

**ALTIN, GÜMÜŞ VE PALLADYUMUN AMBERLİT XAD-16 İLE
ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ ARAŞTIRILMASI
VE ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ**

Adalet TUNÇELİ

76388

**DOKTORA TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 1998

ANKARA

76388

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANİSTON MERKEZİ**

Adalet TUNÇELİ tarafından hazırlanan ALTIN, GÜMÜŞ VE PALLADYUMUN AMBERLİT XAD-16 İLE ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ ARAŞTIRILMASI VE ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. A Rehber Türker

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.Güler SOMER



Üye : Prof.Dr.Mehmet DOĞAN



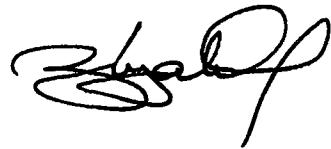
Üye : Prof.Dr.O.Yavuz ATAMAN



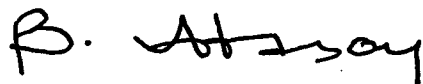
Üye : Prof.Dr.A.Rehber TÜRKER



Üye : Doç.Dr.Ziya KILIÇ



Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ESER ELEMENT ANALİZLERİ.....	7
2.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	8
2.1.1. Ekstraksiyon ile zenginleştirme.....	11
2.1.2. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme.....	12
2.1.3. Uçurma ile zenginleştirme.....	14
2.1.4. Elektrolitik zenginleştirme.....	15
2.1.5. İyon değiştirme.....	15
2.1.6. Adsorpsiyon ile zenginleştirme.....	16
2.1.6.1. Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi.....	18
2.1.6.2. Adsorplanan madde miktarı.....	19
2.1.6.3. Adsorpsiyon izotermi.....	20
2.1.6.4. Amberlit XAD kopolimerleri ile adsorpsiyon ve bu konuda yapılan Çalışmalar.....	28
3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS).....	32
3.1. Tarihçe.....	32
3.2. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları.....	35
3.3. Uyarılma Enerjisi ve Uyarılmış Atomların Sayısı.....	37
3.4. Spektral Hatların Seçimi.....	38
3.5. Absorpsiyon Hatlarının Genişliği.....	40
3.5.1. Doğal genişleme.....	40
3.5.2. Doppler genişlemesi.....	42
3.5.3. Basınç genişlemesi.....	43
3.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri.....	44
3.6.1. Işık kaynakları.....	47

3.6.1.1.	Oyuk katot lambaları.....	47
3.6.1.2.	Elektrotsuz boşalım lambaları.....	50
3.6.1.3.	Buhar boşalım lambaları.....	51
3.6.1.4.	Alev.....	51
3.6.1.5.	Sürekli ışık kaynakları.....	51
3.6.2.	Atomlaştırıcılar.....	52
3.6.2.1.	Alevli atomlaştırıcılar.....	52
3.6.2.2.	Alevsiz atomlaştırıcılar (Elektrotermal).....	58
3.6.3.	Monokromatör.....	62
3.6.4.	Dedektör.....	62
3.7.	AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler.....	63
3.7.1.	Duyarlık.....	63
3.7.2.	Doğruluk.....	64
3.7.3.	Kesinlik.....	64
3.7.4.	Gözlenebilme sınırı (L.O.D).....	65
3.7.5.	Tayin sınırı (L.O.Q).....	66
3.8.	Atomik Absorpsiyon ile Derişim Tayini.....	67
3.8.1.	Kalibrasyon grafiğı metodu.....	68
3.8.2.	Standard ekleme metodu.....	68
3.9.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler.....	69
3.9.1.	Kimyasal girişimler.....	70
3.9.2.	Fiziksel girişimler.....	71
3.9.3.	İyonlaşma girişimi.....	72
3.9.4.	Zemin girişimi.....	73
3.9.5.	Spektral girişimler.....	73
4.	DENEL KISIM.....	75
4.1.	Cihaz ve Malzemeler.....	75
4.1.1.	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi.....	75
4.1.2.	pH metre.....	75
4.1.3.	Adsorpsiyon kolonu.....	76
4.1.3.1.	Adsorpsiyon kolonunun hazırlanışı.....	76
4.2.	Reaktif çözeltiler ve hazırlanmaları.....	76
4.2.1.	Amberlit XAD – 16 kopolimeri.....	77
4.2.2.	Altın stok çözeltisi; 1000 mg/L.....	77
4.2.3.	Gümüş stok çözeltisi; 1000 mg/L.....	77
4.2.4.	Palladyum stok çözeltisi; 1000 mg/L.....	77
4.2.5.	Standard çözeltiler; 100 mg/L.....	77
4.2.6.	Demir stok çözeltisi; 10000 mg/L.....	78
4.2.7.	Bakır stok çözeltisi ; 10000 mg/L.....	78
4.2.8.	Nikel stok çözeltisi ; 10000 mg/L.....	78
4.2.9.	Sodyum stok çözeltisi ; 10000 mg/L.....	78
4.2.10.	Potasyum stok çözeltisi ; 10000 mg/L.....	78

4.2.11. Kalsiyum stok çözeltisi ; 10000 mg/L.....	79
4.2.12. Magnezyum stok çözeltisi ; 10000 mg/L.....	79
4.2.13. Hidroklorik asit çözeltisi ; 1 M.....	79
4.2.14. Potasyum iyodür çözeltisi ; 1 M (metanolde).....	79
4.2.15. Potasyum bromür çözeltisi ; 0,1 M (metanolde).....	79
4.2.16. Hidroiyodik asit çözeltisi ; 0,1 M	79
4.2.17. Hidroiyodik asit çözeltisi ; 0,1 M (metanolde).....	80
4.2.18. Amonyak çözeltisi ; 6 M.....	80
4.2.19. Nitrik asit çözeltisi ; 2 M.....	80
4.2.20. Potasyum siyanür çözeltisi ; 1 M.....	80
4.2.21. Potasyum tiyosiyanat çözeltisi ; 0,5 M.....	80
4.2.22. Potasyum bromür çözeltisi; 0,5 M (1 M nitrik asit çözeltisinde).....	81
4.2.23. Potasyum siyanür çözeltisi; 1 M (1 M nitrik asit çözeltisinde).....	81
4.2.24. Tiyoüre çözeltisi ; 0,5 M (1 M nitrik asit çözeltisinde).....	81
4.2.25. Sodyum tiyosülfat çözeltisi ; 1 M.....	81
4.2.26. Potasyum siyanür çözeltisi ; 0,5 M (1 M HCl çözeltisinde).....	81
4.2.27. Potasyum iyodür çözeltisi ; 5 M.....	81
4.2.28. Sodyum nitrit çözeltisi ; 1 M.....	82
4.2.29. Hidroklorik asit çözeltisi ; % 10 (v/v).....	82
4.2.30. EDTA (etilendiamintetraasetik asit çözeltisi) ; 0,25 M.....	82
4.2.31. Ditzon çözeltisi (1,5-difeniltiyokarbazon) çözeltisi; 0,005 M.....	82
4.2.32. Kalibrasyon çözeltileri.....	82
4.2.33. Sentetik numune çözeltileri.....	83
4.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama yöntemi.....	83
4.4. Deneyler ve Sonuçlar.....	84
4.4.1. Elusyon çözeltisi ve hidronyum iyonunun altının geri kazanma verimine etkisi.....	85
4.4.1.1. Elusyon çözeltisinin altının geri kazanma verimine etkisi.....	86
4.4.1.2. Hidronyum iyonunun altının geri kazanma verimine etkisi.....	87
4.4.1.3. Altın çalışmalarının sonuçları.....	89
4.4.2. Elusyon çözeltisi ve hidronyum iyonunun gümüşün geri Kazanma verimine etkisi.....	90
4.4.2.1. Elusyon çözeltisinin gümüşün geri kazanma verimine etkisi.....	90
4.4.2.2. Hidronyum iyonunun gümüşün geri kazanma verimine etkisi.....	92
4.4.2.3. Gümüş çalışmasının sonucu.....	93
4.4.3. Elusyon çözeltisi ve hidronyum iyonu konsantrasyonunun Palladyumun geri kazanma verimine etkisi.....	94
4.4.3.1. Elusyon çözeltisinin palladyumun geri kazanma verimine etkisi.....	95
4.4.3.2. Hidronyum iyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi.....	98
4.4.3.3. Palladyum çalışmasının sonucu.....	99
4.4.4. Numune çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi.....	100
4.4.5. Optimum şartlarda geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği.....	101
4.4.6. Numune hacmi veya analat konsantrasyonunun geri kazanma	

verimine etkisi.....	101
4.4.7. Model çözeltilerde gözlenebilme sınırları.....	102
4.4.8. Matriks etkisi.....	102
4.4.8.1. Altın tayininde diğer elementlerin etkisi.....	103
4.4.8.2. Gümüş tayininde diğer elementlerin etkisi.....	105
4.4.8.3. Palladyum tayininde diğer elementlerin etkisi.....	108
4.4.9. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasiteleri.....	114
4.4.10. Uygulama.....	119
4.4.10.1. Gerçek numunelerde altın tayini.....	119
4.4.10.2. Gerçek numunede gümüş tayini.....	121
4.4.10.3. Gerçek numunede palladyum tayini.....	123
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	126
KAYNAKLAR.....	141
EK.....	148
ÖZGEÇMİŞ.....	152

**ALTIN, GÜMÜŞ VE PALLADYUMUN AMBERLİT XAD-16 İLE
ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ ARAŞTIRILMASI
VE ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ
(Doktora Tezi)**

Adalet TUNÇELİ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 1998**

ÖZET

Bu çalışmada, Au, Ag ve Pd, Amberlit XAD-16 reçinesi içeren bir kolon kullanılarak zenginleştirilmiştir. pH, kompleksleştirici, elue edici çözelti cinsi ve konsantrasyonu, numune akış hızı ve numune hacmi gibi faktörlerin zenginleştirme verimine etkisi de araştırılmıştır. Deneysel olarak belirlenen optimum şartlarda Au, Ag ve Pd'un geri kazanma verimleri sırasıyla $\%(95,48 \pm 0,04)$, $\%(99,20 \pm 0,07)$ ve $\%(98,03 \pm 0,08)$ olarak elde edilmiştir. Reçinenin adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için Au, Ag ve Pd'un adsorpsiyon izotermi çalışılmış ve bağlanma denge sabitleri ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Metodun gerçek numunelere uygulanabilirliğini araştırmak için, Fe, Cu, Ni, Na, K, Ca ve Mg gibi bazı matriks elementlerinin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Matriks elementinin 1000 kat fazlasına kadar yeterli geri kazanma verimi elde edilmiştir. Önerilen metotlar Au, Ag ve Pd tayini için standard referans malzemeye (SRM) uygulanmıştır. Au, Ag ve Pd sırasıyla %3,5, %6,25 ve %5,68'lik bağıl hata ile tayin edilmiştir. Analiz elementlerinin gözlenebilme ve tayin sınırları da tayin edilmiştir.

Bilim Kodu : 405. 03. 01
Anahtar Kelimeler : Altın, gümüş, palladyum, zenginleştirme, Amberlit XAD-16, alevli AAS
Sayfa Adedi :152
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

**DETERMINATION OF GOLD, SILVER AND PALLADIUM BY
FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY AFTER
PRECONCENTRATION WITH AMBERLITE XAD-16 RESIN
(Ph. D.Thesis)**

Adalet TUNÇELİ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
JULY 1998**

ABSTRACT

In this study, Au, Ag and Pd have been preconcentrated by using a column containing Amberlite XAD-16 resin. The effect of the factors such as pH, complexing agent, the type and concentration of elution solutions, the flow rate and the volume of sample solution on the preconcentration efficiency have also been investigated. At optimum conditions determined experimentally, the recoveries of Au, Ag and Pd were found as to be $(95,48 \pm 0,04)\%$, $(99,20 \pm 0,07)\%$ and $(98,03 \pm 0,08)$ respectively. For the determination of the adsorption behaviour of the resin, the adsorption isotherms of Au, Ag and Pd have been studied and the binding equilibrium constants and the adsorption capacities have been calculated. In order to investigate the applicability of the method to real samples, the effect of some matrix elements such as Fe, Cu, Ni, Na, K, Ca and Mg on the recovery have been investigated. Sufficient recovery has been obtained up to 1000 fold excess of matrix elements. The proposed methods have been applied for the determination of Au, Ag and Pd on the standard referans material (SRM). Au, Ag and Pd have been determined with the relative errors 3,5%, 6,25% and 5,68% respectively. The detection and quantitation limits of the analytes have been also determined.

Science code : 405. 03. 01

Key Words : Gold, silver, palladium, preconcentration, Amberlite XAD-16, FAAS

Page number :152

Adviser : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım için tez yöneticiliğini kabul ederek, tezin hazırlanmasında bilgi, tecrübe ve yardımlarından sürekli olarak faydalandığım hocam Sayın Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER'e , tez çalışmalarını yapmam için teşviklerini ve yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Güler SOMER'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında kullandığım altın, gümüş ve palladyum oyuk katot lambalarının temininde bize destek olan Türkiye Atom Enerjisi Kurumuna (TAEK) teşekkür ederim.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Amberlit XAD kopolimerlerinin özellikleri.....	29
Çizelge 3.1. N_i/N_0 oranının sıcaklık ve uyarılma enerjisi ile değişimi.....	38
Çizelge 3.2. Bazı alev türlerinin sıcaklıkları ve yanma hızları.....	53
Çizelge 3.3. Alev ve grafit fırının karşılaştırılması.....	61
Çizelge 4.1. Çalışılan elementler için aletsel parametreler.....	75
Çizelge 4.2. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun altının geri kazanma verimine etkisi.....	86
Çizelge 4.3. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun altının geri kazanma verimine etkisi.....	87
Çizelge 4.4. pH'nın altının geri kazanma verimine etkisi.....	88
Çizelge 4.5. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun gümüşün geri kazanma verimine etkisi.....	90
Çizelge 4.6. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun gümüşün geri kazanma verimine etkisi.....	91
Çizelge 4.7. pH'nın gümüşün geri kazanma verimine etkisi.....	93
Çizelge 4.8. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi.....	96
Çizelge 4.9. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi.....	96

Çizelge 4.10. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi.....	98
Çizelge 4.11. pH'nın palladyumun geri kazanma verimine etkisi.....	98
Çizelge 4.12. Numune akış hızının geri kazanma verimine etkisi.....	100
Çizelge 4.13. Optimum şartlarda geri kazanma verimlerinin tekrarlanabilirliği.....	101
Çizelge 4.14. Matriks elementlerinin altının geri kazanma verimine etkisi..	104
Çizelge 4.15. Demir konsantrasyonunun altının geri kazanma verimine etkisi.....	105
Çizelge 4.16. Matriks elementlerinin gümüşün geri kazanma verimine etkisi.....	108
Çizelge 4.17. Matriks elementlerinin palladyumun geri kazanma verimine etkisi.....	109
Çizelge 4.18. Matriks elementlerinin bozucu etkilerinin giderilmesi sonucu palladyum için elde edilen geri kazanma verimleri.....	113
Çizelge 4.19. Amberlit XAD-16'nın adsorpsiyon parametreleri.....	115
Çizelge 4.20. MA-3 ve Anot çamurunun bileşimi, %(m/m).....	119
Çizelge 4.21. Gerçek numunelerde altın tayini.....	120
Çizelge 4.22. NBS 54d numunesinin bileşimi, %(m/m).....	121
Çizelge 4.23. NBS 54d numunesinde gümüş tayini.....	122
Çizelge 4.24. NBS 53e numunesinin bileşimi, %(m/m)..	123
Çizelge 4.25. NBS 53e numunesinde palladyum tayini.....	125
Çizelge E.1. Amberlit XAD-16'nın 1 g'ında tutunan madde miktarı.....	148
Çizelge E.2. Hesaplanan C/n değerleri.....	149

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Brunauer'in adsorpsiyon izotermelerini sınıflandırması.....	21
Şekil 2.2. Langmuir izotermi.....	26
Şekil 2.3. C/n 'nin C ile değişimi.....	27
Şekil 2.4. Amberlit XAD-16 kopolimerinin yapısı.....	31
Şekil 3.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin şematik görünümü....	45
Şekil 3.2. Oyuk katot lambası.....	49
Şekil 3.4. Ön-karıştırılmalı alev başlıkları.....	58
Şekil 3.5. Massmann tipi grafit fırın.....	60
Şekil 3.6. Standard ekleme metodu ile konsantrasyon tayini.....	69
Şekil 4.1. Deney kolonunun şematik görünümü.....	76
Şekil 4.2. Hidronyum iyonu konsantrasyonunun altının geri kazanma verimine etkisi.....	89
Şekil 4.3. Hidronyum iyonu konsantrasyonunun gümüşün geri kazanma verimine etkisi.....	94
Şekil 4.4. Hidronyum iyonu konsantrasyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi.....	99

Şekil 4.5. Altının adsorpsiyon izotermi.....	116
Şekil 4.6. Altın için C/n değerlerinin C ile değişimi.....	116
Şekil 4.7. Gümüşün adsorpsiyon izotermi.....	117
Şekil 4.8. Gümüş için C/n değerlerinin C ile değişimi.....	117
Şekil 4.9. Palladyumun adsorpsiyon izotermi.....	118
Şekil 4.10. Palladyum için C/n değerlerinin C ile değişimi.....	118
Şekil E.1. n'nin konsantrasyonla değişimi (adsorpsiyon izotermi).....	149
Şekil E.2. C/n'nin C ile değişimi.....	150

1. GİRİŞ

İlk çağlardan beri kıymetli madenler olarak bilinen altın ve gümüş, periyodik tablonun IB grubu elementlerinden olup, bağıl atom kütleleri sırasıyla 196,97 ve 107,87'dir. Periyodik tablonun 79. elementi olan altının +1 ve +3, 47. elementi olan gümüşün ise sadece +1 yükseltgenme basamağı vardır. Au(I) ve Au(III), CN^- ve I^- ile kararlı kompleksler oluşturur, ancak Au(III)'ün kompleksleri daha kararlıdır. Ayrıca Au(III)'ün kararlı Br^- ve Cl^- kompleksleri de vardır. NH_3 , CN^- ve $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ile kompleks oluşturan Ag(I)'in S^{2-} ve halojenürlerle yaptığı bileşikler çok az çözünür. Gümüş, Cl^- , I^- ve SCN^- 'in fazlasında çözünür kompleks oluşturur.

Bir diğer değerli element ise, platin grubu metallerinden bağıl atom kütlesi 106,42 atom numarası ise 46 olan palladyumdur. Palladyumun +2 ve +4 olmak üzere iki yükseltgenme basamağı vardır. Pd(II) bileşikler daha kararlıdır. Palladyum, platin grubu metallerinin aksine derişik HNO_3 'de çözünür. Kırmızı-kahverenkli $\text{Pd}(\text{OH})_2$, pH ~ 4'de çökmesine rağmen, alkali metal hidroksitlerinin aşırısında çözünür. Pd(II), NH_3 , NO_2^- , CN^- , Cl^- , Br^- ve I^- ile kararlı kompleksler verir. Pd(II ve IV), SO_2 , Fe(II) ve etanol ile metalik hale indirgenir.

Bu üç element, asal metaller olmaları sebebiyle, doğada, genellikle metalik durumda, başka element filizleri içinde dağınık bir halde bulunurlar. Örneğin; altın, nehir kumları, bakır, gümüş ve platin ile karışık halde bulunur. Bunun yanında az da olsa bileşik halinde gümüş ve tellüre bağılı olarak AuAgTe_4 halinde ve kuartz ile pirit içinde de bulunur. Deniz suyu 0,1-2 mg/ton mertebesinde metalik altın içerir. Yani bütün denizlerde, toplam milyonlarca

ton altın bulunur. Kurşun-çinko, bakır, altın ve bakır-nikel minerallerinde metalik halde bulunan gümüşün, Ag_2S ve AgCl gibi mineralleri de vardır. Palladyum ise platin grubu metalleriyle birlikte ve metalik halde bulunur.

Altın ve gümüş, kolayca tel ve levha haline gelebilen metallerdir. Gümüşten 2 μm , altından ise 0,1 μm kalınlığında levhalar yapmak mümkündür. İkisi de elektriği ilettiği halde gümüş en iyi ileten elementtir. Asal metaller oldukları için havadaki oksijenden etkilenmezler. Altın sadece kral suyunda çözünür ve çok yumuşak bir metal olduğu için bakır ve gümüş ile yaptığı alaşımlar halinde özellikle süs eşyası yapımında çok kullanılır. Gümüş ise fotoğrafçılıkta ve ayna yapımında çok önemlidir. Ayrıca lehim ve pirinç alaşımlarında, yüksek kapasiteli gümüş-çinko ve gümüş-kadmiyum pillerinin yapımında kullanılır.

Gümüş gibi parlak olan, tel ve levha haline getirilebilen palladyumun en önemli özelliği metalik halde yüksek oranda hidrojen absorplamasıdır. Oda sıcaklığında, ince toz halindeki metal, hacminin 850 katı, kolloidal haldeyken de 3000 katı kadar hidrojen absorplar. Bu sebeple hidrojenasyon ve dehidrojenasyon katalizörü olarak kullanılır. Korozyona uğramayan bir metal olduğu için alaşımları dış, tıbbi cihaz ve süs eşyası yapımında kullanılır.

Böylesi kıymetli bu üç elementin ortak özelliği, doğada dağınık bir şekilde, büyük derişimlere sahip sodyum, demir, nikel, bakır gibi metaller veya tuzlar içinde, düşük oranlarda bulunmalarıdır. Bu elementlerin eser düzeydeki derişimlerinin doğrudan tayinleri çok zordur ve hatta çok pahalı analitik cihazlar olan ICP-AES veya ETAAS ile bile çoğu zaman mümkün olamamaktadır.

Bu elementlerin konsantrasyonlarının doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması, numunenin fiziksel halinin analiz yöntemine uygun olmayışı ve

ortamda bulunan diğ er bile senlerin bozucu etkileri sebebiyle doğru ve kesin tayinleri yapılamamaktadır. Bu sebeple, belirtilen zorlukların giderilmesi ve mevcut analiz yöntemlerinin kullanım alanlarının genişletilmesi için analiz öncesi işlemler ve alet tekniklerinin geliştirilmesi konusunda pek çok çalışma yapılmaktadır.

Analiz öncesi yapılan ön işlemler, numunenin çözülmesi, bile senlerin ayrılması, eser elementlerin deriştirilmesi ve uygun ortama alınmasıdır. Ön işlemler sırasında eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması “ zenginleştirme yöntemleri “ olarak adlandırılır. Eser düzeydeki elementlerin zenginleştirilmesinde ekstraksiyon, iyon değıştirme, adsorpsiyon, elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçurma ile zenginleştirme teknikleri kullanılır.  rneğ n; ekstraksiyon yöntemi kullanılarak eser düzeydeki altın [1-12] ve palladyumun [12-24] zenginleştirilmesi konusunda pek çok çalışma yapılmıştır. İyon değıştirme yöntemi de altın [25-28], gümüş [31] ve palladyum [26-31] için kullanılan bir zenginleştirme metodudur. Eser elementlerin, bir taşıyıcı kullanılarak, birlikte çöktürülmesi sonucu zenginleştirilmesine, nanogram mertebesindeki altının taşıyıcı olarak tellür [32,33] ve civa [34] kullanılmasıyla çöktürülmesini ve tayin edilmesini örnek olarak gösterebiliriz.

Organik ve inorganik maddelerin yüksek ayırma kapasitesine ve geri kazanma verimine sahip sitin(chitin) ve silika jel yüzeyinde adsorpsiyonu uzun süredir bilinen ve uygulanan bir yöntemdir. Bu amaçla sitin [35] gümüşün, silika jel [36] ise altın, gümüş ve palladyumun ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılmıştır.

Son yıllarda ise şelatlaştırıcı reçineler eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde büyük rol oynamaktadır. şelatlaştırıcı reçineler,

yapılarındaki sahip oldukları şelat oluşturacak gruplara bağlı olarak yüksek seçicilik gösterirler. Bu tür reçinelerin sentezinde çoğunlukla stiren-divinilbenzen kopolimeri, polistiren, polimetakrilat, selüloz ve daha pek çok polimerik madde kullanılmaktadır. Örneğin; çok bilinen chelex-100 reçinesi, iminodiasetat grupları içeren stiren-divinilbenzen kopolimeridir. Altın, gümüş ve palladyumun ayrılma ve zenginleştirilmesinde de bu tür polimerler adsorban olarak kullanılmıştır [37-49].

Y.S.Chung ve R.M.Barnes [44] jeolojik numunelere uyguladıkları lityum borat eritişinden sonra düşük konsantrasyonlarda bulunan altın, gümüş, platin ve palladyumu ortam etkilerinden kurtarmak ve zenginleştirmek için poli(ditiyokarbamat) reçinesini kullanmışlardır. Poli(ditiyokarbamat) için bulunan uygun pH aralığı, poli(akrilamidoksim) ve 1-(2-piridilazo)- 2-naftol (PAN) emdirilmiş XAD-4 reçinesi ile bulunan optimum pH değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada analiz tekniği olarak (ICP-AES) kullanılmıştır.

H.Koshima ve H.Onishi [39] yaptıkları çalışmada β -siklodekstrin polimerini kullanarak metallerin kloro komplekslerinin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Au(III) ve Tl(III) düşük hidroklorik asit konsantrasyonlu çözeltilerden yüksek verimle adsorbe olurken Fe(III), Ga(III) ve Sb(V) yüksek klorürlü (hidroklorik asit veya lityum klorür) ortamlardan adsorbe olmuşlardır. Polimerin adsorpsiyon kapasiteleri Au(III), Tl(III) ve Fe(III) için 0,4-0,6 mmol/g arasındadır. Kolon kullanımıyla büyük miktardaki Fe(III)'den μg mertebesindeki Tl(III) ayrılabilmiştir. Ayrıca β -siklodekstrinin Au(III), Tl(III) ve Fe(III) klorürleri ile oluşan 1:1 komplekslerinin şartlı oluşum sabitleri spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

L.Elçi ve arkadaşları [42] Amberlit XAD-7 reçinesi içeren bir kolon kullanarak anot çamurundan kantitatif olarak altın ve palladyumu bromür

kompleksleri halinde ayırıp spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Kral suyunda çözdükleri numune üzerine 0,4 M NaBr, 0,01 M KSCN ve 0,05 M HNO_3 'den oluşan bir karışımı ilave etmiş ve kolondan geçirmişlerdir.

A.Rivoldini ve T.Haile [40] altını, düşük altın konsantrasyonuna sahip sülfat filizlerinden ayırmak ve zenginleştirmek için yine Amberlit XAD-7 reçinesini kullanmışlardır. Numuneyi bromür içeren kral suyunda çözerek elde ettikleri süspansiyonu süzüp, süzüntüyü XAD-7 içeren bir kolondan geçirmişler ve 1 M'lık HCl ile elue etmişlerdir. Analiz tekniği olarak da alevli AAS'yi kullanmışlardır.

H.Koshima [37] Fe(III), Au(III), Ga(III), Tl(III) ve Sb(V)'in hidroklorik asitli ortamlardan adsorpsiyon ile zenginleştirilmesi için Amberlit (XAD-4, XAD-7, XAD-8) ve chelex-100'ü kullanmıştır. Kullanılan polimerlerin adsorpsiyon izotermi çalışılmış ve kapasiteleri bulunmuştur. Ayrıca mümkün olabilecek adsorpsiyon mekanizmaları tartışılmıştır.

Bu çalışmada ise altın, gümüş ve palladyumun jeolojik numunelerde, alaşımlarda ve anot çamurunda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları ve alevli AAS ile doğrudan tayinleri yapılamadığı için ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinden adsorpsiyonla zenginleştirme yöntemi kullanılmıştır. Bunun için adsorplayıcı polimer olarak Amberlit XAD serisinin en büyük yüzey alanına sahip ve bir stiren-divinilbenzen kopolimeri olan XAD-16 kopolimeri seçilmiştir. Analiz tekniği olarak da alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır.

Hazırlanan altın, gümüş ve palladyum çözeltilerinden XAD-16 kopolimeri üzerinde adsorplanarak toplanan elementlerin geri kazanma verimlerinin pH, elue edici çözücü cinsi ve derişimi, çözelti hacmi, numune ve elusyon

  zeltilerinin akış hıızlarına bağımlılığı incelenmiştir. Ayrıca doğal matrikslerde bulunabilecek elementlerin varlığında geri kazanma verimleri bulunmuştur. Optimum şartlarda metodun kesinliğı incelenmiş, model çözeltilerdeki g  zlenebilme sınırları tayin edilmiş ve polimerin bu elementler için belirlenen şartlardaki adsorpsiyon izotermi çizilerek, adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.   nerilen metod standard referans malzemelere uygulanarak metodun doğruluğu da incelenmiştir. Her element için, doğrulukları ve kesinlikleri belirlenen metodlar, gerçek numunelere (alaşım ve jeolojik numune) uygulanarak bu numunelerdeki altın, gümüş ve palladyum tayin edilmiştir.



2. ESER ELEMENT ANALİZLERİ

Bugün analitik kimyanın en önemli çalışma alanı haline gelmiş olan eser analiz çalışmaları, 25-30 yıl öncesine kadar yaygın değildi.

Modern anlamda eser analizin kaynağı, bitkilerdeki eser elementlerin bilinmesi ve bunların bitki fizyolojisindeki rolünün belirlenmesi için yapılan çalışmalardır. Bazı maddelerin eser konsantrasyonlarının tayini, sağlığın korunması ve adli analizler açısından her zaman önemli olmuştur. Çünkü, canlı organizmada herhangi bir fonksiyonun yerine getirilmesi için bu maddelerin belli miktarlarda olmaları gerekmekte ve aşırısı ise zehir etkisi yapmaktadır. Bu sebeple, yetkili kurumlar halk sağlığını korumak amacıyla uzun yıllar önce toksik maddelerin sınır değerlerini belirtmişlerdir. İlk eser analiz çalışması Gutzeit (1836) tarafından kalitatif Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik tayinidir [50].

Eser analizde ilk sistematik çalışmalar, bitki külünde eser elementlerin araştırılması çalışmaları olmasına rağmen, bu yeni analiz kolu modern teknolojinin yüksek saflıktaki maddelere ihtiyaç duymasıyla önem kazanmıştır. Analitik kimyanın bütününün gelişimi, teknolojinin ihtiyaçları ile paralellik göstermiştir. Bunun tersi olarak da, malzemelerin ve çözeltilerin bileşimleri hakkında daha doğru bilgi sağlaması nedeniyle, analitik kimya bilim ve teknolojide gelişmelere sebep olmuştur.

“Eser konsantrasyonu” olarak kabul edilen konsantrasyon aralığı gelişen eser analiz tekniklerine bağlı olarak değişim göstermiştir. İkinci Dünya Savaşından önce, 10^{-1} – 10^{-2} , çok seyrek olarak da 10^{-3} eser olarak kabul edilirken 1950’de 10^{-3} – 10^{-5} , 1965’de ise 10^{-6} – 10^{-8} eser konsantrasyonu olarak belirtilmiştir. İlk isimlendirme ve sistematik yaklaşım Kaiser tarafından

yapılmış ve ppm ile ppb tanımları verilmiştir [50]. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise $10^{-2} - 10^{-6}$ konsantrasyon aralığı eser, 10^{-6} 'nın altındaki konsantrasyonlar ise ultraeser olarak bilinmektedir.

Eser element analizi terimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Metaller, mineraller, bileşikler, çözeltiler, biyolojik ve organik maddeler vb. ortam içinde bulunabilen eser elementler için, analiz yöntemine bağlı olarak yeterli sinyal alınabilmesi, eser elementlerin konsantrasyonunun belirli bir düzeyin üzerinde olmasıyla mümkündür. Pek çok durumda matriks yani analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser elementin tayinine olumsuz etki yapar. Aynı konsantrasyondaki bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması matriks etkisi olarak tanımlanır. Bazı ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı durumlarda tayin bile yapılamaz. Eser analize ortamın etkisi yoksa, böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Eser analizde kullanılan enstrümental yöntemlerin bağlı yöntemler olduğu da düşünülürse, kalibrasyonda kullanılan standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince birbirine benzetilmesi gerekmektedir.

Bu problemlerin giderilmesi ve analiz elementini gerek uygun bir ortama almak, gerekse deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme yöntemleri denilen çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir.

2.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Genel olarak eser

element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir ;

1- Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır (makro-mikro ayırma).

2-Eser bileşenler katı veya çözölmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalır (mikro-makro ayırma).

3-Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır (mikro-mikro ayırma).

Eser analizde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü, ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser element analizlerinde daha çok kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri (örneğin, spektral girişimler) varsa, eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılmasını gerekebilir.

Eser element analizlerinde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile tayin yönteminde sağlanan gelişmeler şöyledir ;

1-Eser element konsantrasyonu artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.

2-Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.

3-Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.

4-Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile numune ortamını benzetmek kolaylaşır.

5-Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.

6-Seçimlilik artar.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin birinci ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi R'dir ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

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

Burada;

Q_0 : Numunede bulunan analiz elementinin miktarı,

Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, % 100 olmalıdır, fakat uygulamada % 99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük konsantrasyonlarla çalışıldığında, % 90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir [51].

İkinci kriter ise zenginleştirme katsayısıdır (K_{TM}) ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$K_{T/M} = \frac{(C_T / C_M)}{(Q_T / Q_M)} \quad (2.2)$$

Burada ; M matriksi, T’de söz konusu eser elementi göstermek üzere

Q_T ve Q_M : Numunedeki T ve M’nin miktarı,

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M’nin miktarıdır.

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılanlarını kısaca inceleyelim.

2.1.1. Ekstraksiyon ile zenginleştirme

Ekstraksiyon, bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı faza geçmesi işlemidir. Ekstraksiyon yöntemi eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yer tutar. Eser element uygulamalarında, ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su, diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Herhangi bir bileşenin su fazından organik faza geçmesi bir denge olayıdır. Ekstraksiyon işleminde sulu fazdan organik faza geçen madde miktarının büyüklüğü olarak tanımlanan ekstraksiyon verimliliği, dağılma katsayısı (ekstraksiyon katsayısı) D ile belirlenir. D, denge kurulduğunda, elementin organik fazdaki toplam konsantrasyonunun (bulunan bütün türlerinin derişimi, ΣC_0) sulu fazdaki toplam konsantrasyonuna (ΣC_{aq}) oranıdır.

$$D = \frac{\Sigma C_0}{\Sigma C_{aq}} \quad (2.3)$$

Buna göre ekstraksiyon verimliliği (E)

$$E = \frac{100 D}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_0} \right)} \quad (2.4)$$

olarak tanımlanır.

Burada ;

D : Dağılma katsayısı,

V_{aq} ve V_0 : Ayırmadan sonra, sırasıyla sulu ve organik fazın hacmi dir.

Analitik amaçlarla %99 ekstraksiyon verimi yeterlidir.

Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şeklinden birincisinde ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken, eserler sulu fazda bırakılır. Diğer uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler. En yaygın uygulama şekli ikincisidir.

Ekstraksiyon yönteminde iki faz arasındaki dağılma katsayısını metal iyonu, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler (maskeleye), ligant, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Seçimlilik bu değişkenlerden yararlanarak sağlanır.

2.1.2. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme

Elementlerin ayrılmasında çöktürme metotlarının kullanımı sulu çözeltilerdeki bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme metotları

çoğunlukla eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır.

Eser elementlerin çözeltiden birlikte çöktürme metodu ile kantitatif olarak ayrılmasında kollektör denilen taşıyıcılar kullanılır. Birlikte çöktürmenin mekanizması deneysel şartlara ve eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Buna göre birlikte çökme, hapsolma, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma gösterir. Taşıyıcı ve eser maddeler benzer kimyasal özellik gösterirlerse, birlikte çöktürüldüklerinde istenilmeyen karışık-kristal yapısı gösterebilirler. Zıt özellikler (asit ve baz özelliği gibi) gösterirlerse, birlikte çöktürme işlemi kimyasal bileşikler oluşumu ile sonuçlanır.

Karışık kristal oluşumunda çöktürme işlemi ne kadar yavaş yapılırsa, birlikte çökme o kadar çok olur. Eğer kristal oluşumu hızlı yapılırsa, kristal hızla büyürken çökelek yüzeyinde bulunan yabancı iyonlar ve çözücü molekülleri mekanik olarak hapsolur. Yavaş çökmede hapsolma ihtimali çok daha azdır.

Adsorpsiyonun çok olup olmaması oluşan çökeleğin yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bir çökelek oluştuğunda yüzey anizotropik yük dağılımına sahiptir. Bu yüzden herhangi bir kristal, çözeltideki zıt yüklü iyonlarla etkileşir ve bu iyonlarla birlikte çökme sağlanır.

Numune çözeltisine, oluşan çökeleğin santrifüjlenip veya süzülerek kolayca ayrılabilceği miktarda çökelek oluşmasını sağlamak için yeterli miktarda taşıyıcı ilave edilmelidir. Aynı zamanda taşıyıcı miktarının girişim yapan iyonların adsorpsiyonunu önlemek için mümkün olduğu kadar az olması da gerekmektedir. Pratikte 50 - 200 mL'lik numune çözeltisi için 2-5 mg taşıyıcı kullanılır.

Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar.

2.1.3. Uçurma ile zenginleştirme

İnorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Fakat kolay uçucu bazı elementler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Maddelerin uçuculuğu kimyasal yapılarına bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent karakter arttıkça uçuculuk artar.

Uçurma ile ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir, yani hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Prensip olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur.

Eser elementlerin uçurulması işlemi, metalik özellik göstermeyen elementlerle, elementel halde veya halojen, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslerinde yüksek buhar basıncı gösteren amfoter elementlere uygulanır. AAS'de kullanılan hidrürüne çevirme (arsenik, selenyum, tellür, antimon için) buna örnektir. Ana bileşenin uçurularak (destilasyon, süblimleşme) uzaklaştırılması halinde, büyük miktarda reaktife ihtiyaç duyulmadan eser elementler değiştirilebilir. Tercih edilen bu durumda, ana bileşen özellikle su gibi bir sıvı, bir organik çözücü, uçucu bir asit veya amonyak çözeltisidir. Ana bileşenin buharlaştırılması esnasında bazen eser bileşenlerin uçuculuğunu azaltıcı maddeler ilave edilebilir. Örneğin; birkaç damla derişik sülfürik asidin ilavesi uçucu metal klorürlerinin kaybını azaltır.

2.1.4. Elektrolitik zenginleştirme

Elektroliz yöntemleri ile çeşitli çözeltilerden ağır metallerin ayrılması eser miktarlar için uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra, sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

2.1.5. İyon değiştirme

İyon değiştirme tekniği, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonları temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü (pozitif iyonların pozitif iyonlarla, negatif iyonların negatif iyonlarla) başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirmesi özelliğine dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Bunlar inorganik ve organik diye ikiye ayrılırlar. İnorganik olanlar çok eskiden beri bilinen killer ve zeolitlerdir. Organik iyon değiştiriciler ise 1937'den beri kullanılmakta olan, yapılarında sayılamayacak kadar çok sayıda iyonlarına ayrılabilen fonksiyonel gruplar içeren, çapraz bağlı, büyük moleküllü polimer maddelerdir.

Genel olarak $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ formülü ile gösterilen zeolitler, yapılarında bulunan Na^+ iyonlarını Fe^{2+} , Mn^{2+} ve Mg^{2+} gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahip olan maddelerdir. Organik iyon değiştiriciler katyonik ve anyonik değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Katyon değiştiriciler yapılarında $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ ve $-\text{OH}$ gibi fonksiyonel gruplar içerirler.

Anyon değiştiricilerde ise $-NR_3^+$, $-NR_2$, $-NHR$ ve NH_2 gibi gruplar bulunur.

İyon değiştirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler küçük bir hacimden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir eluent ile ikinci faza alınarak zenginleştirilir. Bu yolla elde edilen zenginleştirme katsayısı başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak $10^3 - 10^5$ büyüklüğündedir. Bu yöntemde, eser elementin dağılma katsayısının büyük, matriks elementinin dağılma katsayısının küçük olması durumunda eser element iyon değiştirici kolonda tutulur.

İyon değiştirici seçiminde, fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun eluent kullanılması dikkat edilecek hususlardır.

2.1.6. Adsorpsiyon ile zenginleştirme

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözeltiden çözüneneye ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Konsantrasyonun artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna da negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan maddeye adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilir. Örneğin; metilen mavisi çözeltilisine bir miktar kömür tozunun katılmasıyla çözeltilinin renginin açılması ya da tamamen renksiz olması bir adsorpsiyon olayı sonucudur.

Geniş uygulama alanına sahip olan adsorpsiyon olayı kolloidlerin kararlılığında ve biyolojik organizmalardaki sıvı-sıvı etkileşimlerindeki rolü sebebiyle canlılar için önemlidir.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğu için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiklerinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de daima eksi işaretlidir. Bu durum;

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.5)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin de eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Bu bize adsorpsiyon olayının daima ekzotermik olduğunu göstermektedir [52]. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde, moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon ısısı da katı yüzeyindeki denkleşmemiş kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır.

Adsorpsiyon ısısı -20 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile, katı yüzeyi arasında uzun fakat zayıf olan van der Waals bağları, dipol-dipol etkileşimi ve hidrojen bağları oluşumu etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise, tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ olmak üzere bir kimyasal bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel

adsorpsiyon tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir.

2.1.6.1. Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise, aktif kömürler, moleküler elekler, silika jeller, metal oksitleri ve özel polimerlerdir.

Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir. Örneğin; toz halindeki katılarda yüzey büyüklüğü sebebiyle adsorplama kapasitesi artış gösterir. Bu sebeple tanecik büyüklüğü önemlidir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara da makrogözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu çeperlerin toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe çeper sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bu sebeple bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı ve özgül gözenek hacmine bağlıdır. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi, adsorban maddelerin uğradıkları ön işlemlere de (aktivasyon işlemi gibi) bağlıdır. Örneğin; basınç altında üzerinden su

buharı geçirilmek suretiyle ısıtılmış olan kömür, bu işlemi görmemiş olan kömüre göre çok daha aktiftir.

Diğer bir faktör de adsorban içinde bulunan safsızlıklardır. Bunlar adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştireceğinden adsorplanan madde miktarını da değiştirir.

Adsorban maddeler polar (alumina, silika jel, cam, zeolitler gibi) ve apolar (kömürler, parafin, plastikler ve grafit gibi) olabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olur.

Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükü, polar karakteri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri, adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir.

2.1.6.2. Adsorplanan madde miktarı

Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı kütle, mol ya da adsorplananın gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir.

Adsorplanan madde miktarı için genellikle x / m oranı kullanılmaktadır.

Burada ;

x : m kütlesindeki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg veya mol),

m : Adsorbanın kütlesi (g)

dır.

Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözeltiden adsorpsiyon sırasında, çözeltinin konsantrasyonundaki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın basıncındaki azalmadan, ya da sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki gazın hacmindeki azalmadan madde miktarına kolaylıkla geçilebilmektedir.

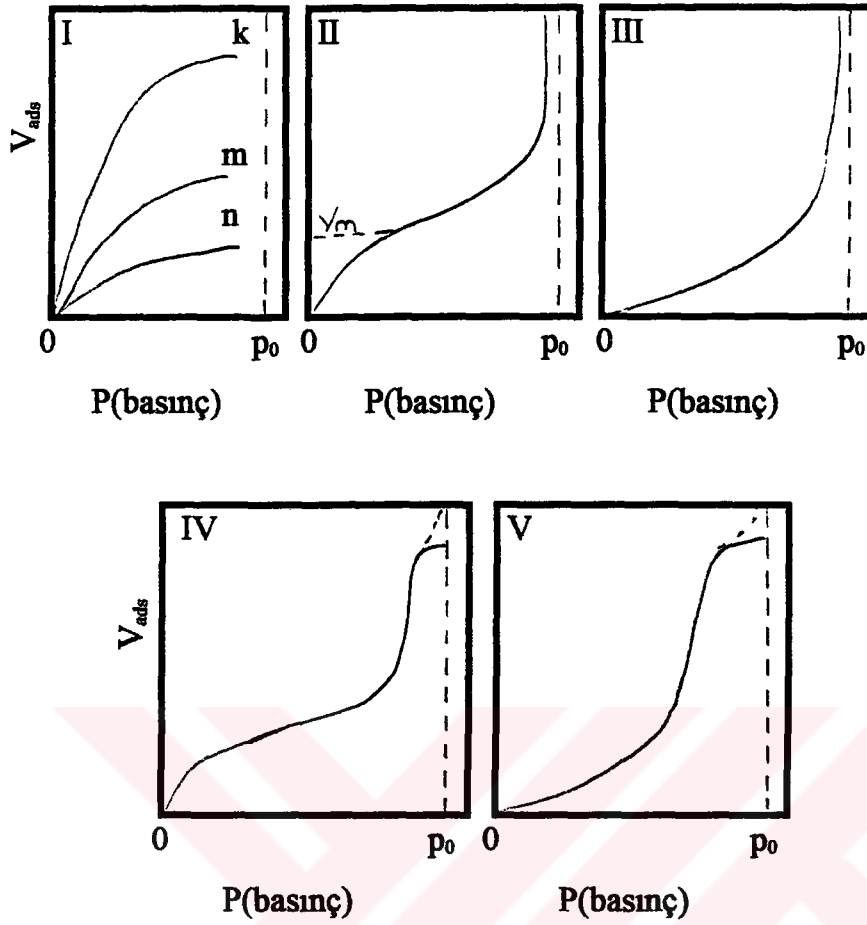
Büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorplanan madde miktarı, gaz ve buhar adsorpsiyonlarında sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden, birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine de bağımlıdır. Gaz fazından adsorpsiyon sırasında basıncın etkisi ne ise , çözeltiden adsorpsiyon sırasında da konsantrasyonun etkisi odur.

2.1.6.3. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir.

Brunauer [53] gazlar için yapılan adsorpsiyon izotermi çalışmalarını beş tip izoterm şeklinde sınıflandırmıştır (Şekil 2.1). Fiziksel adsorpsiyonda bu beş tip izoterm hepsi gözlenirken, kimyasal adsorpsiyonda yalnız I. tip izoterm gözlenmektedir.

Bir çözeltide bulunan çözünmüş maddenin adsorpsiyonunda çok ince gözenekli yapıya sahip adsorbanlar kullanıldığında da katı yüzeyinde oluşan adsorpsiyon bu tip bir fiziksel adsorpsiyondur.



Şekil 2.1. Brunauer' in adsorpsiyon izotermelerini sınıflandırması

V_{ads} : Polimerin gramı başına tutunan gazın hacmi, cm^3/g

P_0 : Doygun buhar basıncı

I. tip izotermde belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı basınçla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Aynı şekilde çözeltiden yapılan adsorpsiyonda da belli miktarda adsorban yüzeyinde çözeltilinin konsantrasyonu arttıkça daha çok madde adsorplanır, fakat başlangıçta bu olay hızla gerçekleşirken yüzeyin doymasıyla adsorpsiyondaki artış azalır.

Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k veya n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Aynı şekilde, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro- ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi, aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerdeki adsorpsiyonlar için geçerli olan adsorpsiyon izotermi de k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermi ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için çok sayıda denklem türetilmiştir.

Alman fizikokimyacı Finlay Freundlich (1880-1941) Freundlich izotermi denilen şu bağıntıyı önermiştir ;

$$\frac{x}{m} = a \cdot C^b \quad (2.6)$$

Burada ;

x : m kütlesindeki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg veya mol)

C : Çözeltideki adsorbanın denge konsantrasyonu (mol /L),

a ve b : Karakteristik sabitler

dir.

Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması alınır;

$$\log \frac{x}{m} = \log a + b \log C \quad (2.7)$$

bulunur.

$\log (x / m)$, $\log C$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun düşey eksen kesim noktasından ve doğrunun eğiminden sırasıyla a ve b sabitleri bulunur. Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen bu denklem konsantrasyon yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon için de kullanılabilir.

Pek çok halde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda bir doymuşluğa varılır; x/m oranı bir sınır değere erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış maddenin tek tabakalı bir adsorpsiyon oluşturmaya karşılıktır.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle n_m (gram başına mg veya mol olarak) diye bilinir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşit alınır. Oysa Freundlich eşitliği bu sonucu açıklayamaz.

Bu durumu açıklayabilmek için 1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir.

Langmuir [54], Langmuir denklemini türetirken aşağıdaki hususları kabul etmiştir ;

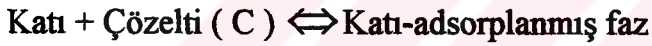
a - Adsorplanmış olan gaz tek tabakalıdır.

b - Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan madde miktarı, katı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.

c - Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı veya çözeltinin konsantrasyonu ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı da daha önce bir tek tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.

d - Adsorplanmış moleküller disosiye değildir.

Buna göre adsorpsiyon dengesi:



şeklinde yazılabilir.

Adsorplayıcının monomoleküler olarak kaplanan yüzeyinin (örtülü yüzey) kesri, θ , aşağıdaki formül ile verilir:

$$\theta = \frac{n}{n_m}$$

Burada;

n : 1 g adsorplayıcıda tutunan madde miktarı (mg veya mol),

n_m : 1 g adsorplayıcının monomoleküler olarak tamamen kaplandığında tutunan madde miktarıdır (tek tabaka kapasitesi, mg veya mol).

Çıplak yüzey (kaplanmamış) kesri ise $(1-\theta)$ olur. Yüzeyin tamamen tek tabaka ile kaplandığında, θ 'nın 1'e eşit olacağı açıktır.

Sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız denklemleri yazılacak olursa;

$$r_a = k_a (1 - \theta) C \, dt \quad (2.8)$$

$$r_d = k_d \theta \, dt \quad (2.9)$$

olur.

Burada ;

C : Adsorplanan türün çözeltideki konsantrasyonu, mg/L,

r_a ve r_d : Sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları,

k_a ve k_d : Sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir.

Denge konumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan

$$k_a (1 - \theta) C \, dt = k_d \theta \, dt \quad (2.10)$$

yazılabilir. Eşitlik düzenlenirse;

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \left(\frac{k_a}{k_d} \right) C \quad (2.11)$$

elde edilir.

“Eş.2.11” de (k_a / k_d) yerine K konularak eşitlik yeniden düzenlenirse;

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (2.12)$$

olur.

θ yerine n / n_m değeri konularak n çekilirse;

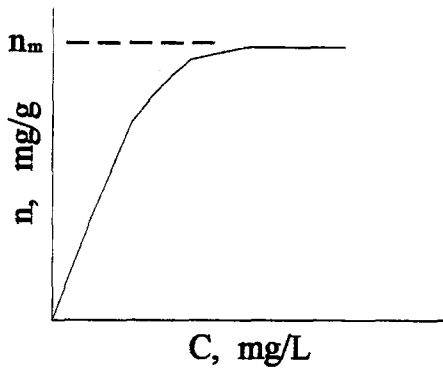
$$n = \frac{n_m KC}{1 + KC} \quad (2.13)$$

elde edilir.

Burada:

K : Adsorpsiyon denge sabitidir.

“ Eşitlik 2.13 “ Langmuir adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Deneysel olarak elde edilen n değerleri C 'ye karşı grafiğe geçirilecek olursa, çalışılan element için kullanılan adsorbanın Langmuir adsorpsiyon izotermi çıkarılmış olur (Şekil 2.2).



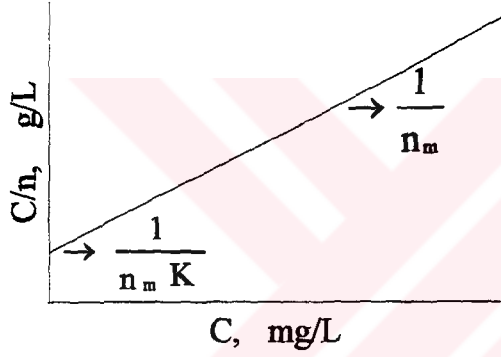
Şekil 2.2. Langmuir izotermi

“Eş.2.13” ters çevrilerek gerekli düzenlemeler yapılacak olursa;

$$\frac{C}{n} = \frac{1}{n_m K} + \frac{1}{n_m} C \quad (2.14)$$

elde edilir.

“Eş.2.14”de, C/n , C 'ye karşı grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir (Şekil 2.3). Elde edilen doğrunun eğiminden tek tabaka kapasitesi n_m , düşey eksenini kesim noktasından ise adsorpsiyon denge sabiti K hesaplanır.



Şekil 2.3. C/n 'nin C ile değişimi

Langmuir izotermi genellikle tek tabakalı adsorpsiyon için Freundlich izoterminden çok daha başarılıdır. “Eş.2.12”den görüldüğü gibi, düşük derişimlerde, $KC \ll 1$ olduğundan, örtülü yüzey kesri θ , KC 'ye eşit olur ve konsantrasyonla doğrusal bir şekilde artar. Yüksek konsantrasyonlarda ise, $KC \gg 1$ dir ve $\theta \approx 1$ olur. Yüzey, yüksek konsantrasyonda hemen hemen tam olarak tek tabaka ile kaplanmıştır ve konsantrasyondaki değişim, adsorplanan madde miktarında çok az artışa neden olmaktadır.

2.1.6.4. Amberlit XAD kopolimerleri ile adsorpsiyon ve bu konuda yapılan çalışmalar

Farklı monomerler kullanılarak elde edilen Amberlit XAD kopolimerleri geniş yüzey alanları, sert ve değişmeyen gözenekli yapıları, organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları ve gösterdikleri farklı polarite özellikleri ile son yıllarda ayırma ve zenginleştirme amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır [37,40,42-46]. İlk olarak Warshawsky daha sonra Pietrzyk organik çözücülerini sıvı kromatografisi ile ayırmada Amberlit XAD reçinelerinin yüksek yüzey alanları ile büyük üstünlük sağladığından söz etmiştir [55,56]. Daha sonra bu konuda pek çok çalışma yapılmış [57-59] ve eser düzeydeki metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi önem kazanmıştır [42,43].

Herhangi bir adsorbanın adsorpsiyon verimi, genel olarak spesifik iç yüzey alanlarına olduğu kadar, spesifik gözenek hacmine ve gözenek büyüklüğü dağılımına da bağlıdır. Bu özellikleri gösteren Amberlit XAD kopolimerlerinin bazı özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Bu kopolimerlerden, polistiren-divinilbenzen reçineleri olan XAD-1, 2, 4, 5, 16 ve 1180 apolar, poliakrilik asit esterleri olan XAD- 6, 7, 8, 9 ve 11 polar reçinelerdir [60].

XAD kopolimerleri serisi içinde yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir [61].

Çizelge 2.1. Amberlit XAD kopolimerlerinin özellikleri [60]

Kopolimer	Ortalama yüzey alanı, m ² /g	Ortalama gözenek çapı, nm
XAD- 1	100	20,5
XAD- 2	300	9,0
XAD- 4	780	5,0
XAD-5	415	6,8
XAD- 6	63	49,8
XAD- 7	450	9,0
XAD- 8	140	24,0
XAD- 9	70	37,0
XAD-11	70	35,0
XAD- 16	800	10,0
XAD-1180	650	14,0

Amberlit XAD kopolimerleri kullanılarak yapılan bazı çalışmaları ise şöyle sıralayabiliriz:

D.T. Gjerde ve J.S. Fritz [28], anyonik kloro kompleksleri oluşturan Pd(II), Pt(IV), Au(III), Bi(III) ve Hg(II) gibi metal iyonlarını düşük iyon değiştirme kapasitesine sahip Amberlit XAD-4 kopolimerini kullanarak ayırmışlar ve kolonda tutunan metal iyonlarını yüksek konsantrasyonlu HCl çözeltileri ile seçimli olarak elue etmişlerdir.

L. Elçi [43] eser seviyedeki altın ve palladyumu, mangan ve nikelli ortamlardan Amberlit XAD-7 kopolimerini kullanarak zenginleştirmiş ve alevli AAS ile analiz etmiştir.

Brajter ve E. Dabek-Zlotorzynska [45] bakır filizlerindeki gümüşü, 4-(2-piridilazo)resorsinol (PAR) emdirilmiş Amberlit XAD-2 kopolimerini kullanarak seçimli olarak zenginleştirmiş ve 0,2 M HNO_3 'deki 0,5 M tiyoüre çözeltisi ile elue ederek, alevli AAS ile tayin etmişlerdir.

S. Hoski ve arkadaşları [46] ditiyosemikarbazon kaplı Amberlit XAD kopolimerlerini kullanarak metal iyonlarını ayırmaya ve zenginleştirmeye çalışmışlardır. Kullanılan reçineler içinde en iyi sonuç Amberlit XAD-7 reçinesiyle elde edilmiştir.

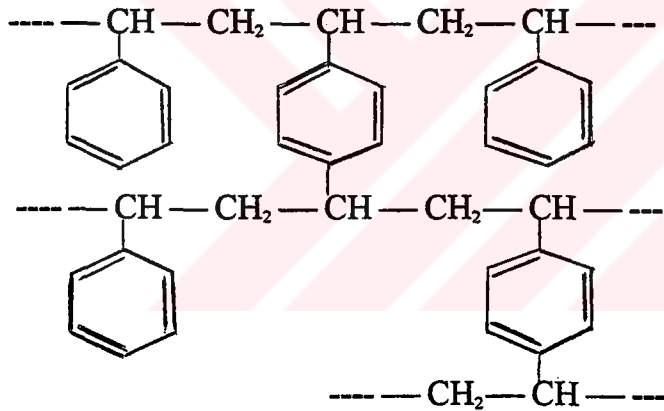
S. Hoski ve arkadaşları [48] başka bir çalışmalarında, dimetilglioksal bis(4-fenil-3-tiyosemikarbazon) kaplanmış Amberlit XAD-7 kopolimerini, Pt(II) ve Pd(II)'yi sulu çözeltilerden zenginleştirmek için kullanmışlardır. Pt(II) ve Pd(II), iyodür varlığında, asidik çözeltiden reçine üzerinde kantitatif olarak biriktirilmiş ve N,N-dimetilformamid (DMF) ile elue edilerek ters faz yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ile analiz edilmiştir.

D.J. Pietrzyk ve C.H. Chu [55] Amberlit XAD kopolimerlerinin kromatografik amaçla kullanılıp kullanılamayacağını araştırmışlardır. Amberlit XAD-1, 2, 4, 7, 8, 9 ve 11'i benzen, anilin, fenol, benzoik asit, sulfonik asit ve fenoksiasetik asit türevlerinin dağılma katsayılarını ve kapasitelerini bulmak için kullanmışlardır.

X.G. Yang ve E. Jackwerth [57-59] Amberlit XAD-4 ve XAD-7 kopolimerlerini kullanarak, eser düzeydeki pek çok metal iyonunun sulu, hidroklorik ve hidrobromik asitli ortamlardan zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır.

Önceki bir çalışmamızda [67] XAD-16 kopolimeri kullanılarak Cu, Ni ve Zn elementlerinin zenginleştirme şartları araştırılmış ve metot çeşme suyuna uygulanmıştır.

Bu çalışmada da, yüksek yüzey alanına ve uygun gözenek karakterine sahip olması ve çeşitli elüsyon çözeltileri karşısında bozulma göstermemesi gibi özellikleri nedeniyle, yapısı Şekil 2.4'de görülmekte olan Amberlit XAD-16 kopolimerinin altın, gümüş ve palladyumun jeolojik numuneler gibi karmaşık matriksli numunelerden zenginleştirilmesinde kullanılması amaçlandı ve kullanılıp kullanılamıyacağı araştırıldı.



Şekil 2.4. Amberlit XAD-16 kopolimerinin yapısı

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

3.1.Tarihçe

Atomik absorpsiyon ve atomik emisyonun tarihi içiçe olup birbirine karışmış durumdadır. Bu konudaki çalışmalar, Newton'un (1666) güneş ışığını bir cam prizmadan geçirdiğinde, ışığın renklere ayrıldığını gözlemesi ile başlamıştır. Yüz yıla yakın bir süre alan bu ilk çalışmalar, atomların fiziksel özelliklerinin açıklanması ve atomlardan ışın yayılması üzerine olmuştur. Atomik absorpsiyon kavramı ise Walloston'un (1802) Newton'un yapmış olduğu deneyleri tekrarlayarak güneş spektrumundaki bazı karanlık hatları gözlemlemesi ile doğmuştur. Daha sonra, optik malzeme ve astronomideki gelişmelerin yardımıyla, 1814 yılında Josepf Fraunhofer en basit spektroskopu oluşturarak, güneş spektrumunda kendi adını alan pek çok hattı gözlemledi. Fraunhofer, yaklaşık 700 hattın haritasını çıkartmasına ve bunlardan önemli olan sekiz tanesini A'dan H'ya kadar harf vererek (örneğin; sodyumun D hattı) belirlemesine rağmen, bunların kaynağını açıklayamadı [62].

Bazı atomik hatların güneş spektrumunda bulunmamalarının sebebi, önceleri, bu ışınların eksikliği ve dolayısıyla da ilişkili elementin güneş yüzeyinde bulunmadığı şeklinde düşünülüyordu. Faucoult (1849) güneş ışığını sodyum buharı içeren bir alev içinden geçirdiği zaman, bilinen sodyumun karanlık D hattının (Fraunhofer hattı) çok keskin bir hal alması, atomik absorpsiyonun işaretiydi [63].

Absorpsiyonun temel kuralları ile ilgili çalışmalar Kirchhoff (1811-1899) ve Bunsen (1824-1880) tarafından 1860'lı yıllarda yapılmıştır. Bunsen yeni bir

yakıt olan havagazı-hava alevini bir spektroskoba uygulayarak bazı tuzların alevdeki renklerini incelemiş ve bu metotla o güne kadar bilinmeyen elementlerden sezyum ve rubidyum'u keşfetmiştir. Kirchhoff, sodyum klorür içeren bir alevin, sadece sodyumun D hattını yaymadığını, aynı zamanda da alevin arkasına sürekli bir ışık kaynağı yerleştirildiğinde, bu kaynaktan yayılan sarı ışığı absorpladığını gözlemlemiştir. Böylece, Kirchhoff güneş spektrumundaki karanlık hatların sebebinin, elementlerin güneş yüzeyinde bulunmaması sebebiyle atomik emisyon eksikliğinden çok, güneşin sıcak iç bölgelerinden yayılan sürekli spektrumun, güneş atmosferinin daha soğuk dış bölgesinde bulunan ilgili elementler tarafından absorplanması olduğunu belirtmiştir. Kirchhoff bu bilgileri formüle ederek emisyon ile absorpsiyon arasındaki ilişkiyi ortaya koymuştur. Buna göre elementler ışık yaydıkları dalga boylarında absorpsiyon yaparlar ve emisyon spektrumları gibi absorpsiyon spektrumları da karakteristiktir [64].

Kirchhoff'un atomik absorpsiyonun prensiplerini 1860 yılında açıklamış olmasına ve teorik esasların bunu takip eden on yıl içinde gelişmesine rağmen, metodun pratik önemi uzun yıllar anlaşılamamıştır [64]. Atomik absorpsiyonun temel prensipleri, genellikle astronomların güneş ve güneş sistemi yıldızlarının atmosferlerinde bulunan elementleri araştırmak amacıyla yaptıkları kalitatif çalışmalarda kullanılmıştır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ancak, yirminci yüzyılın başlarında pek çok bilim adamı tarafından geliştirilmeye başlanmıştır. R.W Wood'un gazların rezonansı ile atomik absorpsiyonu açıklayan deneyleri, Woodson'un geliştirdiği bir atomik absorpsiyon cihazı ile civa tayini absorpsiyonla element ölçümlerinin ilk kantitatif uygulamalarıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin kimyasal analize tam olarak uygulanması ve optimum sonuçların alınması Avusturalyalı bir fizikçi olan Walsh (1955) tarafından yapılan çalışmalarla olmuştur. Hollandalı Alkamade ve Milatz da Walsh'dan bağımsız olarak yayınladıkları bildirilerde atomik absorpsiyon spektroskopisinin analitik çalışmalara uygulanabilir bir analiz metodu olduğunu tavsiye etmişlerdir [64].

Bu çalışmalarda analiz elementinin bir çözeltisi aleve püskürtülmüş ve aynı elementin spektrumunu yayan bir ışık kaynağı kullanılarak başlangıçtaki ışık şiddeti ile absorbe edilmeyen ışık şiddetleri arasındaki oran ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar standard çözeltilerin sonuçları ile karşılaştırılmış ve bilinmeyen konsantrasyonu belirlenmiştir.

Bunu takip eden yıllarda Walsh ve arkadaşlarının analiz elementine özgü dalga boyunda ışıma yapabilen oyuk katot lambasını ışık kaynağı olarak kullanmaları ile AAS özellikle eser element analizleri için güçlü bir yöntem haline gelmiştir. Walsh'un AAS'ye yapmış olduğu diğer katkılar da çok önemlidir. Bu katkılardan birisi fotoçoğaltıcıların kullanımıdır. Küçük miktardaki absorpsiyonun ölçümü sırasında fotografik tabakanın kullanımında gözlenen karanlık hat ile biraz daha az karanlık hattın karşılaştırılması problem yaratmaktaydı. Fotoçoğaltıcıların kullanımıyla bu problemler ortadan kalkmış oldu. Bir diğer katkı ise atomlaştırma sistemi olarak alevden yararlanılmasıdır.

Bütün bu büyük ve hayati gelişmeler sonunda atomik absorpsiyon spektrometresinin bir analitik cihaz olarak bugünkü şekliyle piyasaya çıkışı 1960 yılında olmuş ve çok sayıda çalışma yapılarak alevli ve alevsiz birçok modeli geliştirilmiştir. Son yıllarda AAS ile ilgili gelişmeler analizde görülen bozucu etkilerin giderilmesi, girişimlerin ve zemin absorbansının düşürülmesi ve analizde duyarlılığın artırılması yönündedir.

3.2.Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi elektromanyetik ışımının serbest atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanır. Kuantum teorisine göre $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronu, enerjisi daha büyük olan bir enerji seviyesine geçer. Bu şekilde atom uyarılmış olur. Elektron temel enerji seviyesi E_0 'dan E_1 seviyesine geçmiş ise bu geçişe karşılık gelen enerji, iki seviye enerjilerinin farkına eşittir ve Planck eşitliği ile verilir.

$$E_1 - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.1)$$

Burada ;

E_1 ve E_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi,

h : Planck sabiti,

c : Işık hızı,

ν ve λ : Sırasıyla absorplanan ışığın frekansı ve dalga boyu dur.

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması için temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına denk enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Diğer taraftan, Lambert (1760) homojen bir ortamdan geçen ışık miktarının, bu ortamın ışığın geçtiği yöndeki kalınlığı ile üstel bir şekilde azaldığını, fakat ortama gelen ve geçen ışık şiddetlerinin birbirine oranının ışık şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur [64].

$$I = I_0 e^{-\kappa d} \quad (3.2)$$

Burada;

I_0 ve I : Sırasıyla ortama gelen ve geçen ışığın şiddetleri,

d : Ortamın kalınlığı (ışığın ortamdan geçtiği yol),

x : Orantı faktörü (ortam kalınlığının azaltma şiddetinin ölçüsüdür ve absorpsiyon katsayısı olarak isimlendirilir)

dür.

Işığa maruz kalan ortam tek bir madde değil de, absorpsiyon yapan bir maddenin, absorpsiyon yapmayan bir ortam içindeki çözeltisi ise absorpsiyon katsayısı konsantrasyon ile orantılı olur.

$$x = k' C \quad (3.3)$$

Burada;

k' : Orantı sabiti

dir.

Lambert kanunu, Beer tarafından geliştirilerek bugünkü kullanılan şekline dönüştürülmüştür.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k d C$$

Burada;

A : Absorbans,

k : $0,434k'$ olup, absorptivite katsayısıdır. (Konsantrasyon molarite olarak alındığında molar absorptivite katsayısı, ϵ , adını alır) .

Absorbans, ışığın geçtiği tabakanın kalınlığına ve absorpsiyon yapan maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Absorptivite katsayısı ise dalga boyuna ve absorpsiyon yapan maddenin cinsine bağlıdır.

3.3. Uyarılma Enerjisi ve Uyarılmış Atomların Sayısı

Bilindiği gibi atomik absorpsiyon, serbest atomlar üzerine uygun dalga boylu bir ışın yollandığında, atomdaki elektronların alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçmesidir. Buna göre belirli bir geçiş için absorpsiyon şiddeti alt seviyedeki atom sayısına bağlıdır. Termodinamik olarak dengede bulunan bir sistemde, temel ve uyarılmış seviyedeki atomların sayısı Maxwell-Boltzman dağılımına göre belirlenir.

$$N_i = N_0 \left(\frac{g_i}{g_0} \right) e^{-E_i / kT} \quad (3.5)$$

Burada;

N_i ve N_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyedeki atomların sayısı,

g_i ve g_0 : Uyarılmış ve temel seviyelerin istatistik ağırlığı,

k : Boltzman sabiti,

E_i : $E = 0$ varsayımına göre uyarılma enerjisi dir.

Boltzman eşitliğindeki üstel terim, mutlak sıcaklıkla ters orantılı olduğundan, N_i / N_0 değeri , artan sıcaklıkla üstel olarak artar. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, temel seviyedeki atom sayısının fazla olması istendiğinden, atomlaşma sıcaklığı belirlenirken, bu sıcaklığın elementi atomlaştırmasına fakat uyardırmamasına dikkat edilmelidir.

Çizelge 3.1. N_i / N_0 oranının sıcaklık ve uyarılma enerjisi ile değişimi

Element ve resonans dalga boyu (nm)	Uyarılma enerjisi (eV)	N_i / N_0			
		2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
Cs (852,1)	1,46	$4,44 \times 10^{-4}$	$7,27 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-2}$	$6,82 \times 10^{-2}$
Na (589,0)	2,11	$9,86 \times 10^{-6}$	$5,88 \times 10^{-3}$	$4,44 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-2}$
Ca (422,7)	2,93	$1,21 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-5}$	$6,03 \times 10^{-4}$	$3,33 \times 10^{-3}$
Zn (213,9)	5,80	$7,29 \times 10^{-15}$	$5,58 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-7}$	$4,32 \times 10^{-6}$

Çizelge 3.1’de görüldüğü gibi, uyarılmış seviyedeki atom sayısı temel seviyedeki atom sayısından oldukça küçüktür. 3000 K’nin altında ve 500 nm’den daha küçük dalga boylarında uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir. Bu sebeple temel seviyedeki atom sayısı ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir.

Boltzman’a göre sıcaklıkla uyarılmış atom sayısının artması emisyon şiddetini artırır. Bu da yüksek sıcaklıklarda emisyon tekniğinin daha duyar olduğunu gösterir. Çizelge 3.1’den görüldüğü gibi sezyum için atomik emisyonun, çinko için ise atomik absorpsiyon tekniğinin daha duyarlı sonuçlar vereceği söylenebilir.

3.4. Spektral Hatların Seçimi

Atomdaki her elektronun konumuna bir veya birden fazla spektroskopik enerji düzeyi (terim sembolleri) karşılık gelir. Her bir atom veya iyonun spektrumu o maddeye özgü olup, bir kısmı çok az hattan oluşurken (Mg, Be, Ca, B gibi)

bir kısım elementlerin spektrumları binlerce (Fe, Zr gibi) ve hatta yüzbinlerce hattan (U gibi) oluşur.

AAS'de kullanılan spektral hatlar genellikle rezonans hatlarıdır. Rezonans hattı, temel seviye ile bir üst uyarılmış enerji seviyesi arasındaki en az enerji gerektiren geçişe karşılık gelen hattır. Rezonans hattının tercih edilmesinin başlıca sebepleri, şiddetinin büyük olması, maksimum absorpsiyon göstermesi ve diğer hatlara göre spektral girişimlerden en az etkilenmesidir. Basit atomik yapıları sebebiyle alkali ve toprak alkali metallerde görülen bu tip hatlar, en düşük frekanslı absorpsiyon hatları olduklarından, absorpsiyon spektrumunun kırmızı ucunda (uzun dalga boyu) gözlenirler. Bazı elementler için temel seviye ile daha yüksek bir enerji seviyesi arasındaki geçiş daha şiddetli olabilir.

Geçiş elementleri atomları çok sayıda uyarılmış enerji düzeyine sahip oldukları için, hangi geçişin en şiddetli olduğu deneysel olarak saptanmıştır. Allen, Fassel, Davit ve Mossotti [64], söz konusu metallerin yüksek derişimlerini içeren bir alevin önüne emisyon spektrografi yerleştirerek pek çok geçiş elementinin ve lantanitlerin absorpsiyon spektrumlarını inceleyerek, hatların şiddetlerini ölçüp, en şiddetli hatları belirlemişlerdir.

Prensip olarak atomik absorpsiyon spektrometrisi ile bütün elementler tayin edilebilir. Çünkü, herhangi bir element atomu absorpsiyon yaparak uyarılabilir. Bu noktada, metodun uygulanmasında aletsel sınırlamalar vardır. Vakum UV olarak adlandırılan 190-200 nm'nin altında oksijen ve sıcak alev gazlarının absorpsiyonları sebebiyle ölçüm yapmak zor olmaktadır. Gelişmiş atomik absorpsiyon spektrometreleri ile analiz edilebilmekte olan Se (189,1 nm ve 196,1 nm) ve As'in (189,0 nm ve 193,7 nm) rezonans hatları ile tipik ametallerin rezonans hatları bu bölgede yer almaktadır. Geliştirilmiş

cihazlarla ve korumalı bir alev veya grafit fırın ile böyle elementler örneğin: I (183,0 nm) , S (180,7 nm) ve P (178,3 nm ve 178,8 nm) başarıyla tayin edilmektedir [64].

Sonuç olarak ametaller dışında 70 kadar metal ve yarımetal deneysel olarak belirlenen en şiddetli absorpsiyon gösterdikleri dalga boylarında atomik absorpsiyon spektrometreleri ile tayin edilebilmektedir.

3.5. Absorpsiyon Hatlarının Genişliği

Atomik absorpsiyon hatları, atomların moleküller gibi dönme ve titreşim enerji seviyelerine sahip olmamaları sebebiyle neredeyse çizgisel olmalarına karşılık, tüm spektral hatlar gibi belirli bir genişliğe sahiptirler. $\Delta\lambda_{1/2}$ sembolü ile gösterilen hat genişliği, pik yüksekliğinin yarısına karşılık gelen absorpsiyon pikinin iki tarafındaki dalga boyları farkı olarak tanımlanır. Normal olarak absorpsiyon hatlarının genişliği 10^{-3} nm kadardır. Atomik absorpsiyon hatları aşağıda sıralanan nedenlerle biraz genişleme gösterebilir.

3.5.1. Doğal genişleme

Kuantum mekaniğine göre, Heisenberg belirsizlik prensibi gereğince, bir atomun enerji seviyeleri belirli değerler olmayıp ΔE gibi sınırlı bir enerji genişliğine sahiptirler. $E_1 \rightarrow E_2$ geçişi sonucunda sonsuz dar yani tek bir enerji değerinde hat elde edilemez. Buna karşılık, iki enerji teriminin toplam belirsizliği mertebesinde bir enerji dağılımı söz konusudur.

Diğer taraftan, foton absorplayarak uyarılmış hale geçen bir atom, bu halin kararsız oluşu sebebiyle uyarılırken almış olduğu enerjiyi hemen kaybeder.

Absorpsiyon olayı çok hızlı (10^{-15} s) olduğu halde uyarılmış halin ömrü buna göre daha uzundur (10^{-9} s). Fakat Heisenberg'in belirsizlik prensibinin uygulanması için yine de oldukça kısadır. Bu prensibe göre, uyarılmış seviyedeki bir atomun ortalama alıkonma süresinde de Δt kadar bir belirsizlik vardır ve belirsizliklerin çarpımı sabittir.

$$(\Delta E) \cdot (\Delta t) = \frac{h}{2\pi} \quad (3.5)$$

Burada;

ΔE : Enerji değerindeki belirsizlik,

Δt : Alıkonma süresindeki belirsizlik

dir.

Herhangi bir geçiş için E_1 ve E_2 seviyesindeki belirsizlikler yazılırsa;

$$(\Delta E_1) \cdot (\Delta t_1) = \frac{h}{2\pi} \quad (3.6)$$

$$(\Delta E_2) \cdot (\Delta t_2) = \frac{h}{2\pi} \quad (3.7)$$

olur.

Bu iki seviye arasındaki bir geçiş için söz konusu olan belirsizlik, tabii hat genişliğidir ve ΔE_1 ile ΔE_2 'nin toplamına eşittir.

Buna göre;

$$\Delta E = \left(\frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right) \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (3.8)$$

dir.

$\Delta E = h\Delta\nu$ olduğundan, absorpsiyon frekansındaki genişleme;

$$\Delta\nu = \left(\frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right) \cdot \frac{1}{2\pi} \quad (3.9)$$

olur.

Atomik absorpsiyonda alt enerji seviyesi genellikle temel durum olduğundan kararlıdır ve alıkonma süresi (Δt_1) sonsuzdur.

Bu durumda;

$$\Delta\nu = \frac{1}{\Delta t_2} \cdot \frac{1}{2\pi} \quad (3.10)$$

olup, $\Delta\nu$ absorpsiyon frekansındaki genişlemedir. $E_1 \rightarrow E_2$ geçişi için bulunan doğal tabii hat genişliği yaklaşık 10^{-5} nm civarındadır ve hat genişlemesine neden olan diğer faktörler yanında etkisi çok azdır.

3.5.2. Doppler genişlemesi

Doppler genişlemesi, bir gaz bulutu halinde olan atomların serbest hareketleri sebebiyle ortaya çıkar. Atomların, ışık hızının (3×10^8 m/s) yanında çok küçük sayılabilecek bir hızla (yaklaşık 1000 m/s) hareket etmelerine rağmen, absorpsiyon pikiinde bir genişleme olur. Taneciklerin ışık kaynağına doğru veya ışık kaynağından uzaklaşacak şekilde hareket etmeleri absorpsiyon dalga boyunu değiştirir. Atomların hareketi ışık kaynağına doğru ise absorpsiyon frekansı artar (kısa dalga boyu), ışık kaynağından uzaklaşıyor ise absorpsiyon frekansı azalır (uzun dalga boyu). Işık yoluna dik yönde hareket eden tanecikler frekansı etkilemez. Buna karşılık, atomlar Maxwell hız dağılımına uygun olarak geliş güzel hareket ettikleri için, hat genişler fakat sistemin kütle

merkezi sabit kalır. Yani gaz sistemi içinde hareket eden atomların absorpsiyon hattı, tabii hat frekansı etrafında simetrik olarak genişler.

Doppler hat genişlemesi;

$$D = \frac{v}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (3.11)$$

dir.

Burada;

M : Atomun kütlesi,

c : Işık hızı,

v : Frekans,

T : Sıcaklık,

R : Gaz sabiti

dir.

3.5.3. Basıncı genişlemesi

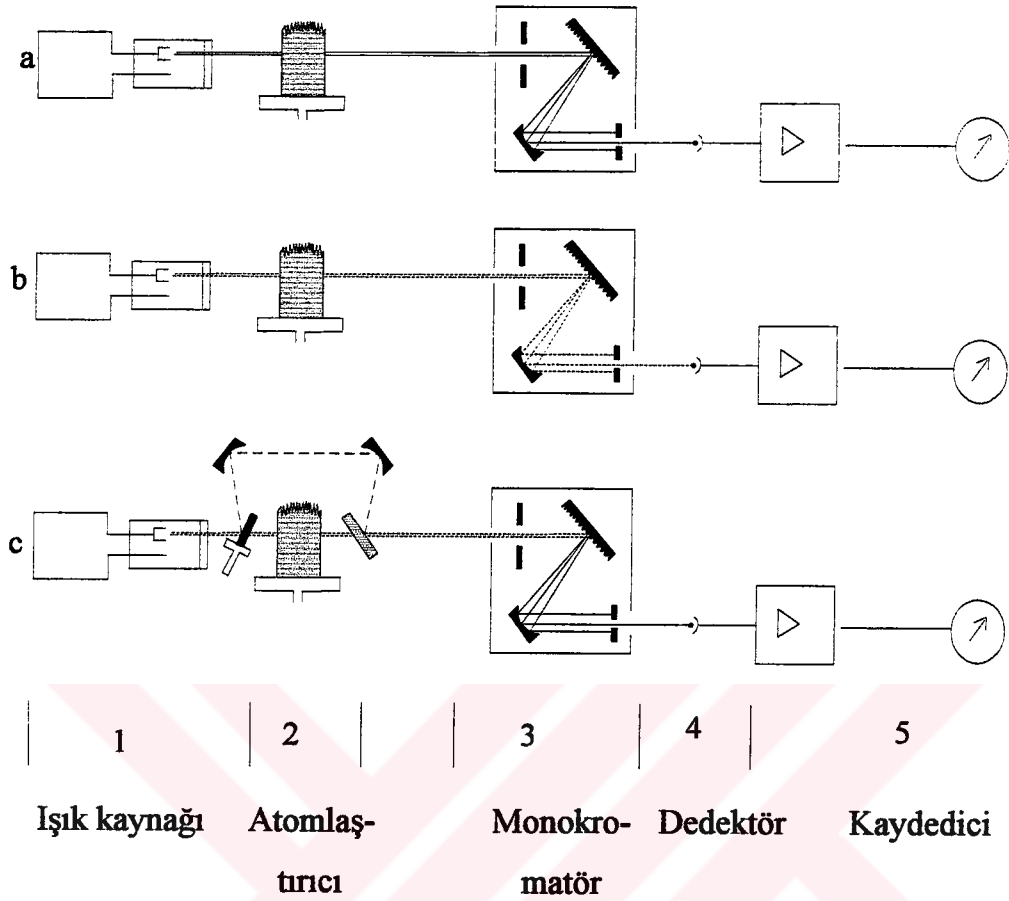
Absorpsiyon yapan atomların ortamdaki yabancı gaz molekülleri ve atomları ile çarpışmalarından doğan genişlemedir. Çarpışma sonucu uyarılmış haldeki atom enerjisini kaybedebilir ve sonuç olarak ömrü azalmış olur. Böylece enerji seviyeleri değiştiğinden absorpsiyon hat yerleri değişebilir. Hat maksimumları 0,002-0,005 nm kadar kayabilir ve aynı zamanda hat profilinin simetrisi de bozular. Özellikle basıncın etkisiyle ve konsantrasyonla artan çarpışmaların neden olduğu ve Lorentz genişlemesi de denilen basıncı genişlemesi ve Doppler genişlemesi sıklıkla peşpeşe olur.

Basınç genişlemesi absorpsiyon yapan atomun atom kütlesine, yabancı gazın molekül kütlesine ve ortamın sıcaklığına bağlıdır.

3.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ana prensibi temel haldeki analiz elementi atomları üzerine onun absorplayacağı dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışık şiddetlerinin ölçülmesidir. Bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi basitçe, analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışın yayan bir ışık kaynağı, analiz edilecek numunedeki analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturan bir atomlaştırıcı (alev, grafit fırın), çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışık şiddetini ölçmeye yarayan bir dedektör ve diğer elektronik devrelerden oluşur (Şekil 3.1).

İlk ticari atomik absorpsiyon spektrofotometreleri tek ışın demetli (single-beam) doğru akım (d.c) sistemi olarak adlandırılan sisteme göre yapılmıştır (Şekil 3.1.a). Lambadan ve atomlaştırıcıdan gelen ışık kesiksizdir ve bu sebeple dedektörde bir doğru akım oluşturur. Uygulamada bu şekilde çalışan bir sistemde bazı hatalar olur. Bu sistemde, önce, numune konmadan geçen ışık ölçülür (I_0), sonra numune aleve gönderilir ve numuneden geçen ışık ölçülür (I) ve absorbans, $A = \log (I_0 / I)$ 'dan hesaplanır. Bu iki ölçüm arasında zaman geçtiğinden ve bu arada voltaj vb. deney şartlarında bir değişim olabileceğinden dolayı ışık şiddetinde hatalı ölçümler alınmış olur.



Şekil 3.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin şematik görünümü

a- Tek ışın demetli d.c sistem

b- Tek ışın demetli a.c sistem

c- Çift ışın demetli a.c sistem

İkinci hata kaynağı ise atomlaştırıcıdır. Atomik absorpsiyonda atomlaştırıcının sadece temel haldeki analiz elementi atomlarını oluşturması, ideal olarak herhangi bir emisyon yapmaması istenir. Halbuki bu sistemde alınan sinyal, analiz elementinin atomlarının absorpsiyonu yanında, uyarılmış analiz elementi atomlarının emisyonunu ve ortamda bulunabilecek çeşitli moleküllerin ve radikallerin emisyonunu da içerir. Sonuçta, analiz elementinin konsantrasyonu, atomlaşma ortamına bağlı olarak daha yüksek bulunur. Bu nedenle sistem doğru bir analiz için problemlidir.

Atomlaştırıcının yaptığı girişimi önlemek için yeni bir sistem geliştirilmiştir. Bu da tek ışın demetli (single-beam) alternatif akım (a.c) sistemidir (Şekil 3.1.b). Bu sistemde, ışık kaynağından gelen ışın kesikli hale getirilmiştir. Bu iki şekilde yapılır. Ya alternatif akım uygulanır ya da ışık kaynağı önüne ışık dilici (chopper) denilen, döner bir dilimli disk ilave edilir. Bu disk ile lambadan gelen ışığın dedektöre kesikli olarak ulaşması sağlanmıştır. Şöyleki, lambadan gelen ışık, dilici ile kesildiğinde, dedektör sadece atomlaşma ortamının emisyonunu, ışık geçtiğinde ise tüm emisyonu alır. Kesikli ışık dedektörde bir alternatif akım oluşturur ve devrelerde yalnız alternatif akım yükseltilir. Böylece, atomlaştırıcıdan gelen sürekli ışık ihmal edilecek seviyede kalır. Fakat yine de zaman hatası giderilemez, çünkü önce I_0 değerinin ölçülmesi, yani %100 geçirgenlik ayarının yapılması gerekir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde en gelişmiş sistem çift ışın demetli (double-beam) alternatif akımlı (a.c) sistemdir (Şekil 3.1.c). Burada, ışık kaynağından gelen ışın, döner bir ışık dilici tarafından ikiye ayrılır. Numune ve referans ışınları olan bu iki ışın atomlaştırıcının arkasında yani monokromatörün önünde tekrar birleştirilir. Bu sistemin elektronik tasarımı numune ışığını payda, referans ışığı ise pay olarak birbirine oranlayacak şekildedir. Bu durumda her iki ışın da aynı kaynaktan geldikleri, aynı monokromatörden geçtikleri ve aynı dedektör tarafından alınıp yükseltildikleri için, ışık kaynağının emisyonundaki herhangi bir değişim, dedektör hassasiyeti veya yükseltme işlemi pay ve paydada aynı olduğundan oran değişmemiş ve hatalar da önlenmiş olur. Bu sistem tek ışın demetli cihazlara göre çok kararlıdır, fakat ışığın şiddeti ikiye ayrıldığı için hassasiyet biraz azalmış olur.

3.6.1. Işık kaynakları

AAS’de ışık kaynakları numunedeki atomların absorplayacağı ışınları yayan cihazlardır. Atomik absorpsiyon çalışmalarında kullanılan ışık kaynaklarına ait emisyon hatlarının, atomun absorpsiyon hattına eşit veya daha dar olması istenir. Çünkü, geniş emisyon hatlı kaynak kullanılması halinde ölçülen absorpsiyon değerleri hat genişliğine bağlı olarak azalır.

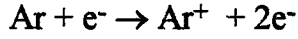
AAS’nin gelişimindeki en büyük adım, dar hatlı emisyon yapan oyuk katot lambalarının Walsh tarafından ışık kaynağı olarak kullanılması olmuştur.

AAS’de kullanılan başlıca ışık kaynakları oyuk katot lambaları (çok ve tek elementli), yüksek ısımalı oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve sürekli ışık kaynaklarıdır.

Bu kaynaklardan en yaygın kullanılanları oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Ticari aletlerde diğer kaynaklar kullanılmamakta, sadece araştırma amacıyla kullanılmaktadır.

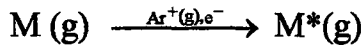
3.6.1.1. Oyuk katot lambaları

Oyuk katot lambası, düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi inert bir gaz ile doldurulmuş, silindirik bir cam tüptür. Katot, yaklaşık 1 cm derinliğinde ve 1 cm çapında oyuk silindir biçiminde olup, ya analiz elementinin çok saf metalinden veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Anot ise nikel veya tungstenden yapılmış bir teldir (Şekil 3.2). Uygulanan 100 - 400 V’luk gerilimde 2-40 mA akımla oluşan boşalım sonucu, lamba içinde inert gaz iyonlaşır ve yeterli enerjiye sahip inert gaz iyonları meydana gelir.

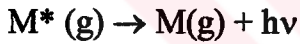


Ar^+ iyonları gerilim altında hızlanarak katoda çarpar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluştururlar.

Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar.

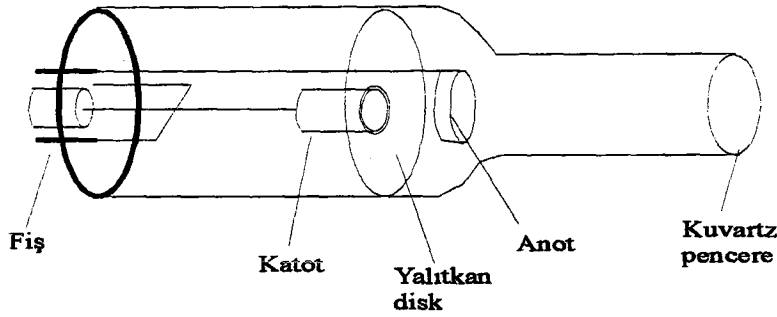


Uyarılmış atomlar temel seviyeye dönerken katotdaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar.



İnert gazın cinsi ve basıncı, katot maddesinin cinsi, uygulanan gerilim ve akım şiddeti, lamba spektrumunun şiddeti veya hat genişliği üzerinde önemli rol oynarlar.

Emisyon spektrumunun saf olması, yani söz konusu element dışında başka spektrum vermemesi için, oyuk katot lambalarının katotları çok saf metalden yapılmalıdır. En saf metal elektroliz ile oluşturulacağından katot muhtemelen biraz adsorbe olmuş hidrojen içerebilir. Özellikle, lamba eskidikçe ortamda hidrojen görülmeye başlar. Ortamda hidrojen varsa, hidrojenin düşük uyarılma gerilimi ortamın uyarılma enerjisini azaltır ve lambanın parlaklığı azalır. Ayrıca hidrojen UV bölgede çok şiddetli bir spektrum verir. Bu zemin ışıması, tayin elementinin yaptığı ışımayı bağıl olarak zayıflatığı için duyarlılık azalır.



Şekil 3.2. Oyuk katot lambası

Lambanın emisyon şiddeti akım şiddeti ile arttığından, bu yolla duyarlığın artırılabilceği düşünülürse de bu mümkün değildir ve duyarlık azalır. Çünkü, akım şiddetinin artması Doppler genişlemesini ve oyuk katot lambaları için önemli bir problem olan self absorpsiyonu artırır. Self absorpsiyon, uyarılan atomların yaptığı ışımının, katodun hemen önünde biriken temel seviyedeki metal atomları tarafından absorplanması olayıdır. Düşük akımda çalışmakla self absorpsiyon önlenabilir, fakat bu da lambanın kararlılığını bozar. Akımın artırılması ise self absorpsiyonu artırır ve lambanın ömrünü kısaltır. Bu nedenlerle çalışma akımının 10 mA civarında tutulması önerilir.

Serbest metal atomları lambanın ön camında birikerek ışık şiddetinin azalmasına da sebep olurlar. Bu, lambanın katodu ile ön kısmı ayrılarak önlenabilir (Şekil 3.2).

Atomik absorpsiyon analizlerinde genel olarak her element için ayrı bir ışık kaynağının kullanılması, yöntemin başlıca dezavantajlarından birisidir. Bu sebeple çok elementli oyuk katot lambaları yapılmıştır. Bu tür ışık kaynaklarının katodu alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yapılır. Genellikle çok elementli

lambalarda her bir elementin emisyon şiddeti, tek elementli oyuk katot lambası ile elde edilen emisyonundan daha zayıftır. Bazı durumlarda bunun tersi de olabilir. Örneğin; çinko-kalsiyum lambasının çinko emisyonunun, tek elementli çinko lambasından elde edilen emisyonundan daha parlak olduğu bilinmektedir. Bu dezavantajlarına rağmen, çok elementli lambalar pratikliği sebebi ile analizlerde büyük yarar sağlarlar.

Emisyon şiddetini artırmak için Sullivan ve Walsh yardımcı katot içeren yüksek ısımalı oyuk katot lambalarını önermişlerdir. Bu lambalar, normal katot yanında, üstü toprak alkali karbonatları ile kaplı yardımcı bir katot içerirler. Yardımcı katodun görevi, ortama elektron vererek uyarılmayan atomları bu elektronlarla uyarmaktır. Bunun sonucunda self absorpsiyon azalmış olur. Yalnız, ikinci bir güç kaynağını gerektirmesi, yapım güçlüğü ve kararlılığa geç ulaşması gibi sebepler ile yüksek ısımalı oyuk katot lambalarının kullanımı sınırlıdır.

3.6.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır. Düşük basınç altında 1-2 mg analiz elementi ve boşalım başlatan inert bir gaz (Ar, Ne, He gibi) içeren kuvartz veya cam bir tüpten yapılmıştır. Tüpe hızla değişen elektromanyetik alan uygulanarak yüksek frekans elde edilir ve inert gazın iyonlaşması ile boşalım başlar. Boşalımla oluşan elektronların element atomları ile çarpışarak onları uyarmaları sonucu emisyon sağlanır. Elektrotsuz boşalım lambaları ile çalışılacak elementlerin, lamba sıcaklığında (500 °C-1100 °C) yeterli buhar basıncına sahip olmaları gerekir. Eğer metal yeterince uçucu değilse uçuculuğu daha fazla olan halojen tuzları, özellikle iyodürleri kullanılır.

Elektrotsuz boşalım lambaları, emisyon şiddetleri yüksek ve Doppler genişlemesinin küçük olması, kararlı boşalım vermesi ve vakum UV bölgede kullanılabilmesi gibi üstünlükler gösterir.

3.6.1.3. Buhar boşalım lambaları

Buhar boşalım lambaları, lamba içinde buhar halinde bulunan analiz elementinden akım geçirilmesi ile emisyon yaparlar. Hg, Tl, Zn ve Cd gibi çok uçucu metaller buhar boşalım lambaları kullanılarak tayin edilebilirler. Uyarma, lambaya uygulanan elektrik akımı ile sağlanır. Uygulanan akım oyuk katot lambasına uygulanandan fazladır. Bu tür lambalarda self-absorpsiyon yüksektir. Bunu önlemek için uygulanan akım düşürülürse de, bu defa da lambanın kararlılığı bozulur. Oyuk katot lambalarının geliştirilmesi ile bu tür lambaların kullanımı önemini kaybetmiştir.

3.6.1.4. Alev

Alkamade ve Milatz, içine yüksek derişimde metal tuzları çözeltisi püskürtülen bir alevi ışık kaynağı olarak kullanmışlardır. Işık kaynağı olarak alevin kullanılması ucuzluğu sebebiyle avantajlıdır. Özellikle birden fazla element analizinde, istenen bütün metal karışımlarını bir arada bulundurma özelliğine sahiptir. Self-absorpsiyonun büyük oluşu duyarlılığı azaltır. Kararsız olmaları, ışık şiddetinin zayıflığı, emisyon hatlarının absorpsiyon hatları ile aynı genişlikte olması diğer dezavantajlarıdır. Bu sebeple uyarma gerilimi yüksek olan elementlere uygulanamaz.

3.6.1.5. Sürekli ışık kaynakları

Sürekli ışık kaynakları olarak, hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon

veya tungsten-iyot lambaları kullanılmıştır. Bu lambaların kullanımı kararlılıklarının iyi olması, birden fazla element analizine olanak sağlamaları ucuz olmaları sebebi ile cazip görünürse de, elde edilen emisyon hatlarının, ayırma gücü çok yüksek olan bir monokromatör gerektirmesi pratik önemlerini azaltmıştır.

3.6.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcıların görevi, numunede bulunan molekül veya iyonlardan analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturmaktır. AAS'de bu işlem çok önemlidir, çünkü atomlaştırıcının çalışma şartları, elementin atomlaşma verimini etkiler. Atomlaşma verimi ise analizin duyarlılığını belirleyen en önemli faktördür.

Atomlaştırıcılar genel olarak alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılırlar.

3.6.2.1. Alevli atomlaştırıcılar

Numuneyi atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla, çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Genellikle yakıcı gaz olarak hava, O_2 ve N_2O , yanıcı gaz olarak da H_2 , C_2H_2 , doğal gaz veya bütan gazı kullanılır. Bazı alev türlerinin sıcaklıkları ve yanma hızları Çizelge 3.2'de görülmektedir.

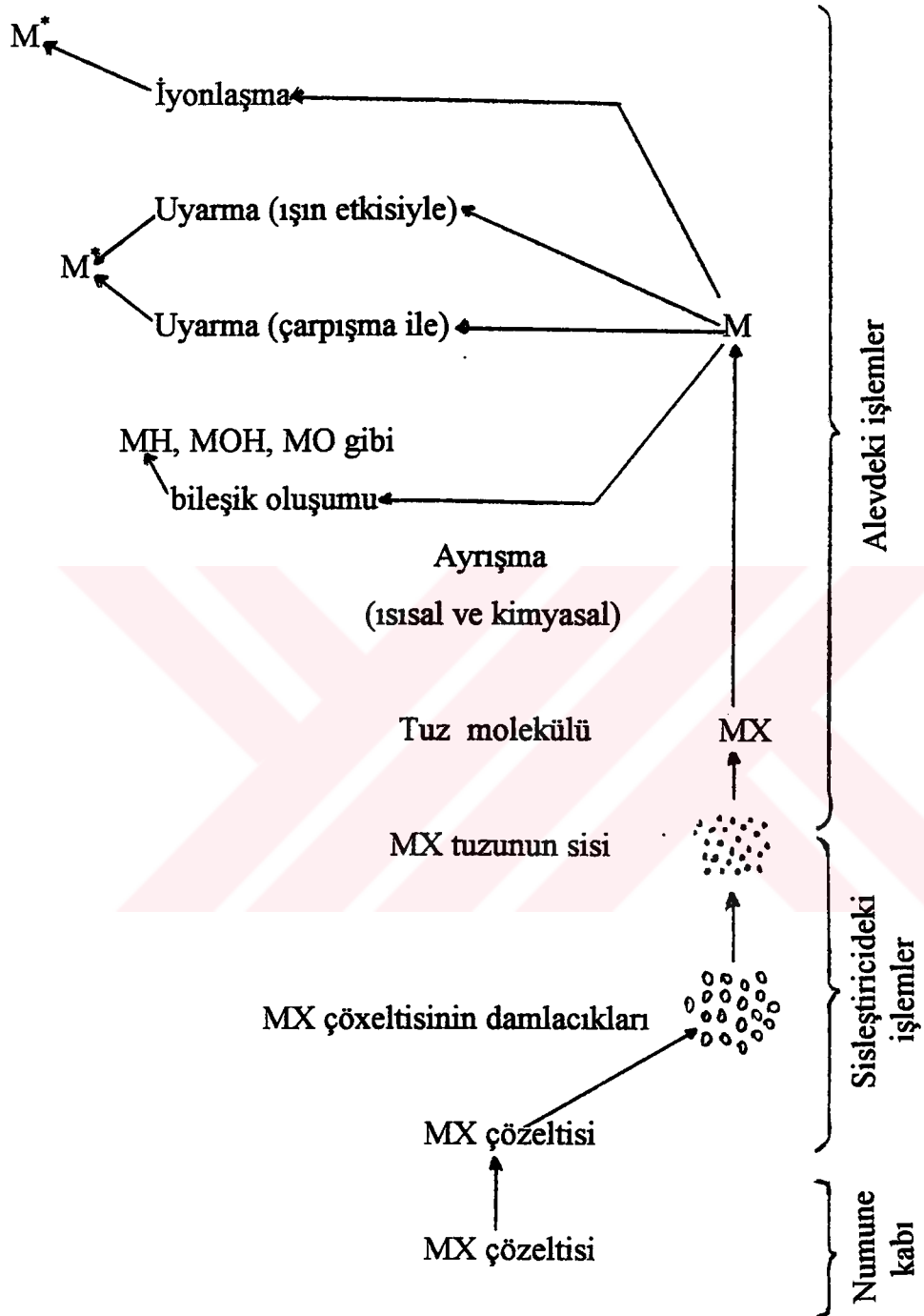
Bu sistemlerde numune çözeltisi, aleve havalı bir sisleştirci ile püskürtülür ve çözeltinin aleve ulaşmasıyla atomlaşma olayı başlar. Önce çözücü buharlaşarak çözelti damlacıkları kurur ve katı tanecikler oluşur. Çözücünün buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücünün türüne bağlıdır.

Çizelge 3.2. Bazı alev türlerinin sıcaklıkları ve yanma hızları [64]

Gaz karışımı		Yanma hızı (cm/s)	Alev sıcaklığı (°C)
Yakıcı	Yanıcı		
Hava	Doğal gaz	55	1840
Hava	Metan	70	1875
Hava	Propan	80	1930
Hava	Hidrojen	440	2045
Hava	Asetilen	160	2300
N ₂ O	Asetilen	180	2750
Oksijen	Hidrojen	1150	2660
Oksijen	Siyanojen	140	4500
Oksijen	Asetilen	2480	3100

Katı tanecikler alevin sıcaklığına bağlı olarak çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik maddeler yanar, inorganik maddeler ise birbirleri ile veya alevdeki gazlarla reaksiyon verirler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra, oluşan gaz molekülleri sıcaklık etkisiyle atomlarına ayrılır. Bu ayrışma olayı bir denge reaksiyonu olup buna paralel yürüten birçok reaksiyon da söz konusu olduğundan, alevdeki olaylar çok karmaşıktır. Alevde meydana gelen bu olaylar Şekil 3.3’de şematik olarak gösterilmiştir.

Alev içersinde analiz elementinin atomlarından başka çeşitli yanma ürünleri (CO₂, CO, C, H₂O, O₂, O, H₂, H, OH, NO, N₂), atomlar, radikaller, iyonlar, moleküller ve reaksiyon ürünleri de vardır. Alev ortamının kısmi basıncı atomlaşmayı azaltır, ayrıca metal atomlarının iyonlaşması veya başka reaksiyonlar vermesi de atomlaşma verimini düşürür. Atomlaşma verimini etkileyen faktörleri şöyle açıklayabiliriz:



Şekil 3.3. Alevde meydana gelen olayların şematik olarak gösterilmesi

Numune alev başlığında aleve gönderilmek üzere damlacıklar haline getirildiğinde, damlacık boyutu büyük olursa, yani yüzey alanının birim kütleye oranı küçük ise, buharlaşma yavaş olur. Numune tam olarak buharlaşmadan yani metal indirgenmeden alevden geçip gitmesi mümkün olduğundan, absorpsiyon olayı gerçekleşmeyebilir. Bunun aksine damlacık boyutu küçük olursa, buharlaşma hızlı olur ve alevde termal enerjiyle parçalanacak olan katı tanecikler oluşur. Bunlar içindeki metal iyonu indirgendiği ve serbest atomlar oluştuğu için absorpsiyon gerçekleşir.

Diğer önemli bir konu ise buharlaşmadan sonra oluşan katı taneciklerin boyutudur. Büyük tanecikler oluşursa, alevin termal enerjisi bunları parçalamakta yavaş veya yetersiz kalabilir. Bu da yine duyarlılığın azalmasına neden olur. Damlacık boyutunun olumsuz etkileri alev başlığının sisleştirici bölmesinin optimize edilmesiyle giderilebilir.

Numune besleme hızı da atomlaşma verimine etki eder. Alev, kontrollü bir şekilde, optimum şartlarda enerji sağlamalıdır. Numune besleme hızı çok yüksek olursa, alev enerjisinin büyük bir kısmı numuneyi sisleştirme ve parçalama bölümlerinde harcanır ve en son atomlaşma basamağında enerji yetersiz kalabilir. Bu da absorpsiyon sinyalinde azalmaya neden olur. Diğer taraftan numune besleme hızı çok düşükse, atom oluşumu az olacağından absorpsiyon sinyali yine küçük olur. Bu iki aşırı uç arasında numune besleme hızının optimum olması gerekir. Bu da alev başlığının iyi tasarlanması ile sağlanır.

AAS'de numune ışığı alevin içinden geçtiği için, alevin tamamen geçirgen olması, yani absorpsiyon veya emisyon yapmaması gerekir. Alevin emisyon yapması sinyaldeki gürültünün artmasına sebep olur. Ortamda bulunan katı, sıvı tanecikler ve moleküller ışık saçılımına ve moleküler ışık absorpsiyonuna

da sebep olabilirler ki bu da ışık kaybı demektir. Genel olarak bir alev yüksek verimlilikle atomlaşmayı sağlamalı ve analiz elementi ortamdaki diğer bileşenlerle veya alev gazlarının yanma ürünleriyle reaksiyon vermemelidir. Belirli sınırlar içinde alev sıcaklığı çok önemli değildir. Önemli olan, alevin indirgen veya yükseltgen olma karakteridir. Bu, yanma sırasında ortaya çıkan reaktif ürünlerinin kısmi basıncı ile belirlenir.

AAS'de en çok kullanılan alev hava / C_2H_2 alevidir. Bu karışım pek çok element için uygun bir çevre oluşturur ve atomlaşma için yeterli sıcaklığı sağlar. Bazı durumlarda, ortaya çıkabilecek iyonlaşmalara (alkali metaller) dikkat edilmelidir. Bu alev, geniş bir spektral aralıkta geçirgendir ve sadece 230 nm'nin altında absorpsiyon yaptığı görülür. Ayrıca emisyonu da çok düşüktür ve bu sebeple pek çok element için idealdir. Genel olarak, bu alev, stokiyometrik veya düşük oranda yükseltgen olarak çalıştırılır. Bununla beraber alev gazlarının oranı değiştirilerek de gerektiği gibi kullanılabilir. Hava / C_2H_2 alevinin dezavantajı, sıcaklığının oksit bağlarının parçalanmasını veya alevde bu tür bağların oluşmasını önlemede yetersiz olmasıdır. Bu nedenle, kontrolü zor olan çok sayıdaki girişimin ortaya çıktığı yakıtca zengin hava / C_2H_2 alevinde Mo, Sn ve özellikle Cr'un tayini problemlidir. Yaklaşık 30 kadar element çok kararlı oksit oluşturmaları sebebiyle hava / C_2H_2 alevi kullanılarak tayin edilemez. Bu sebeple AAS'nin ilk yıllarında, kararlı oksit oluşturan böyle elementlerin tayini için çoğunlukla organik çözücüler veya geliştirilmiş başlıklar ve hatta O_2/CN alevi kullanılmıştır. Kompleksleştirici reaktiflerin ilavesi de araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonunda yakıtca zengin O_2/C_2H_2 alevinin bu elementlerden pek çoğu için uygun olduğu fakat sıcaklığının hepsi için yeterli olmadığı görülmüştür.

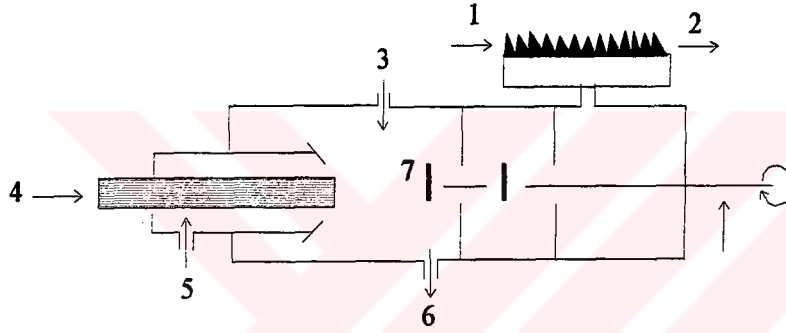
Alevdeki en önemli gelişme Willis tarafından N_2O/C_2H_2 alevinin bulunuşudur. Bu sıcak alev, hava/ C_2H_2 alevinde zorluklar çıkaran bütün metaller için istenilen kimyasal, termal ve optik çevreyi sağlar. Pek çok araştırmacı yaptıkları çalışmalarda bu alevin girişimsiz olduğunu bulmuştur. Bununla beraber N_2O / C_2H_2 alevi iki dezavantaja sahiptir. Birincisi pek çok element bu sıcak alevde az ya da çok olmak üzere iyonlaşır ve bu sebeple indirgen özellik gösterir. İkincisi ise alev bağıl olarak kuvvetli emisyonu sahiptir. İyonlaşma girişimi, daha kolay iyonlaşan maddelerin ilavesiyle bastırılabilirse de, emisyon arasına da olsa, gerçek zorlukların ortaya çıkmasına sebep olabilir. Herşeye rağmen, kararlı oksit oluşturan elementlerin analizinde N_2O / C_2H_2 alevinin üstünlüğü kesindir.

Alevli atomlaştırıcılarda ön-karıştırmalı ve ön-karıştırmaz olmak üzere iki tür alev başlığı kullanılır.

Ön-karıştırmaz (turbulent yakıcı veya total combustion burners) başlıklarda yanıcı ve yakıcı gazlar başlığa ayrı ayrı borulardan taşınarak, alevin olduğu noktada karıştırılırlar. Bu tür yakıcılarda, numune çözeltisi başlığın merkezinden yükselen kapiler borudan püskürtülerek, doğrudan aleve sis şeklinde verilir. Bu işler yakıcı gaz yardımı ile olmaktadır. Turbulent yakıcılar yapım kolaylığı sebebiyle ucuzdurlar, fakat oluşturdıkları alevin optik yönden homojen olmayışı, absorpsiyon yolunun kısa ve yanma hızının büyük oluşu gibi olumsuz yönleri vardır. Sisleştirici ve alevin ayrı ayrı ayarlanamayışı da bir başka olumsuz yönüdür. Bu tür başlıklar daha çok emisyon tekniklerinde kullanılır.

Ön-karıştırmalı (premix burners) başlıklarda, yanıcı ve yakıcı gazlar başlığa gelmeden önce karıştırma bölmesinde numune çözeltisi ile homojen olarak

karışır (Şekil 3.4). Böylece, oluşan aerosol aleve ulaşmadan önce yolu üzerindeki levhalara çarparak, uygun büyüklükteki damlacıklar haline dönüşür, daha büyük olanları dışarı atılır. Bu tür başlıklarda çözeltinin ancak %5-%20'si aleve ulaşmasına rağmen, aleve ulaşan damlacık boyutu ve yanma hızı yönüyle optik yönden homojen olan bir atomlaşma sağlanır. Sisleştirici ile alev ayarlarının ayrı ayrı yapılması ve alev yolunun uzun oluşu AAS'de kullanımı açısından olumlu yönleridir.



Şekil 3.4. Ön - karıştırılmalı alev başlıkları

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| 1. Gelen ışık (I_0) | 2. Geçen ışık (I) |
| 3. Yakıt girişi | 4. Numune girişi |
| 5. Yanıcı gaz girişi | 6. Artık çıkışı |
| 7. Karıştırıcı | |

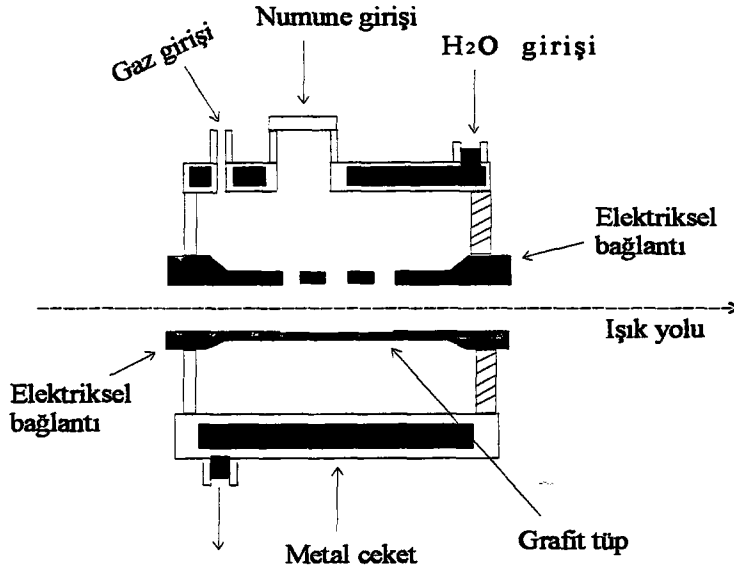
3.6.2.2. Alevsiz atomlaştırıcılar (Elektrotermal)

AAS'de rutin analizlerde numunenin atomlaştırılmasında çoğunlukla alev kullanılır. Duyarlık ve gözlenebilme sınırının daha iyi olması, numunelerin ekonomik olarak kullanılma zorunluluğu ve alev tekniklerindeki bazı sınırlamalar, alev yerine elektrotermal atomlaştırıcıların gelişmesine sebep

olmuştur. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılan grafit fırınlar ve flamanlar, numune kayıkçıları ve metal flamanları şeklindeki atomlaştırıcılardır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı aleve nazaran daha zor ve pahalıdır. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcılar, numunenin konulacağı küçük bir deliğin bulunduğu 20-30 mm uzunluğunda ve 5-10 mm çapında karbon veya grafitten yapılmış tüplerdir. Bunlara grafit fırınlar denir ve uçlarından uygulanan yüksek elektrik akımı ile (birkaç yüz amper) çok hızlı bir şekilde ısıtılırlar. Böylece atomlaşma için gerekli sıcaklık sağlanmış olur.

Grafit fırın, ilk kez bir Rus bilim adamı olan B.V.L'vov tarafından geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Tüp, ortası delik grafit bir silindir olup içi tantalyum kaplıdır. Numune, ayrı bir grafit elektrot üzerine yerleştirilip kurutulduktan sonra elektrodla birlikte fırının deliğine getirilir ve fırının iki ucundan güç uygulanarak numunenin atomlaşması sağlanır. Daha sonra L'vov'un bu tasarımı bir çok kimse tarafından daha da geliştirilmiştir. Bunların içinde en çok kullanılanı Massmann (Şekil 3.5) tipi grafit fırınlardır. En önemli farkı, numunenin bir mikropipet vasıtasıyla fırının içerisine konulmasıdır.



Şekil 3.5. Massmann tipi grafit fırın

Grafit fırınlarda oksidasyonu önlemek ya da en aza indirmek için yüzeyden sürekli inert bir gaz geçirilir. Genelde argon ve azot gazları kullanılır. Argon, reaksiyon vermemesi ve UV ışınını absorplamaması nedeniyle daha çok tercih edilir. Yüzeyde adsorpsiyonu ve karbür oluşumunu önlemek için fırınlar prolize bir tabakayla kaplanmış olabilirler. Alevsiz atomlaştırıcıların en önemli özelliği kısmen kapalı bir ortam olmasından dolayı atomların daha uzun süre ortamda kalmalarıdır. Böylece hassasiyet artmış olur. Ayrıca fırın içinde 3000°C civarında bir sıcaklık sağlanabilir. Bu da N_2O/C_2H_2 alevinin sağladığı sıcaklık civarındadır ve hava / C_2H_2 alevinin sıcaklığından daha yüksektir.

Çok az numune kullanılması, aleve püskürtülmesi zor olan viskoz sıvıların kolayca analiz edilebilmesi, sinyal/gürültü oranının büyük olması, atomik buharın analitik hacim içindeki alıkonma süresinin büyük olmasından dolayı, elektrotermal atomlaştırıcılı AAS'nin duyarlılığı aleve göre $10^4 - 10^5$ kat daha fazladır. Bunların yanı sıra, pahalı olmaları, kesinliğin aleve göre iyi olmaması

yani tekrarlanan analizlerde aynı neticenin elde edilememesi ve girişimlerin daha fazla olması dezavantajlarıdır. Kesinliğin iyi olmamasının sebeplerinden birisi numunenin atomlaştırıcıya verilışıdır. Her seferinde aynı miktarı sağlamak zordur. Diğer bir neden ise numune miktarının az ve sıcaklığın sabit olmamasıdır. Elektrikle çalıştığı için optimizasyonu zordur.

Alev ile grafit fırının karşılaştırılmasının bir özeti Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Alev ve grafit fırının karşılaştırılması [62]

ALEV	GRAFİT FIRIN
Sürekli atomlaşma	Geçici atomlaşma
Gerekli numune miktarı en az 200 µl	Gerekli numune miktarı 1µl
Numunenin %5 – 20’si kullanılır	Toplam kütle kullanılır
Katılar için kısmen uygun	Katılar için kısmen uygun
Numune alev gazlarıyla seyrelir	Numune seyrelmesi minimum
Numune gazlarla ısıtılır	Numune grafit fırın duvarları ile ısıtılır
Kesinlik iyi	Duyarlık iyi
Sıcaklık verilen gaz türü ve karışımı için sabittir	Girişimler daha fazla
Alev şartlarının optimizasyonu bağıl olarak kolaydır	Sıcaklık ayarlanabilir ve programlanabilir
	Analiz süresi aleve göre daha uzun
	Optimizasyon zordur
	Pahalı bir sistem

Elimizde her iki sistem de varsa ve tayin elementi için alevde yeterli hassasiyet sağlanabiliyorsa, analiz için alev tercih edilir.

3.6.3. Monokromatör

Spektrofotometrelerde numuneye gelen ve geçen ışığı spektral hatlarına veya analiz hattını diğer hatlardan ayırmak için kullanılan cihazlardır. Tüm aletlerde monokromatörlerin görevleri ve çalışmaları aynıdır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek veya aynalar, dalga boylarına ayıran prizma ya da şebekeler (optik ağ), odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına (odaklama düzlemi) sahiptirler. AAS'de kullanılan monokromatörün başlıca görevi, çalışılan elementin analiz hattını, ışık kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Deneyler 0,2 nm'lik band genişliğinin pratikte bütün elementler için yeterli olduğunu göstermiştir. AAS'de monokromatör olarak prizma veya optik ağ (grating) kullanılır.

3.6.4. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalini elektrik siyaline çevirmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), ard arda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot (emisyon katodu) ve en sonda bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir. Katot Cs-Sb alaşımı gibi kolay iyonlaşan bir materyal ile kaplanmıştır. Monokromatörden gelen bir foton, fotokatot yüzeyine çarptığında bir elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda doğru çekilir ve uygulanan gerilimle orantılı bir kinetik enerji ile ona çarpar. Bunun sonucunda birinci dinot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu ikincil elektronlar hızlandırılarak ikinci dinoda çarptıklarında çok daha fazla sayıda elektron fırlatılır ve bu işlem böylece sürer gider. Bu şekilde her fotonun ortaya çıkarabileceği dört ikincil elektron 12 dinot zincirinde 17 milyon elektron çıkmasına neden olur. Bütün bu işlem 5 ns civarında gerçekleşir ve sonunda

çıkartabileceği dört ikincil elektron 12 dinot zincirinde 17 milyon elektron çıkmasına neden olur. Bütün bu işlem 5 ns civarında gerçekleşir ve sonunda 1 mA'lık anot akımı oluşur. Sonuçta fotonun sinyali kuvvetlendirilmiş olur. Bir fotoçoğaltıcının kuvvetlendirme kapasitesi, uygulanan gerilime bağlıdır ve bu gerilim çoğunlukla 1000-1500 V civarındadır. Fotoçoğaltıcılarda fotonlar olmadığı zaman da düşük zemin sinyali alınır. Gerilimin artmasıyla bu sinyal kuvvetleneceğinden gerilim uygulaması belli bir değerde tutulur. Dedektöre yazıcı bağlanabildiği gibi bilgisayar bağlantısı ile doğrudan derişim de okunabilir.

3.7. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre bütün analitik spektroskopik metotlarda (alev emisyon, atomik absorpsiyon ve atomik floresans) kullanılan analitik performansla ilgili terimler ve tanımlar aşağıda kısaca açıklanmaya çalışılmıştır.

3.7.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standard çözeltilerin konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi S, duyarlık olarak tanımlanır.

$$S = \frac{\partial A}{\partial C} \quad (3.12)$$

Bu ilişki, kalibrasyon fonksiyonu Lambert-Beer yasasına uyduğu sürece geçerlidir ve konsantrasyondan bağımsızdır. Lineer olmayan kalibrasyon fonksiyonlarında, duyarlık konsantrasyonun fonksiyonudur.

Çalışılan şartlarda, duyarlılığı, bir elementin kalibrasyon eğrisinin eğimi olarak belirlemek için karakteristik konsantrasyon terimi kullanılır. Atomik absorpsiyonda duyarlılık, özel olarak, analiz elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbands değerine karşılık gelen konsantrasyon olarak tanımlanmıştır.

Karakteristik konsantrasyon, ışık kaynağına, atomlaşma verimine ve alev sistemi gibi faktörlere bağlıdır ve aletin performansı hakkında bilgi verir.

3.7.2. Doğruluk

Ölçülen sonuçlar, doğal olarak “gerçek” değerle aynı olmalıdır. Ancak, analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle, gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Doğruluk, ölçülen bir değer “gerçek” değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin, çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değer “gerçek” değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik metodların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir. Yani, gerçek değer ve ölçülen değerler arasındaki farktan hesaplanabilir.

3.7.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standard sapmadır. Doğruluk ve kesinlik arasındaki fark önemlidir. Bir seri tayinin kesinliği çok yüksek olabildiği halde, sonuçlar yanlış olabilir.

Standard sapma ise;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (3.13)$$

eşitliği ile hesaplanır.

Burada;

$\bar{x}$: Bütün ölçümlerin ortalaması,

x_i : Her bir ölçüm sonucu,

n : Ölçüm sayısı

dır.

Bağıl standard sapma σ_r (RSD) ise standard sapmadan hesaplanabilir.

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad (3.14)$$

3.7.4. Gözlenebilme sınırı (L.O.D)

%95 güvenle gözlenebilecek en küçük konsantrasyon veya miktar olarak tanımlanan gözlenebilme sınırı, aşağıdaki formülle hesaplanır [64].

$$C_L = \frac{\partial C}{\partial A} \cdot k \cdot \sigma \quad (3.15)$$

Burada;

$(\partial C / \partial A)$: Metodun duyarlılığının tersi,

- σ : Tanık deney ölçümlerinden elde edilen absorbans değerlerinin mutlak standard sapması,
 k : Bir faktördür.

k , genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olarak %95 veya %99,7 güvenle sırasıyla 2 veya 3 olarak alınır.

Konsantrasyon, elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı doğal olarak duyarlılığa bağlıdır. Ayrıca, genellikle gürültü diye tanımlanan, zemindeki değişimler olarak isimlendirdiğimiz ikinci bir değişkene de bağlıdır. Duyarlık çoğunlukla doğal bir sabitken, gürültü alete bağlı olarak ortaya çıkar.

Gürültünün sebebi çoğunlukla düşük enerjidir. Örneğin; kaynağın ışık şiddetinin analiz yapılan dalga boyunda zayıf olması ve alevin absorpsiyon yapması veya ışığı saçması sonucu ışık şiddetindeki dalgalanmalar gürültü sebebidir. Bir de elektriksel ölçüm sistemlerinden kaynaklanan gürültü vardır, fakat bu iyi tasarlanmış cihazlarda çok düşüktür ve diğer gürültü kaynakları yanında ihmal edilebilir.

3.7.5. Tayin sınırı (L.O.Q)

Gözlenebilme sınırından sonra, son yıllarda önem kazanan bir tanım da tayin sınırıdır. Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği konsantrasyon, L.O.D değerinin bazen 5, bazen de 10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı (Limit of quantitation, L.O.Q) denir.

Tayin sınırı, ölçülen absorpsiyon değerlerinin standard sapmasının 10 katına karşılık gelen konsantrasyon veya kütledir. Sağlıklı tayinler için en az L.O.Q değeri kadar bir konsantrasyon gereklidir.

3.8. Atomik Absorpsiyon ile Derişim Tayini

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak geniş bir aralıkta, farklı şiddetlerde ve dalga boylarında (180-1000 nm) absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorpsiyon değerleri okunabilir. Eğer bu dalga boyunda ortamda spektral girişim oluşturan başka element veya molekül varsa, girişimin olmadığı ve absorpsiyon şiddetinin yeterli olabileceği başka bir dalga boyu tercih edilir.

AAS'de kantitatif analiz, örnekteki tayin elementi derişiminin referans çözeltilerle karşılaştırıldığı bağıl bir metot ile gerçekleştirilir. Katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce uygun çözeltileri hazırlanır. Örnek çözeltiler hazırlanırken, tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları (çözelti ortamı, pH v.b gibi) ayarlanmalıdır.

AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için kalibrasyon grafiği ve standard ekleme metodları kullanılır.

3.8.1. Kalibrasyon grafiği metodu

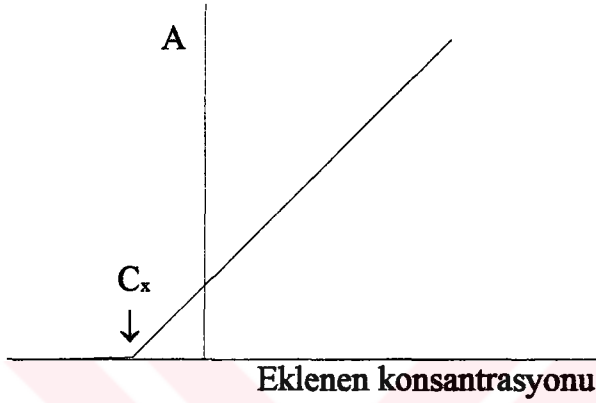
AAS'de kantitatif analiz Lambert-Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra konsantrasyonları bilinen standard çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin konsantrasyonu bulunur.

Standard çözeltiler genellikle 1000 mg/L'lik stok çözeltilerden seyreltme yoluyla numunenin muhtemel matriksine benzetilerek hazırlanır. Numunenin konsantrasyonu kalibrasyon grafiğinde konsantrasyon ile absorbans arasındaki lineer ilişkinin sağlandığı sınırlar içinde olmalıdır. Aksi takdirde numune seyreltilmelidir.

3.8.2. Standard ekleme metodu

Beer kanununa göre absorbans, çözeltideki absorptan tanecik konsantrasyonu ile orantılıdır. Fakat numune çözeltisindeki matriksten gelen bazı fiziksel ve kimyasal girişimler yanlış sonuçlar bulunmasına yol açabilir. Numunedeki matriks tam olarak bilinmiyorsa, matriksin etkisini standard çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani numunedeki absorbans-konsantrasyon ilişkisi standard çözeltilerdekinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standard ekleme metodu kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar saf suyla seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan hacimde standard çözeltiden ekleme yapılır ve suyla birincinin hacmine getirilir (gerekirse saf çözücü ilave edilir). Her çözeltilinin absorbansı ölçülür ve eklenen element konsantrasyonlarına karşı absorbanslar grafiğe alınır (Şekil 3.6).

Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen konsantrasyonunu verir.



Şekil 3.6. Standard ekleme metodu ile konsantrasyon tayini

3.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayinler standartlar ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, numune ve standartların atomlaşma ortamında farklı davranmaları girişim olarak tanımlanır. 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.

3.9.1. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişim, analiz elementinin tam olarak atomlaşma verimini değiştiren herhangi bir bileşik oluşumu ile ortaya çıkar. Analiz elementinin zor çözünen veya güç atomlaşan kararlı bir tuzunun oluşumu, atomlaşma verimini azaltır. Bazı durumlarda da element daha uçucu bileşiklerine dönüşebilir.

Bir çok kimyasal girişim, alev ve grafit fırının sıcaklığını artırarak veya kimyasal çevreyi değiştirerek yok edilebilir. Kimyasal girişimleri gidermek için uygulanan yöntemler şöyledir;

- 1- Standard çözeltilere de girişim yapan iyonlardan eklenir, yani numune ve standard matriksi birbirine benzetilir.
- 2- Çözeltiye, girişim yapan iyonlarla daha sağlam bir yapı oluşturan maddeler ilave edilerek, analiz elementinin serbest kalması sağlanır.
- 3- Tayin edilecek element ekstraksiyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi ayırma metodları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
- 4- Standard ekleme metodu uygulanır.

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

3.9.2. Fiziksel girişimler

Fiziksel girişimler numune ve standard çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk ve çözücü türü gibi farklı fiziksel özellik göstermeleri sonucu ortaya çıkar. Çünkü, bu özellik farkı alevde sisletirme verimini ve sıcaklığı etkiler. Örneğin; bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz ilave edilerek artırılırsa, daha az numune emilir ve damlacıklar büyür. Bu durumda başlığın karıştırma bölmesinde daha çok çözelti yoğunlaşır ve aleve ulaşan numune miktarı azalır. Bu girişim, % 1'lik tuz derişiminden sonra önemli olmaya başlar. Protein ve şeker gibi organik makro moleküllerin etkisi saf inorganik tuzlardan daha büyüktür [65]. Viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha küçük olan organik çözücüler kullanıldığında ise daha kolay bir emilme ve sisletirme sağlanır. Bu durumda atomlaşma artar. Fiziksel girişimler alevli sistemlerde püskürtme sırasında, grafit fırında ise numunenin enjekte edilmesi sırasında ortaya çıkar. Fakat bu girişimler grafit fırınlarda daha az görülür.

Fiziksel girişimler numune ve standard çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek (seyreltme vs.) azaltılabilir. Ya da analiz elementi ekstraksiyon, iyon değıştirme, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standartlarınkine benzeyen bir ortama alınabilir ve tamamen fiziksel girişimlerden kurtarılır. Standard ekleme metodu da bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından birisidir.

Fiziksel girişimler de kimyasal girişimler gibi atomlaşma verimini etkiler. Atom sayısı azaldığından, çoğunlukla negatif bir etki söz konusudur. Fiziksel ve kimyasal girişimlerin girişimi oluşturan türün derişimine bağılılığı farklıdır. Girişim yapan madde konsantrasyonu arttıkça fiziksel girişimler absorpsiyon sinyalinde düzenli bir azalmaya neden oldukları halde, kimyasal girişimler

belirli bir bileşik oluşumuna karşı gelen bir noktaya kadar absorbanı hızla azaltırlar. Bu noktadan sonra eğrinin eğimi değişir ve hemen hemen sabit kalır.

3.9.3. İyonlaşma girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa ve iyonlaşma gerilimine bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından tayin elementinin sinyali gerekenden küçük olur.

İyonlaşma girişimini önlemek için iki yöntem vardır. Birinci yöntemde, söz konusu element daha düşük sıcaklıkta atomlaştırılır. Bu yöntem alkali elementler için uygundur. Çünkü bu elementler hava/C₂H₂ alevinde iyonlaşabildiği halde, daha soğuk olan hava/H₂ alevinde hemen hemen hiç iyonlaşmazlar. Fakat bu yöntem bütün elementler için uygun değildir. Çünkü soğuk alevde atomlaşma da azalır ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkar.

İkinci yöntemde ise, ortama iyonlaşma enerjisi analiz elementinden daha düşük olan bir element ilave edilir. Atomlaştırıcıda bu elementin iyonlaşması sonucu elektron yoğunluğu artırılarak denge sola kaydırılır.



Bu amaçla numuneye ve standard çözeltilere aşırı miktarda kolaylıkla iyonlaşabilen K ve Cs gibi elementler eklenir.

3.9.4. Zemin girişimi

Atomik absorpsiyonla analizlerde en önemli hata kaynaklarından birisi de ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olacaktır.

AAS ile analiz yapıldığında zemin girişimi mutlaka düzeltilmelidir. Zemin absorpsiyonunu düzeltmekte kullanılan bütün yöntemlerde toplam absorbans değeri ölçülür ve zemin girişiminden doğan absorbans bundan çıkarılır.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması metodu, Zeeman metodu ve Smith-Hieftje metodudur. Ticari aletlerde daha çok sürekli kaynak ve Zeeman teknikleri kullanılmaktadır.

3.9.5. Spektral girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde iki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi analiz elementinin absorpsiyon hattının numunedeki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. İkinci sebep ise 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. Bunu önlemek için, ya girişim yapan element ortamdan uzaklaştırılır, ya da analiz elementinin başka bir hattı kullanılır.



4. DENEL KISIM

4.1. Cihaz ve Malzemeler

4.1.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Bu çalışmada, Philips PU 9285 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı. Çalışılan elementler için aletsel parametreler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Atomlaşma ortamı olarak hava/C₂H₂ alevi, ölçümler sırasında doğabilecek zemin absorpsiyonlarını düzeltmek amacıyla da zemin düzeltici döteryum lambası kullanıldı.

Çizelge 4.1. Çalışılan elementler için aletsel parametreler

Element	Çalışılan dalga boyu nm	Yarık genişliği nm	Lamba akımı mA	Asetilen akış hızı L /dakika	Zemin düzeltmesi, D ₂ lambası
Au	242,8	0,5	11,2	0,9	VAR
Ag	328,1	0,5	11,2	1,1	YOK
Pd	247,6	0,5	11,2	1,1	VAR

4.1.2. pH metre

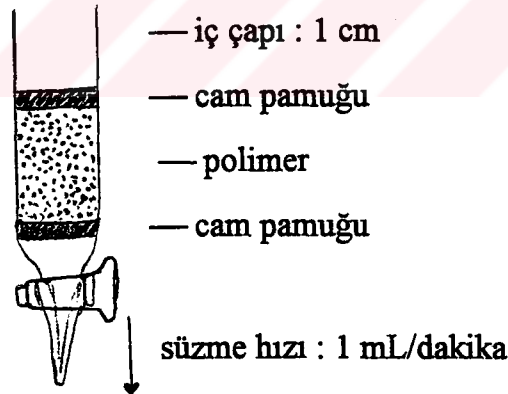
CONSORT marka p107 model digital pH metre ve kombine cam elektrot kullanıldı.

4.1.3. Adsorpsiyon kolonu

Altın, gümüş ve palladyum elementlerinin Amberlit XAD-16 kopolimeri üzerinde tutunmalarının tayininde deney düzeneği olarak iç çapı 1 cm olan 30 cm'lik kolonlar kullanıldı.

4.1.3.1. Adsorpsiyon kolonunun hazırlanışı

Kolonlar temizlenip kurutulduktan sonra en alt kısmına bir parça cam pamuğu yerleştirildi. Daha önce metanol, 1 M'lık HCl ve damıtık deiyonize su ile yıkanıp 60°C'da kurutulan polimerin 0,2 g'ı cam pamuğunun üzerine yerleştirildi. Polimerin dağılmaması ve kanal oluşumunu önlemek için polimerin üzerine bir parça cam pamuğu daha yerleştirildi. Kolonlardan, her kullanımdan sonra polimerin temizlenmesi ve rejenerasyonu için 1 M'lık HCl ve damıtık deiyonize su geçirildi. Deney kolonu Şekil 4.1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.1. Deney kolonunun şematik görünümü

4.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları

Deneylerde kullanılan çözeltiler, analitik saflıkta Merck marka metal tuzları ve

çözücüler (hidroklorik asit, nitrik asit, metanol ve amonyak gibi) ile damıtık deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan stok ve standard çözeltiler polietilen şişelerde muhafaza edildi.

4.2.1. Amberlit XAD-16 kopolimeri

Bu çalışmada, adsorban olarak ortalama yüzey alanı $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek çapı 10 nm olan Amberlit XAD-16 (Rohm & Haas) kopolimeri kullanıldı.

4.2.2. Altın stok çözeltisi; 1000 mg/L

1,9992 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yeteri kadar damıtık deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

4.2.3. Gümüş stok çözeltisi; 1000 mg/L

1,5748 g AgNO_3 yeteri kadar damıtık deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

4.2.4. Palladyum stok çözeltisi; 1000 mg/L

1,6661 g PdCl_2 mL derişik HCl 'de çözülerek yeteri kadar damıtık deiyonize su ile toplam hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

4.2.5. Standard çözeltiler; 100 mg/L

Altın, gümüş ve palladyum için hazırlanan stok çözeltilerden (Madde 4.2.2,

Madde 4.2.3 ve Madde 4.2.4) 10 mL alınarak damıtık deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.6. Demir stok çözeltisi; 10000 mg/L

1 g demir tozu 20 mL 5 M HCl ve 5 mL derişik nitrik asitte (d:1,42 g/mL) çözölerek hacim damıtık deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.7. Bakır stok çözeltisi; 10000 mg/L

3,8047 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 mL kadar hidroklorik asitte çözölerek toplam hacim damıtık deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.8. Nikel stok çözeltisi; 10000 mg/L

4,0289 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ damıtık deiyonize su ile çözölerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.9. Sodyum stok çözeltisi; 10000 mg/L

2,5435 g NaCl yeterli miktardaki damıtık deiyonize su ile çözölerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.10. Potasyum stok çözeltisi; 10000 mg/L

1,9103 g KCl yeterli miktardaki damıtık deiyonize su ile çözölerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.11. Kalsiyum stok çözeltisi; 10000 mg/L

5,3535 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yeteri kadar damıtık deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.12. Magnezyum stok çözeltisi; 10000 mg/L

10,6666 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yeterli miktardaki damıtık deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.13. Hidroklorik asit çözeltisi; 1 M

%37 (m/m) lik (d:1,19 g/mL) hidroklorik asit çözeltisinden 8,3 mL alınarak damıtık deiyonize su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.14. Potasyum iyodür çözeltisi; 1 M (metanolde)

16,601 g KI yeterli miktardaki metanolde çözülerek toplam hacim metanol ile 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.15. Potasyum bromür çözeltisi; 0,1 M (metanolde)

1,1901 g KBr yeterli miktardaki metanolde çözülerek toplam hacim metanol ile 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.16. Hidroiyodik asit çözeltisi; 0,1 M

%57 (m/m)'lik (d:1,701 g/mL) hidroiyodik asit çözeltisinden 1,3 mL alınarak

damıtık deiyonize su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.17. Hidroiyodik asit çözeltisi; 0,1 M (metanolde)

% 57 (m/m)'lik (d:1,701 g/mL) hidroiyodik asit çözeltisinden 1,3 mL alınarak toplam hacim metanol ile 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.18. Amonyak çözeltisi; 6 M

% 25 (m/m)'lik (d: 0,91 g/mL) amonyak çözeltisinden 44,8 mL alınarak damıtık deiyonize su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.19. Nitrik asit çözeltisi; 2 M

% 65 (m/m)'lik (d : 1,40 g/mL) nitrik asit çözeltisinden 13,8 mL alınarak toplam hacim damıtık deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.20. Potasyum siyanür çözeltisi; 1 M

6,512 g KCN yeterli miktardaki damıtık deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.21. Potasyum tiyosiyanat çözeltisi; 0,5 M

4,8590 g KSCN yeterli miktardaki damıtık deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.22. Potasyum bromür çözeltisi; 0,5 M (1 M nitrik asit çözeltisinde)

5,9505 g KBr yeteri kadar 1 M nitrik asit çözeltisinde çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.23. Potasyum siyanür çözeltisi; 1 M (1 M nitrik asit çözeltisinde)

6,512 g KCN yeteri kadar 1 M'lık nitrik asit çözeltisinde çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.24. Tiyoüre çözeltisi; 0,5 M (1 M nitrik asit çözeltisinde)

3,8055 g H_2NCSNH_2 yeteri kadar 1 M'lık nitrik asit çözeltisinde çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.25. Sodyum tiyosülfat çözeltisi; 1 M

15,8105 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ yeteri kadar suda çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.26. Potasyum siyanür çözeltisi; 0,5 M (1 M HCl çözeltisinde)

3,2560 g KCN 1 M hidroklorik asit çözeltisinde çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.27. Potasyum iyodür çözeltisi; 5 M

41,502 g KI yeterli miktardaki damıtık deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 50 mL'ye tamamlandı.

4.2.28. Sodyum nitrit çözeltisi; 1 M

7,9 g NaNO_2 yeterli miktardaki damıtık deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.29. Hidroklorik asit çözeltisi; % 10 (v/v) luk

Derişik hidroklorik asit (% 37'lik, d: 1,19 g/mL) çözeltisinden 10 mL alınarak toplam hacim damıtık deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.30. EDTA (etilendiamintetraasetik asit) çözeltisi; 0,25 M

9,5 g EDTA yeteri kadar damıtık deiyonize suda ısıtılarak çözüldü ve toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2.31. Ditizon (1,5-difeniltiyokarbazon) çözeltisi; 0,005 M

0,064 g ditizon yeteri kadar mutlak alkolde çözülerek toplam hacim mutlak alkol ile 50 mL'ye tamamlandı.

4.2.32. Kalibrasyon çözeltileri

Kalibrasyon çözeltileri, derişim ile absorbans arasındaki lineer ilişkinin sağlandığı bölgede, üst sınırı altın, gümüş ve palladyum için 5 mg/L olacak şekilde en az üç derişimde, deneyin yapıldığı gün standard çözeltilerin (Madde 4.2.5) seyreltilmesiyle hazırlandı.

4.2.33. Sentetik numune çözeltileri

Deneylerde sentetik numune çözeltileri olarak altın, gümüş ve palladyum için 0,25 mg/L konsantrasyonda 100'er mL'lik çözeltiler hazırlanarak kullanılmıştır. Bu amaçla altın, gümüş ve palladyum için standard çözeltilerden (Madde 4.2.5) 0,25 mL alınarak damıtık deiyonize su ile 100 mL'ye seyreltilmiştir.

4.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi

Hazırlanan sentetik numune çözeltileri (Madde 4.2.33) kolonlardan dakikada yaklaşık 1 mL geçecek şekilde süzölmüştür. Polimer üzerinde tutunan elementleri geri almak için pek çok elue edici çözelti denendi ve en uygunları daha sonraki çalışmalarda elue edici çözelti olarak kullanılmıştır. Süzüntüler 10 mL'lik ölçülü balonlara toplanarak, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda teorik olarak bulunması gereken element derişimi 2,5 mg/L'dir (%100 geri kazanmanın sağlanması halinde). Hesaplanan teorik konsantrasyon ile AAS'de analiz sonucu bulunan konsantrasyondan geri kazanma verimi yüzde olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri kazanma verimi (\%R)} = \frac{\text{AAS ile bulunan element konsantrasyonu (mg/L)}}{\text{Teorik olarak bulunması gereken konsantrasyonu (mg/L)}} \times 100$$

Aksi belirtilmedikçe çizelgelerde verilen geri kazanma verimi sonuçları ayrı ayrı yapılan üç deney sonucunun ortalamasıdır.

AAS ile yapılan analizlerde kalibrasyon grafiklerinden faydalanılmıştır. Kalibrasyon işlemlerinde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin (Madde 4.2.32) matriksleri, değiştirilmiş haldeki sentetik numune çözeltilerinin matrikslerine benzetilmiştir. Her element için, hazırlanan bu çözeltiler kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizilmiştir.

4.4. Deneyler ve Sonuçlar

Altın, gümüş ve palladyumun Amberlit XAD-16 kopolimeri kullanılarak zenginleştirilmesi ve tayin edilmesi için metot geliştirilmesi çalışmalarına daha önceki çalışmalarımızda elde ettiğimiz bazı bilgiler kullanılarak başlanılmıştır. Örneğin; kolon çapı olarak 1 cm ve kullanılan polimerin miktarı olarak da kolonda yaklaşık 1 cm yatak yüksekliği oluşturan 0,2 g daha önce belirlenen değerler olup [67] bu çalışmada da aynen kullanılmıştır. Geri kazanma verimini etkileyecek en önemli faktörlerden birisi, elementlerin adsorban yüzeyinde ne şekilde ve hangi pH da tutunacağı, ikincisi ise adsorban yüzeyinde tutunan elementlerin elue edilmesinde kullanılan çözücünün cinsi ve derişimidir. Bu sebeple, elementlerin kolonda tutunmalarını sağlamak için halojenlerle yapmış oldukları kararlı bileşikler denenmiştir. Uygun pH'yı belirlemek amacıyla hidronyum iyonunun geri kazanma verimine etkisi incelenmiş ve maksimum geri kazanma veriminin sağlandığı pH aralığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda elue edici çözücü cinsi ve derişimi de araştırılmıştır. Bu amaçla pek çok elue edici çözücü ve çözücü karışımları denenmiş ve uygun pH'da maksimum geri kazanma veriminin sağlandığı çözücü cinsi ve derişimi bulunmuştur. Daha sonra, belirlenen bu optimum şartlarda her üç element için geri kazanma verimlerinin tekrarlanabilirlikleri çalışılmıştır. İncelenen diğer bir konu ise çözelti hacminin geri kazanma verimine olan etkisidir. Yani ne kadar seyreltik çözeltiden zenginleştirme yapılabileceği araştırılmıştır. Ayrıca, geri kazanma verimini etkileyebilecek

bir konu olan numune çözeltilerinin akış hızları incelenmiş ve uygun akış hızları belirlenmiştir.

Çalışmanın bir başka aşaması ise, çalışılan elementlerin jeolojik numunelerde bulunmaları sebebiyle, bozucu etki yapabilecek elementlerin varlığında geri kazanma verimlerinin araştırılmasıdır. Bu sebeple, altın, gümüş ve palladyum için geliştirilen zenginleştirme metotlarının kullanımında, bu elementlerin bozucu etki yapıp yapmadıkları tek tek araştırılmıştır. Bozucu etkinin söz konusu olduğu durumlarda, bu etkiler ortadan kaldırılmaya çalışılarak maksimum geri kazanma verimlerine ulaşılmaya çalışılmıştır.

Bu incelemelerden sonra, adsorplayıcı polimer olarak kullanılan Amberlit XAD-16 kopolimerinin altın, gümüş ve palladyum için optimum şartlardaki adsorpsiyon kapasiteleri bulunmuş, adsorpsiyon izotermi çıkarılmış ve uygun adsorpsiyon mekanizmaları önerilmiştir.

Son olarak da önerilen metotlar standard referans numunelere uygulanmış ve olası bozucu etkiler ortadan kaldırılarak analizler yapılmıştır. Uygulanan metodun performansı hakkında bilgi vermesi açısından altın, gümüş ve palladyum için tayin sınırları da belirlenmiştir.

4.4.1. Elusyon çözeltisi ve hidronyum iyonunun altının geri kazanma verimine etkisi

Altın iyonlarının, 100 mL 0,25 mg/L'lik altın çözeltilerinden (Madde 4.2.33) zenginleştirme çalışmalarına, pH'nın etkisi araştırılarak başlanılmıştır. Aynı anda incelenen diğer bir konu ise elue edici çözelti cinsi ve konsantrasyonunun etkisidir. İncelenen bu iki konu birbiriyle içiçe olup, aynı zamanda çalışılmasına rağmen ayrı ayrı anlatılacaktır.

4.4.1.1. Elusyon çözeltisinin altının geri kazanma verimine etkisi

Standard altın çözeltisinden (Madde 4.2.5) alınan 0,25 mL çözelti, damıtık deiyonize su ile 100 mL'ye seyreltilerek hazırlanan 0,25 mg/L'lik sentetik numune çözeltilerinin pH'ları HCl ve KOH çözeltileri ile 2-10 arasında ayarlandı. Bu çözeltiler yaklaşık 1 mL/dakika'lık bir hızla kolonlardan geçirildi. Kolonlarda tutunan altın iyonlarını elue etmek için ayrı ayrı HCl, HNO_3 , NH_3 , HI, metanol, KBr ve KI çözeltilerinden 5'er mL denendi. HCl, HNO_3 , NH_3 , HI, metanol ve KBr çözeltileri ile hiç bir pH'da yeterli geri kazanma verimi elde edilemedi. Yani kolonda tutunan altın iyonlarını geri almak için bu çözeltilerin kullanımı uygun olmamıştır. En iyi geri kazanma verimi yaklaşık % 60 olmak üzere, 5 mL 0,1 M KI (metanolde) çözeltisi ile pH 2'de elde edilmiştir. Denenen elusyon çözeltileri ile pH 2'de elde edilen geri kazanma verimleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun altının geri kazanma verimine etkisi

Çözelti cinsi ve konsantrasyonu	% R
5 mL 1 M HCl	0,5
5 mL 1 M HNO_3	1,0
5 mL 0,1 M HI	1,0
5 mL 0,1 M KBr	1,5
5 mL saf metanol	2,6
5 mL 0,1 M KI	25,0
5 mL 0,1 M KI (metanolde)	59,6

Altının inert bir element olması ve ancak Br^- , I^- , ve CN^- ile kompleks oluşturması sebebiyle, elusyon çözeltisinin seçimi sınırlıdır. Yapılan

çalışmada, 5 mL 0,1 M KI (metanolde) çözeltisi ile % 60'lık geri kazanma verimi elde edilirken, kolondaki altın iyonlarının tamamen geri alınamamış olması (kolondaki renklemenin giderilememesi), 5 mL elue edici çözeltinin elusyon işlemi için yeterli olmadığını göstermiştir. Bu sebeple daha sonraki çalışmalarda 10 mL elue edici çözelti kullanılmıştır. % 60'lık geri kazanma veriminin pH 2'de elde edilmesi sebebiyle, en uygun kolonda tutunma pH'sı olarak pH 2 kabul edilmiş ve geri kazanma verimini artırmak için Çizelge 4.3'de görülen 10 mL'lik çözeltiler elue edici çözelti olarak denenmiştir.

Çizelge 4.3. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun altının geri kazanma verimine etkisi

Çözelti cinsi ve konsantrasyonu	% R
5 mL 0,1 M KBr (metanolde) ve 5 mL saf metanol	9,0
5 mL 0,1 M HI (metanolde) ve 5 mL saf metanol	69,3
5 mL 0,1 M KI (metanolde) ve 5 mL saf metanol	91,5
5 mL 0,3 M KI (metanolde) ve 5 ml saf metanol	95,0
5 mL 1 M KI (metanolde) ve 5 mL saf metanol	95,0

Çizelge 4.3'de görülen çözeltilerden 5 mL 0,3 M KI (metanolde) ve 5 mL saf metanol çözeltisi kullanılarak % 95'lik geri kazanma verimine ulaşılmıştır. KI konsantrasyonunun 0,3 M'dan 1 M'a çıkması, sonucu değiştirmedigi için, optimum pH'da (pH 2) elue edici çözelti olarak, 5 mL 0,3 M KI (metanolde) ve 5 mL saf metanol çözeltisi elue edici çözelti olarak kabul edilmiştir.

4.4.1.2. Hidronyum iyonunun altının geri kazanma verimine etkisi

Madde 4.4.1.1'de anlatılan çalışmalar sonunda, pH 2'de, 5 mL 0,3 M KI

(metanolde) ve 5 mL saf metanol ile %95'lik geri kazanma verimi elde edilmesi sebebiyle, bu elusyon çözeltisi kullanılarak diğer hidronyum iyonu konsantrasyonlarındaki ve diğer pH'lardaki geri kazanma verimleri incelendi.

Bu amaçla, 100 mL 0,25 mg/L'lik altın çözeltileri (Madde 4.2.33) değişik pH'larda kolonlardan geçirilerek, altının kolonda tutunma pH'sı araştırıldı. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları HCl ve KOH çözeltileri ile 2-10 arasında ayarlanarak yaklaşık 1 mL/dakikalık bir hızla kolonlardan geçirildi. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir. pH 2 dışındaki diğer pH'larda geri kazanma veriminde pH'nın artışıyla azalma olmuştur.

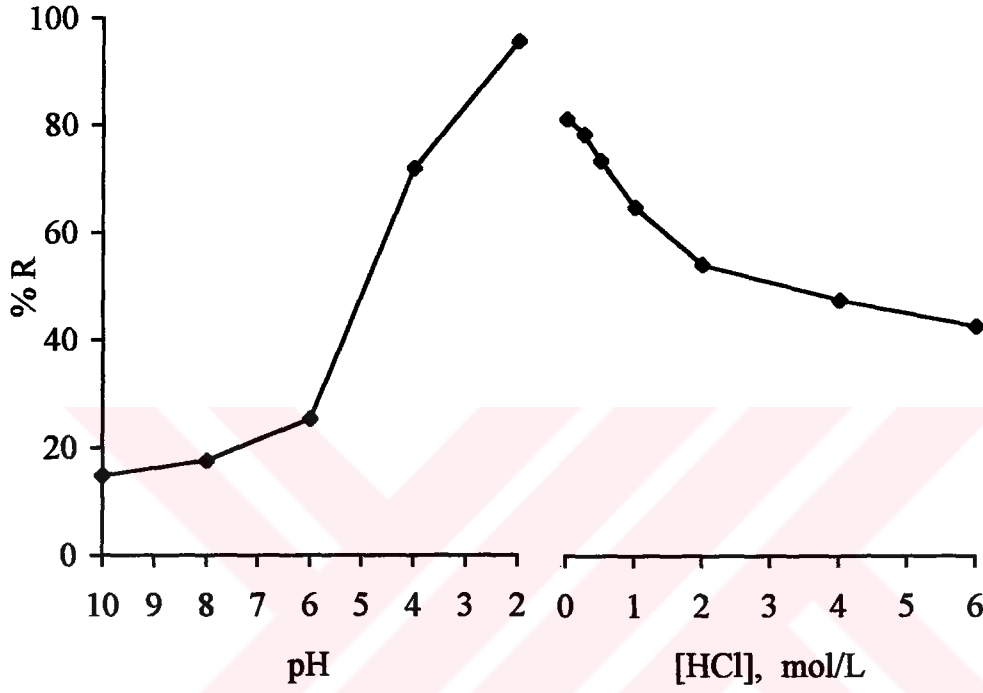
Çizelge 4.4. pH'nın altının geri kazanma verimine etkisi*

pH	% R
2	95,0
4	70,0
6	24,8
8	17,5
10	14,8

*Elusyon çözeltisi: 5 mL 0,3 M KI (metanolde) ve 5 mL saf metanol,
Kompleksleştirici : HCl.

pH 2'de yüksek geri kazanma veriminin elde edilmesi, daha düşük pH'larda yani daha yüksek H_3O^+ konsantrasyonlarında geri kazanma veriminin biraz daha artıp artmayacağı sorusunu ortaya çıkarmış ve bu amaçla 2'den küçük pH değerleri için de deneyler yapılmıştır. Yani değişik konsantrasyonlu HCl çözeltilerinden altın iyonları zenginleştirilmiştir.

Yüksek H_3O^+ konsantrasyonlarında pH skalası kullanılmamıştır. Sonuçlar Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi, asitliğin artması ile geri kazanma verimi daha fazla artmamış, pH 2’de maksimuma ulaşmıştır.



Şekil 4.2. Hidronyum iyonu konsantrasyonunun altının geri kazanma verimine etkisi

4.4.1.3. Altın çalışmalarının sonuçları

Yapılan çalışmalar sonucunda, altının, klorür kompleksi yapısında, pH 2 civarında kolonda tutunduğu ve 5 mL 0,3 M KI (metanolde) ve 5 mL saf metanol ile elue edilerek %95’lik geri kazanma verimiyle zenginleştirilebileceği belirlenmiştir.

4.4.2. Elusyon çözeltisi ve hidronyum iyonunun gümüşün geri kazanma verimine etkisi

4.4.2.1. Elusyon çözeltisinin gümüşün geri kazanma verimine etkisi

100 mL 0,25 mg/L'lik gümüş çözeltileri (Madde 4.2.33) hazırlanarak pH'ları HCl ve NH₃ çözeltileri ile 2-10 arasında ayarlandı. pH'ları ayarlanan çözeltiler dakikada yaklaşık 1 mL/dakikalık bir hızla kolonlardan geçirildi. Kolonda tutunan gümüş iyonlarını elue etmek için gümüşün kararlı kompleks oluşturduğu NH₃, Na₂S₂O₃ ve KI çözeltileri denendi. Bu çözeltilerin kullanımıyla, en yüksek geri kazanma verimlerinin pH 2'de elde edilmesi üzerine kolonda tutunma pH'sı olarak pH 2 kabul edilmiştir. Denenen bu çözeltilerden 10 mL 1 M KI çözeltisi ile pH 2'de % 79,8'lik geri kazanma verimi elde edilmiştir. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun gümüşün geri kazanma verimine etkisi

Çözelti cinsi ve konsantrasyonu	% R
10 mL 6 M NH ₃	43,2
10 mL derişik NH ₃	61,3
10 mL 1 M Na ₂ S ₂ O ₃	65,2
10 mL 1 M KI	79,8

Daha sonraki çalışmalarda, pH 2'de geri kazanma verimini artırmak amacıyla, denenen bu çözeltilerin farklı konsantrasyonları ve gümüşün Cl⁻ ve I⁻ 'den daha kararlı kompleks oluşturduğu SCN⁻ ve CN⁻ iyonlarını içeren reaktifler denenmiştir. pH 2'de geri kazanma verimini artırmak amacıyla denenen elue

edici çözelti cinsi ve konsantrasyonları ile bulunan sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun gümüşün geri kazanma verimine etkisi

Çözelti cinsi ve konsantrasyonu	% R
5 mL 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ve 5 mL 6 M NH_3	73,4
5 mL 1 M KI ve 5 mL derişik NH_3	81,4
5 mL 0,3 M KI (metanolde) ve 5 mL saf metanol	82,1
5 mL 0,5 M KSCN ve 5 mL 6 M NH_3	83,2
5 mL 1 M KSCN ve 5 mL derişik NH_3	85,3
10 mL 1 M KCN	95,0
5 mL 1 M KI ve 5 mL 1 M KCN	95,4

Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi, ard arda 5 mL 1 M KI ve 5 mL 1 M KCN çözeltileri kullanımıyla yaklaşık %95'lik geri kazanma verimine ulaşılmıştır. Bu sonuç zenginleştirme işlemi için yeterlidir. Elusyon çözeltisi olarak tek başına KI çözeltisi kullanıldığında ancak yaklaşık %80'lik bir geri kazanma elde edilirken, KI yanında KCN'ün kullanılmasıyla %95'lik değere ulaşılmıştır. 10 mL 1 M KCN çözeltisinin tek başına kullanımıyla da yine %95'lik geri kazanma verimi elde edilmiştir. Kolonda klorür kompleksi halinde tutunan gümüş iyonlarının CN^- ile I^- 'den daha kararlı kompleks oluşturması sonucu, elusyon işlemi en iyi verimle gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.6 incelenecek olursa, amonyak yanında aynı hacim ve konsantrasyondaki KI ve KSCN çözeltileri kullanılarak sırasıyla % 81,4 ve % 85,3'lük geri kazanma verimleri elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlara

göre, aynı pH'da, kolonda klorür kompleksi halinde tutunan gümüş iyonları, SCN^- ile I^- 'e göre daha kararlı kompleks oluşturması sebebiyle daha iyi elue edilebilmiştir. Bu sonuçlar, gümüşün, kolona klorür yerine tiyosiyanat kompleksi halinde tutunması ve KCN ile elue edilmesi durumunda geri kazanma veriminin değişip değişmeyeceği sorusunu ortaya çıkarmıştır.

Bu amaçla, standard gümüş çözeltisinden (Madde 4.2.5) alınan 0,25 mL gümüş çözeltisi üzerine 1 mL 0,5 M KSCN (Madde 4.2.21) çözeltisi ilave edildi. Bu şekilde hazırlanan sentetik numune çözeltilerinin pH'ları HNO_3 ve KOH çözeltisi ile 2-10 arasında ayarlandı ve kolonlardan geçirildi. Elue edici çözelti olarak 10 mL 1 M KCN çözeltisi kullanılarak pH 2'de %99,5'luk geri kazanma verimi elde edildi.

4.4.2.2. Hidronyum iyonunun gümüşün geri kazanma verimine etkisi

Belirlenen optimum elusyon çözeltisi kullanılarak gümüş iyonlarının kolona en iyi tutunduğu pH'yı belirlemek için, hazırlanan 100 mL 0,25 mg/L'lik sentetik numune çözeltilerinin (Madde 4.2.33) pH'ları, HNO_3 ve KOH çözeltisi ile 2-10 arasında ayarlanarak kolonlardan geçirildi. Kolonlara tiyosiyanat kompleksi halinde tutunan gümüş iyonlarını elue etmek için, 10 mL 1 M KCN çözeltisi kullanılarak yapılan pH taramasına ait geri kazanma verimleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi, kompleksleştiricinin ve elue edici çözeltinin değişimi, kolonda tutunma pH'sını değiştirmemiş, maksimum geri kazanma verimine yine pH 2'de ulaşılmıştır. Bunun üzerine, 2'den küçük pH'ların ve farklı konsantrasyondaki H_3O^+ iyonunun geri kazanma verimine etkisini de incelemek için, gümüş iyonları, aynı kompleksleştirme ve elusyon işlemleri

uygulanarak, değişik molaritedeki HNO_3 'li ortamlardan zenginleştirilmiş ve optimum çalışma aralığı belirlenmiştir. pH ve H_3O^+ iyonunun geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.3'de topluca verilmiştir. Geri kazanma verimi, 0,5 M'lık hidronyum iyonu konsantrasyonuna kadar artmış, 0,5 M'dan büyük konsantrasyonlarda tekrar azalmıştır.

Çizelge 4.7. pH'nın gümüşün geri kazanma verimine etkisi*

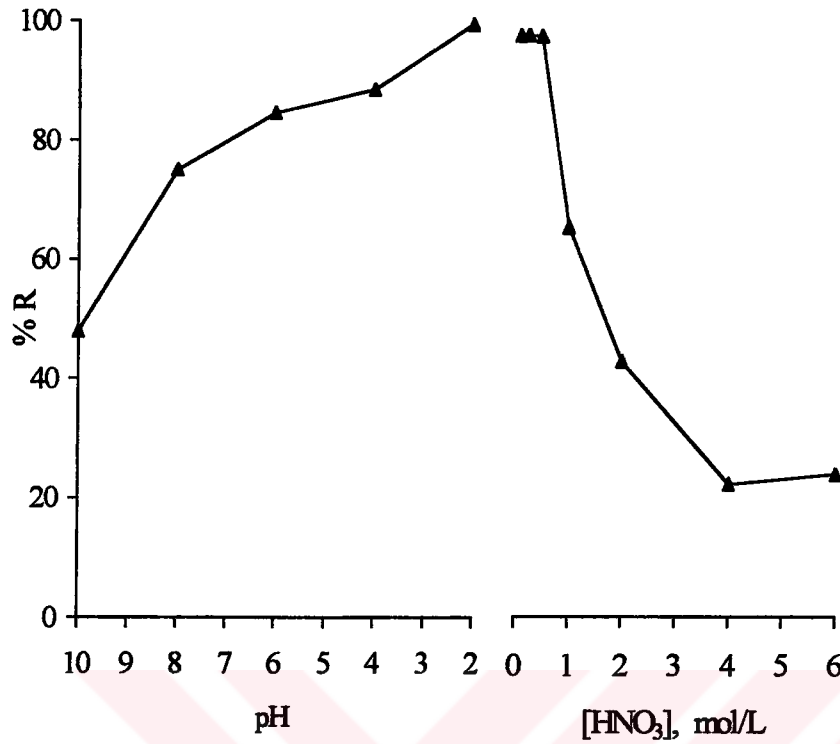
PH	% R
2	99,5
4	88,4
6	84,6
8	75,0
10	48,0

*Elusyon çözeltisi : 10 mL 1 M KCN

Kompleksleştirici: KSCN

4.4.2.3. Gümüş çalışmasının sonucu

Gümüşün, klorür kompleksi yapısında, pH 2 civarında kolonda tutunduğu, 10 mL 1 M KCN çözeltisi kullanılarak yaklaşık %95'lik geri kazanma verimiyle zenginleştirilebileceği veya tiyosiyanat kompleksi yapısında, yine pH 2 civarında kolonda tutunduğu ve 10 mL 1 M KCN çözeltisi ile %99,5'luk geri kazanma verimiyle tayin edilebileceği belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Hidronyum iyonu konsantrasyonunun gümüşün geri kazanma verimine etkisi

4.4.3. Elusyon çözeltisi ve hidronyum iyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi

Alevli AAS ile palladyum tayininde, ortamda bulunan bazı elementlerin az veya çok olmak üzere bozucu etki yapmaları sebebiyle, palladyum daha çok spektrofotometrik olarak kolaylıkla tayin edilebilmiştir [13-23]. Bozucu etki yapan elementlerin bazıları demir ve nikeldir. Bu çalışmada, palladyumun bu bozucu etki yapan elementlerden ayrılması ve zenginleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, spektrofotometrik çalışmalardan esinlenerek orada kullanılan reaktiflerden yararlanılmıştır.

Palladyumun, alevli AAS ile tayini çalışmalarına, palladyumun spektrofotometrik tayinlerinde çok kullanılan ditizon [68] ile kompleksi

oluşturularak başlandı. Standard palladyum çözeltisinden (Madde 4.2.5) alınan 0,25 mL üzerine, ditizonun alkolde hazırlanan 0,005 M'lık çözeltisinden (Madde 4.2.31) 0,15 mL ilave edildi. Daha sonra, damıtık deiyonize su ile toplam hacimleri 100 mL'ye tamamlanan çözeltilerin pH'ları HCl ve KOH çözeltileri ile 2-10 arasında ayarlandı ve yaklaşık 1 mL/dakikalık bir hızla kolondan geçirildi. Kolondan geçirme işlemi gerçekleşirken, pH değerleri asidik değerlere kaydıkça, hazırlanan çözeltilerde giderek artan oranlarda çökmeler oldu (yaklaşık yarım saat sonra). Ancak pH 6 ve pH 8'de herhangi bir çökme olmadı. Kolonlarda tutunan palladyum, 5 mL N,N dimetilformamid, 2 mL 1 M HCl ve yine 3 mL N,N dimetilformamid olmak üzere toplam 10 mL elusyon çözeltisi kullanılarak elue edildiğinde, pH 6'da %89'luk, pH 8'de ise %96'lık geri kazanma verimi elde edilmiştir. pH 8'de iyi sonuç alınmasına rağmen, N,N dimetilformamidin yağimsı bir madde olması sebebiyle su ile tam olarak karışmaması ve alevde sıçramalara neden olması, ayrıca gerçek numunelerle çalışıldığında pH 8 gibi bazik ortamlarda bazı elementlerin hidroksit veya oksitlerinin çökebileceği gibi sebeplerle ditizon kullanımından vazgeçilmiştir.

4.4.3.1. Elusyon çözeltisinin palladyumun geri kazanma verimine etkisi

Palladyum standard çözeltisinden (Madde 4.2.5) seyreltme yoluyla hazırlanan 100 mL 0,25 mg/L'lik çözeltilerin pH'ları HCl ve KOH çözeltileri ile 2-10 arasında ayarlandı ve kolonlardan geçirildi. Kolonlarda klorür kompleksi halinde tutunan palladyumu elue etmek için, palladyumun diğer komplekslerini oluşturduğu maddeler yani NH_3 , HCl, NaNO_2 , KI ve KCN çözeltileri denendiğinde pH 2'de en yüksek geri kazanma verimlerine ulaşılması üzerine, kolonda tutunma pH'sı olarak pH 2 kabul edilmiştir. Denenen çözeltiler ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi

Çözelti Cinsi ve konsantrasyonu	% R
10 mL 6 M NH ₃	28,0
10 mL 1 M NaNO ₂	47,4
10 mL 1 M HCl	77,6
10 mL 1 M KCN	86,6
10 mL 1 M KI	86,7

Çizelge 4.8’de görülen sonuçlara göre, 10 mL 1 M KI ve 10 mL 1 M KCN çözeltileri kullanılarak pH 2’de yaklaşık %87’lik geri kazanma verimine ulaşılması üzerine, KI ve KCN’ün değişik konsantrasyondaki çözeltileri de denenmiş fakat geri kazanma veriminde herhangi bir artış sağlanamamıştır. Elusyon çözeltisi olarak denenilen çözeltiler ile pH 2’de elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi

Çözelti cinsi ve konsantrasyonu	% R
5 mL 0,5 M KI ve 5 mL 1 M HNO ₃	71,0
5 mL 0,5 M KCN (1 M HNO ₃ ’de) ve 5 mL 2 M HNO ₃	72,4
5 mL 0,5 M tiyoüre (1 M HNO ₃ ’de) ve 5 mL 1 M HNO ₃	77,0
5 mL 0,5 M KBr (1 M HNO ₃ ’de) ve 5 mL 1 M HNO ₃	77,0
10 mL 0,5 M KCN (1 M HNO ₃ ’de)	83,8

Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi, kolonda klorür kompleksi halinde tutunan palladyumun elusyon işleminde kullanılan çözeltiler ile yeterli geri kazanma verimine ulaşamamıştır. Ancak, 10 mL 1 M KCN ve 10 mL 1 M KI çözeltilerinin ayrı ayrı kullanımıyla, yaklaşık %87'lik geri kazanma verimi elde edilmiştir (Çizelge 4.8). Palladyumun I^- ve ondan daha kuvvetli olarak da CN^- ile kompleks oluşturmaya karşın aynı sonucun elde edilmiş olması, palladyumun klorür kompleksinin kolonlarda ancak bu kadar tutunabildiği fikrini vermiştir.

Bu sebeple daha sonra, palladyumun klorür kompleksi yerine, yine spektrofotometrik palladyum tayinlerinde çok kullanılan iyodür [68] kompleksi halinde kolonda tutunması ve kararlı kompleks oluşturduğu KCN ile elue edilmesi incelendi.

Bu amaçla standard palladyum çözeltisinden (Madde 4.2.5) alınan uygun miktar üzerine 1,5 mL 0,5 M KI çözeltisi ilave edilerek, palladyum iyodür kompleksi oluşturuldu. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları HCl çözeltisi ile 2'ye ayarlanarak kolonlardan geçirildi. Elue edici çözelti olarak 10 mL 1 M KCN çözeltisi kullanımıyla kolonun renklenmesinin tamamen giderilememesi üzerine Çizelge 4.10'da görülen çözeltiler denendi. Çizelge 4.10'dan da görüldüğü gibi, yaklaşık %98'lik en iyi geri kazanma verimi 5 mL 1 M KCN ve 5 mL % 10 (v/v)'luk HCl çözeltisi (Madde 4.2.29) ile elde edilmiştir.

Bulunan bu sonuç yeterli bulunmuş ve hidronyum iyonunun etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.10. Elusyon çözeltisi cinsi ve konsantrasyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi

Çözelti cinsi ve konsantrasyonu	% R
5 mL 1 M KCN (1 M HNO ₃ 'de) ve 5 mL 2 M HNO ₃	91,4
5 mL 1 M KCN (1 M HNO ₃ 'de) ve 5 mL 1 M HNO ₃	93,3
5 mL 0,5 M KCN (1 M HNO ₃ 'de) ve 5 mL 1 M HNO ₃	93,6
5 mL 1 M KCN ve 5 mL % 10'luk (v/v) HCl	97,9

4.4.3.2. Hidronyum iyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi

Madde 4.4.3.1'de en uygun elusyon çözeltisinin belirlenmesinden sonra, bu çözeltilerin farklı H_3O^+ iyonunu konsantrasyonlarında geri kazanma verimine etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. pH 2-10 arasında bulunan sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. pH'nın palladyumun geri kazanma verimine etkisi*

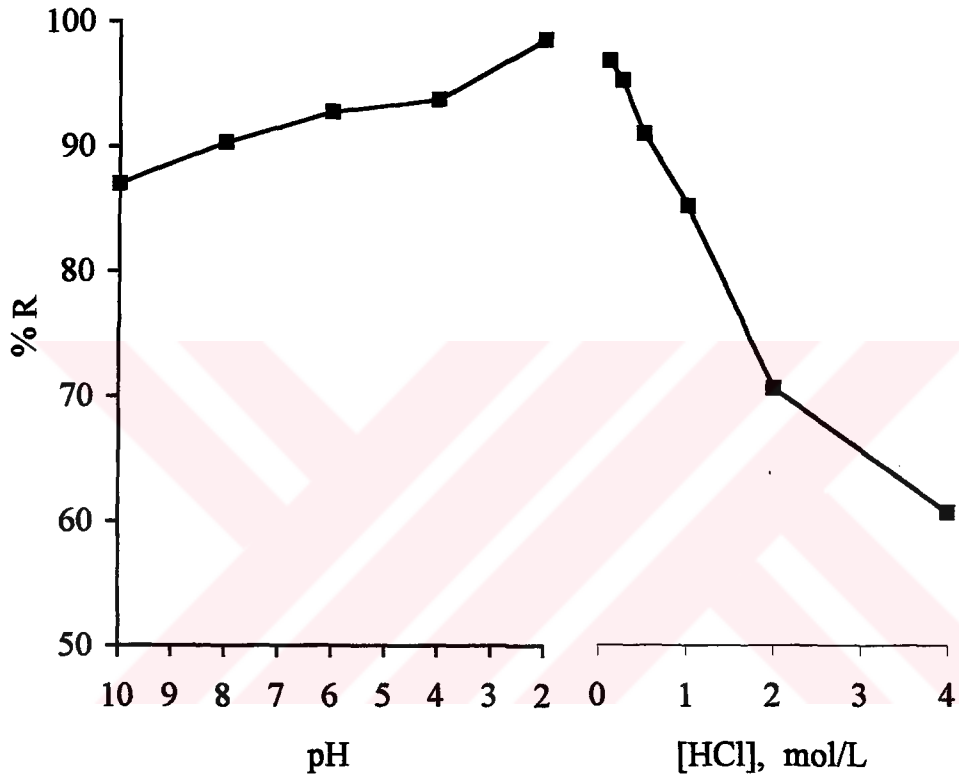
PH	% R
2	97,9
4	93,7
6	92,7
8	90,3
10	86,9

*Elusyon çözeltisi : 5 mL 1 M KCN ve 5 mL %10 (v/v)'luk HCl çözeltisi

Kompleksleştirici : KI

Çizelge 4.11'den görüldüğü gibi palladyum için de maksimum geri kazanma verimine pH 2'de ulaşılması üzerine, daha yüksek H_3O^+ iyonunun varlığında geri kazanma veriminin artıp artmadığı incelenmiştir. Değişik molaritedeki

HCl'li ortamlarda oluşturulan palladyum iyodür kompleksleri kolonlardan geçirilmiş ve elusyon işlemleri uygulanarak optimum çalışma aralığı belirlenmiştir. Şekil 4.4'de H_3O^+ iyonu konsantrasyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.4. Hidronyum iyonu konsantrasyonunun palladyumun geri kazanma verimine etkisi

4.4.3.3. Palladyum çalışmasının sonucu

Palladyum için yapılan çalışmalar sonucunda belirlenen zenginleştirme metodu palladyumun kolonda iyodür kompleksi halinde pH 2 civarında tutunması ve

tutunan metal iyonlarının 5 mL 1M'lık KCN ve 5 mL %10'luk (v/v) HCl çözeltisi ile elue edilmesi şeklindedir.

4.4.4. Numune çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi

Elementin kolonda tutunmasının, kolondan geçen numune çözeltisinin akış hızına ve tutunan iyonların elue edilme hızına bağlı olması ve ayrıca, numunenin akış hızının analiz süresinin belirlenmesinde etkili bir faktör olması sebebiyle, bu etki de araştırıldı.

Numune akış hızı olarak 1, 2,5 ve 5 mL/dakika olmak üzere üç çeşit hız denenmiş olup, optimum şartlarda bulunan geri kazanma verimleri her üç element için Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Numune akış hızının geri kazanma verimine etkisi

Element	% R		
	1 mL/dakika	2,5 mL/dakika	5 mL/dakika
Au	95	88	60
Ag	99	98	88
Pd	98	72	61

Bu sonuçlara göre maksimum geri kazanmanın elde edildiği en yüksek hızlar optimum hız olarak belirlendi ve daha sonraki çalışmalarda, numune akış hızı, altın ve palladyum için 1 mL/dakika alınırken gümüş için 2,5 mL/dakika kullanıldı. Elusyon işlemi sırasında elusyon çözeltisi ile kolonda tutunan iyonların etkileşmesine yeterli zamanın tanınması için, elusyon hızı literatürde belirtildiği şekilde, yani her üç element için de 1 mL/dakika alınmıştır.

4.4.5. Optimum şartlarda geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği

Altın, gümüş ve palladyum için belirlenen optimum zenginleştirme şartlarında (pH: 2, numune akış hızı altın ve palladyum için yaklaşık 1 mL/dakika gümüş için ise 2,5 mL/dakika, adsorban miktarı : 0,2 g, elusyon çözeltileri: altın için 5 mL 0,3 M KI (metanolde) çözeltisi + 5 mL saf metanol, gümüş için 10 mL 1 M KCN, palladyum için 5 mL 1 M KCN + 5 mL %10 (v/v)'lik HCl çözeltisi) geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ve bağıl standard sapmaları Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Optimum şartlarda geri kazanma verimlerinin tekrarlanabilirliği

Element	$\%R \pm ts / \sqrt{N}$ % 95 Güven ile	% Bağıl standard sapma, $(s / \bar{x}) \cdot 100$	Ölçüm sayısı N
Au	95,48 $\pm$ 0,04	2,1	8
Ag	99,20 $\pm$ 0,07	3,5	8
Pd	98,03 $\pm$ 0,08	4,1	8

4.4.6. Numune hacmi veya analat konsantrasyonunun geri kazanma verimine etkisi

Çok düşük konsantrasyona sahip gerçek numune çözeltileri ile çalışıldığında, uygulanabilir maksimum çözelti hacmini belirlemek için 100, 250, 500, 750 ve 1000 mL'lik sırasıyla 0,25, 0,10, 0,05, 0,033 ve 0,025 mg/L'lik ayrı ayrı altın, gümüş ve palladyum çözeltileri hazırlandı. Her çözeltide analat miktarı aynı olduğu halde hacim arttığı için derişim azalmaktadır. Çok küçük derişimlerin bile büyük hacimde numune çözeltisi kullanılarak deriştirilip deriştirilemeyeceğini anlamak için bu deneyler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltiler optimum şartlarda kolonlardan geçirilerek elue edildi ve her üç

element için de 750 mL'lik çözeltilerle bile yaklaşık % 95'lik geri kazanma verimi elde edildi. 1000 mL'lik çözeltilerle altın ve gümüş için geri kazanma veriminde kısmen azalma olurken palladyum için daha az azalma olmuştur.

Altın ve gümüş için 750 mL numune kullanıldığında teorik olarak 75 kat zenginleştirme sağlanırken, palladyum için 1000 mL numune kullanıldığı için yaklaşık 100 kat zenginleştirme sağlanmaktadır. Bu oranda bir zenginleştirme metodu tayin sınırını 100 kat düşürmek şeklinde yorumlanabilir. Yani normal olarak tayin edilemeyen bir derişim (0,025 mg/L) 100 kat derişirme ile yaklaşık 2,5 mg/L olmakta ve klasik alevli AAS ile tayin edilebilmektedir.

4.4.7. Model çözeltilerde gözlenebilme sınırları

Altın, gümüş ve palladyum için atomik absorpsiyon spektrofotometresinin performansı hakkında bilgi veren gözlenebilme sınırları tayin edilmiştir. Bu amaçla altın, gümüş ve palladyumun hazırlanan çok seyreltik çözeltileri optimum şartlarda kolonlardan geçirilerek elde edilen elusyon çözeltileri için 12-16 okuma yapılmış ve elde edilen absorbans değerlerinin standard sapmaları hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırları, %99,7'lik güvenle, standard sapmaların 3 katına karşılık gelen konsantrasyon olarak alınmıştır. Bu durumda gözlenebilme sınırları altın, gümüş ve palladyum için sırasıyla 0,046 mg/L, 0,047 mg/L ve 0,051 mg/L olarak bulunmuştur.

4.4.8. Matriks etkisi

Altın, gümüş ve palladyumun, doğada başka element filizleri içinde dağınık bir halde, düşük konsantrasyonlarda bulunmaları nedeniyle tayinleri zordur. Ayrıca filizde bulunabilecek Na, Fe, Ni, Cu, Mg, Ca ve K gibi elementlerin bozucu etkileri de söz konusu olup, bu etki zenginleştirme ve analiz

işlemlerinin değişik safhalarında karşımıza çıkmaktadır. Bunlar çözeltilerin hazırlanması aşamasında olabildiği gibi kolonlarda tutunma aşamasında veya alev ortamında yani atomlaşma safhasında da olabilmektedir. Bu sebeple, önerilen tayin metotlarının bu elementlerin büyük miktarlarda bulunmaları halindeki uygulanabilirliği de araştırıldı.

4.4.8.1. Altın tayininde diğer elementlerin etkisi

Klorürlü altın çözeltisinden alevli AAS ile altın tayininde, numunede bulunan demir, nikel ve palladyumun altının absorpsiyon sinyalini azalttığı belirtilmektedir [62]. Yine literatürdeki bilgilere göre altın için bozucu etki yapan en önemli matriks elementi demirdir. Gjerde ve Fritz [28], demir konsantrasyonunun altın konsantrasyonunun 1000 katı olması halinde, altının geri kazanma veriminin %98'den %80'lere düştüğünü bildirmişlerdir.

Fe ve Ni'den başka gerçek numunelerde bulunabilecek Cu, Na, K, Ca ve Mg gibi elementlerin de etkilerinin olup olmadığını ve önerilen metodun uygulanmasıyla ne kadar önlenemediğini görmek için, matriks elementlerinin konsantrasyonunun altın konsantrasyonunun 1000 katı olduğu çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler, her bir matriks elementinin stok çözeltisinden 2,5 mL alınarak, standard altın çözeltisinden (Madde 4.2.5) alınan 0,25 mL'lik kısımlar üzerine ayrı ayrı ilave edilerek hazırlandı. Çözeltilerin pH'ları 2'ye ayarlanarak dakikada yaklaşık 1 mL olacak şekilde kolonlardan geçirildi ve 5 mL 0,3 M KI (metanolde) ve 5 mL saf metanol ile elue edildi. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14 incelendiğinde geliştirilen ayırma ve zenginleştirme metodunun uygulanmasıyla matriks elementi olarak seçilen elementlerin, altının 1000 katı

oldukları konsantrasyonlarda bile geri kazanma veriminde büyük bir azalmanın olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.14. Matriks elementlerinin altının geri kazanma verimine etkisi

Matriks Elementi	Element derişimi mg/L	% R
--	--	95,0
Fe	250	94,0
Cu	250	92,0
Ni	250	94,0
Na	250	99,5
K	250	97,6
Ca	250	104,0
Mg	250	96,0

Literatürdeki bilgilere göre, altın tayininde bozucu etki yapan en önemli matriks elementinin demir olduğu bildirilmesine rağmen, yapılan çalışma sonunda herhangi bir bozucu etkinin gözlenmemesi sebebiyle, demir konsantrasyonu altın yanında daha da artırılarak çalışmaya devam edildi.

Hazırlanan çözeltiler optimum şartlarda kolonlardan geçirilerek elue edildiler. Elde edilen elusyon çözeltilerinde hem altın hem de demir tayin edilerek geri kazanma verimleri hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15’den görüldüğü gibi, demir konsantrasyonunun altının 5000 katı olduğu durumda bile altının geri kazanma veriminde fazla bir azalma olmazken, demir için önemli bir geri kazanma verimi elde edilememiştir. Bu sonuçlara bakılarak, önerilen metodun kullanımıyla altın iyonları

zenginleştirilirken, demir iyonlarının kolonda tutunmayarak çözeltiye geçtiği ve alev ortamında bozucu etki yapmadığı söylenebilir. İncelenen diğer matriks elementlerinin de herhangi bir bozucu etkisi olmadığı için, bu metodun gerçek numunelere kolaylıkla uygulanabileceği görülmektedir.

Çizelge 4.15. Demir konsantrasyonunun altının geri kazanma verimine etkisi

Fe konsantrasyonu mg /L	Au konsantrasyonu mg /L	Au için % R	Fe için % R
0,25	0,25	95,0	3,0
100	0,25	94,0	0,36
250	0,25	94,0	0,36
500	0,25	93,5	0,35
1000	0,25	93,6	0,35
1250	0,25	93,4	0,35

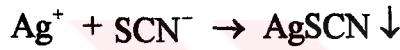
4.4.8.2. Gümüş tayininde diğer elementlerin etkisi

Literatürdeki bilgilere göre, alevli AAS ile Fe, Cu, Ni, Na, K, Ca ve Mg varlığında gümüş tayin edilirken herhangi bir girişim olmamakta, ancak bu elementlerin büyük miktarlarda bulunmaları halinde sinyali artırıcı yönde bir etkileri olmaktadır [62]. Önerilen metot uygulanarak, bu elementlerin gümüşün 1000 katı olması durumunda herhangi bir girişimin olup olmadığı araştırıldı.

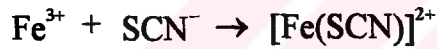
Gümüşün, Fe, Cu, Ni, Na, K, Ca ve Mg elementleri varlığında geri kazanma verimini araştırmak için, gümüş yanında bu elementlerin ayrı ayrı 1000 katı konsantrasyonda oldukları çözeltiler kullanıldı. Genel olarak, standard gümüş çözeltisinden (Madde 4.2.5) alınan 0,25 mL çözelti üzerine matriks etkisi araştırılan her bir elementin 10000 mg/L'lik stok çözeltisinden 2,5 mL ilave

edildi. Gümüş ile tiyosiyanat kompleksi oluşturmak için her bir çözelti karışımına 1 mL 0,5 M KSCN çözeltisi ilave edilerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin pH'ları HNO₃ ile 2'ye ayarlandı ve kolonlardan geçirildi. Kolonlarda tutunan gümüş, 10 mL 1 M KCN çözeltisi kullanılarak elue edildi.

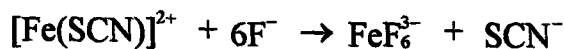
Beklenildiği gibi, demir ve bakır içeren çözeltilerde, çözelti hazırlama aşamasında istenilmeyen bozucu etkiler ortaya çıktı. Çünkü, demir ve gümüşün bulunduğu ortama SCN⁻ ilave edildiğinde ortamda bulunan gümüş, aşağıdaki denklem gereği gümüş tiyosiyanat halinde çökmektedir.



Ortamdaki gümüş bittikten sonra SCN⁻ in artan kısmı ortamda bulunan demir ile aşağıdaki denklem gereğince kırmızı renkli bir kompleks oluşturur.

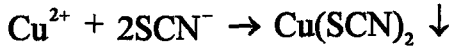


Böylece gümüşün SCN⁻ ile çözünür [Ag(SCN)]²⁺ kompleksini oluşturması engellenmiş olur. Bu bozucu etkiyi ortadan kaldırmak için, stok demir (Madde 4.2.6) ve standard gümüş (Madde 4.2.5) çözeltilerinden alınan yeterli miktarlar üzerine 1 mL 0,5 M KSCN çözeltisi ilave edildikten sonra, oluşan [Fe(SCN)]²⁺ kompleksinin kırmızı rengi gidinceye kadar damla damla 0,1 M NaF çözeltisi ilave edildi.



Yukarıdaki eşitlik gereğince, demir, FeF_6^{3-} kompleksine alınarak, gümüşün SCN^- ile çözünür kompleks oluşturması sağlanmış oldu.

Gümüşün geri kazanma verimine çözelti hazırlama safhasında girişim yapan diğer bir element ise bakırdır. Gümüş ve stok bakır çözeltilerinden alınan uygun miktardaki çözeltilerin karıştırılmasıyla oluşan çözelti üzerine, kompleks oluşturmak için KSCN çözeltisi ilave edildiğinde aşağıdaki denklem gereği siyah renkli bir çökelek oluşmaktadır. KSCN'ın ilave edildiği çözeltinin pH'sı ölçüldüğünde yaklaşık 4 bulunmuştur.



Oysa, bakır, pH 2 civarında tiyosiyanat ile siyah renkli çökelek oluşturmamaktadır. Bu bilgiden yararlanarak bakırın girişimini ortadan kaldırmak için stok bakır (Madde 4.2.7) ve standard gümüş (Madde 4.2.5) çözeltilerinden alınan yeterli miktardaki bakır ve gümüş çözeltileri karışımı damıtık deiyonize su ile yaklaşık 95 mL'ye seyreltildi. Sonra pH, HNO_3 ile 2'ye ayarlanıp üzerine 1 mL 0,5 M KSCN ilave edildiğinde çok açık yeşil renkli bir çözelti meydana gelmekte ve herhangi bir çökelek oluşmamaktadır. Daha sonra, toplam hacim 100 mL'ye tamamlanarak pH tekrar kontrol edildi. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler kolonlardan geçirilip elüsyon işlemleri yapıldıktan sonra alevli AAS ile analiz edildiler. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16'dan görüldüğü gibi, yapılan analizlerde geri kazanma veriminde herhangi bir azalma olmamış hatta, literatürde bildirilen, matriks elementlerinin yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları halinde sinyali artırıcı

etki yaptıklarını doğrular mahiyette geri kazanma verimlerinde az da olsa bir artış olmuştur.

Çizelge 4.16. Matriks elementlerinin gümüşün geri kazanma verimine etkisi

Matriks Elementleri	Element konsantrasyonu mg/L	% R
--	--	99,2
Cu	250	106,8
Ni	250	101,3
Fe	250	103,8
Na	250	101,4
K	250	102,5
Mg	250	102,5
Ca	250	100,4

4.4.8.3. Palladyum tayininde diğer elementlerin etkisi

Aynı çalışmalar palladyum için de tekrarlanmıştır. Palladyum için yapılan çalışmalarda bozucu etkiler hem çözelti hazırlanması safhasında hem de alev ortamında karşımıza çıkmaktadır. Literatürde, hava/C₂H₂ sistemi ile palladyum tayininde genel olarak geçiş elementlerinin sinyali azaltıcı etki yaptığı belirtilmektedir [70]. Bu elementlerden özellikle nikel ve iridyum varlığında sinyalde şiddetli bir azalmanın olduğu, daha küçük fakat hissedilebilir bir azalmanın ise demir, krom ve platin varlığında gerçekleştiği bildirilmektedir [62]. Bu sebeple, matriks elementleri olarak seçtiğimiz elementlerin varlığında palladyumu kantitatif olarak tayin edebilmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Matriks elementi olarak seçilen elementlerin herbirinin stok çözeltisinden alınan 2,5 mL çözelti üzerine 0,25 mL standard

palladyum çözeltisinden (Madde 4.2.5) konularak 1,5 mL 0,5 M KI çözeltisinden ilave edildi. Aynı ayrı hazırlanan bu çözeltilerin toplam hacimleri 100 ml'ye tamamlandığın da, matriks elementleri için 250 mg/L, palladyum içinse 0,25 mg/L'lik 100'er mL'lik çözeltiler hazırlanmış oldu. Çözeltilerin pH'ları HCl ile 2'ye ayarlanarak kolonlardan geçirildi. 5 mL 1 M KCN ve 5 mL % 10 (v/v)'luk HCl ile elue edildikten sonra yapılan analizlerde bakır varlığında sinyal alınamazken, demir ve nikelli ortamlarda sırasıyla yaklaşık % 20 ve % 50 geri kazanma verimi elde edilmiş, diğer alkali ve toprak alkali elementlerin varlığında ise %80 - %95 civarında bir geri kazanma verimi sağlanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.17'de verilmiştir.

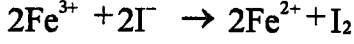
Çizelge 4.17.Matriks elementlerinin palladyumun geri kazanma verimine etkisi

Matriks Elementleri	Element Konsantrasyonu, mg/L	% R
--	--	98,3
Fe	250	20,0
Cu	250	TE*
Ni	250	50,0
Na	250	85,0
K	250	95,0
Ca	250	94,0
Mg	250	83,0

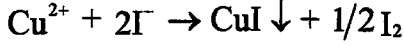
*TE: Tayin edilemedi

Matriks elementi olarak demir ve bakırın kullanıldığı ortamlarda bu kadar düşük geri kazanma veriminin elde edilmesinin sebeplerinden birisi, asitli ortamda iyodürün, Fe^{3+} 'yı Fe^{2+} 'ya ve Cu^{2+} 'yı Cu^{+} 'ya indirgeyerek iyota

yükseltgenmesi sonucu $[\text{PdI}_4]^-$ kompleksinin oluşumunun engellenmesi olarak düşünülmüştür.



Benzer şekilde;



oluşmaktadır.

Açığa çıkan iyot potasyum iyodür çözeltisinde kahverengi renkte çözünmekte ve çözeltinin kahverengi renginden bu durum anlaşılmaktadır.



Ortamdaki demir ve bakır miktarlarının palladyum miktarının yanında çok büyük olması sebebiyle bu olaylar sonucunda palladyum için yeterli geri kazanma verimine ulaşılamamıştır.

Nikel varlığında da düşük geri kazanma verimi elde edilmiştir. Nikelin, atomlaşma ortamında palladyuma bozucu etki yaptığı ve sinyali azalttığı bilinmektedir. Bu olumsuz etkinin sadece atomlaşma ortamında mı olduğu, yoksa kolonda tutunmada da olup olmadığı araştırıldı.

Bu sonuçlara göre bozucu etki yapan elementlerin EDTA ile kompleksleri oluşturularak olumsuz etkilerinin ortadan kaldırılması düşünüldü. Bu amaçla matriks elementleri ile 1:1 oranında kompleks oluşturmak için 0,25 M'lık EDTA çözeltisinden (Madde 4.2.30) alınan yeterli miktarlar 0,25 mL palladyum standard çözeltisi (Madde 4.2.5) ve 2,5 mL'lik ayrı ayrı stok demir, bakır ve nikel çözeltilerinden oluşan çözelti karışımlarına ilave edildi. Daha sonra 1,5 mL 0,5 M KI çözeltisi ilave edilerek, toplam hacim 100 mL'ye

seyreltildi ve çözeltilerin pH'ları demir için 2, bakır ve nikel için de 3'e ayarlandı. Demir ve bakır ile oluşturulan EDTA komplekslerini içeren çözeltilerle demir ve bakır varlığında palladyum için sırasıyla % 90 ve % 97'lik geri kazanma verimine ulaşılmıştır.

Ayrıca, demirin, F^- ile kompleksi oluşturularak bozucu etkisi önlenilmeye çalışıldı. Bu amaçla, stok demir çözeltisinden (Madde 4.2.6) alınan 2,5 mL çözelti ve 0,25 mL palladyum çözeltisi karışımı üzerine, demirin sarı rengi tamamen kayboluncaya kadar 0,1 M'lık NaF çözeltisinden ilave edildi. Daha sonra ise, 1,5 mL 0,5 M KI ilave edilerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlanarak pH 2'ye ayarlandı. Kolondan geçirilen çözeltiler elue edilerek analiz edildiler. Bu şekilde bulunan geri kazanma verimi yaklaşık % 91 olmuştur.

Böylece, demirin palladyumun analizine çözelti hazırlama safhasında yapmış olduğu bozucu etkiyi önlemek için EDTA veya NaF'ün kullanılabileceği ve palladyumun, 1000 katı derişimdeki demir yanında bile %91 verimle tayin edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Palladyumun analizine girişim yapan en önemli elementlerden birisi olan nikelin bozucu etkisi, yukarıda anlatıldığı şekilde bakır ve demir gibi EDTA ile komplekse alınarak yok edilmeye çalışılmıştır. Bu durumda, nikel varlığında palladyum için ancak % 76'lık geri kazanma verimi sağlanmıştır.

Geri kazanma veriminin EDTA ile kompleks oluşturulması ile % 50'den % 76'ya çıkması olumlu bir sonuçtur. Çünkü, Amberlit XAD-16 pH 2'de nikeli % 4 civarında tutmaktadır [67]. 250 mg/L'lik nikel çözeltisinden kolonda tutunabilen miktarının bile palladyumun yanında büyük olduğu görülmektedir. Kolonda tutunan nikelin, KCN ile palladyum ile birlikte

tamamen elue edilebileceği düşünülürse, başlangıçta ortama konulan nikelin bir kısmının (palladyumun yaklaşık 40 katı) alev ortamına taşınması sonucu, nikelin esas bozucu etkisinin alev ortamında olduğu görülmektedir. Geri kazanma verimindeki yaklaşık % 25'lik artışın sebebi, nikelin, EDTA kompleksi halinde kolonda tutunmasının azalması sebebiyle çözeltiye geçmesi ve bunun sonucu olarak da, elusyon işlemi ile kolondan alınıp alev ortamına taşınan nikel miktarında azalma olması olabilir. Demir ve nikelin bozucu etkisinin EDTA ile kompleks oluşturularak bir miktar önlenmesi yeterli görülmemiştir.

Literatürde, geçiş elementlerinden pek çoğunun, atomlaşma ortamında palladyumun sinyalini azaltıcı yönde olumsuz bir etki yaptıkları ve bu etkinin kalibrasyon ve numune çözeltilerine % 0,5 (m/v)'lik kadmiyum, bakır, lantan veya vanadyum ilavesi ile azaltılabileceği belirtilmektedir [70]. Bu bilgi kullanılarak, demir ve nikel için EDTA ile kompleks oluşturma yönteminde, demir ve nikelin bozucu etkisinin daha fazla önlenip önlenemeyeceği araştırıldı. Bu amaçla, palladyumun yanında demir ve nikel içeren çözeltilere EDTA ilave edilerek demir ve nikel komplekse alınarak KI çözeltisi ilave edildi ve pH'ları 2'ye ayarlanan çözeltiler kolonlardan geçirildi. Kolonda tutunan metal iyonları 1 M KCN ile elue edilirken, elusyon işleminden önce, elue edilecekleri ölçülü balonlara 0,5 mL % 0,5 (m/v)'lik bakır çözeltileri konuldu. Aynı miktar bakır çözeltileri kalibrasyon çözeltilerine de ilave edildi. Bu durumda bakır içeren bir ortama elue edilen metal iyonlarının varlığında, palladyum için elde edilen geri kazanma verimleri demir yanında %98, nikel yanında ise %90'dır.

Bozucu etki yapan elementlerin, olumsuz etkilerinin giderilmesi çalışmaları ile palladyum için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.18'den de görüldüğü gibi, çözelti hazırlama veya alev ortamında bozucu etki yapan elementlerin girişimlerini önlemek için yapılan çalışmalarla yeterli geri kazanma verimlerine ulaşılmıştır. Ni varlığında en fazla %90'lık geri kazanma verimi elde edilebilmiştir.

Çizelge 4.18. Matriks elementlerinin bozucu etkilerinin giderilmesi sonucu palladyum için elde edilen geri kazanma verimleri

Matriks elementleri	Element derişimi, mg/L	Etkinin giderilme yöntemi	% R
Fe	250	EDTA	90
Fe	250	EDTA ve Cu	98
Fe	250	NaF	91
Cu	250	EDTA	97
Ni	250	EDTA	76
Ni	250	EDTA ve Cu	90

4.4.9. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasiteleri

Bir stiren-divinilbenzen kopolimeri olan Amberlit XAD-16'nın, altın, gümüş ve palladyum için adsorpsiyon davranışları da incelenmiştir. Bu amaçla, artan konsantrasyonlarda metal iyonu içeren çözeltiler belirlenen optimum şartlarda kolonlardan geçirilerek, tutunan metal iyonları elue edildi. Çalışılan her üç element için bulunan, beher gram polimer başına tutunan madde miktarı, artan konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirildi. Bu şekilde altın, gümüş ve palladyum için adsorpsiyon izotermi çizildi (Şekil 4.5, Şekil 4.7 ve Şekil 4.9).

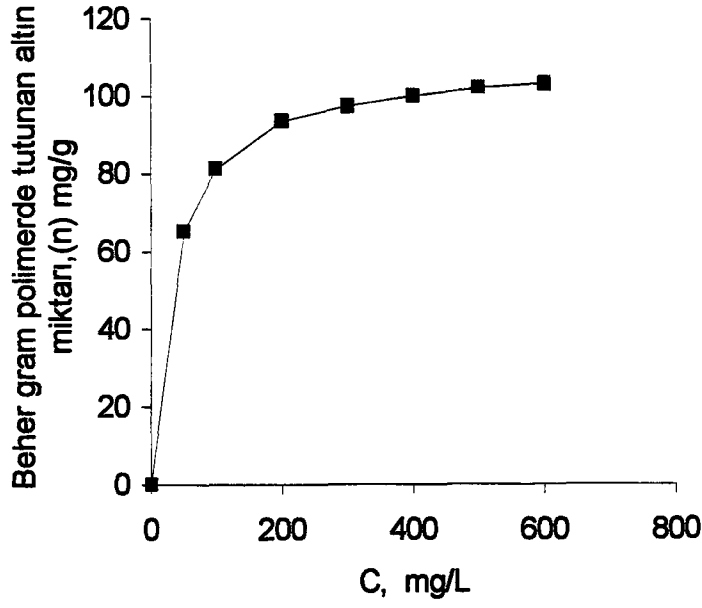
Daha sonra bu üç element için polimerin adsorpsiyon parametrelerini belirlemek amacıyla, her konsantrasyon için deneysel olarak bulunan, polimerin birim gramında tutunan madde miktarlarından (n) yararlanarak C/n değerleri hesaplandı ve C/n değerleri C'ye karşı grafiğe geçirilerek doğrular elde edildi (Şekil 4.6, Şekil 4.8 ve Şekil 4.10).

$$\frac{C}{n} = \frac{1}{n_m K} + \left(\frac{1}{n_m} \right) C$$

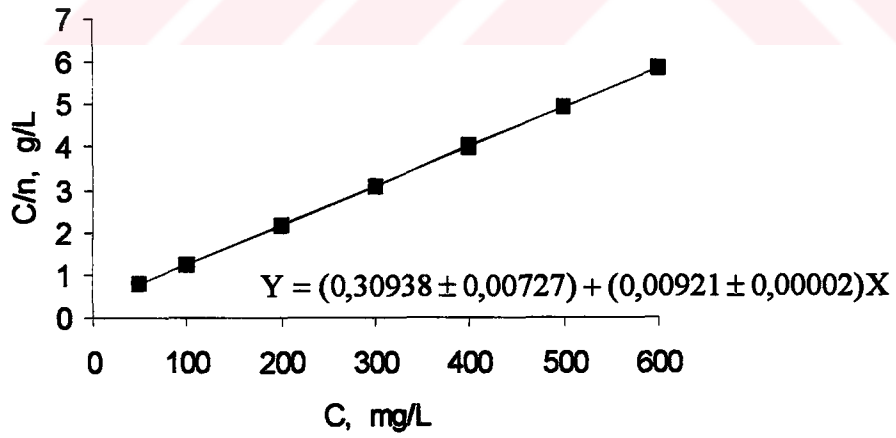
Lineer regrasyon ile elde edilen doğru denklemlerinden yapılan hesaplamalar sonucunda, doğruların düşey eksen kesim noktalarından bağlanma denge sabitleri, K değerleri, doğruların eğimlerinden ise polimerin altın, gümüş ve palladyum için adsorpsiyon kapasiteleri (n_m) bulunmuştur. Lineer regresyon yolu ile hesaplanan eğim ve kesim noktasının standard sapması da bir bilgisayar programı ile hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler Çizelge 4.19'da görülmektedir. Adsorpsiyon parametrelerinin bulunmasıyla ilgili bir örnek hesaplama EK'de verilmiştir.

Çizelge 4.19. Amberlit XAD-16'nın adsorpsiyon parametreleri

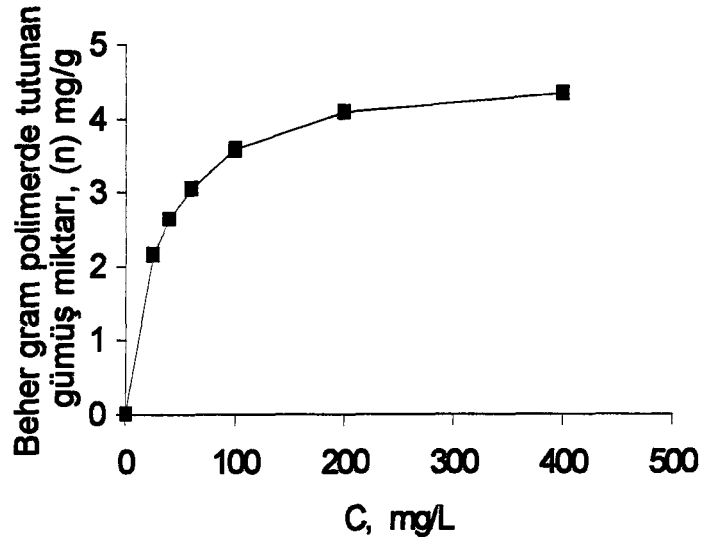
Element	Bağlanma denge sabiti, K	Polimerin adsorpsiyon kapasitesi
Au	(0,0298±0,0004) L/mg veya (5871±14) L/mol	(108,58±0,02) mg/g Veya (0,551±0,001) mmol/g
Ag	(0,033±0,002) L/mg veya (3512±39) L/mol	(4,66±0,01) mg/g veya (0,0432±0,0002) mmol/g
Pd	(0,0004±0,0002) L/mg veya (429±1) L/mol	(35,56±0,08) mg/g veya (0,330±0,004) mmol/g



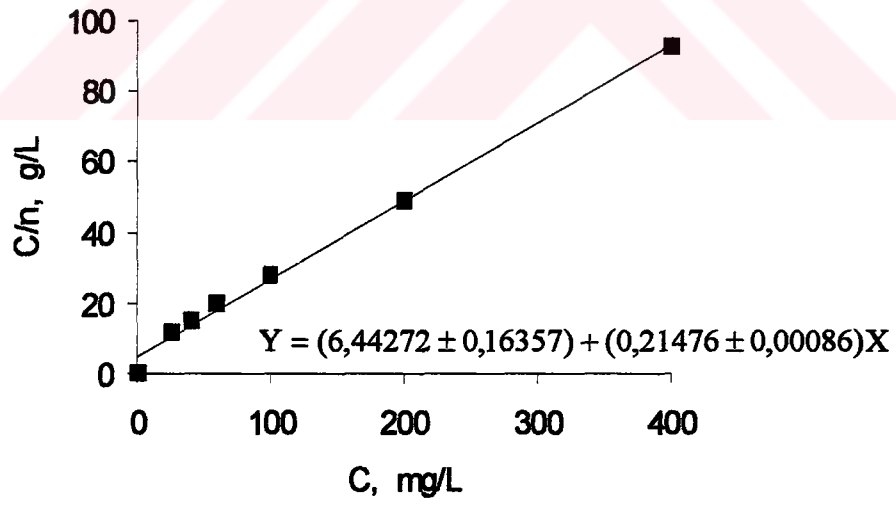
Şekil 4.5. Altının adsorpsiyon izotermi



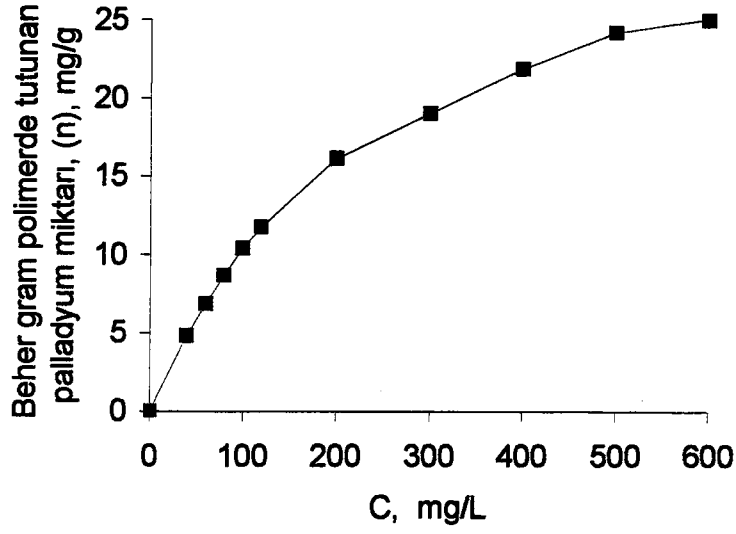
Şekil 4.6. Altın için C/n değerlerinin C ile değişimi



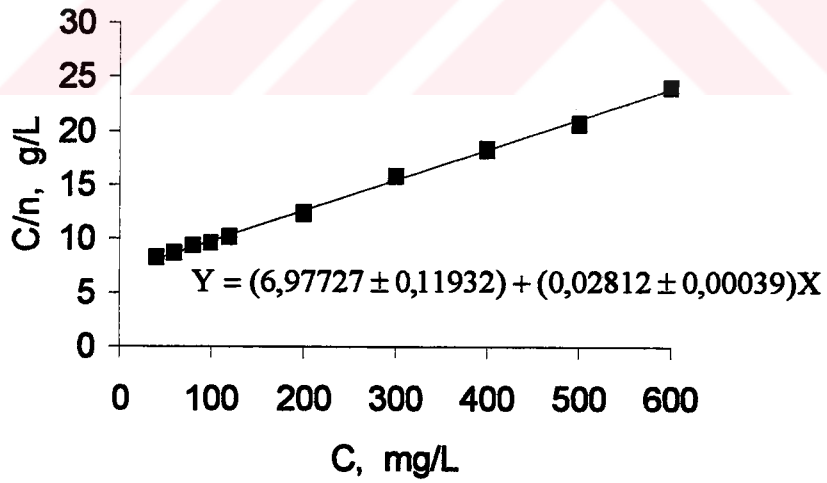
Şekil 4.7. Gümüşün adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.8. Gümüş için C/n değerlerinin C ile değişimi



Şekil 4.9. Palladyumun adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.10. Palladyum için C/n değerlerinin C ile değişimi

4.4.10.Uygulama

Altın, gümüş ve palladyum için önerilen zenginleştirme metodlarının gerçek numunelere uygulaması yapılmıştır.

Gerçek numuneler olarak altın, gümüş ve palladyumun dağınık bir şekilde bulundukları ve dolayısıyla doğrudan tayinlerinin zor olması sebebiyle mümkün olduğunca jeolojik numuneler tercih edilmiştir. Jeolojik numune bulunamadığı durumlarda alaşımların analizleri yapılmıştır.

4.4.10.1.Gerçek numunelerde altın tayini

Altın için yapılan uygulamada, “Canada Center For Mineral and Energy Technology” tarafından altın için sertifika verilen altın filizi MA-3 numunesi ve “Kırıkkale Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu” tarafından üretilen ve bileşimi tayin edilen anot çamuru kullanıldı. Bu iki numunenin bileşimi Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. MA-3 ve Anot Çamurunun bileşimi, % (m/m)

Altın filizi MA-3 (sadece altın sertifikalı)				
Si : 25	Al : 7,22	Fe :3,85	Ca : 3,31	K : 3,05
Na : 2,42	C : 0,76	S : 0,56	Ag : 1,5 mg/g	Au : 7,49 µg/g
Anot çamuru				
Cu : 18,86	Pb : 7,67	Sn : 1,36	Ag : 2,29	Au : 0,076
Fe : 0,10	SiO ₂ : 1,69			

Numuneler 110°C’deki etüvde 2 saat süresince tutuldu. Daha sonra, desikatörde oda sıcaklığına getirilen numunelerden 0,1 mg doğrulukla anot

çamuru için yaklaşık 0,1 g, altın filizi için de yaklaşık 1 g çözme işlemine uygun büyüklükteki beherlere tartıldı. Numuneleri çözmek için 20 mL kral suyu [9, 40-42] ilave edilerek kuruluğa kadar ısıtıldı. Bu işlem iki kez tekrarlandı. Daha sonra 10 mL su ilave edilerek meydana gelen süspansiyon sık gözenekli süzgeç kağıdından süzüldü. Süzgeç kağıdındaki kalıntı 1 M HCl ve damıtık deiyonize su ile iyice yıkandı. Süzüntü ve yıkama suları 100 mL'lik ölçülü balonlarda toplandı. pH'ları KOH ile 2'ye ayarlanan çözeltiler kolonlardan geçirildi. Tutunan elementler 5 mL 0,3 M KI (metanolde) ve 5 mL saf metanol kullanılarak elue edilerek numuneler alevli AAS ile analiz edildiler. Her değer 5 deney sonucunun ortalaması olarak bulundu. Her deneyde çözme dahil bütün işlemler tekrarlandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.21'de görülmektedir.

Çizelge 4.21. Gerçek numunelerde altın tayini

Numune	Au derişimi		
	sertifikalı sonuçlar	Bulunan sonuçlar*	% Hata
Altın filizi MA-3	(7,49±0,19) µg/g	(7,23±0,12)µg/g	-3,5
Anot çamuru	% 0,076(m/m)**	%(0,071±0,003)(m/m)	-6,6

* : % 95 güvenle 5 tayin sonucunun ortalaması

** : Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumunca spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir

Tayinlerin bağıl hatası altın filizi için % 3,5 , anot çamuru için de % 6,6 bulunmuştur. Çizelge 4.20'den görüldüğü gibi, altın filizinden alınan miktar içinde demir konsantrasyonu altının yaklaşık 5000 katıdır. Bu sebeple, önerilen metot uygulanarak gerçek numunede herhangi bir bozucu etki olmaksızın hata sınırları içinde altın tayin edilebilmiştir.

4.4.10.2. Gerçek numunede gümüş tayini

Yapılan çalışmalar sonunda gümüş için önerilen ayırma ve zenginleştirme metodunun bir uygulaması kalay esaslı alaşımlardan NBS 54d numunesi kullanılarak yapılmıştır. Numunenin bileşimi Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.22. NBS 54d numunesinin bileşimi, % (m/m)

Pb : 0,62	Sb : 7,04	Ni : 0,0027	Bi : 0,044	Sn : 88,57
Cu : 3,62	Ag : 0,0032	As : 0,088	Fe : 0,027	

110⁰C’da 2 saat etüvde tutulan ve oda sıcaklığına getirilen numuneden 0,1 mg doğrulukla yaklaşık 0,5 g uygun bir behere tartıldı. Üzerine 2 ml derişik HNO₃ ilave edilerek kırmızı-kahverengi NO₂ dumanlarının çıkışı bitinceye kadar ısıtıldı. Daha sonra 10 mL % 50 (v/v)’lik HNO₃ ile birlikte 2 g üre ilave edilerek ısıtma işlemine devam edildi [71,72]. 10 mL su eklenerek 10 dakika kaynatıldı. Oluşan kalay ve antimon oksitleri (H₂SnO₃ ve HSbO₃) iri gözenekli süzgeç kağıdından süzöldü ve sıcak su ile 3 kez yıkandı. Süzöntü ve yıkama suları 100 mL’lik ölçölü balonda toplandı. Ölçölü balondaki çözeltiye 1 mL 1 M KSCN ve 0,02 mL 0,1 M NaF ilave edilerek damıtık deiyonize su ile toplam hacim 100 mL’ye tamamlandı. Elde edilen çözeltinin pH’sı ölçöldü ve yaklaşık 1 bulundu. pH baz kullanımıyla 2’ye getirildiğinde çözeltide bulanıklık hatta çökmelerin olması ve hidronyum iyonunun gümüşün geri kazanma verimine etkisi araştırılırken (Şekil 4.3) 1 M’lık asidik ortamdan yeterli geri kazanma verimi (yaklaşık %98) elde edilmesi sebebiyle, pH’da herhangi bir ayarlama yapılmamıştır. Çözelti pH ayarlaması yapılmadan, ölçölen pH’larda (yaklaşık 0,98-1,00) kolonlardan geçirildi. Kolonlarda tutunan elementler 10 ml 1M KCN ile elue edilerek alevli AAS ile analiz edildi. Bu işlemler birbirine yakın tartımlardaki 6 numune için tekrarlandı.

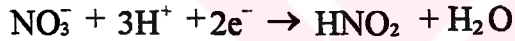
Önerilen çözme işlemi kullanılarak yapılan tayinler sonunda bulunan sonuç Çizelge 4.23’de verilmiştir.

Çizelge 4.23. NBS 54d numunesinde gümüş tayini

Numune	Gümüş derişimi % (m/m)		% Hata	Ölçüm sayısı (N)
	verilen sonuç	bulunan sonuç*		
NBS 54d	0,0032	0,0030 ±0,0001	- 6,25	6

* % 95 güven seviyesi için

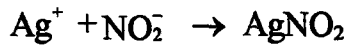
Yukarıda önerilen çözme işlemi sırasında dikkat edilmesi gereken husus; çözme işlemi için ortama ilave edilen % 50 (v/v)’lik HNO₃ varlığında alaşımın çözünmesi gerçekleşirken nitrik asit de nitroz aside indirgenmektedir.



Oluşan nitroz asit üre ilavesi ile parçalanıp ortamdan uzaklaştırılabilir [71,72].



Ancak, nitroz asidin indirgenmesi çözme işlemi tamamlandıktan sonra yapılırsa, çözünen gümüş, oluşan nitroz asidin miktarına bağlı olarak aşağıdaki denklem gereğince gümüş nitrit halinde çökmektedir.



Çöken gümüş nitrit kalay ve antimon oksitleri ile birlikte çökelekte kaldığı için

Çöken gümüş nitrit kalay ve antimon oksitleri ile birlikte çökelekte kaldığı için gümüşün geri kazanılmasında hatalar olmaktadır. Bu tür kayıpları önlemek için , ortamda oluşan nitroz asidin oluşur oluşmaz parçalanması gerekir. Bu da ürenin nitrik asit ile birlikte ilave edilmesi ile sağlanabilir.

Ayrıca, NaF kullanılarak demirin girişimi, asidik ortamdan (pH ~ 1) zenginleştirme yapılarak da bakırın girişimi oldu.

4.4.10.3. Gerçek numunede palladyum tayini

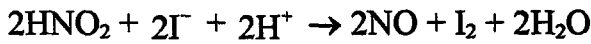
Palladyum içeren standard referans madde (SRM) için herhangi bir NBS numunesine çözme işleminden önce standard palladyum çözeltisinden (Madde 4.2.5) ilave edilerek çözme işleminin yapılması düşünüldü. Bu amaçla, Çizelge 4.24’de bileşimi verilen NBS 53e kurşun alaşımı numunesi kullanıldı.

Çizelge 4.24. NBS 53e numunesinin bileşimi, % (m/m)

Pb : 84,00	Sb : 10,26	Cu : 0,054	Ni : 0,003
As : 0,057	Sn : 5,84	Bi : 0,052	Fe : < 0,001

110°C’da 2 saat etüvde tutularak oda sıcaklığına soğutulan numuneden 0,1 mg doğrulukla yaklaşık 0,5 g bir behere tartıldı. Tartılan numune üzerine 2,5 mL standard palladyum çözeltisi (Madde 4.2.5) ve 10 mL % 30 (v/v)’luk HNO₃ [72] çözeltisi ilave edilerek ısıtıldı. Önce çözünme daha sonra kalay ve antimon oksitlerinden (H₂SnO₃ ve HSbO₃) ibaret bir çökelek oluştu. Ortama 5 mL su ilave edilerek 10 dakika daha ısıtmaya devam edildi. Oluşan çökelek iri gözenekli süzgeç kağıdından süzülerek iyice yıkandı.

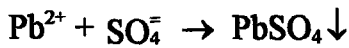
Çözme işlemini yaparken dikkat edilmesi gereken hususlardan birisi nitrik asit ilavesiyle çözünme aşamasında oluşan nitroz asidin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Çünkü ortamda kalması durumunda aşağıdaki reaksiyon gereğince ilave edilen iyodürü iyoda yükseltgeyerek $[PdI_4]^-$ kompleksinin oluşmasını engellemektedir. Bunun sonucunda da istenilen geri kazanma verimine ulaşılamamaktadır.



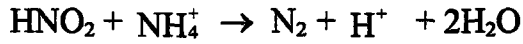
Nitroz asidi indirgemek için üre kullanılabilirse de burada amonyum sülfat [72] tercih edildi. Üre kullanımıyla da aşağıdaki denklem gereği nitroz asit azota indirgendiği için, iyodür için bozucu etkisi ortadan kalkmaktadır.



Ancak, bu durumda ortama iyodür ilave ettiğimizde numunedeki kurşun, sarı renkli PbI_2 halinde çökmekte, iyodürün aşırısı ilave edildiğinde çözünmekle beraber, ortamda bulunan palladyumun yanında miktarının büyük olması sebebiyle (yaklaşık 1700 katı) çözünme tam olmamakta ve ince kristalimsi tanecikler gözlenmektedir. Kurşunun bu bozucu etkisini yok etmek için amonyum sülfat kullanılmış ve nitroz asit azota indirgenirken kurşunun da kurşun sülfat halinde çökmesi amaçlanmıştır.



Bu sebeple bir beherde toplanan süzüntü ve yıkama suları üzerine 2 g $(NH_4)_2SO_4$ ilave edilerek 10 dakika kaynatıldı. Böylece aşağıdaki denklem gereği oluşan nitroz asit parçalanmış oldu.



Amonyum sülfat ile kaynatma işlemi sırasında PbSO_4 dan ibaret beyaz bir çökelek oluştu. Bu çökelek sık gözenekli süzgeç kağıdından süzülerek iyice yıkandı. Süzüntü ve yıkama suları 100 mL'lik ölçülü balonda toplandı. Damıtık deiyonize su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlanarak stok deney çözeltisi hazırlanmış oldu.

Bu stok deney çözeltisinden 10'ar mL'lik ayrı ayrı 6 kısım alınarak üzerlerine 2 mL 0,5 M KI ilave edildi ve pH KOH ile 2'ye ayarlanarak kolonlardan geçirildi. Kolonlarda tutunan elementler, içinde 0,5 mL % 0,5 (m/v)'lik Cu ihtiva eden 10 mL'lik ölçülü balonlara 5 mL 1 M KCN ve yaklaşık 5 mL % 10 (v/v)'luk HCl çözeltileri kullanılarak elue edildi. Aynı miktar bakır çözeltisi kalibrasyon çözeltilerine de konuldu.

Önerilen çözme ve zenginleştirme işlemi sonucunda bulunan palladyum konsantrasyonu Çizelge 4.25'de verilmiştir. Başlıca Pb ve Sb'dan oluşan NBS 53e matriksi içinde palladyum yaklaşık %6 hata ile tayin edilebilmiştir.

Çizelge 4.25. NBS 53e numunesinde palladyum tayini

Numune	Palladyum derişimi, mg/L		% Hata	Ölçüm sayısı (N)
	ilave edilen	bulunan*		
NBS 53e ve Pd	2,50	2,36 ± 0,03	- 5,68	6

* % 95 güven seviyesi için

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), eser element analizlerinde, numunenin çözelti olduğu veya çözelti haline getirilebildiği birçok durumda yaygın olarak kullanılan bir analiz metodudur. Bu sebeple alaşımların ve jeolojik numunelerin analizinde de sıklıkla kullanılmaktadır [4,6,31-34]. Altın, gümüş ve palladyumun jeolojik numunelerde dağınık bir şekilde bulunmaları sonucu miktarlarının alevli AAS'nin tayin sınırının altında olması ve çeşitli girişimler sebebiyle, istenilen duyarlılıkla doğrudan tayinleri olamamaktadır.

Girişimi önlemenin ve analiz elementini tayin edilebilecek konsantrasyona getirmenin bir yolu, girişim yapan bileşenler ile tayin elementini iyon değiştirme, ekstraksiyon, adsorpsiyon v.b gibi ayırma ve zenginleştirme metotları ile birbirinden ayırmak ve tayin elementini bizce bileşimi bilinen bir ortama almaktır.

Bu çalışmada ortam etkilerini gidermek ve tayin elementlerinin miktarlarını alevli AAS'nin tayin sınırına getirmek için, ayırma ve zenginleştirme metodu olarak adsorpsiyon tekniği, adsorban olarak da Amberlit XAD-16 kopolimeri kullanılmıştır.

Çalışmalarda adsorpsiyon kolonu olarak iç çapı 1 cm olan 30 cm boyundaki cam kolonlar kullanıldı. Kolon çapının 1 cm olması daha önce belirlediğimiz bir değerdir. Kolon çapının artması, geri kazanma veriminin azalmasına sebep olmaktadır. Çünkü, aynı miktar polimer, daha geniş çaplı bir kolonda daha az yatak yüksekliğine sahip olacağından, çözeltinin kolondan geçiş hızı artmaktadır. Kolon çapının azalması ise numunenin süzülmesinde zorluk yaratmaktadır.

1 cm'lik kolonlarda 0,2 g kadar polimerin uygun süzme hızı ve Cu, Ni ve Zn için yeterli geri kazanma verimi verdiği önceki çalışmalarımızda belirlenmişti [67]. En az polimer kullanımıyla en yüksek geri kazanma veriminin sağlanması ideal olduğundan, bu miktar değiştirilmeden denenmiştir. Altın, gümüş ve palladyum için de yeterli geri kazanma verimlerine ulaşılması sonucu bu değerler değiştirilmemiştir.

Çalışılan üç element için de geçerli olmak üzere, yapılan zenginleştirme işleminin amacı, iyonların kolonlara maksimum düzeyde tutunmaları ve daha sonra da maksimum düzeyde geri alınmalarının sağlandığı optimum şartların belirlenmesidir. Belirlenmesi gereken optimum şartlardan biri ve en önemlisi pH'nın etkisidir. Yapılan tüm çalışmalar sonucunda altın, gümüş ve palladyum için değişik kompleksleştiriciler kullanılması durumunda bile maksimum geri kazanma verimine pH 2'de ulaşılmıştır. Örneğin; altın, gümüş ve palladyum kolona klorür kompleksleri halinde tutunduklarında elde edilen geri kazanma verimleri sırasıyla %95 (Çizelge 4.4), %95 (Çizelge 4.6) ve %87'dir (Çizelge 4.8). Gümüş, tiyosiyanat kompleksi, palladyum da iyodür kompleksi halinde kolonda tutunduklarında ise yine pH 2'de sırasıyla %99,5 (Çizelge 4.7) ve %97,9'luk (Çizelge 4.11) geri kazanma verimleri elde edilmiştir.

Kolonda tutunmanın pH 2 civarında gerçekleşmesi, önerilen metodun uygulanması açısından olumlu bir sonuçtur. Çünkü, analiz elementlerini içeren numunelerin çözülmesi için genellikle asidik çözücüler kullanılmakta ve çözelti zaten asidik olmaktadır. Zenginleştirme işleminin bazik pH'larda değil de pH 2 gibi oldukça asidik ortamlardan yapılabilmesi, pH ayarlaması sırasında numunede bulunabilecek bazı elementlerin hidroksit veya oksitleri halinde çökmeleri ile çıkabilecek sorunları kendiliğinden ortadan kaldırmaktadır. Gerçekten de jeolojik numunelerde bolca bulunan Fe, Si, Al ve Ca yanında altın %3,5'luk bir bağıl hata ile tayin edilebilmiştir (Çizelge 4.21).

pH 2 yerine bazik ortamlarda tutunma olsaydı söz konusu elementler çökelek oluşturacaklar ve zenginleştirme işleminde güçlük çıkacaktı.

Adsorpsiyonla zenginleştirmede geri kazanma verimine etki eden iki olaydan biri, zenginleştirilecek elementin kolonda tutunması, diğeri de kolonda tutunan elementin geri alınmasıdır. Bu iki işlemten herhangi biri yeteri kadar yapılamazsa geri kazanma verimi istenen değere ulaşmaz. Bu nedenle yapılan çalışmada bir taraftan tutunma şartları optimize edilirken diğeri taraftan da elusyon şartları incelenmiştir. Literatür incelendiğinde elusyon çözeltisi olarak genellikle ya asit veya bazlar ya da analiz elementi ile kompleks oluşturan kompleksleştiricilerin kullanıldığı görülmektedir. Aslında kompleksleştirici reaktif kullanımı bazı durumlarda adsorpsiyonu da artırmaktadır. Bu düşünceden hareketle bu çalışmada da asit-baz çözeltileri yanında kompleksleştirici çözeltiler de elusyon çözeltisi olarak denenmiştir.

Çalışmalarımızda stok çözelti hazırlamak için kullandığımız $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ suda çözündüğünde AuCl_4^- , PdCl_2 ise HCl ile çözüldüğünde kompleks oluşturarak PdCl_4^{2-} halinde bulunmaktadır. AgNO_3 'ün suda çözünmesiyle oluşan Ag^+ iyonları pH ayarlaması için kullandığımız HCl ile AgCl_2^- ve hatta AgCl_3^{2-} dönüşmektedir. Herhangi bir ilave reaktif kullanılmadan bu üç elementin kolonda tutunan şekilleri klorür kompleksleridir.

Klorür kompleksi halinde kolonda tutunan altının geri alınmasında denenilen asit çözeltileri ve metanol ile en fazla %5'lik geri kazanma verimine ulaşılabilmiştir. KI çözeltisi ile %25'e çıkan geri kazanma verimi metanoldeki KI ile %60'a yaklaşmıştır. Bu sonuçlardan altının klorür kompleksi halinde kolonda tutunduğu ancak geri almanın bu çözücülerle yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu durum tutunma sonucu kolonda meydana gelen

renklenmenin giderilememesinden de anlaşılmaktadır. Elue edici çözücünün cinsi ve derişimi yanında hacmi de önemli bir kriter olabilmektedir. 5 mL KI çözeltisi (metanolde) yanında 5 mL metanol daha kullanıldığında geri kazanma verimi %95'e yükselmiştir.

Gümüş ve palladyum için de benzer durumlar söz konusudur. Gümüş ile kompleks oluşturan NH_3 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , CN^- ve SCN^- çözeltileri ve bunların bazı karışımları elusyon çözeltisi olarak denenmiştir. En yüksek geri kazanma verimine KI ve KI+KCN karışımıyla ulaşılmıştır. Gümüş ile KCN, KI'den daha kararlı kompleks oluşturduğu için KCN çözeltisinin tek başına kullanılması ile, KI ile karışımının kullanılması arasında pek fark görülmemiştir. Gümüşün klorür kompleksi halinde değil de tiyosiyanat kompleksi halinde kolonda tutunması ve 10 mL 1 M KCN ile geri alınmasıyla %99,5'luk geri kazanma verimine ulaşılmıştır. Örneğin; kolona klorür kompleksi halinde tutunan gümüş iyonlarını elue etmek için 10 mL 1 M KI kullanımıyla yaklaşık %80, aynı hacim ve konsantrasyondaki KCN çözeltisi kullanımıyla ise %95'lik geri kazanma verimi elde edilmiştir (Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6). Yine gümüş için, amonyak yanında aynı hacim ve konsantrasyondaki KI ve KSCN çözeltileri kullanılarak sırasıyla yaklaşık %81 ve %85'lik geri kazanma verimleri elde edilmiştir. Ayrıca altının, klorür kompleksi halinde kolona tutunup, yine kompleks oluşturabildiği başka bir halojenür olan iyodür ile geri alınması, kompleks oluşum sabitlerinin adsorpsiyonu ve elusyonu etkilediklerini göstermektedir.

Literatürdeki bilgilere göre altın, gümüş ve palladyum yumuşak Pearson asitleridir [73] ve bunların halojenlerle oluşturdıkları komplekslerinde, kompleks oluşturma ilgileri $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ şeklinde artmaktadır. CN^- iyonlarının halojenlerden ve tiyosiyanattan daha yumuşak bir baz olması ve

Pearson'a göre yumuşak yumuşak etkileşiminin daha kuvvetli bir etkileşim olması sebebiyle klorür kompleksi halinde tutunan altın iyodür ile, iyodür kompleksi halinde tutunan palladyum ve tiyosiyanat kompleksi halindeki gümüş de KCN ile elue edilebilmiştir. Ayrıca, gümüşün tiyosiyanat kompleksi halinde tutunması durumunda daha iyi geri kazanma veriminin elde edilmiş olmasının sebebi kompleksin yapısının da değişmiş olması (lineer AgCl_2^- den tetrahedral $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$ ' ye değişmesi) olabilir.

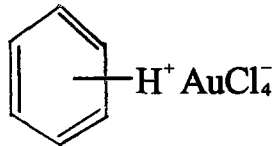
Bulunan sonuçlara ve bu açıklamalara göre zenginleştirme işleminin dayandığı adsorpsiyon olayını irdelleyecek olursak:

Her üç element için de klorür komplekslerini içeren çözeltilerden yapılan adsorpsiyon olayında, geri kazanma veriminin pH değeri azaldıkça artması ve pH 2'de maksimuma ulaşması ve ayrıca daha asidik ortamlarda da yüksek geri kazanma verimlerinin elde edilebilmesi, bu komplekslerin anyonik (AuCl_4^- , AgCl_2^- ve PdCl_4^{2-}) değil de protone olmuş (HAuCl_4 , HAgCl_2 ve H_2PdCl_4) halde bulunmaları ihtimalini artırmaktadır. Çünkü, HAuCl_4 , HAgCl_2 ve H_2PdCl_4 zayıf asit olup, asidik ortamlarda başlıca tür asidik türdür. Ancak, altın, gümüş ve palladyumun yumuşak Pearson asitleri [41,73] olmaları sebebiyle bu moleküller polarize olabildiklerinden, $\text{H}^+ \text{AuCl}_4^-$ gibi iyonik şekilde düşünülebilirler. İyonik yapıdaki metal kompleksleri apolar adsorban yüzeyinden geçerken, artı yüklü protonun bulunduğu uçların adsorbanın yapısında bulunan benzen halkalarındaki delokalize elektron dağılımında indüklemeye yoluyla dipol oluşumuna sebep olabildiği ve bu şekilde oluşan iyon-indüklenmiş dipol etkileşimi sonucu, apolar adsorban yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği söylenebilir.

Yapılan çalışmalarda bulunan sonuçlar bu varsayımı doğrular mahiyettedir. Örneğin; palladyumun klorür yerine kolonda iyodür kompleksi halinde tutunması durumunda, aynı elusyon çözeltisi ile daha büyük geri kazanma veriminin elde edilmiş olmasının sebebi, kompleksin yapısına klorür yerine halojenürler içinde en yumuşak baz olan iyodürün girmesi ve daha fazla polarlaşma sonucunda adsorban ile etkileşmenin artması ve böylece adsorpsiyonun daha büyük ölçüde gerçekleşmesidir.

Literatürde, altının, stiren-divinilbenzen kopolimerinde HCl ortamından aynı şekilde adsorbe olduğu belirtilmektedir [37]. Önerilen adsorpsiyon mekanizması çok açık belirtilmemekle beraber bizim açıklamalarımızı doğrulamaktadır. Gümüş ve palladyum için ise herhangi bir mekanizma çalışmasına rastlanılmadı. Altın, gümüş ve palladyumun aynı tip yani yumuşak Pearson asitleri olmaları sebebiyle, gümüş ve palladyumun adsorpsiyonu için de yapılan çalışmalar sonunda bulunan sonuçlara dayanarak aynı adsorpsiyon mekanizmasını önerebiliriz.

Altın, gümüş ve palladyumun adsorpsiyon izotermi incelenirse (Şekil 4.5, Şekil 4.7 ve Şekil 4.9), bunların Langmuir izotermine uyduğu söylenebilir. Langmuir işleminde yüksek konsantrasyonlarda yüzeyin hemen hemen tamamen monomoleküler analit tabakası ile kaplandığı belirtilmektedir. Konsantrasyonun daha fazla artması ile adsorplanan madde miktarı artık daha fazla artmamaktadır. Adsorpsiyonun aşağıda gösterilen şekilde olduğu söylenebilir.



XAD-16 kopolimerinin adsorpsiyon kapasitesi en yüksek altın için (108,6 mg/ g), en düşük de gümüş için (~ 5 mg/g) bulunmuştur. Altın için bağlanma

denge sabiti de en yüksektir. Gümüş için kapasite palladyuma göre daha düşük olduğu halde, denge sabiti daha büyüktür (Çizelge 4.19.). Buradan XAD-16'nın altını hem daha çok tutmakta olduğu hem de tercihli olarak adsorpladığı (K büyük) sonucu çıkarılabilir. Gümüş tutma kapasitesi küçük olduğu halde gümüşü de tercih ettiği söylenebilir. Ancak palladyum için denge sabiti çok büyük değildir ve adsorpsiyon çok istemli değildir.

Geri kazanma veriminin, kolondan geçen numune çözeltisinin akış hızına ve tutunan iyonların elue edilme hızına bağlı olması sebebiyle numune çözeltisinin akış hızının geri kazanma verimine etkisi de incelenmiştir. Numune akış hızı olarak seçilen hızların denenmesi sonucunda, altın ve palladyum için 1 mL/dakika, gümüş için ise 2,5 mL/dakika en uygun numune akış hızı olarak bulunmuştur. Elusyon hızı, elusyon işleminin tam olarak gerçekleşmesi için 1 mL/dakika olarak uygulanmıştır. Şüphesiz, yüksek akış hızlarında hem tutunma hem de elusyon azalacaktır. Ancak akış hızının yüksek olması deney süresini kısaltması açısından önemlidir. Dakikada 2,5 mL'lik bir akış hızı, dakikada 1 mL'lik hıza göre süzme süresini 2,5 kat azaltır. Bu da özellikle numune hacmi büyük olduğunda çok önem kazanır. Elusyon çözeltisi hızı da önemli olmakla birlikte, çözelti hacminin az olması (10 mL) nedeniyle toplam deney süresine etkisi çok büyük değildir.

Optimum şartlar (kolon çapı, polimer miktarı, uygun pH, kompleksleştirici, elue edici çözelti cinsi ve konsantrasyonu, numune akış hızı v.b) belirlendikten sonra, optimum şartlarda geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği yani deneylerin kesinliği araştırılmıştır. Her element için 8 kere tekrarlanan deneylerde, geri kazanma veriminin, bağıl standard sapması altın için %2,1, gümüş için %3,5 ve palladyum için %4,1 olarak bulunmuştur. Her üç element için de elde edilen tekrarlanabilirlik oldukça iyidir. Bağıl standard sapmalar

%5'in altındadır. %95 güvenle geri kazanma verimlerinde ancak virgülden sonra ikinci basamakta belirsizlik vardır. Sistematik bir hata olmadığı sürece geri kazanma verimleri 4 anlamlı rakamla ifade edilebilmektedir.

Numune çözeltisindeki analat konsantrasyonu çok düşük olduğunda, tayinin yapılabilmesi için oldukça büyük hacimdeki numune çözeltisinin kolondan geçirilmesi gerekebilir. Son hacim 10 mL olduğuna göre, teorik olarak 100 kat deriştirmek için 1000 mL çözelti kolondan geçirilmelidir. Böyle çok seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin geçirilmesiyle zenginleştirmenin yapılıp yapılamayacağını araştırmak için de numune hacminin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, numune çözeltisindeki element miktarı sabit tutularak çözelti hacmi artırılmış ve gittikçe azalan konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Belirlenen optimum şartlarda yapılan zenginleştirme işlemi sonunda, 750 mL'ye kadar her üç element için de geri kazanma oranı %95'in üzerinde bulunmuştur. 750 mL'lik çözeltideki analat konsantrasyonu 0,033 mg/L olup bu değer normal olarak alevli AAS ile tayin edilememektedir. 75 kat deriştirme ile teorik olarak %100 geri kazanma varsayılırsa, konsantrasyon alevli AAS ile tayin edilebilecek bir değer olan yaklaşık 2,5 mg/L'ye çıkmaktadır. Geliştirilen bu metotla hemen hemen gözlenebilme sınırı yakınlarında analat içeren çözeltilerin bile analizi yapılabilecektir. Hazırlanan model çözeltilerle hesaplanan gözlenebilme sınırı altın için 0,046 mg/L olup (Madde 4.4.7), bu çözeltinin 750 mL'sinin zenginleştirilmesi ile 3,45 mg/L'lik çözelti elde edilir. Bu konsantrasyon da rahatlıkla tayin edilebilir.

Yeterli zenginleştirme faktörü ile kantitatif geri kazanma oranı (%95'den büyük) veren metodun analitik performansı ile ilgili olarak analiz elementlerinin gözlenebilme sınırları da tayin edilmiştir. Model çözeltilerle elde edilen gözlenebilme sınırları Madde 4.4.7'de verilmiştir. Model çözelti ile elde edilen bu değerlerin gerçek numune tanığı ile elde edilene göre daha

düşük olması beklenir. Çünkü gerçek numune tanığı (blank), model numuneye göre daha fazla çözücü ve madde içerir. Gerçek numuneler için daha büyük L.O.D değerleri elde edilmesine rağmen zenginleştirme yapıldığı için L.O.D değerlerinin zenginleştirme faktörü kadar daha düşük olması beklenir. Ulaşılan L.O.D değerleri yeterli büyüklüktedir.

Buraya kadar anlatılan çalışmaların hepsi model çözeltilerle yapılan çalışmalardır. Yani saf su içerisinde analiz elementi bulunmakta ve zenginleştirme ve takiben tayin yapılmaktadır. Ancak gerçek hayattaki numuneler bu kadar saf değildir. Bu nedenle zenginleştirme ve tayine gerçek numunelerde bulunabilecek diğer elementlerin etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla Na, K, Ca, Mg, Fe, Ni ve Cu elementlerinin girişimleri araştırılmış ve gözlenen girişimlerin giderilmesi için uygun metotlar geliştirilmiştir.

Literatürdeki bilgilere göre altın analizlerinde en çok bozucu etkiyi demir yapmaktadır. Hatta demir konsantrasyonunun altın yanında 1000 kat fazla olduğu durumda geri kazanma veriminde %20'lik bir azalmanın olduğu bildirilmiştir [28]. Bizim çalışmamızda ise altın yaklaşık 5000 katı kadar demir yanında tayin edilebilmiştir. Çizelge 4.15'den görüldüğü gibi demirin 5000 katı olması durumunda %93,4'lük geri kazanma verimi ile altın tayin edilirken, demir için elde edilen geri kazanma verimi %1'in altındadır. Bunun sebebinin, adsorpsiyon mekanizmaları aynı olmakla beraber altının yumuşak, demirin ise sert asit [73] olması sebebiyle $H^+ AuCl_4^-$ 'nin $H^+ FeCl_4^-$ 'ye göre daha fazla polarlaşabilmesi ve benzen halkalarındaki elektronlar üzerinde daha büyük bir elektriksel alan uygulayabilmesi dolayısıyla, kolondaki tutunmanın seçimli olarak $H^+ AuCl_4^-$ lehinde olması şeklinde açıklanabilir. Önerilen bu metotla altın tayinine demir dışındaki diğer elementlerin de çok fazla girişim yapmadığı görülmektedir (Çizelge 4.15).

Gümüş analizinde çözelti hazırlama safhasında demir ve nikelin bozucu etkileri olmuştur. Demir, ortama ilave edilen KSCN ile kompleks oluşturarak, gümüşün çözünür tiyosiyanat kompleksinin oluşumunu engellemektedir. Bunu önlemek için demir florür ile komplekse alınmış ve bozucu etkisi ortadan kaldırılmıştır. Aynı şekilde bakır da çözelti hazırlama aşamasında tiyosiyanat ile yaklaşık pH 4 civarında çökelek oluşturmakta ve gümüş tiyosiyanat kompleksinin oluşumunu engellemektedir. Bu girişimi önlemek için pH'ları 4 civarında olan bakır ve gümüş içeren çözeltilerin pH'ları önce 2'ye indirilmiş daha sonra kompleksleştirici reaktif ilave edilerek bu bozucu etki giderilmiştir. Deneysel olarak pH 2'de bakırın tiyosiyanat ile çökelek oluşturmadığı gözlenmiştir. Çözelti hazırlama aşamasında gerçekleştirilen bu deneysel işlemlerle diğer elementlerin gümüş tayinini çok fazla etkilemediği bulunmuştur (Çizelge 4. 16). Ancak genelde ne de olsa bir pozitif etki söz konusudur.

Palladyum tayininde de bakırın çözelti hazırlama, nikelin atomlaşma, demirin ise her iki aşamada da bozucu etkisi gözlenmiştir. Fe^{3+} ve Cu^{2+} çözelti hazırlama aşamasında ortama ilave edilen I^- ü iyoda yükseltgemekte ve Fe^{3+} , Fe^{2+} 'ya indirgenirken bakır da CuI halinde çökerek PdI_4^- kompleksinin oluşumunu engellemektedirler.

Demirin bu aşamadaki bozucu etkisini önlemek için, demir florür ile komplekse alındı ve palladyum için %91'lik geri kazanma verimi elde edildi. Ayrıca demir EDTA ile komplekse alındığında, palladyum için %90'lık geri kazanma verimlerine ulaşıldı. EDTA ilavesiyle bakırın da kompleks oluşturması sebebiyle palladyum için %97'lik geri kazanma verimi elde edildi.

Palladyum analizine bozucu etki yapan en önemli elementlerden birisi olan nikelin bozucu etkisi de EDTA ile kompleks oluşturularak yok edilmeye çalışıldı. Ancak, palladyum için, nikel-EDTA kompleksi oluşturulduğu halde %76'lık geri kazanma verimine ulaşılabilmiştir. EDTA kullanılmadan ise sadece %50'lik geri kazanma verimi elde edilmişti. Bu artışın sebebi, oluşan nikel-EDTA-kompleksinin kolonda tutunmaması sonucu elusyon çözeltisi ile atomlaşma ortamına taşınan nikel miktarında azalma olması şeklinde düşünülebilir. Bu şekilde nikelin palladyumun sinyalini azaltıcı etkisi az da olsa önlenmiş oldu. Buna ilaveten, demir ve nikelin alev ortamındaki bozucu etkileri, elusyon işleminden önce elusyon ve kalibrasyon çözeltilerine literatürde belirtilen [70] % 0,5 (m/v)'lik bakır çözeltisinden ilave edilerek önlendi ve palladyumun 1000 katı demir ve nikel içeren ortamlarda, palladyum için sırasıyla %98 ve %90 olmak üzere yeterli geri kazanma verimlerine ulaşıldı.

Alevli AAS'de yüksek tuz derişiminde absorbands sinyalleri aspirasyon sırasında kararlı olmamakta, sonuçların tekrarlanabilirliği bozulmaktadır. Çünkü, alev başlığındaki tuz birikintileri başlığı tıkamakta ve aleve farklı miktarda analiz numunesi ulaşmasına sebep olmaktadır [65]. Bu sebeple jeolojik ortamlarda ve deniz suyunda bulunabilecek Na, K, Ca ve Mg gibi elementlerin etkileri her üç element için de incelenmiş ve böyle ortamlarda yeterli geri kazanma verimleri elde edilmiştir. Bunun sebebi, Amberlit XAD-16 kopolimerinin tuz iyonlarını tutmadığı [67] ve böylece, bu iyonların elusyon ortamına alınmadıkları için alev ortamına da taşınmamış olmaları sonucu, alev ortamında girişim yapamamışlardır. Bu sonuçlara göre, Amberlit XAD-16 kopolimeri yüksek tuz içeren deniz suyu gibi ortamlarda altın, gümüş ve palladyumun ayrılmasında kullanılabilecektir.

Çalışmalar sonunda her element için optimum şartları belirlenen zenginleştirme metotları gerçek numunelere uygulanmıştır. Geliştirilen metodun hem doğruluğu hem de uygulanabilirliğini göstermek amacıyla standard referans numuneler kullanılmıştır.

Altın için yapılan uygulamada jeolojik numune kral suyunda çözülmüştür. Jeolojik numunelerin kütlece büyük kısmını oluşturan SiO_2 içinde altın elementinin hapsolabileceği ve çözme işleminde kral suyunun yeterli olmayacağı hakkında görüşler bulunmakta ise de, Literatürde kral suyunda çözme işlemiyle yeterli geri kazanma veriminin elde edildiği bildirilmektedir [9,40-42,71]. Bu sebeple, altın filizini ve anot çamurunu kral suyunda çözmeyi denedik. Altın filizi ve anot çamurundaki altın içeriği sırasıyla %3,5'luk bağıl hata ile $(7,23 \pm 0,12)$ $\mu\text{g/g}$ ve %6,6'luk bağıl hata ile de $\%(0,071 \pm 0,003)$ (m/m) tayin edildi. Sonuçların hatasının kabul edilebilir sınırlar içinde kalması nedeniyle SiO_2 'in tamamen çözülmesine gerek kalmadı. Filizdeki demir miktarının altının yaklaşık 5000 katı olmasına rağmen, altın, kabul edilebilir hata sınırları içinde tayin edilebilmiştir. Bu da önerilen metodun yeterli doğruluk ve kesinlikle jeolojik numunelere uygulanabileceğini göstermektedir.

Gümüş ve palladyum tayini için referans jeolojik numune bulunamadığından, referans alaşım numunelerinde analiz gerçekleştirilmiştir. Palladyum tayini için bilinen miktarda palladyum alaşıma ilave edilerek doğruluk kontrol edilmiştir.

Gümüş ve palladyum için kullandığımız standard referans numuneleri çözme işleminde de literatürdeki bilgilerden [71,72] yararlanılmıştır. Gerçek numune ortamlarında çalışılırken, girişimleri incelenen elementlerin bozucu etkileri belirlenen yöntemlerle giderilirken, gerçek numune ortamında bulunan ve

etkisi daha önce çalışılmayan elementlerin olası bozucu etkileri de önlenilmeye çalışılmıştır.

Alaşımlar, HNO_3 ve HCl karışımında kolaylıkla çözülebilirse de, gümüş ve palladyum için kullandığımız standard referans numunelerde bulunan antimon, bizmut ve kalayın böyle ortamlarda oluşan oksiklorürleri şiddetle hidroliz olmakta ve süzme işlemi ile ortamdan tamamen ayıramamaktadırlar. Bu sebeple çözme işleminde sadece HNO_3 kullanılmıştır. Çözme işleminin HNO_3 ile gerçekleştirilmesi sırasında, oluşan nitroz asidin ortamdan tamamen uzaklaştırılması gerekmektedir. Oluşan nitroz asit, gümüş analizinde, gümüşün gümüş nitrit halinde çökmesine, palladyum analizinde ise iyodürün iyoda yükseltgenmesine sebep olmaktadır. Bu girişimi önlemek amacıyla, gümüş analizinde üre [71,72], palladyum analizinde ise amonyum sülfat [72] kullanılarak nitroz asit parçalanmıştır. Amonyum sülfat kullanımıyla, aynı zamanda, kurşunun palladyum analizine yapmış olduğu bozucu etkisi önlenilmiş ve kurşun, kurşun sülfat halinde çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılmıştır.

Gerçek numunelerle yapılan çalışmalarda gümüş analizinde bozucu etki yapan demir NaF ile komplekse alınmış ve çözme işlemi sonunda elde edilen çözeltiler pH ayarlaması yapılmadan yaklaşık pH 2'de kolonlardan geçirilmişlerdir. Bu şekilde pH ayarlaması sırasında olabilecek herhangi bir çökme ve bulanıklık önlenilmeye çalışılmıştır. Palladyum analizinde ise önemli girişimlerde bulunan nikel ve demir miktarının palladyumun yanında küçük olmasına rağmen, elusyon işlemleri önerildiği şekilde yani elusyon ve kalibrasyon çözeltilerine 0,5 mL %0,5 (m/v)'lik Cu çözeltileri ilave edilerek yapıldı.

Önerilen çözme ve zenginleştirme metotları uygulanarak referans alaşım numunelerindeki gümüş %6,25'lik bağıl hata ile $\%(0,0030 \pm 0,0001)$ (m/m) ve palladyum da %5,68'lik bağıl hata ile $(2,36 \pm 0,03)$ mg/L olarak tayin edilebilmişlerdir. Numunenin çözülmesi de dahil bütün işlemin tekrarlanmasıyla elde edilen sonuçların kesinliği ve doğruluğu oldukça tatminkardır.

Bu çalışma ile varılan sonuçlar şöyle özetlenebilir.

1. Amberlit XAD-16 kopolimeri ile altın, gümüş ve palladyum asidik ortamdan zenginleştirilebilmekte ve alevli AAS ile tayin edilebilecek seviyeye getirilebilmektedir. Geri kazanma verimi altın, gümüş ve palladyum için sırasıyla %95,48, %99,20 ve %98,03 olarak bulunmuştur.
2. Geliştirilen metotla jeolojik numunelerde altın ve alaşımlarda gümüş ve palladyum yüksek doğrulukla tayin edilebilmektedir. Her üç element için de bağıl hata $< \%10$ 'dur.
3. Geliştirilen metodun kesinliği oldukça iyidir. %95 güven seviyesinde altın, gümüş ve palladyum için bağıl standard sapmalar sırasıyla 2,1, 3,5 ve 4,1'dir.
4. Amberlit XAD-16 kopolimerinin adsorpsiyon kapasitesi de altın, gümüş ve palladyum için sırasıyla 108,6 mg/g, 4,66 mg/g ve 35,56 mg/g olarak bulunmuştur.
5. Gözlenebilme sınırları, %99,7'lik güvenle, standard sapmaların 3 katına karşılık gelen konsantrasyon olarak altın, gümüş ve palladyum için sırasıyla 0,046 mg/L, 0,047 mg/L ve 0,051 mg/L'dir.

6. Metot hızlı ve kolay olup, yaklaşık 100 kat zenginleştirme sağlanabilmektedir.

5. Polimer temizlendikten sonra tekrar tekrar kullanılabilir. 0,2 g polimer en az 50 analiz için hemen hemen aynı verimle kullanılabilir.

6. Deniz suyunda bulunan Ca, Mg, Na ve K gibi elementlerin XAD-16'da tutunmaması, geliştirilen metodun deniz suyu gibi tuzlu ortamlardaki analiz elementlerinin tayinine de uygulanabileceğini göstermektedir.



KAYNAKLAR

1. Das, N.R. and Bhattacharyya, S.N., 1976, Solvent extraction of gold, **Talanta**, 23,535.
2. Singh, A.K., 1996, Rapid procedure for the determination of gold at sub-ppm levels in geological samples by atomic absorption spectrometry, **Talanta**, 43,1843.
3. McBryde, W.A.E. and Yoe, J.H., 1948, Colorimetric determination of gold as bromaurate, **Anal. Chem.**, 20,1094.
4. Xu, S., Sun, L. And Fang, Z., 1991, Determination of gold in ore by flame atomic absorption spectrometry with flow-injection on-line sorbent extraction preconcentration, **Anal. Chim. Acta**, 245,7.
5. Marczenko, Z. and Kowalski, T., 1984, The extraction of gold(III) from nitric acid medium, **Anal. Chim. Acta**, 156,193.
6. Koshima, H. and Onishi, H., 1990, Flow - injection method for the separation of thallium and gold on a sephadex column and their extraction-photometric determination with rhodamine B, **Anal. Sci.**, 6, 421.
7. Larkins, P.L., 1985, The determination of gold in geochemical samples by non - dispersive atomic fluorescence spectrometry, **Anal. Chim. Acta**, 173,77.
8. Lin, S. and Hwang, H., 1993, The design of an on-line flow injection system with a gravitational phase separator for flame atomic absorption spectrometry and its analytical performance, **Talanta**, 40, 1077.
9. Brooks, R.R., Holzbecher, J., Rayn, D.E., Zang, H. and Chatterjee, A.K., 1981, A rapid method for the determination of gold and silver in sulfide ores and rocks, **At. Spectrosc.**, 2, 151.
10. Tsukara, I., 1977, Extraction-Spectrophotometric determination of traces of gold in copper, silver, lead, blister copper, copper concentrate and anode slime with 4,4'-bis(dimethylamino)-thiobenzophenone, **Talanta**, 24, 633.
11. Taylor, M. J. C., Barnes, D. E. and Marshall, G. D., 1992, Trace gold determination in cyanide process solutions - preconcentration using supported liquid membranes in a flow-injection manifold, **Anal. Chim. Acta**, 265, 71.

12. Yamashoji, Y., Kawaguchi, T., Matsushita, T., Wada, M., Tanaka, M. And Shono, T., 1988, Selective solvent extraction of various metal ions with tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphine from hydrochloric acid solutions, **Anal. Sci.**, 4, 431.
13. Simonovka, B. and Marsel, J., 1991, Spectrophotometric investigation of palladium(II) - disulfoton complexes in aqueous ethanolic media, **Analyst**, 116, 317.
14. Gao, J., Peng, B., Fan, H., Kang, J. and Wang, X., 1996, Spectrophotometric determination of palladium after solid-liquid extraction with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol at 90°C, **Talanta**, 44, 837.
15. Watanabe, K., Hojjatie, M., Imai, S. and Kobayashi, S., 1989, 2N-(2-Mercaptophenyl)-1,2,3-benzothiadiazoline as a specific reagent for the extraction-spectrophotometric determination of palladium, **Anal. Sci.**, 5, 419.
16. Ohashi, K., Otsuka, K., Meguro, Y. and Kamata, S., 1988, Kinetics of extraction of palladium(II) with o-xylene bis - (diethyldithiocarbamate) or 3-mercapto -1,5 - diphenylformazon from aqueous chloride medium, **Anal. Sci.**, 4, 517.
17. Kanetake, T. and Otomo, M., 1988, Extractive spectrophotometric determination of palladium with di - 2- pyridylmethanone 2 - (5- nitro) pyridylhydrazone, **Anal. Sci.**, 4, 411.
18. Sahu, R., Sondhi, S. M. and Gupta, B., 1994, Extraction and spectrophotometric determination of Pd(II) with 3,4,4a,5-tetrahydro-3,3,4a-trimethyl-7- (substituted)- pyrimido(1,6-a)- benzimidazole-1- thiol (PBT), **Talanta**, 42, 401.
19. Marczenko, Z. and Kus, S., 1985, Separation and spectrophotometric determination of palladium and platinum with dithizone using an iodide medium, **Analyst**, 110, 1005.
20. Masana, A., Hidalgo, M., Salvado, V., Munoz, M. and Valiente, M., 1989, Separation of palladium(II) from aqueous chloride solution using tridodecylammonium chloride in toluene as extractant, **Anal. Sci.**, 5, 201.
21. Hasegawa, Y., Kobayashi, I. and Okuda, A., 1991, Solvent extraction behavior of platinum(IV) and palladium(II) as chlorocomplex acids with trioctylphosphine oxide, **Anal. Sci.**, 7, 377.

22. Kasahara, I., Tachi, I., Tsuda, E., Hata, N., Taguchi, S. and Goto, K., 1989, Sensitive and selective extraction-spectrophotometric determination of trace amounts of palladium(II) as a mixed complex with 2-(5-methyl-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and bromide, *Analyst*, 114, 1479.
23. Ishii, H., Minegishi, M. and Odashima, T., 1991, Extractive spectrophotometric determination of micro amounts of palladium with N,N'-diphenylpropanedithioamide (DPDTA) and equilibria and kinetics of extraction of palladium with DPDTA, *Anal. Sci.*, 7, 73.
24. Saito, K. And Freiser, H., 1989, Extraction of platinum and palladium with bis(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinodithioic acid, *Anal. Sci.*, 5, 583.
25. Li, C., Chai C., Yang, X., Hou, X. and Mao, X., 1997, A new preconcentration method for platinum and gold based on a macropore anion resin HHY-10A, *Talanta*, 44, 1313.
26. Jarvis, I., Totland, M. M. and Jarvis, K. E., 1997, Assessment of Dowex 1-X8-based anion-exchange procedure for the separation and determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst*, 122, 19.
27. Coedo, A. G., Dorado, M. T., Padilla, I. and Alguacil, F., 1997, Preconcentration and matrix separation of precious metals in geological and related materials using metalfix - chelamine resin prior to inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 340, 31.
28. Gjerde, D.T. and Fritz, J.S., 1980, Chromatographic separation of metal ions on macro - reticular anion - exchange resins of a low capacity, *J. Chromatogr.*, 188, 391.
29. Srivastava, S. and Rao, G . N., 1990, Separation of palladium(II) from transition elements by using an ion - exchange salicylaidoxime-formaldehyde resin, *Analyst*, 115, 1607.
30. Gaita, R. and Al-bazi, S.J., 1995, An ion- exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters, *Talanta*, 42, 249.
31. Rehkampor, M. and Halliday, A. N., 1997, Development and application of new ion-exchange techniques for the separation of the platinum group and

other siderophile elements from geological samples, **Talanta**, 44, 663.

32. Elson, C. M. and Chatt, A., 1983, Determination of gold in silicate rocks and ores by coprecipitation with tellurium and neutron activation γ -spectrometry, **Anal. Chim. Acta**, 155, 305.
33. Mchugh, J. B., 1983, Determination of gold in water in the nanogram range by electrothermal atomization after coprecipitation with tellurium, **At. Spectrosc.**, 4, 66.
34. Kontas, E., 1981, Rapid determination of gold by flameless atomic absorption spectrometry in the ppb and ppm ranges without organic solvent extraction, **At. Spectrosc.**, 2, 59.
35. Hase, A., Kawabata, T. and Terada, K., 1990, Preconcentration of trace metals with dithiocarbamate-Chitin, **Anal. Sci.**, 6, 747.
36. Bruening, R.L., Tarbet, B.J., Karakowiak, K.E., Bruening, M.L., Izatt, R. M. and Bradshaw, J.S., 1991, Quantitation of cation binding by silica gel bound thiamacrocycles and the design of highly selective concentration and purification columns for palladium(II), gold(III), silver(I) and mercury(II), **Anal. Chem.**, 63, 1014.
37. Koshima, H., 1986, Adsorption of iron(III), gold(III), gallium(III), thallium(III) and antimony(V) on Amberlite XAD and Chelex 100 resins from hydrochloric acid solution, **Anal. Sci.**, 2, 255.
38. Li, C., Chai, C., Yang, X., Hou, X. and Mao, X., 1997, A new preconcentration method for platinum and gold based on a macropore anion resin HHY-10A, **Talanta**, 44, 1313.
39. Koshima, H. and Onishi, H., 1988, Adsorption of gold(III) and thallium(III) on β -cyclodextrin polymer from hydrochloric acid solution, **Anal. Sci.**, 4, 611.
40. Rivoldini, A. and Haile, T., 1989, Gold determination in ore and concentrated samples by flame atomic absorption spectrometry after chromatographic separation with amberlite XAD-7 resin, **At. Spectrosc.**, 10, 89.
41. Oleschuk, R., and Chow, A., 1997, The separation of gold by selective extraction of HAuBr_4 using a poly(tetramethylene) etherglycol impregnated

filter, **Talanta**, 44, 1371.

- 42.Elçi, L., Işıldar, S. and Doğan, M., 1994, Spectrophotometric determination of gold and palladium in anode slimes after separation with Amberlite XAD-7 resin, **Anal. Chim. Acta**, 293, 319.
- 43.Elçi, L., 1993, Determination of gold and palladium in manganese and nickel compounds by atomic absorption spectrometry after separation by use of Amberlite XAD-7 resin, **Anal. Lett.**, 26, 1025.
- 44.Chung, Y. S. and Barnes, R. M., 1988, Determination of gold, platinum, palladium and silver in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after poly(dithiocarbamate) resin pre-treatment, **J. Anal. At. Spectrom.**, 3,1079.
- 45.Brajter, K. and Dabek-Zlotorzynska, E., 1988, On-line separation of silver with the chelate-forming resin Amberlite XAD-2-PAR prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry, **Analyst**, 113, 1571.
- 46.Hoshi, S., Fujisawa, H., Nakamura, K., Nakata, S., Uto. M. and Akatsuka, K., 1994, Preparation of amberlite XAD resins coated with dithiosemicarbazone compounds and preconcentration of metal ions, **Talanta**, 41, 503.
- 47.Ramesh, A., 1994, Simultaneous determination of ruthenium, osmium and palladium by reversed - phase HPLC using 4 - (2'- thiazolylazo) recacetophenone oxime as chelating reagent, **Talanta**, 41, 355.
- 48.Hoshi, S., Higashihara, K., Suzuki, M., Sakurada, Y., Sugawara, K., Uto, M. and Akatsuka, K., 1997, Simultaneous determination of platinum(II) and palladium(II) by reversed phase high - performance liquid chromatography with spectrophotometric detection after collection on and elution from resin coated with dimethylglyoxal bis(4- phenyl- 3- thiosemi carbazone), **Talanta**, 44, 571.
- 49.Zhang, H., Mou, W. and Cheng, J., 1994, Reversed - phase high performance liquid chromatography-spectrophotometry of several platinum group metal complexes with 4-(5-nitro-2-pyridylazo)resorcinol, **Talanta**, 41, 1459.
- 50.Minczewski, J., Chwastowska, J. and Dybezynski, R., 1982, Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, **Ellis Horwood**,

New York.

51. Mizuike, A., 1983, Enrichment techniques for inorganic trace analysis, **Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York.**
52. Sarıkaya, Y., 1997, Fizikokimya, **Gazi Büro, Ankara.**
53. Flood, E. A., 1966, The solid gas interface, **Marcel Dekker, New York.**
54. Berkem, A. R. ve Baykut, S., 1984, Fizikokimya, **İstanbul Üniversitesi yayımları, İstanbul.**
55. Pietrzyk, D.J. and Chu, C., 1977, Amberlite XAD copolymers in reversed phase gravity flow and high pressure liquid chromatography, **Anal. Chem.**, 49, 757.
56. Pietrzyk, D. J. and Chu, C., 1977, Separation of organic acids on Amberlite XAD copolymers by reversed phase high pressure liquid chromatography, **Anal. Chem.**, 49, 860.
57. Yang, X. G. und Jackwerth, E., 1987, Untersuchungen zur adsorptiven anreicherung von elementspuren an adsorberherzen, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 327, 179.
58. Yang, X. G. und Jackwerth, E., 1988, untersuchungen zur adsorptiven anreicherung von elementspuren an adsorberherzen, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 331, 588.
59. Jackwerth, E., Yang, X. G. und Xu, C., 1989, untersuchungen zur adsorptiven anreicherung von elementspuren an adsorberherzen, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 334, 514.
60. Yang, X. G., 1989, Untersuchungen zur adsorptiven anreicherung von spurenverbindungen, **Dissertation, Ruhr Üniversitesi, Bochum.**
61. Fritz, J. S. and King, J. N., 1985, Concentration of metal ions by complexation with sodium bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate and sorption on XAD-4 resin, **Anal. Chem.**, 57, 1016.
62. Thomson, K.C. and Reynolds, R. J., 1978, Atomic absorption, fluorescence and flame emission spectroscopy, 2nd ed., **Charles Griffin and Company, England.**

63. Robinson, J. W., 1990, Atomic spectroscopy, **Marcel Dekker**, New York.
64. Welz, B., 1985, Atomic absorption spectrometry, 2nd ed., **Federal Republic of Germany**, Weinheim.
65. Akman, S., 1980, Atomik absorpsiyon spektroskopisinde grafit fırında (HGA-74) atomlaşma mekanizmasının incelenmesi, **doktora tezi**, H. Ü. Mühendislik Fakültesi, Beytepe, Ankara.
66. Skoog, D.A. and West, D. M., 1985, Principles of instrumental analysis, 3rd ed., **Sounders College**, Philadelphia.
67. Türker, A. R. and Tunçeli, A., 1993, Preconcentration of copper, nickel and zinc with Amberlite XAD-16 resin, **Fresenius J. Anal. Chem.**, 345, 755.
68. Marczenko, Z., 1986, Separation and spectrophotometric determination of elements, **Ellis Horwood limited**, New York.
69. Koshima, H., 1985, Adsorption of iron(III) on Amberlite XAD resins from hydrochloric acid solution, **Anal. Sci.**, 1, 289.
70. Whiteside, P.J. and Milner, B. A., 1984, Pye Unicam atomic absorption data book, 6th ed., **Pye Unicam Ltd.** Cambridge.
71. Aydın, H. ve Somer, G., 1989, Titrimetric determination of selenium in anodic slimes, **Talanta**, 36, 723.
72. Gündüz, T., 1985, Yarı-mikro kalitatif analiz, **Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi yayınları**, Ankara.
73. Tunalı, N.K. ve Özkar, S., 1993, Anorganik kimya, **Gazi Üniversitesi yayını**, Ankara.

EK

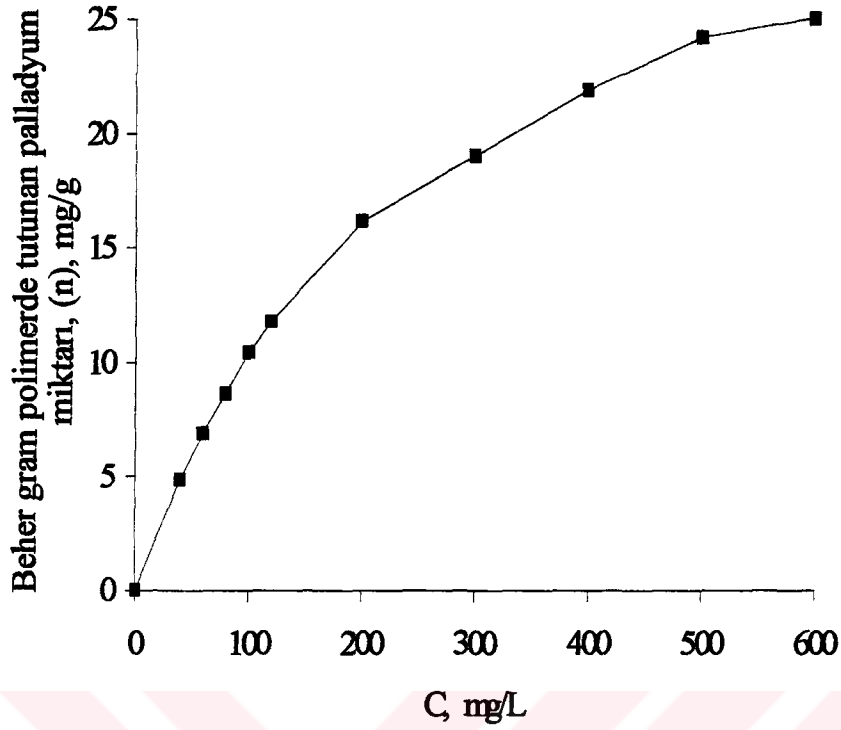
**AMBERLİT XAD-16'NİN ADSORPSİYON PARAMETRELERİNİN
HESAPLANIŞINA AİT BİR ÖRNEK
(Palladyum için)**

Amberlit XAD-16'nın adsorpsiyon parametrelerini hesaplayabilmek için artan konsantrasyonlarda bir seri çözelti hazırlanarak optimum şartlarda kolonlardan geçirildi. Kolonlarda tutunan metal iyonları elue edilerek alevli AAS ile analiz edildiler. 0,2 g polimerde tutunan madde miktarı olarak elde edilen sonuçlar, 1 g polimer için hesaplanarak Çizelge E.1'de verilmiştir.

Çizelge E.1. Amberlit XAD-16'nın 1 g'ında tutunan madde miktarı

Konsantrasyon, mg/L	n, mg analat/ 1 g polimer
40	4,82
60	6,90
80	8,62
100	10,43
120	11,76
200	16,13
300	19,00
400	21,86
500	24,15
600	25,00

Deneyssel olarak bulunan 1 g polimerde tutunan madde miktarının konsantrasyonla değişimi Şekil E.1'de görülmektedir.



Şekil E.1. n'in konsantrasyonla değişimi (adsorpsiyon izotermi)

Polimerin adsorpsiyon parametrelerinin grafiksel olarak hesaplanabilmesi için

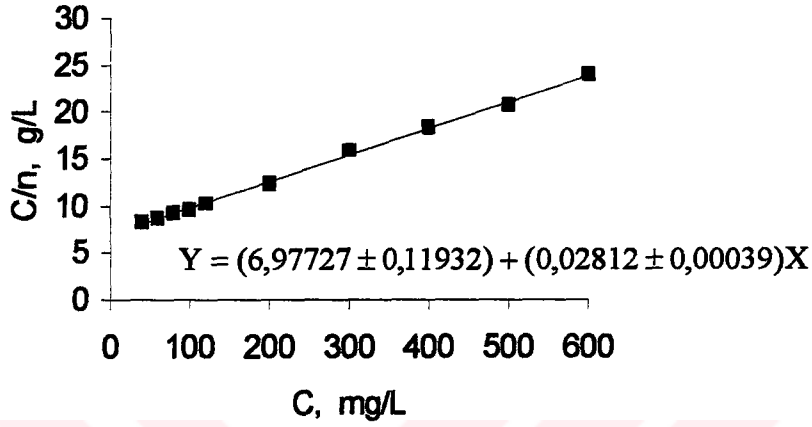
$\frac{C}{n} = \frac{1}{n_m K} + \frac{1}{n_m} C$ (Madde 2.1.6.3, Eş.2.14) formülünden yararlanılmıştır. Bu

amaçla, elde edilen n değerlerinden C/n değerleri hesaplanmış (Çizelge E.2) ve bu değerler konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge E.2. Hesaplanan C/n değerleri

C, mg/L	C/n, 1 g polimer/L	C, mg/L	C/n, 1 g polimer/L
40	8,30	200	12,40
60	8,69	300	15,79
80	9,28	400	18,30
100	9,59	500	20,70
120	10,20	600	24,00

C/n değerlerinin C ile değişimi Şekil E.2’de görülmektedir.



Şekil E.2. C/n’nin C ile değişimi

Elde edilen doğrunun denklemi;

$$y = (0,02812 \pm 0,00039) X + (6,97727 \pm 0,11932)$$

dir.

Doğrunun eğimi $\frac{1}{n_m}$ ve düşey eksenini kesim noktası da $\frac{1}{n_m K}$ dir.

$$\frac{1}{n_m} = (0,02812 \pm 0,00039)$$

$$n_m = \frac{1}{(0,02812 \pm 0,00039)} \quad n_m = \frac{1}{0,02812} = 35,56$$

$$\frac{s_{n_m}}{n_m} = \sqrt{\frac{(\pm 0,00039)^2}{0,02812}} = 2,3257 \times 10^{-3} \text{ ve } s_{n_m} = 0,08$$

Polimerin adsorpsiyon kapasitesi ;

$n_m = (35,56 \pm 0,08) \text{ mg/g}$ veya $n_m = (0,330 \pm 0,004) \text{ mmol/g}$ olarak bulunur.

Doğrunun düşey eksenini kesim noktasından

$$\frac{1}{n_m K} = (6,97727 \pm 0,00039) \text{ bulunur.}$$

$$K = \frac{(0,02812 \pm 0,00039)}{(6,97727 \pm 0,11932)} \text{ dir ve buradan } K = 4,03 \times 10^{-3} \text{ olarak hesaplanır.}$$

$$\frac{s_K}{K} = \sqrt{\frac{(\pm 0,00039)^2}{0,02812} + \frac{(\pm 0,11932)^2}{6,97727}} = 0,045$$

$$s_K = 1,8228 \times 10^{-4} \text{ olarak bulunur.}$$

Polimerin bağlanma denge sabiti;

$$K = (0,0004 \pm 0,0002) \text{ L/mg veya } K = (429 \pm 1) \text{ L/mol olarak bulunmuş olur.}$$

ÖZGEÇMİŞ

Adalet TUNÇELİ, 1952 yılında Balıkesir’de doğdu. İlk ve orta öğretimini değişik şehirlerde tamamladıktan sonra, 1976 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesinin Kimya Bölümünden mezun oldu. Bayındırlık Bakanlığı Yapı İşleri Genel Müdürlüğünde görevine devam ederken, Ankara İktisadi ve Ticari İlimler Akademisinde Master programını tamamlayarak Üretim Yönetimi Bölümünden mezun oldu. 1988 yılında Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne uzman olarak atanan ve halen bu görevine devam etmekte olan Adalet TUNÇELİ, Yüksek Lisans çalışmalarını 1991 yılında tamamladı.