

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI FAZ ÖZÜTLEME(SPE) TEKNİĞİ KULLANILARAK
BAZI SU VE GIDA ÖRNEKLERİNDE ALÜMİNYUMUN
AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ATOMİK
ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİ**

Mustafa ERDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2015

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

KATI FAZ ÖZÜTLEME(SPE) TEKNİĞİ
KULLANILARAK BAZI SU VE GIDA ÖRNEKLERİNDE
ALÜMİNYUMUN AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ
VE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE
TAYİNİ

Mustafa ERDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

KIRŞEHİR 2015

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 onaylım.

.../.../2015

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Levent KULA

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.

Mustafa ERDOĞDU

**KATI FAZ ÖZÜTLEME(SPE) TEKNİĞİ KULLANILARAK
BAZI SU VE GIDA ÖRNEKLERİNDE ALÜMİNYUMUN
AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Mustafa ERDOĞDU

Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kasım 2015

ÖZET

Bu çalışmada Türkiye’de marketlerde satılan meyve suları, maden suları, içme suları ve kola örneklerindeki alüminyum düzeyinin atomik spektroskopik yöntemlerle belirlenebilmesi için analizden önce alüminyumun 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; polistiren aş etilmetakrilat (Poly S-g-EMA) polimeri kullanılmıştır. Çalışmalarda; seçiciliği ve tutunma verimini artırmak için alüminyum iyonları (4-[(3-amino-5-[(E)-(2-hidroksifenil)metildien]amino}-1H-pirazol-4-il) diazenil] benzoik asit (AHPMAPDAB) ligandı ile kompleksleştirilmiştir.

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 alüminyumun 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 gösterilmiştir. Metal tayinleri Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zenginleştirme, adsorpsiyon, katı faz özütleme, atomik absorpsiyon spektrometri, alüminyum

Sayfa Adedi: 49

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

**ALUMINUM SEPERATION/ENRICHMENT IN WATER AND FOOD SAMPLES
USING SOLID PHASE EXTRACTION TECHNIQUE AND ITS
DETERMINATION BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY
(Master Thesis)**

Mustafa ERDOĞDU

Ahi Evran University

Institute of Natural Science

November 2015

ABSTRACT

In this study, it was aimed that to develop a new solid phase extraction methods (SPE) for separation, preconcentration and determination of trace aluminum in fruit juices, mineral waters, drinking waters that sold in Turkey's markets by using atomic spectroscopic technique before analysis. In SPE technique, Poly S-g-EMA polymer were used as solid phase support materials (adsorbents) for the separation and preconcentration procedures. Aluminum ions were complexed with ligand 4-[(3-amino-5-[(2-hydroxyphenyl) methylidene] amino)-1H-pyrazol-4-yl) diazenyl] benzoic acid (AHPMAPDAB) for increasing the selectivity and retention efficiency in the studies

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 for retention and recovery of trace metals on the adsorbents were investigated and optimized. Under optimized conditions, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and analytical parameters such as 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. Metal determinations were performed by using High Resolution Continous Source Flame Atomic Absorbtion Spectrometry (HR CS-FAAS).

Keywords: Preconcentration, adsorption, solid-phase extraction, flame atomic absorption spectrometry, aluminium.

Number of Pages: 49

Thesis Advisor: Assoc. 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 Öğretim Görevlisi 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.

Mustafa ERDOĞDU

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ ...	3
2.1.1. Geri Kazanma Verimi	4
2.1.2. Zenginleştirme Faktörü	5
2.1.3. Zenginleştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı.....	6
2.2. İNORGANİK ESER ELEMENT ANALİZLERİNDE ZENGİNLEŞTİRME TEKNİKLERİ.....	6
2.2.1. Katı Faz Özütleme Yöntemi (SPE).....	8

2.2.2. SPE Yönteminin Avantajları	9
2.2.3. Kolon Tekniği	10
2.2.4. alkalama Tekniği (Kesikli Sistem)	10
2.2.5. Yarı Geçirgen Tutucu Disk İle Süzme Tekniği.....	11
2.3. ESER ELEMENT ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER.....	11
2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	11
2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı.....	13
2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işın Kaynakları.....	14
2.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı	16
2.3.5. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici).....	16
2.3.6. Dedektör.....	17
2.4.ALÜMİNYUMUN ÖNEMİ VE İNSAN SAĞLIğI ÜZERİNE ETKİLERİ	17
2.4.1. Alüminyum Zenginleştirilmesi İle İlgili Yapılan Bazı alışmalar	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	22
3.1. MATERYAL.....	22
3.1.1. Kullanılan Cihazlar	22
3.1.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometrisi	22
3.1.1.2. IR spektrometrisi ve Elementel analiz cihazı	22
3.1.1.3. pH metre.....	22
3.1.2. Kullanılan Malzemeler.....	22

3.2.REAKTİFLER, ÇÖZELTİLER VE KİMYASAL MADDELER	22
3.2.1. Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması	23
3.2.2. Standart Metal Çözeltileri	23
3.2.3. Amonyak Çözeltisi, 0.1 mol/L'lik.....	23
3.2.4. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 2.0 mol/L	23
3.2.5. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 1.0 mol/L	23
3.2.6. Nitrik Asit Çözeltisi, 2.0 mol/L.....	23
3.2.7. Nitrik Asit Çözeltisi, 1.0 mol/L.....	24
3.2.8. Hidrojen Peroksit Çözeltisi	24
3.2.9. Etanol	24
3.3. KULLANILAN LİGANDIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....	24
3.3.1. [(3.5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil] Benzoik Asit Ligandının Sentezi.....	24
3.3.2 [(3.5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil]benzoik asit türevi Schiff bazının sentezi	25
3.4. ÖRNEKLERİN TEMİNİ	27
3.4.1. Su Örneklerinin Analizi	27
3.4.2. Kola ve Meyve Suyu Örneklerinin Analizi.....	28
3.5. KATI FAZ ÖZÜTLEMESİ (SPE) İLE ZENGİNLEŞTİRME İŞLEMLERİ.....	28
3.5.1. Kolonun Hazırlanması.....	28
3.5.2. Model Çözeltilerle En Uygun Deneysel Şartlarının Belirlenmesi	29
3.5.3. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Model Çözelti pH'nın Etkisi	29
3.5.4. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisinin (Eluent) Etkisi.....	30
3.5.5. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Model Çözelti Akış Hızının Etkisi	30
3.5.6. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Ligand Miktarlarının Etkisi.....	30

3.5.7. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Örnek Hacminin Etkisi.....	31
3.5.8. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarının Etkisi.....	31
3.5.9. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi	31
3.5.10. Yöntemin Geçerliliği (Analitik Performans).....	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	41
5.1. UYGULAMA.....	45
5.2. GENEL DEĞERLENDİRME.....	46
5.3. ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ	49

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. AHPMAPDAB'ın elementel analiz sonuçları	27
Tablo 4.1. Al için alevli AAS'de çalışma şartları	33
Tablo 4.2. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerine geri alma çözeltilerinin etkisi (N=3)	35
Tablo 4.3. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerine diğer iyonların etkisi	40
Tablo 5.1. Alüminyumun Poly S-g-EMA dolgulu kolonda Zenginleştirme çalışmalarında bulunan en uygun deney değişkenleri	43
Tablo 5.2. Alimünyum iyonlarının Poly S-g-EMA dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri	43
Tablo 5.3. Belirlenen bazı analitik performans değişkenlerinin literatürdeki diğer bazı analitik performans değişkenleri ile karşılaştırılması.....	44
Tablo 5.4. Belgeli referans madde analizi.....	44
Tablo 5.5. Poly S-g-EMA kullanılarak çeşitli örneklerdeki Al ³⁺ düzeyleri.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. SPE uygulaması ile maddelerin ayrılmaları.....	8
Şekil 2.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması.....	13
Şekil 3.1 [3.5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazetil]benzoik asit ligandının molekül yapısı .	25
Şekil 3.2. AHPMAPDAB'ın IR Spektrumu.....	255
Şekil 3.3. AHPMAPDAB'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	26
Şekil 3.4. AHPMAPDAB'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	26
Şekil 3.5 4-[(3-amino-5-{{(E)-(2-hidroksifenil)metildien}amino}-1H-pirazol-4-il)diazetil] benzoik asitin(AHPMAPDAB) molekül yapısı	27
Şekil 3.6. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek.....	28
Şekil 4.1. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi	34
Şekil 4.2. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimleri üzerine geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi.....	36
Şekil 4.3. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerine örnek çözeltisi akış hızının etkisi	37
Şekil 4.4. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerine örnek hacminin etkisi	38
Şekil 4.5. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerinin ligand miktarı ile değişimi	38
Şekil 4.6. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerine adsorbent miktarının etkisi .	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.

Al: Alüminyum.

BSS: Bağlı Standart Sapma.

CPC: Setilpridinyumklorür.

DMF: Dimetilformamid.

EDTA: Etilendiamintetraasetik asit.

FTIR: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi.

SEM: Scanning Elektron Microscopy.

FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.

UV-GB: Ultraviyole görünür bölge.

Poly S-g-EMA: Polistiren aşı etilmetakrilat.

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

LOD: Gözlenebilme sınırı.

LOQ: Tayin sınırı.

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

ICP-MS: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi.

ICP-OES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi.

ICP-AES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi.

EBL: Elektrotsuz Boşalım Lambası.

NAA: Nötron Aktivasyon Analiz.

GFAAS: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.

HPLC: Yüksek performanslı Sıvı Kromatografisi.

SPE: Katı Faz Özütleme.

PTFE: Politetrafloretillen.

PF: Zenginleştirme Faktörü.

1. GİRİŞ

Teknolojideki gelişmelere bağlı olarak ağır metallerin eser düzeydeki tayinlerine olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Eser metal iyonlarının canlı organizmalarda oldukça önemli rolleri vardır. Canlı organizmalarda herhangi bir fonksiyonun yerine getirilebilmesi için organizmada eser elementlerin belirli miktarlarda olması gerekir. Elementlerin bu miktarlardan az veya çok olması canlı organizma için zararlıdır. Bu nedenle, su, gıda, doku, gibi örneklerde eser metallerin tayini ve bu tayinler için yöntemlerin geliştirilmesi analitik kimya dalının en yaygın çalışma alanlarından birisidir (Türker, 2009). Genellikle, çeşitli örneklerde düşük derişimlerde bulunan birçok türün doğrudan, doğru ve kesin olarak tayini; kullanılan aletsel tekniklerin tayin sınırının yüksek olması ve ortamda bulunan bileşenlerin bozucu etkileri nedeniyle mümkün olmamaktadır (Türker, 2012). Bu nedenle, belirtilen zorlukların giderilmesi ve bilinen tayin yöntemlerinin kullanım alanlarının genişletilmesi için tayin öncesi işlemler ve alet tekniklerinin geliştirilmesi konusunda pek çok çalışma yapılmaktadır.

Alet tekniğinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar hem ileri teknoloji hem de yüksek maliyet gerektiren çalışmalardır. Tayin öncesi yapılan ön işlemler ise daha basit ve daha az maliyet gerektirir. Tayin öncesi yapılan ön işlemler, örneğin çözülmesi, bileşenlerin ayrılması, eser elementlerin deriştirilmesi ve uygun ortama alınması gibi işlemleri kapsar. Ön işlemler sırasında eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemlerine “zenginleştirme” denir. Eser düzeydeki elementlerin zenginleştirilmesinde sıvı-sıvı özütleme, 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 metodlardan daha çok tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, kullanılan FAAS'nin hem ucuz hemde kolay kullanım avantajına sahip olmasına rağmen yeterli olmayan duyarlılığı genellikle zenginleştirme yöntemleri kullanılarak giderilmektedir.

Bu çalışma kapsamında, su ve gıda numunelerindeki eser alüminyum için ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Zenginleştirme yöntemi olarak kolon yöntemi kullanılmıştır. Bu doğrultuda, zenginleştirme sürecinde kolon yöntemi için pH, çözelti akış hızı, örnek çözelti hacmi, geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi gibi faktörlerin etkisi incelenerek alüminyum iyonları seçilen adsorban (polistiren aşu etilmetakrilat Poly S-gEMA)

polimeri üzerinde tutunma koşulları optimize edilmiş ve belirlenen bu en uygun koşullarda esitli gerçek örneklerde eser metal zenginleştirmesi ve ardından tayinleri yapılmıştır. Tayinin doğruluğu, kesinliği, geçerliliği bilinen istatistik yöntemler ve standart referans maddeler kullanılarak gösterilmiştir. Tayinler HR CS-FAAS kullanılarak yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

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 zor olmaktadır. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmaya “girişim etkisi” denir. Bu durum tayinin duyarlılığına ve doğruluğına 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 yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denilmektedir. Eser türlerin içinde bulunduğu ortamın 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 olan 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 değıştirdiği 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. Geri Kazanma Verimi

Geri kazanma verimi,

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_{T^0}} \cdot 100$$

şeklinde verilir (Mertz 1987).

R_T geri kazanma verimi, Q_T zenginleştirme sonraki, Q_{T^0} zenginleştirmeden önceki eser element miktarıdır.

Genellikle eser verimi % 100' den daha düşüktür. Çünkü çözme ve zenginleştirme basamakları sırasında buharlaşma, tam olmayan ayırma ve kullanılan kap ve diğer cihazların yüzeylerinde adsorpsiyon nedeniyle kayıplar olur. Dikkatsiz çalışma da bu kayıplara neden olabilir. Eser verimi örnekteki derişim seviyesine bağlıdır. Genellikle düşük derişimlerde daha çok kayıp tehlikesi söz konusudur.

Çoğu inorganik eser element analizlerinde % 95' ten veya en azından % 90'dan daha büyük eser verimi elde etmek istenir. Eğer tekrarlanabilirlik iyi ise, daha küçük eser verimleri de güvenilerek kullanılabilir. İzotop seyreltme analizlerinde ve izotopik taşıyıcıların

kullanıldığı radyokimyasal ayırmalarda çok daha düşük ve hatta değişken verimler kabul edilebilmektedir. Eser elementin verimi ve kayıpları radyoaktif eser teknikleri ile daha iyi araştırılabilir. Burada zenginleştirme basamağından önce eser elementin radyoaktif bir izotopu eser olarak örneğe eklenir ve onun davranışı hızlı, duyarlı ve seçici radyoaktivite ölçümleri ile izlenir. Bu tekniğin büyük avantajı, verim ve kayıpların kirlenme tehlikesinden bağımsız olarak ölçülebilmesidir. Her ne kadar hem izotop hem de radyasyon tehlikesi genellikle ihmal edilebilse de, ilave edilen radyoaktif izotopun ilgilenilen eser elementin kimyasal formuyla aynı olmasına dikkat edilmelidir.

Buharlaştırma kayıplarının tayininde tek yol, radyoaktif izotop eklemektir. Bu tekniğin uygulanabilirliğindeki bir sınırlama; verimin araştırılması için katı örneklerin içerisine radyoaktif eser elementlerin girmesinin zor olmasıdır. Katı örneklerden eser elementlerin çözücü özütlemesiyle ayrılması ve buharlaştırma ile ayırmaların yanı sıra, katı örneklerin çözünürleştirilmesi süresince eser elementlerin kayıpları diğer dezavantajlardır.

Uygun radyoaktif izotoplar bulunmadığı zaman, standart örnekler (belirlenmiş standartlar, analiz edilmiş örnekler veya sentetik örnekler) eser verimini ölçmek için kullanılır. Standart katma yöntemi de bu amaçla kullanılabilir.

2.1.2. 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 derişimine de bağlıdır. 10^5 'den daha büyük zenginleştirme faktörleri bazı zenginleştirme teknikleri ile sağlanabilir. Çoğu inorganik eser element analizlerinde 10^2 - 10^4 'lük zenginleştirme faktörü yeterlidir (Çiftçi 2013).

2.1.3. Zenginleştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı

Alınacak örnek miktarı,

1. Kullanılan tayin tekniğinin gözlenebilme sınırına (LOD)
2. Analiz edilen eser elementlerin derişimine bağlıdır.

Genellikle 0,1-10 g'lık katı örnekler veya 10-100 mL' lik sıvı örnekler ppb($\mu\text{g}/\text{kg}$) veya ppb($\mu\text{g}/\text{kg}$)' 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 arttırılması 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. İNORGANİK ESER ELEMENT ANALİZLERİNDE ZENGİNLEŞTİRME TEKNİKLERİ

Teknoloji ve tıptaki gelişmelere bağılı olarak $\mu\text{g}/\text{kg}$ veya ng/kg düzeyindeki eser elementlerin tayin edilmesi gerekmektedir. Bu düzeydeki derişimleri tayin edecek enstrümental yöntemler hem yaygın olmadıklarından hem de çoğu durumda matriks (ilgilenilen eser elementin dışında kalan maddeler) bileşiklerinin derişimleri nedeniyle uzaklaştırılmaları gerektiğinden zenginleştirme ve ayırma yöntemleri bu amaçla önem kazanmaktadır. İnorganik eser elementlerin zenginleştirilmeleri için kullanılan yöntemler şöyle özetlenebilir:

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)

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 elementler için kullanılan bazı derişim birimleri; mg/kg, mg/L, µg/kg, µg/L, ng/kg veya ng/L'dir. Eser bileşen tayini yapılacak örnek hazırlandıktan sonra ya doğrudan ya da çözme işleminden sonra tayin yapılır. Çözme işleminden sonrada ya doğrudan ya da zenginleştirme işleminden sonra tayin yapılır.

İnorganik eser analizlerde analitik sonuçların kesinliği ve doğruluğunun yeterli olması için, ilgilenilen eser bileşenlerin kayıplarını en aza indirmek gerekir. Örnek toplanmasından tayin basamağına kadar bütün analitik basamaklar süresince kayıplar ve diğer kaynaklardan gelebilecek kirliliklerin en az seviyeye indirilmesi için büyük özen gösterilmelidir. 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:

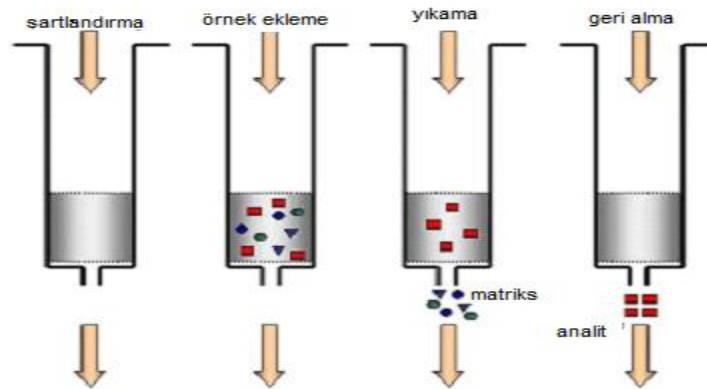
1. Analiz edilecek eser elementlerin derişimi yöntemin tayin sınırının altında olabilir,
2. Örnekte birlikte bulunan bileşikler girişim yapabilir,
3. Örnek yüksek oranda toksik, radyoaktif olabilir veya çözünürleştirilmesinin maliyeti yüksek olabilir,
4. İlgilenilen eser elementler örnekte homojen olarak 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 zenginleştirme yöntemlerinden 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).

Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi vasıtasıyla gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla peristaltik pompa yardımıyla da yapılabilir. Şekil 2.1'de klasik bir SPE kolonunun yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1. SPE uygulaması ile maddelerin ayrılmasını (Nagel 2004)

Adsorplayıcı fazdan örnek geçirilmeden önce, pH, iyonik şiddet, polarite gibi özellikler yönünden örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin (tanık çözelti) geçirilmesi ile şartlandırılır. Bu basamağın eksik veya yetersiz uygulanması genellikle tayin edilecek türün

zayıf alıkonması ile sonuçlanır. Daha sonra tayin edilecek türü içeren örnek çözeltisinin geçirilmesi ile analitin katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır. Üçüncü basamak olarak diğer bileşenlerin uzaklaştırılması için zayıf bir çözücü geçirilir. Bu basamak için çözücünün seçimi önemlidir. Çözücü tayin edilecek türü etkilemeksizin diğer bileşenleri önemli ölçüde sökebilmelidir. Son basamakta tayin edilecek türler, bunları katı fazdan sökmek için yeterli güçte olan, küçük hacimde bir çözelti veya bir saf çözücü ile geri alınır (Yavuz ve Aksoy 2006, Haginaka 2005, Türker 2009).

SPE yönteminde maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki fonksiyonel gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanır. Bu şekilde aranan madde, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur (Yavuz ve Aksoy 2006).

2.2.2 SPE Yönteminin Avantajları

Katı faz özütleme yöntemi kolonda yapıldığında, analizi yapılacak örnek çözeltisi katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca geçebilir. Tutunan türler bir organik çözücü veya bir başka uygun geri alma çözeltisinin küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır.

Katı faz özütleme yönteminde geri alma çözeltisi olarak inorganik ve organik çözücüler kullanılır. Geri alma çözeltisi olarak kullanılan çözelti miktarı genellikle 10 mL'yi aşmaz. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurur. Ayrıca, organik çözücüler nispeten büyük hacimlerde kullanıldığı zaman, tayin edilecek türün kirlenme riski artar. Katı faz özütlemesi yönteminde katı faz gerekli rejenere ve temizleme aşamalarından sonra tekrar kullanılabilirdiği 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 metodu 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.

2.2.3. 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 kullanılan örnek hacmi 2 L'den daha azdır. Kolonda alıkonan tayin edilecek tür, küçük geri alma çözeltisi ile geri kazanılabilir. Böylelikle 1000 kata varan zenginleştirmeler yapılabilir.

2.2.4. Çalkalama Tekniği (Kesikli Sistem)

Tayin edilecek elementin içinde bulunduğu çözeltiliye, katı faz maddesi (adsorban) katılarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözeltiliden 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.

2.2.5. Yarı Geçirgen Tutucu Disk İle 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 ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

- 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 Absorbsiyon Spektrometrisi ve X-ışını Floresans Spektrometrisi teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Beauchemin, 2006).

Yaptığımız deneysel çalışmalarda Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (FAAS), kullanıldığı için ayrıntılı olarak aşağıda açıklanmıştır.

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 ışımının, 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 silindirik biçiminde lambalardır. Lambadaki katot, oyuk bir silindirik şekilde olup analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelten 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).

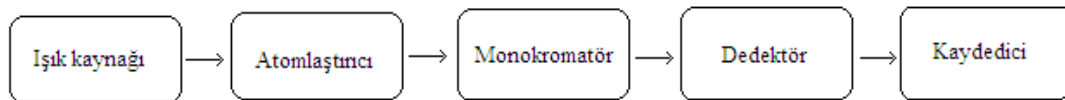
AAS' de kullanılacak bir alev, optik olarak geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve eğer mümkünse atomlaşma nicel olmalıdır. Tam olmayan atomlaşma, yalnızca daha az atom oluşmasına yol açmaz, aynı zamanda katı ve sıvı taneciklerin oluşmasına yol açarak alevde ve dolayısıyla ışık yolunda ışık saçılmasına sebep olur. Ayrıca ayrışmamış moleküller, geniş bir spektral aralıkta absorpsiyon yaptıklarından spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olurlar.

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' dan 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 2.2.'de gösterilmiştir.

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 2.2. 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 yükseltılarak 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

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 hidrörlü 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 absorplamasıdır. 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 diyet 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

2.3.5. 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 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.

2.4. ALÜMİNYUMUN ÖNEMİ VE İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİ

Alüminyumun başta metalürji olmak üzere sanayinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Al oldukça hafif ve kolaylıkla şekillendirilebilen birçok uygulaması olan bir metaldir. Yer kabuğunda yaklaşık % 8 oranında bulunur. Bakır, çinko, magnezyum ve manganez gibi elementlerle alaşımlar yapmaktadır. Dolaylı olarak veya doğrudan insan bünyesine geçebilen metallere biri olan alüminyum, beyinde sinir hücrelerine etki ederek Parkinson, Alzheimer ve motor nöron dejenerasyonu ile ilerleyici, ölümlü sonuçlanan, nörodejeneratif bir hastalık olan Amyotrofik lateral skleroz (ALS)'a neden olmaktadır (Yumoto 2001). Yapılan son çalışmalarda alüminyum düzeyinin 0.1 mg/L 'in üzerinde olduğu içme sularının Alzheimer için risk faktörü oluşturabileceği belirtilmektedir (Rondeau 2010).

Ortalama bir insan vücudu ise yaklaşık olarak 35 mg alüminyum içerir. (Alexander 1996). Alüminyumun vücutta birikime maruz kaldığı bölge ise beyindir. Alüminyum insan derisinde, mide ve bağırsak bölgesinde, lenf düğümlerinde, adrenal ve paratiroid bezlerinde daha az birikir. Ayrıca kemikte yüksek seviyelerde alüminyum bulunmaktadır. Kemikleri takiben farklı organlarda alüminyum seviyesinin artışı şu şekilde sıralanmaktadır:

Hayvanlarda; böbrek zarı > böbrek medullası > karaciğer > testis > iskelet kası > kalp > beyin. Eğer alüminyum sülfat içeren içme suyu kullanılırsa Schetinger ve arkadaşları alüminyum birikiminin sırasını şöyle göstermektedirler: karaciğer > böbrek > beyin. Artan yaşlarda alüminyum derişimi akciğer, karaciğer, böbrek ve beyinde artış göstermektedir.

Asit yağmurları, alüminyumun biyolojik sistemler tarafından alınmasını arttırmaktadır. Asit yağmurları ise toprakta ve kayalarda doğal olarak bulunan alüminyumu çözmektedir. Bu şekilde alüminyum bileşikleri toprağa ve suya geçebilmektedir.

Dünyada tarıma elverişli toprakların % 40'ı, işlenmiş arazilerin % 70'i asidiktir. Bu da alüminyumu toksik hale getirmek için yeterlidir. Alüminyum tarafından oluşan yer altı suyu kirliliği son zamanlarda araştırılmaktadır. Birçok gıda ürünü, alüminyum içeren topraklarda yetişen bitkilerden elde edilmektedir. Toprağın pH'ı 4.5-5'ten düşük olduğunda alüminyum toprak suyunda çözünür ve bitki kökleri tarafından absorbe edilir.

İnsanlarda normal fizyolojik durumlarda 5-10 mg alüminyum günlük beslenme ile alınır. Bu miktarın tamamı glomerulusdan süzülerek atılır. Alüminyum vücuda fazla miktarda alındığında ya da bir böbrek yetmezliği durumu söz konusu olduğunda kanda birikerek albümin gibi proteinlere bağlanırlar. Proteinlere bağlandıktan sonra vücut içinde hızla dağılırlar. Kemiklerde alüminyumun, mineralizasyon bölgesinde kalsiyumun yerini alır ve normal osteoid oluşumuna zarar verir. İlaveten kemiklerdeki kalsiyumun kana geçmesine de engel olur. Vücuda fazla miktarda alüminyum alan ya da bir böbrek yetmezliği olan bireylerin serumlarında alüminyum düzeyi 6 µg/L'yi aşar (Burtis 2002). Al içeren ilaçlarla yapılan tedavilerde hastalarda solunum ve nörolojik hastalıklar gözlemlenmiştir. Alüminyuma düşük dozlarda dahi maruz kalındığında Alzheimer ve Parkinson hastalıkları riski artmaktadır (Walton 2011). Alzheimer hastalarının, beyin hücrelerinde normal bir insanın beyin hücrelerine oranla 20 - 30 kat daha fazla alüminyuma rastlandığı için bu hastalığın muhtemel bir sebebi olarak görülebilmektedir (Yurttagül 2008).

2.4.1. Alüminyum zenginleştirilmesi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar

Khan ve arkadaşları, aktif silica üzerine 8-hidroksikinaldini tutturarak katı faz özütleme tekniği ile biyolojik ve farmakolojik numunlerden Alüminyum ayırmak için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bununla birlikte alüminyumun morin ile kompleks haline getirip bulutlanma noktası özütlemesiyle de zenginleştirip spektrofotometri ile tayin etmişlerdir. Geliştirilen yöntem katkılı numune analizleri ve sertifikalı referans maddeler ile geçerli kılınmıştır. Geliştirilen yöntemin diyaliz sıvısı numunesindeki ve saç numunesindeki zenginleştirme faktörü 25, gözlenebilirlik sınırı ise 0.34 µg/L olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemin 20 µg/L derişimdeki çözeltinin tayinindeki bağıl standart sapması %10'dan düşüktür. Çalışma sonucunda böbrek hastalarının saçlarındaki Al seviyesi sağlıklı gruba göre daha fazla bulunmuştur (Khan 2011).

Bulut ve arkadaşları, alüminyumun sularda ve diyaliz sıvısındaki çok düşük derişimini spektrometrik olarak tayin etmek için 8-hidroksikinolinin kompleksleştirici olduğu, Co²⁺ iyonunun ise taşıyıcı element olduğu birlikte çöktürme ile zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirilen yöntem; Co-8-hidroksikinolin ile birlikte çöken Al iyonunun selüloz nitrat süzgeç kağıdı ile süzülüp ve süzgeç kağıdı ile birlikte çöken maddenin nitric asitle çözülüp Al tayinine dayanmaktadır. Son çözeltideki Al içeriği UV-GB spektrometresi-Eriokrom siyanin R standart yöntemi ile belirlenmektedir. Çözelti pH'sı, taşıyıcı elementin miktarı, bekleme zamanı, numune hacmi, diğer iyonların etkisi gibi çeşitli deneysel parametreleri incelemişlerdir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 50, gözlenebilirlik sınırı 0.2 µg/L'dir. Geliştirilen yöntem standart referans madde (CRM-TMDW-500) ile geçerli kılınmıştır. Bu yöntem deniz suyu, nehir suyu, çeşme suyu ve diyaliz sıvılarında alüminyum tayini için %6'dan düşük hata ile uygulanmıştır (Bulut 2010).

Shakerian ve arkadaşları, eser miktardaki alüminyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için seçici iyon baskılı polimer sentezlemişlerdir. Alüminyum baskılı polimer alüminyumun Al-8-hidroksikinolin(oksım) varlığında sitirenin monomer ve etilen glikol metakrilatın çapraz bağlayıcı olduğu ortamda sentezlenmiştir. Baskılanan Al, polimerden HCl ile ortamdan çekildikten sonra elde edilen polimer FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Polimerin pH 6'daki Al için adsorpsiyon kapasitesi 3.1 mg/g olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin en uygun şartlar; numune hacmi: 400 mL, zenginleştirme

faktörü: 194, gözlenebilme sınırı (LOD): 1.6 µg/L olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem yüksek doğrulukla meyve suyu, inek sütü, doğal kaynak suyu numunelerindeki Al tayini için uygulanmıştır (Shakerian 2013).

Ulusoy ve arkadaşları eser miktardaki aluminyumun ayrılması zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini için bulutlanma noktası özütleme yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirilen yöntem aluminyumun ksilid mavisini ile kompleks yaptıktan sonra bu kompleksin noniyonik yüzey aktif maddeye (Triton X-114) yakalanmasına dayanmaktadır. Geliştirilen yöntemde çözeltinin pH'sı, ksilid mavisinin derişimi, denge sıcaklığı ve zamanı, triton X-114 miktarı gibi değişkenlerin etkileri incelenmiştir. 50 mL'lik numune hacminde yöntemin zenginleştirme faktörü 50 olarak belirlenmiştir. En uygun koşullar altında yöntemin gözlenebilme sınırı 1.43 µg/L, 100 µg/L aluminyumun tayininde bağıl standart sapması % 2.7 dir. Geliştirilen yöntem mineral sulardaki aluminyum tayinine başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Ayrıca bu yöntem sertifikalı referans maddelere uygulanmış ve sertifika değerleri ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Ulusoy 2011).

Rezaee ve arkadaşları; aluminyum tayini için indüktif eşleşmeli plazma optik emisyon spektroskopisi ile bütünleşik yüzen organik faz katılaştırılmalı yeni dispersif sıvı sıvı mikroözütleme yöntemi geliştirmişlerdir. Aseton ile 1-undekanolün uygun karışımı hızlı bir şekilde aluminyum-morin kompleksi içeren numune çözeltisi içersine eklenir ve bulutumsu hal elde edilir. Santrifüj edildikten sonra elde edilen karışım 5 dakika soğutulur. Çözeltinin üzerinde katılaştıran 1-undekanol uygun bir tüp içersine alınır. Katılaştıran 1-undekanolün 100 µL'si 100 µL 1-propanol ile karıştırılır ve karışım ICP-OES ile analiz edilir. En uygun şartlar altında 20 mL numune hacminde zenginleştirme faktörü 128 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı 1-250 µg/L, gözlenebilme sınırı 0.28 µg/L'dir. Yöntemin bağıl standart sapması 5 ölçüm için %4.5'dir (Rezaee 2010).

Lu ve arkadaşları; çay numunelerindeki aluminyumun ayrılması, zenginleştirilmesi, türleşmesi ve spektrofotometri ile tayini için duyarlı mikro emilsiyon özütleme tekniği geliştirmişlerdir. Yöntemde 8-hidroksikinolin kompleksleştirici, Triton X-100 Winsor II mikro özütleyici olarak kullanılarak aluminyum türlerinin farklı pH değerlerinde mikro özütlemesi gerçekleştirilmiştir. Kuru çay ve demleme çay numunelerindeki, aluminyum türleri (toplam aluminyum, toplam çözünebilir aluminyum, toplam granül aluminyum ve inorganik

alüminyum) uygun koşullarda yüksek doğrulukla tayin edilmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı pH 6 için 0.59 µg/L, pH 9.5 için 0.23 µg/L, yöntemin bağıl standart sapması 10 µg/L alüminyum derişimi için pH 6'da %2.8, pH 9.5'de %2.1. yöntemin katkılı analizlerde geri kazanma veri %96.8-103.5 aralığındadır. Geliştirilen yöntem çay numulerinde alüminyum tayini için basit verimli ve hassas bir yöntemdir (Lu 2011).

Francisco ve arkadaşları değişik malzemelerden yapılmış kutular içersinde bulunan sodalı içeceklerdeki alüminyumu tayin etmek için yeni bir spektrometrik yöntem geliştirmişlerdir. Bu amaçla Al ile fenilfloren (PF) ve setilpiridinyum klorür (CPC) arasındaki hafif bazik ortamdaki tepkimeyi açıklamışlardır. Yöntem, duyarlılık ve seçicilik açısından daha iyi koşulların oluşturulması için, kimyasal parametreleri ile ilgili olarak optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, ortamdaki CPC derişiminin kayda değer şekilde hassasiyetini ve duyarlılığını artırdığını göstermiştir. Girişim yapma ihtimali olan bazı metalik katyonların girişim etkileri incelenmiş ve Cu(II), Mn(II) ve Zn(II)'nin Al'nin sinyallerine kayda değer etkileri olduğu belirlenmiştir. Bunun sonucunda ortama EDTA eklenerek bu girişimler giderilmiştir. Geliştirilen yöntem ile sodalı içeceklerdeki alüminyum değerleri elektro termal atomik absorpsiyon spektrometresi ile elde edilen sonuçlarla uyumludur. Geliştirilen yöntemin doğrusal çalışma aralığı: 5-100 µg/L, gözlenebilme sınırı (LOD): 0.81 µg/L, tayin sınırı (LOQ): 2.7 µg/L olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem plastik ve teneke kaplarda bulunan çeşitli sodalı içecek numunelerine yüksek doğrulukla uygulanmıştır (Francisco 2010).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometrisi

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

3.1.1.2. IR spektrometrisi ve Elementel analiz cihazı

Infrared (IR) analizleri Perkin-Elmer Spectrum One Fourier transform cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elementel analizler LECO-932 cihazıyla, NMR spektrumları Bruker, 300-MHz NMR cihazı ile yapılmıştır.

3.1.1.3. pH metre

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

3.1.2. Kullanılan Malzemeler

Cam Kolonlar : Bu amaçla, çözelti haznesi 250 mL ve iç çapı 8 ve 10 mm olan 15 cm uzunluğunda cam kolonlar kullanılmıştır.

3.2. REAKTİFLER, ÇÖZELTİLER VE KİMYASAL MADDELER

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

3.2.1. Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması

0,025 g AHPMAPDAB, 250 mL 0,01 mol/L NaOH çözeltisinde çözünerek AHPMAPDAB'ın % 0,01 (w/v)'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2.2. Standart Metal Çözeltileri

Bu çalışmada, kullanılan metallerin standart çözeltileri, 1000 mg/L derişime sahip stok metal çözeltilerinin (Merck) gerekli miktarı 0,1 mol/L HNO₃ ile uygun hacimlere tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

3.2.3. 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.

3.2.4. 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.

3.2.5. 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.

3.2.6. 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.

3.2.7. 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.

3.2.8. Hidrojen Peroksit Çözeltisi

Yoğunluğu 1,13 g/mL olan %35'lik (m/m) hidrojen peroksit çözeltisi (Merck) kullanılmıştır.

3.2.9. Etanol

Çalışmalarda susuz (mutlak) etanol (Merck) kullanılmıştır.

3.3. KULLANILAN LİGANDIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

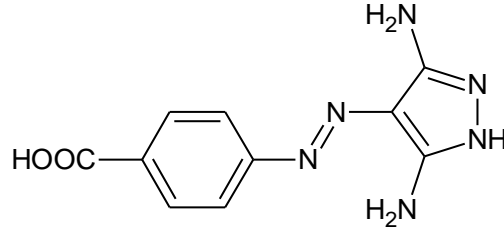
Çalışma kapsamında eser metallerin zenginleştirilmesinde kullanılmak üzere aşağıdaki ligand sentezlenmiştir.

[(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil]benzoik asit türevi Schiff bazı (4-[(3-amino-5-[(*E*)-(2-hidroksifenil)metildien]amino}-1H-pirazol-4-il)diazenil] benzoik asit (AHPMAPDAB))

Sentezlenen ligandın karakterizasyonu IR, NMR (¹H-NMR ve ¹³C-NMR) ve elemental analiz teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

3.3.1. [(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil] Benzoik Asit Ligandının Sentezi

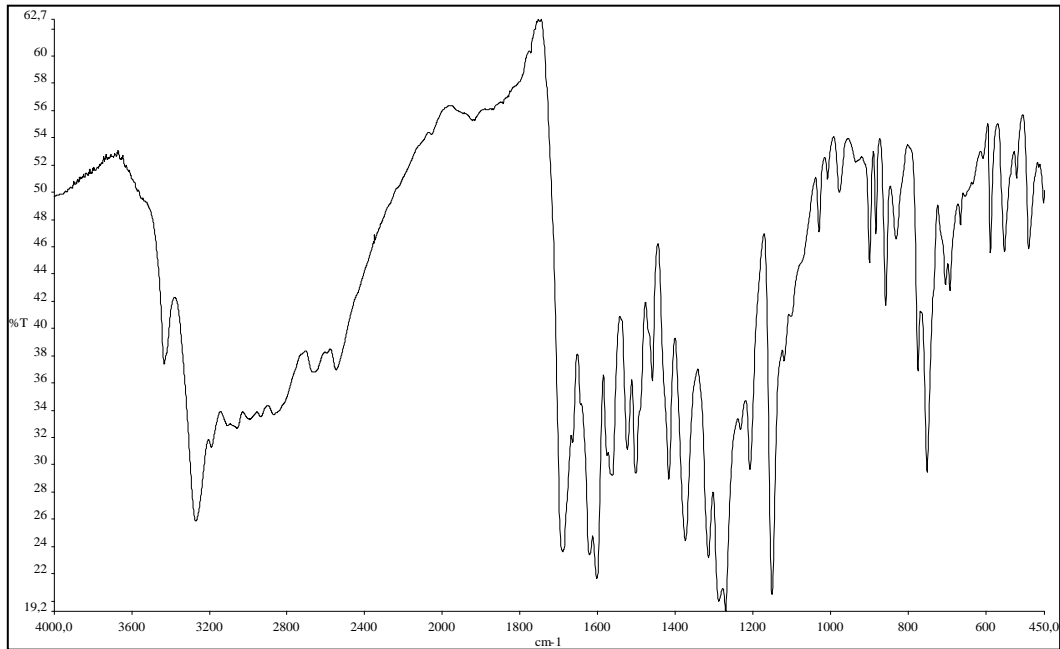
4-aminobenzoik asitin (1.37 g, 0.01 mol) 6 mL hidroklorik asitteki çözeltisi, sodyum nitritin (0.72 g, 0.0105 mol) 3 mL sulu çözeltisi ile 0 °C'da 1 saat karıştırıldıktan sonra 10 mL sulu çözelti içerisindeki malonitril (0.66 g, 0.01 mol) ilave edilerek yine 0 °C'da 2 saat daha karıştırılmıştır. Elde edilen malonitril türevi etanolde çözülerek hidrazinhidratın etil alkoldeki çözeltisi ile 4 saat geri soğutucu altında ısıtılmış ve ürün süzülerek ayrılmıştır. Ligandın molekül formülü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. [(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil]benzoik asit ligandının molekül yapısı

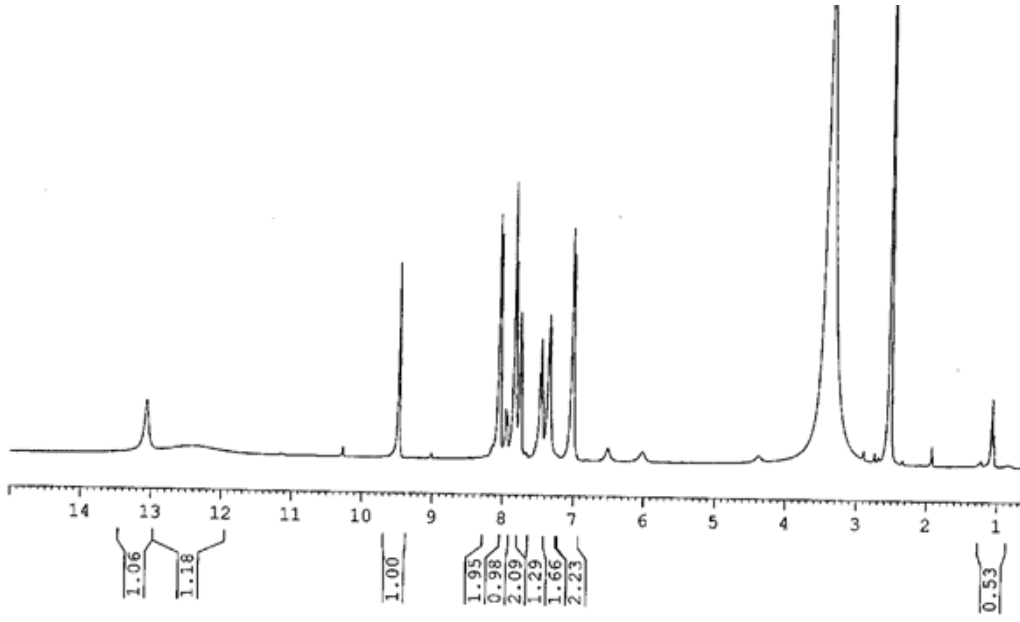
3.3.2. [(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil]benzoik asit türevi Schiff bazının sentezi

0.01 mol (2.47 g) [(3,5-Diamino-1H-pirazol-4-il)diazenil]benzoik asit ligandı 15 mL DMF’de tepkime balonunda çözülmüştür. Daha sonra 0.01 mol (1.23 mL) metanolde seyreltilmiş 2 hidrosibenzaldehit 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 (AHPMAPDAB) IR spektrumu (Şekil 3.2), NMR spektrumları (Şekil 3.3 ve 3.4) ve elementel analiz sonuçlarına (Tablo 3.1) göre molekül yapısının Şekil 3.5’deki gibi olduğu bulunmuştur.



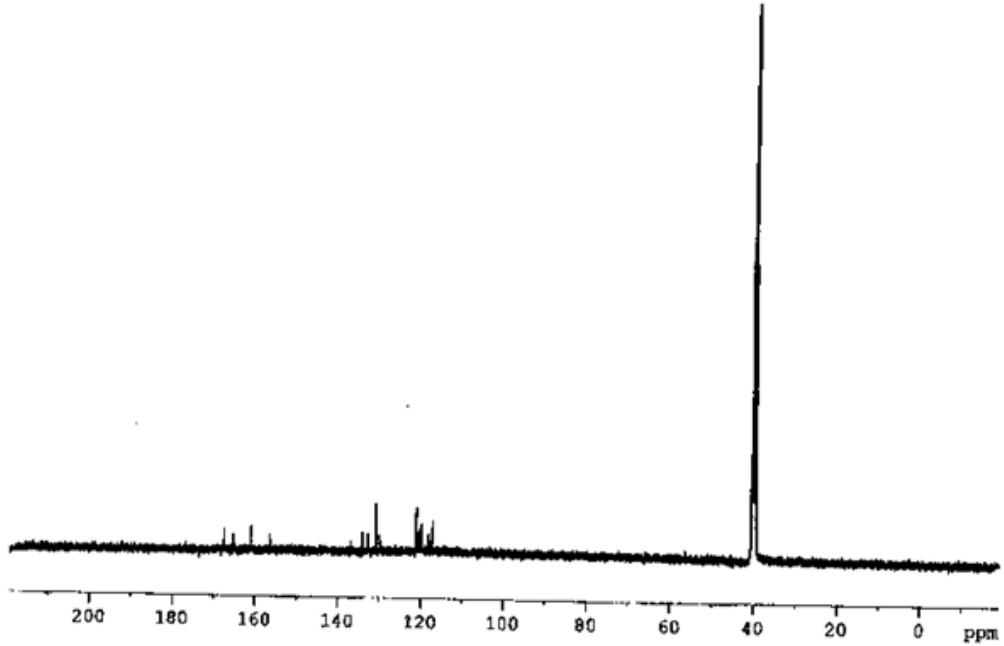
IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1601(Ar-CH=N), 1522 (N=N), 3270 (-NH₂); 1689 (C=O); 1561(-NH)

Şekil 3.2. AHPMAPDAB’ın IR Spektrumu



Şekil 3.3. 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 aittir. 8.05-7.01 ppm aralığında gözlemlenen pikler ise 2-hidroksibenzohidrazit ile bağlanmaya katılmayan NH_2 grubuna aittir.

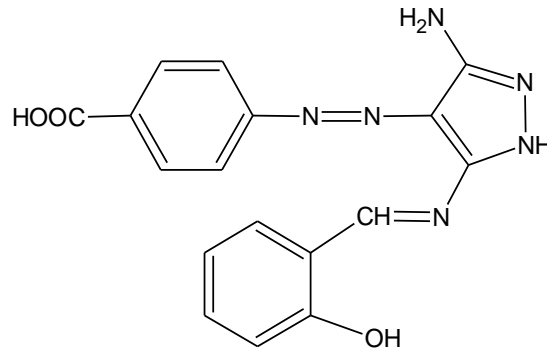


Şekil 3.4. AHPMAPDAB'ın ^{13}C -NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda ise 129.75-136.88 ppm ve 117.26-121.19 ppm'deki piklerde aromatik halkadaki karbonlara ve pirazol grubuna ait karbonlara ait pikleridir. 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.

Tablo 3.1. AHPMAPDAB'ın elementel analiz sonuçları

	C	H	N
(Kuramsal)	58.28	4.03	23.99
(Deneyisel)	58.52	4.20	24.48



Şekil 3.5. 4-[(3-amino-5-[(*E*)-(2-hidroksifenil)metildien]amino)-1*H*-pirazol-4-il]diazenil]benzoik asitin (AHPMAPDAB) molekül yapısı

3.4. ÖRNEKLERİN TEMİNİ

Şehir şebeke suyu Ahi Evran Üniversitesindeki araştırma laboratuvarından temin edilmiştir. Ticari su örnekleri, maden suları, kola ve meyve suları, Kırşehir'deki marketlerden satın alınmıştır.

3.4.1. Su Örneklerinin Analizi

Su örnekleri membran filtrelerden (Millipore, pore size 0.45 µm) geçirilmiştir. Ölçülü kaplara uygun hacimde alınan su örneklerine belirlenen miktarda ligand ilavesi, 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.

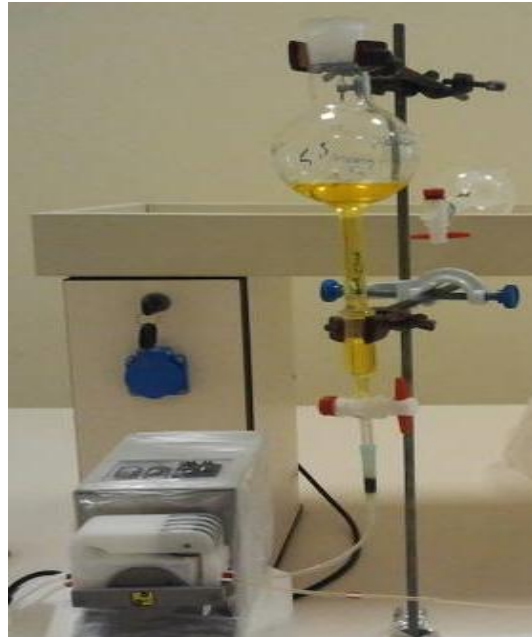
3.4.2. Kola ve Meyve Suyu Örneklerinin Analizi

50'şer mL kola ve meyve suyu örneklerinin her birine 25 mL derişik HNO_3 (65 % (m/m)) çözeltisi ve 5 mL derişik HClO_4 (60 % (m/m)) çözeltisi eklendikten sonra elde edilen karışım 1 saat boyunca yaklaşık 100 °C'da riflaks edilmiştir. Sulu çözelti kuruya yakın buharlaştırılmıştır. Kalıntıya bir miktar deiyonize su eklendikten sonra yeterli miktarda ligand ve tampon çözelti eklenmiştir. pH'sı çalışma pH'sına ayarlanan karışımın son hacmi 50 mL'ye deiyonize suyla tamamlanmıştır ve belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme yöntemindeki basamaklar uygulanarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.5. KATI FAZ ÖZÜTLEMESİ (SPE) İLE ZENGİNLEŞTİRME İŞLEMLERİ

3.5.1. Kolonun Hazırlanması

Çalışmalarımızda 15 cm uzunluğunda, 10 mm çaplı, musluklu ve 250 mL hacimli çözelti tankına sahip cam kolonlar kullanılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek

Safsızlıklardan arındırılmış ve sabit tartıma getirilmiş Poly S-g-EMA polimerinden 0.3 g alınmıştır. Alt kısmına cam pamuğu yerleştirilmiş kolonlara aktarılmıştır. Kolon dolgu maddesinin çözelti akışından etkilenmemesi ve dağılmaması için dolgu malzemesinin üstünede cam pamuğu yerleştirilmiştir. Her bir kullanımdan önce kolon, seyreltik asit çözeltileri (10 mL, 2 mol/L HCl ve HNO₃ çözeltileri) ve suyla yıkandıktan sonra, deneysel olarak belirlenen en uygun pH değerine eşit pH'a ayarlı sulu asit veya baz çözeltisi ile muamele edilerek şartlandırılmıştır.

Hazırlanan model çözeltiler, belirlenen en uygun akış hızlarında peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiştir. Kolon 10 mL saf suyla yıkandıktan sonra, kolonda tutunan türler, uygun geri alma çözeltisi ile geri kazanılarak HR CS-FAAS ile tayin edilmiştir.

3.5.2. Model Çözeltilerle En Uygun Deneysel Şartlarının Belirlenmesi

Çalışmalarımızda en uygun deneysel şartlar model çözeltiler kullanılarak belirlenmiştir. Model çözeltilerin hazırlanması için, 2,5 mL of 2,0 mg/L analit iyonlarını içeren çözelti 4 mL tampon çözelti ve analit iyonlarını kompleksleştirmek için uygun miktarda ligand içeren balona eklenmiştir. Daha sonra son hacim 50 mL'ye deiyonize suyla tamamlanarak, model çözeltinin pH'ını 3 ile 9 arasındaki değerlere ayarlamak için sodyum asetat-asedik asit, sodyum monohidrojen fosfat- potasyum dihidrojen fosfat ve amonyum klorür-amonyak tampon çözeltileri kullanılmıştır.

Çalışmada hazırlanan zenginleştirme kolonlarında analit iyonlarının geri kazanılmasında en iyi çalışma koşullarının ve performans faktörlerinin belirlenmesi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir.

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 geçirilmiştir. Her bir pH değerinde analit iyonlarının yüzde geri kazanma verimi tespit edilip 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 gerekir. Her çözücünün adsorban ve analit üzerindeki etkisi farklı olduğundan en yüksek geri kazanma için inorganik asitler (HNO₃, HCl gibi) farklı derişim, hacim ve karışım oranlarında kullanılmıştır. Analitik değerlendirme için kabul edilebilen geri kazanma değerlerini (\geq %95) sağlayan en uygun geri alma çözeltileri deneylerin diğer aşamalarında kullanılmıştır.

3.5.5. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Model Çözelti Akış Hızının Etkisi

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 geçirilerek, 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 Ligand Miktarlarının Etkisi

Tayin edilecek türler için analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 100±5) elde edilemediği durumlarda; adsorbsiyon verimini, seçiciliği ve adsorbsiyon kapasitesini artırmak için adsorbana bir şelat oluşturucu ligand bağlanmakta ya da metal iyonunun önceden şelatlaştırıldıktan sonra adsorplanması gerekmektedir. Çalışmalarda analit iyonları sentezlenen ligandla kompleksleştirildi/şelatlanmıştır. Bu amaç için, farklı miktarlarda ligand içeren en uygun pH değerine ayarlı model çözeltiler, en uygun akış hızında kolondan geçirilmiştir. Analit iyonları en uygun geri alma çözeltileri ile geri alındıktan sonra ligand miktarına karşılık analit iyonlarının geri kazanma verimleri grafiğe geçirilerek, 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 İyonlarının Geri Kazanma Verimine Örnek Hacminin Etkisi

Uygulanabilir en yüksek 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 alma çözeltileri ile geri alındıktan sonra model çözelti hacmine karşı analit iyonlarının geri kazanma verimleri (%) grafiğe geçirilmiştir. Analit iyonlarının % 95 geri kazanma verimine takabül eden model çözelti hacmi en yüksek örnek hacmi olarak kabul edilmiştir.

En yüksek örnek hacminin, en uygun geri alma çözeltilerinin hacmine oranı zenginleştirme faktörü (PF; ZF) olarak değerlendirilmiştir.

3.5.8. Analit İyonlarının Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarının Etkisi

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 İyonlarının Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi

Kimyasal analizlerde en önemli aşama analit üzerine örnek ortamının (matriksin) bozucu etkisinin olup olmasının belirlenmesidir. Bu amaçla geliştirilen yöntemlerde analit iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların girişim etkisi; model çözeltilere çeşitli katyonların (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} vb.) farklı derişimlerde ilave edilmesiyle 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 ölçümleri bağıl standart sapması (% RSD) belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu, gerçek örneklerle bilinen miktarda analit ilavesiyle gerçekleştirilen geri kazanma deneyleriyle ve standart referans maddelerin analizi yapılarak sınanmıştır. Standart referans madde olarak NIST SRM 1643e (Trace elements in water) örneği zenginleştirme işlemlerine tabi tutularak analiz edilmiştir.

Yöntemin kesinliğinde aynı hacim (50-100 mL) ve derişimde (100-200 µg/L) 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

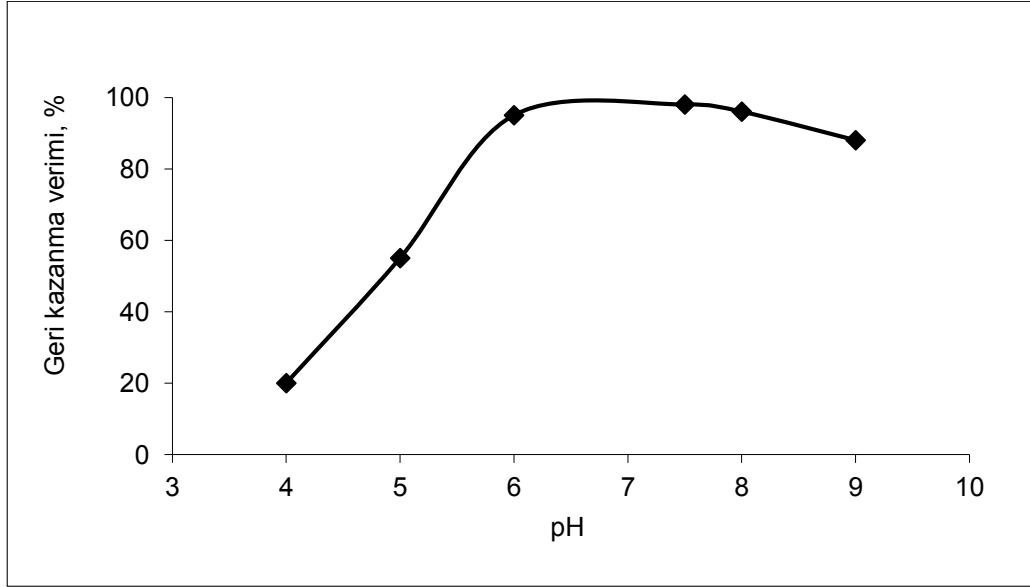
4.1. Poly S-g-EMA ve 4-[(3-amino-5-[[E)-(2 hidroksifenil)metildien]amino]-1H-pirazol-4-il] diazenil] benzoik asit (AHPMAPDAB) KULLANILARAK YAPILAN ZENGİNLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

Çalışmalarımızın bu aşamasında metal tayinleri için kullanılan HR CS-FAAS cihazı için değişkenler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Al için alevli AAS’de çalışma şartları

Değişkenler	Al
Dalga boyu, nm	396.152
N ₂ O-C ₂ H ₂ akış hızı, L/h	220
C ₂ H ₂ -Hava akış hızı, L/h	70
Alev başlığı yüksekliği, mm	4
Değerlendirme pikselleri, pm	3
Zemin düzeltme	Eş zamanlı ve sürekli

Alüminyumun geri kazanma verimlerinin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi

(Örnek hacmi : 50 mL, Alüminyum miktarı: 5 µg, Ligand miktarı: 1 mg, Geri alım çözeltisi: 2 mol/L HCl, 5 mL, Örnek çözeltisi ve geri alım çözeltisi akış hızları: 7 mL/min ve 5 mL/min sorbent: Poly S-g-EMA, 300 mg, N=3)

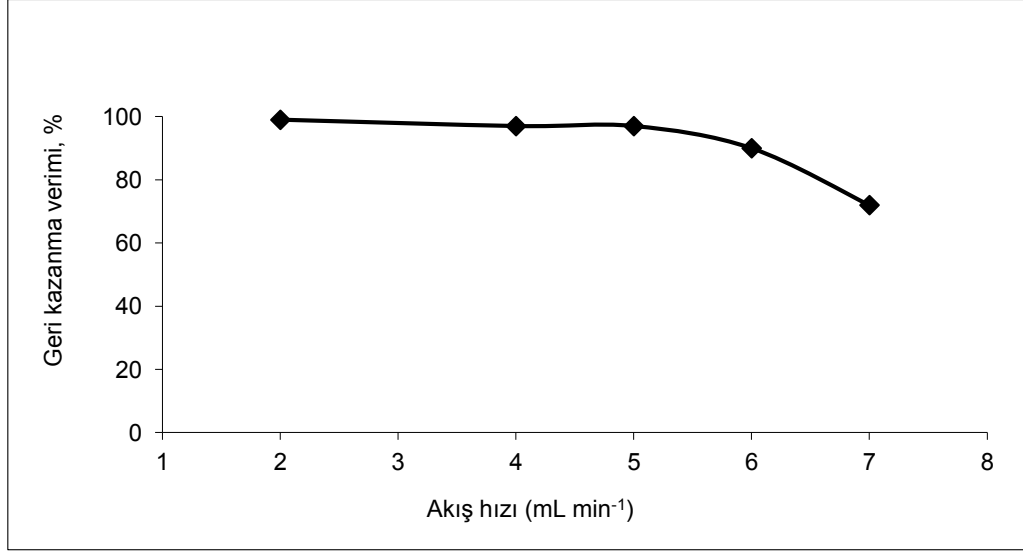
Alüminyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin cinsinin, hacminin ve derişiminin etkisi Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2.Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerine geri alma çözeltilerinin etkisi (N=3)

Geri alma çözeltileri	Geri kazanma verimi, %
1 mol L ⁻¹ HCl, 5 mL	92±1
1 mol L ⁻¹ HCl, 10 mL	94±2
2 mol L ⁻¹ HCl, 5 mL	96±2
2 mol L ⁻¹ HCl, 6 mL	100±1
1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 5 mL	90±2
1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 10 mL	95±2
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 5 mL	95±2
2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , 6 mL	98±2

(Örnek hacmi : 50 mL, Alüminyum:5 µg, Ligand miktarı: 1 mg, pH:7.0, Örnek çözeltisi ve geri alım çözeltisi akış hızları: 7 mL/min ve 5 mL/min sorbent: Poly S-g-EMA, 300 mg, N=3)

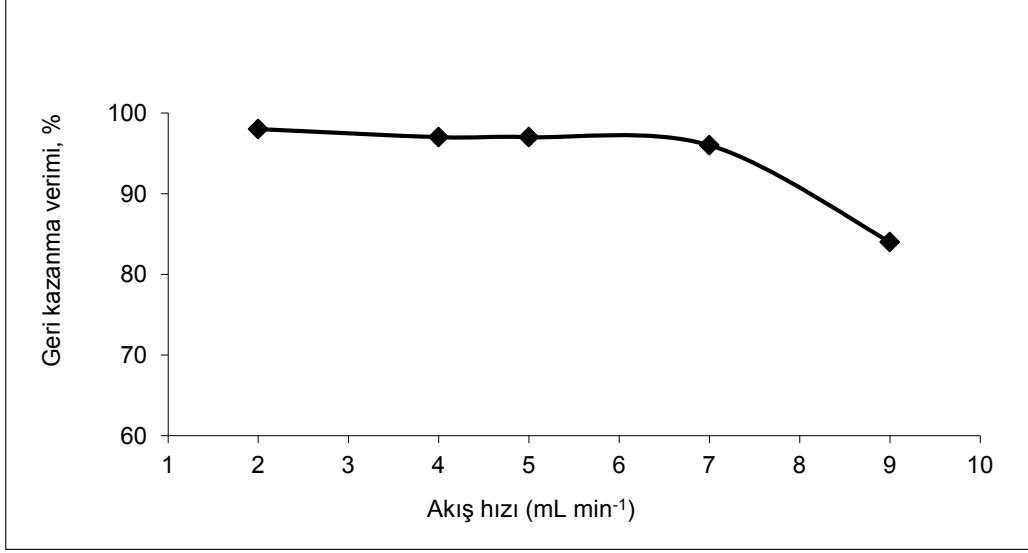
Alüminyumun geri kazanma verimlerinin, geri alma çözeltisinin akış hızıyla değişimi Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimleri üzerine geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi

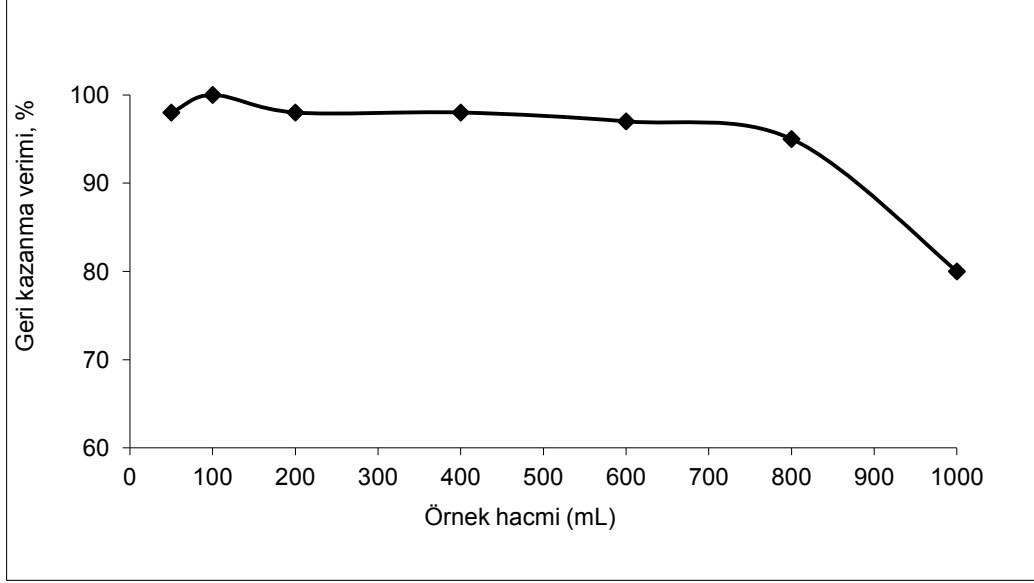
(Örnek hacmi : 50 mL, Alüminyum miktarı :5 µg, Ligand miktarı: 1 mg, Geri alım çözeltisi: 2 mol/L HCl, 6 mL, pH:7.0, Örnek çözeltisi akış hızı: 7 mL/min sorbent: Poly S-g-EMA, 300 mg, N=3)

Alüminyumun geri kazanma verimlerinin, örnek çözeltisinin akış hızıyla değişimi Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerine örnek çözeltisi akış hızının etkisi (Örnek hacmi : 50 mL, Alüminyum miktarı :5 µg, Ligand miktarı: 1 mg, Geri alım çözeltisi: 2 mol/L HCl,5 mL, pH:7.0, geri alım çözeltisi akış hızı: 5 mL/min sorbent: Poly S-g-EMA, 300 mg, N=3)

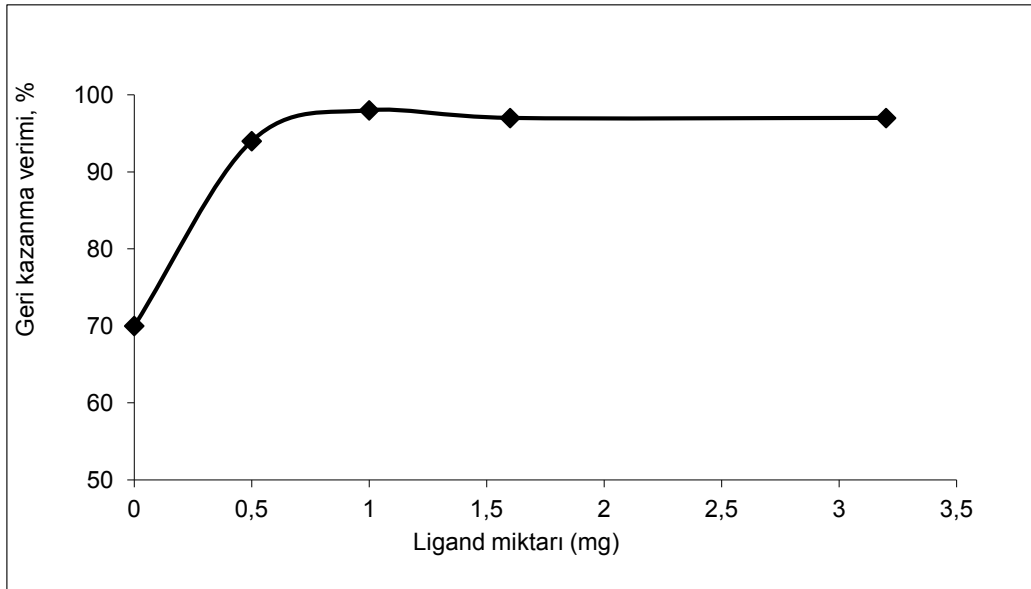
Alüminyumun geri kazanma verimine örnek hacminin etkisi Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerine örnek hacminin etkisi

(Örnek hacmi : 50 mL-1000mL, Alüminyum miktarı :5 µg, Ligand miktarı: 1 mg, Geri alım çözeltisi: 2 mol/L HCl, 5 mL, pH:7.0, Örnek çözeltisi ve geri alım çözeltisi akış hızları: 7 mL/min ve 5 mL/min sorbent: Poly S-g-EMA, 300 mg, N=3)

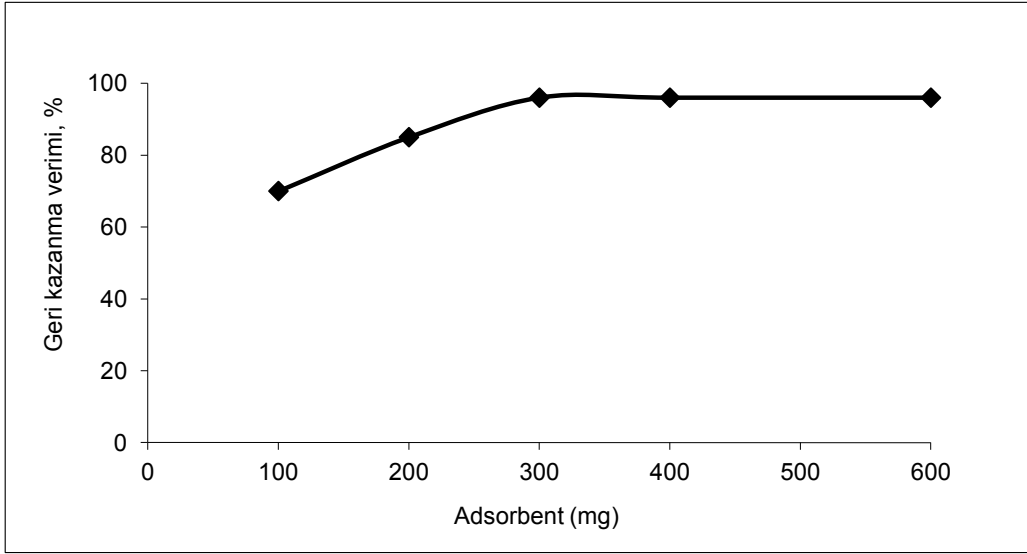
Alüminyumun geri kazanma verimine ligand miktarının etkisi Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerinin ligand miktarı ile değişimi

(Örnek hacmi: 50 mL, Alüminyum miktarı :5 µg, Ligand miktarı:0-3.2 mg, Geri alım çözeltisi: 2 mol/L HCl, 5 mL, pH:7.0, Örnek çözeltisi ve geri alım çözeltisi akış hızları: 7 mL/min ve 5 mL/min sorbent: Poly S-g-EMA, 300 mg, N=3)

Alüminyumun geri kazanma verimine adsorbent miktarının etkisi Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerine adsorbent miktarının etkisi (Örnek hacmi : 50 mL, Alüminyum miktarı :5 µg, Ligand miktarı: 1 mg, Geri alım çözeltisi: 2 mol/L HCl, 5 mL, pH:7.0, Örnek çözeltisi ve geri alım çözeltisi akış hızları: 7 mL/min ve 5 mL/min, N=3)

Alüminyumun geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Alüminyum iyonlarının geri kazanma verimlerine diğer iyonların etkisi

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

(Örnek hacmi : 50 mL, Alüminyum miktarı :5 µg, Ligand miktarı: 1 mg, Geri alım çözeltisi: 2 mol/L HCl, 5 mL, pH:7.0, Örnek çözeltisi ve geri alım çözeltisi akış hızları: 7 mL/min ve 5 mL/min sorbent: Poly S-g-EMA, 300 mg, N=3)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, kolon tekniğine dayalı katı faz özütlemesi tekniği kullanılarak su ve gıda numunelerindeki eser alüminyum için ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Katı faz destek malzemeleri olarak; polistiren aşı etilmetakrilat (Poly S-g-EMA) polimeri kullanılmıştır.

Çalışmalarda ayırma ve zenginleştirme işlemleri için; 4-[(3-amino-5-[(E)-(2-hidroksifenil)metildien]amino)-1H-pirazol-4-il] diazenil] benzoik asit (AHPMAPDAB) ligandı kullanılmıştır.

Zenginleştirme sürecinde kolon yöntemi için örnek çözeltisinin pH'ı, geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi, örnek çözeltisinin ve geri alma çözeltisinin akış hızları, örnek çözelti hacmi gibi faktörlerin etkisi incelenerek alüminyum iyonlarının adsorban üzerinde en uygun tutunma ve geri alma koşulları belirlenmiştir. Belirlenen en uygun koşullarda, yöntemin gözlenebilirlik sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler de tespit edilerek, yöntemin doğruluğu, kesinliği ve geçerliliği bilinen istatistik yöntemler ve standart referans maddeler kullanılarak gösterilmiştir. Geliştirilen yöntem çeşitli gerçek örneklerde alüminyumun zenginleştirilmesi ve tayini için uygulanmıştır. Gerçek örnek olarak, şehir şebeke suyu, farklı markalardaki hazır su ve maden suları, çeşitli bitki çayları ve çeşitli gıda örnekleri kullanılmıştır.

Zenginleştirme çalışmalarında elementlerin geri kazanma verimini etkileyecek en önemli etkenlerden biri, adsorpsiyon verimini etkileyen zenginleştirilecek elementleri içeren çözeltinin pH'sıdır. Çalışmalarda Alüminyum iyonlarının analitik amaçlı geri kazanma verimlerinin (>%95) elde edildiği pH değerleri; 6,0-8,0 olarak belirlenmiştir.

Alüminyum iyonlarının analitik amaçlı geri kazanılabildiği geri alma çözeltisi; 5 mL 2 mol/L HCl olarak belirlenmiştir. Son örnek çözeltilerinin asidik olması da sonraki basamaktaki AAS tayinleri için uygun ortamlardır. Tayin aşamasında ayrıca örneğin asitliğinin ayarlanmasına gerek kalmamıştır.

Adsorpsiyon verimini, seçiciliği ve adsorpsiyon kapasitesini artırmak için analit iyonları sentezlenen ve temin edilen ligandlarla kompleksleştirildi/şelatlandı. Daha önce bulunan en uygun şartlarda analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma veriminin elde edildiği ligand miktarı 1 mg olarak bulunmuştur.

Zenginleştirme işlemlerinde analiz süresini kısaltabilmek için örnek çözeltisi ve geri alma çözeltilerinin tolera edilebilen en yüksek akış hızında kolondan geçirilmesi tercih edilen

bir hususdur. Alüminyum iyonlarının analitik amaçlı geri kazanılabildiği örnek ve geri alma çözeltilerinin en yüksek akış hızı sırasıyla 7 mL/min ve 5 mL/min olarak tespit edilmiştir.

Zenginleştirilecek elementin örnek çözeltisindeki derişimi çok düşük olduğunda, tayinin yapılabilmesi için oldukça büyük hacimdeki örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesi gerekir. Çok seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin geçirilmesiyle zenginleştirmenin yapılıp yapılmayacağını araştırmak için örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla model çözeltideki element miktarı sabit tutularak çözelti hacmi artırılmış ve böylece gittikçe azalan derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çalışma, örnek hacmi yanında derişimin etkisini de göstermektedir. Aynı miktarda element içeren farklı hacimdeki çözeltilerde element derişimleri de farklı olmaktadır.

Belirlenen en uygun şartlarda yapılan zenginleştirme işlemlerinde Alüminyum iyonlarının analitik amaçlı geri kazanılabildiği maksimum çözelti hacimleri; 800 mL olarak belirlenmiştir.

Bulunan maksimum örnek çözeltisi hacminin geri alma çözeltisi hacmine oranı zenginleştirme faktörünü vermektedir. Bu şekilde belirlenen Alüminyum iyonlarının kuramsal zenginleştirme faktörü 133 olarak belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında, çalışılan elementlere, sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, nikel, kurşun, kobalt, çinko ve bakırın etkisi yanında tayin elementlerinin birbirleriyle ilgili girişim etkileri de araştırılmıştır. Çalışmalarda 5 µg Al³⁺ iyonu içeren model çözeltilerde. 1000 mg/L derşimdeki K⁺ ve Na⁺, 500 mg/L derşimdeki Ca²⁺, 200 mg/L derşimdeki Mg²⁺, 5 mg/L derşimdeki Ni²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Co²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının girişim etkisi gözlenmemiştir.

Adsorban miktarının analit geri kazanma verimi üzerine etkisini araştırdığımız çalışmalarda belirlenen en uygun şartlarda adsorban miktarı 0,3 gram bulunmuştur.

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

Tablo 5.1. Alüminyumun Poly S-g-EMA dolgulu kolonda zenginleştirme çalışmalarında bulunan en uygun deney değişkenleri

Değişkenler	Al	Grafik
pH	6.0-8.0	Şekil 4.1
Geri alma çözeltisinin cinsi	2 mol L ⁻¹ HCl	Tablo 4.2
Geri alma çözeltisinin hacmi, mL	5	Tablo 4.2
Geri alma çözeltisinin akış hızı, mL/min	5	Şekil 4.2
Örnek çözeltisinin akış hızı, mL/min	7	Şekil 4.3
Örnek çözelti hacmi, mL	800	Şekil 4.4
Ligand (AHPMAPDAB) miktarı, mg	1	Şekil 4.5
Adsorbent miktarı, mg	300	Şekil 4.6

Daha önce belirlenen en uygun koşullarda çalışılan metaller için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği araştırılmıştır. Her element için 7 kere tekrarlanan deneylerde, alüminyum iyonlarının ortalama geri kazanma verimi ve geri kazanma verimlerinin bağıl standart sapması (BSS) sırasıyla; %97.8 ve % 1.8 olarak bulundu.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemlerinin analitik performanslarında, tayin elementlerinin gözlenebilir sınırları, tayin sınırları ve çalışma aralıkları tayin edilmiştir. Çalışmalarda alüminyumun için LOD, LOQ ve doğrusal çalışma aralığı değerleri sırasıyla 0.32 µg/L, 1.05 µg/L ve 0.2-20 mg/L olarak tespit edilmiştir(Tablo 5.2).

Tablo 5.2. Alimünyum iyonlarının Poly S-g-EMA dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri

Değişkenler	Al
Kalibrasyon eşitliği , [C (mg/L)]	$A = 0.00584xC + 0.00011$
Korelasyon katsayısı (R ²)	0.999
Doğrusal çalışma aralığı (mg/L)	0.2–20
Zenginleştirme faktörü (ZF)	133
Keskinlik *, %	1.8
Ortalama geri kazanma verimi (N=7) , %	97.8
Gözlenebilirme sınırı (LOD) [3σ/(m. ZF), µg/L] (N=15)	0.32

*7 tekrarlı 0.1 mg/L Al³⁺ çözeltilerinin zenginleştirilmesinde elde edilen geri kazanma değerlerinin bağıl standart sapması

Bu çalışma kapsamında geliştirilen eser metal zenginleştirilmesi metotlarında belirlenen bazı analitik performans değişkenleri literatürde verilen değerlerle karşılaştırılabilir durumdadır (Tablo 5.3).

Analitik yöntemlerin geçerli kılınmasında en önemli parametrelerden biri yöntemin doğruluğunun sınanmasıdır. Bu amaçla geri kazanma deneyleri ve belgeli referans madde analizleri sıklıkla yapılmaktadır. Çalışmalarımızda belgeli referans madde olarak NIST SRM 1643e (Trace elements in water) örneği kullanılmıştır ve bu örneklere zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Belgede verilen değer ile bulduğumuz değer arasında bağıl hatanın %5'den daha az olduğu bulunarak yöntemin doğruluğu gösterilmiştir (Tablo 5.4).

Tablo 5.3. Belirlenen bazı analitik performans değişkenlerinin literatürdeki diğer bazı analitik performans değişkenleri ile karşılaştırılması

Element	Zenginleştirme yöntemi/adsorban	Ligand	Zenginleştirme faktörü	LOD ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	kaynak
Al^{3+}	CPE/Triton X-114	Ksilidil mavisi (XB)	50	1.43	2.7	Ulusoy 2011
	SPE/Gliserol-bağlı silika jel	2-(2-kuinililazo)-5-diethylaminobenzoik asit	500	2	2.2	Safavi 2009
	CPE/ Triton X-114	Eriokrom Siyanin R	17	60	2.8	Satiroğlu 2010
	SPE/Aktive edilmiş silika jel	8- hidroksikinolin	20	0.5	4.53	Khan 2009
	SPE/ Poly S-g-EMA	AHPMAPDAB	160	0.32	1.8	Bu çalışma

Tablo 5.4. Belgeli referans madde analizi

Element	Adsorban	Ligand	Örnek	Bulunan* ($\mu\text{g/L}$)	Belge değeri* ($\mu\text{g/L}$)	Bağıl hata (%)
Al^{3+}	Poly S-g-EMA	AHPMAPDAB	NIST SRM 1643e (Trace elements in water)	141.8 ± 8.6	138.2 ± 10.2	- 2.5

* Üç ölçümün ortalaması \pm standart sapma

5.1. UYGULAMA

Geliştirilen ayırma/zenginleştirme yöntemleri, Türkiye’de marketlerde satılan farklı markalardaki meyve suları, maden suları, içme suları ve şehir şebeke suyundaki Alüminyum seviyelerinin belirlenmesi amacıyla uygulanmıştır (Tablo 5.5)

Tablo 5.5. Poly S-g-EMA kullanılarak çeşitli örneklerdeki Al³⁺ düzeyleri
(Su örneklerinden 250 mL, kola ve meyve suyu örneklerinden 50 mL kullanılmıştır)

Örnek	Eklene n (µg/L)	Bulun an* (µg/L)	Bağ l hata (%)
Ticari iç me suyu A	0	2.8±0.2	
	5.0	7.6±0.4	-2.6
Ticari iç me suyu B	0	3.5±0.2	
	5.0	8.3 ±0.6	-2.9
Çeş me suyu (Laboratuardaki)	0	22.6±1.5	
	20.0	43.4±2.5	1.9
Maden suyu A	0	6.9±0.5	
	5.0	11.4±0.6	-4.2
Maden suyu B	0	8.7±0.5	
	5.0	14.1±1.2	2.9
Kola A (cam şişe)	0	258±12	
	100	346±16	-3.4
Kola A (teneke kutu)	0	635±24	
	200	814±25	-2.8
Kola B (cam şişe)	0	396±18	
	100	485±26	-2.2
Kola B (teneke kutu)	0	954±42	
	300	1208±64	-3.7
Portakal suyu A (karton kutu)	0	320±12	
	100	432±27	2.9
Portakal suyu A (teneke kutu)	0	875±35	
	300	1127±56	-4.1
Portakal suyu B (karton kutu)	0	480±21	
	100	605±26	4.3
Portakal suyu B (teneke kutu)	0	925±38	
	300	1162±48	-5.1

5.2. GENEL DEĞERLENDİRME

1. Zenginleştirme için kompleksleştiriciye ihtiyaç duyulmuştur.
2. Kullanılan adsorban inorganik ve organik asitlere dayanıklıdır.
3. Son örnek çözeltisinin asidik olması sonraki basamaktaki AAS tayinleri için uygun ortamlardır. Asidik ortamdan zenginleştirme yapılabilmektedir. Bazik ortamda birçok kationun çökme olasılığı yüksek olduğundan girişim etkisi artmaktadır.
4. Adsorban tekrar tekrar kullanılabilir.
5. Yöntemin doğruluğu oldukça iyi olup, analitik kimya açısından kabul edilebilir düzeydedir (bağıl hata < %5)
6. Yöntemin kesinliği oldukça iyi olup, analitik kimya açısından kabul edilebilir düzeydedir (bağıl standart sapma < %5)

5.3. ÖNERİLER

1. Ayırma kolonu diğer elementler için de denenmelidir.
2. Geliştirilen yöntemin pestisit, fenolik maddeler vb. gibi organik kirleticilerin zenginleştirilmesinde veya ortamdan uzaklaştırılmasında da kullanılabilirliği araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Alexander, J. et al. *J. Trace Elem. Med. Bio.* **1996**, 10 (1), 6–1.
2. Alizadeh, N. *Anal. Sci.* **2002**, 18, 307-311.
3. Beauchemin D. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 4111-4135.
4. Bulut, V. N.; Arslan D.; Özdeş D.; Soylak M.; Tüfekçi M. *J. Hazard. Mat.* **2010**, 182, 331–336.
5. Bunluesin, S.; Kruatrachue, M.; Pokethitiyook, P.; Upatham, S. and Lanza, G.R. *J. Biosci Bioeng.* **2007**, 103, 509-513.
6. Burtis, C.A. *Fundamentals of Clinical Chemistry, EPHC* (Environment Protection & Heritage Council), 5th Edition, **2002**.
7. Çiftçi, H. *Gıdalarda Eser Alüminyum Tayini İçin Katı Faz Özütleme Yöntemi Geliştirilmesi ve Ticari Katı Faz Kartuşu Üretilmesi*, TÜBİTAK-TBAG, 110T11, Kırşehir, **2013**.
8. Francisco, B.B.A.; Caldas, L. F. S.; Brum, D. M.; Cassella, R. J. *J. Hazard. Mater* **2010**, 181, 485–490,.
9. Haginaka, J. *Trends Anal. Chem.* **2005**, 24, 407-15.
10. Khan, S.; Kazi T.G.; Baig J.A.; Kolachi N.F.; Afridi H. I.; Shah A. Q.; Kandhro G. A.; Kumar S. *Biol. trace elem. res.* **2011**, 144, 205–216.
11. Lu, J.; Tian J.; Guo, N.; Wang Y.; Pan Y. *J Hazard Mater* **2011**, 185, 1107–1114.
12. Nagel, M. Sample Preparation, Solid Phase Extraction. In: Macherey-Nagel Catalogue: 184-241, **2004**.
13. Rezaee, M.; Yamini Y.; Khanchi A.; Faraji M.; Saleh A. *J Hazard Mater*, **2010**, 178, 766–770.
14. Rondeau, V. et. al. *Am. J. Epidem.* **2010**, 152, 59–66.
15. Shakerian, F.; Dadfarnia, S. *J. Iranian Chem. Soc.* **2013**, 10, 4, 669-676.
16. Soylak, M.; Çay S. R. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 146, 142–147.
17. Soriano, T.; Jurado, C.; Menéndez, M. *J. Anal. Toxic* **2001**, 25, 137-43.
18. Türker, A.R. *Sep. and Purifica. Reviews* **2012**, 41, 169-206.

19. Türker, A.R. *Nano Boyuttaki Maddelerin Sentezi ve Bunların Katı Faz Özütleme Tekniği ile Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılması*, TÜBİTAK-TBAG, 106T668, Ankara, **2009**.
20. Ulusoy, H.I.; Gürkan, R.; Aksoy, Ü.; Akcay, M. *Microchem. J.*, **2011**, 99 (1) 76-81.
21. Walton, J.R.; Bioavailable Aluminum: Its Effects on Human Health Encyclopedia of Environmental Health, **2011**,331–342,.
22. Welz, B.; Borges, D. L.G.; Leprib, F. G.; Vale, M. G. R.; Heitmann, U. *Atomic Spectroscopy* **2007**, 62, 873–883.
23. Welz, B.; Morés, S.; Carasek E.; Vale, M. G. R.; Okruss, M.; Becker-Ross, H. *Applied Spectroscopy Reviews* **2010**, 45, 327–354.
24. Yavuz, O.; Aksoy, A. *Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu*, F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi **2006**,20, 259-69,.
25. Yurttagül, M.; *Besinlerdeki toksik öğeler* ANKARA, 2008.
26. Yumoto, S. et al. *Brain Res. Bull.*, **2001**, 55, 229–34.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :ERDOĞDU, Mustafa
Uyruğu :T.C.
Doğum tarihi ve yeri :17/03/1983 KAMAN
e-posta :mustafa.erdogdu@saglik.gov.tr

Eğitim

Lise :Kalaba Lisesi
Lisans :Niğde Üniversitesi
Yüksek lisans :Ahi Evran Üniversitesi

İş

Kırşehir Halk Sağlığı Müdürlüğü
Kimyager – C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı

Yabancı dil : İngilizce