

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DENİZ SUYUNDA AĞIR METAL TAYİNİ İÇİN
YENİ BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Oya AYDIN URUCU

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Adnan AYDIN**

İSTANBUL 2010

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DENİZ SUYUNDA AĞIR METAL TAYİNİ İÇİN YENİ
BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

**Oya AYDIN URUCU
(141200120030283)**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Adnan AYDIN**

İSTANBUL 2010

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, derin tecrübesiyle bana yön veren, çok saygıdeğer hocam sayın Prof.Dr. Adnan Aydın'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince fikirleriyle beni yönlendiren, alternatif bakış açıları sunan, yardımlarını esirgemeyen Analitik Kimya Bölümü öğretim üyesi hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma canı gönülden teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde desteklerini, sevgilerini, esirgemeyen sevgili anneme, babama ve kardeşlerime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Yoğun alışma temposuna rağmen bedenen yanımda olamadığı zamanlarda bile kalbiyle hep yanı başımda olduğunu hissettiğim hayat arkadaşım Harun ve sevgili oğlum Ahmet Rıdvan 'a çok teşekkür ederim.

Haziran 2010

Oya AYDIN URUCU

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
YENİLİK BEYANI	x
SEMBOL LİSTESİ	xi
KISALTMALAR.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xiv
BÖLÜM I GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM II.....	3
GENEL BİLGİLER.....	3
II.1 ESER ELEMENTLERİN ANALİZİ VE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME	
YÖNTEMİ.....	3
II.1.1 Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği.....	4
II.1.2 Zenginleştirme Yöntemleri.....	5
II.1.2.1. Özütleme.....	5
II.1.2.2. Katı Faz Özütlemesi.....	6
II.1.2.3. İyon Değişimi İle Zenginleştirme.....	6
II.1.2.4. Elektrolitik Biriktirme.....	7
II.1.2.5. Bulutlanma Noktası Özütlemesi.....	7
II.1.2.6. Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	8
II.1.3 Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalara	8
II.1.4 Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme.....	9
II.1.4.1 Birlikte Çöktürmenin Mekanizması	10

II.1.4.2 Toplayıcı Çökelekler Ve Özellikleri	10
II.2. AĞIR METALLER.....	13
II.2.1 Ağır Metallerin Toksinliği	15
II.2.2 Denizlerde Metal Kirliliği	17
II.2.3 Kurşun, Çinko ve Bakır Metallerinin Özellikleri	19
II.2.3.1 Kurşun	19
II.2.3.2 Çinko.....	20
II.2.3.3 Bakır.....	21
II.3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	22
II.3.1 Atomik Absorpsiyon Cihazları.....	23
II.3.2 Numune Atomlaştırma Teknikleri	23
II.3.2.1. Alev Atomlaştırma.....	23
II.3.2.2. Elektrotermal Atomlaştırma	26
II.3.2.3. Hidrür Atomlaştırma	28
II.3.2.4. Soğuk Buhar Atomlaştırma	29
II.3.3 Işın Kaynakları	29
II.3.3.1. Oyuk Katot Lambaları	31
II.3.4 Spektrofotometreler	32
II.3.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopide Girişimler	32
II.3.5.1. Kimyasal Girişimler	32
II.3.5.2. Fiziksel Girişimi	33
II.3.5.3. Spektral Girişimler	33
II.3.5.4. Zemin Girişimleri	34
II.3.6 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Elementlerin Kantitatif Tayini.....	35
II.4. DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	37
II.4.1 Deniz Suyunda Metal Tayini İle İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar	37
II.4.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Son Zamanlarda Yapılmış Çalışmalar..	40
BÖLÜM III.....	43
TEZ ÇALIŞMALARI.....	43
III.1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI.....	43
III.1.1. Kullanılan Cihazlar	43
III.1.1.1. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi.....	43

III.1.1.2. Hassas Terazı	43
III.1.1.3. pH Metre	43
III.1.1.4. Manyetik Karıştırıcı	43
III.1.1.5. Etüv	43
III.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
III.1.2.1. Nitrat Asidi.....	43
III.1.2.2. Titanyum Tetra İso Propoksit(TİP).....	43
III.1.2.3 Tetra Hidro Furan (THF)	43
III.1.3. Kullanılan Metal Standartları.....	44
III.1.3.1. Demir Ana Standardı	44
III.1.3.2. Mangan Ana Standardı.....	44
III.1.3.3. Krom Ana Standardı	44
III.1.3.4. Kobalt Ana Standardı.....	44
III.1.3.5. Kurşun Ana Standardı	44
III.1.3.6. Bakır Ana Standardı.....	44
III.1.3.7. Nikel Ana Standardı.....	44
III.1.3.8. Çınko Ana Standardı.....	44
III.1.3.9. Kadmiyum Ana Standardı.....	44
III.1.4. Kullanılan Çözeltiler	44
III. 1.4.1. Yapay Deniz Suyunun Hazırlanışı.....	44
III.1.4.2. 1M NaOH Çözeltisi	45
III.1.4.3. Fe Standardı Çözeltisi (10 ppm)	45
III.1.4.4. Mn Standardı Çözeltisi (10 ppm).....	45
III.1.4.5. Cr Standardı Çözeltisi (10 ppm)	45
III.1.4.6. Co Standardı Çözeltisi (10 ppm).....	45
III.1.4.7. Pb Standardı Çözeltisi (10 ppm).....	45
III.1.4.8. Cu Standardı Çözeltisi (10 ppm).....	45
III.1.4.9. Ni Standardı Çözeltisi (10 ppm)	45
III.1.4.10. Zn Standardı Çözeltisi (10 ppm).....	46
III.2. DENEYSEL ÇALIşMALAR	46
III.2.1 Eser Elementlerin TİO(OH) ₂ İle Birlikte Çöktürölmesi.....	46
III.2.2 Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyon	46
III.2.2.1. pH Etkisi	47

III.2.2.2. Titantetraizopropoksid'in Hidrolizi ve TİP Miktarının Metal İyonlarının Geri Dönüşüm Yüzdesine Etkisi	47
III.2.2.3. THF Miktarının Etkisi	48
III.2.2.4. Geri Kazanma Bekletilme Süresinin Etkisi	48
III.2.2.5. Santrifüjleme Süresinin Etkisi	49
III.2.2.6. Matris İyonlarının Etkisi	49
III.2.2.7. Örnek Hacminin Etkisi	49
III.2.2.8. Gözlenebilme Sınırı	50
III.2.2.9 Yöntemin Gerçek Deniz Suyu Numunesine Uygulanması	50
III.2.2.10 Yöntemin Standart Referans Maddelere Uygulanması	51
BÖLÜM IV SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	52
SONUÇLAR	52
IV.1 (TiO(OH) ₂)'İN ELDE EDİLMESİ	52
IV.2 METAL İYONLARININ TiO(OH) ₂ İLE BİRLİKTE ÇÖKMESİNDE PH'IN ETKİSİ	52
IV.3 TİP MİKTARININ GERİ KAZANMA VERİMİNE ETKİSİ.....	54
IV.4 THF MİKTARININ GERİ KAZANMA VERİMİNE ETKİSİ.....	54
IV.5 ÇÖKELEK OLUŞUM SÜRESİNİN ETKİSİ.....	55
IV.6 SANTRİFÜJ SÜRESİNİN GERİ KAZANMA VERİMİNE ETKİSİ	55
IV.7 ÖRNEK HACMİNİN KULLANILAN AYIRMA DÜZENİNE BAĞIMLILIĞI VE GERİ KAZANMA VERİMİNE ETKİSİ.....	56
IV.8 YABANCI İYON ETKİSİ.....	57
IV.9 GÖZLENEBİLME SINIRI.....	58
IV.10 YÖNTEMİN DOĞRULUĞUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	59
IV.10.1 Yöntemin Gerçek Deniz Suyuna Uygulanması	59
IV.10.2 Yöntemin Deniz Suyu Referans Materyaline Uygulanması	59
IV.10.3 Yöntemin Atık Su Referans Materyaline Uygulanması	61
BÖLÜM V	62
SON DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ	70

ÖZET

DENİZ SUYUNDA AĞIR METAL TAYİNİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Bu çalışma; deniz suyunda ağır metal iyonlarının miktarının tayini için yeni bir zenginleştirme yöntemi geliştirilmesi amacı ile yapılmıştır.

Deniz suyunda bulunan ağır metal iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile doğrudan tayinini yapmak; bu metal iyonlarının oldukça düşük düzeyde bulunması ve matris bileşenlerinin bozucu etkileri nedeniyle oldukça zordur. Bu nedenle deniz suyunda ağır metal tayini için ayırma ve zenginleştirme teknikleri önemli bir gereksinimdir. Günümüzde sıvı-sıvı özütlemesi, sıvı-katı özütlemesi, bulutlanma noktası ile özütleme, iyon değiştirme, gibi birçok ön zenginleştirme tekniği kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi eser düzeydeki ağır metal iyonları tayini için; basitliği, analizin kısa zamanda gerçekleşmesi, yüksek ön zenginleştirme faktörünün elde edilmesi, az miktarda organik çözücü kullanılması gibi özelliklerinden dolayı sıkça kullanılan yöntemlerden biridir. Yöntemde organik ve inorganik çöktürücüler kullanılabilirken, yapılan çalışmaları büyük çoğunluğunda anorganik çöktürücüler kullanılmaktadır.

Çalışmamızda deniz suyunda bakır(II), kurşun(II), çinko(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyonla tayininden önce bu iyonların Titanyum oksihidrat ($TiO(OH)_2$) üzerinde adsorpsiyonunu esas alan bir ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Tüm çalışmalar tuzluluk oranı ‰ 33.4 olan yapay deniz suyu ortamında gerçekleştirmiştir. Analizlenecek katyonların kantitatif geri kazanma değerlerine ulaşmak için yöntemin pH, adsorban madde miktarı, örnek hacmi, santrifüjleme süresi, çökelek oluşum süresi gibi değişkenler en iyi ayırma verimini sağlayacak

şekilde belirlenmiştir. Yapay deniz suyundaki matris etkilerinin yanında çeşitli metal iyonlarında matris etkileri de ayrıca araştırılmıştır.

Metal iyonlarının için gözlenebilme sınırları (3σ , $n=12$) bakır(II), kurşun(II), çinko(II) için sırasıyla 4.3, 9.7, 9.6 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. Ortalama geri kazanma değerleri %95.00-103.00 aralığındadır. Geliştirilen yöntem Marmara Denizinden alınan deniz suyu numunelerine, deniz suyu referans maddesi olan NASS-5 ve atık su referans maddesi olan SPS-WW1 Batch 109'a uygulanarak yöntemin geçerliliği gözlenmiştir.

ABSTRACT

IN SEAWATER DEVELOPMENT A NEW METHOD FOR DETERMINATION OF HEAVY METAL

In this work, a new method was developed for the determination of the amount of heavy metal ions in seawater.

The direct determination of the heavy metals in the seawater by using flame atomic absorption spectrometry is very difficult owing to the low levels of metal ions and interferic influences of main components of the sea water samples. For this reason the separation-preconcentration procedures such as coprecipitation, solid phase extraction, ion exchange, membrane filtration, cloud point extraction etc. techniques are widely used.

Coprecipitation is extensively applied in the analysis of water samples for heavy metals because it has some advantages including simple, short analysis time, high preconcentration factor, low consumption of organic solvent. Organic and inorganic coprecipitants have been proposed, but most of the methods have used mainly inorganic collectors.

The present study, a separation- preconcentration procedure using coprecipitation for copper, lead and zinc ions has been developed by flame atomic absorption spectrometry. These ions were coprecipitate by using $(\text{TiO}(\text{OH})_2)$ precipitate. All experiments were performed in artificial seawater.

The effect of some analytical parameters including pH of solution, amount of reagents, standing time, centrifugation time, sample volume and diverse ions on the recoveries of heavy metals were investigated.

The detection limits (3 sigma, n=12) of copper (II), lead (II) and zinc (II) ions were 4.3, 9.7, 9.6 $\mu\text{g/L}$ respectively. The recoveries of analyte ions were in the range of (% 95.00-103.00) and R.S.D below % 6.

The validation of the procedure was checked by the analysis of NASS-5 and SPS-WW1 Batch 109 standard reference materials and the present coprecipitation procedure was successfully applied to sea water samples for determination copper, lead, zinc ions.

YENİLİK BEYANI

DENİZ SUYUNDA AĞIR METAL TAYİNİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Çalışmamızda deniz suyunda bulunan Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntemimizde bir ayırma- ön zenginleştirme tekniği olan birlikte çöktürme metodu kullanılırken, metallerin tayini için kullandığımız enstrümantal analiz cihazı alevli atomik absorpsiyon spektrometresidir.

Yöntemimizi geliştirmeye çalışırken yaptığımız tüm deneysel çalışmalar, kendi hazırladığımız yapay deniz suyu içerisinde, dolayısıyla oldukça karmaşık bir matris ortamı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Birlikte çöktürücü madde olarak; literatürde daha önce bu amaçla kullanıldığını görmediğimiz (TiO(OH)₂)'ı kullandık. (TiO(OH)₂) geliştirdiğimiz prosedürde Titanyum tetraisopropoksit'in, tetra hidrofuran'daki çözeltisinin, sulu ortamda hidrolizi ile elde edilmiştir. Birlikte çöktürücü madde olarak (TiO(OH)₂)'a ilave olarak herhangi bir taşıyıcı maddeye ihtiyaç duyulmamıştır.

Analitik değişkenlerin tümünün (pH, madde miktarları, santrifüjleme zamanı, bekleme zamanı, yabancı iyon etkisi v.b) araştırılıp, en uygun değerleri bulunulurken yöntem gerçek numunelerde uygulanmış ve tatmin edici sonuçlar alınmıştır.

SEMBOL LİSTESİ

Kg	:Kilogram
mg	:Miligram
µg	:Mikrogram
M	:Molarite
ppm	:Milyonda bir kısım
L	:Litre
mL	:Mililitre
dk	:Dakika
°C	:Santigrat derece
Fe	:Demir
Mn	:Mangan
Cd	:Kadmiyum
Ni	:Nikel
Cu	:Bakır
Cr	:Krom
Zn	:Çinko
Co	:Kobalt
Pb	:Kurşun

KISALTMALAR

THF	:Tetra Hidro Furan
TİP	:Titanyum Tetraisopropoksit
AAAS	:Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	:Grafit Fırnlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
KFÖ	:Katı Faz Özütleme
G.S	:Gözlem Sınırı
BSS	:Bağlı Standart Sapma

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil II.1 a ve b biyolojik fonksiyonlar için gerekli ve gereksiz iz elementlerin eksikliği fazlalığı	16
Şekil II.2 Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi.....	22
Şekil II.3 Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi Çalışma Seması.....	23
Şekil II.4 Grafit Fırın Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi	25
Şekil II.5 Grafit Tüp.....	26
Şekil II.6 λ_1 ve λ_2 Dalga Boyları Arasında Analitin Absorpsiyon Spektrumu.....	30
Şekil II.7 Oyuk Katot Lambası.....	31
Şekil III.1 Titan tetraizopropoksid(TİP) yapısı	48
Şekil III.2 Filtreli Süzme Düzenegi.....	50
Şekil IV.1 (TiO(OH) ₂)'in IR Spektrumu	53
Şekil IV.2 Metal iyonlarının TiO(OH) ₂ İle Birlikte Çökmesinde pH'ın Metal Geri Kazanım Üzerine Etkisi	54
Şekil IV.3 2.5 mL THF içerisinde Çözülmüş TİP'in Farklı Miktarının Metallerin Geri Kazanma Verimine Etkisi.....	55
Şekil IV.4 THF Miktarının Metallerin Geri Kazanma Verimine Etkisi(0.05g TİP)..	55
Şekil IV.5 Metal Geri Kazanımına Bekletilme Süresinin Etkisi	56
Şekil IV.6 Santrifüjleme Süresinin Metal Geri Kazanım Verimine Etkisi	56
Şekil IV.7 Örnek Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi.....	57

TABLO LİSTESİ

Tablo II.1 Anorganik Esaslı Toplayıcılar	12
Tablo II.2 Organik Esaslı Toplayıcılar	12
Tablo II.3. Yetmiş Kilogramlık Bir İnsan İçin Gerekli olan Elementler ve Konsantrasyonları.....	14
Tablo II.4 Ağır Metallerin Zehirliliğini Etkileyen Faktörler.....	15
Tablo II.5 Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri	16
Tablo II.6 Temiz Deniz Suyundaki Ağır Metal Konsantrasyonları	18
Tablo II.7 Alev Spektroskopisinde Kullanılan Yanıcı Gazlar Ve Yükseltgenler İle Bu Karışımların Her Biriyle Ulaşılan Yaklaşık Sıcaklık Aralıkları	24
Tablo II.8 Katı Faz Özütleme Yöntemi İle GFAAS 'de Yapılan Çalışmalar	37
Tablo II.9 Katı Faz Özütleme Yöntemi İle AAAS' de Yapılan Çalışmalar	38
Tablo II.10 Bulutlanma Noktası Özütleme Yöntemi İle AAAS'de Yapılan Çalışma	39
Tablo II.11 GFAAS'de İyileştirici Kullanılarak Yapılan Çalışmalar	39
Tablo II.12 Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar.....	40
Tablo IV.1 Yapay Deniz Suyunun İçerisinde Var Olan İyonlar Ve Derişimleri	58
Tablo IV.2 Yabancı İyonların Geri dönüşüm Yüzdesine Etkisi.....	58
Tablo IV.3 Elementlerin Gözlenebilme Sınırları	59
Tablo IV.4 Yöntemin Gerçek Deniz Suyu Numunesine Uygulanması	59
Tablo IV. 5 Referans Deniz Suyu Maddesinin İçeriği.....	60
Tablo IV.6 Yöntemin Referans Deniz Suyu Numunesine Uygulanması.....	60
Tablo IV. 7 Referans Atık Su Maddesinin İçeriği.....	61
Tablo IV.8 Yöntemin Referans Atık Su Numunesine Uygulanması	61
Tablo V. 1 Çalışmamızın Benzer Çalışmalarla Karşılaştırılması	65

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

Gelişme ve kalkınmaya birlikte artan kentsel, ziraat ve sanayi atıklarının bir kısmı doğrudan veya dolaylı olarak denize ulaşmaktadır. Dünyada son yıllardaki endüstriyel gelişmeler deniz çevrelerinde ağır metal kirliliğinin arttığını ve kirlenmenin besin zincirine de yansıdığı gerçeğini ortaya koymaktadır.

Ağır metaller karaların aşınması sonucu yüzey suları ile ve rüzgârla akarsuların denizlerle birleştiği alanlara taşınmaktadır. Bununla birlikte endüstriyel ve evsel atıklardan kaynaklanan önemli miktarda ağır metal giderek artan bir şekilde denizlere ulaşmaktadır. [1]

Ağır metaller, metabolik reaksiyonları yavaşlatır ve canlı organizmalar için aşırı derecede zehir etkisi yapar. Toksik ağır metal seviyelerinin araştırılması insan ve toplum sağlığı açısından çok önemlidir. Ağır metaller deniz suyunda genellikle eser seviyede bulunurlar.

Buldukları ortamda ana bileşen yanında çok küçük derişimde olan eser elementler, aletli analiz yöntemi kullanılarak tayin edilirler. Eser elementlerin buldukları ortamın bileşenleri tayin sırasında bozucu etki yapar. Ortam veya matris, birçok bileşenden oluşabilir.

Eser elementin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Aksi takdirde yeterli duyarlık, gözlenebilme sınırına ulaşamaz ve iyi bir doğrulukla tayin gerçekleştirilemez. Uygun bir ortam olsa bile çok düşük derişimli analit tayinlerindeki sinyaller, aletin gürültü sinyalleri içinde kaybolabilir. Aynı derişimli analitler farklı ortamlarda farklı sinyaller verir. Tayin için hazırlanan kalibrasyon standartları mümkün olduğunca örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun hazırlanmalıdır. Eser ağır metal analizlerinde karşılaşılabilecek bu problemleri çözmek ve daha iyi netice almak için tayin öncesi eser elementin ortamdan ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir. Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine “ayırma yöntemleri“ denir. Eser elementin derişiminin artırılması son çözümlerde yapılır, bu

işlemlere de genel olarak “zenginleştirme” denir. Son yıllarda zenginleştirme tekniklerinin sayısı oldukça artmıştır [4].

Deniz suyunda eser düzeyde bulunan ağır metal tayininin doğrudan yapılabilmesi iyon derişimlerinin çok küçük olmasının yanında, matris etkisinin de yüksek olmasından dolayı oldukça zordur. Bu nedenle deniz suyunda ağır metal miktarı tayin edilirken genellikle bir zenginleştirme basamağı kullanılır. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme metodu çok eski zamanlardan bugüne kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Özellikle sulu numunelerle çalışılırken bir metal hidroksit ile birlikte çöktürme yöntemi oldukça sık kullanılır.

Bu çalışmada, yapay deniz suyunda bakır(II), kurşun(II), çinko(II) iyonlarının titan oksit hidrat ile birlikte çöktürülerek zenginleştirilmesi ve sonrasında tayin edilmesine dayanan yeni bir ağır metal tayin yöntemi geliştirildi. Toplayıcı çökelek oluştuktan sonra, bunun üzerinde biriken metal iyonları santrifüjlenerek çöktürüldü ve oluşan çökelti dekantasyon ile ayrıldı. Sonrasında derişik HNO_3 ile çözümlenerek belirli bir hacme tamamlanandı. Bu çözeltideki metal iyonları alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edildi. pH, reaktif miktarları, çözelti hacmi, matris etkileri gibi çeşitli analitik parametreler incelendi. Kantitatif tayin için % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kabul edildi. Yöntemin doğruluğu gerçek deniz suyu örnekleri, referans deniz suyu materyali ve referans atık su örnekleri ile test edildi.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. ESER ELEMENTLERİN ANALİZİ VE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ

Modern teknolojinin gelişmesi ile saf maddelere olan ihtiyacın artması; hava, su, toprak kirlenmesi; bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizini Analitik Kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple kalite kontrolünden çevre kirliliğine kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmalarına etkisi, eser element analizlerini daha da önemli hale getirmiştir [3].

Eser elementler, matris olarak adlandırılan örneğin temel veya majör bileşenlerinin bulunduğu ortam içerisinde tayin edilir. Ortam metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik madenlerden oluşabilir. Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yonteme göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Birçok durumda matris eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser metal iyonu derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde cihazdan alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır [3,4].

Aynı derişime sahip eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması başka bir eser analiz problemi olup “matris etkisi” adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu göz önüne alınarak, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden biridir. Yukarıda sözü edilen konuları da kapsamak üzere, eser

element analizinde kullanılan aletsel yönteme göre eser metal iyonlarının tayininde Şu problemlerle karşılaşılır.

1. Çok düşük miktardaki baŐlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
2. Eser element derişiminin, doğrudan tayin yapılamayacak kadar küçük derişimde olması,
3. Ortamdaki girişimleri önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için, analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması,
4. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması [4].

Elementlerin spektrofotometrik tayininde, maskeleye ya da pH ortamının deđiŐtirilmesi ile interferans ve matris etkilerinden kurtulunamıyorsa genellikle ayırma teknikleri kullanılır. Yüksek saflıkta materyallerin eser analizinde; matris iyonlarından ayırma ile eser bileŐiklerin konsantrasyonunun tayini aynı zamanda gerçekleŐmelidir [6].

II.1.1 Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği

Zenginleştirme yöntemleri ile eser ağır metal iyonları bozucu ortam bileŐenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve dolayısıyla deriŐtirilir [4,41]. Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır.

Bunlar;

1. Eser bileŐenler, katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözültide kalır (Mikro- Makro ayırma).
2. Ana bileşen numuneden uzaklaŐtırılırken eser bileŐenler çözültide kalır (Makro-mikro ayırma).
3. Eser bileŐenler, diğer eser bileŐenlerden ayrılır (Mikro-mikro ayırma).

Eser element analizinde, özellikle birinci uygulama çok fazla kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eserlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) eser bileŐenlerin birbirlerinden ayrılması da gerekebilir. Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında aşağıdaki kolaylıklar sağlanmış olur. Eser element deriŐimini artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi arttırılır. Eser elementler uygun ortama alınmasıyla ortamdan gelebilecek girişimler de giderilmiŐ olur. Böylece yöntemin duyarlılığı

artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabilindiğinden, örneğin homojen olmamasından kaynaklanan hatalar önlenir. Standartlar ile numune matrisini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen bir matris içine alınır. Bunun sonucunda doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matris, uygun matris ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar [4].

II.1.2 Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element analizi için yaygın kullanılan bazı önzenginleştirme teknikleri aşağıda özetlenmiştir.

II.1.2.1 Özütleme

Bu yöntemin temeli elementler ve bu elementlerin bileşenlerinin birbiriyle karışmayan iki faz arasında çözünürlüklerinin farklı olmasıdır. Genellikle fazlardan biri sulu bir çözücü iken diğeri su ile karışmayan organik bir çözücüdür [6]. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir.

- Basitliği, hızı, geniş kullanım alanı gibi nedenlerden dolayı eser elementlerin tayini için en çok kullanılan yöntemlerden biridir.
- Analitik ölçüm için
Ekstrakte edilen metal iyonları, organik ekstrakt içinde doğrudan ölçülebilir. Geri ekstraksiyon adımı ile sulu ortamda (genellikle asidik) sürdürülebilir.
- Sulu ve organik faz hacimleri arasındaki farktan dolayı, solvent ekstraksiyon prosesinin zenginleştirme faktörleri yüksektir.
- Yöntemin dezavantajları; Çok zaman harcanması, çok fazla iş gücü gerektirmesi, atık olarak ortaya zehirli organik solventlerin çıkmasıyla çevreye zarar verilmesi gösterilebilir.

Yöntemde pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, sıcaklık, ligant ve çözücü türü gibi parametreler değiştirilerek seçimlilik sağlanabilir [4].

II.1.2.2 Katı Faz Özütlemesi

Bir katı yüzeyinde uygun bir şekilde dönüştürülen analitlerin adsorpsiyonu ve sonra uygun bir sıyırma çözeltisi ile dezorpsiyonunu temel alan zenginleştirme yöntemidir. 2 çeşit teknikle yapılabilir.

- Çalkalama tekniği: Analitin içinde bulunduğu çözeltiliye katı faz maddesi konarak belirli bir süre çalkalanır, çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, çözeltiliden katı faz süzme ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile alınarak tayin yapılır.
- Kolon Yöntemi: Kolonda katı faz maddesi olarak genelde adsorpsiyon ile tutma kuvvetine sahip çeşitli organik polimer maddeler, inorganik ve organik katı maddeler kullanılır. Adsorbanların çoğu eser elementleri şelat veya inorganik kompleksleri şeklinde tutabilmektedirler.

Yöntem basittir, organik çözücüler daha az kullanıldığı için sıvı-sıvı özütleme yöntemine göre daha çevrecidir, büyük örnek hacimleri ile çalışılabilir ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilir. pH, reaktif miktarları, örnek ve sıyırıcı hacimleri ile bunların akış hızları gibi parametreler ile seçimlilik sağlanabilir [4].

II.1.2.3 İyon Değişimi İle Zenginleştirme

İyon değişimi ile zenginleştirme yönteminde: Büyük hacimli çözeltiler, küçük bir kolondan geçirilirken eser elementlerin seçimli olarak alıkonması sağlanır. Alıkonulan elementler küçük hacimli bir sıyırma çözeltisi ile alınarak zenginleştirilirler. Son hacim buharlaştırılarak daha da azaltılabilir.

Maddelerin iyonik grupları ile iyon değiştiricideki iyonik grupların eşdeğer miktarlarının karşılıklı yer değiştirmesi esasına dayanır. İyon değiştirme kromatografisi, kullanılan iyon değiştiricinin anyon veya katyon aktarmasına göre sırasıyla anyon değiştirme kromatografisi veya katyon değiştirme kromatografisi olarak adlandırılır. İyi bir iyon değiştiricinin yüksek bir değiştirme kapasitesi, kolay ve ucuz elde edilebilme ve çözeltilere karşı dayanıklı olması lazımdır. Hareketli fazın derişimi ve pH'ı zenginleştirme faktörünü oldukça etkiler.

II.1.2.4 Elektrolitik Biriktirme

Voltametri elektrot potansiyelinin değiştirilerek akımın kaydedildiği elektroanalitik bir yöntemdir. Çözeltideki iyonların türünün belirlenmesinde ve derişimlerinin saptanmasında kullanılır. Kullanılan çalışma elektrodu ve uygulanan akım-potansiyel türü ve ölçüm biçimi değiştirilerek farklı voltametrik yöntemler türetilmiştir. Doğru akım voltametri, alternatif akım voltametri, polarografi, kare dalga voltametri, puls voltametri, diferansiyel puls voltametri, döngüsel voltametre, sıyırma voltametri vb. Voltametri en önemli olaylar elektrot ile çözelti arasındaki arayüzde meydana geldiği için öncelikli olarak bu olayları irdelemek gerekir. İkinci önemli konu ise çözelti içindeki iyonların elektroda taşınmasıdır. Voltametri cihazları uygun fiyatlı ve birçok voltametrik yöntemin uygulanabileceği bir yapıda olup, aynı zamanda da üstün bir analiz yeteneğine sahiptirler. Bu cihazlarla su, çevre örnekleri veya ultra-saf kimyasalların analizleri kolaylıkla yapılabilmektedir. Düşük çalıştırma maliyetleri voltametri için önemli bir üstünlüktür. Sadece küçük reaktif miktarları ve küçük azot gazı harcamaları ile de sonuçlar elde edilebilmektedir. Pahalı yanıcı gazlara, bu gazlara karşı önlem almak için laboratuarda yeniden inşaat harcamalarına, çeker ocaklara ya da pahalı lambalara gerek yoktur. Ayrıca uzun sistem kalibrasyonu ve koşullandırma için de uzun zaman gerekmemektedir. Örnekteki analitlerin derişimleri standart ekleme tekniği ve cihazların içerdigi programlar sayesinde otomatik olarak saptanmaktadır. Böylece matris etkileri olası ölçüde giderilmekte ve doğru sonuçlara ulaşılmaktadır.

II.1.2.5 Bulutlanma Noktası Özütlemesi

Bulutlanma noktası özütleme işleminde ayrılması istenen tür ile etkileşen yüzey aktif madde ısıtma ile birlikte küçük bir hacim içerisinde yoğunlaşır. Bu uygulamada bir çözelti ortamına ilave edilen yüzey aktif madde, ortamdan ayrılması düşünülen madde ile hidrofilik ve hidrofobik uç özelliklerini kullanarak misel yapı oluşturur. Oluşan misel ilk etapta çözelti ortamında tek fazlı görünüm sergiler. Isıtma işlemiyle birlikte bulutlanma noktasında çözelti iki ayrı faz oluşumu sergiler. Faz ayrımı işleminin gerçekleştiği sıcaklık yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkisindedir. Bunlar; yüzey aktif maddece zengin faz olarak isimlendirilen ortamda bulunan yüzey aktif maddenin miktarca fazla olduğu yoğun faz ve sulu faz olarak isimlendirilen yüzey aktif madde konsantrasyonunun çok daha düşük olduğu fazdır. Ayırma işleminin daha kısa sürede olması için santrifüj işlemi uygulanmalıdır.

Bulutlanma noktası özütleme işleminin verimi ortam sıcaklığına, kompleksleştirici türüne, ilave edilen tuz miktarına ve türüne, ortam pH değerine, ortama ilave edilen değişik bileşenlere (organik veya inorganik) bağlı olarak değişim gösterir. Yüksek verim elde edilmesi, küçük hacimlerle çalışılabilmesi, elde edilen sonuçların güvenilirliği ve maliyetinin düşük olması, işlemin uygulamasının basit olması, harcanan zamanın az oluşu ve çevre dostu olması bu yöntemin en önemli avantajlarıdır.

II.1.2.6 Birlikte Çöktürme

Bu yöntemde, sıvı fazda çözünen maddeleri, oluşturulan çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları biçiminde tanımlanır. Bu olayın mekanizması; hapsedme, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyon ile açıklanır. Birlikte çöktürme olayı çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir olay olmakla birlikte eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır.

Birlikte çöktürmede oluşan çökelek, taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek olarak da adlandırılır. Bu çökelek oluşurken istenilen eser element çözeltiden çökelek üzerine adsorblanır. Toplayıcı çökelekler inorganik veya organik esaslı olabilir.

II.1.3 Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Teorik olarak sonsuz küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesi düşünülebilir. Ancak pratikte aşağıda açıklanan bir takım sınırlamalar vardır [45].

Element Kaybı: Eser elementlerin, zenginleştirilmesinde geri kazanma değeri, ayırma basamaklarında meydana gelen eser element kaybı nedeniyle genellikle % 100'den daha azdır. Bu kayıplar, uygulanan zenginleştirme yöntemleri boyunca meydana gelen buharlaşma, tam olamayan ayırma, araştıracının dikkatsiz çalışması ve çalışmada kullanılan beher vb. malzemelerin çeperlerindeki adsorpsiyon sonucu olur. Genelde çok düşük derişimlerdeki eser elementlerin kaybı bağıl olarak daha fazla olur. Bu kayıplar, radyoaktif eser tekniklerin kullanımı ile araştırılabilmektedir.

Kirlenme: Ayırma sırasında örneğe, değişik kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Basitçe kirlenme olarak adlandırılan bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden biridir. Bu problem, reaktiflerden, kullanılan kaplardan, ayırma için kullanılan diğer cihazlardan, hatta laboratuvar atmosferinden

dahi gelebilir. Kirlenmeyi belirlemek amacı ile örnek olmaksızın ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek “ kör deneme ” yapılır.

Tekniğin Basitliği ve Hızı: Analit derişimi ne kadar düşük olursa, gerek tayin gerekse ön işlemlerin uygulanmasında çeşitli güçlüklerle karşılaşılır. Ayrıca, uygulanacak işlemlerin artan sayısı zaman kayıplarını ve daha fazla reaktife olan ihtiyacı artırır. Fazla reaktif kullanımı ise kirlenme riskini artırır. Yöntemin yavaş yürüyen basamaklar içermesi, kap çeperi ile çözeltilerin etkileşimlerine yol açar.

Örnek Miktarı: Pratikte alınan örneğin maksimum miktarı, örnekleme güçlükleri yüzünden sınırlıdır. Ultra saf metaller ve bileşiklerle, diğer nadir bulunan doğal ve yapay maddeler gibi bazı örnek türleri yalnız küçük miktarlarda mevcut olup çok pahalıdır. Gerekli olan örnek büyüklüğü kullanılacak olan yöntem kadar, istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağımlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayini için kullanılan örnek miktarı yaklaşık 0,1-10 gramdır. Bu miktar sıvı örnek için genelde 10-1000 mL'dir. Ancak bugün akışa enjeksiyon ve probe tekniklerinde örnek miktarı mikrolitre mertebesine kadar düşürülmüştür. Artan örnek miktarı, daha fazla reaktif gerektirdiğinden kirlenme riskini artırır.

II.1.4 Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme

Geleneksel çöktürme teknikleriyle bir sulu çözeltide 1 mg/L'den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi genellikle zor veya mümkün değildir. Eser element ile çöktürücü reaktifin oluşturacağı bileşiğin çözünürlük çarpımı çok küçük bile olsa dahi, çözeltide koloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktarlı çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır [4,44].

Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltideki eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli bir çökelek üzerinde, meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır. Bu yöntemin temelini oluşturan birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır. Birlikte çöktürme yönteminde eser elementlerin toplayıcı çökelek üzerinde toplanmaları başlıca üç farklı olay sonucu gerçekleşir. Bunlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

II.1.4.1 Birlikte Çöktürmenin Mekanizması

Birlikte çöktürme olayının mekanizması genellikle karışık kristal oluşumu, hapsetme ve adsorpsiyon ile açıklanmaktadır. Karışık kristal oluşumu (inclusion), birlikte çöken iyonların, toplayıcı çökeleğin kristal örgüsünde bulunan iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde açıklanır. MR ve TR bileşiklerinin izomorf ve kristal yapı sabitleri (veya M ve T'nin iyon yarıçapları) birbirinden çok farklı olmadığı zaman, matris çökeleği MR'nin iyonik kristal yapısındaki M matris iyonu (M, T) R karışık kristalini oluşturmak üzere aynı işaretli T iyonu ile yer değiştirir. Karışık kristaller oldukça farklı boyutlardaki iyonlar ile de oluşturulabilir. Fakat bu durumda birlikte çöktürülen iyonların miktarı sınırlıdır. Bu karışık kristallerden birinci türdekiler "izomorf karışık kristaller", ikinci türdekiler ise, "anormal karışık kristaller" olarak adlandırılırlar. M ve T'nin yüklerinde bir farklılık olduğu zaman karışık kristal oluşumu için örgü boşlukları veya zıt yüklü iyonların eş zamanlı yer değiştirmesi söz konusu olmaktadır. Karışık kristal oluşumuna bir örnek BaSO₄ toplayıcı çökeleği ile eser Pb'un birlikte çöktürülmesi verilebilir. Hapsetme (occlusion), birlikte çöktürme olayında yer alan toplayıcı çökelek kristalinin hızlı büyümesi sırasında çökelek yüzeyinde ve çökelek tabakaları arasında eser iyonların adsorplanması veya hapsedilmesi ile meydana gelir. Bazen çözücü molekülleri de çökelek içinde mekanik olarak yakalanır. Hapsetme oluşumu için büyük kristal çökeleklerden çok koloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok da hızlı çöktürmeler daha uygundur. Aksi takdirde yavaş çöktürmeler genellikle hapsetmeyi önler ve saf çökeleklerin oluşumuna izin verir. Yüzey adsorpsiyonu, zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü iyonları, özellikle de kristal iyonları çeker. Eğer çözeltideki ortak iyonlardan birisi mevcutsa, bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötralliyeti sağlamak için de adsorplanır. Örneğin; PbSO₄ eser iyonları CaSO₄ kristal yüzeyinde adsorplanırlar [44].

II.1.4.2 Toplayıcı Çökelekler Ve Özellikleri

Büyük yüzeyli toplayıcı çökelekler, birlikte çöktürmeyle oluşturulur. İnorganik veya organik karakterli olabilir. Toplayıcı çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumunda, her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilir. Analiz basamağında grup biriktirilmesinin tercih

edilebilmesi için, aynı anda çok elementin tayin edilmeye müsait olması gerekmektedir. Genel olarak birlikte çöktürme yönteminde inorganik toplayıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ve organik toplayıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligantlar) olarak iki reaktif türü kullanılır. Birinci tür reaktifler anyonik kompleksler yapan SCN-, Cl-, Br- gibi ligandlar olabilir. Diğeri ise suda az çözünen veya hiç çözünmeyen organik bileşiklerdir. Toplayıcı çökeleklerin her iki türüne de tablo II.1 ve tablo II.2’de örnekler verilmiştir [3, 4].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla, birlikte çöktürme yönteminde kullanılan toplayıcı çökeleklerle başarılı çalışma yapmak için bu çökeleklerin şu özelliklere sahip olması gerekir:

1. Oluşan çökelek kolayca süzülebilmesi ve yıkanabilmelidir.
2. Özellikle yöntem, emisyon yöntemleriyle birlikte kombine olarak kullanılırsa, çökelekten spektral tampon, spektral taşıyıcı ya da iç standart olarak yararlanılmasına dikkat edilmelidir.
3. Eser elementlerin tamamını çöktürmek için gerekli çökelek miktarı çok küçük ve aynı zamanda süzme, santrifüjleme ve diğer çalışmalar sırasında zorlanılmaması için yeteri kadar büyük olmalıdır.
4. Çökelek analiz basamağında bozucu bir etki göstermemeli veya analiz öncesinde kolayca uzaklaştırılabilmelidir.

Bu sayılan özelliklere sahip olan toplayıcı çökelekler, sulu örnek çözeltilerinde şu dört farklı yöntemden birisi ile oluşturulur:

1. Örnek çözeltide miligram düzeyinde bulunan element üzerine çöktürücü reaktifin ilavesiyle,
2. Örnekte bulunan eser elementlerden daha büyük çözünürlüğe sahip matris elementin kısmi çöktürülmesiyle,
3. Bir inorganik veya organik çöktürücüyü takiben bir toplayıcı elementin ilavesiyle,
4. Suda çözünmeyen bir organik çöktürücünün su ile karışan bir organik çöktürücüde çözülüp, sulu ortama ilavesiyle,

Seçilen uygun bir toplayıcı çökelek türü bu yöntemlerden uygun olan birisi ile oluşturulup, eser elementler çökelek üzerinde toplandıktan sonra, toplayıcı çökelek süzme veya santrifüjleme ile örnek çözeltiden ayrılır. Bunu takiben çökelek su veya uygun bir çözeltilinin küçük miktarlarıyla yıkanır. Çökelek kurutulduktan sonra optik emisyon spektroskopisi, X-Işını floresans spektroskopisi ya da aktivasyon analizi

uygulanır veya çökelek az miktardaki seyreltik mineral asitler ya da organik çözücüler ile çözüldükten sonra çözelti analiz teknikleri uygulanır.

Tablo II.1 Anorganik Esaslı toplayıcılar

Toplayıcı	Çöktürücü	Birlikte Çöktürülen Elementler	Örnek
Cu	H ₂ S	Pb, Sb, Ru (IV)	Silikatlar, toprak,
Pb	H ₂ S	Cu, Au, Pb, Pt, Tl	Doğal sular
Tl	H ₂ S	Çeşitli metaller	Metalik Al
Mo	H ₂ S	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ge, Sb, Sn, Tl	Metaller
Al	NH ₃	Nadir toprak metalleri	Kayaçlar
Cu	8-Hidroksikinolin	Al, Fe, Mg, Mn	Tungsten
La	NH ₃	Çeşitli metaller	Süt, Gümüş, Bakır
As	H ₃ PO ₂ (As ind.)	Te, Se	Metalik Kurşun
Al	PO ₄ ³⁻	Cr, Fe, Mn, Ru, Zn	Doğal sular
Fe, Mg	OH ⁻ , PO ₄ ³⁻	Çeşitli metaller	Doğal sular

Tablo II.2 Organik Esaslı Toplayıcılar

Toplayıcı Reaktifler	Birlikte Çöken Eser Elementler
Metil Violet Tiyosiyanat	Cu, Zn, Mo, U
Metil Violet İyodür	Cu, Cd, Hg, Pb, Sb, Bi
Difenil guanidin iyodür	Tl(III)
Metilen Mavisi İyodür	In
Amonyum dipikrilaminat	K, Rb, Cs
Amonyum tetra fenil borat	K
Arsenazo I	Sc, Nadir toprak elementleri
Stilbazo	W, Pu
Eriokrom siyahı T	Cr
Alizarin	Pu
1-Nitroso-2-naftol	Zn, Ce, Zr, U, Fe, Co, Ru, Pu
Kupferon	Ti, V, Zr
Tiyöüre	Pt, Pd, Rh

II.2 AĞIR METALLER

Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar veren hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarlarda bile sakıncalı olabilen bu maddelerin en önemli grubunu ağır metallere aittir. Ağır metal tanımı; fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba Kurşun, Kadmiyum, Krom, Demir, Kobalt, Bakır, Nikel, Cıva ve Çinko olmak üzere 60 tan fazla metal dâhildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu $3,65 \text{ g/cm}^3$ olan Baryumun veya $4,51 \text{ g/cm}^3$ olan Titanyumun biyolojik sistemlere Kadmiyum ($8,65 \text{ g/cm}^3$), Kurşun ($11,34 \text{ g/cm}^3$) veya Lantanit grubu metallerden ($5,25 - 9,84 \text{ g/cm}^3$) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur [5].

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen Karbonat, Sülfat, Sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir.

Ağır metallerin çevreye yayılımının da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir.

Metal iyonları biyolojik öneme sahiptirler. Biyolojik ortamlarda metaller genellikle koordinasyon bileşikleri halinde bulunurlar. Canlı yaşam ile ilgili konular organik ve biyokimyanın ilgi sahasına girmektedir. Doğada bulunan metallerin

konsantrasyonları ve mevcut ortamlardaki davranış biçimleri metal iyonları ile ilgili araştırmaların ilgi alanıdır [33].

Hiçbir organik canlı birim metal iyonlarının katkısı olmadan gelişemez ve hayatta kalamaz. Bir hayvan familyasının sağlıklı yaşaması için gerekli metal konsantrasyonları bellidir ve türlerden türlere bu değer çok geniş aralıklarda değişmez. Bu elementlerin tükenmesi ve kaybolan elementin artması canlı vücudunda sorunlar yaratır. Bu sorunlar açıkça biyokimyasal semptomlara neden olur [34]. Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıva'dır [5].

Sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum iyonları biyolojik yaşamı sürdürmek için gerekli elementlerdir. Diğer altı ağır metal daha az bilinmesine rağmen canlı gelişimi, aktivitesi ve üremesi için gereklidir. Yetmiş kilogramlık bir insan için gerekli olan element miktarları tablo II.3'de miligram/yetmiş kilogram cinsinden verilmiştir.

Tablo II.3. Yetmiş Kilogramlık Bir İnsan İçin Gerekli olan Elementler ve Konsantrasyonları [33]

ELEMENT	70 kg'lık İnsandaki Konsantrasyonu (mg/70kg)
Magnezyum	40000
Sodyum	70000
Potasyum	250000
Kalsiyum	1700000
Molibden	5
Mangan	30
Demir	7000
Kobalt	1
Bakır	150
Çinko	3000

II 2.1 Ağır Metallerin Toksikliği

Metallerin toksikliğini birçok faktör etkiler. Bu faktörler tabloda gösterilmiştir (Tablo II.4.). Metallerin toksikliği her metalde farklı düzeydedir. Metallerin toksiklik düzeyleri çoktan aza doğru Hg, Ag, Cu, Cd, Zn, Pb, Cr, Ni ve Co şeklinde olmakla beraber bu sıralama kesin değildir [27]. Yüksek konsantrasyonlardaki metaller organizma için faydalı olsun olmasın toksiktir [35].

Şekil II.1.a) da optimal etkileşimde x eksenindeki metal konsantrasyonunun artmasına rağmen y eksenini sabit kalmaktadır. Düz kısmın geniş olması metalin toksikliğinin az olduğunu göstermektedir. Dar olması ise gerekli olan miktarla zehirli olan miktar arasındaki farkın az olduğunu gösterir.

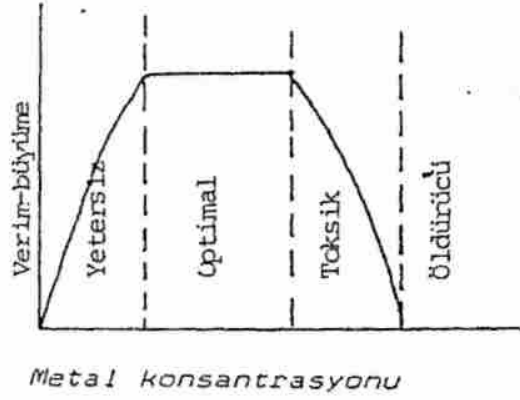
Biyolojik olarak yararlı fonksiyonları henüz belirlenmemiş metaller hayati olmayan metaller olarak adlandırılır (Şekil II.1.b). Fakat hayatilik kavramı; araştırmalarda sürekli olarak değişmektedir. Bu sebeple açık sınıflandırma mümkün değildir.

Bu ağır metaller ilk alındıkları organizmalar için toksik olmayabilirler; fakat bunlar besin zinciri ile insana geçebilir ve insan için tehlikeli olabilirler.

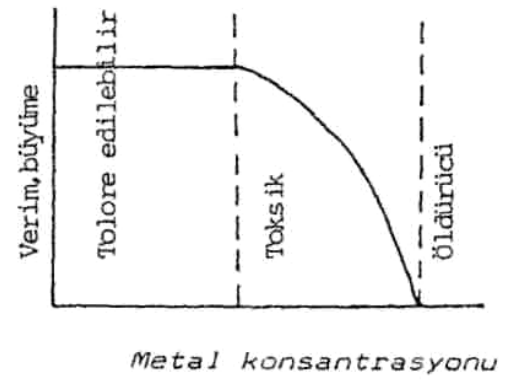
Tablo II.4 Ağır Metallerin Zehirliliğini Etkileyen Faktörler [35]

FAKTÖRLER	ÇÖZÜNÜRLÜK	İYON (Kompleks, Şelat, Molekül)
Metallerin Sudaki Durumu	İnorganik, Partikül, Organik	Kolloidal
		Çökelti
		Adsorbe Edilmiş
Zehirlerin veya Diğer Metallerin Bulunuşu	Birlikte Hareket	Biri Diğerinin Etkisini Artırır
	İletimsizlik	Birbirlerine Etkide Bulunmazlar
	Terslik	Birbirlerinin Etkilerini Azaltırlar
Organizmanın Fizyolojisini Etkileyecek Faktörler ve Sudaki Formları	Sıcaklık	
	Işık	
	Tuzluluk	
	Ph	
	Oksijen	
Organizmanın Yapısı	Yaşam Evresi	
	Hayat Döngüsündeki Değişim	
	Üreme	
	Yaş, Boy	
	Cinsiyet	
	Aktivite	
	Kabuğunun Kalınlaşması	
	Metallere Uyum	

a) Biyolojik Fonksiyonlar için Gerekli Metaller



b) Biyolojik Fonksiyonlar için Gereksiz Metaller



Şekil II.1 a ve b biyolojik fonksiyonlar için gerekli ve gereksiz iz elementlerin eksikliği fazlalığı [36]

Tablo II.5 Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri [37]

ENDÜSTRİ	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

II.2.2 Denizlerde Metal Kirliliği

Kirleticilerin bir bölümünü oluşturan ağır metaller, metal bileşikleri ve çeşitli mineraller göller, nehirler, körfez ve okyanuslar ile bunların sedimentlerinde geniş yayılım gösterirler. Normal koşullarda ağır metallerin doğadaki düzeyi düşüktür. Doğal konsantrasyon düzeylerinin arttığı durumlarda örneğin; gümüş, cıva, bakır, kadmiyum ve kurşun gibi ağır metaller özellikle toksik etki yapmakta ve enzimleri inhibe etmektedir [40].

Metaller, deniz kirliliğine neden olan kontaminantlar arasında en büyük kısmı oluştururlar. Teknolojik gelişmelere paralel olarak son yıllarda düzeyleri daha da artmıştır. Özellikle midye, istiridye gibi bazı yumuşakçalar denizlerdeki metal kirliliğinin tespitinde biyoindikatör öneme sahiptir. Bu organizmalar aquatik sistemdeki metalleri çekerek bünyelerinde konsantrasyon ederler [7].

Ağır metaller deniz ortamında iz halinde bulunmalarına karşılık, organizmadaki doğal düzeyleri ve birikimleri farklı olmaktadır. Ağır metal deyimi, doğadaki tüm metalleri metalloidleri kapsamaktadır. Ağır metaller çevre kirlenmesine neden olmakta ve çok düşük yoğunluklarda bile deniz organizmalarına ve dolayısıyla insanoğluna, zehirleyici etki göstermektedir. Çağımızda endüstrinin hızla gelişmesi ve yaşam standartlarının yükselmesine paralel olarak, ağır metallerin kullanım alanları da giderek artmaktadır. Bu artışta tarımsal mücadelenin de etkisi vardır. Denizlerde bol miktarda bulunmaları, metalleri yüksek yoğunluklarda biriktirip bunları uzun bir süre bünyelerinde tutmalarından dolayı midyeler, sularda kirliliği yansıtan biyolojik indikatörlerin başında gelir [39].

Sulara atılan bazı maddeler su kalitesini bozup su ürünlerinin yaşam ortamlarını olumsuz yönde etkilerler. Bazı maddeler ise su ürünlerinin bünyesinde birikerek gıda zinciri yoluyla insanlara kadar geçip zararlı olurlar. Bu maddeler arasında en tehlikelileri ağır metaller, pestisitler, radyoaktif maddeler ve diğer bazı toksik maddelerdir. Cıva, kurşun ve kadmiyum toksik etkileri ile sucul yaşam çerçevesinde fonksiyon bozukluklarına neden olan çevre kirleticileridir. Bunların sudaki yaşam ortamında fazlalaşması, karasal kaynaklı kirleticilerin bir göstergesi sayılabilir. Bunların sudaki canlı varlıklara etkileri bazı cinslerin azalmasından ölümüne kadar çeşitlilik göstermektedir [39].

Denizlerin kirlenmesinde akarsular da önemli rol oynamaktadır. Akarsuların kirlenmesi ve bunların da denizlere kadar ulaşmaları, denizlerdeki sucul yaşamı etkilemektedir. Bunun sonucunda balıklar ölmekte, algler, yosunlar, planktonlar çoğalmaktadır. Dolayısıyla kirliliğin yoğun olduğu yerlerde diğer canlılar da zarar görmektedir. Balıklarla beslenen kuşlar, insanlar vb. gibi canlılar da kirleticilere maruz kalmakta ve hayatı olumsuz etkilemektedir.

Tablo II.6 Temiz Deniz Suyundaki Ağır Metal Konsantrasyonları [38]

ELEMENT	DENİZ SUYUNDAKİ KONSANTRASYONU($\mu\text{g/L}$)
Demir (Fe)	2 ppb
Mangan (Mn)	0,2 ppb
Kadmiyum (Cd)	0,1 ppb
Nikel (Ni)	1,7 ppb
Bakır (Cu)	0,5 ppb
Krom (Cr)	0,3 ppb
Çinko (Zn)	4,9 ppb
Kobalt (Co)	0,05 ppb
Kurşun (Pb)	0,03 ppb

II.2.3 Kurşun, Çinko Ve Bakır Metallerinin Özellikleri

II.2.3.1 Kurşun

Kurşun; Roma İmparatorluğu döneminde su borularında, su saklama haznelerinde kullanılmıştır ve günümüz bilim adamları ve tarihçiler bu kullanım şeklinin Roma İmparatorluğunun sonunu hazırladığı görüşünü ortaya atmaktadırlar. Kurşun zehirlenmesi sonucu, yönetici sınıfının düşünme kapasitesinin düşmesi, doğum oranlarındaki azalış ve kısalan yaşam süresinin bu çöküşün temelini oluşturduğu iddia edilmektedir.

Çevrede kurşun kirlenmesinin başlıca kaynağı alkil kurşun katkı maddelerini içeren motor yakıtlarının yanmasıdır. Yanan yakıttaki alkil kurşunun yüzde yetmiş kurşun tanecikleri halinde atmosfere yayılır. Havaya yayılan kurşun diğer bölgelere hava yoluyla taşınır.

Kurşun kullanan veya üreten işletmeler kurşun kirliliğine katkıda bulunurlar. Kurşun bileşikleri genellikle benzin katkı maddesi alkil kurşunların akümülatörlerin üretiminde, alaçımların ve insektisitlerin üretiminde, tekstilde kullanılmaktadır.

Kurşun tuzları deniz suyunun pH'ında genellikle çözünmez haldedirler. Birçok yayında atık sulardaki kurşunun denizde çabuk çökeldiği ve bu yüzden dipte yaşayan faunanın dışında pelajik türlerin etkilenmesi için yalnızca küçük bir olasılık olduğu belirtilmektedirler [3].

Kurşunun suda çözünen bileşiklerinin deniz canlılarına karşı çok zehirli olduğu kabul edilmektedir. Suda çözünmeyen ince dağılmış kurşun sülfürün de balıklar için iki ay içinde öldürücü olduğu bulunmuştur.

Kurşun artan tuzluluk ile sedimanlardan desorbe edilebilir. Organik maddelerle kararlı kompleksler oluşturabilir ve kurşun aktarımında etkili olabilir. Artan pH genellikle kompleksleşmiş kurşun miktarını artırır [37].

Kurşunun zehirliliği kadmiyum ve civadan farklıdır. İki bin yıl önce yunanlı bir fizikçi kurşun zehirlenmesinden kaynaklanan hastalığa “plumbism” adını vermiştir. Plumbism ortaya çıkarılması zor ve sinsi bir hastalıktır. Yakın zamana kadar bu hastalığın belirtilerine pek dikkat edilmemekteydi [28].

Kurşun, (Lat. plumbum) periyodik tablodaki elementlerden biri olup, simgesi Pb ve atom numarası 82 dir. Yumuşak, ağır, zehirleyici, kolay dövülebilen bir metaldir. Yeni kesildiğinde mavimsi beyazdır, ancak zamanla havada oksitlenmesi sonucu mat gri bir renk alır. Kararlı elementler içinde en yüksek atom numarasına sahip olanıdır. Elektrik iletkenliği düşüktür. Korozyona dayanıklı olmasından dolayı aşındırıcı sıvıların (örneğin, sülfürik asit vb.) depolanmasında kullanılır [30].

Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO₃) ve anglezit'dir (PbSO₄). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS₂) ile birleşik halde bulunur. Kullanımdaki kurşunun yarısından fazlası geri dönüştürülmüş ürünlerden gelmektedir. Saf metal olarak kurşun, levha, yapı kaplamaları, tel ve kablo imalatında kullanılmaktadır. Sık ve yaygın olan bileşikleri ise, nemlenmeye karşı astar boya olarak sülüğen; patlayıcı fitili olarak kurşun dioksit; boya imalatında kurşun klorür; kauçuk sanayinde ve üstübeç olarak kurşun beyazı; motorlarda patlama önleyici olması nedeniyle benzine katılan tetraetil ve tetrametil dir [31]. Kurşunun diğer önemli kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler vb. dir [5].

Kurşunlu otomobil yakıtları, kurşun içeren boyalar, bu boyaların kullanıldığı oyuncak ve diğer malzemeler, vinil güneşlikler, sırlı porselen ve seramik malzemeler, kurşun içeren kap ve cam ürünleri, otomobillerde kullanılan kurşun- asit bataryalar, kurşun lehimli ambalajlardaki konserve, mama ve diğer gıda ve içecekler, kurşunla kontamine olmuş su ve arazilerden elde edilen sebze ve meyveler, tütün mamulleri, su, alkollü içecekler ile bu ortamlardan etkilenen balık, beyaz ve kırmızı et, sakatat türleri, süt, süt ürünleri kurşunun başlıca kaynaklarıdır. Petrol bağımlı iş kolları, tamirhaneler ve yoğun trafik de önemli faktörlerdir [31].

Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler; tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal

seviyelerin üzerinde kurşun bulundurur. Su borularında kullanılan kurşun kaynaklar ve eski evlerde bulunan kurşun tesisatlarda, kurşunun suya karışmasına sebep olabilmektedir. Kozmetik malzemelerde bulunan birçok pigment ve diğer ana maddeler de kurşun bulundururlar. Diğer taraftan sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilirler [5].

II.2.3.2 Çinko

Çinko tüm memelilerde ve insan vücudunda en bol bulunan elementtir. Birçok enzim sistemlerinde bulunmaktadır. Çinko; prostat, saç, kemik (kurşun gibi depolanır), karaciğer, böbrek, kaslar, pankreas, mide, bağırsak traktüsü, dalak ve kan sırası ile dokularda çoktan aza sıralanabilir [29].

Denizdeki çinko miktarı insan aktiviteleri ve şehirleşme ile bağlantılı olup madencilik, elektro kaplama ve sentetik fiber üretimden kaynaklanmaktadır [27].

Artan tuzluluk sedimentasyona yol açarak sudaki çinko düzeyini azaltır. Düşen pH ve ortamın artan redoks potansiyeli sedimandaki çinkonun çözünerek çözeltiliye geçmesini sağlar. Çinkonun deniz ürünlerini yemekten kaynaklanan herhangi bir insan hastalığına katkısı yoktur. Galvanize borulardan uzun süre su kullanılmasından kaynaklanan zehirlenmesi ile ilgili birçok kayıt vardır. Çinko kolay absorbe edilen bir maddedir. Havada ve bütün meyvelere bulaşmış olarak bulunmaktadır.

II.2.3.3 Bakır

Bakırın kaynakları; elektrik kabloları, oto radyotörleri, elektronik aksamalarda, bakır ve pirinç kaplama atıklarıdır. Endüstriyel ve evsel deşarjlarla deniz ortamına atmosferik yolla da yağ ya da kuru olarak çökelerek girdiği gibi, doğal kaynaklar yolu ile da su ortamlarına girmektedir. **Bakır (Cu)**

Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan 2 metalden biri olan bakır, M.Ö. 5000 yılından beri tanınmaktadır [7]. Bakır (Ing. copper, Alm. Kupfer, Fr. cuivre), 1B geçiş grubu elementidir. Bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin “**Cyprium**” kelimesinden türediği tahmin edilmektedir. Atom numarası 29, atom ağırlığı 63,546 g/mol olan bakır d-blok geçiş elementidir. Katı bir metaldir [30].

Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya

ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik. vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır [5].

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlıların büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri “fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri” olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır [5].

Organizmaya, bakır birçok yönden gereklidir. Öncelikle bu element birçok önemli enzimin bileşimine girer. Bu sayede kanın, damarların, kırıların ve kemiklerin yapımında görev alır. Bundan başka, sinirleri saran koruyucu kılıfın oluşumu da vücuttaki bakır miktarına bağlıdır [42]. Erişkin insanlarda ortalama 50-120 mg bulunan bakır, aminoasitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez ögesidir. Demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi üstlenir [5].

Bakır, tarımsal kesimlerde havadaki ortalama konsantrasyonu $5-50 \text{ ng/m}^3$ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki konsantrasyonu $0,15 \text{ } \mu\text{g/L}$ ve tatlı suda ise $1-20 \text{ } \mu\text{g/L}$ dir. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri $2-250 \text{ mg/kg}$) seviyelerindedir. Bakır, doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin; elmada ortalama $0,1- 2,3 \text{ mg/kg}$, kuru erikte $3,7-5,0 \text{ mg/kg}$, ay çekirdeğinde $14,3-19 \text{ mg/kg}$ bakır bulunur. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L dir [5]. Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Bakır eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir. Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamasının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı olarak koma durumuna ve ölüme sebebiyet verebilir [5].

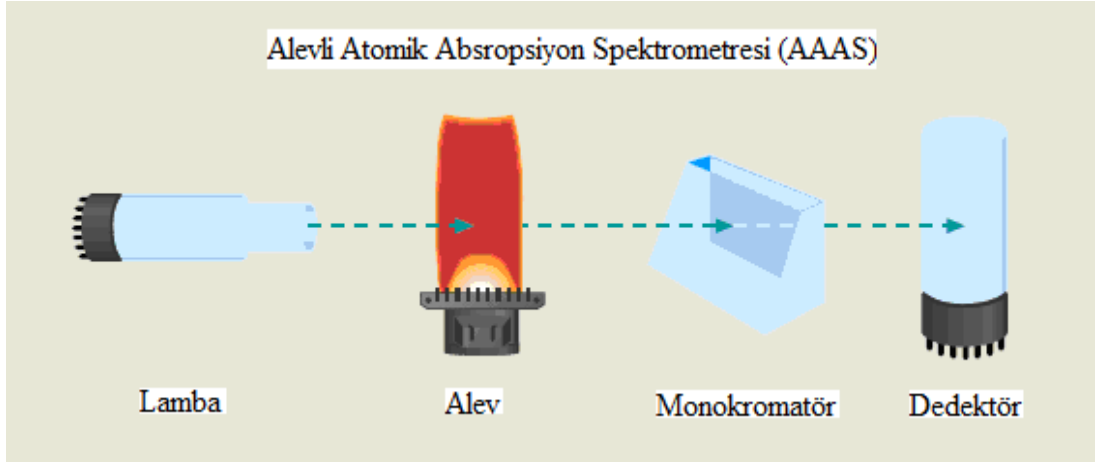
Fazla miktarda alınması halinde mukoza iltihaplanması, damar hastalıkları, karaciğer ve böbrek hastalıkları ve depresyonla seyreden merkezi sinir sistemi irritasyonları görülebilir [32].

II.3 ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

1955 yılından sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Absorplanan elektromagnetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür alan ışınlarıdır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonrada bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem ya elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içerisine püskürtülmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin (çözelti veya katı) karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor haline getirilmesi suretiyle gerçekleşir [25].

II.3.1 Atomik Absorpsiyon Cihazları

Atomik Absorpsiyon spektrometri (AAS) için cihazlar aşağıdaki şekle uyarlar.



Şekil II.2 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

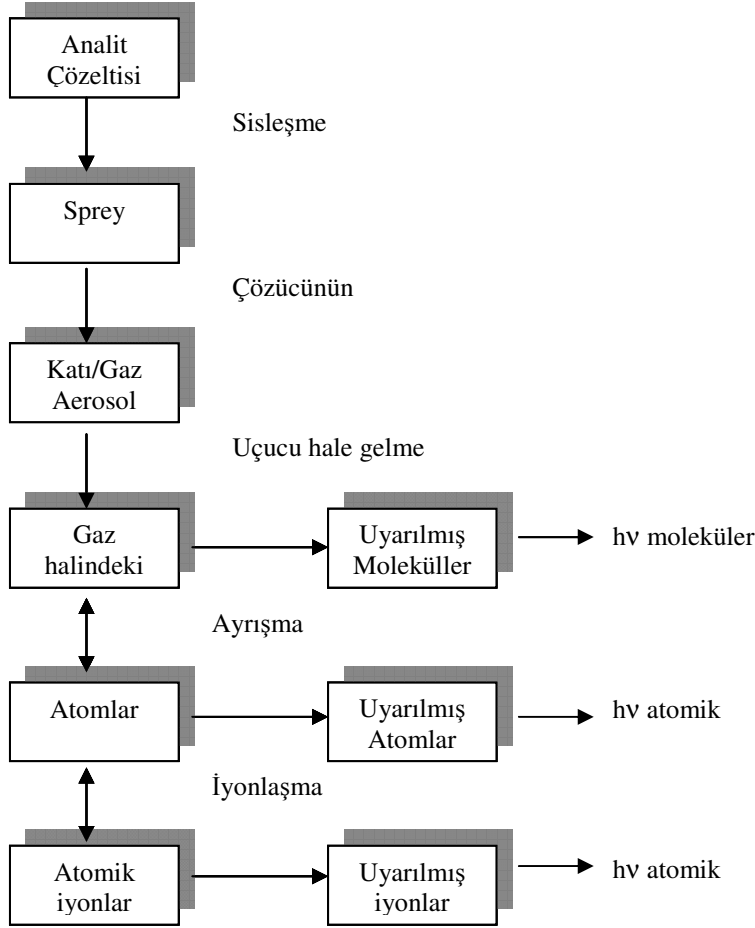
II.3.2 Numune Atomlaştırma Teknikleri

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisindeki numune atomlaştırma tekniklerinden en yaygın olanları alev atomlaştırma ve elektrotermal atomlaştırmadır. Bunlardan farklı olarak özel atomlaştırma teknikleri de kullanılmaktadır [25].

II.3.2.1 Alev Atomlaştırma

Bir alev atomlaştırıcıda, atomlaşmanın olduğu bir alev içine numune çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür. Şekilde

görüldüğü gibi ilk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış moleküler aerosol oluşur.



Şekil II.3 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi çalışma seması

Bu olaya 'çözücünün uzaklaşması' denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Şüphesiz, yanıcı gazın numunedeki çeşitli tiplerle ve yükseltgenle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar oluşur. Alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler göz önüne alındığında, alev spektroskopide, atomlaştırma en kritik basamaktır ve yöntemin kesinliğini de bu basamak sınırlar.

Tablo II.7' de alev spektroskopisinde kullanılan yanıcı gazlar ve yükseltgenler ile bu karışımların her biriyle ulaşılan yaklaşık sıcaklık aralıkları belirtilmiştir.

Yükseltgen olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700-2400 ° C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda sadece kolayca bozulan numuneler atomlaşır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitröz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar bu yükseltgenle 2500-3100 ° C sıcaklık oluşturur. Yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içerisinde kendi kendine geriye ilerler. Akış hızı arttıkça akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir. Bu bölge alevin kararlı olduğu yerdir. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşılır. Bu faktörler, yanıcı/yükseltgen karışımının akış hızını kontrol etmedeki önemini gösterir. Akış hızı, yanıcı cinsine ve kullanılan yükseltgene bağlıdır [25].

Tablo II.7 Alev spektroskopisinde kullanılan yanıcı gazlar ve yükseltgenler ile bu karışımların her biriyle ulaşılan yaklaşık sıcaklık aralıkları

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

Alev atomlaştırıcılarda, yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını engellemek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karışma odasının dibinde depolanır ve oradan bir atık kabına gider. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıkli bir bek içerisinde yakılır.

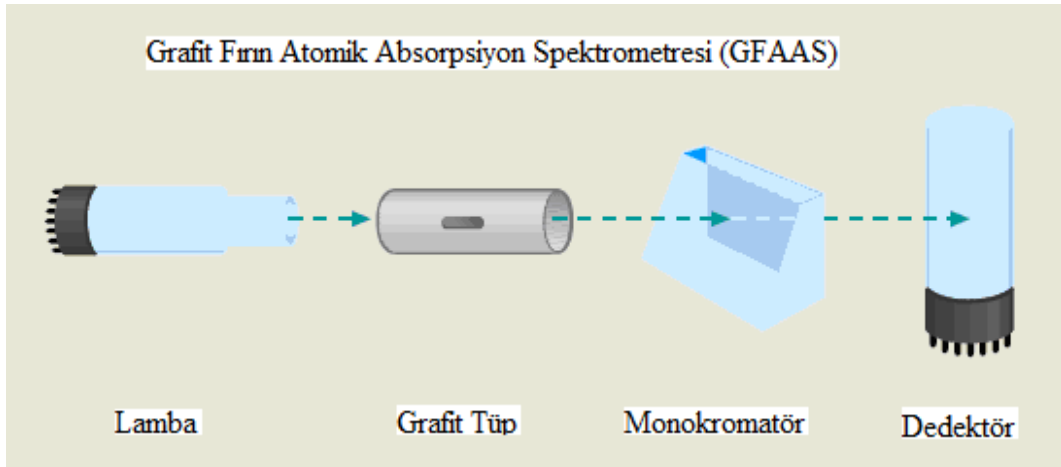
Alev spektroskopide kontrolü gerekli önemli bir değişken, yükseltgen ve yakıt gazların akış hızlarıdır. En uygun atomlaşma koşulları deneysel olarak her iki gazın

akış hızları, geniş bir aralıkta değiştirilip ayarlanarak bulunur. Yanıcı ve yükseltgen uygun stokiometrik oranlarda karıştırılır. Bununla beraber kararlı oksitler oluşturan metal tayinleri için yanıcının aşırısını içeren bir alev, daha uygundur.

Tekrarlanabilirlik bazında, alev atomlaştırma atomik absorpsiyon spektrometresinde, sıvı numune girişi için geliştirilen diğer tüm yöntemlere üstün görülür. Numune verme verimi ve dolayısıyla duyarlılık yönünden ise diğer atomlaşma yöntemleri, belirgin olarak daha iyidir. Alevin düşük numune verme verimi, iki sebebe dayandırılır. Birincisi, numunenin büyük bir kısmı atığa geçer. İkincisi, alev içindeki optik yolda tek tek atomların kalma süresi kısadır [25].

II.3.2.2 Elektrotermal Atomlaştırma

İlk defa 1970'lerde piyasada görülen elektrotermal atomlaştırıcılar, genel olarak kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerinin bir saniye veya daha fazla olması nedeniyle duyarlılıkta artış sağlar.

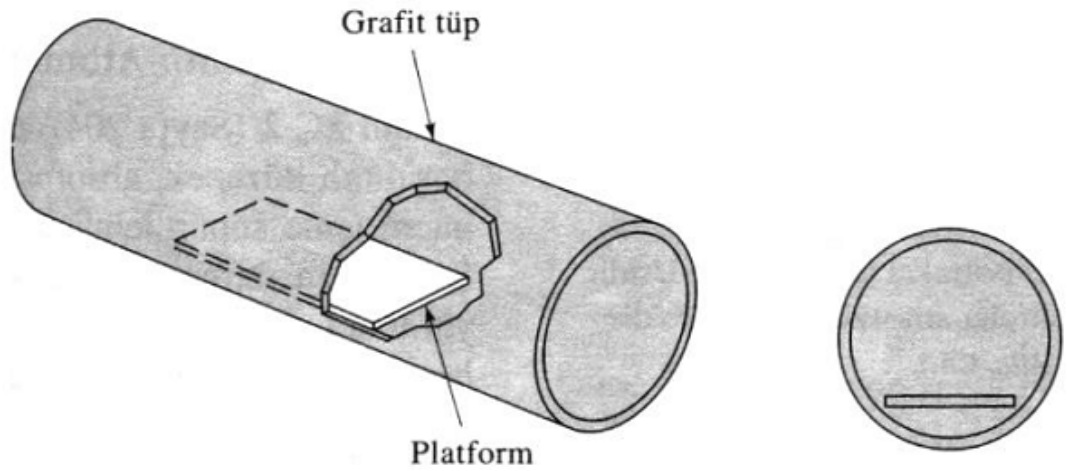


Şekil II.4 Grafir Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Elektrotermal atomlaştırıcılarda, grafit bir kapsülde veya elektriksel olarak ısıtılmış grafit bir tüpte önce numunenin birkaç mikrolitresi kurutulur ve sonra kül edilir. Kül edildikten sonra yaklaşık 2000°C - 3000°C 'a yükselen sıcaklığa neden olan akım, hızla birkaç yüz amper artırılır; numunenin atomlaşması birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen periyot da oluşur. Atomlaşan taneciklerin absorpsiyonları ısıtılmış yüzeyin hemen üzerindeki bölgede ölçülür.

Ticari elektrotermal atomlaştırıcılar mikro pipetle numunenin verilmesi için merkezi bir deliğe sahiptir ve her iki ucu açık olan silindirik grafit tüpte atomlaşma olur. Tüp yaklaşık 5 cm uzunluğa ve 1 cm'den daha az iç çapa sahiptir. Değiştirilebilir grafit tüp, tüpün iki ucunun yerleştirildiği silindirik grafit elektrik bağlantı çiftine rahatça yerleştirilir. Bu bağlantılar su soğutmalı metal bağlantıya tutturulur. İki inert gaz akımı oluşturulur. Dış akım, hava girişini, dolayısıyla, tüpün yanmasını önler. İç akım tüpün iki ucundan girer ve merkezi numune deliğinden çıkar. Bu akım sadece havayı atmaz aynı zamanda ilk iki ısıtma basamağı boyunca numune matrisinden oluşan buharlarında dışarı atılmasını sağlar.

Şekil II.5 de gösterilen grafit fırınlara sıkça kullanılan L'vov platformunu gösterir. Platform grafitten yapılmıştır ve numune giriş deliğinin altına yerleştirilir. Numune bilinen biçimde buharlaştırılır ve kül edilir. Tüp sıcaklığı hızla yükseltildiği zaman atomlaşma, numune artık doğrudan tüp duvarında olmadığı için gecikir. Sonuç olarak atomlaşma, sıcaklığın hızlı değişmediği bir çevre içinde olur. Böylece daha tekrarlanabilir pikler oluşur.



Şekil II.5 Grafit Tüp

Grafit atomlaştırıcılarının düşük tekrarlanabilirliği ve numune matris etkilerinin çoğu, grafit tüpün doğal gözeneklerinin azaltılmasıyla giderilebileceği, ampirik olarak bulunmuştur. Atomlaşma sırasında matris ve analitin bir kısmı açıkça, tüp duvarlarına difüzlenerak atomlaşma işleminin yavaşlamasına ve daha küçük analitik

sinyal oluşumuna neden olur. Bu etkiyi önlemek için, birçok grafit tüp, grafit tüp gözeneklerini kapatmak için ince pirolitik karbon tabakası ile kaplanır. Pirolitik grafit, oldukça homojen bir çevreden tabaka tabaka, sabırla biriktirilmiş bir çeşit yapay grafitir. Tüp yüksek bir sıcaklıkta tutulurken, tüpün içinden bir hidrokarbon ve inert gaz karışımı geçirilerek pirolitik kaplama yapılır [25].

Absorbansın oluştuğu bir dalga boyunda transduserdeki çıktı sinyali, yanmadan birkaç saniye sonra bir maksimuma ulaşır, bunu atomlaşma ürünleri çevreye doğru kaçtıkça tekrar hızla sıfıra doğru iniş takip eder. Değişim, yüksek hızlı veri algılama sistemi gerektirecek kadar hızlıdır (genellikle $< 1s$). Kantitatif analizler çoğu zaman pik yüksekliğine dayanmasına rağmen pik alanı da kullanılır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar, küçük numune hacimlerinde, alışılmadık yüksek duyarlılık avantajına sahiptir. Tipik olarak 0,5 ve 10 μL 'lik numune hacimleri kullanılır. Bu şartlar altında, mutlak gözlenebilme sınırı tipik olarak 10^{-10} - 10^{-13} g analit ağırlığında bulunur.

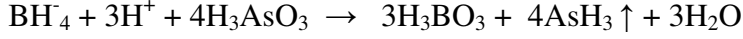
Alevsiz yöntemlerin bağıl kesinliği %5 - %10 aralığında olup alev ve plazma atomlaşmasında beklenen %1 veya daha iyi kesinlikten daha kötüdür. Üstelik fırın yöntemleri daha yavaştır ve element başına tipik olarak birkaç dakika gerekmektedir. Son dezavantajı düşük analitik aralık olup, üst sınır alt sınırın 100 katından daha azdır. Sonuç olarak, elektrotermal atomlaştırıcılar alev veya plazma atomlaştırıcıların gözlenebilme sınırı düşük olduğunda uygulanır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar kullanılan birçok yöntemde, numuneler çözelti halinde verilir. Bununla beraber, katı numunelerinin doğrudan analizi için; grafit kayıkçık içerisine, ince öğütülmüş numune tartılıp el ile fırın içine sokulabilir yada sulu ortamda ultrasonik titreşim ile toz halindeki numunelerin bir bulamacı hazırlanıp bu bulamaç atomlaştırma için fırın içine pipetle yerleştirilebilir [25].

II.3.2.3 Hidrür Atomlaştırma

Hidrür oluşum teknikleri, arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun elementlerinin, gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi için bir yöntem oluşturur. Bu işlem, bu elementler için gözlenebilme sınırını 10 veya 100 kat azaltır. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle düşük derişim düzeylerinde tayinleri oldukça önemlidir. Bu toksiklik, atomlaştırıcıdan gazların güvenli ve etkin şekilde uzaklaştırılması gerektiğini hatırlatır.

Uçucu hidrürlerin hızlı oluşumu genel olarak bir cam kaptaki bulunan % 1'lik sulu sodyum borhidrürün küçük bir hacmi içine numunenin asitlendirilmiş sulu çözeltisinin ilavesiyle hemen sağlanır; tipik bir reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir:



Bu denklemde Arsin gazı olan uçucu hidrür inert bir gaz ile atomlaştırma odasına sürüklenir. Bu oda silisten yapılmış bir borudur. Bu boru yine boru şeklinde bir fırın yardımı ile birkaç yüz dereceye ısıtılır. Bu sıcaklıkta hidrür bozunur; analitin nötral atomları oluşur ve atomların derişimleri absorpsiyon yada emisyon ölçümü ile bulunur. Sinyal elektrotermal atomlaştırma ile elde edilene benzer bir pikdir [25].

II.3.2.4 Soğuk Buhar Atomlaştırma

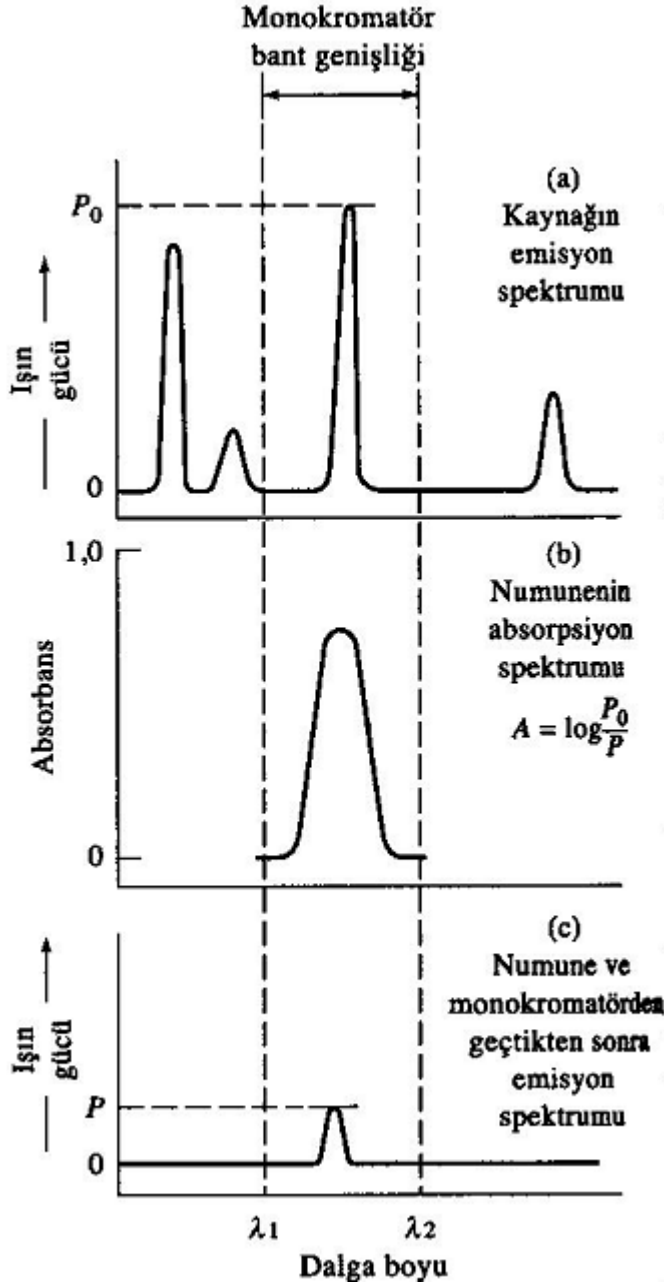
Soğuk buhar tekniği, yalnızca cıva tayininde uygulanan bir atomlaştırma tekniğidir, çünkü cıva, düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik elementtir. Çeşitli organik cıva bileşiklerinin zehirli olması ve çevredeki geniş dağılımları sebebiyle, birçok numunede cıva tayini hayati öneme sahiptir. Bu analiz için seçilen yöntem soğukta buharlaştırma ve sonrada atomik absorpsiyon spektrometre ile tayin etmektir. Bu yöntemde cıva, önce bir yükseltgen karışımla muamele edilerek Hg^{2+} haline dönüştürülür; sonra SnCl_2 ile metalik hale indirgenir. Elementel cıva, oluştuğu karışımdan, bir inert gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpü içine sürüklenir. Analiz 253,7 nm'de absorbans ölçümü ile tamamlanır. Gözlenebilme sınırı ppb aralığındadır [25].

II.3.3 Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyonu esas alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0,002-0,005) sebebiyle oldukça spesifiktir. Diğer yandan, sınırlı çizgi genişliği moleküler spektroskopide karşılaşmadığımız bir problem getirir. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması yani Beer yasasının geçerli olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olmasına gerek vardır. İyi kalite monokromotörler dahi, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede geniş etkin bant genişliğine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri, sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri

kaçınılmazdır. Üstelik bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri çok küçüktür, çünkü monokromatör slitinden geçen ışının yalnızca küçük bir kısmı numune tarafından absorplanır; sonuç zayıf duyarlıktır.

Atomik absorpsiyon piklerinin sınırlı genişliğinden oluşan problem, absorpsiyon piklerinden daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanımıyla çözülmüştür. Şekilde dört dar çizgi içeren tipik bir atomik lamba kaynağının emisyon spektumunu gösterir. Uygun filtre ve monokromatörler ile bu çizgilerden birisi hariç hepsi süzülür. Şekil II.6 λ_1 ve λ_2 dalga boyları arasında analitin absorpsiyon spektrumu gösterir. Bant genişliği, emisyon pik genişliğinden önemli derecede daha büyüktür. Şekil II.6 da gösterildiği gibi kaynaktan gelen çizginin alev içinden geçerken şiddeti P_0 'dan P 'ye azalır; absorpsiyon, numunedeki analit derişimiyle doğrusal olarak ilişkili olan $(\log P_0/P)$ ile verilir. Açıklanan yöntemin dezavantajı, her bir element için (veya birkaç element için) ayrı bir lamba gerekmesidir [25].



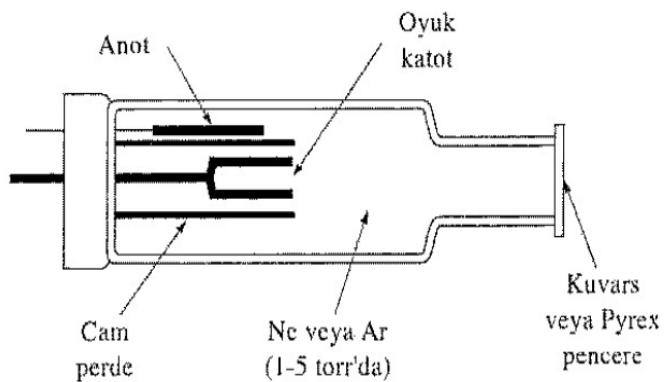
Şekil II.6 λ_1 ve λ_2 dalga boyları arasında analitin absorpsiyon spektrumu

II.3.3.1 Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kullanılan kaynak şekilde gösterilen oyuk katot lambalarıdır. Bu tip lambalar 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve bir tungsten anottan ibarettir. Katot spektrumu istenen metalden veya bu metali bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden imal edilir. Elektrotlar arasına 300 V

gibi bir potansiyel uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara geçerken, 5-15 mA'lık bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç **sıçratma** adını alır. Sıçratılan metal atomlarının çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ısın yayarlar. Sonuçta metal atomları geri katot yüzeyine difüzlenir veya tüpün cam duvarlarında birikir.

Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvarlardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır. Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık lambadan oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca daha büyük akım, atom bulutu içerisinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur. Çeşitli oyuk katot lambaları piyasada satılmaktadır. Bazılarının katodu birkaç metalin karışımını içerir; bu lambalar tek bir element yerine birkaç elementin tayininde kullanılır [25].



Şekil II.7 Oyuk Katot Lambası

II.3.4 Spektrofotometreler

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde, tek ışın yollu ve çift ışın yollu spektrofotometreler mevcuttur. Genellikle cihaz analizin duyarlılığını azaltan veya girişim yapan diğer çizgilerden ölçüm çizgisini ayırmak için yeterli dar bant genişliğini sağlayabilmelidir. Görünür bölgede birkaç geniş aralıklı rezonans çizgisine sahip olan alkali metallerin bazıları için bir cam filtre yeterlidir. Her bir element için farklı bir filtre ve kaynak kullanılır. 22 metalin analizinde yeterli sonuçlar alındığı bilinmektedir. Bununla beraber pek çok cihaz 1A⁰ mertebesinde bant genişliğine ulaşabilen iyi kalite ultraviyole/görünür bölge monokromatörleri ile donatılmıştır.

II.3.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopide Girişimler

Bir elementin veya molekülün başka bir elementin tayinini karıştırmasına girişim denir. Girişim, tayini yapılan elementin verdiği sinyalin büyütülmesi veya küçültülmesi şeklinde olabilir. Buna göre element fazla ya da noksan bulunur [26].

Girişim kaynaklarına göre başlıca beş gruba ayrılırlar. Bunlar şöyledir.

1. Kimyasal
2. Fiziksel
3. Spektral
4. İyonlaşma
5. Zemin

II.3.5.1 Kimyasal Girişimler

Bir numune de tayini yapılan elementin dışında kalanlara matris denir. Matris içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomları ile reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıkta atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde noksan bulunur. Meydana gelen yeni madde metal-metal bileşigi olduğu gibi metal-ametal bileşigi de olabilir. Kimyasal girişimler iki gruba ayrılır.

1. Katyon girişimleri
2. Anyon girişimleri

Kasyon erişimlerine metal karışırtmaları da denir.

Anyon girişimleri yalın yâda karmaşık anyonlardan oluşabilir. Kompleks anyon söz konusu sıcaklıkta nötral gruplara ya da moleküllere ayrılır. Bunlarda tayini yapılan elementin atomlarıyla yeni bileşik ya da bileşikler meydana getirirler.

Bazen de, çok uçucu olan bir elementin uçuculuğunu azaltmak için ortama ilaveler yapılır. Örneğin grafit fırında selenyum tayininde ortama bir miktar nikel nitrat tuzu konulur. Bu madde selenyumun uçuculuğunu azaltır ve tayinine ortam hazırlar.

Yukarıda açıkladığı şekillerde, bir elementin tayinini gerçekleştirmek amacıyla, ortama başka bir madde ilave etme işlemine matris değiştirme denir. Matris değiştirici olarak kullanılan maddenin

1. Analizini yapacak maddenin uçuculuğunu ayarlaması,
2. Analizi yapılacak elementin analiz çizgisinde absorpsiyon yapmaması,
3. Tekrarlanabilir sinyaller vermesi, gerekir.

Matris değiştirme başka şekilde de yapılabilir. Çözeltiye konulacak madde grafit küvet üzerine konup ısıtılır. Bu işlem tekrarlanarak grafit küvetin yüzeyi ilave edilen element bakımından doyurulmuş olur. Doyurulmada yüzeyde kalan karbürlerin meydana geldiği tahmin edilmektedir [26].

II.3.5.2 Fiziksel Girişim

Fiziksel girişim analizi yapılacak maddenin ve standardın fiziksel hallerinin farklı olmasından kaynaklanır. Bu fiziksel hallerde çözelti veya standardın,

1. Akıcılıklarının farklı
2. Sisleşme oranlarının farklı
3. Yoğunluklarının farklı olmasıdır.

II.3.5.3 Spektral Girişimler

Oyuk katot kaynaklarının emisyon çizgilerinin çok dar olması nedeniyle, çizgilerin örtüşmesinden kaynaklanan girişim az görülür. Böyle bir girişimin oluşması için iki çizgi arasında $0,1A^0$ 'dan daha az fark olması gerekir.

Spektral girişimler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif hataya neden olur. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışım olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti alev

püskürtülerek absorban ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin tek ışın yollu cihazlarda olduğu gibi çift ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir; çünkü referans ışını alev içinden geçmez. Çok daha sıkıntılı problemler, absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matrisi ise ortaya çıkar. Bu durumda geçen ışın gücü P , matris bileşenleri tarafından azaltılır fakat gelen ışın gücü P_r azaltılamaz; sonuçta absorbansta, dolayısıyla derişimde pozitif hata olur.

Ti, Zr, W gibi refrakter oksitler veren bazı metallerin derişik çözeltileri alev püskürtülünce, atomlaşma ürünleri arasında ışınları saçabilen katı taneciklerde oluşabilir. Böyle hallerde de spektral girişimler görülür. Katı taneciklerin boyutu, ışının dalga boyutundan büyükse, bu saçılmalar olur. Saçılmalardan ileri gelen girişimler, numunenin organik türler içerdiği veya çözmede organik çözücüler kullanıldığı durumlarda da ortaya çıkabilir. Burada organik matrisin tam olmayan yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler bırakır.

Alev atomlaştırmada matris ürünlerin spektral girişimleri ile geniş ölçüde karşılaşmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenebilir. Alternatif olarak girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir. Standart numuneye ilave eden matris derişiminin, numune matrisi derişimine göre büyük olması halinde numune matrisinin katkısı önemsiz olacaktır. İlave edilen maddeye bazen ışın tamponu denir [25].

II.3.5.4 Zemin Girişimleri

Zemin girişimleri, dalga boyuna bağlı olmadan geniş bir bant şeklinde ortaya çıkar ve tayini yapılacak maddenin konsantrasyonunun yüksek çıkmasına neden olur. Standart ilave etmekle bu tip girişimin önüne geçilemez. Bu tip girişimlerde standart ilave yönteminde elde edilen eğrinin eğimi sabit kaldığı halde Y eksenini kestiği nokta (absorpsiyon) büyüdüğünden, doğrunun kayması değişir ve X eksenini daha uzakta keser. Bu girişimin iki nedeni vardır.

1. Çalışma ortamında bazı maddelerin (alkali halojenürler gibi) moleküllerinden oluşan bir perde meydana getirmeleri ve perdenin kaynaktan gelen ışık demetini absorplaması
2. Çalışma sıcaklığında karbon fırından kopan parçacıkların veya oluşan dumanın kaynaktan gelen ışık demetini dağıtmasıdır. Böylece yapay bir absorpsiyon ortaya çıkar.

II.3.6 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Elementlerin Kantitatif Tayini
AAS ile genellikle metal tayini yapılır. Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalga boyundaki ısınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalga boylarında absorpsiyon bandı oluşturur. Spektroskopi ile yapılan analizlerde, en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu seçilir. Bu da temel düzeyden bir üst uyarılmış elektronik düzeye geçişe karşılık gelir. Buna rezonans hattı denir. AAS' de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır.

1- Kalibrasyon Grafiği yöntemi

AAS' de kantitatif analizler Lambert-Beer yasasına dayanarak yapılır. Analit derişimi kesin olarak bilinen birkaç standart çözelti cihaza verilerek sinyal ölçülür. Analit derişimine karşı sinyal grafiğe geçirilir. Kalibrasyon grafiğinin başarısı standart çözeltilerin ortamının analit çözeltisinin ortamına benzemesine bağlıdır. Ortam hatasını gidermek için ya da azaltmak için girişim yapan maddenin veya analitin ortamdaki ayrılması gerekir [45].

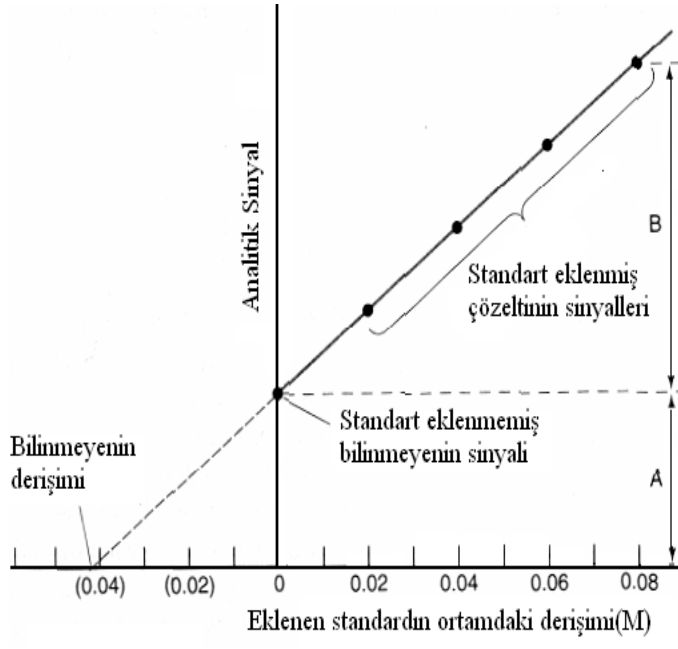
2- Standart Ekleme Yöntemi

Aynı miktarda alınan numunelere, artan derişimlerde standart çözelti ilave edilir. İlk numune çözeltisine ilave yapılmaz. Bu çözeltilerin cihazla sinyalleri ölçülür. Numune çözeltisi hepsinde bulunduğu ortam yaklaşık olarak aynıdır. Doğrunun X eksenini kesim noktasından numunedeki analit derişimi bulunur veya hesaplanır. Ortam etkisinin olduğu karmaşık numunelerin analizinde Standart Ekleme Yöntemi kullanılır.

$A_T = A_{\text{numune}} + A_{\text{standart}}$ (Standart ekleme grafiğinde A_T toplam absorbans; numune ve standardın absorbansları toplamıdır. Aynı madde olduğundan b ve ϵ aynıdır.)

$$A_T = \epsilon b C_{\text{numune}} + \epsilon b C_{\text{standart}}$$

$$A_T = 0 \text{ için } - \epsilon b C_{\text{numune}} = \epsilon b C_{\text{standart}} \quad - C_{\text{numune}} = C_{\text{standart}}$$



II.4 DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

II.4.1 Deniz Suyunda Metal Tayini İle İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Bu alanda yakın zamandaki en kapsamlı çalışmalardan biri Parasada Rao ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılmıştır. Çalışmada 1994 ve 2005 yılları arasında deniz suyunda metal tayini için yapılan çalışmalar derlenmiştir. Çalışmanın özeti aşağıda tablolar halinde gösterilmektedir [8].

Tablo II.8 Katı Faz Özütleme Yöntemi İle GFAAS 'de Yapılan Çalışmalar.

KFÖ- GFAAS						
	METAL	KULLANILAN DOLGU	LİGAND	G.S	%BSS	AYRINTI
1	Ni, Zn, Cd, Pb, Cu	Polyorgs XXIV reçinesi		µg/L seviyesinde	<0.15	
2	Ni,Co, Cd, Cu	Mikro membran filtre		sırasıyla 95, 30, 0.5, 45 ng/L		
3	Pb, Cd	Kelatlaştırıcı reçine mikro kolonu GFAAS'e yerleştirilmiştir.		-		
4	Cu, Mo	Kelatlaştırıcı reçine mikro kolonu GFAAS'e yerleştirilmiştir.		Cu: 0.009 µg/L Mo:0.06 µg/L		
5	Co, Cu, Ni	Kelatlaştırıcı reçine kaplı mikro kolon		-		başarılı yöntem
6	Cd, Pb, Cu, Fe, Mn	İminodiasetat reçinesi		-		
7	Cr, Ni, Cu, Bi, Cd, Pb	silikajel yüklü3-aminopropyltriethoxy		-		İyi
8	Bi, Cd	chomosorb-107	Amonyumpridinditi yo karbamat	Bi:0.8 Cd:1.2 µg/L		geri kazanım >%95
9	Cd, Pb	XAD-2 reçinesi	8-Hidroksi-kinolin	30-40 pg/L		alet tasarımı yapılmış gerçek örneklerle çalışılmış
10	Mn	iyon değişim reçinesi	Erio-T	-		
11	Mn	Chelex-100		-		matematiksel metot geliştirilmiştir
12	Pb	Chelex-100		0.1 µg/L		
13	Pb	C-18 bağlı silikajel		0.0045 µg/L		
14	Cu	Anyonik reçine üzerine sabitlenmiş chromotrope2R	2-10 ppb			
15	Zn	Metiltrikaprilamonyumklorid ile kaplı oktadesil silika kolon		2,4 ng/L		
16	Cd	Akış enjeksiyonlu katı faz özütleme	PAR ya da 2-(2-pyridilazo)-5-dimetilamonyumfenol	4-1.7 µg/L	2.7-15	

Tablo II.9 Katı Faz Özütleme Yöntemi İle AAAS' de Yapılan Çalışmalar

KFÖ – AAAS						
	METAL	KULLANILAN DOLGU	LİGAND	G.S	%BSS	AYRINTI
1	Cd(II),Mn(II)	İminodiasetat reçinesi				Chelex-100 ile doğrulandı
2	Mn(II),Fe(II),Co, Cu,Cd, Zn,Pb,Ni	Amberlite XAD-2000	Dietilditiyo karbamat	sırasıyla 0.2,0.35,0.25,0.20. 20,0.15,0.45 µg/L		Gerçek deniz suyu
3	Cu, Cr, Ni, Pb	Amberlite XAD-2000	PAN			Mersin yöresi su örnekleri
4	Fe, Ni, Cu, Zn, Cd,Cr	Amberlite XAD-16	NaDDTC	Cd:14ng/L Ni=51ng/L		Yüzey deniz suyu
5	Cu	Amberlite XAD-2		0.15	2,7 – 6	
6	Cd	Amberlite XAD-4	PAN	Cu=3.8µg/L		
7	Pb	Amberlite XAD-4	PAN	0.005	3,1-4	
8	Ni, Cu, Cd	Geri dönüşümlü polimer	APDC			Standartlarla test edilmiş
9	Ni, Cu, Cd	WatmannQM-Aquartz mikrofiber	APDC			
10	Ni, Bi, Zn, Cd, Pb, Co, Fe(III)	C18 kolonunda	NaDDTC	0.4-5		
11	Cd, Cu, Fe, Ni, Pb	Cromosorb102 reçinesi	APDC	0.1, 0.44, 11, 3.6, 10	<%10	Geri kazanım %95
12	Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb	Cromosorb102 reçinesi	pirolidinditiyo karbamat		<%10	Geri kazanım %95
13	Cd, Pb	DowexoptiporeV-493 reçinesi	dibenzilditiyo karbamat	Cd:0.43, Pb:0.65	<%5	
14	Pb, Cd	DowexHCR katyon değişim reçinesi				
15	Fe, Ni, Cu, Zn, Mn, Co	C18 kolonunda	5.7dikloro kinolin-8-ol		<%2	
16	Pb, Hg	C18 celex-100				
17	Cd	C18 bağlı silikajel	quarterner amonyum tuzu kaplı	2ng/L		
18	Mo	C18 bağlı silikajel	quinoline8-ol			
19	Mn	Aktif karbon	PAN	16ng/L		sahil deniz suyu
20	Cd	Aktif karbon	PAR			
21	Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn, Zn	Selüloz üzerinde sodyum sülfid ve tiyoüre varlığında		vanadyum dışındaki metaller için 1-30ppb	0.8-4	deniz suyu örneklerinde
22	Cu, Hg, Zn	Aktif silika üzerinde	Tiyoglikolik asid			
23	Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr	Aktif silika üzerinde	4-amino-3-hidroksi-2-(2-klorobenzen)azo-1-naftalin sulfonik asid			
24	Pb, Cu	modifiye edilmiş alümina	2-merkaptotonik asid		1ng/mL	
25	Ni, Zn, Co, Pb,Fe, Cu	Diaxion HP-2MG	ditizon		Cd:0.08 Pb:0.25	<%9
26	Cu, Fe, Pb, Mn, Zn, Cd, Ni, Bi, Cr	Diaxion HP-2MG	ditizon		4-64µg/L	3.5-6.9
27	Cu, Mo	MuromacA-1 şelat reçinesi			Cu:0.05 ppb, Mo:3ppb	
28	Cu				0.05	%1.5

Tablo II.10 Bulutlanma Noktası Özütleme Yöntemi İle AAAS'de Yapılan Çalışmalar

BULUTLANMA NOKTASI ÖZÜTLEMESİ				
	METAL	KULLANILAN MADDE	G.S	AYRINTI
1	Ni ve Zn	PAN	6 ve 8 ppb	BSS%:1.9 ve 1.4
2	Cd, Cu, Pb, Zn	TAN ve TritonX-114	0.009,0.27,0.095ng/ml	
3	Cd ve Ni	Ditizon ve Triton X114	0.31 ve 1.2 µg/l	AAAS
4	Cd		0.4	0.5-50 µg/l arası lineer
5	Ag	Ditizon ve Triton X114	0.56ng/L	

Tablo II.11 GFAAS'de İyileştirici Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

GFAAS- İYİLEŞTİRİCİ				
	METAL	KULLANILAN İYİLEŞTİRİCİ	G.S	AYRINTI
1	As, Cd, Pb	Mg(NO ₃) ₂ ,Pd(NO ₃) ₂ , Pd		
2	Ni, Mo, Mn, Cd, Pb, Co, Cr, Cu	tartarik asit,askorbik asit ve sitrik asit		Geri kazanım :95-107 %
3	Mo, Cr, Mn	Pd(NO ₃) ₂ ,PdCl ₂ -Mg(NO ₃) ₂ , PdCl ₂ -Hidroksil amin hidroklorid		
4	Cu ve Mn	Pd yada Pd ve Mg	0.06-0.15 ve 0.04-0.14 mg/l	RSD değerleri ≤ 10 %
5	Ag, As, Cd, Cr, Hg, Ni Pb	Pd(NO ₃) ₂ —ascorbic acid, Pd(NO ₃) ₂ veya CaCl ₂		
6	Bi, In, Pb	W içeren kimyasal iyileştirici, indirgeyici ajan:tartarik asit		Zeeman etkili background düzeltmesi sağlandı.(391)
7	Cu, Mn, ve Mo	Pd (NO ₃) ₂ ve Mg(NO ₃) ₃	0.42, 0.68, 1.2	RSD aralıkları 2-12%
8	Cd ve Pb	HF		Deniz suyu referans materyali CASS-2 ile doğrulanmıştır.
9	As, Sb, Pb	Pd		
10	Cu	W-Rh	5	%BSS: 4
11	Hg	Mg(NO ₃) ₂ ,Pd(NO ₃) ₂ Pd		
12	Pb	Pd / Mg(NO ₃) ₂	0.5	
13	Pb	Pd / Sr(NO ₃) ₂		
14	Au	Tungsten çubuk üzerinde ön zenginleştirme	1,6pg/L	%BSS: 3.2
15	Au	Mg(NO ₃) ₂ , Pd(NO ₃) ₂ , Pd		
16	Au	Mg-W hücre üzerinde ön zenginleştirme		

Tablo II.12 Birlikte Çöktürme Özütlemesi Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar.

BİRLİKTE ÇÖKTÜRME					
	METAL	KULLANILAN MADDE	G.S	%BSS	AYRINTI
1	Co(II)	Ni-8-kinolin-1-nitroso-2-naftoll-1-nitroso-2-naftol	1 ng/l		GFAAS
2	Au	Nickel ethyldithiocarbamate			pH:9 GFAAS
3	Pb	Demir(III)hidroksit	0.38 µg/L		GFAAS
4	Bi(III)	Zirkonyum hidroksit			DPASV pH:9
5	Pb , Cu	Amonyum pirolidin ditiyokarbamat			GFAAS geri kazanım:%94
6	Cu,Fe,Pb,Mn,Zn,Cd, Ni,Bi,Cr	Sodyum dietilditiyokarbamat	4-64µg/L	3.5-6.5	FAAS Geri kazanım%95 pH:6
7	Co(II)	Disülfid ile birlikte çök.	3ng/l	2.7-1.8	

II.4.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Son Zamanlarda Yapılmış Çalışmalar

Birlikte çöktürme yöntemi tatlı sular, deniz suyu ve atıksular gibi çeşitli matrisler içeren numunelerdeki eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Çok küçük hatta µg/L den bile daha küçük derişimlerdeki ağır metalleri % 90'nın üzerinde bir geri dönüşüm yüzdesiyle tayin edebilmesi ve yüksek ön zenginleştirme faktörlerine sahip olması nedeniyle son zamanlarda oldukça çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Doner ve Ege, deniz suyu ve mineral sulardaki bakır, kadmiyum ve kurşun'u alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürmüş ve sonrasında alevli AAS ile tayin etmiştir. Deneme sonucunda metallerin gözleme sınırları: Pb(II): 16 ng/l, Cd(II): 6 ng/l, Cu(II): 3 ng/l olarak bulunmuştur [9].

Soylak ve arkadaşları içme suyu, mineral su ve musluk suyu gibi çeşitli çevresel örneklerde, nikel(II), kadmiyum(II) ve kurşun(II)'yi bakır hidroksit varlığında çöktürmüş ve alevli AAS ile tayin etmiştir, Bu deneme sonucunda metallerin gözleme sınırları sırasıyla: 7.0, 3.0, 2.0 µg/l olarak bulunmuştur [10].

Tüzen ve Soyлак çevresel örneklerde nikel(II), kadmiyum(II), krom(III), mangan(II) ve kurşun(II)'yi bakır(II)-dibenzilditiokarbamat çökeltisi ile birlikte çöktürmüş ve alevli AAS ile tayin etmiştir. Bu deneme sonucunda metallerin

gözleme sınırları: Pb(II): 0.87 µg/l, Cd(II): 0.34 µg/l, Cr(III): 0.75 µg/l, Ni(II): 0.060 µg/l, Mn(II): 0.45 µg/l olarak bulunmuştur [11].

Kagaya ve arkadaşları İtiryum hidroksit ile tuzlu sularda 11 elementin ayrılmasını yapmış ve ölçümlerini ICP-AES ile gerçekleştirilmiştir. 11 elementin tayini yaklaşık yarım saat sürmektedir [12].

Efendioğlu ve arkadaşları şelatlaştırıcı ajan olarak 4-metilpiperidin ditiyokarbamat ve taşıyıcı element olarak Bi (III) kullanarak birlikte çöktürme yöntemi ile su örneklerinde (deniz, dere ve musluk suyu) Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) metalleri FAAS ile tayin etmişlerdir. Çökelti selüloz nitrat membran filtre üzerinde toplandıktan sonra nitrat asidi ile çözülmüş ve sonrasında belirli bir hacme saf su ile seyreltilmiştir [13].

Saraçoğlu ve arkadaşları birlikte çöktürücü madde olarak violurik asit-bakır(II) sistemi kullanılarak Fe(III), Pb(II) tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Metal çözeltilerinin miktarlarının tayini FAAS ile deniz suyu, mineral su, idrar ve toprak gibi çeşitli numuneler üzerinde yapılmıştır. Fe(III) için gözlenebilme sınırı: 0.16 µg/l olarak bulunurken Pb(II) için 0.18 µg/l olarak bulunmuştur [14].

Elçi ve arkadaşları eser düzeydeki bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi için yeni bir birlikte çöktürme yöntemi geliştirmişlerdir. Eser metal iyonları kobalt dietilditiyokarbamat çökeleği ile çöktürmüşler, daha sonra çökelek nitrat asidi çözüldükten sonra metal miktarlarını alevli AAS ile tayin etmişlerdir [15].

Duan ve arkadaşları birlikte çöktürme için demir hidroksit kullandıktan sonra sonra ICP-MS ile Bi, Sn, Pb, In, Tl, Co, Cd, Cu, Ni, Zn, Ti, Be, Zr elementlerinin tayini yapılmıştır [16].

Umashankar ve arkadaşları su örneklerindeki yaklaşık 16 eser elementin eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesi için uyguladıkları yöntemde; mangan dioksit ile birlikte çöktürme işlemi uygulamak için D-glukoz ile KMnO₄'ü indirgemişlerdir. Örneği hem AAS hem de ICPMS ile tayin etmişler ve % 95-% 105 arasında kantitatif değerler elde etmişlerdir [17].

Peker ve arkadaşları kurşun(II), nikel(II), bakır(II), kobalt(II) ve mangan(II) metalleri FAAS ile tayin edebilmek için Dasprosyum(III) hidroksit kullanarak yeni bir birlikte çöktürme yöntemi kullanmışlardır. Yöntem doğal sularda ve sofratuzlarında uygulanmıştır [18].

Soylak ve Tüzen Au(III), Pd(II), Pb(II) elementlerinin birlikte çöktürme yöntemi ile tayini için Ni(II)-5-metil-4-(-2 tiyazolilazo)resorsin çökeleği

kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırları: Au(III): 1,5µg/l, Pd(II): 2,1 µg/l, Pb(II): 2,6 µg/l olarak bulunmuştur. Yöntem çevresel örneklerde denenmiştir [19].

Aydın ve Soylak altın(III), bizmut(III), kobalt(II), krom(III), demir(III), mangan(II), nikel(II), kurşun(II), toryum(IV) ve uranyum(VI) iyonlarını Cu(II)-9-fenil-3-fluoron ile birlikte çöktürmüşler ve bu metodu çevresel örnekler üzerinde uygulamışlardır [20].

Duran ve arkadaşları Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) metallerinin sulu örneklerde tayini için birlikte çöktürme yöntemi ile önzenginleştirme yapmışlardır. Birlikte çöktürücü madde olarak 3-fenil-4-o-hidroksibenzildiamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5 organik maddesini kullanmışlardır. Gözlenebilme sınırları: 0,3-2 µg/l aralığında bulunmuştur [21].

Y.C.Sun ve J.Y.Yang doğal sularda arsenik (III, V), selenyum(IV, VI) ve antimon(III, V) iyonlarını birlikte çöktürme yöntemiyle ve çöktürme reaktifi olarak Pb(PDC)₂ (PDC: pirolidinditiyokarbamat) kullanarak; nötron aktivasyon analizi ile tayin etmişlerdir [22].

Zhang ve arkadaşları deniz suyunda arsenik(III) ve arsenik(V) tayini için birlikte çöktürme yöntemi ile önzenginleştirme metodunu kullanmışlardır. Birlikte çöktürücü madde olarak Ni-amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) kompleksi kullanılırken ölçümler GFAAS ile yapılmıştır. Yöntemle toplam arsenik ve As(III) miktarları bulunmuş, As(V) miktarı aralarındaki farkdan yararlanılarak tespit edilmiştir [23].

Uluoza ve arkadaşları Ni²⁺/2-Nitroso-1-naftol-4-sulfonik asid çökeleği ile Co, Pb, Cu, Fe ve Zn metallerini birlikte çöktürerek; FAAS ile analiz yapmışlardır. Yöntem çevresel örneklere uygulanmış ve gözlenebilme sınırları kobalt, kurşun, bakır, demir ve çinko için sırasıyla 1.05, 2.67, 1.30, 1.38 ve 0.50 µg/l olarak bulunmuştur [24].

BÖLÜM III

TEZ ÇALIŞMALARI

III.1 ARAŞTIRMA ARAÇLARI

III.1.1 Kullanılan Cihazlar

III.1.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi: Analytikjena ZEE nit 700 marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi.

III.1.1.2 Hassas Terazı: METTLER AE 200 marka hassas terazi kullanıldı.(+0.0001 g)

III.1.1.3 pH Metre: NEL-890 model pH metre.

III.1.1.4 Santrifüj: Nüve marka (NF400) santrifüj

III.1.1.5 Etüv: Binder marka etüv.

III.1.1.6 Saf Su Cihazı: Elga Maximum ultra saf su cihazı.

III.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta kimyasal maddeler olup tüm çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmıştır.

III.1.2.1 Nitrat Asidi: HNO₃ Merck Kod no: 100443.

III.1.2.2 Titan(IV)isopropoksit(TİP): Ti(OPr_i)₄ Fluka. Kod no: 87560.

III.1.2.3 Tetra Hidrofüran: THF Merck Kod no: 8114.

III.1.3 Kullanılan Metal Standartları

III.1.3.1 Demir Ana Standard Çözeltisi: AbsoluteGrade (1000 ppm Fe).

Kod no: 57026

III.1.3.2 Mangan Ana Standard Çözeltisi: AbsoluteGrade (1000 ppm Mn)

Kod no: 57025

III.1.3.3 Krom Ana Standard Çözeltisi: AbsoluteGrade (1000 ppm Cr).

Kod no: 57024

III.1.3.4 Kobalt Ana Standard Çözeltisi: AbsoluteGrade (1000 ppm Co)

Kod no: 57027

III.1.3.5 Kurşun Ana Standard Çözeltisi: AbsoluteGrade (1000 ppm Pb).

Kod no: 57082

III.1.3.6 Bakır Ana Standard Çözeltisi: AbsoluteGrade (1000 ppm Cu).

Kod no: 57029

III.1.3.7 Nikel Ana Standard Çözeltisi: AbsoluteGrade (1000 ppm Ni).

Kod no: 57028

III.1.3.8 Çinko Ana Standard Çözeltisi: AbsoluteGrade (1000 ppm Zn).

Kod no: 57030

III.1.4 Kullanılan Çözeltiler

III.1.4.1 Yapay Deniz Suyunun Hazırlanışı: Yapay Deniz Suyunun İçeriği

(g/kg) olacak şekilde ultra saf su ile hazırlandı[2].

NaCl: 23.476 g/kg

MgCl₂: 4.981 g/kg

Na₂SO₄: 3.917 g/kg

CaCl₂: 1.102 g/kg

KCl: 0.664 g/kg

NaHCO₃: 0.192 g/kg

KBr: 0.096 g/kg

H₃BO₃: 0.026 g/kg

SrCl₂: 0.024 g/kg

NaF: 0.003 g/kg

III.1.4.2 1N NaOH Çözeltisi: pH ayarlamada kullanılmak üzere, 4 g NaOH katısından alınarak 100 mL saf su ile soğuk ortamda çözülerek son hacmi 100 mL ye tamamlanmıştır.

III.1.4.3 Fe Standard Çözeltisi (10 ppm Fe): 1000mg/mL'lik Fe ana standard çözeltisinden 1mL alınıp, bir miktar ultra saf su içerisinde çözüldükten sonra 100mL'ye tamamlandı.

III.1.4.4 Mn Standard Çözeltisi (10 ppm Mn): 1000mg/mL'lik Mn ana standard çözeltisinden 1mL alınıp, bir miktar iki defa destillenmiş su içerisinde çözüldükten sonra 100mL'ye tamamlandı.

III.1.4.5 Cr Standard Çözeltisi (10 ppm Cr): 1000mg/mL'lik Cr ana standard çözeltisinden 1mL alınıp, bir miktar iki defa destillenmiş su içerisinde çözüldükten sonra 100mL'ye tamamlandı.

III.1.4.6 Co Standard Çözeltisi (10 ppm Co): 1000mg/mL'lik Co ana standard çözeltisinden 1mL alınıp, bir miktar iki defa destillenmiş su içerisinde çözüldükten sonra 100mL'ye tamamlandı.

III.1.4.7 Pb Standard Çözeltisi (10 ppm Pb): 1000mg/mL'lik Pb ana standard çözeltisinden 1mL alınıp, bir miktar iki defa destillenmiş su içerisinde çözüldükten sonra 100mL'ye tamamlandı.

III.1.4.8 Cu Standard Çözeltisi (10 ppm Cu): 1000mg/mL'lik Cu ana standard çözeltisinden 1mL alınıp, bir miktar iki defa destillenmiş su içerisinde çözüldükten sonra 100mL'ye tamamlandı.

III.1.4.9 Ni Standard Çözeltisi (10 ppm Ni): 1000mg/mL'lik Ni ana standard çözeltisinden 1mL alınıp, bir miktar iki defa destillenmiş su içerisinde çözüldükten sonra 100mL'ye tamamlandı.

III.1.4.10 Zn Standard Çözeltisi (10 ppm Zn): 1000mg/mL'lik Zn ana standard çözeltisinden 1mL alınıp, bir miktar iki defa destillenmiş su içerisinde çözüldükten sonra 100mL'ye tamamlandı.

III.2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.2.1 Eser Elementlerin TİO(OH)₂ İle Birlikte Çöktürülmesi

TİO(OH)₂ ile birlikte çöktürme yönteminin incelenmesi amacıyla model bir analiz örneği çözeltisi hazırlanarak çalışma yöntemi oluşturuldu. Çöktürmeler 50 mL'lik santrifüj tübün içinde gerçekleştirildi. Bu yöntemin basamakları aşağıda verilmiştir.

- 47 mL pH değeri 7.5 olan, yapay deniz suyu içerisine (pH:8.50 'a 1N NaOH ile ayarlandı.) 4µg Cu(II), Zn(II), Pb(II) iyonları ilave edildi.
- 2,5 mL TİP çözeltisi (0,05 g TİP/2.5mL THF) bu karışıma çok yavaş karıştırılarak, 20s'de damla damla ilave edildi.
- Son hacim 50 mL olacak şekil de ultra saf su ile seyreltildi.
- 20 sn girdaplı karıştırıcı ile hızlıca karıştırıldı.
- 2 dakika bekletildi.
- 3500 devir/dak. dönme hızı ile 15 dakika santrifüjleme yapıldı.
- Üst sulu faz dekante edilerek ayrıldı.
- Çökelti 2 mL derişik HNO₃ ile hemen çözüldü.
- Kalibre edilmiş tüb içinde 2.5 mL'ye ultra saf su ile seyreltildi.
- AAS de absorpsiyon ölçümü yapıldı.

III.2.2 Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Geliştirilen zenginleştirme yönteminin optimizasyonu için bakır, kurşun ve çinko iyonlarının geri kazanma veriminin, pH değışimi, TİP miktarı, THF miktarı, santrifüjleme süresi, bekletilme süresi, örnek hacmi gibi değışkenlerle nasıl bir değışim gösterdiği incelendi. Geri Kazanma verimi (%) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri Kazanma (R)} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim (mg/L) x100}}{\text{Hesaplanan derişim (mg/L)}}$$

Tayin ile bulunan derişim: Çökeltinin HNO₃ ile çözüldükten sonra, belirli bir hacme seyreltilip sonrasında AAS de yapılan ölçümlerle bulunan derişimidir.

Hesaplanan derişim: Örnekteki kationun tamamının çökeltide tutuklanması halinde, gerekli işlemlerden sonra AAS’ de yapılan ölçümlerle bulunması gereken derişimidir.

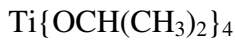
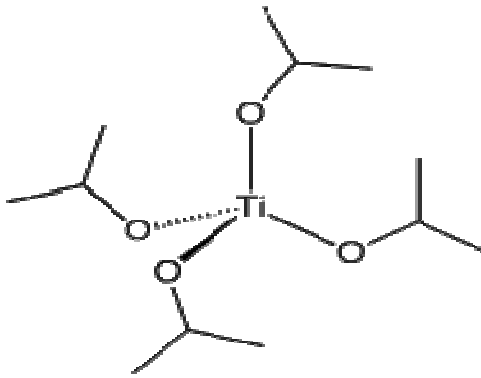
III.2.2.1 pH Etkisi

Birlikte çöktürme yönteminin optimizasyonunda en önemli parametre pH etkisinin incelenmesidir. Bu amaçla, hazırlanan yapay deniz suyunun pH değeri(pH:7.5) 1N NaOH ile kontrollü olarak arttırılarak pH:8.5, 9.0 ve 9.5 olarak ayarlandı.

Çalışmamız pH 7.5-9.5 aralığında gerçekleştirildi. Son hacmi 50 mL olan model çözeltiler için geri kazanma verimi-pH değışimi şekil IV.2 de gösterilmiştir. Model çalışmadaki metal miktarları; 4µg, TİP miktarı; 0.5g, bekletilme süresi; 30 dakika, santrifüjleme süresi; 15 dakika(3500 devir/dak.)’dır. Geri kazanma verimleri, üç paralel denemenin değerlerinin ortalaması olarak hesaplanmış ve pH-geri dönüşüm yüzdesi grafiğı hazırlanmıştır.Bu grafik şekil IV.2 ‘de gösterilmektedir..

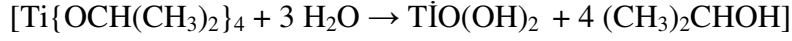
III.2.2.2 Titan tetraizopropoksid’nin Hidrolizi ve TİP (Titan izopropoksid) Miktarının Metal iyonlarının Geri Dönüşüm Yüzdesine Etkisi

Titanyumizopropoksid’in moleküler bağ yapısı aşağıdaki gibidir [30].



Şekil III.1 Titan tetraizopropoksid(TİP) yapısı.

Yöntemimizde TİP susuz THF’ de çözdükten sonra, su ile temas ettirilmiş ve $TiO(OH)_2$ çökeltisi meydana gelmiştir.



$TiO(OH)_2$ birlikte çöktürücü madde olarak kullanıldı. $TiO(OH)_2$ molekülüne ait IR spektrumu çekildi (şekil IV.I) ve literatür ile karşılaştırıldı. $TiO(OH)_2$ ’nin oluşumunda kullandığımız TİP miktarının, incelenen ağır metal iyonlarının (Cu(II), Zn(II), Pb(II)) geri kazanma verimlerine etkisi incelendi. Optimum TİP miktarının belirlenmesi için 0.03-0.12 g aralığındaki farklı miktarlarda madde kullanıldı. Bu çalışmada son hacim; 50 ml, metal miktarları; 4µg, pH; 8.5, bekletilme süresi; 30 dakika, santrifüjleme süresi; 15 dakika(3500 devir/dak.) olarak ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil IV.3 de gösterilmektedir.

III.2.2.3 THF Miktarının Etkisi

Birlikte çöktürücü maddenin oluşması için kullandığımız TİP yapay deniz suyuna ilave edilmeden önce organik bir çözücüde çözüldü. Böylece $TiO(OH)_2$, TİP yapay deniz suyuna damla damla ilave edilirken çökelti şeklinde oluştu. Çalışmamızda bu amaca uygun olarak THF çözücü olarak kullanıldı ve 0.05 g TİP’i çözmek için 1-4 mL arasında optimum THF miktarı belirlemeye çalışıldı. Metal miktarları; 4µg, son hacim; 50 ml, pH; 8.5, bekletilme süresi; 30 dakika, santrifüjleme süresi; 15 dakika(3500 devir/dak.) olarak sabit tutulduğunda THF miktarına bağlı olarak Pb(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları için geri dönüşüm yüzdeleri arasındaki değişim şekil IV.4 de gösterilmiştir.

III.2.2.4 Geri Kazanıma Bekletilme Süresinin Etkisi

Titan oksihidrat ile birlikte çöktürme çalışmalarında pH, TİP miktarı, THF miktarı gibi parametrelerin en uygun değerleri ile oluşan çökeleklerin kendi hallerinde bekletilme sürelerinin geri kazanma verimine etkisi incelendi. 1-30 dakika arasında yapılan bu çalışmanın sonucunda bekletilme süresinin, geri dönüşüm yüzdesi üzerine etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar şekil IV.5 de görülmektedir.

III.2.2.5 Santrifüjleme Süresinin Etkisi

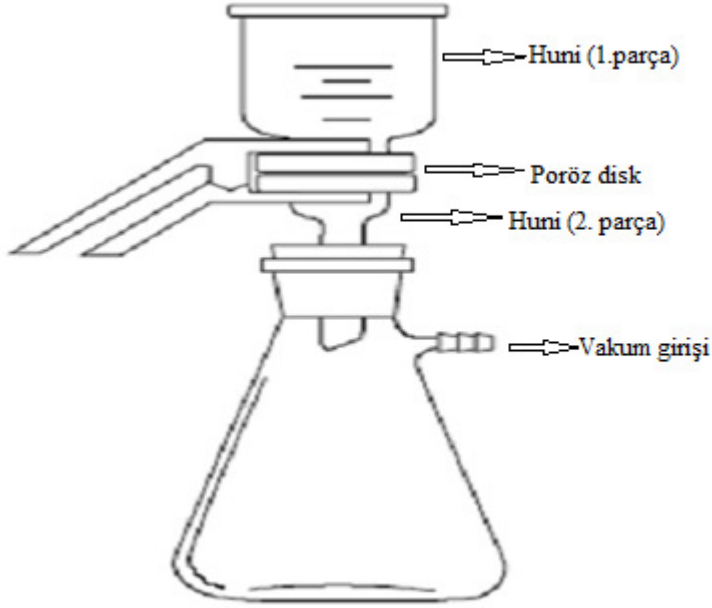
Cu(II), Pb(II), Zn(II), iyonlarının kantitatif tayinleri için santrifüjleme süresinin, metallerin geri dönüşüm yüzdesi üzerine etkisi incelendi. 3500 devir/dak.'da 5-25 dakika aralığında çalışarak en uygun santrifüjleme süresi bulundu. Bu çalışmada; son hacim; 50 ml, metal miktarları; 4µg, pH; 8,5, Tip miktarı; 0.05g, bekletilme süresi; 2 dakika olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar şekil IV.6 de görülmektedir.

III.2.2.6 Matris İyonlarının Etkisi

Yöntemin optimizasyonundaki tüm basamaklar yapay deniz suyu ortamında gerçekleştirildi. Yapay deniz suyu daha önce bahsedildiği gibi 10 adet maddenin belirli oranlarda karıştırılması ile elde edildi [2]. Yapay deniz suyundaki maddelerin model çözelti ortamında bulunan miktarları tablo IV.1 de belirtilmiştir. Bunun yanında bazı metal iyonlarının da matris etkisi incelendi. Metal iyonlarının matris etkisi de tablo IV.2 de gösterilmektedir.

III.2.2.7 Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacminin geri kazanma verimi üzerindeki etkisi 50-250 mL arasında değişik hacimli model çözeltiler üzerinde incelendi. 50-100 mL arasındaki model çözeltilerdeki metal iyonlarının $TiO(OH)_2$ ile birlikte çöktürülerek sıvı fazdan ayrılması için santrifüj aleti kullanılırken, daha büyük hacimler için ise şekil III.2 de görülen membran filtreli süzme düzeneği kullanıldı. Kullanılan süzme düzeneği, iki parçalı süzme hunisi, gözenekli (poroz) disk, membran filtre ve nuçe erleni ile su trompundan oluşmaktadır. Gözenekli disk süzme hunisinin altta bulunan parçasına yerleşmiştir. Kullanılan membran filtre gözenekli ve saf su ile ıslatılmış disk üzerine yerleştirildi. Yerleştirmenin kaydırılmadan yapılmasına dikkat edildi. Membran filtre olarak Sartorius marka çapı 47 mm ve gözenek büyüklüğü 0,45 mikron olan, selüloz asetat membran filtre kullanıldı. Hazırlanan model çözeltiler su trompu vasıtasıyla süzildükten sonra çökelti membran filtre üzerinde toplandı. Membran filtre dikkatlice beher içerisine alınarak derişik HNO_3 ile sıcakta (tabla sıcaklığı $100C^0$) çözüldü ve ultra saf su ile seyreltilerek AAS' de metal iyon derişimleri tayin edildi.



Şekil III.2 Filtreli Süzme Düzeneği

III.2.2.8 Gözlenme Sınırının Belirlenmesi

Metal iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için geliştirilen yöntem 12 paralel 50 mL kör örneğe uygulandı. Son hacim 2.5 mL ye tamamlandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katı gözlenebilme sınır değerleri olarak kabul edildi. Çalışmaların sonuçları tablo IV.3 verilmiştir.

III.2.2.9 Yöntemin Gerçek Deniz Suyu Örneğine Uygulanması

Yöntemin doğruluğunu test etmek amacı ile Marmara bölgesinden toplanan deniz suyu örneklerine metal iyonları eklenip, bu iyonların geri kazanılabilirliği test edildi. 50 mL deniz suyu örneği üzerine Cu, Pb, Zn metallerinden 0, 2 ve 4 µg olacak şekilde standart metal çözeltileri ilave edilerek geliştirilen yöntem uygulandı. 3 paralel çalışma yapıldı. Sonuçlar tablo IV.4' de gösterilmiştir.

III.2.2.10 Yöntemin Standard Referans Maddelere Uygulanması

Kullandığımız deniz suyu referans maddesindeki (NAAS-5) metal iyon derişimleri ancak GFAAS ile tayin edilebilecek kadar düşük değerlerde olduğundan AAAS kullandığımız yöntemimiz ile tayin edilemedi. Bu nedenle deniz suyu referans maddesi üzerine çeşitli miktarlarda Cu, Pb, Zn ilave edilerek geri dönüşüm yüzdeleri belirlendi. 3 paralel çalışma gerçekleştirildi. Sonuçlar tablo IV.5' de gösterilmiştir.

Bunun dışında yöntemimizi atık su referans maddesi olan SPS WW1 Batch 109 ile denedik. Sonuçlar tablo IV.5'de gösterilmektedir.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmamızda, deniz suyundaki Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının tayini için birlikte çöktürme metodu ile ön zenginleştirme yapmayı esas alan bir yöntem geliştirildi. Birlikte çöktürücü madde olarak TİP'den elde edilen TiO(OH)_2 kullanıldı. Yöntemin tüm optimizasyon basamakları yapay deniz suyu içerisinde gerçekleştirildi. Optimizasyon basamaklarına ait tüm şekil ve tablolar aşağıda verilmektedir.

IV.1 TiO(OH)_2 'İN ELDE EDİLMESİ

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi TiO(OH)_2 , Titan tetraizopropoksit'in THF içerisindeki çözeltisinin, sulu ortama ilave edilmesiyle elde edildi. Şekil IV.I elde ettiğimiz TiO(OH)_2 'nin IR spektrumu verilmiştir. Spektrumdaki pikler literatür verileri ile karşılaştırıldı ve uyumlu oldukları belirlendi. Sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

3193.9 cm^{-1} ve 1632.4 cm^{-1} de gözlemlenen pikler su molekülüne aittir [46].

996.0 cm^{-1} OTi(OH)_2 (Ti=O gerilmesi) [47]

768.2 cm^{-1} OTi(OH)_2 (asimetrik –TiOH gerilmesi) [47]

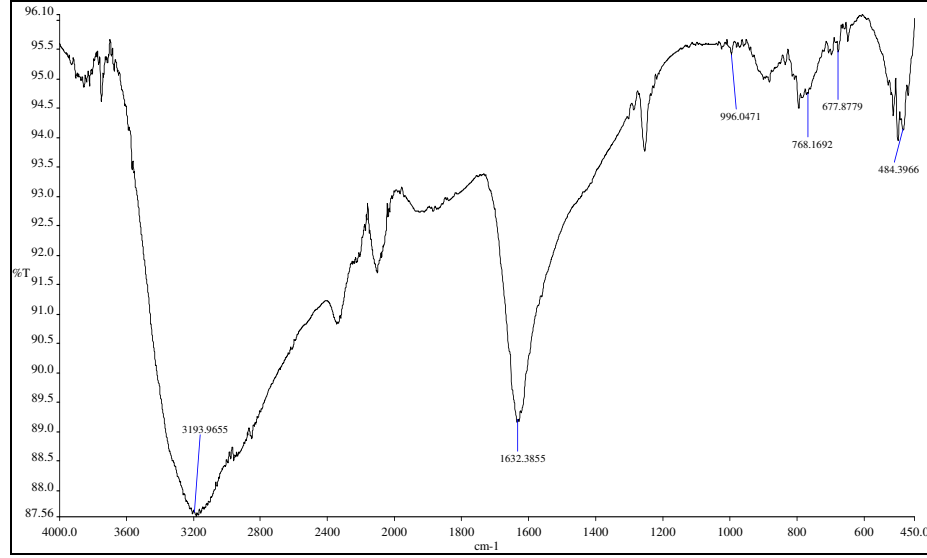
677.9 cm^{-1} OTi(OH)_2 (simetrik –TiOH gerilmesi) [47]

484.4 cm^{-1} OTi(OH)_2 (düzlem dışı –TiOH eğilmesi) [47]

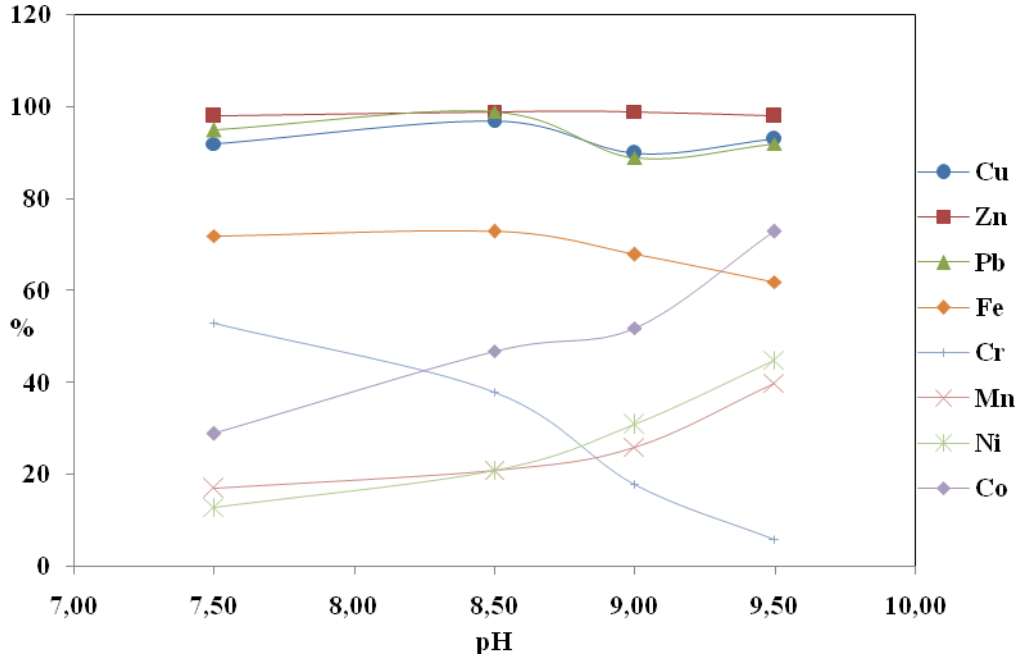
IV.2 METAL İYONLARININ TiO(OH)_2 İLE BİRLİKTE ÇÖKMESİNDE PH'IN ETKİSİ

Yapılan deneysel çalışmada Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} iyonları için çöktürme yöntemimiz pH: 7.5-9.5 aralığında denendi. Bu metal iyonlarına ait geri kazanma değerleri incelenmiş ve sonuçlar şekil IV.2'de gösterilmiştir. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} iyonları için kantitatif geri kazanım değerleri

gözlemlenirken diğer metal iyonları için geri kazanım değerleri düşük bulundu. Cu^{2+} için en iyi geri dönüşüm yüzdesi pH: 8.0-8.5 de gerçekleşirken, Pb^{2+} için 7.5-8.5 arasında, Zn^{2+} için 8.5-9.0 aralığında gerçekleşti. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak, bundan sonra yapılacak diğer çalışmalarda Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının tayini için pH 8.5’da çalışılmasına karar verildi.



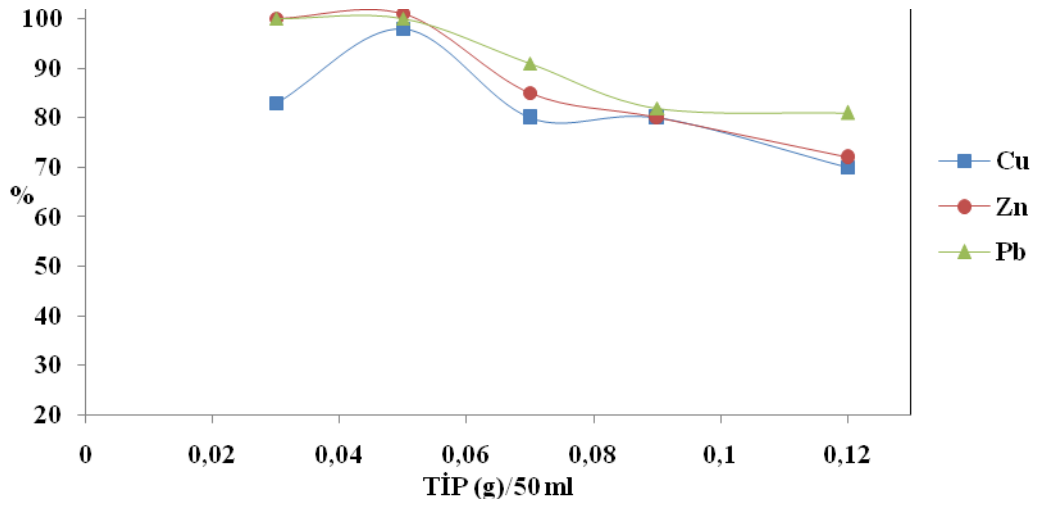
Şekil IV.1 TiO(OH)_2 'nin IR Spektrumu



Şekil IV.2 Metal iyonlarının TiO(OH)_2 İle Birlikte Çökmesinde pH'ın Metal Geri Kazanım Üzerine Etkisi

IV.3 TİP MİKTARININ GERİ KAZANMA VERİMİNE ETKİSİ

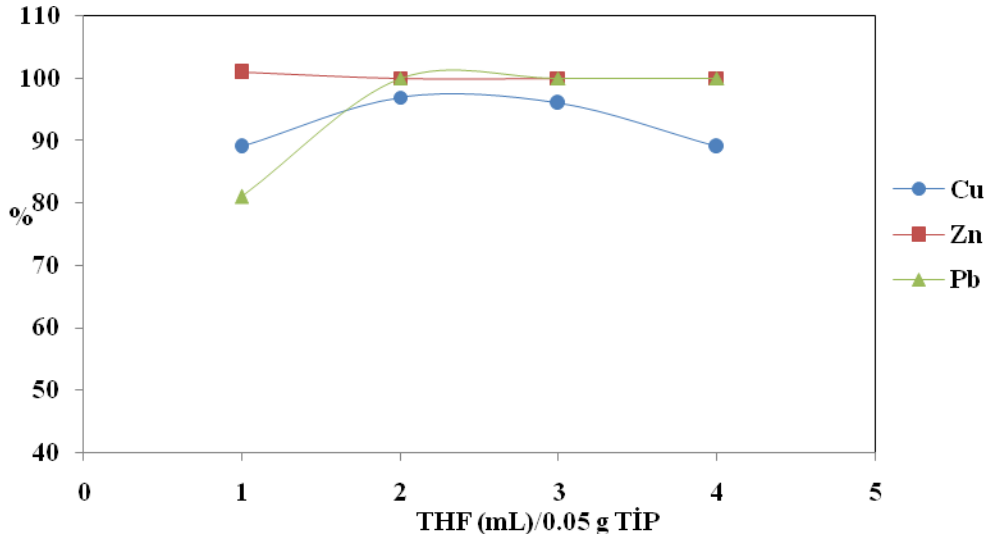
Ortamın pH değeri 8.5 iken, 0.03-0.12 g aralığında farklı miktarlarda TİP, 47 ml deniz suyu ile hazırlanmış model çözeltiliye ilave edilerek, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} iyonları için geri dönüşüm yüzdeleri incelendi. Şekil IV.3 de görüldüğü gibi incelediğimiz üç metal iyonu ortamda 4 μg bulunduğunda, 0.05 g TİP için geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu gözlemlendi. Bu nedenle optimum TİP miktarı 0.05 g olarak alındı.



Şekil IV.3 2.5 mL THF içerisinde Çözülmüş TİP'in Farklı Miktarının Metallerin Geri Kazanma Verimine Etkisi

IV.4 THF MİKTARININ GERİ KAZANMA VERİMİNE ETKİSİ

TİP'i çözmek için kullandığımız THF miktarının geri kazanma verimi üzerine etkisini incelediğimizde şekil IV.4 de görüldüğü gibi, Cu^{2+} için 2-3 mL, Pb^{2+} için 2-4 mL, Zn^{2+} için 1-4 mL arasında kantitatif geri dönüşüm sağlandı. Çalışmamızda THF miktarının 2.5 mL kullanılmasının uygun olduğuna karar verildi.



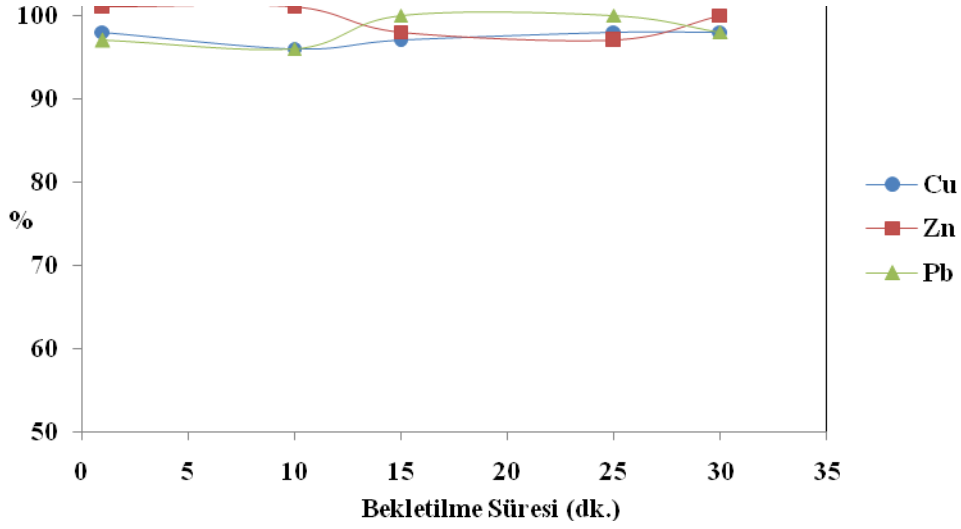
Şekil IV.4 THF Miktarının Metallerin Geri Kazanma Verimine Etkisi(0.05g TİP)

IV.5 ÇÖKELEK OLUŞUM SÜRESİNİN ETKİSİ

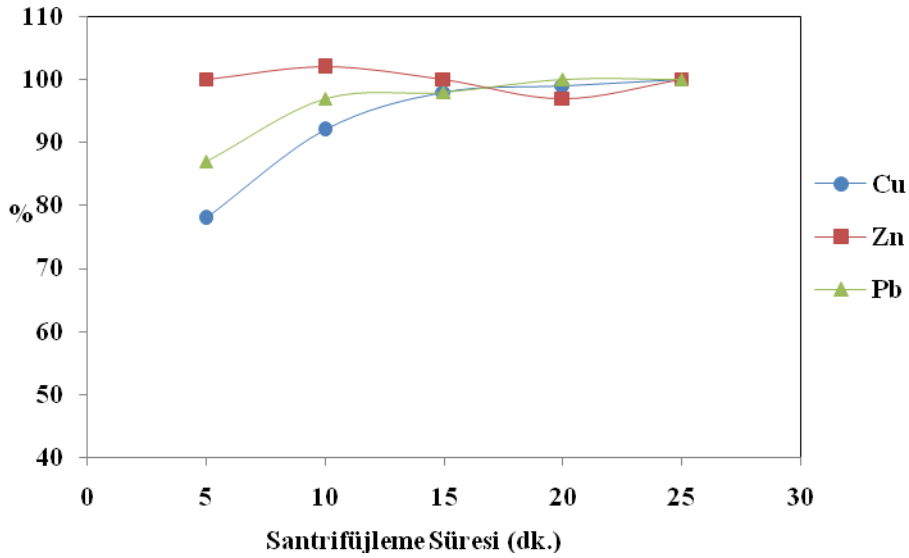
Şekil IV.5 incelendiğinde, yöntemimizde girdaplı karıştırıcı ile karıştırma basamağından sonraki bekleme süresinin, metal iyonlarının geri kazanımları üzerine etki yapmadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle santrifüjleme işleminden önce yarım saat beklemeye ihtiyaç yoktur. Bundan sonraki denemelerde tüm çözeltiler için standart bir bekleme süresi olması için, santrifüjleme işleminden önce 2 dakika bekleme yapıldı.

IV.6 SANTRİFÜJLEME SÜRESİNİN GERİ KAZANMA VERİMİNE ETKİSİ

Şekil IV.6 incelendiğinde, yapılan bu çalışmada santrifüj süresinin, 3500 devir/dak.' da 15 dakikadan sonra Cu(II), Pb(II), Zn(II) iyonlarının geri kazanım değerleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı anlaşıldı. Deneysel çalışmalarımızda 15 dakika santrifüjleme süresinin uygun olduğuna karar verildi.



Şekil IV.5 Metal Geri Kazanımına Bekletilme Süresinin Etkisi



Şekil IV.6 Santrifüjleme Süresinin Metal Geri Kazanım Verimine Etkisi

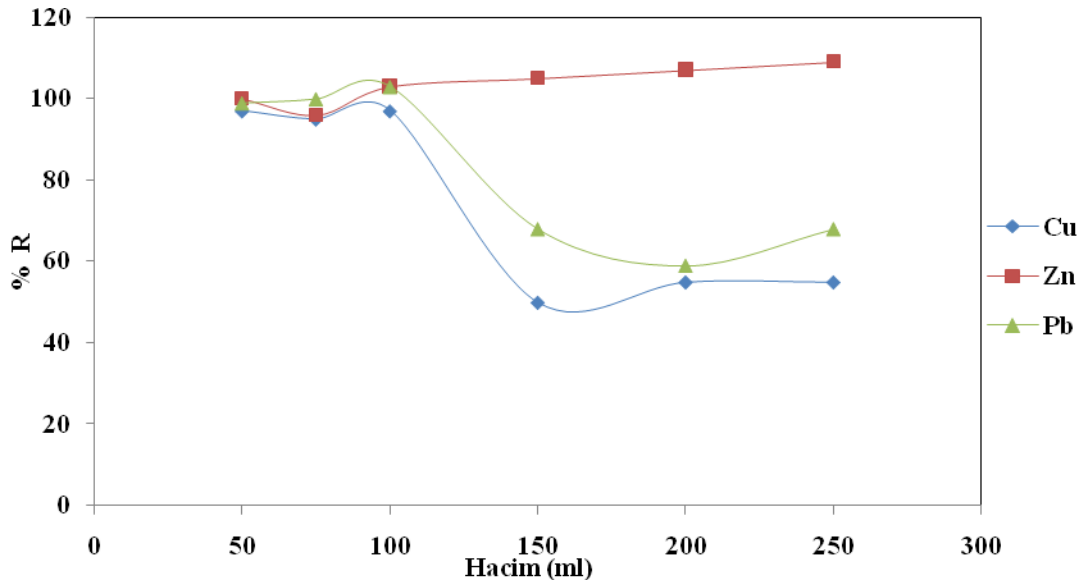
IV.7 ÖRNEK HACMİNİN KULLANILAN AYIRMA DÜZENEĞİNE BAĞIMLILIĞI VE GERİ KAZANMA VERİMİNE ETKİSİ

Yöntemimizde 100 mL örnek hacmine kadar tüm çalışmalar santrifüj tüpü içerisinde gerçekleştirilirken 100 mL üzerindeki denemeler ise membran filtreli süzme düzeneği ile yapıldı. Örnek hacminin geri kazanım verimi üzerine etkisini incelediğimizde, 100 mL'ye kadar tüm analiz örneklerinin kantitatif geri dönüşüm

yüzdesine sahip olduğu bulunmuştur. Cu(II) ve Pb(II) iyonları için 100 mL'den sonra kantitatif geri dönüşüm gözlenemezken Zn(II) iyonu için 150 mL'ye kadar kantitatif geri dönüşüm sağlandı. 100 mL üzerindeki hacimlerde de santrifüj sistemini kullanabilseydik, daha büyük hacimler ile prosedürümüzün yeterli geri dönüşüm yüzdelere ulaşabilmesi mümkün olabileceği düşünüldü. Sonuçlar şekil IV.7 de görülmektedir.

Çözeltilerin son hacimleri, ön zenginleştirme prosedürünün son basamağında 2.5, 5 ve 10 mL'ye tamamlanarak geri kazanma verimleri incelenmiştir. Bu amaçla 2mL derişik HNO₃ de çözülen çökeleğin hacmi sırasıyla 2.5, 5 ve 10 mL'ye tamamlanmıştır. Metal iyonlarının tamamı için 2.5, 5 ve 10 mL son hacimde kantitatif geri dönüşüm yüzdeleri elde edildi.

Bu sonuçlar doğrultusunda zenginleştirme faktörleri son hacim 2.5 ml'ye tamamlandığında Cu(II) ve Pb(II) için 40; Zn(II) için 60 olarak bulundu.



Şekil IV.7 Örnek Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi

IV.8 YABANCI İYON ETKİSİ

Geliştirilen yöntemin tüm optimizasyon basamakları yapay deniz suyu içerisinde gerçekleştirildiği için ortamda önemli ölçüde matris etkisi bulunmaktadır. Bu durumda bile kantitatif geri dönüşüm yüzdeleri elde edilmiştir. Yapay deniz suyunun içerisinde var olan iyonlar ve bunların derişimleri tablo IV.1 de gösterilmektedir. Bunun yanında yapay deniz suyu ortamda 4 µg Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺

iyonları varken farklı metal iyonlarının etkisi de incelenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları tablo IV.2 de özetlenmiştir.

Tablo IV. 1 Yapay deniz suyunun içerisindeki iyonlar ve derişimleri

İyon	Derişim(mg/L)
Na ⁺	9919
Mg ²⁺	1183
Ca ²⁺	373
K ⁺	356
Sr ²⁺	13
Cl ⁻	17860
SO ₄ ²⁻	2489
HCO ₃ ⁻	132
Br ⁻	61
F ⁻	1

Tablo IV. 2 Yabancı iyonların (4 µg/50 ml Cu, Pb ve Zn varlığında) geri dönüşüm yüzdesine etkisi

İyon	Derişim(mg/L)	% Geri Dönüşüm		
		Cu	Pb	Zn
Fe ³⁺	4	99±2	99±2	100±1
Mn ²⁺	4	96±3	98±3	97±2
Co ²⁺	4	98±2	100±2	95±2
Ni ²⁺	4	95±3	100±1	99±1
Cr ³⁺	4	98±2	98±2	97±3
Cd ²⁺	4	95±3	100±2	95±2
Ag ⁺	4	96±2	95±3	101±2

IV.9 GÖZLENEBİLME SINIRI

Tayin edilen metallerin gözlenebilme sınır değerleri hesaplanmış ve aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo IV.3 Elementlerin Gözlenebilme Sınırları (n=3)

Element	Gözlenebilme sınırı($\mu\text{g/L}$)
Cu^{2+}	4.3 \pm 0.2
Pb^{2+}	9.7 \pm 0.1
Zn^{2+}	9.6 \pm 0.1

IV.10 YÖNTEMİN DOĞRULUĞUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ

IV.10.1 Yöntemin Gerçek Deniz Suyuna Uygulanması

Yöntemin güvenilirliğini test etmek amacı ile Marmara denizinden alınan deniz suyu numunelerine çeşitli oranlarda Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} iyonları ilave edilerek geliştirdiğimiz yöntem uygulandı ve geri dönüşüm yüzdeleri bulundu. Sonuçlar aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo IV. 4 Yöntemin Gerçek Deniz Suyu Numunesine Uygulanması (n:3)

İyon	Eklenen(μg)	Bulunan(μg)	% Geri Dönüşüm(R)
Cu	0	-	-
	2	1.97	98 \pm 1
	4	3.86	96 \pm 1
Pb	0	-	-
	2	2.02	101 \pm 2
	4	3.81	96 \pm 1
Zn	0	-	-
	2	2.01	100 \pm 3
	4	3.89	97 \pm 2

IV.10.2 Yöntemin Deniz Suyu Referans Maddesine Uygulanması

Deniz suyu referans maddesinden alınan 50 mL üzerine çeşitli miktarlarda (0, 2.0, 4.0 μg) Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} iyonları ilave edilerek, yöntem uygulandı. Referans maddeye ait olan içerik tablo ve denemeye ait sonuçlar tablo IV.5'de gösterilmiştir.

Tablo IV. 5 Referans Deniz Suyu Maddesinin İçeriği**Element** **Derişim($\mu\text{g/L}$)**

As	1.27 \pm 0.12
Cd	0.023 \pm 0.003
Cr	0.110 \pm 0.015
Co	0.011 \pm 0.003
Cu	0.297 \pm 0.046
Fe	0.207 \pm 0.035
Pb	0.008 \pm 0.005
Mn	0.919 \pm 0.057
Mo	9.6 \pm 1.0
Ni	0.253 \pm 0.028
Se(IV)	0.018 \pm 0.5
U	2.6 \pm 0.5
V	1.2
Zn	0.102 \pm 0.039

Tablo IV. 6 Yöntemin Referans Deniz Suyu Numunesine Uygulanması (N:3)

İyon	Eklenen(μg)	Bulunan(μg)	% Geri Dönüşüm(R)
Cu	0	-	-
	2	2.05	103 \pm 1
	4	4.03	100 \pm 2
Pb	0	-	-
	2	2.07	103 \pm 1
	4	3.92	98 \pm 1
Zn	0	-	-
	2	1.98	99 \pm 2
	4	3.81	95 \pm 2

IV.10.3 Yöntemin Atık Su Referans Materyaline Uygulanması

Yaklaşık pH'ı 1 olan bu referans maddesinin ilk olarak pH'ı 8.5 olarak ayarlandı ve sonrasında prosedürümüz uygulandı. Referans maddesine ait içeriği gösteren tabloIV.6 da ve denemeye ait sonuçlar tabloIV.6 da verilmektedir.

Tablo IV. 7 Referans Atık Su Maddesinin İçeriği

Element Derişim(ng/mL)(20C⁰)

Al	2000±10
As	100.0±0.5
Cd	20.0±0.1
Co	60.0±0.3
Cr	200±1
Cu	400±2
Fe	1000±5
Mn	400±2
Ni	1000±5
P	1000±5
Pb	100.0±0.5
V	100.0±0.5
Zn	600±6

Tablo IV. 8 Yöntemin Referans Atık Su Numunesine Uygulanması (n=3)

Element	Sertifikalı değer (mg/L)	Bulunan değer (mg/L)
Cu ²⁺	0.4	0.371±0.02
Pb ²⁺	0.1	0.080±0.005
Zn ²⁺	0.6	0.544±0.03

BÖLÜM V

SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER

Atomik absorpsiyon spektroskopisi sıvı örneklerdeki eser düzeydeki metal miktarını ölçebilen ve sıkça kullanılan bir analiz metodudur. Deniz suyu ve atıksu gibi matris etkisi yüksek olan numunelerin eser metal analizinde AAAS de sorunlarla karşılaşıldığı gibi daha duyarlı olduğu bilinen GFAAS’de de sorunlarla karşılaşıldığı için doğrudan tayin yapılamaz. Bu nedenle genelde ön zenginleştirme-ayırma teknikleri kullanarak hem büyük hacimlerdeki numune küçük bir hacme alınır hem de matris etkisinden ayırarak numuneyi tayin edebilir bir hale dönüştürürüz. Böylece matris etkisinden arındırılmış ve daha derişik bir numune elde ederiz ki bu da numunenin içindeki madde miktarının ölçümü de oldukça kolaylık sağlar. Ön zenginleştirme-ayırma için uzun yıllardır kullanılan özütleme, iyon değiştirme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, elektroanalitik teknikler, birlikte çöktürme ve katı faz özütleme gibi yöntemlere mikro özütleme gibi her geçen gün yeni tekniklerde eklenmektedir.

Bu çalışmada birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak, deniz suyunda bulunan Cu, Pb, Zn iyonlarının tayini öncesinde bir ön zenginleştirme-ayırma metodunun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çöktürücü madde olarak kullanılan $TiO(OH)_2$ yapay deniz suyu içerisinde gerçekleştirilen denemelerde TİP’in hidrolizi ile denemenin yapıldığı ortamda hazırlanmıştır. Çekilen IR sonuçları, literatür ile karşılaştırılarak sulu ortamda $TiO(OH)_2$ ’nin oluştuğu doğrulanmıştır. Gerçekleştirilen ön zenginleştirme sonrasında metallerin analizi AAAS de yapılmış; yöntemin optimizasyonunda pH, reaktif miktarları, çökelek oluşum süresi, örnek hacmi, yapancı iyon etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Tüm parametreler incelenirken analitik kıstas olarak geri dönüşüm yüzdesi (R) kullanılmış, kantitatif tayinler için geri dönüşüm yüzdesinin en alt sınırı %95 ve üst sınırı %105 olarak alınmıştır.

Yöntemimiz için ön denemelerimizi ultra saf su ile hazırladığımız model çözeltilerde gerçekleştirilirken, optimizasyon adımlarının her biri amacımıza uygun olarak, hazırladığımız yapay deniz suyu ortamında gerçekleştirilmiştir. Tuzluluk

oranı % 33.4 olarak bulunan yapay deniz suyunda, tablo IV.1 de görüldüğü gibi yüksek miktarlarda derişime sahip anyon ve katyonlar (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , F^-) bulunmaktadır. Dolayısıyla matris etkisi oldukça yüksektir.

Çalışmalarımızda ilk olarak pH'nın en uygun değerini bulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla pH:7.5-9.5 aralığında her üç metal için metodumuz uygulanmış ve geri dönüşüm yüzdeleri incelenmiştir. Şekil IV.2 de görüldüğü gibi en uygun pH değeri 8.5 olarak bulunmuş ve daha sonraki denemelerde bu pH da çalışılmıştır. Deneme her bir pH değeri için üç kez tekrarlanmıştır.

Birlikte çöktürme yöntemi için en önemli parametrelerden olan çöktürme miktarını belirlemek için 0.03g - 0,12g aralığında TİP alınarak THF ile çözülmüş ve prosedür uygulanarak en iyi geri dönüşüm yüzdesinin hangi miktarda olduğu bulunmaya çalışılmıştır. Şekil IV.3 de görüldüğü gibi en uygun TİP miktarının 0.05 g olduğu bulunmuştur. Bir sonraki aşamada TİP'i çözmek için kullanılan THF miktarının en uygun değeri araştırılmıştır. Bu amaçla 1-4 mL arasındaki THF miktarları birbirleriyle kıyaslanmış ve her üç metal iyonu için kantitatif geri dönüşüm yüzdesinin gerçekleştiği 2.5 mL daha sonraki çalışmalarda 0.05 g TİP'i çözmek için kullanılmıştır.

Santrifüjleme işleminden önceki bekletilme süresinin, metallerin geri kazanma verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi 1-30 dakika aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil IV.5 de görüldüğü gibi çökeleğin bekletilmesinin geri kazanma verimi üzerine etkisi bulunmamıştır.

Zn(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına santrifüjleme süresinin etkisi incelenmiş; bu amaçla çözeltiler 5-25 dk. aralığında 3500 devir/dak. da santrifüjlenmiştir. Nitrat asidi ile çözümlü ultra saf su ile seyreltilen numunedeki metal iyonları AAAS' de ölçülmüştür. Şekil IV.6'de görüldüğü gibi santrifüjleme süresi 15 dakikadan daha az ise Cu(II) ve Pb(II) iyonları için kantitatif bir geri dönüşüm elde edilemezken; 15 dakika ve sonrasındaki dakikalarda tüm metal iyonları için kantitatif geri dönüşüm yüzdeleri elde edilmiştir. Çalışmalarımızda santrifüj süresinin 3500 devir/dak. hızda 15 dakika gerçekleştirilmesi uygun görülmüştür.

Yapay deniz suyu ortamında Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ gibi metal iyonlarının belirli miktarlarının varlığında yöntemimiz uygulanırken, ilgilendiğimiz metal iyonlarının geri dönüşüm yüzdesi incelenmiştir. Tablo IV.2 deki veriler

incelendiğinde, ortamda yabancı iyonların 4 ppm ve Cu(II), Pb(II), Zn(II) iyonlarının 0.08 ppm olması durumunda yöntemimizle kantitatif geri dönüşüm yüzdelere ulaşıldığı görülmüştür.

Örnek hacminin geri kazanma üzerindeki etkisini incelemek için en uygun şartlarda hazırlanan farklı hacimlerde (50-250 mL) model çözeltilerin $TiO(OH)_2$ ile birlikte çöktürülmesi, belirtilen prosedür ile gerçekleştirilmiştir. 100 mL'ye kadar olan çalışmalar santrifüj ile gerçekleştirilirken 100 mL den büyük hacimli çalışmalar için ise membran filtrelili süzme düzeneği kullanılmıştır. Örnek hacminin geri kazanma değerleri üzerine etkisi Şekil IV.7'de verilmiştir. Cu(II) ve Pb(II) iyonları için 100 mL'ye kadar, Zn(II) iyonları için 150 mL'ye kadar kantitatif olarak geri kazanılmıştır. 100 mL'nin üzerindeki hacimler için çalışılabilecek santrifüj sistemi kullanılabilmesi, analiz edilebileceğimiz çözelti hacmini arttırabileceğini düşünülmektedir.

Son çözelti hacmi 2.5, 5 ve 10 mL'ye tamamlanarak geri kazanma verimleri incelenmiştir. Bu amaçla 2 mL derişik HNO_3 'de çözülen çökeleğin hacmi sırasıyla 2.5, 5, 10 mL 'ye tamamlandı. Metal iyonlarının hepsi için 2.5mL son hacimde kantitatif geri kazanım sağlandı. Bu sonuçlar doğrultusunda zenginleştirme faktörleri Cu ve Pb için 40; Zn için 60 olarak bulunmuştur.

Metal iyonlarının gözlenebilme sınırlarının tayini için 12 paralel 50 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmış ve son hacim 2.5 mL ye tamamlanmıştır. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını gözlenebilme sınırı olarak kabul edilmiş ve sonuçları tablo IV.3'de gösterilmiştir. Gözlenebilme sınırı değerleri sırasıyla bakır (II), kurşun (II) ve çinko (II) iyonları için 4.3, 9.7, ve 9.6 $\mu g/L$ olarak bulunmuştur.

Yöntemin doğruluğunu test etmek amacı ile gerçek deniz suyu numunelerine metal iyonu eklemeleri yapılarak geri dönüşüm yüzdeleri incelenmiş ve kabul edilebilir sonuçlara ulaşılmıştır. Sonuçlar tablo IV. 4 de verilmiştir.

Geliştirilen yöntem iki tane referans madde üzerinde denenmiştir. Deniz suyu referans maddesi (NAAS-5) içerisindeki metallerin tayini AAAS ile ölçülebilecek miktardan çok daha küçük olduğundan; maddeye ilgilenilen metal iyonlarının ilavesi yapılarak geri dönüşüm yüzdeleri incelenmiştir. Ayrıca atık su referans maddesine de (SPS-WW1 Batch 109) yöntemimiz uygulanmıştır. Sonuçlar tablo IV. 5 ve tablo IV. 6 da gösterilmiştir.

Yöntemimizde birlikte çöktürücü madde olarak kullandığımız $TiO(OH)_2$ 'nin literatürde daha önce bu amaçla kullanıldığı gözlemlenmemiştir. Ayrıca tayin

ettigimiz metal iyonlarını sürükleyici olarak kullanılacak herhangi bir maddeye ihtiyaç duymadan, yeterli geri dönüşüm yüzdeleri elde edilebilmiştir. Bunun yanında oldukça az zaman gerektiren ve prosedürü oldukça basit bir yöntemdir. Aşağıdaki tabloda son zamanlarda gerçekleştirilen benzer çalışmalarla, bizim çalışmamız karşılaştırılmıştır.

Tablo V. 1 Çalışmamızın Benzer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Metal	Alet	Çökürme Reaktifi	Z.F	GS($\mu\text{g/L}$)	RSD	%R	Referans No
Co,Pb,Cu	FAAS	Ni ²⁺ /2-Nitroso-1-naftol-4-sulfonik asid	25	0.5-2.67	3.8-7.5	95-99	24
Cd,Cu,Pb	FAAS	Aluminyum hidroksid	125	3-16	2-3	≥ 95	9
Ni,Cd,Pb	FAAS	Bakır hidroksid	100	2-7	-	95-106	10
Pb,Cu,Ni,Co,Cd,Mn	FAAS	Dasprosyum(III) hidroksid	250	14.1-25.3	< 10	95-104	18
Pb,Fe	FAAS	Violurik asid-asid(II)	50-100	0.16-0.18	< 7	93-105	14
Cr,Fe,Pb,Zn	FAAS	3-fenil-4-o-hidroksibenzildiamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-bir	50-150	0.5-2	3-7	≥ 95	21
Co,Mn	FAAS	Cu(II) - 8 hidroksikinolin	25	0.86-0.98	< 10	-	48
Cd,Pb,Ni,Cr,Mn	FAAS	Cu(II)- DDTC	22-45	0.06-3.2	<3	-	11
Cu,Pb,Zn	FAAS	TiO(OH) ₂	40-60	4.3-9.6	<5	95-105	Bizim Çalışma

KAYNAKLAR

- [1] Erçal, E.: “Kuzey Kıbrıs Güzelyurt, Girne Ve Mağusa Körfezlerinde Ağır Metal Kirliliğinin İzlenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2006)
- [2] Baykut, F. Aydın, A. Baykut, S. : *Çevre Kirlenme ve Koruma*, İ.Ü Mühendislik Fakültesi yayınları 73 (1987) 120-140.
- [3] Özcan, B.: “Tekstil Ürün Ve Atıklarında Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme İle Derişimlerinin Tayini”, *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye, (2002)
- [4] Kars, A.: “Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi Ve AAS İle Tayinleri ”, *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye, (2007)
- [5] Kahvecioğlu, Ö.; Güven, A.; Kartal, G.; Timur, S.: “Metallerin Çevresel Etkileri-I-II-III”, *Metalurji Dergisi*, 136 137-138. www.metalurji.org.tr
- [6] Marczenko, Z.; Balcerzak, M. : *Seperation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis* Elsevier (2000) 6-22
- [7] Borazan, Ö. G : “Balıklarda Deniz Kirliliğinin Biyobelirteçleri”, *Türk Veteriner Hekimler Birliği Dergisi*, (2006) 1-2
- [8] Prasada Rao, T.; Metilda, P.; Mary Gladis, J.: “Overview of Analytical Methodologies for Sea Water, Analysis”, Part I—Metals Critical Reviews in Analytical Chemistry, 36 (2005) 247–288.
- [9] Doner,G.; Edge, A.: “Determination of Copper,Cadmium and Lead in Seawater and Mineral Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Coprecipitation with Aluminum Hydroxide”, *Analytica Chimica Acta*, 574 (2005) 14-17.
- [10] Soylak, M.; Kars, A.; İbrahim, N.: “ Coprecipitation of Ni²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ for preconcentration in Environmental Samples Prior to flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations”, *Journal of Hazardous Materials*, 159 (2008) 435-439.

- [11] Tüzen, M.; Soylak, M.: “Multi-Element Coprecipitation for Separation and Enrichment of Heavy Metal İons for Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations”, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 724-729.
- [12] Kagaya, S.; Mıva, S.; Mizuno, T.; Tohda, K.: “Rapid Coprecipitation Techniqu Using Yttrium Hydroxide for the Preconcentration and Separation of Trace Elements in Saline Water Prior to Their ICP-AES Determination”, *Analytical Sciences*, 23 (2007) 1021-1025.
- [13] Efendioğlu, A.; Yağan, M.; Batı, B.: “Bi(III)4-methylpiperidinedithiocarbamate Coprecipitation Procedure for Separation-Pre-concentration of Trace Metal in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination”, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 160-165.
- [14] Saracoglu , S.; Soylak , M.; Kacar Peker , D.S.; Elci, L.; Dos Santos, W.N.L.; Lemos, V.A.; Ferreira, S.L.C.: “A Pre-Concentration Procedure Using Coprecipitation for Determination of Lead And İron in Several Samples Using Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 575 (2006) 133-137.
- [15] Elçi, L.; Şahin, U.; Öztaş, S.; “ Determination of Trace Amounts of Some Metals in Samples with High Salt Content by Atomic Absorption Spectrometry after Cobalt-Diethyldithiocarbamate Coprecipitation”, *Talanta*, 44 (1997) 1017-1023.
- [16] Duan, T.; Kang, J.; Chen, H.; Zeng, X.:”Determination of Ultra-Trace Concentrations of Elements in High Purity Tellurium by İnductively Coupled Plasma Mass Spectrometry After Fe(OH)₃ Coprecipitation”, *Spectrochimica Acta*, 58 (2003) 1679–1685.
- [17] Umashankar, V.; Radhamani, R.; Ramadoss, K.; Murty, D.S.R.:” Simultaneous Separation and Preconcentration of Trace Elements in Water Samples by Coprecipitation on Manganese Dioxide Using D-Glucose As Reductant for KMnO₄”, *Talanta*, 57 (2002) 1029–1038.
- [18] Peker, K.D.S.; Türkoglu, O.; Soylak, M.: “Dysprosium(III) Hydroxide Coprecipitation System for The Separation and Preconcentration of Heavy Metal Contents of Table Salts and Natural Waters”, *Journal of Hazardous Materials*, 73 (2007) 345–353.

- [19] Soylak, M.; Tüzen, M.: “Coprecipitation of Gold(III), Palladium(II) and Lead(II) for Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations”, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 656-661.
- [20] Armagan Aydın, F.; Soylak, M.: “A Novel Multi-Element Coprecipitation Technique for Separation and Enrichment of Metal Ions in Environmental Samples”, *Talanta*, 73 (2007) 134-141
- [21] Duran, C.; Bulut, V.; Gundogdu, A.; Ozdes, D.; Yildirim, N.; Soylak, M.; Senturk, H.B; Elci, L.: “Carrier Element-Free Coprecipitation with 3-Phenyl-4-O-Hydroxybenzylidenamino-4,5-Dihydro-1,2,4-Triazol-5-One for Separation/Preconcentration of Cr(III), Fe(III), Pb(II) And Zn(II) from Aqueous Solutions ”, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 294-299
- [22] Sun, Y. C.; Yang, J. Y.: “Simultaneous determination of arsenic(III, V), selenium(IV, VI), and antimony(III, V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis”, *Analytica Chimica Acta*, 395 (1999) 293-300
- [23] Zhang, Q.; Minami, H.; Inoue, S.; Atsuya, I.: “Differential Determination of Trace Amounts of Arsenic(III) and Arsenic(V) In Seawater by Solid Sampling Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration by Coprecipitation with a Nickel–Pyrrolidine Dithiocarbamate Complex”, *Analytica Chimica Acta*, 508 (2004) 99-105
- [24] Uluoza, O. D.; Tüzen, M.; Mendil, D.; Soylak, M.: “ Coprecipitation of Trace elements with Ni²⁺/2-Nitroso-1-Naphthol-4-Sulfonic Acid and Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry ”, *Journal of Hazardous Materials*, 176 (2010) 1032-1037
- [25] Skoog, D. A.; Holler, F.J.; Nieman, A.T.: *Principles of Instrumental Analysis*, (1992) 206-227
- [26] Gündüz, T. : *İnstrümenta Analiz*, Gazi kitapevi (1999) 326-329
- [27] Brayn, G. W. : *The Effects of Heavy Metals on Marine and Easturaine Organisms Proc. R. Soc. Cond.* (1971) 389-410
- [28] Chisolm, J.J.: *Lead Poisoning, Science American* (1971) 224, 15-23.
- [29] Yelson, M.: *İnsan Biyokimyası*, İ.Ü. Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı (1984).
- [30] <http://www.chemexper.com>

- [31] Dündar, Y.; Aslan, R.: *Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşununun Etkileri*, Kocatepe Tıp Dergisi”, Kocatepe Tıp Dergisi , Mayıs 2005
- [32] Güler. Ç.: *Su Kalitesi, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*, Kocatepe Tıp Dergisi , 43, Ankara, 1997
- [33] Vahrenkamp, H.: *Metalle In Lepensprozessen Chemie Unserer Zeit*, 7 (1973) 97-105.
- [34] Overhoff, H. Forth, W. : *Biologisch Essentielle Elemente (spurenelemente)* Deut Arzteblatt (1978)
- [35] Brayn, G.W. : *Heavy Metal Contamination In the Sea In Mariane Pollution*, Jhontson R.(ed) London Academic pres., (1976) 185-302.
- [36] Baccini, P. Roberts, P.V.: *Die Belastung Der Gewasser Druch Metalle Beil Forsch Tech.*, Neue Züncher (1976) 57-58.
- [37] Aksu, A.: “İstanbul Boğazı’nda Metal Kirliliğinin Midyelerle Takibi”, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005)
- [38] Krauskopf, K. B.: *İntroduction to Geochemistry*. 2nd edition, Neue Züncher (1979)
- [39] Tosyalı, C.: “*Mytilus galloprovincialis* (lamarck 1819) midyesinde pişirmenin çeşitli ağır metal düzeylerine etkisi”, Yüksek Lisans tezi, Kahramanmaraş, Eylül, (2005)
- [40] Kayhan, F.E.: “Su Ürünlerinde Kadmiyumun Biyobirikimi ve Toksisitesi”, *E.Ü Su Ürünleri Dergisi*, 23 (2006) 215–220.
- [41] Mincezweski, J.; Chwastowska, J.; Dybesynski, R.: *Seperation and Preconcentration Methot Inorganic Trace Analysis*, Ellis Horwood Ltd. New York, Chichester, (1982)
- [42] Baş, L.; Demet, Ö.: “Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller”, *Ekoloji dergisi*, 5 (1992)
- [43] Divrikli, Ü.: “Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi Ve Türlemesi”, *Doktora Tezi*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye, (2002)
- [44] Selçuk, H.; Sarıkaya, H.: “Fotokimyasal Yöntemlerle humik asit giderimi” *İtü Dergisi Mühendislik*, 3 (2004) 82-90

- [45] Yıldız, S.: “Cu(II) ve Ni(II) Salisilaldoksim ile Birlikteçöktürme sonrası FAAS ile Su Örneklerde Bazı Eser Metallerin Tayini ”, *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye, (2007)
- [46] Nakamoto, K. : *Infrared Spectra of Inorganic and coordination compounds second edition*, Wiley Interscience USA (1970) 89
- [47] Shao, L.; Zhang, L.; Chen, M.; Lu, H.; Zhou; M.: “Reactions of Titanium Oxides with Water Molecules. A Matrix isolation FTIR and Density Functional Study”, *Chemical Physics Letters*, 343 (2001) 178-184
- [48] Soylak, M.; Kaya, B.; Tüzen, M.: “Copper(II)-8-hydroxquinoline coprecipitation system for preconcentration and separation of cobalt(II) and manganese(II) in real samples”, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 832-837

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında K.D.Z Ereğli’de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini K.D.Z Ereğli’de tamamladı. 1995–1999 yılları arasında Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünü bitirdi. 2000 yılında Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Yüksek Lisansını 2002 yılında Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, Analitik Kimya Anabilim dalında tamamladı. Halen Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalında çalışmaya devam etmektedir.

Oya AYDIN URUCU

T.C.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL ve ONAY BELGESİ

Oya AYDIN URUCU'nun **Deniz Suyunda Ağır Metal Tayini İçin Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi** başlıklı Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07.06.2010 tarih ve 2010/11-22 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında DOKTORA Tezi olarak Kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Adnan AYDIN (Marmara Üniversitesi)
1. Üye : Prof. Dr. Hikmet SAVCI (Aydın Üniversitesi)
2. Üye : Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR (Yıldız Teknik Üniversitesi)
3. Üye : Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK (İ.T.Ü)
4. Üye : Doç. Dr. Bahattin YALÇIN (Marmara Üniversitesi)

Tezin Savunulduğu Tarih: 17.06.2010

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05.07.2010 tarih ve 2010/13-02 sayılı kararı ile Oya AYDIN URUCU'nun Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında Doktora (Dr, PhD.) derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof.Dr. Meral ÜNAL