

ÖZET

Su numunelerinde bulunan kurşunun Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile tayin edilebilmesi için akış-enjeksiyon (FI), katı-faz ekstraksiyon (KFE) metodu geliştirilmiştir. Kurşun, EGDMA-MA kolonu üzerinde tutulmuştur. Akış-enjeksiyon (FI) parametreleri optimize edilmiştir (numune asitliği ve hacmi, numune ve elusyon akış hızları, eluent tipi ve hacmi). Standart kurşun çözeltileri pH: 4-8 arasında EGDMA-MA kolonunda tutulmuş ve tutulan kurşun 500 µL 4.0 M nitrik asit ile 2.6 mL/dk hızla elue edilmiştir. En son su numuneleri 20µg/L kurşun ile spike yapılarak recovery çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akış-enjeksiyon, EGDMA-MA, Kurşun, Katı-faz ekstraksiyonu, Önzenginleştirme,

SUMMARY

A flow-injection, solid-phase extraction, preconcentration method was developed for the determination of lead in water samples by flame Atomic Absorption Spectrometry. Lead was adsorbed on EGDMA-MA polymer. Several parameters were optimized such as sample acidity and volume, loading and elution flow rates, and eluent type and volume. Lead adsorbed at pH 4-8 on the EGDMA-MA column was eluted with 500 μ L of 4.0 M nitric acid at 2.6 mL/min. Finally the method was evaluated through spike recovery for water samples.

Key Words: Flow-injection, EGDMA-MA, Lead, Solid-phase extraction, Preconcentration

TEŞEKKÜR

Eđitim Fakóltesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Hilmi İBAR' a yüksek lisans eğitimimde verdiği destek ve duyduğu gúvenden dolayı;

Danışman Hocam, değerli büyüğüm Sayın Doç. Dr. Yasemin BAKIRCIOĞLU'na gösterdiği sonsuz ilgi ve alakadan dolayı;

Değerli vakitlerinde yanımda olup yol gösteren Sayın Arş.Grv. Dilek BAKIRCIOĞLU' na

Bu eğitimi almam konusunda cesaretlendirip her türlü desteği veren Edirne İl Kontrol Lab. Müdürü Sayın Ercüment GÜZEY' e;

Maddi ve manevi sonsuz yardımlarından dolayı Değerli Aileme ve Sevgili Eşim Songül KUŞCU' ya;

Teşekkürü bir borç bilirim.../01/2008.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER.....	VII
TABLolar.....	VIII
1. GİRİŞ	1
2. KURŞUN HAKKINDA GENEL BİLGİ	2
2.1. Doğadaki Bulunuşu ve Elde Edilişi	2
2.2. Genel Özellikleri	3
3. AYIRMA VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	7
3.1. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	7
3.2. Çözücü Ekstraksiyonu.....	8
3.3. Buharlaştırma ile Zenginleştirme	9
3.4. İyon Değişirme ile Zenginleştirme.....	11
4. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	13
4.1. Katı Faz Ekstraksiyon (KFE) Basamakları	13
4.2. Elementlerin Adsorplayıcı Üzerinde Alıkonması	15
4.2.1. Adsorpsiyon	15
4.2.2. Şelatlama	16
4.2.3. İyon değişirme.....	16

4.3. Adsorplayıcı Üzerinden Eser Elementlerin Elusyonu.....	17
4.4. Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları	17
4.5. Katı Faz Ekstraksiyonunda Metot Geliştirme	18
4.5.1. Katı Adsorplayıcıların Seçilmesi	18
4.5.2. İnorganik Adsorplayıcılar	21
4.5.3. Organik Adsorplayıcılar	21
4.5.3.1. Polimerik Adsorplayıcılar	22
4.5.3.2. Polistiren divinil benzen (PS-DVB) bazlı adsorplayıcılar	23
4.5.3.3. Poliakrilat polimerleri	24
4.6. Kurşunun Katı Faz Ekstraksiyonu ile Uygulamaları.....	26
5. ATOMİK SPEKTROSKOPİ METOTLARI	28
5.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	29
5.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	30
5.2.1. Işık kaynakları	30
5.2.1.1. Oyuk katot lambalar	31
5.2.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları	32
5.2.2. Monokromatörler	33
5.2.3. Dedektörler.....	33
5.2.4. Atomlaşma	34

5.2.4.1. Alev atomlaşma.....	34
5.2.4.2. Elektrotermal atomlaşma.....	36
5.2.5. Girişimler	37
5.2.5.1. Spektral girişimler	38
5.2.5.2. Spektral olmayan girişimler	39
6. AKIŞ ENJEKSİYON	41
6.1. Temel Prensipler	42
6.1.1. Dağılma	43
6.2. Cihaz.....	44
6.2.1. Peristaltik Pompalar	45
6.2.2. Enjeksiyon valfi.....	46
6.2.3. Taşıyıcı boru ve bağlantılar	47
6.3. Akış-Enjeksiyonun Uygulamaları	48
7. DENEYSEL BÖLÜM.....	51
7.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	51
7.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Numuneler.....	53
7.3. Kullanılan Metot	53
8. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR	55
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ	67

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Galen (PbS), Seruzit (PbCO ₃) minerali.....	3
Şekil 4.1. Katı Faz Ekstraksiyon Basamakları	14
Şekil 4.2. Etilen glikol dimetakrilat	25
Şekil 5.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri	30
Şekil 5.2. Oyuk katot lamba	31
Şekil 6.1. Akış-enjeksiyon analizinde numunenin aldığı yol.....	43
Şekil 6.2. Peristaltik Pompa	45
Şekil 6.3. 6 uçlu döner valf	47
Şekil 7.1. Akış-enjeksiyon (FI) sisteminin şematik gösterimi	51
Şekil 7.2. Cam kolon ve EGDMA-MA.....	52
Şekil 8.1. EGDMA-MA üzerinde Pb' nun alıkonmasına pH' nın etkisi.....	55
Şekil 8.2. Eluent tipinin belirlenmesi	56
Şekil 8.3. Eluent hacminin belirlenmesi.....	57
Şekil 8.4. Eluent akış hızının belirlenmesi	58
Şekil 8.5. Kolon yıkama süresinin belirlenmesi.....	59
Şekil 8.6. Numune akış hızının belirlenmesi.....	60
Şekil 8.7. 15 µg/L kurşunun 10-1000 mL hacimlerinde zenginleştirilmesi.....	61
Şekil 8.8. 20 µg/L kurşunun 10-1000 mL hacimlerinde zenginleştirilmesi.....	62
Şekil 8.9. 25 µg/L kurşunun 10-1000 mL hacimlerinde zenginleştirilmesi.....	62

TABLULAR

Tablo 2.1. Kurşunun Analitik Dalga Boyları	5
Tablo 3.1. Eser elementlerin buharlaştırma ile zenginleştirilmesi	10
Tablo 3.2. Basit iyon değiştirici adsorplayıcıların özellikleri	12
Tablo 4.1. Metal tutulmasında kullanılan reçinelerin sınıflandırılması	20
Tablo 4.2. Polimerik sorbentler kullanarak katı faz ekstraksiyonunun su numunelerine uygulanışı	24
Tablo 4.3. Çeşitli reçinelerin gözenek büyüklükleri	26
Tablo 5.1. Atomik spektroskopide atomlaşma için kullanılan bazı metotlar	28
Tablo 5.2. Atomlaşmada kullanılan alev türleri	36
Tablo 6.1. Akış-enjeksiyon ile yapılan analizler	49
Tablo 6.1. Akış-enjeksiyon ile yapılan analizler (Devam).....	50
Tablo 8.1. 20 µg/L kurşun ile yapılan nehir suyu numunesinin analizi	63

1. GİRİŞ

Bugün çevreyi kirleten, doğal yapısına zarar veren elementler arasında kurşunda bulunmaktadır. Özellikle benzinde oktan sayısı arttırmak için kullanılan kurşun tetraetil yüzünden, dünyada kullanılan milyonlarca benzinli araçtan atmosfere gazlarla yüklü miktarda kurşun salınmaktadır. Bu yüzden bütün canlılar bu havayı solunum yoluyla alarak bünyelerinde kurşun birikmesine neden olmaktadır. Bu birikimlerin fazla olması durumunda insanlar için akut zehirlenmeler söz konusu olabilir.

Kurşunun olumsuz etkilerinin farkına varılmasından bu yana insan veya insanlarla direkt ilişkili canlı-cansız materyaller üzerinde sayısız araştırmalar yapılmıştır. Bu materyaller üzerindeki araştırmaların en önemlisi kurşunun miktarının tespitidir. Her ne kadar gelişen teknolojiyle beraber eser element analizlerinde kullanılan cihazlar mevcut ise de, miktarların sağlıklı ve kesine yakın bir doğrulukta tayininin gerçekleşmesi için ayırma ve ön zenginleştirme işlemlerinin kullanılması gerekmektedir. Ancak böylece incelenecek materyallerde girişim yapabilecek başka bileşenlerin önüne geçilebilir ve ayrıca konsantrasyonun tayin sınırının altında kalması engellenebilir.

Bu çalışmada, EGDMA-MA polimeri kurşun elementinin zenginleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. EGDMA-MA üzerinde zenginleştirme işleminin gerçekleştirilmesinden sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin gerçekleştirilmiştir.

2. KURŞUN HAKKINDA GENEL BİLGİ

Kurşun, (lat; plumbum) periyodik tablodaki elementlerden biri olup, simgesi Pb ve atom numarası 82 dir. Yumuşak, ağır, zehirleyici, kolay dövülebilen bir metaldir. [1]

2.1. Doğadaki Bulunuşu ve Elde Edilişi

Yer kabuğunda bulunma sıklığı 12,5 g/t dur. Yani yerkabuğunun sadece % 0,00018'ini kaplar ve bu nedenle seryum, tungsten, vanadyum veya itriyum gibi elementlerden daha nadir bulunur. Kurşun üretiminin yaklaşık yarısı aküler, çeyrek kadar kısmı kurşun tetraetil ve diğer organokurşun bileşikleri gibi kimyasal maddeler için ve kalan kısım ise kalıp oluşturmada, kablolarda, alaşımlarda ve renk verici maddeler olan pigmentlerin eldesinde kullanılır. Bunun dışında kristal cam üretiminde, aşındırıcı sıvıların saklanacağı kapların yapımında, renkli lenslerin yapımında da kullanılmaktadır. [2]

Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan seruzit (PbCO₃) ve anglezit (PbSO₄) dir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Galen (PbS), Seruzit (PbCO₃) minerali

Kurşun; hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ((CH₃CH₂)₄Pb) eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır.

2.2. Genel Özellikleri

Atom numarası	82
Grup, periyot, blok	14, 6, p
Atom ağırlığı	207,2(1) g/mol
Elektrik direnci	208 nΩ m (20°C'de)
Isıl genleşme	28,9 μm/(mK) (25°C'de)
Mohs sertliği	1,5
Yoğunluk	11,34 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	10,66 g/cm ³
Ergime noktası	327,4 °C
Kaynama noktası	1749 °C
Isı kapasitesi	26,650 (25 °C) J/(mol K)
Yükseltgenme seviyeleri	(4+), (2+) Amfoter Oksit
Elektronegatifliği	2,33 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	715,6 kJ/mol
Atom yarıçapı (hes.)	154 pm

Kurşun çözeltilerinin kararlılığı değişik şartlar altında ve sayısız taşıyıcı materyaller içinde incelenmiştir. [3]

Asitlendirilmemiş, seyreltilmemiş çözeltilerde; kurşunun hem cam hem de polipropilen (PP) kaplarda ilk 4 günde %15-40 arasında kayıba uğradığı gözlenmiştir. Kayıpların nedeni; cam üzerine tutunma ve polietilen (PE) veya politetrafloroetilen (PTFE) yüzeylerde diğer katyonik bileşenlerin veya komplekslemenin varlığıdır. Fakat en iyi sonuç 0,1 mol/L nitrik asit iledir. Su numunelerinin bu şartlar altında hem PE ve hem de kahverengi cam kaplarda

depolanması uygundur. Kahverengi cam şişelerde 0,1 mg/L' den büyük Pb konsantrasyonu içeren çözeltilerde kayıplar daha küçük iken, 0,1 mg/L' den küçük kurşun konsantrasyonu içeren çözeltilerin PE şişelerde saklanması bir avantajdır. [4]

Kan numunelerinde kurşunun kararlılığı ile ilgili araştırmalar Wang ve Peter [5], Subramanian [6], Meranger [7] ve Moore ve Meredith [8] tarafından yapılmıştır. PP taşıyıcılarda EDTA veya heparin eklenmesinden sonra kayıpların meydana gelmediği gözlenmiştir. Aynı şekilde; 60 gün sonra kan numuneleri -10 °C' de depolanırken heparin ile muamele edilmesine rağmen PE, PP, borosilikat veya pyreks taşıyıcılarda kayıplar gözlenmemiştir. Oda sıcaklığında ise PE ve borosilikat camlar maksimum 6 gün depolanma için uygundur. [6]

Numunelerin asitlendirilmesi kurşun türlerinin ayrılmasında bir etki oluşturur ve bundan dolayı çözülmüş ve diğer kısımlar (partikül, kolloidal) arasında bir ayırım yapılmak zorunda olduğunda bu işlemde kaçınılmalıdır. Organokurşun türlerinin belirlenmesi için çözeltilerin kararlılığı Quevauviller [9], Cleuvenbergen [10], Nygren [11] ve Baxter ve Frech [12] tarafından incelenmiştir.

Kurşunun fotokimyasal reaksiyonlar sonucu alkil-kurşun bileşiklerine dönüşmesini önlemek için numuneler güneş ışığından uzak, soğuk zincir altında tutulmalı veya numune alınır alınmaz ekstrakte edilmelidir ki en iyisi de budur. Organokurşun bileşiklerinin bozunması ışık ile hızlanır, TTAL bileşikleri düşük hassasiyet gösterir ve birkaç gün içinde bozunur. Metillenmiş bileşikler etillenmiş bileşiklere göre daha karardır [12]. Ve aynı şekilde dialkiller de trialkillerden daha karardır. Asitlendirme işleminin organokurşun türlerinin dağılımına zarar vermediği görülmüştür. Sulu numunelerden organokurşun bileşiklerinin ekstraksiyonunun; örneklemeden hemen sonra ve mümkünse aynı kapda yapılarak şişenin çeperlerine adsorplanmış kısımların da ekstrakte edilmesi verimliliği artırır.

Kurşun çok sıklıkla atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile tayin edilebilen bir elementtir. Kurşunun önemli dalga boyları Tablo 2.1' de verilmiştir. Her ne kadar 217.0 nm dalga boyu önemli derecede 283.3 nm' den daha hassas gibi gözükse de, düşük S/N oranından dolayı iyi bir LOD değeri vermez. Ama gene de 217.0 nm' de güçlü bir background absorpsiyon etkisi meydana gelmesine rağmen daha seçici olduğu düşünülmektedir. [13]

Tablo 2.1. Kurşunun Analitik Dalga Boyları

Dalga Boyu (nm)	Enerji Düzeyi (K)	Karakteristik Konsantrasyon (mg/L)	Spektral Girişimler
217.00	0-46069	0.08	AlO,Fe,Cu, Ni, Pt, Sb, Fosfat
283.31	0-35287	0.2	BaO, S, Os, Pt, Sn
205.33	0-48687	3.5	
202.20	0-49440	4.5	

Kurşun girişimlerden uzak bir şekilde hava-asetilen alevinde tayin edilebilir. Alüminyum ve demirden gelen girişimler askorbik asit, sitrik asit ve EDTA ilavesiyle engellenebilir.[14] Kurşunun düşük konsantrasyonlarda tayin edilmesinden dolayı FAAS' ın 0,01 mg/L düzeyindeki LOD değeri çoğu kez yetersiz kalmaktadır. Fakat bugünlerde GF-AAS ile kurşun tayini önemli oranda artmıştır.

Kurşunun tayini ile ilgili önceki çalışmalarda kurşunun yüksek buharlaşmasına ve bulaşanlara dayanan spektral ve spektral olmayan girişimler rapor edilmiştir. Pd-Mg serbest bırakıcı reaktifi (modifier) kurşunun belirlenmesi için iyi sonuçlar sağlar. 1200–1400 °C ısı bozunma sıcaklığı sağlayarak; girişim yapan elementlerin ayrılmasını sağlar. Aynı şekilde bu reaktif 2000°C' de yüksek bir atomlaşma sıcaklığı sağlayarak kararlılığa yardımcı olur.

Kurşun HG-AAS ile de tespit edilebilir, ancak hassaslığı yeterince iyi değildir.

Akış-enjeksiyon (FI) gibi sistemlerde tamamen kapalı bir ortamda otomatik olarak işlem yaptığından numune kontaminasyonunu en aza indirir. Kurşunun ayrılmasında ve önzenginleştirilmesinde kullanılan analitik metotların geniş bir şekilde kullanılmasıyla bu teknikler daha da geliştirilmiştir. Kurşun içeren metallerin tayininde FI' da kullanılan ayırma ve önzenginleştirme metotları literatürde geniş bir şekilde tartışmaya yer bulmuştur. [15, 16]

3. AYIRMA VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Eser element analizinde, analit elementi girişim yapan matriksten ayrılması zorundadır. Analitik tekniğin iyi olmayan hassasiyetinden dolayı, numunedeki analit konsantrasyonunu arttırmak için uygun zenginleştirme metotları kullanılır. Zenginleştirme işlemi, analiz edilecek olan eser elementin örnekte bulunan miktarının daha yüksek konsantrasyonlara getirilmesidir. Bununla birlikte, her numune zenginleştirme basamağı potansiyel bir hata (kontaminasyon gibi) kaynağıdır. Ayrıca ayırma ve zenginleştirme basamakları zaman harcayan özelliktedirler. Bundan dolayı, eğer mümkünse bu basamaklardan kaçınılmalıdır. Atomik spektroskopi metotları için bazı elementlerin spesifik olmayan ayırımları genellikle yeterlidir. Ayırma ve zenginleştirme metotlarını genel olarak sınıflandırırsak; birlikte çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, buharlaştırma, iyon değiştirme ile zenginleştirir. [17]

3.1. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Ayırma kimyasında, çöktürme işleminde diğer elementlerle bulaşma olması istenmeyen bir durumdur. Sonradan bu fenomenin önüne eser elementlerin etkili zenginleştirilmesi ile geçilmiştir. İlk olarak, 1951 yılında Banner ve Kahn birlikte çöktürme ile ilgili olarak araştırmalarını yayınladılar. Sonraki yıllarda, bu teknik değişik numune çeşitlerinde (doğal sular, yüksek saflıktaki materyaller) eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için geniş kullanım alanı bulmuştur.

Birlikte çöktürme yöntemi büyük yüzeyli çökelek oluşturarak eser elementlerin bu çökelek yüzeyinde adsorplanmasına dayanmaktadır. Genel olarak

eser elementlerin çöktürülmesi yüksek konsantrasyonlar elde edebilen inorganik ve organik toplayıcılarla yapılır.

İnorganik çöktürücülerle, eser elementlerin çöktürülmesi, geniş yüzeye sahip çöktürücülerle olur. $Al(OH)_3$, $La(OH)_4$, $Zr(OH)_4$, $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ gibi.

Organik çöktürücüler eser elementlerin çözeltilerde $1:10^{15}$ oranında dahi bulduklarında bile yüksek seçicilik ve verimliliğe sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca organik bir çözücü ile kolay bir şekilde geri alınabilirler (APDC, DDTC, ditizon gibi).

Birlikte çöktürme tekniğinin yavaş ve zahmetli olması, her basamağın kontaminasyonu artırma ihtimali, çökeleğin parçalanmaması durumunda kimyasal girişim ve zemin absorpsiyonu sorununun bulunması dezavantajlarındandır. [18]

3.2. Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu ile eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi basitliğinden, hızlılığından ve geniş kullanım alanından dolayı çok kullanılır. Bir çok doğal numune (deniz suyu, sedimentler ve biyolojik numuneler), belirli bir oranda alkali ve toprak alkali metalleri içerirler. Ve bunların kesin bir şekilde eser elementlerde ayrılması istenilir. Bu durumlar altında, çözücü ekstraksiyonu yardımıyla matriks elementleri ile reaksiyon vermeyen uygun bir reaktif ile eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi uygundur. Çözücü ekstraksiyonu iki tane birbiriyle karışmayan sıvı fazın dağılımı ile ilgilidir. Bu fazlar da sulu ve organik çözücülerden oluşur.

Sulu fazdaki elementler organik faza çoğunlukla şelatları veya değişik iyon kompleksleri şeklinde geçirilir. [19]

Ekstraksiyon yöntemi eser analizde iki şekilde uygulanır. Birincisinde ana bileşenler ortamdan uzaklaştırılırken, eser elementler fazda bırakılır. İkincisinde ise eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Ekstraksiyonun eser analizdeki en yaygın uygulama şekli budur. İstenmeyen

matriksin genel olarak ekstrakte edilmemesi ve dolayısıyla tayin elementinden ayrılarak girişimin engellenmesi önemli avantajdır.

Bu yöntemin başlıca dezavantajı, kullanılan kimyasal maddenin fazla olmasından dolayı (şelatlayıcı, organik sıvı, pH ayarlamak için kullanılan maddeler), kap değiştirmeler sırasında önlenemeyen kontaminasyon veya kayıplar gelmesidir. [18]

3.3. Buharlaştırma ile Zenginleştirme

Tayin edilecek element uçucu olmadığı takdirde buharlaştırılması mümkündür. Genel olarak tayin edilmek istenen elementler veya matriksler seçimli olarak buharlaştırılır. Buharlaştırma ile ayırmada matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Eser element analizinde örnek buharlaştırılır, matriks elementlerde hava kabarcıkları yardımıyla, ısıtma ve kimyasal reaksiyonlarla çözeltide kalır. Buharlaşan bileşikler de analiz için uygun bir çözeltide absorplanır. Tablo 3.1' de buharlaştırma ile zenginleştirmeye bazı örnekler verilmiştir.

Tablo 3.1. Eser elementlerin buharlaştırma ile zenginleştirilmesi

Örnek	Zenginleştirilen Elementler	Buharlaşan Element	Çözelti	Analiz Yöntemi	Literatür
Doğal Sular	Hg	Hg	Çözelti+ SnCl ₂	AAS, OES	[20,21]
Demirli ve Demirsiz Metaller	N	NH ₃	Bazik Çözelti	Fotometrik, Titrasyon	[22,23,24]
Deniz Suyu-Kirli Sular	As, Sb	AsH ₃	HCl-Zn	OES	[25,26]
DenizDip Sedimentleri	Se	SeBr ₄	Kuvvetli Fosforik Asit+ NH ₄ Br+ KIO ₃	Fotometrik	[27]
Kayalar	Cl	HCl	Kuvvetli Fosforik Asit	Titration	[28]

Bu yöntemin bazı dezavantajları kullanımını sınırlar. Bunlar; bazı elementlerin bileşikleri halinde zenginleştirme sırasında buharlaşıp kaybolması, işlemin yavaş olması, tayin yapılan kabın dibinde geniş yüzeyli tortular oluşmasıdır.

3.4. İyon Değişirme ile Zenginleştirme

1950' lerden bu yana iyon değiştirmenin teori ve uygulamaları hızlı bir şekilde gelişmiştir. Fakat çözücü ekstraksiyonu gibi diğer ayırma ve zenginleştirme işlemleri daha hızlı bir gelişme sağlamışlardır. Fakat 1970' lere gelindiğinde katyon ve anyonların daha seçici ve hızlı analizi için iyon değiştirme kromatografisi adıyla yeni bir kavram sistem tanıtıldı. [18]

İyon değiştirme yöntemi ile büyük hacimli çözeltiler küçük bir kolondan geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak alıkonması sağlanır. Alıkonan elementler, küçük hacimli bir eluent ile alınarak zenginleştirilir.

İyon değiştiriciler genel olarak toz halinde, gözenekli, çözünür olmayan polimerik bileşiklerdir. Sağlam bağlı organik fonksiyonel grup içerirler. Bu fonksiyonel gruplara bağlı iyonlar çözeltideki iyonlarla yer değiştirirler.

İyon değiştiriciler genelde katı-iyon değiştiricileri ifade etmektedir. Proteinler, yapay reçineler, selüloz, karbon, silikat mineralleri, pamuk ve bazı toprak türleri gibi pek çok doğal ve yapay madde iyon değiştirici özelliğe sahiptir. İyi bir iyon değiştiricinin yüksek bir değiştirme kapasitesi, kolay ve ucuz elde edilebilir, çözeltilere karşı dayanıklı olması lazımdır.

İyon değiştirme yöntemi statik (batch) ve dinamik (kolon) olarak uygulanabilir. Eser elementlerin statik ve dinamik metotla zenginleştirilmesi için iyon değiştirici reçineler kullanılır. Batch metodunda belirli bir miktar çözeltiliye, belli bir miktar iyon değiştirici reçine ilave edilerek karışım, tayin elementinin reçineye bağlanmasına kadar çalkalanır. Kolon metodunda ise örnek çözeltili reçine doldurulmuş kolondan geçirilir. Kolondaki reçine tarafından tutulan iyonlar, küçük hacimde uygun bir eluent ile geri alınır. [19]

Tablo 3.2 de çeşitli iyon değiştirici reçinelerin özellikleri verilmiştir. [18]

Tablo 3.2. Basit iyon değiştirici adsorplayıcıların özellikleri

Tip	Fonksiyonel Grup	pH aralığı	Değiştirme Kapasitesi meq/g	Ticari İsmi
katyon değiştiriciler				
güçlü-asidik	-SO ₃ H	0-14	4,3-5,2	Amberlite IR-112,120; Dowex 50, 50W; Zeokarb 215,225; Diaion SK 1
zayıf asidik	-COOH	6-14	10-10,3	Amberlite IRC-50; Dowex CCR-1; Zeokarb 226; Diaion WK10,11
anyon değiştiriciler				
güçlü-bazik	-CH ₂ N(CH ₃) ₃ Cl	0-14	3,0-4,2	Amberlite IRA-400,401,402; Dowex 1;AG-1;Zeokarb FF;Duolite A-42; diaion SA 10,11
zayıf-bazik	CH ₂ H ₂ NCH ₃ OH	0-7	5,0-6,0	Amberlite IR-45;Dowex 3; AG 3; Zeokarb H

4.KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

Atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi hassas ve seçici tekniklere rağmen, numunelerde (özellikle su numuneleri) eser elementlerin düşük konsantrasyonlarda bulunmalarından dolayı tayin edilmeden önce zenginleştirilmesi gereklidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu metal iyonlarını zenginleştirmek veya matriksleri ayırmak için kullanılan klasik bir metottur. [29]

Katı faz ekstraksiyonu ile ilgili ilk deneysel çalışmalar 50 yıl önce başlamıştır [30,31]. Fakat sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif uygulamalar 1970'lerin ortalarında başlamıştır.

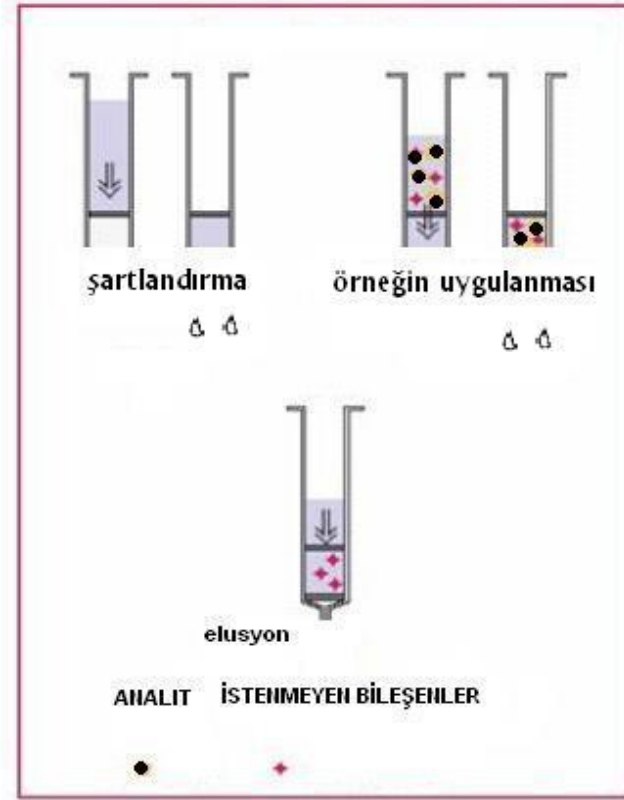
Katı faz ekstraksiyonu sıvı-sıvı ekstraksiyonuna çok benzemektedir. Her ikisinde de istenilen madde iki faz arasında ayrılmaktadır. Fakat sıvı-sıvı ekstraksiyonunda birbirine karışmayan iki sıvı faz vardır. Katı faz ekstraksiyonunda ise çözünen madde sıvı ve katı faz arasından ayrılmaktadır.

Katı faz ekstraksiyonu çözücü kullanımını, atık maliyetini ve numune hazırlamak için ekstraksiyon zamanını azaltır. Özellikle su numunelerinde bulunan metal iyonlarının ayrılması ve hassas bir şekilde tayin edilmesi için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. [29]

4.1. Katı Faz Ekstraksiyon (KFE) Basamakları

Katı faz ekstraksiyonu 3-4 basamak içerir (Şekil 4.1). İlk basamakta katı adsorplayıcı uygun bir çözücü ile kullanılabilir hale getirilir. Bu basamak önemlidir. Çünkü bu basamakta materyalin ıslanması ve fonksiyonel grupların çözücü ile sarılması sağlanır. Buna ilaveten başlangıçta adsorplayıcıda bulunabilecek

safsızlıklar uzaklaştırılır. Aynı zamanda bu basamak kolon içinde bulunan havayı uzaklaştırır ve boş hacmi çözücü ile doldurur.



Şekil 4.1. Katı Faz Ekstraksiyon Basamakları

İkinci basamak numune katı sorbent üzerinden geçirilir. Kullanılan sisteme bağlı olarak numune hacmi 1 mL ile 1 L arasında değişir. Numune kolondan yer çekimi, pompalama, vakum edilerek veya otomatik sistemlerle geçirilir. Adsorplayıcıdan geçen numune akış-hızı analitlerin alıkonmasını sağlayacak kadar düşük ve fazla zamandan kaçınmak için yeterince büyük olmalıdır. Bu basamak sırasında analitler adsorplayıcı üzerinde alıkonur. Matriks bileşiklerde katı adsorplayıcı üzerinde alıkonmasına rağmen, bazıları geçip gitmekte ve böylece numunenin saflaştırılması sağlanmaktadır.

Üçüncü basamak da katı adsorplayıcının düşük elusyon gücüne sahip uygun bir çözücü ile yıkanmasıdır. Bu işlem ile en son okuma basamağında bulunabilecek suyun uzaklaştırılmasını sağlar.

Dördüncü basamak, istenilen analitlerin, adsorplayıcı üzerinde alıkonulan matriks bileşenler uzaklaştırılmadan uygun bir çözücü ile geri alınmasıdır. Çözücü hacmi analitlerin geri alınması kantitatif olacak şekilde ayarlanmalıdır. Buna ilaveten akış-hızı yeterli elüsyonu sağlayacak biçimde ayarlanmalıdır. [29]

4.2. Elementlerin Adsorplayıcı Üzerinde Alıkonması

Eser elementlerin katı adsorplayıcı üzerinde adsorpsiyonu, özenleştirme gerektirir. Alıkonma mekanizması adsorplayıcının doğasına bağlıdır ve alıkonma basit adsorsiyon, şelatlama veya iyon değişimi içerebilir.

4.2.1. Adsorpsiyon

Eser elementler katı faz üzerinde genellikle van der waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşimle adsorbe olurlar. Hidrofobik etkileşim katı adsorplayıcı çok fazla non-polar olduğu zaman olur. Bu tip etkileşimler çok güçlü olmadığından ve çabucak bozulduğundan dolayı, on-line sistemler tarafından tercih edilmektedir. Fakat çoğu eser element türleri iyonik olduğundan dolayı, bunlar bu tür adsorplayıcılar üzerinde alıkonamazlar. [29]

4.2.2. Şelatlama

Bazı fonksiyonel gruplar eser elementlerin şelatlamasını sağlayabilir. Çok fazla kullanılan fonksiyonel grup atomları azot, oksijen ve sülfürdür.

Şelatlayıcı reaktifler eser elementleri şelatlamak için doğrudan numuneye ilave edilebilir. Alternatif olarak fonksiyonel şelatlayıcı grup adsorplayıcıya bağlanır. Bu amaç için 3 yöntem bulunmaktadır:

1. Bu grupları içeren yeni bir adsorplayıcı sentezlemek,
2. Adsorplayıcıya bu grupların kimyasal bağla bağlanması,
3. Katı matriksin şelatlayıcı ligand içeren bir çözelti ile doyurularak fiziksel bağlanmasıdır.

Çeşitli katı matrikslere farklı ligandlar bağlanarak eser elementlerin zenginleştirme ve ayırma işlemleri gerçekleştirilebilir. Hidrofobik gruplu şelatlayıcı reaktifler hidrofobik adsorplayıcılar üzerinde alıkonulur (C₁₈-silika gibi). Benzer şekilde iyon değiştirici reçineler iyon değiştirici içeren şelatlayıcı reaktiflerle muamele edilir (tiosalisik asit, 5-sulfo-8-kinolin gibi). [32,33]

Metal iyonlarının fonksiyonel gruplara bağlanarak şelat oluşturması çeşitli faktörlere bağlıdır:

- i) Metal iyonunun doğası, yükü ve büyüklüğüne,
- ii) Ligantta bulunan d6nor atomların doğasına,
- iii) Bazı metal ekstraksiyon sistemlerine ve aktif d6nor veya grupların bağlanmasını kolaylaştıran tamponlama şartları,
- iv) Katı adsorplayıcının doğasına bağlıdır.

4.2.3. İyon değiştirme

İyon değiştirici adsorplayıcılar katyonik veya anyonik fonksiyonel gruplar içerirler. Bu gruplar silika veya polimerlere (PS-DVB) kimyasal bağla bağlanmıştır.

İyon değiştiricilerde alıkonma; reçine üzerindeki iyonların dağılım oranına, zeltideki komplekslerin kararlılık sabitlerine, değişim kinetiklerine ve diğer iyonların varlığına bağlıdır. İyon değiştiricilerle hidratlaşan iyonlar, yüklü kompleksler ve ligantlarla kompleksleşen iyonlar geri kazanılmasına rağmen pratikte seçimliliği düşük ve bazı diğer iyonların alıkonması gibi nedenlerden ötürü eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanım alanı sınırlıdır. [34]

4.3. Adsorplayıcı zerinden Eser Elementlerin Elusyonu

Elüsyon basamağında elüsyon zeltisi doğru seçilmelidir. Eğer şelatlama ile alıkonma olduysa, elüsyon zeltisi şelatlayıcı reaktif içermelidir. Çünkü şelatlayıcı reaktif tayin edilen eser elementle hızlı bir şekilde kompleks oluşturur. Elüsyon zeltisi adsorplayıcı üzerindeki şelatları parçalayabilen ve tayin edilen eser elementle yer değiştiren bir asitte olabilir. Eğer alıkonma pH'ya bağlı olarak iyon değiştirme yöntemi ile yapılırsa, eluent olarak farklı pH' da eluent zeltileri kullanılabilir.

Sadece istenilen metallere göre seçimli elusyon olmalıdır. Eğer istenilen metaller adsorplayıcı üzerinde girişim yapan bileşiklere göre daha kuvvetle alıkonmuşsa, elusyondan önce nyıkama önerilebilir. [29]

4.4. Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları

Eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılmasında kullanılan klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu, uzun zaman ve zahmetli işgücü gerektirir. Bunlara ilaveten sıcaklık, pH ve iyonik kuvvet gibi ekstraksiyon şartlarının çok sıkı kontrol edilmesi gerekir. Bu nedenlerden dolayı bu yöntemin yerini son zamanlarda katı faz

ekstraksiyonu almıştır. Bu teknikte organik madde kullanımı, atık maliyeti ve ekstraksiyon zamanı azaltılmıştır [35]. Aynı zamanda yüksek geri almalar (recovery) tespit edilmiştir [36]. Son olarak katı faz ekstraksiyonu katı adsorplayıcıların geniş seçim şansından dolayı sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre daha geniş bir kullanım alanına sahiptir.

4.5. Katı Faz Ekstraksiyonunda Metot Geliştirme

Katı faz ekstraksiyonunda metodun geliştirilmesi iki basamaktan oluşur:

1. Uygulama için uygun adsorplayıcının seçilmesi,
2. Optimizasyon için tüm parametrelerin dikkate alınması.

Optimizasyon ilk önce konsantrasyonu bilinen numunelerle yapılır. Ondan sonra sertifikalı referans materyallerle ve/veya gerçek numunelerle analiz yapılır. Çünkü gerçek numunelerde matriks bileşenler eser elementlerin adsorplayıcı üzerinde alıkonmasını değiştirebilir. Sonuçta istenen eser elementlerin analizinde düşük verimler elde edilebilir.[29]

4.5.1. Katı Adsorplayıcıların Seçilmesi

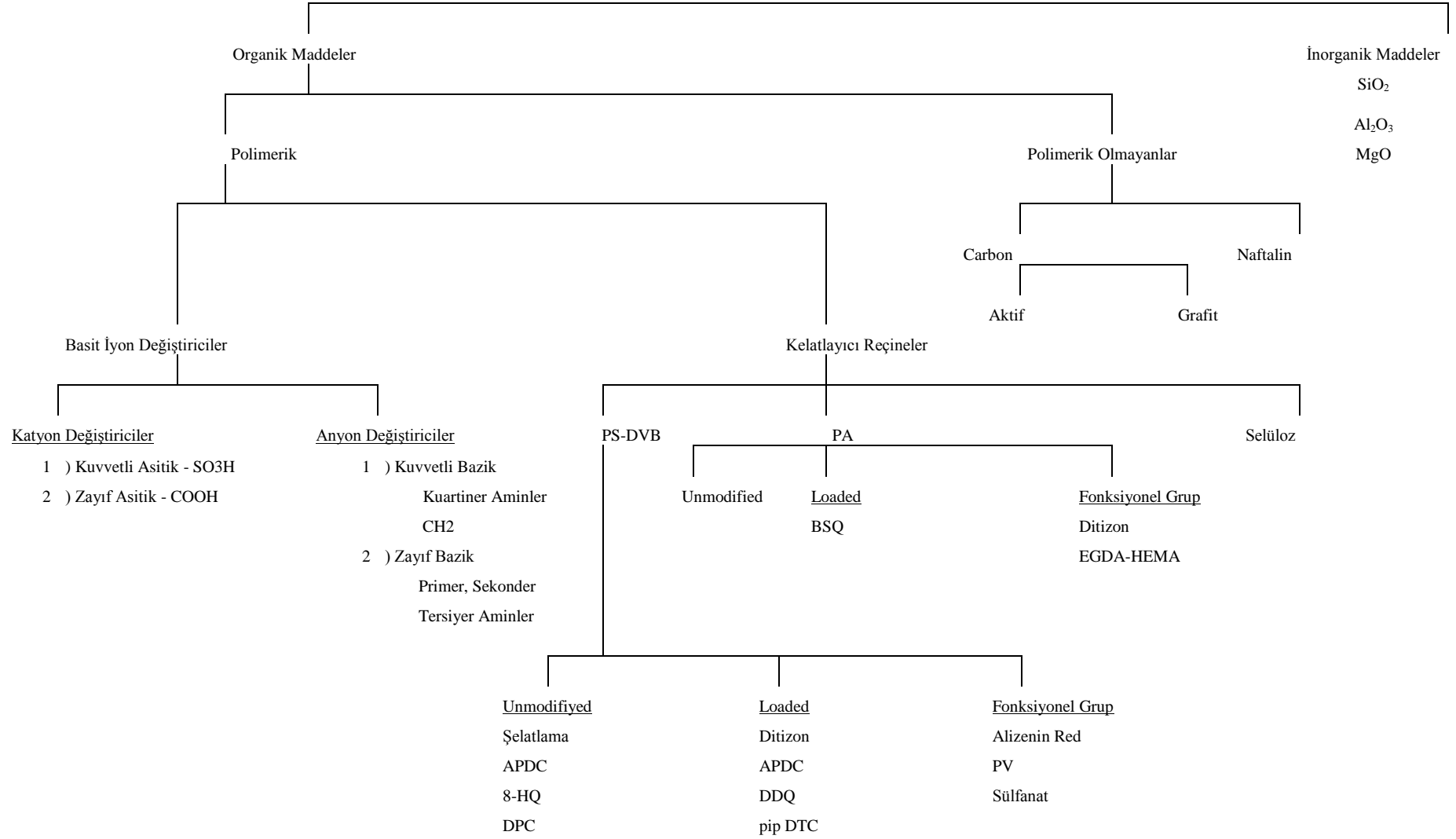
Katı adsorplayıcılar hidrofobik veya polar olabilir. Hidrofobik maddeler kullanıldığında iyonik metal türlerinin alıkonması için uygun bir kompleks seçilerek hidrofobik komplekslerin oluşması gerekir.

Katı faz ekstraksiyonu için adsorplayıcı seçimi çok önemlidir. Kullanılan katı sorbentlerin genel özellikleri şu şekilde olmalıdır:

- i) Çok geniş bir pH aralığında fazla sayıda eser elementleri ekstrakte edebilecek özellikte olmalı
- ii) Hızlı ve kantitatif sorpsiyon ve elusyon,
- iii) Yüksek kapasite,
- iv) Geri dönüşümlülük,
- v) Kolay ulaşılabilir olmalıdır.

Katı faz ekstraksiyonunda en önemli yaklaşım seçimliliklidir. Adsorplayıcılar organik bazlı ve inorganik bazlı olmak üzere ikiye ayrılabilir (Tablo 4.1). [29]

METAL TUTULMASINDA KULLANILAN MADDELER



4.5.2. İnorganik Adsorplayıcılar

İnorganik bazlı adsorplayıcılar, inorganik oksitlerde kullanılmasına rağmen esas olarak silika jeldir. Silika jel bazlı adsorplayıcıların mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkları gibi avantajları vardır. Fakat bütün silika bazlı adsorplayıcıların kimyasal sınırlamaları vardır. Silika jeller iyi mekaniksel dayanıklılığa sahiptirler. Silika jelin yüzeyinde bulunan silanol grupları düşük etkileşim, düşük bağlama ve iyonik türlerin düşük ekstraksiyonuna sebep olur. Genelde silika jel Cu, Ni, Zn ve Fe gibi metal iyonları için yüksek alıkonma kapasitesi gösterir. Alıkonma numunenin pH'sına bağlıdır. Asidik şartlarda silanol grupları protonlanır ve silika jelin iyon-değiştirme kapasitesi düşer, çok düşük pH' larda kapasite sıfıra kadar düşebilir. [29]

4.5.3. Organik Adsorplayıcılar

Organik bazlı adsorplayıcılar polimerik olanlar ve polimerik olmayanlar şeklinde ayrılabilir. Polimerik adsorplayıcılar eser elementlerin zenginleştirilmesi için inorganik adsorplayıcılardan silikaya göre daha çok kullanılır. Çünkü bunların pH kullanım aralığı silikaya göre geniştir. Bunların dezavantajı ise polimerin kullanılmadan önce çok iyi temizlenmesi gerektiğinden çok uzun zaman gerektirmesidir (conditioning).

Polimerik adsorplayıcıların verimi; fonksiyonel gruplara, partikül büyüklüğüne, yüzey alanına, gözenek çapı ve gözenek hacmine, çaprazlanma derecesi gibi çeşitli fiziksel parametrelere bağlıdır. [29]

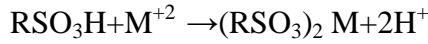
4.5.3.1. Polimerik Adsorplayıcılar

Polimerik adsorplayıcılar basit iyon değiştiriciler ve şelatlayıcılar olmak üzere ikiye ayrılır. Basit iyon değiştiriciler kendi aralarında katyon değiştiriciler ve anyon değiştiriciler olmak üzere ayrılırlar;

1. Katyonik değiştirici reçineler; aktif grupları katyon olan iyon değiştiricilerdir.

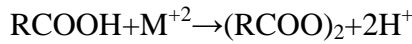
Kuvvetli asidik ve zayıf asidik katyon değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler sülfonik asit gruplarına sahip olup örnek olarak polistirenin derişik sülfat asidi veya klorosülfonik asit ile muamelesinden elde edilen polistiren 3-sülfonik asit verilebilir.

İyon değişim reaksiyonu şu şekildedir;



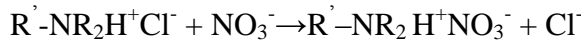
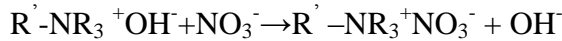
Zayıf asidik katyon değiştiriciler karboksil grubuna sahiptirler. Genellikle polimetakrilat veya polakrilonitrilin hidrolizinden elde edilen poliakrilik matrikse sahiptirler.

İyon değişim reaksiyonu şu şekildedir;



2. Anyonik değiştirici reçineler; aktif grupları anyondur. Yapılarında amin grupları içerirler. Genel olarak primer, sekonder ve tersiyer amin içerenler zayıf, kuaterner amonyum grubu taşıyanlar kuvvetli bazik olarak adlandırılır.

İyon değişim reaksiyonları şu şekildedir;



4.5.3.2. Polistiren divinil benzen (PS-DVB) bazlı adsorplayıcılar

Amberlit, XAD-1, XAD-2, XAD-4 ve XAD-16 yüksek hidrofobik karakterde iyon değiştirme kapasitesi olmayan PS-DVB reğinelerdir.

PS-DVB hidrofobik karakterde olduğu için eser elementlerin bu tip adsorplayıcıların üzerinde alıkonması için numuneye ligand ilavesi gerekir. Organik ligandlara örnek vermek gerekirse; amonyum prilidin ditiokarbonat (APDC), hidroksikinolin(HQ), difenil karbazit(DPC)' dir. Alternatif olarak PS-DVB' e ligantlar fiziksel adsorpsiyonla bağlanabilir. Bu tip ligantlar; ditizon, PAN, APDC'dir.[42]'

Tablo 4.2. de katı faz ekstraksiyonunda kullanılan bazı organik polimerlerle yapılan çalışmalara örnekler verilmiştir

Tablo 4.2. Polimerik sorbentler kullanarak katı faz ekstraksiyonunun su numunelerine uygulanışı

Matriks	Eser Elementler	Adsorplayıcı	İşlem	Deneysel Şartlar	Teknik	Geri Alma (%)	Referans
Musluk Suyu	Cd,Cu,Pb + 8-HQ	XAD-2	Polipropilen Kolon	pH:8-9 Elüsyon: 2 M HCl	ICP-AES	82.3-97.2	[37]
İçme ve Deniz Suyu	Cd,Cu,Fe, Pb +APDC	Kromosorb-102	Cam Kolon (0.9 cm)	pH:6 Elüsyon:Aseton	F-AAS	95-110	[38]
Kuyu-Nehir Suyu	Cu,Cd,Co, Pb,Zn,Mn	Kuianalizarin-XAD-2	Cam Kolon (1 cm)	pH:5-7 Elüsyon: 4M HNO ₃	F-AAS	91-98	[39]
Kuyu Suyu	Zn/Pb	Salisilik Asit-XAD-2	Cam Kolon (1 cm)	pH:5 Elüsyon: 1-4M HCl	F-AAS	98-100	[40]
Nehir-Musluk Suyu	Pb	TSA- XAD-2	Cam Kolon (1 cm)	pH:4 Elüsyon: 0.5-2M HNO ₃	F-AAS	93	[41]
Yapay Deniz Suyu, Doğal Sular	Cd,Cu,Mn, Ni,Pb,Zn	APDC-XAD-4	Cam Kolon (0.9 cm)	pH:5, Elüsyon: 4M HNO ₃	ICP-AES	98.2-99.6	[42]
Nehir-Deniz Suyu	Cd/ Pb/ Zn	Amberlit IRC-718	Cam Kolon (0.5 cm)	Numune Yıkama, Elüsyon: HNO ₃	F-AAS	63-104	[43]

4.5.3.3. Poliakrilat polimerleri

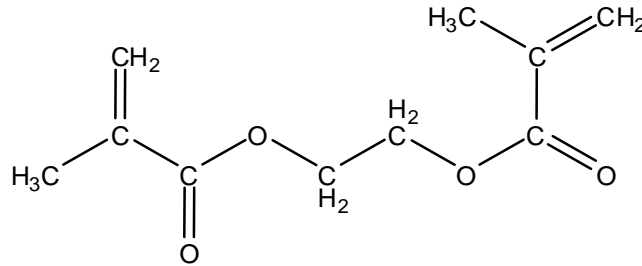
Bu tip reçineler Amberlit XAD-7 ve XAD-8 etilen dimetakrilat reçineleridir. Bunlar aromatik karakterde değildir ve düşük iyon-değiştirme kapasiteleri vardır. Akrilatların polarlığından dolayı bu tip reçineler polar bileşikleri alıkoyabilirler.

Bununla beraber, bu polarlık orta düzeyde olup çoğu kez alıkonmayı arttırmak için reaktif ilavesi yapılır. Örneğin Cu(II), 8-hidroksikinolin-5-sulfonik asit ile Amberlit XAD-8 üzerinde iyon-paylaşımı olarak tutulur.

Çoğu kez şelatlayıcı reaktifler böyle reçineler üzerine yüklenerek, Amberlit XAD-7 gibi, eser elementlerin alıkonma kapasitesi ve/veya seçimliliği artırılır. Bu şelatlayıcı reaktiflere 8-(benzensulfanamid) kinolin örnek verilebilir.

Bu tip yükleyici sorbentler birkaç ay kararlı kalabilirler ve tekrar tekrar kullanılabilirler. Daha iyi bir kararlılık sağlamak için şelatlayıcı grup kimyasal olarak reçineye bağlanmalıdır. Örneğin etilen glikol dimetakrilat-hidroksietilmetakrilat üzerine ditizon eklenmesi verilebilir. [44]

Bu tür polimerler son yıllarda özellikle atık sulardan metal iyonlarının adsorpsiyonu için avantajlı olduklarından dolayı kullanımının arttığı bilinmektedir. Bu amaç için, metakrilik veya imino asedik asit gibi fonksiyonel grup içeren polimerler, sulu çözeltilerden metalin adsorpsiyonu için sentezlenmektedir. Metakrilik asidin dimetakrilat birimleri ile kopolimerizasyonu divinil benzen gibi diğer çapraz bağlayıcılardan daha iyidir.



Şekil 4.2. Etilen glikol dimetakrilat

Metilakrilatlar büyük gözenekli (makroporoz) özellikte olduklarından dolayı polistiren bazlı sorbentlere göre iyi bir kinetik özellik gösterirler. Atık sulardan kirleticilerin adsorpsiyonu için birçok kinetik model kullanılmıştır. Adsorbentler üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar ve sıvı fazdaki metal iyonları arasında kimyasal reaksiyon içeren adsorpsiyon mekanizması, sıvıdan katı partiküllere doğru difüzyon şeklinde olup makro ve mikro gözeneklerde tutulurlar. Çeşitli polimerik reçinelerin gözenek büyüklükleri Tablo 4.3' de verilmiştir.

Tablo 4.3. Çeşitli reçinelerin gözenek büyüklükleri

Polimerik Reçine	Gözeneklilik (cm ³ /cm ³)	Ortalama Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek(nm)
XAD-2	0.420	0.976	330	9
XAD-4	0.513	0.974	780	5
XAD-7	0.550	1.140	450	9
XAD-8	0.524	0.633	140	24

4.6. Kurşunun Katı Faz Ekstraksiyonu ile Uygulamaları

Kurşunun numunelerde düşük seviyelerde bulunması, genellikle kurşunun tayini için diğer elementlerden ayrılması ve zenginleştirme basamağının kullanılması gerekmektedir. Şimdiye kadar ki bütün araştırmalar inorganik kurşun(II) nin zenginleştirilmesi üzerinedir.

Katyonik türler için Pb(II) kation değiştiricilerde alıkonabilir. Bununla beraber bu tür sorbentler seçici değildir. Bundan dolayı kurşunun hidrofobik sorbentler üzerinde alıkonduğu kompleksler, şelatlayıcı maddeler ve yeni şelatlayıcı maddelerin sentezlenmesi üzerinde durulmaktadır. DDTP ile kompleks yapmış Pb C₁₈-silika aktif karbon üzerinde alıkonabilir. [45]

Akış-enjeksiyon (FI) ile eşleştirilmiş FAAS ile yapılan analizler sonucunda C₁₈-silika,aktif karbon için sırasıyla teşhis limiti 0,3 ve 3 µg/L bulunmuştur. Başka bir FI sisteminde Pb(II) ile kompleks oluşturan APDC, PTFE üzerinde alıkonmuş ve IMBK ile elusyonu ile 0,8 µg/L teşhis limitine ulaşılmıştır [46]. Bu metot ile Pb(II) nin çevre ve biyolojik numunelerde tayini mümkündür.

Kompleksler asidik ortamda DDTC ile şekillendirilebilir ve FAAS'dan önce C₁₈-silika üzerinde alıkonulur. IMBK veya metanol ile elusyona uğratılabilir.

Böylece teşhis limiti 3'den 10 µg/L' ye kadar sağlanabilir [47,48]. Alternatif olarak sorbent şelatlayıcı reaktif ile muamele edilebilir.

Kurşunun diğer iyonlar varlığında tutunması oldukça seçicidir. Numuneye amonyak ilavesinin Cu(II), Zn(II), Hg(II) gibi girişim etkisinde bulunan bazı katyonları maskeleyen etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Şelatlayıcı reçineler Pb(II)'nin seçimli zenginleştirilmesi içinde sentezlenmiştir. Örneğin; çeşitli şelatlayıcılarla azo grubu bağlanmış bir Amberlit XAD-2, su numunelerinde Pb(II)'nin tutunması için kullanılmıştır [49]. Nitrik asit kurşunun elusyonu için kullanılmış, 2,4-4,9 µg/L aralığında teşhis limiti belirlenmiştir. Gene aynı şekilde bir krown eter ile muamele edilmiş Amberlit XAD-7 Pb(II)'nin önzenginleştirilmesi için uygun bulunmuştur [50].

5. ATOMİK SPEKTROSKOPİ METOTLARI

Atomik spektroskopide çalışmalarında numunelerin atomlaşması için çeşitli metotlar kullanılmaktadır (Tablo 5.1).

Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılanı alev atomlaştırmasıdır. Alevde atomlaşmış numuneler, atomik absorpsiyon, emisyon ve floresans spektrumlarının elde edilmesinde kullanılır.

Tablo 5.1. Atomik spektroskopide atomlaşma için kullanılan bazı metotlar

Atomlaştırma Metodu	Tipik Atomlaşma Sıcaklığı, °C	Metodun Temeli	Metodun Genel Adı
Alev	1700-3150	Absorpsiyon	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
		Emisyon	Atomik Emisyon Spektroskopisi
		Floresans	Atomik Floresans Spektroskopisi
Elektrotermal	1200-3000	Absorpsiyon	Elektrotermal A.A.Spektroskopisi
		Floresans	Elektrotermal A.F.Spektroskopisi
Endüktif Eşleşmiş Argon Plazma	6000-8000	Emisyon	Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi
		Floresans	Endüktif Eşleşmiş Plazma Floresans Spektroskopisi
Doğru-Akım Argon Plazma	6000-10000	Emisyon	DC Plazma Spektroskopisi
Elektrik Arkı	4000-5000	Emisyon	Ark Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi
Elektrik Kıvılcımı	40000	Emisyon	Kıvılcım-Kaynaklı-Emisyon Spektroskopisi

5.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz, Beer-Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışımaya şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışımaya şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A , ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. [51]

$$A = \log I_0/I = k.c.d$$

Burada;

A : Absorbans

I_0 : Gelen ışığın şiddeti

I : Çıkan ışığın şiddeti

k : Absorpsiyon katsayısı

d : Absorpsiyon tabakasının kalınlığı

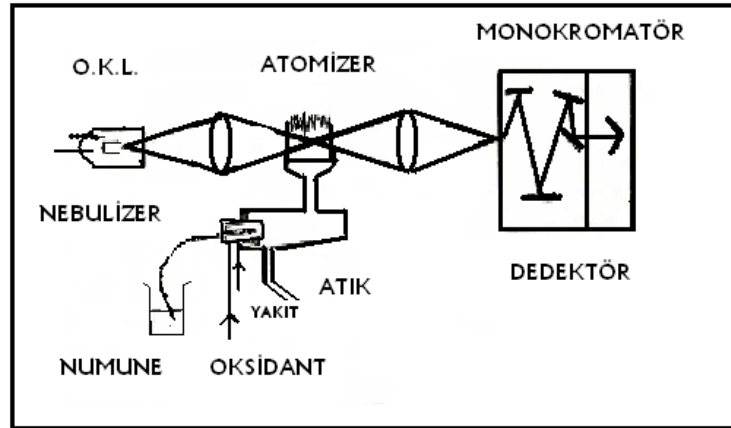
c : Absorplanan maddenin konsantrasyonunu gösterir.

Atomik türlerin spektroskopik tayini, ancak tek atomların veya element iyonlarının birbirlerinden iyice ayrılmış bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla, tüm atomik spektroskopik işlemler için ilk basamak atomlaştırmadır. Bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır; dolayısıyla atomlaştırma, atomik spektroskopide en önemli basamaktır. [52]

5.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Prensipinde, bütün elementler atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edilebilir. Çünkü her atom uyarılmış hale getirilebilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, çözelti halindeki numunelerde bulunan elementlerin analizine dayanan bir metot olup, 67 kadar elementi birkaç ppm'den (alev atomlaştırma) birkaç ppb (elektrotermal atomlaşma) düzeyine kadar tespit edebilir. [18]

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunun diğer dalgaboylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (Şekil5.1). [51]



Şekil 5.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri

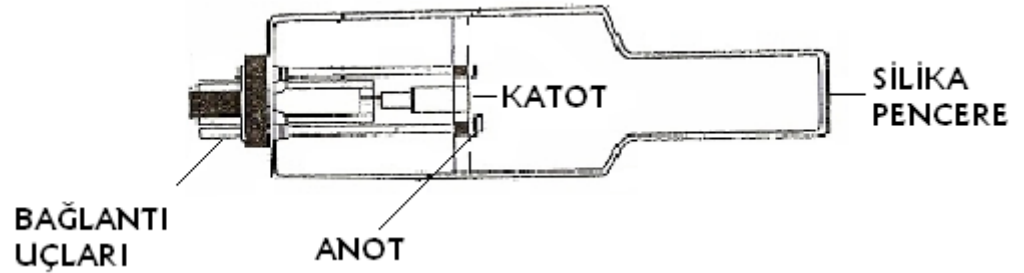
5.2.1. Işık kaynakları

Atomik absorpsiyon ölçümlerinde emisyon çizgi genişliğinin, absorpsiyon çizgi genişliğinden dar olması önemlidir. Aksi takdirde düşük absorbans değerleri hassasiyette azalmalara neden olacaktır. Atomik absorpsiyon cihazlarında kullanılan

çok önemli ışık kaynakları; oyuk katot lambalar, elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Diğer kullanılan kaynaklar; lazerler, analitik plazmalar ve normal sürekli kaynaklardır (döteryum, ksenon ark lambaları). [17]

5.2.1.1. Oyuk katot lambalar

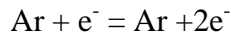
Bir katot lamba cam silindir, bir anot ve bir katottan oluşur. Katot ya analit elementi ile doludur ya da ondan yapılmıştır. Anot kalın bir tel şeklindedir ve genellikle tungsten, nikel veya zirkonyumdan yapılır. Cam tüp önce boşaltılır ve inert bir gaz ile doldurulur (argon veya neon) (Şekil 5.2).



Şekil 5.2.Oyuk katot lamba

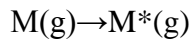
Bir oyuk katot lambada meydana gelen olaylar sırasıyla şu şekildedir:

1. Anot ve katot arasında 100-400 V voltaj uygulanır. Katoddan salınan yüksek enerjili elektronlar çarpışma sonucu içeride dolan gazı iyonize ederler.



2. Pozitif yüklenmiş argon veya neon iyonları katoda hızlandırılır ve hızlı bir şekilde çarparak metal atomları onun yüzeyinden saçılır.

3. Buhar haline gelmiş metal atomları elektronlar veya iyonların çarpması ile uyarılır.



4. Uyarılmış metal atomları temel hale dönerler ve dolan gazın emisyon spektrumu ile beraber karakteristik atomik emisyon spektrumunu yayarlar.

Oyuk katot lambanın ömrü genelde katot maddenin saflığına ve dolan gazın tüketimine bağlıdır. Dolan gazın azalması uygulanan akım ve voltaja bağlıdır. Modern katot lambalarda elektrotlar seramik maddeler ve mikalardan yapılarak enerji kaybı en aza indirilmeye çalışılır. [17]

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaların geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlardan yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir. [51]

5.2.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Bu lambalar yüksek radyasyon yoğunluğu ve dar emisyon çizgi genişliliği gösterirler. Hem atomik absorpsiyon spektroskopisinde hem de floresans spektroskopisinde kullanılır. Yüksek doğruluk ve gelişmiş tayin sınırları sunarlar. En büyük avantajı UV bölgesinde çalışmaktır. Tüp birkaç mg saf analit metali veya onun uçucu tuzu ile doludur. İnert gaz birkaç yüz paskal basınçtaadır. Uyarıma enerjisi elektromanyetik alanda oluşturulur (mikrodalga veya radyo frekansı kullanılarak). [17]

5.2.2. Monokromatörler

Monokromatörün ana görevi ölçüm çizgisini kotod materyalin emisyon çizgilerinden ve inert gazın çizgilerinden ayırmaktır. Ayırma prizmanın veya karşılayıcının büyüklüğüne ve dağılım karakterine, spektrometrenin optik sistemiyle ve monokromatörün slit genişliğiyle yakından ilgilidir. Bir monokromatörün ayırım gücü ise onun yakın absorpsiyon bandlarının veya yakın iki spektral bandın ayırım yeteneğine bağlıdır.

Monokromatör iki slitten (bir giriş, bir çıkış) ve dağıtıcı bileşenden (bir prizma ve karşılayıcı) oluşur. Bir cihazın kalitesi spektrometrik tekniklerde (UV-Visible veya plazma-AES gibi) büyük ölçüde monokromatörün niteliğine veya onun spektral band genişliğine bağlıdır. Ama atomik spektroskopide rutin analizler için küçük slit aralığının kullanılmasına gerek yoktur. [17]

5.2.3. Dedektörler

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Bu dedektörlerde fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar diot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dioda çarpan her bir elektron, diot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

Bir dedektörün ışığa karşı duyarlı olması, ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılması istenir. [53]

5.2.4. Atomlaşma

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık kaynağından gelen ışık bir atomlaştırıcıdan geçer ve analitin serbest atomları tarafından bu ışığın bir kısmı absorbe edilir. Atomlaştırıcının ana görevi numunede bulunan iyon veya moleküllerden analiz edilecek elementin temel haldeki atomlarını üretmektir. Atomik absorpsiyonda bu çok zor ve kritik basamaktır. Tayinin hassasiyeti direkt olarak analiz elementinin atomlaşma derecesine bağlıdır ki bu da zaten atomlaştırıcının verimliliğine dayanır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde uzun zamanlardır ve geniş olarak kullanım alanı bulan alev atomlaştırma tekniği; numune çözeltisinin spray halinde aleve gönderilmesidir. Elektrotermal teknikler (grafit fırın), hidrit ve soğuk buhar da yarı-alev teknikleri arasında olup önemli atomlaşma tekniklerindedir. [17]

5.2.4.1. Alev atomlaşma

Alev atomlaşma sisteminin amacı serbest analit atomlarının üretilerek, karakteristik dalga boyu üreten ışık kaynağı altında uyarılmış hale getirmektir. Sistem bir nebulizer (sisleştirci), bir spray odası, bir burner (alevleştirci) ve bir alevden oluşur.

Bu sistem tayinin hassasiyetinin, tayin sınırının, doğruluk ve kesinliğinin belirlenmesi açısından önemlidir.

Alev atomlaşmasındaki işlem sırasıyla şöyledir; nebulizer numune çözeltisini emerek spray odasına gönderir. Burada iyi bir şekilde aerosol haline getirilerek aleve gönderilir. Alevde yüksek sıcaklıkta çözücü buharlaştırılarak, oyuk katot lambadan gelen ışık ile alevdeki atomlar uyarılır ve absorblanmış ışık miktarı ölçülür. [18]

Eğer atomlaşma prosesini $KCl(k)=K^+(aq) + Cl^-(aq)$ eşitliğini göz önüne alarak çıkartacak olursak, 2000–3000 K' de aleve girdikten sonra;

- i) İlk önce çözücü hızlı bir şekilde buharlaşıp, katı bir aerosol oluşur;
 $K^+(aq) + Cl^-(aq)=KCl(k)$
- ii) Katı parçalar erir ve buharlaşır.
 $KCl(k)=KCl(g)$
- iii) Molekül veya moleküllerden ayrı teşekkül buhar tek atomlara dönüşür
 $KCl(g)=K(g)+Cl(g)$
- iv) Tek atomlar çarpışma ile enerji absorplar ve uyarılmış hale gelir ve iyonize olurlar,
 $K(g)\rightarrow K^*(g)$ veya $K(g)\rightarrow K^+(g)+e^-$
- v) Serbest atomlar ışık kaynağından gelen enerjiyi absorplar.
 $K(g)+h\nu=K^*(g)$ şeklinde olur.

Nebulizerin ana görevi, numune çözeltisinin ilk önce aerosole ardından atomik buhara dönüşmesini sağlamaktır. Spray odası denen kısımda ise; numunenin istenilen boyuta getirilmesi, numunenin yakıt ve oksidant gazlar ile karıştırılması işlemleri yapılır. Burner denilen kısım bek alevinin meydana geldiği yerdir. Bek alevi de atomik buharın oluştuğu ve ışık kaynağından gelen ışığın absorbe edildiği yerdir. [17]

Alev atomik absorpsiyonunda alevin oluşturulduğu iki tür burner(yakıcı) kullanılır. Birincisi; örnek çözeltisinin yanıcı ve yakıcı gazların birbiriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığın hemen çıkışında karşılaştıkları ön-karıştırmaz (turbulent) yakıcılarıdır. İkincisi ise; nebulizerin olduğu örnek çözeltisinin yakıcı gaz akımı ile boşluğa taşınıp, burada karıştırılarak uygun boyuttaki aerosole dönüştürülüp uygun damlacıklar halinde aleve gönderilen ön-karıştırmalı (premix burners) yakıcılarıdır. [19]

Tablo 5.2.'de en çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları verilmiştir. Kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalıdır. Tam olmayan atomlaşma, yalnız daha az atomlaşma olması değil, aynı zamanda ışık saçılmasına yol açacak katı ve sıvı taneciklerin alevde yani dolayısıyla ışık yolunda bulunması demektir.

Tablo 5.2. Atomlaşmada kullanılan alev türleri

Yanıcı	Yakıcı	Sıcaklık(⁰ C)	Maksimum Yanma Hızı(cm/s)
Doğalgaz	Hava	1700–1900	39–43
Doğalgaz	Oksijen	2700–2800	370–390
Hidrojen	Hava	2000–2100	300–440
Hidrojen	Oksijen	2550–2700	900–1400
Asetilen	Hava	2100–2400	158–266
Asetilen	Oksijen	3050–3150	1100–2480
Asetilen	Nitröz oksit	2600–2800	285

5.2.4.2. Elektrotermal atomlaşma

Alev atomik absorpsiyonu basit, tekrarlanabilir ve iyi sonuçlar elde edilen bir metottur. Fakat sınırlandırılmış bir seçiciliği vardır. Birçok sayıda element için fırın teknikleri, alev tekniklerinden daha hassastır ve alev tekniği ile ölçümü mümkün olmayan 100 kat daha küçük konsantrasyonların ölçümü mümkündür. [18]

Elektrotermal atomlaştırıcıların seçiciliği onların atomlaştırma yeteneği ve analitin uygun bir zaman süresince işlem kısmında tutmasından dolayıdır. Genel olarak elektrotermal atomlaştırıcılarda atomlaşma 5 basamak halinde gerçekleşir. Bunlar; kurutma, külleme, atomlaşma, fırının temizlenmesi, fırının oda sıcaklığına kadar soğutulmasıdır.

Kurutma numuneden çözücünün uzaklaştırıldığı basamaktır. Uçurma yavaş yavaş yapılarak numunenin tüp içinde sıçramaları önlenir.

Külleleme denilen termal özenleştirme basamağında analit matriks bileşiklerden ayrılır. Burada matriksin ve analitin ısısız davranışı girişimlerin oluşumunun önlenmesinde önemlidir. Şöyle ki; eğer matriksin bozunması analitin atomlaşma sıcaklığından küçükse girişim meydana gelmez. Eğer matriksin bozunması analitin atomlaşmasından büyük ise kolay buharlaşan elementlerin belirlenmesi mümkündür. Diğer bir durum da matriksin bozunması ile analitin atomlaşması aynı anda gerçekleşirse; kolay buharlaşan elementler için tipik bir olaydır. Bu durumda ölçümden önce analit ve girişim matriksi birbirinden ayırmak veya matriks modifayır kullanmak gerekir. [17]

Atomlaşma basamağında fırın, ilgilenilen elementin gaz halinde atomlarının elde edildiği sıcaklığa kadar ısıtılır. Analizi yapılacak elemente göre fırın bu basamakta, 5 sn süreyle 2000–3000 °C arasında bir sıcaklıkta tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Sinyaller kaydedilir ve değerlendirme için pik yüksekliği veya pik alanları ölçülür. [51]

Temizleme basamağı fırının sıcaklığının kısa bir süre için maksimum değere getirilerek fırının temizlenmesidir.

En son basamak inert gaz ve soğutma suyuyla sıcaklığın oda sıcaklığına indirilmesidir. [17]

5.2.5. Girişimler

Bir element ya da molekülün başka bir elementin tayinini karıştırmasına girişim denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde diğer yöntemlerde olduğu gibi, analiz yapılacak elementin özelliklerine göre girişimlere rastlanabilir. Girişimler hem kesinliği hem de doğruluğu etkileyebilir. Spektrokimyasal analizlerde girişimler birçok niteliğe göre sınıflandırılabilir. Girişimlerde birçok sınıflandırma karşımıza çıkar. Ama göz önüne alınması gereken IUPAC kriterleridir

[54] . Bu kriterler çeşitli ulusal ve uluslararası standartlara dahil edilmiştir. Buna göre de girişimleri spektral ve spektral olmayan şeklinde sınıflandırmak inceleme kolaylığı sağlayacaktır. [2]

5.2.5.1. Spektral girişimler

Atomlaşma sonucu oluşan bazı katı parçacıkların kaynak ışığını saçması veya girişim yapan bir türün analitik sinyal ile çakışan bir dalga boyunda ışın absorplaması spektral girişim oluşturur. [52]

Spektral girişimler atomik spektroskopide aşağıdaki nedenlerden dolayı meydana gelir:

1. Analitik çizginin başka bir elementin absorpsiyon çizgisi ile çakışması,
2. Gaz halindeki moleküllerin analit ışığını absorplaması,
3. Numune hacmindeki diğer kısımların ışık saçılmasına neden olması. [2]

Moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışığın saçılmasıyla oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için değişik yöntemler önerilmiştir. Alev tekniğinde en iyi ölçüm yüksek sıcaklıktaki alevin kullanılması ile elde edilir. Grafit fırın tekniğinde matriks modifikasyon zemin girişiminin belirgin bir şekilde azalması için etkin bir yoldur.

Spektral girişimler ayrıca aletsel olarak aşağıdaki metotlarla da düzeltilebilmektedir:

1. Çift hat metodu; bu metotta iki kanallı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılır. Birinci kanaldaki monokromatörle analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu, ikinci kanaldaki monokromatör ile de zemin düzeltilmesi için sinyal seçilir. [55]

2. Sürekli kaynaklı zemin düzeltmesi; bu düzeltmede oyuk katot lambaya ilave olarak cihaza döteryum veya halojen lamba gibi geniş bir dalga boyunda ışına yapabilen ışık kaynağı yerleştirilir. Böylece sürekli ışık kaynağının yaydığı ışına

zemin engellemelerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanır. [56]

3. Self absorpsiyonla zemin düzeltme; oyuk katot lamba birkaç milisaniye düşük akımda çalıştırılıp daha sonra kısa bir süre yüksek akım uygulanır. Elektronik aletler ile toplam zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir. [57]

4. Zeeman etkili zemin düzeltme; bir atomik spektrum hattı kuvvetli manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine ayrılmasına zeeman etkisi denir. Analiz elementine ani bir manyetik alan uygulanırsa atomik ve zemin absorpsiyonu ölçümü için primer rezonans hattın kullanılmasıyla ideal zemin değeri elde edilir. Manyetik alan olmaması durumunda atomik ve zemin absorpsiyonu birlikte gözlenir. [55]

5.2.5.2. Spektral olmayan girişimler

Spektral olmayan girişimler, numune hacminde bulunan analit atomlarının sayısına etkiye bulunur. Bu girişimler zaman ve bulunuş yerlerine göre sınıflandırılabilir. Eğer bir girişim sınıflandırılmıyorsa ya onun sebebi bilinmediğindendir yada doğal bir kompleks olduğundandır diyebiliriz.

Spektral olmayan girişimler numunenin özelliğine bağlı olarak fiziksel, iyonlaşma, kimyasal girişimler olarak sınıflandırılabilir.

1. Fiziksel girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklılığından dolayı oluşur.

2. İyonlaşma girişimleri, atomlaştırıcıda meydana gelen iyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbastan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur.

3. Kimyasal girişimler, iki sebepten dolayı meydana gelir. Birincisi; tayin elementinin moleküler halde buharlaşması veya zor eriyen ve buharlaşan tuz oluşumu, ikincisi; oluşan atomların ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle

hemen tepkimeye girerek ortamda uzun süre kalamamasıdır. Kimyasal girişimler; standart çözeltiye iyon engelleyici ilavesi, girişim yapan anyon örnek çözeltiye aşırı katyon ilavesiyle bağlanarak veya tayin edilecek elementin kompleks oluşturularak korunmasıyla önlenabilir. [56]

6. AKIŞ ENJEKSİYON

Akış enjeksiyon yöntemleri şu andaki kullanılan şekliyle, ilk olarak 1970’li yılların ortalarında Danimarka’dan Ruzicka ve Hansen ile A.B.D.’den Stewart tarafından geliştirilmiştir. Akış-enjeksiyon yöntemleri, 1960’lı ve 1970’li yıllarda tıbbi teşhis amacıyla kan ve idrardaki türlerin otomatik ve rutin tayinleri için klinik laboratuvarlarda yaygın bir şekilde kullanılan, kesikli-akış işlemlerinden yararlanılarak geliştirilmiştir. A.B.D.’de tek bir firma tarafından üretilen kesikli-akış sistemlerinde, numuneler dedektöre birbirine yakın hava kabarcıkları içeren akan sulu bir çözelti ile taşınmaktaydı. Hava kabarcıklarının amacı, aşırı numune dağılımını önlemek, numune ve reaktiflerin türbülent akımla karışma derecesini arttırmak ve numuneler arasındaki karşılıklı kirlenmenin önüne geçmek amacıyla akış yollarının çeperlerini temizlemektir. Ancak, şu andaki akış analiz sistemini geliştirenler, aşırı dağılmayı ve karşılıklı kirlenmeyi neredeyse tamamen ortadan kaldıracak şekilde, hava kabarcığı bulundurmeyen ve numune ile reaktiflerin birbiriyle kolayca karışmasını sağlayan uygun şekilde tasarlanmış sistemleri bulmuşlardır. Hava kabarcığının olmamasıyla yüksek analiz hızları, çok daha hızlı açma ve kapama süreleri, iyi cevap süreleri elde edilmiştir. [51]

Eğer akış-enjeksiyon için genel avantajları özetlersek; hassaslık, seçicilik, ekonomi ve uygulanabilirlik diyebiliriz. Hassaslık, on-line dilüsyon ve önzenginleştirme ile analitik aralığın genişlemesidir. Seçicilik ile on-line matriks ayırma diyebiliriz. Ekonomi ile düşük numune ve reaktif tüketimi elde edilir. Uygulanabilirlik, ultra-eser elementlerin dahi kapalı bir sistemle analiz edilebilmesidir.

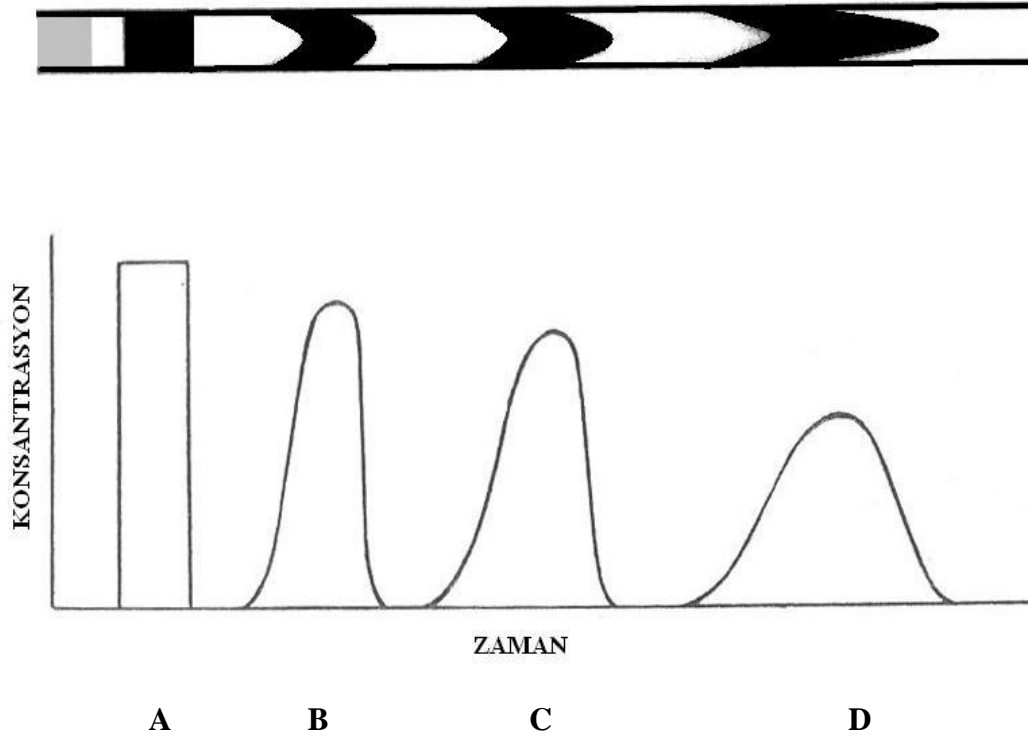
Akış-enjeksiyon sistemini geliştiren Ruzicka ve Hansen 1981 yılında yayınladıkları ‘Akış-Enjeksiyon Analizi’ adlı kitapta ilk tanımı şu şekilde yapmışlardır; ‘Uygun bir akış ortamında sıvı numunenin enjeksiyonunun sürekli akış şeklinde yapıldığı bir metottur. Enjekte edilen sıvı bir alan oluşturarak sürekli olarak dedektöre gönderilerek absorbans, elektrot potansiyeli veya diğer fiziksel

parametrelerin ölçümü yapılır.’ Akış-enjeksiyon sisteminin gelişmesi ve üzerinde yapılan çalışmalarla beraber 1992 yılında Fang yeni ve kısa bir tanım ortaya çıkarmıştır. Fang’a göre akış enjeksiyon; numune ve reaktifin uygun bir şekilde akış sistemi içinde termodinamik şartlar altında karışmasıyla yürütülen bir analiz tekniğidir. [58]

6.1.Temel Prensipler

Ruzicka ve Hansen tarafından akış enjeksiyon prensipte 3 noktayla ilişkilendirilmiştir; numune enjeksiyonu, enjekte edilen sıvının kontrollü dağılımı, enjeksiyon noktasından dedektöre kadar olan kontroldür.

Numune alma musluğu yardımıyla enjeksiyon işlemi yapılır yapılmaz, akış enjeksiyon cihazındaki numune bölgesi, Şekilde 6.1.A da gösterilen dikdörtgen derişim profiline sahip olur. Numunenin boru içindeki hareketi sırasında band genişlemesi veya dağılma olayı meydana gelir. Sonuçta oluşan bölgenin şekli konveksiyon olayıyla ilgilidir ve borunun merkezindeki akışın boru çeperindeki akışa göre daha hızlı olduğu laminer akışta bu olay artar; böylece Şekil 6.1.B de görüldüğü gibi, önden bakıldığında parabol şeklinde ve yandan bakıldığında çarpık şekilli bir bölge meydana gelir. Temelde iki türlü difüzyon meydana gelebilir. Bunlar; radyal veya akış yönüne dik doğrultudaki difüzyon ve akış yönüne paralel difüzyondur. Görüldüğü gibi, bunlardan ikincisi dar borularda önemsizken, radyal difüzyon bu şartlarda daima önemlidir. Gerçekte, düşük akış hızlarında bu durum dağılma olayının ana kaynağı olabilir. Bu gibi şartlar mevcut olduğunda, Şekil 6.1.D de görüldüğü gibi, simetrik dağılma elde edilir. Gerçekte, akış enjeksiyon analizleri konveksiyon ve radyal difüzyonun meydana geldiği her iki dağılma şartlarında gerçekleştirilir; bunun sonucunda Şekil 6.1. C de görülene benzer pikler elde edilir. Burada çeperlerden merkeze doğru oluşan radyal dağılmanın, çeperlerindeki analitin temizlenmesi açısından önemli bir görevi vardır ve böylece numuneler arasındaki karşılıklı kirlenme olayı ortadan kalkmış olur. [51]



Şekil 6.1. Akış-enjeksiyon analizinde numunenin aldığı yol

6.1.1. Dağılma

Dağılma (D) aşağıdaki bağıntı yardımıyla açıklanır;

$D = C_0 / C'$ dir. Burada;

C_0 enjekte edilen numunenin analit derişimi ve C dedektördeki pik derişimidir. Dağılma, bilinen C_0 derişiminde bir boya çözeltisinin enjekte edilmesi ve daha sonra bu çözeltinin akış hücresi içindeki absorbandsının ölçülmesi ile kolaylıkla ölçülebilir. Kalibrasyondan sonra, Beer yasasından C hesaplanır.

Dağılma, birbiriyle ilişkili ve kontrol edilebilen üç değişken tarafından etkilenir. Bunlar;

- i) Enjekte edilen numune hacmi,
- ii) Taşıyıcı sistemin akış-hızı,
- iii) On-line olarak kullanılan reaktiflerin ve taşıyıcı sistemin geometrik şekilleri ve konfirasyonları.

Enjekte edilen sıvının hacmi çoğu durum için dağılımı etkileyen önemli faktörlerdendir. Diğer parametler uygun olduğunda enjekte edilen sıvı aynı dağılım prosesine sahiptir.

Akış-enjeksiyon ile ilgili ilk deneyimlerde dağılımın akış-hızının düşmesiyle azaldığına dair tespitler vardır. Deneysel olarak uygun bir cihaz kullanıldığında dağılımın aslında 1.6-4.0 mL/dk arasındaki değişik akış-hızlarından çok az olarak etkilendiği gösterilmiştir. Taşıyıcı ile akış sistemi arasındaki akış-hızı oranının etkisi dağılımda açık bir şekilde bellidir ve dilusyon etkisi belki de orandan dolayı önceden tahmin edilebilir. [58]

Sıcaklık ve viskozite gibi diğer faktörler de dağılımı etkiler. Ayrıca dağılma; tüp uzunluğunun ve çapının artmasıyla, dedektör hacminin artmasıyla da artar [59]. Bu faktörler çok değişik durumları uygulama sırasında meydana gelse de çok nadir olarak göz önünde bulundurulur. Yani bu faktörlerin etkisi dağılımın kontrolünde pek gözlenmez.

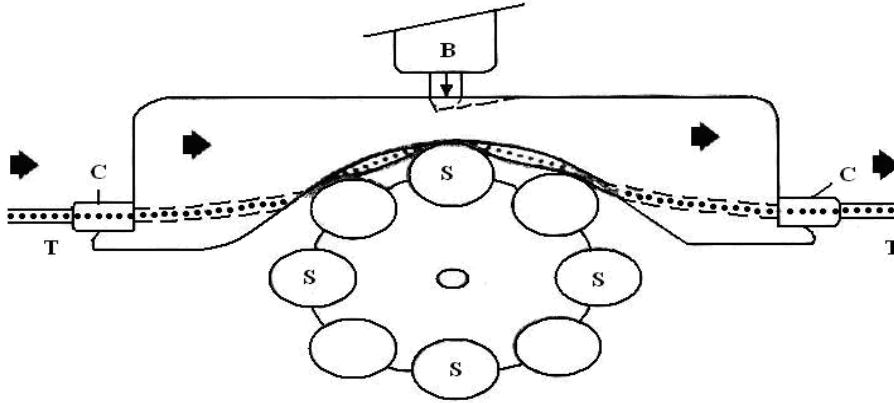
6.2. Cihaz

Akış-enjeksiyonda kullanılan sistemler temel olarak üç önemli kısımdan meydana gelir. Bunlar örneklemenin yapıldığı enjeksiyon valfleri, itme kuvvetinin oluşturulduğu peristaltik pompa ve bağlantı tüplerinden oluşur. Tabii ki günümüzde bu sistemler artık çok ilerlemiş; daha hassas ve seçici analizlerin gerçekleştirilebilmesi yani zenginleştirme ve ayırma işlemlerinin yeterince meydana

gelmesi veya yakma işlemlerinin kusursuzca gerçekleşmesi için aparatlar da bağlanmaktadır. [59]

6.2.1. Peristaltik Pompalar

Peristaltik pompalar çok yönlü itme kuvveti sağlayan aletlerdir. Şüphesiz çok sıklıkla sadece akış-enjeksiyon analizinde değil diğer sürekli-akış analiz sistemlerinde de kullanılmaktadır. Şekil 6.2. de tipik peristaltik pompa çeşitli bileşenleriyle beraber gösterilmiştir. Böyle pompaların çok yönlü kullanılmasının altında paralel pompa tüpleri sayesinde çok kanallı özellik sunmaları yatmaktadır. Bunların dezavantajları yüksek titreşimlerinin olması, uzun sürede akış-oranının kararsızlığı, pompa tüpleriyle ilgili olarak 300 saatlik çalışma süresine sahip olmaları, çoğu organik çözücüye ve kuvvetli asitlere olan dirençleridir. Lakin bütün bu olumsuzluklara rağmen pompalar düzenli kullanıldıklarında kabul edilebilir bir performans ortaya koyabilirler.



Şekil 6.2. Peristaltik Pompa, B: sıkıştırma noktası, C: tüp uçları, S: silindir, T: tüp

İtme kuvveti sağlayan bir alet akış-enjeksiyon analizinin kalbi olarak görüldüğünden onun doğru kullanımı bütün sistemin performansı açısından birinci derecede önceliğe sahiptir. Ama maalesef çok sık olarak peristaltik pompanın düzenli kullanımına önem verilmemektedir. Genel olarak peristaltik pompayı kullanırken şunlara dikkat edilmelidir;

- a) İyi bir performans sağlanabilmesi için tüplere uygun basınç sağlanmalıdır. Bunun için sıkıştırma ayarı silindirlerin üzerinde iyi yapılmalıdır.
- b) Pompa tüpleri uzun ömürlü olabilmeleri ve yumuşak bir işlem gerçekleştirebilmeleri için küçük miktarda silikon bir yağla yağlanmalıdır.
- c) Yeni ve kullanılmış pompa tüpleri veya çeşitli marka ve maddelerden yapılmış pompa tüpleri silindirlere beraber kullanılmamalıdır. Böyle bir kullanım basıncın sağlıklı bir şekilde kontrolünü gerçekleştiremez.
- d) Ticari pompa tüplerinde renk kodlarına dikkat edilmelidir.
- e) Bazı çözeltiler için uygun pompa tüpü çeşitleri kullanılmalıdır. PVC (Tygon) tüpler bazı organik çözeltiler için yeterli olmayabilir. Bunun için Solvaflex, Verdoprene, Marprene, Viton gibi geniş çözücü aralığındaki tüpler tercih edilmelidir.[58]

6.2.2. Enjeksiyon valfi

Numune enjeksiyonu akış-enjeksiyon analizinin köşe taşlarından olduğundan metodun gelişimi sırasında bu bileşene büyük önem verilmiştir. Akış-enjeksiyon analizinde kullanılan enjektörler çeşit ve performans bakımından HPLC’de bulunan enjektörlere benzemektedir. Enjeksiyon valfinin temel görevi, hareketli bir taşıyıcı akış içinde numunenin belirli bir hacminin kayıp olmadan sisteme girişinin sağlanmasıdır. Fakat bu işlem zamanla reaktifin numuneye enjeksiyonu, kolon kullanarak önzenginleştirmenin yapılması ve taşıyıcı tüpler ile akış yönünün değiştirilmesi gibi diğer görevler için geliştirilmiştir. Bugün, enjeksiyon valfleri akış-enjeksiyon atomik absorpsiyon spektrometresinde çok

fonksiyonlu, otomasyonun sağlandığı ve çözücü desteği gibi rutin amaçlar için kullanılır.

Başarılı bir analiz için, numune çözeltisinin bir puls veya bir sıvı damlası oluşturacak şekilde hızla enjekte edilmesi önemlidir; ayrıca enjeksiyonlar taşıyıcı akımın düzenini bozmamalıdır.

Akış-enjeksiyon analizinde genellikle 6 ve 8 uçlu döner valfler kullanılır. 6 uçlu döner valflerin dizaynı Şekil 6.3' de gösterilmiştir.



Şekil 6.3. 6 uçlu döner valf. D: dedektör, T: tüp, L:yükleme, A:atık, N: numune girişi

Burada döndürücünün üstünde 6 uç vardır. Bunlar numune girişinin olduğu çıkış, atık çıkışı, dedektöre giden kısım, taşıyıcı kısım ve numunenin iki uç arasında taşındığı kısımdır. Enjeksiyon valfini kullanarak istenilen kısım aktif hale getirilerek işlem yapılır. Akış-enjeksiyon atomik absorpsiyon spektrometresinde valfler basit amaçlar için kullanılabilir fakat on-line ayırma ve zenginleştirme gibi çok amaçlı işlemler için yeterli olmayabilir. [58]

6.2.3. Taşıyıcı boru ve bağlantılar

Akış-enjeksiyon analiz sisteminde taşıyıcı borular değişik bileşenler arasındaki bağlantıyı sağladığından dolayı temel bir görevi vardır. Genellikle akış-enjeksiyonda çözelti, akışkanın plastik borular içinde silindirlerle sıkıştırıldığı bir peristaltik pompayla sistem boyunca taşınır. Piyasada bugün çok çeşitli boyutlarda boru çeşitleri vardır. PTFE tüpleri 0.35-1.0 mm i.d.'ye sahip olup, inert ve yarı

saydam özelliklerinden dolayı sık kullanılırlar. Tüp duvarlarının sağlam olabilmeleri için 0.5 mm'den daha ince olmamalıdır. Çoğu analiz için 0.5-0.7 mm i.d.'ye sahip tüpler tavsiye edilir. Bu boyutlar boru içinde oluşabilecek iç direnci en aza indirmek için yeterlidir. 1 mm'den daha büyük tüpler yüksek dilüsyon faktörleri veya gaz geçen sistemlerde kullanılırlar. Tüp boyutları sistemin kusursuz çalışması ve numunenin dağılımının gerçekleşmesi için diğer bileşenlerle uygun olmalıdır.

6.3. Akış-Enjeksiyonun Uygulamaları

Akış-enjeksiyon uygulamalarının ilk olarak literatürde yer aldığı 1974-1975 yıllarından bugüne akış-enjeksiyon sistemleri kullanılarak çevresel ve biyolojik numunelerde çok sayıda araştırma gerçekleştirilmiştir. Özellikle 1985 yılından sonra Fang [60], Tsalev [61], Zagatto [62] gibi araştırmacıların katkısıyla akış-enjeksiyon analiziyle ilgili yayınlarda hızlı bir artış olmuştur. Çevre araştırmalarında özenleştirilme yapılan bu çalışmaları incelediğimiz zaman %14 Pb, %14 Cu, %10 Cd gibi oranlarla bu elementler ön sıralarda yer almaktadır. Ayırma ve zenginleştirme işlemlerinin gerçekleşmesi için akış-enjeksiyon ile uyumlu katı-faz, sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemleri uygulanmıştır. Ayrıca akış-enjeksiyonun atomik absorpsiyon, indüktif-eşleşmiş plazma, likit ve gaz kromatografisi gibi tayin cihazları ile ultrasonik ve mikrodalga gibi yakma sistemleri üzerine metotlar geliştirilmiştir. Bazı örnek çalışmalara Tablo 6.1' de yer verilmiştir.

Numune	Analit	Kolon	Eluent	Zenginleştirme Faktörü	Teknik	RSD(%)	Teşhis Limiti($\mu\text{g}/\text{L}$)	Referans
Saç,Çay, Şeftali Yaprağı	Co	C ₁₈	Etanol	40	FAAS	2.4	3	63
Doğal, Deniz Suyu	Cr(III),Ni	IDAEC reçinesi	2M HCl/HNO ₃	250	ICP-AES	0.05-0.14	0.8-0.9	64
Biyolojik, Çevre	Zn,Cd,Cu,Pb	C ₁₈	Metanol	35	FAAS	1-3	0.5,0.8, 1.4,10	65,66,67
Mineral,Süt	Pb	Aktif Karbon	IBMK	50	FAAS	3	0.01	68
Sular	Se(IV),Se(VI)	Alumina	2M NH ₃	-	HG-AAS	-	6	69
Biyolojik Dokular, İdrar	Cd,Cu	C ₁₈	Metanol, 1M HNO ₃ ,	26-14	FAAS	4-2.3	0.15, 0.2	70
Doğal, Deniz Suyu	Cu,Cd,Pb	8- hidroksikinolin	2M HCl	25-31	FAAS	1.2-1.8	-	71
Sular	Pb,Cd,Cu,Zn	Şelaks-100	2M HCl	50-105	FAAS	-	0.07,0.03,0.5,0.05	72
Kaya	Pd	Aktif Karbon	1M HNO ₃	150	FAAS	3.9	0,3	73
Sular, Yağmur	Cd,Cu,Pb,Zn	CPPI şelatlayıcı reçine	2M HNO ₃	35-55	ICP-AES	0.05,0.8,0.6,0.1	3-5	74

Tablo 6.1. Akış-enjeksiyon ile yapılan analizler

Numune	Analit	Kolon	Eluent	Zenginleştirme Faktörü	Teknik	RSD(%)	Teşhis Limiti($\mu\text{gr/L}$)	Referans
Biyolojik	Cu,Cd	Muromak A-1	1M HCl 8M HNO ₃	20,25	ICP-AES	1.5,0.05	3.5,2.2	75,76
Deniz Suyu	Co	Modifiye Alumina	0.1 M NaOH	300	FAAS	2.3	0.44	77
Musluk Suyu	Cd,Co,Cu, Mn,Pb	Şelaks-100	2M HNO ₃	10-30	ICP-AES	-	6	78,79
Deniz Suyu	Mn,Co,Cu, Zn,Pb	IDA reçinesi	2M HNO ₃	-	ICP-MS	2.3-6.9	-	80
Sediment	Mn,Co,Cu, Zn,Cd	8-hidroksikinolin	2M HNO ₃	-	ICP-MS	<3		81
Biyolojik	As,Cr,Se,V	Alumina	1M HNO ₃	100	ICP-MS	3-4	9,6,65,1.2	82
Atık Su	Au	Amberlite A-26	0.05 M KCN	40-50	ICP-AES	0.8-1.7	1.2-3.5	83
Yağ Ekstraktı	Se(IV)	D-201 Anyonik	1M HCl	15	HG-AAS	1.1	2	84
Su	Pt	Alumina	2M NH ₄ OH	600	ICP-MS	4	2 ng/l	85

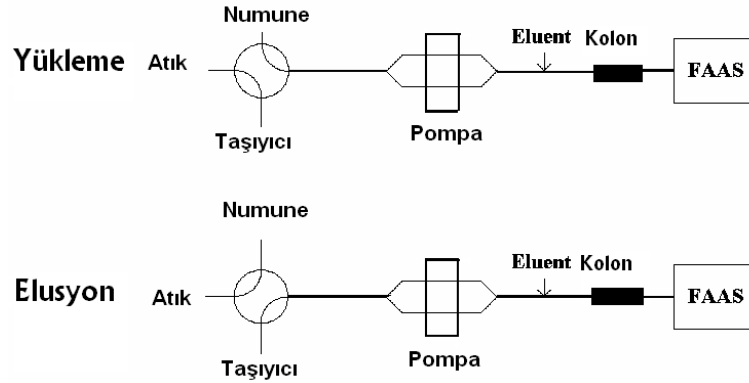
Tablo 6.1. Akış-enjeksiyon ile yapılan analizler(Devam)

7. DENEYSEL BÖLÜM

7.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Absorbans ölçümleri için Unicam Model 929 AA alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılmıştır. Enstrümental parametreler üretici firma önerilerine göre ayarlanmış olup sırasıyla dalga boyu; 217.1 nm, slit aralığı 0.5 olup alev tipi olarak da asetilen-hava karışımı kullanılmıştır. Spektrometre sürekli mod (continue mode) halinde çalıştırılmış ve pik yüksekliği ölçülmüştür.

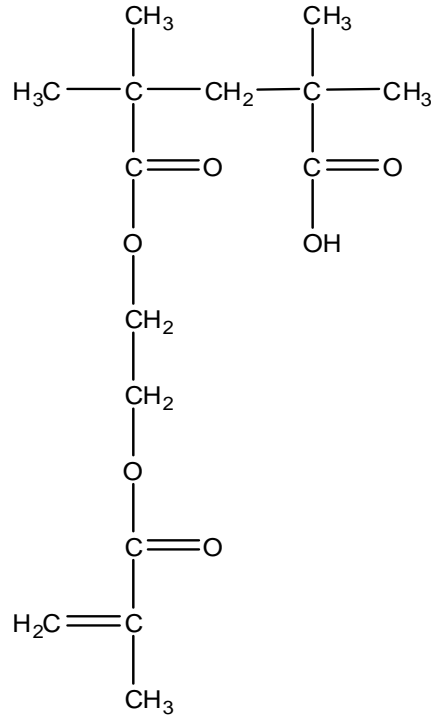
pH ölçümleri için Orion 720A model pH-metre kullanılmıştır.



Şekil 7.1. Akış-enjeksiyon (FI) sisteminin şematik gösterimi

Şekil 7.1. de görüldüğü gibi sistemde iki-pozisyonlu valf (musluk), Ismatec peristaltik pompa ve altılı döner enjeksiyon valfi ve hepsini birbirine bağlayan Tygon tüpler kullanılmıştır. Bağlantıyı sağlayan PTFE tüplerinin çapı 0.8 mm'dir. Peristaltik pompa için kırmızı-beyaz (1.14 mm çapında) Tygon tüp kullanılmıştır.

KFE (katı faz ekstraksiyon) kolonu hazırlamak için 2mm çapında ve 6 cm uzunluğunda cam tüp kullanılmıştır. İçine öğütülerek tanecik boyutu küçültülmüş EGDMA-MA polimerinden 0.106 g tartılıp iki ucuna pamuk tıkamak suretiyle doldurulmuştur (Şekil 7.2).



Şekil 7.2. Cam kolon ve EGDMA-MA

Kolon doldurulduktan sonra dolu kısmın uzunluğu 5 cm' dir. Doldurma işleminde polimer önce metanol, 1.0 M HNO₃, 1.0 M NaOH ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Kolon altı-dönerli enjeksiyon valfi ve spektrometre arasına yerleştirilmiştir.

Kolon kullanılmadığı durumlarda her türlü tıkanmalardan kaçınmak amacıyla içi su doldurularak bırakılmıştır.

7.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Numuneler

Kullanılan bütün kimyasallar analitiksel safsızlıktadır. Deneylerde 1000 mg/kg lık standart stok Pb (II) çözeltisi (% 5 HNO₃ içerisinde, J.Matthey) kullanılmıştır. Çalışma çözeltileri deiyonize su ile seyreltilerek günlük hazırlanmıştır.

Eluent olarak kullanılan hidroklorik asit (% 37 HCl, Merck) ve nitrik asit (% 65 HNO₃, Merck) çözeltileri, uygun miktarda alınarak de-iyonize su içinde hazırlanmıştır.

Su numuneleri Tunca nehrinden alınmış ve asitle yıkanmış polietilen kaplar içinde muhafaza edilmiştir. Numuneler ilk önce adi süzgeç kağıdı ile daha sonra 045µm gözenek boyutlu süzgeç kağıdı ile tekrar süzölmüş ve asitlendirilmiştir.

7.3. Kullanılan Metot

Özenginleştirme işleminin gerçekleştirilmesi için iki önemli basamak vardır. Bunlardan ilki loading denilen analitin adsorplayıcı üzerinde alıkonması işlemi ve ikinci adımda elusyon denilen alıkonulan analitin kolondan ayrılması işlemidir. Fakat bunların optimum şartlar altında gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

pH' nın alıkonmaya etkisi, numune akış-hızı, eluent tipi, eluent hacmi, eluent akış-hızı ve numune hacmi optimum şartlar olarak araştırılmıştır.

Numune pH' sının alıkonmaya etkisiniaraştırmak amacıyla değişik pH'larda (pH= 2, 4, 6, 8, 10) 10 mL, 1 ppm kurşun çözeltileri kullanılmıştır.

Numune akış hızı (loading flow-rate) 2-5.5 mL/dk arasında tutularak EGDMA-MA kolonu üzerinde kurşunun alıkonması araştırılmıştır.

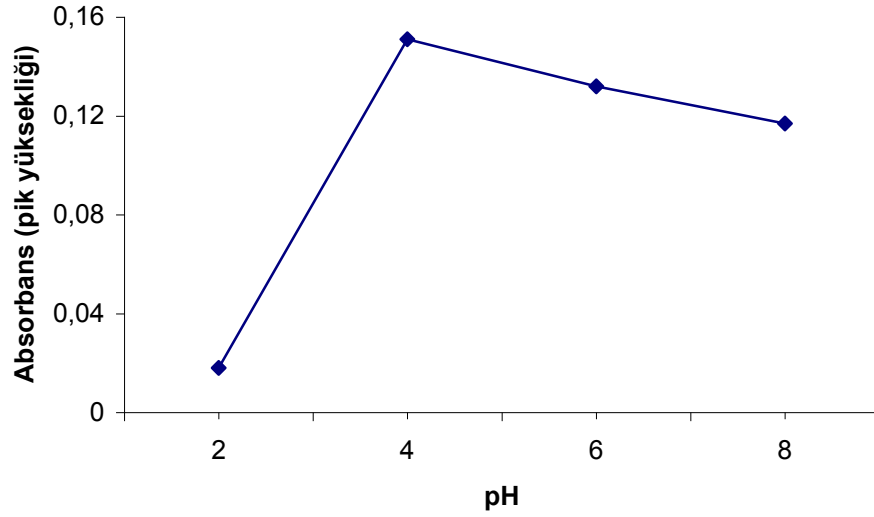
EGDMA-MA kolonu üzerinde alıkonulan kurşunun elue edilebilmesi için 1.0 M, 2.0 M, 3.0 M, 4.0 M, 5.0 M nitrik asit ve 2.0 M ve 5.0 M hidroklorik asit çözeltileri kullanılmıştır. Alıkonulan kurşunun tamamen elue edilmesi 4.0 M HNO₃ ile gerçekleştirilmiştir. Eluent hacmi çalışmaları için 0.25 µL, 115 µL, 288 µL, 500 µL ve 1000 µL' lik değişik hacimde bağlantı tüpleri (loop) kullanılarak araştırılmıştır. Eluent akış-hızı çalışmaları için kolon üzerinde alıkonulan kurşun 4 M nitrik asitle (500µL) değişik akış hızlarında (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 rpm' de) elue edilmiştir.

Kalibrasyon çalışmaları için 15, 20, 25 µg/L standart kurşun çözeltilerinden 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000' er mL kullanılmıştır. Absorbans ölçümleri için pik yükseklik sinyalleri ölçülmüş ve her defasında üç ölçüm yapılmıştır.

Spike çalışmaları için 1000 mL'lik Tunca nehri su numuneleri 20 µg/L kurşun ile spike yapılarak analiz gerçekleştirilmiştir.

8. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

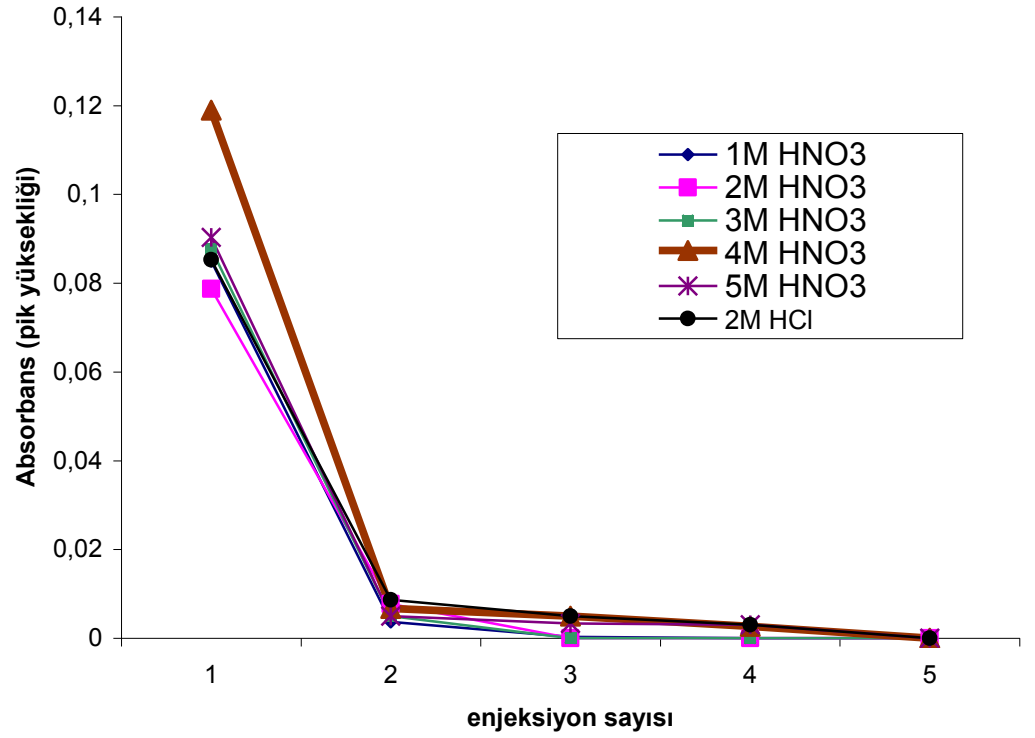
EGDMA-MA üzerinde kurşunun alıkonmasına pH'nın etkisi Şekil 8.1` de verilmiştir (10 µg standart kurşun çözeltisi). Maksimum sinyal pH: 4` de gözlenmiştir. Bu nedenle sonraki çalışmalar pH: 4`de ayarlanarak yapılmıştır.



Şekil 8.1. EGDMA-MA üzerinde Pb' nun alıkonmasına pH' nın etkisi

(10 mL 1.0 mg/L Pb, EGDMA-MA 106 mg; Numune akış hızı 20 rpm; 45 sn; Eluent 500 µL 4.0 M HNO₃ yaklaşık 20 rpm.)

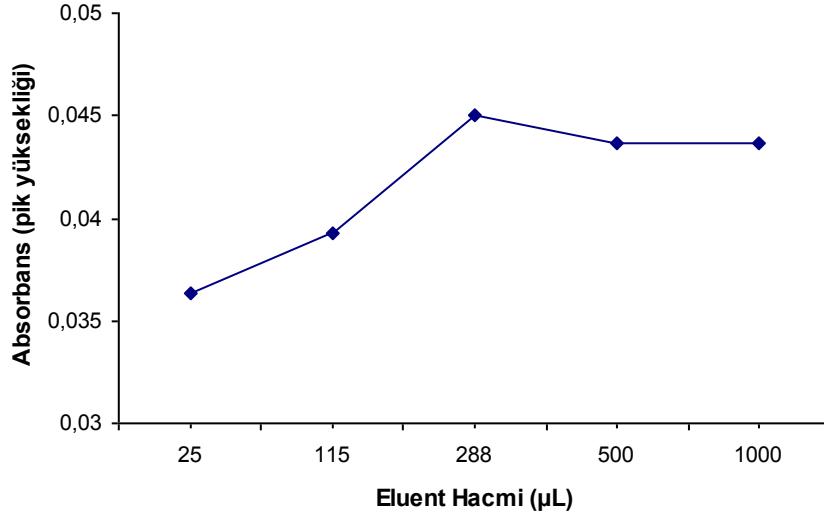
EGDMA-MA kolunu üzerinde alıkonulan kurşunun elue edilmesi için değişik konsantrasyonda nitrik asit ve hidroklorik asit kullanılmıştır. Değişik konsantrasyonlarda değişik eluentlerle yapılan çalışmalara ait sonuçlar Şekil 8.2.' de verilmiştir. Şekil 8.2.' den de görüldüğü gibi maksimum pik yükseklik sinyali 4.0 M HNO₃ ile elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda elusyon çözeltisi olarak 4.0 M HNO₃ kullanılmıştır.



Şekil 8.2. Eluent tipinin belirlenmesi

(5 mL 1.0 mg/L Pb; EGDMA-MA 106 mg; pH=4; Numune akış hızı 20 rpm; 45 sn; Eluent 500 µL yaklaşık 20 rpm.)

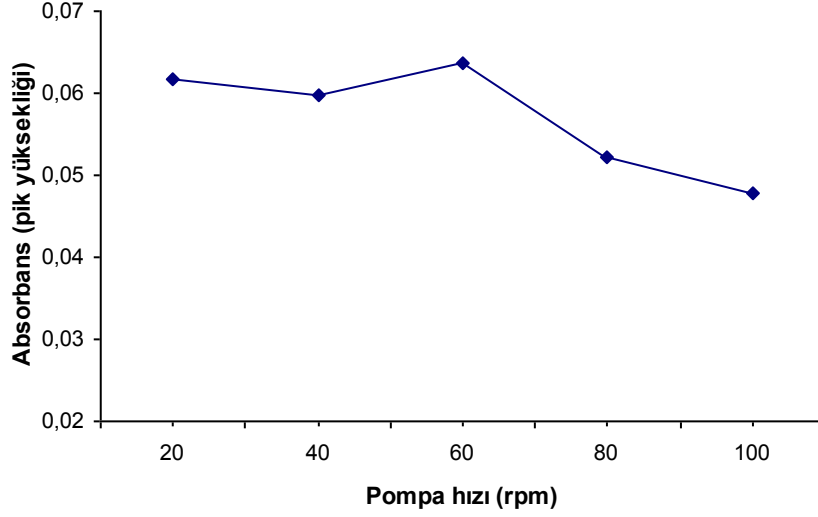
Eluent tipi belirlendikten sonra eluent hacmi çalışmaları yapılmıştır. Bunun için değişik hacimde 4.0 M HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır (Şekil 8.3). Şekilden görüldüğü gibi en uygun eluent hacmi 500µL' dir. Düşük hacimlerde tam olmayan elusyon nedeniyle absorban yükseklikleri çok düşmektedir. Daha yüksek elusyon hacimlerinde ise absorban sabit değere ulaştığı için bundan sonraki çalışmalarda eluent hacmi 500µL kullanılarak devam edilmiştir.



Şekil 8.3. Eluent hacminin belirlenmesi

(5 mL 1.0 mg/L Pb; EGDMA-MA 106 mg; pH=4; Numune akış hızı 20 rpm; 45 sn; eluent 4.0 M HNO₃ yaklaşık 20 rpm.)

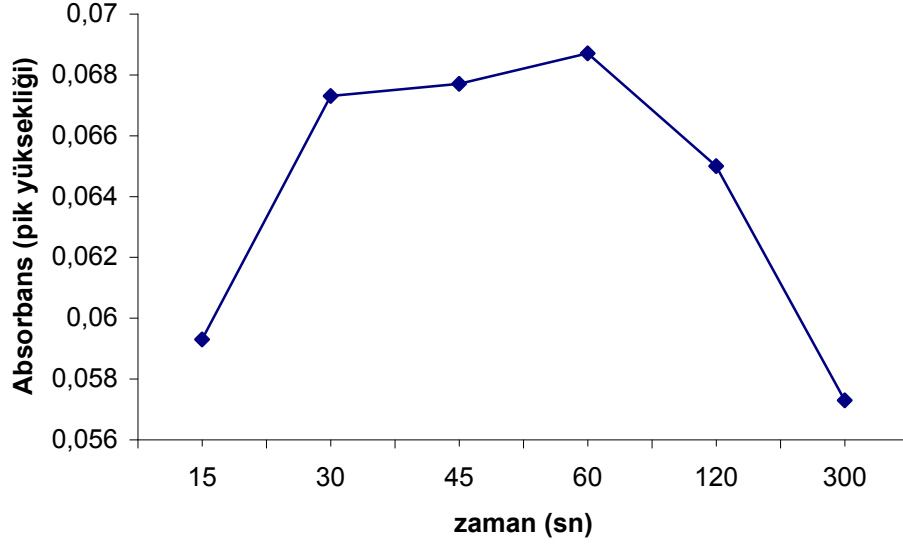
Eluent akış hızı etkisi Şekil 8.4`de verilmiştir. Maksimum sinyal pompa hızı 20-60 rpm de elde edilmiştir. Daha yüksek elüsyon akış hızlarında kurşuna ait absorbans sinyalleri ve nebulizer verimliliği düşmektedir. Bu da kurşunun tam olmayan elüsyonuna neden olmaktadır.



Şekil 8.4. Eluent akış hızının belirlenmesi

(5 mL 1.0 mg/L Pb; EGDMA-MA 106 mg; pH=4; Numune akış hızı 20 rpm; 45 sn; Eluent 500 µL 4.0 M HNO₃.)

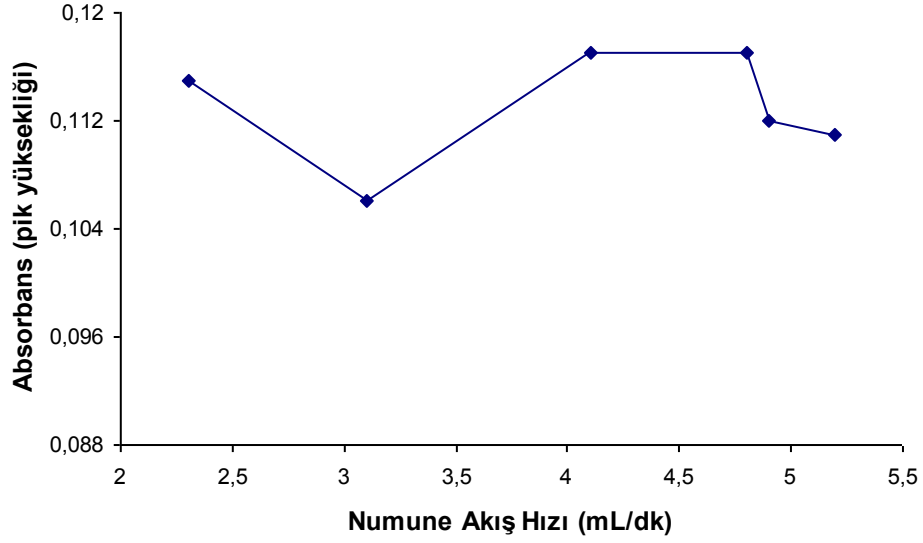
Kolonun su ile yıkama süreleri Şekil 8.5 de verilmiştir. Burada 60 sn hariç diğer bütün yıkama sürelerinde absorbans ölçümleri düşüktür. Bundan sonraki çalışmalarda yıkama süresi 60 sn olarak devam edecektir.



Şekil 8.5. Kolon yıkama süresinin belirlenmesi

(5 mL 1.0 mg/L Pb; EGDMA-MA 106 mg; pH=4, Numune akış hızı 20 rpm; Eluent 500 µL 4.0 M HNO₃, 40 rpm.)

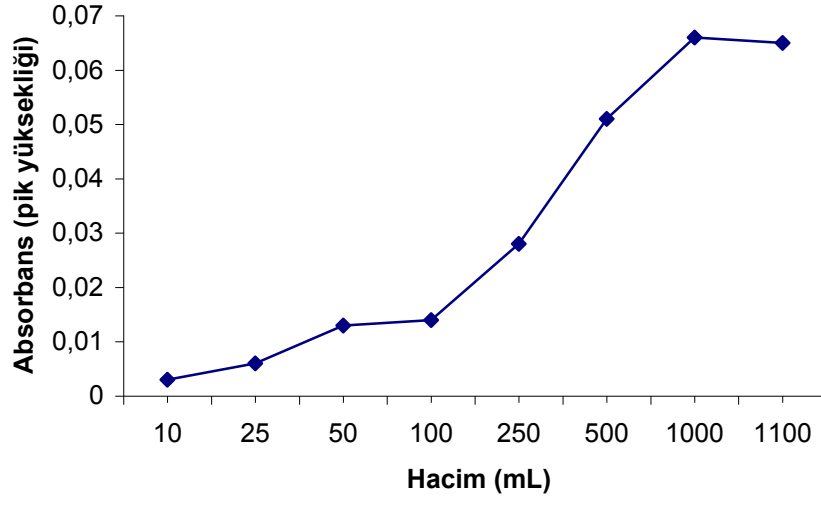
Numune akış hızı Şekil 8.6.' da verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi numune akış hızı düşürüldüğünde absorbans değerleri de düşmektedir ve yüksek akış hızlarında (5 mL/dk) da absorbans yükseklikleri düşmektedir. Bu nedenle numune akış hızı ortalamanın üstünde bir hızda; 4.9 mL/dk olarak belirlenmiştir.



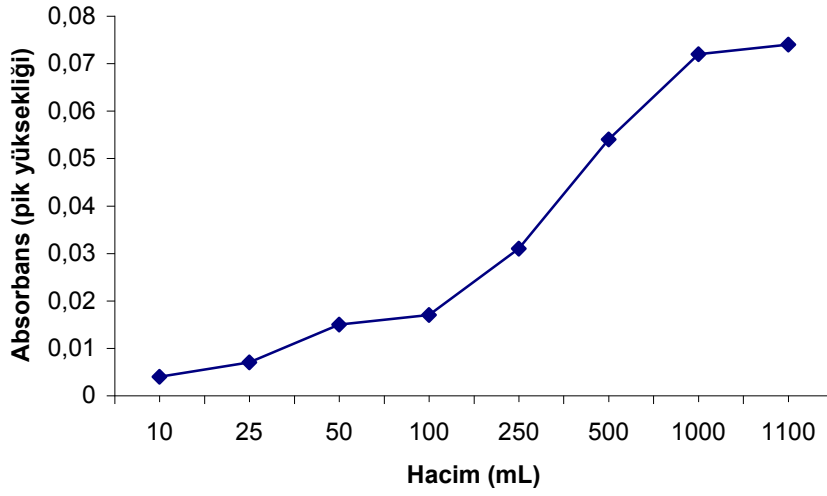
Şekil 8.6. Numune akış hızının belirlenmesi

(10 mL 1.0 mg/L Pb; EGDMA-MA 106 mg; pH=4; 60 sn; Eluent 500 µL 4.0 M HNO₃, 40 rpm.)

Kalibrasyon çalışmaları için 10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 mL'lik 15, 20, 25 µg/L konsantrasyonlarında kurşun çözeltileri kullanılmıştır. 15, 20 ve 25 µg/L konsantrasyonunda 10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 mL'lik kurşun çözeltilerinin zenginleştirilmesine ait grafikler Şekil 8.7, Şekil 8.8 ve Şekil 8.9' da verilmiştir.

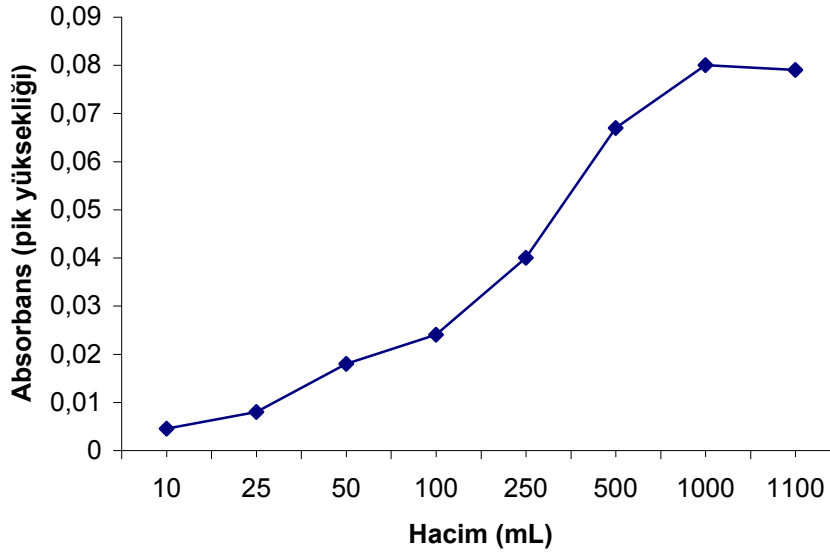


Şekil 8.7. 15 µg/L kurşunun 10-1000 mL hacimlerinde zenginleştirilmesi
(15 µg/L Pb; EGDMA-MA 106 mg ; pH=4; Numune akış hızı 4.9 mL/dk;
Eluent 500 µL 4.0 M HNO₃ ; 40 rpm.)



Şekil 8.8. 20 µg/L kurşunun 10-1000 mL hacimlerinde zenginleştirilmesi

(20 µg/L Pb; EGDMA-MA 106 mg; pH=4; Numune akış hızı 4.9 mL/dk; Eluent 500 µL 4.0 M HNO₃; 40 rpm.)



Şekil 8.9. 25 µg/L kurşunun 10-1000 mL hacimlerinde zenginleştirilmesi

(25 µg/L Pb; EGDMA-MA 106 mg; pH=4; Numune akış hızı 4.9 mL/dk Eluent 500 µL 4.0 M HNO₃; 40 rpm.)

Grafiklerden de görüldüğü gibi 500 mL' den sonra zenginleştirmede pik yüksekliklerinin aynı olduğu görülmüştür.

Bu zenginleştirme grafikleri kullanılarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Kalibrasyon denklemi $A=0.007[Pb(\mu\text{g/l})]+0.0587$ ' dir. Bu denklemde A, pik yüksekliğini göstermektedir. Kalibrasyon katsayısı (n=3) 0.9932 olarak bulunmuştur.

Kalibrasyon denklemi bulunduktan sonra nehir suyu örnekleri (Tunca Nehri) analiz edilmiştir. Su örneklerinin analizi Tablo 8.1' de verilmiştir. 20 $\mu\text{g/L}$ ile spike yapılmış kurşunun recovery değeri % 106 olarak bulunmuştur.

Tablo 8.1. 20 $\mu\text{g/L}$ kurşun ile spike yapılan nehir suyu numunesinin analizi (EGDMA-MA:106 mg; pH=4; Numune akış hızı 4.9 mL/dk; Numune hacmi 500 mL; Eluent 500 μL 4.0 M HNO_3 ; 40 rpm.)

Numune	İlave edilen Pb (20 $\mu\text{g/L}$)	Bulunan Pb ($\mu\text{g/L}$)	Recovery
Nehir suyu	0	ND	106
	20	22 \pm 2	

Tablodan görüldüğü gibi akış enjeksiyon yöntemi-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak EGDMA-MA üzerinde kurşunun önzenginleştirilmesi başarı ile sağlanmıştır.

Akış enjeksiyon-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak numune akış hızı artırılarak zamandan tasarruf edilerek zenginleştirme işlemi kısa zamanda yapılabilmektedir. Eluent hacmi 500 μL ' ye kadar düşürülerek kullanılan kimyasal madde miktarı azaltılmış, önzenginleştirme faktörü 1000' e kadar artırılmıştır. Bu metot ile hem madde hem de hız bakımından avantaj sağlamanın yanında diğer elementlerden dolayı oluşabilecek girişimlerin etkisi de minimuma indirgenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Maria das Graças A. Korn, Jailson B.de Andrade, Djane S.de Jesus, Valfredo A. Lemos, *Talanta* 69, 2006,16-24.
2. Welz., B., Sperling M., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd Revised Ed., Wiley-VCH, 1999, 149, 516.
3. Issaq, H.J., W.L. Zielinski, *Anal Chem.* 46/9, 1974, 1328-1329.
4. Pacer, R.A., J. Weber, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 129/1,1989.181-190.
5. Wang, S.T., F. Peter, *J. Anal. Toxicol.* 9, 1985, 85-88.
6. Subramanian, K.J., J.C. Meranger, J. Connor, *J. Anal. Toxicol.*7/1, 1983,15-19.
7. Meranger, J.C., B.R. Hollobone, G.A. Blanchette, *J. Anal Toxicol.*5/1, 1981,33-41.
8. Moore, M.R., P.A. Merdeith, *Clin. Chim. Acta* 75,1977, 167-170.
9. Quevauviller, Ph, Y. Wang, A.B. Turnbull, W.M.R. Dirkx, R.M. Harrison, F.C. Adams, *Appl. Organomet. Chem.* 9, 1995, 89-93.
10. Cleuvenbergen, R.J.A. Van, W. Dirkx, Ph. Quevauviller, F.C. Adams, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 47, 1992, 21-32.
11. Nygren, O., *Appl. Organomet. Chem.* 8, 1994, 601-605.
12. Baxter, D.C., W. Frech, *Pure Appl. Chem.* 67/4, 1995,615-648.
13. C. Eloi, J.D. Robertson, V. Majidi, *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 1993, 217.
14. El- Sayed, A.B., N.E. Amine, S.H. Abd El-Haleem, M.F. El-Shahat, *Anal. Chim. Acta* 165/11, 1984, 113-119.
15. Z.L. Fang, *Flow Injection Separation and Preconcentration*, VCH/Weinheim, 1993.
16. V. Kuban, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 22,1991, 477.
17. A-4 Lauri H.J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry, 1992.
18. Zeev B. Alfassi, *Determination of Trace Elements*, VCH, 1994.
19. Bakırcıoğlu Y., *Doktora Tezi*, 2000,17-40.
20. Kirkbright, G.F., *Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy*, 1974, New York, 637.
21. Bricker, J.L., *Anal. Chem.*, 1980, 52, 492.
22. Werner, W., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1975, 276, 103.
23. Melnick, L.M. et al., *Determination of Gaseous Elements in Metals*, New York, Wiley, 1974.
24. Grallath, E., *Mikrochim. Acta.*, 1978, 11, 547.
25. Sakamoto, T. et al., *Bunseki Kagaku*, 1975, 24, 457.
26. Miyazaki, A. Et.al., *Anal. Chim. Acta.*, 1977, 90, 119.
27. Terada, K. et al., *Talanta*, 1975, 22, 41.
28. Terada, K. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1977, 50, 396.
29. V.Camel, *Spectrochimica Acta Part B* 58,2003 1177-1233.
30. I. Liska, *J. Chromatogr. A* 885,2000, 3.
31. C.F. Poole, *Encyclopedia of Separation Science*,3, Academic Press, 2000,1405.
32. M.Chikuma,M.Nakayama, T.Itoh, H.Tanaka, K.Itoh, *Talanta*27, 1980,807.
33. K.Kilian, K.Pyrzynska, *Fresenius J.Anal. Chem.* 371, 2001, 1076.
34. R. Van Grieken, *Anal.Chim. Acta* 143 1982, 3.

35. R.E. Majors, LG-GC 4, 1989, 972.
36. R.E. Sturgeon, S.S. Berman, A.Desaulniers, D.S. Russell, Talanta 27, 1980,85
37. O.Abollino, E. Metasti, V.Porta, C.Sarzanini, Anal. Chem. 62, 1990, 21.
38. S.Saraçoğlu, L.Elçi, Anal. Chim. Acta 452, 2002.
39. M.Kumar, D.P.S. Rathore, A.K. Singh, Fresenius J. Anal. Chem. 370, 2001, 377.
40. R.Saxena, A.K. Singh, D.P.S. Rathore, Analyst 120, 1995, 403.
41. P.K. Tewari, A.K. Singh, Talanta 56, 2002, 735.
42. A. Ramesh, K.R. Mohan, K.Seshaiah, Talanta 57, 2002,243.
43. M.E.Malla, M.B. Alvarez, D.A. Batistoni, Talanta 57, 2002, 277.
44. R. Compano, R. Ferrer, J. Guiteras, M.D. Prat, Analyst 119, 1994, 1225.
45. S. P. Quinaia, J.B.B. Da Silva, M.C.E. Rollemberg, A.J. Curtius, Talanta 54, 2001,687.
46. G. A. Zachariadis, A.N. Anthemidis, P.G. Bettas, J.A. Stratis, Talanta 57, 2002,919.
47. R. Lima K.C. Leandro, R.E. Santelli, Talanta 43, 1996, 977.
48. T.Ferri, E.Cardarelli, B.M. Petronio, Talanta 36, 1989, 513.
49. P.K. Tewari, A.K. Singh, Talanta 56, 2002, 735.
50. P.Sooksamiti, H.Geckeis, K.Grudpan, Analyst 121,1996 1413.
51. Skoog, D.A., Holler,F. J., Nieman T.A., Enstrümental Analiz İlkeleri,5th. Ed.,Bilim Yay. 1997.
52. Skoog West Holler, Analitik Kimya C.II, Bilim Yay.1999.
53. Welz, B.,Atomik Absorption Spectrometry, Second Ed. VCH, 1985,19-349.
54. IUPAC, Spectrochim. Acta, Part B 33, 1978, 247-269.
55. Newstead, R.A., Price, W.J., Whiteside, P.J.,Prog. Analyt. Atom. Spectrosc., 1978, 1,267.
56. Yıldız A. Ve Genç, Ö. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üni. Yay.,1993.
57. Skoog, D.A., Principles of Instrumental Analysis, 3rd Ed., CBS College Publ.,1985, 271-273.
58. Fang,Z.,'Flow İnjektion Atomik Absorption Spectrometry', 1995.
59. Alfredo Sanz-Medel, Flow Analysis with Atomic Spectrometric Detectors, 1999,13-33.
60. Fang, Z., Xu, S., Wang, X.and Zhang, S., Anal. Chim. Acta, 1986,179,325
61. Tsalev, D., J. Anal. At. Spectrom., 1994, 9, 405.
62. Zagatto, E.A.G., Krug, F.J.,Bergamin, H., jun and Joergensen, S.S., Pract. Spectrosc., 1989, 7, 225.
63. Fang, Z.Anal.Chim.Acta,1995,316,329.
64. Gao, H.-w., Can.J.Appl.Spectrosc., 1994, 39, 132.
65. Van-Mol, W. and Adams , F., Anal. Chim. Acta, 1995, 309, 395.
66. Van-Mol, W.and Adams , F., Anal. Chim. Acta, 1994, 293,251.
67. Van-Mol, W.and Adams , F., Anal. Chim. Acta, 1994, 285, 33.
68. Gallego, M. And Valcarcel, M., Talanta, 1995, 42,211.
69. Larraya, A., Cobo-Fernandez, M. G., Palacio , M.A. and Camara .,C., Fresenius J.Anal.Chem., 1994, 350.
70. Sperling, M.and Welz ,B., Fresenius J.Anal Chim. Acta, 1984, 164, 23.
71. Welz, B.,J.Anal .At.Spectrom., 1984, 4, 543.
72. S.D.,Christian, G.D and J.Ruzicka, Can.J. Spectrosc., 1985, 57, 21.

73. Zheng, C.-s and Yun, G.-z., *Talanta*, 1995, 42, 921.
74. Yang, C.-l., Zhuang, Z.-x., Wang, X.-r., Qin, S.-d. and Yang, P.-y., *At. Spectrosc.*, 1994, 15, 135.
75. Murakami, K., Nakata, F., Sunahara, H., Kiboku, M. and Matsuo, H., *Anal. Sci.*, 1987, 3.
76. Matsuo, H., Okamoto, K. and Ikeda, M., *Anal. Chim. Acta*, 1986, 181, 271.
77. Trojanowicz, M. and Pyrzyńska, K., *Anal. Chim. Acta*, 1994, 287, 247.
78. Christian, G.D. and J. Ruzicka, *Can. J. Spectrosc.*, 1985, 30, 144.
79. Christian, G.D. and J. Ruzicka, *Anal. Chem.*, 1985, 57, 21.
80. Bloxham, M.J., Hill, S.J. and Worsfold, P.J., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, 9, 935.
81. Nelms, S.M., Greenway, G.M. and Hutton, R.C., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, 10, 929.
82. Ebdon, L., Fisher, A.S., Worsfold, P.J., Crews, H. and Baxter, M., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, 8, 691.
83. Gomez, M.M. and McLeod, C.W., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, 8, 461.
84. Fang, Z.-l., Zhu, Z.-h., Zhang, S.-c., Xu, S.-k., Guo, L. and Sun, L.-j., *Anal. Chim. Acta*, 1988, 214, 41.
85. Hidalgo, M.M., Gomez, M.M. and Palacios, M.A., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 354, 420.

ÖZGEÇMİŞ

Muhammet KUŞCU

11.04.1981 Kahramanmaraş doğumluyum.

İlk ve orta eğitimi İstanbul'da tamamladım.

2004 yılında Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum.

3 yıldır Edirne İl Kontrol Lab. Müdürlüğünde çalışmaktayım.

Halen Mineral Analiz Lab. Şefliği görevini yürütmekteyim.

İLETİŞİM:

0542 5346187

sonkusc@hotmail.com