

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

**KIRŞEHİR İÇME VE KULLANIM SULARINDAKİ BAZI  
ESER ELEMENTLERİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ /ATOMİK  
ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ**

**Ramazan TURSUN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR**  
**ARALIK 2015**

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

**KIRŞEHİR İÇME VE KULLANIM SULARINDAKİ BAZI  
ESER ELEMENTLERİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ /ATOMİK  
ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ**

**Ramazan TURSUN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER**

**KIRŞEHİR**  
**ARALIK 2015**

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü' ne**

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

Başkan.....  
Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

Üye.....  
Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

Danışman.....  
Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2016

Prof. Dr. Levent KULA  
Enstitü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

Ramazan TURSUN

**KIRŞEHİR İÇME VE KULLANIM SULARINDAKİ BAZI  
ESER ELEMENTLERİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ /ATOMİK ABSORPSİYON  
SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Ramazan TURSUN**

**Ahi Evran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
2015**

**ÖZET**

İçme ve kullanma sularının niteliklerinin bilinmesi bilimsel çalışmalar ve toplum sağlığı açısından önemlidir. Bu çalışmada, Kırşehir kent merkezinin değişik bölgelerinden alınan içme ve kullanma suyu örneklerindeki bazı eser elementlerin (Pb, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr) nicel tayinleri yapılmıştır. Su örneklerindeki olası eser elementlerin düşük derişimleri nedeniyle birlikte çöktürme yoluyla ayırma-zenginleştirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çöktürücü reaktif olarak Ce(IV) kullanılmıştır. Model çözeltiler üzerinden pH, taşıyıcı miktarı, çökme süresi, örnek hacmi, geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi gibi değişkenlerin etkileri incelenerek birlikte çöktürme için en uygun koşullar belirlenmiştir. Ardından Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HR CS-FAAS) kullanılarak su örnekleri doğrudan veya belirlenen en uygun koşullarda önderiştirme yapıldıktan sonra analiz edilmiştir. Uygulanan yöntemin verimliliği, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı ile doğruluğu ve kesinliği de incelenmiştir. Sulardaki eser elementler örneklerin doğrudan analizinde tayin edilememiş; zenginleştirme sonrası belirlenen değerlerin içme-kullanım suyu standartları sınırları içinde olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler** : Ön derişirme, birlikte çöktürme, içme-kullanma suları, eser elementler, atomik absorpsiyon spektrometri

**Sayfa Adedi** : 67

**Tez Yöneticisi** : Prof.Dr. Orhan ÇAKIRER

**ENRICHMENT OF SOME TRACE ELEMENTS IN DRINKING AND  
POTABLE WATER IN KIRŞEHİR / ITS DETERMINATION BY ATOMIC  
ABSORPTION SPECTROMETRY**

**(Master Thesis)**

**Ramazan TURSUN**

**Ahi Evran University  
Institute of Natural Science  
2015**

**ABSTRACT**

Knowledge of the characteristics of drinking and potable water is important for scientific studies and public health. In this study, the quantitative determination of the certain trace elements (Pb, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr) in drinking and potable water samples in Kırşehir were carried out. The separation-enrichment operations for the likely trace elements in water samples was carried out by coprecipitation method. As the precipitating reagent Ce(IV) was used. The optimal conditions for the coprecipitation method has been determined by examining of the effects of various experimental parameters such as pH of solution, carrier amount, duration of the precipitation, sample volume, and type and concentration of the recovery solution by using model solutions. Then, water samples has been analyzed directly or after preconcentration under optimal conditions by using High Resolution Continuous Source Flame Atomic Absorbtion Spectrometry (HR CS-FAAS). It was also investigated the efficiency, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), linear working range, accuracy and precision for the applied method. Trace elements in water samples could not be determined directly; the values of trace elements in the water samples was determined to be within the standard boundaries after the enrichment process.

**Keywords** : Preconcentration, coprecipitation, drinking-potable water, trace elements, atomic absorption spectrometry

**Number of Pages** : 67

**Thesis Advisor** : Prof.Dr. Orhan ÇAKIRER

## **TEŞEKKÜR**

Çalışma konumu belirleyen, beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr.Orhan ÇAKIRER'e teşekkür ederim.

Ayrıca; deneysel çalışmalarda yardım ve hoşgörülerini esirgemeyen Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri ve Araőtırma Görevlilerine; özellikle laboratuvar çalışmalarında hep desteğini gördüğüm doktora öğrencisi Çiğdem ER ÇALIŐKAN'a teşekkür ederim. Aileme de bana verdiği destek için őükranlarımı sunarım.

**Ramazan TURSUN**

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

<b>ÖZET</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	v
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	vi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	ix
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	x
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	xi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	4
2.1. İÇME VE KULLANIM SUYU NİTELİKLERİ.....	4
2.2. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ.....	7
2.2.1. Zenginleştirme ve Önemi .....	7
2.2.2. Zenginleştirme Yöntemleri .....	10
2.2.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi .....	11
2.2.3.1. Birlikte çökmenin mekanizması .....	12
2.2.3.2. Eser elementlerin birlikte çöktürülmesi .....	14
2.2.3.3. İnorganik çöktürücülerle birlikte çöktürme .....	15
2.2.3.4. Organik toplayıcılarla birlikte çöktürme .....	16
2.3. ESER ELEMENT ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER .....	17
2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi .....	17
2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi .....	19
2.3.2.1. Işık kaynağı .....	19
2.3.2.2. Atomlaştırıcı ve absorpsiyon ortamı .....	21
2.3.2.3. Monokromatör .....	23
2.3.2.4. Dedektör .....	23
2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler .....	23
2.3.4. AAS'de Analitik Yöntemler .....	25
2.4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	28



<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	39
3.1. MATERYAL .....	39
3.1.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler .....	39
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	39
3.2. YÖNTEM .....	40
3.2.1. Su Örneklerinin Alınması .....	40
3.2.2. Model Çözeltilerle Zenginleştirme Koşullarının Belirlenmesi.....	41
3.2.2.1. pH etkisi .....	42
3.2.2.2. Çöktürücü reaktif miktarı etkisi .....	43
3.2.2.3. Çökelme süresi etkisi .....	44
3.2.2.4. Örnek hacmi etkisi .....	44
3.2.2.5. Geri kazanma çözeltisinin tür ve derişiminin etkisi .....	45
3.2.3. Kalibrasyon Çalışmaları .....	45
3.2.4. Yöntemin Geçerliliği .....	50
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	51
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	58
<b>KAYNAKLAR</b> .....	
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Çizelge 2.1.</b> İçme Suyu Standartları .....	5
<b>Çizelge 2.2.</b> Eser Elementlerin İnorganik Çöktürücülerle Birlikte Çöktürülmesi ..	30
<b>Çizelge 2.3.</b> Eser Elementlerin Organik Toplayıcılarla Birlikte Çöktürülmesi.....	35
<b>Çizelge 3.1.</b> HR CS-FAAS ile tayin için çalışma koşulları .....	45
<b>Çizelge 4.1.</b> Analiz için alınan su örnekleri .....	50
<b>Çizelge 4.2.</b> Geri kazanma üzerine geri alma çözeltilerinin etkisi (N=3) .....	54
<b>Çizelge 5.1.</b> Birlikte çöktürme yoluyla aynı çözeltideki eser elementlerin tayini için belirlenen en uygun deneysel değişkenler .....	59
<b>Çizelge 5.2.</b> Eser elementlerin birlikte çöktürmeyle zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri .....	61
<b>Çizelge 5.3.</b> Yöntemin çeşitli su örneklerine standart eklenmesi suretiyle test edilmesi (Örnek hacmi 1000 mL, Son hacim 10 mL, N=3) .....	62

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi şeması .....	17
Şekil 3.1. Pb için kalibrasyon grafiği .....	46
Şekil 3.2. Cd için kalibrasyon grafiği .....	46
Şekil 3.3. Cu için kalibrasyon grafiği .....	47
Şekil 3.4. Mn için kalibrasyon grafiği .....	47
Şekil 3.5. Zn için kalibrasyon grafiği .....	48
Şekil 3.6. Fe için kalibrasyon grafiği .....	48
Şekil 3.7. Cr için kalibrasyon grafiği .....	49
Şekil 4.1. % Geri kazanma üzerine pH'ın etkisi .....	51
Şekil 4.2. % Geri kazanma üzerine çöktürücü reaktif miktarı etkisi .....	52
Şekil 4.3. % Geri kazanma üzerine çökelme bekleme süresi etkisi .....	52
Şekil 4.4. % Geri kazanma üzerine örnek hacmi etkisi .....	53

## **SİMGELER VE KISALTMALAR**

<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>HR CS-FAAS</b>	: Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>LOD</b>	: Gözlenebilme sınırı
<b>LOQ</b>	: Tayin sınırı
<b>BSS</b>	: Bağlı standart sapma
<b>GSA</b>	: Gözleme sınırı altında
<b>ND</b>	: Tayin sınırı altında

## 1. GİRİŞ

Yaşadığımız kentin içme ve kullanma sularının niteliklerinin istenen standartlara uygun olup olmadığının belirlenmesi hem bilimsel çalışmalar açısından hem de toplum sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda analitik amaçlı çok sayıda yeni tayin aleti-teknikleri geliştirilmesi yanında, bileşimlerindeki eser elementlerin güvenilir bir şekilde tayini büyük önem taşıyan su, çevre ve gıda örneklerinin tayin öncesi ayırma ve zenginleştirilmesi çalışmaları da yaygın olarak yapılmaktadır. Bu tez çalışmasının temel amacı kentimiz içme ve kullanma sularındaki özellikle zehirleyici nitelikte veya içilebilme özelliğine olumsuz etki eden bazı eser elementlerin nicel analizinin yapılması; elde edilen sonuçların standartlar çerçevesinde değerlendirilmesidir.

Yetişkin insan vücudu ağırlığının % 63'ü sudan oluşur. Suyun vücutta çok önemli işlevleri vardır. İnsanın günlük su ihtiyacı dinlenme durumunda  $27 \text{ gKg}^{-1}$ , bedensel çalışma durumunda  $40\text{-}50 \text{ gKg}^{-1}$  kadardır. Fizyolojik su ihtiyacı yanında kullanım suyu ihtiyaçları da önemlidir; Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nce kullanım suyu ihtiyacı kişi başına ortalama  $150 \text{ L/gün}$  kabul edilmiştir. Gelişmişlik durumuna göre bu miktar  $500 \text{ Lgün}^{-1}$ -  $50 \text{ Lgün}^{-1}$  arasında değişmektedir. Suyun kullanımı içme, yemek pişirme, kişisel temizlik, konut temizliği, ısıtma-soğutma, tarımsal sulama, cadde-sokak temizliği, eğlence ve sportif amaçlar, park-bahçeler, hidroelektrik santraller, endüstriyel üretim ve atıkların taşınması gibi etkinlikleri kapsar [1].

Dünyadaki toplam su rezervi  $1,5 \times 10^9 \text{ km}^3$  olup; bunun ancak % 0,2'si içme ve kullanma suyu niteliği taşır. Su kaynakları doğada meteorik, yerüstü ve yeraltı suları şeklinde bulunur. Meteorik sular yağmur ve kar sularından oluşur; biyolojik olarak temiz kabul edilir; radyoaktiflik ve asit yağmurları dolayısıyla sarnıçlarda toplandıktan sonra arıtılarak kullanılması gerekir. Yerüstü sularını oluşturan dere, nehir ve göl suları ve hatta deniz suları genel olarak kirli kabul edilir; barajlarda toplanıp, arıtılıp, şebeke sistemiyle kullanıma verilir. Yeraltı sularını oluşturan kuyu ve kaynak suları ise özellikle kırsal bölgelerde büyük kullanım alanına sahiptir; temiz kabul edilir; kirlenmemesi için çevre önlemleri alınması gerekir [1].

Hangi kaynaktan olursa olsun suyun içme-kullanım amaçlı değerlendirilmesi için fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin belli standartlarda olması gerekir. Öncelikle, fizyolojik ihtiyaç  $2.5 \text{ Lgün}^{-1}$  ve kullanım suyu ihtiyacı  $150 \text{ Lgün}^{-1}$  için yeterli miktarda olmalıdır. Fiziksel nitelikleri uygun; renksiz, kokusuz, tortusuz ve berrak olmalıdır. Kimyasal nitelikleri uygun olmalı; sağlık için gerekli maddeleri içermeli, zararlı ve zehirli maddeler içermemelidir. Bakteriyolojik olarak hastalık etkeni mikroorganizmalar içermemelidir [1].

İçme-kullanma sularının insan ve genel olarak canlılar açısından önemi; doğada bulunuşları ve taşınması gereken nitelikler konusunda bu kısa bilgiler bile yerleşim merkezlerinin su ihtiyaçlarının sağlıklı olarak karşılanmasının ve bu suların analizlerinin güvenilir şekilde yapılmasının önemini de ortaya koymaktadır. Kaldığı teknolojideki gelişme ve yaygınlaşmalara bağlı olarak genel olarak çevre kirliliği, özel olarak içme-kullanma sularının kirliliği büyük bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Her ne kadar günümüzde numunelerdeki eser düzeyde elementler bile uygun analitik yöntemlerle yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilse de; birçoğunda bu derişimdeki elementlerin tayini girişim etkileri nedeniyle oldukça zor olmaktadır; tayinin duyarlılığı ve doğruluğu etkilenmektedir. Ayrıca tayinlerde kullanılan aletli analiz yöntemlerinin bağıl yöntemler olması dolayısıyla standartlar ile numunelerin özelliklerinin olabildiğince birbirine benzetilmesi önemlidir.

Bu çalışmada, Kırşehir kent merkezinin değişik bölgelerinden alınan içme ve kullanma suyu örneklerinin, özellikle zehirleyici nitelikli (Pb, Cd) veya içilebilme özelliğine etki eden (Cu, Fe, Mn, Zn ve Cr) bazı eser elementler açısından incelenmesi; bulunan sonuçların standartlarla karşılaştırılması hedeflenmiştir.

Alınan içme-kullanma suyu örneklerindeki olası eser elementlerin nicel tayinlerinin yapılabilmesi için düşük derişim ve matris etkisi de dikkate alınarak bir ayırma-zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Yapılan ön araştırmalar sonucunda özellikle suların analizinde yaygın olarak başvuru olan zenginleştirme yöntemlerinden birlikte çöktürme yönteminin kullanılması uygun görülmüştür.

Tayin edilmek istenen eser elementlerin birlikte çöktürme yoluyla sularda ayırma-zenginleştirilmesinde taşıyıcı madde olarak Ce(IV)hidroksit çökeltisinden yararlanılmıştır. Ce(IV) reaktifi örnek ortamına  $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi katılarak sağlanmış; çöktürme NaOH çözeltisi ilavesiyle pH ayarlaması yapılarak gerçekleştirilmiştir. Birlikte çöktürmenin uygulanacağı en uygun pH aralığı, örnek hacmi, taşıyıcı miktarı, çöktürme süresi, geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi gibi analitik parametreleri belirlemek amacıyla model çözeltiler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Yöntem daha sonra su örneklerine uygulanmıştır.

Zenginleştirilen eser elementlerin nicel tayinleri Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HR CS-FAAS) kullanılarak yapılmıştır. Tayinin doğruluk, kesinlik ve geçerliliği istatistiksel yöntemler ve standart ilavesi yoluyla gösterilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. İÇME VE KULLANIM SUYU NİTELİKLERİ

Kimyasal nitelik olarak su, sağlık için gerekli olan veya doğal olarak suda bulunabilen maddeleri içermeli; insan sağlığı için zararlı maddeleri ise kesinlikle içermemelidir. Suda bulunabilen bazı kimyasal maddelerin fazlalığı veya eksikliği çeşitli olumsuzluklara neden olur. Suda normal koşullarda bulunabilen kalsiyum ve magnezyum gibi maddelerin karbonat asidi veya sabit asitler ile yapmış olduğu tuzların suda çözünmesi sonucunda su sertliği oluşur [1].

İçme sularının renksiz ve berrak olması, hastalık yapıcı organizmaları, zararlı kimyasal maddeleri içermemesi ve agresif olmaması gerekir. Sularda bu koşulların sağlanması ve suda bulunması istenmeyen maddelerin belirli bir seviyenin altında olması için çeşitli standartlar geliştirilmiştir. Ülkemiz için kabul edilen içme suyu standardı TS-266, Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından belirlenen standartlar ve ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) standartları **Çizelge 2.1**'de özetlenmiştir [1-4].

Ağır metaller vücuda su başta olmak üzere çeşitli yollarla girer. Eksikliği vücutta tekrarlanabilir fiziksel veya yapısal bozukluklara yol açan; canlı tarafından alındığında bu bozukluğu gideren veya tedavi eden eser elementler yaşamsal niteliktedir. Eksiklik belirtileri değişik düzeylerde olabilir. Yaşamsal elementlerin vücutta derişiminin yüksek olması da olumsuzluklara neden olabilir. Yaşamsal olmayan elementlerin organizmadaki varlığı ise sağlığı kesinlikle olumsuz etkiler. Otuz dolayında metalin insanlarda zehirleyici etki oluşturduğu bilinmektedir. Çalışmada nicel tayini düşünülen kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) bilinen en zehirli ağır metallere aittir. Vücutta doğal olarak çok düşük düzeylerde bulunurlar; organizmada biyolojik işlevleri yoktur. Bakır (Cu), çinko (Zn), krom (Cr), demir (Fe) ve mangan (Mn) ise organizma için biyokimyasal olarak gereksinim duyulan metallere aittir. Bunlar da belli düzeyin üzerinde organizmada zehirli etki yapabilir [5-9]. Sularda tayinleri yapılacak metallerin bazı özellikleri aşağıda özetlenmiştir.



**Çizelge 2.1. İçme Suyu Standartları [1-4]**

<b>Parametre</b>	<b>Türk Standartları (TS- 266)</b>	<b>Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)</b>	<b>ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA)</b>
<b>1. Zehirli Maddeler (mg/L)</b>			
Kurşun (Pb)	0,05	0,05	0,05
Selenyum (Se)	0,01	0,01	0,01
Arsenik (As)	0,05	0,05	0,05
Krom (Toplam)	0,05	0,05	0,05
Kadmiyum (Cd)	0,005	0,005	0,01
Civa(Hg)	0,001	0,001	0,002
<b>2. Sağlığa Etki Eden Maddeler (mgL<sup>-1</sup>)</b>			
Florür (F)	1,5	1,5	0,7-2,4
Nitrat (NO <sub>3</sub> )	50	50	45
<b>3. İçilebilme Özelliğine Etki Eden Maddeler</b>			
Renk (birim)	20	15	15
Bulanıklık (birim)	25	5	5
Koku ve tad (eşik değer)	kokusuz normal	kokusuz normal	kokusuz normal
pH	6,5 – 9,2	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
Buharlaştırma Kalıntısı (mg/L)	1500	500	500
Demir (Fe)	" 0,2	0,1	0,3
Mangan (Mn)	" 0,05	0,5	0,05
Bakır (Cu)	" 3,0	0,05	1,0
Çinko (Zn)	" 5,0	5,0	5,0
Kalsiyum (Ca)	" 200	75	200
Magnezyum (Mg)	" 50	50	150
Sülfat (SO <sub>4</sub> )	" 250	250	250
Klorür (Cl)	" 600	250	250
Bakiye Klor	" 0,1-0,5	5	0,5
<b>4. Kirlenmeyi Belirten Maddeler (mgL<sup>-1</sup>)</b>			
Toplam organik madde	3,5	-	-

Kurşun (Pb), hava, su ve toprak yoluyla besinlere karışıp organizmaya girer. Metali ve bileşikleri oldukça zehirleyicidir. Kemiklerde birikir, zamanla böbrekleri etkiler; kan enzimlerini değiştirir; hiper aktivite ve nörolojik hastalıklara sebep olur. Kandaki Pb artışı çocuklarda IQ seviyesini düşürür. Pb için haftalık tolere edilebilir alım miktarı WHO tarafından 0.025 mgkg<sup>-1</sup> vücut ağırlığı önerilmiştir. Ülkemizde içme suları için en yüksek Pb derişimi ise 0,05 mgL<sup>-1</sup>olarak belirlenmiştir [ 2,3,7-11].

Kadmiyum (Cd), en çok gıdalar yoluyla insanlarca alınır. Belli değerler üzerinde alınırsa; ishal, kusma, kemik kırılması, üreme bozuklukları, merkezi sinir sistemi yıpranması, bağışıklık sisteminin yıpranması, psikolojik bozukluklar ve DNA'da yıpranma gibi etkilere neden olur. Kanserojendir, haftalık tolere edilebilir

alımı WHO tarafından  $0.007 \text{ mgkg}^{-1}$  vücut ağırlığı önerilmiştir. Ülkemizde içme suları için en yüksek Cd derişimi  $0,005 \text{ mgL}^{-1}$  olarak belirlenmiştir [2, 5-7, 10-13].

Bakır (Cu) organizmada yaşamsal elementlerdendir; enzimlerin çalışmasında rol alır. Günlük gereksinim  $0,6-2,0 \text{ mg}$ 'dır. Eksikliği büyüme gecikmesi, kan yapısı bozulması, saç ve deride renk kayıplarına yol açar. Cu fazlalığı zehirleyicidir; bazı enzimlerin çalışmasını engeller. Cu bileşikleri yüzeysel sularda bulunabilir. Ülkemizde içme suları için en yüksek Cu miktarı  $3 \text{ mgL}^{-1}$ 'dir [2, 5, 7, 10, 13, 14].

Çinko (Zn), insan vücudu için yaşamsal elementlerdendir; beş bin kadar proteinin yapısında bulunur; iki yüz civarında enzim ve birçok hormonun üretiminde rol alır. RNA, DNA, protein sentezi, insülinin aktivasyonu, vitamin-A'nın hücrelere taşınması ve kullanımı, yaraların iyileşmesi, hücrelerin bölünerek çoğalabilmesi, tad alma, sperm yapımı, bağışıklık sisteminin güçlendirilmesi, davranış ve öğrenme performansının artışı, anne karnındaki ve doğmuş bebek ve çocukların büyüme ve gelişimi, kanda yağların taşınması gibi birçok işlevi vardır. Türkiye ve Dünyada eksikliği en sık gözlenen minerallerdendir. Aşırı çinko demir işlevlerinde azalmaya ve bağışıklık sisteminde yıkıma sebep olur. Ülkemizde içme suları için en yüksek çinko miktarı  $5 \text{ mgL}^{-1}$  olarak belirlenmiştir [2, 7, 8, 11].

Demir (Fe), yapısal önemi olan; vücutta oksijen taşıma-depolamada işlevsel bir elementtir. Günlük Fe gereksinimi erkeklerde  $12 \text{ mg}$ , kadınlarda  $18 \text{ mg}$ 'dır. Eksikliğinde vücut direnci azalır, halsizlik görülür, alyuvarlar azalır, anemi görülür. Demir genellikle yer altı sularında bulunur. Demirin yüksek derişimi içme sularında renk ve bulanıklığa, kötü koku ve tada sebep olur; kullanım suyu olarak ise iz bırakır. Ülkemizde içme suları için en yüksek demir miktarı  $0,2 \text{ mgL}^{-1}$  belirlenmiştir [2, 5-7].

Mangan (Mn), gıdalarda yaygın bulunur, ancak vücutça zor absorbe edilir. Metabolizmada üreme ve sinir sisteminin sağlığında rol oynar. Günlük ihtiyaç  $2-3 \text{ mg}$  kadardır. Eksikliğinde şişmanlık, glikoz intoleransı, kan pıhtılaşması, deri sorunları görülür. Mn, içme ve kullanım sularında demirinkine benzer etkiler yapar. Ülkemizde içme suları için en yüksek Mn miktarı  $0,05 \text{ mgL}^{-1}$  belirlenmiştir [2, 5-7].

Krom sulu ortamlarda Cr(III) ve Cr(VI) şeklinde farklı oksidasyon basamağında bulunur. Canlı organizmalarda gerekli eser element olan Cr(III) karbonhidrat çevriminde rol oynar. Kolesterol, yağ ve protein sentezi için yaşamsal bir element olan krom, kan şekeri düzeyinin sabit kalmasını sağlar. Fazlası ile insülin hormonunun aktifliği yavaşlar. Buna karşın Cr(VI) toksik ve kanserojendir. Ülkemizde içme suları için en yüksek toplam krom miktarı  $0,05 \text{ mgL}^{-1}$  olarak belirlenmiştir [2, 5-7, 15].

## 2.2. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

### 2.2.1. Zenginleştirme ve Önemi

Eser element analizlerinde çeşitli sorunlarla karşılaşılır. Bunlar numune alımı, numunedeki analit derişiminin düşüklüğü ve analizde kullanılacak yöntem-aygıt ile ilgili sorunlardır. Günümüzde  $\mu\text{gL}^{-1}$  ve  $\text{ngL}^{-1}$  düzeyinde eser elementlerin uygun analitik yöntemlerle yüksek doğruluk ve güvenilirlikle tayinlerinin yapılabilmesine karşın bazı ortamlarda doğrudan tayinleri çeşitli nedenlerle zordur veya mümkün olmaz. Numune miktarı yetersizliği; analitin büyük miktar bir numuneden ayrılması gerekmesi; analit derişiminin ölçüm aletinin gözlenebilme sınırında olmaması; numune matrisinin uygun olmaması; numunenin fiziksel-kimyasal açıdan uygun olmaması; kalibrasyon için uygun standart bulunmaması doğrudan tayini zor veya imkansız kılan sebeplerden bazılarıdır [16-20].

Eser element tayinlerinin yapılabilmesi için çoğu zaman öncesinde ayırma ve zenginleştirmeye başvurulur. Zenginleştirme, analitin derişiminin yükseltılarak tayin edilebilecek düzeye çıkarılması için uygulanan süreçtir. Büyük hacimdeki numuneye zenginleştirme işlemleri uygulanarak analitin daha küçük bir son hacimde toplanması sağlanır. Böylece, analitin derişimi yükseltilmiş, gözlenebilme sınırı düşürülmüş ve aynı zamanda analit tayinde bozucu etki yapan ortam bileşenlerinden uzaklaştırılmış olur; yani bir ayırma işlemi de yapılmış olur. Daha uygun bir matris ve yüksek

analit derişimi sonuçta kalibrasyon standartlarının hazırlanması kolaylığı; yöntemin duyarlılığı, sonuçların doğruluğu ve tekrarlanabilirliğinin artması anlamına gelir.

Eser element zenginleştirmede önemli iki ölçüt; Geri Kazanma Verimi (**R**) ve Zenginleştirme Faktörü (**F**) dür.

$$\mathbf{R} = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Eşitlikte  $Q_0$  ve  $Q$  sırasıyla zenginleştirme öncesi ve sonrası eser element miktarıdır. Uygulamada verimin %95'ten büyük olması istenir, ancak tekrarlanabilirliğin iyi olması durumunda %90'dan büyük verimler güvenilerek kullanılabilir.

Analit (T) ve Matris (M) olmak üzere,  $Q_T^\circ$  ve  $Q_M^\circ$  zenginleştirme öncesi miktarlar;  $Q_T$  ve  $Q_M$  zenginleştirme sonrası miktarlar alınırsa Zenginleştirme Faktörü (F) aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$\mathbf{F} = \frac{Q_T/Q_M}{Q_T^\circ/Q_M^\circ} \quad (2.2)$$

Zenginleştirme faktörü, kullanılan tayin teknikleri yanında, eser elementin derişimine de bağlıdır. Bazı tekniklerle  $10^5$ 'den büyük zenginleştirme faktörü sağlanabilir. Çoğu inorganik eser element analizlerinde  $10^2$ - $10^4$ 'lük zenginleştirme faktörü yeterli sayılır.

Zenginleştirme işlemlerinde alınacak örnek miktarı kullanılan tayin tekniğinin gözlenebilme sınırına ve eser elementlerin derişimine bağlıdır. Genellikle ppb ve daha düşük düzeydeki eser elementlerin zenginleştirilmesinde katı örneklerin 0.1-10 g'lık, sıvı örneklerin 10-100 mL'lik miktarları için alınır. pg/g veya ng/g düzeyinin altındaki eser elementler için bazen daha fazla örnek miktarı alınır.

Kuramsal olarak sonsuz derecede düşük derişimlerde eser elementlerin zenginleştirilmesi de mümkündür. Ancak zenginleştirmenin özellikle çok düşük

derişimlerdeki eser elementlere uygulanmasında bazı sınırlamalarla karşılaşılır. Süreçte analiz edilecek numuneye kaplar, reaktifler, aletler ve laboratuvar ortamından analit içeren yabancı maddeler girmesi ile oluşan kirlenme bunlardan biridir. Numune miktarı da örnekleme ve işlem güçlükleri nedeniyle sınırlayıcı bir etkindir. Zenginleştirme sürecinde çeşitli nedenlerle analit kayıpları diğer bir kısıtlayıcı etkindir. Analiz sürecinde işlem basamakları az ve hızlı olmalıdır, ancak zenginleştirme amaçlı işlemler işlem sayı ve süresini artırmaktadır.

### 2.2.2. Zenginleştirme Yöntemleri

Günümüzde gelişmelere bağlı olarak çeşitli alanlarda çok düşük düzeydeki eser elementlerin tayin edilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Kullanılabilecek bazı aletsel yöntemlerin maliyetleri dolayısıyla yaygın kullanılamamaları yanında matris etkisi dolayısıyla mevcut bazı aletlerin yetersizlikleri analiz öncesi zenginleştirme ve ayırma yöntemlerinin önemini artırmaktadır. Bu amaçla gelişmiş analiz aletleriyle kombine edilebilen, kesikli-kesiksiz bir çok eser element zenginleştirme yöntemi geliştirilmiş veya modifiye edilmiştir. Aşağıda bu yöntemlerden [19] kısaca söz edilmiş; zenginleştirme yöntemlerinden biri olan ve bu çalışmada kullanılan **birlikte çöktürme ile zenginleştirmenin** esası ise izleyen alt başlıkta incelenmiştir.

Sıvı-sıvı özütleme yöntemi; eser element zenginleştirmesinde sıkça kullanılır. Yöntem birbiriyle karışmayan iki fazın kullanımına dayanır. Eser elementler şelatları halinde organik faza çekilerek ayrılır; tayin öncesi yeniden sulu faza alınır. Yöntemin seçiciliği pH, ligand, çözücü türü ve sıcaklık değişkenleriyle sağlanır.

Elektrolitik biriktirme yöntemi; numune çözeltisindeki eser metallerin uygun koşullarda katı bir çalışma elektrodu üzerinde elektroliz yoluyla toplanması; daha sonra küçük bir hacim içine sıyrılması şeklinde uygulanır. Bu işlem anodik sıyırma veya fiziksel-kimyasal işlemlerle çözümlenerek yapılır.

İyon değiştirme yöntemi; çözeltideki iyonların temas ettikleri katı maddenin yapısındaki aynı yüklü iyonlarla yer değiştirmesi esasına dayanır. Numune çözeltisi

iyon değiştiriciden geçirilirken yalnızca analit iyonlarının tutunması sağlanırsa seçimli bir ayırma olur. İyon değiştiricide tutunan eser elementler daha kk hacimli ikinci bir faza alınarak zenginleştirme gerçekleştirilir.

Uuculaştırma yöntemi; matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının byklğine bağlıdır. Metallerin uuculaştırmayla zenginleştirilmesi inorganik eser analizde yaygın değildir.

Katı faz ztleme (SPE) yöntemi; sulu fazdaki analitin katı faz üzerinde tutunması ve sonra uygun bir geri kazanma zltisiyle hızlı bir Şekilde alınması esasına dayanır. Katı fazda tutunma mekanizması, fazın kimyasal yapısına bağlıdır. Katı faz maddeleri olarak genelde iyon değiştiriciler, Şelat yapıcılar ve adsorbanlar kullanılır. SPE, katı faz numune zltisiyle karıştırılarak çalkalama tekniği; katı faz kk bir kolona yerleştirilip içinden numune zltisi geçirilerek kolon tekniği veya katı faz bir filtre üzerine yerleştirilip numune zltisi geçirilerek membran filtre tekniği Şeklinde uygulanabilir. Geri kazanma zltisi olarak çok kk miktarlarda organik zcler veya Őelatın yapısını bozan ve eser elementi serbest hale getiren bir asit zltisi kullanılabilir. Yüksek zenginleştirme faktörü sağlaması, ucuzluğu ve basitliği, büyük numune hacimleri ile çalışılabilmesi, sıvı-sıvı özütlemeye göre daha az üzücü kullanılması, daha az zaman alması, çok farklı özellikte katı faz (adsorban, iyon değiştirici, Őelatlayıcı, zel membranlar) kullanımını olanağı vermesi nedeniyle eser element zenginleştirilmesinde SPE yaygın olarak kullanılır.

### 2.2.3. Birlikte ktrme Yöntemi

**Birlikte kme**, belirli koşullarda bir sıvı fazda gerçekte znebilen bileşiklerin, oluşturulan büyük yüzeyli keltilemlerle birlikte safsızlık Şeklinde kmelemleridir. zlti birlikte çöken türlere yönünden doymuş değildir. ktrme yoluyla ayırmalarda, çok saf çökelti elde edilmek istendiğinde birlikte çökme suretiyle diğer elementlerce kirlilik oluşturulması istenmeyen bir durumdur [21, 22 ].

Birlikte çöktürme yoluyla ayırma tekniği uzun yıllardır doğal sular, arıtılmış atık sular, yüksek saflıkta metaller, jeolojik ve biyolojik maddeler gibi değişik tür numunelerdeki eser elementlerin ayrılması-zenginleştirilmesinde geniş uygulama alanı bulmuştur. Modern kitaplarda birlikte çöktürme, derişimi doğrudan çöktürme için çok düşük olan veya işlem yapmak için miktarı çok az olan bir eser elementin veya bir eser element grubunun ayrılması-zenginleştirilmesi için tavsiye edilmektedir. Genel olarak, eser elementlerin birlikte çöktürülmesi yüksek derişim değerlerine ulaşan inorganik ve organik çöktürücülerle gerçekleştirilir, daha sonraki tayinler bu çökelti kullanılarak gerçekleştirilebilir [21 ].

### 2.2.3.1. Birlikte çökmenin mekanizması [21, 22]

Bir çözeltide oluşturulan katı fazın doğasına ve deneysel koşullara bağlı olarak, birlikte çökme farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşir. Birbirinden açıkça ayırt edilemeyen bu mekanizmalar; karışık kristal oluşumu, yüzey adsorpsiyonu, hapsolme ve mekanik sürüklenme şeklindedir. Karışık kristal oluşumu ve yüzey adsorpsiyonu birer denge olayı; hapsolme ve mekanik sürüklenme ise kristal büyümesinin kinetiği dolayısıyla ortaya çıkan olaylardır. Bu süreçler çoğu zaman eş zamanlı gerçekleşir, çökme işlemini karmaşık hale getirir.

**Karışık kristal oluşumu:** Bu yolla birlikte çökme süreçlerinde eser elementlerin dağılımının homojen veya logaritmik olduğu belirlenmiştir. Kristal ve çözelti içindeki eser elementler arasında denge oluştuğunda eser elementin çökeltide homojen dağılımı gerçekleşir. Geçerli eşitliğe göre,  $D$ 'nin daha yüksek değeri, eser elementlerin daha yüksek zenginleşmesi demektir.

$$\frac{(\text{Eser element})_{\text{çökelti}}}{(\text{Taşıyıcı})_{\text{çökelti}}} = :D \frac{(\text{Eser element})_{\text{çözelti}}}{(\text{Taşıyıcı})_{\text{çözelti}}} \quad (2.3)$$

İyonların kristallerin içine ulaşamaması durumunda ise çözeltideki eser elementler ile kristallerin son derece ince bir yüzey tabakasındakiler arasında denge oluşur; bu durum safsızlık maddelerinin logaritmik dağılımı ile sonuçlanır. Geçerli

eşitliğe göre;  $T^\circ$  ve  $C^\circ$  sırasıyla eser element ve taşıyıcısının çökme öncesi;  $T$  ve  $C$  ise çökme sonrası çözeltideki derişimleri göstermektedir. Eser elementlerin birlikte çökmesi bu iki sınırlayıcı dağılım yasası arasında gerçekleşir.

$$\log \frac{T^\circ}{T} = \lambda \cdot \log \frac{C^\circ}{C} \quad (2.4)$$

Karışık kristal oluşumu, birlikte çöken eser metal iyonlarıyla toplayıcının kristal örgüsündeki iyonların yer değiştirmesine dayanır. Değişimin olabilmesi için iki iyonun aynı yüklü ve büyüklükleri farkının %5'ten fazla olmaması gerekir. Bunlara izomorf kristaller denir. Örneğin; MR ve TR bileşikleri izomorf ise ve kristal yapı sabitleri (veya M ve T'nin iyon çapları) birbirinden çok farklı değilse, matriks çökeleği MR'nin kristal yapısındaki M matriks iyonu (M,T)R karışık kristalini oluşturmak üzere aynı yüklü T iyonu ile yer değiştirir. Karışık kristaller oldukça farklı boyutlardaki iyonlarla da oluşturulabilir. Bunlara anormal karışık kristaller denir. Ancak bu durumda birlikte çöktürülen iyonların miktarları sınırlıdır. M ve T'nin yüklerinde bir farklılık olduğu zaman karışık kristal örgüsünde boşluklar veya zıt yüklü iyonların eş zamanlı yer değiştirmesi söz konusu olabilmektedir.

**Yüzey adsorpsiyonu:** Bir çökeltinin yüzeyi özellikle reaktiftir. Kristal yüzeyindeki iyonlar tam koordine olmadığından çözeltideki karşıt yüklü diğer iyonlarca çekilmeye uygundur. İyonik çökeltilerin üstündeki iyonların yüzey adsorpsiyonu genellikle kristalin büyüyen yüzey alanıyla ve eser element bileşiklerinin çözünürlüğünün azalması ile artar. Adsorpsiyon olayı daha çok kristal katılarda gözlenir. Ancak bunların spesifik yüzey alanı bağlı olarak küçük olduğu için adsorpsiyonun saflığa etkisi genellikle çok küçüktür.

Adsorbe bileşiklerin ayrışma sabitleri ve iyonların deformasyon kabiliyeti de adsorpsiyon için önemlidir. Adsorbe elektrolitin ayrışmasının az, deformabilitesinin fazla olması daha yüksek adsorplanabilme demektir. Deformabilite genellikle iyon büyüklüğü ile artar.



Adsorpsiyonun diğerk mekanizması bir iyon değiştirme sürecidir. Çözelti içindeki bir iyonun yarıçapı kristal yüzeyi üzerindeki bir iyonunkine benzer olduğunda, birbirleriyle değişebilir. Bu durum çözeltideki bir iyon kristallerdeki zıt yüklü bir iyonla az çözünür bileşikler oluşturduğunda daha etkilidir.

**Hapsolma ve mekanik sürüklenme:** Toplayıcı çökelti oluşumu sürecinde bir kristal hızlı bir şekilde büyüyorsa, karşı iyon tabakasındaki yabancı iyonlar büyüyen kristal içinde hapsolabilir. Çökelme işlemi sürerken, aşırı doymuşluk ve bu nedenle de büyüme hızı azalacağı için kristalin ilk oluşumu kısmında hapsolma daha fazladır.

Mekanik sürüklenme, büyüme esnasında kristallerin birbirine yaklaştığı anda gerçekleşir. Bir kaç kristal bir araya gelirken, çözeltinin bir kısmını katı içerisinde küçük bir cepte hapseder. Hapsolma ve mekanik sürüklenme mekanizmaları için büyük kristal çökeleklerden çok kolloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok hızlı çöktürmeler daha uygundur.

#### 2.2.3.2. Eser elementlerin birlikte çöktürülmesi

Bir çözeltideki eser elementler **taşıyıcı (toplayıcı)** denilen inorganik veya organik çöktürücüler kullanılarak birlikte çöktürülebilir. Bunun için eser element içeren örnek çözeltilisine, yeterli miktarda, çökelti oluşmasını sağlayacak taşıyıcı reaktif ilave edilmesi gerekir. Taşıyıcı çökelti oluşumu sırasında çözeltideki eser elementler yukarıda bahsedilen mekanizmalara göre birlikte çökerler. Böylece eser elementlerin hem ortam bileşenlerinden ayrılması, hem de derişimlerinin artırılması sağlanır. Bozucu etki yapabilecek iyonların adsorpsiyon yoluyla birlikte çökmesini engellemek için taşıyıcı miktarının gerekenden fazla olmaması gerekir. Gerekli taşıyıcı miktarı optimizasyon çalışmalarıyla belirlenir. Oluşan çökelti çeşitli yollarla ayrılıp, uygun bir çözücünün daha küçük son hacminde çözölüp, uygun bir analiz tekniği kullanılarak eser element tayini gerçekleştirilir.

Birlikte çöktürme yöntemi eser element analizinde tayin öncesi ayırma ve zenginleştirme amacıyla yaygın olarak kullanılır. Genel olarak yöntemde inorganik

çöktürücüler ve organik toplayıcılar olmak üzere iki tür taşıyıcı kullanılır. Her iki durumda da amaca uygun olarak grup şeklinde veya spesifik bazı elementler birlikte çöktürülerek çözeltilerden ayrılabilir [21].

### 2.2.3.3. İnorganik çöktürücülerle birlikte çöktürme

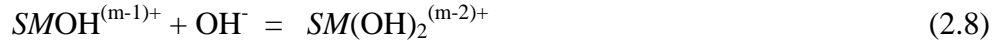
Eser elementlerin inorganik çöktürücülerle birlikte çöktürülmesi genellikle metal hidroksitler ve sülfürler gibi geniş yüzey alanlı koloidal çökelti yoluyla gerçekleştirilir. Bu amaçla demir(III) ve mangan(IV) hidroksitler yaygın olmak üzere; Al (OH)<sub>3</sub>, Be(OH)<sub>2</sub>, La(OH)<sub>3</sub>, Th(OH)<sub>4</sub> ve Zr (OH)<sub>4</sub> gibi birçok hidroksit ve Fe(OH)<sub>3</sub>-Ti(OH)<sub>4</sub> gibi metal hidroksit karışımları da kullanılmıştır [21].

Önceki çalışmalar kısmında birlikte çöktürmede inorganik çöktürücülerin kullanılmasına ilişkin çok sayıda örnek verilmiştir. Birlikte çöktürme teknikleri, doğal su gibi çok seyreltik çözeltilerden eser elementlerin ayrılması-zenginleştirilmesi çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Metal hidroksit veya metal sülfürlerin çözünürlüklerinin başlıca çözelti pH değerince belirlenmesi dolayısıyla eser metallerin etkili şekilde birlikte çöktürülmesinde pH kontrolü esastır. Kullanılan çöktürücü reaktif miktarı, ortamda bulunan tuzlar ve çökeltme süresi de birlikte çöktürme verimini etkiler. Bir çok metalin az çözünür hidroksitler oluşturması nedeniyle, hidratlaşmış metal oksitlerle birlikte çöktürme genellikle düşük seçicilik gösterir, çeşitli eser metallerin eş zamanlı birlikte çökmesi muhtemeldir.

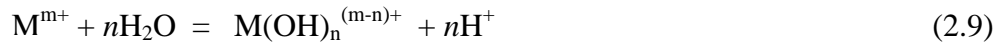
Eser metal iyonlarının hidratlaşmış metal oksit yüzeyi üzerinde birlikte çökeltme öncesi adsorpsiyonuna ilişkin üç olası mekanizma önerilmiştir [21]. İlki hidratlanmış oksit yüzeyindeki adsorbe hidrojen ile çözeltildeki eser metal iyonu arasındaki iyon değişimini kapsar. Burada,  $n$  hidratlaşmış metal oksit molekül sayısı,  $S$  molekül başına yüzey alanı,  $M^{m+}$  katyondur.



İkinci olası mekanizma hidratlaşmış metal oksit yüzeyinde  $M^{m+}$  iyonunun kimyasal sorpsiyonunu ve ardından hidroksil iyonlarının adsorpsiyonunu kapsar:



Üçüncü olası mekanizma metal iyonunun kendinden çok, hidratlaşmış metal oksit yüzeyindeki eser iyonun hidrolitik komplekslerinin adsorpsiyonunu içerir:



#### 2.2.3.4. Organik toplayıcılarla birlikte çöktürme [21]

Organik toplayıcılar çoğunlukla sulu çözeltide zor çözünür olan ve tayin edilecek metal iyonlarıyla kompleksler oluşturan kompleksleştiricilerdir. Önceki çalışmalar kısmında birlikte çöktürmede bunların kullanılmasına ilişkin örnekler verilmiştir. Eser elementlerin organik toplayıcılarla birlikte çöktürülme mekanizmaları Minczewski ve arkadaşları tarafından açıklanmıştır [18]. Buna göre;

-Büyük organik katyonlar gibi zor çözünür organik bileşikler anyonik kompleks ile bir iyon çifti oluşturur.

-Organik anyon ve metal katyon arasında oluşmuş çözünmeyen bir tuz reaktifin fazlasıyla birlikte çöker.

-Bir eser metalin çözünür bir şelat bileşiği, reaktifin fazlası ve bir büyük farklı organik reaktif katyon arasında oluşan çökelti ile birlikte çöktürülebilir.

-Ayrılacak metal iyonunun bir iç kompleksi organik reaktifin çok aşırısıyla birlikte çöktürülebilir.

-Bir eser metal şelatı suda çözünmeyen bir organik bileşikce adsorbe edilir ve birlikte çöktürülebilir.

-Metal iyonları, çözünmeyen organik reaktiflerin bir karışımı üstünde koloidal ve kimyasal sorpsiyon vasıtasıyla birlikte çöktürülür.

### 2.3. ESER ELEMENT ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Eser metallerin analizinde Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (FAAS), Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (ETAAS), Alevli Atomik Emisyon Spektroskopisi (AAES), Atomik Floresans Spektrometrisi (AFS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), X-ışını Absorbsiyon Spektrometrisi ve X-ışını Floresans Spektrometrisi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, alevsiz atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişim problemleri; diğer aletsel yöntemlerin ise maliyetinin yüksekliği nedeniyle FAAS öne çıkmaktadır. FAAS'deki duyarlık olumsuzluğu zenginleştirme yöntemleriyle ve son zamanlarda HR-CS FAAS kullanımıyla azaltılmıştır.

#### 2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi [23-27]

Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), analitik numunelerde element tayininde çok uzun süredir kullanılmakta olan bir yöntemdir. Spektroskopinin esası çok eskilere dayanmakla birlikte, AAS aygıtları ve uygulamaları 1950'lerden sonra çok büyük gelişmeler göstermiş; günümüzde temelleri iyice oturmuştur. AAS periyodik sistemdeki 70'den fazla metale ve az sayıda ametale uygulanabilmektedir. Endüstride ve bilimsel çalışmalarda analizlerde yaygın şekilde kullanılmaktadır.

AAS ışının gaz fazındaki atomlarca absorpsiyonunun ölçümüne dayanır. Atomlar kararlı hallerindeyken, atomik buhar içerisinden geçen ışını, her bir elementin kendine özgü karakteristik dalga boyunda absorbe ederler. Absorpsiyonla atomlar kararlı hallerinden daha üst uyarılmış bir seviyeye geçer. Işının bu absorplanan miktarından analitin derişimi belirlenir. Absorbsiyonun büyüklüğü, temel düzeydeki atomların derişimi ve analit derişimine bağlıdır.

Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann dağılım yasası ile verilir.

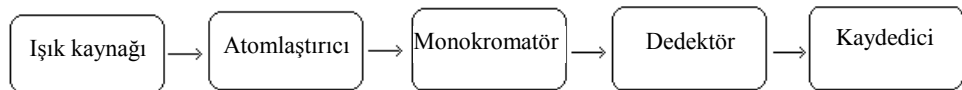
$$N_i/N_o = (P_i/P_o) e^{-(E_i/kT)} \quad (2.11)$$

Eşitlikte;  $k = 1,38 \times 10^{-16}$  J s (Boltzmann sabiti),  $T$  : Sıcaklık (K),  $E_i$  : Uyarma için gereken enerji,  $N_i$  : Uyarılmış düzeydeki atom sayısı,  $N_o$ : Temel düzeydeki atom sayısı,  $P_i$  ve  $P_o$  : İstatistiksel faktörlerdir.

Uyarılmış durumdaki atom sayısı temel durumdaki atom sayısından oldukça düşüktür. Enerji düzeyleri arasındaki geçişler seçim kuralları ile sınırlıdır. Çok sayıda uyarılmış hal mümkün olduğu için bir atom farklı dalga boylarında absorpsiyon yapar; absorpsiyon şiddeti büyük olan analizde kullanılır. Temel düzeyden ilk uyarılmış düzeye geçişe **rezonans geçiş** denir; rezonans hat en şiddetli absorpsiyona sahiptir. Duyarlığı yüksek element atomları analizlerinde analitin rezonans hattı kullanılır.

Lambert-Beer yasasına göre, absorpsiyon yapabilecek türlerin bulunduğu bir ortama  $I_o$  şiddetinde gelen ışının şiddeti absorplanma sonucu azalır ve ışın ortamı  $I$  şiddetinde terk eder.  $\log I_o/I$  absorpsiyon (A) olarak tanımlanır;  $A = \log I_o/I = \epsilon bC$ 'dir. Absorpsiyon, derişim ve ışığın geçtiği yol ile doğru orantılıdır. AAS ile bu temel bilgiden yararlanılarak atomik türlerin nicel tayinleri yapılır.

Atomik spektroskopisi yalnızca elektronik geçişler üzerine kurulmuştur. Moleküler spektroskopidekinden farklı olarak absorpsiyon ve emisyon çizgileri görülür. Bir diğer farklılık atomik spektroskopide analitin serbest atomlarına dönüştürülmesi gerekliliğidir. Katı, sıvı veya çözeltilideki analitin serbest atomlarına dönüştürülmesine **atomlaştırma** denir. En yaygın kullanılan iki teknik alev ve elektrotermal atomlaştırmadır; az kullanılsa da başka teknikler de vardır.



Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi şeması

### 2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi [23-27]

Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri; kararlı bir **ışık kaynağı**, absorpsiyon hücresi denilen ve numuneyi atomlarına ayırıştırmak için kullanılan bir **atomlaştırıcı**, ölçülecek ışımın spesifik dalga boyunu seçebilmek için **monokromatör**, bir **dedektör** ve **kaydedicidir** (Şekil 2.1). Atomik absorpsiyon aygıtları tek ışık yollu ve çift ışık yollu olmak üzere iki çeşittir. Çift ışık yollularda tek ışık yollulardan farklı olarak ışık kaynağından çıkan ışın bir bölücüyle ikiye bölünür; biri önce atomlaştırıcıya sonra monokromatöre yönlendirilir; diğeri ise referans olarak doğrudan monokromatöre yönlendirilir. Çift ışık yollu aygıtlarda referans ve numune verilerinin oranı kullanılır.

#### 2.3.2.1. Işık kaynağı

AAS'de en yaygın kullanılan ışık kaynağı **oyuk katot lambadır**. Düşük basınçta Ar veya Ne gibi inert bir gazla doldurulmuş, bir anot ve bir katot içeren bir cam silindirdir. Katot incelenen elementin metalinden yapılmıştır; oyuk silindir şeklindedir. Anot genellikle tungsten veya nikel teldir. Katodun karşısında kuvars pencere vardır. Elektrotlar arasına gerekli gerilim uygulanarak inert gaz iyonlaştırılır; katyon haline gelen gaz tanecikleri hızla negatif yüklü katota çarpar; bunun sonucu katodun yapıldığı metalin atom bulutu oluşur. İntert gazın serbest katot atomlarıyla çarpışması ile uyarılmış metal atomları elde edilir; bunlar yeniden temel duruma dönerken katottaki element atomları rezonans dalga boyunda ışımaya yapar.

AAS'de her element için ayrı bir oyuk katot lamba gerekmesi alaşımlardan, metallere arası bileşiklerden veya toz halinde metal karışımlarından çok elementli katotların yapılmasına yol açmıştır. Bu ışık kaynaklarına **çok elementli lambalar** denir. Ancak, özellikle üçten çok element içeren lambalarda her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflaması sorunlarıyla karşılaşılır; sinyal/gürültü oranı azalır; ayrıca kesinlik ve gözlenebilme sınırı da büyür.

Son yıllarda, oyuk katot lambalı LS FAAS'lere bir seçenek olarak tek lambanın kullanıldığı yüksek çözünürlüklü **sürekli ışık kaynaklı** HR-CS FAAS aygıtları geliştirilmiştir. Bunlarda, tayin edilmesi mümkün tüm analitler için gerekli olan tüm dalga boyundaki ışınlar tek lamba ile sağlanabilmektedir. Sürekli ışın kaynağı olarak 185-900 nm arasında şiddetli ışın yayınlayan Xe ark lambası kullanılmaktadır. Bu aygıtla, tek lamba kullanılarak ardı ardına alevli ve hidrürlü sistemde çoklu element tayinleri mümkün olabilmektedir. Sahip olduğu detektör sistemiyle alınan dalga boyuna/piksele karşı absorpsiyon spektrumunda analitik hattın 0,3 nm'lik alan içerisindeki çevresi görüntülenebilmekte; böylece yöntem geliştirmede spektral girişimler belirlenebilmektedir. Sürekli ışın kaynaklarında element tayinlerinde kaynaktan gelen ışının emisyon hattının, analitin absorpsiyon hattından daha geniş olması sebebiyle analit iyonlarının gelen ışının çok az bir kısmını absorplaması sorunu, günümüzde yüksek çözünürlüklü double-echelle monokromatörler geliştirilmesiyle çözümlenmiştir. Yüksek çözünürlüğe sahip bu monokromatör analitin absorpsiyon hattını net bir şekilde ayırabilmekte ve bunu foto diyet serisine sahip yüksek UV duyarlı CCD (charge coupled device) dedektöre aktarabilmektedir. HR-CS FAAS ile 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.

AAS de kullanılan bir diğer ışık kaynağı da **elektrotsuz boşalım lambalarıdır**. Bu lambaların ışık şiddeti oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat yüksektir; ayrıca ısınma süresi kısa, kararlılığı iyi, vakum UV bölgede kullanılabilir. Elektrotsuz boşalım lambalarında şiddetli bir radyo-frekans veya mikro dalga ışınının sağladığı alan ile atomlar uyarılır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen eser element analizleri için elektrotsuz boşalım lambaları geliştirilmiştir.

### 2.3.2.2.ATOMLAŖTIRICI VE ABSORBSİYON ORTAMI

AAS, numunedeki analitin atom fazında olmasını gerektiren bir tekniktir. Numune yüksek sıcaklıktaki bir alev veya grafit fırın gibi ısı kaynağı içerisinde atomlaŖtırılır. AtomlaŖtırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere iki gruba ayrılır.

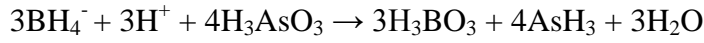
**Alevli AAS (FAAS)**'de örnekteki analitin serbest atomları alevle oluşturulur. Alev bir gaz karışımıyla sağlanır; asetilen-hava, asetilen-nitrözoksit ve hava-hidrojen en çok kullanılanlardır. Alev sıcaklığı iyonlaŖtırmayacak kadar düşük, atom buharları oluşturacak kadar yüksek olmalıdır. Örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleŖtiriciyle püskürtülür. Alev başlığı kısmında çözücü buharlaşır; buharlaşma hızı damlacık büyüklüğü ve çözücü türüne bağlıdır. OluŖan katı tanecikler alev sıcaklığı etkisiyle değişikliklere uğrar; organik bileşikler yanar, inorganik bileşenler ayrışır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimeye girer. Isı enerjisi etkisiyle gaz molekülleri ısıl ayrışma ile atomlarına ayrılır. FAAS'de örneğin çok az bir kısmı yakma başlığına ulaşır ve atomlaŖtırılır; büyük bir kısmı atık olarak atılır. FAAS'de sonuçların tekrarlanabilirliği diğer yöntemlerinkinden daha iyidir.

**Elektrotermal atomlaŖtırıcılar;** grafit fırın olarak da adlandırılır. 1-3 cm boy, 3-8 mm iç çapında silindirik grafit tüplerdir. Atomik buhar ışın yolunda daha uzun kaldığından duyarlılığı alev atomlaŖtırıcıdan fazladır. Bu atomlaŖtırıcılarla çok daha az miktar örnekle çalışılabilir; rezonans hatları vakum UV bölgeye düşen elementlerin analizleri için inert gaz atmosferinde uygun ortam sağlar; alevde sisleşmesi zor viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir; katı numunelerin doğrudan analizi mümkündür. Örnekler katı ise doğrudan grafit fırına yerleŖtirilebilir; sıvı numuneler 5-50 µL aralığında grafit fırın içine enjekte edilir. AtomlaŖtırma üç basamakta gerçekteşir. Önce grafit tüp 110 °C sıcaklığa ısıtılır ve numune kurutulur. Sonra küllleme basamağına 350-1200 °C geçilir; numunedeki organik bileşenler CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüŖtürülürken, anorganik bileşenler buharlaŖtırılır. Grafit tüp üzerinden ve içerisinden Ar gibi inert bir gaz geçirilerek hem tüpün oksitlenmesi önlenir hem de gaz fazına geçen bileşenler ortamdaki uzaklaŖtırılır. En son basamakta sıcaklık hızla 2000-3000 °C'ye arttırılarak atomlaşma sağlanır. Üstünlükleri yanında



elektrotermal atomlaştırıcıların ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirmesi ve daha pahalı sistemler olmaları gibi dezavantajları söz konusudur.

Arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut, kurşun ve germanyum gibi oldukça toksik elementlerin düşük derişim değerlerinde tayin edilmeleri amacıyla **hidrür oluşum tekniğı** geliştirilmiştir; bu elementlerin atomlaştırıcıya gaz halinde verilmesini sağlar. Hidrür oluşturmak için elementlerin asitlendirilmiş çözeltisi % 1'lik sulu sodyum borhidrür çözeltisine ilave edilir; oluşan uçucu hidrür inert bir gaz yardımıyla kuvarstan yapılmış atomlaştırıcıya taşınır; atomlaştırıcıda hidrür bozularak analitin nötral atomları oluşur.



Civa ise **soğuk-buhar yöntemi** adı verilen ve  $\text{SnCl}_2$  ile elementel cıvaya indirgendiğı yöntemde inert gaz yardımıyla cihazın optik yolu üzerinde yerleştirilmiş ve ısıtılmamış gözlem tüpüne taşınarak tayin edilir.

### 2.3.2.3. Monokromatör

Tüm spektroskopi aygıtlarında olduğu gibi AAS'de de monokromatör analitin rezonans hattını ışık kaynağının yaydığı diğer hatlardan ayırmada kullanılır. Ancak AAS'de diğer spektrometrelerden farklı olarak monokromatör atomlaştırıcıdan sonra yerleştirilir. Işık kaynağı olarak kullanılan oyuk katot lamba monokromatik ışımaya yapar ve örnek içindeki atomlar bu ışımı absorplar. Ancak atomlaştırıcı içinde oluşabilecek farklı dalga boyundaki ışımaların ve absorpsiyonların dedektöre ulaşmaması için monokromatör atomlaştırıcıdan sonra yerleştirilir. Monokromatör, genelde ışımın girdiğı bir aralık, toplayıcı bir mercek, aynalar ve bir çıkış aralığından oluşur. AAS'de monokromatör olarak filtre, prizma veya grating kullanılır.

#### 2.3.2.4. Dedektör

AAS’de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde dedektör olarak fotoçoğaltıcılar kullanılır. Bunlar ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizili bir seri dinot ve en sonda bir anottan oluşur. Fotoçoğaltıcının kullanılacağı spektral aralık katot üzerinde ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Katot kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır; monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır; bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem diğer dinotlar üzerinde elektron sayısı katlanarak sürer. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektrik sinyaline çevrilmiş olur.

#### 2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler [23-27]

Örneğin referans maddeye göre farklı her türlü davranışına girişim denir. AAS’de nicel tayinler, örnek derişimi standartlarla karşılaştırılarak bulunduğu için bağıl bir yöntemdir; numunenin standarttan farklı olması girişimlere yol açar. Nedenlerine bağıl olarak girişimler kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişim olarak gruplandırılır. Fiziksel-kimyasal girişimler birim hacimde oluşan temel düzeydeki atom sayısını; zemin-spektral girişimler ise doğrudan sinyali etkiler.

**Kimyasal girişimler;** analitin nicel olarak atomlaşmasını önleyen bileşik oluşumu şeklinde tanımlanır. Analitin analiz sıcaklığında buharlaşmayan bileşiği oluşması veya oluşan analit atomlarının diğer atomlarla tepkime vererek absorpsiyon uygunluklarını kaybetmesi şeklinde ortaya çıkar. Alev sıcaklığı yükseltilecek veya yakıt oksidant oranları değiştirilerek bu girişim önlenebilir; kimyasal girişime neden olan bileşenle daha kararlı bileşik oluşturacak bir madde de ortama eklenebilir.

**Fiziksel girişimler;** viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerin örnek ve standart çözeltilerde farklı olmasından kaynaklanır. Özellikle alev atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülür; elektrotermal atomlaştırıcılarda sisleştirme olmadığından bu girişimler gözlenmez. Örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri benzetilerek bu girişim önlenir; standart ilavesi de kullanılır.

**İyonlaşma girişimi;** yüksek sıcaklıklarda analit elementinin bir miktar iyonlaşması, temel düzeydeki toplam atom sayısının azalması sonucu oluşur. Duyarlılığın azalmasına neden olur. Bu girişimler atomlaşma daha düşük sıcaklıkta yapılarak veya örneğe ve standartlara iyonlaşma enerjisi düşük (K, Li gibi) başka element eklenerek ortamdaki elektron miktarının artırılması yoluyla önlenir.

**Spektral girişimler;** analit atomunun absorpsiyon dalga boyunun atomlaştırıcıdaki başka atom, molekül ve radikallerin dalga boyu ile çakışması sonucunda ortaya çıkar: analit miktarı olduğundan fazla bulunur. Spektral girişimleri önlemek için analiz dalga boyundan farklı bir dalga boyunda çalışılabilir.

**Zemin girişimi;** moleküler absorpsiyon ve ışın saçılması kaynaklıdır. İlkinde, çalışılan dalga boyunda atomlaştırıcıdaki ayrışmayan molekül ve radikallerin ışığı absorplamasıyla spesifik olmayan ışık kayıpları oluşur. Işın saçılması ise atomlaşma süresince oluşabilen küçük boyutlu taneciklerin (katı partiküller, sis damlacıkları) oyuk katot lambasından gelen ışığı saçmaları şeklinde gerçekleşir.

Zemin absorpsiyonları fırında daha fazladır; grafit fırınlı AAS'lerde analizlerde zemin düzeltme her zaman gerekir. Alevli çalışmalarda ise zemin absorpsiyonu az görüldüğünden düzeltmeye her zaman gerek duyulmaz. Zemin girişiminin ortadan kaldırılması için önerilen yöntemler çift-hat yöntemi, sürekli ışın kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemidir.

Sürekli ışın kaynağı ile zemin girişimi düzeltilmesi yönteminde spektrometreye oyuk katot lambanın yanında geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışına yapabilen döteryum veya halojen lamba yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaptığı ışınlar bir ışın bölücü yardımıyla atomlaştırıcıya ardarda ulaştırılır.

#### 2.3.4. AAS'de Analitik Uygulamalar [23-27]

Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel ölçüm ilkesi, ışığın absorplanan miktardan analitin derişiminin belirlenmesidir. Çeşitli etkiler nedeniyle derişim ölçümleri doğrudan absorpsiyon miktarındaki düşüştan yapılmaz; bunun yerine **kalibrasyon eğrisi ölçümü** ve **standart ilave yöntemi** gibi iki farklı yaklaşımla ölçümler gerçekleştirilir. İlki daha yaygın kullanılır. Bu teknikte, derişimi belirli standartların absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek absorpsiyon eğrisi çizilir. Sonra analit için absorbans değeri bulunur ve çizilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla miktar tayini yapılır. Kalibrasyon eğrileri, analitin yaklaşık derişimini kapsayacak en az üç farklı derişimde hazırlanmış standartların ölçülmesiyle çizilir.

İkinci yaklaşım standart ilave yöntemi, özellikle fiziksel girişimleri ortadan kaldırmak için kullanılan, standart çözeltiler ve numune bileşimini benzetmek için uygulanan bir yöntemdir. Bu teknikte, analit çözeltisinin aynı belirli hacimleri alınarak, bunlara standart çözeltisinden artan miktarlarda ilave edilir; sonra çözücü kullanılarak hacim belirli değerlere tamamlanır. Çözeltilerin absorbansı ölçülür; ilave edilen standart çözeltinin son çözeltideki derişimleri yatay, ölçülen absorbans değerleri dikey ekseninde olacak şekilde grafiğe geçirilir. Ölçüm değerlerinin birleştirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisi orijin doğrultusunda uzatılır; dikey eksen kestiği noktanın değeri analitin çözeltideki derişimini verir.

AAS'de en yaygın kullanılan çözücü sudur; suyun deiyonize edilmiş olması gerekir. Katı numunelerin çözülmesinde kullanılan asitlerin metal safsızlıklar içermemesi gerekir. Standart çözeltiler için saflığı yüksek katılar kullanılmalı ve öncelikle stok standart çözeltisi hazırlanmalıdır. Daha düşük derişimdeki standartlar stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmalıdır. Stok standart çözeltiler ticari olarak hazır şekilde de satılmaktadır.

#### 2.3.4.1. Gözlenebilme sınırı

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı (LOD); belirli bir güven seviyesinde tayin edilebilen en küçük analit derişimi sınırı olarak kabul edilir. Bu gözlenebilme sınırı analitik sinyal büyüklüğünün tanık sinyalindeki istatistiksel sapma oranına bağlıdır. Bir analitik ölçümde derişim çok küçük ise tanık ile aynı değerde sinyal alınır. Gittikçe artan derişim belirli bir değerde tanığa göre önemli bir fark yapar. Bu derişim değerine gözlenebilme sınırı adı verilir. Derişim veya miktar olarak gösterilen gözlenebilme sınırı (LOD) gerçek anlamda güvenli kabul edilebilen en küçük ölçüm olan  $X_L$ 'den türetilir.  $X_L$  değeri ise:

$$X_L = X_{bl} + k \cdot S_{bl}$$

Bu eşitlikte  $X_{bl}$  ve  $S_{bl}$  sırası ile tanık ölçümlerin ortalaması ve standart sapmasıdır.  $k$  ise belirlenen güven aralığına göre seçilen sayısal faktördür ( $k=3$ ). Gözlenebilme sınırı, bu  $X_L$  değerine karşılık gelen derişim olarak analitik eğriden elde edilir.

#### 2.3.4.2. Tayin sınırı

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır LOD değerini bazen 5, bazen de 10 kat olarak alınır ki bu değere tayin sınırı (limit of quantitation, LOQ) adı verilir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma (BSS) değeridir. Sağlıklı tayinler için en az LOQ kadar bir derişim gereklidir.

Tayin sınırı (LOQ) kullanılan alet ile belirlenebilen minimum derişim değeridir. Gözlenebilme sınırı, boş çözelti ölçümlerinin standart sapmasının 3 katı olarak ( $3S$  ile ) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimlere güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağlı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Bu değer tayin sınırı olarak adlandırılır.

#### 2.3.4.3. Çalışma aralığı

Ölçüm sinyalinin derişimle doğrusal olarak değiştigi aralığa çalışma aralığı denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Çoğu yöntem için çalışma aralığı, tayin sınırı (LOQ) ile bükülmenin başladığı noktanın arası olarak kabul edilir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için çalışma grafiğinin doğrusal olması gerekir.

#### 2.3.4.3. Doğruluk ve kesinlik

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir; mutlak veya bağıl hata terimleriyle ifade edilir. Kesinlik ise, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir; genellikle standart sapma ile verilir.

### 2.4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Birlikte çöktürme tekniğı uzun yıllardır doğal sular, arıtılmış atık sular, yüksek saflıkta metaller, jeolojik ve biyolojik maddeler gibi değişik tür örneklerdeki eser elementlerin ayrılması-zenginleştirilmesinde geniş uygulama alanı bulmuştur. İnorganik ve organik çöktürücüler kullanılarak gerçekleştirilen çok sayıda birlikte çöktürme yoluyla ayırma-zenginleştirme ve nicel analiz çalışmaları Çizelge 2.2. ve Çizelge 2.3'te verilmiştir [21].

Deniz suyundaki Al(III), Cr(III), Fe(III), Tl(I), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(IV) ve Pb(IV) iyonları çöktürücü olarak galyum hidroksit kullanılmak suretiyle birlikte çöktürme yoluyla zenginleştirilmiş; ICP-AES ile nicel tayinleri yapılmıştır [28].

Çöktürücü olarak Cu(I)tiyosiyanat kullanılarak birlikte çöktürme yoluyla eser elementlerin önderiştirmesi ve ardından nicel analizleri gerçekleştirilmiştir [29].

Çöktürücü olarak Magnezyum hidroksit kullanılmak suretiyle birlikte çöktürme yöntemiyle değişik su örneklerinde germanyum zenginleştirilmesi ve nicel tayini yapılmıştır [30].

Yüksek oranda tuz içeren örneklerde eser düzeylerde bulunan Cu(II), Fe(III), Pb(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Bi(III) ve Cr(III) iyonlarının zenginleştirilmesi için birlikte çöktürme yöntemi geliştirilmiş; şelat yapıcı olarak dietilditiyokarbamat, taşıyıcı element olarak kobalt iyonu kullanılmış; nicel tayinler FAAS kullanılarak yapılmıştır [31].

Lantanyum hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak Co metalinde As, Fe ve Ti eser elementlerinin nicel tayini yapılmış, gözlenebilir sınırları 0.06 ile 0.6  $\mu\text{g g}^{-1}$  arasında bulunmuştur [32].

Toprak ve sedimentte bulunan Cu(II), Co(II), Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) eser metallerinin Ce(IV)hidroksit çöktürücüsü ile pH 10,5'te birlikte çöktürülmesi ve FAAS ile nicel tayinleri gerçekleştirilmiştir. Katı faz özütlemesine dayalı ikinci bir zenginleştirme yöntemi de aynı örneklere uygulanmış; yapılan karşılaştırmada sonuçların uyumlu olduğu gösterilmiştir [33].

Model sulu çözeltilerdeki Cu, Fe, Pb, Ni, Co, Mn, Cd ve Cr gibi eser elementlerin birlikte çöktürme yöntemiyle zenginleştirilmesi koşulları belirlenmiş; taşıyıcı olarak Ce(IV) hidroksit; çökeltilerin elüsyonunda derişik nitrik asit kullanılmış; pH'ın etkisi, taşıyıcı Ce(IV) miktarı etkisi, çökelti bekletilme süresinin etkisi ve numune hacmi etkisi incelenmiştir. Ölçümler AAS ile yapılmıştır [34].

Üre, sediment ve diyaliz çözeltilerindeki Cu(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II) ve Cr(III) iyonlarının Samaryum hidroksit kullanılarak birlikte çöktürme yoluyla zenginleştirilmesi ve AAS ile nicel tayinleri yapılmıştır [35].

Co(II), Ni(II) ve Cu(II) matrislerinde bulunan Fe(III), Pb(II) ve Bi(III) iyonlarının pH 3'te İtriyum fosfatla çöktürülerek ayrılması ve ICP-AES ile nicel tayinleri gerçekleştirilmiştir [36].

Çöktürücü olarak Disporsiyum hidroksit kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle doğal su ve sofrta tuzlarındaki Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Mn(II) gibi bazı elementlerin zenginleştirilmesi yapılmıştır. Çalışma pH'ı 11 olarak belirlenmiş, zenginleştirme faktörü 250 bulunmuş, tayinler grafit fırınlı AAS ile gerçekleştirilmiştir [37].

Cu(II)-8-hidroksikinolin sistemi kullanılarak doğal sular ve bazı gıda örneklerindeki Co(II) ve Mn(II) iyonlarının ayrılması-zenginleştirilmesi, FAAS ile nicel tayinleri yapılmıştır. Yöntem toprak ve çay örneklerine de uygulanmıştır [38].

Cu(II)-rubeanik asit çöktürme sistemini kullanılarak çevresel örneklerdeki eser düzeyde Pb(II), Fe(III), Cd(II), Au(III), Pd(II) ve Ni(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile nicel tayinleri gerçekleştirilmiştir. Yöntem, göl suyu, çeşitli toprak ve sediment örneklerine de uygulanmıştır [39].

Sofra tuzlarında yapılan çalışmalarda 27 eser element (Be, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu) İndiyum fosfat ile birlikte çöktürölüp, ICP-AES ile tayin edilmiştir [40].

Tekstil ürün ve atıklarında Cu, Ni, Fe, Co, Cd, Zn, Au, Cr, Bi ve Mn gibi eser elementlerin birlikte çöktürme ile zenginleştirilmesi ve nicel analizi için yapılan bir proje çalışmasında şelatlaştırıcı olarak HMA-HMDTC çözeltisi kullanılmış; oluşan çökelti sellüloz asetat membran filtre ile ayrılmıştır. Analiz koşulları önce model çözeltiler ile optimize edilmiştir [41].

Çöktürücü olarak Erbiyum hidroksit kullanılmak suretiyle çevresel örneklerdeki bazı ağır metallerin birlikte çöktürülmesi ve ardından alev atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayini yapılmıştır [42].



Bazı örnekler içindeki kurşun ve demirin alev atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edilebilmesi için birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak bir önderiştirme yapılmıştır [43].

Eropyum hidroksit çöktürücüsü kullanılarak birlikte çöktürme yoluyla eser metallerin zenginleştirilmesi ve alev atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayini gerçekleştirilmiştir [44].

Çevresel örneklerdeki metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir çoklu element birlikte çöktürme tekniği geliştirilmiştir [45].

Bir doktora çalışmasında birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi ile bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmeleri, tayinleri ve sonuçlarının karşılaştırılması yapılmıştır [46].

Ağır metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir çoklu element birlikte çöktürme tekniği geliştirilmiş; alev atomik absorpsiyon spektrometresiyle nicel tayinler yapılmıştır [47].

Doğal su örneklerindeki kromun türlemesi için Talyum hidroksitin çöktürücü olarak kullanıldığı yeni bir birlikte çöktürme tekniği geliştirilmiştir [48].

Bir doktora tezi çalışmasında seryum hidroksit çöktürücü olarak kullanılmak suretiyle birlikte çöktürme yöntemiyle eser elementlerin zenginleştirilmesi ve türlemesi yapılmıştır [49].

**Çizelge 2.2.** Eser Elementlerin İnorganik Çöktürücülerle Birlikte Çöktürülmesi [21]

Çöktürücüler	Eser elementler	Numune, deneysel koşullar, açıklamalar
<b>Hidroksitler</b>		
Al(III)	Cr(III), Cr(VI), Mo, W Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Th, Tm, Yb, U Th, U Li	<b>Doğal sular:</b> Nicel çöktürme, Cr(III) (pH 5-9), Mo (pH 4-5), W (pH 6-8), Cr (VI) (pH 5-6, ancak nicel değil) <b>Kaplıca- krater suları:</b> 2 dm <sup>3</sup> numuneye 10 mg Al eklenir, kaynama sıcaklığında, pH 6.5-7.5, % 14 NH <sub>3</sub> ile Al çökeltisi gerçekleştirilir. <b>Kaplıca ve krater suları:</b> 1 dm <sup>3</sup> numuneye 25 mg Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> eklenir, pH 7-8, %14 NH <sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak. <b>Jeotermal sular:</b> pH >12.5-13'de, uzun süre karıştırılmalıdır. Geri kazanım verimi Ca iyonları ve polimerize silisin uzaklaştırılmasıyla artar.
Be(II)	As P	<b>Yüksek saflıkta demir çelik:</b> 1 g numune HNO <sub>3</sub> ile çözündürülüp, EDTA (matrix maskeleyici) varlığında ortama 5cm <sup>3</sup> BeSO <sub>4</sub> (1 mg Be/cm <sup>3</sup> ) eklenir, As elementi Be(OH) <sub>2</sub> ile BeNH <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub> şeklinde birlikte çöktürülür. 1.0 ve 3.5 mol L <sup>-1</sup> arasında HCl ile 1.0 µg g <sup>-1</sup> As için yaklaşık %13 RSD ile etkin geri kazanım elde edilir. Tayin limiti 0.3 µg g <sup>-1</sup> katı numunedir. <b>Yüksek saflıkta demir çelik:</b> As ile benzer süreç. Birlikte çökme geri kazanımı % 98.7. P elementinin Mo-mavisi spektrometrisi için arsenik çözeltiden AsBr <sub>3</sub> şeklinde uzaklaştırılır.
Bi(III)+In(III)	Co, Cu, Fe, Mg, Ni	<b>Yüksek saflıkta Ti metali:</b> 0.5 g numune 6 mol L <sup>-1</sup> HCl (20 cm <sup>3</sup> ) +HF (0.5 cm <sup>3</sup> ) içinde çözündürülür. Sırasıyla 10 mg ve 20 mg Bi(III) ve In(III) eklenir. 4 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> eklenmesinden sonra 7.5 mol L <sup>-1</sup> NaOH ile pH 9.5 yapılır (Mg için pH>11). Bekleme süresi 30-60 dakika. Tüm metaller için etkin geri kazanım. RSD: %0.22, %0.28, %2.8, %0.05 ve %0.84 sırasıyla. Tayin limiti: Co, Cu, Fe, Mg, Ni için sırasıyla 0.10, 0.5, 1.8, 0.08, 0.36 µg g <sup>-1</sup> .
Fe(III)	Cd, Co, Eu Mo Cr(III), Cr(VI) Cr(III) As, Cr, Ge, P, Sb, Se, Te, W Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	<b>Deniz suyu:</b> Radionüklid düzeylerinde birlikte çöktürme verimi. Cd (pH 9.0'da %85, Fe 35 mg dm <sup>-3</sup> ), Co (pH 9.0'da %95, Fe 35 mg dm <sup>-3</sup> ), Eu (pH 9.0'da yaklaşık %100, Fe 10 mg dm <sup>-3</sup> , pH 6.0-9.0, Fe 35 mg dm <sup>-3</sup> ). <b>Deniz suyu:</b> 500 cm <sup>3</sup> numuneye 9 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1.0 cm <sup>3</sup> ) ve 0.1 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>3</sub> (3.0 cm <sup>3</sup> ) eklenir. pH 4.0'te Mo için yaklaşık % 96.5 birlikte çökme verimi; bu verim artan pH değeri ile azalır. <b>İdrar:</b> pH 10'da Cr(VI) çözeltide kalırken Cr(III) çökelti oluşturabilir bulunmuştur. Cr(VI) yalnızca pH 4-7'de birlikte çöktürülebilir. <b>Deniz suyu:</b> 2 dm <sup>3</sup> numuneye 4 cm <sup>3</sup> 2 mol L <sup>-1</sup> HCl, 4 mg Fe(III) eklenir, 50-60°C sıcaklığa ısıtılır, yaklaşık pH değerini 7.5 yapmak için çözeltiye 60 cm <sup>3</sup> borat tamponu (1 dm <sup>3</sup> te 19.07 g borat+4 g NaOH) eklenir. Cr için geri kazanım 0.4 µg dm <sup>-3</sup> derişimde >%99, kesinlik ±0.02 µg dm <sup>-3</sup> . <b>Su numunesi:</b> Optimum pH aralıkları Sb ve Se için 5-7, As ve W için 5-8, Cr, Ge ve Te için 5-10, P için 6-7. Ön derişirme faktörleri Se hariç tümü için 50, Se için yalnızca 5. <b>Doğal sular:</b> 200 cm <sup>3</sup> numuneye 2 mg Fe(III) eklenir, pH değeri 9'a ayarlanır (NaOH ile). Tayin limiti yaklaşık 1 µg dm <sup>-3</sup> . ICP-AES kullanılır.

**Çizelge 2.2. Devamı**

<b>Çöktürücüler</b>	<b>Eser elementler</b>	<b>Numune, deneysel koşullar, açıklamalar</b>
	Se	<b>Deniz suyu, silikatlar, deniz canlıları:</b> 5 dm <sup>3</sup> deniz suyuna 20 mg Fe(III) eklenir, pH 5-6 yapılır. 2 saat sonra diğer 20 mg Fe(III) çözeltiye eklenir, pH sulu NH <sub>3</sub> ile 4-6 yapılır. 0.5 µg Se dm <sup>-3</sup> için RSD %6.0.
	V	<b>Deniz suyu, doğal su, biyolojik maddeler, sedimentler, kayalar:</b> 3 dm <sup>3</sup> deniz suyuna 15 cm <sup>3</sup> 1.0 mol L <sup>-1</sup> HCl ve 30 mg Fe(III) eklenir; pH sulu NH <sub>3</sub> ile 4-6 yapılır. Çökelti 10-20 cm <sup>3</sup> 2 mol L <sup>-1</sup> HCl içinde çözülür. Deniz suyu için varyasyon katsayısı %2.8, silikat kayaları için %1.3, deniz bitkileri için %2.5. 1.8 µg V dm <sup>-3</sup> için nicel geri kazanım gerçekleştirilir.
	Ag, Cd, Ce, Cr, Cs, Er, Eu, Gd, La, Mn, Rb, Sr, Yb, Zn	<b>Düşük seviyeli atık çözelti:</b> pH etkisi incelenmiş. Cs <sup>+</sup> ve Rb <sup>+</sup> sopsiyonlarının kuvvetle pH-bağlı olmadığı, ancak birlikte çökelmenin düşük (%20) olduğu belirlenmiştir. Nicel geri kazanımlar Ag (pH>8), Cd, Mn, Zn (pH~10), Cr(III) (pH 9-10), Ce, Er, Eu, Gd, La, Yb (pH~10), Sr (pH 11-11.5, %65). Taza çöktürülmüş Fe(OH) <sub>3</sub> radionüklitlerin decontaminasyonunda kullanılabilir.
	Te	<b>Saç:</b> 2-4 g numune HCl +HClO <sub>4</sub> karışımıyla parçalanıp, duman çıkana kadar ısıtılır. Sonra Tellürü Te(IV) e indirmek için 20% HCl ile kaynatılır. 5 mg Fe(III) eklenip, pH değeri 9'a ayarlanır ve santrifüjlenir. Çökelti 3.3 cm <sup>3</sup> der. HCl ile çözülür, sonra 10 cm <sup>3</sup> hacmine seyreltilir. 0.2 µg Te için geri kazanım %96.2±2.4'dir.
Ga(III)	Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Pb, Ti, Y, Zn	<b>Deniz suyu:</b> 1 dm <sup>3</sup> deniz suyuna 5 mg Ga yavaşça eklenir. NaOH ile pH 9.0'a ayarlanır, 24 h beklenir. Çökelti suyla yıkanır (Na, Mg, K, Ca uzaklaştırma), 2.5 cm <sup>3</sup> 1 mol L <sup>-1</sup> HCl ile çözülür, 5 cm <sup>3</sup> hacmine seyreltilir. 200-kat derişim elde edilir. Söz konusu elementler Al, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Ti, Y, Zn. As(III), Cd, Pb (<%90, pH 10) için pH 9.0'da nicel geri kazanımlar elde edilir.
In(III)	Cu, Fe, Ni	<b>Ti</b> alışımlı: 0.2 g örnek HCl'de çözülür, Ti elementini maskeleyen için 3 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> eklenir. 10 mg In(III) eklenir, NaOH ile pH 9.0 yapılır. pH 8.5-9.0'da %100 geri kazanım, tayin limitleri Cu 0.8, Fe 8.1, Ni 1.4 µg g <sup>-1</sup> alışımlı.
	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb	<b>Doğal sular:</b> 100 cm <sup>3</sup> numuneye 10 mg In(III) eklenir, pH 9.5 yapılır. Çökelti santrifüjlenir, 1 cm <sup>3</sup> 2.5 mol L <sup>-1</sup> HBr'de çözündürülür. Tümü nicel birlikte çöktürmedir. Tayin limitleri GF-AAS için Cd 0.003, Cu 0.02 µg dm <sup>-3</sup> .
La(III)	As, Bi, Sb, Se, Te	<b>Mo</b> metali: 1 g Mo 2 cm <sup>3</sup> der. HNO <sub>3</sub> +6 cm <sup>3</sup> der. HCl karışımında çözündürülür. 50 mg La ve az miktar süzgeç kağıda hamuru çözeltiye eklenir. NaOH ile pH 10.0 yapılır. Süzmeden sonra, çökelti dört kez 2 cm <sup>3</sup> , kaynar 6 mol L <sup>-1</sup> HCl ile çözülür. Birlikte çöktürme ve çözme tekrarlanır. pH 10.0'da geri kazanımlar (%) her 5 µg için As 96.8, Bi 112.0, Sb 92.4, Se 100.1, Te 106.0.
	Co, Fe, Mn, Ni, Zn	<b>Deniz suyu:</b> 1 dm <sup>3</sup> numuneye 5 mg La eklenip, pH 1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile 9.8'e ayarlanır. Çökelti 80°C sıcaklıkta 30 dak ve sonrasında bir kaç saat bekletilir.

**Çizelge 2.2. Devamı**

<b>Çöktürücüler</b>	<b>Eser elementler</b>	<b>Numune, deneysel koşullar, açıklamalar</b>
Mn(IV)	Bi, Pb, Sb, Sn	<b>Ni</b> matris: Ni 25 cm <sup>3</sup> (1+1) HNO <sub>3</sub> ile çözündürülüp, (1+1) sulu NH <sub>3</sub> ile pH 2-3'e ayarlanır. 0.008 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> ile hacim 200 cm <sup>3</sup> yapılır. Asit varlığında 2 dak kaynatılır, 30 dak bekleme soucu MnSO <sub>4</sub> +KMnO <sub>4</sub> 'den MnO <sub>2</sub> oluşur. Çökelti 50 cm <sup>3</sup> 10 mol L <sup>-1</sup> HCl muamele edilir. Her 1-100 µg dm <sup>-3</sup> te 6.5 mg Mn içinde Bi, Sb, Sn için %100 birlikte çökeltme elde edilmiştir, Pb için 30 mg Mn içinde.
	Mo	<b>Deniz suyu, silikatlar, biyolojik maddeler:</b> 1.0 dm <sup>3</sup> suyun pH değeri sey.HCl ile 2'ye ayarlanır. Her birine 2 cm <sup>3</sup> etanol ve ve 1 mol L <sup>-1</sup> KMnO <sub>4</sub> eklenir ve bir gece beklenir. Çökelti SO <sub>2</sub> 'nin doymuş sulu çözeltisinde çözülür. <5 µg dm <sup>-3</sup> deniz suyu düzeyindeki Mo için pH 1.3-5.5 aralığında nicel birlikte çöktürülme.
	Ga	<b>Sulu çözelti:</b> Birlikte çöktürülme koşulları incelenmiş. Ga (0.5-1000 µg) içeren 200 cm <sup>3</sup> çözeltiye 5 cm <sup>3</sup> %5 MnSO <sub>4</sub> eklenir, pH HCl veya H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile 1.5-1.6 yapılır, kaynar çözeltiye yavaşça 2.5 cm <sup>3</sup> 1.25 mol L <sup>-1</sup> KMnO <sub>4</sub> eklenir, 5-7 dak beklenir. Çökelti 8-10 damla %3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> içeren 10 cm <sup>3</sup> %5 HCl'de çözülür. Ga kazanımı yüksek.
	As	<b>Cu, Fe, Ni metalleri:</b> Numune (0.1-2.0 g) 20-30 cm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> (1+1) içinde çözülür, sulu NH <sub>3</sub> (Fe hariç) ile pH 1.0-2.0 yapılır. 60 mg KMnO <sub>4</sub> +10 mg Mn(II) eklenerek As birlikte çöktürülür, çökelti (HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) karışımında çözülür. Tayin limiti 20 ng cm <sup>-3</sup> .
Te(IV)	Se	<b>Yüksek tuz oranlı atık su:</b> 100 cm <sup>3</sup> numune (1 mol L <sup>-1</sup> HCl) 5 g hidrazinyum sülfat varlığında 30 dak kaynatılır, sonra ppb düzeyinde Se(IV, VI) 25-500 µg Te(IV) ile nicel olarak birlikte çöktürülür ve tümü nitroselüloz membran filtre (gözenek büyüklüğü 0.2 µm) üzerinde toplanır. Ağır metaller (yüksek düzey) etkileşim yapmaz.
	Ag, Au, Pd, Pt, Rh	<b>Cu, Fe, Ni-cevherleri:</b> 1 g numune kral suyunda (10 cm <sup>3</sup> ) 180° C'de 5 saatte çözülür, çözelti 100 cm <sup>3</sup> e seyreltilir. 10 cm <sup>3</sup> buharlaştırılır, 0.5 mol L <sup>-1</sup> HCl ile yıkanır, Ag Dowex 50 w×8 kolonda tutulur ve 0.5 mol L <sup>-1</sup> HCl ile elüe edilir. Au, Pd, Pt, Rh 2 mol L <sup>-1</sup> HCl içinde 5 mg Te (TeCl <sub>3</sub> ) ve SnCl <sub>2</sub> (%28) eklenerek birlikte çöktürülür.
Th(IV)	Mo	<b>Deniz suyu:</b> 500 cm <sup>3</sup> deniz suyuna (1 cm <sup>3</sup> 9 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 3-4 cm <sup>3</sup> 0.1 mol L <sup>-1</sup> Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> eklenir, pH sulu NH <sub>3</sub> ile 6.0 yapılır ve 30 dak beklenir. Çökelti milipor filtrede toplanır, HCl içinde çözülür. Çökelti verimleri: %99.5 (pH 6.0), %81.5 (pH 7.5), %61.6 (pH 8.5).
Zr(IV)	Bi	<b>Deniz, kaynak ve ırmak suları:</b> Numuneye ZrOCl <sub>2</sub> eklenir, sulu NH <sub>3</sub> ile pH 9.0 yapılır. Çökelti 4 mol L <sup>-1</sup> HCl'de çözülür. 8.8-9.2 pH aralığında, Zr>10 mg'da, >0.5 mg Al, As(III), Cu, Sn etkileşiminde nicel geri kazanım.
	Cd, Cu, In, Pb	<b>Sedimentler:</b> 0.04 g sediment içeren örnek çözeltisine 1 cm <sup>3</sup> ZrOCl <sub>2</sub> eklenir, pH 8.8 yapılır, çökelti 25 cm <sup>3</sup> 4 mol L <sup>-1</sup> HCl'de çözülür. Numune çözeltisindeki 0.01 µg g <sup>-1</sup> In pH 8.4-8.8'de >5 mg Zr ile kantitatif geri kazanılır. Cu ve Pb pH 8.25-9.0'da nicel toplanabilir. 0.05 mg As, Bi Cu tayinine engel olur; 0.05 mg Sn(II), 0.1 mg As(III), Tl(I) Pb tayinine engel olur. Cd için optimum pH 9.0'dur.
	Sb	<b>Deniz suyu, yosunlar, silikatlar:</b> 1 dm <sup>3</sup> su 3 cm <sup>3</sup> 6 mol L <sup>-1</sup> HCl ve 300-400 mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 'a eklenir, 75-85° C'de 1 saat ısıtılır. Soğutup 150 mg ZrCl <sub>4</sub> tamamen çözündürülür; pH 5.0±0.3'e ayarlanır, 90 dak bekletilir. Sb için geri kazanım % 99.2 (pH 3.0), %99.1(pH 5.0), %93.7 (pH 7.5); standart sapma 0.08-0.42 µg dm <sup>-3</sup> için 0.003-0.009.

**Çizelge 2.2. Devamı**

<b>Çöktürücüler</b>	<b>Eser elementler</b>	<b>Numune, deneysel koşullar, açıklamalar</b>
<b>Sülfürler</b>		
Bi(III)	As, Sb, Se	Su numuneleri: 1.2 mol L <sup>-1</sup> HCl çözeltisi içinde birlikte çöktürmeler yapılmıştır. Minimum miktarlar: As(III) 10 ng, Sb(III) 50 ng, Se 20 ng.
Cd(II)	Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, V	BaCl <sub>2</sub> çözeltisi: 1 µg Cr, Fe, Mn, Pb, V, 0.1 µg Cu için birlikte çöktürülme koşulları incelenmiştir. CdS, Na <sub>2</sub> S ile Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 'tan çöktürülmüştür. Optimum koşullar, pH 7-8, BaCl <sub>2</sub> % 15.
In(III)	Co, Cr, Cu, Mn, Zn	Kalsit: 0.3 g numune HF, HNO <sub>3</sub> ve HClO <sub>4</sub> ile çözülmüş, 200 cm <sup>3</sup> 'e seyreltilmiştir. 30 mg In eklenmiş, pH 9.0'a ayarlanmıştır. 0.1 g tiyoasetamid eklenerek In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> çöktürülmüştür. Birlikte çöktürme geri kazanımları her birinin 25 ppm'lik derişimleri için: Co %89.4, Cr %94.5, Cu %88.8, Mn %94.9, Zn %89.1
Pb(II)	Cu	Musluk suyu, demir ve çelik: 30 cm <sup>3</sup> musluk suyu 0.5 cm <sup>3</sup> 6 mol L <sup>-1</sup> HCl ile asitlendirilir. 1.0 mg Pb eklenmesi sonrası H <sub>2</sub> S geçirilerek PbS çöktürülür. Çökelti der. HCl (1 cm <sup>3</sup> ) de çözülür. RSD: 5 µg dm <sup>-3</sup> için %0.7.
<b>Sülfatlar, fosfatlar</b>		
Pb(II)	Cr(III)(VI)	Deniz suyu: 800 cm <sup>3</sup> numuneye Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.2 mol L <sup>-1</sup> 8 cm <sup>3</sup> ) eklenir, pH 3'e ayarlanır, 8 cm <sup>3</sup> Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> damla damla eklenir. Çökelti Nükleporda filtre edilir. pH 3'te yalnızca Cr(VI) PbSO <sub>4</sub> ile birlikte çöker. Diğer 800 cm <sup>3</sup> numuneye 3 cm <sup>3</sup> 0.2 mol L <sup>-1</sup> Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ve 0.2 cm <sup>3</sup> 1 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> eklenir, sulu NH <sub>3</sub> ile pH >6'ya ayarlanır. Hem Cr(III), hem Cr(VI) Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ile nicel olarak birlikte çöker. Deniz suyunda, Pb / PO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> mol oranı Cr (VI)'nın etkin geri kazanımı için 3 olarak tutulmuştur. 0.08 µg dm <sup>-3</sup> Cr tayin edilebilir.
Bi(III)	Am, Cm, Np, Pu	Uygun yükseltgeyici ve indirgeyiciler kullanılarak BiPO <sub>4</sub> ile birlikte çöktürme yoluyla ardışık ayırma: Birlikte çöktürme öncesi K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Ag <sup>+</sup> ilave edilerek Cm(III) iyonu, Am, Np, Pu, U'ın (VI) değerli hallerinden ayrılır. Daha sonra, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH eklenerek Am(III) Np, Pu, U'dan ayrılır. NaNO <sub>2</sub> eklenerek Pu(IV) Np ve U'dan ayrılır. En son, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> eklenerek Np(IV) birlikte çöktürülür. Geri kazanımlar: Cm (%98.5), Am (%97.6), Pu (%94.7) ve Np (%96.0).
<b>Florürler</b>		
Ca(II)	Cu, Fe	Yüzey adsorpsiyonunun birlikte çökelmenin temel sebebi olduğu gösterilmiştir. Cu(II) zıt yüklü F- iyonu aşırısı ile birlikte çöktürülür, oysa Fe(III) matrix florürle rekabette FeF <sub>6</sub> <sup>3-</sup> şeklinde birlikte çöker.
	U	Sulu çözelti. 5 cm <sup>3</sup> 1 mol L <sup>-1</sup> Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> numunesine, 30cm <sup>3</sup> 0.3 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> F çözeltisi damla damla eklenir. 0.01 ng dm <sup>-3</sup> U'un birlikte çöktürülmesine uygulanabilir.
	Th	Uranyum cevheri. 1 g numune 50 cm <sup>3</sup> karışım [8 mol L <sup>-1</sup> HCl+0.01 mol L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ] içinde 4 saat süreyle ısıtılarak parçalanır. LaF <sub>3</sub> çöktürmek için çözeltiye 10 mg La taşıyıcı, HF ilave edilir. Çökelti 16 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> ile çözülür. 1 ppm düzeyi için eser <sup>234</sup> Th geri kazanımı ±%12 RSD ile %85'dir.

**Çizelge 2.2. Devamı**

<b>Çöktürücüler</b>	<b>Eser elementler</b>	<b>Numune, deneysel koşullar, açıklamalar</b>
<b>Oksalatlar</b> Ca(II)	La, Lu, Tb  Ce, Pm, Sr, Y	<b>Biyolojik materyaller.</b> Nadir toprak elementlerinin stokiyometri altı çökelmeleri incelenmiştir. $0.0125 \text{ mol L}^{-1}$ Ca(II) içeren $8 \text{ cm}^3$ çözeltiye, $2.0 \times 10^{-7}$ - $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ radyoaktif RE(III) ve $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{CCl}_3\text{COOH}$ - $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ oksalik asit eklenerek pH 2-5'de tümüyle çökelme beklenmiştir. <b>İdrar.</b> $500 \text{ cm}^3$ kuru kül edilmiş. Oluşan tuz %30 $\text{H}_2\text{O}_2$ ile muamele edilmiş, suda çözülmüş, pH 3.0'e (sulu $\text{NH}_3$ ile) ayarlanmış. Çökelti sıcak $\text{HNO}_3$ 'te çözülerek, %70 $\text{HClO}_4$ varlığında ısıtılarak oksalat uzaklaştırılmıştır. Ce(IV)'ü Ce(III)'e indirmek için su ile çözmeyi müteakip kalıntı $\text{H}_2\text{O}_2$ ile muamele edilmiştir. Geri kazanımlar: Ce %87, Pm %89, Sr %100, Y %64.
<b>Tuzlar ve metaller</b> AgCN	Pd	Saf metaller. Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Th, Tl, U, Zn'nun $10^7$ - $10^9$ kat fazla olması durumunda Pd için oldukça yüksek seçicilik. Pd'un birlikte çöktürülmesi etkilenmez. Pd AgCN ile birlikte çöker. RSD %4-16; tayin limiti: $\%10^{-7}$ Pd
As	Se, Te	<b>Jeolojik ve biyolojik numuneler.</b> Numunelerin mineral asitlerle ( $\text{HNO}_3$ + $\text{HClO}_4$ ) parçalanmasından sonra $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ (yaklaşık 1.5 mg As) eklenir. As(III) fosforik asitle $80^\circ\text{C}$ 'de 15 dak sürede elementel As'e indirgenir. Oda sıcaklığında flokülasyonun tamamlanması için 8 saat beklenir. Se ve Te için tayin limiti 0.1 p.p.m.

**Çizelge 2.3.** Eser Elementlerin Organik Toplayıcılarla Birlikte Çöktürülmesi [21]

<b>Toplayıcılar</b>	<b>Eser elementler</b>	<b>Numune, deneysel koşullar, açıklamalar</b>
<b>Organik taşıyıcılar</b>		
$\alpha$ -Benzildioksim ( $\alpha$ -BD)	Ni	Deniz suyu. 500 cm <sup>3</sup> örnekler, 1 mg $\alpha$ -BD, pH~9.5. Bekleme süresi az olabilir. 0.2 ppb Ni bile tayin edilebilir.
Dietilditiyokarbamik asit (DDTCA)	As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn	Su numuneleri. pH 1 ve 11 arasında Ni, Cu tamamen çöktürülebilir. Cd, Fe(III), Pb, Zn pH 1-2'de çökelmeye başlar ancak çökeltme yaklaşık pH 4'te tamamlanır (pH 5 kullanılır). As'in tam geri kazanımı sadece pH 5.0-5.5'ta. Çok saf sular için metal taşıyıcılar kullanılabilir. Fe için sitrat güçlü bir maskeleyicidir.
	Co, Eu, Mn, Zn	Doğal su numuneleri. 250 cm <sup>3</sup> örneğe, 20 cm <sup>3</sup> %2 (w/v) NaDDTC ve 5 cm <sup>3</sup> tampon çözelti (pH 5) eklenir. Birlikte çöktürme kapasitesi : 900 $\mu$ mol L <sup>-1</sup> . Geri kazanımlar (%): Co 97-98, Eu 88-100, Mn 85-98, Zn 82-100.
	Cu, Fe, Hg, Zn	Tuzlu su. 250 cm <sup>3</sup> numuneye, pH 4.0'te 400 mg yeni hazırlanmış NaDDTC ilave edilir.
DDTCA+dibenziliden-D-sorbitol (DBS)	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb, Zn	Endüstriyel atık sular, nehir suyu. Derişim aralığı 1-50 $\mu$ g. pH 5.0-5.5 (asetat tampon). 100 mg NaDDTC, flokulant olarak 17 mg DBS. Mn için %94-100 geri kazanım.
Dietilamonyum N,N'-DDTC	Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb	İçme, atık sular. pH 5.0-5.5'a (asetat tampon) ayarlanmış 500 cm <sup>3</sup> numuneye dietilamonyum N,N'-DDTC ilave edilerek %2'lik yapılır. Geri kazanım aralıkları: Cd %84-94, Cr %86-102, Cu %94-106, Hg %100-108, Ni %99-110, Pb %88-92.
Dibenzilditiyokarbamikasit (DBDTCA)	As(III),(V), Cd, Fe, Zn	Tatlı su. pH 2. 100 cm <sup>3</sup> numuneler, DBDTCA'nın Na tuzunun metanoldeki çözeltisinden 10 mg ilave edilir. As(III) birlikte çöker ancak As(V) çökmez, o da KI+Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ile As(III)'e indirgendikten sonra çöker. As(III) için geri kazanım pH 1-3 aralığında %100, ancak daha yüksek pH değerinde büyük ölçüde düşer. 2-3 mg DBDTCA yeterlidir. Cd, Fe ve özellikle Zn için oldukça yüksek (%87.5) geri kazanımlar elde edilir.
DBDTCA+fenolftalein	Se(IV)	Tatlı su ve deniz suyu. 500 cm <sup>3</sup> numunenin pH değeri 2'ye ayarlanır. DBDTCA'nın Na tuzunun 10 mg'ı ve metanolde fenolftaleinin 100 mg'ı ilave edilir. Fenolftalein olmadan, geri kazanım % 97'dir ancak bekleme azalır. pH <4 olmalıdır. Fenolftalein varlığında bekleme verimi azaltmaz.
Ditizon	Ag, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Pd, Zn	Seyreltik HCl ve HNO <sub>3</sub> çözeltileri. Asit derişiminin düzenlenmesinden sonra, 0.1 g askorbik asit Fe(III)'ü indirgemek üzere ilave edilir, son olarak ditizon eklenir. Geri kazanımlar asit derişimine bağlıdır. (HCl, M, geri kazanım, %) Bi (10 <sup>-2</sup> -5x10 <sup>-2</sup> , 95), Cd (<0.002, 95), Cu (<2, 95), Hg (<1.5, 95), Pb (<0.001, 95), Pd (<1, 95), Zn (3x10 <sup>-4</sup> , ~40)
Ditizon+fenolftalein	Ag, Co	Yüzey suyu. 4 dm <sup>3</sup> su 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi yapılır; yaklaşık 28 mg ditizon ve 300 mg fenolftalein ilave edilir. Fenolftalein çökeltinin oluşumuna yardım eder. pH 1'de yalnızca Ag birlikte çöker. Co nicel olarak pH 6.5-8'de geri kazanılır. Ditizon glacial asetik asitte, fenolftalein etil alkolde.

**Çizelge 2.3. Devamı**

<b>Toplayıcılar</b>	<b>Eser elementler</b>	<b>Numune, deneysel koşullar, açıklamalar</b>
2-Merkaptobenzimidazol (MBI)	Ag, Au, Hg, Sn, Ta	Deniz suyu. pH 1, 3, 5'de geri kazanımlar incelenmiş. 20 dm <sup>3</sup> deniz suyuna (pH 1) 100 cm <sup>3</sup> etanolde 5 g MBI eklenmiş ve 2 gün (0-5°C) beklenmiş. Aşağıdaki pH aralıklarında yüksek geri kazanımlar elde edilmiş: Ag (1-5), Au(1), Hg(1-5) Sn(5), Ta(1-3)
1,2-ikloheksadiondioksim (Nioksim)	Ni	Sulu çözelti. µg düzeyinde Ni'in pH 7.0-9.5'da seçici çöktürülmesi. Co, Cu, Fe'in büyük miktarları Na-tartrat ve Ca-EDTA ile maskelenir. 32 mg nioksim kullanılmış.
8-hidroksikinolinol (Oksin)	Ce, Fe, Pr, Pu Cd, Cu, Mn, Pb, Zn Al	Sulu çözelti. Fe, 8-asetoksikinolinin hidrolizinden üretilen oksin ile birlikte kristalize edildi. Ce, Pr, Pu de nicel geri kazanılmıştır. Deniz suyu. Metal iyonları pH 7.0-8.5 aralığında oksinle (5 cm <sup>3</sup> %2 çözeltisi) 70°C'de 3 saat süreyle tutularak nicel olarak çöktürülmüş. Tayin limitleri (ng dm <sup>-3</sup> ): Cd 1.4, Cu 10, Mn 5, Pb 10, Zn 6. Geri kazanımlar >%98. Sulu çözeltiler. 100 cm <sup>3</sup> örnek, pH 6.8-6.9 (0.07 mol L <sup>-1</sup> fosfat tamponu). 160 mg oksin yavaşça ilave. 1 saat bekleme. Duyarlık 0.1-0.02 ppm.
1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)	Cr(III), Cu, Hg, Mn, Ni, Zn	Deniz suyu. 0.5-4 dm <sup>3</sup> , 20 mg PAN'ın etanol çözeltisi ilave edilip, 70-80°C'de Cu, Ni, Zn için pH 6.5-10'da, Cr(III), Mn için pH~10'da 10 dakika süreyle ısıtılarak metal iyonları çöktürülmüş. Ca'un birlikte çökmesinin azaltılması için pH ~9 olması tercih edilmelidir. Alkali ve toprak alkali metal iyonları etkilemez.
<b>Organik taşıyıcılar</b>	U	Deniz suyu, musluk suyu, parçalanmış biyolojik numuneler. pH 4.5-6.5'da %85-94 geri kazanımla çok etkili birlikte çökme. 1,2-sikloheksilendinitrilotetraasetik asit (CyDTA) maskeleyici madde. Yöntem U için oldukça seçici. Tayin limiti: 500 cm <sup>3</sup> numuneler için 3-4 ng dm <sup>-3</sup> ve 0.5 g biyolojik numuneler için 5 µg kg <sup>-1</sup> .
Tiyonalid (2-merkaptο-N-2-naftilasetamid) +Oksin	As(III), Cu, Sb(III)(V)	Deniz suyu. 0.005-0.25 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . As sadece H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> >0.2 mol L <sup>-1</sup> de As(V) askorbik asitle As(III)'e indirgenerek nicel olarak çöktürülebilir. Total As çöktürülmesi için 0.015 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kullanılmış. 8 cm <sup>3</sup> asetonunda %2 tiyonalid kullanılmış. As hiç bir şekilde birlikte çöktürülemezken Sb ve Cu oksinle pH 6-9'da çöktürülür.
Tetrafenilarsonyumklorür TPAC	<sup>96</sup> TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Sulu perklorat çözeltisi. pH 0.5-13 aralığında geri kazanım sabit. Çökme verimi TPAC ve ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> derişimlerinden oldukça etkilenir. 25°C'de, TPAC >0.02 mol L <sup>-1</sup> de %90 verim elde edilir. Tc(IV)'ün birlikte çökmesi çok düşüktür.



**Çizelge 2.3. Devamı**

<b>Toplayıcılar</b>	<b>Eser elementler</b>	<b>Numune, deneysel koşullar, açıklamalar</b>
<b>Metal+organik taşıyıcılar</b> Fe (DBDTC) <sub>3</sub>	U	<b>Doğal sular.</b> 500 cm <sup>3</sup> örneğe 20 µg Fe(III) ve pH'ı 4.0±0.02'ye ayarlamak için 2 cm <sup>3</sup> 0.1 mol L <sup>-1</sup> KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (pH 4) eklenir. DBDTC (%1, 1 cm <sup>3</sup> ) eklenir, karıştırılır (15 dak), beklenir (15 dak). Tayin limiti 0.4 p.pb.
Fe (TMDTC) <sub>3</sub> (tetrametilenditiyokarbamad)	Cd, Co, Cu, Ni, Pb	<b>Maden suyu.</b> 0.5 mg Fe(III) 200-250 cm <sup>3</sup> örneğe, pH 2-3, CO <sub>2</sub> kaynatılarak uzaklaştırılır, 50 mg TMDTC eklenir. Fe(III) seçimi onun maden suyundaki yüksek derişimine bağlı. Yüksek geri kazanım elde edilmiş %95.
Co(PDC) <sub>3</sub> (pirolidinditiyokarbamat)	Cd, Cu, Ni	<b>Deniz suyu.</b> 100 cm <sup>3</sup> örneklerin pH değerleri 2'ye ayarlanır (6 mol L <sup>-1</sup> HCl). 50 µg Co (CoCl <sub>2</sub> olarak), 10 mg APDC eklenir ve 5 dak kadar beklenir. Çökelti asetonda çözülür.
Pb(PDC) <sub>2</sub>	Co, Cu, Hg	<b>Ölü deniz yüzey suyu.</b> 1 dm <sup>3</sup> örneğe 2.5 mg Pb eklenir, pH 3.6'a ayarlanır ve 20 mg APDC eklenir. Tayin X-ışını floresansıyla.
Al-oksinat veya In-oksinat	Co, Cu, Mo	<b>Parçalanmış tarımsal numune.</b> Al-oksinat Co, Mo'ı mükemmel şekilde geri kazandırır, ancak Cu'ı kazandırmaz. Tiyonalid veya tannik asit veya her ikisinin eklenmesi hem Al- hem In-oksinatların nicel geri kazanımlarınagötürür. 500 cm <sup>3</sup> örneğe 15 mg Al, 500 mg oksin eklenir; pH 4.5'a ayarlanır; 200 mg tannik asit, 20 mg tiyonalid.
Mg-oksinat	Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn Cr(III), Mo, V	<b>Sulu çözeltiler.</b> 100 cm <sup>3</sup> çözeltiliye, pH 9'da 20 mg Mg <sup>2+</sup> , 100-200 mg oksin eklenir. 70°C'de 1 saat süreyle bekleme. Geri kazanımlar (%): 100% dışında Cr (83), Mo (64), V (70). Cr pH 10.5'da % 98 geri kazanılmış.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada, Kırşehir'in değişik bölgelerinden alınan içme ve kullanma suları örneklerindeki zehirleyici olan veya içilebilme özelliğine olumsuz etki eden eser elementlerden bazılarının (Pb, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn v Cr) nicel tayinleri yapılmıştır. Alınan su örneklerinin bir serisinde doğrudan, bir serisinde ise zenginleştirme işlemi yapıldıktan sonra HR-CS FAAS ile tayinler yapılmıştır. Öncesinde zenginleştirme amaçlı uygulanacak birlikte çöktürme yöntemi için en uygun koşullar belirlenmiştir.

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Çalışmada Ahi Evran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya laboratuvarında bulunan düzenek, araç-gereç ve kimyasallardan yararlanılmıştır. Eser element tayinleri Analytic Jena ContraAA 300 (GLE, Berlin, Germany) Model HR CS-FAAS aleti kullanılarak yapılmıştır.

Çalışmada pH ölçümleri ve ayarlamaları için WTW marka 720 model dijital pH metreden yararlanılmıştır. Kullanılan diğer malzemeler; Isıtıcı Manyetik Karıştırıcı, Etüv, Elektronik tartı, Nüve NF 800 Santrifüj cihazı ve Saf Su Cihazıdır.

Cam malzeme olarak değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, ölçü kabı, huni kullanılmıştır. Örneklerin alınması için 1000 mL hacimli kapaklı plastik kaplardan yararlanılmıştır. Bu plastik kaplar deterjanla ve bol suyla yıkandıktan sonra destile deiyonize su ile durulanıp, kurutulmuştur.

##### 3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ce(IV) reaktifi stok çözeltisi ( $500 \text{ mgL}^{-1}$ );  $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $632.55 \text{ g mol}^{-1}$ , Merck) bileşiğinden  $0.2257 \text{ g}$  tartılıp;  $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ HNO}_3$  ile çözülüp hacim  $100 \text{ mL}$ 'ye tamamlanmak suretiyle hazırlanmıştır.

Çalışmada kullanılan metallerin (Pb, Cd, Cu, Mn, Zn, Fe ve Cr) stok çözeltileri ( $1000 \text{ mgL}^{-1}$ ) Merck firmasından temin edilmiştir. Bu stok çözeltilerden 1'er mL alınıp, bir balonjojede toplam hacim 100 mL olacak şekilde  $0,1 \text{ molL}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  ile seyreltilmek suretiyle element derişimlerinin 10'ar  $\text{mgL}^{-1}$  olduğu ara stok çözelti hazırlanmıştır. Model çözeltiler ve kalibrasyon çözeltileri bu ara stok çözeltiden yararlanılarak hazırlanmıştır.

Derişik nitrik asit (der.  $\text{HNO}_3$ ); (Merck) % 65'lik (m/m) olup, yoğunluğu  $1,4 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Derişik nitrik asit çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp, saf suyla seyreltilerek  $1 \text{ molL}^{-1}$  ve  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  derişiminde  $\text{HNO}_3$  çözeltileri hazırlanmıştır.

NaOH çözeltisi ( $1 \text{ molL}^{-1}$ ); analitik saflıktaki katı NaOH 'ten uygun miktarda alınarak saf suda çözülmek suretiyle hazırlanmıştır.

HCl çözeltisi ( $1 \text{ molL}^{-1}$ ); derişik HCl (Merck) % 37'lik (m/m), yoğunluğu  $1,19 \text{ g/cm}^3$  çözeltisinden uygun miktarda alınıp, saf suyla seyreltilmek suretiyle hazırlanmıştır.

Çalışmada, çözeltilerin hazırlanmasında, yıkama ve durulamalarda ultra saf su kullanılmıştır.

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. Su Örneklerinin Alınması

Analiz edilmek üzere, 26 Nisan 2015 tarihinde kentin onyedii değişik yerinden, ikişer adet 1000'er mL içme ve kullanma suyu örnekleri alınmıştır. Şebeke suyu yanında örnekler alınan kuyu suyu ve sokak çeşmeleri suları da gerek içme, gerekse kullanım suyu olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Örnekler önceden temizlenmiş, saf suyla durulanmış ve kurutulmuş, etiketlenmiş PET şişelere alınmıştır. İki seri örnekten birincisi doğrudan eser element tayininde kullanılmıştır.

İkinci seri örnekler ise birlikte çöktürme yöntemiyle eser element zenginleştirilmesi yapılmasının ardından nicel analizlerde kullanılmıştır.

Doğrudan eser element tayini yapılacak su örnekleri alındıktan sonra süzgeç kağıdından (Millipore, pore size 0,45  $\mu\text{m}$ ) geçirilerek olası katı safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ardından asit derişimi yaklaşık %2 (m/v) olacak şekilde (2,2 mL der.  $\text{HNO}_3$  + 97,8 mL su) 100 mL stok su örneği hazırlanmış; bundan 10'ar mL alınmak suretiyle HR CS-FAAS ile ölçümler yapılmıştır. Bu seri örneklerin nicel analizleri kaynaktan alındıktan sonra iki gün içinde yapılmış; bu süre içinde örneklerin ortam koşullarından olumsuz etkilenmeyecek şekilde korunmasına özen gösterilmiştir.

Eser element ayırma-zenginleştirilmesi yapılması ardından nicel analizleri planlanan örnek su serisi de benzer şekilde önce süzgeç kağıdından geçirilerek olası katı safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Sonra bu seri örneklerinden alınan gerekli miktarlara optimizasyon çalışmalarıyla belirlenen en uygun koşullar uygulanmak suretiyle birlikte çöktürme yoluyla zenginleştirme yapılmış; ardından her bir analiz numunesinin son hacmi 10 mL (0,22 mL der.  $\text{HNO}_3$  + 9,78 mL saf su), yani asit derişimi yaklaşık %2 (m/v) olacak şekilde geri alma çözeltisiyle çözümlenerek HR CS-FAAS ile ölçüm yapılacak hale getirilmiştir.

### 3.2.2. Model Çözeltilerle Zenginleştirme Koşullarının Belirlenmesi

İçme-kullanma sularındaki olası düşük derişimlerdeki eser elementlerin nicel tayinlerinin HR CS-FAAS ile yapılabilmesi amacıyla ayırma-zenginleştirme süreci olarak birlikte çöktürme tekniği kullanılmıştır. Bunun için öncelikle model çözeltiler hazırlanmıştır. Model çözeltiler kullanılmak suretiyle söz konusu eser elementlerin birlikte çöktürülme koşulları optimize edilmiştir.

Bir model çözelti, nicel tayini yapılacak eser elementlerin (Pb, Cd, Cu, Mn, Zn, Fe ve Cr) her birinden 10  $\text{mgL}^{-1}$  içeren ara stok çözeltiden 1'er mL alınarak (yani her bir elementten 0,01 mg) birlikte çöktürmenin yapılacağı kaplara konulması

suretiyle hazırlanmıştır. Üzerine yeterli miktarda saf su, gerekli miktarda 500 mgL<sup>-1</sup>'lik çöktürücü reaktif Ce(IV) içeren amonyumseryum(IV)-sülfatdihidrat çözeltisinden ilave edilmiştir. 1 M NaOH ve 1 M HCl çözeltileri kullanılarak pH ayarlamaları yapılmıştır. Bu süreçte manyetik karıştırıcı ve dijital pH-metreden yararlanılmıştır. Son hacim deiyonize suyla istenen hacme tamamlanarak uygun bir süre çökeltmenin tamamlanması için beklenmiştir. Böylece eser elementlerin taşıyıcı çökelti Ce(OH)<sub>4</sub> ile birlikte çeşitli mekanizmalar halinde çökerek toplanması sağlanmıştır. Oluşan çökelti santrifüjle alınmış, gerekli miktar geri alma çözeltisi ile çözülmüş, deiyonize suyla asit derişimi %2 olacak şekilde hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. Ardından bu çözeltilerde HR CS-FAAS ile eser elementlerin nicel tayinleri yapılmıştır.

Birlikte çöktürmenin en uygun koşullarını belirlemek amacıyla çöktürme çalışmaları değişik pH değerlerinde (7-8-9-10-11), farklı örnek hacimleriyle (50-100-500-1000-1500 mL), değişik çöktürücü miktarlarıyla (0,5-1-1,5-2 mg), değişik çöktürme sürelerinde (10-15-20-30 min.) ve değişik tür-miktar geri alma çözeltileri (değişik derişim ve hacimde HNO<sub>3</sub> çözeltisi) kullanılarak yapılmıştır. Her bir etkiyi incelemek için ölçümler üçer kez yapılmıştır. Model çözeltilerdeki eser elementlerin % Geri Kazanma değerlerinin sözkonusu etkenlere karşı derişim grafiklerinden yararlanılarak, birlikte çöktürme için en uygun pH değeri, örnek hacmi, çöktürücü miktarı, çöktürme süresi ve geri alma çözeltisi türü-derişimi belirlenmiştir.

Belirlenen zenginleştirme koşulları daha sonra alınan su örneklerinden bir serinin zenginleştirilmesine uygulanmıştır.

#### 3.2.2.1. pH etkisi

Birlikte çöktürme yönteminde geri kazanma verimi üzerine ilk olarak ortam pH'ının etkisi incelenmiştir. Eser elementlerin her birinden 10 mgL<sup>-1</sup> içeren ara stok çözeltiden 1'er mL (0,01'er mg) beş ayrı kaba alınmış; her bir çözelti üzerine bir miktar saf su, ardından 500 mgL<sup>-1</sup>'lik Ce(IV) çöktürücü çözeltisinden 3 mL (1,5 mg) ilave edilmiştir. 1 M NaOH ve 1 M HCl kullanılarak kaplarda pH ayarlamaları (7-8-

9-10-11) yapılmıştır. Son hacim deiyonize suyla 50 mL'ye tamamlanarak 15 dakika süreyle çökeltmenin tamamlanması beklenmiştir. Oluşan çökelti santrifüjle alınmış, gerekli miktar geri alma çözeltisi (0,22 mL der. HNO<sub>3</sub>) ile çözülmüş ve deiyonize suyla son hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. Ardından bu çözeltilerde HR CS-FAAS ile eser elementlerin nicel tayinleri yapılmıştır.

Model çözeltilerdeki eser elementlerin % Geri Kazanma değerlerinin pH değerlerine karşı değişim grafiklerinden birlikte çöktürme için en uygun pH değeri belirlenmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği pH değeri en uygun değer olarak alınmıştır.

#### 3.2.2.2. Çöktürücü reaktif miktarı etkisi

Birlikte çöktürme yönteminde geri kazanma verimi üzerine ikinci olarak Ce(IV) çöktürücü reaktif miktarı etkisi incelenmiştir. Eser elementlerin her birinden 10 mgL<sup>-1</sup> içeren ara stok çözeltiden 1'er mL (0,01'er mg) dört ayrı kaba alınmış; üzerlerine bir miktar saf su, ardından 500 mgL<sup>-1</sup>'lik Ce(IV) çöktürücü çözeltisinden 1-2-3-4 mL olacak şekilde farklı miktarlarda reaktif ilave edilmiştir. 1 M NaOH ve 1 M HCl kullanılarak kaplardaki pH değeri birlikte çöktürme için en uygun değer olarak belirlenen pH=10'a ayarlanmıştır. Son hacim deiyonize suyla 50 mL'ye tamamlanarak 15 dakika süreyle beklenmiştir. Oluşan çökelti santrifüjle alınmış, gerekli miktar geri alma çözeltisi (0,22 mL der. HNO<sub>3</sub>) ile çözülmüş ve deiyonize suyla asit derişimi %2 olacak şekilde hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. Ardından bu çözeltilerde HR CS- FAAS ile eser elementlerin nicel tayinleri yapılmıştır.

Model çözeltilerdeki eser elementlerin % Geri Kazanma değerlerinin Ce(IV) çöktürücü reaktif miktarına (mg) karşı değişim grafiklerinden birlikte çöktürme için en uygun reaktif miktarı belirlenmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği çöktürücü reaktif miktarı en uygun miktar olarak alınmıştır.

### 3.2.2.3. Çökelme süresi etkisi

Birlikte çöktürme yönteminde geri kazanma verimi üzerine üçüncü olarak çökelme süresinin etkisi incelenmiştir. Eser elementlerin her birinden 10 mgL<sup>-1</sup> içeren ara stok çözeltilerden 1'er mL (0,01'er mg) dört ayrı kaba alınarak üzerlerine bir miktar saf su, ardından 500 mgL<sup>-1</sup>'lik Ce(IV) çöktürücü çözeltilisinden en uygun miktar olan 3'er mL (1,5 mg) reaktif ilave edilmiştir. 1 M NaOH ve 1 M HCl kullanılarak kaplardaki pH değeri en uygun değere (pH=10) ayarlanmıştır. Son hacim deiyonize suyla 50 mL'ye tamamlanarak her kap için farklı sürelerde (10-15-20-30 dakika) beklenmiştir. Oluşan çökelti santrifüjle alınmış, gerekli miktar geri alma çözeltilisi ile (0,22 mL der. HNO<sub>3</sub>) ile çözülmüş ve deiyonize suyla son hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. Ardından HR CS-FAAS ile elementlerin nicel tayinleri yapılmıştır.

Model çözeltilerdeki eser elementlerin % Geri Kazanma değerlerinin çökelme bekleme süresine (dakika) karşı değişim grafiklerinden birlikte çöktürme için en uygun bekleme süresi belirlenmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği çökelme süresi en uygun süre olarak alınmıştır.

### 3.2.2.4. Örnek hacmi etkisi

Birlikte çöktürme yönteminde geri kazanma verimi üzerine pH, çöktürücü reaktif miktarı ve çökelme süresi etkisi belirlendikten sonra, örnek hacminin etkisi de incelenmiştir. Eser elementlerin her birinden 10 mgL<sup>-1</sup> içeren ara stok çözeltilerden 1'er mL (0,01'er mg) beş ayrı kaba alınarak üzerlerine bir miktar saf su, ardından 500 mgL<sup>-1</sup>'lik Ce(IV) çöktürücü çözeltilisinden en uygun miktar olan 3'er mL (1,5 mg) reaktif ilave edilmiştir. 1 M NaOH ve 1 M HCl kullanılarak kaplardaki pH en uygun değere (pH=10) ayarlanmıştır. Son hacim deiyonize suyla kaplarda farklı hacim değerlerine (50-100-500-1000-1500 mL) tamamlanmış; en uygun bekleme süresi olan 15 dakika süreyle beklenmiştir. Oluşan çökelti santrifüjle alınmış, gerekli miktar geri alma çözeltilisi ile elüe edilmiş (0,22 mL der. HNO<sub>3</sub>) ve deiyonize suyla son

hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. Ardından bu çözeltilerde HR CS-FAAS ile eser elementlerin nicel tayinleri yapılmıştır.

Model çözeltilerdeki eser elementlerin % Geri Kazanma değerlerinin örnek hacmi (mL) miktarına karşı değişim grafiklerinden birlikte çöktürme için en uygun örnek hacmi belirlenmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği en az 50 mL ve en yüksek 1000 mL uygun hacim olarak görülmüştür.

Model çözeltilerle çalışmalarda belirlenen en uygun örnek hacimlerinin, en uygun geri kazanma çözeltilisinin hacmine oranı en düşük ve en yüksek zenginleştirme faktörü (ZF) olarak değerlendirilmiştir.

#### 3.2.2.5. Geri kazanma çözeltilisinin tür ve derişiminin etkisi

Çalışmada, birlikte çöktürme verimine geri kazanma çözeltilisinin türünün ve derişiminin etkisi de incelenmiştir. Eser elementlerin her birinden 10 mgL<sup>-1</sup> içeren ara stok çözeltiden 1'er mL (0,01'er mg) alınarak hazırlanan model çözeltilere belirlenen en uygun koşullar (1,5 mg Ce(IV) ilavesi, pH'nın 10 yapılması, son hacmin 50 mL'ye seyreltilmesi, 15 dakika çökeltme süresi) uygulandıktan sonra santrifüjle ayrılan çökeltilerin elüsyonunda 1 M, 2M ve der.HNO<sub>3</sub> çözeltilerinin değişik hacim miktarları kullanılmış; son hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. Ardından bu çözeltilerde HR CS-FAAS ile eser elementlerin nicel tayinleri yapılmıştır. Analitik değerlendirme için kabul edilebilen geri kazanma değerlerini (≥ %95) sağlayan en uygun geri alma çözeltisi çalışmanın diğer aşamalarında da kullanılmıştır.

#### 3.2.3. Kalibrasyon Çalışmaları

İçme-kullanma suyu örneklerindeki eser elementlerin FAAS ile nicel tayinlerinin yapılabilmesi için önce bu elementlerin kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Elementlerin 1000 mgL<sup>-1</sup>'lik stok standart çözeltilerinden gerekli miktarlarda alınıp, 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile seyreltilerek değişik derişimlerde standart



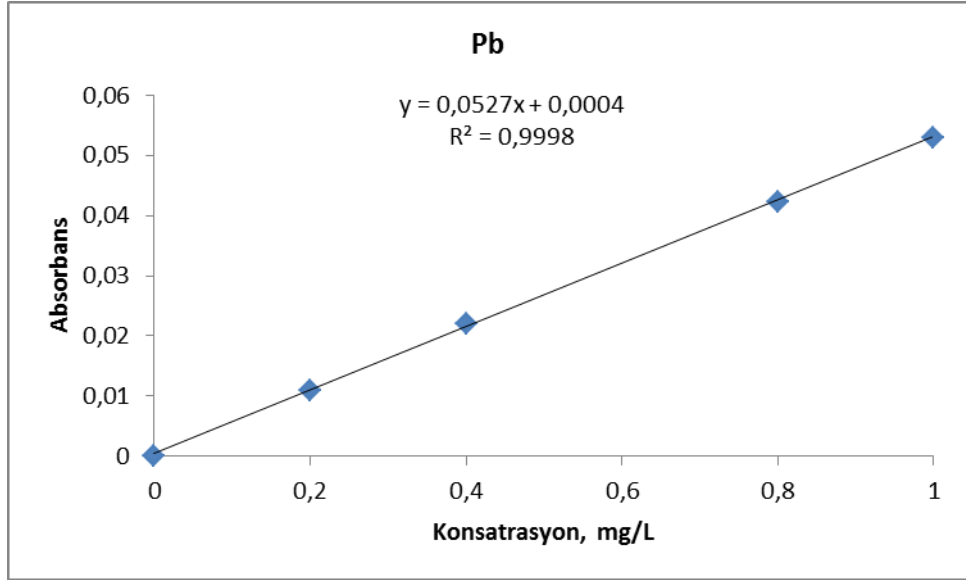
çözeltiler hazırlanmış; HR SC-FAAS ile absorpsiyon değerleri ölçülerek çalışma grafikleri çizilmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır.

Nicel tayinlerde kullanılan HR CS-FAAS aletine ilişkin parametreler kataloglarındaki değerlere ayarlanmış; en yüksek ölçüm sinyali alınabilmesi için uygun alev bileşimi ve alev başlığı yüksekliği belirlenmiştir. Bu değişkenler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

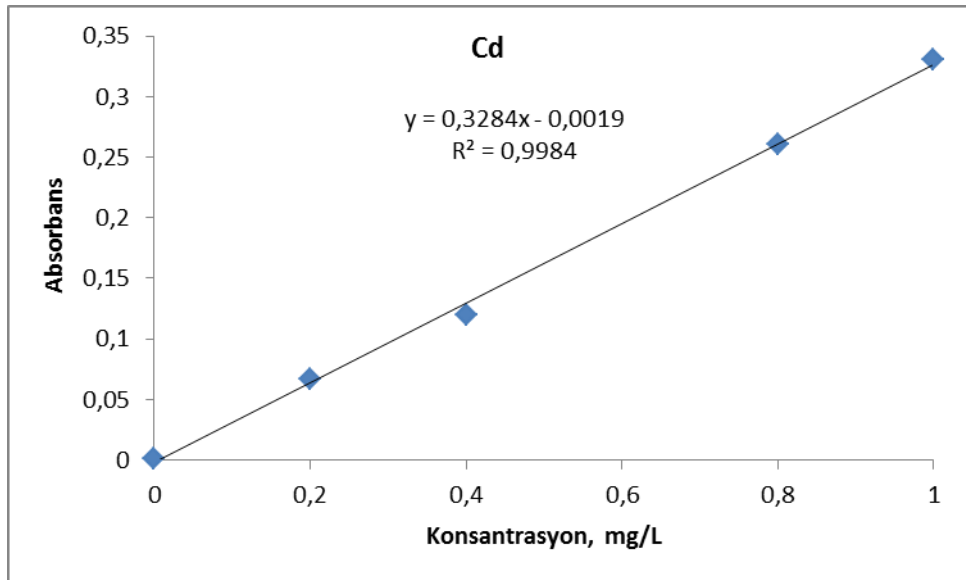
Tayin edilmek istenen eser elementlerin kalibrasyon grafikleri Şekil 3.1-Şekil 3.7’de görülmektedir.

**Çizelge 3.1.** HR CS-FAAS ile tayin için çalışma koşulları

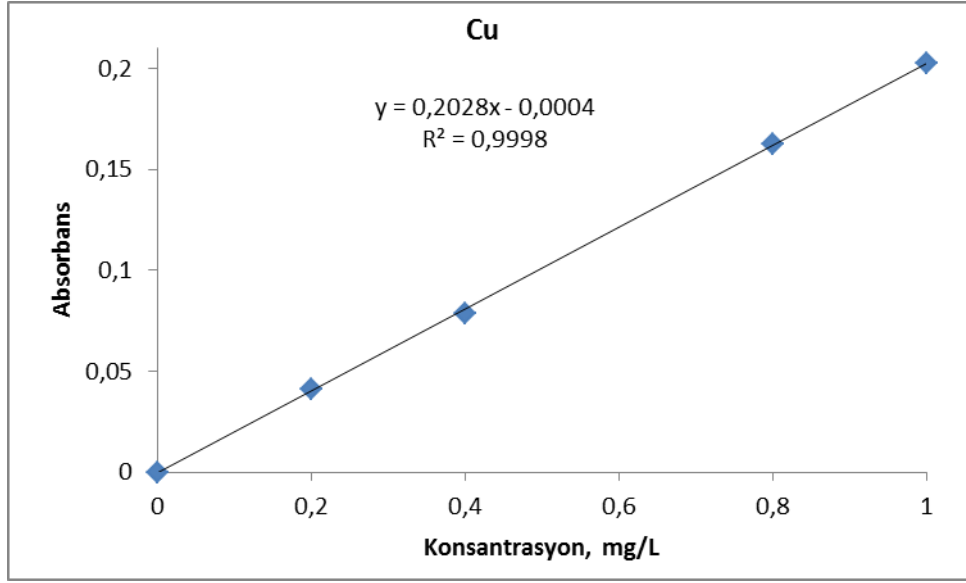
Element	Değişkenler				
	Dalga boyu (nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Hava akış hızı (Lh <sup>-1</sup> )	Alev başlığı yüksekliği (mm)	Değerlendirme pikselleri (pm)	Zemin düzeltme
Pb	217,0005	65	6	3	Eş zamanlı ve sürekli
Cd	228,8018	50	5	3	Eş zamanlı ve sürekli
Fe	248,327	80	7	3	Eş zamanlı ve sürekli
Zn	213,857	50	5	3	Var
Cr	359,3488	100	7	3	Eş zamanlı ve sürekli
Cu	324,754	50	6	3	Eş zamanlı ve sürekli
Mn	279,4817	80	7	3	Eş zamanlı ve sürekli



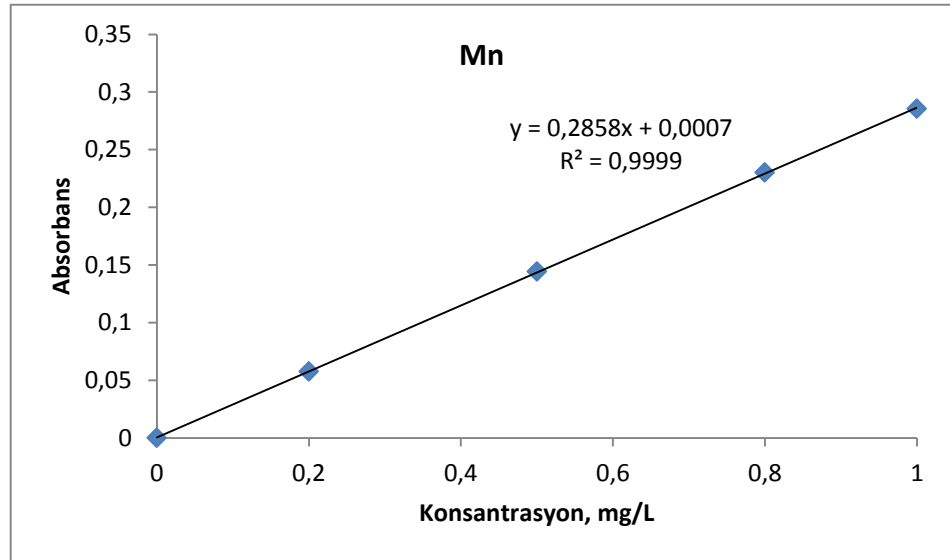
Şekil 3.1. Pb için kalibrasyon grafiği



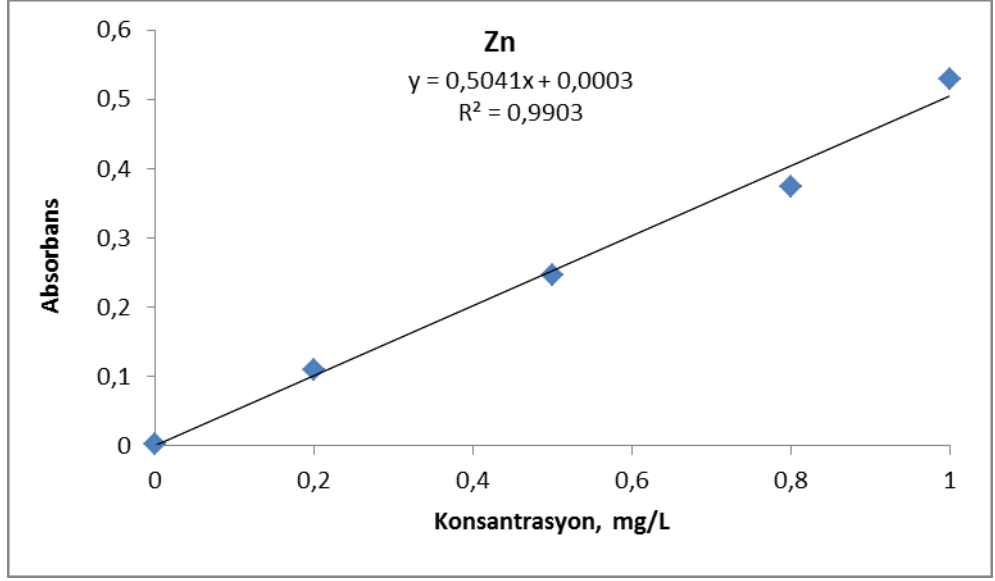
Şekil 3.2. Cd için kalibrasyon grafiği



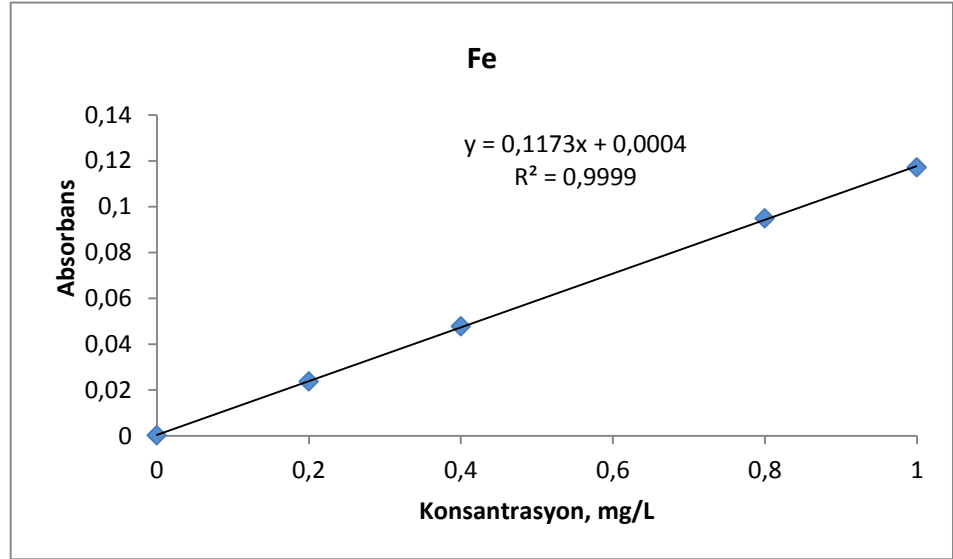
Şekil 3.3. Cu için kalibrasyon grafiği



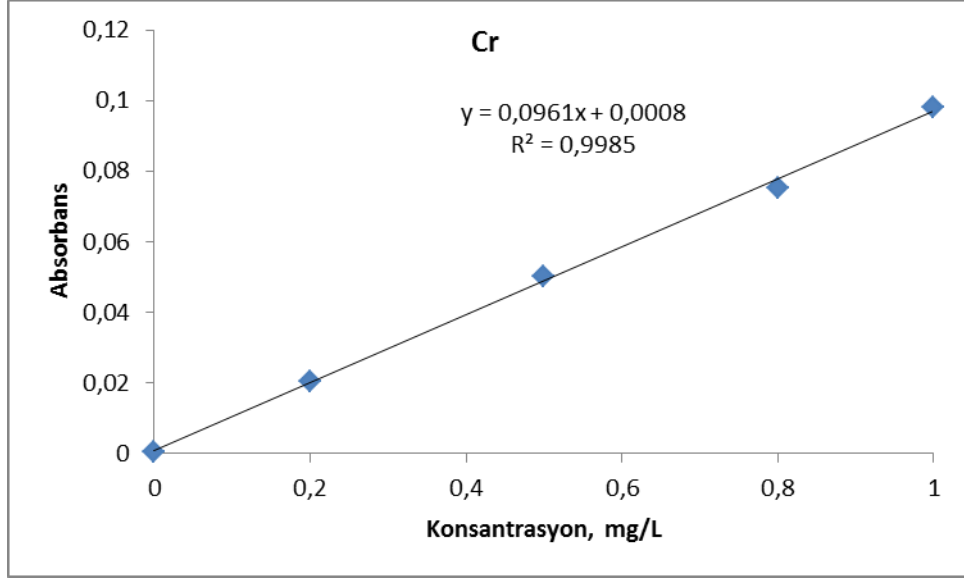
Şekil 3.4. Mn için kalibrasyon grafiği



Şekil 3.5. Zn için kalibrasyon grafiği



Şekil 3.6. Fe için kalibrasyon grafiği



Şekil 3.7. Cr için kalibrasyon grafiği

#### 3.2.4. Yöntemin Geçerliliği

Model çözeltiler kullanılarak belirlenen en uygun koşullarda; kalibrasyon grafiğinin doğrusallığı, kalibrasyon grafiğinin denklemi, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve tekrarlanan ölçümlerin bağıl standart sapması (% BSS) belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu gerçek örneklerle bilinen miktarda analit ilavesi ve geri kazanımın % Bağıl hatalarının hesaplanmasıyla sınanmıştır.

Yöntemin kesinliği de aynı hacim ve derişimde hazırlanan bir seri model çözeltilerin belirlenen en uygun koşullarda zenginleştirme işlemine tabi tutularak ortalama geri kazanma veriminin (%) ve tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapmasının (% BSS) hesaplanmasıyla bulunmuştur.

Yöntemlerin LOD ve LOQ değerleri, boş çözeltiler (N=15) ölçümlerinin standart sapma ( $\sigma$ ) değerlerinin sırasıyla 3 ve 10 katı alınarak [ $3\sigma/(m \times ZF)$ ] ve [ $10\sigma/(m \times ZF)$ ] eşitliklerine göre hesaplanmıştır. Burada; m zenginleştirme olmaksızın standart çözeltiler için kalibrasyon eğrisinin eğimi, ZF ise zenginleştirme faktörüdür.

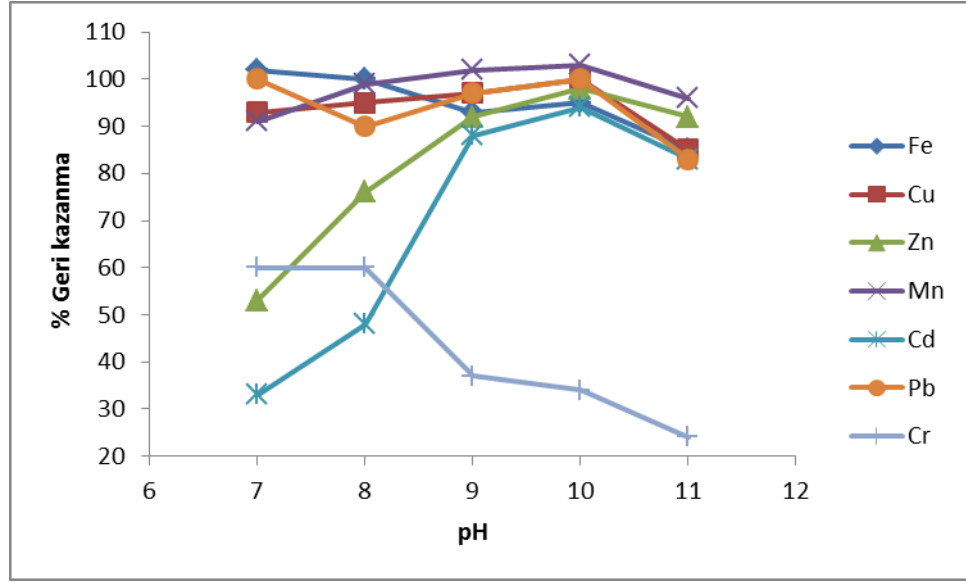
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada, Kırşehir kent merkezinin değişik bölgelerinden alınan içme ve kullanma suyu örneklerindeki zehirleyici nitelikli (Pb, Cd) veya içilebilme özelliğine etki eden (Cu, Fe, Mn, Zn ve Cr) gibi eser elementler nicel olarak tayin edilmiştir. Alınan su örneklerindeki olası eser elementlerin tayinleri, düşük derişim ve matris etkisi dikkate alınarak uygun bir ayırma-zenginleştirme işlemi uygulandıktan sonra Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HR CS-FAAS) kullanılarak yapılmıştır. Aynı örneklerde doğrudan tayin çalışması da yapılmıştır.

Örneklerin alındığı yerler Çizelge 4.1'de verilmiştir. Şebeke suyu yanında örnek alınan kuyu suyu ve sokak çeşmeleri suları da gerek içme, gerekse kullanım suyu olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

**Çizelge 4.1.** Analiz için alınan su örnekleri

Örnek No	Örneğin Alındığı Bölge	Su kaynağı
1	Mehtap Tepesi	Şebeke suyu
2	Yeni Otogar altı	Kuyu suyu
3	Ankara girişi, Hasan Yüceer Camii arkası	Çeşme
4	Kırşehir Lisesi	Çeşme
5	Aşıkpaşa Mah., Karlıoğlu Çeşmesi	Çeşme
6	Ankara girişi, Çamlıtepe Camii önü	Çeşme
7	Üniversite altı, Hılla Gölü Bölgesi	Şebeke suyu
8	Terme Otel arkası	Şebeke suyu
9	İsahocalı Köyü Alıca Çeşmesi	Çeşme
10	İl Özel İdaresi önü	Çeşme
11	Yenice Mahallesi	Şebeke suyu
12	Kervansaray Camii çeşmesi	Çeşme
13	Kılıçlı Köprüsü çeşmesi	Çeşme
14	Göhlisar Piknik Alanı çeşmesi	Çeşme
15	Cacabey Orta Okulu karşısı	Çeşme
16	Kayseri girişi, Değirmen Deresi	Çeşme
17	Dinekbağı bölgesi, Piknik alanı karşısı	Çeşme

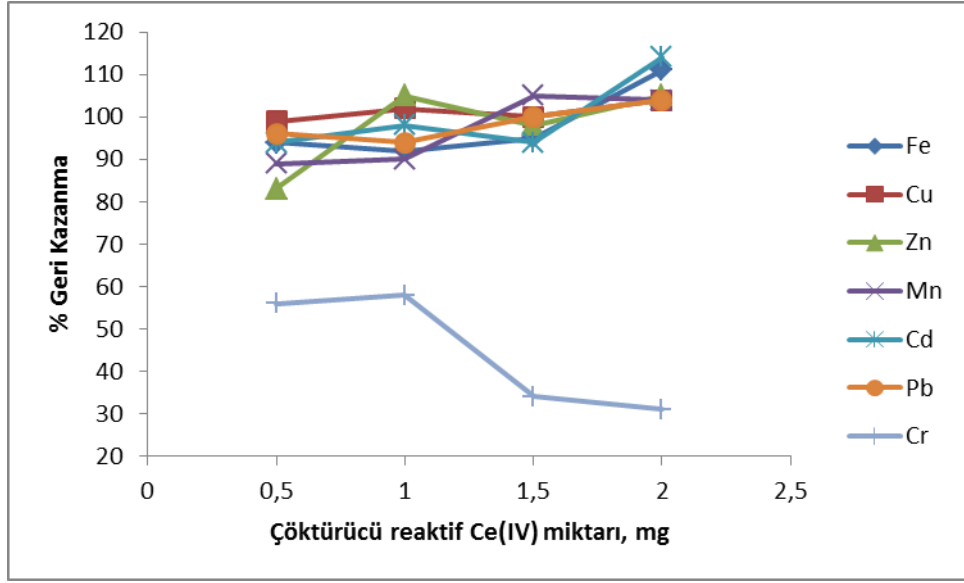


**Şekil 4.1.** % Geri kazanma üzerine pH'in etkisi

(Örnek hacmi: 50 mL, Eser element miktarları: 0,01'er mg, Çöktürücü Ce(IV) miktarı 1,5 mg, Çökeltme bekleme süresi: 15 min, Geri kazanma çözeltisi: 0,22 mL der.HNO<sub>3</sub>+9,78 mL saf su, N=3)

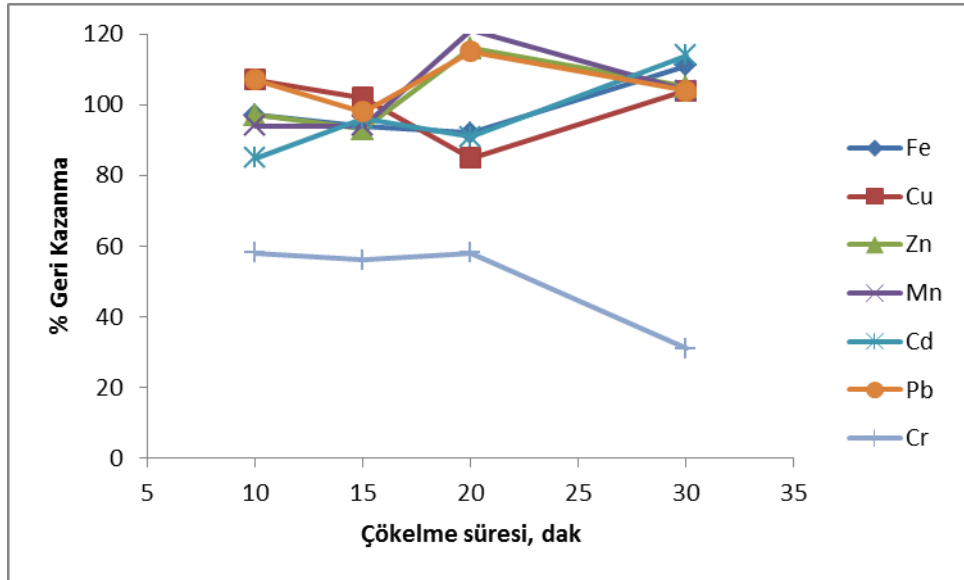
Model çözeltiler kullanılarak birlikte çöktürme yoluyla zenginleştirilmek istenen eser elementlerin % Geri Kazanma değerlerinin pH ile değişimi grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. Her bir ölçüm üç kez tekrarlanmıştır. Söz konusu eser elementlerin tek tek zenginleştirilmesinin farklı pH değerlerinde mümkün olduğu söylenebilir. Ancak incelenen yedi elementten Cr dışındakilerin geri kazanma verimleri pH=10 değerinde % 94-104 arasındadır; elementlerin toplu tayininin en yüksek verimle yapılacağı bu değer en uygun pH değeri olarak belirlenmiştir.

Birlikte çöktürme yoluyla zenginleştirilmek istenen eser elementlerin % Geri Kazanma değerlerinin çöktürücü Ce(IV) reaktifi miktarıyla (mg) değişimi grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir. Her bir ölçüm üç kez tekrarlanmıştır. Eser elementlerin tek tek zenginleştirilmesinde 0,5-2 mg arasında farklı reaktif miktarlarının uygun olduğu görülsede; incelenen yedi elementten Cr dışındakilerin geri kazanma verimleri 1,5 mg Ce(IV) ilavesi durumunda % 94-103 arasındadır. Toplu zenginleştirme çalışmalarında en uygun çöktürücü reaktif miktar 1,5 mg olarak alınmıştır.



**Şekil 4.2.** % Geri kazanma üzerine çöktürücü reaktif miktarı etkisi

(Örnek hacmi: 50 mL, Eser element miktarları: 0,01'er mg, pH:10, Çökeltme bekleme süresi: 15 min, Geri kazanma çözeltisi: 0,22 mL der.HNO<sub>3</sub>+9,78 mL saf su; N=3)



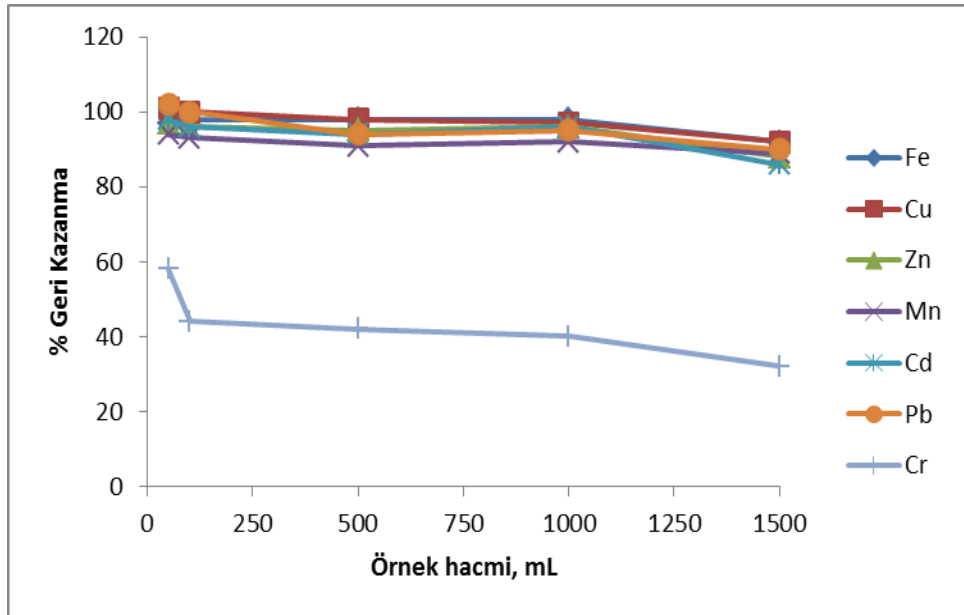
**Şekil 4.3.** % Geri kazanma üzerine çökeltme bekleme süresi etkisi

(Örnek hacmi: 50 mL, Eser element miktarları: 0,01'er mg, pH:10, Çöktürücü reaktif Ce(IV) miktarı: 1,5 mg, Geri kazanma çözeltisi: 0,22 mL der.HNO<sub>3</sub>+9,78 mL saf su; N=3)



Birlikte çöktürme yoluyla zenginleştirilmek istenen eser elementlerin % Geri Kazanma değerlerinin çökeltme bekleme süresiyle (min) değişimi grafiği Şekil 4.3'de verilmiştir. Her bir ölçüm üç kez tekrarlanmıştır. Eser elementlerin tek tek zenginleştirilmesinde farklı bekleme sürelerinin uygunluğu görülse de; incelenen yedi elementten Cr dışındakilerin geri kazanma verimlerinin zenginleştirme için en uygun olduğu çökeltme bekleme süresinin 15 dakika olarak alınabileceği belirlenmiştir. Cr dışındakilerin geri kazanma verimleri bu sürede % 96-102 arasındadır.

Birlikte çöktürme yoluyla zenginleştirilmek istenen eser elementlerin % Geri Kazanma değerlerinin örnek hacmi (mL) ile değişimi grafiği Şekil 4.4'de verilmiştir. Her bir ölçüm üç kez tekrarlanmıştır. Zenginleştirme için en uygun örnek hacminin en az 50 mL ve en fazla 1000 mL alınabileceği belirlenmiştir. Bu değerlerde incelenen yedi elementten Cr dışındakilerin geri kazanma verimleri % 98-102 arasındadır; bu koşullarda en düşük ZF 5, maksimum ZF 100 olacaktır. Çalışmalarda en uygun örnek miktarı 50 mL olarak alınmıştır, ancak yöntemin gerçek su numunelerine uygulanmasında 1000 mL ile çalışılmasının tercih edilmesi gerekir.



**Şekil 4.4.** % Geri kazanma üzerine örnek hacmi etkisi

(Eser element miktarları: 0,01'er mg; pH:10, Çöktürücü reaktif Ce(IV) miktarı: 1,5 mg, Çökeltme bekleme süresi:15 min , Geri kazanma çözeltisi: 0,22 mL der.HNO<sub>3</sub>+9,78 mL saf su, N=3)

Birlikte çöktürme verimine geri kazanma çözeltisinin türü, derişimi ve hacminin etkisini incelemek amacıyla Çizelge 4.2’de verilen geri alma çözeltileri test edilmiştir. Birlikte çökelme bazik  $Ce(OH)_4$  bileşigi vasıtasıyla oluşacağı için geri alma çözeltisinin asit olması öngörülmüştür. Su örneklerinin asitlendirilmesinde, standart çözeltilerin hazırlanmasında ve geri alma çözeltisi olarak  $HNO_3$  kullanılmasının matris ortamı benzerliğı sağlayacağı, yani avantaj sağlayacağı düşünülmüştür. Diğer yandan söz konusu eser elementlerin FAAS tayinlerinin toplu olarak aynı geri alma çözeltisi kullanılarak yapılacak olması nedeniyle son hacmin en az 10 mL olması; ZF dikkate alınarak bu hacmin 10 mL’den fazla olmaması düşünülmüştür. Sonuç olarak türü ve hacmi belli geri alma çözeltisinin yalnızca üç farklı derişimde etkisi test edilmiştir. Her bir çalışma üç kez yapılmıştır.

En uygun geri alma çözeltisinin 0,22 mL der. $HNO_3$  kullanılarak çökeltilinin çözünmesinin ardından 9,78 mL saf su ile son hacmin 10 mL’ye tamamlanması olduğu (%2 m/v  $HNO_3$ ) belirlenmiştir. Çalışmalarda en uygun geri kazanma çözeltisi olarak olarak bu bileşimden yararlanılmıştır. Bu çözeltilerde FAAS ile eser elementlerin nicel tayinleri yapılmıştır. Bu bileşimle sağlanan geri kazanma değerleri %95-101 arasındadır.

**Çizelge 4.2.** Geri kazanma üzerine geri alma çözeltilerinin etkisi (N=3)

Geri alma çözeltileri			Geri kazanma verimi, %						
Asit türü	Asit hacmi (mL)	Son hacim (mL)	Cd	Cu	Pb	Mn	Zn	Cr	Fe
1 M $HNO_3$	10	10	94±2	95±2	96±1	93±2	96±2	50±3	93±2
2 M $HNO_3$	10	10	96±1	97±1	98±1	94±2	96±2	52±2	95±1
der. $HNO_3$	0,22	10	98±2	101±1	100±1	95±2	97±2	58±3	97±2

Kentin onyedi değişik yerinden alınarak doğrudan analiz edilen içme ve kullanma suyu örnekleri sırasıyla süzgeç kağıdından geçirilerek olası katı safsızlıklar uzaklaştırılmış; asit derişimi yaklaşık %2 (m/v) olacak şekilde HNO<sub>3</sub> ile asitlendirilmiştir. Bu seriden 10'ar mL alınmak suretiyle HR-CS FAAS ile ölçümler yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi sonucunda söz konusu eser elementlerin derişimlerinin ölçüm aletinin tayin sınırları altında olduğu; diğer söyleyişle zenginleştirme yapılmaksızın doğrudan analizlerde eser element miktarlarının ölçülemeyecek seviyede düşük olduğu (ND) belirlenmiştir.

Eser element ayırma-zenginleştirme yapılması ardından nicel analizleri yapılan örnekler de benzer şekilde önce süzgeç kağıdından geçirilerek olası katı safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Sonra bu seri örneklerden alınan gerekli miktarlara optimizasyon çalışmalarıyla belirlenen en uygun koşullar uygulanmak suretiyle birlikte çöktürme yoluyla zenginleştirme yapılmıştır. Çökelti son hacmi 10 mL (0,22 mL der. HNO<sub>3</sub> + 9,78 mL saf su) olacak şekilde geri alma çözeltisiyle alınarak HR CS-FAAS ile ölçümler yapılmıştır.

Belirlenen en uygun koşullarda birlikte çöktürme yöntemiyle ayırma-zenginleştirme işlemleri yapılan su numunelerinin analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde Cd, Mn ve Cr derişimlerinin 100 kat zenginleştirmeye karşın tayin sınırlarının altında olduğu belirlenmiştir. Cu, Pb, Zn ve Fe derişimlerinin ise zenginleştirme sonucunda tayin edilebilir olduğu belirlenmiştir.

Yöntemin geçerliliğini belirlemek amacıyla en çok yararlanılan bir su kaynağı, bir kuyu suyu, bir mahalle arası çeşmesi ve üniversitemiz bölgesinden alınmış dört su numunesine standart ilave yöntemi uygulanmıştır. Bu uygulamada % Bağıl hatalar hesaplanmıştır.

İçme ve kullanım sularında tayin edilen eser element derişimlerinin standartlarla karşılaştırılmasında izin verilen değerlerin altında olduğu belirlenmiştir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında yaşadığımız kentin içme ve kullanma sularındaki zehirli veya niteliği olumsuz etkileyen bazı eser elementlerin nicel tayinleri yapılmıştır. HR-CS FAAS ile nicel tayinler öncesinde ayırma-zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır.

Birlikte çöktürmede taşıyıcı madde olarak bir bazik hidroksit olan  $Ce(OH)_4$  çökeltisinden yararlanılmıştır. Ce(IV) reaktifi örnek ortamına  $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$  çözeltisi katılarak sağlanmıştır. Çöktürme NaOH çözeltisi ilavesiyle pH ayarlaması yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Birlikte çöktürmenin uygulanacağı en uygun pH aralığı, örnek hacmi, taşıyıcı miktarı, çöktürme süresi, geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi gibi analitik parametreleri belirlemek amacıyla model çözeltiler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Yöntem daha sonra içme-kullanma suyu örneklerine uygulanmıştır.

Belirlenen en uygun koşullarda, yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler belirlenmiş; yöntemin doğruluğu, kesinliği ve geçerliliği istatistiksel olarak ve standart madde ilavesi ile kontrol edilmiştir. Optimize edilen yöntem su örneklerindeki eser elementlerin tayinine uygulanmıştır.

Birlikte çöktürme yönteminde geri kazanma verimini etkileyen en önemli etken eser elementlerin bulunduğu çözeltinin pH değeridir. Eser elementlerin her birinden  $0,2 \text{ mgL}^{-1}$  içeren çözeltide, analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin elde edildiği pH değeri 10 olarak belirlenmiştir. Cr dışındakilerin geri kazanma verimleri pH=10 değerinde % 94-104 arasındadır; elementlerin toplu tayininin en yüksek verimle yapılacağı bu değer en uygun pH değeri olarak belirlenmiştir. Söz konusu elementlerin herbiri için bu verim aralığında farklı pH değerleri de gözlenmiştir, ancak bir çözeltideki elementlerin toplu tayinleri için çalışmalarda en uygun değer 10 alınmıştır. Cr için ise ayrı pH çalışması yapılması gerektiği ve türleme yapılması gerektiği değerlendirilmiştir.

Birlikte çöktürme yoluyla zenginleştirilmek istenen eser elementlerin % Geri Kazanma değerlerinin çöktürücü Ce(IV) reaktifi miktarıyla (mg) değişiminin incelenmesinde eser elementlerin tek tek zenginleştirilmesinde 0,5-2 mg arasında farklı reaktif miktarlarının uygun olduğu görülse de; incelenen yedi elementten Cr dışındakilerin geri kazanma verimleri 1,5 mg Ce(IV) ilavesi durumunda % 94-103 arasındadır. Toplu zenginleştirme çalışmalarında en uygun çöktürücü reaktif miktar 1,5 mg olarak alınmıştır.

Birlikte çöktürme yoluyla zenginleştirilmek istenen eser elementlerin % Geri Kazanma değerlerinin çökeltme bekleme süresiyle (min) değişiminin incelenmesinde eser elementlerin tek tek zenginleştirilmesinde farklı bekleme sürelerinin uygunluğu görülse de; incelenen yedi elementten Cr dışındakilerin geri kazanma verimlerinin zenginleştirme için en uygun olduğu çökeltme bekleme süresinin 15 dakika olarak alınabileceği belirlenmiştir. Cr dışındakilerin geri kazanma verimleri bu sürede % 96-102 arasındadır.

Özellikle önderiştirme yapılması gereken elementlerin örnek çözeltilisindeki derişimlerinin çok düşük olması durumunda, zenginleştirme faktörlerinin mümkün olan maksimum değerlerde olması istenir. Model çözeltilerdeki eser elementlerin % Geri kazanma değerlerinin örnek hacmi (mL) miktarına karşı değişimleri incelenirken 50 mL ile 1500 mL hacimleri arasında miktarlarla çalışılmıştır. 50-1000 mL hacim aralığı için analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimleri (% 95-105 arası) elde edilmiştir. Zenginleştirme süresinin uzamaması amacıyla 50 mL hacim uygun görülmüş, çalışmalar bu miktarla yapılmıştır. Ancak alınan içme-kullanma sularındaki olası eser element derişimlerinin çok düşük olması nedeniyle su örneklerinin birlikte çöktürmeyle ayırma-zenginleştirilmesinde belirlenen en uygun maksimum değer olan 1000 mL alınmıştır.

Birlikte çöktürme verimine geri kazanma çözeltilisi türü, derişimi ve hacminin etkisinin incelenmesinde en uygun geri alma çözeltilisinin 0,22 mL der.HNO<sub>3</sub> kullanılarak çökeltinin çözünmesinin ardından 9,78 mL saf su ile son hacmin 10 mL'ye tamamlanması olduğu (%2 m/v HNO<sub>3</sub>) belirlenmiştir. Bu çözeltilerde FAAS

ile eser elementlerin nicel tayinleri yapılmıştır. Bu bileşimle sağlanan geri kazanma değerleri Cr dışındaki elementler için %95-101 arasındadır. Test için seçilen çözeltinin HNO<sub>3</sub> asiti olmasında birlikte çökelmenin bazik Ce(OH)<sub>4</sub> bileşiği vasıtasıyla oluşması; su örneklerinin asitlendirilmesinin ve eser element standart çözeltilerinin hazırlanmasının HNO<sub>3</sub> ile yapılması; geri alma çözeltinin doğrudan FAAS ile ölçümlerde kullanılması gibi hususlar etkili olmuştur. Tüm eser elementlerin aynı çözeltide bulunması nedeniyle yeterlik hususu dikkate alınarak son hacmin en az 10 mL olması; ZF dikkate alınarak bu hacmin 10 mL'den fazla olmaması da seçimde etkili olmuştur.

Model çözelti kullanılarak Cr dışındaki eser elementlerin tayininde en uygun çözelti hacmi 50 - 1000 mL belirlenmiştir. Beklirlenen maksimum örnek çözeltisi hacminin geri alma çözeltisinin hacmine oranı zenginleştirme faktörünü (ZF) vermektedir. Bu durumda model çözeltilerle çalışmalarda 50 mL örnek hacmi alındığında kuramsal zenginleştirme faktörü 5; içme-kullanma suyu numunelerinin 1000 mL hacmi alınarak geri kazanma çözeltisi son hacmi olan 10 mL'ye deriştirilmesi durumunda zenginleştirme faktörü 100'dür.

Birlikte çöktürme yöntemiyle eser element ayırma-zenginleştirme çalışmasında bulunan en uygun koşullara Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Tayin edilecek eser elementlerin standartları kullanılarak kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Her element için 3 kez tekrarlanan ölçümlerde geri kazanma verimleri ve bağıl standart sapmalar belirlenmiştir. En uygun koşulları belirlenen birlikte çöktürme yöntemiyle tayin edilen elementlerinin gözlenebilme sınırları (LOD), tayin sınırları (LOQ) ve çalışma aralıkları da tayin edilmiştir. Yöntemin analitik performansı ile ilgili belirlenen değerler Çizelge 5.2'de verilmiştir. Cr dışında (maksimum geri kazanma koşulları çalışmada sağlanmadığı için) altı element için belirlenen LOD değerleri ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) Cd (2,94), Cu (2,3), Pb (3,8), Mn (0,35), Zn (0,46) ve Fe (1,7); LOQ değerleri ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) Cd (8,83), Cu (6,9), Pb (11,4), Mn (1,05), Zn (1,39) ve Fe (5,11)'dir.

**Çizelge 5.1.** Birlikte çöktürme yoluyla aynı çözeltilerdeki eser elementlerin tayini için belirlenen en uygun deneysel değişkenler

İncelenen Değişkenler	Belirlenen en uygun koşul	Eser elementler (Cd, Cu, Pb, Mn, Zn, Fe, Cr)	Açıklama
Çöktürme pH değeri	10	Şekil 4.1	Cr için en uygun değer değil
Ce(IV) reaktifi miktarı (mg)	1,5	Şekil 4.2	“
Çökeltme süresi (min)	15	Şekil 4.3	“
Örnek hacmi (mL)	50	Şekil 4.4	“
Geri kazanma çözeltili cinsi, derişimi ve hacmi (mL)	0,22 mL der.HNO <sub>3</sub> +Son hacim 10 mL olacak şekilde saf su ilavesi	Çizelge 4.2	“

Optimize edilen birlikte çöktürmeyle zenginleştirme yöntemi içme-kullanma sularındaki olası eser elementlerin tayini için de kullanılmıştır. Yöntemin analitik geçerliliğini belirlemek amacıyla standart ilavesi yöntemi kullanılmıştır. Kentin değişik yerlerinden alınarak ayırma/zenginleştirme işlemi uygulandıktan sonra HR CS-FAAS ile nicel analizi yapılan su örneklerinden dört tanesine standart ilave yöntemi uygulanmıştır. Bu dört örnek en çok kullanılan bölgeden şebeke suyu, kuyu suyu, mahalle arası çeşme suyu ve üniversite bölgesi sularını temsil edecek şekilde alınmıştır. Nicel tayin sonuçları ve standart ilavesi ile ulaşılan geçerlilik testi sonuçları Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Sonuç olarak; kentin değişik yerlerinden alınan içme-kullanma sularının içerdiği zehirleyici ve niteliğini olumsuz etkileyen bazı eser elementlerin doğrudan tayinlerinin mümkün olmadığı; optimize edilmiş birlikte çöktürme yönteminin uygulanması durumunda bazılarının tayinlerinin mümkün olduğu; bunların belirlenen miktarlarının standartlarda izin verilen sınır değerlerin altında olduğu belirlenmiştir.

Cr gibi geri kazanımları analitik kabul edilebilirlik sınırlarını altında olan elementler için optimizasyon çalışmalarının yeniden yapılmasının ve ayrıca türleme çalışması yapılmasının uygun olacağı değerlendirilmektedir.

**Çizelge 5.2.** Eser elementlerin birlikte çöktürmeyle zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değişkenleri

Değişkenler	Eser elementler						
	Cd	Cu	Pb	Mn	Zn	Cr	Fe
Kalibrasyon eşitliği [x(mgL <sup>-1</sup> )]	$y = 0,3284x - 0,0019$	$y = 0,2028x - 0,0004$	$y = 0,0527x + 0,0004$	$y = 0,2858x + 0,0007$	$y = 0,5041x + 0,0003$	$y = 0,0961x + 0,0008$	$y = 0,1173x + 0,0004$
Korelasyon katsayısı (R <sup>2</sup> )	0,9984	0,9998	0,9998	0,9999	0,9903	0,9985	0,9999
Max. Zenginleştirme faktörü (ZF)	100	100	100	100	100	-	100
Keskinlik* (%)	2	1	1	2	2	3	2
Ortalama geri kazanma verimi (N=3) (%)	98	101	102	95	97	58	97
Gözlenebilme sınırı (LOD) (µgL <sup>-1</sup> ) [3σ/(m. ZF)] (N=15)	2,94	2,3	3,8	0,35	0,46	0,69	1,7
Tayin sınırı (LOQ) (µgL <sup>-1</sup> )	8,83	6,9	11,4	1,05	1,39	2,08	5,11

\*3 tekrarlı 0.2 mgL<sup>-1</sup> derişimdeki eser element çözeltilerinin zenginleştirilmesinde elde edilen geri kazanma değerlerinin bağıl standart sapması



**Çizelge 5.3.** Yöntemin çeşitli su örneklerine standart eklenmesi suretiyle test edilmesi (Örnek hacmi 1000 mL, Son hacim 10 mL, N=3)

Element	Örnek 1		Örnek 2		Örnek 3		Örnek 4		
	Eklenen ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Bulunan ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Bağlı hata (%)	Bulunan ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Bağlı hata (%)	Bulunan ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Bağlı hata (%)	Bulunan ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Bağlı hata (%)
Cd	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
	5	4,96±0,06 <sup>a</sup>	-0,8	4,94±0,05	-1,2	4,98±0,08	-0,4	5,04±0,03	0,8
Cu	-	35,2±0,3	-	31,4±0,5	-	29,0±0,2	-	36,1±0,2	-
	10	44,8±0,4	-0,9	41,1±0,5	-0,7	39,4±0,6	1,0	47,4±0,3	2,8
Pb	-	45,6±0,4	-	49,0±0,7	-	57,2±0,3	-	54,3±0,5	-
	10	54,5±0,3	-1,9	58,2±0,6	-1,4	66,4±0,5	-1,2	63,3±0,7	-1,5
Mn	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
	5	4,85±0,04	-3,0	4,94±0,05	-1,2	4,95±0,04	-1,0	4,98±0,06	-0,4
Zn	-	310±3	-	332±2	-	385±3	-	364±3	-
	50	349±2	-3,0	369±3	-3,4	422±4	-3,0	402±2	-2,9
Fe	-	82±3	-	86±2	-	74±3	-	90±3	-
	20	99,2±0,4	-2,8	103,9±0,7	-2,0	92,4±0,4	-1,7	107,8±0,5	-2,0
Cr	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
	5	2,92±0,4	-41,6	3,02±0,04	-39,6	2,90±0,4	-42,0	3,12±0,4	-37,6

<sup>a</sup> :BSS, ND: Tayin sınırı altında

## KAYNAKLAR

- [1] Köksal, S.; Yurtseven, E., Halk Sağlığı Ders Kitabı “*Altıncı Bölüm İçme ve Kullanma Suları*” s.571-592:İstanbul Üniversitesi Yayınları: 4747, **2008**
- [2] TS 266, **2005**. Türk Standartı İnsani Tüketim Amaçlı Suları Hakkında Yönetmelik.
- [3] WHO-World Health Organization, **2006**. Guidelines for Drinking-Water Quality. Third Edition.
- [4] EPA-United States Environmental Protection Agency, 2006. Drinking Water Standards.
- [5] WHO-World Health Organization, **1996**. Trace Elements in Human Nutrition and Health. Geneva.
- [6] Kahvecioğlu, O.; Kartal, G.; Güven, A.; Timur, S., *Metallerin Çevresel Etkileri-I*, İTÜ Metalurji Mühendisliği, **2001**.
- [7] Duffus, J.H. **1980**. *Environmental toxicology*, New York : Wiley
- [8] Little, P.; Martin M. H., *A Survey of Zn, Pb and Cd in Soil and Natural Vegetation Around A Smelting Complex*, Environmental Pollution, 3, **1972**, 241-254.
- [9] Karve, M., Rajgor, R.V., **2007**. Solid phase extraction of lead on octadecyl bonded silica membrane disk modified with Cyanex302 and determination by flame atomic absorption spectrometry. J. Hazard. Mater., 141, 607–613.
- [10] Hawari, A. H., Mulligan, C. N., **2006**. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. Bioresource Technology, 97 (4), March, 692-700.
- [11] Duran, C., Bulut, V. N., Gundogdu, A., Ozdes, D., Yildirim, N., Soylak, M., Senturk, H. B., Elci, L., **2009**. Carrier element-free coprecipitation with 3-phenyl-4-o-hydroxybenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one for separation /preconcentration of Cr(III), Fe(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 167(1-3), 294-299.
- [12] Waalkes M.P., *Cadmium Carcinogenesis In Review*, J. Inorganic Chem., 79, **2000**, 241-244.
- [13] Citak, D., Tuzen, M., Soylak, M., **2009**. Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium(IV)

hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination. *Food and Chemical Toxicology*, 47(9), 2302-2307.

[14] Rekha, D., Suvardhan, K., Kumar, J.D., Subramanyam, P., Prasad, P.R., Lingappa, Y., Chiranjeevi, P., **2007**. Solid phase extraction method for the determination of lead, nickel, copper and manganese by flame atomic absorption spectrometry using sodium bispiperdine-1,1'-carbotetrathioate(Na-BPCTT) in water. *J. Hazard. Mater.* 146, 131–136

[15] Ghaedi, M., Asadpour, E., Vafaie, A., 2006. Sensitized spectrophotometric determination of Cr(III) ion for speciation of chromium ion in surfactant media using  $\alpha$ -benzoin oxime. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63, 182-188.

[16] Alfassi ZB (ed.) (1994) *Determination of Trace Elements*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.

[17] Alfassi ZB and Wai CM (eds) (1992) *Preconcentration Techniques for Trace Elements*. Boca Raton, FL: CRC Press.

[18] Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczynski, R. **1982**. Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Chichester: Ellis Horwood. New York.

[19] Mizuike, A. **1983**. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, 1-93, New York

[20] Vandecasteele, C., Block, C.B. **1993**. In Modern Methods for Trace Element Determinations, John Wiley and Sons LTD., pp 1-52

[21] **Terada, K.**; Trace Elements by Coprecipitation: Extraction, Kanazawa University, Kanazawa, Japan, Copyright 2000 Academic Press.

[22] Skoog, D.A., West D.M., Holler F.J. 1991. Analitik Kimya Temelleri, s.87, 90-91, Ankara

[23] Diltemiz, E.S., Aletli Analiz Laboratuvar Kitabı, Anadolu Üniversitesi Yayını, **2010**, s.114-130

[24] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman T.A. (1998) **Principles of Instrumental Analysis**, Saunders College Publishing, Fifth Edition.

[25] Merritt, W., Settle, D., Instrumental Methods of Analysis, p.129-138, International Student Edition, New York, **1981**.

[26] Yıldız, A.; Genç Ö.; Bektaş S. (1997). **Enstrümental Analiz Yöntemleri**, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, (ikinci Baskı)

[27] Ebden, L., An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, A Self Teaching Approach, s. 42-57, Hayden, London, **1982**.

[28] Akagi, T., Horaguci, H. **1990**. Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals Using 10 ml of Seawater by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Gallium Coprecipitation and Microsampling Technique. Anal. Chem., 62, 81-85.

[29] Frigge, CH., Jackwerth, E. **1991**. Systematic Investigation of Multi-Element Preconcentration from Copper by Precipitation of the Matrix of Copper(I) Thiocyanate, Anal. Chem. Acta.

[30] Brindle, D., Brindle, E., Chun Le, X., Chen, H. **1991**. Rapid Method for the Determination of Ultra-Trace Amounts of Germanium in Natural Waters by Hydride Genaration Atomic Emission Spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom.

[31] Öztaş, S.,**1994**. Bazı Eser Elementlerin Kobalt Ditiyokarbamatla Birlikte Çöktürülerek Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

[32] Kujirai, O., Yamada, K. **1996**. Application of Cobalt Amine Complexes for the Simultaneous Determination of Traces of As, Fe, Ti, V and Zr in High-Purity Cobalt Metal by Lanthanum Hydroxide Coprecipitation and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Fresenius J. Anal. Chem., 354, 428-431

[33]Divrikli, Ü. ve Elçi, L., **2002**. Determination of Some Trace Metals in Water and Sediment Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Coprecipitation with Cerium(IV) Hydroxide. Anal. Chim. Acta, 452, 231-235.

[34] Elçi, L., Divrikli, Ü. **2002**. Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Kayseri.

[35] Saraçoğlu, S., Soylak, M. ve Elçi, L., **2003**. Seperation/ Preconcentration of Trace Heavy Metals in Urine, Sediment and Dialysis Concentrates by Coprecipitition with Samarium Hydroxide for Atomic Absorption Spectrometry. Talanta, 59, 287-293.

[36] Kagaya, S., Araki, Y., Hirai, N. ve Hasegawa, K., 2005. Coprecipitation with Yttrium Phosphate as a Separation Technique for Iron(III), Lead, Bismuth from Cobalt, Nickel and Copper Matrices. *Talanta*, 67 (1), 90-97.

[37] Peker, K. D. S., Turkoglu, O., Soylak, M., 2007. Dysprosium(III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (1-2), 555-560.

[38] Soylak, M., Kaya, B. ve Tuzen, M., 2007. Copper(II)-8-hydroxquinoline Coprecipitation System for Preconcentration and Separation of Cobalt(II) and Manganese(II) in Real Samples. *J. Hazard. Mater.*, 147 (3), 832-837.

[39] Soylak, M. ve Erdoğan, N.D., 2007. Copper(II)-rubenaic acid Coprecipitation System for Separation-Preconcentration of Trace Metal Ions in Environmental Samples for Their Atomic Absorption Spectrometric Determinations. *J. Hazard. Mater.*, B137, 1035-1041.

[40] Kagaya, S., Mizuno, T., Tohda, K., 2009. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of 27 trace elements in table salts after coprecipitation with indium phosphate, *Talanta*, 79, 512–516.

[41] Elçi, L., Özcan, B. 2002. Tekstil Ürün ve Atıklarında Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme ile Deriştirilmeleri ve Tayinleri, *Kayseri*

[42] Soylak, M., Saracoglu, S., Divrikli, U., Elci, L., 2005. Coprecipitation of heavy metals with erbium hydroxide for their flame atomic absorption spectrometric determinations in environmental samples. *Talanta*, 66(5), 1098-1102.

[43] Saracoglu, S., Soylak, M., Kacar Peker, D.S., Elci, L., dos Santos, W.N.L., Lemos, V.A. ve Ferreira, S.L.C., 2006. A pre-concentration procedure using coprecipitation for determination of lead and iron in several samples using flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 575, 133–137.

[44] Soylak, M., Onal, G., 2006. Determination of trace metals by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with europium hydroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 1130-1134.

[45] Aydın, F.A. ve Soylak, M., **2007**. A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples. *Talanta*, 73,134–141.

[46] Aydın, F., **2008**. Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

[47] Tuzen, M. ve Soylak, M., **2009**. Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *J. Hazard. Mater.*, 162, 724–729.

[48] Aydın, F.A. ve Soylak, M., **2009**. Thulium hydroxide: A new coprecipitant for speciation of chromium in natural water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 162, (2-3), 1228-1232.

[49] Divrikli, Ü., **2002**. Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

## ÖZGEÇMİŞ

### **Kişisel Bilgiler**

Soyadı, Adı : TURSUN, Ramazan  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 01.07.1977- KAMAN  
e-posta : ramazantrsn@hotmail.com

### **Eğitim**

Lise : Cumhuriyet Lisesi - Ankara  
Lisans : Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim  
Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü (2001)  
Yüksek lisans : Ahi Evran Üniversitesi (2011 Başlama)

### **İş**

Milli Eğitim Bakanlığı'nda Sınıf Öğretmeni olarak görev yaptım (2002-2007); 2007 yılında Kimya Öğretmenliği branşına geçiş yaptım. 2011 yılında Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisans'a başladım. Halen Kırşehir Hayriye Kımçak Anadolu Lisesinde Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktayım. Evli ve iki çocuk babasıyım.

**Yabancı dil** : İngilizce