soylak, M., 2010. 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, 1328–1333.
- Saracoglu, S., Soylak, M., Çabuk, D., Topalak, Z. and Karagozlu, Y., 2012. Determination of Some Trace Elements in Food and Soil Samples by Atomic Absorption Spectrometry After Coprecipitation with Holmium Hydroxide, Journal of AOAC International, 95, 892-896.
- Serencam, H., Duran, C., Ozdes, D. and Bektas, H., 2013. Application of Carrier Element Free Coprecipitation (CEFC) Method for Determination of Co(II), Cu(II) and Ni(II) Ions in Food and Water Samples, Acta Chimica Slovenica, 60, 2, 287–293.
- Shamsipur, M., Farzin, L., M. Tabrizi, A. ve Sheibani, S., 2017. Functionalized Fe₃O₄/graphene Oxide Nanocomposites with Hairpin Aptamers for the Separation and Preconcentration of Trace Pb²⁺ from Biological Samples Prior to Determination by ICP MS, Materials Science and Engineering C, 77, 459-469.
- Skoog, D.A., Holler, J.F. ve Nieman, T.A., 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. ve Crouch, S.R., 2004. Analitik Kimya, Kılıç, E., ve Yılmaz, H., 8. Baskı, 92-94, Bilim Yayınları, Ankara.
- Sorouraddin, S. M., Farajzadeh, M. A., Dastoori, H. ve Okhravi, T., 2021. Development of an Air-assisted Liquid-liquid Microextraction Method Based on a Ternary Solidified Deep Eutectic Solvent in Extraction and Preconcentration of Cd(II) and Zn(II) Ions, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 101, 11, 1567-1580.
- Sorouraddin, S.M., 2016. Simultaneous Separation and Preconcentration of Ultra-trace of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) in Water Samples by Air-assisted Liquid–liquid Microextraction Prior to Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Journal of the Iranian Chemical Society, 13, 2219-2227.

- Soylak, M. ve Balgunes, H., 2008. Gadolinium Hydroxide Coprecipitation System for the Separation–preconcentration of Some Heavy Metals, Journal of Hazardous Materials, 155, 595–600.
- Soylak, M. ve Yigit, S., 2015. Coprecipitation of Fe(III), Mn(II), Cu(II), Pb(II), Co(II) and Ni(II) With Ytterbium Hydroxide for Separation and Preconcentration Prior to Determination by FAAS, Atomic Spectroscopy, 36, 4, 165-170.
- Stern, B. R., Solioz, M., Krewski, D., Aggett, P., Aw, T. C., Baker, S. ve Starr, T., 2007. Copper and Human Health: Biochemistry, Genetics, and Strategies for Modeling Dose-response Relationships., Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 10, 3, 157-222.
- Tokalioğlu, Ő. ve Daşdelen, O., 2011. 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, 296–300.
- Tokalioğlu, Ő. ve Yıldız, S., 2009. A comparative Study on the Preconcentration of Some Metal Ions in Water Samples with Cu(II) and Ni(II) Salicylaldehyde Coprecipitants, Microchimica Acta, 165, 129–133.
- Tufekci, M., Bulut, V.N., Elvan, H., Ozdes, D., Soylok, M. and Duran, C., 2013. Determination of Pb(II), Zn(II), Cd(II), and Co(II) Ions by Flame Atomic Absorption Spectrometry in Food and Water Samples After Preconcentration by Coprecipitation with Mo(VI)-diethyldithiocarbamate, Environmental Monitoring Assessment, 185, 1107–1115.
- Tursun, R., 2015. KırŐehir İçme ve Kullanım Sularındaki Bazı Eser Elementlerin ÖnderiŐtirilmesi/Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, KırŐehir.
- Tümay, S.O., 2014. Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)' nin Triazol Türevi Toplayıcılar Kullanılarak Birlikte öktürölme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi, Su ve Gıda Örneklerinde FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Tümay, S.O., Yazar, M., Özdeş, D., Bektaş, H. ve Duran, C., 2016. Separation and Preconcentration of Pb(II) and Cu(II) Ions Via Carrier Element-free Coprecipitation Using an Acetohydrazide Derivative, Turkish Journal of Chemistry, 40, 1034-1043.
- Uluozlu, O. D. ve Tuzen, M., 2015. Carrier Element-free Coprecipitation and Speciation of Inorganic Tin in Beverage Samples and Total Tin in Food Samples Using N-Benzoyl-N,N-diisobutylthiourea and Its Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, LWT-Food Science and Technology, 63, 1091-1096.

- Uluozlu, O. D., Tuzen, M., Mendil, D., Kahveci, B. ve Soylak, M., 2009. 3-Ethyl-4-(p-chlorobenzylidenamino-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, 395–399.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993. Enstrümental Analiz, 1-3, Hacettepe Üniversite Yayınları, Ankara.
- Zheng, Z. ve Huang, W., 2014. Cloud Point Extraction Procedure for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Heavy Metals in Surface Sediments of Chaohu Lake, China, Environmental Engineering and Management Journal, 13, 1041-1046.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Mehmet Akif Ersoy İlköğretim okulunda, lise öğrenimini Yavuz Sultan Selim Anadolu Lisesinde tamamladı. 2012 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesinde Kimya Bölümünde lisans eğitimini bitirdi. 2019 yılında Gümüşhane’de Şehit Tamer Özdemir Anadolu Lisesinde Kimya öğretmeni olarak göreve başladı ve halen görevine devam etmektedir.

