

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNDİYUM'UN NANO B₂O₃/ZrO₂ ÜZERİNDE
AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Özge KALENDER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2016

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNDİYUM'UN NANO B₂O₃/ZrO₂ ÜZERİNDE
AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Özge KALENDER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

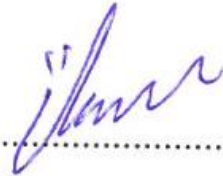
DANIŞMAN
Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ


KIRŞEHİR 2016

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

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

Başkan.....
Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER

Üye.....
Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

Danışman.....
Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2016

Prof. Dr. Levent KULA
Enstitü Müdürü

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.

Özge KALENDER

**İNDİYUM'UN NANO B₂O₃/ZrO₂ ÜZERİNDE AYRILMASI
/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Özge KALENDER

**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2016

ÖZET

Yapılan bu çalışmada; çeşitli su örneklerindeki indiyum düzeyinin atomik spektroskopik yöntemlerle belirlenebilmesi için analizden önce indiyumun örnek ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir katı faz özütme yönteminin (SPE) geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayırma ve zenginleştirme işlemleri için kullanılan SPE tekniğinde; katı faz destek maddesi (adsorban) olarak; 0,3 g B₂O₃/ZrO₂ nano malzemesi kullanılmıştır.

Zenginleştirme sürecinde kolon yöntemi için örnek çözeltisini pH 'sı, geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi, örnek çözeltisinin ve geri alma çözeltisinin akış hızları gibi faktörlerin etkisi incelenerek indiyumun adsorban üzerinde en uygun tutunma ve geri alma koşulları belirlenmiştir. Belirlenen en uygun koşullarda, yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) 0,16 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu, kesinliği ve geçerliliği bilinen istatistik yöntemler kullanılarak gösterilmiştir. Nano B₂O₃/ZrO₂ üzerine adsorbe olan indiyum iyonları 6 mL 1 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltileri ile elüe edilmiştir ve bunların derişimleri Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) kullanılarak belirlenmiştir. İndiyum iyonlarının kantitatif belirlenmesi için en uygun pH değeri 7,0 ile 8,5 arasında, zenginleştirme faktörü 10 µg indiyum iyonları içeren 500 mL sulu çözelti için 83,3 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem indiyumun ayrılması için bazı su örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Zenginleştirme, adsorpsiyon, nano malzeme, katı faz özütleme, indiyum, atomik adsorpsiyon spektrometri .

Sayfa Adedi: 48

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

THE SEPARATION/ENRICHMENT OF INDIUM ON NANO B₂O₃/ZrO₂

(Master Thesis)

Özge KALENDER

Ahi Evran University

Institute of Natural Science

January 2016

ABSTRACT

In this study, it is aimed to develop new solid phase extraction method for separation of indium from the sample and its enrichment prior the analysis-to determine indium levels in various water samples by atomic spectrometric techniques. In SPE technique used for the separation and preconcentration procedures, 0,3 g nano B₂O₃/ZrO₂ was used as solid phase support material (adsorbent).

In enrichment process, optimum conditions for retention and recovery of indium on the adsorbent were determined for column technique by investigating the effect of some parameters such as pH of the sample solution, type and concentration of eluting agents, flow rate of the sample solution and eluting agents. Determination of the optimal conditions the method limit of detection (LOD) 0,16 µg L⁻¹ as was found. The accuracy, precision and validity of the technique were demonstrated by the utilization of known statistical methods. The adsorbent indium ions on nano B₂O₃/ZrO₂ were eluted with 6 mL 1 mol L⁻¹ HNO₃ solution and their concentrations were determined by High Resolution Continuous Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR CS-FAAS). The optimum pH value for quantitative sorption of indium ions was found between 7,0 and 8,5. The enrichment factor was found as 83,3 for 500 mL aqueous solution containing 10 µg indium ions. The developed method was successfully applied to some water samples for separation of indium.

Keywords: Enrichment, adsorption, nano material, solid phase extraction, indium, flame atomic absorption spectrometry.

Number Of Pages: 48

Thesis Advisor: Associate Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca benden, değerli vaktini, bilgi birikimini ve tecrübelerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ ' ye,

Tez çalışmam boyunca benden bilgi, tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA ' ya,

Deneysel çalışmalarım esnasında bana katkıda bulunan Öğretim görevlisi Çiğdem ER ÇALIŞKAN 'a,

Bu çalışma için destekleri dolayısıyla TÜBİTAK 'a (No: 214Z221),

Her zaman yanımda olan sevgisini, maddi ve manevi desteğini hiç esirgemeyen annem Nigar KALENDER 'e, babam Sezai KALENDER 'e, kardeşlerim Merve KALENDER 'e, Bilge YAZICI ve eşi Yasin YAZICI ' ya,

Sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Özge KALENDER

İÇİNDEKİLER	SAYFA NO
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
TABLoların LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ.....	3
2.1.1. Eser Elementler.....	3
2.1.2. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi.....	3
2.2. KATI FAZ ÖZÜTLEME YÖNTEMİ (SPE).....	6
2.2.1. SPE Metodunun Avantajları.....	7
2.2.2. Kolon Tekniği.....	8
2.2.3. Çalkalama Tekniği.....	9
2.2.4. Yarı Geçirgen Süzgeç (Membran) ile Süzme Tekniği.....	9
2.3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS).....	9
2.3.1. Temel Kurallar.....	9
2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi.....	11
2.3.3. Işın Kaynakları.....	12
2.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı.....	14
2.3.4.1. Alevli atomlaştırıcılar.....	14
2.3.5. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici).....	17
2.3.6. Dedektör.....	17
2.4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİNDE GİRİŞİMLER.....	18

2.4.1. Fiziksel Girişimler	18
2.4.2. Kimyasal Girişimler.....	19
2.4.3. İyonlaşma Girişimi	19
2.4.4. Spektral Girişimler.....	20
2.4.5. Zemin Girişimi.....	20
2.5. AAS YÖNTEMİ İLE NİCEL TAYİN	20
2.5.1. Kalibrasyon Yöntemi.....	21
2.5.2. Standart Ekleme Yöntemi.....	21
2.6. AAS 'NİN ANALİTİK PERFORMANSI İLE İLGİLİ TERİMLER	22
2.6.1. Duyarlılık.....	22
2.6.2. Doğruluk.....	22
2.6.3. Kesinlik.....	23
2.6.4. Gözlenebilme Sınırı	23
2.6.5. Tayin Sınırı	24
2.7. İNDİYUMUN ÖNEMİ VE İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİ.....	25
2.7.1.İndiyumun zenginleştirilmesi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar	26
3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1. CİHAZLAR VE MALZEMELER	28
3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS)	28
3.1.2. pH Metre	28
3.1.3. Çalkalamalı Su Banyosu.....	28
3.1.4. Cam Kolonlar.....	28
3.1.5. Genel Laboratuvar Cam Malzemeleri.....	29
3.2. REAKTİFLER, ÇÖZELTİLER ve KİMYASAL MADDELER	29
3.2.1. Standart Metal Çözeltileri.....	29
3.2.2. Amonyak Çözeltisi, 1,0 mol L ⁻¹	29

3.2.3. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 1,0 mol L ⁻¹	29
3.2.4. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 2,0 mol L ⁻¹	29
3.2.5. Nitrik Asit Çözeltisi, 1,0 mol L ⁻¹	29
3.2.6. Nitrik Asit Çözeltisi, 2,0 mol L ⁻¹	29
3.3. ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI	30
3.3.1. Su Örneklerinin Hazırlanması	30
3.4. NANO BOYUTTA B ₂ O ₃ /ZrO ₂ KOMPOZİT MALZEMESİNİN SENTEZİ	31
3.5. KATI FAZ ÖZÜTLEME (SPE) İLE GENEL ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ	31
3.5.1. Kolonun Hazırlanması	31
3.5.2. Zenginleştirme ve Tayin Yöntemi	32
3.5.3. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Model Çözelti pH 'nın Etkisi	33
3.5.4. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisinin (Eluent) Etkisi	33
3.5.5. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Model Çözelti Akış Hızının Etkisi	33
3.5.6. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Örnek Hacminin Etkisi	33
3.5.7. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarının Etkisi	34
3.5.8. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi	34
3.5.9. Yöntemin Geçerliliği (Analitik Performans)	34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	35
4.1. KOLON SİSTEMİNDE İNDİYUMUN GERİ KAZANMA ÇALIŞMALARI	35
4.1.1. pH 'ın Geri Kazanma Verimine Etkisi	35
4.1.2. Geri Alma Çözeltisinin Geri Kazanma Verimine Etkisi	36

4.1.3. Örnek Akış Hızının Geri Kazanma Verimine Etkisi	37
4.1.4. Örnek Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi	38
4.1.5. Adsorbanın Tekrar Kullanılabilirliği	38
4.1.6. Adsorban Miktarının Etkisi	39
4.1.7. Yabancı İyonların Geri Kazanma Verimine Etkisi.....	39
5. SONUÇLAR	41
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ.....	48

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 2. 1. Bazı alev türlerinin özellikleri	14
Tablo 2.2. İndiyum 'un genel özellikleri	25
Tablo 3.1. Cihazın In için ölçüm hattı ve bağıl duyarlılık değerleri	26
Tablo 3.2. Su örneklerinin alındıkları andaki sıcaklıkları ve pH değerleri	30
Tablo 4.1. İndiyum 'un HR CS-FAAS ile tayini için cihaz değişkenleri	32
Tablo 4.2. Geri alma çözeltisinin (Eluent) seçimi.....	37
Tablo 4.3. Yabancı iyonların etkisi	40
Tablo 5.1. İndiyumun nano B ₂ O ₃ /ZrO ₂ dolgulu kolonda zenginleştirme çalışmalarında bulunan en uygun deney değişkenleri.....	42
Tablo 5.2. İndiyumun nano B ₂ O ₃ /ZrO ₂ dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri	42
Tablo 5.3. Geliştirilen metodun literatürdeki bazı katı faz özütleme çalışmaları ile karşılaştırılması	43
Tablo 5.4. Bazı su örneklerinin indiyum düzeyleri.....	44

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. SPE Yöntemi ile Maddelerin Ayrılması	7
Şekil 2.2. Ön-karıştırmasız alev başlığının şematik görünüşü (Robinson, 1990).....	15
Şekil 2.3. Ön-karıştırmalı alev başlığının şematik görünüşü	16
Şekil 3.1. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek.....	32
Şekil 4.1. In^{3+} 'nın geri kazanma veriminin pH ile değişimi	36
Şekil 4.2. Akış hızının geri kazanma verimine etkisi	37
Şekil 4.3. Örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi	38
Şekil 4.4. Adsorban miktarının etkisi.....	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklama
SPE	Katı Faz Özütleme
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
HR-CS FAAS	Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
OKL	Oyuk Katot Lambası
EBL	Elektrotsuz Boşalım Lambası
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantitation
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
UV-GB	Ultraviyole - Görünür Bölge
CRM	Sertifikalı referans madde
TSA	Tayin sınırının altında
RSD	Bağıl Standart Sapma
ppm	Parts per million (Milyonda bir birime verilen isim)

1. GİRİŞ

Eser metal iyonlarının canlı organizmalarda oldukça önemli rolleri bulunmaktadır. Canlı organizmalarda herhangi bir işlevin yerine getirilebilmesi için organizmada eser elementlerin belirli miktarlarda olması gerekir ve elementlerin bu miktarlardan az veya çok olması canlı organizma için zararlıdır. Bu nedenle su, gıda, doku, çevre gibi örneklerde eser metallerin tayini ve bu tayinler için yöntemlerin geliştirilmesi analitik kimya dalının en yaygın çalışma konularından biri olmuştur (Oliveira ve ark., 2000, Chen ve Teo, 2001, Petit de Pena ve ark., 2001, Moreda-Pineiro ve ark., 2002, Nunez ve ark., 1999). Bu konuda araştırma yapan bilim insanları, hızlı, ekonomik, güvenilir, doğru ve tekrarlanabilir sonuçların alınabildiği, rutin analizler için uygun olan ve seçiciliği yüksek olan yöntemleri tercih etmektedirler. Eser element tayinlerinde, atomik spektroskopi teknikleri (absorpsiyon, emisyon ve floresans) günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde örnekler uygun asit karışımları ile çözüldükten sonra analiz edilmektedir. Çözünürleştirme sonunda ortamda bulunan yüksek derişimdeki asit ve tuzlar bu tekniklerle yapılan analizlerde girişime neden olmakta ve duyarlılığı azalmaktadır (Zhang 2005). Genellikle, çeşitli matrikslerde düşük derişimlerde bulunan eser metallerin doğrudan, doğru ve kesin olarak tayini, birçok analitik teknik kullanılsabilse bile hala çok zordur. Bu nedenle, belirtilen zorlukların giderilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan bu çalışmalar;

- Tayin öncesi örnek üzerinde yapılan deneysel işlemler,
- Deney ve cihaz aletlerinin geliştirilmesi (Welz ve Sperling, 1999, Dos Santos ve ark., 2005).

Alet tekniğinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar hem ileri teknoloji hem de yüksek maliyet gerektiren çalışmalar olduğu için Türkiye de bu konuda çok fazla çalışmalar yapılmamaktadır. Bunun yerine daha basit ve daha az maliyet gerektiren tayin öncesi örnek üzerinde yapılan ön işlemler tercih edilmektedir. Tayin öncesi yapılan bu işlemler, örneğin analize hazırlanması, çözülmesi, girişimlerin azaltılması, tayin sınırının düşürülmesi vs. işlemlerini kapsar. Ön işlemler sırasında eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemine “zenginleştirme” denir. Eser düzeydeki elementlerin zenginleştirilmesinde S1V1-S1V1

özütleme, iyon değiştirme, adsorpsiyon (katı faz özütleme), elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçurma ile zenginleştirme teknikleri kullanılır. Uygulanan zenginleştirme teknikleri arasında adsorpsiyonla zenginleştirme (katı faz özütleme) tekniği gerek zenginleştirme faktörü, gerekse verim ve seçiciliği açısından diğer metotlardan daha çok tercih edilmektedir.

Bu çalışmada da, literatürde sentezi verilen nano B_2O_3/ZrO_2 kompozit malzemesi adsorban olarak kullanılarak indiyumun katı faz özütlemesi (SPE) ile zenginleştirilmesi ve tayini amaçlanmıştır (Türker 2009, Yalçınkaya 2010). Bu doğrultuda, zenginleştirme sürecinde kolon tekniği kullanılmış ve bu yöntem için pH, çözelti akış hızı, örnek çözelti hacmi, geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi gibi faktörlerin etkisi incelenmiştir. Belirlenen en uygun deneysel koşullarda çeşitli su örneklerinde indiyumun zenginleştirilmesi ve ardından atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) ile tayini yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

2.1.1. Eser Elementler

Bir sistem içerisinde, sistemi oluşturan diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere "eser element" denir. Günümüzde % 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser derişim, % 10^{-6} 'nın altındaki derişimler ise ultra-eser derişim olarak kabul edilmektedir. Eser elementlerin analizinde atomik absorpsiyon spektrometrisi, atomik emülsiyon spektrometrisi, elektroanalitik yöntemler, X ışınları floresans spektrometrisi, atomik floresans spektrometrisi, kütle spektrometrisi, voltametri gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Son yıllarda mg L^{-1} ve $\mu\text{g L}^{-1}$ mertebesinde elementler uygun analitik yöntemler ile yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilmektedir. Buna rağmen çok düşük derişimlerde yöntemin tayin sınırının altında kaldığı için duyarlı ve tekrarlanabilirliği yüksek ölçümler yapılamamaktadır. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklüklerde analitik sinyaller oluşturmaya neden olan etkiye "ortam etkisi" denir. Bu durum, tayin duyarlığına ve doğruluğuna doğrudan etki edeceği için bazı durumlarda tayin bile yapılamaz. Tayinin en doğru ve kesin yanıt alınan ortamları girişimlerin olmadığı ortamlardır. Eser element tayinlerinde girişimlerin olmaması için aletli analiz yöntemleri kullanılarak standartlar ile örneklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mümkün olduğu kadar birbirine benzetilmesi gerekmektedir.

2.1.2. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi

Karmaşık ortamlarda girişim yapabilecek türlerin çokluğu ve tayin elementinin miktarının eser seviyede olmasından dolayı sağlıklı bir analiz mümkün değildir. Bu nedenle, eser element tayini yapılmadan önce bir ayırma-zenginleştirme basamağı uygulanmalıdır. Yapılan bu zenginleştirme işlemiyle tayin edilecek madde hem tayin tekniğine uygun olan ortama alınır hem de daha küçük hacim içerisinde toplanarak deriştirilir.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında farklı oranlarda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

Ana bileşen örnekten uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır. Eser bileşenler katı veya çözülmüş örneklerden ayrılırken, ana bileşen çözeltide kalır. Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır.

Eser element tayinlerinde ayırma yöntemi olan ana bileşen örnekten uzaklaştırılırken, eser bileşenlerin çözeltide kalması çok uygun olmayan bir yöntemdir. Çünkü ana bileşen ortamdan ayrılırken eser elementleri de beraberinde sürükleyebilir. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri varsa eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılmaları gerekebilir. Eser element tayinlerinde kullanılan ayırma-zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında sağlanan iyileştirmeler;

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).

Genellikle bir zenginleştirme tekniğinin kullanılabilirliği aşağıdaki ölçütlerle belirlenir:

1. Zenginleştirme faktörü (P)
2. Geri kazanma verimi (R)

$$R = \frac{W_f}{W_o} \times 100$$

$$P = C_f / C_o = W_f / W_o \times M_o / M_f$$

Burada;

W_o : Zenginleştirme yapmadan önce ilgilenilen türün örnek içindeki miktarı, g,

W_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün miktarı, g,

M_o : İlgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin başlangıç kütlesi, g,

M_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin kütlesi, g,

C_o : Zenginleştirme yapılmadan önce ilgilenilen türün örnek içindeki derişimi, mol L⁻¹

C_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün son ortam içindeki derişimi, mol L⁻¹

Eser elementlerin zenginleştirilmesi işlemlerinde en uygun koşulların belirlenmesi, zenginleştirme yönteminin ve tayin yönteminin tipine bağlıdır (Alfassi ve Wai, 1992).

İdeal bir ayırma işleminde geri kazanma verimi % 100 olmalıdır. Fakat uygulamada % 99 'dan daha iyi bir geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığı zaman, % 90-95 'lik bir geri kazanma da analitik amaçlar için yeterli kabul edilmektedir (Mizuike, 1983). Eser element zenginleştirme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılanları aşağıda sıralanmıştır.

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

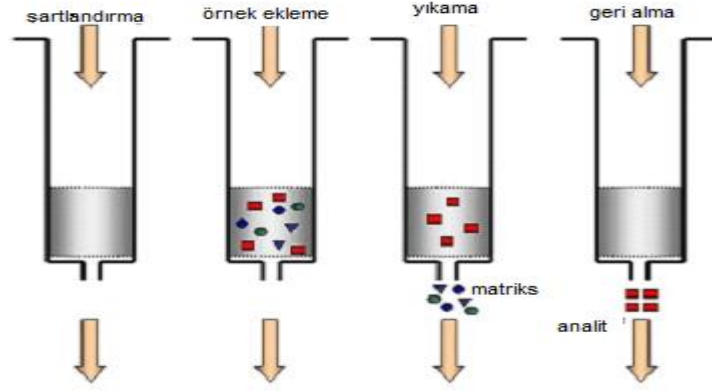
Bu çalışmada katı faz özütleme tekniği kullanıldığı için yalnızca bu teknik hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir.

2.2. KATI FAZ ÖZÜTLEME YÖNTEMİ (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 zenginleştirme yöntemlerinden biridir. SPE, kan, serum, idrar, su, toprak, organik kirleticiler gibi biyolojik, farmostatik 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, Kendüzler, 2003, Pozebon ve ark., 1998, Janos ve ark., 1992).

Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi vasıtasıyla gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla peristaltik pompa yardımıyla da yapılabilir. Son yıllarda kullanılan aynı prensiple çok daha düşük miktarda örneğin uygulandığı SPE yöntemiyle maddelerin ayrılması Şekil 2.1 'de gösterilmiştir (Yavuz ve Aksoy 2006).



Şekil 2.1. SPE Yöntemi ile Maddelerin Ayrılması

2.2.1. SPE Metodunun Avantajları

1. Katı faz özütleme yönteminde geri alma çözeltisi olarak inorganik veya organik çözücüler kullanılır. Geri alma çözeltisi olarak kullanılan çözelti genellikle 10 ml 'yi aşmaz. Organik çözücülerin büyük hacimlerde kullanılması sonucunda tayin edilecek türün kirlenme riski artar. Sıvı-sıvı özütleme yönteminde harcanan organik çözücü miktarı bağıl olarak fazladır.

2. Katı faz özütleme yönteminde, katı faz tekrar tekrar kullanılabilir. Sıvı-sıvı özütleme yönteminde ise sıvı faz her defasında yenilenmelidir.

3. Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir.

4. Geri kazanma (recovery) oranı yüksektir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanmalar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir.

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

6. SPE, çok pratik ve bütün laboratuvarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur.

7. Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır ve ayrıca daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenli bir metottur. Ayrıca çevreyi kirlenme riski daha düşüktür.

Zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde katı faz özütleme yöntemi genelde üç farklı şekilde uygulanır. Bunlar, kolon tekniği, çalkalama tekniği ve yarı geçirgen süzgeç ile süzme tekniğidir.

Katı faz özütleme yöntemi yukarıda bahsedilen üç teknikten hangisi kullanılırsa kullanılsın, dört temel işlem basamağını içerir (Poole ve Poole, 1997).

- Şartlandırma basamağı; Katı faz ile örnek temas ettirilmeden önce, katı faz pH, iyonik şiddet, polarite gibi özellikler yönünden örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin (tanık çözelti) temas ettirilmesi şartlandırılır. Bu basamağın eksik veya yetersiz uygulanması genellikle tayin edilecek türün zayıf alıkonması ile sonuçlanır.

- Yükleme basamağı; Tayin edilecek türü içeren örnek çözeltisinin katı faz ile temas ettirilmesi ile analitin katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır.

- Yıkama basamağı; Diğer bileşenlerin adsorbandan veya katı fazdan uzaklaştırılması için katı faz bir çözücü ile muamele edilir. Bu basamak için çözücünün seçimi önemlidir. Çözücü tayin edilecek türü etkilemeksizin diğer bileşenleri önemli ölçüde sökebilmelidir.

- Geri alma basamağı; Tayin edilecek türleri katı fazdan sökmek için yeterli olan, küçük hacimde bir çözelti veya bir saf çözücü ile geri alınır.

2.2.2. Kolon Tekniği

Katı faz özütleme tekniği özellikle kolon sistemine uygulandığında oldukça basit ve hızlı olabilmektedir. Katı faz özütleme yönteminde kullanılan kolon tekniği en yaygın kullanılan tekniktir ve sürekli sistem olarak bilinir. Eser element zenginleştirmelerinde genellikle 100-500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Bazı katı faz özütleme tekniklerinde kullanılan kolonlar camdan yapılmış musluklu bir boru olup, musluğun üstünde katı faz tutucusu gözenekli disk veya cam pamuğu desteği bulunur. Bu destek üzerine sabit faz olarak katı madde yerleştirilir. Genellikle sabit faz olarak kullanılacak bu katının üzerine de cam pamuğu desteği konulur. Sabit fazın kolonda iyice yerleşmesi hareketli sıvı fazın kolondan geçmesi ile sağlanır. Kolon tanık çözelti ile şartlandırıldıktan sonra hazırlanan örnek çözeltisi kolondan belirli akış hızı ile geçirilir. Kolonda tutulan tayin elementlerini geri kazanmak için kolona küçük bir hacimde (5-10 mL) çözücü (geri alma çözeltisi) ilave edilir ve bir ölçülü balonda toplanır. Kolondan geri kazanılan tayin elementleri

uygun bir analiz yöntemi ile tayin edilir. Böylelikle 1000 kata varan zenginleştirilmeler yapılabilir.

2.2.3. Çalkalama Tekniği

Kesikli sistem olarak da adlandırılan yöntemle tayin edilecek elementin içinde bulunduğu çözeltiye belirli miktarda katı faz maddesi (adsorban) katılır ve belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama işlemi kullanılan cihazın türüne göre mekanik veya ultrasonik olarak yapılabilir. Tutunma dengesine ulaşıncaya, katı faz süzme veya dekantasyon ile çözülden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücünün belirli hacimleri ile geri kazanıldıktan sonra tayin edilir. Katı fazdaki eser elementler, geri kazanılmadan doğrudan da tayin edilebilir. Bu tür tayinlerde adsorban uygun bir çözücü ile çözelti haline dönüştürülebilir veya katı faz bulamaç haline getirilerek de tayin edilebilir.

2.2.4. Yarı Geçirgen Süzgeç (Membran) ile Süzme Tekniği

Yarı geçirgen süzgeç ile süzme tekniğinde örnek çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir yarı geçirgen süzgeçten süzülür. Süzgeçte tutunan elementler uygun bir geri alma çözeltisi ile geri alınır ve tayin edilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlere uygulanır.

2.3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

2.3.1. Temel Kurallar

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik ışımının gaz fazındaki serbest atomlar tarafından 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:

$$E_i - E_0 = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

Burada;

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

c : Işık hızı, $m s^{-1}$

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 boyu ve ortama bağlı bir katsayıdır.

Absorpsiyon katsayısı analit ve derişim ile orantılıdır.

$$k' = k'' C$$

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

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

$$k = k'' / 2,303 \text{ ise}$$

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

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) dir.

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 Boltzman eşitliğiyle hesaplanır.

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

Burada;

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

k : Boltzman sabiti,

ΔE : Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı,

T : Mutlak sıcaklık,

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

Boltzman eşitliğine göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel seviyedeki atom sayısı azalır ve uyarılmış haldeki atom sayısı artar. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinde, temel seviyedeki atom sayısının fazla olması istendiğinden, atomlaşma sıcaklığı belirlenirken, bu sıcaklığın çalışılan element atomlarını atomlaştırmasına fakat uyarılmamasına dikkat edilmelidir. Genellikle, 3000 K 'den düşük sıcaklıklarda 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 Spektrometrisi

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde, atomlaştırılan tayin elementi üzerine onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrometrisi temelde aynı bileşenlere sahiptir. Bu bileşenler;

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.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde metallerin çoğu ile az sayıda ametal analiz edilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde element elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır, ışın kaynağından gelen ışınları absorplar.

Gaz haline getirilmiş atomların elektromanyetik ışınmayı absorblaması sonucunda sadece elektronik enerji düzeyleri arasında bir geçiş söz konusudur. Bu

neden ile atomların absorpsiyon ve de emisyon spektrumları dar hatlardan oluşmuştur. AAS her elementin birçok absorpsiyon hattı vardır. Bunların içinden rezonans hat olarak isimlendirilen ve ışımının dalga boyunun, temel enerji düzeyine geçerken yaydığı ışımının dalga boyuna eşit olduğu hat seçilir.

Sulu numune bir alev içine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür. Bu şekilde 70 kadar element (metal/yarı metal) analiz edilir. Ametallerin absorpsiyon hattı vakum UV bölgeye düştüğünden bu elementler bu metotla analiz edilemez. Metodun hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir.

2.3.3. Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon hatlarının çok dar (0,002-0,005 nm) olması ve her elementin kendisine has elektronik geçiş enerjilerinin bulunması atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemi oldukça seçici yapmaktadır.

Atomik absorpsiyon çalışmalarında kullanılan ışın kaynaklarına ait emisyon hatlarının hat genişliğinin atomik absorpsiyon hattının hat genişliğine eşit veya daha dar olması istenir. Bu nedenle atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemde absorpsiyon piklerinden daha dar bant genişliği olan ışın kaynakları kullanılır.

Atomik absorpsiyon ölçmelerinde kullanılan ışın kaynakları;

1. Oyuk katot lambaları (OKL),
2. Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL)
3. Buhar boşalım lambaları
4. Alev
5. Sürekli ışın kaynakları

Bu çalışmada kullanılan cihaz tek lambanın kullanıldığı yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı AAS (HR-CS FAAS) olduğu için yalnızca sürekli ışın kaynağı hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir.

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 lambda ile sağlanmakta ve böylece lambda

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 ayırmakta 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, tayini 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 atomlaştırıcılar

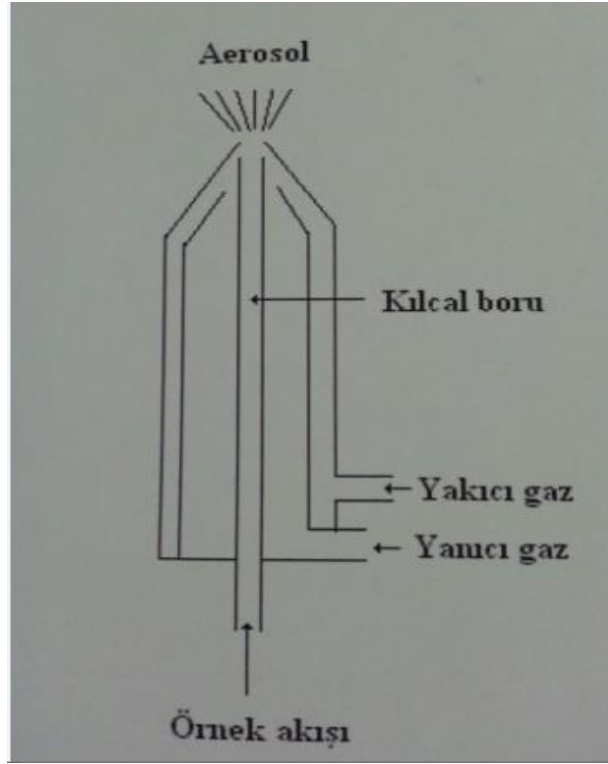
Örnekteki analiz elementini atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla, çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Bazı alev türlerinin özellikleri Tablo 2.1 'de verilmiştir (Haswell, 1991).

Tablo 2. 1. Bazı alev türlerinin özellikleri

Yanıcı	Yükseltgen	Sıcaklık	Max. 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

Alevli atomlaştırıcılarda ön-karıştırılmalı ve ön-karıştırmasız olmak üzere iki tür alev başlığı kullanılmıştır.

Ön-karıştırmasız (türbülent akımlı) alev başlıkları, nebulizörle birlikte imal edilmiştir (Şekil 2.2). Örnek çözeltisi kılcal bir borudan yanıcı ve yakıcı gazların sağladığı ventüri etkisi ile emilir. Genellikle örnek akış hızı dakikada 1-3 mL 'dir. Bu başlıkların en önemli avantajı aleve daha çok örnek çözeltisinin gitmesini ve böylece daha temsili bir analizin yapılmasını sağlamasıdır. Ön-karıştırmalı alev başlıklarına göre patlama ve geri saçılma ihtimali daha azdır. Alev yolunun kısa olması ve bekin tıkanma ihtimalinin fazlalığı ise önemli dezavantajlarıdır. Gürültülü çalışan bu atomlaştırıcılar emisyon ve floresans çalışmalarında tercih edilirken, ışık yolunun kısa olmasından dolayı absorpsiyonda kullanılmaz.

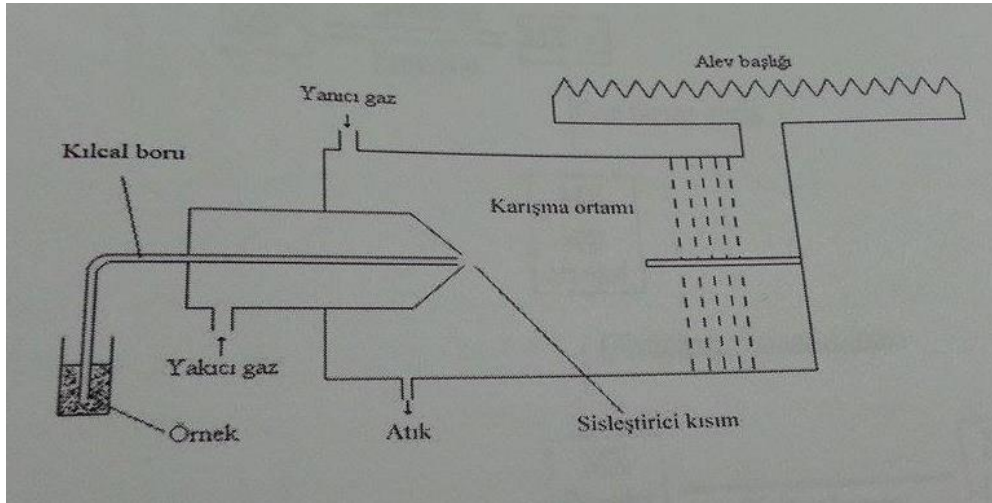


Şekil 2.2. Ön-karıştırmasız alev başlığının şematik görünüşü (Robinson, 1990)

Ön-karıştırmalı (laminer akımlı) alev başlıklarında örnek çözeltisi yakıcı gazın yardımıyla kılcal borudan emilir (Ebdon, 1982). Örnekten gelen aerosoller muhtelif engellere çarparak sis haline getirilir ve yakıt gazları ile birlikte aleve taşınır. Örneğin büyükçe bir kısmı aleve taşınmaz ve dışarı atılır. Ön-karıştırmalı alev başlıklarının ışın yollarının daha uzun olması sebebiyle duyarlık ve tekrarlanabilirlik daha iyidir. Örnek emiş hızının ve aleve taşınma oranının düşüklüğü bu alev başlıklarının yetersizliğidir.

Yakıcı gaz yardımı ile emilen çözeltinin alev ulaşma oranı ve çözücünün buharlaşma hızı örnek standart çözeltilerinin yoğunluk, viskozite ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleriyle atomlaştırıcıda kullanılan sisleştiricinin yapısına bağlı olarak değişir.

Sis halinde alev ortamına ulaşan çözeltideki çözünmüş maddeler ısı etkisiyle çözücü buharlaştıktan sonra, kurur ve katı tanecikler oluşur. Çözücünün buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücünün türüne bağlıdır. Katı tanecikler alevin sıcaklığına bağlı olarak çeşitli değişikliklere uğrar. Organik maddeler yanar, inorganik maddeler ise birbirleriyle veya alevdeki gazlarla tepkimeye girer. Alev ortamında oluşan analiz elementinin tuzları sıcaklığın etkisiyle serbest atomlarına dönüşür. Bu serbest atomlar kaynaktan gelen ışınları absorplayarak uyarılırlar. Alev ortamında meydana gelen kimyasal olaylar çok karmaşıktır. Çözelti halinden absorpsiyona kadar alev ortamında meydana gelen olaylar Şekil 2.3 'da basit olarak gösterilmiştir (Kendüzler, 2003).



Şekil 2.3. Ön-karıştırmalı alev başlığının şematik görünüşü

Alevli AAS 'de kesin ve doğru analizler yapabilmek için alev şartlarının doğru olarak tespiti gerekir. Alev başlığının yükseklik ve genişliğine 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 başlığın 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 stokiyometrik orandan fazla kullanılmakta ve bu durumda ortamda fazla oksijen bulunmaktadır. Kararlı oksitlerin oluşumu nedeniyle atomlaşma verimi azalan elementlerin analizine ortamda oksijenin kalmaması için, yakıcı gaz stokiyometrik orandan daha az kullanılmalı ve yakıtın tamamı yanmayacağı için gerekli önlemler alınmalıdır.

2.3.5. 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.

2.3.6. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrometlerinde 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. şeklinde okunur.

2.4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİNDE GİRİŞİMLER

Bir örnekte tayin edilecek elementle birlikte başka elementler, moleküller ve iyonların varlığı nedeniyle atomlaştırıcıda oluşan serbest atomların sayısının değişmesi ve hatların monokromatörün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde analiz sonuçları doğru değerden sapma gösterir. Tayini yapılan örneğin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile içinde bulunan türlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarından kaynaklanan bu olaylara "girişim" denir.

2.4.1. Fiziksel Girişimler

Deneilerde kullanılan standart ve örnek çözeltilerinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması halinde; birim zamanda aleve taşınan çözeltili hacmi, sisleşme verimi ve alevin sıcaklığı değişir. Bu değişiklik, birim hacimde çözeltili başına alevde elde edilen serbest atomların sayısının değişmesine neden olur. Bu nedenle karşılaştırılabilir sonuç alınmaz.

Fiziksel girişimler örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek azaltılabilir. Bu da örneğin seyreltilmesiyle veya standart çözeltilerin de aynı ortamda hazırlanması ile sağlanabilir. Bunun yanında analiz elementi özütleme, iyon değiştirme, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standart çözeltilerinkine benzeyen bir ortama da alınabilir ve fiziksel girişimler azaltılabilir. Fiziksel girişimlerden kurtulmanın en iyi yöntemlerinden birisi de standart ekleme tekniğini kullanarak tayin yapmaktadır.

2.4.2. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, atomlaştırıcının yüzeyindeki katı fazda veya elementin atomlaşması esnasında gaz fazında absorpsiyon değerini değiştiren çeşitli kimyasal

tepkimelerin oluşması ile ortaya çıkar. Tayin elementinin moleküler halde zor ayrılan, zor buharlaşan bileşik oluşturması veya oluşan element atomlarının ortamdaki diğer atomlara veya radikallerle tepkimeye girerek kolay buharlaşan bileşik oluşturması sonucu kimyasal girişimler gözlenir.

Kimyasal girişimleri giderme yöntemleri;

- Örnek ve standart çözeltilerin ortamlarının (matrikslerinin) birbirine benzetilmesi,

- Standart ekleme yönteminin uygulanması,

- Tayin elementi ile daha kararlı yapı oluşturarak onun atomlaşmasını engelleyen türlerden korunmasını sağlayan kompleks oluşturucuların katılması,

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan, alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler bunlarda görülmez.

2.4.3. İyonlaşma Girişimi

Tayin edilecek elementler, atomlaştırıcının sıcaklığı ve iyonlaşma gerilimine bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma, temel haldeki serbest atom sayısını değiştirir. İyonlarla temel haldeki atomların spektral özellikleri aynı olmadığı için iyon lambadan gelen ışınları absorbe edemez ve tayin elementinin sinyali beklenenden küçük olur.

Yakıcı gaz olarak N_2O veya oksijenin kullanıldığı yüksek sıcaklık alevlerinde önemli oranlarda iyonlaşma meydana gelirken, hava-asetilen gibi daha düşük sıcaklıklarda iyonlaşma daha azdır. Bu nedenle, iyonlaşmanın etkisi düşük sıcaklıklı alevler kullanılarak azaltılabilir. Fakat bu yöntem bütün elementler için uygun değildir. Çünkü düşük sıcaklıklı alevde de kimyasal girişimler artabilir.

İyonlaşma etkisi, ortama analiz elementinden daha kolay iyonlaşabilen başka elementler katılarak giderilebilir. Böylece, öncelikle iyonlaşan element nedeniyle ortamın elektron yoğunluğu artacağından, tayin elementinin iyonlaşması engellenir.

2.4.4. Spektral Girişimler

Spektral girişimler, analiz elementi dışındaki türlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarının, tayin elementinin hattı ile üst üste çakışması veya monokromotörün ayıramayacağı kadar yakın olması sonucu ortaya çıkar. Oyuk katot

lambalarının emisyon hatları çizgisel olduğundan hatların çakışması neticesinde bozucu etkinin meydana gelmesi çok nadir bir olaydır. Bu etkiler genellikle hatların 0,01 nm 'den daha yakın olması durumunda ortaya çıkar.

2.4.5. Zemin Girişimi

Atomlaştırıcı ortamında oluşan molekül ve radikallerin absorpsiyon ve emisyon yapması ve küçük taneciklerin ışınları saçması nedeniyle tayin elementinin dalga boyunda ölçülen absorbans değerinde artışlar meydana gelir. Zemin absorpsiyonu olarak adlandırılan bu etkiler mutlaka düzeltilmelidir. Zemin absorpsiyonunu düzeltmekte kullanılan bütün yöntemlerde toplam absorbans değeri ölçülür ve zemin girişiminden kaynaklanan absorbans değeri, toplam absorbans değerinden çıkarılır.

Zemin girişimi bazı zemin düzeltme yöntemleri kullanılarak giderilebilir. Bu yöntemler;

- Dalga boyu değiştirme
- Sürekli ışın kaynağı kullanma
- Zeeman yöntemi
- Smith-Hieftje yöntemi 'dir.

Ticari aletlerde daha çok sürekli ışın kaynağı (alevli AAS) ve Zeeman yöntemi (grafit fırın AAS) kullanılmaktadır.

2.5. AAS YÖNTEMİ İLE NİCEL TAYİN

AAS yöntemi ile metalik özellik gösteren yaklaşık 70 kadar elementin nicel tayinini yapmak mümkündür. Serbest haldeki tüm element atomları, üzerine düşen kendilerine özgü dalga boylarındaki ışınları absorplar. Spektroskopik tayinlerde elementin bu absorpsiyon dalga boylarından biri kullanılır. Genellikle seçilen dalga boyu, absorpsiyonun en şiddetli olduğu dalga boyu olup ve bu dalga boyu rezonans dalga boyudur. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. Tayin ortamında elementin rezonans hattıyla spektral girişim oluşturan element veya moleküller varsa, girişimin olmadığı fakat absorpsiyon şiddetinin derişim tayini için yeterli olabileceği başka bir absorpsiyon hattı seçilir.

AAS yönteminde bir elementin nicel tayini, derişimi bilinen standart çözeltilerin absorbanlarıyla örnek çözeltilisinin absorbanı karşılaştırarak yapılır. Katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce, uygun çözeltileri hazırlanır. Örnek çözeltileri hazırlarken tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları ayarlanmalıdır. Örnek ve standartların absorbanları, cihazın bütün parametreleri ayarlandıktan sonra aynı şartlarda ara verilmeden ölçülmelidir. AAS 'de örnek çözeltilisinin derişimini belirlemek amacıyla aşağıdaki iki farklı yöntem izlenir.

2.5.1. Kalibrasyon Yöntemi

Lambert-Beer kanununa göre teorik olarak absorban, derişimle doğru orantılı olarak değişir. Bu yöntem için, tayin edilecek elementin standart çözeltilerinden belirli derişimlerde en az üç kalibrasyon çözeltilisi hazırlanır. Kalibrasyon ve örnek çözeltilerinin absorbanları önceden belirlenen dalga boylarında ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin derişimlerine karşılık absorbanları grafiğe geçirilir ve elde edilen noktalar birleştirilerek bir doğru çizilir. Bu grafiğe "kalibrasyon eğrisi" denir. Kalibrasyon eğrisinin doğrusal olduğu aralıktan faydalanılarak, örneğin absorban değerlerine karşılık gelen derişim bulunur. Örnek çözeltilerinin absorbanları bu aralığın dışında ise, seyreltme veya deriştirme yolu ile bu aralığa çekilmelidir. Çok sayıda örnek çözeltilisine uygulanabilmesi bu yöntemin üstünlüğüdür.

2.5.2. Standart Ekleme Yöntemi

Genellikle tayini yapılacak örnek çözeltilerin karmaşık analiz ortamına sahip olması, kalibrasyon çözeltilerinin ise benzer ortama sahip olmaması veya benzetilememesi tayinler için önemli bir sorundur. Böyle çözeltilerin analizinde ortamdaki kaynaklanabilecek olan girişimler nedeniyle doğru sonuçlara ulaşmak oldukça güçtür. Böyle durumlarda standart katma yöntemi kullanılarak daha doğru sonuçlara ulaşmak mümkündür. Standart ekleme yönteminde tayini yapılacak örnekte en az üç çeşit kısım alınır. Birinci kısma yalnızca çözücü, diğerlerine ise artan miktarlarda tayin edilecek elementin standart çözeltilerinden belirli ve artan miktarlarda katılıp her biri çözücü ile eşit hacme tamamlanır. Çözeltilerin

absorbansları okunur ve katılan elementin derişime karşı absorbans grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örneğin derişimine karşılık gelir. Bu yöntem, analiz edilecek örneklerin sayısının fazla olması halinde, kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması için çok fazla zaman gerektirmesi ve analiz süresinin uzaması sebebiyle kolay değildir.

2.6. AAS ' NİN ANALİTİK PERFORMANSI İLE İLGİLİ TERİMLER

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO 'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre analitik spektroskopik yöntemlerde kullanılan analitik performansla ilgili bazı terimler ve tanımları aşığıda kısaca açıklanmıştır.

2.6.1. Duyarlılık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda ise, özel olarak duyarlılık, tayin elementinin net % 1 'lik absorpsiyonuna veya 0,0044 'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmaktadır. Duyarlılık, ışık kaynağı, alev sistemi ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır.

2.6.2. Doğruluk

Doğruluk, "gerçek" veya gerçek kabul edilen değere yakınlık olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeniyle gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, standart referans maddeler veya bağımsız analitik yöntemler kullanılarak kontrol edilir.

2.6.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır.

2.6.4. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı (limit of detection, LOD), tayin elementini içermeyen tanık örneklerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Derişim, elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı duyarlılığa bağlıdır. Ayrıca, genellikle gürültü diye tanımlanan, zemindeki değişmeler olarak isimlendirdiğimiz ikinci bir değişkene de bağlıdır. Duyarlık çoğunlukla doğal bir sabitken, gürültü alete bağlı olarak ortaya çıkar.

Gözlenebilme sınırı aşığıdaki formül ile hesaplanır.

$$S_{LOD} = \bar{X}_t + k \sigma_t \quad (I)$$

Bu çalışmada sinyal olarak absorbans ölçüldüğünden,

$$A_{LOD} = \bar{X}_t + k \sigma_t \text{ yazılır.} \quad (II)$$

Kalibrasyon denklemini;

$$A = m C + n \text{ ise,}$$

A yerine A_{LOD} değeri yazılırsa, derişim cinsinden LOD (C_{LOD}) hesaplanır.

$$A = m C_{LOD} + n$$

$$C_{LOD} = \frac{A_{LOD} - n}{m} \quad (III)$$

II 'deki A_{LOD} değeri III 'de yerine konulursa

$$C_{LOD} = \frac{\bar{X}_t + k \sigma_t - n}{m} \text{ ifadesi elde edilir.} \quad (IV)$$

$$n \approx \bar{X}_t \quad \text{kabulü yapılırsa,}$$

$$C_{LOD} = \frac{3\sigma}{m} \quad \text{elde edilir.}$$

Burada;

\bar{X}_t : Tanık çözelti absorbans okumalarının ortalaması,

S_{LOD} : Gözlenebilme sınırı için sinyal büyüklüğü,

k : İstatistiksel kesinliğe bağlı olarak % 95 veya % 99,7 güven düzeyinde sırası ile 2 veya 3 olarak alınan bir katsayı,

σ_t : Tanık çözelti absorbans değerlerinin standart sapması,

n : Kalibrasyon doğrusunun absorbans eksenini kestiği nokta,

m : Kalibrasyon doğrusunun eğimi,

$n \approx X_i$: Analit derişiminin sıfır olduğu durumda karşılık gelen n değeri ile kuramsal olarak analit içermediği varsayılan tanık çözeltilinin absorbands değeri yaklaşık olarak birbirine eşit kabul edilir

Zenginleştirme işlemlerinin en önemli amaçlarından biri de çalışılan analitin gözlenebilme sınırını düşürmektir. Bu nedenle, zenginleştirme çalışmalarında tayin elementi için zenginleştirme yapılmadan bulunan gözlenebilme sınırı, analiz elementi için bulunan zenginleştirme katsayısına bölünerek zenginleştirme yapılmış yöntemin gözlenebilme sınırı bulunur.

2.6.5. Tayin Sınırı

Tayin sınırı (limit of quantitation, LOQ), kullanılan yöntemin başarımıyla ilgili bir başka terim olup tayinin yapılabileceği alt sınırı gösterir. Doğal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. LOQ hesaplanırken LOD hesaplanmasında kullanılan eşitlikte k yerine 10 alınır. Kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikte tayinler için örnekteki analit derişimi en az tayin sınırı değeri kadar olmalıdır.

$$C_{LOD} = \frac{10\sigma}{m} \quad \text{olarak verilir.}$$

2.7. İNDİYUMUN ÖNEMİ VE İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİ

F. Reich ve H. Freiberg tarafından 1863 yılında Saksonya etrafında bulunan maden cevherlerinden keşfedilmiştir. İndiyum 'un genel özellikleri Tablo 2.2 'de verilmiştir.

Tablo 2. 2. İndiyum 'un genel özellikleri

Simgesi	In
Grubu	3A (Metal)
Atom Numarası	49
Bağlı Atom Kütlesi	114,82
Oda Sıcaklığında	Katı
Erime Noktası	156,76 °C
Kaynama Noktası	2073 °C
Atom Çapı	2Å
Elektronegatifliği	1,78
Yükseltgenme basamağı	3
Elektron Dizilimi	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹

İndiyum, yer kabuğundaki nadir elementlerden biridir. Uzun yıllar boyunca, canlıların indiyum ile etkileşimi sınırlı olduğundan, indiyum bileşiklerinin insan ve hayvanlar üzerine zararlı etkilerinin olmadığı kabul görmüştü. Ancak, son zamanlarda indiyum ve alaşımlarının; elektrik transformatörleri, yarı iletken teknolojisi, güneş pili imali, nükleer teknoloji, enjeksiyon laseri ve hassas ışın dedektörleri teknolojisi, optik ekipmanların kaplanması ve sıvı kristal ekran (LCD) uygulamaları [indiyum kalayoksit (ITO)] gibi alanlarda kullanımının hızla artması ekonomik ve sağlık açısından dikkatlerin bu element üzerinde yoğunlaşmasına neden olmuştur (Polmear, 1993; Yuan ve ark., 2010).

Meslekleri nedeniyle indiyuma maruz kalanların üzerinde yapılan çalışmalarda indiyum içeren türlerin; akciğer ve meme kanserine neden olabileceği, böbrek de ve kalp de işleyiş bozukluklarına, deri ve solunum sistemi rahatsızlıklarına

sebepe olduğu belirtilmiştir. Bu nedenlerle, indiyum iyonları içeren örneklerden indiyumun ayrılması, geri kazanılması ve tayini hem çevresel açıdan hem de sağlık açısından önem taşımaktadır (Ming Wu ve ark., 2004).

2.7.1. İndiyumun zenginleştirilmesi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar

Zhang ve arkadaşları çevre örneklerindeki indiyum düzeyini belirlemek için yaptıkları çalışmada katı faz malzemesi olarak nano boyuttaki TiO_2 kullanmışlardır. Katı faz özütlemesinden sonra indiyum düzeyi UV-Vis-NIR Spektrometrisi ile tayin edilmiştir. Çalışmada analitik parametreler optimize edilerek yöntemin doğruluğu, SRM (GBW07405, GBW07406) soil reference maddelerle başarılı şekilde kontrol edilmiştir. Yapılan çalışmada tayin sınırı $0,45 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve (RSDs) 1,5% olarak hesaplanmış ayrıca adsorbsiyon kapasitesi $4566 \mu\text{g g}^{-1}$ (25°C) olarak belirlenmiştir (Zhang ve ark., 2009).

Tüzen ve Soylak yaptığı çalışmada, çevre örneklerindeki indiyum; katı faz özütlemesinden sonra GF-AAS ile tayin edilmiştir. Katı faz malzemesi olarak, batokuproindisülfonik asit şelatı ile modifiye edilmiş Chromosorb 108 reçinesi kullanılmıştır. Çalışmada analitik parametreler optimize edilerek, yöntemin doğruluğu, (GBW 07309 ve GBW 07310) stream sediment standart referans maddelerle başarılı şekilde kontrol edilmiştir. Chromosorb 108 adsorbanı için adsorbsiyon kapasitesini $3,78 \text{ mg g}^{-1}$ ve tayin sınırını $0,012 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Yapılan çalışmada In düzeyi; kömürde $68,1 \mu\text{g kg}^{-1}$, nehir suyunda $1,92 \mu\text{g L}^{-1}$, toprakta $12,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Tuzen ve Soylak 2006).

Arslan ve arkadaşları indiyumun ayrılması için geliştirdikleri yöntemde (slotted quartz tube (SQT-FAAS) ve slotted quartz tube atom trap (SQT-AT-FAAS)) kullanarak yaptıkları çalışmada yöntem için karakteristik konsantrasyonu $3,63 \text{ ng mL}^{-1}$ ve tayin sınırını $2,60 \text{ ng mL}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Yöntemin doğruluğu, (Montana Soil, SRM 2710) standart referans maddelerle başarılı şekilde kontrol edilmiştir (Arslan 2011).

Ogi ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada bakteri *S. algerini* (*Shewanella algae*) kullanarak indiyumu geri kazanmak için yeni bir biyosorpsiyon sistemi geliştirmişlerdir. Yöntemde Gram-negatif bakteri *S. algi* mikro özütleyici olarak kullanılmıştır. İndiyumun farklı pH değerlerinde ve oda sıcaklığında mikro

özütlemesi gerçekleştirilmiştir. Bakteri hücreleri 10 dakika içinde sulu çözeltiden çok düşük konsantrasyondaki (0,2 ve 0,1 mol m⁻³) indiyum (III)'ü başarıyla adsorbe etmişlerdir. Atık su numunelerindeki, indiyum (III), uygun koşullarda ve yüksek doğrulukla tayin edilmiştir (Ogi ve ark., 2012).

Liu ve arkadaşları, biyolojik örneklerdeki indiyumun zenginleştirilmesi için katı faz özütleme tekniği geliştirmişlerdir. Ticari olarak satılan şelatlaştırıcı reçine; Chelex-100, Amberlite IRC-50, Duolite GT-73, ve Celite 545-AW kullanılarak indiyum zenginleştirilmesi için polimer miktarı, numune hacmi, numune akış hızı, pH değişkenlerinin en uygun değerlerini belirlemişlerdir. İdrar örneklerindeki indiyum düzeyini belirlemek için idrar örnekleri kolondan peristatik pompa yardımıyla akış hızı 1,0 mL dk⁻¹ 'da geçirilerek 5,0 mL 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ elue çözeltisi ile geri alınmış ve GF-AAS ile indiyum düzeyi belirlenmiştir. 10-250 ng mL⁻¹ aralığındaki, standart çözeltiler için R²; 0,9994, gözlenebilme sınırı (LOD); 2,75 ng mL⁻¹ olarak belirlenmiştir. İlaveli idrar örneklerindeki geri kazanma değerleri %93-103 (n=6), bağıl satandard sapma ise $\leq 4,9$ olarak bulunmuş ve geliştirilen yöntem katkılı numune analizleri ve sertifikalı referans maddeler ile geçerli kılınmıştır (Liu ve ark., 2012).

Martinez-Alonso ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol ile kapladıkları Amberlite XAD-2 adsorbantı kullanarak karmaşık cevher örneklerindeki indiyumu ayırmak için katı faz özütleme tekniği geliştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada zenginleştirme faktörünü 200, tayin sınırını 2,1 µg g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Geliştirilen yöntemle bulunan indiyum değerleri, İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) ile yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu belirtilmiştir (Martinez-Alonso ve ark., 2005).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. CİHAZLAR VE MALZEMELER

3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS)

Bu çalışmada, indiyum tayini için Analytik Jena ContrAA 300 (GLE, Berlin, Germany) Model HR-CS FAAS kullanılmıştır. İndiyum için ölçüm hattı ve bağıl duyarlılık değerleri Tablo 3.1 'de verilmiştir.

Tablo 3. 1. Cihazın In için ölçüm hattı ve bağıl duyarlılık değerleri

In ölçüm hattı [nm]	Bağıl duyarlılık [%]
303,935	100
325,609	90
410,176	30
451,131	28

3.1.2. pH Metre

Bu çalışmada pH ölçümleri için WTW marka Elektrode Satix 41 model dijital pH metre kullanılmıştır.

3.1.3. Çalkalamalı Su Banyosu

Bu çalışmada kesikli sistem çalışmaları için Beta marka ST 402 model çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır.

3.1.4. Cam Kolonlar

Çalışılan elementlerin zenginleştirilmesi, sentezlenen ilgili nano boyutta adsorbanların dolgu olarak kullanılmasıyla adsorpsiyon tekniği ile yapılmıştır. Bu

amaçla çözelti haznesi 250 ml ve iç çapı 10 mm olan 15 cm uzunluğundaki cam kolonlar kullanılmıştır.

3.1.5. Genel Laboratuvar Cam Malzemeleri

Çalışmada kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce % 0,5 (m/v) HNO₃ çözeltisinde bekletilmiş, durulama işlemi sonrasında ultra saf su ile yıkanarak saklanmıştır.

3.2. REAKTİFLER, ÇÖZELTİLER ve KİMYASAL MADDELER

3.2.1. Standart Metal Çözeltileri

Bu çalışmada, kullanılan metallerin (In, Na, Ca, Mg, K, Fe, Cr, Ni, Co, Pb, Cu, Zn) standart çözeltileri, 1000 mg L⁻¹ derişime sahip stok metal çözeltilerinin (Merck) gerekli miktarı 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile uygun hacimlere tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

3.2.2. Amonyak Çözeltisi, 1,0 mol L⁻¹

Yoğunluğu 0.91 g mL⁻¹ olan % 25 'lik (m/m) amonyak çözeltisinden (Merck) 19 mL alınarak su ile toplam hacim 250 mL 'ye tamamlanmıştır.

3.2.3. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 1,0 mol L⁻¹

Yoğunluğu 1,19 g mL⁻¹ olan % 37 'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Merck) 21 mL alınarak su ile toplam hacim 250 mL 'ye tamamlanmıştır.

3.2.4. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 2,0 mol L⁻¹

Yoğunluğu 1,19 g mL⁻¹ olan % 37 'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Merck) 42 mL alınarak su ile toplam hacim 250 mL 'ye tamamlanmıştır.

3.2.5. Nitrik Asit Çözeltisi, 1,0 mol L⁻¹

Yoğunluğu 1,39 g mL⁻¹ olan % 67 'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 17 mL alınarak su ile toplam hacim 250 mL 'ye tamamlanmıştır.

3.2.6. Nitrik Asit Çözeltisi, 2,0 mol L⁻¹

Yoğunluğu 1,39 g mL⁻¹ olan % 37 'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 34 mL alınarak su ile toplam hacim 250 mL 'ye tamamlanmıştır.

3.3. ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

3.3.1. Su Örneklerinin Hazırlanması

Çeşme suyu örnekleri Ankara ili şebeke suyundan alınmıştır. Kullanılmadan önce mavi bant (sık gözenekli) süzgeç kağıdında süzülmüştür. Yeraltı su örnekleri Ankara yakınlarında Haymana, Ayaş ve Kızılcahamam ilçelerinden alınmıştır. Ayrıca doğal kaynak su olarak Beypazarı doğal maden suyu kullanılmıştır. Su örneklerinin alındıkları andaki sıcaklık ve pH değerleri Tablo 3.2 'de verilmiştir. Yeraltı suyu örneklerine, bakteri oluşumunu önlemek ve kararlı halde kalmalarını sağlamak amacı ile 20 mL nitrik asit eklenmiştir.

Tablo 3.2. Su örneklerinin alındıkları andaki sıcaklıkları ve pH değerleri

Örnek	Sıcaklıklar (°C)	pH
Beypazarı Doğal Maden Suyu	19,5	5,76
Ayaş Karakaya Kapalı Kaplıca Suyu	31	7
Haymana (192 m derinlik) Suyu	44	6-7
Kızılcahamam (terminal) Kuyu Suyu	75	7
Ankara Şebeke Suyu	26,9	7-7,5

3.4. NANO BOYUTTA B₂O₃/ZrO₂ KOMPOZİT MALZEMESİNİN SENTEZİ

TÜBİTAK-106T668 nolu proje kapsamında sentezlenen, nano boyutta B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesi bu çalışmada kullanılmak amacıyla yeniden sentezlenmiştir (Türker 2009, Yalçınkaya 2010). Bu amaçla, 10 g H₃BO₃ ve 5 g Zr(OCl)₄ 50 mL etanolde çözülmüştür. Üzerine 1,5 mL Triton X-114 eklenmiştir ve bir saat süreyle karıştırılmıştır. Karışım 30 dakika ultrasonik banyoda sonikasyona tabi tutulmuştur. NH₃ çözeltisiyle ortamın pH 'sı 6 'ya ayarlandıktan sonra onbeş dakika daha sonikasyon uygulanmıştır. 12 saat süreyle bekletilen karışım 70 °C 'da bir etüvde kurutulmuştur ve ardından 850 °C 'de iki saat süreyle kül fırınında kalsine edilmiştir. Elde edilen toz yaklaşık 100 dakika Spex tipi çelik bilyalı öğütücüyle öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.5. KATI FAZ ÖZÜTLEME (SPE) İLE GENEL ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ

İndiyumun zenginleştirilmesi ve bilinen bir ortama alınması amacı ile model çözeltileri hazırlanmış ve kolon tekniği ile zenginleştirme için en uygun deneysel değişkenler (pH, geri alım çözeltisinin cinsi, örnek çözelti akış hızı, adsorban miktarı vb.) belirlenmiştir. Belirlenen bu en uygun deney koşullarında yöntemin doğruluğu, kesinliği, gözlenebilme sınırı, doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler de belirlenmiş ve yöntem gerçek örneklerde indiyum tayini için uygulanmıştır.

3.5.1. Kolonun Hazırlanması

Cam kolona, sentezlenen nano B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemedan 0.3 g tartılıp musluklu cam kolona yerleştirilmiştir. Nano boyuttaki adsorban maddenin çözelti akışından etkilenmemesi için malzemenin üstüne ve altına cam pamuğu yerleştirilmiştir (Şekil 3.1).

Adsorban, her bir kullanımdan önce çalışma pH 'sına ayarlı kör çözeltileriyle şartlandırılmıştır. Kullanımdan sonra adsorban su ile yıkanmıştır ve bir sonraki kullanıma kadar suda bekletilmiştir.



Şekil 3.1. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek

3.5.2. Zenginleştirme ve Tayin Yöntemi

Eser miktardaki indiyumun zenginleştirilmesi için kolon tekniği kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemle In iyonu kolona tutturularak geri alınmıştır. Yapılan bu çalışmada $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ indiyum iyonlarını içeren 50 mL model çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözeltiler kolonda tutulmanın en yüksek olduğu pH değerine ($\text{pH}=7$) seyreltik HCl ve NH_3 kullanılarak ayarlandı. Hazırlanan çözeltiler önceden uygun pH değerine ($\text{pH}=7$) ayarlanmış su ile şartlandırılmış kolondan en uygun akış hızında (4 mL min^{-1}) geçirildikten sonra kolonda tutulduğu varsayılan In iyonları uygun geri alma çözeltisi ($6 \text{ mL}, 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$) ile geri alınmıştır ve HR CS-FAAS yöntemi ile tayin edilmiştir.

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

3.5.3. Analit İyonlarının 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 İyonlarının Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisinin (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 (HNO_3 , HCl , HClO_4 ve H_2SO_4 gibi) farklı derişim, hacim ve karışım oranlarında kullanılmaktadır.

Çalışmalarda, analitik değerlendirme için kabul edilebilir geri kazanma değerlerini (\geq % 95) sağlayan en uygun geri alma çözeltileri kullanılmıştır.

3.5.5. Analit İyonlarının 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 İyonlarının 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 tekabül 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 olarak değerlendirilmiştir.

3.5.7. Analit İyonlarının 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.

3.5.8. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların 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 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , 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 tolere edilebilen derişim olarak değerlendirilmiştir.

3.5.9. Yöntemin Geçerliliği (Analitik Performans)

Belirlenen en uygun deney şartlarında; çalışma grafiğinin doğrusallığı, kalibrasyon grafiğinin denklemi, gözlenebilme sınırı (LOD) ve tekrarlı ölçümleri bağıl standart sapması (% RSD) belirlenmiştir.

Yöntemin doğruluğu, gerçek örneklere bilinen miktarda analit ilavesiyle gerçekleştirilen geri kazanma deneyleriyle sınanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. KOLON SİSTEMİNDE İNDİYUMUN GERİ KAZANMA ÇALIŞMALARI

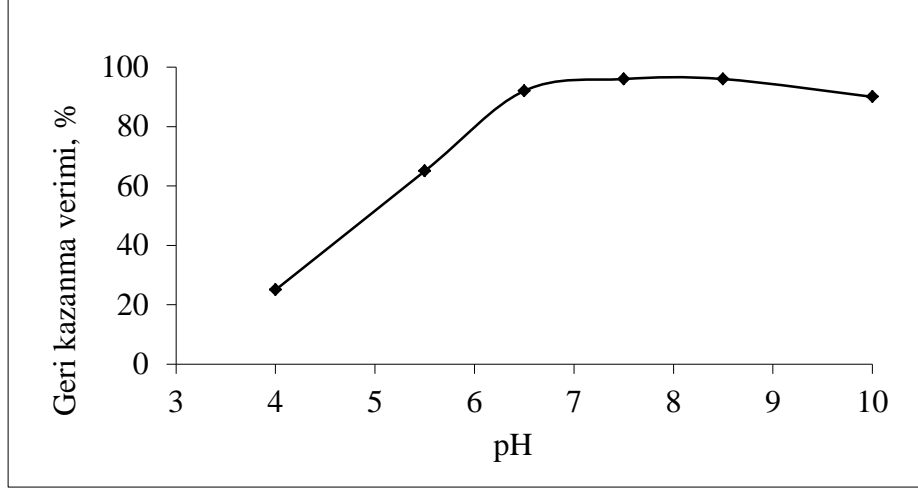
İndiyum tayinleri HR CS-FAAS ile gerçekleştirilmiş olup cihaz değişkenleri Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4. 1. İndiyum 'un HR CS-FAAS ile tayini için cihaz değişkenleri

Değişkenler	In
Dalga boyu, nm	303,935
C_2H_2 , L/h	60
Alev başlığı yüksekliği, mm	5
Değerlendirme Pikselleri, pm	3 ve 5
Zemin düzeltme	Eş zamanlı ve sürekli

4.1.1. pH 'nın Geri Kazanma Verimine Etkisi

Metal iyonlarının adsorpsiyonuna etki eden en önemli etkenlerden birisi de pH 'dır. Bundan dolayı, öncelikle çalışmanın uygun pH veya pH aralığının belirlenmesi için seyreltik HCl ve seyreltik NH₃ çözeltileri kullanılarak kolonlar sırasıyla 3, 4, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5 ve 10 'a şartlandırılmıştır. Daha sonra 5 mL In (2 mg L⁻¹) çözeltisi alınıp 50 mL 'ye tamamlanmıştır (standart çözelti) ve pH değerleri uygun değere ayarlandıktan sonra çözelti peristaltik pompa yardımıyla örnek çözelti akış hızı 4 mL min⁻¹ 'ye ayarlanarak kolondan geçirilmiştir. Adsorban üzerinde biriktirildiği düşünülen In iyonları 6 mL 1 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi kullanılarak kolondan geri alınmıştır. Geri alma çözeltisindeki indiyum iyonları derişimi HR CS-FAAS yöntemi ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre geri kazanma yüzdelерinin pH 'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 4.1 'de verilmiştir.



Şekil 4.1. In^{3+} 'nın geri kazanma veriminin pH ile değişimi

CH_3COOH/CH_3COONa (pH=4-5,5),

$NaHPO_4/KH_2PO_4$ (pH= 6–8),

NH_3/NH_4Cl (pH= 8-10)

Şekil 4.1 'de görüldüğü gibi belirlenen pH 7-8,5 aralığında In iyonu % 95 'den fazla geri kazanma ile zenginleştirilebilmektedir.

4.1.2. Geri Alma Çözeltisinin Geri Kazanma Verimine Etkisi

Geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi katı faz özütleme sisteminin analitik başarımı açısından önemlidir. Bu amaçla, öncelikle HCl ve HNO_3 çözeltilerinin farklı derişimleri geri alma çözeltisi olarak denenmiştir. Kullanılacak geri alma çözeltisinin sonraki tayin basamağına uygun olması da önemlidir. Sonuçlar Tablo 4.2 'de verilmiştir

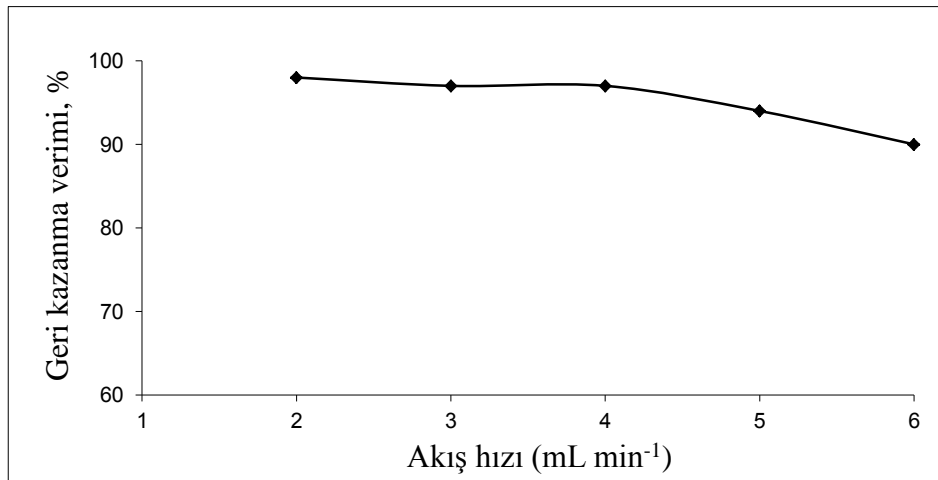
Tablo 4. 2. Geri alma çözeltilisinin (Eluent) seçimi

Eluent	Geri kazanma verimi, %
1 mol L ⁻¹ HCl, 5 mL	82±1
1 mol L ⁻¹ HCl, 10 mL	90±2
2 mol L ⁻¹ HCl, 5 mL	92±2
1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 5 mL	95±2
1 mol L⁻¹ HNO₃, 6 mL	98±2
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 5 mL	96±2

Sonuç olarak, 6 mL 1 mol L⁻¹ 'lik HNO₃ 'in In 'un geri kazanılmasında yeterli olduğu tespit edilmiştir.

4.1.3. Örnek Akış Hızının Geri Kazanma Verimine Etkisi

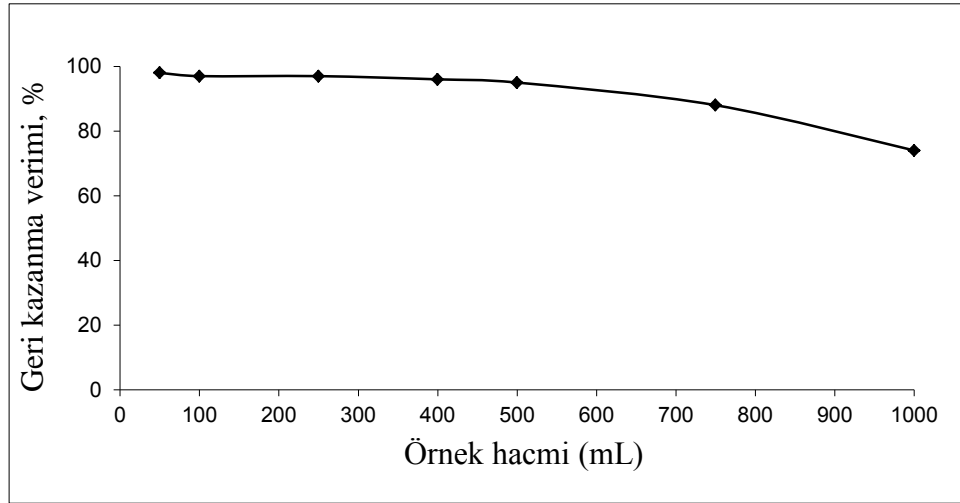
Örneğin akış hızının geri kazanma verimine etkisi en uygun deney koşulları altında incelenmiştir. In iyonunun model çözeltileri 2-6 mL min⁻¹ akış hızlarından geçirilmiştir ve akış hızına bağlı olarak geri kazanma verimleri belirlenmiştir (Şekil 4.2). In iyonu için en uygun geri kazanma veriminin akış hızı 4 mL min⁻¹ olarak belirlenmiştir. Daha yüksek akış hızında geri kazanma veriminde azalma olmuştur.



Şekil 4. 2. Akış hızının geri kazanma verimine etkisi

4.1.4. Örnek Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi

Aynı miktarda analit iyonlarını içeren farklı hacimlerde model çözeltiler (50 mL-1000 mL) hazırlanarak kolondan geçirilmiştir ve geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.3 'de verilmiştir.



Şekil 4. 3. Örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi

In iyonu için en uygun örnek hacimi 500 mL olarak belirlenmiştir Daha yüksek çözelti hacminde geri kazanma veriminde azalma olmuştur. Zenginleştirme faktörü 83,3 olarak hesaplanmıştır

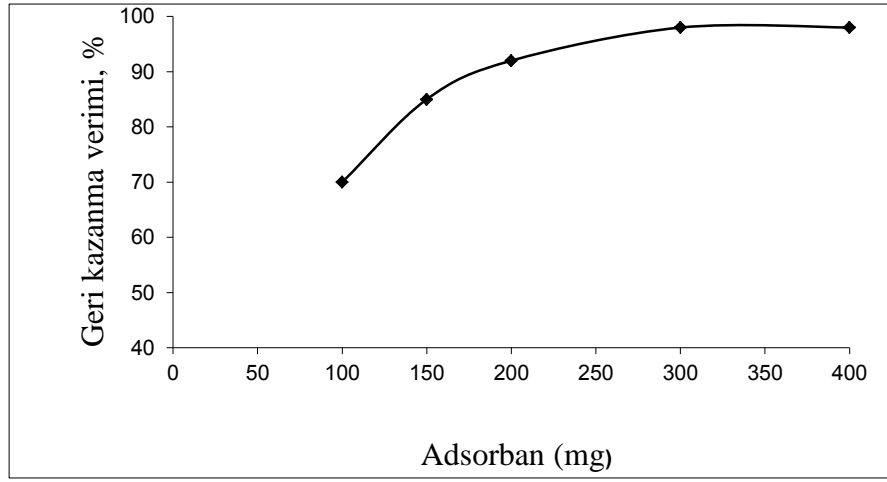
4.1.5. Adsorbanın Tekrar Kullanılabilirliği

Adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini sağlamak için In içeren çözelti 0,3 g B_2O_3/ZrO_3 nano kompozit malzemesini içeren kolondan geçirildikten sonra, kolon saf su ile yıkanmıştır. Adsorban kullanılmadığı zaman sürekli olarak su içerisinde bekletilmiştir.

Kolondan sürekli örnek çözeltilerinin, geri alma çözeltilerinin ve yıkama suyunun geçirilmesi ile tamamlanan döngüde adsorbanın tekrar kullanılabilirliği denenmiştir. Denemeler sonucunda, geri kazanma değerlerinde önemli bir düşme olmaksızın kolonun 50 kez kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

4.1.6. Adsorban Miktarının Etkisi

Çalışmada, hazırlanan model çözeltiler, çalışılan adsorbanın farklı miktarını içeren kolonlardan belirlenen en uygun şartlarda geçirilmiştir. Kullanılan adsorban miktarına karşılık analit iyonlarının geri kazanma verimleri grafiğe geçirilerek (Şekil 4.4) en uygun adsorban miktarları belirlenmiştir.



Şekil 4. 4. Adsorban miktarının etkisi

4.1.7. Yabancı İyonların Geri Kazanma Verimine Etkisi

Geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği araştırılırken en önemli değişkenlerden biri de girişim etkisi yapan iyonların tespit edilmesidir. Bu amaçla, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} gibi bazı iyonların In'un zenginleştirilmesine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.3 'de verilmiştir.

Tablo 4. 3. Yabancı iyonların etkisi

İyonlar	Derişim (mg L⁻¹)	Geri kazanma verimi, %
K ⁺	1000	98±3
Na ⁺	1000	101±2
Ca ²⁺	500	98±2
Mg ²⁺	200	98±2
Zn ²⁺	5	96±2
Cu ²⁺	5	95±2
Co ²⁺	5	100±1
Ni ²⁺	5	97±2
Pb ²⁺	5	95±1
Cr ³⁺	5	97±2
Fe ³⁺	5	96±2

5. SONUÇLAR

Bu tezde, bazı su örneklerindeki eser indiyumun tayini amacıyla yeni katı faz özütleme yöntemi geliştirilmiştir. İndiyum iyonları, nano B_2O_3/ZrO_2 kullanılarak SPE kolon tekniği ile ayrılmıştır. İndiyum tayinleri, Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR-CS FAAS) ile yapılmıştır.

Çalışmada, ortamın pH 'ı, geri alma çözeltisinin cinsi ve miktarı, örnek çözeltinin akış hızı ve adsorban miktarı gibi parametreler optimize edilmiştir. Yöntemin analitik performans kısmında çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı (LOD), karakteristik konsantrasyon, korelasyon katsayısı, kalibrasyon eşitliği, tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapması (% RSD) ve kesinlik belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerinde indiyum iyonlarının tayini için uygulanmıştır.

Çalışmada, en uygun deneysel şartlar model çözeltiler kullanılarak belirlenmiştir. Model çözeltilerin hazırlanması için $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ indiyum iyonu içeren ve pH 'sı 7,0 'a ayarlı çözelti son hacmi 50 mL 'ye deiyonize suyla tamamlanan model çözeltiler 4 mL min^{-1} akış hızıyla $0,3 \text{ g}$ nano B_2O_3/ZrO_2 polimerini içeren cam kolondan geçirilmiştir. Kolonda adsorplanan indiyum iyonları 6 mL, 1 mol L^{-1} HNO_3 çözeltisi ile geri kazanılmış ve HR-CS FAAS ile tayin edilmiştir.

Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD); blank çözelti ölçümlerinin standart sapması dikkate alınarak $0,16 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

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

Tablo 5. 1. İndiyumun nano B₂O₃/ZrO₂ dolgulu kolonda zenginleştirme çalışmalarında bulunan en uygun deney değişkenleri

Değişkenler	Değer
pH	7,0
Örnek akış hızı, mL min ⁻¹	4
Geri alma çözeltisinin cinsi	1 mol L ⁻¹ HNO ₃
Geri alma çözeltisinin hacmi, mL	6
Adsorban miktarı, g	0,3
Maksimum örnek çözelti hacmi, mL	500

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

Tablo 5. 2. İndiyumun nano B₂O₃/ZrO₂ dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri

Parametre	3 pixel	5 pixel
Karakteristik Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	0,22	0,19
LOD [3σ/(m x ZF)] (N=20) (µg L ⁻¹)	0,20	0,16
Kalibrasyon eşitliği [C:konsantrasyon (mg L ⁻¹)]	Y=0,02018xC+0,00032	Y=0,02597xC+0,00021
Korelasyon Katsayısı (R ²)	0,9978	0,9998
Çalışma aralığı (mg L ⁻¹)	0,05-5,00	0,04-5,00
Kesinlik* (N=10)	% 1,8	% 1,2

*RSD: Bağıl standart sapma

İndiyum için geliştirilen metodun literatürdeki bazı katı faz özütleme çalışmaları ile karşılaştırılması Tablo 5.3 'de verilmiştir.

Tablo 5. 3. Geliştirilen metodun literatürdeki bazı katı faz özütleme çalışmaları ile karşılaştırılması

Adsorban	Ligand	ZF	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Qmax (mg g^{-1})	Yöntem	BSS	Kaynak
Chromosorb 108	Batokuproin disülfonik asit	30	0,012	23,8	GFAAS	<5,0	Tüzen ve ark, 2006
Amberlite XAD-4	5-fenilazo-8-kinolinol	-	81	-	XRF	<5,0	Masi ve ark, 1999
Poli (akril-fenil amidrazon fenil hidrazid)		50	0,05	-	ICP-AES	<2,7	Chang ve ark 2001
Aktif karbon	8-kinolin	100	1	1,8	GFAAS	<3,2	Uzava ve ark, 2000
Nano TiO ₂	-	25	0,45	4,5	UV-Vis-NIR	<1,5	Zhang ve ark, 2009
Kaliksaren	-	30	1,5	109	FAAS	<4,0	Adhikari ve ark, 2012
Mini kolonda şelatlaştırıcı reçine		25	0,003	-	GFAAS	<5,0	Lui ve ark, 2012
Nano B ₂ O ₃ /ZrO ₂	-	83,3	0,16	286	HR CS-FAAS	<2,0	Mevcut çalışma

Geliştirilen ayırma/zenginleştirme yöntemleri, mineral suları, hazır sular, çeşme suyu ve kaplıca sularına indiyum seviyelerinin belirlenmesi amacıyla uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonlarının gerçek örneklere ilave edilmesiyle yapılan geri kazanma çalışmalarıyla sınanmıştır. (Tablo 5.4). İlave edilen ve bulunan analit düzeyleri arasında analitik kimya açısından kabul edilebilir ilişki olduğu belirlenmiştir (Geri kazanma > % 95).

Tablo 5. 4. Bazı su örneklerinin indiyum düzeyleri

Sample	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanma verimi %
Ticari su	0	TSA ^a	
	5,0	5,2 \pm 0,3	104
Çeşme suyu	0	2,8 \pm 0,4	
	5,0	7,4 \pm 0,6	94,8
Mineral su	0	25,6 \pm 2,8	
	20,0	46,4 \pm 3,2	101,7
Kaplıca suyu	0	68,7 \pm 4,8	
	50,0	114,1 \pm 6,2	96,1

^aTSA:Tayin sınırının altında

*% 95 güven seviyesinde üç ölçümün ortalaması ($x \pm (ts/\sqrt{N})$)

Sonuç;

1. Kullanılan adsorbanın kapasitesi literatürdekilerle karşılaştırılabilir düzeydedir. Nano boyutta B₂O₃/ZrO₂ adsorbanının kapasitesi oldukça yüksektir.
2. Zenginleştirme için nano boyutta B₂O₃/ZrO₂ adsorbanı için herhangi bir kompleksleştiriciye gereksinim duyulmamıştır.
3. Son örnek çözeltisinin asidik olması sonraki basamaktaki AAS tayinleri için uygun ortamlardır.
4. Adsorban tekrar tekrar kullanılabilir (50 kez).
5. Yöntemin doğruluğu analitik kimya açısından kabul edilebilir düzeydedir (bağıl hata < %5)
6. Yöntemlerin kesinliği oldukça iyi olup, analitik kimya açısından kabul edilebilir düzeydedir (bağıl standart sapma < %2)

KAYNAKLAR

1. Adhikari B. B., Gurung M., Kawakita H., Ohto K., *Chemical Engineering Science* 2012, 78, 144–154.
2. Arslan, Y.; Kendüzler, E.; Ataman, Y. O. *Talanta* **2011**, 85, p.1786-1791.
3. Alfassi, Z.B.; WAI, C.M. *Preconcentration Techniques for Trace Elements*, CRC Press Inc., USA, 1992.
4. Chang, X.; Yang, X.; Wei, X.; Wu, K. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 450, 231–238.
5. Chen, J. and Teo, K.C. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 450, 215–222.
6. Dos Santos, W. N. L.; Dias, F. D. S.; Fernandes, M. S.; Rebouças, M. V.; Vale, M. G. R.; Ferreria, S. L. C.; *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2005**, 20,127-129 .
7. Ebdon, L., *An introduction to atomic absorption spectroscopy*, Heyden, London, 1982.
8. Haswell, S. J., *Atomic absorption spectrometry*, Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands, 1991.
9. Janoš, P.; Štulík, K. and Pacáková, V. *Talanta* **1992**, 39, 29-34.
10. Kendüzler, E. *Bazı eser elementlerin Amborsorb 572 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayini*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2003.
11. Liu, H.M.; Chang, CY.; Wu, CC.; Wei, JM.; Chen, WY.; Yeh, CT. *Journal Of Separation Science* **2012**, 35 (7), 846-852.
12. Masi, A. N., Olsina, R. *A Journal of Trace and Microprobe Techniques* 1999, 17,3,315-326.
13. Martinez-Alonso, N.; Bermejo-Barrera, A.; Bermejo-Barrera, P. *Talanta* **2005**, 66, 646–652.
14. Ming, W.; Darren D. Sun, and Tay, J.H. *Journal of Membrane Science* **2004**, 240, 105–111.
15. Mizuike, A., *Enrichment techniques for inorganic trace analysis*, Springer-Verlag, BerlinHeidelberg, Newyork, 1983.
16. Moreda-Pineiro, J.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Fernandez-Fernandez, E. and Prada-Rodriguez, D. *Anal Chim. Acta*, **2002**, 461, 261-271.

17. Nunez, G. S.; Barcelo, D.; Grabaric, B. S.; Dias-Cruz, J. M. and Ribeiro, M. *L.Anal. Chim. Acta* **1999**, 399, 37-49.
18. Ogi. T.; Tamaoki K.; Saitoh N.; Higashi, A.; Konishi, Y. *Biochemical Engineering Journal*, **2012**, 63, 129–133.
19. Oliveira, C. C.; Sartini, R. P. and Zagatto, E. A. G. *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 413, 41-48.
20. Petit De Pena, Y.; Vielma, O.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; Rondon, C. and Carrero, P. *Talanta* **2001**, 55, 743-754.
21. Polmear, I.J. Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium. Blackie Academic& Professional, editor A. J. Downs, London, Sayfa 82, 1993.
22. Poole, C. F. and Poole S. K., *Chromatography today*, Elseiver, Amsterdam, 1997.
23. Pozebon, D.; Dressler, V. L.; Gomes Neto, J. A.; Curtius, A. J. *Talanta* **1998**, 45 (6),1167-1175.
24. Robinson J. W., *Atomic Spectroscopy*, Marcel Dekker, Inc, New York, 1990.
25. Soriano, T; Jurado, C; Menéndez, M. *Journal of Analytical Toxicology*, **2001**, 25, 137-43.
26. Türker, A.R., Yalçinkaya, Ö., Kalfa, O.M. *Nano Boyuttaki Maddelerin Sentezi ve Bunların Katı Faz Özütleme Tekniği ile Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılması*, TÜBİTAK-TBAG, 106T668, Ankara, 2009.
27. Tüzen, M. ve Soylak M. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, B129,179–185.
28. Uzava, A.; Minamisawa, H.; Okutani, T. *Anal. Sci.* **2000**, 6 1085–1088.
29. Welz, B. and Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd, completely revised edition, pp. 506 - 507. Wiley - VCH, Weinheim, 1999.
30. Welz, B.; Borges, D. L.G.; Leprib, F. G.; Vale, M. G. R.; Heitmann, U., *Atomic Spectroscopy* **2007**, 62, 873–883.
31. Welz, B.; Morés, S.; Carasek E.; Vale, M. G. R.; Okruss, M.; Becker-Ross, H., *Applied Spectroscopy Reviews* **2010**, 45, 327–354.
32. Yalçinkaya Ö., "Bazı eser elementlerin Aluminyum Oksit/ Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ve Zirkonyum Oksit/Bor Oksit nano malzemeleri kullanılarak katı

faz, özütleme tekniği ile zenginleştirilmesi ve tayini", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 67, Ankara, 2010.

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

34. Yuan, Y.; Liu, J.; Zhou, B.; Yao, S.; Li, H.; Xu, W. *Hydrometallurgy* **2010**, 101, 148–155.

35. Zhang, C.; Miura, J. ve Nagaosa, Y. *Analytical Sciences*, **2005**, 21,1105-1109.

36. Zhang, L. Wang, Y.; Guo, X.;Yuan, Z.; Zhao Z.; *Hydrometallurgy*, **2009**, 95, 92–95.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KALENDER, Özge
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.08.1990 Ankara
e – posta : ozge_kalender.06hotmail.com

Eğitim

Lise : Çubuk Lisesi, 2007
Lisans : T.C. Ahi Evran Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2012

Yabancı Dil : İngilizce