

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

**K-BİRNESİT KULLANILARAK
BERİLYUM İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

Elif AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR
OCAK 2016**

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

K-BİRNESİT KULLANILARAK
BERİLYUM İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Elif AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

KIRŞEHİR
OCAK 2016

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü' ne

Bu çalışma jürimiz tarafındanKİMYA..... 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 yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında, içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Elif AYDIN

K-BİRNESİT KULLANILARAK BERİLYUM İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Elif AYDIN

Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

OCAK 2016

ÖZET

Bu çalışmamızda; çeşitli su örneklerindeki berilyum düzeyinin atomik spektroskopik yöntemlerle belirlenebilmesi için analizden önce berilyumun 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; tek tabaka formunda sentezlenen K-birnesit (KBRLSM) kullanılmıştır.

Zenginleştirme sürecinde; örnek çözeltisinin pH'sı, geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi, örnek çözeltisinin ve geri alma çözeltisinin akış hızları, örnek çözelti hacmi gibi faktörlerin etkisi incelenerek eser berilyumun adsorban üzerinde en uygun tutunma ve geri alma koşulları belirlenmiştir. Belirlenen en uygun koşullarda, yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) 280 ng/L, %RSD 1,6 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu, kesinliği ve geçerliliği bilinen istatistik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. KBRLSM üzerine adsorbe olan Berilyum iyonları 5 ml 1 mol/L HNO₃ çözeltileri ile elüe edilmiştir ve bunların konsantrasyonları yüksek çözünürlüklü-sürekli ışın kaynaklı alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir (HR-CS FAAS). Berilyum iyonlarının kantitatif olarak belirlenmesi için en uygun pH değeri 7,0 ile 8,5 arasında, zenginleştirme faktörü 5 µg Berilyum iyonları içeren 500 ml sulu çözelti için 100 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem berilyumun ayrılması için bazı su örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

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

Sayfa Adedi: 58

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

ENRICHMENT OF BERYLLIUM IONS USING K-BIRNESSITE

(Master Thesis)

Elif AYDIN

Ahi Evran University

Institute of Natural Science

JANUARY 2016

ABSTRACT

In this study, it was aimed that developing a new solid phase extraction methods (SPE) for determination beryllium (Be) levels in various water samples by using atomic spectroscopic methods and its separation and preconcentration from matrix before analysis. In SPE technique for separation and preconcentration progress, K-birnessite with Layered-structure material form (KBRLSM) were used as solid phase support material (adsorbent) for the separation and preconcentration procedures.

Various experimental parameters such as pH of the sample solution, type and concentration of eluting agents, flow rate of the sample solution and eluting agents, volume of the sample solution for retention and recovery of trace metals on the adsorbents were investigated and optimized. Determination of the optimal conditions, the method detection limit (LOD) of 280 ng/L was found to be 1.6 % RSD. The accuracy, precision and validity of the methods were checked by using known statistical methods. The adsorbed Be ions on KBRLSM were eluted with 5 ml of 1 mol/L HNO₃ solutions and their concentrations were determined by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS FAAS). The optimum pH value for quantitative sorption of Be ions was found between 7,0 and 8,5. The preconcentration factor was found as 100 for 500 ml aqueous solution containing 5 µg Be ions. The developed method was successfully applied to some water samples for separation of beryllium.

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

Number Of Pages: 58

Thesis Advisos: Associate Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ

TEŐEKKÖR

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.

Elif AYDIN

İÇİNDEKİLER

	<u>No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Eser Elementlerin Ayrılması/Zenginleştirilmesi ve Tayini	3
2.1.1. Zenginleştirme faktörü.....	4
2.1.2. Zenginleştirme işlemlerinde örnek miktarı	4
2.2. İnorganik Eser Element Analizlerinde Zenginleştirme Teknikleri.....	5
2.2.1. Katı faz özütleme yöntemi (SPE)	6
2.2.1.1. SPE yönteminin avantajları	7
2.2.1.2. Kolon tekniği	8
2.2.1.3. Çalkalama tekniği (kesikli sistem)	9
2.2.1.4. Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği	9
2.3. Eser Element Analizinde Kullanılan Yöntemler	10
2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	10
2.3.1.1. Temel Kurallar.....	12
2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının bileşenleri.....	14
2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işın Kaynakları.....	15

2.3.3.1. Oyuk Katot Lambaları	15
2.3.3.2. Elektrotsuz Boşaltım Lambaları	16
2.3.3.3. Sürekli Işın Kaynakları	17
2.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı	18
2.3.4.1 Alevli Atomlaştırıcı	18
2.3.5. Alev Tipleri	20
2.3.6. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar	20
2.3.7. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici).....	21
2.3.8. Dedektör.....	21
2.3.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı	22
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler).....	22
2.4.1. Kimyasal Girişimler	23
2.4.2. İyonlaşma Girişimleri	24
2.4.3. Spektral Girişimler	24
2.4.4. Fiziksel Girişimler	25
2.4.5. Zemin Girişimleri.....	26
2.5. Analiz Metodlarında Bazı Analitik Terimler	26
2.5.1. Gözlenebilme ve Tayin Sınırı	26
2.5.2. Kesinlik	28
2.5.3. Doğruluk	28
2.5.4. Dinamik Aralık	30
2.5.5. Sinyal/Gürültü Oranı.....	30
2.5.6. Geri Kazanım	30
2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz.....	30
2.6.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması	30
2.6.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması.....	31

2.7. Berilyumun Önemi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	31
2.7.1. Berilyumun Zenginleştirilmesi İle İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar	33
3. MALZEME VE YÖNTEM	35
3.1. Malzeme	35
3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometrisi	35
3.1.2. pH metre.....	35
3.1.3. Cam kolonlar.....	35
3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Kimyasal Maddeler	35
3.2.1. Standart metal çözeltileri	35
3.2.2. Amonyak çözeltisi, 0,1 mol/L'lik	36
3.2.3. Hidroklorik asit çözeltisi, 2,0 mol/L	36
3.2.4. Hidroklorik asit çözeltisi, 1,0 mol/L	36
3.2.5. Nitrik asit çözeltisi, 2,0 mol/L	36
3.2.6. Nitrik asit çözeltisi, 1,0 mol/L	36
3.2.7. Etanol	36
3.3.KBRSLM Sentezi	37
3.4. Örneklerin Temini	37
3.4.1. Su örneklerinin analizi	38
3.5. Katı Faz Özütleme (SPE) ile Zenginleştirme İşlemleri.....	38
3.5.1. Ayırma kolonunun hazırlanması.....	38
3.5.2. Model çözeltilerle en uygun deneysel şartlarının belirlenmesi.....	39
3.5.3. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine model çözelti pH'nın etkisi.....	39
3.5.4. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin (Eluent) etkisi.....	40
3.5.5. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine model çözelti akış hızının etkisi.....	40

3.5.6. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine geri alma çözelti akış hızının etkisi	40
3.5.7. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine örnek hacminin etkisi.....	41
3.5.8. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi	41
3.5.9. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi.....	41
3.5.10. Yöntemin geçerliliği (Analitik performans)	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. Kolon Sisteminde Berilyumun Geri Kazanma Çalışmaları.....	43
4.1.1. Berilyum tayini için kalibrasyon eğrisi	43
4.1.2. Berilyumun geri kazanma verimine pH'nın etkisi.....	44
4.1.3. Berilyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin etkisi.....	45
4.1.4. Berilyumun geri kazanma verimine örnek çözeltisi akış hızının etkisi	45
4.1.5. Berilyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltisi akış hızının etkisi	46
4.1.6. Berilyumun geri kazanma verimine örnek hacminin (derişimin) etkisi	47
4.1.7. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi	48
4.1.8. Berilyumun geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi (Girişim etkisi).....	49
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>No</u>
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması	14
Şekil 2.2. Oyuk katot lambasının yan kesiti	16
Şekil 2.3. Elektrotsuz boşaltım lambaları	17
Şekil 2.4. AAS' de Atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları	19
Şekil 3.1. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek	38
Şekil 4.1. Berilyum tayini için kalibrasyon grafiği.....	43
Şekil 4.2. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine çözelti pH'sının etkisi.....	44
Şekil 4.3. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine örnek çözelti akış hızının etkisi	46
Şekil 4.4. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine geri alma çözelti akış hızının etkisi	47
Şeki 4.5. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine çözelti hacminin etkisi.....	48
Şeki 4.6. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi	48

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

	No
Çizelge 2.1. Atomik spektroskopide kullanılan alevler	20
Çizelge 2.2. Bazı elementlerin farklı metotlarla gözlenebilme sınırları (ng/ml)	27
Çizelge 4.1. Berilyumun HR CS-FAAS ile tayini için cihaz değişkenleri	43
Çizelge 4.2. Berilyum iyonlarının geri kazanım verimlerine geri alım çözeltisinin etkisi	45
Çizelge 4.3. Berilyum iyonlarının geri kazanım verimlerine yabancı iyonların etkisi	49
Çizelge 5.1. KBRLMS dolgulu kolonda zenginleştirme çalışmalarında bulunan en uygun deney değişkenleri	51
Çizelge 5.2. KBRLMS dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri	51
Çizelge 5.3. Belirlenen bazı analitik performans değişkenlerinin literatürdeki diğer analitik performans değişkenleri ile karşılaştırılması	52
Çizelge 5.4. Bazı su örneklerindeki berilyum düzeyleri	53

KISALTMALAR

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

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

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

GF-AAS: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

LOD: Gözlenebilme sınırı

LOQ: Tayin sınırı

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

UV-GB: Ultraviyole Görünür Bölge

NAA: Nötron Aktivasyon Analiz

SPE: Katı Faz Özütleme

PF: Zenginleştirme faktörü

OKL: Oyuk Katot Lambası

EBL: Elektrotsuz Boşalım Lambası

1.GİRİŞ

Berilyum ve alaşımları, yüksek elektrik ve termal iletkenlik, yüksek mukavemet ve sertlik özelliği yanı sıra iyi korozyon ve yorulma direnci gibi elastiklik kombinasyonundan dolayı pek çok uygulamada kullanılmaktadır (Walsh, 2009). Atom numarasının ve X ışınları emiliminin düşük olması nedeniyle, X ışınları tüplerinde radyasyon pencerelerinin berilyumdan yapılması en eski ve hala en önemli uygulamalarından biridir (Hans, 1994).

Berilyum 1940 lı yıllarda toksik olmayan bir metal olarak kabul edilmesine rağmen yıllar içerisinde bu metalin insan sağlığına etki eden yönleri ortaya çıkarılmıştır. Bileşikleri kararlı olmakla birlikte, toz olarak solunum ve deri yolu ile vücuda alınması ile zaman içerisinde berilosis adı verilen akut bir rahatsızlığın olduğu gözlemlenmiştir. Akciğerlerde oluşan bu rahatsızlık, zamanla akciğer kanserine yol açabilmektedir (John 2001).

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) berilyum ve berilyum bileşiklerini, Kategori 1 kanserojenler listesine almıştır (IARC 1993). Bu nedenle Berilyum iyonlarını tayin etmek ve gidermek çevre, gıda ve halk sağlığı açısından önemlidir.

Son yıllarda değişik ortamlardaki eser elementlerin tayini ve tayin yöntemlerinin geliştirilmesi birçok araştırmacının amacı olmuştur. 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 etmektedir. Eser element tayininde 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 azaltmaktadır (Zhang 2005). Spektroskopik analizlerde ortam etkilerini azaltmak için genellikle zenginleştirme (önderişirme) ve ayırma yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Bohler 1988; Knezevic 1998). Ayırma ve zenginleştirme

teknikleri, eser düzeydeki metal iyonlarının tayin edilmesinde duyarlık ve seçicilik kazandırmaktadır (Nakajima 2003, Soylak 2004).

Eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılıp daha düşük hacim içerisine alınmasıyla zenginleştirme sağlanır. Yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında Katı-Faz ekstraksiyonu (SPE) tekniği bulunmaktadır.

SPE, verimli, ekonomik ve hızlı olması, yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşılması, emülsiyon oluşmaması, yüksek geri kazanım vermesi ve elüsyon işlemlerinde çevreye zarar vermeyen düşük miktardaki çözücü gerektirmesi nedeniyle diğer yöntemlere göre daha fazla tercih edilmektedir (Prasado Rao 2004, Bakırcıoğlu 2004).

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

2. GENEL BİLGİLER

2.1.ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI/ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

Eser element terimi, çözeltilerde mg/L veya µg/L düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılmaktadır. Modern teknikler gelişmeden önce eser element tayini yapılamadığından sadece türün varlığı tespit edilebiliyordu. Modern tekniklerin gelişmesiyle birlikte mg/L veya µg/L düzeyinde elementler uygun analitik yöntemler kullanılarak yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilirken, birçok ortamda bu derişimdeki elementlerin tayini zorlaşmaktadır. Elementlerin tayinlerini zorlaştıran etki “girişim etkisi” dir ve Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmaya denmektedir. Girişim etkisi, bazı durumlarda tayin yapılmasına engel olduğu gibi tayinin duyarlığına ve doğruluğuna da etki eder. Bu nedenle eser element tayini için, girişim etkisinin olmadığı ortamlar tercih edilmektedir. Eser element tayinlerinde kullanılan aletli analiz yöntemleri, bağıl yöntemler olması sebebiyle, örnekler ile standartların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi gerekmektedir ancak tayinlerinde karşılaşılan önemli problemlerden birisi, tayin basamağında kullanılacak standartların hazırlanmasıdır.

Tayin edilecek elementin uygun bir ortama alınması ve deriştirilmesi amacıyla ayırma/zenginleştirme yöntemleri sıkça tercih edilmektedir. Analit içinde çok düşük derişimde bulunan eser elementler, daha küçük hacimli ortama alınarak bozucu ortam bileşenlerinden ayrılmış ve deriştirilmiştir. Yapılan bu işleme zenginleştirme denilmektedir (Duran, 2010; Ercan, 2008; Türker, 2009).

Eser element analizlerinde kullanılan ayırma/zenginleştirme yöntemleri, tayin basamağında aşağıdaki kolaylıkları sağlamış olur:

1. Yöntemin tayin kapasitesinin artırılması eser element konsantrasyonu artırılarak sağlanır.
2. Yöntemin duyarlığının artması, eser elementlerin uygun ortama alınmasıyla ortamdan gelebilecek girişimler giderilerek sağlanır.

3. Örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar büyük örnek hacimleri ile çalışılabildiği için önlenmektedir.

4. Eser bileşenler bilinen ortam içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşmaktadır.

Zenginleştirme basamağının esas amacı, girişimlerden kurtulmak, gözlenebilme sınırını düşürmek ve çalışılan türün konsantrasyonunu artırmaktır. Böylelikle zenginleştirme yöntemi kullanılarak, düşük derişim ve/veya girişim etkilerinden dolayı analiz edilemeyen örnek içerisinde ilgilenilen tür tayin edilebilir. (Türker, 2009; Saygı, 2010; Duran, 2010).

2.1.1. Zenginleştirme Faktörü

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

$$F = \frac{\frac{Q_T}{Q_M}}{\frac{Q_T^0}{Q_M^0}}$$

eşitliği ile hesaplanır.

Burada;

F; zenginleştirme faktörü veya zenginleştirme katsayısı

Q_M^0 ; Numunedeki (zenginleştirme öncesi) matriksin miktarı,

Q_M ; Derişik kısımdaki (zenginleştirme sonrası) matriksin miktarı,

Q_T^0 ; Numunedeki (zenginleştirme öncesi) eser elementin miktarları,

Q_T ; Derişik kısımdaki (zenginleştirme sonrası) eser elementin miktarlarıdır (Kürekçi, 2011).

2.1.2. Zenginleştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı

Eser elementlerin zenginleştirilmesi için alınacak olan örnek miktarı; uygulanacak tayin tekniğinin gözlenebilme sınırına (LOD) ve analizi yapılacak eser

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

Teorik olarak, zenginleştirme tekniği uygulayarak eser elementlerin sonsuz derecedeki düşük konsantrasyonlarını tayin etmek mümkündür. Ancak gerçekte en düşük tayin seviyeleri kayıp, kirlenme ve interferanslarla sınırlıdır. Bu nedenle örnek miktarının artırılması bağlı gözlenebilirlik sınırını genişletmek için faydasızdır. Zenginleştirme çalışmalarında çok fazla miktarda örnek kullanılması gereksiz zaman kaybına sebep olur.

2.2. İNORGANİK ESER ELEMENT ANALİZLERİNDE ZENGİNLEŞTİRME TEKNİKLERİ

Günümüzde teknolojik gelişmelere bağlı olarak eser elementlerin tayininin $\mu\text{g}/\text{kg}$ veya ng/kg düzeyinde yapılması gerekmektedir.

Eser elementlerin, girişime sebep matriks ortamından uzaklaştırılmasının gerekliliği ve $\mu\text{g}/\text{kg}$ veya ng/kg düzeyindeki derişimleri tayin edecek enstrümental yöntemlerin yaygın olması, ayırma ve zenginleştirme yöntemlerine verilen önemi artırmaktadır. Yaygın olarak kullanılan eser element zenginleştirme yöntemleri aşağıda sıralanmıştır. Çalışmada kullanılan SPE yöntemi hakkında geniş bilgiye bir sonraki kısımda yer verilmiştir (Baysal, 2005).

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

Eser elementler için kullanılan çeşitli derişim birimleri; mg/L, µg/L, ng/L mg/kg, µg/kg, ng/kg seklindedir. Günümüz teknolojisinde ng/g ve pg/g seviyesindeki eser elementler, ayırma ve/veya zenginleştirme yöntemlerinden sonra uygun analitik teknikler kullanılarak tayin edilebilmektedir.

İnorganik eser element analizlerinde söz konusu eser element kayıplarını ve diğer kaynaklardan gelebilecek kirliliklerin en aza indirilmesi ile analitik sonuçların kesinliğinin ve doğruluğunun yeterli olması sağlanır. Ayrıca, ortamda bulunan inorganik ve organik maddelerden kaynaklanan girişimler analitik sonuçlarda hataya ve bu hatalar 1 ppm'nin altındaki derişim seviyelerinde daha etkili olup, anlamsız verilerin elde edilmesine neden olmaktadır.

Bazı tekniklerde 10^{-9} g, 10^{-12} g ve 10^{-15} g gibi küçük miktarların tayininin yapılabilmesine rağmen, bu tayin tekniklerinin doğrudan uygulanmaları zor veya imkânsız olmaları nedeniyle genellikle doğrudan kullanılmazlar. Çünkü, analizi

1. Analizi yapılacak eser element derişimi yöntemin tayin sınırının altında olabilir,
2. Analizi yapılacak eser elementler örnek içerisinde homojen olarak dağılmamış olabilir,
3. Örnek içerisinde bulunan diğer bileşikler girişim yapabilir,
4. Örneğin kimyasal veya fiziksel durumu doğrudan tayin için uygun olmayabilir.
5. Örnek yüksek oranda radyoaktif ve toksik olabilir veya örneğin çözünürleştirilmesinin maliyeti yüksek olabilir,
6. Kalibrasyonun yapılabilmesi için gerekli olan uygun standart örnekler olmayabilir,

2.2.1. Katı Faz Özütleme Yöntemi (SPE)

Düşük derişimli analitlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak uygulanan katı faz özütleme yönteminin en temel prensibi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin

katı bir faz üzerinde toplanmasıdır. Bu yöntem ile tayin edilecek tür kendi ortamından uzaklaştırılmış aynı zamanda zenginleştirilmiştir. Katı faz özütleme yöntemi, hızlı, basit, ucuz olmasının yanı sıra yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili yöntemlerden biridir. Katı faz özütleme yöntemi; su, toprak, kan, serum, idrar ve organik kirleticiler gibi biyolojik, farmasötik, çevresel ve gıda örnekleri başta olmak üzere, bir çok matriksin analizinde kullanılan örnek hazırlama yöntemlerinin başında gelmektedir (Duran, 2010; Türker, 2009; Yavuz ve Aksoy, 2006; Soriano, 2001).

Katı faz üzerinde eser bileşenlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu mekanizmaları etkili olabilir. Bu mekanizmalar eser türlerin kimyasal yapısına bağlı olduğu gibi katı fazın karakterine de bağlıdır. Bu bağlamda katı faz özütleme yöntemi genelde adsorpsiyon ve iyon değiştirme olaylarına dayanmaktadır. Ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde şelat yapıcı iyon değiştiriciler kullanıldığı gibi katyon ve anyon değiştirici reçineler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında C-18, Chelex-100, silika-jel, oktadesil bağlı, selülozik iyon değiştiriciler örnek olarak verilebilir (Aksoy, 2011; Türker, 2009).

Katı faz özütleme yönteminde maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu olan katı fazın fonksiyonel grupları arasındaki moleküller arası etkileşimler ile gerçekleşmektedir. Analizi yapılacak olan madde molekülleri katı fazın fonksiyonel gruplara, dipol-dipol, hidrojen, iyonik, dipol-indüklenmiş dipol ve van der waals bağları ile bağlanır. Böylelikle analit iyonları, matriksteği girişime sebep olabilecek istenmeyen bileşenler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur (Uluözlü, 2010; Aksoy, 2011; Yavuz ve Aksoy, 2006).

2.2.1.1. SPE yönteminin avantajları

Katı faz özütleme yönteminde, analizi yapılacak örnek çözeltisi katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca ilerleyebilir. Kolona tutunan türler uygun geri alma çözeltisinin küçük bir hacmi ile kolondan geri alınır.

Katı faz özütleme yönteminde geri alma çözültisi olarak, miktarı genellikle 10 ml'yi aşmayan inorganik ve organik çözücüler kullanılır. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması tayin edilecek türün kirlenme riskini artırabileceği gibi önemli çevresel sorunlara da neden olmaktadır. Ayrıca yöntemde kullanılan katı faz gerekli rejenere ve temizleme işlemlerinden sonra tekrar kullanılabilirliği gibi yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir.

SPE, çok pratik ve bütün laboratuarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur. Katı faz özütlemesi işlemleri, çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir. Aynı zamanda tutucu madde, örnek ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riskinin düşük olması sebebiyle yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilmektedir.

Katı faz özütleme yönteminde çok fazla evaporasyona ihtiyaç duyulmadığından kararsız örnek oluşumu nadirdir.

Tüm duyarlı kromatografik ve spektroskopik (HPLC, GC, TLC, UV veya IR gibi) yöntemler için katı faz özütleme yöntemi numune ön-hazırlama işlemi olarak kullanılabilir. Katı faz özütleme yöntemi sahip olduğu avantajlar sayesinde günümüzde çevre ve gıda, analitik biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarda en çok tercih edilen örnek hazırlama yöntemlerinden birisi haline gelmiştir (Yavuz ve Aksoy, 2006; Türker, 2009).

Ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde uygulanan SPE yöntemleri genellikle kolon tekniği, çalkalama (kesikli sistem) tekniği ve yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği şeklindedir.

2.2.1.2. Kolon tekniği

Katı faz özütlemesi yönteminde kolon tekniği yaygın tercih edilmektedir. Bu teknikte kullanılan kolonların çapı genellikle 0,5-1 cm, uzunluğu ise 10-15 cm'dir.

Eser metalleri tutacak olan adsorban kolona doldurulduktan sonra örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin kolondan geçirilmesi ile şartlandırma yapılır. Hazırlanan kolondan örnek çözeltisi geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanmış olur. Eser elementi içeren çözeltinin pH ayarlaması, çözelti akış hızının ve miktarının belirlenmesi, geri alma çözeltisinin belirlenmesi, uygun ligantın eklemesi gibi gerekli ön işlemlerin ardından örnek, kolondan geçirilerek eser element iyonlarının adsorban üzerinde tutunmaları sağlanır. Adsorban üzerinde tutunmuş istenmeyen maddeler varsa uygun bir çözelti ile yıkama yapılarak analiti etkilemeden sadece matriks bileşenlerini önemli ölçüde geri alabilmelidir. Katı faz üzerinde adsorblanan analit iyonları, kolondan eluent (geri alma çözeltisi) denilen uygun bir çözücünün geçirilmesi ile daha küçük bir hacme alındıktan sonra derişimi tayin edilir (Uluözlü, 2010; Aksoy, 2011; Narin, 2002).

2.2.1.3. Çalkalama tekniği (kesikli sistem)

Çalkalama tekniğinde, içinde tayin edilecek element (analit) bulunan çözeltiye, katı faz maddesi (adsorban) eklenerek belirli bir süre mekanik veya ultrasonik çalkalama yapılır. Adsorbana tutunma gerçekleştikten sonra adsorban, süzme ile çözeltiden ayrılır. Adsorbana tutunan elementler, uygun çözücü kullanılarak geri kazanılır ve sonrasında tayin edilebildiği gibi geri kazanım yapılmadan doğrudan da tayin edilebilir. Doğrudan yapılan tayinlerde, adsorbanın uygun bir çözücü kullanılarak çözelti haline dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu teknik dağılma katsayıları büyük olan analitin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Uluözlü, 2010; Duran, 2010)

2.2.1.4. Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği

Büyük tutunma hızına ve dağılma katsayısına sahip elementler için kullanılan yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği, analiti tutma özelliğine sahip diskten süzülerek uygun bir geri alma çözeltisi ile alınır ve tayini yapılır (Onat, 2011; Türker 2009).

2.3. ESER ELEMENT ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Eser metallerin ve metalloidlerin kimya, çevre, tarım, gıda, tıp, eczacılık vs. gibi alanlarda kullanılmak üzere; doğru, güvenilir, tekrarlanabilir sonuçların alınabildiği, rutin analizler için uygun, seçiciliği yüksek, hızlı ve ekonomik olan yeni analiz tekniklerin geliştirilmesi için çalışmalar devam etmektedir. Bu analiz tekniklerinden; Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (FAAS), Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (ETAAS), Atomik Floresans Spektrometrisi (AFS), İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES), Yüksek performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), X-ışını Absorbsiyon Spektrometrisi ve X-ışını Floresans Spektrometrisi teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Duran 2010).

2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik spektroskopi teknikleri içerisinde seçiciliği, ucuzluğu ve kullanım kolaylığı AAS'yi en yaygın kullanılan tekniklerden biri haline getirmektedir. AAS biyolojik, jeolojik, farmakolojik, metalurjik, atmosferik örneklerde bulunan eser element analizleri için sıklıkla tercih edilmektedir. Elektromanyetik spektrumun UV ve Görünür bölgesinden seçilen ışımının, gaz haline dönüştürülmüş temel enerji düzeyindeki atomlar tarafından kısmen absorplaması ve geride kalan ışın demetinin azalma derecesinin ölçmesi ilkesine dayanır. AAS kullanılarak 70'e yakın metal/yarı metal elementin analizi yapılabilirken ametallerin atomik absorpsiyon hattı vakum UV bölgeye düştüğünden bu elementlerin analizi bu metotla yapılamamaktadır. Metodun hassasiyetinin yüksek olması eser miktarda madde analizinin yapılabilmesini sağlamaktadır. Lambert-Beer yasasına göre, Absorplanan ışın miktarı;

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

eşitliği ile hesaplanır. 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 karışımındaki maddelerin nitel analizi bu dalga boyunda absorpsiyon yapıp yapmadıklarından faydalanarak gerçekleştirilir.

AAS yönteminin temeli iki ana prosese dayanır. Örnekten serbest haldeki atomların oluşturulması ve ışık kaynağından gelen ışının oluşturulan bu atomlar tarafından absorplanmasıdır. AAS’de çeşitli ışık kaynakları kullanılmakla birlikte, yaygın olarak oyuk katot lambaları kullanılmaktadır (Soylak, 2006; Uluözlü, 2010).

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. 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 ayrışır, 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, 2006).

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

2.3.1.1. Temel kurallar

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

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

Burada;

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

c : Işık hızı, m/s

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

λ : Absorplanan ışının dalga boyu, m

dir.

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

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

Burada;

I_0 : Ortama gelen ışının şiddeti,

I : Ortamı terk eden ışının şiddeti,

d : Ortamın kalınlığı (ışının ortamdan geçtiği yol),

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

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

$$k' = k'' C$$

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

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

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

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

şeklinde verilmekte ve günümüzde hala geçerliliğini korumaktadır.

Burada;

A : Absorbans,

C : Absorpsiyon yapan türün derişimi,

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

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

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

Burada;

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

k : Boltzmann sabiti,

ΔE : Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı,

T : Mutlak sıcaklık,

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

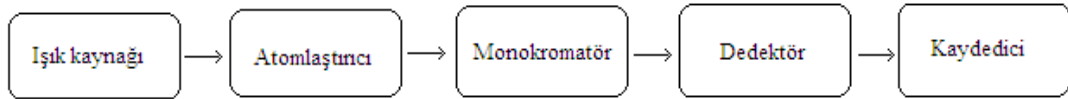
Boltzmann eşitliğine göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel seviyedeki atom sayısı azalır. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde, temel seviyedeki atom sayısının fazla olması istendiğinden, atomlaşma sıcaklığı belirlenirken, bu sıcaklığın çalışılan element atomlarını atomlaştırmasına fakat uyarmamasına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

2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Bileşenleri

Atomik absorpsiyonspektroskopisi (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 pikleri çok dardır (10^{-5} nm). Ancak, doğal genişleme, Doppler ve basınç genişlemeleri gibi bazı yan etkileri bu pikleri genişletir.

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli kısımları, Şekil 2.1.

1. Analite özgü dalga boyunda ışık yayan bir ışık kaynağı,
2. Örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı,
3. Çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör,
4. Işık şiddetinin ölçüldüğü dedektörler
5. Bilgisayar vb. yardımcı donanımdan meydana gelir (Uluözlü, 2010).



Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması

2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işın Kaynakları

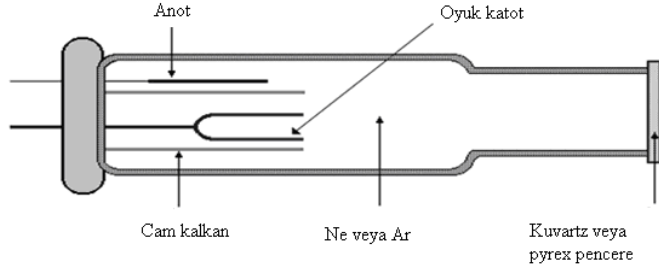
AAS de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyundaki ışınları yaymaktır. İncelenen element, çok dar dalga boyu aralığında (~0,002 nm) absorpsiyon yapmaktadır. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin 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 spektrometresinde kullanılan ışık kaynaklarına aşağıda yer verilmiştir.

2.3.3.1. Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirdir (Şekil 2.2). Katot, incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmışken anot ise nikel, tungsten gibi metallere yapılmıştır (Duran, 2010)

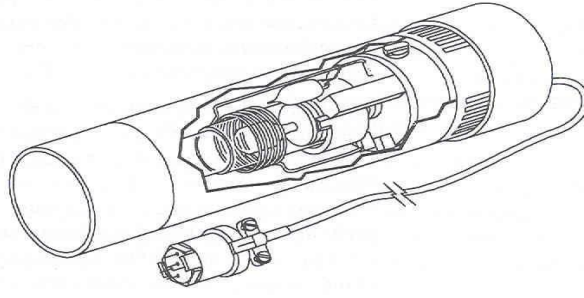


Şekil 2.2. Oyuk Katot lambasının yan kesiti (Skoog ve ark., 1999)

Anot ile katot arasına 100 - 400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Oluşan iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. 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 (Türker, 2009).

2.3.3.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvartz bir tüp içine doldurulmuştur (Şekil 2.3). Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu ve kısa dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir (Aydın, 2009).



Şekil 2.3. Elektrotsuz Boşalım Lambaları (Uluözlü, 2010)

2.3.3.3. Sürekli ışın kaynakları

Son yıllarda, oyuk katot lambalı (Line Source) AAS (LS FAAS)'lere bir seçenek olarak tek lambanın kullanıldığı yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı AAS (HR-CS FAAS) cihazları geliştirilmiştir. Tayini mümkün olan tüm analitler için gerekli olan tüm dalga boylu ışınlar tek lamba ile sağlanmakta ve böylece lamba maliyeti düşürülmektedir. Sürekli ışın kaynağı olarak 185-900 nm arasında şiddetli ışın yayan ksenon ark lambası kullanılmaktadır. Bu cihazla, tek lamba ile ardı ardına alevli ve hidrürlü sistemde çoklu element analizleri mümkün olmaktadır. Sahip olduğu detektör sistemiyle dalga boyuna/piksele karşı absorbans 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 bozunan bazı radyoaktif elementlerin oyuk katot lambaları üretilmediğinden, bu tür elementlerin de tayini HR-CS FAAS ile mümkün olmaktadır. İzotop elementlerin karakteristik dalga boylarında analizler de mümkün olmaktadır. Bazı ekipmanlar kullanılarak 185-900 nm arasında moleküler absorpsiyon spektrumlarından fosfor, Kükürt ve halojenler gibi metal dışı moleküllerin tayini gerçekleştirilebilir. Sürekli ışın kaynaklarında element tayinleri için en önemli problem kaynaktan gelen ışının emisyon hattının, analitin absorpsiyon hattından daha geniş olması ve bunun sonucunda analit iyonlarının gelen ışının çok az bir kısmını absorplamasıydı. Günümüzde bu sorun yüksek çözünürlüklü double-echelle monokromatörlerin geliştirilmesiyle çözülmüştür. Bu monokromatör 200 nm'de 2 pikometre çözünürlüğe sahip olduğundan analitin absorpsiyon hattını net bir

şekilde ayırabilmekte ve bunu foto diyot serisine sahip yüksek UV duyarlı CCD (charge coupled device) detektöre aktarabilmektedir. HR-CS FAAS' de LS-FAAS'lere göre daha düşük zemin sinyali ve daha yüksek analit sinyali elde edilerek, tayini yapılacak elementler için tayin sınırı yaklaşık 5-7 kat azaltılmıştır (Welz, 2010).

2.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı

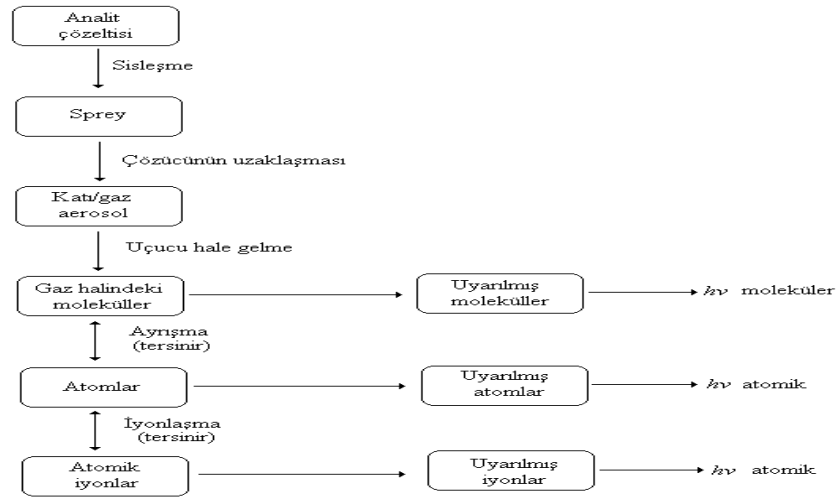
Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. AAS'de Tayinin duyarlılığı, incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar 5' e ayrılır:

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

2.3.4.1. Alevli atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya "çözücünün uzaklaşması" denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Şekil 2.4' de belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu nedenle atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluştuğundan, alev spektroskopisinde atomlaştırma en kritik basamaktır ve yöntemin kesinliğini de bu basamak etkiler.

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



Şekil 2.4. AAS’ de Atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları

2.3.5. Alev Tipleri

Atomik spektroskopide kullanılan alevler ve oluşturabilecekleri sıcaklıklar çizelge 2.1’de verilmiştir. belirtilen yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye doğru ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşmaya kadar alev yükselir ve kararlı bir hal alır. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşılır. Bu faktörler, yanıcı/yakıcı karışımının akış hızını kontrol etmenin önemini gösterir. Bu akış hızı, yanıcı ve yakıcı gazın cinsine büyük ölçüde bağlıdır (Duran, 2010).

Çizelge 2.1: Atomik spektroskopide kullanılan alevler (Skoog ve ark., 1999)

Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık (°C)	Maksimum Yanma Hızı (cm/s)
Doğal Gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal Gaz	O ₂	2700-2800	370-390
H ₂	Hava	2000-2100	300-440
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	O ₂	3050-3150	1100-2480
Asetilen	N ₂ O	2600-2800	285

2.3.6. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar

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

Akış hızları, genelde cihazdaki çift diyaframlı basınç düzenleyiciler ve iğneli musluklar ile kontrol edilir. Akış hızlarının ölçümünde en yaygın kullanılan düzenek rotametredir. Rotametre, dikey konumlandırılmış, ucu aşağıda, konik, saydam ve

taksimatlı bir borudur. Hafif ağırlıkta, konik veya küresel bir şamandıra gaz akışı ile kaldırılır; onun dikey pozisyonu akış hızının göstergesidir.

2.3.7. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

AAS'de monokromatör, oyuk katot lambasının yaymış olduğu incelenen elementin rezonans hattını, alevden veya dağınık ışıktan ayırmak amacıyla kullanılır. Işık kaynağı olarak hat kaynağı kullanıldığı için düşük ayırıcılıklı monokromatörler yeterlidir. 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. Sadece OKL hattının geçişini sağlayacak kadar çözünürlük yeterlidir. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek ve aynalar, dalga boylarını ayıran prizma ya da optik ağ gibi şebekeler, odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına sahiptirler. AAS'de genellikle kullanılan monokromatörler şebekeler ve grating denilen optik ağ monokromatörleridir (Weldon, 1999).

2.3.8. Dedektörler

AAS'de ışık sinyalinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesi için dedektörler kullanılır. AAS'de dedektör olarak foto çoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinot ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir. Fotoçoğaltıcılar UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise Se katot olarak kullanılır. Monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem diğer dinotlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur (Tunceli, 1998; Aydın, 2008, Uluözlü, 2010).

2.3.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı

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

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

2.4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİNDE GİRİŞİMLER (ENGELLEMELER)

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

AAS'de görülen girişimler, nedenlerine bağlı olarak;

- Kimyasal Girişimler,
- İyonlaşma Girişimleri,
- Spektral Girişimler,

- Fiziksel Girişimler,
- Zemin Girişimleri olarak sınıflandırılabilirler.

2.4.1. Kimyasal Girişimler

Analiz elementinin, atomlaştırıcı ortamındaki anyon katyon veya radikallerden biri ya da birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor olan bileşikler oluşturması kimyasal girişim olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Bunlardan biri zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşması ve bu moleküllerin tam olarak ayrışmasıyla meydana gelen girişimler, diğeri ise serbest atomların ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek başka formlara dönüşmesiyle oluşur.

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

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

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

2.4.2. İyonlaşma Girişimleri

Birçok element, özellikle yüksek sıcaklıktaki alevde az veya çok iyonlaşır. Bu durum, temel düzeyde bulunan atom sayısının azalmasına neden olur buna bağlı olarak duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metaller hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişimi giderilmesi için örnek ve standart çözeltilerine potasyum ve sezyum gibi kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir (Yıldız, 1993; Kılıç, 1996; Duran, 2010).

2.4.3. Spektral Girişimler

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

Absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksi ise daha büyük sorunlarda ortaya çıkar. Bu durumda, geçen ışın gücü P , matriks bileşenleri tarafından azaltılır, fakat gelen ışın gücü P_r , azaltılmaz. Sonuçta absorbansta, dolayısıyla konsantrasyonda pozitif hata olur. Absorpsiyondan ileri gelen potansiyel matriks girişiminin bir örneği, toprak alkalilerin karışımında, baryum tayininde görülür. Atomik absorpsiyon analizinde kullanılan baryum çizgilerinin dalga boyu,

Ca(OH)₂' den kaynaklanan geniş absorpsiyon bandının merkezinde yer alır. Baryum analizinde, kalsiyumun girişim yapacağı açıktır. Bu özel problem, Ca(OH)₂' nin bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yükseltgen olarak hava yerine nitroz oksidin seçilmesiyle kolayca yok edilir.

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

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

2.4.4. Fiziksel Girişimler

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

Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtülmeleri daha kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi, sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını

sağlar. Fiziksel engellemeler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir.

2.4.5. Zemin Girişimleri

Alevde bulunan birçok tür absorpsiyona neden olabilmektedir. Metal oksitleri, hidrojen molekülleri, OH radikalleri ve çözücü moleküllerinin bir kısmı örnek olarak verilebilir. OKL'den yayılan ışığın bir kısmını absorplamaları sonucu ortaya çıkmaktadır. Hem alevli hem de ETAAS zemin girişimlerine karşı duyarlı olabilir. Bu girişimler sonucu absorbans okumaları daha da artar ve analizler yanlış olarak yapılır. Matrikste bulunan element, alev gazıyla etkileşince oksit molekülleri veya hidroksit radikalleri oluşturabilir. Öncelenen element ile molekülün aynı dalgaboyunda absorpsiyon yapması sonucu moleküler absorpsiyon girişimi görülür. Örneğin Ca tayininde ortamda fosfat bulunması kalsiyum fosfatın oluşmasına neden olur. Hava-asetilen alevi kullanıldığında Ca'un absorbansı ortamda fosfat bulunması durumunda düşer. Bu durumda ortama La ilave edildiğinde fosfat iyonlarıyla termal olarak daha kararlı bileşik oluşturur ve Ca serbest kalır. GFAAS'de ise kül etme basamağında uçucu bileşenlerin kaybı ihtimali vardır (Uluözlü, 2010).

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

- Dalga boyu değiştirme
- Sürekli Işın Kaynağı kullanma
- Zeeman yöntemi
- Smith–Hieftje yöntemi'dir.

2.5. ANALİZ METODLARINDA BAZI ANALİTİK TERİMLER

2.5.1. Gözlenebilme ve Tayin Sınırı

Alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrinin gözlenebilme sınırları birçok element için, 1-20 ng/ml (0.001-0.020 ppm) aralığında bulunur.

Elektrotermal atomlaştırmada, ise 0.002-0.01 ng/ml' dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

Çizelge 2.2' nin ikinci ve üçüncü sütunlarında, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilebilen elementlerin birçoğu için gözlenebilme sınırları, diğer sütunlarda da karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla diğer atomik yöntemler için gözlenebilme sınırları verilmiştir.

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

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

Genel olarak gözlenebilme sınırı % 95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi veya miktarıdır. Tanık veya buna yakın bir derişimdeki bir çözelti için bulunan değerlerin standard sapmasının iki veya üç katıdır. "GS" ile gösterilir. % 99,7 güven seviyesinde gözlenebilme sınırı (X),

$$X = X_{k\ddot{o}r} + 3S_{k\ddot{o}r}$$

eşitliği ile verilir. Burada; $X_{k\ddot{o}r}$, k\ddot{o}r deneme yapılan \u00e7\ddot{o}zeltinin absorbandsı, $S_{k\ddot{o}r}$ ise, k\ddot{o}r \u00e7\ddot{o}zelti \u00f6l\u00e7\ddot{u}mlerinin standard sapmasıdır. Genel olarak g\ddot{o}zlenebilme sınırı yakınında tayin yapılmaz. Tayinin yapılabileceği g\ddot{o}zlenebilme sınırının 5-10 katı olarak alınır. Bu değere de tayin sınırı denir ve “LOQ” ile g\ddot{o}sterilir (Nişli ve Ertaş, 2001).

2.5.2. Kesinlik

Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin arasındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliği adı verilir. Ardarda \u00f6l\u00e7\ddot{u}mlerdeki sonu\u00e7ların tekrarlanabilirliğinin bir \u00f6l\u00e7\ddot{u}su olarak da ifade edilebilir. \u00c7alışma koşullarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonu\u00e7ların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinlik aynı zamanda rastgele ya da belirsiz hataların bir \u00f6l\u00e7\ddot{u}s\ddot{u}d\ddot{u}r. Kesinlik i\u00e7in sayısal \u00f6l\u00e7\ddot{u}tler, mutlak standard sapma, bağıl standard sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir (Townshend, 1998).

2.5.3. Doğruluk

\u00d6l\u00e7\ddot{u}len sonu\u00e7lar, doğal olarak “ger\u00e7ek” ile aynı olmalıdır, ancak analitik işlemlerde \u00e7eşitli hataların olması sebebiyle ger\u00e7ek değere ulaşmak m\ddot{u}mk\ddot{u}n değildir. Doğruluk, \u00f6l\u00e7\ddot{u}len bir değerin “ger\u00e7ek” değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin \u00e7ok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin “ger\u00e7ek” değerine yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. \u00d6l\u00e7\ddot{u}m\ddot{u}n doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik metotların uygulanmasıyla elde edilen sonu\u00e7lar karşılaştırılarak belirlenir (Tun\u00e7eli, 1998).

Doğruluk, \u00f6l\u00e7\ddot{u}mlerin ger\u00e7ek veya kabul edilen değerine yakınlığını belirtir. Diğer taraftan, bir b\ddot{u}y\ddot{u}kl\ddot{u}ğ\ddot{u}n ger\u00e7ek değerini hi\u00e7bir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i b\ddot{u}y\ddot{u}kl\ddot{u}ğ\ddot{u}n\ddot{u}n \u00f6l\u00e7\ddot{u}m\ddot{u}ndeki mutlak hata $E = X_i - X_t$

eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

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

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

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

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

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

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

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

eşitliğiyle verilir.

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

2.5.4. Dinamik Aralık

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

2.5.5. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve doğruluğu Sinyal/Gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa bağlı standard sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. Bu oran, cihazın kalitesine ve örneklemedeki performansın niteliğine bağlıdır (Duran, 2010)

2.5.6. Geri Kazanım

Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değerin başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır (Ercan, 2008).

2.6. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİNDE NİCEL ANALİZ

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

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

2.6.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorpsiyonun doğrudan derişimle orantılı

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

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

2.6.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması

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

2.7. Berilyumun Önemi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Berilyum nadir bulunan bir element olup, dünya kabuğunda ortalama 6 mg/kg düzeyindedir. Başlıca mineralleri Beril ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), Bertrandit ($4\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Phenakit ($2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$), Krisoberil ($\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) şeklindedir. Ticari olarak tanınmış olanı Beril mineralidir. Dünyada genelinde en çok Brezilya, Madagaskar, Mozambik, Uganda, Güney Afrika ve Rusya'da bulunur.

Berilyum metalinin dünya genelindeki toplam üretimi senede 300 ton civarındadır. Berilyum alaşımları; yüksek elektrik ve termal iletkenliği, yüksek mukavemet ve sertliği, paramanyetik özelliklerinin yanı sıra korozyon ve yorulma direncinin yüksek olması nedeniyle pek çok uygulamada kullanılmaktadır (Walsh, 2009).

Berilyum oksit bazı uygulamalarda elektrik akımının olumsuz etkilerini önlemek için izole edici olarak iş görür. (Güven vd.,2004; Çaylak ve Aytekin, 2012).

Atom numarasının ve X ışınları emiliminin düşük olması nedeniyle, X ışınları tüplerinde radyasyon pencereleri berilyumdan yapılması en eski ve hala en önemli uygulamalarından biridir (Hans, 1994).

Berilyum 1940 lı yıllarda toksik olmayan bir metal olarak kabul edilmesine rağmen yıllar içerisinde bu metalin insan sağlığına etki eden yönleri ortaya çıkarılmıştır. Bileşikleri kararlı olmakla birlikte, toz olarak solunum ve deri yolu ile vücuda alınması ile zaman içerisinde berilosis adı verilen akut bir rahatsızlığın olduğu gözlemlenmiştir. Akciğerlerde oluşan bu rahatsızlık, zamanla akciğer kanserine yol açabilmektedir (John, 2001). Bu yüzden Berilyum iyonlarını tayin etmek ve gidermek çevre, gıda ve halk sağlığı açılarından önemlidir.

İnsan vücudunda yaklaşık 35 mikrogram berilyum bulunmaktadır bu miktar zararlı olarak kabul edilmemektedir. Berilyum, magnezyuma kimyasal olarak benzediğinden enzimlerde onun yerini alabilir. Kronik berilyozis akciğer ve sistemik granümatöz hastalığı, berilyum ile kontamine toz veya duman zehirlenmesinden kaynaklanan bir hastalıktır; ya kısa bir süre içinde büyük miktarlar ya da uzun bir süre boyunca küçük miktarlar bu hastalığa yol açabilir. Hastalığın belirtilerinin ortaya çıkması beş yıla kadar sürebilir; hastaların yaklaşık üçte biri hayatlarını kaybederken, hayatta kalanları engelli bırakır (John, 2001). Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) berilyum ve berilyum bileşiklerini, Kategori 1 kanserojenler listesine almıştır (IARC, 1993).

Bu nedenle, çeşitli örneklerde berilyum düzeyinin belirlenmesi önem kazanmaktadır.

Genellikle, su örneklerinde düşük derişimlerde bulunan bu elementin, doğru ve kesin olarak doğrudan tayini birçok gelişmiş analitik teknikle bile hâlâ çok zordur. Bunun başlıca nedeni, hem derişimin düşük olması hem de örneğin fiziksel halinin tayin yöntemine uygun olmaması ve ortamda bulunan ana ve yan bileşenlerin bozucu etkileridir. Bu etkiler katı faz özütleme (SPE) tekniği gibi uygun bir ayırma ve zenginleştirme yöntemiyle giderilmekte, analit deriştirilmekte ve uygun bir fiziksel ortama alınmaktadır (Türker, 2012).

Bu çalışmada, çeşitli su örneklerdeki berilyum, K-Birnesit kullanılarak SPE kolon tekniği ile ayırılmış, zenginleştirilmiş ve yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynaklı alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (HR-CS FAAS) ile tayin edilmiştir

2.7.1. Berilyumun zenginleştirilmesi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar

Berilyum iyonunun ultra eser miktarlarda belirlenmesi için basit, hassas ve seçici bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntem, OH⁻ formunda güçlü baz anyon değişim reçinesi üzerinde berilyum zenginleştirilmesine dayanır. Reçineye tutunan berilyum 1.5 M HCl ile elue edilmiş ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile belirlenmiştir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 125, gözlenebilme sınırı(LOD) 45 ng/L, kesinlik (%RSD) 1,2'dir. Önerilen yöntem çeşitli su örneklerinde berilyum tayini için uygulanmıştır (Afkahami, 2001).

Yamini ve arkadaşları,eser miktardaki Be⁺² iyonlarının zenginleştirilmesi ve tayini amacıyla, quinalizarine ile modifiye edilmiş oktadesil silis ihtiva eden Set-Pak C18 kartuşları kullanmışlardır. Tutunan berilyum, 0,5 M HNO₃ çözeltisiyle elue edilmiştir. 1000 ml'lik numune hacminde yöntemin zenginleştirme faktörü 200 olarak belirlenmiştir.En uygun koşullar altında yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD)

200 ng/ml olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem Deniz, kuyu ve şebeke suyu numunelerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Yamini, 2002).

Amin ve arkadaşları, Berilyum eser miktarlarının tayini için basit, duyarlı ve doğru bir yöntem geliştirmiştir. Etilendiamintetraasetik, orintrikarboksilik asit (ATCA) ile reaksiyona girerek kompleks haline getirilmiş berilyum, dekstran tipi anyon değişim jeli (Sephadex, DEAE A-25) üzerinde sabitlenmiştir, (Sephadex DEAE A-25). Çalışmada, Etilendiamintetraasetik, spektrofotometrik yöntem için çözelti içinde gizleyici madde olarak kullanılırken, ligand olarak ATCA kullanılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) 5 ng/L, kesinlik (%RSD) <2,4 olarak bulunmuştur (Amin, 2001).

Ashtari ve arkadaşları, Berilyum iyonları için, quinalizarine modifiye edilmiş manyetik mikroparçacıklar kullanılarak ayırma/zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Ortam pH'ı 7,4 ve geri alım çözeltisi 0,5 M HNO₃ olarak belirlenmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) 30 ng/L olarak bulunmuştur (Ashtari, 2009).

Farahmand ve arkadaşları, eser miktarda berilyum zenginleştirilmesi için aluminon katkılı oktadesil silika jel mikroparçacıkları kullanmışlardır. Berilyum daha sonra alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edilmiştir. Uygun koşullar altında 250 ml'lik numune çözeltisinden berilyum iyonları HNO₃ çözeltisi (5ml 0,05 mol/L) çözeltisi ile geri alınmıştır. Yöntemin kesinliği (%RSD) <10'dur. Geliştirilen yöntem sulu örneklerde berilyum tayini amacıyla uygulanmıştır (Farahmand, 2009).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

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

3.1.2. pH Metre

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

3.1.3. Cam Kolonlar

Çözelti haznesi olarak hacmi 250 ml olan çözeltitankı ve cam kolonlar olarak iç çapı 8 ve 10 mm olan 15 cm uzunluğunda kolonlar kullanılmıştır.

3.2. REAKTİFLER, ÇÖZELTİLER VE KİMYASAL MADDELER

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

3.2.1. Standart Metal Çözeltileri

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

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

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

3.2.3. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 2,0 mol/L

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

3.2.4. Hidroklorik Asit Çözeltisi, 1,0 mol/L

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

3.2.5. Nitrik Asit Çözeltisi, 2,0 mol/L

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

3.2.6. Nitrik Asit Çözeltisi, 1,0 mol/L

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

3.2.7. Etanol

Çalışmalarda susuz (mutlak) etanol (Merck) kullanılmıştır.

3.3. KBRLSM SENTEZİ

KBRLSM Eren ve arkadaşlarının çalışmasına göre hazırlanmıştır (Eren ve ark. 2010). 2.85 g $Mn(NO_3)_2$ 450 cm³ damıtılmış su içinde çözülmüştür. 1.1 gr $KMNO_4$ ve 0.8 g KOH ihtiva eden 100 cm³ çözelti damlatma hızı ayarlanabilir büretten ilave edilmiştir. Koyu kahverengi siyah çökelti hemen oluşmuştur ve çözelti 1 saat boyunca sürekli olarak karıştırılmıştır. Karıştırıldıktan sonra, süspansiyon 30 dakikada çökelmiştir.

Daha sonra reaktifin aşırısı uzaklaştırılmış, konsantre edilmiş süspansiyon santrifüjlenmiş ve birkaç kez damıtılmış suyla yıkanmıştır.

KBRLSM, oda sıcaklığında 1 gün boyunca 1 mg/L HCl çözeltisi ile muamele edilmiş ve daha sonra damıtılmış su ile yıkanmış ve 70°C'de kurutulmuştur.

3.4. ÖRNEKLERİN TEMİNİ

Analizi yapılacak su örnekleri; içme suyu örnekleri ve maden sularıdır. İçme suyu örnekleri, Kırşehir ilinin su ihtiyacını karşılayan şebekeden (Ahi Evran Üniversitesi araştırma laboratuvarından) temin edilmiştir. Ticari içme suyu örnekleri ve maden suları, Kırşehir ili marketlerinden satın alınmıştır.

Örnekler alındıktan kısa bir süre sonra analiz edileceğinden asitlendirme yapılmamış, örneklerin güneşe uzun süre maruz kalması önlenmiştir. Örnekler kısa bir süre sonunda analize hazır hale getirilmiştir.

Örnekler muamele yapılmadan önce, içerisindeki safsızlıkların uzaklaştırılması için süzgeç kağıdından süzölmüş ve safsızlıklar çözüldükten uzaklaştırılmıştır.

Çalışmalar Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. Su Örneklerinin Analizi

Analizi yapılacak su örnekleri, membran filtrelerden (Millipore, pore size 0,45 μm) geçirilmiştir. Ölçülü kaplara uygun hacimde alınan su örneklerine çalışılacak pH değerini sağlayacak miktarda tampon çözeltive bilinen miktarda analit ilaveleriyapılmıştır. Elde edilen karışıma, belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme yöntemindeki basamaklar uygulanarak analizler gerçekleştirilmiştir.

3.5. KATI FAZ ÖZÜTLEMESİ (SPE) İLE ZENGİNLEŞTİRME İŞLEMLERİ

3.5.1. Ayırma Kolonun Hazırlanması

Çalışmalarda 10 mm çaplı, 15 cm uzunluğunda, musluklu ve 250 ml hacimli çözelti tankına sahip cam kolonlar kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek

Safsızlıklardan arındırılmış ve sabit tartıma getirilmiş adsorban (0,3 g KBRLSM) çözelti akışından etkilenmemesi ve dağılmaması için her iki ucuna cam pamuğu yerleştirilmiş kolonlara aktarılmıştır. Her bir kullanımdan önce kolon, seyreltik asit çözeltileri (10 ml, 2 mg/L HCl ve HNO₃ çözeltileri) ve suyla yıkandıktan sonra, deneysel olarak belirlenen en uygun pH değerine ayarlı blank çözeltisi ile muamele edilerek şartlandırılmıştır.

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

3.5.2. Model Çözeltilerle En Uygun Deneysel Şartların Belirlenmesi

Çalışmalarda model çözeltiler kullanılarak en uygun deneysel şartlar belirlenmiştir. Model çözeltilerin hazırlanması için; 2,5 ml 2,0 mg/L Be⁺² iyonları içeren çözelti ve 2 ml tampon çözelti eklenmiştir. Son hacmi 50 ml'ye deiyonize suyla tamamlanmıştır. Model çözeltiler 5 ml/min akış hızıyla 0,3 g KBRLSM içeren cam kolondan geçirilmiş daha sonra 10 ml su ile yıkanmış ve KBRLSM üzerinde tutulan Berilyum iyonları, 5 ml 1 mol/LHNO₃ çözeltisiyle 2,0 ml/dk akış hızında geri kazanılmış ve HR-CS FAAS ile tayin yapılmıştır.

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

3.5.3. Berilyum 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. Berilyum 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 etkisinin farklı olması nedeniyle en yüksek geri kazanım için inorganik asitler (HNO₃, HCl, H₂SO₄ ve HClO₄ gibi) ve organik çözücüler (etanol, metanol, aseton, kloroform gibi) farklı derişim, hacim ve karışım oranlarında kullanılmaktadır. Çalışmalarda, analitik değerlendirme için kabul edilebilir geri kazanım değerlerini (≥ 95) sağlayan en uygun geri alma çözeltileri kullanılmıştır.

3.5.5. Berilyum 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. Berilyum İyonlarının Geri Kazanım Verimine Geri Alma Çözeltisinin Akış Hızının Etkisi

Çalışmada, peristaltik pompa vasıtasıyla geri alma çözeltisi farklı akış hızlarında kolondan geçirilmiş ve analit iyonunun geri kazanma verimi (%) hesaplanmıştır. Akış hızlarına karşı geri kazanma verimleri (%) grafiğe geçirilmiş; %95'in üzerinde en fazla geri kazanma veriminin elde edildiği akış hızı en uygun akış hızı olarak belirlenmiştir.

3.5.7. Berilyum 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 iyonu en uygun geri kazanma çözeltileri ile alındıktan sonra analit iyonunun geri kazanma verimi (%) model çözelti hacmine karşı grafiğe geçirilmiştir. Analit iyonunun %95 geri kazanma verimine takabül eden model çözelti hacmi çalışılacak en fazla örnek hacmi olarak kabul edilmiştir.

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

3.5.8. Berilyum İyonlarının Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarının Etkisi

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

3.5.9. Berilyum İyonlarının Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi

Kimyasal analizlerde analit üzerine örnek ortamının (matriksin) bozucu etkisinin olup olmadığının belirlenmesi gerekmektedir. 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 edilmesi suretiyle araştırılmıştır. Farklı derişimde yabancı iyonları içeren model çözeltiler kolondan geçirilerek analit iyonunun geri kazanma verimi hesaplanmıştır. $\pm\%5$ 'lik bağıl hataya neden olan yabancı iyonların derişimi tolare edilebilen derişim olarak değerlendirilmiştir.

3.5.10. Yöntemin Geçerliliği (Analitik Performans)

Örnek modeller üzerinde çalışılarak belirlenmiş en uygun deney şartlarında; çalışma grafiğinin doğrusallığı, kalibrasyon grafiğinin denklemi, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapması (% RSD) belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu, gerçek örneklerle bilinen miktarda analit ilavesiyle gerçekleştirilen geri kazanma deneyleriyle sınınanmıştır. Yöntemin kesinliğinde aynı hacim ve derişimde hazırlanan bir dizi (7-10) model çözelti, belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme işlemine tabi tutularak ortalama geri kazanma verimi (%) ve tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapması (% RSD) bulunmuştur.

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

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. KOLON SİSTEMİNDE BERİLYUMUN GERİ KAZANMA ÇALIŞMALARI

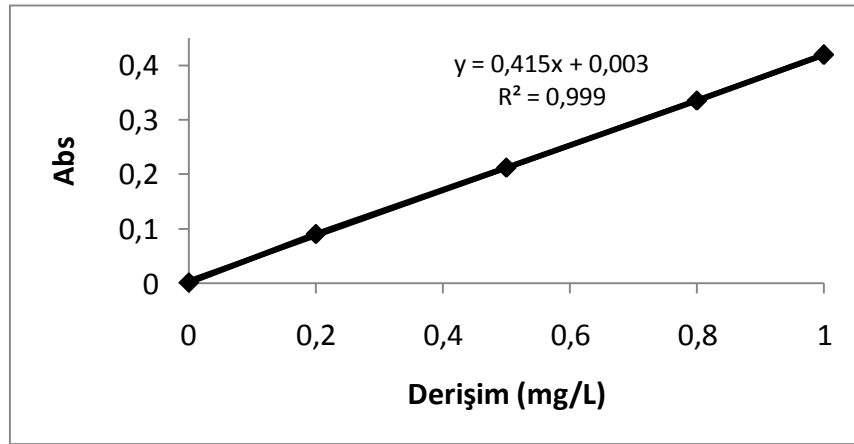
Berilyum tayinleri HR CS-FAAS ile gerçekleştirilmiş olup cihaz değişkenleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

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

Değişkenler	Be
Dalga boyu, nm	234.860
C ₂ H ₂ -Hava akış hızı, L/h	220
Alev başlığı yüksekliği, mm	5
Değerlendirme pikselleri, pm	3ve 5
Zemin düzeltme	Eş zamanlı

4.1.1. BerilyumTayini İçin Kalibrasyon Eğrisi

Çalışmada, 1000 mg/L derişime sahip Be⁺² stok standart çözeltisinin(Merck), gerekli miktarları 0,2-0,5-0,8-1,0 mg/L uygun hacimlere tamamlanmasıyla hazırlanmıştır (Şekil 4.1).

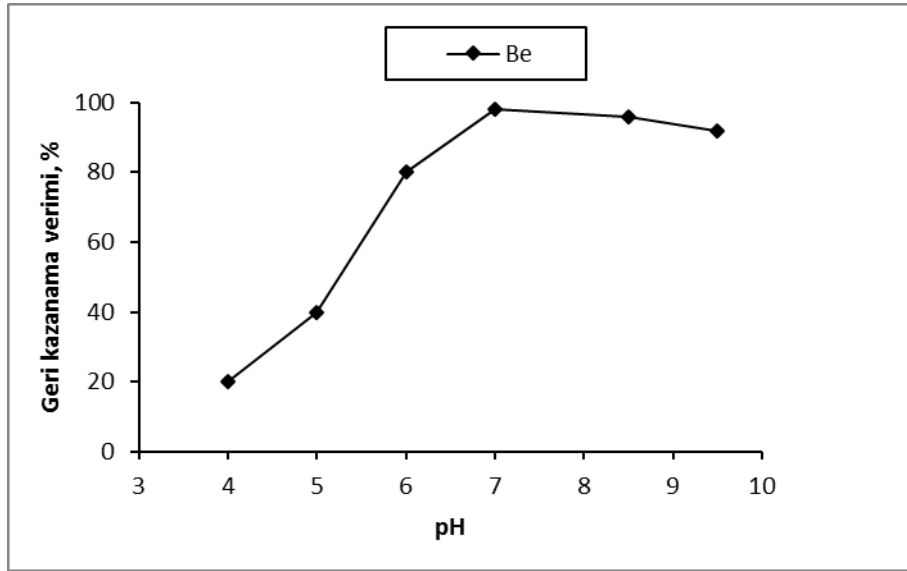


Şekil 4.1. Berilyum tayini için kalibrasyon grafiği

4.1.2. Berilyumun Geri Kazanma Verimine pH'nın Etkisi

Çalışmanın en uygun pH aralığını belirleyebilmek için öncelikle kolonlar sırasıyla pH 4, 5, 6, 7, 8,5 ve 9,5'e seyreltik NH_3 ve/veya seyreltik HCl çözeltileri kullanılarak şartlandırılmıştır. Takiben, 5 μg Be^{2+} içeren 50 ml çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler de sırasıyla pH 4, 5, 6, 7, 8,5 ve 9,5'e ayarlandıktan sonra bir peristaltik pompa yardımıyla çözelti akış hızı 2 ml/min'ya ayarlanarak kolonlardan süzülmesi sağlanmıştır.

İlk etapta geri alma çözeltisi (eluent) olarak 2 mol/L HNO_3 çözeltisi seçilmiştir. Her bir kolondan 5 ml 2 mol/L HNO_3 çözeltisi kullanarak, 2 ml/min'lık akış hızında adsorban üzerinde biriktirildiği düşünülen Be^{2+} iyonları geri alınmış (elue edilmiş); geri alma çözeltisindeki Be^{2+} derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayin edilmiştir. Geri kazanım yüzdelерinin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Berilyumun iyonlarının geri kazanma verimine çözelti pH'sının etkisi

Sonuçlardan en iyi geri kazanımın (geri kazanım >%95) pH 7 ve 8,5 'de olduğu tespit edilmiş ve bundan sonraki çalışmalar bu pH 7 değerinde yapılmıştır.

4.1.3. Berilyumun Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisinin Etkisi

Berilyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin cins, hacim ve derişim etkisinin sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine geri alım çözeltisinin etkisi

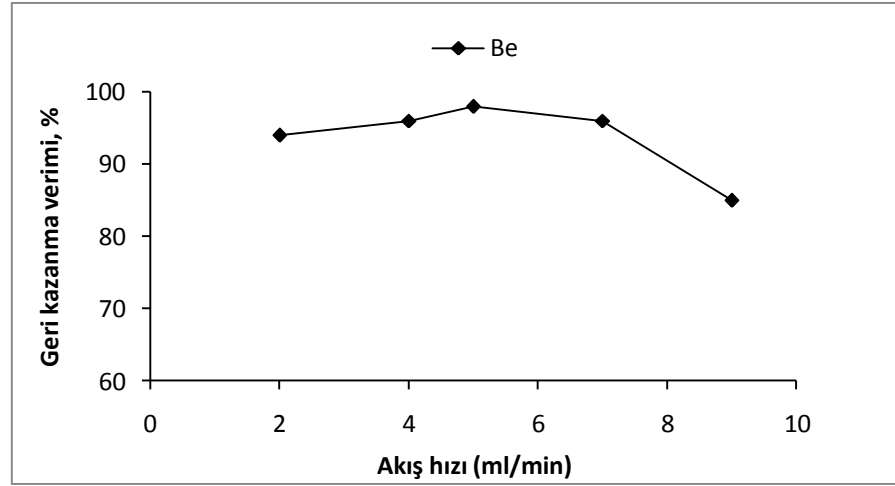
Gerı alma çözeltisi	% Geri kazanma verimi ^a
1 mol/L HCl, 5 ml	83±1
1 mol/L HCl, 10 ml	89±2
2 mol/L HCl, 5 ml	91±2
1 mol/L HNO ₃ , 5 ml	97±2
1 mol/L HNO ₃ , 10 ml	92±2
2 mol/L HNO ₃ , 5 ml	95±3

^aÜç ölçüm ortalaması ± Standart sapma

Çizelgedeki sonuçlara göre, 5 ml 1 mol/L HNO₃ çözeltisinin Be²⁺’nin geri kazanımı için en uygun ve yeterli olduğu tespit edilmiştir (Geri kazanım > %95). Geri alma çözeltisi olarak sonraki çalışmalarda 5 ml 1 mol/L HNO₃ kullanılmıştır.

4.1.4. Berilyumun Geri Kazanma Verimine Örnek Çözeltisi Akış Hızının Etkisi

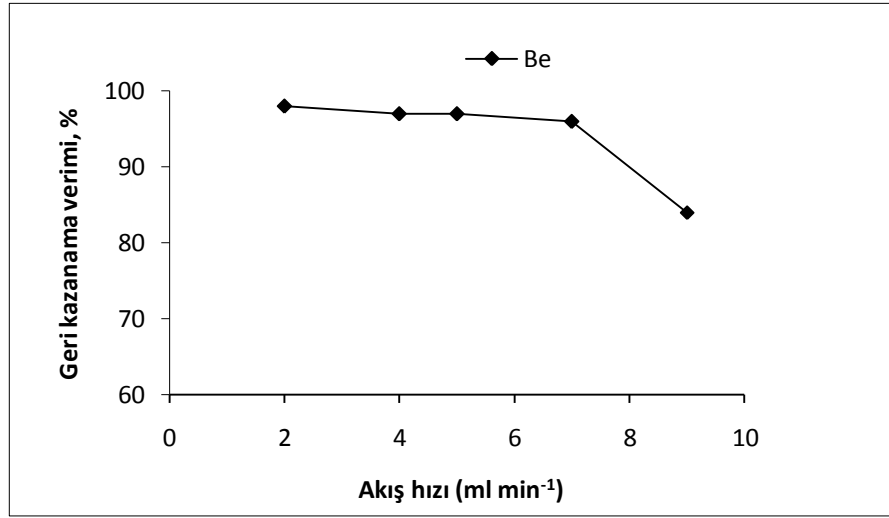
Berilyum iyonunu geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi en uygun deney koşulları altında (pH, eluent tipi vb.) incelendi. Berilyum model çözeltisi kolondan 2 – 9 ml/min’lık akış hızlarında geçirildi. En uygun akış hızı olarak 5 ml/min bulundu (Geri kazanma verimi > %95). Daha yüksek akış hızlarında geri kazanma veriminde azalma olmuştur. Akış hızının Be²⁺ nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.3’de verilmiştir. Bundan sonraki deneylerde 5 ml/min akış hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.3. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine örnek çözelti akış hızının etkisi

4.1.5. Berilyum İyonlarının Geri Kazanma Verimlerine Geri Alma Çözeltisi Akış Hızının Etkisi

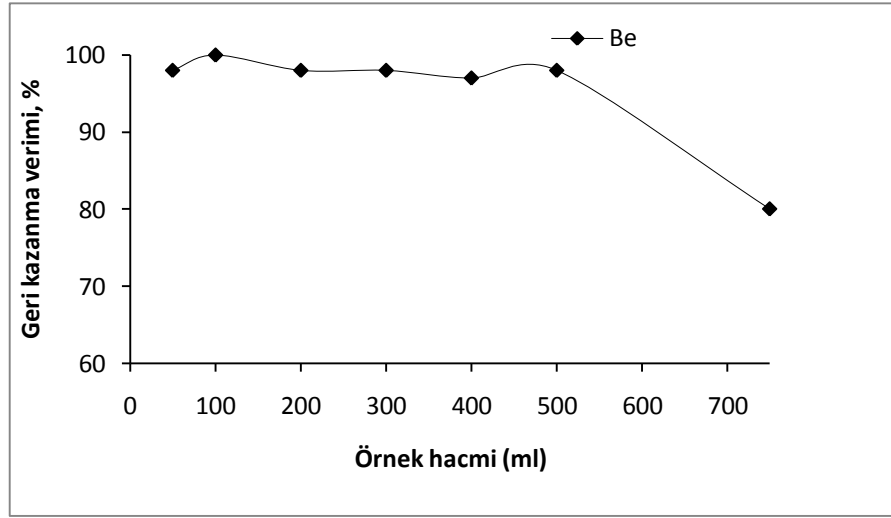
Berilyum iyonunu geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi en uygun deney koşulları altında (pH, eluent tipi vb.) incelendi. Geri alma çözeltisi kolondan 2 – 9 ml/min’lık akış hızlarında geçirildi. En uygun akış hızı olarak 2 ml/min bulundu (Geri kazanma verimi > %95). Geri alma çözeltisi akış hızının Be^{2+} nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.4’de verilmiştir. Bundan sonraki deneylerde geri alma çözeltisinin akış hızı 2 ml/min olarak uygulanmıştır.



Şekil 4.4. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine geri alma çözelti akış hızının etkisi

4.1.6. Berilyumun Geri Kazanma Verimine Örnek Hacminin (Derişimin) Etkisi

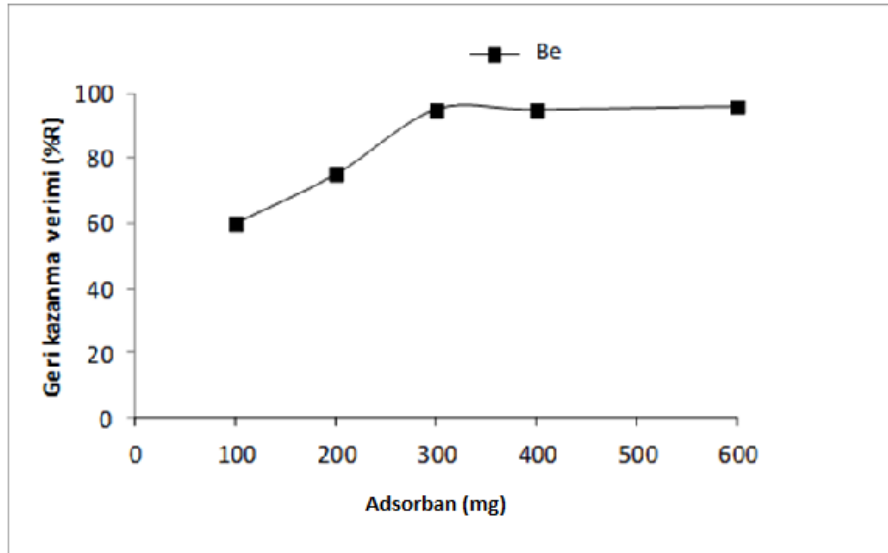
Be²⁺ iyonlarının geri kazanımları üzerine örnek hacminin etkisi incelendi. Uygulanabilir en fazla örnek çözelti hacminin belirlenmesi amacıyla, tayin edilen element miktarı sabit tutularak örnek hacmi artırıldı. Sırasıyla 50, 100, 200, 300, 400, 500 ve 700 ml örnek çözelti karışımı belirlenen en uygun koşullarda (pH, akış hızı v.b.) kolonlardan geçirildi. Deneyler sonucunda Be²⁺ için en fazla 500 ml'lik örnek çözelti karışımından nicel olarak (Geri kazanma >%95) geri kazanılabilmektedirler (Şekil 4.5). Sonuç olarak 500 ml örnek içerisindeki Be²⁺ iyonları kolona tutturulmuş ve 5 ml 1 mol/LHNO₃ ile geri alınarak derişimi 100 kat arttırılmıştır. Böylece bu yöntemde berilyum için zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmaktadır.



Şekil 4.5. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine çözelti hacminin etkisi

4.1.7. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi

Hazırlanan model çözeltiler, çalışılan adsorbanların farklı miktarlarını içeren kolonlardan belirlenen en uygun deney koşulları altında (pH, eluent tipi vb.) kolonlardan geçirilmiştir. Kullanılan adsorban miktarına karşılık analit iyonlarının geri kazanma verimleri şekil 4.6'da verilmiştir. En uygun adsorban miktarı 300 mg olarak belirlenmiştir (Geri kazanma verimi > %95).



Şekil 4.6. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi

4.1.8. Berilyumun Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi (Girişim Etkisi)

Çalışmada, diğer iyonların etkisini belirlemek üzere, 5 µg Be²⁺ içeren 50 ml model çözeltiye çeşitli miktarlarda diğer iyonların nitrat ve klorür tuzları ilave edilmiştir. Yabancı iyonlarınberilyum iyonlarının geri kazanma verimi üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Berilyum iyonlarının geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi

Yabancı iyonlar	Derişim (mg/L)	Geri Kazanma Verimi %(wt) ^a
K ⁺	1000	96±3
Na ⁺	1000	100±2
Ca ²⁺	500	97±2
Mg ²⁺	200	96±2
Zn ²⁺	5	94±2
Cu ²⁺	5	93±2
Co ²⁺	5	101±1
Ni ²⁺	5	96±2
Pb ²⁺	5	95±1
Cr ³⁺	5	98±2
Fe ³⁺	5	97±2

^a Üç ölçüm ortalaması ± Standart sapma

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, gerçek su örneklerinde bulunan berilyum iyonlarının tayini amacıyla yeni katı faz özütleme yöntemi geliştirilmiştir. Analit iyonları, K-Birnesit içeren kolonda zenginleştirilmiştir.

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

Yapılan çalışmada en uygun deneysel şartlar model çözeltiler kullanılarak belirlenmiştir. Model çözeltilerin hazırlanması için; 2,5 ml, 2,0 mg/L Be^{+2} iyonları içeren çözelti ve 2 ml tampon çözelti balona eklenmiş; son hacmi 50 ml'ye deiyonize suyla tamamlanan model çözeltiler 5 ml/min akış hızıyla 0,3 g KBRLSM içeren cam kolondan geçirilmiştir. Kolonda adsorplanan berilyum iyonları 5 ml, 1 mol/L HCl çözeltisi ile 2 ml/min akış hızıyla geri kazanılmış ve HR CS-FAAS ile tayin edilmiştir.

Uygun miktarda tampon çözelti içeren pH'sı 7'ye ayarlı 500 ml su örneklerindeki berilyum iyonları, en uygun deneysel şartlarda zenginleştirilmiştir.

Diğer iyonların etkisi için, 5 μ g Be^{2+} içeren 50 ml model çözeltilere çeşitli miktarlarda diğer iyonların nitrat ve klorür tuzları ilave edilmiş; 1000 mg/L'ye kadar Na^+ , K^+ , 500 mg/L'ye kadar Ca^{2+} , 200 mg/L'ye kadar Mg^{2+} , 5 mg/L'ye kadar Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının berilyum iyonlarının geri kazanma verimi üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD); blank çözelti ölçümlerinin standart sapması dikkate alınarak 0,28 µg/L olarak hesaplanmıştır.

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

Çizelge 5.1. Berilyumun KBRLSM dolgulu kolonda zenginleştirme çalışmalarında bulunan en uygun deney değişkenleri

Değişkenler	Değer
pH	7,0-8,5
Örnek akış hızı, ml/min	5
Geri alma çözeltisinin cinsi	1 mol/L HNO ₃
Geri alma çözeltisinin hacmi, ml	5
Adsorban miktarı, g	0,3
Maksimum örnek çözelti hacmi, ml	500

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

Çizelge 5.2. KBRLSM dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri

Değişkenler	Değerler
Kalibrasyon eşitliği , [C (mol/L)]	$A = 0,4153x_C + 0,0039$
Korelasyon katsayısı (R ²)	0,9993
Doğrusal çalışma aralığı (mol/L)	0,01-2,000
Zenginleştirme faktörü (ZF)	100
Keskinlik(R.S.D, N=7) (%)	% 1,6
Ortalama geri kazanma verimi (N=7)	>%95
Gözlenebilme sınırı (LOD) [$3\sigma/(m.ZF)$, µg/L] (N=15)	0,28

Berilyum için geliştirilen yöntemin, sulu çözelti içinde iyonlarının zenginleştirilmesi için literatürde tarif edilen bazı yöntemler ile karşılaştırması Çizelge 5.3’ de verilmiştir.

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

Zenginleştirme yöntemi/ Adsorban	Ligand	Zenginleştirme faktörü	LOD (ng/L)	%RSD	Yöntem	Kaynak
SPE/OH-form reçine	-	125	45	1,2	GF-AAS	Afkhami, ve ark.2001
SPE/modifiye edilmiş MCM-41	2,4-dihidroksi benzaldehit	100	0,3	2,9	ICP-OES	Yousefi ve ark. 2010
SPE/octadecyl silika jel	aluminon	330	100	<10	ICP-AES	Farahmand ve ark.2009
SPE/octadecyl silika cartridge	quinalizarine	200	0,2	-	FAAS	Yamini ve ark. 2002
SPE/quinalizarine-modified magnetic microparticles (Q-MMP)		-	30	-	FAAS	Ashtari 2009
SPE/KBRLSM		100	280	1,6	HR-CS FAAS	Bu çalışma

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

Çizelge 5.4. Bazı su örneklerinin berilyum düzeyleri ($\mu\text{g/L}$, Örnek hacmi 500 ml)

Örnek	Eklenen($\mu\text{g/L}$)	Bulunan*($\mu\text{g/L}$)	Geri kazanma verimi, %
Ticari içme suyu	0	t.s.a	
	5,0	4,8 \pm 0,3	96
Çeşme suyu	0	2,7 \pm 0,4	
	5,0	7,5 \pm 0,6	97.4
Maden suyu	0	t.s	
	5,0	5,2 \pm 0,2	104

*Üç ölçümün ortalaması ve standart sapma ($x \pm \text{SD}$)

t.s.a:Tayin sınırının altında

Öneriler;

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

KAYNAKLAR

- Afkhami, A.; Madrakian. T.; Assl, A. A.; Sehat, A. A. *Analytica Chimica Acta* **2001**,437, 17–22
- Alizadeh, N. *Anal. Sci.*, **2002**, 18, 307-11.
- Amin A. S., *Analytica Chimica Acta* **2001**, 437, 265–272
- Ashtari, P., Wang, K.; Yang, X.; Ahmadi, S. J. *Analytica Chimica Acta* 646 , **2009**, 123–127
- ATSDR, “Toxicological Profile for Beryllium”, Eylül,**2002**.
- Aydın, F., *Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütleme ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri*. (Doktora Tezi) Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
- Aydın, Z.,*Çeşitli Örneklerde Vanadyumun HPLC-AAS ile Türlemesi ve Arsenik Tayini*. (Doktora Tezi), Erciyes Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, 2009.
- BAYSAL, A. *Slurry Tekniği İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı ,İstanbul, 2005.
- Cepel, N.; Ergün, C. *Küresel Isınma ve Küresel iklim Değişimi*, **2008**
- Ciftci, H.*Curr. Anal. Chem.* **2010**, 6, 154-160.
- Çaylak, E.; Aytakin, M. *Endüstriyel bir risk: Berilyum*. Journal of Clinical and Experimental Investigations, **2012**, 3.1.
- Duran A., *Aas İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türlendirmesi*, (Doktora tezi) Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat, 2010.
- Ege A., *Deniz Suyu Ve Mineral Sulardaki Bazı Eser Elementlerin Al(OH)₃ İle Birlikte Çöktürülerek Ayrılması Ve Faas İle Tayini* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2005.
- EPA, “*Toxicological Review of Beryllium and Compounds*”, Nisan **1998**.
- Ercan, Ö., *Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini*. (Yüksek Lisans Tezi), Erciyes Üniversitesi. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, 2008.
- E. Eren, H. Gumus, A. Sarihan, *Desalination*, **2011**, 279, 75–85.

Farahmand, A.-R.; Yousefi, S. R.; Fumani, N. S.; Mirza, S.; Shamsipur, M.; Hassan, J. *Microchim Acta* **2009**, 166, 89–94

Güven, A.; Kahvecioğlu, Ö.; Kartal, G.; Timur, S.; Metalurji, İ. T. Ü. Metallerin Çevresel Etkileri-III. *Metalurji Dergisi*, **2004**, 138, 64-71.

Hans-Dieter J., Hans J., eds. Concise Encyclopedia Chemistry. trans. rev. Eagleson, Mary. Berlin: Walter de Gruyter 1994.

Hekimoğlu B.; Altındeğer M. *Küresel ısınma tarımsal kuraklık ve samsun tarımına etkileri*, **2008**.

International Agency for Research on Cancer (IARC). 1993. Retrieved 18 September 2008.

John. E, Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements. Oxford, England, UK: Oxford University Press.,**2001**.

Kılıç, E; Köseoğlu, F. *Analitik Kimya*, Ankara,**1996**, 1-15.

Kürekci E. F., *Sulardaki Arseniğin Uygun Ligandlar Kullanılarak Ön Zenginleştirilmesi Ve Aas Hidrür Tekniği İle Tayini*. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2011.

Narin, İ., *Bazı Eser Metal İyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayinleri Öncesi Katı Faz Ekstraksiyonları*. (Doktora Tezi), Niğde Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, 2002.

Nişli, G. ve Ertaş, F.N.,. *Eser Analizin Önemi ve Yöntem Seçimi*. Eser Analiz Yaz Okulu, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, İzmir, 2001.

Onat R., *Anoxybacillus Sp.So_B1 Bakterisi İle Modifiye Edilmiş Amberlit Xad-16 Reçinesi Kullanılarak Ve Pb(II)'Nin Biyosorpsiyonu, Önderştirilmesi Ve Aas İle Tayini*, (Yüksek Lisans Tezi), Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır , 2011.

Saygı Ö. S., *Katı faz ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme ile bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve türlendirilmesi*, (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya 2010.

Seyed R. Y.; Farzaneh S.; Mohammad R. J.; Masoud S. *Microchim Acta*, **2010**, 169, 241–248.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1999. *Analitik Kimya Temelleri*, Kılıç, E. ve Köseoğlu, F., (Çev. Ed.), 2. Cilt, 7. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.

- Soriano, T; Jurado, C; Menéndez, M. *Journal of Analytical Toxicology*, **2001**, 25, 137-43.
- Soylak, M; Tuzen, M. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 1496–1501.
- Tunceli A., *Altın, Gümüş ve Palladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini*, (Doktora Tezi) Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1998.
- Türker A.R, *Separation and Purification Reviews*, **2012**, 41, 3 169-206.
- Türker, A.R. *Nano Boyuttaki Maddelerin Sentezi ve Bunların Katı Faz Özütleme Tekniği ile Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılması*, TÜBİTAK-TBAG, 106T668, Ankara, 2009.
- Townshend, A., *Trends and developments in on-line preconcentration*, 1. Ege Analitik Kimya Günleri, 18-20 Kasım, 1998, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmir, **1998**.
- Uluözlü Ö.D., *Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Türleştirmesi Ve Biyosorpsiyonu*, (Doktora tezi) Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat, 2010.
- Walsh, K.A., *Beryllium Chemistry and Processing*. Vidal, EE. et al. Eds. **2009**, Materials Park, OH:ASM International.
- Weldon, F., *Atomic Spectroscopy and Related Topics*, Semester **1999**, 1.
- Welz, B.; Borges, D. L.G.; Leprib, F. G.; Vale, M. G. R.; Heitmann, U., *Atomic Spectroscopy* **2007**, 62, 873–883.
- Welz, B.; Morés, S.; Carasek E.; Vale, M. G. R.; Okruss, M.; Becker-Ross, H., *Applied Spectroscopy Reviews* **2010**, 45, 327–354.
- Yamini Y.; Hassan J.; Mohandesi R.; Bahramifar N. *Talanta* **2002**, 56,375-381.
- Yavuz. O; Aksoy, A. *Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu*, F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi, Elazığ, **2006**, 20, 259-269.
- Yıldız, A; Genç, Ö. *Enstrümental Analiz*, Ankara, **1993**, 1-3.
- Yousefi, S. R.; *MicrochimActa* ,**2010**, 169:241–248

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : Elif Aydın
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 14.09.1976
e – posta : elifaydin2306@gmail.com

Eğitim

Lise : Kanuni Lisesi, 1993
Lisans : T.C. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü,
1998

Yabancı Dil : İngilizce