

17578

BAZI ESER ELEMENTLERİN AMBERLİT XAD-16 İLE
ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ ARAŞTIRILMASI VE ALEVİLİ
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE TAYİNLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(KİMYA)

Adalet Tunçeli

Eylül 1991

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu
onaylarım.

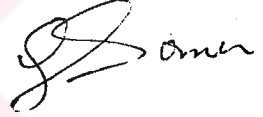


Danışman

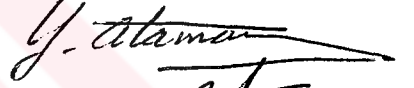
Doç. Dr. A. Rehber Türker

Sınav Jürisi

Başkan : Prof. Dr. Güler Somer



Üye : Prof. Dr. Yavuz Ataman



Üye : Doç. Dr. A. Rehber Türker



Bu Tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez
Yazım Esaslarına Uygundur.



**BAZI ESER ELEMENTLERİN AMBERLİT XAD-16 İLE
ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ ARAŞTIRILMASI VE ALEVİLİ
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE TAYİNLERİ**

(Yüksek Lisans Tezi)
Adalet Tunçeli

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU

Eylül 1991

ÖZ

Bu çalışmada Cu, Ni ve Zn çözeltileri XAD-16 içeren kolonlar ile zenginleştirilmiş ve optimum şartlar araştırılmıştır. Cu, Ni ve Zn için geri kazanma verimleri % 95 güven ile sırasıyla $82,4 \pm 0,3$, 71 ± 1 ve 95 ± 3 bulunmuştur. Cu ve Ni için PAN (1-[2-piridil-azol]-2-naftol) ile kompleks oluşturularak, geri kazanma verimi yaklaşık % 99'a çıkarılmıştır. Sodyum ve potasyumun varlığı eser elementlerin zenginleştirilmesini etkilememiştir. Önerilen metod şehir suyuna uygulanarak Cu, Zn ve Ni derişimi alevli AAS ile tayin edilmiştir.

Bilim Kodu : 405
Anahtar Kelimeler: Eser elementler, zenginleştirme, Amberlit XAD-16, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
Sayfa Adedi : 106
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. A.Rehber Türker.
II

INVESTIGATION ON THE PRECONCENTRATION CONDITIONS OF
SOME TRACE ELEMENTS ON AMBERLITE XAD-16 AND THEIR
DETERMINATION BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

(M.Sc. Thesis)
Adalet Tunçeli

GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Eylül 1991

ABSTRACT

In this study, the solutions of Cu, Ni and Zn were preconcentrated on columns which were filled with XAD-16 and the optimum conditions were investigated. The recoveries of elements were $82,4 \pm 0,3 \%$, $95 \pm 3 \%$ and $71 \pm 1 \%$ for Cu, Zn and Ni respectively at 95 % confidence limit. The recoveries were increased to about 99 % for Cu and Ni which were formed complexes with PAN (1-[2-piridilazol-2-naftol]). The presence of Na and K did not affected to the preconcentration of trace elements. The proposed method was applied on tap water and the concentrations of Cu, Zn and Ni were determined by FAAS.

Science Code : 405
Keywords : Trace elements, Amberlite XAD-16
preconcentration, flame atomic
absorption spectroscopy.
Page Number : 106
Adviser : Doç.Dr. A. Rehber TÜRKER

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım için tez yöneticiliğini kabul ederek, tezin hazırlanmasında bilgi, tecrübe ve yardımlarından sürekli olarak faydalandığım hocam Doç.Dr. A. Rehber Türker'e, tez çalışmalarını yapmam için teşviklerini ve yardımlarını gördüğüm Sayın Bölüm Başkanımız Prof.Dr. Güler Somer'e, tezimin son şeklini almasında bilgi ve görüşlerinden faydalandığım sayın Prof.Dr. Yavuz Ataman'a teşekkürlerimi sunarım.

TABLolarIN LİSTESİ

Tablo 2.1. N_1/N_0 Oranının Sıcaklık ve Uyarılma Enerjisi ile Değişimi	24
Tablo 2.2. Çeşitli Alev Türleri, Sıcaklıkları ve Yanma Hızları	42
Tablo 2.3. Alev ve Grafit Fırının Karşılaştırılması	44
Tablo 3.1. Aletsel Parametreler	63
Tablo 3.2. Elue Edici Çözücünün Geri Kazanma Verimine Etkisi	72
Tablo 3.3. Optimum Şartlarda Geri Kazanma Veriminin Tekrarlanabilirliği	76
Tablo 3.4. Karışım da Geri Kazanma Veriminin Tekrarlanabilirliği	77
Tablo 3.5. PAN ile Kompleks Halindeki Metallerin Geri Kazanma Veriminin Tekrarlanabilirliği	79
Tablo 3.6. Sodyum ve Potasyumun Alev Emisyon ile Tayininde Aletsel Parametreler	80
Tablo 3.7. Element Karışımında Potasyumun Varlığında Sodyumun Geri Kazanma Verimi	82
Tablo 3.8. Element Karışımında Sodyumun Varlığında Potasyumun Geri Kazanma Verimi	82
Tablo 3.9. Element Karışımında Bakırın Na ve K Varlığında Geri Kazanma Verimi	83
Tablo 3.10. Element Karışımında Nikelin Na ve K Varlığında Geri Kazanma Verimi	83

Tablo 3.11.Element Karışımında Çinkonun Na ve K	
Varlığında Geri Kazanma Verimi	84
Tablo 3.12.Ankara Şehir Suyundaki Cu, Ni ve Zn	
derişimi	85
Tablo 4.1. Amberlit XAD Kopolimerlerinin	
Özellikleri	88



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sekil 2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotomet-	
relerinin Şematik Görünümü	30
Sekil 2.2. Oyuk Katod Lambası	33
Sekil 2.3. Alevde Meydana Gelen Olaylar	38
Sekil 2.4. Ön Karıştırmalı Yakıcılar	41
Sekil 2.5. Massman Grafit Fırını	43
Sekil 2.6. Fiziksel ve Kimyasal Girişimlerin Artan	
Tuz Derişimlerinde Absorpsiyona Etkisi ..	49
Sekil 2.7. Zemin Degerinin Düzeltilmesi için	
Sürekli Kaynak Kullanımının Şematik	
Görünümü	53
Sekil 2.8. Zeeman Olayı	54
Sekil 2.9. Zeeman Etkisiyle Zemin Girişiminin	
Önlenmesi	55
Sekil 2.10. Standard Ekleme Kalibrasyon Eğrisi	61
Sekil 3.1. Deney Kolonunun Şematik Görünümü	64
Sekil 3.2. Kolon Çapının Geri Kazanma Verimine	
Etkisi	70
Sekil 3.3. Polimer Miktarının Geri Kazanma Verimine	
Etkisi	71
Sekil 3.4. Çözelti Hacminin Geri Kazanma Verimine	
Etkisi	74
Sekil 3.5. pH'nın Geri Kazanma Verimine Etkisi	75
Sekil 3.6. PAN ile Kompleks Halindeki Elementlerin	
Geri Kazanma Verimine pH'nın Etkisi	79

İÇİNDEKİLER

ÖZ	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
TABLoların Listesi	V
ŞEKİLLERİN Listesi	VII
GİRİŞ	1

BÖLÜM 1

ESER ELEMENT ANALİZLERİ	6
1.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	8
1.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme	10
1.1.2. İyon Değiştirme	11
1.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme	12
1.1.4. Uçurma ile Zenginleştirme	12
1.1.5. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme .	13
1.1.6. Adsorpsiyon ile Zenginleştirme	13
1.1.6.1. Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona	
Etkisi	14
1.1.6.2. Adsorpsiyon Yönteminin Mekanizması	16
1.1.6.2.1. Yüzey Gerilimindeki Değişik-	
likten İleri Gelen Adsorpsiyon	16
1.1.6.2.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri	
Gelen Adsorpsiyon	18

BÖLÜM 2

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)	19
---	----

2.1. Tarihçe	19
2.2. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları	20
2.3. Uyarılma Enerjisi ve Uyarılmış Atomların Sayısı	22
2.4. Spektral Hatların Seçimi	24
2.5. Absorpsiyon Hatlarının Genişliği	25
2.5.1. Tabii Genişleme	25
2.5.2. Doppler Genişlemesi	27
2.5.3. Basing Genişlemesi	28
2.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri ..	28
2.6.1. Işık Kaynakları	31
2.6.1.1. Oyuk Katot Lambaları	31
2.6.1.2. Buhar Boşalım Lambaları	34
2.6.1.3. Elektroduz Boşalım Lambaları	35
2.6.1.4. Alev	35
2.6.1.5. Sürekli Işık Kaynakları	36
2.6.2. Atomlaştırmacılar	36
2.6.2.1. Alevli Atomlaştırmacılar	37
2.6.2.2. Alevsiz Atomlaştırmacılar (Elektrotermal)	42
2.6.3. Monokromatör	45
2.6.4. Dedektör	45
2.7. Girişimler	46
2.7.1. Kimyasal Girişimler	46
2.7.2. Fiziksel Girişimler	48
2.7.3. İyonlaşma Girişimi	50
2.7.4. Zemin Absorpsiyonu	51
2.7.4.1. Çift Hat Yöntemi	52

2.7.4.2. Sürekli Kaynak Kullanılması	
Yöntemi.....	52
2.7.4.3. Zeeman Hat-Yarılması Yöntemi	53
2.7.5. Spektral Girişimler	57
2.8. Duyarlık ve Gözlenebilme Sınırı	57
2.9. Atomik Absorpsiyonla Derişim Tayini	58
2.9.1. Dalgaboyunun Seçilmesi	58
2.9.2. Ortam Şartları	59
2.9.3. Kalibrasyon Grafiği Metodu	59
2.9.4. Standart Ekleme Metodu	60
BÖLÜM 3	
DENEL KISIM	62
3.1. Cihaz ve Malzemeler	62
3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.	62
3.1.2. pH Metre	62
3.1.3. Adsorpsiyon Kolonu	62
3.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanması	64
3.2.1. Çinko Stok Çözeltisi	64
3.2.2. Bakır Stok Çözeltisi	64
3.2.3. Nikel Stok Çözeltisi	65
3.2.4. Standart Çözeltiler	65
3.2.5. Nitrik Asit Çözeltisi (seyreltik)	65
3.2.6. Hidroklorik Asit Çözeltisi, Metanolde	65
3.2.7. Nitrik Asit Çözeltisi (derişik)	65
3.2.8. Nitrik Asit Çözeltisi, Etanolde	66
3.2.9. Hidroklorik Asit Çözeltisi	66
3.2.10. Hidroklorik Asit Çözeltisi, Asetonda .	66
3.2.11. PAN Çözeltisi	66

3.2.12. Kalibrasyon Çözeltileri	67
3.2.13. Numune Çözeltileri	67
3.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi	67
3.4. Deneyler ve Sonuçlar	68
3.4.1. Kolon Çapının Geri Kazanma Verimine Etkisi	69
3.4.2. Polimer Miktarının Geri Kazanma Verimine Etkisi.....	70
3.4.3. Elue Edici Çözücünün Geri Kazanma Verimine Etkisi	72
3.4.4. Çözelti Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi	73
3.4.5. pH'nın Geri Kazanma Verimine Etkisi ..	74
3.4.6. Cu, Ni ve Zn Elementlerinin Karışımlarının Analizi ve Geri Kazanma Verimlerinin Tekrarlanabilirliği	76
3.4.7. Kompleksleştirici Reaktifin Geri Kazanma Verimine Etkisi	77
3.4.8. Alkali Metallerin Geri Kazanma Verimleri	80
3.4.9. Tuzlu Ortamdaki Elementlerin Analizi .	81
3.4.10. Uygulama	84
 BÖLÜM 4	
TARTIŞMA	86
4.1. Kolon Çapının Etkisi	89
4.2. Polimer Miktarının Etkisi	90
4.3. Elue Edici Çözücünün Etkisi	91

4.4. Numune Çözeltisi Hacminin veya Derişiminin	
Etkisi	91
4.5. pH'nın Etkisi	92
4.6. Tekrarlanabilirlik	93
4.7. Eser Elementlerin Karışım Halinde	
Bulunmalarının Etkisi	93
4.8. Kompleksleştirici Reaktif Kullanımının	
Etkisi	94
4.9. Kompleksleştirici Reaktif Varlığında	
Tekrarlanabilirlik	95
4.10. Alkali Elementlerin Etkisi	96
4.11. Uygulama	98
BÖLÜM 5	
SONUÇLAR	99
KAYNAKLAR	102

GİRİŞ

Günümüzün bilim ve teknolojisinin gelişimine paralel olarak tıp, biyoloji, farmakoloji, kimya sanayi, çevre kontrolü ve özellikle canlı organizma ve hayat fonksiyonlarında eser elementlerin etkinliğinin anlaşılması üzerine analitik kimyanın en yaygın çalışma alanlarından birisi de eser elementlerin analizi ve bu analizler için yeni yöntemler geliştirilmesi olmuştur. Canlı organizmada herhangi bir fonksiyonun yerine getirilmesi için bu maddelerin belirli miktarda olmaları gerektiğinden, aşırısı ise zehir etkisi yaptığından bunların analizi gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bu elementlerin derişiminin doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması, numunenin fiziksel halinin analiz yöntemine uygun olmayışı ve ortam etkileri eser elementlerin doğru ve kesin tayinleri için problem oluşturur. Bu sebeble, belirtilen zorlukların giderilmesi ve mevcut analiz yöntemlerinin kullanım alanlarının genişletilmesi en yaygın araştırma konularıdır. Bu çalışmalar alet tekniğindeki gelişmeler ve analiz öncesi işlemler olarak ikiye ayrılır.

Analiz öncesi yapılan ön işlemler, numunenin çözülmesi, bileşenlerin 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 elementlerin zenginleştirilmesinde ekstraksiyon, iyon değiştirme, elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçurma ile zenginleştirme teknikleri kullanılır. Son yıllarda ise aktif karbon ve polimer yüzeyinde adsorpsiyon ile zenginleştirme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Organik ve inorganik maddelerin yüksek ayırma kapasitesine ve geri kazanma verimine sahip aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonu uzun süredir bilinen ve uygulanan bir yöntemdir ve bu yöntemle çok sayıda çalışma yapılmıştır (1, 2).

L. Elçi (3,4) alkali matrikslerdeki eser elementlerin tayininde, matriks etkisini gidermek ve zenginleştirmek amacıyla eser elementlerin şelatları halinde aktif karbon yüzeyinde adsorplanmalarını ve geri kazanma verimlerini incelemiştir. Bu amaçla ağır metallerle kararlı kompleks oluşturan ve aktif karbondaki adsorpsiyonda etkin olan çoklu elektron sistemine sahip 8-hidroksikinolin, ditizon, difenilkarbazit ve antranilik asiti kompleksleştirici olarak kullanmıştır. Bu kompleksleştiriciler yardımı ile aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyon ile toplanan eser elementlerin geri kazanma verimlerinin pH ve çözelti hacmi ile değişimlerini incelemiştir.

S. Hoshi ve arkadaşları da (5) doğal polimer sitin (chitin) üzerinde demirin 1,10-fenantrolin kompleksinin adsorpsiyonu sonucu zenginleştirilmesini ve spektrofotometrik olarak tayinini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada demir(II)fenantrolin kompleksinin pH'ya bağlı olarak adsorpsiyonunu ortamda tetrafenilborat bulunması ve bulunmaması halinde tayin etmişlerdir. Aynı çalışmayı bakırın neokupron kompleksini oluşturarak da bakır tayini için tekrarlamışlardır (6).

Son yıllarda eser elementlerin polimer yüzeyinde adsorpsiyonu veya iyon değişimi ile zenginleştirilmeleri konusunda yapılan diğer çalışmalardan bazıları şunlardır;

H. Koshima (7) eser elementlerin adsorpsiyon ile zenginleştirilmesi için adsorban olarak Amberlit (XAD-4, XAD-7, XAD-8) ve Chelex-100'ü kullanmıştır. Çalışmada demir(III), altın(III), galyum(III), talyum(III) ve antimon(V) elementlerinin hidroklorik asit çözeltisinden adsorpsiyon ile zenginleştirilmesi incelenmiştir. Ayrıca mümkün adsorpsiyon mekanizmaları tartışılmıştır.

S. Fritz ve N. King (8) yaptıkları çalışmada sodyum bis(2-hidroksietil) ditiyokarbomat'ı metal iyonlarını kompleksleştirmek amacı ile kullanmışlar ve oluşan komplekslerin XAD-4 polimeri yüzeyinde zenginleştirilme şartlarını araştırmışlardır.

D.W. Lee ve arkadaşları (9) ise çalışmalarında 8-hidroksikinolin ve onun türevleri olan 5,7-dihalo-8-hidroksikinolin ve 2-metil-8-hidroksikinolin'i kullanarak metal iyonlarının (Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Hg, ve Fe) Amberlit (XAD-2, XAD-4, XAD-7) üzerinde adsorplanma mekanizmalarını ve zenginleştirme şartlarını incelemişlerdir.

X.G.Yang ve E. Jackwerth (10-12) eser elementlerin zenginleştirilmesinde XAD-2, XAD-7, XAD-8 ve aktif karbonu adsorban olarak kullanmışlardır. Ag(I), Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), In(III), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Te(I), Zn(II) elementlerinin 8-hidroksikinolin, N-nitrosofenil-hidroksilamin, 2-aminobenzoik asit, 1,5-difenilkarbazit, ditiyofosforik asit, 1,10-fenantrolin'le şelatları hazırlanmış ve değişik matrikslerde süzülerek zenginleştirilmişlerdir. Analizlerde alevli AAS kullanmışlardır. Adsorbanların üstünlükleri ve dezavantajları tartışılmıştır.

N. Arık ve A.R. Türker (13) ise yaptıkları çalışmada poliakrilonitrilli adsorban olarak kullanarak, sulu çözeltilerden Co, Ni ve Manganın zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır.

Bu çalışmada ise, matriksten kurtarma ve zenginleştirme yöntemi olarak "polimerde tutma tekniği" kullanılmış ve Cu, Ni ve Zn elementlerinin zenginleştirme şartları incelenmiştir. Adsorplayıcı polimer

olarak Amberlit XAD serisinin en büyük yüzey alanına sahip ve bugüne kadar bu amaçla hiç kullanılmamış olan XAD-16 kopolimeri kullanılmıştır. Analiz tekniği olarak ise "Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi" kullanılmıştır.

XAD-16 kopolimeri üzerinde adsorplanarak toplanan elementlerin geri kazanma verimlerinin kolon çapına, polimer miktarına, elue edici çözücü cinsine ve derişimine, pH'ya ve çözelti hacmine bağımlılığı incelenmiştir. Ayrıca geri kazanma verimini artırmak amacıyla kompleksleştirici reaktif olarak 1-[2-piridilazol]-2-naftol (PAN) kullanılması durumunda da elementlerin zenginleştirme şartları incelenmiştir. Diğer bir çalışmada saf sudaki elementlerin zenginleştirilmesi yanında doğal matrikslere ön çalışma olarak yüksek tuz derişimlerinde element karışımlarının ve sodyum, potasyumun polimerdeki adsorpsiyonu incelenmiştir. Belirlenen optimum şartlar Ankara şehir suyunda eser element tayinine uygulanmıştır.

BÖLÜM 1

ESER ELEMENT ANALİZLERİ

25-30 yıl öncesine kadar yaygın olmayan eser analiz çalışmaları analitik kimyanın en önemli dalı haline gelmiştir. İlk eser element analizinin 1879'da Gutzeit tarafından kalitatif Marsh testi esas alınarak yapılan arsenik tayini olduğu belirtilmektedir (14). Sonraki yıllarda toksik elementlerin üst sınır değerlerini belirlemek için özel analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Hatta bitkiler üzerinde eser elementlerin etkileri, sistematik olarak araştırılmıştır. Buna rağmen eser element analizlerinin analitik kimyada bir dal haline gelmesi uzunca bir süreyi gerektirmiştir. Modern teknolojinin gelişmesiyle, özellikle reaktör yapımında saf maddelere olan ihtiyaç, bu alandaki çalışmaları hızlandırmıştır.

1940'a kadar 10^{-1} - 10^{-2} eser derişimi olarak bilinirken, 1950'de 10^{-3} - 10^{-5} , 1965'de 10^{-6} - 10^{-8} eser derişimi olarak belirtilmiştir. Bu alanda ilk sistematik yaklaşım Kaiser (15) tarafından yapılmış olup, ppm ve ppb tanımları verilmiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} 'nın altındaki derişimler ultraeser olarak

bilinmektedir.

Eser element analizi terimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Ortam, metaller, madenler, mineraller, bileşikler, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Analiz yöntemine göre yeterli sinyal alınabilmesi için eser elementlerin ortam içindeki derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Pek çok durumda matriks eser elementin tayinine olumsuz etki yapar. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması matriks etkisi olarak tanımlanır. Böyle ortamlarda, yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin bile yapılamaz. Eger eser analize ortamın etkisi yoksa, böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Eser analizde kullanılan enstrümental yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu da düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Bu nedenle standart hazırlanması element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir.

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

rak zenginleştirme yöntemleri dendiğini belirtmiştik.

1.1 Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Bir karışımdaki bileşenlerin, iki faz arasındaki dağılma katsayılarının farklı olması esasına dayanan bütün ayırma yöntemlerinde iki faz bulunmaktadır. Bu fazlar katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz şeklinde olabilmektedir. 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 çözülmüş 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 sürükleyebilmektedir. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser element analizlerinde daha çok kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri (spektral girişimler gibi) varsa, eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması zorunlu olur.

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

1- Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır.

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

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

4- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen mat-riks içine alındığından, standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır.

5- Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değıştirdiğı için zemin girişimleri azalır.

6- Seçimlilik artar.

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

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

Burada;

Q_0 : Numunede bulunan analiz elementinin derişimi

Q : Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analiz elementinin derişimidir.

İdeal bir ayırmada R, % 100 olmalıdır, fakat pratikte % 99 dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir.

İkinci kriter ise zenginleştirme katsayısıdır ($K_{T/M}$) (16) ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$K_{T/M} = \frac{C_T / C_M}{Q_T / Q_M}$$

Burada;

M : Matriks

T : Söz konusu eser element

Q_T ve Q_M : Numunedeki T ve M'nin derişimleri

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

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılanlarını kısaca inceleyelim.

1.1.1 Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Ekstraksiyon yöntemi eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile ta-

yinlerde çok kullanılır.

Ekstraksiyon yönteminin eser element uygulamalarında bir fazı genellikle su, diğer fazı ise uygun bir organik çözücüdür. 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 dağılım katsayısını, metal iyonu, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler (maskeleme), ligant, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Seçimlilik bu değişkenlerden yararlanarak sağlanır.

1.1.2 İyon Değiştirme

İyon değiştirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler küçük bir kolondan geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutulmaları 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.

İyon değiştirme yöntemi statik ve dinamik olarak

uygulanabilir. Bu yöntemde, eser elementin dağılma katsayısının büyük, matriks elementinin dağılma katsayısının küçük olması durumunda eser element kolonda tutulur.

İyon değiştirici seçiminde, fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun eluent bulunması dikkate alınmalıdır.

1.1.3. 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.

1.1.4 Uçurma ile Zenginleştirme

İnorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Fakat kolay uçucu bazı elementler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Uçucu-

luk ile ayırmada matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS ve AFS'de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Te, Sb için), d.c ark-AES de kullanılan taşıyıcı distilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemidir.

1.1.5 Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Birlikte çöktürme yöntemi, oluşturulan büyük yüzeyli çökelek yüzeyinde eser elementlerin adsorplanmasına dayanır. Çökelek inorganik veya organik karakterli olabilir. Kullanılan inorganik çökelekler genellikle şelat kompleksleridir.

1.1.6 Adsorpsiyon ile Zenginleştirme

Gaz, sıvı yada herhangi bir çözeltiden çözünene ait molekül yada iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesi olayına adsorpsiyon denir.

Geniş uygulama alanına sahip olan adsorpsiyon olayı kolloidlerin kararlılığında ve biyolojik organizmalardaki sıvı-sıvı etkileşimlerindeki rolü sebebiyle canlılar için önemlidir. Ayrıca kromatografik ayırmalardaki etkinliğinden dolayı da kimyasal açıdan önemlidir. Olayda biriken maddeye adsorplanan, katı maddeye de adsorban denir. Genel olarak adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Adsorplanan

ile adsorban arasındaki bağlar Van der Waals kuvvetlerine, dipol-dipol etkileşimine (ve hidrojen bağlarına) dayanıyorsa bu tür adsorpsiyona fiziksel, kimyasal bağ oluşumuna dayanıyorsa kimyasal adsorpsiyon denir.

Gaz ve sıvı moleküllerinin katı yüzeylerde adsorpsiyonuna ait bazı önemli bağıntılara adsorpsiyon izotermi denir. Bunlar arasında, çözeltilerin katı yüzeyde adsorpsiyonu ile ilgili olanları Freundlich ve Langmiur izotermi leridir. Bu izotermi ler tek tabakalı adsorpsiyonu temel almaktadır. Eser bileşenlerin de bir toplayıcı katı fazdaki adsorpsiyonu için Freundlich izotermi geçerlidir (16).

Freundlich izotermi;

$$C = \alpha C_0^n$$

formülü ile verilir.

Burada;

C : Katı fazdaki eser elementlerin derişimi,

C₀ : Çözelti fazındaki eser elementlerin derişimi,

α ve n : Verilen işlemin karakteristik sabitleridir. Genel olarak birçok uygulamada n < 1 dir.

1.1.6.1. Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında

adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir.

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

Adsorban maddelerin, adsorpsiyon kapasiteleri ugradıkları ön işlemlere (aktivasyon işlemi gibi) bağlıdır. Toz halindeki katılarda adsorplanan madde miktarı, yüzey büyüklüğü sebebiyle artar. Bu sebeble tanecik büyüklüğü önemlidir. Ayrıca, adsorbanın gözenekli yapıda olması da adsorpsiyon olayını etkileyen önemli bir faktördür. Örneğin; basınç altında üzerinden su buharı geçirilmek suretiyle ısıtılmış olan kömür, bu işlemi görmemiş olan kömüre göre çok daha aktiftir.

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

Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler

arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri, adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir.

1.1.6.2. Adsorpsiyon Yönteminin Mekanizması

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artışı halinde buna pozitif, azalışı halinde ise negatif adsorpsiyon denir.

Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir.

1- Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon

2- Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

1.1.6.2.1. Yüzey Gerilimindeki Değişiklikten

İleri Gelen Adsorpsiyon

Bir çözeltide çözünmüş halde bulunan bir madde, yüzeyde ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin,

ara yüzeydeki derişimleri sıvı içinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır (17). Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir. O halde eğer çözünmüş madde, örneğin; su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşürürse, çözünmüş madde kömür-su sınırında toplanmış olur ve pozitif adsorpsiyon kendini gösterir. Bu tipe giren adsorpsiyon şu genel özellikleri gösterir;

1- Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözülmüş maddenin derişimine bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.

2- Adsorpsiyon iki yönlüdür, ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir. Örneğin; kömürün adsorpladığı yumurta albümini pıhtılaştır ve sadece çözeltinin seyreltilmesiyle geri alınamaz.

3- Adsorpsiyon izotermi daha önce bahsedildiği gibidir.

4- Bir madde yüksek yüzey gerilimli bir çözücünde düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetle adsorplanır. Örneğin; pikrik asit kömür tarafından sulu çözeltide alkol çözeltisine oranla daha şiddetle adsorplanır. Buna göre, adsorplanmış olan pikrit asiti adsorbandan almak için bunu alkolle yıkamak gerekir.

5- Adsorplanmış bir madde kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde ile adsorban yüzeyinde yer değiştirilir. Örneğin; B vitaminini doğal kaynaklardan ayırmak için, vitamin asit çözeltisinden kil tarafından adsorplanır. Sonra kil, bir kinin sülfat çözeltisinde süspansiyon haline getirildiğinde, kinin sülfat şiddetle adsorplandığından, vitaminin kilden ayrılmasına sebep olur.

1.1.6.2.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon

Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbirleri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark ara yüzeyin bir tarafını pozitif, diğer tarafını negatif yükleyerek yük ayrılması meydana getirir. Eğer fazın birisi katı diğeri çözelti ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözelti içinde bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel şekilde yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temasa getirildiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; su-silis temasında, silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektrik yükü sebebiyle, yüzey suda bulunan zıt işaretli iyonları adsorplar. Kırmızı renkteki bir demir(III)klorür çözeltisine bir miktar silis tozu ilave edilip karıştırılır ve süzülürse, demir(III) iyonlarının silis tarafından adsorplanması sonucu çözeltinin renksizleştiği görülür.

BÖLÜM 2

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

2.1. Tarihçe

İlk olarak 1802'de Wollaston, daha sonra ise 1814'de Fraunhofer güneş ışınları spektrumunu incelediklerinde, spektrum üzerinde çok sayıda siyah çizginin olduğunu gözlemişlerdir. Atomik absorpsiyon kavramının oluşmasını sağlayan bu siyah çizgilerin nasıl oluştuğunu ise 1860 yılında Kirchhoff ve Bunsen açıklamıştır. Kirchhoff ve Bunsen, sodyum klorür içeren bir alevin içinden sürekli ışık geçirildiğinde spektrumun sarı renkli bileşeninin absorplandığını görmüşlerdir. Böylece siyah çizgilerin atomların emisyon hatları olduğu, bunların da aynı atomların absorpsiyon hatlarına karşılık geldiği belirlenmiştir.

Yaptığı çalışmalar sonucu atomik absorpsiyonun temel kurallarını açıklayan Kirchhoff, bir elementin emisyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yaptığını belirtmiş ve bu sonuç spektroskopi için en önemli adım olmuştur.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin gelişmesi ve

analitik amaçlarla kullanılması 1955 yılında Walsh'ın (18) ve aynı yıllarda Alkemade ve Milatz'ın (18) çalışmalarıyla olmuştur. Walsh yayınladığı makalede, AAS'nin kimyasal analize uygun bir yöntem olduğunu göstermiştir.

İlk ticari AAS cihazı 1960 yılında piyasaya çıkarılmış ve bugüne kadar değişik markalarda pekçok modeli geliştirilmiştir. Halen en yaygın olarak kullanılan alev atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin tayin kapasitesi, bazı hallerde eser elementlerin tayini için yeterli olmamaktadır. Bu konudaki önemli gelişmeler ise L'vov ve Massmann'ın çalışmaları ile önerilen alevsiz tekniklerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalar ise analizde görülen bozucu etkilerin giderilmesi ve zemin absorpsiyonunun düzeltilmesi yönündedir.

Bugün dünyada 40000'nin üzerinde AAS aleti vardır. Pratikliği, analiz süresinin kısalığı, çok sayıda element için iyi bir tayin kapasitesi sebebiyle AAS yöntemi, eser element analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.2. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, serbest atomların ışık absorplaması esasına dayanır. Kuantum teorisine göre, $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından

absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki değerklik elektronu enerjisi daha büyük olan enerji seviyesine geçer. Bu şekilde atom uyarılmış olur. Bu geçişe ait enerjinin değeri Planck eşitliği ile verilir.

$$E_1 - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

Burada;

E_1 ve E_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi

h : Planck sabiti

c : Işık hızı

ν : Absorplanan ışığın frekansı

λ : Absorplanan ışığın dalgaboyudur.

Lambert 1760 yılında homojen bir ortamdan geçen ışık miktarının, bu ortamın ışığın geçtiği yöndeki kalınlığı ile üstel bir şekilde azaldığını, fakat ortama gelen ve geçen ışınların şiddetlerinin birbirine oranının ışık şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur (18).

$$I = I_0 e^{-k d} \quad (2.2)$$

Burada;

I_0 ve I : Sırasıyla gelen ve geçen ışığın şiddetleri

d : Ortamın kalınlığı (ışının ortamdan geçtiği yol)

K : Absorpsiyon katsayısıdır.

K, absorplayan maddenin cinsine bağı olarak derişim ile orantılıdır.

$$K = k' C \quad (2.3)$$

Burada;

C : Derişim

k' : Orantı sabiti

Lambert Kanunu Beer (18) tarafından bugün kullanılan şekline dönüştürülmüştür.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kdC \quad (2.4)$$

Burada;

A : Absorbans

k = 0,434k' olup, absorptivite katsayısıdır.

(2.4) eşitliğinden görüleceği gibi absorbans, ışığın geçtiği tabakanın kalınlığına ve absorplayan maddenin derişimine bağıdır. Absorptivite katsayısı ise dalgaboyuna ve absorplayan maddenin cinsine bağıdır.

2.3. Uyarılma Enerjisi ve Uyarılmış Atomların Sayısı

Bölüm 2.2'de belirtildiği gibi atomik absorpsi-

yon olayı ışık absorplayan atomların alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçiştir. Bu sebeple absorpsiyon miktarı, belirli bir geçiş için, alt seviyedeki atom sayısına bağlıdır. Termodinamik olarak dengede bulunan bir sistemde, temel (uyarılmamış) ve uyarılmış seviyedeki atomların sayısı Boltzman yasasına göre belirlenir.

$$N_1 = N_0 \frac{g_1}{g_0} e^{-E_1/kT} \quad (2.5)$$

Burada;

N_1 ve N_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyedeki atomların sayısı.

g_1 ve g_0 : Uyarılmış ve temel seviyelerin istatistik ağırlığı

k : Boltzman sabiti

T : Mutlak sıcaklık

E_1 : $E_0 = 0$ varsayımına göre uyarılma enerjisidir.

(2,5) eşitliğinde eksponansiyel terim, mutlak sıcaklıkla ters orantılı olduğundan, N_1/N_0 değeri artan sıcaklıkla eksponansiyel olarak artar.

Tablo 2.1 den görüldüğü gibi, uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısından

oldukça küçüktür. 3000 K'nın altında ve 500 nm den daha küçük dalgalaboylarında, uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısının yanında ihmal edilebilir. Bu sebeple temel seviyedeki atom sayısı, ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir.

Tablo 2.1. N_1 / N_0 Oranının Sıcaklık ve Uyarılma Enerjisi ile Değişimi

Element ve Resonans Dalgaboyu (nm)	Uyarılma Enerjisi (eV)	N_1 / N_0			
		2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
Cs (852,1)	1,46	$4,44 \times 10^{-4}$	$7,24 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-2}$	$6,82 \times 10^{-2}$
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	$1,21 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-3}$	$6,03 \times 10^{-4}$	$3,33 \times 10^{-3}$
Zn (213,9)	5,80	$7,29 \times 10^{-13}$	$5,58 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-7}$	$4,32 \times 10^{-4}$

2.4. Spektral Hatların Seçimi

AAS'de kullanılan spektral hatlar genellikle rezonans hatlarıdır. Rezonans hattı temel seviyeden uyarılmış seviyeye geçişe karşı gelen hattır. Rezonans hattının tercih edilmesinin başlıca sebepleri, şiddetinin büyük olması, maksimum absorpsiyon göstermesi ve diğer hatlara göre spektral girişimlerden en az etkilenmesidir.

2.5. Absorpsiyon Hatlarının Genişliği

Atomik absorpsiyon hatlarının genişliği gerçekte çok dar olmakla beraber, pratikte tüm spektral hatlar gibi absorpsiyon hatları da belirli bir genişliğe sahiptir. Bu genişlemenin başlıca sebepleri şunlardır;

2.5.1. Tabii Genişleme

Kuantum mekanikine göre, bir atomun enerji seviyeleri belirli değerler olmayıp, ΔE gibi sınırlı bir enerji genişliğine sahiptir. $E_1 - E_2$ geçişi sonucunda sonsuz derecede dar (yani tek bir enerji değerinde) hat elde edilemez. Buna karşılık, iki enerji teriminin genişliğinin toplamı mertebesinde bir enerji dağılımı sözkonusudur. Bunun yanında, Heisenberg belirsizlik prensibine göre, uyarılmış seviyedeki bir atomun ortalama alıkonma süresinde de Δt kadar bir belirsizlik vardır ve belirsizliklerin çarpımı sabittir.

$$\Delta E \cdot \Delta t = \frac{h}{2\pi} \quad (2.6)$$

Burada;

ΔE : Enerji değerindeki belirsizlik

Δt : Alıkonma süresindeki belirsizliktir.

Herhangi bir geçiş için E_1 ve E_2 seviyesindeki be-

lırsızlıklar yazılırsa;

$$\Delta E_1 . \Delta t_1 = \frac{h}{2\pi} \quad (2.7)$$

$$\Delta E_2 . \Delta t_2 = \frac{h}{2\pi} \quad (2.8)$$

olur.

Tabii hat genişliği ise

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 \quad (2.9)$$

oldugundan,

$$\Delta E = \left(\frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right) \frac{h}{2\pi} \quad (2.10)$$

veya

$$\Delta \nu = \left(\frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right) \frac{1}{2\pi} \quad (2.11)$$

olur.

Atomik absorpsiyonda alt enerji seviyesi genellikle temel durum olduğundan kararlıdır ve alıkonma süresi sonsuzdur. Bu durumda;

$$\Delta \nu = \left(\frac{1}{\Delta t_2} \right) \frac{1}{2\pi} \quad (2.12)$$

olup, $\Delta \nu$: absorpsiyon frekansındaki genişlemedir.

(2.12) eşitliğine göre E_1-E_2 geçişi için bulunacak olan tabii hat genişliği 10^{-5} nm mertebesinde ve diğer faktörlerin yanında çok düşüktür.

2.5.2. Doppler Genişlemesi

Isı etkisi ile absorpsiyon yapan atomların düzensiz hareketleri sebebi ile oluşan genişlemedir. Eger hareket, ışık kaynağına doğru ise absorpsiyon frekansı azalır, aksi yöne ise artar. Kaynaga göre hızı olmayan atomlar ise Doppler genişlemesine sebep olmazlar. Eger bir gaz sistemi içindeki atomların herbiri, gazın belirli bir yöndeki hareketi sebebiyle aynı yönde eşit hıza sahip ise absorpsiyon hattının genişliği değişmez, fakat hareket yönüne bağlı olarak daha düşük veya daha yüksek frekanslara kayar. Buna karşılık, sistemin kütle merkezi sabit ise ve atomlar Maxwell hız dağılımına uygun olarak gelişigüzel hareket ediyorsa, hat genişler fakat yeri değişmez, yani gaz sistemi içinde hareket eden atomların absorpsiyon hattı, tabii hat frekansı etrafında simetrik olarak genişler.

Doppler genişlemesi, elementin atom kütleğine, kaynağın sıcaklığına ve çalışılan hattın dalga boyuna bağlıdır. Örneğin; 2500 K sıcaklık veren bir alevde, atom kütleği 75 olan bir element için 200 nm lik dalga boyunda 0,0008 nm lik doppler genişlemesi görülürken, 800 nm lik dalga boyunda bu genişleme 0,0032 nm'ye

yükselir (3).

2.5.3. Basınç Genişlemesi

Absorpsiyon yapan atomların, ortamdaki yabancı gaz molekülleri ve atomları ile çarpışmalarından doğan genişlemedir. Bu çarpışma sonucunda absorpsiyon hatları genişler, hat maksimumu kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Basınç genişlemesi absorpsiyon yapan atomun atom kütleline, yabancı gazın molekül kütleline ve ortamın sıcaklığına bağlıdır.

2.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri prensip olarak diğer spektroskopik aletlere benzer. Başlıca kısımları analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, numunenin parçalanarak atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunun diğer dalgaboylarından ayrıldığı monokromatör, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör ve diğer elektronik devrelerdir (Şekil 2.1).

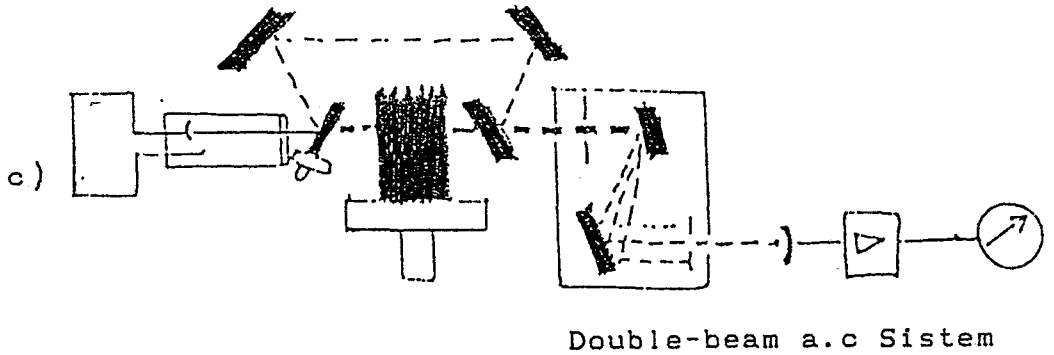
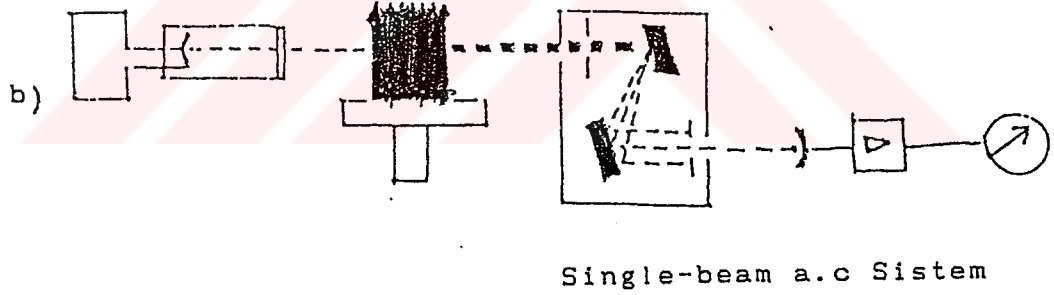
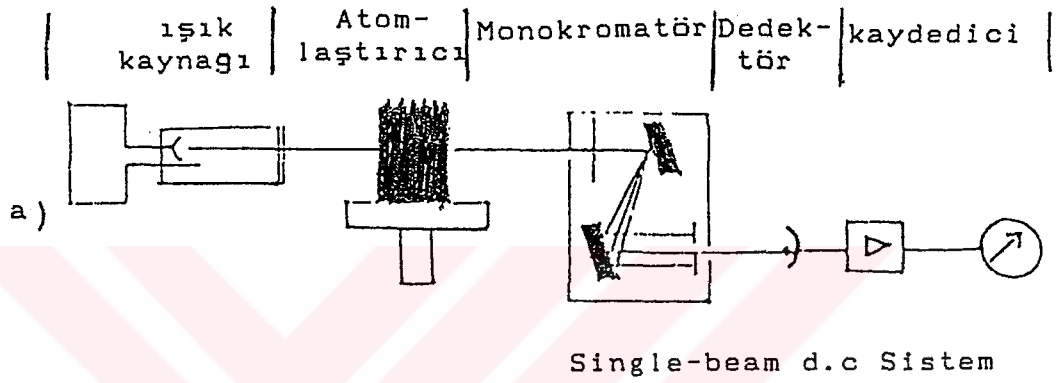
İlk ticari atomik absorpsiyon spektrofotometreleri single-beam (tek ışık demetli) doğru akım (d.c) sistemi olarak adlandırılan sisteme göre yapılmıştır. Lambadan ve atomlaştırıcıdan gelen ışık kesiksizdir ve bu sebeple dedektörde bir doğru akım oluşturur. Fakat

atomlaştırıcıdan gelen emisyon bu sistemin kullanımında sorun yaratır, çünkü atomik absorpsiyonda atomlaştırıcının ideal olarak emisyon yapmaması gerekmektedir. Ancak bu her zaman sağlanamaz (Şekil 2.1.a).

Daha sonra yapılan araştırmalar sonucu, Şekil 2.1.b de görölen sisteme geçilmiştir. Burada ışık kaynağından gelen ışık kesikli, atomlaştırıcıdan gelen ışık ise kesiksiz olarak dedektöre düşer. Kesikli ışık dedektörde alternatif bir akım oluşturduğundan bu sisteme single-beam alternatif akımlı (a.c) sistem denir.

Elektronik devrelerde yalnız alternatif akım yükseltilir. Böylece, atomlaştırıcıdan gelen ışık ihmal edilebilir bir değerde kalır. Işığın kesikli olarak verilmesi, ya ışık dilici (chopper) adı verilen dönen bir diskle veya lambaya kesikli olarak verilen elektrik akımıyla sağlanır. Birçok ticari atomik absorpsiyon spektrofotometresinde single-beam (a.c) sisteminden yararlanılır. Şekil 2.1.c de görölen double-beam (çift ışın demetli) alternatif akımlı (a.c) sistem ise atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde kullanılan sistemlerin en gelişmişidir. Burada ışık dilici, lambadan gelen ışığı sırayla atomlaştırıcının bir ışından (numune ışığı), bir dışından (referans ışığı) geçirir. Bu iki ışık sırayla dedektör üzerine düşer. Dedektör devresi o şekilde ayarlanmıştır ki bu iki

ışık eşit enerjili ise birbirini dengeler ve dedektör herhangi bir sinyal göstermez. Buna karşılık enerji eşit değilse devrelerde bir dengesizlik olur ve dedektör alternatif bir akım oluşturur. Bu akım yükseltilip ölçülür. Bu sistemin kararlılığı single-beam sistemin-den daha iyidir.



Sekil 2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrelerinin Sematik Görünümü

2.6.1 Işıık Kaynakları

AAS'de ışık kaynakları numunedeki atomların absorplayacakları ışınları yayan cihazlardır. Atomik absorpsiyon çalışmalarında kullanılan ışık kaynaklarına ait emisyon hatlarının, absorpsiyon hattından dar olması istenir. Çünkü, geniş hatlı kaynakların kullanılması halinde ölçülen absorbands değerleri hat genişliğine bağlı olarak azalır. AAS'nın gelişimindeki en büyük adım, dar hatlı emisyon veren oyuk katot lambalarının Walsh tarafından ışık kaynağı olarak kullanılması olmuştur (3).

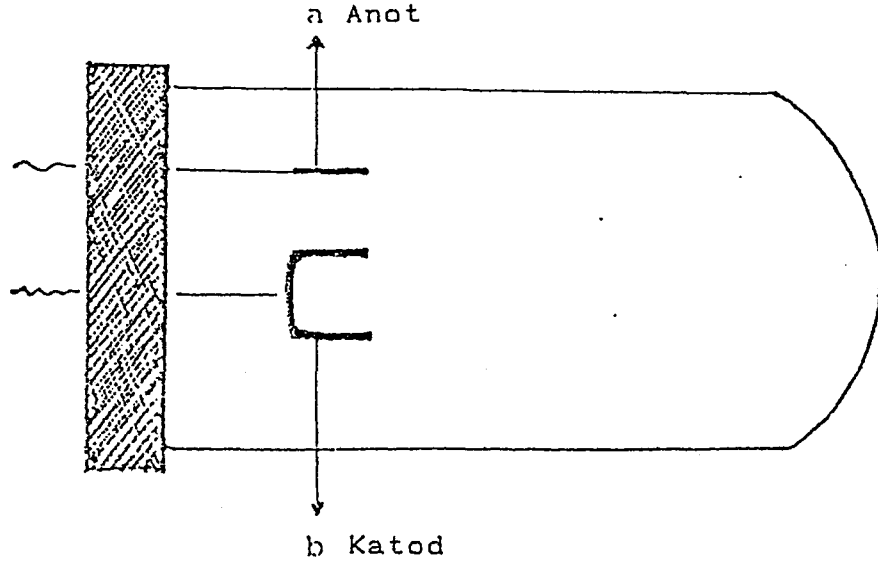
AAS'de kullanılan başlıca ışık kaynakları, oyuk katot lambaları (ok ve tek elementli), yüksek ışımalı oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektroduz boşalım lambaları, alev ve sürekli ışık kaynaklarıdır.

2.6.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambası, düşük basınçta (birkaç mm Hg) neon veya argon gibi inert bir gaz ile doldurulmuş silindirik bir tüptür. Katot yaklaşık 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 2.2). Uygulanan 100-400 V gerilimde, 2-40 mA akımla

oluşan boşalım sonucu lamba içinde yeterli enerjiye sahip inert gaz iyonları meydana gelir. Bu iyonlar katoda çarparak, katot yüzeyinden metal atomlarını koparırlar ve bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar ve temel seviyeye dönerken katotdaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. Inert gazın cinsi ve basıncı, katot maddesinin seçimi, uygulanan gerilim ve akım, lamba spektrumunun şiddeti, 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 sürekli bir spektrum verir. Bu zemin ışıması tayin elementinin yaptığı ışımayı relatif olarak zayıflattığı için duyarlılık azalır.



Şekil 2.2 Oyuk Katot Lambası

Lambanın emisyon şiddeti, akım şiddeti ile arttığından, bu yolla duyarlığın arttırılabileceği düşünülürse de bu mümkün olmaz. Çünkü akım şiddetinin artması ile, uyarılan atomların yaptıkları ışımının, katodun hemen önünde temel seviyede bulunan metal atomları tarafından absorblanması olayı olan self-absorpsiyon ve Doppler genişlemesi artar ve duyarlık azalır. Bu sebeble uygun lamba akımı seçilmelidir.

Atomik absorpsiyon analizlerinde genel olarak her element için ayrı bir ışık kaynağının kullanılması, yöntemin başlıca dezavantajlarından birisidir. Bu sebeble çok elementli oyuk katot lambalarının kullanılması düşünülmüştür. Bu tür ışık kaynaklarının katodu alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımından yapılır. Her metal

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

Emisyon şiddetini artırmak için Sullivan ve Walsh tarafından önerilen yüksek ışımalı oyuk katot lambaları, normal katot yanında, üstü toprak alkali karbonatları ile kaplı yardımcı katot içerirler (3). 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 sebeplerle yüksek ışımalı oyuk katot lambalarının kullanımı sınırlıdır.

2.6.1.2. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları, lamba içinde buhar halinde bulunan analiz elementinden akım geçirilmesi ile emisyon yaparlar. Civa, talyum, çinko, kadmiyum gibi çok ucucu metaller buhar boşalım lambaları kullanılarak

tain 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 defada lambanın kararlılığı bozulur. Oyuk katot lambalarının geliştirilmesi ile bu lambalar atomik absorpsiyon analizlerinde önemlerini kaybetmişlerdir.

2.6.1.3. Elektrodsuz Boşalım Lambaları

Elektrodsuz boşalım lambaları, düşük basınç altında 1-2 mg analiz elementi ve inert bir gaz (Ar) ihtiva eden kuvartz veya cam tüpten oluşmuştur. Tüp yüksek frekans altına yerleştirilir. Alan etkisiyle asal gaz da sağlanan boşalımla oluşan elektronların element atomları ile çarpışmaları sonucu uyarma gerçekleşir. Elektrodsuz boşalım lambaları emisyon şiddetlerinin yüksek ve doppler genişlemesinin küçük olması, kararlı boşalım vermesi ve vakum UV bölgede kullanılabilmesi gibi üstünlükler gösterir.

2.6.1.4. Alev

1955 yılında Alkemade ve Milatz içine yüksek derişimde metal tuzları çözeltisi püskürtülen bir alevi ışık kaynağı olarak kullanmışlardır (18). Işık kaynağı olarak alevin kullanılması, ucuzluğu sebebi ile

avantajlıdır. Özellikle birden fazla element analizinde istenen bütün metal karışımlarını bir arada bulundurma özelliğine sahiptir. Self-absorpsiyonun büyük oluşu duyarlılığı azaltır. Diğer dezavantajları ise kararsız oluşu ve şiddetinin zayıflığıdır. Bu sebeple uyarma gerilimi yüksek olan elementlere uygulanamaz.

2.6.1.5. Sürekli Işık Kaynakları

Kararlılığının iyi olması sebebi ile AAS çalışmalarında ksenon, döteryum, hidrojen ark lambaları sürekli ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. Birden fazla element analizinde kullanışlı olması ve ucuzluğu sebebi ile cazip görünürse de, elde edilen emisyon hatlarının ayırıcılığının çok yüksek monokromatör gerektirmesi pratik önemlerini azaltmıştır.

2.6.2. Atomlaştırmacılar

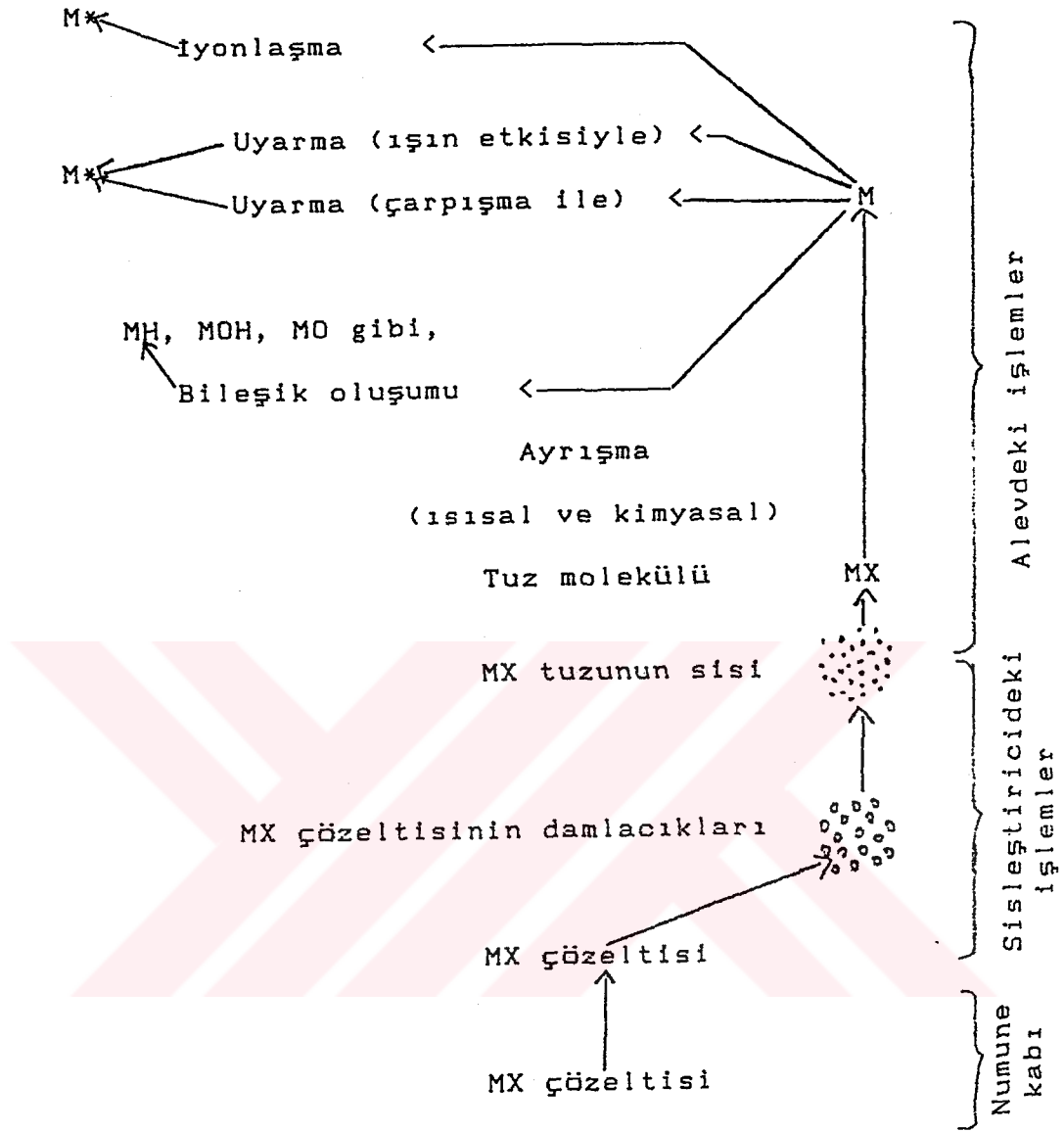
Atomlaştırmacıların görevi, numunede bulunan molekül veya iyonlardan, analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturmaktır. AAS'de bu işlem çok önemlidir, çünkü atomlaştırmacının çalışma şartları, elementin atomlaşma verimini etkiler. Elementin atomlaşma verimi ise analiz duyarlılığını belirliyen önemli bir faktördür.

Atomlaştırmacılar genel olarak alevli ve alevsiz

olmak üzere ikiye ayrılır.

2.6.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılar da numune çözeltisi havalı sisleştirci ile aleve püskürtüldüğünde, önce çözücü buharlaşarak çözelti damlacıkları kurur ve katı tanecikler oluşur. Çözücünün buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücünün türüne bağlıdır. 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 ısı etkisi ile atomlarına ayrılır. Bu ayrışma olayı bir denge reaksiyonu olup buna paralel yürüyen birçok reaksiyonda söz konusu olduğundan, alevdeki olaylar çok karmaşıktır. Alevde meydana gelen bu olaylar Şekil 2.3'de şematik olarak gösterilmiştir.



Sekil 2.3. Alevde Meydana Gelen Olaylar

Alevde sıcaklığa bağlı olarak denge reaksiyonları sonucunda oluşan ürünler, atomlar, radikaller, iyonlar veya moleküller şeklinde olabilir. Ayrıca alev bileşenlerinin kısmi basıncı da atomlaşmada etkilidir. Olumsuz yönde olan bu etki, uygun alev gazlarının seçimi ile giderilir. Örneğin; O_2/C_2H_2 alevindeki atomik oksijenin

kısmi basıncı, hava/C₂H₂ alevindekinden 200 kez daha büyüktür. Uygun gaz karışımının seçiminde kimyasal reaksiyonlar da dikkate alınmalıdır. Gaz karışımı atom oluşumunu azaltıcı reaksiyonlar vermemelidir. Diğer taraftan sıcaklığa bağlı olan iyonlaşmaları önlemenin yolu da uygun gaz karışımının seçimidir. Sıcaklık öyle olmalıdır ki, hızla atomlaşmayı sağlamalı, fakat iyonlaşma yapmamalıdır. Alevdeki atomlaşma olayını etkileyen diğer faktörler arasında, numunenin alevde kalma süresi ve alevin yanma hızı sayılabilir.

Atomlaşmanın mümkün olduğunca tam olması gerekir. Tam olmayan atomlaşma, yalnız daha az serbest atom oluşumuna yol açmakla kalmaz, aynı zamanda ışık saçılmalarına yol açan katı ve sıvı taneciklerin alev ortamında kalmasına da sebep olur. Tam olarak ayrıışmamış moleküller de analiz elementinin absorpsiyonuna ait olmayan ışık absorpsiyonuna sebep olurlar ki, bu da ışık kaybı demektir.

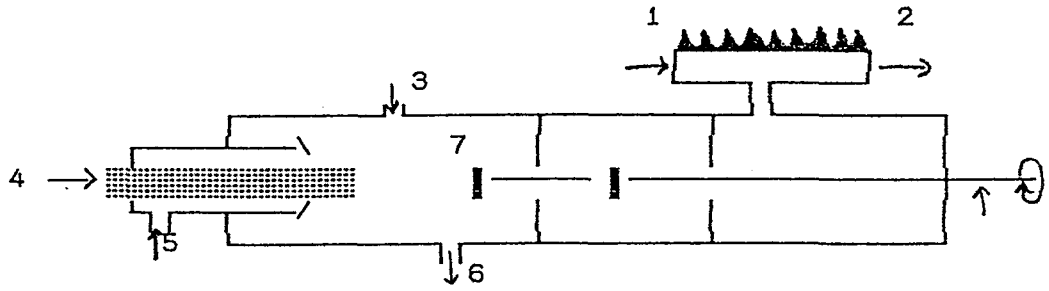
Analizin kesinliği ve doğruluğu için, alev optik yönden geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalıdır.

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

Ön-karıştırmaz (turbulent yakıcı veya Total

Combustion Burners) yakıcılarda; yanıcı ve yakıcı gazlar başlığa ayrı ayrı borulardan taşınarak, alevin oluştuğu noktada karıştırılırlar. Bu tür yakıcılarda numune çözeltisi yakıcının merkezinden yükselen kapiler borudan püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir. Bu işlem yakıcı gaz yardımı ile olmaktadır. Turbulent yakıcılar yapım kolaylığı sebebi ile ucuzdur, fakat oluşturdukları 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 yakıcılar daha çok emisyon tekniklerinde kullanılır.

Ön-Karıştırmalı (Premix Burners) yakıcılarda; yanıcı ve yakıcı gazlar, yakıcı başlığa gelmeden önce karıştırma bölümünde, numune çözeltisi ile homojen olarak karışır (Şekil 2.4). Böylece oluşan aerosol aleve ulaşmadan önce, yolu üzerindeki levhalara çarparak, uygun büyüklükteki damlacıklar haline dönüşür, daha büyük olanları dışarı atılır. Bu tür yakıcılarda çözeltinin ancak % 5 - % 20'si aleve ulaşmasına rağmen, aleve ulaşan damlacık boyutu ve yanma hızı yönüyle, optik yönden homojen olan atomlaşma sağlanır. Sisleştirici ile alev ayarlarının ayrı ayrı yapılması ve alev yolunun uzun oluşu AAS'de kullanımı açısından olumlu yönleridir.



Sekil 2.4. Ön Karıştırmalı Yakıcılar

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

Atomik absorpsiyon çalışmalarında kullanılan alev türleri Tablo 2.2' de gösterilmiştir (19,20). En çok kullanılan alev türü hava / C_2H_2 alevidir. Bu alev atomlaşma için uygun sıcaklık ve kimyasal çevre oluşturur. Geniş bir spektral aralıkta optik geçirgenliği iyi olup, 230 nm'ye kadar absorpsiyonu önemsizdir ve emisyonu da düşüktür. Alevde elementlerin oksitlerine dönüşmeleri sebebiyle, kararlı oksit oluşturan Al, Be, Si, B, W, Ti, Ta, Zr, Sc, Re, Nb gibi elementlerin atomlaşmalarını sağlamak için daha yüksek sıcaklık veren N_2O/C_2H_2 alevi kullanılır. Emisyonu kuvvetli olan bu alev türü, yüksek sıcaklık vermesi sebebiyle diğer elementlerde iyonlaşmaya yol açar. İyonlaştırma etkisi önlenemezse de, emisyonunu önlemek mümkün değildir.

Herşeye rağmen, kararlı oksit oluşturan elementlerin analizinde N_2O/C_2H_2 alevinin üstünlüğü kesindir.

Tablo 2.2. Çeşitli Alev Türleri, Sıcaklıkları ve Yanma Hızları

GAZ KARIŞIMI		ALEV SICAKLIĞI (°C)	YANMA HIZI (cm/s)
Yakıcı	Yanıcı		
Hava	Doğalgaz	1700-1900	55
Hava	C_2H_2	2125-2400	160
Hava	H_2	2000-2050	320-440
Oksijen	Doğalgaz	2740	-
Oksijen	C_2H_2	3060-3135	1100
Oksijen	H_2	2550-2700	2000
N_2O	C_2H_2	2700-2800	350-450
N_2O	H_2	2600	380

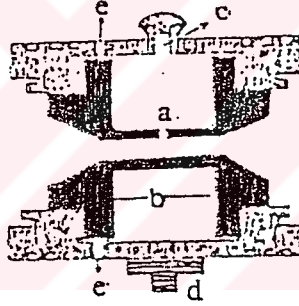
2.6.2.2. Alevsiz Atomlaştırmacılar (Elektrotermal)

AAS'de rutin analizlerde numunenin atomlaştırılmasında çoğunlukla alev kullanılır. Duyarlık ve gözlenebilirlik sınırının daha iyi olması, numunelerin ekonomik olarak kullanılma zorunluluğu ve alev tekniklerindeki bazı sınırlamalar, alev yerine elektrotermal atomlaştırmacıların gelişmesine sebep olmuştur. Elektrotermal atomlaştırmacılar, ısıtılan grafit fırınlar ve flamanlar, numune kayıkcıkları ve metal flamanları şeklindeki atomlaştırmacılarıdır.

Elektrotermal atomlaştırmacıların yapımı aleve nazaran daha zor ve pahalıdır. Ayrıca ikinci bir güç kaynağı gerektirirler. 1959'da L'vov'un geliştirdiği

grafit fırında, fırın elektriksel direnç ile ısıtılırken, numune doğru akım arkı ile atomlaştırılır (18).

Bugün en yaygın kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı Massman tipi grafit fırınlarıdır (Şekil 2.5). Fırının uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akım (440 A) ile ısıtılır. Sıcaklık programlanabilmektedir. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak inert bir gaz veya azot geçirilir. Alev ile grafit fırının karşılaştırması Tablo 2.3 'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Massman Grafit Fırını

- a. Grafit fırın
- b. Çelik flanjlardır
- c. Numune enjeksiyon deliği
- d. Destekler
- e. Plastik yalıtımlar

Tablo 2.3. Alev ve Grafit Fırının Karşılaştırması

ALEV	GRAFIT FIRIN
Sürekli Atomlaşma	Geçici atomlaşma
Gerekli numune mik. enaz 200µl	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 ve gazlarla ısıtılır
Yüksek sıcaklıkta kimyasal çevre karmaşıktır	Yüksek sıcaklıkta kimyasal çevre bağıl olarak basittir
Sıcaklık verilen gaz türü ve karışımı ile sabittir	Sıcaklık ayarlanabilir ve programlanabilir
Alev şartlarının optimizasyonu bağıl olarak kolaydır	Optimizasyon zordur

Çok az numune kullanılması, aleve püskürtülmesi zor olan viskoz sıvıların kolayca analiz edilebilmesi, zemin sinyali küçük olduğundan, sinyal/gürültü oranının büyük olması sebebiyle gözlenebilme sınırının daha düşük olması, atomik buharın analitik hacim içindeki alıkonma süresinin artmasından dolayı duyarlılığın aleve göre $10^4 - 10^5$ kat daha fazla olması, elektrotermal atomlaştırıcıların alevli atomlaştırıcılara olan üstünlükleridir.

2.6.3. Monokromatör

Spektroskopik yöntemler için, aletin kalitesi doğrudan monokromatörün spektral band genişliğine bağlıdır. Halbuki AAS'de bu o kadar önemli değildir. AAS'de kullanılan monokromatörün başlıca görevi, çalışılan elementin analiz hattını, ışık kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Deneyler 0,2 nm'lik band genişliğinin pratikçe bütün elementler için yeterli olduğunu göstermiştir. AAS'de monokromatör olarak prizma veya optik ağı (grating) kullanılır.

2.6.4. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline çevirmek için fotoçöğaltıcılar kullanılır. Fotoçöğaltıcılar bir anot, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot) ve dinotlardan ibaret bir vakum fotoseldir. Fotokatot yüzeyine çarpan ışık tarafından koparılan bir fotoelektron birinci dinoda doğru çekilir ve dinot üzerine gerilimle orantılı bir kinetik enerji ile çarpar. Bunun sonucunda birinci dinot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu ikincil elektronlar hızlandırılarak ikinci dinoda çarparak çok daha fazla sayıda elektron fırlatırlar ve bu işlem böylece sürer gider. Sonuçta akım kuvvetlendirilmiş olur. Bir fotoçöğaltıcının kuvvetlendirme kapasitesi, uygulanan gerilime bağlıdır ve bu gerilim yoğunlukla

1000-1500 V civarındadır. Dedektöre yazıcı bağlanabildiği gibi bilgisayar bağlantısı ile doğrudan derişim de okunabilir.

2.7. Girişimler

Nicel analizlerde numunenin standardlar ile karşılaştırılması yapıldığı için atomik absorpsiyon spektroskopisi bağıl bir yöntemdir. Bu sebeble numunenin standard maddeden farklı bir özelliğe sahip olması girişimlere yol açar. 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.

2.7.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, analiz elementinin tam olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu ile ortaya çıkar. Analiz elementinin zor çözünen veya güç atomlaşan kararlı bir tuzunun oluşumu, düşük atomlaşmaya yol açar. Örneğin; kalsiyum tayininde fosfat iyonlarının varlığı, kalsiyumun kararlı fosfat bileşiğinin oluşmasına sebep olur. Bu da CaO'den daha güç atomlaşır. Ayrıca atomlaşma ortamında bulunan radikaller veya yabancı atomlar, analiz elementi ile

reaksiyona girerek elementin atomlaşma ortamında yeteri kadar kalmasına engel olurlar. Daha çok alevde karşılaşılan bir durum da, serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu oksitler (veya oksit radikalleri), hidroksitler (veya hidroksit radikalleri) karbürler veya nitrürlerin oluşmasıdır.

Kimyasal girişimin yok edilmesi için ilk akla gelen yöntem uygun bir atomlaştırıcının kullanılmasıdır. Fakat özellikle alev ile çalışıldığında uygun bir atomlaşma için fazla seçenek yoktur.

Bir çok kimyasal girişim, alev veya grafit fırının sıcaklığını artırarak veya kimyasal çevreyi değiştirerek yok edilebilir. Eger bu yöntemler herhangi bir sebepten dolayı uygulanamazsa kimyasal yollara başvurulur. Bu amaçla üç yöntem kullanılır;

1- Standard çözeltilere girişim yapan iyonlardan eklenir veya numune ve standard matriksi birbirine benzetilir.

2- Girişim yapan anyon numune çözeltilisine aşırı miktarda eklenen başka bir katyon ile bağlanır.

3- Tayin edilecek element çeşitli fiziksel işlemlerle numunedan ayrılır. Ekstraksiyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi ayırma metodları uygulanır.

bilir.

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

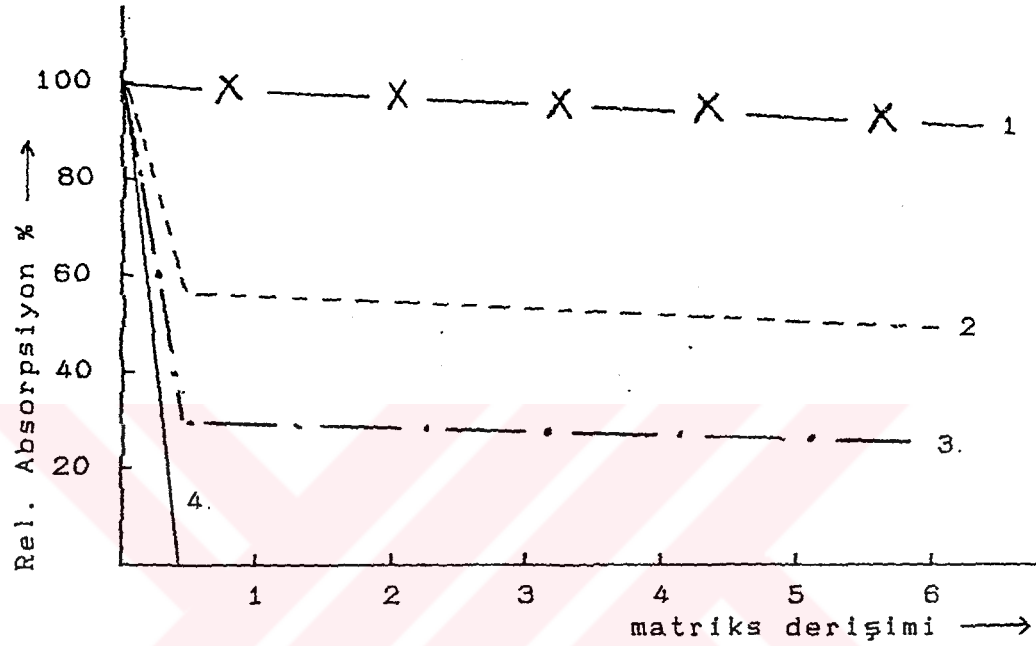
Kimyasal girişimin etkisini azaltmanın en iyi yollarından biri de standart ekleme metodunun uygulanmasıdır.

2.7.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler numune ve standart çözeltilerinin viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk ve çözücü türü gibi farklı fiziksel özellik göstermeleri sonucunda 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 yakıcı başlığının karıştırma bölgesinde daha çok çözelti yoğunlaşır ve aleve ulaşan numune miktarı azalır. Bu girişim % 1 tuz derişiminden sonra önemli olmaya başlar. Protein ve şeker gibi organik makro moleküllerin etkisi saf inorganik tuzlardan daha büyüktür (21).

Fiziksel girişimlerde kimyasal girişimler gibi birim hacimde bulunan atom sayısını etkiler. Çoğunlukla

atom sayısı azaldığından negatif bir etki söz konusudur. Fiziksel ve kimyasal girişimler arasındaki fark Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6. Fiziksel (1) ve Kimyasal (2,3,4) Girişimlerin Artan Tuz Derişimlerinde Adsorpsiyona Etkisi.

Kimyasal girişimde, girişim yapan anyon azar azar eklendiği zaman numunenin absorbanı hızla düşer ve bir minimuma ulaştıktan sonra hemen hemen sabit kalır. Bu etki metal katyonlarının ve girişim yapan anyonların cinsine ve derişimine bağlıdır. Fiziksel girişimde ise artan tuz miktarı veya artan viskozite, özgül ağırlık, v.b. ile absorban yavaş yavaş ve sürekli olarak azalır.

Fiziksel girişimler, fiziksel özellikleri benzer numune ve standard çözeltiler kullanılarak giderilir. Bu, ya numunenin seyreltilmesiyle veya standart çözeltiyi aynı matriksde hazırlayarak sağlanır. Fakat bu yöntemlerin ikisinde bu problemi çözmede standard ekleme yöntemi kadar kolay ve başarılı değildir.

Fiziksel girişimler alevde püskürtme sırasında ortaya çıkarlar. Grafit fırında ise numune püskürtülmeyip pipetle enjekte edildiğinden fiziksel girişim daha azdır.

2.7.3. İyonlaşma Girişimi

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

İyonlaşma girişimlerini önlemek için iki yöntem vardır. Birinci yöntemde, sözkonusu element daha düşük sıcaklıktaki bir alevde atomlaştırılabilir. Bu yöntem alkali elementler için uygundur. Çünkü bu elementler hava-asetilen alevinde iyonlaşabildiği halde, daha soğuk olan hava-hidrojen alevinde hemen hemen hiç iyonlaşmaz. Fakat bu yöntem bütün elementler için uygun değildir. Çünkü soğuk alevde atomlaşma da azalır. İkinci yöntemde ise, ortama kolay iyonlaşan bir başka ele-

ment ilavesi ile elektron yoğunluğu artırılarak, aşağıdaki denge sola kaydırılır;



Bu amaçla numuneye ve standard çözeltilere aşırı miktarda kolayca iyonlaşabilen potasyum gibi bir element eklenir.

2.7.4. Zemin Absorpsiyonu

Atomik absorpsiyon analizlerinde en önemli hata kaynaklarından biri de ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bunun sonucunda absorpsiyon değerleri daha büyük ve yanlış analizlere sebep olur. Örneğin; hava-asetilen alevinde $CaOH^+$ radikalinin absorpsiyon spekturumu, baryumun rezonans hattının (553,6 nm) hemen yanında bir maksimuma sahiptir ve % 1'lik kalsiyum çözeltisi, baryumun rezonans hattında bir baryum oyuk katod lambası ile absorbansta yaklaşık % 50 artışa sebep olur (18).

AAS ile analiz yapıldığında zemin girişimi mutlaka düzeltilmelidir. Zemin girişimini düzeltmek için çeşitli metodlar vardır. Zemin absorpsiyonunu düzeltmekte kullanılan bütün yöntemlerde toplam absorbans değerleri

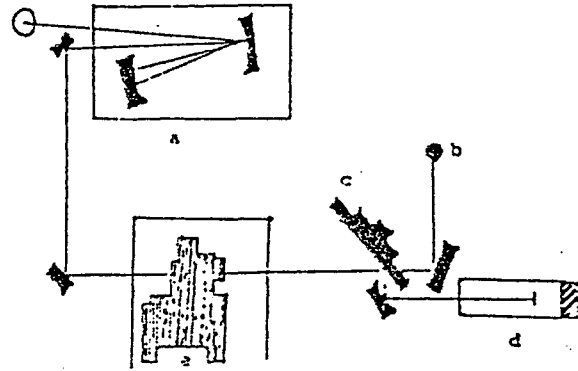
ölçülüp, girişimden doğan absorbans bundan çıkarılır. Zemin etkilerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemlerden üçü şöyledir;

2.7.4.1. Çift Hat Yöntemi

Bu yöntemde, önce analiz elementinin AAS ile tayininde kullanılan dalgaboyunda ölçüm yapılır. Bu ölçüm analiz elementinin absorbansı ile zemin sinyali oluşturan öteki türlerin absorbansının toplamıdır. İkinci ölçüm ise, analiz elementinin absorplama yapmadığı yakın dalga boyunda başka bir oyuk katod lambası ile alınır. İkinci ölçüm yalnız zemin absorbansına ait olup, birinciden çıkarıldığında düzeltilmiş sinyal elde edilir.

2.7.4.2. Sürekli Kaynak Kullanılması Yöntemi

Sürekli kaynak kullanılması yönteminde, sürekli kaynaktan ve oyuk katot lambasından gelen ışık sıra ile atomlaşma ortamından geçirilir (Şekil 2.7). Oyuk katod lambasından gelen dar emisyon hattı hem atomik hemde zemin absorpsiyonundan etkilenir. Sürekli kaynağın geniş emisyon bandı ise sadece zemin absorpsiyonundan etkilenir. İki sinyal elektronik olarak karşılaştırıldığında, zemin absorpsiyonu her iki sinyali de eşit etkilediğinden, zemin absorpsiyonunun etkisi büyük ölçüde yok edilmiş olur.



Sekil 2.7. Zemin Degerinin Düzeltilmesi İçin
Sürekli Kaynak Kullanımının Sematik
Görünümü

- a- Monokromatör
- b- Sürekli kaynak
- c- Chopper
- d- Işık kaynağı
- e- Atomlaştırıcı

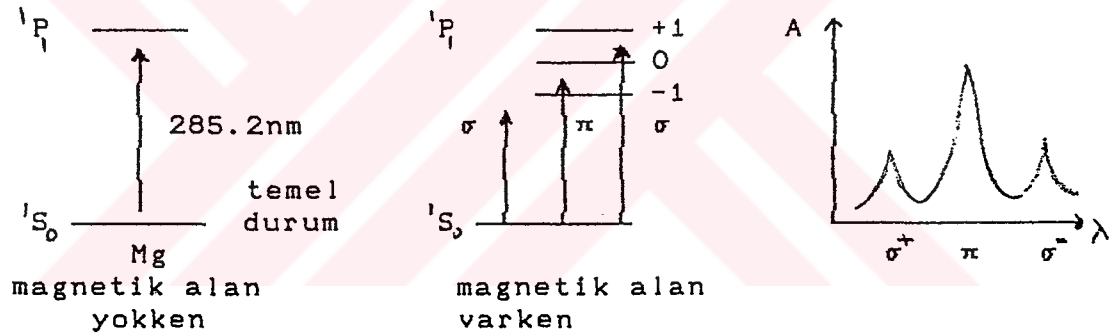
2.7.4.3. Zeeman Hat-Yarılması Yöntemi

Bir atom buharı, 1-10 kG gibi kuvvetli bir magnetik alanın etkisinde kalırsa elektronik enerji seviyelerinde yarılma olur. Böylece bir tek elektronik geçiş için birden çok absorpsiyon hattı meydana gelir. Bu hatlar birbirinden 10^{-2} nm kadar uzaktadır. Zeeman olayı denilen bu olay her türlü atomik spektrum için geçerlidir (22).

Zeeman olayında absorpsiyon hatlarının yarılma

şekli elementten elemente değişir. En basit yarıлма şekli, orjinal hattın yerinde bir hat (π hattı) ve bunun iki yanında, şiddetleri bunun yarısı kadar olan iki uydu hattır (σ hatları). Örneğin; Mg 285,2 nm de absorpsiyon yapar, fakat bir magnetik alana konulduğunda P_1 orbitali ($2J+1$ den) üçe yarılarak üç pik verir ve üç absorpsiyon yapar (Şekil 2.8).

Işığın π bileşeni magnetik alana paralel düzlemde polarize olurlarken, sigma bileşenleri alana dik düzlemde polarize olurlar. Bu özelliğe Zeeman etkisi denir.



Şekil 2.8. Zeeman Olayı

Çalışma sistemi aynı olmakla beraber bu olaydan yararlanarak zemin değerinin düzeltilmesi iki şekilde yapılır. Magnetik alan birincisinde ışık kaynağına, ikincisinde ise atomlaştırıcıya uygulanır.

Magnetik alan ışık kaynağına uygulandığında, (Mg lambası için) üç dalga boyunda emisyon elde edilir. Işığın önüne konulan bir polarizatörün yönünü değiştiri-

rerek yalnız π bileşenini atomlaştırıcıya göndermek suretiyle atomların ve moleküllerin absorpsiyon yapması sağlanır.

$$A_{\pi} = A_{AA} + A_{MA} \quad (2.13)$$

Burada;

A_{AA} ve A_{MA} : Sırasıyla atomik ve moleküler absorpsiyondur.

A_{π} = Toplam absorpsiyon

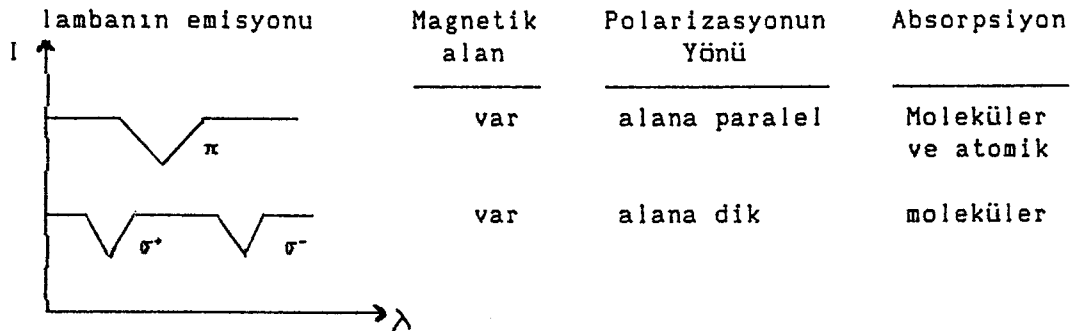
Daha sonra σ bileşeni atomlaştırıcıya gönderilirse bu dalga boyunu yalnız moleküller absorplar. Çünkü atomların absorplayacağı dalga boyunda ışın gelmemektedir.

$$A_{\sigma} = A_{MA} \quad (2.14)$$

olur.

İki ölçümün farkı alındığında atomların yapmış olduğu absorpsiyon bulunur (Şekil 2.9).

$$A_{\pi} - A_{\sigma} = A_{AA} \quad (2.15)$$



Şekil 2.9. Zeeman Etkisiyle Zemin Girişiminin Ünlmesi

Magnetik alan atomlaştırıcıya uygulandığında ise, ışık dik polarize olursa gelen ışın atomlar tarafından absorplanmaz, çünkü absorpsiyon hattının π bileşeni yok edilmiştir. Oyuk katot lambasından π ye eşdeğer dalga-boyunda gelen ışın sadece moleküller tarafından absorplanır.

$$A_{\sigma} = A_{H A} \quad (2.16)$$

Paralel polarize edilirse absorpsiyon hattının σ bileşeni kaybolur ve gelen ışık ortamdaki moleküller ve atomlar tarafından absorplanır.

$$A_{\pi} = A_{H A} + A_{A A} \quad (2.17)$$

İki ölçümün farkı alınarak, atomik absorpsiyon bulunur.

$$A_{\pi} - A_{\sigma} = A_{A A} \quad (2.18)$$

Böylece matriks elemanlarının absorpsiyonundan veya ışık dağıtmasından meydana gelen girişimler yok edilmiş olur.

Magnetik alanın, ışık kaynağına uygulanması durumunda yarılmalar sebebiyle şiddette ve dolayısıyla hassasiyette azalma meydana gelmesi, atomlaştırıcıya uygulanması durumunda ise, alevli sistemlere uygulanamaması ve çok pahalı olması bu teknigin dezavantajlarıdır.

2.7.5. Spektral Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde iki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi, çok elementli oyuk katod lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa, birden fazla elementin rezonans hattının aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. İkincisi ise analiz elementinin absorpsiyon hattının, numunedeki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. Bunu önlemek için ya girişim yapan element ortamdan uzaklaştırılır, yada analiz elementinin başka bir hattı kullanılır.

2.8. Duyarlık ve Gözlenebilme Sınırı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde duyarlık, 0,0044 absorbans veya % 1 absorpsiyona karşı gelen derişim (ppm) veya miktar (g) olarak tanımlanır.

Sıfırdan farklı mümkün olabilecek en düşük element derişimi veya miktarını gösteren gözlenebilme sınırı (tayin sınırı) çeşitli şekillerde tanımlanmaktadır. Bu tanımlardan bir tanesi, gözlenebilme sınırını, zemin değerin standard sapmasının iki katına karşı gelen sinyali veren element derişimi veya miktarı olarak tanımlar (23). Son zamanlarda gözlenebilme sınırı, % 95 ihtimalle tayin edilebilecek en küçük derişim veya

miktar olarak tanımlanmaktadır. Bu da, düşük derişimde-
ki (gözlenebilme sınırı civarında) bir çözeltinin en az
10 ölçüm sonucu verdiği sinyallerin standard sapmasının
iki katına karşı gelen derişim veya miktara eşdeğerdir.

Alevli tekniklerde çözelti halindeki numune belli
bir hızla atomlaştırıcıya gönderildiğinden elde edilen
sinyaller tayin elementinin derişimiyle orantılıdır. Bu
sebeple alevli tekniklerde derişim cinsinden bağıl
duyarlık ve bağıl gözlenebilme sınırı kullanılmaktadır.
Alevsiz yöntemlerde ise atomlaştırıcıya değişik hacim-
lerde numune verilebildiğinden elde edilen sinyaller
tayin elementinin miktarı ile orantılıdır. Bu nedenle
kütle birimi cinsinden mutlak duyarlık veya gözlenebil-
me sınırı kullanılmaktadır.

2.9. Atomik Absorpsiyonla Derişim Tayini

Bir maddenin derişimini AAS ile tayin etmek için,
maddenin doğrudan veya dolaylı olarak ışık absorplaması
gerekir. Derişim tayini için aşağıdaki sıra takip
edilir.

2.9.1. Dalgaboyunun Seçilmesi

Bu amaçla tayini yapılacak elementin spekturumunda
en şiddetli absorpsiyon yaptığı dalgaboyu seçilir.
Böylece düşük derişimlerde bile absorpsiyon değerleri

okunabilir. Eger tayini yapılacak elementin yanında, onunla girişim yapabilecek bir başka element varsa onun absorpsiyon yapmayacağı bir başka dalgaboyu seçilir.

2.9.2. Ortam Şartları

Tayin yapılacak sıcaklık, çözücü, pH ve girişimler dikkate alınıp uygun şartlar sağlanmalıdır. Numuneler ve standartlar ile yapılan tayinler aynı şartlarda yapılmalıdır.

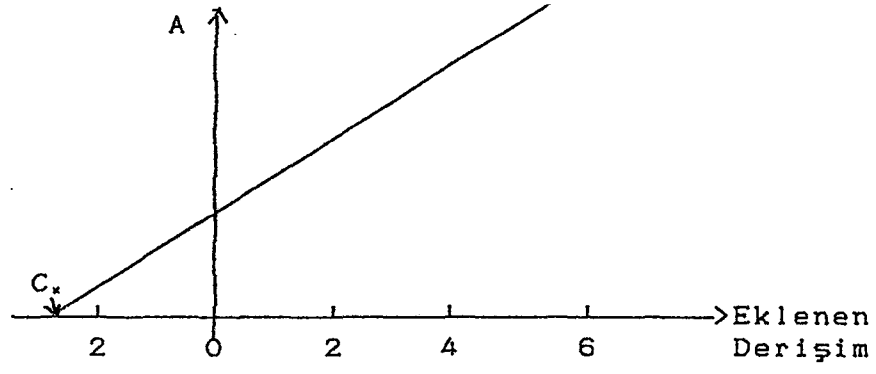
2.9.3. Kalibrasyon Grafiği Metodu

Bütün şartlar saglandıktan sonra derişimleri bilinen standard çözeltilerin absorbands değeri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon grafiği elde edilir. Daha sonra numunenin absorbandsı okunarak grafik yardımı ile analiz elementinin derişimi bulunur.

Standard çözeltiler genellikle 1000 ppm 'lik stok çözeltilerden seyreltme yoluyla, numunenin muhtemel matriksine benzetilerek hazırlanır. Numunenin derişimleri kalibrasyon grafiğinde derişim ile absorbands arasındaki lineer ilişkinin saglandığı sınırlar içinde olmalıdır. Aksi takdirde numune seyreltilmelidir.

2.9.4. Standard Ekleme Metodu

Beer kanununa göre absorbands, çözeltideki absorptlayan tanecik derişimi ile orantılıdır. Fakat numune çözeltisindeki matriksten gelen bazı fiziksel veya kimyasal etkiler yanlış sonuçlar bulunmasına yol açabilir. Numunedeki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standard çözeltiilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani, numunedeki absorbands-derişim ilişkisi standard çözeltiilerdekiinden 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 belli bir standard çözeltiden ekleme yapılır ve birincinin hacmine getirilir (gerekirse saf çözücü ilave edilir). Her çözeltinin absorbandsı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbandslar grafiğe alınır (Şekil 2.10). Doğrunun ektrapolasyonu sonucu, yatay eksenini kestigi noktanın orijine uzaklığı numunenin derişimini verir.



Şekil 2.10. Standard Ekleme Kalibrasyon Egrisi

C_x : Bilinmeyen numunenin derişimi

BÖLÜM 3

DENEL KISIM

3.1. Cihaz ve Malzemeler

3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Philips PU9285 model alevli AAS kullanılmıştır. Çalışılan elementler için aletsel parametreler Tablo 3.1' de verilmiştir.

Atomlaşma ortamı olarak hava/asetilen alevi, ölçümler sırasında doğabilecek zemin absorpsiyonlarını düzeltmek amacıyla da zemin düzeltici Döteryum lambası kullanılmıştır.

3.1.2. pH Metre

EMAF marka EM78X Model pH metre kullanılmıştır.

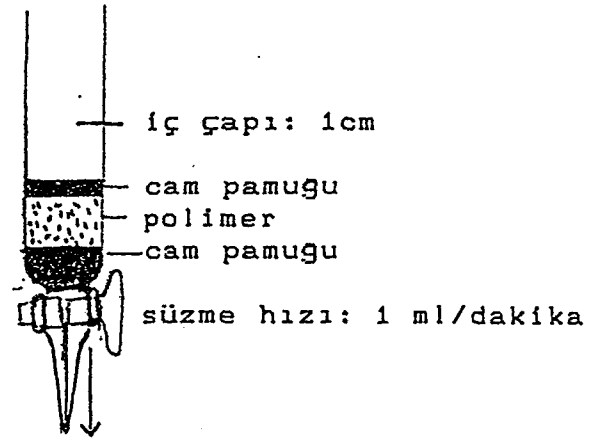
3.1.3. Adsorpsiyon Kolonu

Cu, Ni ve Zn elementlerinin Amberlit XAD-16 kopolimeri üzerinde tutunmalarının tayininde deney düzenegi olarak 15 ml'lik kolonlar kullanılmıştır. Kolonlar te-

Tablo 3.1. Aletsel Parametreler

Element	Çalışılan Dalgaboyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı l/dakika	Zemin Düzeltmesi (döteryum lambası)
Cu	324,8	0,5	3,7	1,1	VAR
Ni	232,0	0,2	11,2	0,9	VAR
Zn	213,9	0,2	7,5	1,2	VAR

mizlenip kurutulduktan sonra en alt kısmına 1 cm yüksekliğinde cam pamuğu yerleştirilmiştir. Daha önce metanol, 1 M'lik hidroklorik asit ve tridestile su ile yıkanıp 60 °C de kurutulan polimerin 0,2 gramı cam pamuğunun üzerine yerleştirilmiştir. Polimerin dağılmaması için, polimerin üzerine bir parça cam pamuğu daha yerleştirilmiştir. Kolonlar, her kullanımdan sonra polimerin temizlenmesi için 1 M'lik hidroklorik asit ve tridestile su ile yıkanmıştır. Deney kolonu Şekil 3.1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1. Deney kolonunun şematik görünümü

3.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları

Deneylerde kullanılan çözeltiler damıtık su, Analar saflıkta metal tuzları ve Merck hidroklorik asit, nitrik asit, metanol, amonyak ve aseton çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler polietilen şişelerde muhafaza edilmiştir.

3.2.1. Çinko Stok Çözeltisi: 1000 µg/ml'lik.

4,5764 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 ml kadar hidroklorik asitde çözüldükten sonra damıtık su ile 1000 ml'ye tamamlanmıştır.

3.2.2. Bakır Stok Çözeltisi; 1000 µg/ml'lik.

3,8047 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 10 ml kadar hidroklorik asitde çözümlenerek damıtık su ile 1000 ml'ye tamamlanmıştır.

3.2.3. Nikel Stok Çözeltisi; 1000 µg/ml'lik.

4,0289 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ damıtık su ile çözülerek toplam hacim 1000 ml'ye tamamlanmıştır.

3.2.4. Standart Çözeltiler; 100 µg/ml'lik.

Madde 3.2.1, 3.2.2 ve 3.2.3 de bahsedilen stok çözeltilerden seyreltme yoluyla 100 µg/ml'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.5. Nitrik Asit Çözeltisi; (1+99)'luk (0,14 M)

% 65 (m/m) lik (d:1,40 g/ml) nitrik asit çözeltisinden 1 ml alınarak tridestile su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.

3.2.6. Hidroklorik Asit Çözeltisi; 6 M'lık Metanolde.

% 37 (m/m) lik (d:1,19 g/ml) hidroklorik asit çözeltisi metanol ile 1+1 oranında seyreltilmiştir.

3.2.7. Nitrik Asit Çözeltisi; 1 M'lık.

% 65 (m/m) lik (d:1,40 g/ml) nitrik asit çözeltisinden 6,9 ml alınarak tridestile su ile 100 ml'ye

tamamlanmıştır.

3.2.8. Nitrik Asit Çözeltisi; 1 M'lık, Etanolde.

% 65 (m/m) lik (d:1,40 g/ml) nitrik asit çözeltisinden 6,9 ml alınarak etanol ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.

3.2.9. Hidroklorik Asit Çözeltisi; 1 M'lık.

% 37 (m/m) lik (d:1,19 g/ml) hidroklorik asit çözeltisinden 8,3 ml alınarak tridestile su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.

3.2.10. Hidroklorik Asit Çözeltisi; 1 M'lık, Asetonda

% 37 (m/m) lik (d:1,19 g/ml) hidroklorik asit çözeltisinden 8,3 ml alınarak aseton ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.

3.2.11. 1-[2-piridilazol]-2-naftol (PAN) Çözeltisi:

1×10^{-4} M'lık

2,5 mg PAN metanolde çözülerek, toplam hacim metanol ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.

3.2.12. Kalibrasyon Çözeltileri:

Kalibrasyon çözeltileri, derişim ile absorbands arasındaki lineer ilişkinin saglandığı bölgede, üst sınırı Cu ve Ni için 5, Zn için 2 $\mu\text{g/ml}$ olacak şekilde, en az üç ayrı derişimde standart çözeltilerin (Madde 3.2.4) seyreltilmesiyle, deneyin yapıldığı gün hazırlanmıştır.

3.2.13. Numune Çözeltileri;

Cu ve Ni için 0,25, Zn için 0,1 $\mu\text{g/ml}$ 'lik 100'er ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Bu amaçla, Cu ve Ni için standart çözeltilerden (Madde 3.2.4) 0,25 ml, Zn için ise 0,1 ml alınarak tridestile su ile 100 ml'ye seyreltilmiştir.

3.3. Deneyin Yapılışı ve Hesaplama Yöntemi

Hazırlanan numune çözeltileri (Madde 3.2.13) kolonlardan dakikada yaklaşık 1 ml geçecek şekilde süzölmüştür. Polimer üzerinde tutunan elementleri geri almak için 5 ml nitrik asit çözeltisi (Madde 3.2.5) kullanılmış ve süzüntü 5 ml'lik balonjojelere toplanmıştır. Analiz sonucunda teorik olarak bulunması gereken element derişimi (% 100 geri kazanmanın saglanması halinde) Cu ve Ni için 5, Zn için 2 $\mu\text{g/ml}$ 'dir. Hesaplanan teorik derişim ile AAS'de analiz sonucu bulunan deri-

şimden geri kazanma verimi yüzde olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri Kazanma Verimi (\%R)} = \frac{\text{AAS ile bulunan element derişimi } (\mu\text{g/ml})}{\text{Teorik olarak bulunması gereken derişim } (\mu\text{g/ml})} \times 100$$

AAS ile yapılan analizlerde kalibrasyon grafiklerinden faydalanılmıştır. Kalibrasyon işlemlerinde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin (Madde 3.2.12) matriksleri, deriştirilmiş haldeki numune çözeltilerinin matrikslerine benzetilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiler kullanılarak her element için kalibrasyon grafikleri çizilmiştir.

3.4. Deneyler ve Sonuçlar

Bu çalışmaya, kolon çapının, eser elementlerin polimerde tutunmalarına etkisinin incelenmesi ile başlanmıştır. Uygun kolon çapı belirlendikten sonra polimer miktarının etkisi incelenmiştir. Geri kazanma verimini etkileyebilecek faktörlerden biriside elue edici çözücünün cinsi ve derişimidir. Bu sebeple, değişik derişimlerde, değişik çözücüler elue edici çözücü olarak kullanılmış ve en iyi geri kazanma veriminin sağladığı çözücü bulunmuştur. İncelenen diğer bir konu ise çözelti hacminin etkisidir. Daha sonra, geri kazanma veriminin maksimum olduğu pH aralığı araştırılmıştır. Optimum şartlar tespit edildikten sonra üçlü karışım halinde geri kazanma veriminin durumu ve

tekrarlanabilirliği çalışılmıştır.

Bu incelemelerden sonra, geri kazanma verimini daha da artırmak amacıyla kompleksleştirici reaktif olarak PAN kullanılmış ve bu durumdaki optimum şartlar belirlenmiş (Elue edici çözünün cinci ve hacmi, maksimum geri kazanma veriminin sağladığı uygun pH) ve tekrarlanabilirlikleri çalışılmıştır.

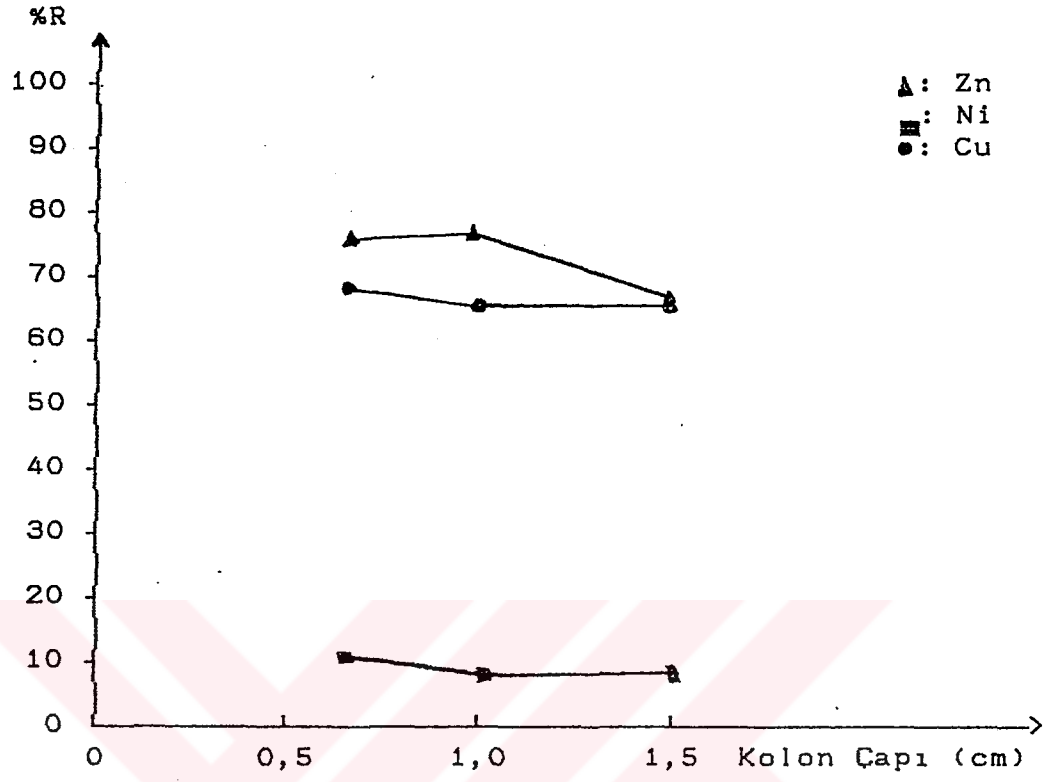
Çalışmanın bir başka aşaması da Na ve K gibi alkali elementlerin polimer üzerinde tutulup tutulmadığının araştırılmasıdır. Ayrıca tuzlu ortamlarda bakır, çinko ve nikelin geri kazanma verimleri ve tayin edilip edilemeyecekleri incelenmiştir.

Son olarak da, metodun bir uygulaması olarak belirlenen optimum şartlarda çeşme suyunda eser halde bulunan Cu, Zn ve Ni elementlerinin analizleri yapılmıştır.

3.4.1. Kolon Çapının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Çalışmaya, kolon çapının geri kazanma verimi üzerine etkisi olup olmadığının incelenmesiyle başlanmıştır. Bu amaçla içlerinde 0,3 g polimer bulunan, iç çapları 1,5, 1,0 ve 0,7 cm olan kolonlar hazırlanmıştır (Madde 3.1.3). Hazırlanan numune çözeltileri (Madde 3.2.13) kolonlardan süzölmüştür. Elde edilen sonuçlar

Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Kolon Çapının Geri Kazanma Verimine etkisi

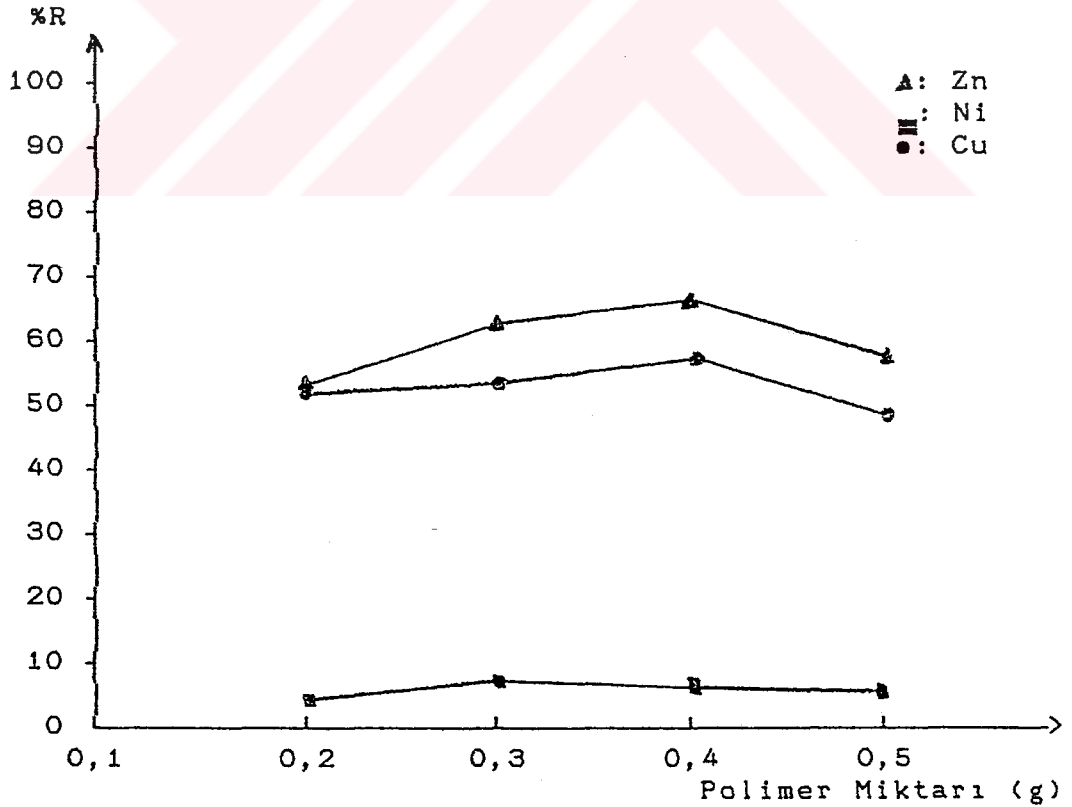
Cözeltielerin süzülmesinin kolaylığı ve sonuçlarında çok farklı olmaması sebebiyle, kolon çapı 1 cm olarak seçilmiş ve bundan sonraki çalışmalarda iç çapları 1 cm olan kolonlar kullanılmıştır.

3.4.2. Polimer Miktarının Geri Kazanma Verimine Etkisi

En uygun kolon çapını belirledikten sonra, polimer miktarının geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, hazırlanan numune çözeltileri

(Madde 3.2.13.) 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 g Amberlit XAD-16 kopolimeri içeren 1 cm çapındaki kolonlardan süzölmüş ve elue edilmiştir. Bulunan sonuçlar Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

0,4 g polimer kullanılması halinde geri kazanma veriminin daha fazla olduğu Şekil 3.3'den görölmekle beraber 0,2 ve 0,3 g polimer içeren kolonlarda sağlanan geri kazanma verimlerinden çok farklı olduğu söylenemez. Madde miktarımızın kısıtlı ve sonuçlarında genelde birbirine yakın olması sebebiyle 0,2 g polimer miktarı uygun görölmüş ve geri kazanma veriminin



Şekil 3.3. Polimer Miktarının Geri Kazanma Verimine Etkisi

artırılması için başka parametrelerin denenmesi yoluna gidilmiştir.

3.4.3. Elue Edici Çözücünün Geri Kazanma Verimine Etkisi

Geri kazanma verimini etkileyebilecek faktörlerden birisi de elue edici çözücünün cinsi ve derişimidir. Bu sebeble polimer üzerinde tutunan elementlerin geri alınması işleminde elue edici çözücü olarak nitrik asit çözeltileri (Madde 3.2.5, 3.2.7 ve 3.2.8) ve hidroklorik asit çözeltileri (Madde 3.2.9 ve 3.2.10) denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.2’de görölmektedir.

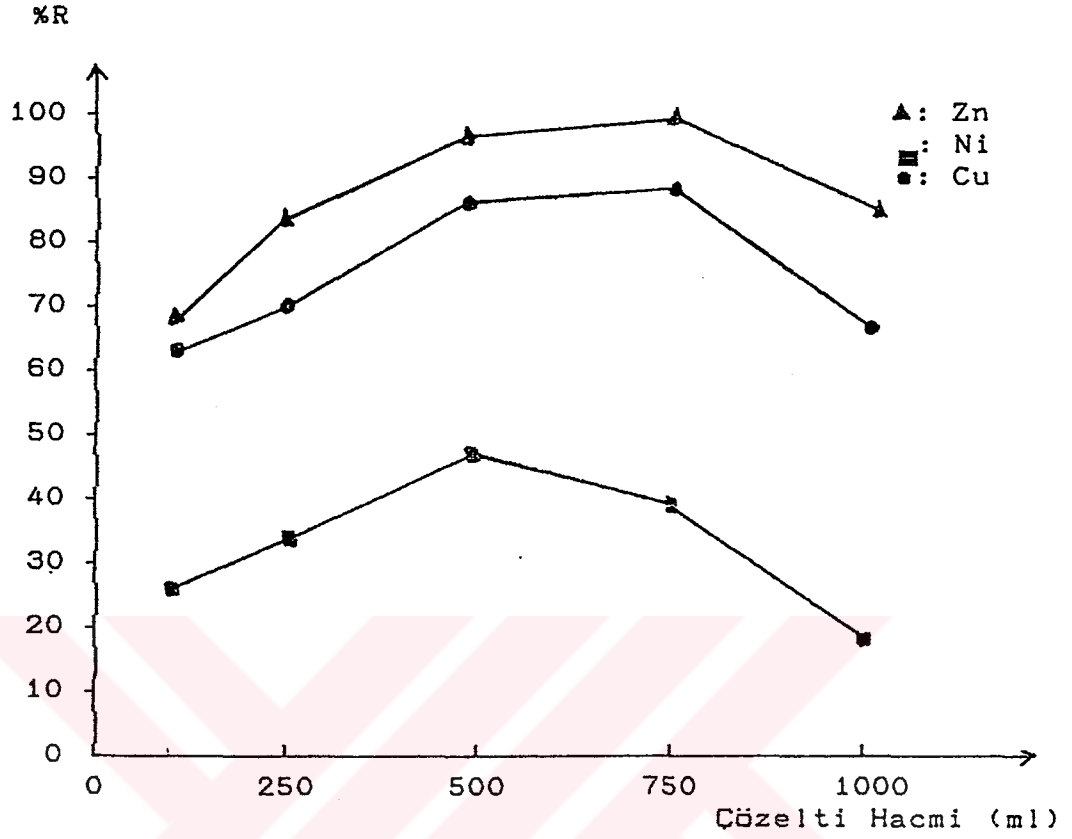
Tablo 3.2. Elue Edici Çözücünün Geri Kazanma Verimine Etkisi

Elue Edici Çözücü	% R		
	Cu	Ni	Zn
Nitrik asit çöz. (3.2.5)	70,6	22,9	90,1
Nitrik asit çöz. (3.2.7)	62,7	21,5	66,5
Nitrik asit çöz. (3.2.8)	51,9	12,9	52,5
Hidroklorik asit çöz. (3.2.9)	65,6	22,6	76,1
Hidroklorik asit çöz. (3.2.10)	54,8	18,5	89,2

Sonuçlara bakıldığında (1+99)'luk nitrik asit çözeltisinin (Madde 3.2.5) en uygun elue edici çözücü olduğu görülmektedir. Nitrik asit derişiminin 0,14 M'dan 1 M'a çıkarılması geri kazanma veriminde artış yerine azalışa sebep olmuştur. Çözeltiler hazırlanırken su yerine etanol kullanılması da aynı şekilde azalışa sebep olmuştur. Nitrik asit yerine hidroklorik asit çözeltilerinin kullanılması da nitrik aside üstünlük sağlamamıştır.

3.4.4. Çözelti Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi

Çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla Cu ve Ni elementleri için, sırasıyla 0,25, 0,1, 0,05, 0,033 ve 0,025 µg/ml'lik iyon içeren 100, 250, 500, 750 ve 1000 ml'lik çözeltiler ile Zn elementi için sırasıyla 0,1, 0,04, 0,02, 0,013 ve 0,01 µg/ml'lik iyon içeren 100, 250, 500, 750 ve 1000 ml'lik numune çözeltileri hazırlanarak kolonlardan süzölmüştür. Elementleri kolondan geri almak amacıyla 5 ml nitrik asit çözeltisi (Madde 3.2.5) kullanılmış ve süzöntü 5 ml'ye toplanmıştır. Çözeltilerdeki elementler AAS ile tayin edilerek geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

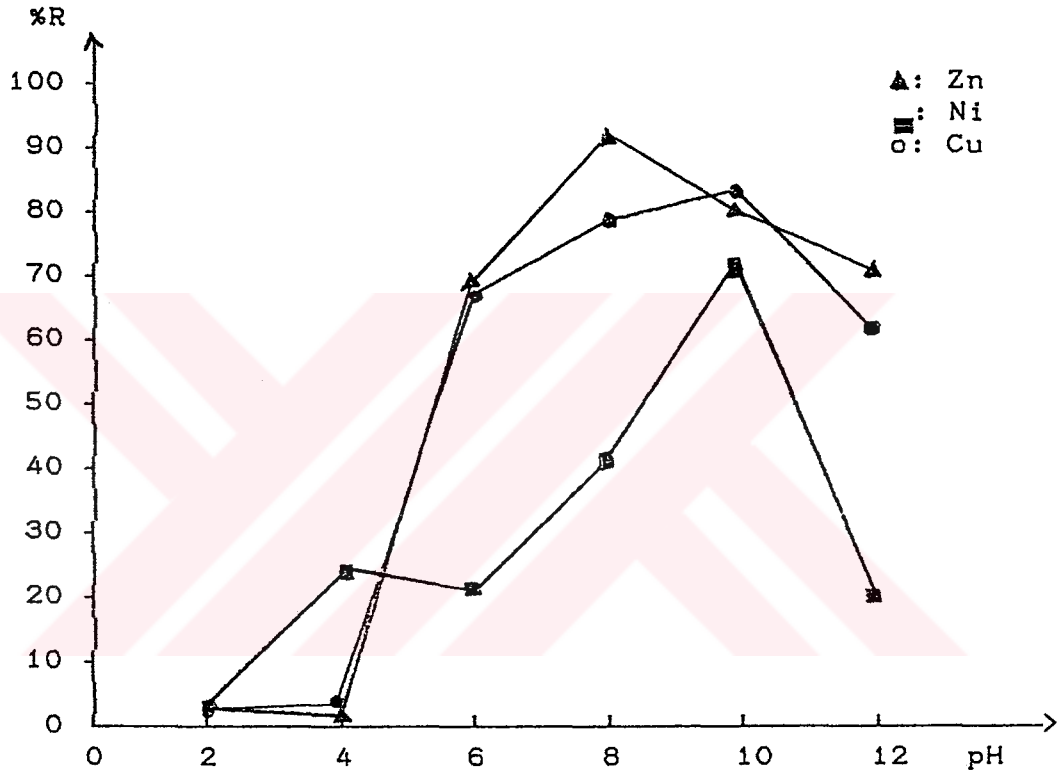


Şekil 3.4. Çözelti Hacminin Geri Kazanma Verimine Etkisi

3.4.5. pH'nın Geri Kazanma Verimine Etkisi

Maksimum geri kazanma veriminin sağlandığı pH aralığını bulmak amacıyla, herbir element için bir seri numune çözeltisi (Madde 3.2.13) hazırlanarak pH'ları 2-12 aralığında ayarlanmıştır. pH ayarlanması, amonyak, hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak pH metre ile yapılmıştır. Her bir element için pH'ya bağlı olarak elde edilen geri kazanma verimleri

Şekil 3.5'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre maksimum geri kazanma veriminin sağlandığı pH değerleri Zn için 8, Cu ve Ni için 10'dur.



Şekil 3.5. pH'nın Geri Kazanma Verimine Etkisi

Daha sonra belirlenen optimum şartlarda herbir element için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Optimum Şartlarda Geri Kazanma
Veriminin Tekrarlanabilirliği

Element	% R $\pm$ ts / $\sqrt{N}$ % 95 Güven ile	Yüzde Bağlı Standard Sapma (S/ $\bar{X}$) x 100	Ölçüm Sayısı N
Cu	82,4 $\pm$ 0,3	0,5	7
Ni	71 $\pm$ 1	2,8	7
Zn	95 $\pm$ 3	3,8	7

3.4.6. Cu, Ni ve Zn Elementlerinin Karışımlarının
Analiz ve Geri Kazanma Verimlerinin
Tekrarlanabilirliği

Üç elementin aynı çözelti içinde bulunması durumunda geri kazanma verimlerinin ne olabileceği ve birbirlerinin adsorpsiyonunu ne şekilde etkileyeceklerini araştırmak amacıyla, standard Cu ve Ni çözeltilerinden (Madde 3.2.4) 0,25'er ml, standard Zn çözeltisinden (Madde 3.2.4) 0,1 ml alınıp 100 ml'ye tamamlanarak Cu ve Ni için 0,25, Zn için 0,1 $\mu\text{g/ml}$ 'lik bir seri çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin pH'ları 10'a ayarlanmış ve kolonlardan süzülerek, tutunan elementler 5 ml nitrik asit çözeltisi (Madde 3.2.5) ile geri alınmıştır. Analiz sonuçları Tablo 3.4'de gösterilmiştir.

Tablo 3.4. Karışımda Geri Kazanma Veriminin
Tekrarlanabilirliği

Element	% R $\pm$ ts / $\sqrt{N}$ % 95 Güven ile	Yüzde Bağlı Standard Sapma (S/ $\bar{X}$) x 100	Ölçüm Sayısı N
Cu	81 $\pm$ 2	2,8	8
Ni	71 $\pm$ 3	6,1	8
Zn	72 $\pm$ 2	4,1	8

Elde edilen sonuçlara göre elementlerin karışım halinde kolonlardan süzölmeleri birbirlerinin adsorbe olmalarını pek etkilememiştir. Çünkü bulunan sonuçlar her üç element içinde pH:10'da tek tek süzöldüklerinde elde edilen sonuçlara çok yakındır (Tablo 3.3 ve Şekil 3.5).

3.4.7. Komplekstirici Reaktifin Geri Kazanma Verimine Etkisi

Çalışmanın ilk bölümünde, araştırmalar sonucunda belirlenen optimum şartlar uygulandığında bulunan geri kazanma verimleri Tablo 3.3'de görülmektedir.

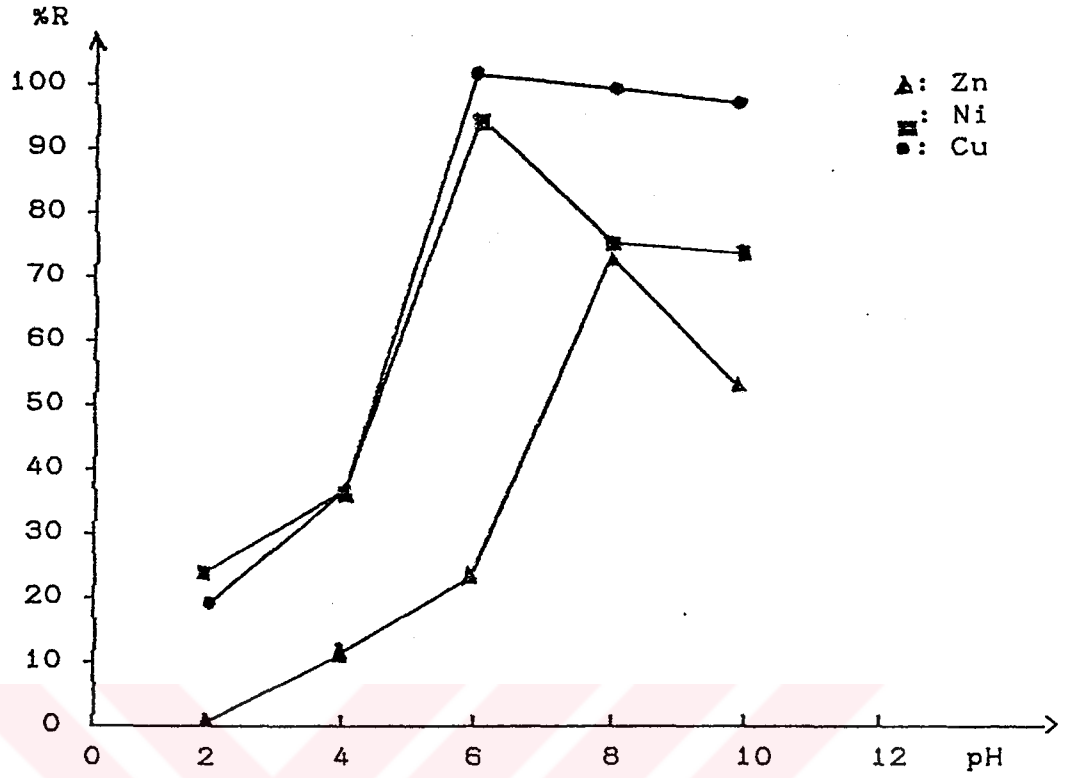
Geri kazanma verimini daha da artırmak amacıyla kompleksleştirici reaktif kullanılması düşünülmüştür.

Bu amaçla kompleksleştirici reaktif olarak pek çok spektrofotometrik tayinde kullanılan ve kısaca (PAN) diye isimlendirilen 1-(2-piridilazo)-2-naftol kullanılmıştır.

Numune çözeltileri (Madde 3.2.5) hazırlanırken kompleks oluşturmak amacıyla Cu için 4, Zn için 1,5 ve Ni için 4,25 ml PAN çözeltisi (Madde 3.2.11) ilave edilmiştir. Kompleksleştirilmiş metal çözeltilerinin pH'ları 2 ile 10 arasında taranmıştır. pH ayarlaması hidroklorik asit ve amonyak ile yapılmıştır. Çözeltiler kolonlardan süzüldükten sonra polimer üzerinde tutunan kompleks halindeki eser elementleri geri almak için 5 ml hidroklorik asit çözeltisi (Madde 3.2.6) ve 5 ml saf metanol kullanılarak, süzüntü 10 ml'lik balonjölere toplanmıştır. Analizlerde elde edilen sonuçlar Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Çinko için geri kazanma veriminde azalma olmuştur.

Çinko için kompleks oluşturulmadan % 95 geri kazanma verimi elde edilmiş olması yeterli görülmüş ve kompleks yapılarak zenginleştirilmekten vaz geçilmiştir.

Daha sonra Cu ve Ni için optimum şartlarda oluşturulan metal-PAN komplekslerinin tekrarlanabilirliği çalışılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.5'de gösterilmiştir.



Sekil 3.6: PAN ile Kompleks Halindeki Elementlerin Geri Kazanma Verimine pH'nın Etkisi

Tablo 3.5. PAN ile Kompleks Halindeki Metallerin Geri Kazanma Veriminin Tekrarlanabilirliği

Element	% R $\pm$ ts / $\sqrt{N}$ % 95 Güven ile	Yüzde Bağlı Standard Sapma (S / $\bar{X}$) x 100	Ölçüm Sayısı N
Cu	99,36 $\pm$ 0,04	2,2	8
Ni	99 $\pm$ 2	2,4	7

3.4.8. Alkali Metallerin Geri Kazanma Verimleri

Çalışmanın bu basamağında Amberlit XAD-16 polimeri üzerinde sodyum ve potasyumun da adsorbe olup olmadıkları araştırılmıştır. Bu amaçla her bir elementin 1000 µg/ml'lik stok ve 100 µg/ml'lik standart çözeltileri hazırlanmıştır. Standart çözeltilerden 0,25 µg/ml'lik 100'er ml'lik sodyum ve potasyum çözeltileri hazırlanarak kolonlardan süzölmüştür. Tutunan elementleri geri almak için 5 ml nitrik asit (Madde 3.2.5) çözeltisi kullanılarak süzüntüler 5 ml'lik balonjojelere toplanmıştır. Çözeltilerin pH'ları 9'a ayarlanmıştır. pH'nın 9 olarak seçilmesinin sebebi, daha sonra tuzlu ortamda elementlerin adsorpsiyonunun incelenecek olmasıdır.

Numunelerin analizleri AAS'nin emisyon modu kullanılarak yapılmıştır. Deney şartlarına ait aletsel parametreler Tablo 3.6'de görölmektedir.

Tablo 3.6: Sodyum ve Potasyumun Alev Emisyon ile Tayininde Aletsel Parametreler

Element	Çalışılan Dalgaboyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Asetilen Akış Hızı (l/dakika)
Na	589,0	0,5	1,1
K	766,5	0,5	1,1

Ayrı ayrı dörder numune ile yapılan Na ve K analizleri sonucunda, Amberlit XAD-16 kopolimerinin, sodyum ve potasyumu adsorbe etmediği görülmüştür. Elue edilen çözeltideki Na ve K derişimi analiz metodunun tayin sınırı altında olduğundan herhangi bir sinyal elde edilememiştir. Bunun üzerine element karışımlarının tuzlu ortamdaki adsorpsiyonu ve analiz edilebilirliği incelenmiştir.

3.4.9. Tuzlu Ortamdaki Elementlerin Analizi

Doğal matrikslere ön çalışma olarak yüksek tuz derişimlerinde element karışımlarının polimerdeki adsorpsiyonu incelenmiştir.

Bu amaçla, 100, 1000, 4000 ve 8000 µg/ml'lik Na ve K içeren 100 ml'lik çözeltiler aynı zamanda 0,25 µg/ml'lik Cu ve Ni, 0,1 µg/ml Zn içerecek şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilerin pH'ları 9'a ayarlanarak kolonlardan süzülmüş ve elue etmek amacıyla 10 ml nitrik asit çözeltisi (Madde 3.2.5) kullanılarak süzüntüler 10 ml'lik balonjojelere toplanmıştır. Numunelerin element ve alkali element analiz sonuçları Tablo 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 ve 3.11'de gösterilmiştir.

Tablo 3.7: Element Karışımında Potasyumun Varlığında Sodyumun Geri Kazanma Verimi

Na ve K Derişimi (µg/ml)	% R			ORTALAMA
	I.numune	II.numune	III.numune	
100	0,0	0,0	0,0	0
1000	1,33	1,32	1,33	1,3
4000	1,45	1,45	1,45	1,5
8000	1,12	1,12	1,11	1,1

Tablo 3.8: Element Karışımında Sodyumun Varlığında Potasyumun Geri Kazanma Verimi

Na ve K Derişimi (µg/ml)	% R			ORTALAMA
	I.numune	II.numune	III.numune	
100	0,0	0,0	0,0	0
1000	1,18	1,17	1,15	1,2
4000	1,69	1,68	1,67	1,7
8000	1,26	1,26	1,25	1,3

Tablo 3.9: Element Karışımında Bakırın Na ve K
Varlığında Geri Kazanma Verimi

Na ve K Derişimi (µg/ml)	% R			ORTALAMA
	I.numune	II.numune	III.numune	
100	94,6	93,7	94,0	94
1000	91,6	92,1	92,2	92
4000	87,0	86,5	87,7	87
8000	88,3	87,0	88,7	88

Tablo 3.10: Element Karışımında Nikelin Na ve K
Varlığında Geri Kazanma Verimi

Na ve K Derişimi (µg/ml)	% R			ORTALAMA
	I.numune	II.numune	III.numune	
100	94,2	91,1	91,0	92
1000	72,5	72,6	71,5	72
4000	59,0	58,9	58,4	59
8000	51,2	50,4	50,5	51

Tablo 3.11: Element Karışımında Çinkonun Na ve K
Varlığında Geri Kazanma Verimi

Na ve K Derişimi (µg/ml)	% R			ORTALAMA
	I.numune	II.numune	III.numune	
100	99,3	97,9	99,3	99
1000	89,5	89,6	89,9	90
4000	88,2	86,6	88,3	88
8000	84,6	83,3	84,8	84

3.4.10. Uygulama

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda bir uygulama olarak Ankara şehir şebekesi çeşme suyunda Cu, Ni ve Zn tayini yapılmıştır.

Bu amaçla 1000 ml'lik çeşme sularının pH'ları 9'a ayarlanmış ve orta gözenekli süzgeç kagidından süz÷lmüştür. Daha sonra bu süzüntüler kolonlardan geçirilerek elementlerin kolonda tutunmaları sağlanmıştır. Elue edici çözücü olarak 10 ml nitrik asit çözeltilisi (Madde 3.2.5) kullanılmıştır. Ankara şehir şebekesi çeşme suyunda bulunan Cu, Ni ve Zn elementlerinin analiz

sonuçları Tablo 3.12'de gösterilmiştir.

Tablo 3.12: Ankara Şehir Suyundaki Cu, Ni ve Zn
Derişimi

Element	Numune Hacmi (ml)	Son Hacim (ml)	Element Derişimi (µg/ml)		Ölçüm Sayısı N
			Zenginleşmiş Numunede	Orjinal Numunede $C \pm ts / \sqrt{N}$ % 95 Güven ile	
Cu	1000	10	0,32	$0,0032 \pm 0,0006$	7
Zn	1000	10	11,22	$0,112 \pm 0,004$	7
Ni	1000	10	0,19	$0,0019 \pm 0,0007$	7

BÖLÜM 4

TARTIŞMA

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), eser element analizlerinde, numunenin çözelti olduğu veya kolayca çözelti haline gelebildiği birçok durumda yaygın olarak kullanılan bir analiz metodudur. Ancak nehir suyu, deniz suyu ve çeşme suyu gibi birçok numunelerde bulunan eser elementler alevli AAS ile genellikle istenen hassasiyetle doğrudan tayin edilemezler. Çünkü alevli AAS'nin hassasiyeti bu elementlerin doğrudan tayini için yeterli değildir. Ayrıca, birçok aletli analiz metodu gibi alevli AAS metodu da bağıl bir metoddur ve standard çözeltilerle kalibrasyon gerektirir. Standart çözeltilerle analiz numunesinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olması, analizde girişime sebep olur. Bilindiği gibi girişim, aynı çözündeki aynı analat derişimindeki standard çözelti ile analiz numunesi için elde edilen sinyalin farkından doğan etkiler olarak tanımlanır. Analizden önce girişim düzeltilmezse, sinyalde artmaya veya azalmaya, dolayısıyla analizde hataya sebep olur.

Alevli AAS ile kimyasal, fiziksel ve spektral girişim olmaksızın daha düşük derişimlerin tayini için genellikle bir ön-zenginleştirme ve/veya ayırma metodu

kullanılır. Ayırmada, analiz elementi bilinen bir ortama alınabildiği gibi, girişim yapan türler de başka ortama alınabilir. Ekstraksiyon, iyon değiştirme, elektrolitik ayırma, adsorpsiyonla ayırma gibi teknikler yaygın olarak kullanılan ayırma-zenginleştirme metodlarından bazılarıdır.

Bu çalışmada ayırma ve zenginleştirme metodu olarak adsorpsiyon tekniği kullanılmıştır. Amberlit XAD-16 kopolimerinin adsorplayıcı polimer olarak kullanılıp kullanılmayacağı ve Cu, Zn, Ni gibi geçiş elementleri ile Na, K gibi alkali elementlerin zenginleştirilebilme şartları araştırılmıştır. Element analizleri, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinin Cu, Zn, Ni için absorpsiyon, Na ve K için de emisyon modu kullanılarak yapılmıştır. Optimum şartları belirlenen XAD-16 kopolimeri ile ayırma ve zenginleştirme metodu şehir suyuna uygulanarak, söz konusu elementlerin analizleri yapılmıştır.

Farklı monomerler kullanılarak elde edilen Amberlit XAD kopolimerleri geniş yüzey alanları, sert ve değişmeyen gözenekli yapıları ve gösterdikleri farklı polarite özellikleri ile son yıllarda zenginleştirme ve ayırma amacıyla çok kullanılmaktadır (24,25). İlk olarak Warshawsky organik çözücülerini sıvı kromatografisi ile ayırmada, Amberlit XAD reçinelerinin yüksek yüzey alanları ile büyük üstünlük

sağladıklarından söz etmiştir (26). Bu konuda daha sonra pek çok çalışma yapılmıştır (27,28). Ancak eser düzeydeki metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmeleri son 10 yıl içinde başlamıştır (29).

Herhangi bir adsorbanın verimi, genel de spesifik iç yüzey alanlarına olduğu kadar, spesifik gözenek hacmine ve gözenek büyüklüğü dağılımına da bağlıdır. Bu özellikleri gösteren Amberlit XAD kopolimerlerinin bazı özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Amberlit XAD Kopolimerlerinin Özellikleri

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-7	450	9,0
XAD-8	140	24,0
XAD-9	70	37,0
XAD-11	70	35,0
XAD-16	800	10,0

Bu kopolimerlerden XAD-1,2 ve 4 nonpolar, XAD-9 ve 11 polar, XAD-7 ve 8 orta tiptir. Literatürde XAD-16 kopolimerinin polaritesi hakkında bilgi bulunamadığı gibi, XAD-16 ile ilgili zenginleştirme ve ayırma konusunda herhangi bir çalışmaya da rastlanamamıştır. Polar ve polar olmayan XAD kopolimerleri serisi içinde yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı

gözlenmiştir (8). İster polar olsun ister olmasın yüksek yüzey alanına sahip XAD-16 kopolimerinin de büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olabileceği düşünülmüştür. Bu sebeple XAD-16 kopolimerinin eser elementlerin zenginleştirilebilmesinde kullanılıp kullanılamıyacağını araştırmak üzere bir dizi deney yapılmıştır. Yapılan ön denemelerde XAD-16'nın Ni, Cu ve Zn gibi elementleri tuttuğu gözlenmiş ve bunun üzerine tutunmanın optimum şartları araştırılmıştır.

4.1. Kolon Çapının Etkisi

Kolon çapının, elementlerin geri kazanma verimine etkisini incelemek üzere 0,3 g polimer, iç çapları 0,7, 1,0 ve 1,5 cm olan üç kolona yerleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kolon çapı arttıkça geri kazanma veriminin çok az azaldığını göstermiştir (Şekil 3.2). Hatta deney hata sınırları içinde geri kazanma verimlerinin değişmediği kabul edilebilir. Kolon çapı arttıkça geri kazanma veriminin azalması beklenen bir sonuçtur, çünkü aynı miktar polimer, geniş kolonda daha az yatak yüksekliğine sahip olmakta ve çözeltinin kolondan geçiş hızı artmaktadır. Kolon içinde çözeltinin belirli yollar oluşturma ihtimali de daha fazladır.

Numune süzülmesinin kolaylığı ve yeterli geri kazanma verimi için 1 cm'lik kolonların uygun olduğu düşünülmüş ve sonraki deneylerde bu kolonlarla çalışıl-

mıŖtır.

4.2. Polimer Miktarının Etkisi

İkinci aŖamada 1 cm'lik kolonda polimer miktarının geri kazanma verimine etkisi araŖtırılmıŖtır. Sonuçlar Ŗekil 3.3'de grlmektedir. Polimer miktarı arttıa geri kazanma verimi artmıŖ, Cu ve Zn için 0,4 g'dan sonra biraz azalmıŖtır. Kolon apı sabitken polimer miktarının artması demek, yatak yüksekliğinin artması demektir ki, yükseklik arttıa tutunmanın artması normaldir. Ancak yatak yüksekliği arttıa gerekli eluent hacmi de artmaktadır. Deneyde her durum için eluent hacmi ve cinsi aynı tutulduğundan 0,4 g polimer kullanımından sonra geri kazanma verimi azalmıŖtır. Bu azalmanın sebebi elue edici cnn yeterli olmamasıdır. Yüksek polimer miktarı ile alıŖıp yüksek geri kazanma verimi elde etmek mümkündür. Ancak bu durumda da son hacim büyüdüğünden zenginleŖtirme faktörü azalacaktır. 100 ml numune çözeltisini süzdükten sonra 0,2 g'lık polimer için 5 ml eluent kullanılırken 0,4 g'lık polimer için 10 ml eluent kullanılacaktır. Bu durumda zenginleŖtirme faktörü 0,2 g için 20 kat iken 0,4 g için 10 kat olacaktır. 0,2 g ile 0,3 g polimer kullanımıyla elde edilen geri kazanma verimleri arasında da çok fark yoktur. Daha az polimerle yaklaŖık aynı geri kazanma verimine ulaŖıldığından ve yüksek zenginleŖtirme faktörü için, 0,2 g polimer optimum miktar olarak

belirlenmiştir.

4.3. Elue Edici Çözücünün Etkisi

1 cm'lik kolon ve 0,2 g polimer varlığında elue edici çözücünün cinsi ve derişiminin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Tablo 3.2'de çeşitli çözücüler için ulaşılan geri kazanma verimleri görülmektedir. Her üç element için de en iyi geri kazanma verimine seyreltik nitrik asit çözeltisi (Madde 3.2.5) ile ulaşılmıştır. Literatürde raslanan organik çözücüler içindeki asitlerle elue edilmesi, XAD-16 sistemi için uygun olmamıştır. Elue edici çözücünün seyreltik olması kimyasal madde sarfiyatını en aza indirdiği gibi AAS ile analizde de kolaylık sağlamaktadır. Analiz numunesi ortamı seyreltik asitli olduğundan hem cihaza zararı az olmakta hem de çözeltinin blank değeri düşük olmaktadır. Derişik asit durumunda, asitden gelen safsızlıklar sebebiyle yüksek blank değerine ulaşılmaktadır.

4.4. Numune Çözeltisi Hacminin veya Derişiminin Etkisi

Süzülen çözelti hacminin veya dolaylı olarak numunedeki element derişiminin geri kazanma verimine etkisini incelemek için, değişik hacim ve derişimlerde hazırlanan numuneler kolonlardan süzölmüştür. Maksimum

geri kazanma verimleri Cu ve Zn için 750 ml, Ni için 500 ml'lik çözeltilerle sağlanmıştır (Şekil 3.4). Bu sonuç XAD-16 kopolimerinin eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılabileceğini göstermektedir. Çünkü 750 ve 500 ml'lik numuneler süzülürken eluent hacmi 5 ml olduğundan teorik olarak zenginleştirme sırasıyla 150 ve 100 kattır. Bu ise Cu ve Zn için 0,0066 ppm'lik bir derişimin 1 ppm mertebesine çıkarılması demektir. Bu şekilde normal durumda alevli AAS ile tayin edilemeyecek derişimlerdeki elementlerin derişimi, alevli AAS'nin tayin sınırlarına yükseltilebilir.

4.5. pH'nın Etkisi

Numune çözeltilisinin pH değerinin XAD-16'nın adsorpsiyonuna etkisini araştırmak için pH değeri 2-12 arasında değişik numune çözeltileri hazırlanmış ve kolondan süzölmüştür. Sonuçlar Şekil 3.5'de görölmektedir. Genellikle pH değeri arttıkça geri kazanma verimi artmakta belli değerden sonra yaklaşık sabit kalmakta hatta biraz azalmaktadır. Cu ve Ni için pH=10 da en büyük geri kazanma verimine ulaşılırken Zn için pH=8 de ulaşılmıştır. Şekil 3.5 incelenirse çözeltilinin pH değeri ayarlanarak seçimli ayırmanın yapılabileceği görölmektedir. Söyleki, numune çözeltilisinin pH değeri 6 da tutulursa Cu ve Zn yaklaşık % 70 civarında tutulurken Ni % 20 civarında tutulmaktadır. Ni süzüntüde kalırken Zn ve Cu kolonda tutunmaktadır. Ard arda

iki kolon kullanılması ile ayırma verimi daha da artırılabilir. Bu durum Ni matriksinde diğer elementlerin tayinlerini mümkün kılmaktadır. Örneğin bir Ni alaşımındaki Zn ve Cu tayininde, Zn ve Cu matriksten bu şekilde ayrılabilir. Ayırma ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmanın amacı XAD-16'nın adsorpsiyon özelliklerini araştırmak olduğundan ayırma ile ilgili çalışmalar burada verilmemiştir.

4.6. Tekrarlanabilirlik

Uygun şartlar (kolon çapı, polimer miktarı, elue edici çözücü, çözelti hacmi ve pH) belirlendikten sonra optimum şartlarda geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği yani deneylerin kesinliği araştırılmıştır. Her element için 7 kere tekrarlanan deneylerde, geri kazanma verimi % 95 güven ile Cu için $82,4 \pm 0,3$, Ni için 71 ± 1 ve Zn için 95 ± 3 bulunmuştur. Cu ve Ni için elde edilen tekrarlanabilirlik oldukça iyidir. Zn için de yeterlidir.

4.7. Eser Elementlerin Karışım Halinde Bulunmalarının Etkisi

Buraya kadar olan çalışmalarda eser elementlerin tek başına bulundukları sulu ortamdan olan tutunmaları incelenmiştir. Söz konusu elementlerin bir arada bulundukları zaman birbirlerinin tutunmalarını ne

şekilde etkilliyeceklerini araştırmak için 0,25 µg/ml lik Cu ve Ni ile 0,1 µg/ml'lik Zn içeren çözeltilerin pH'ları 10'a ayarlanarak kolonlardan süzölmüşlerdir. Tablo 3.4'den göröldüğü gibi karışım olması durumunda bakır ve nikelin geri kazanma verimlerinde hemen hemen bir değışiklik olmamıştır. Yani bulunan sonuçlar pH=10 da tek tek süzöldüklerinde elde edilen sonuçlara çok yakındır (Tablo 3.3).

İlk bakışta geri kazanma verimi Zn için düşük bulunmuş gibi görölmekteyse de, Şekil 3.5 incelenecek olursa elde edilen sonuç pH=10'da Zn için tek başına süzöldüğünde bulunan sonuca yakındır. Kısaca, karışım halinde olmaları birbirlerinin tutunmasını etkilememiştir. Sonuç olarak, elementlerin aynı anda zenginleştirilerek başka bir ortama alınabilmeleri mümkün olmaktadır. Daha sonra 8 kere tekrarlanan deneylerde karışım halinde elementlerin tekrarlanabilirlikleri bulunmuştur. Tablo 3.4'den göröldüğü gibi bulunan sonuçlar % 95 güven ile Cu için 81 ± 2 , Ni için 71 ± 3 ve Zn için 72 ± 2 dir.

4.8. Kompleksleştirici Reaktif Kullanımının Etkisi

Bu işlemlerden sonra geri kazanma verimini daha da artırmak amacıyla kompleksleştirici reaktif kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır. Her üç element için PAN ile oluşturulan kompleksleri içeren çözeltilerin

süzülmesiyle, elementler için elde edilen geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 3.6 'da görülmektedir. Maksimum geri kazanma verimine Cu ve Ni için pH=6, Zn için pH=8 de ulaşılmıştır. Kompleks oluşturmakla Cu için geri kazanma verimi % 82 den % 99'a, Ni için % 71'den % 99'a çıkarılmıştır. Zn için bunun tersi olmuş ve geri kazanma verimi % 95'den % 71'e düşmüştür. Bu sebeple çinko için PAN ile kompleks oluşturmaktan vazgeçilmiştir. Bu sonuçlar, Cu ve Ni için kompleks oluşturarak ve Zn için ise kompleks oluşturmadan geri kazanma verimlerinin % 90'nın üzerine çıkarılabileceğini göstermiştir.

Kompleks oluşturarak zenginleştirme yapılırken çinkonun adsorpsiyonunun azalması bu elementin diğerlerinden ayrılabilceğini göstermektedir. Ortamda PAN varlığında çözeltinin pH değeri 6'ya ayarlanırsa Cu ve Ni % 95'in üzerinde tutulurken Zn % 20 civarında tutulmaktadır. Bu değerler çinkodan nikel ve bakırın kolayca ayrılabilceğini göstermektedir.

4.9. Kompleksleştirici Reaktif Varlığında Tekrarlanabilirlik

Ayrı ayrı Cu ve Ni çözeltisi hazırlanarak pH=6'da PAN ile kompleks oluşturulmuş ve kolondan süzülerek geri kazanma verimleri tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.5 'de görülmektedir. Geri kazanma verimleri % 95

güven ile Cu için 8 deneyin ortalaması olarak $99,36 \pm 0,04$, Ni için 7 deneyin ortalaması 99 ± 2 bulunmuştur. Görüldüğü gibi analizin kesinliği yani tekrarlanabilirlik özellikle Cu için çok iyidir. Kompleks oluşturulmaması durumuna göre hem geri kazanma verimi hemde kesinlik artmıştır.

4.10. Alkali Elementlerin Etkisi

Genellikle deniz suyu, toprak gibi tabii matrikslerde çok bulunan bazı elementlerin XAD-16 tarafından adsorplanıp adsorplanmayacağı ve bu elementlerin eser metallerin tayinine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla önce eser miktarlarda ($0,25 \mu\text{g/ml}$) Na ve K içeren çözeltiler hazırlanarak diğer elementlerin (Ni, Cu, Zn) üçünün birden tutunabileceği pH 9'da kolonlardan süzülmiştir. Eluent'de Na ve K için herhangi bir sinyal okunamamıştır. % 100 zenginleştirme olsaydı eluent'de $5 \mu\text{g/ml}$ Na ve K olması gerekirken, sinyalin okunamaması eluent'deki alkali derişiminin analiz metodunun tayin sınırının altında olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak XAD-16'nın alkali elementleri (Na, K) tutmadığı düşünülmüştür. Ancak deniz suyu gibi doğal matrikslerde 8000-10000 ppm mertebesinde Na bulunduğundan, yüksek derişimlerde sodyum ve potasyumun etkileri de araştırılmıştır. Bu amaçla Ni ve Cu $0,25$, Zn $0,1 \mu\text{g/ml}$ alınırken sodyum ve potasyumun derişimi

8000 µg/ml'ye kadar artan çözeltiler hazırlanmış ve pH = 9 da bütün elementlerin geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Sodyum ve potasyumun geri kazanma verimleri Tablo 3.7 ve 3.8'de görülmektedir. Sonuçlar üç degerin ortalaması olup 8000 ppm'de bile geri kazanma verimi % 2' den düşüktür. Buradan alkali elementlerin XAD-16'da tutunmadığı sonucuna varılmıştır. Bu durum AAS ile analizde büyük doğruluk ve kesinlik sağlamaktadır.

Yüksek tuz derişiminin hatalara sebep olduğu grafit fırınlı AAS gibi metotlarda, XAD-16 ile numune-deki eser elementler alkali elementlerden ayrılabilir. Alevli AAS'de de yüksek tuz derişimlerinde absorbands sinyalleri aspirasyon sırasında kararlı olmamakta, sonuçların tekrarlanabilirliği bozulmaktadır. Çünkü alev başlığındaki NaCl depozitleri başlığı tıkamakta ve aleve farklı miktarda analiz numunesi ulaşmasına sebep olmaktadır (30).

Yüksek tuz derişimi içinde bulunan eser elementlerin analiz sonuçları da yukarıdaki tartışmayı doğrulamaktadır (Tablo 3.9, 3.10 ve 3.11). Tuz derişimi arttığı halde elementlerin geri kazanma verimlerinde önemli bir azalma olmamıştır. Bir tek Ni için 8000 µg/ml'lik Na ve K derişiminde geri kazanma verimi % 51'e düşmüştür ki bu bile pH = 9'da tuzsuz sulu ortamda Ni için elde edilen geri kazanma verimine yakın bir

degerdir (Şekil 3.5). Tuzlu ortamda sonuçların tekrarlanabilirliği de fena değildir. Sadece üçer deney yapıldığı için istatistiki değerler verilememiştir. Ancak sonuçlar genelde birbirine yakındır.

Alkali elementlerin PAN ile kompleks yapmadığı düşünülürse kompleks oluşturma ile nikelin geri kazanma veriminin artırılabilceği varsayılabilir.

4.11. Uygulama

Çalışmalar sonucu zenginleştirme için belirlenen optimum şartlar, Ankara şehir şebeke suyunun analizine uygulanmıştır. Bir defada alınan yaklaşık 10 litre su 1 litrelik kısımlar halinde pH değeri 9'a (optimum pH Cu ve Zn için 8, Ni için 10 olduğundan, numune için pH = 9 seçilmiştir) ayarlanarak kolondan süzölmüş ve element analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.12' de verilmiştir. Teorik olarak % 100 geri kazanma verimi kabul edilerek elementlerin 100 kat zenginleştiği varsayılmıştır. Gerçekte zenginleşme % 70 civarında olduğundan, orijinal numunedeki eluent derişiminin biraz daha fazla olduğu düşünölebilir. Sonuçlar % 95 güven ile Cu için $(0,0032 \pm 0,0006)$, Zn için $(0,112 \pm 0,004)$ ve Ni için $(0,0019 \pm 0,0007)$ µg/ml bulunmuştur.

BÖLÜM 5

SONUÇ

Deney sonuçlarının tartışılmasından anlaşılabilceği gibi, XAD-16 eser elementlerin alkali ortamlardan zenginleştirilmesinde kullanılabilecek bir kopolimerdir. Geri kazanma verimi genelde yeterlidir. Kolonda adsorpsiyonla zenginleştirme metodu diğer bir çok zenginleştirme metoduna göre kolaydır ve onlarda görülebilen bazı bozucu etkiler bu metotta yoktur.

XAD-16 ile zenginleştirmenin diğer metodlara göre üstünlük ve dezavantajları şöyle sıralanabilir:

1. Adsorban olarak en çok kullanılan aktif karbonla zenginleştirmede aktif karbonun kullanılmadan önce geçirdiği ön işlem XAD-16 ya göre fazladır ve uzun zaman alıcıdır.

2. Aktif karbonun elde edildiği kaynaga göre yapısı değişebilir ve saf olarak elde edilmesi güçtür. Polimer saf olarak elde edilebilir.

3. Ekstraksiyonda organik çözücüler alev sıcaklığını değiştirdiği için istenmeyen olaylar söz konusu olabilir. Ayrıca çözücü zehirli yanma ürünleri de

verebilir.

4. Ekstraksiyonda iki faz arasında dağılma dengesi-
ne dayalı bir ayırma söz konusudur. Bu yüzden yeterli
zenginleştirme için ard arda ekstraksiyon gerekebilir.
Başlangıç çözeltisi hacminin büyük olması durumunda
(1-2 l) ekstraksiyon çok zorlaşır ve son hacim çok
büyüyebilir. Polimer ile zenginleştirmede ise çok büyük
hacimdeki numuneler bile bir ön işleme gerek olmadan
süzülebilir. Son hacim analiz metoduna bağlı olarak
1 ml'ye kadar düşürülebilir. Alevli AAS ile analiz
yapılacaksa daha büyük hacim gerekecektir.

5. Ekstraksiyonda atomlaştırıcıya verilen numunede
analiz elementi kompleksleri halindedir ve bu durum
atomlaşma işlemlerini karmaşıktırabilir. Polimer
ile zenginleştirmede ise analiz elementi atomlaş-
tırıcıya iyonik halde ve her defasında aynı şekilde
verilir.

6. Polimerle zenginleştirmede analize hazır hale
getirilen numune değişiklik olmaksızın bekletilebildiği
halde, ekstraksiyonda organik çözücünün uçması sebe-
biyle derişim değişebilir.

7. Elektrolitik zenginleştirme metodunda eser
elementlerin yüksek verimle toplanabilmesi için adsorp-
siyona göre daha uzun süre gerekmektedir.

8. Birlikte çöktürme tekniğinde eser elementler bir matriksten kurtulurken başka bir matrikse alınmaktadır. Bu metod da ise zayıf asidik sulu çözeltiye alınmaktadır.

9. Buharlaştırma ile zenginleştirmede eser element derişimi artarken matriks derişimi de artmakta, böylece girişim artmaktadır. XAD-16 ile elementler alkali elementlerden kolaylıkla ayırabilmekte ve matriks etkisi minimuma inmektedir.

10. XAD-16 ile zenginleştirmede elementler matriks-ten sulu ortama alındığından spektral girişimler en azadır.

11. XAD-16 ile zenginleştirmede değişik kompleks-leştiriciler seçilerek ve uygun pH ayarlanarak yöntemin seçimliliği artırılabilir. Yalnız kompleksleştiricinin, çalışma şartlarında matriksle etkileşmeyecek türden olmasına dikkat edilmelidir.

12. XAD-16 kolay temin edilebildiği ve ard arda bir çok numunenin süzülmesi için kullanılabildiğinden çok ekonomiktir. 0,2 g polimer ile birçok zenginleştirme yapılabilir.

13. Bu metod AAS ile sınırlı olmayıp diğer analiz metodlarıyla da uygulanabilir (31).

KAYNAKLAR

1- Vanderborgth, B. M. and Grieken, R. E., "Enrichment of Trace Metals in Water by Adsorption on Activated Carbon", Anal.Chem. 49, 311-316 (1977).

2- Monte, V.L.A. and Curtius, A.J., "Determination of Molybdenum by flame and Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrometry after Complexation and Sorption on Activated Carbon" JAAS 5, 21-24 (1990).

3- Elçi, L. "Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbon da Zenginleştirildikten sonra AAS ile Tayini", Bilim Uzmanlığı Tezi, H. Ü. Mühendislik Fakültesi, 1983, Beytepe, Ankara.

4- Dogan, M. und Elçi, L., "Ein Beitrag zur Abtrennung und Anreicherung von Puren Elementen Durch Sorption ihrer Komplexe Anaktivkohle", Spectrochim. Acta. 39 B, 1189 (1984).

5- Hoshi, S., Yamada, M. and Inoue, S. at al. "Simple and Rapid Spectrometric Determination of Iron after Preconcentration as its 1,10-Phenanthroline Complex on the Natural Polymer Chitin", Talanta, 36, 606-608, (1989).

6- Hoshi, S., Tanaka, Y. and Inoue, S. at al.
"Spectrophotometric Determination of Trace Copper after
Adsorption and Elution of Neocuproine Complex on
Chitin", Anal.Sci. 5, 471-474 (1989).

7- Koshima, H., "Adsorption of Iron(III),
Gold(III), Gallium(III), Thallium(III) and Antimony(V)
Amberlite XAD and Chelex 100 Resins from Hydrochloric
Acid Solution", Anal.Sci. 2, 255-260 (1986).

8- Fritz, J.S., and King, J.N., "Concentration of
Metal Ions by Complexation with Sodium Bis
(2-Hydroxyethyl) Dithiocarbamate and Sorption on XAD-4
Resin", Anal. Chem. 57, 1016-1020 (1985).

9- Lee, D. W., Eum, C. H., Lee, I. H. at. al.
"Adsorption Behaviour of 8-Hydroxyquinoline and its
Derivatives on Amberlite XAD Resins and Adsorption of
Metal Ions by using Chelating Agent-Impregnated
Resins", Anal. Sci. 4, 505-510 (1988).

10- Yang, X.G., und Jackwerth, E., "Untersuchungen zur
adsorptiven Anreicherung von Elementspuren an
Adsorberharzen", F.J.Anal.Chem. 327, 179-185 (1987).

11- Yang, X.G., und Jackwerth, E., "Untersuchungen zur
adsorptiven Anreicherung von Elementspuren an
Adsorberharzen", F.J.Anal.Chem. 311, 588-593 (1988).

12- Jackwerth, E. , Yang, X. G. , und Xu, C.,
"Untersuchungen zur adsorptiven Anreicherung von
Elementspuren an Adsorberharzen", F.J.Anal.Chem. 334,
514-520 (1989).

13- Arık, N., Türker, A.R., "Investigation on the
Preconcentration of Trace Elements on
Polyacrylonitrile", F.J.Anal.Chem. 339:874-876 (1991).

14- Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczynski,
R., "Seperation and Preconcentration Methods in
Inorganic Trace Analysis", John Wiley and Sons, New
York, 1982.

15- Kaiser, H., "Guiding Concepts Relating to
Trace Analysis", Pure and Appl. Chem. 34: 35-61 (1973).

16- Elçi, L., "Değişik Ortamlardaki Eser Elementle-
rin Aktif Karbonla Zenginleştirilerek, D.C.Ark AES ile
Tayinleri", Doktora Tezi, H.Ü. Mühendislik Fakültesi
1986, Beytepe, Ankara.

17- Berkem, A.R., ve Baykut, S., "Fizikokimya",
I.Ü. Yayınları, İstanbul, 1984.

18- Akman, S., "Atomik Absorpsiyon Spektroskopi-
sin de Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının
İncelenmesi" Doktora Tezi, H.Ü. Mühendislik Fakültesi,

1980, Beytepe, Ankara.

19- Mavrodineanu, R., and Boiteux, H., "Flame Spectroscopy", Wiley, New York, 1965.

20- Knisely, R.N., In "Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry" Vol.1, Dekker, New York, 1969.

21- Arık, N., Bilim Uzmanlığı Tezi. G. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi 1990, Beşevler, Ankara.

22- Skoog, D. A., and West, D.M., "Principles of Instrumental Analysis" Third Edition, Sounders College Publishing, Philadelphia, 1985.

23- Kahn, H.L., "Principles and Practice of Atomic Absorption", Perkin Elmer. Norwalk, Conn. 1968.

24- Yang, X.G., und Jackwerth, E., "Untersuchungen zur adsorptiven Anreicherung von Elementspuren an Adsorberharzen", F.J.Anal.Chem. 335, 483-488 (1989).

25- Yang, X.G., und Jackwerth, E., "Untersuchungen zur adsorptiven Anreicherung von Elementspuren an Adsorberharzen", F.J.Anal.Chem. 335, 712-720 (1989).

26- Parrish, J.R., "Macroporous Resins as Supports for a Chelating Liquid Ion-Exchanger in Extraction

Chromatography", Anal.Chem. 49, 1189-1192 (1977).

27- Pietrzyk, D.J. and Chu, C.H., "Amberlite XAD Copolymers in Reversed Phase Gravity Flow and High Pressure Liquid Chromatography", Anal.Chem. 49, 757-763 (1977).

28- Pietrzyk, D.J. and Chu, C.H., "Seperation of Organic Acids on Amberlite XAD Copolymers by Reversed Phase High Pressure Liquid Chromatography", Anal.Chem. 49, 860-866 (1977)

29- Corsini, A., Chiang, S., Difruscia, R., "Direct Preconcentration of Trace Elements in Aqueous Solutions on Macroreticular Acrylic Ester Resin", Anal. Chem., 54, 1433-1435 (1982).

30- Köklü, Ü., ve Akman, S., "Comparision of Different Techniques for Determination of Some Trace Elements in Salt Samples by Atomic Absorption Spectrometry", Anal. Sci. (Kabul Edildi).

31- Straction, D.M. et al, "Preconcentration of Trace Transition Metal and Rare Earth Elements from highly Saline Solutions", Anal.Chim.Acta. 220, 243-249 (1989).

ÖZGEÇMİŞ

ÖZGEÇMİŞ

Bu tez çalışmasını yapan Adalet Tunçeli, 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 Ticari İlimler Akademisinde Master programını tamamlayarak Üretim Yönetimi Bölümünden mezun oldu. 1988 yılında Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne uzman olarak atanan Adalet Tunçeli halen bu görevine devam etmektedir.



Tarık Tunçeli

Bilgisayar Programcısı

Tel: 1358494 - ANKARA