

**T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRESEL ORTAMLARDAKİ ESER KROMUN
ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

Murat SEYFİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

KIRŞEHİR

ARALIK 2014

Bu çalışma TÜBİTAK (No: 110T111) ve Ahi Evran Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü (No: FBA
PYO-FEN.4003.12.002) projeleriyle desteklenmiştir

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRESEL ORTAMLARDAKİ ESER KROMUN
ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

Murat SEYFİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

KIRŞEHİR

ARALIK 2014

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER



Üye Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ



Üye Doç. Dr. Ergin KARIPTAŞ



Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../20..

Enstitü Müdürü
Doç. Dr. Mahmut YILMAZ

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Murat SEYFİ

ÇEVRESEL ORTAMLARDAKİ ESER KROMUN ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Murat SEYFİ

Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

ARALIK 2014

ÖZET

Bu proje kapsamında; çeşitli su örneklerindeki krom düzeyinin atomik spektroskopik yöntemlerle belirlenebilmesi için analizden önce kromun örnek ortamından ayrılması ve ön deriştirilmesi için yeni bir katı faz özütleme yönteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayırma ve zenginleştirme işlemleri için kullanılan SPE tekniğinde; katı faz destek maddesi (adsorban) olarak; akrilik-ester yapısındaki XAD-761 polimeri kullanılmıştır. XAD-761 adsorbanın kullanıldığı kolon yönteminde; seçiciliği ve tutunma verimini artırmak için krom iyonları [(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil] benzoik asit türevi Schiff bazı (AHPMAPDAB) ile kompleksleştirilmiştir.

Zenginleştirme sürecinde; örnek çözeltisinin pH'sı, geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi, örnek çözeltisinin ve geri alma çözeltisinin akış hızları, örnek çözelti hacmi gibi faktörlerin etkisi incelenerek eser kromun adsorban üzerinde en uygun tutunma ve geri alma koşulları belirlenmiştir. Belirlenen en uygun koşullarda, yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler de tespit edilmiştir. Yöntemin doğruluğu, kesinliği ve geçerliliği bilinen istatistik yöntemler ve standart referans maddeler kullanılarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerine ve hemo diyaliz çözeltilerine başarıyla uygulanmıştır. Metal tayinleri bu proje kapsamında temin edilen Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zenginleştirme, eser metal, adsorpsiyon, katı faz özütleme, atomik absorpsiyon spektrometri, krom.

Sayfa Adedi: 55

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

**DETERMINATION OF PRECONCENTRATION PARAMETERS OF
CHROME AT TRACE IN ENVIRONMENTAL MATRIXES**

(Master Thesis)

Murat SEYFİ

Ahi Evran University

Institute of Natural Science

DECEMBER 2014

ABSTRACT

In this project, it was aimed that developing a new solid phase extraction methods (SPE) for determination chrome levels in various water samples by using atomic spectroscopic methods and its separation and preconcentration from matrix before analysis. In SPE technique for separation and preconcentration progress, XAD-761 polymer that acrylic-ester structure were used as solid phase support material (adsorbent) for the separation and preconcentration procedures. Chrome ions were complexed by suitable ligand for increasing the selectivity and retention efficiency in the studies which are used of XAD-761. As ligand; [(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil] benzoic acid Schiff bases (AHPMAPDAB) were synthesized.

Various experimental parameters such as pH of the sample solution, type and concentration of eluting agents, flow rate of the sample solution and eluting agents, volume of the sample solution for retention and recovery of trace metals on the adsorbents were investigated and optimized. Under optimized conditions some analytical parameters such as limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and linear range were also obtained. The accuracy, precision and validity of the methods were checked by using known statistical methods and using standard reference materials. The developed methods were applied to various water samples and dialysis solutions for preconcentration and determination of trace chrome. Metal determinations were performed by using High Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorbtion Spectrometry (HR CS-FAAS).

Keywords: Preconcentration, trace metal, adsorption, solid-phase extraction, flame atomic Absorption spectrometry, chrome.

Number Of Pages: 55

Thesis Advisos: Associate Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım süresince büyük ilgi, anlayıő ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Harun Çiftçi' ye çok teşekkür ederim.

Deneysel çalıőmalarım esnasında bana katkıda bulunan doktora öğrencisi Çiğdem Er Çalıőkan'a; ayrıca benden desteğini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Bu çalışma için destekleri dolayısıyla TÜBİTAK'a (No: 110T111) ve Ahi Evran Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne (No: FBA PYO-FEN.4003.12.002) teşekkür ederim.

Murat SEYFİ

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Eser Elementlerin Ayrılması/Zenginleştirilmesi ve Tayini	3
2.1.1. Zenginleştirme faktörü.....	4
2.1.2. Zenginleştirme işlemlerinde örnek miktarı	4
2.2. İnorganik Eser Element Analizlerinde Zenginleştirme Teknikleri.....	5
2.2.1. Katı faz özütleme yöntemi (SPE)	7
2.2.1.1. SPE yönteminin avantajları	7
2.2.1.2. Kolon tekniği	9
2.2.1.3. Çalkalama tekniği (kesikli sistem)	9
2.2.1.4. Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği	9
2.3. Eser Element Analizinde Kullanılan Yöntemler	9
2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	10
2.3.1.1. Temel Kurallar.....	12
2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı.....	14
2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işın Kaynakları.....	15
2.3.3.1. Oyuk Katot Lambaları	16

2.3.3.2. Sürekli ışın kaynakları	17
2.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı	18
2.3.4.1 Alevli Atomlaştırıcı	18
2.3.5. Alev Tipleri	21
2.3.6. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar	21
2.3.7. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici).....	22
2.3.8. Dedektör.....	22
2.3.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı	23
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler).....	23
2.4.1. Kimyasal Girişimler	24
2.4.2. İyonlaşma Girişimleri	24
2.4.3. Spektral Girişimler	25
2.4.4. Fiziksel Girişimler	26
2.4.5. Zemin Girişimleri.....	26
2.5. Analiz Metodlarında Bazı Analitik Terimler.....	26
2.5.1. Gözlenebilme Sınırları	26
2.5.2. Doğruluk ve Kesinlik.....	27
2.5.3. Tayin Sınırı	28
2.5.4. Dinamik Aralık	29
2.5.5. Sinyal/Gürültü Oranı.....	29
2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz.....	29
2.6.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması	29
2.6.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması.....	30
2.7. Kromun Önemi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	30
3. GEREÇLER VE YÖNTEM.....	33
3.1. Gereçler.....	33

3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometrisi	33
3.1.2. IR spektrometrisi ve Elementel analiz cihazı.....	33
3.1.3. NMR spektrometrisi.....	33
3.1.4. pH metre.....	33
3.1.5. Cam kolonlar.....	33
3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Kimyasal Maddeler	33
3.2.1. Standart metal çözeltileri	33
3.2.2. Amonyak çözeltisi, 0,1 mol/L'lik	34
3.2.3. Hidroklorik asit çözeltisi, 2,0 mol/L	34
3.2.4. Hidroklorik asit çözeltisi, 1,0 mol/L	34
3.2.5. Nitrik asit çözeltisi, 2,0 mol/L	34
3.2.6. Nitrik asit çözeltisi, 1,0 mol/L	34
3.2.7. Etanol	34
3.3. Kullanılan Ligandın Sentezi ve Karakterizasyonu	34
3.3.1. [(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil]benzoik asit türevi Schiff bazının sentezi.....	35
3.4. Örneklerin Temini	37
3.4.1. Su örneklerinin analizi	38
3.5. Katı Faz Özütlemesi (SPE) ile Zenginleştirme İşlemleri.....	38
3.5.1. Kolonun hazırlanması	38
3.5.2. Model çözeltilerle en uygun deneysel şartlarının belirlenmesi.....	39
3.5.3. Analit iyonlarının geri kazanma verimine model çözelti pH'nın etkisi.....	39
3.5.4. Analit iyonlarının geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin (Eluent) etkisi	39
3.5.5. Analit iyonlarının geri kazanma verimine model çözelti akış hızının etkisi	40
3.5.6. Analit iyonlarının geri kazanma verimine ligand miktarlarının etkisi.....	40

3.5.7. Analit iyonlarının geri kazanma verimine örnek hacminin etkisi.....	40
3.5.8. Analit iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi.....	41
3.5.9. Analit iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi	41
3.5.10. Yöntemin geçerliliği (Analitik performans)	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1. XAD-761 ve [(3-amino-5-[(E)-(2 hidroksifenil)metildien]amino}-1H-pirazol-4-il) diazenil] Benzoik Asit (AHPMAPDAB)'in Kullanıldığı Kolon Sisteminde Kromun Geri Kazanma Çalışmaları	42
4.1.1. Krom tayini için kalibrasyon eğrisi.....	42
4.1.2. Kromun geri kazanma verimine pH'nın etkisi.....	43
4.1.3. Kromun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin etkisi.....	43
4.1.4. Kromun geri kazanma verimine örnek çözeltisi akış hızının etkisi	44
4.1.5. Kromun geri kazanma verimine örnek hacminin (derişimin) etkisi	45
4.1.6. Kromun geri kazanma verimine ligand miktarının etkisi	45
4.1.7. Kromun geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi (Girişim etkisi).....	46
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	55

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması	14
Şekil 2.2. Bir oyuk katot lambasının yan kesiti	16
Şekil 2.3. AAS' de Atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları	19
Şekil 2.4. AAS' de Ön karıştırılmalı yakıcı	19
Şekil 2.5. AAS' de Laminer akışlı başlık	20
Şekil 3.1. AHPMAPDAB'ın IR Spektrumu	35
Şekil 3.2. AHPMAPDAB'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	36
Şekil 3.3. AHPMAPDAB'ın ¹³ C-NMR spektrumu	36
Şekil 3.4. 4-[(3-amino-5-[(<i>E</i>)-(2-hidroksifenil)metildien]amino}-1 <i>H</i> -pirazol-4- il)diazenil] benzoik asitin	37
Şekil 3.5. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek	38
Şekil 4.1. Krom tayini için kalibrasyon grafiği.....	42
Şekil 4.2. Krom iyonlarının geri kazanım verimlerine çözelti pH'sının etkisi	43
Şekil 4.3. Krom iyonlarının geri kazanım verimlerine örnek çözelti akış hızının etkisi	44
Şekil 4.4. Krom iyonlarının geri kazanım verimlerine çözelti hacminin etkisi	45
Şekil 4.5. Krom iyonlarının geri kazanım verimlerine ligand miktarının etkisi.....	45
Şekil 5.1. Krom İyonlarının [(3,5-Diamino-1 <i>H</i> -Pirazol-4-İl)Diazenil]Benzoik Asit Türevi Schiff Bazı Kullanılarak Ayrılması ve HR-CS FAAS ile Tayini	51

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1. Alevin özellikleri	21
Çizelge 2.2. Bazı elementlerin farklı metotlarla gözlenebilme sınırları (ng/ml)	27
Çizelge 2.3. İçme sularında müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları	32
Çizelge 3.1. AHPMAPDAB'ın elementel analiz sonuçları	37
Çizelge 4.1. Kromun HR CS-FAAS ile tayini için cihaz değişkenleri	42
Çizelge 4.2. Krom iyonlarının geri kazanım verimlerine geri alım çözeltisinin etkisi	44
Çizelge 5.1. Kromun nano boyutta XAD-761 dolgulu kolonda zenginleştirme çalışmalarında bulunan en uygun deney değişkenleri	47
Çizelge 5.2. Kromun XAD-761 dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri	48
Çizelge 5.3. Geliştirilen metodun literatürdeki bazı katı faz özütleme çalışmaları ile karşılaştırılması	48
Çizelge 5.4. Bazı su örneklerdeki krom düzeyleri	49

KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar, açıklamalar ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

AHPMAPDAB: 4-[(3-amino-5-[(*E*)-(2-hidroksifenil)metildien]amino)-1*H*-pirazol-4-il]diazetil] benzoik asit

LOD: Gözlenebilme sınırı

LOQ: Tayin sınırı

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

HR CS-FAAS: Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

UV-GB: Ultraviyole Görünür Bölge

EBL: Elektrotsuz Boşalım Lambası

NAA: Nötron Aktivasyon Analiz

GFAAS: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

SPE: Katı Faz Özütleme

PF : Zenginleştirme faktörü

1. GİRİŞ

Çevre; insanların ve diğer canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri ve karşılıklı olarak etkileşim içinde buldukları fiziki, biyolojik, sosyal, ekonomik ve kültürel ortamdır. Bir başka ifade ile çevre, bir organizmanın var olduğu ortam ya da şartlardır ve yeryüzünde ilk canlı ile birlikte var olmuştur. Sağlıklı bir yaşamın sürdürülmesi ancak sağlıklı bir çevre ile mümkündür. Bir ilişkiler sistemi olan çevrenin bozulması ve çevre sorunlarının ortaya çıkması, genellikle insan kaynaklı etkenlerin doğal dengeleri bozmasıyla başlamıştır. İnsan yaşamı çeşitli dengeler üzerine kurulmuştur. İnsanın çevresiyle oluşturduğu doğal dengeyi meydana getiren zincirin halkalarında meydana gelen kopmalar, zincirin tümünü etkileyip, bu dengenin bozulmasına sebep olmakta ve çevre sorunlarını oluşturmaktadır (Çepel ve Ergün, 2008).

Çağımızda doğal dengeyi, insan, bitki ve hayvan sağlığını tehdit eden en önemli tehlikelerin başında çevre sorunları gelmektedir. Hızla artan dünya nüfusunun beslenmesi, kentleşme, sanayileşme, bilinçsiz yapılanma, gelişen endüstrilerin ve daha uygar yaşama düzeyi sağlama amacı ile sürdürülen çabaların istenilmeyen bir sonucu olarak ortaya çıkan bu konu günümüzde de giderek artan boyutlarda önemini korumaktadır. Çevre kirliliği; bütün canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen, cansız çevre öğeleri üzerinde yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayıdır. Çeşitli kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi ile çevre kirliliği meydana gelmektedir. Yine sanayi artıkları, spreyler, yakıtlarla ortaya çıkan gazlar, dumanlar, petrol ve ilaç atıkları, plastik ürünler, suni gübreler ve çöpler çevre kirlenmesine sebep olan en önemli etmenlerdir (Çepel ve Ergün, 2008).

Ağır metaller de çevre kirleticiler önemli yer tutar. Bunlardan biri olan ve çalışma konumuzu oluşturan krom, metalürjide sert, dayanıklı alaşımlar yapımında ve kimya sanayisinde yaygın olarak kullanılır. Krom, hava, toprak ve su için tehlikeli kirleticilere dönüşerek söz konusu yollarla insanlara geçebilmektedir. Genellikle, su örneklerinde düşük derişimlerde bulunan eser metallerin derişimin düşük olması ve örneğin fiziksel hâlinin tayin yöntemine uygun olmaması ve ortamda bulunan ana ve yan bileşenlerin bozucu etkileri nedeniyle doğrudan tayini birçok gelişmiş analitik

teknikle bile hala çok zordur. Belirtilen zorlukların giderilmesi ve bilinen tayin yöntemlerinin kullanım alanlarının genişletilmesi için tayin öncesi ayırma ve zenginleştirme işlemlerinin uygulanması kaçınılmazdır. (Cifci, 2010; Türker, 2012).

Bu çalışmada, kullanılan FAAS hem ekonomik ve hemde kolay kullanım avantajına sahiptir. Dezavantaj olarak görünen yeterli olmayan duyarlılığı ise genellikle zenginleştirme yöntemleri kullanılarak giderilmektedir. Ayrıca duyarlıkları yüksek olan yöntemlerde interferans (girişim) yapan türlerin sayısı ve etkisi daha da artabilmektedir. Örneğin; Grafit fırınlı Atomik Absorpsiyon spektroskopisi (GF-AAS)'nin duyarlılığının Alevli Atomik Absorpsiyon (FAAS)'a göre daha yüksek olmasına karşın burada ciddi girişim problemleriyle karşılaşmaktadır. Bu nedenle, girişim problemleri daha az olan Alevli-AAS'de duyarlılığı arttıracak modifikasyonlar önemini korumaktadır. Yüksek duyarlığa sahip indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ve nötron aktivasyon analizleri (NAA) metodlarının ise hem kurulum hem de işletme fiyatları oldukça yüksektir. Özellikle az sayıda metal analizleri için bu dezavantaj daha da belirgin olmaktadır.

Son yıllarda, oyuk katot lambalı (hat kaynaklı) AAS (LS-FAAS)'lere bir seçenek olarak tek lambanın kullanıldığı Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HR CS-FAAS) cihazları geliştirilmiştir. Tayini mümkün olan tüm analitler için gerekli olan tüm dalga boylu ışınlar tek lamba ile sağlanmakta ve böylece lamba maliyeti düşürülmektedir. Sürekli ışın kaynağı olarak 185-900 nm arasında şiddetli ışın yayan ksenon ark lambası kullanılmaktadır. Bu cihazla, tek lamba ile ardı ardına alevli ve hidrürlü sistemde çoklu element analizleri mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada, çeşitli su numunelerindeki eser krom tayini için yeni bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Zenginleştirme yöntemi olarak kolon yöntemi kullanılmıştır. Bu doğrultuda, zenginleştirme sürecinde pH, çözelti akış hızı, örnek çözelti hacmi, geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi gibi faktörlerin etkisi incelenerek eser kromun seçilen adsorban (XAD-761) üzerinde tutunma koşulları optimize edilmiş; belirlenen bu en uygun koşullarda çeşitli örneklerde eser kromun zenginleştirilmesi ve ardından tayini yapılmıştır. Yöntemin doğruluğu, kesinliği, geçerliliği bilinen istatistik yöntemler ve standart referans maddeler kullanılarak gösterilmiştir. Metal tayinleri HR CS-FAAS kullanılarak yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Elementlerin Ayrılması/Zenginleştirilmesi ve Tayini

Günümüzde ng/g ve pg/g mertebesinde elementler uygun analitik yöntemler ile yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilmektedir. Ancak, birçok ortamda bu derişimdeki elementlerin tayini oldukça zor olmaktadır. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmalarına “girişim etkisi” denir. Bu durum tayinin duyarlılığına ve doğruluğuna etki eder; hatta bazı hallerde tayin yapılamaz. Girişim etkisinin olmadığı ortamlar, eser element tayini için uygun ortamlardır. Eser element tayinlerinde kullanılan aletli analiz yöntemleri bağıl yöntemler olduğu için standartlar ile örneklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mümkün olduğu kadar birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Bunun yanında karmaşık örnek ortamlarından kaynaklanan girişimler ve tayin cihazının duyarlılığının yeterli olmaması nedeniyle çevre, toprak, gıda, biyolojik örnekler gibi örneklerdeki eser metallerin tayini oldukça zordur (Türker, 2009).

Bu problemlerin giderilmesi ve tayin elementini gerek uygun bir ortama almak, gerekse deriştirmek amacı ile ayırma-zenginleştirme yöntemleri denilen çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler genel olarak zenginleştirme yöntemleri olarak adlandırılır. Eser türlerin içinde bulunduğu ortamın kullanılacak tayin tekniğine uygun olmaması, yani ortamın bozucu etki göstermesi ve bu ortamda eser türün derişiminin yöntemin tayin sınırının altında olması halinde zenginleştirme işlemi kaçınılmazdır. Zenginleştirme işlemleri ile tayin edilecek madde hem tayin tekniğine uygun olan ortama alınır hem de daha küçük hacim içerisinde toplanarak deriştirilir. Zenginleştirme işlemi boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden ve ilk örnekteki bazı maddeler uzaklaştırıldığından, orjinal matriks tayin için daha uygun yeni bir matrikse dönüştürülür (Alizadeh, 2002).

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır.

Ayırma-zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında sağlanan iyileştirmeler şunlardır:

1. Eser bileşen derişimi artırılarak yöntemin duyarlılığı artırılır.
2. Eser bileşenler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.
3. Büyük örnek hacimleri ile çalışılabildiği için örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
4. Ayırma işlemi ile eser bileşenler bilinen ortam içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
5. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.

Bir örnek düşük derişim ve/veya girişim etkilerinden dolayı analiz edilemiyor ise, zenginleştirme yöntemi kullanılarak ilgilenilen tür tayin edilebilir. Zenginleştirme basamağının esas amacı, gözlenebilme sınırını düşürmek, girişimlerden kurtulmak ve çalışılan türün derişimini artırmaktır (Türker, 2009).

2.1.1. Zenginleştirme faktörü

Eser elementlerin zenginleştirme faktörü veya zenginleştirme katsayısı (Preconcentration Coefficient),

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_{T^0}/Q_M^0}$$

eşitliği ile verilir. F, zenginleştirme faktörü, Q_M^0 ve Q_M sırasıyla zenginleştirmeden önceki ve sonraki matriksin miktarı, Q_{T^0} ve Q_T sırasıyla zenginleştirmeden önceki ve sonraki eser elementin miktarlarıdır.

Zenginleştirme faktörü, kullanılan tayin tekniklerinin yanı sıra, eser elementin konsantrasyonuna da bağlıdır. 10^5 'ten daha büyük zenginleştirme faktörleri bazı zenginleştirme teknikleri ile sağlanabilir. Çoğu inorganik eser element analizlerinde 10^2 - 10^4 'lük zenginleştirme faktörü yeterlidir.

2.1.2. Zenginleştirme işlemlerinde örnek miktarı

Alınacak örnek miktarı,

1. Kullanılan tayin tekniğinin gözlenebilme sınırına (LOD)
2. Analizlenen eser elementlerin derişimine, bağlıdır.

Genellikle 0,1-10 g'lık katı örnekler veya 10-100 mL'lik sıvı örnekler ppb veya ppb'den daha düşük seviyedeki eser elementlerin zenginleştirilmesi için alınır. pg/g veya ng/g seviyesinin altındaki eser elementler için bazen daha fazla örnek miktarı kullanılır.

Teorik olarak sonsuz büyüklükte bir örnek miktarına zenginleştirme tekniği uygulayarak eser elementlerin sonsuz derecedeki düşük konsantrasyonlarını tayin etmek mümkündür. Ancak gerçekte en düşük tayin seviyeleri kirlenme, kayıp ve interferanslarla sınırlıdır. Bu nedenle örnek miktarının artırılması bağıl gözlenebilirlik sınırını genişletmek için faydasızdır. Zenginleştirme için aşırı derecede büyük örnek miktarı kullanılması gereksiz zaman kaybına sebep olur. Ultra saf metal ve metal bileşikleri, bazı örnek çeşitleri ve diğer doğal ve yapay maddeler ya çok pahalıdır ya da sadece çok küçük miktarlarda elde edilebilir.

2.2. İnorganik Eser Element Analizlerinde Zenginleştirme Teknikleri

Teknoloji ve tıptaki gelişmelere bağlı olarak $\mu\text{g}/\text{kg}$ veya ng/kg düzeyindeki eser elementlerin bile tayin edilmesi gerekmektedir. Bu düzeydeki derişimleri tayin edecek enstrümental yöntemlerin yaygın olmaları ve çoğu durumda matriks (ilgilenilen eser elementin dışında kalan maddeler) bileşenlerinin girişimleri nedeniyle uzaklaştırılmalarının gerekmesi zenginleştirme ve ayırma yöntemlerinin önemini artırmaktadır. İnorganik eser elementlerin zenginleştirilmelerinde kullanılan bazı yöntemler aşağıda sıralanmış; çalışmada kullanılan SPE yöntemi hakkında geniş bilgi bir sonraki kısımda verilmiştir.

1. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi
2. Elektroliz ile biriktirme yöntemi
3. Uçuculaştırma yöntemi
4. İyon değiştirme yöntemi
5. Birlikte çöktürme yöntemi
6. Flotasyon yöntemi
7. Katı faz özütleme yöntemi (SPE)

Eser elementler için çeşitli derişim birimleri; mg/kg , mg/L , $\mu\text{g}/\text{kg}$, $\mu\text{g}/\text{L}$, ng/kg veya ng/L kullanılır.

Günümüzde ng/g ve hatta pg/g seviyesindeki eser elementler zenginleştirildikten ve/veya buldukları ortamdan ayrıldıktan sonra uygun analitik teknikler kullanılarak yeterli doğruluk ve kesinlik ile tayin edilebilmektedir.

Eser bileşen tayini yapılacak örnek hazırlandıktan sonra ya doğrudan ya da çözme işleminden sonra tayin yapılır. Çözme işleminden sonra da ya doğrudan ya da zenginleştirme işleminden sonra tayin yapılır.

İnorganik eser analizlerde analitik sonuçların kesinliğini ve doğruluğunun yeterli olması için söz konusu eser bileşenlerin kayıplarının en aza indirilmesi gerekir. Örnek toplanmasından tayin basamağına kadar bütün analitik basamaklar süresince kayıplar ve diğer kaynaklardan gelebilecek kirliliklerin en az seviyeye indirilmesi için büyük özen gösterilmesi gerekir. Ayrıca, örnekle beraber bulunan inorganik ve organik maddelerden kaynaklanan girişimler analitik sonuçlarda hataya neden olabilir. Bu hatalar genellikle 1 ppm'nin altındaki derişim seviyelerinde çok daha etkili olup anlamsız verilerin elde edilmesine neden olmaktadır.

Bazı tekniklerde 10^{-9} - 10^{-12} g, hatta bazı elementler için 10^{-15} g gibi küçük miktarlar tayin edilebilmesine rağmen, bu tayin tekniklerinin doğrudan uygulanmaları zor veya imkânsızdır. Bu nedenle genellikle doğrudan kullanılmazlar. Çünkü,

1. Analiz edilecek eser elementlerin derişimi yöntemin tayin sınırının altında olabilir,
2. Örnekte birlikte bulunan bileşikler girişim yapabilir,
3. Örnek yüksek oranda toksik, radyoaktif olabilir veya çözünürleştirilmesinin maliyeti yüksek olabilir,
4. İlgilenilen eser elementler örnekte homojen olarak dağılmamış olabilir,
5. Kalibrasyon için gerekli olan uygun standart örnekler olmayabilir,
6. Örneğin kimyasal veya fiziksel durumu doğrudan tayin için uygun olmayabilir.

2.2.1. Katı faz özütleme yöntemi (SPE)

Katı faz özütleme yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem ile tayin edilecek tür hem kendi ortamından uzaklaştırılabilir hem de zenginleştirilebilir. Zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili yöntemlerden biridir. SPE, kan, serum, idrar su, toprak, organik kirleticiler gibi biyolojik, farmasötik ve çevresel örneklerin yanında ve gıda örnekleri de dahil bir çok matriksin analizinde kullanılan örnek hazırlama yöntemlerinin başında gelmektedir (Türker, 2009; Yavuz ve Aksoy, 2006; Soriano, 2001).

Katı faz üzerinde eser bileşenlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı fazın karakterine ve eser türlerin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. Zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde katyon ve anyon değiştirici reçineler kullanıldığı gibi şelat yapıcı iyon değiştiriciler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex-100, C-18, oktadesil bağlı silika-jel, selülozik iyon değiştiriciler sayılabilir (Türker, 2009).

SPE yönteminde maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki fonksiyonel gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanır. Analizi yapılacak madde molekülleri tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve van der Waals bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur (Yavuz ve Aksoy, 2006).

2.2.1.1. SPE yönteminin avantajları

Katı faz özütleme yöntemi kolonda uygulandığında, analizi yapılacak örnek çözeltisi katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca geçebilir. Tutunan türler bir

organik çözücü veya bir başka uygun geri alma çözeltilisinin küçük bir hacmi ile hızlı kolondan alınır.

Katı faz özütleme yönteminde geri alma çözeltisi olarak inorganik ve organik çözücüler kullanılır; bu çözeltilerin miktarı genellikle 10 mL'yi aşmaz. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurur; ayrıca, tayin edilecek türün kirlenme riski artar. Katı faz özütlemesi yönteminde katı faz gerekli rejenere ve temizleme işlemlerinden sonra tekrar kullanılabilirliği gibi yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir.

Katı faz özütlemesi işlemleri, akışa enjeksiyon tekniği ile kolaylıkla birleştirilebilmektedir. Bu nedenle zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır. Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir.

SPE, çok pratik ve bütün laboratuarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur. Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir.

SPE yönteminde en az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir.

Tüm duyarlı kromatografik ve spektroskopik (HPLC, GC, TLC, UV veya IR gibi) yöntemler için numune ön-hazırlama işlemi olarak SPE kullanılabilir. Son yıllarda duyarlı modern aletlerin gelişmesiyle, numunenin özenle ve saf hazırlanarak analize uygun hale getirilmesi kolonların korunması açısından gerekli olmuştur.

SPE yöntemi sahip olduğu avantajlar sayesinde özellikle çevre ve gıda, analitik biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarda günümüzde en fazla kullanılan örnek hazırlama yöntemlerinden birisi haline gelmiştir (Yavuz ve Aksoy, 2006; Türker, 2009).

Zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde SPE yöntemi genelde üç farklı şekilde uygulanır. Bunlar, kolon tekniği, çalkalama (kesikli sistem) tekniği ve yarı geçirgen disk ile süzme tekniğidir.

2.2.1.2. Kolon tekniği

Katı faz özütlemesi yönteminde en yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. Eser element zenginleştirmelerinde genellikle 100–500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Bu teknikte kullanılan örnek hacmi, çoğunlukla tayin edilecek türün derişimine bağlıdır; genellikle 2 L'den daha azdır. Kolonda alıkonan tayin edilecek tür, küçük geri alma çözeltisi ile geri kazanılabilir; böylelikle 1000 kata varan zenginleştirmeler yapılabilir.

2.2.1.3. Çalkalama tekniği (kesikli sistem)

Bu teknikle tayin edilecek elementin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi (adsorban) katılarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözeltiden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri kazanıldıktan sonra tayin edilir. Katı fazdaki eser elementler, geri kazanılmadan doğrudan da tayin edilebilir. Bu tür tayinlerde adsorbanın uygun bir çözücü ile çözelti haline dönüştürülmesi gereklidir.

2.2.1.4. Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği

Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniğinde örnek çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun bir geri alma çözeltisi ile geri kazanılır ve tayin edilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlere uygulanır.

2.3. Eser Element Analizinde Kullanılan Yöntemler

Günümüzde; eser metallerin ve metalloidlerin kimya, çevre, gıda, tıp, tarım, eczacılık vs. gibi alanlarda kullanılmak üzere; güvenilir, doğru, tekrarlanabilir sonuçların alınabildiği, rutin analizler için uygun, seçiciliği yüksek, hızlı ve ekonomik olan yeni analiz tekniklerin geliştirilmesi çalışmalarını yoğun bir şekilde devam ettirmektedir. Bu analiz tekniklerinden; Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (FAAS), Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi

(ETAAS), Atomik Floresans Spektrometrisi (AFS), İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES), İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), Yüksek performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), X-ışını Absorpsiyon Spektrometrisi ve X-ışını Floresans Spektrometrisi teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Beauchemin, 2006).

2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik spektroskopi teknikleri içerisinde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), 1950'lerden beri seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. AAS jeolojik, biyolojik, metalurjik, cam, çimento, yağ, sediment, farmakolojik ve atmosferik örneklerdeki eser metal analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Elektromanyetik spektrumun UV ve Görünür bölgesinden seçilen ışımın, gaz haline getirilmiş temel enerji düzeyindeki atomlar tarafından absorplanması ilkesine dayanır.

Lambert-Beer yasasına göre, Absorplanan ışın miktarı

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

eşitliğiyle verilmektedir. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan türlerin derişimi ile doğru orantılıdır. Farklı derişimlerdeki bir dizi analit çözeltileri için okunan Absorbans değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak nicel analiz yapılır. Atomların absorpladıkları ışının dalga boyu, element türü için karakteristik olduğundan karışımdaki maddelerin nitel analizi bu dalga boyunda absorpsiyon yapıp yapmadıklarından faydalanarak gerçekleştirilir.

AAS' de çeşitli ışık kaynakları kullanılmakla birlikte, yaygın olarak oyuk katot lambaları kullanılmaktadır. Oyuk katot lambaları düşük basınçta (birkaç mm Hg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Lambadaki katot, oyuk bir silindir şeklinde olup analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış teldir (Soylak, 2007).

Anot ile katot arasına 100 - 400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar, katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır. Atomlar, enerjili iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışın yayarlar. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrometreye yerleştirilmesi gerekir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayinlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşenlerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır (Türker, 2009).

Atomlaştırıcının temel fonksiyonu, örnekteki analite ait molekül veya iyonlardan tayin edilecek elementin temel haldeki atomlarını oluşturmaktır. Bu, tüm atomik spektroskopik tekniklerde en güç ve en kritik işlemdir. Çünkü tayinin duyarlılığı atomlaştırıcının etkinliğine bağlıdır. AAS' de üzerinde en çok çalışılan ve en yaygın kullanılan atomlaşma tekniği örneğin çözelti halinde alev püskürtülmesidir (Lajunen, 1992). Örnek çözeltisi alev püskürtüldüğünde çözücünün buharlaşması ile çözelti damlacıkları kurur. Buharlaşma hızı damlacıkların boyutuna ve çözücü cinsine bağlıdır. Oluşan katı tanecikler, alev sıcaklığının etkisi ile çeşitli değişikliklere uğrayabilirler. Organik maddeler yanar, inorganik bileşenler ayrışırlar, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözücünün buharlaşması ile oluşan gaz halindeki moleküller atomlarına ayrılmaya başlar. Bu bir denge tepkimesidir ve buna paralel olarak yürüyen birçok tepkime de söz konusu olduğundan alevdeki olaylar genellikle çok karmaşıktır (Soylak, 2007).

AAS' de kullanılacak bir alev, optik olarak geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve eğer mümkünse atomlaşma nicel olmalıdır. Tam olmayan atomlaşma, yalnızca daha az atom oluşmasına yol açmaz,

aynı zamanda katı ve sıvı taneciklerin oluşmasına yol açarak alevde ve dolayısıyla ışık yolunda ışık saçılmasına sebep olur. Ayrıca ayrılmamış moleküller, geniş bir spektral aralıkta absorpsiyon yaptıklarından spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olurlar.

2.3.1.1. Temel Kurallar

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz fazındaki serbest atomların üzerlerine düşen ışınları absorplamasına dayanır. E_0 temel enerji seviyesindeki bir atom, $h\nu$ enerjili bir foton absorplarsa, E_i uyarılmış enerji seviyesine geçer. Bu olaya atomun uyarılması denir ve geçişe ait enerji değeri Planck eşitliğiyle hesaplanır:

$$E_i - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

Burada;

h : Planck sabiti, $6,626 \cdot 10^{-34} \text{J s}$

c : Işık hızı, m/s

ν : Absorplanan ışının frekansı, s^{-1}

λ : Absorplanan ışının dalga boyu, m

dir.

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması için, temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına denk enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Diğer taraftan Lambert, homojen bir ortamdan geçen ışın şiddetinin, ışınların geçtiği yöndeki ortamın kalınlığıyla üstel şekilde azaldığını, ancak ortama gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranının gelen ışınların şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur.

$$I = I_0 e^{-k'd}$$

Burada;

I_0 : Ortama gelen ışının şiddeti,

I : Ortamı terk eden ışının şiddeti,

d : Ortamın kalınlığı (ışının ortamdan geçtiği yol),

k' : Absorpsiyon katsayısı, dalga boyuna ve ortama bağlı bir katsayıdır.

Üzerine ışının düştüğü ortam absorpsiyon yapan bir maddenin çözeltisi ise, absorpsiyon katsayısı derişim ile orantılıdır.

$$k' = k'' C$$

Lambert tarafından ortaya atılan ve Beer tarafından geliştirilen maddelerin ışın absorpsiyonuyla ilgili bu yasa,

$$\ln (I_0 / I) = k''d C$$

$$k = k'' / 2,303$$

$$A = \log (I_0 / I) = k d C$$

şeklinde verilmekte ve günümüzde hala geçerliliğini korumaktadır.

Burada;

A : Absorbans,

C : Absorpsiyon yapan türün derişimi,

k : Absorpsiyon katsayısı (Derişim molarite olarak alındığında molar absorpsiyon katsayısı, ϵ , adını alır)

Absorpsiyon, temel haldeki atomların enerji absorplayarak uyarılmış hale geçmeleri esasına dayandığından, absorpsiyon şiddeti de esas olarak temel haldeki atomların sayısına bağlı olarak değişir. Belirli bir sıcaklıkta gaz fazında bulunan atomlardan ne kadarının uyarılmış halde olduğu aşağıda verilen Boltzmann eşitliğiyle hesaplanır.

$$N_u = N_o g_u / g_o e^{-\Delta E / k T}$$

Burada;

N_u, N_o : Sırasıyla uyarılmış ve temel haldeki atomların sayısı,

k : Boltzmann sabiti,

ΔE : Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı,

T : Mutlak sıcaklık,

g_u, g_o : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin istatistik ağırlıklarıdır.

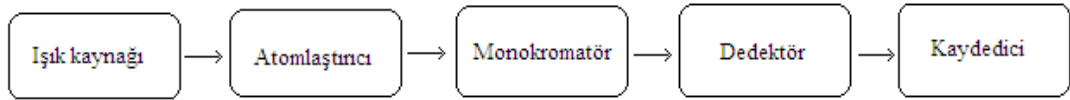
Boltzmann eşitliğine göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel seviyedeki atom sayısı azalır. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde, temel seviyedeki atom sayısının fazla olması istendiğinden, atomlaşma sıcaklığı belirlenirken, bu sıcaklığın çalışılan element atomlarını atomlaştırmasına fakat uyarmamasına dikkat edilmelidir. Genellikle, 3000 K'den düşük sıcaklıklarda ve 500 nm'den daha düşük dalga boylarında uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Bu nedenle temel seviyedeki atom sayısı ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir.

2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeyindeki atom sayısına bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektrometrisi 60' tan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir yöntemdir. Atomik absorpsiyon pikleri çok dardır (10^{-5} nm). Ancak, doğal genişleme, Doppler ve basınç genişlemeleri gibi bazı yan etkileri bu pikleri genişletir.

Atomik absorpsiyonun ölçülmesinde kullanılan spektrometreler, esas olarak; Şekil 2.1.

1. Atomlar tarafından absorplanacak ışınları yayan ışın kaynağı,
2. Deney numunesinden serbest atomların oluşmasını sağlayan atomlaştırıcı,
3. Dalga boyu seçicisi (monokromatör),
4. Işın sinyallerini algılayan ve elektrik akımına dönüştüren elektronik devreler (dedektörler),
5. Bilgisayar vb. yardımcı donanımdan meydana gelir.



Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması

Atomik absorpsiyon cihazlarının en önemli kısımlarından biri absorplanacak ışınları yayan ışın kaynaklarıdır. Bu kaynaktan atomlaştırıcı ortamına tek dalga boylu ışın gönderilmesine rağmen, atomlaştırıcı ortamından ilâve ışınların yayılması nedeniyle çok dalga boylu ışınlar da oluşmaktadır. İdeal bir atomlaştırıcının emisyon yapmaması gerekirse de, bunun sağlanması pratik olarak pek mümkün değildir.

Absorpsiyon ölçmelerinde atomlaştırıcı tarafından yayılan ışınların etkisini gidermek için tek ışın demetli alternatif akımlı sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerde; ışın kaynağı ile atomlaştırıcı arasına konan bir ışın kesici, kaynaktan gelen ışınları dedektöre kesikli olarak gönderirken, atomlaştırıcıda oluşan ışınlar dedektöre sürekli ulaşır. Kesikli gelen ışınlar dedektörde bir alternatif akım oluşturmakta ve elektronik devrelerde de sadece bu akım yükseltilmektedir. Böylece, ışın kaynağından gelen ışın

şiddetinin yanında atomlaştırıcıdan kaynaklanan ışın şiddeti ihmal edilmektedir. Işın kaynaklarından kesikli ışınların gelmesi, kaynağa kesikli akım uygulamakla da sağlanabilir. Günümüzde kullanılan cihazlar bu sistemle çalışmaktadır.

Işın kaynağından gelen ışınların kesikli hale getirilmesi yerine, ışın yoluna yerleştirilen aynalı ışık biçer yardımıyla ışınlar bir kere atomlaştırıcıdan ve bir kere de atomlaştırıcının dışından geçirilmek suretiyle de dedektöre ulaştırılabilir. Bu şekilde alternatif akımlı çift ışın yollu cihazlar yapılmaktadır. Her iki ışın şiddeti birbirine eşit olduğunda dedektörde herhangi bir akım meydana gelmemektedir. Absorpsiyon nedeniyle ışın şiddetlerinin oranı değiştiğinde dedektörde bir akım üretilmekte ve bu akım yükseltilecek ölçülmektedir. Bu sistemde çift ışın demeti kullanılması nedeniyle kararlılığı tek ışın demetli sistemlere göre daha iyi, fakat ışın demetinin ikiye ayrılması yüzünden yayılan ışın şiddetinin azalması nedeniyle de analitik duyarlık daha düşüktür (Türker, 2009).

2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyonu temel alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0.002–0.005 nm) sebebiyle oldukça seçicidir. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekir. Bu nedenle atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemde absorpsiyon piklerinden daha dar bant genişliği olan ışın kaynakları kullanılır.

Kaliteli monokromatörler bile, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede etkin bant genişliğine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri kaçınılmazdır. Üstelik bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri küçüktür. Çünkü monokromatör slitinden geçen ışının yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorplanır.

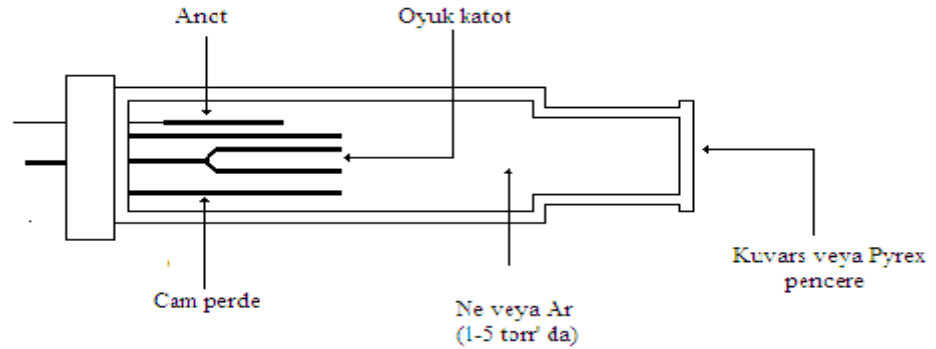
Her tayin elementi (bazen element grupları) için ayrı bir lamba gerektirmesi bu yöntemin en büyük yetersizliğidir (Türker, 2009).

Atomik absorpsiyon ölçmelerinde kullanılan ışın kaynakları aşağıda listelenmiştir:

1. Oyuk katot lambaları
2. Elektrotsuz boşalım lambaları
3. Buhar boşalım lambaları
4. Alev
5. Sürekli ışın kaynakları

2.3.3.1. Oyuk Katot Lambaları

AAS' de çeşitli ışık kaynakları kullanılmakla birlikte, yaygın olarak oyuk katot lambaları kullanılmaktadır. Oyuk katot lambaları düşük basınçta (birkaç mm Hg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır (Şekil 2.2). Lambadaki katot, oyuk bir silindir şeklinde olup analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış teldir (Soylak, 2007).



Şekil 2.2. Bir oyuk katot lambasının yan kesiti

Anot ile katot arasında 100 - 400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar, katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır. Atomlar, enerjili iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışın yayarlar. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrometreye yerleştirilmesi gerekir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayinlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot,

incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşenlerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır (Türker, 2009).

2.3.3.2. Sürekli ışın kaynakları

Son yıllarda, oyuk katot lambalı (Line Source) AAS (LS FAAS)'lere bir seçenek olarak tek lambanın kullanıldığı yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı AAS (HR-CS FAAS) cihazları geliştirilmiştir. Tayini mümkün olan tüm analitler için gerekli olan tüm dalga boylu ışınlar tek lamba ile sağlanmakta ve böylece lamba maliyeti düşürülmektedir. Sürekli ışın kaynağı olarak 185-900 nm arasında şiddetli ışın yayan ksenon ark lambası kullanılmaktadır. Bu cihazla, tek lamba ile ardı ardına alevli ve hidrürlü sistemde çoklu element analizleri mümkün olmaktadır. Sahip olduğu detektör sistemiyle dalga boyuna/piksele karşı absorpsiyon spektrumunda analitik hattın 0.3 nm'lik alan içerisindeki çevresi görüntülenmekte ve böylece yöntem geliştirmede spektral girişimler tespit edilebilmektedir (Welz, 2007). Çok kısa zamanda oluşup bozulan bazı radyoaktif elementlerin oyuk katot lambaları üretilmediğinden, bu tür elementlerin de tayini HR-CS FAAS ile mümkün olmaktadır. İzotop elementlerin karakteristik dalga boylarında analizler de mümkün olmaktadır. Bazı ekipmanlar kullanılarak 185-900 nm arasında moleküler absorpsiyon spektrumlarından fosfor, Kükürt ve halojenler gibi metal dışı moleküllerin tayini gerçekleştirilebilir. Sürekli ışın kaynaklarında element tayinleri için en önemli problem kaynaktan gelen ışının emisyon hattının, analitin absorpsiyon hattından daha geniş olması ve bunun sonucunda analit iyonlarının gelen ışının çok az bir kısmını absorplamasıydı. Günümüzde bu sorun yüksek çözünürlüklü double-echelle monokromatörlerin geliştirilmesiyle çözülmüştür. Bu monokromatör 200 nm'de 2 pikometre çözünürlüğe sahip olduğundan analitin absorpsiyon hattını net bir şekilde ayırabilmekte ve bunu foto diyot serisine sahip yüksek UV duyarlı CCD (charge coupled device) detektöre aktarabilmektedir. HR-CS FAAS' de LS-FAAS'lere göre daha düşük zemin sinyali ve daha yüksek analit sinyali elde edilerek,

taini yapılacak elementler için tayin sınırı yaklaşık 5-7 kat azaltılmıştır (Welz, 2010).

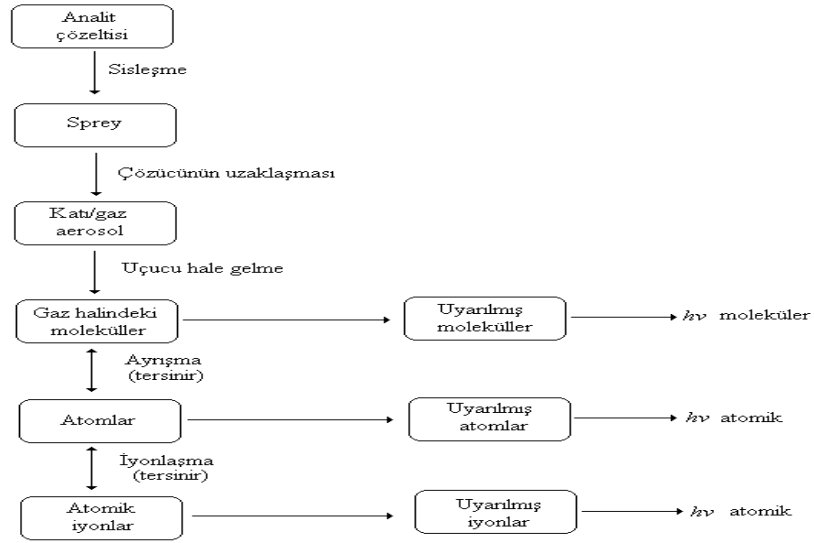
2.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. AAS' de analizin başarısı atomlaşmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Atomlaştırıcılar 5' e ayrılır:

- a. Alevli Atomlaştırıcı
- b. Alevsiz Atomlaştırıcı
- c. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma
- d. Hidrür Atomlaştırma
- e. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

2.3.4.1. Alevli Atomlaştırıcı

Alevde termal ve indirgenme etkileriyle analiz elementi atomlaşır. Alevli atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenlerle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 2.3' de belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler sonucunda, alev spektroskopisinde, atomlaştırma, en kritik basamaktır ve yöntemin kesinliğini de bu basamak etkiler.

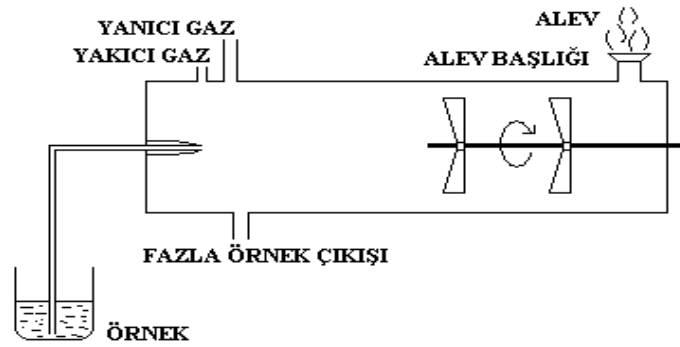


Şekil 2.3. AAS' de Atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları

Alevli AAS' de alevin oluşturulduğu iki tür karıştırıcı kullanılır:

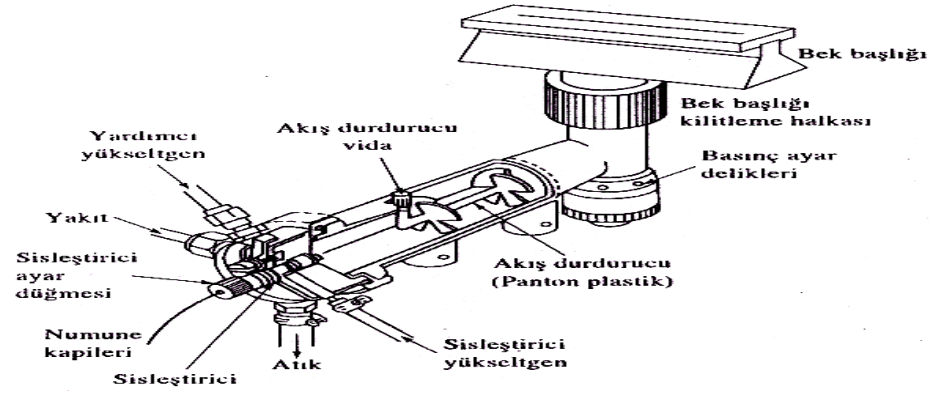
- Ön Karıştırmasız Yakıcılar
- Ön Karıştırmalı Yakıcılar

Bunlardan önkarıştırmalı yakıcılar son zamanlarda üretilen cihazlarda en çok kullanıldığından ön karıştırmalı yakıcılar aşağıda ayrıntılı açıklanmıştır. Ön karıştırmalı yakıcılarda örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol, yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır. Şekil 2.4' de ön karıştırmalı sistemin şeması görülmektedir.



Şekil 2.4. AAS' de Ön karıştırmalı yakıcı

Şekil 2.4' de görülen ön karıştırmalı bir yakıcıya sahip olan laminar akışlı bekte, uzun bir ışın yolunun bulunması duyarlılığın ve tekrarlanabilirliğin daha iyi olmasını sağlar. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekilmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Şekil 2.5' deki laminar akışlı bekler, bu tehlikeye karşı, basınç ayar delikleri ile donatılmıştır.



Şekil 2.5. AAS' de Laminar akışlı başlık

Alevli AAS'de hassas ve doğru analizler yapabilmek için alev şartlarının doğru olarak tespiti gerekir. Bek alevlerinde yükseklik ve genişliğe bağlı olarak alevin sıcaklığı ve bileşimi değişir. Bu nedenle tayin elementinin serbest atomlarının ve oksitlerinin oluşumuna ve çözeltideki anyonlara bağlı olarak absorpsiyonun ölçüleceği uygun alev profili seçilir. Absorpsiyon ölçümü kolaylıkla serbest atomları oluşturulan ve hemen yükseltgenen elementler (Mg gibi) için bekin dip kısmında, serbest atomların oluşumu ve yükseltgenmeleri geç olan elementler (Ag gibi) için alevin üst kısmında ve diğer elementler için de bu özelliklerine bağlı olarak alevin uygun bölgesinde yapılır. Alevi oluşturan gazların oranının da absorpsiyon ölçmelerinde büyük bir önemi vardır. Alevlerde genellikle yakıcı gaz stokiometrik orandan fazla kullanılmakta ve bu durumda ortamda fazla oksijen bulunmaktadır. Kararlı oksitlerinin oluşumu nedeniyle atomlaşma verimi azalan elementlerin analizine ortamda oksijenin kalmaması için, yakıcı gaz stokiometrik orandan daha az kullanılmalı ve yakıtın tamamı yanmayacağı için de gerekli önlemler alınmalıdır (Türker, 2009).

2.3.5. Alev Tipleri

Yakıcı gaz olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700–2400 °C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozunan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitröz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, yakıcı gazlarla 2500–3100 °C sıcaklık oluşturur.

Çizelge 2.1’ de belirtilen yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye doğru ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir ve kararlı bir hal alır. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşılır. Bu faktörler, yanıcı/yakıcı karışımının akış hızını kontrol etmenin önemini gösterir. Bu akış hızı, yanıcı ve yakıcı gazın cinsine büyük ölçüde bağlıdır.

Çizelge 2.1. Alevin özellikleri

Yanıcı	Yakıcı (Yükseltgen)	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz oksit	2600-2800	285

2.3.6. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar

Alevli spektroskopide kontrolü gerekli olan önemli bir değişken, yükseltgen ve yanıcı gazlarının akış hızlarıdır. En uygun atomlaşma koşulları, deneysel olarak her iki gazın akış hızları geniş bir aralıkta değiştirilip ayarlanarak bulunur. Yanıcı ve yükseltgen, uygun stokiyometrik oranlarda karıştırılır. Bununla beraber kararlı oksitler oluşturan metal tayinleri için, yanıcının aşırısını içeren bir alev daha uygundur.

Akış hızları, genelde cihazdaki çift diyaframlı basınç düzenleyiciler ve iğneli

musluklar ile kontrol edilir. Akış hızlarının ölçümünde en yaygın kullanılan düzenek rotametredir. Rotametre, dikey konumlandırılmış, ucu aşağıda, konik, saydam ve taksimatlı bir borudur. Hafif ağırlıkta, konik veya küresel bir şamandıra gaz akışı ile kaldırılır; onun dikey pozisyonu akış hızının göstergesidir.

2.3.7. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

Monokromatörler, oyuk katot lambasının yaymış olduğu incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırır. Çok basit bir monokromatör, bile emisyon spektrumu karmaşık elementler için bu ayırmayı sağlayabilir. AAS' de monokromatör olarak prizmadan yapılmış düzenekler kullanılır. Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi farklı dalga boylarındaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülerek, çeşitli dalga boyu değerlerine sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır. Cornu tipi prizmalarda, prizma içinde kırılmaya uğrayan ışık, prizmanın öteki yüzünden çıkarak çeşitli dalga boylarına dağılır. Littrow prizmasında ise, prizmanın bir yüzü Al ayna ile kaplıdır ve prizmaya giren ışık, aynı yüzeyden çeşitli dalga boylarına ayrılarak prizmayı terk eder.

2.3.8. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcı tüpler, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), oluşan gerilimi artıran emisyon katotları (dinotlar) ve anottan ibaret bir vakum fotoselidir. Monokromatörden gelen bir foton fotokatot yüzeyine çarparak bir elektron koparır ve bu elektron uygulanan gerilim farkı ile birinci dinota doğru çekilir ve dinot üzerine gerilimle orantılı kinetik enerji ile çarpar. Bu dinotdan çok sayıda ikincil elektron fırlar. Bu ikincil elektronlar hızlandırılarak ikinci dinoda çarparlar ve çok fazla sayıda elektron fırlatırlar. Bu işlem devam ederken sonuçta çok sayıda elektron anoda ulaşır ve devreden okunabilecek seviyede akım geçer. Devreden geçen akım, dedektöre düşen ışık şiddeti ile orantılıdır. Fotoçoğaltıcıların kullanıldığı spektral bölge, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakanın ve ışığı geçiren malzemenin cinsine bağlıdır. En çok kullanılan malzeme Cs-Sb türü katottur. Yazıcı

veya bilgisayarlar ile dedektörlerden alınan sinyal, tayin elementinin absorpsiyonu, derişim vb. şekilde okunur.

2.3.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı

Atomik absorpsiyon cihazlarının tek ve çift-ışın yollu türleri mevcuttur. Genelde cihaz, analizini duyarlılığını azaltan veya girişim yapan diğer çizgilerden, ölçüm çizgisini ayırmak için yeterli dar bant genişliği sağlayabilmelidir. Görünür bölgede birkaç geniş aralıklı rezonans çizgisine sahip olan alkali metallerin bazıları için bir cam filtre yeterlidir. Her bir element için ayrı bir filtre ve kaynak kullanılır. 22 metalin analizinde yeterli sonuçlar alındığı bilinmektedir. Birçok cihaz, 1 A° mertebesinde bant genişliğine ulaşılabilen iyi kalitede ultraviyole- görünür bölge monokromatörüyle donatılmıştır.

Çoğu atomik absorpsiyon cihazlarında fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Elektronik sistem, alevden gelen sürekli sinyal ve kaynaktan gelen modüle sinyal arasındaki ayırmayı yapacak durumdadır. Günümüzde pek çok cihaz verileri işlemek, kontrol etmek ve cihaz değişkenlerinin kontrolü için kullanılan mikrobilgisayar sistemlerine bağlıdır.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel analizler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, numune kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği, atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementinin soğurma sinyalini pozitif veya negatif yönde etkilemesi, örneğin referans maddeye göre herhangi farklı bir davranış sergilemesine yol açar. Bu şekilde sonucu etkileyen tüm etkenler girişim olarak adlandırılır. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak;

- Kimyasal Girişimler,
- İyonlaşma Girişimleri,
- Spektral Girişimler,
- Zemin Girişimleri,
- Fiziksel Girişimler olarak sınıflandırılabilirler.

2.4.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemlerden dolayı oluşur. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Bunlardan biri zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşması ve bu moleküllerin tam olarak ayrışmasıyla meydana gelen girişimler, diğeri ise serbest atomların ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek başka formlara dönüşmesiyle oluşur.

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden en önemlisi, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle tepkimeye girmesidir. Serbest metal atomlarıyla alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu girişimin sonucu olarak; 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturduklarından tayin edilemezler. Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarda göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi düşük bulunacaktır. Buna karşılık standarda göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artışı gözlenecek ve derişimde pozitif bir hata oluşacaktır.

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesiyle uzaklaştırılabilir, bunun dışında girişimler kimyasal olarak da giderilebilir. Girişim yapan iyonlar standart çözeltiliye eklenir ve bu şekilde, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilebilir. Diğeri bir şekilde oluşan girişimin giderilmesinde, girişim yapan anyon, örnek çözeltilisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanabilir veya tayin edilecek katyon kompleks içinde tutularak bu şekilde kimyasal girişim giderilebilir (Yıldız, 1993).

Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygındır. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle minimuma indirilebilir.

2.4.2. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle yüksek sıcaklıktaki alevde birçok element az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metaller hava/asetilen alevinde önemli ölçüde

iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişimi giderilmesi için örnek ve standart çözeltilerine potasyum ve sezyum gibi kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir (Yıldız, 1993; Kılıç, 1996).

2.4.3. Spektral Girişimler

Spektral engellemeler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti alevine püskürtülerek absorban ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin tek-ışın yollu cihazda olduğu gibi, çift-ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir. Çünkü referans ışını alev içinden geçemez.

Absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksi ise daha büyük sorunlarda ortaya çıkar. Bu durumda, geçen ışın gücü P , matriks bileşenleri tarafından azaltılır, fakat gelen ışın gücü P_r , azaltılmaz. Sonuçta absorbansta, dolayısıyla konsantrasyonda pozitif hata olur. Absorpsiyondan ileri gelen potansiyel matriks girişiminin bir örneği, toprak alkalilerin karışımında, baryum tayininde görülür. Atomik absorpsiyon analizinde kullanılan baryum çizgilerinin dalga boyu, Ca(OH)_2 ' den kaynaklanan geniş absorpsiyon bandının merkezinde yer alır. Baryum analizinde, kalsiyumun girişim yapacağı açıktır. Bu özel problem, Ca(OH)_2 ' nin bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yükseltgen olarak hava yerine nitroz oksidin seçilmesiyle kolayca yok edilir.

Ti, Zr, W gibi refrakter oksitler veren bazı metallerin derişik çözeltileri alev püskürtülünce, atomlaşma ürünleri arasında, ışınları saçabilen katı tanecikler de oluşur. Böyle hallerde de spektral girişim görülür. Katı taneciklerin boyutu, ışının dalga boyundan büyükse, bu saçılmalar olur. Saçılmadan ileri gelen girişimler, numunenin organik türler içerdiği veya numuneyi çözmede organik çözücüler kullanıldığında da bir problem olabilir. Burada, organik matriksin tam olmayan

yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler oluşturur.

Alev atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, fazla karşılaşmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenir. Eğer girişimin kaynağı bilirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir.

2.4.4. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltiye fazla miktarda tuz eklenirse daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır.

Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtülmeleri daha kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi, sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını sağlar. Fiziksel engellemeler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir.

2.4.5. Zemin Girişimleri

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorptması analizde çok ciddi sorunlara neden olur. Bu durum alevsiz AAS' de en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır. Absorpsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorptması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırmalarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir.

2.5. Analiz Metodlarında Bazı Analitik Terimler

2.5.1. Gözlenebilme Sınırları

Çizelge 2.2'nin ikinci ve üçüncü sütunlarında, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilebilen elementlerin birçoğu için gözlenebilme sınırları, diğer

sütunlarda da karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla diğer atomik yöntemler için gözlenebilme sınırları verilmiştir.

Birçok element için, alev atomlaştırılmalı atomik absorpsiyon spektrometrisinin gözlenebilme sınırları 1-20 ng/ml (0.001-0.020 ppm) aralığında bulunur. Elektrotermal atomlaştırmada, ise 0.002-0.01 ng/ml' dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

Çizelge 2.2. Bazı elementlerin farklı metotlarla gözlenebilme sınırları (ng/ml)

Element	AAS Alev	AAS Elektrotermal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,2	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0.1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

2.5.2. Doğruluk ve Kesinlik

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Diğer taraftan, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E=X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde (%) bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir;

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100$$

Kesinlik ise; ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir.

Analiz sayısı 20' den az olan veriler için kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma; X ortalama değer olmak üzere şu eşitlikle verilir;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N - 1}}$$

Analiz sayısı 20' den fazla olan veriler için standart sapma; yine X ortalama değer olmak üzere;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N}}$$

eşitliğiyle verilir.

Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk, bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar.

2.5.3. Tayin Sınırı

Kullandığımız alet ile belirleyebildiğimiz minimum derişim değeridir. Gözlenebilme sınırı, kör değerın standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimlere güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağılı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Bu değer tayin sınırı olarak adlandırılır.

2.5.4. Dinamik Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştii aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilir.

2.5.5. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır.

2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz

AAS ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Lambert- Beer yasasına dayanır. Yani ortama gelen ışıma şiddetinin, I_0 , ortamdaki çıkan ışıma şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A , ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. AAS' de nicel analiz yapılırken;

- I. Kalibrasyon (çalışma) eğrilerinden,
- II. Standart ilave yönteminden faydalanılır.

2.6.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorbansın doğrudan derişimle orantılı olduğu Lambert-Beer yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple, periyodik olarak, numunenin derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır.

Atomlaşma ve absorbans ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değişken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirilirken, bir dizi standart çözeltinin absorbansı ölçülmelidir.

2.6.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması

Standart ilave yöntemi, numune matriksi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini belirlemek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması her zaman mümkün olmayabilir. Matriks etkisinin büyük ölçüde var olduğu karmaşık numunelerin analizinde standart ilave yöntemleri özellikle yararlıdır. Değişik standart ilave yöntemleri vardır. En yaygın kullanılan yöntemde, aynı miktarda alınan numune kısımlarına artan oranda standart ilavesi yapılır. Ölçüm yapılmadan önce çözeltiler belirli bir hacime seyreltilir. Numune miktarının sınırlı olduğu durumlarda, belirli bir miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Ölçümler orjinal çözeltilerde ve her bir ilaveden sonra numune ile standardı içeren çözeltide ayrı ayrı yapılır.

2.7. Kromun Önemi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Krom, gümüş gibi parlak, mavimsi beyaz, periyodik tablonun VI-B grubunda yer alan bir geçiş elementidir. Metalik bir element olup, atom numarası 24, atom ağırlığı 51,996 g/mol dur. Erime noktasının 1857 °C oluşu nedeniyle, metallere sertlik sağlamaktadır (ansiklopedi.turkcebilgi.com).

Krom, metalürjide sert, dayanıklı alaşımlar yapımında ve kimya sanayisinde kullanılır. Yaygın kullanımı neticesinde krom, hava, toprak ve su için tehlikeli kirleticilere dönüşerek hava, gıda, içecek, ilaç vb. yollarla insanlara geçebilmektedir. Krom çeşitli ortamlarda farklı oksidasyon basamaklarında bulunabilmektedir. Cr(VI), Cr(III)' e göre oldukça toksiktir. Cr(III) canlı organizmanın özel fonksiyonlarını yürütebilmesi için gerekli bir elementtir. Suda çözünen Cr(VI) hücre membranından kolay geçebildiğinden, mutojenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı A grubu kanserojen madde sınıfına dahildir. Cr(VI) 'ya maruz kalınması sindirim sistemi ve akciğerlerde kanserine neden olabilir (Sudha ve Emilia, 2001; Kaufman, 1970; Browning, 1969). Bu nedenle; çeşitli örneklerde krom düzeyinin

belirlenmesi amacıyla, ilgili bilim alanlardaki birçok araştırmacı tarafından yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Krom doğada +3 değerlikli bulunur, indirgenme reaksiyonuyla +6 değerlik alır. Kromun stabil olmayan ve biyolojik sistemlerdeki kısa omre sahip diğer değerlikteki durumlarına rağmen stabil formları Cr(III) ve Cr(VI)'dir (McGrath ve Smith, 1990). Krom, HCl ve H₂SO₄'de ozünür halde bulunur, HNO₃, H₃PO₄ ve HClO₄'de koruyucu katman formundan dolayı ozünür halde bulunmaz. Sudaki kimyasal türleri; CrO₄²⁻ ya da Cr(OH)₃'dür. Krom doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır(Pais ve Jones, 2000; Guertin vd. 2005; Wang vd. 2010).

Krom özellikle deri işleme fabrikaları, elik işleme endüstrisi, elektrokaplama sanayi, ağaç işleme tesisleri ve yapay gübrelerden yayılan evre için ana kirleticilerden birisidir. Krom ana kaynakları; deri, boya, mürekkep, kumaş boyası, alüminyum, kağıt sanayi vb. endüstrilerdir (Nakiboğlu ve Sevindir, 2005; Ramesh Kumar ve Riyazuddin 2009; Marques vd. 2000; Dog˘utan vd. 2003; Papassiopi vd.2009; Barnowski vd. 1997). Yine krom metali, başta metalurji ve kimya sektoru olmak üzere metal üretim, kaplama, imalat, deri, boya, mürekkep, kumaş boyası, alüminyum vb. endüstrilerde en yaygın olarak kullanılan elementlerdendir (Nakiboğlu ve Sevindir, 2005).

Yaygın kullanımı neticesinde krom, hava, toprak ve su için tehlikeli kirleticilere dönüşmektedir (Carlos vd. 2001; Khasım vd. 1989; Armienta vd. 1995).

WHO, EPA ve Avrupa standartları doğal sularda maksimum 50µg/l Cr(VI)'ya izin vermişlerdir. Bu veriler çeşitli örneklerde krom düzeyinin belirlenmesinin önemini ortaya koymaktadır

Krom, katalizör üretimi ve kullanımı, krom oksit, kaplama ve krom tuzları sanayinde kullanılır. İçme sularında belirtilen sınırları aştığı zaman, deri rahatsızlıklarına ve karaciğer bozukluklarına sebep olur. (Mücevher, 2010).

İçme ve yüzey sularında bulunan ağır metallere kaynaklanan zararları asgariye indirmek amacı ile bazı kuruluşlar tarafından bu metallere sularda bulunabilecek konsantrasyonlarına belli sınırlamalar getirilmiştir (izelge 2.3).

İçme suları için kalite standartları ilk defa 1914 yılında geliştirilmiştir. Nüfus artışı ve hızlı sanayileşmenin sonucu olarak içme suyu kaynağı olan yüzey sularında

kirliliğin artması, 1960 yılında yüzey suları için de gerekli standartların geliştirilmesini zorunlu kılmıştır (Hammer, 1986).

Çizelge 2.3. İçme sularında müsaade edilen maksimum ağır metal Konsantrasyonları

Maksimum konsantrasyon (mg/L)				
Metal	USPHS(a)	WHO(b)	EPA(c)	TSE(d)
Arsenik	0,01	0,05	0,05	0,05
Baryum	1,00	1,00	1,00	-
Kadmiyum	0,01	0,01	0,01	0,005
Krom	0,05	0,05	0,05	0,05
Bakır	1,00	0,05	-	1,50
Kurşun	0,05	0,10	0,05	0,05
Civa	-	-	0,002	-
Selenyum	0,01	0,01	0,01	0,01
Gümüş	0,05	-	0,05	0,05
Çinko	5,0	5,00	-	15,0

a: United States Public Health Service

b: World Health Organization

c: Environmental Pollution Agency

d: Türk Standartları Enstitüsü

Su analizinde, inorganik kromun kontrol edilmesi önem arz etmektedir, kromun kanserojen ve toksik etkisinden dolayı sulardaki derişiminin belirlenmesi gerekmektedir (HE, 2000). Kromatların toksik özelliği, güçlü oksidasyon potansiyeline sahip olmaları ve diffüzyonla hücre membranlarına kolaylıkla girmelerinden kaynaklanmaktadır (Barceloux, 1999).

Kromun% 60'ı böbreklerden, bir kısmı da bağırsaklardan atılır. Çok az bir kısmı anne sütüne geçer. Krom (VI) bileşikleri hücre membranı içinden geçerek, hücre içinde Cr(III) bileşiklerine indirgenir. Kromun sadece trivalent formu biyolojik olarak aktiftir, dokularda kesinlikle altı değerlikli krom formuna yükseltgenmez (Davidson, 1979).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometrisi

Çalışmada metal tayinleri Analytik Jena ContraAA 300 (GLE, Berlin, Germany) Model HR-CS FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Aletsel parametreler cihazların kataloğunda verilen değerlere ayarlanmış; en yüksek analit sinyalinin elde edilebilmesi için alev bileşimi ve alev başlığı yüksekliği araştırılmıştır.

3.1.2. IR spektrometrisi ve Elementel analiz cihazı

Infrared (IR) analizleri Perkin-Elmer Spectrum One Fourier transform cihazı ve elementel analizler ise LECO-932 cihazıyla yapılmıştır.

3.1.3. NMR spektrometrisi

NMR spektrumları Bruker, 300-MHz NMR cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.4. pH metre

Bu çalışmada pH ölçümleri için, WTW marka 720 model dijital pH metre kullanılmıştır.

3.1.5. Cam kolonlar

Çözelti haznesi olarak hacmi 250 mL olan çözelti tankı ve cam kolonlar olarak iç çapı 8 ve 10 mm olan 15 cm uzunluğunda kolonlar kullanılmıştır.

3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Kimyasal Maddeler

Deneyleerde ultra saf su (18,3 MΩ.cm) kullanılmıştır.

3.2.1. Standart metal çözeltileri

Çalışmada, kullanılan metallerin standart çözeltileri, 1000 mg L⁻¹ derişime sahip stok metal çözeltilerinin (Merck) gerekli miktarı 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile uygun hacimlere tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.2.2. Amonyak çözeltisi, 0,1 mol/L'lik

Yoğunluğu 0,91 g/mL olan %25'lik (m/m) amonyak çözeltisinden (Merck) 0,75 mL alınarak ultra saf su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.3. Hidroklorik asit çözeltisi, 2,0 mol/L

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Merck) 41,4 mL alınarak ultra saf su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.4. Hidroklorik asit çözeltisi, 1,0 mol/L

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Merck) 20,7 mL alınarak ultra saf su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.5. Nitrik asit çözeltisi, 2,0 mol/L

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 34,6 mL alınarak ultra saf su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.6. Nitrik asit çözeltisi, 1,0 mol/L

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 17,3 mL alınarak ultra saf su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.7. Etanol

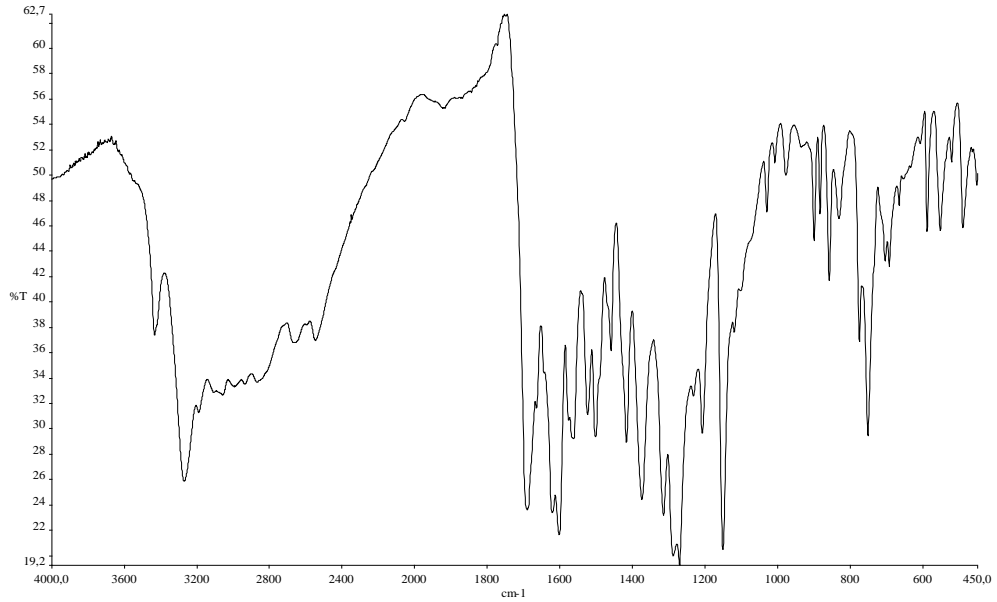
Çalışmalarda susuz (mutlak) etanol (Merck) kullanılmıştır.

3.3. Ligand Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmalarda [(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil]benzoik asit türevi Shiff bazı (AHPMAPDAB) kullanılmıştır. Ligand'ın karakterizasyonu IR, NMR (¹H-NMR ve ¹³C-NMR) ve elementel analiz teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

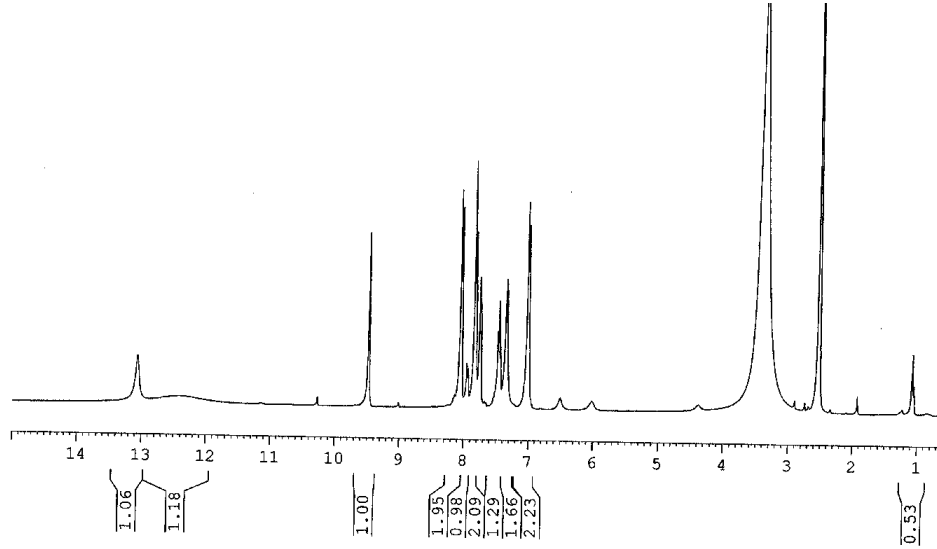
3.3.1. [(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil]benzoik asit türevi Schiff bazının sentezi

0,01 mol (2,47 g) [(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil]benzoik asit ligandı 15 mL DMF'de tepkime balonunda çözülmüş; sonra 0,01 mol (1,23 mL) metanolde seyreltilmiş 2-hidroksibenzaldehit çözeltisi ilave edilerek yaklaşık 4 saat geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Elde edilen 4-[(3-amino-5-[(*E*)-(2-hidroksifenil)metildien]amino)-1H-pirazol-4-il]diazenil] benzoik asitin molekül yapısının (AHPMAPDAB) IR spektrumu (Şekil 3.1), NMR spektrumları (Şekil 3.2 ve 3.3) ve elementel analiz sonuçlarına (Çizelge 3.1) göre Şekil 3.4'deki gibi olduğu bulunmuştur.



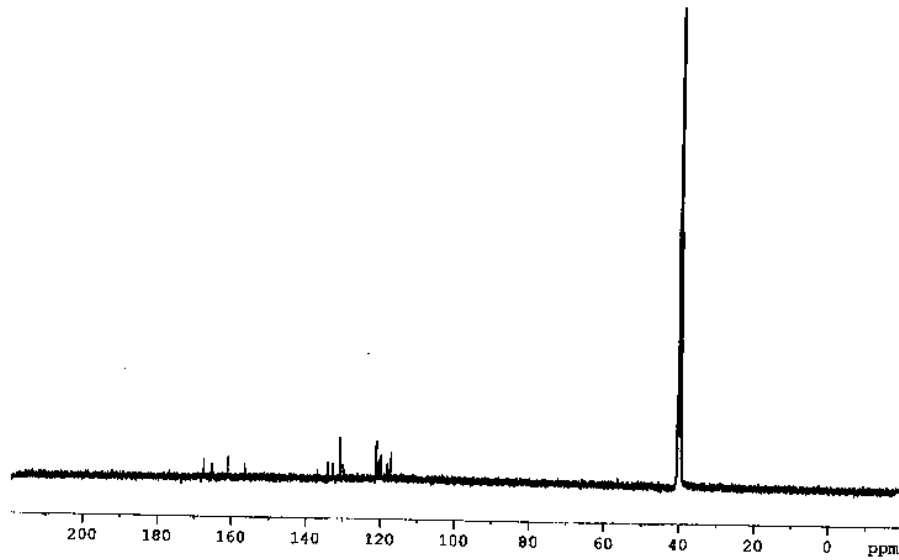
IR(KBr) ν (cm⁻¹): 1601(Ar-CH=N), 1522 (N=N), 3270 (-NH₂); 1689 (C=O); 1561(-NH)

Şekil 3.1. AHPMAPDAB'ın IR Spektrumu



Şekil 3.2. AHPMAPDAB'ın ^1H -NMR spektrumu

Shift bazının ^1H -NMR spektrumu DMSO çözücüsü içerisinde alınmıştır. 13,06, 12,65 ve 9,46 ppm'deki pikler sırasıyla yapıda yer alan $-\text{OH}$ protonlarına ve $-\text{NH}$ protonuna; 8,05-7,01 ppm aralığında gözlemlenen pikler ise 2-hidroksibenzohidrazit ile bağlanmaya katılmayan NH_2 grubuna aittir.



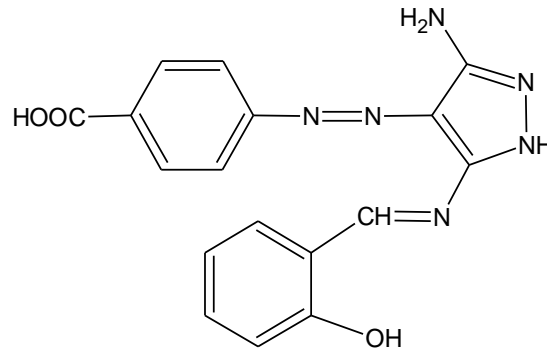
Şekil 3.3. AHPMAPDAB'ın ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda ise 129,75-136,88 ppm ve 117,26-121,19 ppm'deki pikler de aromatik halkadaki karbonlara ve pirazol grubuna ait karbonlara ait

piklerdir. 167 ppm’de gözlemlenen pik ise C=O grubuna aittir. Pirazol grubundaki C=N ve imin grubuna ait pikler de 165 ve 161 ppm’de gözlemlenmiştir. 156 ppm’de gözlemlenen pik ise C-O grubuna aittir.

Çizelge 3.1. AHPMAPDAB’ın elementel analiz sonuçları

	C	H	N
(Kuramsal)	58,28	4,03	23,99
(Deneysel)	58,52	4,20	24,48



Şekil 3.4. 4-[(3-amino-5-[(*E*)-(2-hidroksifenil)metildien]amino)-1*H*-pirazol-4-il] diazenil] benzoik asitin (AHPMAPDAB) molekül yapısı

3.4. Örneklerin Temini

Şehir şebeke suyu Ahi Evran Üniversitesindeki araştırma laboratuvarından temin edilmiştir. Hazır su örnekleri ve maden suları, Kırşehir’deki marketlerden satın alınmıştır. Asidik ve bazik hemodiyaliz çözeltileri Ahi Evran Üniversitesi Eğitim ve Araştırma Hastanesi Diyaliz ünitesinden temin edilmiştir. Diyaliz çözeltilerindeki her bir bileşenin derişimi (g L^{-1}) aşağıdaki gibidir;

(A) Konsantre asidik çözelti (Renasol BA, Fresenius); NaCl: 215; KCl 5.20; CaCl₂.2H₂O: 7.71; MgCl₂.6H₂O: 3.55; Asetik acid: 6.30 and Glukoz mono hidrat: 38.50.

(B) Konsantre bazik çözelti (Renasol BB-8.4, Fresenius); NaHCO₃: 84.0 g. Hemodiyaliz çözeltileri deiyonize su ile seyreltildikten sonra kullanılmıştır (4, v/v).

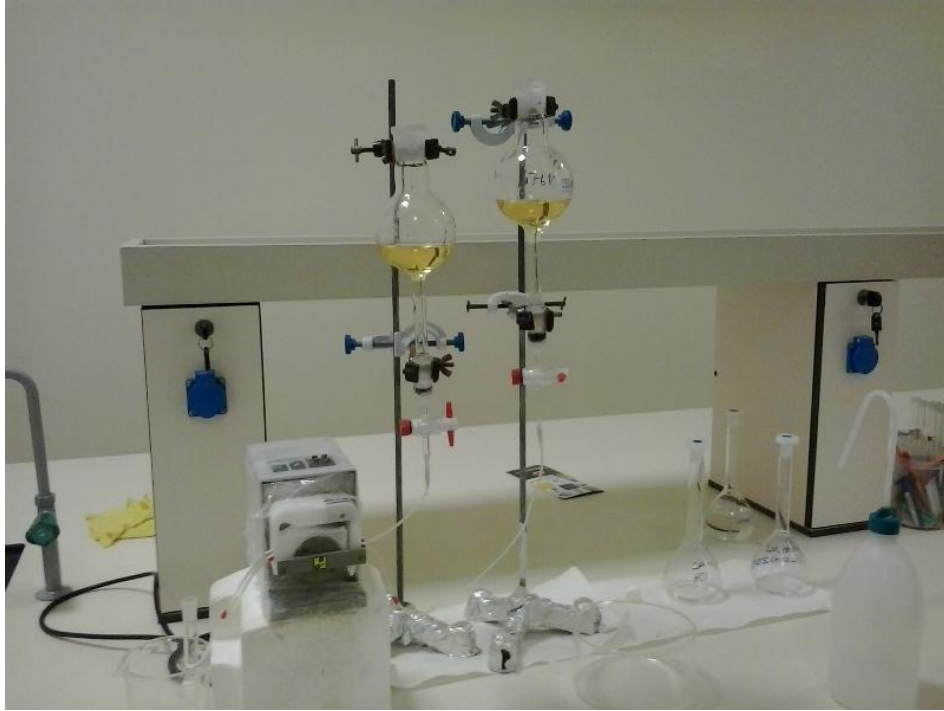
3.4.1. Örneklerin analizi

Örnekler membran filtrelerden (Millipore, pore size 0,45 μm) geçirilmiştir. Ölçülü kaplara uygun hacimde alınan su örneklerine belirlenen miktarda ligand, çalışılacak pH değerini sağlayacak miktarda tampon çözelti ve bilinen miktarda analit ilaveleri yapılmıştır. Elde edilen karışıma, belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme yöntemindeki basamaklar uygulanarak analizler gerçekleştirilmiştir.

3.5. Katı Faz Özütlemesi (SPE) ile Zenginleştirme İşlemleri

3.5.1. Kolonun hazırlanması

Çalışmalar da 15 cm uzunluğunda, 10 mm çaplı, musluklu ve 250 mL hacimli çözelti tankına sahip cam kolonlar kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek

Safsızlıklardan arındırılmış ve sabit tartıma getirilmiş adsorban (0,5 g, XAD-761 polimeri) alt ucuna cam pamuğu yerleştirilmiş kolonlara aktarılmıştır. Kolon dolgu maddesinin çözelti akışından etkilenmemesi ve dağılması için dolgu malzemesinin üstünde cam pamuğu yerleştirilmiştir. Her bir kullanımdan önce

kolon, seyreltik asit çözeltileri (10 mL, 2 mol L⁻¹ HCl ve HNO₃ çözeltileri) ve suyla yıkandıktan sonra, deneysel olarak belirlenen en uygun pH değerine ayarlı blank çözeltisi ile muamele edilerek şartlandırılmıştır.

Hazırlanan model çözeltiler, belirlenen en uygun akış hızlarında peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiş; kolon 10 mL saf suyla yıkandıktan sonra, kolonda tutunan türler, uygun geri kazanma çözeltisi ile alınarak HR CS-FAAS ile tayin edilmiştir.

3.5.2. Model çözeltilerle en uygun deneysel şartların belirlenmesi

Çalışmalarda en uygun deneysel şartlar model çözeltiler kullanılarak belirlenmiştir. Model çözeltilerin hazırlanması için, 2,5 mL 2,0 mg L⁻¹ analit iyonları içeren çözelti, 4 mL tampon çözelti ve analit iyonlarını kompleksleştirmek için uygun miktarda AHPMAPDAB ligandı balona eklenmiştir. Son hacmi 50 mL'ye deiyonize suyla tamamlanmıştır. Model çözeltiler 4 mL/min akış hızıyla 0.5 g XAD-761 polimerini içeren cam kolondan geçirilmiş; kolonda adsorplanan krom iyonları 6 mL, 2 mol L⁻¹ HCl çözeltisi ile geri kazanıldı ve HR CS-FAAS ile tayin yapılmıştır.

Çalışmada, hazırlanan zenginleştirme kolonlarında analit iyonlarının geri kazanılmasında en iyi çalışma koşullarının ve performans faktörlerinin belirlenmesi işlemlerinin gerçekleştirilmesi aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.5.3. Analit iyonlarının geri kazanma verimine model çözelti pH'nın etkisi

Farklı pH değerlerinde hazırlanmış model çözeltiler en uygun akış hızı ile kolondan geçirilmiş; her bir pH değerinde analit iyonlarının yüzde geri kazanma verimi tespit edilerek çözelti pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95 ile % 105 arasında) elde edildiği pH değerleri en uygun pH değeri olarak değerlendirilmiştir.

3.5.4. Analit iyonlarının geri kazanma verimine geri alma çözeltilisinin (Eluent) etkisi

Zenginleştirme işlemlerinde adsorban tarafından tutulmuş analitlerin uygun bir çözücü ile geri alınması gerekmektedir. Her çözücünün adsorban ve analit üzerindeki etkisi farklı olduğundan en yüksek geri kazanma için inorganik asitler

(HNO₃, HCl, HClO₄ ve H₂SO₄ gibi) ve organik çözücüler (aseton, etanol, metanol, kloroform gibi) farklı derişim, hacim ve karışım oranlarında kullanılmaktadır. Çalışmalrda, analitik değerlendirme için kabul edilebilir geri kazanma değerlerini (\geq %95) sağlayan en uygun geri alma çözeltileri kullanılmıştır.

3.5.5. Analit iyonlarının geri kazanma verimine model çözelti akış hızının etkisi

Çalışmalarda, belirlenen en uygun pH değerlerine ayarlanmış model çözeltiler, peristaltik pompa vasıtasıyla farklı akış hızlarında kolondan geçirilerek analit iyonlarının geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Akış hızlarına karşı geri kazanma verimleri (%) grafiğe geçirilmiş; analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95 ile % 105 arasında) elde edildiği akış hızı en uygun akış hızı olarak belirlenmiştir.

3.5.6. Analit iyonlarının geri kazanma verimine ligand miktarlarının etkisi

Tayin edilecek türler için analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (%100 \pm 5) elde edilemediği durumlarda; adsorbsiyon verimini, seçiciliği ve adsorbsiyon kapasitesini artırmak için adsorbana bir şelat oluşturuvcu ligand bağlanır ya da metal iyonu önceden şelatlaştırılarak adsorplanır. XAD-761 polimerinin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda analit iyonları AHPMAPDAB ligandı ile kompleksleştirilmiş/şelatlandırılmıştır. Bu amaçla, farklı miktarlarda ligand içeren en uygun pH değerinde model çözeltiler, en uygun akış hızında kolondan geçirilmiştir. Analit iyonları en uygun geri kazanma çözeltileri ile alındıktan sonra ligand miktarına karşılık analit iyonlarının geri kazanma verimleri grafiğe geçirilmiştir. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95 ile % 105 arasında) elde edildiği ligand miktarı en uygun ligand miktarı olarak değerlendirilmiştir.

3.5.7. Analit iyonlarının geri kazanma verimine örnek hacminin etkisi

Çalışmada, uygulanabilir en fazla örnek çözelti hacminin belirlenmesi amacıyla, aynı miktarda analit içeren farklı hacimlerdeki en uygun pH değerine ayarlı model çözeltiler en uygun akış hızında kolondan geçirilmiştir. Analit iyonları en uygun geri kazanma çözeltileri ile alındıktan sonra model çözelti hacmine karşı

analit iyonlarının geri kazanma verimleri (%) grafiğe geçirilmiştir. Analit iyonlarının % 95 geri kazanma verimine takabül eden model çözelti hacmi çalışılacak en fazla örnek hacmi olarak kabul edilmiştir.

En fazla örnek hacminin, en uygun geri alma çözeltisinin hacmine oranı zenginleştirme faktörü (ZF=PF) olarak değerlendirilmiştir.

3.5.8. Analit iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi

Çalışmada, hazırlanan model çözeltiler, çalışılan adsorbanların farklı miktarlarını içeren kolonlardan belirlenen en uygun şartlarda geçirilmiştir. Kullanılan adsorban miktarına karşılık analit iyonlarının geri kazanma verimleri grafiğe geçirilerek en uygun adsorban miktarları belirlenmiştir.

3.5.9. Analit iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi

Kimyasal analizlerde en önemli aşamalardan biri analit üzerine örnek ortamının (matriksin) bozucu etkisinin olup olmadığının belirlenmesidir. Bu amaçla geliştirilen yöntemlerde analit iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların girişim etkisi; model çözeltilere çeşitli anyon ve katyonların (Cl^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} vb.) farklı derişimlerde ilave edilmesi suretiyle araştırılmıştır. Farklı derişimde yabancı iyonları içeren model çözeltiler kolondan geçirilerek analit iyonların geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. $\pm 5\%$ 'lik bağıl hataya neden olan yabancı iyonların derişimi tolare edilebilen derişim olarak değerlendirilmiştir.

3.5.10. Yöntemin geçerliliği (Analitik performans)

Belirlenen en uygun deney şartlarında; çalışma grafiğinin doğrusallığı, kalibrasyon grafiğinin denklemi, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapması (% RSD) belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu, gerçek örneklere bilinen miktarda analit ilavesiyle gerçekleştirilen geri kazanma deneyleriyle sınanmıştır. Yöntemin kesinliğinde aynı hacim (50-100 mL) ve derişimde ($100-200 \mu\text{g L}^{-1}$) hazırlanan bir dizi (7-10) model çözelti, belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme işlemine tabi tutularak ortalama geri kazanma verimi (%) ve tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapması (% RSD) bulunmuştur.

Yöntemlerin LOD ve LOQ değerleri, blank çözelti (N=15) ölçümlerinin standart sapma (σ) değerlerinin sırasıyla 3 ve 10 katı alınarak [$3\sigma/(m \times ZF)$] ve [$10\sigma/(m \times ZF)$] eşitliklerine göre hesaplanmıştır. Burada; m zenginleştirme yapılmaksızın standart çözeltiler için hazırlanan kalibrasyon eğrisinin eğimini, ZF ise zenginleştirme faktörünü göstermektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kolon Sisteminde Kromun Geri Kazanma Çalışmaları

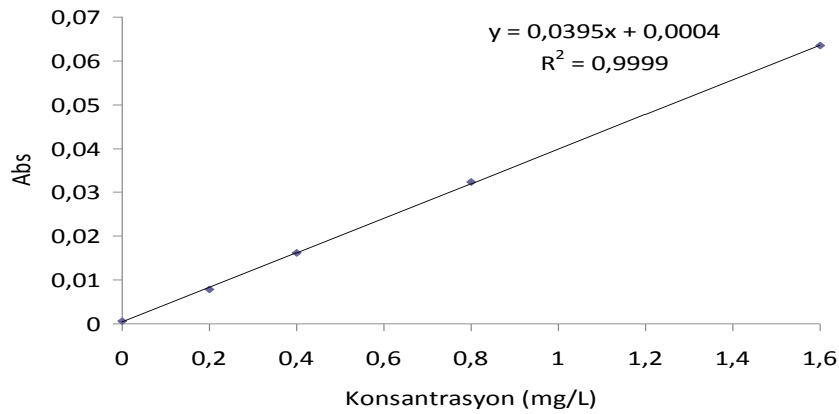
Krom tayinleri HR CS-FAAS ile gerçekleştirilmiş olup cihaz değişkenleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kromun HR CS-FAAS ile tayini için cihaz değişkenleri

Değişkenler	Cr
Dalga boyu, nm	359,348
N ₂ O-C ₂ H ₂ akış hızı, L/h	220
C ₂ H ₂ -Hava akış hızı, L/h	50
Alev başlığı yüksekliği, mm	4
Değerlendirme pikselleri, pm	3
Zemin düzeltme	Eş zamanlı ve sürekli

4.1.1. Krom tayini için kalibrasyon eğrisi

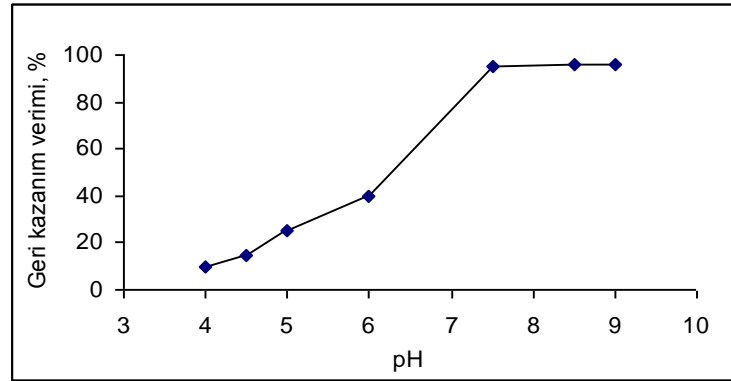
Çalışmada, 1000 mg L⁻¹ derişime sahip Cr³⁺ stok standart çözeltisinin (Merck), gerekli miktarları 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile 0,2-0,4-0,8-1,6 mg/L’ ye uygun hacimlere tamamlanmasıyla hazırlanmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Krom tayini için kalibrasyon grafiği

4.1.2. Kromun geri kazanma verimine pH'nın etkisi

Çalışmanın en uygun pH aralığını belirleyebilmek için öncelikle kolonlar sırasıyla pH 2, 4, 5, 6, 7 ve 8'e seyreltik NH_3 ve/veya seyreltik HCl çözeltileri kullanılarak şartlandırılmıştır. Takiben, 5 μg Cr^{3+} içeren 25 mL çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler de sırasıyla pH 2, 4, 5, 6, 7 ve 8'e ayarlandıktan sonra bir peristaltik pompa yardımıyla çözelti akış hızı 2 mL/min'ya ayarlanarak kolonlardan süzülmesi sağlanmıştır. İlk etapta geri alma çözeltisi (eluent) olarak 2 mol/L HNO_3 çözeltisi seçilmiştir. Her bir kolondan 6 mL 2 mol/L HNO_3 çözeltisi kullanarak, 2 mL/min'lık akış hızında adsorban üzerinde biriktirildiği düşünülen Cr^{3+} iyonları geri alınmış (elue edilmiş); geri alma çözeltisindeki Cr^{3+} derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayin edilmiştir. Geri kazanım yüzdelerinin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Krom iyonlarının geri kazanım verimlerine çözelti pH'sının etkisi

Sonuçlardan en iyi geri kazanımın (geri kazanım >%95) pH 7,5'de olduğu tespit edilmiş ve bundan sonraki çalışmalar bu pH değerinde yapılmıştır.

4.1.3. Kromun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin etkisi

Kromun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin cinsi, hacmi ve derişiminin etkisi sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Krom iyonlarının geri kazanım verimlerine geri alım çözeltisinin etkisi

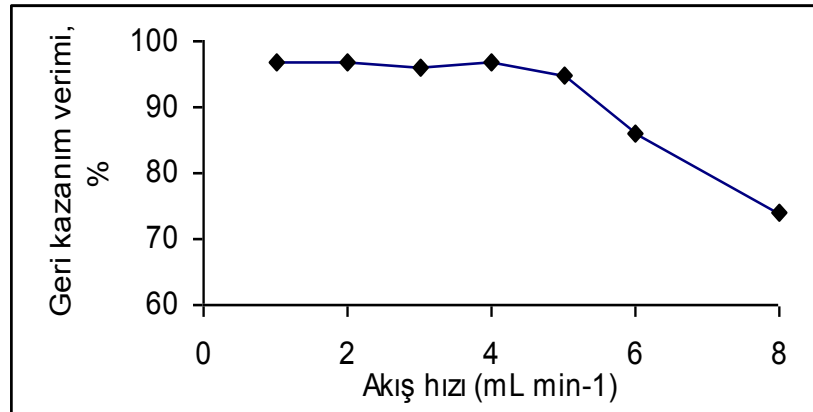
Geri alma çözeltisi	% Geri kazanma verimi ^a
1 mol L ⁻¹ HCl, 5 mL	92±2
1 mol L ⁻¹ HCl, 10 mL	94±3
2 mol L ⁻¹ HCl, 6 mL	98±2
1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 5 mL	86±1
1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 10 mL	92±2

^aÜç ölçüm ortalaması ± Standart sapma

Çizelgedeki sonuçlara göre, 6 mL 2 mol/L HCl çözeltisinin Cr³⁺'in geri kazanımı için enuygun yeterli olduğu tespit edilmiştir (Geri kazanım > %95). Geri alma çözeltisi olarak sonraki çalışmalarda 6 mL 2 mol/L HCl kullanılmıştır.

4.1.4. Kromun geri kazanma verimine örnek çözeltisi akış hızının etkisi

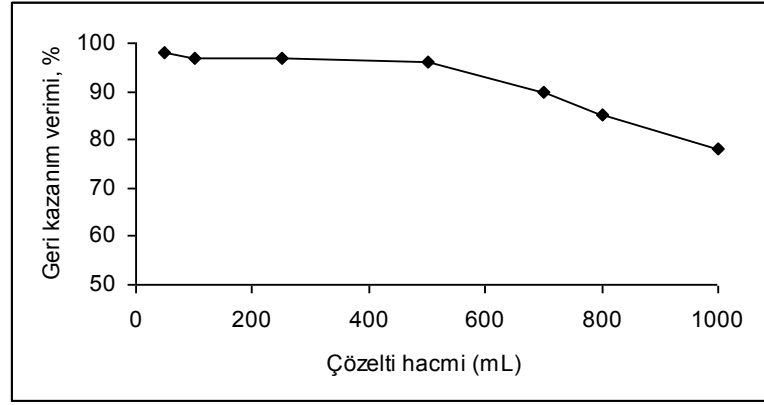
Krom iyonunu geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi en uygun deney koşulları altında (pH, eluent tipi vb.) incelendi. Krom model çözeltisi kolondan 1 – 8 mL/min'lık akış hızlarında geçirildi. En uygun akış hızı olarak 4 mL/min bulundu (Geri kazanma verimi > %95). Daha yüksek akış hızlarında geri kazanma veriminde azalma oldu. Akış hızının Cr³⁺ nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.3'de verilmiştir. Bundan sonraki deneylerde 4 mL/min akış hızı kullanıldı. Geri alma çözeltisinin akış hızı da 1 mL/min olarak uygulandı.



Şekil 4.3. Krom iyonlarının geri kazanım verimlerine örnek çözelti akış hızının etkisi

4.1.5. Kromun geri kazanma verimine örnek hacminin (derişimin) etkisi

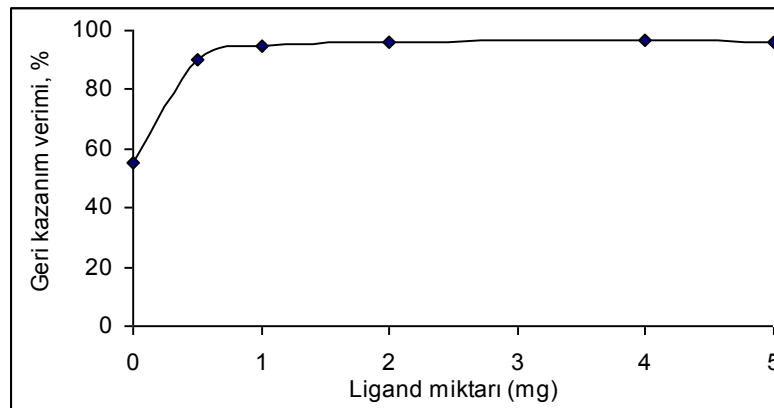
Uygulanabilir en yüksek çözelti örnek hacminin belirlenmesi amacıyla, tayin edilen element miktarı sabit tutularak örnek hacmi artırıldı. Sırasıyla 1,0; 0,5; 0,25; 0,1; 0,066 ve 0,050 $\mu\text{g/mL}$ Cr^{3+} içeriğine karşılık gelen 50, 100, 250, 500, 750 ve 1000 mL örnek çözelti karışımı belirlenen en uygun koşullarda (pH, akış hızı v.b.) kolonlardan geçirildi. Deneyle sonuçunda Cr^{3+} için en fazla 500 mL'lik örnek çözelti karışımından nicel olarak (Geri kazanma $>95\%$) geri kazanılabilmektedirler (şekil 4.4). Sonuç olarak 500 mL örnek içerisindeki Cr^{3+} iyonları kolona tutturulmuş ve 6 mL 2 mol/L HCl ile geri alınarak derişimi 83,3 kat arttırılmıştır. Böylece bu yöntemde krom için zenginleştirme faktörü 83,3 olarak bulunmaktadır.



Şekil 4.4. Krom iyonlarının geri kazanım verimlerine çözelti hacminin etkisi

4.1.6. Kromun geri kazanma verimine ligand miktarının etkisi

Kromun geri kazanma verimine ligand miktarının etkisi Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Krom iyonlarının geri kazanım verimlerine ligand miktarının etkisi

XAD-761 polimerinin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalarda analit iyonları AHPMAPDAB ligandı ile kompleksleştirilmiş/şelatlandırılmıştır. Bu amaçla, sırasıyla 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 ve 5,0 mg ligand içeren pH 7,5 değerine ayarlı model çözeltiler, 4 mL/min akış hızında kolondan geçirilmiş; analit iyonları 6 mL 2 mol/L HCl geri kazanma çözeltisi ile alındıktan sonra ligand miktarına karşılık analit iyonlarının geri kazanma verimleri grafiğe geçirilmiştir. Daha önce bulunan en uygun şartlarda analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin elde edildiği ligand miktarı 1 mg olarak bulunmuştur.

4.1.7. Kromun geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi (Girişim etkisi)

Çalışmada, diğer iyonların etkisini belirlemek üzere, 5 µg Cr³⁺ içeren 25 mL model çözültiye çeşitli miktarlarda diğer iyonların nitrat ve klorür tuzları ilave edilmiştir. 1000 mg L⁻¹'ye kadar Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻; 10 mg L⁻¹'ye kadar Ag⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Al³⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının krom iyonlarının geri kazanma verimi üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, bazı su örneklerindeki eser kromun tayini amacıyla yeni katı faz özütleme yöntemi geliştirilmiştir. Analit iyonları, [(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil] benzoik asit türevi Schiff bazı (AHPMAPDAB) ile kompleksleştirildikten sonra, XAD-761 polimerini içeren kolonda zenginleştirildi.

Krom tayinleri, Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR-CS FAAS) ile yapılmıştır. Çalışmada, ortamın pH'ı, geri kazanım çözeltilerinin cinsi ve hacmi, ligand miktarı, örnek çözelti akış hızı gibi parametreler optimize edilmiştir. Yöntemin analitik performans kısmında çalışma grafiğinin doğrusallığı, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapması (% RSD) belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem, çeşitli su örneklerindeki krom iyonlarının tayini için uygulanmıştır.

Çalışmada en uygun deneysel şartlar model çözeltiler kullanılarak belirlenmiştir. Model çözeltilerin hazırlanması için, 2,5 mL 2,0 mg L⁻¹ analit iyonları içeren çözelti, 4 mL tampon çözelti ve analit iyonlarını kompleksleştirmek için

uygun miktarda AHPMAPDAB ligandı balona eklenmiş; son hacmi 50 mL'ye deiyonize suyla tamamlanan model çözeltiler 4 ml/min akış hızıyla 0,5 g XAD-761 polimerini içeren cam kolondan geçirilmiştir. Kolonda adsorplanan krom iyonları 6 mL, 2 mol L⁻¹ HCl çözeltisi ile geri kazanılmış ve HR CS-FAAS ile tayin edilmiştir.

Uygun miktarda tampon çözelti ve ligand içeren pH'sı 7,5'e ayarlı 500 mL su örneklerindeki krom iyonları, bulunan en uygun deneysel şartlarda zenginleştirilmiştir.

Diğer iyonların etkisi için, 5 µg Cr³⁺ içeren 25 mL model çözeltili çeşitli miktarlarda diğer iyonların nitrat ve klorür tuzları ilave edilmiş; 1000 mg L⁻¹'ye kadar Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻; 10 mg L⁻¹'ye kadar Ag⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Al³⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının krom iyonlarının geri kazanma verimi üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD); blank çözelti ölçümlerinin standart sapması dikkate alınarak 1.4 µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Zenginleştirme çalışmalarında bulunan en uygun deney değişkenleri Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Kromun XAD-761 dolgulu kolonda zenginleştirme çalışmalarında bulunan en uygun deney değişkenleri

Değişkenler	Değer
pH	7,5
Örnek akış hızı, mL/min	4
Geri alma çözeltisinin cinsi	2 mol L ⁻¹ HCl
Geri alma çözeltisinin hacmi, mL	6
Ligand (AHPMAPDAB) miktarı, mg	1
Adsorban miktarı, g	0,5
Maksimum örnek çözelti hacmi, mL	500

Zenginleştirme çalışmalarında bulunan analitik performans parametreleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kromun XAD-761 dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri

Değişkenler	Değerler
Kalibrasyon eşitliği , [C (mg L ⁻¹)]	A = 0,0395xC + 0,0004
Korelasyon katsayısı (R ²)	0,9999
Doğrusal çalışma aralığı (mg L ⁻¹)	0,2 - 1,6
Zenginleştirme faktörü (ZF)	83,3
Kesinlik *	% 2,1
Ortalama geri kazanma verimi (N=7)	>%95
Gözlenebilme sınırı (LOD) [3σ/(m.ZF), µg L ⁻¹] (N=15)	1,4

Krom için geliştirilen metodun literatürdeki bazı katı faz özütleme çalışmaları ile karşılaştırılması Çizelge 5.3’ de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Geliştirilen metodun literatürdeki bazı katı faz özütleme çalışmaları ile karşılaştırılması

Zenginleştirme sistemi	Zenginleştirme faktörü	Gözlenebilme sınırı (µg/L)	Tayin yöntemi	Kaynaklar
Amberlite XAD-2010	25	1.28	FAAS	Bulut vd.2007
B-Cyclodextrin crosslinked polymer	25	0.056	GFAAS	Gu ve Zhu 2011
MTMAAm/AMPS/DVB ^a	50	0.12	FAAS	Sacmaci vd. 2011
4-Aminoantipyrine immobilized bentonite	100	0.12	ICP-AES	Wang vd.2011
Crosslinked chitosan-bound FeC nanoparticles	100	0.052	FAAS	Wu vd. 2009
Silica gel-nanometer zirconium oxide	100	0.015	GFAAS	Ren vd. 2007
Aminopropyl-modified silica	20	11.7	FAAS	Machackova ve Zemberyova 2009
1-(2-formamidoethyl)-3-Phenylurea-modified activated carbon	100	0.15	ICP-AES	Tu vd. 2009

Activated carbon modified with bis(2-hydroxy acetophenone)ethylendiimine	219	0.28	FAAS	Ghaedi vd. 2009
Activated carbon-bound ethylenediamine	133.3	0.28	ICP-AES	Li vd. 2009
XAD-761	83.3	1.4	FAAS	Bu Çalışma

^a Poly(5-methyl-2-thiozyl methacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-divinylbenzene)

Geliştirilen ayırma/zenginleştirme yöntemleri, Türkiye’de marketlerde satılan farklı markalardaki maden suları, içme suları ile hemo diyaliz sıvıları ve şehir şebeke sularına krom seviyelerinin belirlenmesi amacıyla uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklere ilave edilmesiyle yapılan geri kazanım çalışmalarıyla sınıanmıştır. (Çizelge 5.4). İlave edilen ve bulunan analit düzeyleri arasında analitik kimya açısından kabul edilebilir ilişki olduğu belirlenmiştir (Geri kazanım> %95).

Çizelge 5.4. Bazı su örneklerinin krom düzeyleri [$\mu\text{g L}^{-1}$, Örnek hacmi 250 mL)

Örnek	Eklenen	Bulunan*	Geri kazanma verimi, %
Hazır su	0	2.4±0.2	
	5.0	7.3±0.6	98.6
Çeşme suyu	0	14.6±0.8	
	10.0	25.1±1.5	102
Maden suyu	0	5.2±0.5	
	5.0	10.4±0.8	101.9
Asidik diyaliz çözeltisi	0	TSA	
	5.0	5.1±0.3	102
Bazik diyaliz çözeltisi	0	TSA	
	5.0	5.2±0.4	104

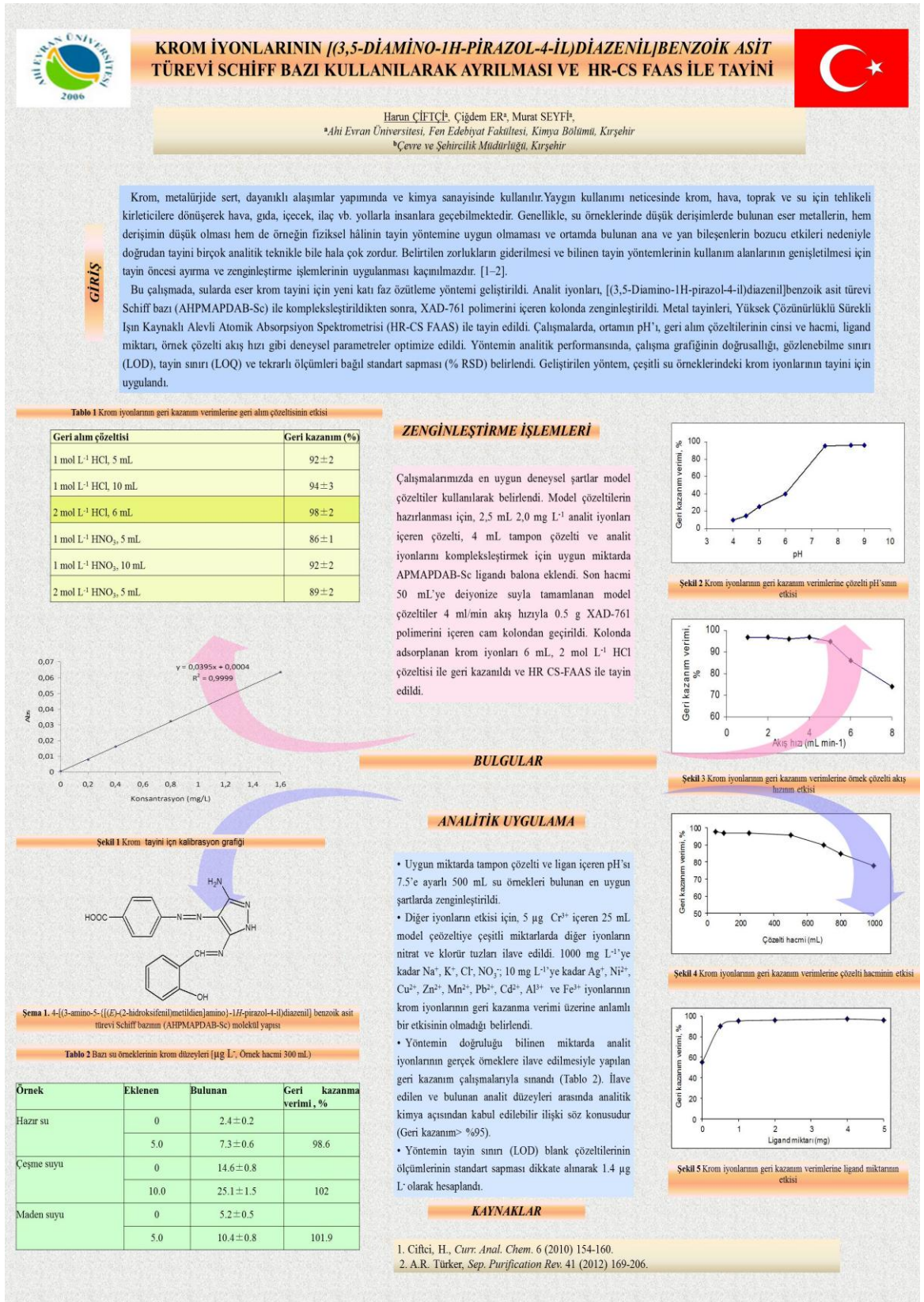
- Üç ölçümün ortalaması ve standart sapma ($x \pm SD$)

Öneriler;

1. Kullandığımız adsorban ve sentezlenen ligand bu tez kapsamında çalışılan element dışındaki elementler için de denenmelidir.
2. Adsorbanın elementlerin farklı yükseltgenme basamakları için seçici olup olmadıkları denenmeli ve türleme yapıp yapılamayacağı araştırılmalıdır.
3. Adsorbanların sürekli (on-line) sistemlerde kullanılabilirliğini incelemek yararlı olabilir.

Yaptığımız çalışmalar poster sunumu olarak Tokat ilinde 15-18 Mayıs, 2014, tarihindeki gerçekleştirilen 3. Eser Analiz Çalıştayında sunulmuştur (Şekil 5.1).

Şekil 5.1. Krom İyonlarının [(3,5-Diamino-1H-Pirazol-4-İl)Diazenil]Benzoik Asit Türevi Schiff Bazı Kullanılarak Ayrılması ve HR-CS FAAS ile Tayini



KAYNAKLAR

- Alizadeh, N. *Anal. Sci.*, **2002**, 18, 307-11.
- Armienta, H. et al. *Environ. Health Perspect.* **1995**, 103, 47-51.
- Barceloux, D; *Clinical Toxicology, Journal of Toxicology* **1999**, 37, 1-22.
- Barnowski, C.; Jakubowski, N; Stuewer, D; Broekaert, J.A.C. *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 1155–1161.
- Bulut V.N.; Duran C.; Tufekci M.; Elci L., Soylak M., *J. Hazard. Mater.* **2007**, 143 112-117.
- Browning, E. *Toxicity of industrial Metals*, Butterworths, London, **1969**, UK.
- Carlos et al. *FEMS Microbiology Reviews* **2001**, 25, 335-347.
- Cepel, N.; Ergün, C. *Küresel Isınma ve Küresel iklim Değişimi*, **2008**, Erişim:<http://www.tema.org.tr/Sayfalar/CevreKutuphanesi/Pdf/KureselIsınma/KureselIsınma>.
- Cervera HE, Y; Garrido-Ecija L. M; de la Guardia M. M. *Analytica Chimica Acta.* **2000**, 421, 57-65.
- Ciftci, H. *Curr. Anal. Chem.* **2010**, 6 , 154-160.
- Davidson, S; Passmore, R; Brock, J. F; Truswell, A. S; *Human Nutrition and Dietetics Longman Group Limited*, Edinburgh Landon and New York, 111-144 1979.
- Doğutan M.; Filik, H; Tor İ. *Talanta* **2003**, 59, 1053–1060.
- Ghaedi, M; Shokrollahi, A; Kianfar, A.H; Pourfarokhi, A; Khanjari, N; Mirsadeghi, A.S; Soylak, M. *J. Hazard. Mater.* 2009, 162, 1408-1414.
- Gu, Y; Zhu, X. *Microchim. Acta* **2011**, 173, 433-438.
- Guertin, J; Jacobs, J.A; Avakian, C.P. *Chromium (VI) Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2005.

Hammer, M. J. *Materials Science and Metallurgy*, 4th. Ed.; A Reston Book, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1986**.

Khasım and et al. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 32, 2693.

Kaufman, D.B. *Am. J. Diaseses Children* 1970, 119,374-379.

Kılıç, E; Köseoğlu, F. *Analitik Kimya*, Ankara, s1-15, 1996.

Li, Z; Chang X; Zou, X; Zhu, X; Nie, R; Hu, Z; Li, R. *Anal. Chim. Acta* **2009**, 632, 272-277.

Machackova, L; Zemberyova, M; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2009**, 89, 705-715.

Marques, M.J; Salvador, A; Morales-Rubio, A; M. Fresenius de la G. *J. Anal. Chem.* **2000**, 367, 601–613.

Mcgrath, S. P. and Smith, S., *Chromium and nickel In: Heavy metals in soils;* Alloway, B.J., Edt. Wiley, New York. 125-150, **1990**.

Mücevher, O. *Doğal yollarla konya çöp depo sahasında yetişen çeşitli baskın bitki türlerinde, krom birikiminin ve bitki büyümesindeki etkilerinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konya, **2010**.

Nakiboğlu, T; Sevindir, H.C. *Deri endüstrisi atık sularından Cr(VI).nin Chlorella sp. ve Scenedesmus obliquus ile biyosorpsiyonu*, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 2005.

Papassiopi, N; Kontoyianni, A; Vaxevanidou, K; Xenidis, A. *Sci. Total Environ.* **2009**, 407, 925–936.

Pais, I. and Jones, J.B. *The Handbook Of Trace Elements*; published by St.Lucie Press Corporate Blud., N.W. Boca Raton FL 33431-9868, s. 97-98, 115-116, 2000.

Ramesh Kumar, A; Riyazuddin, P. *Microchem. J.* **2009**, 93, 236–241.

Ren, Y; Fan, Z; Wang, J. *Microchim. Acta* **2007**, 158, 227-231.

Sacmaci, Ş; Kartal, Ş; Saçmaci, M; Soykan, C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 32, 440-450.

Soriano, T; Jurado, C; Menéndez, M. *Journal of Analytical Toxicology*, **2001**, 25, 137-43.

Soylak, M; Tuzen, M. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 1496–1501.

Sudha B.R. and Emilia, T.A. *Bioresource Technology* **2001**, 79, 73-81.

Tu, Z; He, Q; Chang, X; Hu, Z; Gao, R; Zhang, L; Li, Z. *Anal. Chim. Acta* **2009**, 649, 252-257.

Türker A.R, *Separation and Purification Reviews*, **2012**, 41, 3 169-206.

Türker, A.R. *Nano Boyuttaki Maddelerin Sentezi ve Bunların Katı Faz Özütleme Tekniği ile Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılması*, TÜBİTAK-TBAG, 106T668, Ankara, 2009.

Wang, Q; Chang, X.; Li, D; Hu, Z; Li, R; He, Q. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 186, 1076-1081.

Wang L.-L; Wang, J.Q; Zheng, Z.-X; Xiao, P; *J. Hazard. Mater.* **2010**, 177, 114–118.

Wu, Y; Jiang, Y; Han, D; Wang, F; Zhu, J. *Microchim. Acta* **2007**, 159, 333-339.

Welz B., et. Al. *Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2007**, 62, 873–883.

Welz B., et. Al. *Applied Spectroscopy Reviews*, **2010**, 45, 327–354.

Yavuz. O; Aksoy, A. *Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu*, F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi, Elazığ, **2006**, 20, 259-269.

Yıldız, A; Genç, Ö. *Enstrümental Analiz*, Ankara, s1-3, 1993.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : Seyfi Murat
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 10.07.1979 Kırşehir
e – posta : muratseyfi@gmail.com

Eğitim

Lise : Kırşehir Lisesi, 1997
Lisans : T.C. Selçuk Üniversitesi, Kimya Öğretmenliği, 2003

Yabancı Dil : İngilizce