

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE BAZI ESER AĞIR
METALLERİN FAAS İLE TAYİNİ

738968

Tezi Hazırlayan
Orhan HAZER

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Şenol KARTAL

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2003
KAYSERİ

DEC 17
2003
138968

Bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

08.10.2003

JÜRİ:

Üye : Prof. Dr. Şenol KARTAL



Üye : Doç. Dr. İsmail YILDIRIM



Üye : Doç. Dr. Şerife TOKALIOĞLU



ONAY :

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun22.08.2003.... tarih ve07..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

15 EKİM 2003
Prof. Dr. İhan ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü


TEŞEKKÜR

Tez danışmalığıını üstlenen ve bana bu konuda çalışma fırsatı sağlayan danışmanım sayın Prof. Dr. Şenol KARTAL'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen sayın Doç. Dr. Şerife TOKALIOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı Araş Gör. Zeki AYDIN'a ve fen bilgisi öğretmeni Tülay OYMAK'a teşekkür ederim.

Bana her konuda olduğu gibi bu çalışmada da desteğini ve yardımını esirgemeyen eşime ve aileme teşekkür ederim.

ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE BAZI ESER AĞIR METALLERİN AAS İLE TAYİNİ

ÖZET

Bu çalışmada eser miktardaki bazı ağır metallerin tayini için Amberlit XAD 1180 üzerinde adsorpsiyona dayanan bir zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Amberlit XAD 1180 reçinesi üzerine PAN reaktifi yüklendikten sonra Ni, Cd, Mn, Pb ve Zn metalleri reçine üzerine tutturuldu. Daha sonra HNO₃ ile elüe edildi ve alevli AAS ile tayinleri yapıldı.

Sentetik çözelti ortamında geliştirilen yöntem için pH, örnek ve elüent akış hızı, örnek ve elüent hacmi gibi çeşitli değişkenlerin metallerin geri kazanım verimine (%R) etkisi araştırıldı. Deneysel olarak belirlenen optimum şartlarda ağır metaller için geri kazanım değeri (≥ %95) olarak bulundu. Metot doğal su ve gübre örneklerine uygulandı.

Anahtar kelimeler: Amberlite XAD 1180, PAN, Doğal su, Katı faz ekstraksiyonu,
Eser ağır metal

**DETERMINATION OF SOME TRACE HEAVY METALS
IN ENVIRONMENT SAMPLES BY AAS**

ABSTRACT

In this study, a preconcentration method based on adsorption on Amberlite XAD 1180 was developed for the determination of heavy metals in trace level. After loading the PAN [1-(2-pyridylazo)-2-naphthol] chelating agent on Amberlite XAD 1180 resin, heavy metals Ni, Cd, Mn, Pb and Zn was adsorbed on the resin. This complexes were eluted with 3M HNO₃ and determined by FAAS.

The effect of various parameters such as pH, flow rate of sample and eluent, sample and eluent volumes on the recovery (%) of the metals were investigated for the method developed in synthetic solution medium. At the optimum conditions determined experimentally, the %R values for heavy metals were found as ≥ 95 (%). The method was applied in natural water and fertiliser samples.

Keywords: Amberlite XAD 1180, PAN, natural waters, solid phase extraction, trace heavy metals

İÇİNDEKİLER

Onay	I
Teşekkür	II
Özet	III
Abstract	IV
İçindekiler	V
Tablolar Listesi.....	IX
Şekiller Listesi.....	X

BÖLÜM 1**GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI**

1. Giriş ve Çalışmanın Amacı.....	1
-----------------------------------	---

BÖLÜM 2**ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRİLMELERİ**

2.1 Zenginleştirme Yöntemleri.....	4
2.1.1. Ekstraksiyon İle Zenginleştirme	6
2.1.2. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme.....	7
2.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme.....	8
2.1.4. İyon Değişirme.....	8
2.1.5. Uçurma İle Zenginleştirme.....	9
2.1.6. Kromatografik Ayırma İle Zenginleştirme	9
2.2. Amberlit XAD Reçineleri.....	10
2.3 XAD reçineleri ve PAN ile yapılan çalışmalar.....	12

BÖLÜM 3

DOĞAL SULAR VE ÖZELLİKLERİ

3.1 Giriş	14
3.2 Doğal Su Kaynakları.....	15
3.3 Doğal Suların Özellikleri.....	15
3.3.1. Fiziksel Özellikleri	16
3.3.1.1 Renk	16
3.3.1.2 Koku ve Tat	16
3.3.1.3 Bulanıklık	17
3.3.1.4 Sıcaklık	17
3.3.1.5 Elektiriksel İletkenlik	17
3.3.2 Kimyasal Özellikleri.....	17
3.3.2.1 pH	17
3.3.2.2 Sertlik	18
3.4 Doğal Sulardaki Ana Bileşen İyonları.....	19
3.5 Doğal Sulardaki Eser Düzeyde İyonlar	20
3.6 Örnek Alma ve Saklama	24

BÖLÜM 4

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Temel Kısımları.....	26
4.1.1 Işın Kaynakları	27
4.1.1.1 Oyuk Katot Lambaları (OKL, HCL = Hollow Cathode Lamps).....	27
4.1.1.2 Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL= Electrodeless Discharge Lamps)	28
4.1.1.3 Çok Elementli Lambalar	29
4.1.1.4. Yüksek Işımalı Lambalar	29
4.1.1.5 Buhar Boşalım Lambaları.....	30
4.1.2 Atomlaştırıcılar	30
4.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar	30
4.1.2.2. Elektrotermal Atomlaştırma.....	32
4.1.3. Monokromatörler	33

4.1.3.1 Prizmalı Monokromatörler	33
4.1.4. Alıcı (Dedektör)	34
4.2 AAS ile İlgili Analitik Terimler	34
4.2.1 Doğruluk	34
4.2.2 Kesinlik	34
4.2.3 Duyarlılık	34
4.2.4 Gözlenebilme Sınırı	35
4.2.5 Tayin Sınırı	35
4.3 AAS'de Hat Genişlikleri	35
4.4 AAS'de Sıcaklık Etkisi	36
4.5 AAS'de Görülen girişimler	36
4.5.1 Kimyasal Girişimler	36
4.5.2 Fiziksel Girişimler	37
4.5.3 İyonlaşma Girişimi	38
4.5.4 Spektral Girişimler	38
4.5.5 Zemin Girişimleri	38
4.5.5.1 Zemin Düzeltme Teknikleri	39
4.6 AAS ile Nicel Analiz Uygulamaları	40

BÖLÜM 5

DENEYSEL BÖLÜM

5.1 Kullanılan Aletler	42
5.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS)	42
5.1.2 pH metre	42
5.1.3 Mikroskop	43
5.1.4 Kondüktometre	43
5.2 Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı	43
5.2.1 Su Örneklerinin Toplanması ve Hazırlanması	44
5.3 Amberlit XAD 1180 Reçinesi ile Kolonun Hazırlanması	46
5.4 Amberlit XAD 1180 Dolgulu Kolonda Ni, Cd, Mn, Pb ve Zn için Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemi	47

5.4. Şelat Yapıcının Reçine Üzerine Adsorpsiyonu.....	48
5.5 Geri Kazanım İçin Yapılan Çalışmalar ve Sonuçları	51
5.5.1 pH Etkisi	51
5.5.2 Örnek Akış Hızının Etkisi	52
5.5.3 Örnek Hacminin Etkisi.....	53
5.5.4 Elüent Türü ve Derişiminin Etkisi	54
5.5.5 Elüent hacminin etkisi	55
5.5.6 Elüent Akış Hızının Etkisi.....	56
5.5.7 Matriks İyonlarının Etkisi	57
5.6 Yöntemin İstatiksel Değerlendirilmesi.....	59
5.7 Örnek Analizleri	59
5.8 Örneklerde Geri Kazanım Çalışması	62

BÖLÜM 6

SONUÇ VE TARTIŞMA

Sonuç ve Tartışm	63
Kaynaklar.....	66
Özgeçmiş	68

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 Kolon kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması.....	10
Tablo 2.2 Çeşitli XAD türlerinin spesifik özellikleri.....	11
Tablo 2.3 Amberlit XAD 1180 reçinesinin spesifik özellikleri.....	12
Tablo 3.1. Dünya su rezervlerinin dağılımı	14
Tablo 3.2 Suların sertlik derecesine göre sınıflandırılması.....	18
Tablo 3.3 İçme Suları için çeşitli kuruluşlara göre sınır değerler (mg/l).....	22
Tablo 3.4 Göl ve Akarsular İçin İyonlara Ait Kirlilik Sınıflandırılması.....	23
Tablo 4.1. Alev Türleri	32
Tablo 5.1 Alevli AAS için Aletsel Değişkenler	42
Tablo 5.2 pH'nın % geri kazanım üzerine etkisi	51
Tablo 5.3 Örnek akış hızının geri kazanım üzerine etkisi.....	52
Tablo 5.4 Örnek Hacminin geri kazanım üzerine etkisi.....	53
Tablo 5.5 Elüent olarak HNO ₃ derişiminin geri kazanım üzerine etkisi	54
Tablo 5.6 Elüent olarak HCl derişiminin geri kazanım üzerine etkisi.....	55
Tablo 5.7 Elüent olarak HNO ₃ miktarının geri kazanım üzerine etkisi.....	56
Tablo 5.8 Elüent (HNO ₃) akış hızının geri kazanım üzerine etkisi.....	57
Tablo 5.9 Matriks iyonlarının geri kazanım üzerine etkile	58
Tablo 5.10 Gözlenebilme Sınırı Değerleri.....	59
Tablo 5.11 % BSS değeri	59
Tablo 5.12 Örneklerin analiz sonuçları (ppm).....	61
Tablo 5.13 Örneklerde metallerin geri kazanım sonuçları	62

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Ayırma ve deriştirme	4
Şekil 2.2 Amberlit XAD 1180'nin kimyasal yapısı	12
Şekil 4.1: AAS'nin blok diyagramı	27
Şekil 4.2. Oyuk Katot Lambası	28
Şekil 4.3 Elektrotsuz Boşalım Lambası (ELD)	29
Şekil 4.4 Bir Laminar Akışlı Bek (Perkin Elmer Corporation, Norwalk,CT.).....	31
Şekil 4.5 Optik ağılı monokromatör ve Bunsen prizmalı monokromatör.....	33
Şekil 4.6 Emisyon hattının şekline akımın etkisi.....	40
Şekil 4.7 Standart Ekleme Yöntemi.....	41
Şekil 5.1 PAN'ın kimyasal yapısı.....	43
Şekil 5.2 Yozgat il haritasının bir bölüm.....	44
Şekil 5.3 Yozgat Yibitaş çimento fabrikası yanı gölet.....	45
Şekil 5.4 Yozgat Yibitaş çimento fabrikası karşısı dere.....	45
Şekil 5.5 Mini kolon düzeneği.....	47
Şekil 5.6.a Amberlit XAD 1180 reçinesinin kolon görüntüsü.....	48
Şekil5.6.b Amberlit XAD 1180 reçinesinin mikroskop görüntüsü.....	48
Şekil 5.7.a PAN'la yüklenmiş XAD 1180 reçinesinin Kolondaki görüntüsü.....	48
Şekil 5.7.b PAN'la yüklenmiş XAD 1180 reçinesinin mikroskoptaki görüntüsü.....	48
Şekil 5.7.c PAN'la yüklenmiş XAD 1180 reçinesinin kesit görüntüsü.....	48
Şekil 5.8.a XAD 1180 üzerinde PAN'ın (Ni,Cd,Mn,Pb,Zn) komplekslerinin kolon görüntüsü.....	49
Şekil 5.8.b XAD 1180 üzerinde PAN'ın (Ni,Cd,Mn,Pb,Zn) komplekslerinin mikroskop görüntüsü	49
Şekil 5.8.c XAD 1180 üzerinde PAN'ın (Ni,Cd,Mn,Pb,Zn) komplekslerinin kesit görüntüsü.....	49
Şekil 5.9.a Elüe edildikten sonra XAD 1180 reçinesi üzerinde kalan PAN'ın Mikroskop görüntüsü.....	49

Şekil 5.9.b Elüe edildikten sonra XAD 1180 reçinesi üzerinde kalan PAN'ın kesit görüntüsü	49
Şekil 5.10.a. XAD 1180 reçinesi üzerinde PAN- Ni kompleksinin mikroskop görüntüsü	50
Şekil 5.10.b. XAD 1180 reçinesi üzerinde PAN- Cd kompleksinin mikroskop görüntüsü	50
Şekil 5.10.c. XAD 1180 reçinesi üzerinde PAN- Mn kompleksinin mikroskop görüntüsü	50
Şekil 5.10.d. XAD 1180 reçinesi üzerinde PAN- Pb kompleksinin mikroskop görüntüsü	50
Şekil 5.10.e. XAD 1180 reçinesi üzerinde PAN- Zn kompleksinin mikroskop görüntüsü	50
Şekil 5.11 pH'nın % geri kazanım üzerine etkisi.....	51
Şekil 5.12 Örnek akış hızının geri kazanım üzerine etkisi.....	52
Şekil 5.13 Örnek Hacminin geri kazanım üzerine etkisi.....	53
Şekil 5.14. Elüent olarak HNO ₃ derişiminin geri kazanım üzerine etkisi.....	54
Şekil 5.15 Elüent olarak HCl derişiminin geri kazanım üzerine etkisi.....	55
Şekil 5.16 Elüent olarak HNO ₃ miktarının geri kazanım üzerine etkisi.....	56
Şekil 5.17 Elüent (HNO ₃) akış hızının geri kazanım üzerine etkisi.....	57

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Hızlı kentleşme, teknolojik gelişme, tarımsal üretimi artırma çalışmaları, artan enerji ihtiyacı için üretim ve maden işletmeciliği gibi olgular, insan ve canlı faaliyetleri için çok önemli olan hava, su ve toprak kirlenmesine yol açmaktadır. Bu sebeple su, toprak ve hava gibi çevresel örneklerin analizi, analitik kimyanın en önemli araştırma konuları arasına girmiştir[1].

Su, canlıların hayatını devam ettirebilmeleri için gerekli en önemli unsurdur. Suyun genel ekoloji içindeki yeri hayatın kendisi olarak ifade edilir. Artan nüfus yoğunluğu ve teknolojik gelişme sonucu suya olan ihtiyaç gün geçtikçe artarken, su hem evsel hemde endüstriyel atıklar ile gittikçe kirlenmektedir. Çevre sorunları arasında önemli bir yere sahip olan su kirliliğine, suyun hava ve toprak gibi diğer ekolojik sistemlerle içiçe olması ve insan faaliyetlerinin etkisiyle çok sayıda kirletici neden olmaktadır[1].

Suyun kirlenmesine karşı eser element analizi de önem kazanmıştır. Eser element analizi ayrıca fizik, biyoloji, tıp, çevre, ziraat gibi bilimlerin de önemli araştırma konuları arasına girmiştir.

Eser elementlerin tayinleri düşük derişim düzeyleri ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri dolayısıyla sorunludur. Bu problemin çözümü için genel olarak ayırma-zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu yöntemler arasında ekstraksiyon, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser metal iyonlarının bir katı faz üzerinde adsorpsiyonunu ve elüsyonunu esas alan katı faz ekstraksiyon yöntemleri de bu amaçla günümüzde yoğun ve popüler olarak kullanım alanı bulmaktadır.

Eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, kolon dolgu maddesi olarak bir çok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında Amberlite XAD reçineleri, silikajel [15-20], C-18, naftalin gibi adsorbanlar sayılabilir. Adsorpsiyon ile zenginleştirme çalışmalarında analit inorganik ve anorganik kompleks yapıcı maddelerle adsorpsiyonu gerçekleştirilmektedir. Katı faz üzerinde tutulan kompleks uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Elüat çözeltisinin içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşlemeli plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşlemeli plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS), vb enstrümental yöntemlerle tayin edilmektedir[2].

Bu çalışmada Amberlit XAD 1180 dolgulu mini kolonda, PAN (1-(2-pyridylazo)-2-naphthol) kompleksleştiricisi kullanılarak Ni, Cd, Mn, Pb, Zn iyonları için ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Amberlit XAD 1180 reçinesi üzerine PAN adsorbe edilerek örnekler dolgulu kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutulan metaller 3 M HNO₃ ile elüe edilerek elüattaki metaller alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde pH etkisi, örnek ve elüent hacmi, örnek ve elüentin akış hızı ve ortam bileşenlerinin etkisi incelenerek optimum şartlar belirlenmiştir. Yöntem istatistiksel olarak değerlendirilerek gözlenebilme sınırı, doğruluk ve tekrarlanabilirlik değerleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRİLMELERİ

Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, öte yandan hava, su ve toprağın kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple çevre kirliliğinden, elektronik sanayiye kadar bir çok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük bir önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir[3].

Eser elementin örnekteki dağılımı kadar, kimyasal formları hakkındaki bilgi de sıkça gerekmektedir. Örneğin doğal sulardaki eser ağır metallerin kimyasal formlarının tayini çevre problemleri, jeokimya, eser elementlerin biyolojik etkileri ve sudaki davranışı hakkında bize yararlı bilgi vermektedir[1].

“Eser Derişimi” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde derişim göstermiştir. 1940’lardan önce, 10^{-1} - 10^{-2} , seyrek olarakta 10^{-3} eser derişimi olarak kabul edilirken, 1950’lerde 10^{-3} - 10^{-5} , 1965’lerde ise 10^{-6} - 10^{-8} eser derişim olarak belirtilmiştir. Bu planda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı **eser**, 10^{-6} ’nın altındaki derişimler de **ultra eser** olarak bilinmektedir[4-5].

Eser analizde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin majör bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilebilirler. Bu ortamlar ise metaller, madenler,

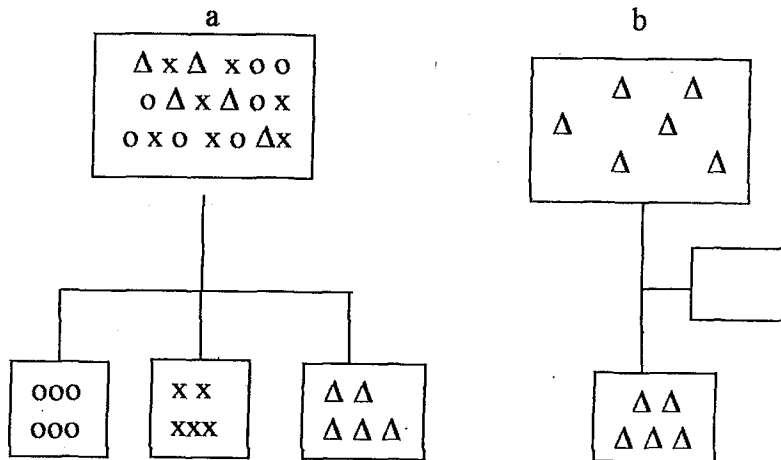
mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olarak sıralanabilir. Matriks adı verilen ortam eser element analizlerinde olumsuz etki yapabilirler. Böyle ortamlarda yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı hallerde tayin yapmak imkansızdır. Çünkü eser element derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır[2].

Eser element analizi esnasında çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemlerden bazıları şunlardır[1-2]:

- 1- Eser element derişiminin doğrudan tayin yapılamayacak kadar küçük olması.
- 2- Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi.
- 3- Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementlerin ayrılması.
- 4- Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan kurtarmak ve küçük bir hacimde toplamaktır.

2.1 Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme yöntemleriyle, eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içerisinde alınıp deriştirilir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılırken deriştirme işlemi ile bileşenin konsantrasyonu artmıştır.



Şekil 2.1 Ayırma (a) ve Deriştirme (b)[6]

Ayırma-deriştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır[2,4,7].

- 1- Büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için örneğin homojen olmamasından kaynaklanacak hatalar önlenir.
- 2- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- 3- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içinden alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
- 4- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değıştirdiği için zemin girişimi azalır.
- 5- Seçimlilik artar

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formülle hesaplanır;

$$\% R = \frac{Q}{Q_0} \times 100$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analiz elementi miktardır.

İdeal bir ayırma R, %100 olmalıdır. Fakat uygulamada %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir[7]. İkinci kriter ise ayırma faktörüdür ve aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$F_{T/M} = \frac{(C_T / C_M)}{(Q_T / Q_M)}$$

Burada; M matriksi, Y'de söz konusu eser elementi göstermek üzere;

Q_T ve Q_M : Örnekteki T ve M'nin miktarı

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki T ve M'nin miktarı

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü

Eser element analizinde kullanılan bazı zenginleştirme yöntemleri şunlardır.

2.1.1. Ekstraksiyon İle Zenginleştirme

Ekstraksiyon, bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine geçmesi işlemidir. Eser element uygulamalarında ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür[8].

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek için iki terim kullanılır: *Dağılma katsayıları* ve *dağılma oranı*. Bu iki terimin arasındaki farkın açık bir şekilde anlaşılması önemlidir[9].

Dağılma katsayısı

Dağılma katsayısı, çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eden bir denge sabitidir. Örneğin organik bir çözünenin (A) sulu bir çözeltisi, hekzan gibi organik bir çözücü ile çalkalandığında hemen aşağıdaki eşitlikle gösterilen bir denge kurulur:

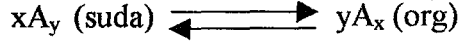


Burada (suda) ve (org) sulu ve organik fazı gösterir. İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Yani herhangi bir sıcaklıkta şu ifade yazılabilir:

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{suda}}$$

Burada, denge sabiti K_d dağılma katsayısı adını alır. Köşeli parantez içindeki terimler, gerçek iki çözeltideki A türünün aktivitesidir, ancak çoğu kez ciddi bir hataya sebep olmadığı için molar konsantrasyonlar da kullanılabilir. K_d , çoğunlukla A'nın iki çözeltideki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık olarak eşittir.

Çözünen tür iki çözücüde farklı şekilde kümelenmiş olarak bulunuyorsa, denge şu şekilde olur:



ve dağılım katsayısı şöyledir:

$$K_d = \frac{[\text{A}_x]_{\text{org}}^y}{[\text{A}_y]_{\text{suda}}^x}$$

Dağılım Oranı

Bir analitin dağılım oranı D, analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik konsantrasyonunun oranı olarak tanımlanır. Eşitlikte belirtildiği gibi basit bir sistem için, dağılım oranı dağılım katsayısıyla aynıdır. Ancak, daha karmaşık sistemler için bu iki büyüklük birbirinden oldukça farklı olabilir. Burada C_{org} ve C_{suda} HA'nın iki fazdaki molar konsantrasyonlarıdır.

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{suda}}}$$

Kısaca dağılım katsayısı, türün molar konsantrasyonlarının bir oranıdır. Dağılım Oranı ise, analitik molar konsantrasyonların bir oranıdır[9].

Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şekli vardır. Bunlardan birincisi ana bileşen ortamdaki uzaklaştırılırken, eserler sulu fazda bırakılır. İkinci uygulama ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler.

Ekstraksiyon işleminde seçicilik, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligant, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanarak sağlanır.

2.1.2. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme

Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerine adsorplanması sağlanır. Çöktürme

yönteminde eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Çökeltme pH'sı denetlenerek seçimlilik artırılır[7].

Birlikte çöktürme ile eser elementlerin ayrılmasında kollektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Örnek çözeltiye yeterli çökelek oluşumu için gerekli olan taşıyıcı ilave edilmelidir. Çökeleğin oluşumu sırasında istenilen eser elementler çökelek üzerine adsorplanır.

Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması hem de deriştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekmektedir. 50-200 ml örnek için 2-3 ml taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işleminden sonra çökelek ile çözelti süzme veya santrifüjleme ile birbirinden ayrılır. Daha uygun bir analiz tekniği ile elementlerin tayini yapılır.

2.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme

Eser miktardaki ağır metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında elektroliz yöntemi kullanılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır[8].

2.1.4. İyon Değişirme

İyon değişirme tekniğinde eser elementlerin büyük hacimli çözeltileri küçük bir kolondan geçirilerek seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan bu eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile alınır. Bu son hacim buharlaştırma ile daha da azaltılabilir.

İyon değiştirici seğiminde fonksiyonel grupların seğimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır.

2.1.5. Uçurma İle Zenginleştirme

Kolay uğucu veya kolaylıkla uğucu bileşenlerine dōnūřtürülebilen bazı elementler için son derece uygun bir yöntemdir. Uęurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uğuculuk farkının büyük olması gerekir. Uęurma ve ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir. Hem matriks hem de eser element uğurularak ayrılabilir. Ancak inorganik analizde metallerin uğurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir.

2.1.6. Kromatografik Ayırma İle Zenginleştirme

Günümüzde, analitik ayırmalar, özellikle numune çok bileşenli ve karmaşık ise, çoğunlukla kromatografi ve elektroforez ile yapılmaktadır[10].

Kromatografi, bilimin tüm dallarında uygulaması bulunan güçlü bir ayırma yöntemidir. Kromatografi yirminci yüzyılın başında Rus botanikçi Michail Tswett tarafından bulunmuştur ve onun tarafından isimlendirilmiştir.

Kromatografi kompleks karışımlarda bulunan birbirine yakın özellikteki maddeleri ayırmak için kullanılan bir çok farklı yöntemi içerir; bu ayırmaların çoğu başka yöntemlerle yapılmaktadır. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı veya bir süperkritik akışkanı olan hareketli faz ile taşınır. Bu hareketli faz bir kolonda veya bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş kendisi ile karışmayan bir durgun faz içinden geçmeye zorlanır. Bu iki faz numune bileşenlerinin hareketli ve durgun fazlarda farklı oranlarda dağılacağı şekilde seçilir. Durgun faz tarafından kuvvetli tutulan numune bileşenleri yavaş hareket ederler. Bu hareket hızlarının farklılığı sonucu, numune bileşenleri birbirlerinden kalitatif ve/veya kantitatif olarak analizlenebilen farklı bantlar veya bölgeler şeklinde ayrılırlar. Kolon kromatografisinde yöntemlerin sınıflandırılması tablo 2.1'de verilmiştir[10].

Tablo 2.1 Kolon Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması

Genel Sınıf	Özel Yöntem	Durgun Faz	Denge Tipi
Sıvı Kromatografi(LC) (Hareketli faz: sıvı)	Sıvı-sıvı veya dağılma	Katı üzerine adsorplanmış sıvı	Karışmayan sıvılar arasında dağılma
	Sıvı-bağlı faz	Katı yüzeye bağlanmış organik türler	Adsorpsiyon
	Sıvı-katı veya adsorpsiyon	Katı	Adsorpsiyon
	İyon değişimi Boyut eleme	İyon değiştirici reçine Polimer bir katının gözeneklerindeki sıvı	İyon değişimi Dağılma/eleme
Gaz Kromatografisi(GC) (hareketli faz: gaz)	Gaz-sıvı	Katı yüzeyine adsorplanmış	Gaz ve sıvı arasında dağılma
	Gaz-bağlı faz	Katı yüzeyine bağlanmış organik türler	Sıvı ve bağlı faz arasında dağılma
	Gaz-katı	Katı	Adsorpsiyon
Süper kritik-akışkanlı kromatografi (SFC) (hareketli faz:süper kritik sıvı)		Katı yüzeyine bağlanmış türler	Süper kritik akışkan ve bağlı yüzey arasında dağılma

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözümlenenden çözünene ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna da negatif adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Katılar, metaller, plastikler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar, kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller ve özel polimerlerdir. Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir.

2.2. Amberlit XAD Reçineleri

Organik esaslı sentetik amberlit reçineleri elde edilişleri ve kullanılışları bakımından, iyon değiştirici ve adsorban olarak iki ana grupta toplanırlar. İyon değiştirici özelliğe

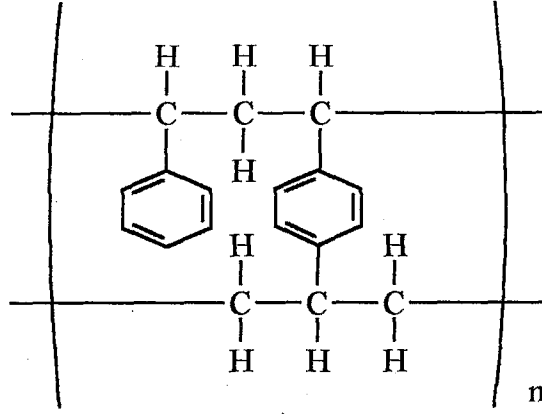
sahip olanlar arasında amberlit C6-400, IRA-900, IRC-718 gibi reçineler sayılabilir. Adsorban özelliğe sahip reçineler arasında ise Amberlit XAD-2, -4, -7, -8, -11, -16 ve -1180 v.b. gibi polimerik reçineler sayılabilir[1].

Amberlit XAD reçineleri geniş yüzey alanlı, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çapraz bağlı kopolimerlerdir. Organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları nedeniyle adsorban olarak kullanılan silikajelle karşılaştırılabilir. Ayrıca eluent olarak, organik maddelerin yanısıra asidik veya bazik çözeltilerin kullanılabilmesi gibi üstünlükleri vardır. Bazı Amberlit XAD reçinelerinin özellikleri tablo 2.2'de verilmiştir[11].

Tablo 2.2 Çeşitli XAD türlerinin spesifik özellikleri

AMBERLİT	Kimyasal Yapısı	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (Å°)	Ortalama Çapı (µ)	Ugulamaları
XAD 4	Polistren DVB	750	100	640	Çözücü ve düşük MA'lı türlerin ayrılmasında
XAD 16	Polistren DVB	800	150	700	Küçük moleküllerin ve anti biyotiklerin geri kazanımında
XAD 1180	Polistren DVB	500	400	530	Bitki ekstraktlarında ve büyük MA'lı ürünlerin geri kazanımında
XAD 1600	Polistren DVB	800	150	400	Antibiyotik geri kazanımında.
XAD 7HP	Alifatik ester	500	450	560	Bitki ekstraktlarında, enzim saflaştırmada
XAD 761	Fenolik yapı	200	600	700	Bitki ekstraktlarında, enzim saflaştırmada

Amberlit XAD1180 beyaz tanecikli bir polimerik adsorbandır. XAD 1180 hidrofobik, non iyonik ve çapraz bağlı bir polimerdir. Geniş yüzey alanı ve aromatik bir yapısı vardır. Şekil 2.2'deki yapıya sahip Amberlit XAD 1180 reçinesi mükemmel fiziksel, kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir.



Şekil 2.2 Amberlit XAD 1180'nin kimyasal yapısı

Amberlit XAD 1180 reçinesi yenilenebilir ve polar çözücülerden hidrofobik moleküllerin adsorblanmasında tekrar tekrar kullanılabilir. Polar çözücülerden ve sulu çözeltilerden büyük organik moleküllerin pek çoğunun ayrılması için Amberlit XAD 1180 reçinesi kullanılabilir. Amberlit XAD 1180 reçinesinin bazı özellikleri tablo2.3'de verilmiştir[11].

Tablo 2.3 Amberlit XAD 1180 reçinesinin spesifik özellikleri.

Yapısı	: Çapraz bağlı aromatik polimer
Fiziksel formu	: Yarı saydam beyaz tanecikler
Spesifik yüzey alanı	: 500 m ² /g
Nem tutma kapasitesi	: %61-67
Ortalama boyu	: 0.350-0.600 mm
İnce tanecik içeriği	: < 0.250 , 5.0 % max.
Kaba tanecik içeriği	: > 0.850 , 10.0 % max.
Maksimum sıcaklık limiti	: 150 °C
pH aralığı	: 0-14

2.3 XAD reçineleri ve PAN ile yapılan çalışmalar

Kenawy ve ark. PAN-polistiren iyon değiştirici kullanarak yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemle doğal ve biyolojik örneklerde bazı eser ağır metalleri tayin etmişlerdir[12].

Gao ve ark. 90 °C'de 1-(2-Piridilazo)-2-naftol ile Pd'un kompleksini oluşturarak spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir[13].

Tunçeli ve Türker, Pd'un Amberlit XAD-16 reçinesi kullanarak iyodür kompleksi halinde pH 2'de tutunmasını sağlamış ve 5 ml 1 M KCN ve 5 ml %10 (v/v)'luk HCl ile elüe edip AAS ile tayin etmiştir[14].

Wan ve ark, doğal su örneklerindeki Cr(III), Co, Fe(III) gibi bazı iyonları Amberlit XAD-7 dolgulu mini kolonda zenginleştirdikten sonra tayin etmiştir[15].

Tokalıoğlu ve ark. göl sularında bazı ağır metallerin Amberlit XAD-16 reçinesini kullanarak AAS'de tayinini gerçekleştirmişdir[16].

Tokalıoğlu ve ark. deniz suyunda ve atık sulardaki eser metallerin HMDTC ile komplekslerini oluşturup, katı faz ekstraksiyonu kullanarak FAAS'de tayinlerini yapmıştır[17].

Osaki ve ark. doğal sulardaki Cr(VI)'yı difenilkarbazon ile kompleksleştirip Amberlit XAD-2 reçinesi üzerinde zenginleştirmişlerdir[18].

Narin ve ark. XAD-16-PAN reçinesinin sentez ederek metal zenginleştirme çalışmalarında kullanmışlardır[19]

Narin ve ark. Ambersorb-563-PAN reçinesi üzerinde metalleri zenginleştirip AAS'de tayinlerini gerçekleştirmişdir[20].

BÖLÜM 3

DOĞAL SULAR VE ÖZELLİKLERİ

3.1 Giriş

Dünya yüzeyinin dörtte üçü sularla kaplıdır. Ancak bu suyun büyük bir kısmı tuzlu su halinde denizlerde bulunur. Dünya su rezervinin ancak %2.6'sı tatlı sulardan oluşur. Bunun çok büyük bir kısmı da kutup bölgelerinde buzullar halindedir. Tatlı suların az bir bölümü ise, atmosferde buhar, yerkabuğunda yüzey ve yeraltı suyu şeklindedir. Dünyamızda mevcut suların yaklaşık miktarı ve dağılımı tablo3.1'de verilmiştir[21-22].

Tablo 3.1. Dünya su rezervlerinin dağılımı

Su Kaynağı	Miktar, km ³	%
Denizler	1.348.000.000	%97,39
Tatlı sular		
-Kutuplardaki buzullar	27.820.000	2.01
-Yer altı suları	8.062.000	0.58
-Göller ve nehirler	225.000	0.02
Atmosferdeki buhar	13.000	0.0001
TOPLAM	1.384.120.000	100

Su yeryüzünde sürekli hareket halindedir. Su kullanılır, fakat tüketilemez. Kullanılmış olan su genellikle aynı miktarda, kirlenmiş olarak yeniden çevreye verilir. Suların ana deposu denizdir. Denizlerden buharlaşarak atmosfere karışan su, yağışlarla yer yüzüne taşınır. Yer yüzüne düşen yağışın bir kısmı yeraltına süzülürken, bir kısmı da akış halinde yeniden denizlere döner. Yer kabuğu tarafından tutulan su da, buharlaşma ve

bitkilerin transpirasyonu yoluyla atmosfere karışır. “Hidrolojik çevrim” olarak adlandırılan bu olaylar zinciri milyonlarca yılda kurulmuş olup, yaşamın temelini oluşturur.

3.2 Doğal Su Kaynakları

Doğada bulunan su kaynakları genel olarak dört grupta toplanabilir.

1. Yağmur suları
2. Yüzeysel suları (göl suları, nehir suları)
3. Yer altı suları (kaynak suları, kuyu suları)
4. Deniz suları

Bu kaynakların tümü, gerek şehir gerek içme suyu olarak ve gerekse endüstriyel amaçlarla kullanılabilir. Amaca uygun arıtma işlemi uygulanarak sanyide yaygın olarak kullanılan doğal su kaynakları, yüzeysel ve yeraltı sularıdır. Genel olarak deniz suyu bugün için yalnızca soğutma suyu olarak kullanılmakta, yağmur suları ise hemen hiç kullanılmamaktadır. Ancak istenilen koşullara tam olarak uyan suyun ekonomik olarak sağlanması her zaman mümkün olmayabilir. Suların karakteristik özellikleri büyük ölçüde içinde buldukları jeolojik yapıya ve minerolojik bileşime bağlıdır. Buna rağmen kalın bir zemin tabakasından süzülerek geçen yeraltı sularının, yüzeysel sulara göre daha temiz, buna karşılık çözünmüş tuz içeriklerinin de daha fazla olması beklenebilir.

3.3 Doğal Suların Özellikleri

Günlük yaşantımızda karşılaştığımız sular değişik cins ve miktarlarda safsızlıklar yani diğer maddeleri içerir. Suyun bulunuşu ve kaynağına göre içerdiği maddeler değişir. Suyun özellikleri ve davranışı da saf sudan farklı olur. Doğal sulardan saf suya en yakın özelliği yağmur ve kar suları gösterir. Ancak günümüzde doğal kirlenmelere ek hava kirlenmesi sonucu yağmur ve kar sularının özelliğide atmosferdeki geçişyerlerine göre değişen olayların ve çözdüğü maddelerin etkisiyle saf sudan uzaklaşır. Yalnız kutup bölgelerine yakın yerlerdeki yağmur ve kar suları en az safsızlık içerir. Bu sular bile havadaki karbondioksit, oksijen ve azotu çözer[22].

3.3.1. Fiziksel Özellikleri

3.3.1.1 Renk

Su saf halde renksizdir. Su infrared ışınlarını kırmızı ışıktan daha çok adsorblar. Beyaz ışıktan kırmızı ışık çekilince mavimsi bir renk oluşur. Bu nedenle derin sular mavi görünümlüdür. Suları renkli gösteren asıl neden ise, içerdikleri yabancı maddelerdir. Suda çözünmeyen ve kolloidal olarak asılı olan organik maddeler suyu renklendirirler. Demir, mangan ve krom gibi bazı metal bileşiklerinin suda bulunması da suya renk verir. Bu bileşiklerden kaynaklanan renkliliğin giderilmesi daha zor olup bu bileşiklerin kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılmalarını gerektirir[21].

3.3.1.2 Koku ve Tat

Koku ve tadın kaynağı inorganik, organik maddeler ve mikroorganizmalardır. Kimyasal yapı ile ve çözünen, dağılan maddelerle suyun kokusu ve tadı değişebilir. Kullanım amacına göre önemli olan bu özellik, bazı amaçlar için engel olmayabilir. İçme ve kullanım sularında koku istenmez. Suyun kendine özgü tadı vardır ve içiminde tatlı su, lezzetli su istenir. Genellikle amonyak, sülfürler, siyanürler, fenoller, serbest klor, petrol atıkları, bitki ve hayvansal atıklar, bazı mikroorganizmalar suya hoş olmayan koku verir. Bu maddeler yanında suda bulunan sodyum klorür gibi doğal bulunan kimyasal maddelerin fazlası bile tadını bozabilir.

Doğal sular genellikle kokusuzdurlar, ancak geçtikleri yerler veya çıktıkları kaynağın jeokimyasal yapısına göre bazı suların koku içerdikleri bilinmektedir. Örneğin kükürtlü sular çürük yumurta kokusu verirler. Sular taşıdıkları tuzlu, sodyum sülfat ve magnezyumlu sular acı tat verirler. Yine sodyum ve magnezyumlu sular bulantı verir. Ilık suyun tadının hoş olmamasında sıcaklık artışı ile içinde çözünen oksijenin azalması da etkilidir. Yine sıcak sularda canlı yaşamının daha az olması da oksijen içeriğinin sıcaklıkla azalması ile ilgilidir. İçme suyu için uygun sıcaklık 7-10 °C'dir[7-22].

3.3.1.3 Bulanıklık

Su içinde çözünmemiş olarak süspansiyon ve kolloidal halde bulunan çok küçük çaplı katı tanecikler bulanıklığı oluşturur. Bulanıklık ölçü birimi olarak, mg/l SiO₂ NTU (Nephelometric Turbidity Unit) ve JTU (Jackson Turbidity Unit) birimleri kullanılır. Bu

iki birim yaklaşık olarak birbirine dönüştürülebilir. Bulanıklığı ölçmek üzere spektrofotometrik yöntemlere dayanan özel cihazlar geliştirilmiştir[21].

3.3.1.4 Sıcaklık

Yüzey sularının sıcaklıkları doğal olarak iklime göre belirlenir. Genel olarak ekvatorundan uzaklaştıkça ve deniz seviyesinden yükseldikçe suların sıcaklığı düşer. Yeraltı sularının sıcaklığı ise, daha çok derinliğe bağlı olup 20-40 metre derinlikte (ortalama 33 metrede) 1°C yükselir. Ancak düzenli yükselme nötr bölge denen ve yerin minerolojik yapısına göre 15-40 m derinlikten sonra görülür. Bu ara bölgede yeraltı suyu sıcaklığını enlem, rakım, topografya, rüzgar ve yağış suyu sıcaklığı gibi faktörler belirler[21].

3.3.1.5 Elektriksel İletkenlik

Bir suyun elektriksel iletkenliği, su içinde çözülmüş olarak bulunan iyonların cinsi ve konsantrasyonuna bağlıdır. Çözülmüş tuz konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenlikte de artış olur. Bu nedenle suların elektriksel iletkenliği ölçülerek su içinde çözülmüş toplam tuz miktarı hakkında fikir edinilebilir.

Bir çözeltilinin özgül elektriksel direnci, 1cm² yüzey alanı ve 1 cm uzaklıkta bulunan iki elektrot arasında ölçülen dirençtir. ($\rho = \text{Ohm.cm}$). Elektriksel iletkenlik ise, elektriksel direncin tersi olarak tanımlanır. $\lambda = 1/\rho \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

İletkenlik birimi Siemens'dir. $1\text{S} = 1/\text{Ohm} = \text{Ohm}^{-1} = \text{mho}$ olduğuna göre, öz iletkenlik = mho.cm^{-1} veya S/cm birimi ile ifade edilebilir. Doğal suların iletkenliği çok küçük olduğundan, suların öz iletkenliği genellikle $\mu\text{mhos/cm}$ ($\mu\text{S/cm}$) cinsinden ifade edilir[21].

3.3.2 Kimyasal Özellikleri

3.3.2.1 pH

Doğal suların pH değerleri içerdikleri maddelere göre değişir. Yağmur suyunda çözülmüş CO₂ olduğundan pH=6,5-8,5 civarındadır. CO₃²⁻, HCO₃⁻, CO₂ yer altı sularında çözüldüğünden bunlar pH'ı belirler. pH>8.3 olursa bu CO₃²⁻ 'den ileri gelir. Yeraltı suları ise daha baziktir. Çünkü CO₃²⁻, NaHCO₃ şeklinde bulunur. Saf suyun

kendi kendine iyonlaşma dengesinde oluşan H_3O^+ ve OH^- iyonları çarpımı sabittir. Suda çözünen maddelerin asidik yada bazik özelliğine göre su asidik, bazik veya nötral olabilir. Normal suların pH'sı 6,5-7,5 arasında değişebilir. Sularda pH'ı etkileyen en önemli etken $CO_3^{2-}/HCO_3^-/CO_2$ dengesidir[22].

3.3.2.2 Sertlik

Sularda sertliğe yol açan başlıca iyonlar kalsiyum ve magnezyum iyonlarıdır. Demir, mangan ve stronsiyum gibi iki değerlikli metal iyonları sertlik açısından doğal sularda buldukları konsantrasyonlarda önem taşımaz. Kantitatif olarak suda sertlik EDTA ile kompleksometrik titrasyonla belirlenir.

Suların sertliği, yaygın olarak içerdikleri sertlik veren maddelerin $CaCO_3$ eşdeğeri cinsinden 1 litrede mg olarak miktarları ile (yani ppm $CaCO_3$ olarak) belirlenir. Ancak pratikte su sertliğini belirlemede çeşitli birimler kullanılmaktadır. Bu birimler aşağıda liste halinde verilmektedir[21].

1ppm (Amerikan sertliği).....	: 1mg $CaCO_3/L$
1miliekivalent/L.....	: 50mg $CaCO_3/L = 28 mg CaO/L$
1 AS° (Alman sertlik derecesi).....	: 10 mg CaO/L
1 FS° (Fransız sertlik derecesi).....	: 10mg $CaCO_3/L$
1 IS° (İngiliz sertlik derecesi).....	: 10 mg $CaCO_3/0,7L = 14,3 mg CaCO_3/L$

Pratikte sular sertlik derecelerine göre sınıflandırılarak kaliteleri hakkında yaklaşık bir fikir edinilir. Bu sınıflandırma Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Suların sertlik derecesine göre sınıflandırılması

Su sertlik derecesi ppm $CaCO_3$	Su sertlik sınıfı
0-75	Yumuşak su
75-150	Orta sert su
150-300	Sert su
>300	Çok sert su

3.4 Doğal Sulardaki Ana Bileşen İyonları

Kalsiyum: Doğal suların başlıca katyonudur. Çünkü kayalarda, toprakta bol miktarda bulunur. İskeletin yapı taşıdır. Yetişkin bir insanın günlük kalsiyum ihtiyacı 1 gram kadardır. Kalsiyum kanın pıhtılaşmasını sağlar ve vücuttaki bazı enzimler için aktivatör görevi yapar[22].

Sodyum: Sodyum tuzları suda çok çözüldüğü için doğal sularda az yada çok miktarda bulunur. İnsanın günlük sodyum ihtiyacı yaklaşık 4 gramdır. İçme sularında 200 mg/L' den fazla sodyum istenmez. Sodyum iyonları, suyun dokulara bağlanmasını kanda karbondioksitin taşınmasını sağlar. Aşırı sodyum kalp, böbrek ve dolaşım rahatsızlıklarına , yetersizliği ise kusma, zihin bulanıklığı vb. rahatsızlıklara yol açar.

Magnezyum: Tatlı sularda kalsiyum ve sodyum iyonlarından sonra en çok rastlanan iyondur. Magnezyum miktarı fazla olan suların tadı acıdır. Özellikle de magnezyum sülfat içeren sular acıdır. Magnezyumlu sular isal gibi geçici bağırsak rahatsızlıklarına yol açabilir. Ancak uygun miktarda $MgSO_4$ içeren sular "içmece suyu" olarak bazı metabolizma hastalıklarının önlenmesi amacı ile kullanılırlar. Yetersizliği sinir sisteminin aşırı çalışmasına ve damar genişlemesine yol açar.

Potasyum : Sodyuma göre daha az miktarda olmakla birlikte, doğal sularda daima var olan bir iyondur. İnsanın günlük ihtiyacı 1 gram kadardır. Potasyum bazı metabolizma olayları ve kas hareketleri için gereklidir. Bitki ve kabuklu yemilerden yeterince potasyum alınır.

Klorür : Klorür bütün doğal sularda en çok karşılaşılan bir anyondur. İçme sularında klorürün üst sınırı 250 mg/L dir. Mide salgısında HCl sentezinde kullanılır. Kandaki anyonların üçte ikisi klorürdür.

Sülfat : 200 mg/L den fazla sülfat içeren sular müshil etkisi yapar. Sülfat iyonları, Magnezyum ile birlikte safra kesesinin çalışmasına yardım eder. Sülfatın fazlası kusturucu etki yapar. Sulama sularında yeteri kadar yoksa gübreleme gerekir.

Bikarbonat : Doğal sularda özellikle yeraltı sularında en çok bulunan anyonlardan biridir. Yer sularının içerdiği CO_2 basınç altında kalsiyum, magnezyum tuzlarının bikromatı şeklinde çözünmesine neden olur. Suların geçici sertliğine sebep olur.

3.5 Doğal Sulardaki Eser Düzeyde İyonlar

Doğal sularda temel iyonların dışında eser düzeyde bulunan diğer iyonların büyük çoğunluğu insan sağlığı için olumsuz etki yapar. Ancak bu iyonların bir kısmının ise bu sularda çok düşük derişimler de bulunması yararlıdır. Eser elementlerin vücutta işlevleri çok yönlü olup, eser element cinsine ve derişimine bağlıdır[7].

Canlılar için hayati öneme sahip eser element çevre kirlenmesi sonucu biraz yüksek dozda alındığı zaman organizma üzerine zehirli etki yapmaktadır. Buna karşılık yine eser düzeydeki elementlerin vücutta bulunması gereken düzeylerden daha düşük düzeylerde bulunması da çeşitli rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Ancak bu eser elementlerin çoğunun sular yerine besinlerle alınması yararlıdır[22]. Aşağıda sularda tayinini yaptığımız eser element iyonlarının insan vücudu için önemi belirtilmiştir.

Çinko : İnsan vücudunda demirden sonra en çok bulunan eser elementtir. Enzimlerin ve hormonların bileşenlerinden birisidir. İnsülin hormonunun bir bileşeni olarak büyüme ve seksüel hormonları etkiler. Deniz ürünleri, süt ürünleri ve balık eti çinko kaynakları arasındadır. Erişkin bir insanın günlük ihtiyacı 15 mg'dır. Genellikle mayalı hamurdan yapılan ekmek ve hamur işlerinin yenmesi gibi dengesiz beslenmeden kaynaklanan ve bir çok rahatsızlığa neden olan çinko eksikliği ülkemizde de görülmektedir.

Kadmiyum : Zehirli ve organizmaya zararlı bir element olup, doku toksikoloji açısından kurşun ve civadan ayrı aşırı toksik grupta incelenir. Patates ve yapraklı sebzelerde daha çok bulunan kadmiyum, en yüksek seviyede (0.2 mg/g) yapraklı sebzelerde gözlenir. WHO'ya göre içme suyu standartlarına göre üst sınır 10g/L dir.

Kronik Cd zehirlenmesinin en şiddetli şekli "itai-itai" hastalığıdır. Bu durum ilk kez japon kadınlarında gözlenmiştir. Cd zehirlenmesi, pirinç yetiştirme alanlarını sulayan nehrin kirlenmesi ile meydana gelmiştir. Vücutta Cd artması ile protein, glikoz, aminoasit ve fosfat atılımı görülür. Ayrıca kara ciğerde Cd derişimi yüksektir., düşük D vitamini ve tekrarlanan gebelik bu duruma zemin hazırlayıcı olmuştur.

Kurşun : Toksik etki gösteren bir elementtir. Özellikle buhar, toz ve duman şeklindeki kurşun bileşiklerinden ve kurşunlu benzinlerin kullanımı kurşun kirliliğinin önemli nedenidir. Kurşun zehirlenmelerinde kanda hemoglobin ve eritrosit düşmesi olur. Yine

idrarda kopfirin ve samino levulin asit çökmesinin artması ile kronik kurşun zehirlenmeleri anlaşılabilir. WHO içme sularında kurşun sınır değerini 0.05µg/L olarak belirtmiştir. Sert ve kireçli suların kurşun boru ile taşınmasında sakınca yoktur. Ancak asidik ve yumuşak sular için sakıncalıdır. Kurşun doğal olarak suda hiç bulunmaz. Suda Pb belirlenmişse bu ya endüstri kökenlidir yada başka sebeplerden kaynaklanmaktadır. Doğrudan zehir etkisi yapar. Özellikle kan oluşumu için gerekli enzimlere ve sinir sistemine etki eder. Pb^{2+} , Ca^{2+} 'nın yerine geçip kemiklere girebilir. Karaciğerde, böbreklerde ve saçlarda kurşun bulunabilir. Baş ağrısı, yorgunluk, böbrek rahatsızlıklarına neden olur. Vücutta birikme tehlikesi nedeniyle kurşun problemlidir. Cu, Zn ve Pb su iletim şebekelerinden gelebilir.

Mangan (Mn) : Bağ dokusu yapımına, üre oluşumuna, protein ve yağ asitleri sentezine katılır. Günlük Mangan ihtiyacı 2-5 mg dır. Çay yaprakları, kepekli un, ceviz ve kabuklu yemişler mangan içerirler. Doğal suların yapısında bulunduğu kadarıyla sağlığa zararsızdır. Demir ve manganlı sular kumaş ve kağıtta leke bırakır. Eksikliğinde gelişme bozuklukları ile kemik oluşumu ve gelişiminde bozuklukları ile kemik oluşumu ve gelişiminde bozukluklara yol açar. İnsan sütü Mn yönünden yeterli değildir. Yeni doğanlar Mn alamazlar, eksik olan Mn ihtiyacını karaciğerde bulunan Mn karşılar. Yetişkin, sağlıklı ve 70 kg'lık bir kişide 12-20 mg Mn bulunur. Bu miktar vücut dokularında ve sıvılarında yayılmıştır. Mangan fazlalığı insanlarda kronik "manganizm" hastalığını ortaya çıkarır. Bu olay uzun süre Mn endüstrisinde çalışanlarda gözlenir.

Nikel (Ni) : Nikel demirin canlılar tarafından daha iyi değerlendirilmesini sağlar. Nikelin yağ döngüsü ve hormonları da etkilendiği tahmin edilmektedir. Aşırı toksik etki yapar. Yiyecekler ve içme suyundan başka daha çok deri teması ve solunum yolu ile canlı vücuduna geçer. İnsanda fizyolojik bozukluğa yol açar. Günlük diyetle nikelin 170-700 mg dolayında alınması uygun görülmektedir. Nikelin eksikliğinde karaciğer ultra yapısı bozukluğu, büyüme geriliği ve demir eksikliği görülmüştür.

Çeşitli Kuruluşlara göre içme sularının içilebilirliği için ve doğal suların kirliliğine ilişkin sınır değerler aşağıdaki tablolarda verilmiştir[22].

Tablo 3.3 İçme Suları için göre sınır değerler (mg/l)

	G.T.425	TS 266	WHO	AB75/440/EEC
Alüminyum	-	-	0.2	0.05-0.2
Nitrat	45	45	10	25-50
Nitrit	-	-	-	0-0.1
Amonyak	-	-	-	0.05-0.5
Bor	-	-	-	1.0
Demir	1.0	0.3-1.0	0.3	0.05-0.2
Mangan	0.5	0.1-0.5	0.1	0.02-0.05
Bakır	1.5	1.0-1.5	1.0	0.1*(5.0&)
Çinko	15	5-15	5.0	0.1*(5.0&)
Fosfor(P ₂ O ₅)	-	-	-	0.4-0.5
Kobalt	-	-	-	-
Artık Klor	0.5	-	-	-
Baryum	-	-	-	0.1
Gümüş	-	0-0.05	-	0-0.01
Arsenik	0.05	0-0.05	0.05	0-0.05
Berilyum	-	-	-	-
Kadmiyum	0.01	0-0.0005	0.005	0-0.005
Siyanür	0.2	0-0.01	0.1	0-0.05
Krom	-	0-0.05	0.05	0-0.05
Civa	-	-	0.001	0-0.001
Nikel	-	-	-	0-0.05
Kurşun	0.05	0-0.05	0.05	0-0.05(akan suda)
Antimon	-	-	-	0-0.01
Selenyum	0.01	0-0.01	0.01	0-0.01
Sodyum	-	-	200	20-175
Potasyum	-	-	-	10-12

AB: Avrupa Birliği

GT: Gıda talimatnamesi

WHO: Dünya Sağlık Teşkilatı

- : Parametre yok

& : Tüketicie verileceği noktada 12 saat bekledikten sonra

Göl ve Akarsu gibi kıta içi su kaynakları için 4 Eylül 1989 tarih ve 19919 sayılı T.C. Resmi gazetede yayınlanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde bu sular için çeşitli kriterler verilmiştir.

Tablo 3.4 Göl ve Akarsular İçin İyonlara Ait Kirlilik Sınıflandırılması

Su Kalite Parametreleri	I	II	III	IV
Aktif Maddeleri (mg/L)	0.05	0.2	1	>1
Uçucu Fenolik Maddeler (mg/L)	0.002	0.01	0.1	>0.1
Mineral Yağlar –türev (mg/L)	0.02	0.1	0.5	>0.5
Toplam Pestisid (mg/L)	0.001	0.01	0.1	>0.1
Civa (µg/L)	0.1	0.05	2	>2
Kadmiyum (µg/L)	3	5	10	>10
Kurşun (µg/L)	10	20	50	>50
Arsenik (µg/L)	20	50	100	>100
Bor (µg/L)	1000	1000	1000	>1000
Bakır (µg/L)	20	50	200	>200
Krom (toplam) (µg/L)	20	50	200	>200
Krom (Cr ⁶⁺) (µg/L)	--	20	50	>50
Kobalt (µg/L)	10	20	200	>200
Nikel (µg/L)	20	50	200	>200
Çinko (µg/L)	200	500	2000	>2000
Siyanür (toplam) (µg/L)	10	50	100	>100
Florür (µg/L)	1000	1500	2000	>2000
Serbest Klor(Cl ₂) (µg/L)	10	10	50	>50
Sülfür (µg/L)	2	2	10	>10
Demir (µg/L)	300	1000	5000	>5000
Mangan (µg/L)	100	500	3000	>3000
Selenyum (µg/L)	10	10	20	>20
Baryum (µg/L)	1000	2000	2000	>2000
Alüminyum (µg/L)	0.3	0.3	1	>1

I: Yüksek Kaliteli su II: Az kirlenmiş su III : Kirli su IV : Çok Kirlenmiş Su

3.6 Örnek Alma ve Saklama

Seçilen örnek alma metodu, laboratuara kolayca taşınabilecek kadar ve analizi için yeterli hacimde ve laboratuarda istenilen amaç için kullanılabilecek temsil yeteneğine sahip örnek elde etmeyi sağlamalıdır. Örneğin analizden önceki bileşimi bozulmayacak şekilde laboratuara getirilmesi en önemli bir noktadır.

Mevcut koşullarda alınan örneği gerçekçi bir şekilde temsil eden örneklerin, laboratuara ulaşmadan önce taşıdığı özellikleri kaybetmemesine ve alınıp taşınması esnasında kirletilmemesine özen gösterilmelidir. Örneklerin alındığı ve saklandığı kapların seçimi önemli bir husustur. Ölçümü yapılacak örnek bileşeninin, örnek kabı ile reaksiyon vermesi istenmediğinden, örneğin cam veya polietilen kaplarda taşıyıp saklamak gereklidir. Mikro biyolojik analizlerde örnek alma kapları ısı ile steril hale getirilmeli ve koyu renkli cam şişe kullanılmalıdır.

Toplanan her bir örnek için örnek şişesi veya kabı üzerinde gerekli açıklamaların yazıldığı bir etiket olmalıdır. Örneğin daha sonra laboratuara getirildiğinde kolayca tanınabilmesi için alındığı tarih, saat, örneğin alındığı yer, su kütlesinin kaynak başında ölçülen fiziksel ve kimyasal özellikleri (pH, sıcaklık, iletkenlik, renk, koku vs.) gibi bilgiler kaydedilmelidir.

İstenilen analizin türüne göre her bir örnek ayrı saklama ve koruma işlemine tabi tutulmalıdır. Çoğunlukla volumetrik veya gravimetrik testlerle girişim yapmayan, az miktardaki bulanıklığın suda bulunmasına müsaade edilir. Suda az miktarda bulanıklık ve askıda katı madde mevcut olduğunda, örnek filtre edilmelidir.

İnceleme için sadece asıl kütleyi temsil eden örnekler kullanılmalıdır. Örnek toplama esnasındaki koşulların çok değişken olması, sabit bir işlemi tanımlamayı olanaksız kılar. Genelde örnek alma işlemi sonuçların ne için gerekli olduğuna ve hangi analizlerin veya testlerin yapılacağına bağlı olarak dikkate alınması gereken bir işlemdir.

Örnek alma şekilleri ve örnek alma sıklığı amaca ve örneğin alındığı kaynağa göre farklılık gösterir. Belli bir zamanda belli bir yerden örnek alındığında bu örnek sadece o yeri ve zamanı temsil eder. Bununla beraber bileşimde zamanla büyük değişiklik göstermeyen kaynaklardan alınan örnekler, daha uzun zaman periyodunu veya daha

büyük bir hacmi temsil eder. Kaynağın zamana bağlı olarak büyük ölçüde değiştiği durumlarda uygun zaman aralıklarında alınan örnekler ayrı ayrı analiz edilirler. Böylece bu değişimin frekansı, süresi ve büyüklüğü belirlenir. Değişimlerin beklendiği zaman periyoduna göre örnek alma aralığı seçilir. Bu aralık en az 5 dakika ve en fazla 1 saat olur. Eğer örnek alma sırasında bazı koruyucu maddeler ilave edilecekse bunlar en başında örnek kabına konulmalıdır.

Örnek Miktarı: Fiziksel ve kimyasal analizlerin çoğu için 2-31 örnek miktarı yeterlidir. Aynı örneğin kimyasal, mikrobiyolojik ve mikroskobik tayinleri için kullanmamak gerekir çünkü bu tayinler için örnek alma ve taşıma yöntemleri farklıdır.

Örnek Saklama Yöntemleri : Örneklerin bekletilmesi sırasında örnekte fiziksel, kimyasal ve biyolojik değişiklikler meydana gelir. Koruma teknikleri örnek kaynaktan uzaklaştırıldıktan sonra doğal olarak devam eden kimyasal ve biyolojik değişimleri sadece geciktirir. Örneklerin tam olarak korunması güçtür. Kullanılan koruma maddeleri çoğunlukla örnekle reaksiyona gireceğinden analizlerin hemen yapılması gerekmektedir. Örnekler eğer bir gün içerisinde analiz edilecekse düşük sıcaklıklarda (4°C) saklama en iyi yöntemdir. Yapılacak tayin ile girişim yapmıyor ise kimyasal koruma maddeleri kullanılabilir. Koruma maddeleri kullanıldıklarında, önceden örnek kabına konulmalı ve toplanan bütün örneklerle iyice karışmaları sağlanmalıdır. Yapılacak analize göre örnek koruma metotlarının seçilmesi gerekir.

Örnek saklama metotları oldukça kısıtlı olup, biyolojik faaliyeti geciktirmeye, kimyasal bileşiklerin ve komplekslerin hidrolizini geciktirmeye ve bileşiklerin uçuculuğunu azaltmaya yöneliktir. Koruma ve saklama metotları genellikle pH kontrolü, kimyasal madde ilavesi, soğutma ve dondurma işlemlerinden ibarettir[7-22].

BÖLÜM 4

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

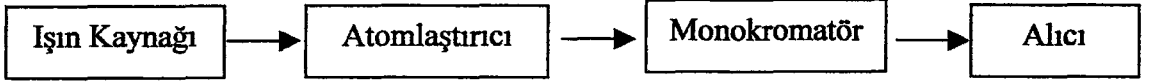
1955 yılından sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur [23].

AAS, atomik hale getirilen analit kendine özgü dalga boyunda ışın absorplamasını ve sonuçta düşük enerji düzeyinden yüksek enerji düzeyine geçişini esas alır. AAS'de geçiş, rezonans geçiştir. Yani temel düzeyden, ilk yüksek enerjili düzeye geçiş önemlidir. Çünkü, AAS'de ilk basamak, atomlaştırıcılar yardımıyla temel enerji düzeyinde atomların eldesidir ve bunların sayısının en fazla olması, absorpsiyon sinyalinin büyük olması demektir. Bu yüzden ışın absorpsiyonu da, temel düzeyde en yüksektir.

AAS'de ışın absorpsiyonunda, Beer Yasası geçerlidir. Buna göre, absorplanan ışın miktarı veya absorbans, derişim ve atomlaştırıcıda aldığı yol ile orantılıdır. Bu nedenle, AAS'de uzun ışın yollu (10-11 cm gibi) alev başlıkları (yakıcı = burner) kullanılır. Grafit tüpler de 2-3 cm uzunluğunda olup, atom yoğunluğu fazladır. Beer yasaının geçerli olması nedeniyle, AAS çalışmalarında da monokromatik ışın gereklidir. Çoğu zaman bu ışın, rezonans hatlarına (her elemente özgü olan) karşılık gelen ışındır [24].

4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Temel Kısımları

Atomik Absorpsiyon spektrometresi; Işın kaynağı, Atomlaştırıcı, Monokromatör ve Alıcı (Dedektör) kısımlarından oluşur. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin blok diyagramı ise Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: AAS'nin blok diyagramı

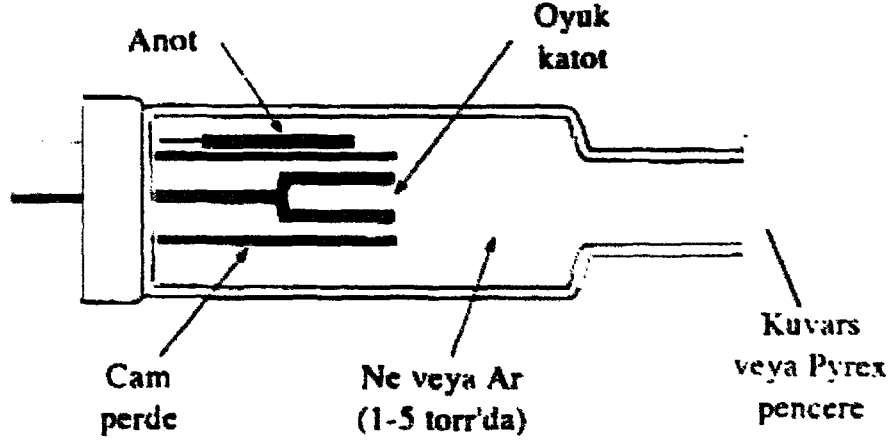
4.1.1 Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon hatları çok dardır (0,002-0,005 nm hat genişliği). Bu yüzden iyi bir absorbans elde etmek için, dar emisyon hattı veren ışın kaynağı gereklidir. Sürekli ışın kaynağı denilen boşalım lambalarının, ilk bakışta AAS için uygun olduğu düşünülebilir. Çünkü geniş bir dalga boyu aralığında hatlar oluşturur ve iyi bir monokromatör ile istenilen dalga boyu kullanılabilir. Ancak pratikte bu kolay olmamaktadır. Çünkü sürekli ışın kaynaklarının emisyon bandları çok geniş olup, monokromatörün de çok iyi bir ayırıcılığa sahip olması (~0,1 nm) gerekir. Halbuki absorpsiyon hatları çok dardır[24]. Bu durumda AAS'de kullanılacak ışın kaynakları aşağıda belirtilmiştir.

4.1.1.1 Oyuk Katot Lambaları (OKL, HCL = Hollow Cathode Lamps)

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kaynak şekil 4.2'de 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 metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden imal edilir.

Elektrotlar arasında 300V civarında bir potansiyel uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar elektrotlara geçerken, 5-15 mA'lik bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç, sızdırma adını alır. Sızdırılan metal atomların çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları geri katot yüzeyine difüzenir veya tüpün cam duvarlarında birikir.



Şekil 4.2. Oyuk Katot Lambası

Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır.

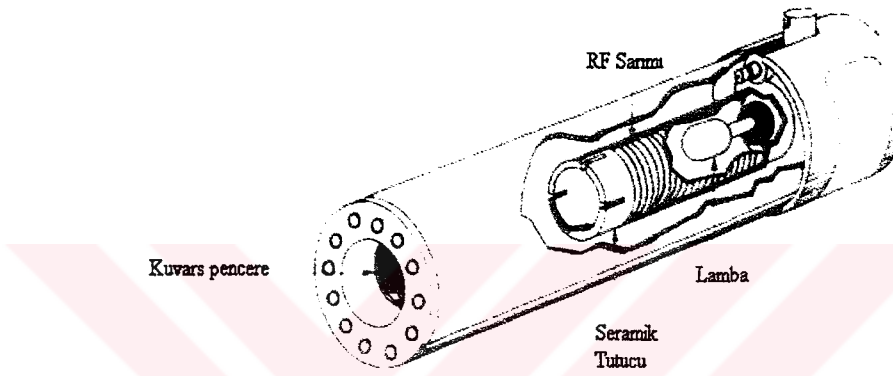
Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddete ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambadan oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış 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[10].

4.1.1.2 Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL= Electrodeless Discharge Lamps)

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL) atomik çizgi spektrumlarının yararlı kaynaklardır ve oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri oluşturur[2]. Tipik bir lamba sepektrumu ilgilenen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten

yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo frekansı veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur. Performansları oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir[25].



Şekil 4.3 Elektrotsuz Boşalım Lambası (ELD)[6].

4.1.1.3 Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır.

Katot alaşımlarından, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Çok elementli lambalarda karşılaşılan sorunlar;

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflamasıdır[8].

4.1.1.4 Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışmalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrottan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür.

Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir[8].

4.1.1.5 Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar.

4.1.2 Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır.

4.1.2.1 Alevli Atomlaştırıcılar

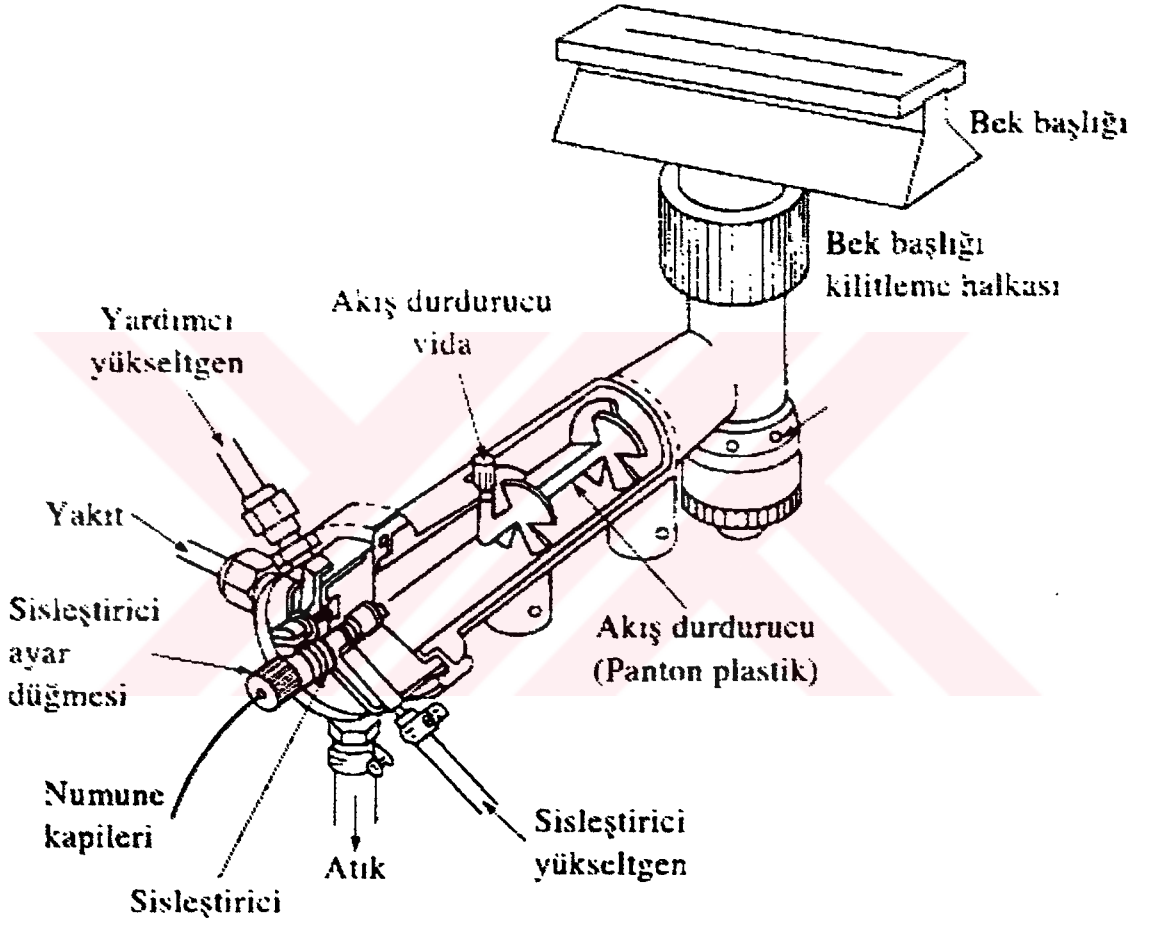
Alevli atomlaştırıcılarda genel prensip analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevli oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir[8].

Turbulent Yakıcılar : Turbulent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

- *Laminer Yakıcılar* : Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölmesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol kat eder ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır.

Alevli atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans ve emisyon spektroskopide kullanılır. Şekil4.4'de gösterildiği gibi bir eş-merkezli boru sisleştirici kullanılan, tipik

ticari laminar akışlı bekin diyagramıdır. Yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karışma odasının dibinde toplanır ve oradan bir atık kabına gider. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı, genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır.



Şekil 4.4 Bir Laminar Akışlı Bek (Perkin Elmer Corporation, Norwalk,CT.)

Laminar akışlı bekler, sakin bir alev ve uzun ışın yolu oluşturur. Bu özellikleri, duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği iyileştirir. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Şekildeki laminar akışlı bekler, bu tehlikeye karşı, basınç ayar delikleri ile donatılmıştır[10]. En çok kullanılan alev türleri ve oluşturabilecekleri sıcaklıklar Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Alev Türleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	N ₂ O	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	N ₂ O	2800

4.1.2.2. 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. Elektrotermal atomlaştırıcılar, atomik absorpsiyon ve atomik floresans ölçümleri için kullanılır, fakat genel olarak emisyon spektrumlarının doğrudan oluşturulmasında uygulanmaz. Bununla beraber, bu atomlaştırıcıların, indüktif eşleşmeli plazma emisyon spektroskopisinin de numune verilmesi için kullanımı başlamıştır.

Elektrotermal atomlaştırıcıda, 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 kadar yükselen sıcaklığa neden olan akım, hızla birkaç yüz ampere artırılır; numunenin atomlaşması birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen periyotta oluşur[10]. Bu işlemler şu sıcaklıklarda meydana gelir;

1. Kurutma (100 – 110 °C) : Çözücü uçar
2. Kül etme(200 – 700 °C) : Ortam bileşenleri parçalanır, kül olur.

3. Atomlaşma(1800 – 2500 °C) : Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeyle olur.

Diğer bazı özel atomlaştırma teknikleri şunlardır;

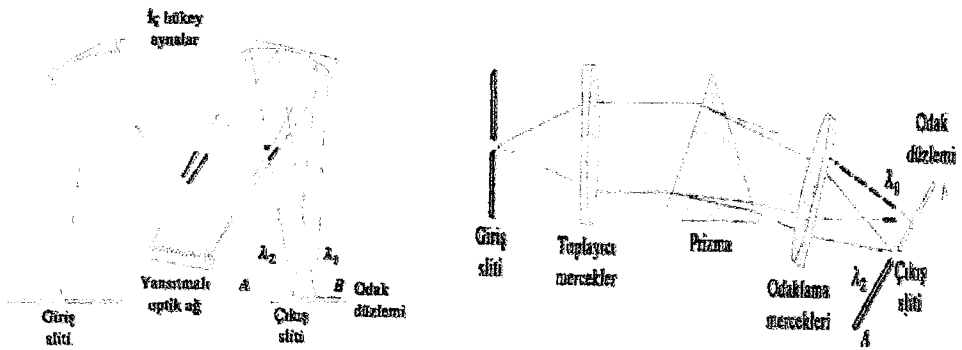
- Akkor Boşalımlı Atomlaştırma
- Hidrür Atomlaştırma
- Soğuk – Buhar Atomlaştırma

4.1.3 Monokromatörler

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS'de monokromatör olarak prizmalar veya grating kullanılır. Fakat en çok prizmalı monokromatörler kullanılır. Oyuk katot lambasından gelen ışınlar hat spektrumları olduğundan ayırıcılığı çok iyi olan monokromatöre gerek yoktur.

4.1.3.1 Prizmalı Monokromatörler

Prizmalar ultraviyole, görünür ve infrared bölgedeki ışınları ayırma amacıyla kullanılabilirler. Prizma yapımında kullanılan malzemeler, dalga boyu aralığına göre farklılık gösterir.



Şekil 4.5 Optik ağıl monokromatör ve Bunsen prizmalı monokromatör

Şekil 4.5'de , prizma tasarımlarında en fazla kullanılan iki tipi gösterilmektedir. Birincisi, tek bir blok malzemedan yapılmış 60 dereceli prizmadır. Kristal kuvars (fakat eritilmiş olanı değil) imalat malzemesi olarak kullanılırsa, prizma iki 30 dereceli

prizmanın şekil a da gösterildiği gibi yapıştırılması ile oluşturulur, birincisi sağ-elli kuvars olarak imal edilirken diğerleri sol-elli olarak hazırlanır. Bu yolla, optik olarak aktif olan kuvars yayınlanan ışının net bir polarizasyonuna sebep olmaz. Bu tür prizmalara Cornu prizmaları adı verilir. Şekil b de, 60 derecelik ve genellikle kuvarstan yapılmış prizma içeren bir Bunsen monokromatörünü göstermektedir[4].

4.1.4. Alıcı (Dedektör)

Atomik absorpsiyon cihazlarında, ultraviyole ve görünür bölge spektrofotometrelerinde olduğu gibi fotomultiplie dedektörler kullanılır. Tayini yapılan atomun, lambadan gelen ışınlarını, aynı atomun alev ortamında oluşan ışıklardan ayırt etmek için, lambadan gelen ışın demeti önüne, demetin yolunu belirli aralıklarla kesen bir ışın demeti kesici konur. Böylece lambadan gelen ışın demeti alternatif akım haline dönüştürülür ve alevden gelen ışıkların oluşturduğu akımdan ayrılır[23].

4.2 AAS ile İlgili Analitik Terimler

4.2.1 Doğruluk

Ölçülen bir değer gerçekte ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değer gerçekte ne kadar yakın olduğunu tanımlar[8].

4.2.2 Kesinlik

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

4.2.3 Duyarlılık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlılık özel olarak analiz elementinin net %1'lik

absorpsiyonuna veya 0.0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır.

4.2.4 Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı ise teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve

$$X = \bar{X}_{k\ddot{r}} + 3 \cdot S_{k\ddot{r}}$$

ile bulunan derişimdir.

$\bar{X}_{k\ddot{r}}$, kör çözeltilinin ortalama sinyali (en az 20 ölçüm) ve $S_{k\ddot{r}}$ 'de standart sapmasıdır. Bulunan X absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır.

- Alevli atomlaştırmada, metaller için gözlenebilme sınırı 10^{-4} -20 $\mu\text{g/ml}$ arasında bulunurken, grafit fırında bu 10-1000 defa daha düşüktür[24].

4.3 AAS'de Hat Genişlikleri

Atomik absorpsiyon ve emisyon pikleri, moleküler emisyon ve absorpsiyon bandlarından çok dar ve çizgi şeklindedir. Bu yüzden hat denir. Atomik hatların doğal genişliği 10^{-4} Å'dir. Bu genişleme Heisenberg belirsizlik ilkesi nedeniyle, elektronun yerinin belirlenmesindeki hatadan ileri gelir. Ancak hatlar temelde iki etki nedeniyle, 10^{-4} Å'den daha geniştir (0.02 - 0.05 Å).

Doppler Etkisi : Atomların çok hızlı hareketleriyle ortaya çıkar. Monokromatöre (alıcıya) doğru ilerleyen atomlar düşük dalga boylarında, uzaklaşanlar ise yüksek dalga boylarında ışın yaymaları nedeniyle ortaya çıkar. Sesteki olayın benzeridir. Bu küçük dalga boyu kaymaları hattı genişletir. Doppler genişlemesi, absorpsiyonda da vardır. Gelen ışına doğru hareket eden atomlar, uzaklaşanlara göre daha uzun dalga boyunda ışın absorplarlar.

Basınç Etkisi : Basınç çarpışmayı artırır. Çarpışma ile temel ve uyarılmış düzey enerjilerinin hafifçe değişmesi, hatların genişlemesine yol açar (Lorentz genişlemesi).

4.4 AAS'de Sıcaklık Etkisi

Temel enerji düzeyindeki atomların sayısı (N_0) ile uyarılmış enerji düzeyindeki atomların sayısı (N_j) arasındaki dağılım Boltzman dağılımı ile verilir. Bu,

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \times \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

şeklinde ifade edilir. Burada k , Boltzman sabiti (1.38×10^{-16} erg/derece), T mutlak sıcaklık (K), ΔE , iki düzey arasındaki enerji farkı P_j ve P_0 ise istatistiksel ağırlıklar olup her bir kuantum düzeyindeki eşit enerjiye sahip hallerin sayısıdır.

Uyarılmış hallerin sayısı ne kadar büyükse, emisyon şiddetleri çok büyük olur. Boltzman eşitliğine göre, sıcaklık arttıkça, N_j 'nin değeri de büyür. Sıcaklık arttıkça uyarılmış atom sayısı artar ve dolayısıyla emisyon şiddeti artar. Bu yüzden sıcaklık kontrolü önemlidir. Absorpsiyon ve floresans tekniklerinde, sıcaklık daha az önemlidir. Çünkü bu tekniklerde uyarılmış atomların değil, temel düzeydeki atomların sayısı önemlidir[24].

4.5 AAS'de Görülen girişimler

Örnek kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği ve atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementi soğurma yada emisyon sinyalini pozitif yada negatif yönde etkiler ve girişim diye isimlendirilir[8].

Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır.

Fiziksel ve kimyasal girişimler birim hacimde oluşan temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder.

4.5.1 Kimyasal Girişimler:

Atomlaştırıcıda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya çıkar. Analit, kimyasal reaksiyonlarla ;

1. Güç bileşenlerine ayrışan ve az uçucu bileşiklerini oluşturur. Sinyal beklenenden düşük çıkar.
2. Uçucu bileşik yapar ve beklenenden yüksek sinyal oluşturur.
3. İçinde bulunduğu bileşenler, refrakter oksit oluşturur ve bunun içinde analit hapsolür. sinyal düşük çıkar[24].

Bir çok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir. Yani örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır. Bu yöntem matriks değiştirme yöntemi denir.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

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

4.5.2 Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltide farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Örneğin bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır.

Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir.

Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler.

4.5.3 İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma potansiyeli küçük olan Na, K ve Cs gibi elementler atomlaştırıcı sıcaklığında



tepkimesine göre kısmen iyonlaşır. Bu tür elementlerin sinyalinde, ortamdaki atom sayılarında, iyon oluşumu nedeniyle azalma gözlenir. Buna karşılık As, Zn gibi iyonlaşma potansiyeli büyük olan elementlerin bu sıcaklıkta iyonlaşmadığı gözlenmiştir.

Bu tür girişimleri önlemek için ya düşük sıcaklıkta atomlaşma veya analiz elementlerinden daha kolay iyonlaşabilen bir element ilave etmek suretiyle ortamın elektron derişimi artırılır ve iyonlaşma azaltılır. Bu tür girişim azotprotoksit!/asetilen alevinde etkin olmaktadır. İyonlaşma potansiyeli küçük olan Cs ilavesi Na,K,Ca gibi elementlerin sinyalini artırır.

4.5.4 Spektral Girişimler :

Analitin dalga boyunda, absorpsiyon yapan bir türün (atom veya molekül) ortamda bulunması pozitif hataya neden olur. Atomik hatların dar olması sebebiyle bu tür hat örtüşmesi nadir görülür. Bu tür girişimlere, spektral girişim denir. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır.

4.5.5 Zemin Girişimleri:

Analitin içinde bulunduğu matriksden (ortamdan) ileri gelen ışık saçılmaları ve moleküler absorpsiyonlar, özellikle grafit fırınlı çalışmalarda önemli girişime yol açar. Bunlara zemin girişimleri denir. Örneğin NaCl, NaBr ve diğer sodyum tuzları geniş bir dalgaboyu aralığında zemin girişimleri yapar. Çoğu zaman zemin girişimlerinin kaynağı

bilinemez. Çünkü zemin girişimleri örnekten örneğe zamanla da değişir. Örneğin grafit fırının kullanım süresiyle kalitesi de zemin girişimine yol açabilmektedir. Zemin girişimleri özel tekniklerle önlenir. Zemin girişimleri dalga boyu ile de değişir .

4.5.5.1 Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerinin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerin hepsinde de iki ölçüm yapılır; birincisi analit dalgaboyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin absorpsiyonları toplamı ölçülür. İkinci ölçümde analit dalgaboyunun yakınında, yalnızca zemin ölçümü yapılır. İki ölçüm arasındaki fark, zemin girişimi düzeltilmiş analit absorpsiyonu olur. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler kullanılır :

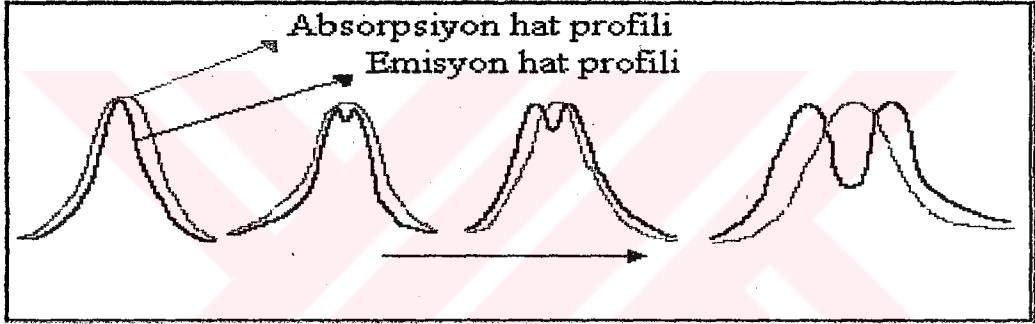
Çift Hat Yöntemi : Birinci ölçüm OKL'den gelen analit hattında yapılır. İkinci ölçüm, analit hattına olabildiğince yakın, fakat analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci bir hat (referans hattı) ile yapılır. Referans hattı lambanın dolgu gazı veya içerdiği safsızlığın bir hattı olabilir. Pratikçe, analit dalgaboyundan, 0.2 - 0.5 nm farklı dalgaboyu ayarlanarak da ikinci ölçüm yapılır. Son yıllarda referans hattı yerine analit hattının dibinde referans zemin absorpsiyonu ölçümüne dayalı "dalgaboyu modülasyonu tekniği" de geliştirilmiştir.

Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi : Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalgaboyunda analite ve zemine ait toplam absorpsiyon ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ışın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorpsiyonu ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ardarda yapılır ve elektronik olarak fark alınarak, analite ait düzeltilmiş absorpsiyon elde edilir. Bu teknikte aynalı biçici sırasıyla bir D_2 (döteryum), bir de D_2+OKL ışınını devreye sokmaktadır.

Zeeman Yöntemi : Manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar 3 bileşene ayrılır. Birinci bileşen π -hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalgaboyundadır. İkinci bileşenler σ_+ ve σ_- bileşenleri), bunun iki yanında simetrik (π' den ~ 0.01 nm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL'nin önüne chopper yerine (ışık biçici) bir döner polarizer yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya ardarda polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π -bileşeni, bir σ -bileşeni ile

etkileşerek absorbanans verir. π -bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbanansları toplamı, σ -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbanansı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbananstır.

Smith-Hieftje Yöntemi : OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalgaboyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse (aşırı) pik yarılr ve ikiye ayrılır (Şekil 4.6.). Normal akımda analit absorbanansı ve zemin absorbanansı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbanansı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbanansıdır. İlk iki yöntem yaygın olarak kullanılmakta olup, son yöntem yeni yeni ticari aletlerde kullanılmaya başlandı. Çift hat yöntemi, sınırlı kullanıma sahiptir.

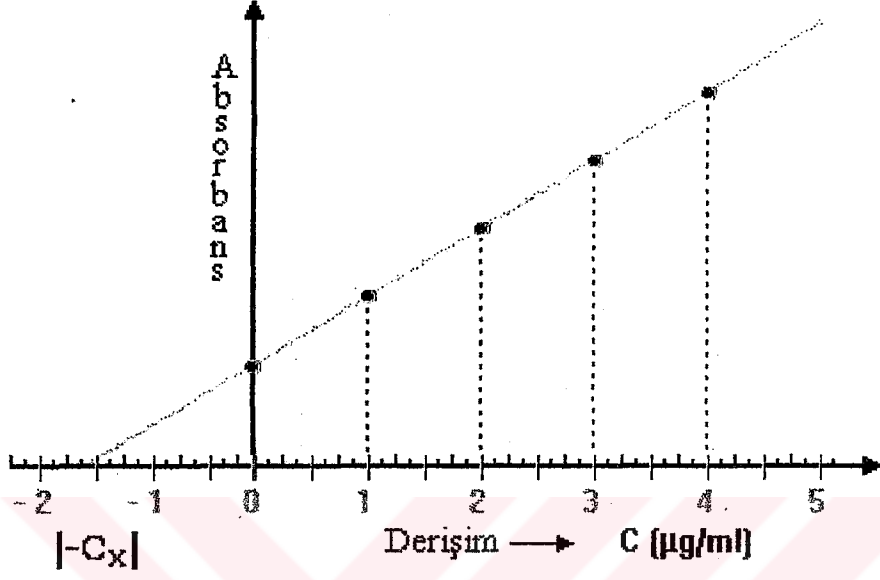


Şekil 4.6 Emisyon hattının şekline akımın etkisi

4.6 AAS ile Nicel Analiz Uygulamaları

Her element için bir lambanın gerekli olduğu AAS'de nitel analiz uzun süren yorucu bir yoldur. Bu sebeple daha çok nicel analizde AAS kullanılır. Tayinler $\mu\text{g/ml}$ veya ng/ml düzeylerinde, eser elementler için yapılır. Biyolojik sıvılar, saf metaller, çevre örnekleri, jeolojik örnekler, su örnekleri gibi pek çok örnekte bulunan eser elementler AAS ile tayin edilebilir. Tayinler kalibrasyon tekniği ve standart ekleme ile yapılır. Kalibrasyon doğrusu çizmek amacıyla hazırlanacak standartlar, olabildiğince örnekle aynı olmalıdır. Aksi takdirde sonuçlar doğru bulunmaz. Eğer örneğin kompozisyonu bilinmiyorsa, standart ekleme yöntemi kullanılır. Bu amaçla, en az 3-4 nokta için belirli hacimde balonjojelerin, her birine eşit hacimli örnek konur. Sonra birincisi doğrudan çözücü ile tamamlanırken, diğerlerine eşit hacimlerde, fakat artan derişimlerde standart çözelti eklenir ve hacim tamamlanır. Okunan absorbananslar, derişime karşı grafiğe

alnırsa, Şekil 4.7.'deki gibi doğru elde edilir. Grafikteki noktalar, eklenen standart derişimi ve bunlara karşılık gelen absorbanlar ile bulunur. $|-C_x|$, örnek derişimidir.



Şekil 4.7 Standart Ekleme Yöntemi

BÖLÜM 5

DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada eser miktardaki Ni, Cd, Mn, Pb ve Zn iyonları için ayırma ve zenginleştirme yöntemi gerçekleştirildi. XAD 1180 dolgulu mini kolonda yapılan zenginleştirmeden sonra bu metallerin derişimleri FAAS ile ölçüldü.

5.1 Kullanılan Aletler

5.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS)

Bu çalışmada Ni, Cd, Mn, Pb ve Zn metallerinin tayini Perkin Elmer Marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Tayinler kalibrasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Çalışma parametreleri tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Alevli AAS için Aletsel Değişkenler

Element	Dalga boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Alev Gazları Hava (L/dk)	Akış Hızı Asetilen (L/dk)
Ni	232.0	0.2	30	~ 4	~ 2
Cd	228.8	0.7	8	~ 4	~ 2
Mn	279.5	0.2	20	~ 4	~ 2
Pb	283.3	0.7	15	~ 4	~ 2
Zn	213.9	0.7	10	~ 4	~ 2

5.1.2 pH metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için Jenko 672 dijital pH metre kullanıldı.

5.1.3 Mikroskop

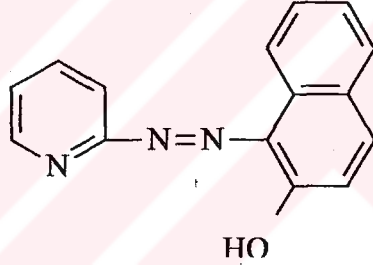
Olimpus BX 51 araştırma mikroskobu ve Olympus C 5050 Z marka dijital fotoğraf makinesi kullanılarak Amberlit reçinelerinin büyütülmüş görüntüleri alındı.

5.1.4 Kondüktometre

Su örneklerinin iletkenlik değerleri için Corning marka Check-mate 90 model kondüktometre kullanıldı.

5.2 Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı

% 0,1'lik PAN (1-(2-piridilazo)-2 naftol) çözeltisi : %98 saflıktaki PAN'dan 0.0501g tartıldı ve etil alkol ile 50 ml'ye tamamlandı. Kompleksleştirici olarak kullanılan PAN'ın kimyasal yapısı aşağıdaki şekildedir.



Şekil 5.1 PAN'ın kimyasal yapısı

pH 4 tamponu :15.4 g amonyum asetat suda çözülür, 57.6 ml 14.3 M CH_3COOH ilave edilir ve 100 ml'ye saf su ile tamamlanır.

pH 9 tamponu :1.07 g NH_4Cl suda çözülür üzerine 800 μl 14.7 M NH_3 eklenir ve 100 ml'ye tamamlanır.

pH 9.5 tamponu: 1.07 g NH_4Cl suda çözülür üzerine 2.5 ml 14.7 M NH_3 eklenir ve 100 ml'ye tamamlanır.

pH 10 tamponu :1.07 g NH_4Cl suda çözülür, 800 μl 14.7 M NH_3 ilave edilir ve 100 ml'ye tamamlanır.

3 M HNO_3 Çözeltisi : 51.9 ml derişik HNO_3 (d: 1.40 g/ml % 65'lik) alınıp, saf su ile 250 ml'ye tamamlandı

100 ppm'lik Ara Stok Çözeltileri: 1000 ppm derişimindeki Ni, Cd, Mn, Pb ve Zn stok çözeltilisinden 1 ml alınıp 10 ml'ye tamamlanıp 100 ppm'lik ara stok çözeltileri hazırlandı.

5.3 Su Örneklerinin Toplanması ve Saklanması

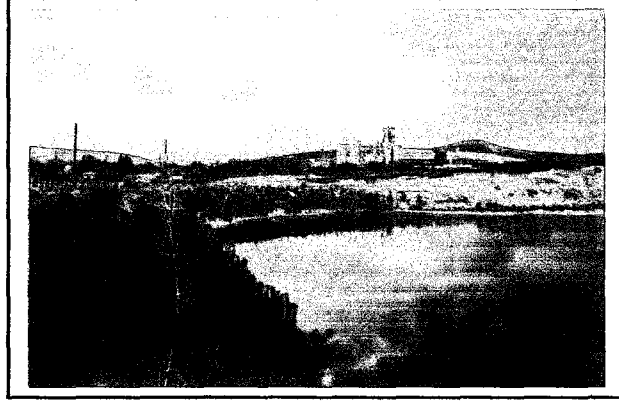
Su örnekleri, 21 Mayıs 2003 tarihinde değişik bölgelerden alındı. Bu amaçla su örneklerinin toplandığı polietilen kapları sırası ile kromik asit, musluk suyu, 1:1 HNO₃, saf su ile yıkayıp kurutuldu. Örnek alınırken kapların birkaç defa su örneği ile çalkalanmasına dikkat edildi. pH, iletkenlik ve sıcaklık gibi, zamanla değişebilecek fiziksel ve kimyasal özellikler örneklerin toplanması sırasında yerinde ölçüldü.

Örneğin alındığı dere Şekil 5.2'de görüldüğü gibi Yozgat merkezden gelip, Sarıhacılı Köyünün yakınındaki Yibitaş çimento fabrikasının önünden geçerek 4 numaralı yer olan organize sanayi bölgesine ulaşmaktadır. Bu bölgelerde suyun kirlilik yüküneceği düşünülerek örnekler bu bölgeden alınmıştır.

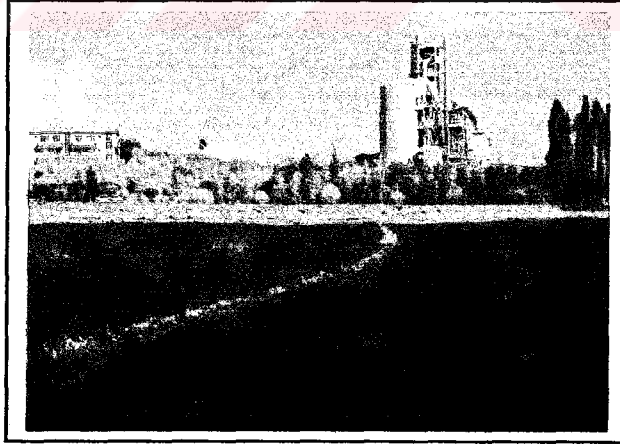


Şekil 5.2 Yozgat İl haritasının bir bölümü

Örneklerin alındığı yerler numaralandırılarak toplanmıştır. Alınan su örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir.

Örnek 1 : Yozgat Yibitaş çimento fabrikası göleti**Şekil 5.3 Yozgat Yibitaş çimento fabrikası göleti**

pH	: 8.84
İletkenlik	: 18.4 mS
Sıcaklık	: 20.8 °C

Örnek 2 : Yozgat Yibitaş çimento fabrikası karşısı dere suyu örneği**Şekil 5.4 Yozgat Yibitaş çimento fabrikası karşısı dere**

pH	: 7.71
İletkenlik	: 9.51 mS
Sıcaklık	: 18.6 °C

Örnek 3 : Yozgat Organize sanayi bölgesi karşısı dere suyu örneği

pH	: 7.30
İletkenlik	: 10.3 mS
Sıcaklık	: 19.1 °C

Örnek 4 : Yozgat Organize sanayi bölgesi çeşmesi suyu

pH	: 7.75
İletkenlik	: 16.2 mS
Sıcaklık	: 22.8 °C

Örnek 5 : E. Ü. Yozgat Fen-Edebiyat fakültesi çeşmesi su örneği

pH	: 7.93
İletkenlik	: 5.25 mS
Sıcaklık	: 17.3 °C

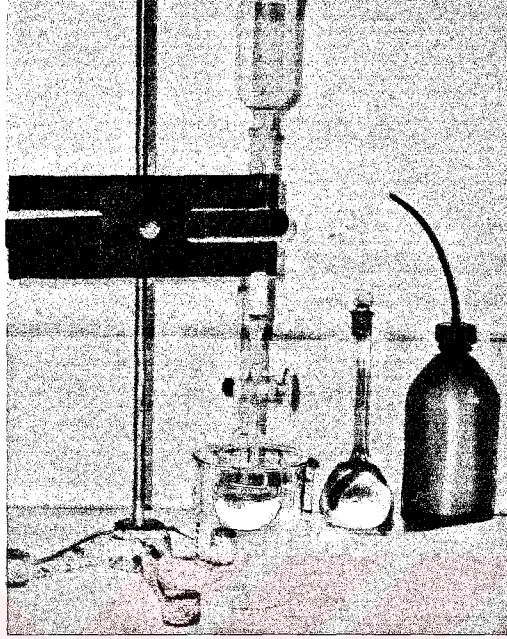
Örnek 6 : Yozgat Dekan çeşmesi su örneği

pH	: 6.98
İletkenlik	: 733 mS
Sıcaklık	: 17.8 °C

5.3 Amberlit XAD 1180 Reçinesi ile Kolonun Hazırlanması

0.5 g XAD 1180 reçinesi üzerine 10 ml su, 10 ml der HCl ve 20 ml etanol ilave edilerek bir gece kendi halinde bırakıldı. Ertesi gün süzölen reçine saf su ile yıkanarak 110 °C'de

3 saat kurutuldu. Hazırlanan dolgu maddesi rezervuar yardımı ile 1x 10 cm ebatındaki kolona etanol yardımı ile yerleştirildi ve bol miktarda saf su ile yıkandı.



Şekil 5.5 Mini kolon düzeneği

5.4 Amberlit XAD 1180 Dolgulu Kolonda Ni, Cd, Mn, Pb ve Zn için Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemi

Amberlit XAD 1180 ile doldurulmuş kolonda ayırma ve zenginleştirme yönteminin geliştirilmesi için ilk olarak 20 ml %0.1'lik PAN çözeltisi, 1 ml/dk akış hızı ile reçine üzerinden geçirilerek yüklendi. Ayırma ve zenginleştirme çalışmaları esnasında model çözeltiler kullanıldı. Model çözelti 5 ml'lik son hacimde 2.5 µg/ml Ni, 0.6 µg/ml Cd, 1.5 µg/ml Mn, 6 µg/ml Pb ve 0.3 µg/ml Zn olacak şekilde hazırlandı. Çözelti uygun pH'ya tamponlandı. Bu amaçla NH₃/NH₄Cl tamponu kullanıldı. Model çözelti üzerine PAN yüklenmiş reçine bulunan kolondan geçirildikten sonra 3 M 30 ml HNO₃ ile elüe edildi. Elüat bir ısıtıcı üzerinde kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Daha sonra 3 M HNO₃ ile 5 ml'ye tamamlandı. Elde edilen çözeltilerdeki metal derişimleri alevli AAS'de tayin edildi.

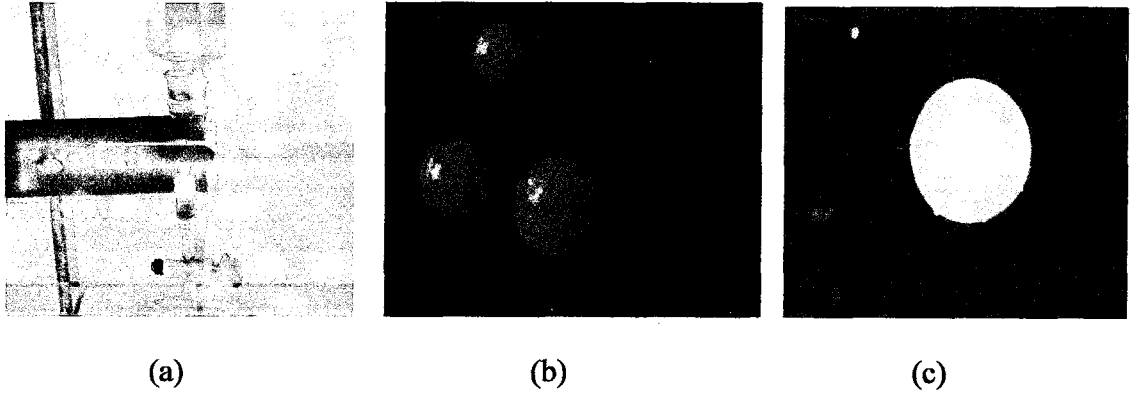
5.4.1 Şelat Yapıcının Reçine Üzerine Adsorpsiyonu

Temizlenmiş Amberlit XAD 1180 reçinesi ilk olarak kolona yerleştirildi. Şekil 5.6 a'da kolon, şekil 5.6 b'de ise tek bir XAD 1180 reçinesi parçacığının mikroskop altında görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 5.6. Amberlit XAD 1180 reçinesinin a) kolon görüntüsü b) mikroskop görüntüsü

Etanolde hazırlanmış %0.1'lik PAN çözeltisi kolondan geçirilerek reçine üzerine yüklendi. Şekil 5.7a'da yüklenmiş reçine ile dolmuş kolon, Şekil 5.7.b ve şekil 5.7.c'de PAN yüklenmiş tek bir XAD1180 reçinesi parçacığının ve kesitinin mikroskop altında ki görüntüsü bulunmaktadır.

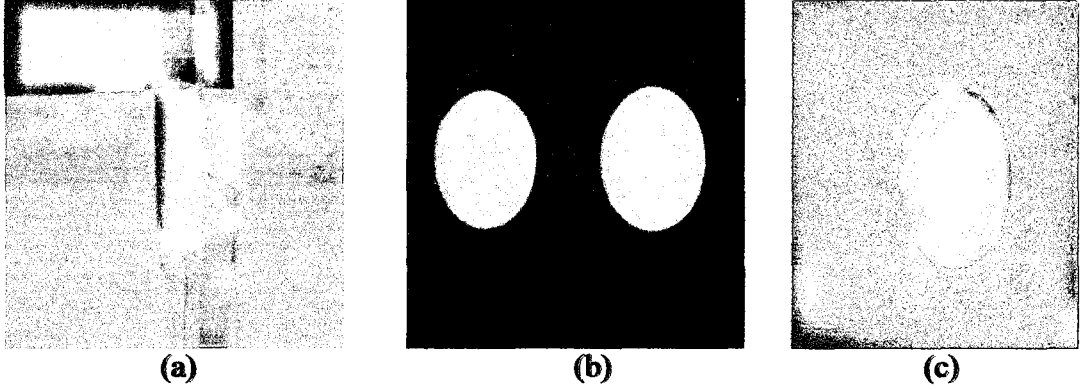


Şekil 5.7.a PAN'la yüklenmiş XAD 1180 reçinesinin Kolondaki görüntüsü

b PAN'la yüklenmiş XAD 1180 reçinesinin mikroskoptaki görüntüsü

c PAN'la yüklenmiş XAD 1180 reçinesinin kesit görüntüsü

PAN yüklenmiş XAD 1180 reçinesi üzerinden, hazırlanan model çözeltiler geçirildiğinde reçine üzerinde komplekslerin oluşumu renk değişiminden anlaşılmaktadır. Şekil 5.8a –b-c’de bu olay görülmektedir.

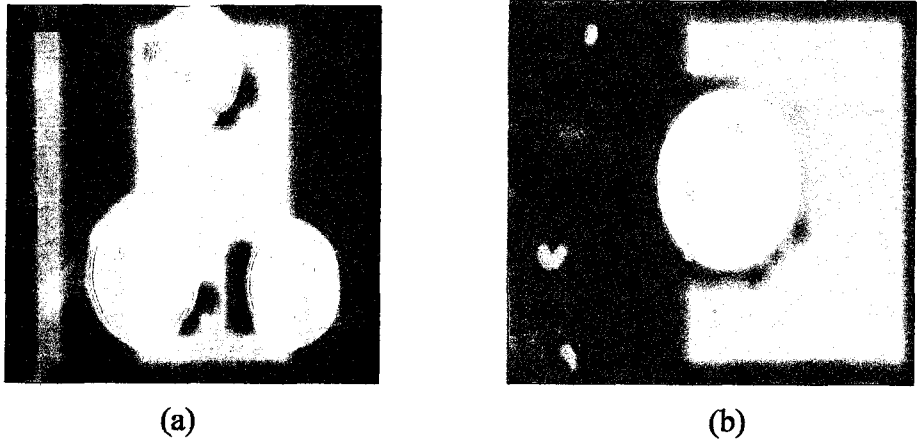


Şekil 5.8.a XAD 1180 üzerinde PAN’ın (Ni, Cd, Mn, Pb, Zn) komplekslerinin kolon görüntüsü

b XAD 1180 üzerinde PAN’ın (Ni, Cd, Mn, Pb, Zn) komplekslerinin mikroskop görüntüsü

c XAD 1180 üzerinde PAN’ın (Ni, Cd, Mn, Pb, Zn) komplekslerinin kesit görüntüsü

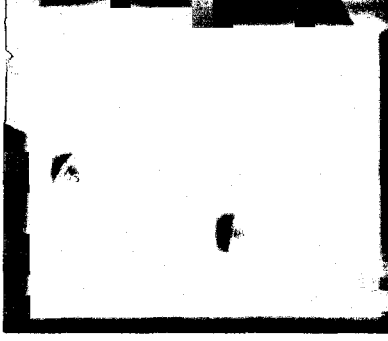
Oluşan kompleksler 3 M HNO₃ ile elüe edildiğinde oluşan kompleksin ortamdaki elüe edildiği reçinenin renginin eski haline dönmesinden anlaşılmaktadır.(Şekil 5.9.a-b-c)



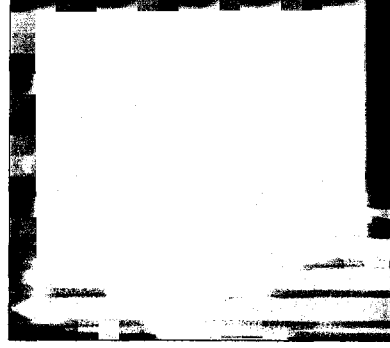
Şekil 5.9.a Elüe edildikten sonra XAD 1180 reçinesi üzerinde kalan PAN’ın mikroskop görüntüsü

b Elüe edildikten sonra XAD 1180 reçinesi üzerinde kalan PAN’ın kesit görüntüsü

Her bir metal reçine üzerine ayrı ayrı tutturularak mikroskop altında görüntüleri çekildi. PAN'ın Ni, Cd, Mn, Pb ve Zn ile yaptığı komplekslerin fotoğrafları aşağıda verilmiştir.



(a)



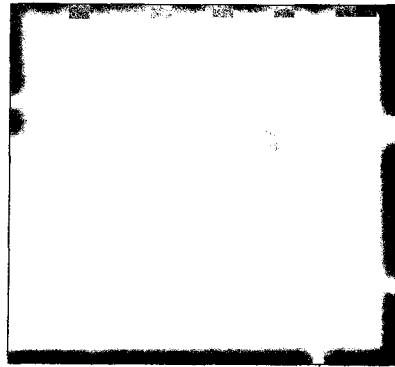
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 5.10. Amberlit XAD 1180 reçinesi üzerinde a) PAN- Ni b) PAN-Cd c) PAN-Mn d) PAN-Pb e) PAN-Zn komplekslerinin mikroskop görüntüsü

5.5 Geri Kazanım İçin Yapılan Çalışmalar ve Sonuçları

Bu çalışmada ayırma ve zenginleştirme işlemiyle metal iyonlarının geri kazanma verimlerinin artırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla pH, örnek hacmi, elüe edicinin cinsi, elüe edicinin hacmi, akış hızı gibi parametreler incelendi. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.

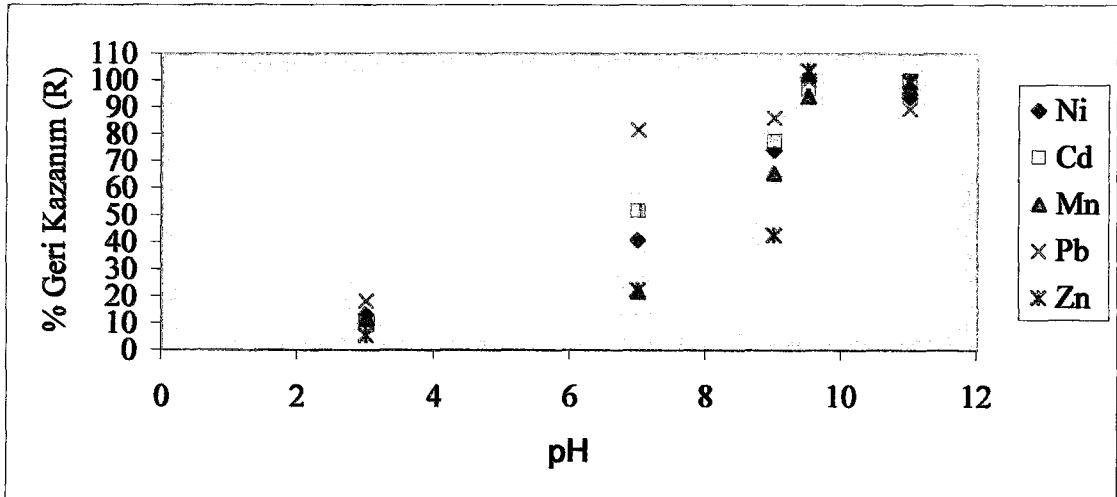
5.5.1 pH Etkisi

Metallerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan model çözeltilerin değişik pH'larda çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler 1.5 ml/dk akış hızı ile kolondan geçirildi. 3 M HNO₃ ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanımları hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir. Metallerin kantitatif geri kazanımının pH 9.5'da olduğu tespit edildi. (>95 geri kazanım)

Tablo 5.2 pH'nın % geri kazanım üzerine etkisi

PH	% Geri kazanım (R)				
	Ni	Cd	Mn	Pb	Zn
3	13.0	9.7	11.8	18.2	5.6
7	40.7	51.6	21.6	81.8	22.2
9	74.1	77.4	65.7	86.4	42.6
9,5	100.0	96.8	94.1	100.0	103.7
11	93.6	100.0	97.4	89.5	96.6

n=3



Şekil 5.11 pH'nın geri kazanım üzerine etkisi

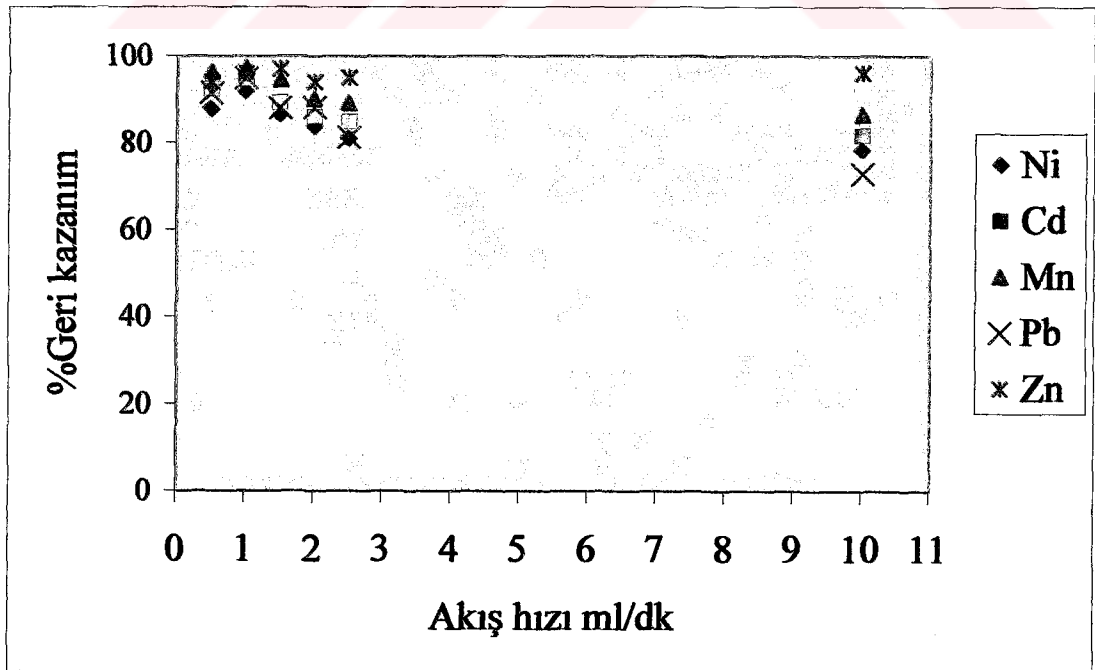
5.5.2 Örnek Akış Hızının Etkisi

Model çözeltiler hazırlanarak ortam pH'ları 9.5'e getirildi. Daha sonra farklı akış hızlarında mini kolondan geçirilerek HNO₃ asidi ile elüe edildi. Kuruluğa yakın buharlaştırılarak 10 ml'ye tamamlandı. Tablo 3'de sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlara göre 1ml/dk'lık akış hızı kantitatif olarak tespit edildi.

Tablo 5.3 Örnek akış hızının geri kazanım üzerine etkisi

%Geri Kazanım (R)					
ml/dk	Ni	Cd	Mn	Pb	Zn
0.5	87.8	92.5	96.4	91.5	94.0
1.0	91.9	94.6	97.3	94.9	96.0
1.5	86.5	89.2	94.6	88.1	97.0
2.0	83.8	86.0	90.1	88.1	94.0
2.5	81.1	84.9	89.2	81.4	95.0
10.0	78.4	81.7	86.5	72.9	96.0

n=3



Şekil 5.12 Örnek akış hızının geri kazanım üzerine etkisi

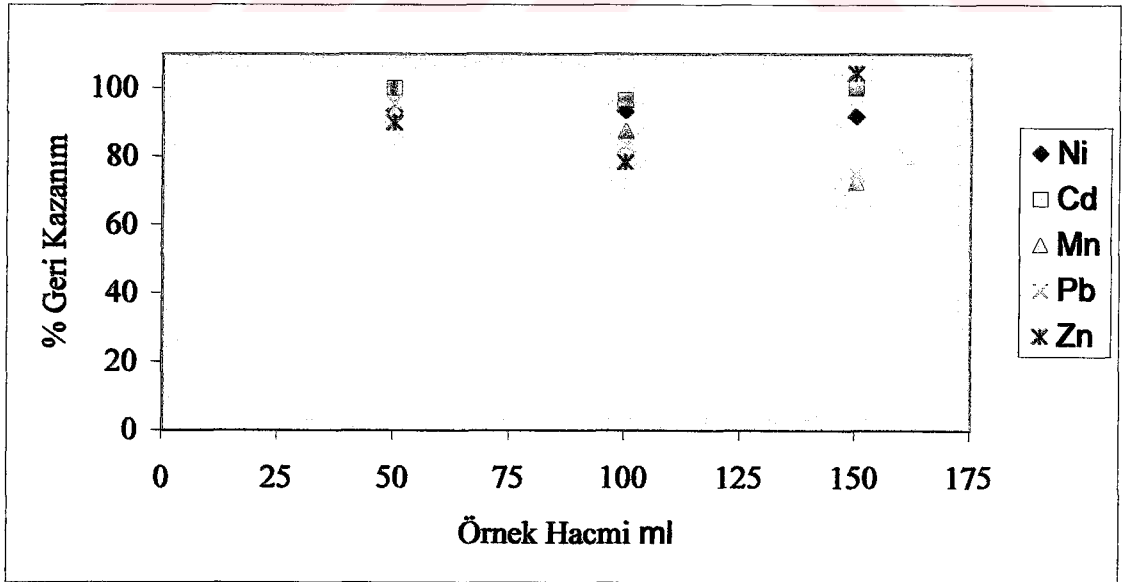
5.5.3 Örnek Hacminin Etkisi

Optimize edilen şartlarda 50-150 ml arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp, zenginleştirme işlemi uygulandı. Örnek hacminin % geri kazanım üzerine etkisi aşağıda verildi. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere en uygun örnek hacminin 50 ml olduğu tespit edildi.

Tablo 5.4 Örnek hacminin geri kazanım üzerine etkisi

%Geri Kazanım (Recovery)					
ml	Ni	Cd	Mn	Pb	Zn
50	93.3	100.0	93.8	95.8	89.9
100	93.3	96.4	87.5	83.3	78.3
150	91.7	100.0	72.5	75.0	104.4

N=3



Şekil 5.13 Örnek hacminin geri kazanım üzerine etkisi

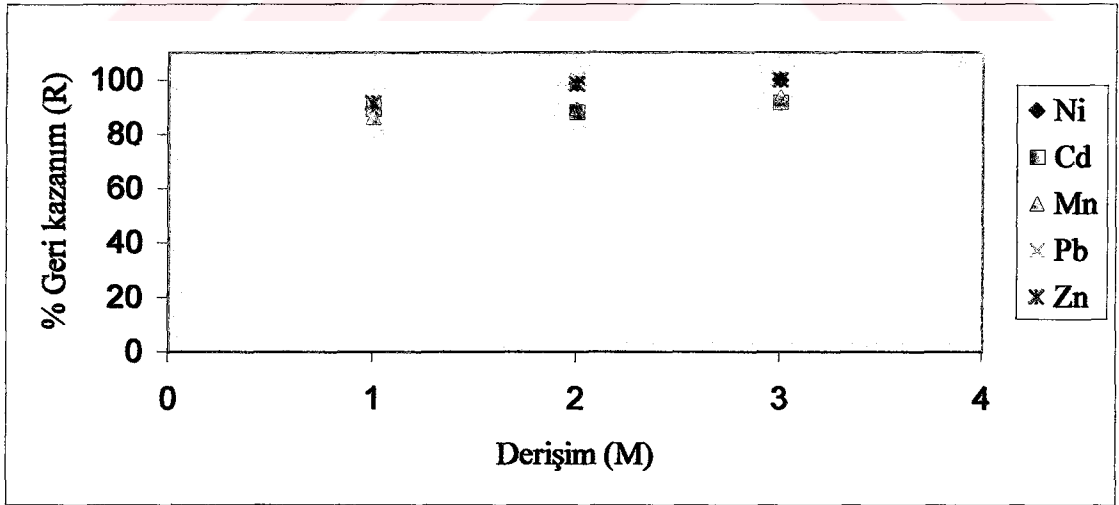
5.5.4 Elüent Türü ve Derişiminin Etkisi

Amberlit XAD 1180 reçinesi ile dogulu mini kolonda Ni, Cd, Mn, Pb ve Zn iyonlarını elüe etmek için değişik elüentler denendi. Bu amaçla HNO₃ asidi ve HCl asidi kullanıldı. Burada asetonda HCl kompleksleştirici olarak kullanılan PAN'ı çözdüğü için kullanılmadı.

Tablo 5.5 Elüent olarak HNO₃ derişiminin geri kazanım üzerine etkisi

%Geri Kazanım (Recovery)					
M (mol/L)	Ni	Cd	Mn	Pb	Zn
1	88,9	89.3	86.4	90.0	91.4
2	98,6	88.1	89.1	100.0	98.6
3	100.0	91.7	93.6	100.0	100.0

N=3

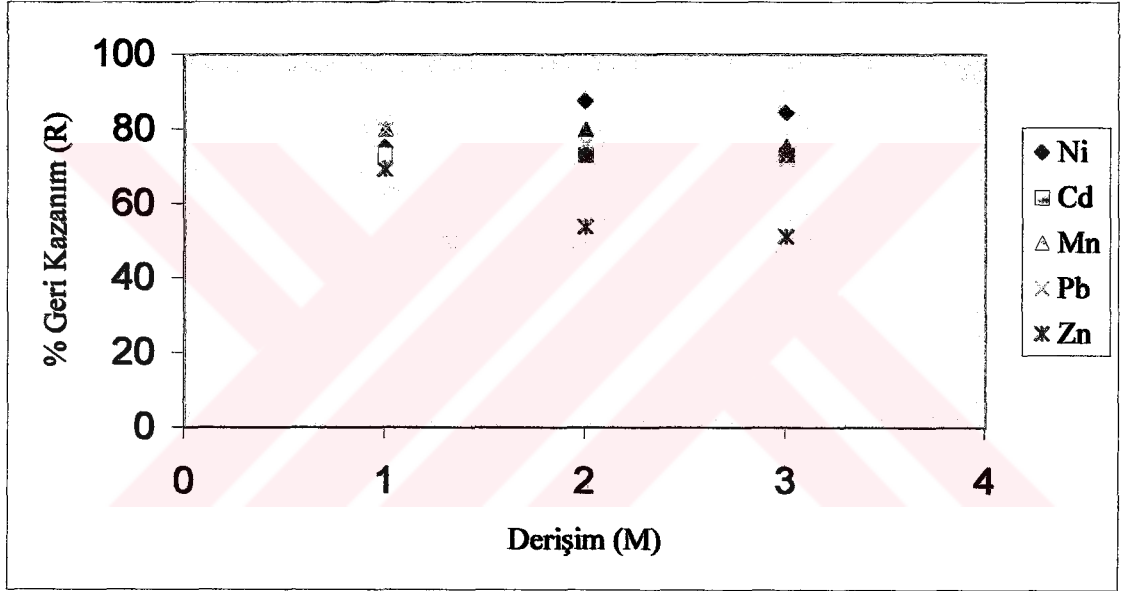


Şekil 5.14. Elüent olarak HNO₃ derişiminin geri kazanım üzerine etkisi

Tablo 5.6 Elüent olarak HCl derişiminin geri kazanım üzerine etkisi

%Geri Kazanım (Recovery)						
M (mol/L)	Ni	Cd	Mn	Pb	Zn	
1	75.0	73.2	80.0	80.0	69.2	
2	87.5	73.2	80.0	76.0	53.9	
3	84.4	73.2	75.6	72.0	51.3	

N=3



Şekil 5.15 Elüent olarak HCl derişiminin geri kazanım üzerine etkisi

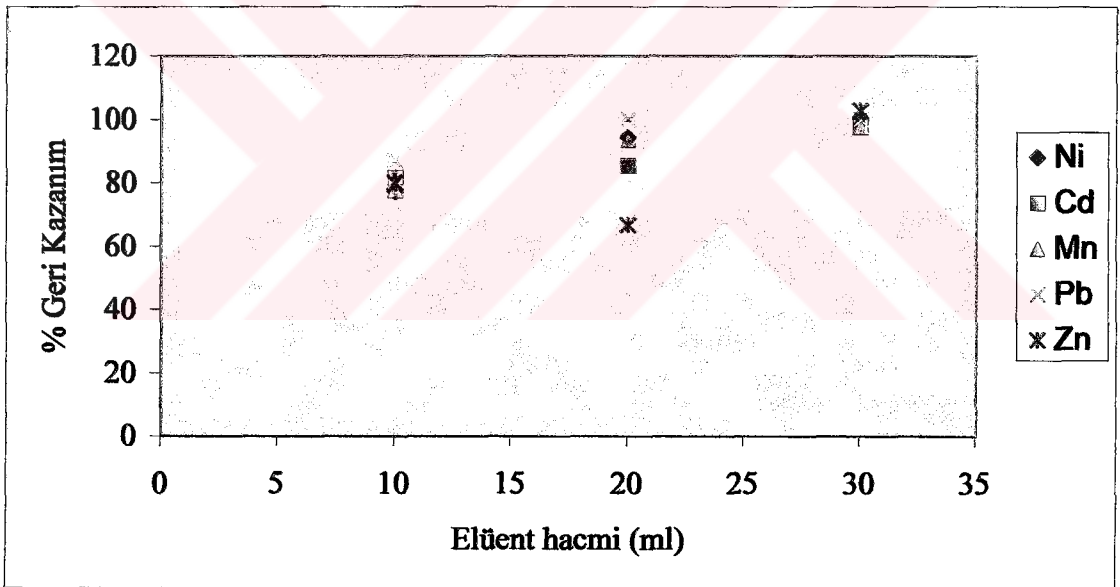
5.5.5 Elüent hacminin etkisi

Elüent cinsi olarak HNO₃ seçildikten sonra bu asidin miktarının geri kazanım üzerine etkisi incelendi. Bu amaçla hazırlanan model çözeltiler mini kolondan geçirildikten sonra değişik hacimlerde 3 M HNO₃ ile elüe edildi. Kuruluğa yakın buharlaştırıldıktan sonra hacim 5 ml'ye tamamlandı ve AAS'de ölçümleri alındı.

Tablo 5.7 Elüent olarak HNO₃ hacminin geri kazanım üzerine etkisi

%Geri Kazanım (Recovery)						
MI	Ni	Cd	Mn	Pb	Zn	
10	77.1	81.7	77.7	87.0	80.0	
20	94.3	85.4	93.6	100.0	66.7	
30	100.0	97.6	97.9	100.0	102.8	

N=3

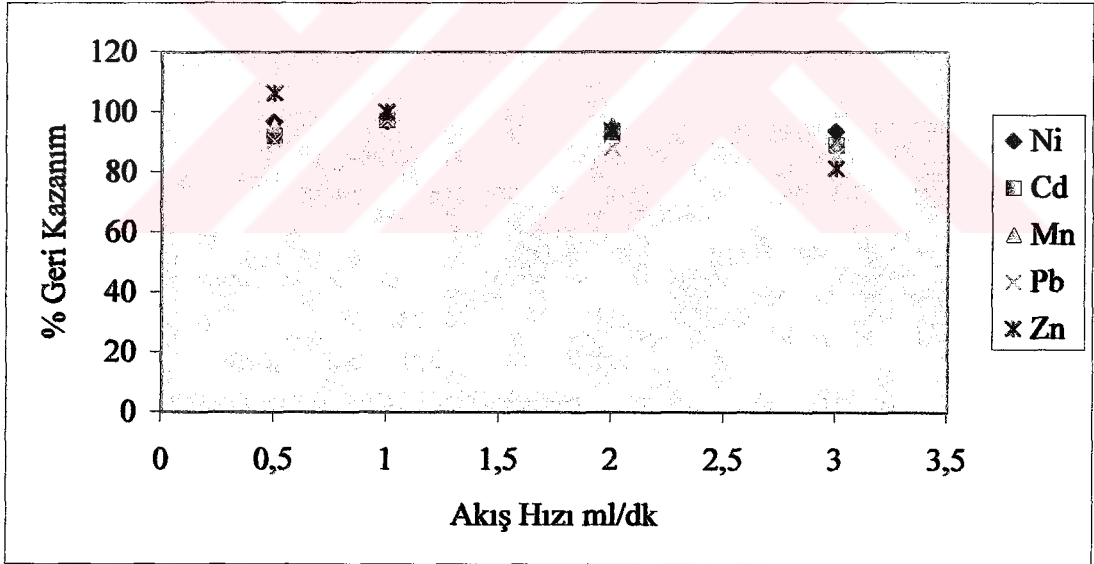
Şekil 5.16 Elüent olarak HNO₃ hacminin geri kazanım üzerine etkisi

5.5.6 Elüent Akış Hızının Etkisi

Hazırlanan model çözeltileri mini kolondan geçirildikten sonra 3 M 30 ml HNO₃ ile değişik hızlarda elüe edildi. Elüentin akış hızının % geri kazanım üzerine etkisi belirlendi. Optimum akış hızı olarak 1 ml/dk seçildi. Akış hızı musluk kontrolü ile yapıldı.

Tablo 5.8 Elüent (HNO₃) akış hızının geri kazanım üzerine etkisi

%Geri Kazanım (Recovery)					
ml/dk	Ni	Cd	Mn	Pb	Zn
0,5	96.8	91.9	95.6	90.5	106.2
1	96.8	97.3	100.0	97.6	100.0
2	93.6	93.2	95.6	88.1	93.8
3	93.6	89.2	88.9	85.7	81.3

Şekil5.17 Elüent (HNO₃) akış hızının geri kazanım üzerine etkisi

5.5.7 Matriks İyonlarının Etkisi

Geliştirilen bu yöntem doğal su kaynaklarına ve gübreler üzerine uygulanacaktır. Bu amaçla Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ iyonlarının geri kazanıma olan etkileri incelendi. Sonuçlar tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.9 Matriks iyonlarının geri kazanım üzerine etkileri

İyon	Derişim mg/L	% Geri Kazanım (R)				
		Ni	Cd	Mn	Pb	Zn
Na ⁺ (NaNO ₃)	1000	97.6	97.8	99.7	100.0	100.2
	2500	97.2	98.1	99.7	99.8	104.7
	5000	97.2	98.1	99.7	100.0	104.7
K ⁺ (KNO ₃)	1000	100.0	100.0	98.2	100.0	98.4
	2500	99.8	99.8	99.3	100.0	99.7
	5000	99.8	99.8	99.3	99.4	99.7
NO ₃ ⁻ (NaNO ₃)	1000	98.7	99.6	97.6	100.0	98.4
	2500	98.7	99.4	99.4	100.0	99.7
	5000	99.4	99.4	99.4	99.4	99.7
Cl ⁻ (KCl)	1000	100.0	95.5	98.0	97.6	100.3
	2500	100.0	95.5	98.0	97.2	104.7
	5000	98.6	95.5	98.0	97.2	104.7
Ca ²⁺ (CaNO ₃)	1000	99.6	100.0	96.7	99.4	99.1
	2500	99.6	100.0	95.8	98.8	97.4
	5000	99.6	99.4	95.8	98.8	97.4
Mg ²⁺ (Mg(NO ₃) ₂)	1000	100.0	100.0	99.2	95.4	99.6
	2500	99.3	99.6	99.2	95.4	96.5
	5000	99.3	98.5	99.2	95.4	96.5
SO ₄ ²⁻ (Na ₂ SO ₄)	1000	100.0	99.2	97.0	96.9	96.7
	2500	99.7	98.3	95.5	95.4	97.4
	5000	99.7	98.3	95.5	95.4	100.4
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	1000	99.0	98.1	97.3	94.9	92.8

N=4

5.6 Yöntemin İstatiksel Değerlendirilmesi

Yöntemin gözlenebilme sınırının tayini için 20 paralel kör çalışma yapıldı. Sonuçlar tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10 Gözlenebilme Sınırı Değerleri

	Gözlenebilme Sınırı* (ppb $\mu\text{g/L}$)
Ni	14.40
Cd	0.33
Mn	0.82
Pb	73.00
Zn	74.80

* $N=20$; $X = \bar{X}_b + 3S_b$

Yöntemin kesinliğinin incelenmesi amacı ile bir örnekten 5 paralel çalışarak kesinliğin ölçüsü olarak %BSS değeri hesaplandı. Değerler tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.11 % BSS değeri

	% Bağıl Standart Sapma (%BSS)
Ni	1.36
Cd	15.63
Mn	19.56
Pb	*
Zn	0.71

* Gözlenebilme sınırının altında

5.7 Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntemin uygulanması amacı ile bölüm 5.2.1'de belirtilen gölet, dere ve çeşme suyu örnekleri ve üre örneklerinde Ni, Cd, Mn, Pb, ve Zn tayini yapıldı. Örnekler süzülerek 50 ml'lik hacimlerde tayin yapıldı. Örnekler süzülerek 50 ml'lik

hacimlerde çalışıldı. Yöntem optimize edilen parametreler kullanılarak gerçekleştirildi. Alınan örnekler şu şekilde numaralandırılarak sonuçlar tablo 5.12’de verilmiştir.

- Örnek 1 : Yozgat Yibitaş yanı gölet suyu
Örnek 2 : Yozgat Yibitaş karşısı dere suyu
Örnek 3 : Yozgat organize sanayi bölgesi yanı dere suyu
Örnek 4 : Yozgat organize sanayi bölgesi çeşme suyu
Örnek 5 : E. Ü. Yozgat Fen-Edebiyat fakültesi çeşme suyu
Örnek 6 : Dekan çeşmesi
Örnek 7 : Üre gübresi



Tablo 5.12 Örneklerin analiz sonuçları (ppm)

	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek	4. Örnek	5. Örnek	6. Örnek	7. Örnek
Ni	10.99 ± 1.36	0.23 ± 0.03	0.10 ± 0.03	0.13 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.08 ± 0.03	0.50 ± 0.03
Mn	0.23 ± 0.045	1.90 ± 0.05	5.19 ± 0.07	0.22 ± 0.02	0.05 ± 0.03	0.09 ± 0.02	0.11 ± 0.02
Cd	0.03 ± 0.01	***	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	****	0.05 ± 0.01
Zn	0.35 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.33 ± 0.21	0.45 ± 0.02	1.61 ± 0.03	0.37 ± 0.01	0.41 ± 0.01
Pb	***	***	***	***	***	***	0.87 ± 0.09

N=5

*** Gözlenebilme sınırının altında (BDL)

5.8 Örneklerde Geri Kazanım Çalışması

Örnek çözeltilere 2.5 µg/ml Ni, 0.6 µg/ml Cd, 1.5 µg/ml Mn, 6 µg/ml Pb ve 0.3 µg/ml Zn derişimlerde metallere eklenerek geri kazanım değerleri belirlendi. Sonuçlar tablo 5.13'de verilmiştir.

Tablo 5.13 Örneklerde metallere geri kazanım sonuçları

% Geri Kazanım							
	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek	4. Örnek	5. Örnek	6. Örnek	7. Örnek
Ni	96.7	98.3	96.6	98.3	98.25	98.3	98.8
Mn	96.5	96.4	96.4	98.2	96.4	98.2	98.6
Cd	100.0	95.7	95.7	96.7	96.8	96.8	97.0
Zn	101.2	96.7	96.7	96.7	103.3	96.7	100.7
Pb	98.0	98.0	100.0	96.0	100.0	98.0	98.8

N=5

BÖLÜM 6

SONUÇ VE TARTIŞMA

Eser ağır metallerin tayininde, metal derişiminin AAS'de ölçülemeyecek kadar düşük olması ve ortamda analizi bozucu etki yapan matriks bileşenlerinin olması gibi problemlerle karşılaşılır. Bundan dolayı ayırma-zenginleştirme yönteminin geliştirilmesi gerekmektedir. Kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemi ve yöntemin örneklere uygulanması ile elde edilen sonuçlar aşağıda açıklanmıştır.

Eser miktardaki Ni, Cd, Mn, Pb, Zn, metallerinin tayini için bir mini kolonda zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Bu amaçla mini kolon 0.5 g Amberlite XAD1180 reçinesi ile doldurulmuştur. Daha sonra reçine üzerinden PAN geçirilerek reçinenin PAN ile yüklenmesi sağlanmıştır. PAN yüklü kolondan metaller geçirilerek PAN-metal kompleksleri oluşturulmuştur. Oluşan bu kompleks 3M HNO₃ ile elüe edilerek tayinleri alevli AAS'de gerçekleştirilmiştir.

Burada PAN'nın reçine üzerine adsorpsiyonu fiziksel bir olaydır. Bu amaçla adsorpsiyon olayını fiziksel olarak tespit etmek amacı ile reçinenin PAN yüklenmeden önce mikroskop altında görüntüsü alınmıştır. Daha sonra PAN yüklenmiş reçinenin ve kesitinin görüntüsü alındığında reçine yüzeyine tutunduğu ve reçinenin iç kısımlarının beyaz kaldığı şekil 5.3'de görülmektedir. Daha sonra metaller'in kompleks yaptığı reçine yüzeyinde oluşan kırmızı renkten anlaşılmaktadır. Ayrıca tayini yapılan her bir metal ile PAN komplekslerinin mikroskop görüntüsü de Şekil 5.7'de görülmektedir.

pH'nın geri kazanım değerleri üzerinde etkisi pH 3-11 aralığında incelenmiş ve tablo 5.2'de görüldüğü gibi çalışılan bütün elementler için en uygun pH 9.5 olarak belirlenmiştir (≥ 95). Çözeltilerin pH'larını 9.5'e getirmek için NH₃/NH₄Cl tamponu kullanılmıştır.

Değişik elüentler incelenerek elementlerin geri kazanımları araştırıldı. Burada PAN reçine üzerine tutturulduğu için PAN'ı çözebilecek aseton gibi elüentler kullanılmadı. Tablo 5.5'de de görüleceği gibi en uygun elüentin 3 M HNO₃ olduğu tespit edilmiştir.

Katı faz ekstraksiyonunda analitin geri kazanma verimi, kolondan geçen örnek çözeltisinin akış hızına ve tutunan elementin elüe edilme hızına bağlıdır. Bu nedenle optimum şartlarda hazırlanan model çözeltilerde örnek ve elüent akış hızının etkisi incelendi. Sonuçlar tablo 5.3 ve tablo 5.8'de verilmiştir. Akışın hızlı olması geri kazanma veriminin düşük olmasına neden olmuştur.

Deriştirme yöntemlerinde deriştirme faktörünü, artan örnek hacmi ile azalan elüent hacmi artırır. Ancak yapılan çalışmalarda örnek hacmi en fazla 150 ml'de bazı elementlerin, 50 ml'de ise tüm elementlerin kantitatif geri kazanım değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Geri kazanımları tablo 5.4'de görülmektedir.

Geliştirilen yöntemin doğal sulara uygulanabilmesi için doğal suların ana bileşen iyonlarının geri kazanımlar üzerine etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.9'da verilmiştir. Ortam matriks bileşenlerinin yüksek derişimlerine rağmen geri kazanımlar kantitatifdir. Bazı durumlarda çinko için geri kazanım %100'den daha fazla olduğu görülmektedir. Bu ise çinko iyonunun laboratuvar ortamında bol miktarda çinko olmasından ve kullanılan reaktif miktarının artmasından kaynaklanmaktadır.

Yöntemin uygulanabilmesi için çeşme suyu, dere, gölet gibi doğal su örnekleri ve üre kullanılmıştır. Şekil 5.2'de görülen haritada su örneği alınan dere Yozgat içerisinde gelip çimento fabrikası önünden geçerek organize sanayi bölgesine ulaşmaktadır. Bundan dolayı bu dere suyunun ve çimento fabrikası yanında bulunan göletin kirlilik yüklenebileceği düşünülerek burdan örnekler alınmıştır.

Geliştirilen ayırma zenginleştirme yönteminin optimum şartlarda tekrarlanabilirliği araştırıldı. Örnekler üzerine belirli derişimlerde metal eklenerek geri kazanım çalışması yapıldı. Tablo 5.13'de görüleceği gibi sonuçlar %95'in üzerinde bulunmuştur. Örneklerdeki metal derişimleri tablo 5.12'de verilmiştir. Su örneklerinde Pb miktarları gözlenebilme sınırı altında iken değişik örneklerde bazı metal derişimleri de gözlenebilme sınırı altında olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak doğal su örneklerinde eser düzeyde bulunan nikel, kadmiyum, kurşun, mangan ve çinko'nun zenginleştirilmesi ve tayini için bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde Amberlit XAD 1180 reçinesi ve PAN kompleksleştirici maddesi kullanılmıştır.



Kaynaklar

1. Tokaloğlu, Ş., Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1997.
2. Oymak, T., Silikajel-Dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu İle Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Kayseri, 2003.
3. Aydın, Z., Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metal İçeriğinin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi (BCR) Kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu ve AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
4. Büyükpatır, E., Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolanla Katı Faz Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
5. Sandel, E.B., Onishi, H., Photometric Determination of Traces of Metals, John Wiley & Sons, 1-5, USA, 1978.
6. Zolotov, Y.A., Kuzmin, N.M., Preconcentration of Trace Elements, 1-3, Oxford, USA, 1990.
7. Özkan, B., İyon Değiştirici Reçinelerle Atık Sularda AAS Kullanarak Cr (III) ve Cr(VI) Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2002.
8. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Enstrümantal Analiz İlkeleri, 157-158, 215-217, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.
9. Armağan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
10. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Analitik Kimya, 12-20, 660-665, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1991.
11. Rohmhaas, Industrial Grade Polymeric Adsorbent, <http://www.rohmhass.com/ionexchange/Pharmaceuticals/xad.htm>, 2002.
12. Kenawy, M.M., Hafez, A.H., Akl, M.A., Lashein, R.R., Determination by AAS of Some Trace Heavy Metal Ions in Some Natural and Biological Samples After Their

- Preconcentration Using Newly Chemical Modified Chloromethylated Polystyrene-PAN Ion-Exchanger, 16, 493-499, 2000.
13. Gao, J.H., Peng, B., Fan, H., Kang, J., Wang, X., Spectrophotometric determination of palladium after solid liquid extraction with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol at 90 °C , Talanta, 44, 837-842, 1997.
 14. Tunçeli, A., Türker, A.R., Determination of Palladium in Alloy by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration of Iodide Complex on Amberlite XAD-16, Analytical Sciences, 16, 81-85, 2000.
 15. Wan, C.C., Chang, S., and A. Carsini, Two column Method for Preconcentration of Trace Metals in Natural Waters on Acrylate Resin, Anal. Chem., 57, 719-723, 1985.
 16. Tokaloğlu, Ş., Kartal, Ş., Elçi, L., Determination of Heavy Metals in Lake Waters by Atomic Absorption Spectrometry After Sorption on Amberlite XAD-16 Resin, Analytical Sciences, 16, 1169-1174, 2000.
 17. Tokaloğlu, Ş., Kartal, Ş., Elçi, L., Determination of Trace Metals in Waters by FAAS After Enrichment as Metal-HMDTC Complexes Using Solid Phase Extraction, Korean Chem. Soc., 23, 693-698, 2002.
 18. Osaki, S., Osaki, T., Takashima, Y., Determination of Chromium (VI) in Natural Waters by the Sorption of Chromium-diphenil Carbazone With XAD-2 Resin, Talanta, 30,683-686, 1983.
 19. Narin, İ., Soylak, M., Kayakırılmaz, K., Elçi, L., Doğan, M., XAD-16-PAN Şelat Reçinesinin Sentezi ve Metal Zenginleştirme Çalışmalarında Kullanımı, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, 103, 2002.
 20. Narin, İ., Soylak, M., Ambersorb-563/ 1-(2-piridilazo)-2-Naftol (PAN) reçinesi Üzerinde Metal Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, 104, 2002.
 21. Yalçın, H., Gürü, M., Su Teknolojisi, 1-15, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
 22. Soylak, M., Su Kimyası, Erciyes Üniversitesi Yayınları 15-30, Kayseri, 2000.
 23. W. B. Barnett, J.W. Voller and S.M. DeNuzzo, At. Absorption Newslett., 15,33,1976
 24. Gündüz, T., Instrumental Analiz, 317, 326-329, Gazi Kitap Evi, Ankara, 1993.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Orhan Hazer

Baba Adı : Kadir

Ana Adı : Pembe

Doğum Yeri : Kayseri

Doğum Tarihi : 25.11.1979

İlk ve orta öğrenimini Kayseri’de değişik okullarda tamamladı. 1996 yılında Sütçü İmam Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 1998 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne geçiş yaptı ve 2000 yılında mezun oldu. Aynı yıl içerisinde Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2002 yılından beri Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

Adres : Erciyes. Üniv. Yozgat Fen-Edebiyat Fak.

Kimya Bölümü YOZGAT

e-mail : hazer@erciyes.edu.tr