

**T.C.
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Sağlık Bilimleri Enstitüsü**

**Analitik Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programı
çerçevesinde yürütülmüş olan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından
Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.**

Tez Savunma Tarihi : 31/08/2009

**İmza
Ünvanı Adı ve Soyadı
Prof.Dr. Ahmet E. Eroğlu
İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Jüri Başkanı**

**İmza
Ünvanı Adı ve Soyadı
Doç.Dr. Nusret Ertaş
Gazi Üniversitesi**

**İmza
Ünvanı Adı ve Soyadı
Doç.Dr. Uğur Tamer
Gazi Üniversitesi**

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
Kabul ve Onay	I
İçindekiler	II
Şekiller	v
Tablolar	vi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Kurşunun Genel Özellikleri	2
2.2. Kurşunun İnsan Sağlığına Etkileri	2
2.3. Eser Miktarda Kurşun Tayininde Kullanılan Teknikler	4
2.3.1. Atomik Teknikler	4
2.3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi	4
2.3.1.1.1. Alevli AAS	5
2.3.1.1.2. Elektrotermal AAS	5
2.3.1.1.3. Hidrür oluşturmali AAS	6
2.3.1.2. Plazma Teknikleri	7
2.3.1.2.1. ICP OES	8
2.3.1.2.2. ICP MS	9
2.4. Zenginleştirme Çalışmaları	10
2.4.1. Sıvı-sıvı Ekstraksiyon	11
2.4.1.1. Bulutlanma Noktası İle Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon	12

2.4.1.2. Sıvı membranlar ile Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon	13
2.4.2. Çökelek Oluşturma	14
2.4.3. Elektrokimyasal Zenginleştirme	15
2.4.4. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi İle Zenginleştirme	17
2.4.4.1. Sentetik Reçineler İle Katı-Sıvı Ekstraksiyon	17
2.4.4.2. Biyolojik Substratlar İle Katı-Sıvı Ekstraksiyonu	21
2.4.5. Atom Tuzakları Kullanarak Zenginleştirme	22
2.5. Katı-Faz Ekstraksiyonu İle Zenginleştirilmesinde	
Kullanılan Hidrojellerin Genel özellikleri	23
2.6. Akışa Enjeksiyon Analiz(FIA) Sistemleri	25
2.7. Adsorpsiyon İzotermi	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Akrilat Bazlı pH-Duyarlı Polimerin Sentezi	29
3.2. Akrilat-Bazlı pH-Duyarlı Polimerin Karakterizasyonu	30
3.3. Cihazlar	30
3.4. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler	31
3.5. Yöntem	32
3.5.1. Baç Yöntemi	32
3.5.2. Girişim Çalışmaları	32
3.5.3. Doğruluk Çalışmaları	33
3.5.3.1. Sertifikalı Referans Madde	33
3.5.3.2. Standart Katma Testi	33
3.5.4. Mikrokolonlu Akış Yöntemi	34
4. BULGULAR	35
4.1. Sentezlenen Polimerinin Karakterizasyonu	35
4.1.1. FT-IR Analizi	35
4.1.2. Sorpsiyon ve Bıraktırma İşlemine Etki Eden Faktörlerin	

Ba Yöntemi ile İncelenmesi	36
4.1.3. Sorbent Miktarının Etkisi	36
4.1.4. Çözelti pH'sının Etkisi	37
4.1.5. Sorpsiyon Süresinin Etkisi	38
4.1.6. Elüent Tipi Hacmi ve Derişiminin Seçimi	39
Başlangıç Derişiminin Etkisi	41
4.1.7. Sorpsiyon Kapasitesi	42
4.1.8. Girişim Çalışmaları	44
4.2.8. Zenginleştirilmesi Çalışmaları	45
4.2.9. Analitik Performans Verileri	46
4.3. Su Numunelerinde Kurşun Tayinine Yönelik Çalışma	47
4.4. Doğruluk Çalışmaları	47
4.4.1. Sertifikalı Referans Madde	48
4.5. Mikrokolonlu Akış Düzeneği ile Zenginleştirme Çalışmaları	48
4.5.1. Akış Hızının Sorpsiyona Etkisi	48
4.5.2. Elüent Derişiminin Etkisi	50
4.5.3. Elüent Hacminin Kurşunun Geri Kazanıma Etkisi	51
4.5.4. Sorbentin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	51
4.5.5. Analitik Performans verileri	52
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	54
6. ÖZET	58

7.	ABSTRACT	59
8.	KAYNAKLAR	60
9.	ÖZGEÇMİŞ	72
10.	TEŞEKKÜRLER	73

ŞEKİLLER

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Akışa Enjeksiyon Sisteminin Temel Düzenegi	25
Şekil 2. Kurşun Zengileştirilmesinde Kullanılan Akış Düzenegi	34
Şekil 3. Poli(Hema-Ko-Aa-Ko-Nh ₄ ac) Polimerinin Ft-IR Spektrumu	36
Şekil 4. Kurşun türlerinin pH'ya bağlı olarak dağılımları	37
Şekil 5. Kurşunun sorpsiyonunun pH ile değişimi	38
Şekil 6. Sorpsiyon süresinin etkisi	39

Şekil 7. Kurşunun geri alınmasında kullanılan asidin çeşidi ve derişiminin geri kazanıma etkisi	41
Şekil 8. 50 mg sorbent kurşun derişimine bağılı olarak değışen tutma yüzdesi	42
Şekil 9. Polimerin Pb^{2+} İyonlarının adsorpsiyonu için lineer langmuir izotermi	43
Şekil 10. Polimerin Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için lineer freundlich izotermi	43
Şekil 11. akış düzeneğinde kolonda tutunmayan kurşun sinyalinin akış hızına bağılı değışimi	48
Şekil 12. Eluentin akış hızının kurşun sinyaline etkisi	50
Şekil 13. Elüent derişiminin sorbentin kurşunu bırakmasına etkisi	51
Şekil 14. Elüent hacminin etkisi	51
Şekil 15. Ardışık ölçümlerde elde edilen tutma yüzdesi ve standart sapma	52

TABLÖLAR

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Kurşunun sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile Zenginleştirilmesine ait çalışmalar	13
Tablo 2. Kurşunun çöktürme ve ortak çöktürme ile matriksten Ayrılması ve zenginleştirilme çalışmalarına örnekler	15
Tablo 3. Kurşunun elektrokimyasal zenginleştirme Çalışmalarına örnekler	17
Tablo 4. Kurşunun katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile Zenginleştirme çalışmalarına örnekler.	19
Tablo 5. Polimer kapasitesinin hesaplanmasında kullanılan İzotermilerin denklemleri	26
Tablo 6. Sorbent miktarının tutma yüzdesine etkisi	37
Tablo 7. Sorbentin kapasitesi	44
Tablo 8. Cd^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} Elementlerinin Polimerin Kurşun İyonunu Tutmasına Etkisi	45
Tablo 9. Sentetik çözeltilerde kurşunun zenginleştirilme çalışması	46
Tablo 10. Zenginleştirme yöntemlerinin analitik performans verileri	46
Tablo 11. Kurşun ilave edilmiş çeşme suyunda zenginleştirme çalışması	47
Tablo 12. Akış düzeneği ile zenginleştirme yönteminin analitik Performans verileri.	53

Tablo 13. Kurşun zenginleştirilmesinde kullanılan
sorbentlerin kapasite değerleri

55

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kurşunun az miktarlarda dahi vücutta toksik etkileri vardır. Kurşun vücuttan uzun sürede atıldığı için bazı dokularda birikerek yüksek derişimlere ulaşabilmektedir. Bu nedenle günlük kurşun maruziyetinin ve kaynaklarının belirlenebilmesi için güvenilir, ekonomik, otomasyona uygun analitik tekniklere ihtiyaç vardır. Kurşun maruziyetini azaltmak amacıyla Avrupa Topluluğu, kurşun derişiminin üst sınırını gıdalarda $0.5 \mu\text{g Pb gün}^{-1}$, içme sularında $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlemiştir.¹

Sunulan bu çalışmada, sulu ortamlarda kurşunun zenginleştirilmesi amacıyla poli(2-hidroksietil metakrilat-ko-akrilik asit-ko-amonyum akrilat) monomerlerinin etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanarak radikal polimerizasyonu yöntemi ile çapraz bağlanmasıyla sentezlendi. Sentezlenen polimer, kurşunun sulu ortamlardan ekstraksiyonunda sorbent olarak kullanıldı. Katı fazda biriktirilen kurşun asidik ortamda çözeltiye geri alınmış ve miktarı Alevli AAS'de tayin edilmiştir. Katı faz ekstraksiyon işlemi bağ ve akış düzenekleri ile gerçekleştirildi. Bağ yönteminde sorbent miktarı, tutturma süresinin, çözelti pH'sının, başlangıç kurşun derişiminin tutma yüzdesine etkisi, eluent derişimi ve farklı eluentlerin geri kazanıma etkisi incelendi. Ayrıca, girişim yapabilecek metallerin kurşun iyonunun zenginleştirilmesine etkisi araştırıldı. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ile sorbent kapasitesi hesaplandı. Doğruluk çalışmaları, sertifikalı referans madde ve geri kazanım çalışmaları ile yapıldı. Akış yönteminde ise, zenginleştirme işlemi hat üstü olarak kolonda yapılmış numune ve elüent çözeltilerinin akış hızları, elüent çözeltisinin hacmi ve derişiminin zenginleştirme faktörüne etkileri araştırıldı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kurşunun Genel Özellikleri

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Kurşunun (Lat. *plumbum*) simgesi Pb ve atom numarası 82'dir. Kararlı elementler içinde en yüksek atom numarasına sahip olandır. Elektrik iletkenliği düşüktür. Az miktarda antimon veya diğer metallerle alaşımlarının oluşturulmasıyla sertlik değeri yükseltilebilir. Kolloidal kurşun oksit bileşiklerinden oluşan kurşun dumanı füme olarak bilinir. Saf metal ve alaşım halinde bulunabildiği gibi inorganik ve organik bileşikleri de mevcuttur. Doğada en çok galena filizi olarak bilinen kurşun sülfür (PbS) halinde bulunur. Yumuşak, tava gelen, şekil verilmeye müsait özelliklere sahip olması nedeniyle sanayide geniş bir kullanım alanına sahiptir.¹⁻⁴

2.2. Kurşunun İnsan Sağlığına Etkileri

Kurşun çok toksin bir ağır metaldir. Kurşun sadece solunum yolu ile değil kurşunla kirlenmiş gıda, su, toprak veya tozla, sindirim yolu ile de vücuda girebilir. Kurşunun inorganik bileşikleri solunum ve sindirim yolu ile, organik bileşikleri ise bunların yanında deri yolu ile de insan vücuduna alınırlar. İnorganik kurşun bileşikleri, vücut tarafından çok yavaş absorbe edildiği gibi vücuttan atılması da oldukça yavaştır.

İnsanlar kurşuna ya çevresel ya da mesleksel olarak maruz kalırlar. Çevresel maruziyet sonucu oluşan kurşun intoksikasyonları mesleksel olana göre daha çok görülür. Kurşun intoksikasyonları, başta sinir sistemi ve hematopoeitik sistem olmak üzere, renovasküler, gastrointestinal, kardiyovasküler, endokrin ve immün sistemlerini olumsuz yönde etkilemesi

ve sık görülen bir kimyasal intoksikasyon olması nedeni ile önemli bir halk ve iş sağlığı sorunudur.⁴

Uzun süreli ve yoğun bir şekilde kurşuna maruziyet, geri dönüşümü olmayan böbrek hastalıklarına neden olur. Yaklaşık olarak yetişkinlerde $100 \mu\text{g dL}^{-1}$, çocuklarda ise $80 \mu\text{g dL}^{-1}$ kandaki kurşun değerlerinde ciddi böbrek hasarlarının olduğu ispatlanmıştır.^{5,6}

Kurşun intoksikasyonlarında kan kurşun düzeyi $80 \mu\text{g dL}^{-1}$ 'nin üstüne çıktığında gastrointestinal belirtiler görülmeye başlar. İlk belirtiler yemeklerden sonra mide bölgesinde rahatsızlık, iştahsızlık, hazımsızlık, kabızlık ve ishaldir. Kan kurşun düzeyi $100 \mu\text{g/dL}$ 'nin üzerine çıktığında semptomların şiddeti artar. Eğer kurşuna maruziyet devam ederse "kurşun koliği" gelişir ki bu durumda kan kurşun düzeyi genellikle $150 \mu\text{g/dL}$ 'nin üstündedir.⁷

Kurşunun, hem santral sinir sistemi hem de periferik sinir sistemi üzerine olumsuz etkileri vardır. Kan-beyin bariyerindeki endotel hücreleri ile beyine geçiş olur.⁸

Kronik kurşun ensefalopatisinde beyinde yaygın doku harabiyeti ve venlerin duvarlarında kalınlaşmalar görülür.⁴ Shih ve arkadaşları yaşlılar üzerinde yaptıkları çalışmada uzun süreli maruziyeti gösteren kurşun düzeyinin yüksekliği ile bilişsel fonksiyon bozuklukları arasında ilişki olduğunu bildirmişlerdir.⁹

Kurşun, kalsiyum metabolizmasına etki ederek vücut tarafından kalsiyum iyonu gibi algılanarak kemiklerde birikir ve osteoblastlara toksik etki gösterir. Kurşun maruziyetinin üreme sistemine ve fetal dolaşım üzerine de olumsuz etkileri vardır. Anne ve babası kurşuna maruz kalmış çocuklarda doğum hataları, zihinsel gelişim geriliği, davranış bozuklukları ve erken çocuk ölümleri sıkça görülür.^{10,11}

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı, 1987 yılında kurşun ve bileşiklerinin kanserojen olduğu yönünde yeterli delil olmadığını açıklamıştır.^{11,12} Yapılan çeşitli çalışmalarda kurşuna maruz kalan işçilerde tüm kanserlerde olduğu gibi özellikle de mide, akciğer ve mesane kanserlerinde önemli düzeyde artışlar olduğu bildirilmiştir.^{13,14} Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı 2004 yılında kurşun ve bileşiklerinin kanser ile olan ilişkisini yeniden gözden geçirme kararı almıştır.¹⁰

2.3. Eser Miktarda Kurşun Tayininde Kullanılan Teknikler

2.3.1. Atomik Spektrometrik Teknikler

Atomik teknikler periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun tayinlerinde kullanılmaktadır. Mevcut atomik tekniklerin duyarlılığı ppm-ppt seviyeleri arasındadır. Bu tekniklerin en önemli özellikleri oldukça seçici ve hızlı olmalarıdır. Atomik tekniklerde ile çalışmalar analit atomlarının veya iyonlarının birbirlerinden yeteri kadar uzak olabildikleri gaz formlarında gerçekleştirilir. Bu nedenle bu tekniklerde ilk basamak atomlaştırma/ iyonlaştırma basamağıdır.¹⁵

2.3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektrometrisi atomlaştırıcıda oluşturulan serbest atomların karakteristik dalga boylarındaki elektromanyetik radyasyonu seçici olarak absorblaması temeline dayanır. AAS en seçici analitik yöntemlerden birisidir ve yaklaşık 70 elementin tayininde kullanılmaktadır.

AAS teknikleri kullanılan atomlaştırıcı veya numunenin atomlaştırıcıya numune aktarımı ve sinyalin oluşumuna göre sınıflandırılır. Tsalev karakteristik özelliklerini özetlediği yayınında sınıflandırmayı Alevli AAS, Elektrotermal AAS, VGAAS ve birleştirilmiş AAS teknikleri olarak sınıflandırmıştır.¹⁶ Yakın zamanda güçlendirilmiş ksenon lambasının geliştirilmesi, yüksek çözünürlük sağlayan monokromatör düzenekleri ve çok kanallı dedektörlü AAS tasarımlarının multielement tayinine uygun hale getirilerek önemini korumaktadır.¹⁷

2.3.1.1.1. Alevli AAS (FAAS)

Alevin atomlaştırıcı olarak kullanıldığı bu yöntem, kullanımı kolay hızlı ve işletim maliyeti düşük bir tekniktir ve mümkün olan her durumda diğerlerine kıyasla tercih edilir. Klasik alevli atomik absorpsiyonun duyarlılığı, alevde üretilen atomların ışık yolunda kalış sürelerinin kısa olması, atomlaştırıcıya püskürtülen çözeltinin ancak % 1 ila 10'unun aleve ulaşabilmesi ve analitin alev gazları ile seyreltilmesi gibi nedenlerle, sınırlıdır. Dolayısıyla, tayin edilecek elementin tayin sınırının altında olduğu durumlar ile sıklıkla karşılaşmaktadır. Bu durumlarda genel çözüm olarak zenginleştirme yöntemlerine başvurulur ya da daha duyarlı atomik teknikler kullanılır.¹⁸

2.3.1.1.2. Elektrotermal AAS (ETAAS)

Elektrotermal AAS yüksek duyarlılığı nedeniyle eser element tayinlerinde öncelikli yöntemlerden olmuştur. Duyarlılığının yanı sıra ETAAS tekniğinde gaz, çözelti, bulamaç, veya katı numuneler ile çalışılabilmesi önemli avantajlarındandır.¹⁸

Elektrotermal atomlaştırıcıların ilk kantitatif uygulamaları L'vov tarafından rapor edilmiştir¹⁹. Daha sonra Massman ve grubunun çalışmaları tekniğin yaygınlaşmasına katkı sağlamıştır.¹⁹ Gelişme aşamalarında genel kanı ETAAS tekniğinin Alevli-AAS'ye kıyasla girişimlerden bağımsız olduğu yönünde ise de pratikte bunun doğru olmadığı anlaşılmıştır.¹⁸

ETAAS'de atomik çizgilerin örtüşmesi dışındaki spektral girişimler zemin düzeltme yöntemleri ile önemli derecede düzeltilebilir. Analitin matriks bileşenleri ile kimyasal reaksiyon veya fiziksel etkileşimleri sonucu oluşan girişimler ise matrikse özel çözümler gerektirdiğinden ETAAS'nın en zayıf yanıdır. Göreceli olarak pahalı olması, girişimleri engellemek için analite özel metodoloji ve eğitimli personel gerektirmesi gibi nedenler, daha basit, girişimlerden bağımsız ve akış düzenekleri ile uyumlu çalışabilen Alevli AAS'de duyarlılığı arttırmaya yönelik çalışmaların yoğunlaşmasını sağlamıştır.

1980'li yıllarda Sıcaklığı stabilize edilmiş platformlu fırın (STPF) kavramının geliştirilmesi ile platform atomizasyon, ters ısıtmalı grafit tüpler, hızlı ısıtma, matriks değiştiricilerinin kullanımı, pik alan ölçümlerinin kolaylaşması ETAAS'da girişimleri azaltmış ve geniş bir matriks aralığı için yöntemin duyarlılığını ve güvenilirliğini arttırmıştır.¹⁹

2.3.1.1.3. Hidrür oluşturmali AAS (HGAAS)

Hidrür oluşturmali AAS yöntemi kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar ile çözelti içindeki analiti uçucu hidrürlerine dönüştürme esasına dayanır. Hidrür oluşturma yöntemi AAS'nin atomlaştırıcısına numune aktarma tekniği olarak 1969 yılında Holak²⁰ tarafından As tayininde kullanılmıştır. Günümüzde ise HGAAS, hidrür

oluşturan elementlerin eser düzeydeki tayinlerinde kullanılan önemli bir analitik tekniktir.²¹ Analitik amaçlı uçucu hidrür türlerinin oluşturulmasında iki farklı kimyasal buhar oluşturma yöntemi kullanılmıştır. HGAAS yönteminin ilk yıllarında kullanılan Zn/asit sisteminde asitlendirilmiş analit çözeltisine granül, tablet, toz veya bulamaç halindeki metalik çinkonun eklenmesiyle gerçekleşen reaksiyonda uçucu hidrür türleri oluşturulmuştur.²² HGAAS çalışmalarında tetrahidroborat çözeltisinin indirgeyici olarak kullanılması 1972 yılında gerçekleşmiştir ve günümüzde HGAAS çalışmalarının büyük kısmı asitlendirilmiş numune çözeltisi ile tetrahidroborat çözeltisinin karıştırılmasıyla gerçekleştirilmektedir.²³

Numune içindeki analitin yükseltgenme basamağı ve kimyasal yapısı hidrür oluşturma verimini önemli ölçüde etkilediğinden analitin aynı forma dönüştürülmesi için ön işlemler gerektirmektedir. Hidrürün salımı, atomlaştırıcıya taşınması ve atomlaştırılması sırasında da çeşitli girişimler olabilmektedir. Bunun yanı sıra sınırlı sayıda element hidrür oluşturma yöntemi ile tayin edilebilir. HGAAS ile tayin edilebilen elementler As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, In, Sn, Te, Tl'dir.²¹ Kadmiyum da tetrahidroborat ile reaksiyon sonrası uçucu türler oluşturduğundan bu gruba dahil edilebilir.

Günümüzde hidrürün atomlaştırılmasında inert gaz hidrojen difüzyon alevi, kuvars tüp atomlaştırıcılar, grafit fırın, W-sarmal atomlaştırıcılar kullanılmaktadır.

HGAAS, yüksek duyarlılık ve analitin matriksten seçici olarak ayrılarak girişimlerden bağımsız olması nedenleri ile hidrür oluşturan

elementlerin tayininde tercih edilen yöntemdir. HGAAS ile kurşun tayini diğer hidrür oluşturan elementlerden daha sonra yaygınlaşmıştır.

2.3.1.2. Plazma Teknikleri

Plazma yüksek miktarda katyon ve elektron içeren, iletken ve sıcak bir gaz karışımıdır. İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) atomik emisyon çalışmaları 1960'lı yılların başında Fassel ve grubu ile Greenfield ve grubu tarafından eş zamanlı olarak başlatılmıştır. İlk ticari ICP spektrometre 1975 yılında çıkmıştır.²⁴

Ticari ICP cihazlarında plazmanın oluşturulmasında torç adı verilen iç içe yerleştirilmiş üç adet kuvars tüp kullanılır. En dıştaki kuvars ile ortadaki tüp arasından geçen gaz dış gaz, ortadaki kuvars ile içteki kuvars tüp arasından geçen gaz destekleyici gaz ve en içteki tüp içinden geçen gaz da taşıyıcı gaz olarak isimlendirilir. Ticari cihazların tamamında argon gazı kullanılır. Dış gaz diğer gaz akışlarına kıyasla en yüksek akıdadır ve plazmanın oluşmasını, sürekliliğini ve aynı zamanda plazmanın olduğu bölgede dış kuvars tüpün soğutulmasını sağlar. Destekleyici gaz plazmanın torç ucunda pozisyonunun, plazma geometrisinin ayarlanmasında ve iç tüpün soğutulmasında, taşıyıcı gaz ise numunenin plazma merkezine aktarılmasında kullanılmaktadır.

Argon gaz akışı mevcut iken kuvars torçun uç kısmındaki sarmaldan yüksek akım geçirilmesi ile oluşturulan manyetik alana yüksek voltajlı spark argon gazına elektron ekilmesini sağlar. Manyetik alan içinde

hareket halindeki elektronlar argon atomları ile çarpışarak iyonlaşmaya neden olurlar. Ortam elektron ve iyon açısından zenginleşmiş, iyon ve elektron oluşumu süreklilik kazanmıştır. Bu enerji transferi endüktif eşleşme olarak isimlendirilir. Manyetik alan içinde hareket halindeki yüklü parçacıklar ohmik ısınmaya neden olur ve sıcaklığın uygulanan güce bağlı olarak 10000 K'ya kadar çıkması sağlanır.²⁴

2.3.1.2.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri (ICP-OES)

ICP-OES tekniğinde çalışılan numune çoğunlukla sıvıdır ve plazmaya transferinde püskürtücü kullanılır. Bunun yanı sıra katı ve gaz numunelerle de çalışılabilmektedir.¹⁸ Cihaz tasarımlarına göre ardışık ve eşzamanlı ICP-OES olarak sınıflandırılmaktadır. Son zamanlarda multielement özellikleri ve daha kolay zemin düzeltme yapılabilmesine olanak sağladığı için eşzamanlı (simultane) spektrometreler tercih edilmektedir.

Yüksek plazma sıcaklığı çok sayıda elementin atomik ve iyonik bantlarında emisyon yapmasına yeterli enerji sağladığından karmaşık emisyon spektrumları gözlenmekte ve spektral girişim daha olası hale gelmektedir. Spektral girişimlerin minimize edilmesi yüksek çözünürlüklü monokromatör kullanımını zorunlu kılmaktadır.¹⁸

Plazma spektrometri refrakter elementlerin tayininde AA spektrometriye kıyasla daha duyarlıdır. ICP-OES ve FAAS benzer

duyarlılıkta olmasına rağmen özellikle refrakter elementlerin tayinleri, multielement tayin yeteneği ve geniş dinamik aralığı ile ICP-OES FAAS'ye üstünlük sağlamaktadır. Buna karşılık işletim maliyetinin yüksek olması cihazın pahalı olması ve daha deneyimli kullanıcı gerektirmesi ICP-OES tekniğinin dezavantajlarıdır.

2.3.1.2.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS)

ICP-MS güçlü bir iyon kaynağı olan plazma ile duyarlı ve seçici bir detektör olan kütle detektörünü birleştiren bir tekniktir. Duyarlılığı bir çok element için ETAAS ile benzer seviyelerde olmakla birlikte, refrakter elementlerin tayininde AAS tekniklerine üstünlük sağlar. Multielement tayin özelliği, basit spektrum ve düşük zemin sinyali, düşük teşhis sınırı yüksek kesinlik, geniş dinamik aralık ve izotopik tayin özellikleri ile analitik uygulamalarda önem kazanmıştır.

2.4. Zenginleştirme Çalışmaları

Yüksek seçicilik ve duyarlı analitik yöntemlerin geliştirilmesinde önemli gelişmeler sağlanmasına rağmen analitik kimyacılar gittikçe artan sayıda ve kompleks matrisler ile karşılaşmaktadır. Buna ek olarak daha düşük tayin sınırlarına gerek duyulmaktadır. Bu nedenlerle analitin matristen ayrılması ve zenginleştirilmesi basamaklarına hala gerek duyulmaktadır. Zenginleştirme amacı ile kullanılan kimyasal yöntemler çoğu zaman aynı zamanda analitin seçici olarak matristen ayrılmasını da sağlar.¹⁸

Eser element analizinde zenginleştirme yöntemlerinin sağladığı avantajlar aşağıda verilmiştir.²⁵

- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- Eser elementler uygun matrikse alındığından, matriksten gelebilecek girişimler giderilir. Böylece, zemin sinyali azalarak yöntemin duyarlılığı ve seçiciliğı artar.
- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğı için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- Tayin edilmek istenen element zenginleştirildikten sonra ayırma işlemi ile bilinen bir matriks ortamına alındığı için standartlar ile numune ortamını benzeştirmek kolaylaşır.

Temelde zenginleştirme yöntemleri hat-dışı (off-line) veya hat-üstü (on-line) sistemler olarak kullanılır.²⁶ On-line düzenekler otomasyona uygun olmaları nedeniyle kesinlik ve doğruluğun önemli derecede iyileştirilmesi ile ön plana çıkar.^{27,28} Off-line zenginleştirme yöntemleri ise yüksek zenginleştirme faktörü gerektiğinde tercih edilir. Fakat bu yöntemde göreceli olarak yüksek miktarlarda numune ve kimyasal kullanıldığından kontaminasyon riski mevcuttur.

Kurşunun zenginleştirilmesinde bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; elektrokimyasal zenginleştirme, ortak çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı-sıvı ekstraksiyon ve atom tuzakları başlıkları altında toplanabilir. Ölçüm yerinde zenginleştirme sağlayan elektrokimyasal biriktirme ve Atom tuzakları zenginleştirme çalışmalarında önemli yer tutmaktadır. Sunulan bu çalışmada eser düzeyde kurşun tayini için katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu nedenle, bu bölümde kurşunun zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemler detaylı olarak açıklanacaktır.

2.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Sıklıkla kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinden biri karışmayan iki çözücü kullanımıdır. Çözücü ile ekstraksiyon işlemleri Nernst dağılımı kanununa göre çalışır ve çözünen türün birbiri ile karışmayan organik ve sulu çözücüdeki derişimleri dağılım oranı cinsinden ifade edilir.

$$D = C_{A0}/C_A$$

Burada C_{A0} ve C_A çözünen türün sırasıyla organik ve sulu fazdaki derişimlerini göstermektedir.

Bir analitin sulu çözeltiden ekstraksiyonu için temel şart yüksüz olması veya iyon çifti oluşturarak bir bütünün yüklü kısmını oluşturmasıdır. Nötrallik analitin su ile elektrostatik etkileşimlerini azaltarak sulu ortamdaki çözünürlüğünü azaltır. Düşük polaritede veya polar olmayan organik çözücüye geçiş, türlerin hidratlanmamış olduğu durumlarda veya analite koordine olmuş su moleküllerinin hidrofobik koordinasyon gruplarıyla yer değıştirmesi durumunda gerçekleşir. Bu gereklilikleri sağlayan üç tip kimyasal bileşik vardır.²⁶

- Kovalent, nötral moleküller
- Yüksüz metal şelatları
- İyon çiftleri

Metallerin sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinde en önemli deneysel parametreler organik çözücü seçimi ve sulu çözeltinin pH'sıdır. Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinin dışında göreceli olarak yeni sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

2.4.1.1. Bulutlanma Noktası ile Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Zenginleştirme işlemi olarak bulutlanma noktası kullanılan yöntemlerde bir çok yüzey aktif madde kullanılmaktadır. Yüzey aktif maddeler derişime bağılı olarak agrege olur ve misel oluştururlar. Bu koşul yüzey aktif maddenin spesifik bir derişiminde gerçekleşir ve kritik misel derişimi (CMC) olarak isimlendirilir. Misel oluştuğunda metalleri de içeren çeşitli türler ile bir araya gelerek etkileşir. Bu yöntem, inorganik ve organik türlerin zenginleştirilmesinde kullanılır. İlk aşama tek faz ile başlar. Analit ve misel oluşturacak derişimde yüzey aktif madde içeren çözelti spesifik bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında (bulutlanma sıcaklığı, CPT) faz ayrımı gerçekleşir²⁹. Fazlardan bir tanesi küçük hacimde ve yüksek derişimde yüzey aktif madde içerirken diğer faz CMC derişimine yakın bir yüzey aktif madde derişimindedir. Kompleks halindeki metal türleri yüksek derişimdeki yüzey aktif madde fazındadır.³⁰ Bulutlanma noktası ile zenginleştirme klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile kıyaslandığında yüksek duyarlılık, toksik olmayan ve az miktarlarda kimyasal kullanımı gibi avantajlar sağlar.^{29,31,32} Sanz-Medel ve grubu misel sistemleri ile ilgili inceleme yazısı yayınlamıştır.³³

2.4.1.2. Sıvı Membranlar ile Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Sıvı membranlar (SM) organik ve inorganik türlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır.³⁴ Sıvı membran sistemi hidrofobik bir destek yüzeyine organik çözücü (n-undekan, di-n-hekzil eter, n-oktil fosfat) emdirilmesiyle oluşturulmuş bir destek yüzeyi (genellikle PTFE) ve bu yüzeyin her iki tarafında sulu faz olmak üzere 3 fazdan oluşur. Metallerin nötral şelatları, gözenekleri organik solvent ile doldurulmuş membran tarafından özütlenirler. Şelat oluşturma işlemi şelatlayıcı molekülün analit çözeltisine veya membrana emdirilen organik çözücüye ilavesi ile gerçekleştirilebilir. Bu yöntemin en önemli özelliği yüksek seçicilik, yüksek zenginleştirme faktörü ve on-line tekniklere uyumlu olmasıdır. Kurşunun sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri ile zenginleştirme çalışmalarına örnekler Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Kurşunun sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesine ait çalışmalar

Analit	Numune	Sıvı-sıvı ekstraksiyon	Zengin. faktörü	Ölçüm tekniği	Kaynak
Cd, Cu, Pb	İrmak suyu	Sıvı membran	<200	ETAAS/FAAS	35
Pb	İdrar	Sıvı membran	>200	FAAS	36
Cd, Cu, Pb	Doğal su	Sıvı membran	100-3000	ETAAS/FAAS	37
Ag, Au, Cd, Cu, Pb	İrmak suyu, deniz suyu	Bulutlanma noktası	120 (Pb)	ICP-MS	38
Pb	Saliva	Bulutlanma noktası	8	FAAS	39
Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	Deniz suyu	Geleneksel sıvı-sıvı	72	ICP-MS	40

2.4.2. Çökelek Oluşturma

Çökelek oluşturma iyonların zenginleştirilmesi ve ayrılmasında kullanılan eski tekniklerden bir tanesidir. Çöktürme işleminin seçiciliği, ortak çökelek oluşumunun minimize edilmesi ile mümkündür ve bu amaca uygun çöktürücü arayışları halen devam etmektedir. Fakat, eser element tayinleri için kullanılan bir çok çöktürücünün çözünürlüğü $\mu\text{g/g}$ veya daha düşük düzeylerdeki analit derişimleri için oldukça yüksektir. Bu nedenle kantitatif çöktürme ancak ortak çöktürücü ilavesi ile başarılabilir. Ortak çöktürücü analit iyonlarının çökelek oluşturma verimliliği artırmaktadır.²⁶

Ortak çöktürücü ile zenginleştirme çözünmeyen bileşiklerin oluşumu ile gerçekleşir. Tayin edilmek istenen metallerin çok düşük derişimlerde olduğu numunelerde direkt çöktürmenin mümkün olmamasından dolayı ortak çöktürme gerçekleştirilmektedir. Ortak çöktürme metalin çökelti yüzeyine adsorpsiyonu veya çökeltiye katkılanması ile ilgilidir⁴¹. İnorganik veya organik bileşikler çöktürme ajanı olarak kullanılmaktadır. Fakat, inorganik bileşiklerin kullanılmasında, metalin birlikte-çökmesini engelleyen farklı kolloidal yapılar oluşabilir. Örneğin; $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Hf}(\text{OH})_4$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ oluşumu ortak-çökmeyi engellemektedir⁴¹. Bu nedenle, 8-hidroksikinolin, amonyum ditiyokarbamatpirolidin, amonyum sikloheksilditiyokarbamat ve kinoldik asit gibi organik reaktifler ortak-çöktürme için daha çok tercih edilmektedir.²⁶

Uygun çöktürme ajanı seçilip çözünmeyen bileşik oluştuktan sonra, bıraktırma işlemi uygulanır. Bıraktırma işlemi yeterli miktarda HCl , HNO_3 , izobütil metil keton gibi çözeltiler kullanarak gerçekleştirilir. Tablo

2.'de kurşunun çöktürme ve birlikte-çöktürme ile gerçekleştirilen matriksten ayırma ve zenginleştirme çalışmalarına örnekler verilmiştir.

Tablo 2. Kurşunun çöktürme ve ortak çöktürme ile matriksten ayrılması ve zenginleştirilme çalışmalarına örnekler

Analit	Numune	Çöktürücü ajan	Zengin. faktörü	Ölçüm tekniği	Kaynak
Cd, Ni, Pb	Doğal su toprak	DDTC-Cu(II) ile ortak çöktürme	45(Pb)	FAAS	43
Cu, Ni, Pb, Zn	Su ve gübre	Çöktürme (NaOH)	140	FAAS	44
Bi, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Dializ konsantresi (DK), deniz suyu(DS)	DDTC-Co(II) ile ortak çöktürme	75 (DK) 225 (DS)	FAAS	45
Cd, Cu, Pb	Deniz suyu	Mg(OH) ₂ ile ortak çöktürme	40-90	ICP-MS	46

Tablo 2'de de görüldüğü gibi kurşun ortak çöktürme veya çöktürme temel alınarak yüksek zenginleştirme faktörü ile de tayin edilebilmiştir. Bu işlemde pH en önemli faktörlerdendir; çünkü, çöktürme ajanlarının seçiciliği pH'ya bağlıdır. Hidroksitleri halinde çökmesi nedeni ile bir çok metalin bu yöntem ile tayini çok güçtür.²⁶

2.4.3. Elektrokimyasal Zenginleştirme

Bu zenginleştirme yöntemi elektroliz prensiplerine dayanmaktadır. Elektrokimyasal hücreler iki veya üç elektrotlu sistemler olmak üzere iki temel konfigürasyonda olabilirler. Birinci konfigürasyonda elektrotlardan biri çalışma diğeri karşıt elektrotudur ve çalışma elektrodunda genellikle indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilirken karşıt elektrot elektron kaynağı olarak görev yapmaktadır. Diğer konfigürasyonda ise bu iki elektroda ek olarak bir referans elektrot daha vardır. Referans elektrot elektrolitik biriktirmenin seçiciliğini artırmaktadır.⁴⁷

Elektrokimyasal zenginleştirme çalışmalarında inert materyaller oldukları için platin ve grafit elektrot olarak tercih edilirler.⁴⁷

Bu yöntemin en önemli avantajları; yüksek önzenginleştirme faktörü, basit olması, az numune miktarının yeterli olması ve yüksek seçiciliktir. Diğer taraftan, asidik ortamda yüksek negatif potansiyel uygulandığında çalışma elektrodunun yüzeyinde hidrojen iyonunun indirgenmesiyle hidrojen gazı oluşmaktadır. H₂ gazı oluşumunu engellemek için yöntemde pH kontrolü gereklidir. Ayrıca, asidik elektrokimyasal hücre ortamları elektrotun kullanım süresini kısaltmaktadır.

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 yanısıra, sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.²⁶

Analit olarak kurşun elementini içeren çeşitli matrislerde elektrokimyasal zenginleştirme çalışmalarına örnekler Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Kurşunun elektrokimyasal zenginleştirme çalışmalarına örnekler

Analit	Numune	Zengin. faktörü	Ölçüm teknîği	Kaynak
Pb	Doğal su	25	ETAAS	47
Cd, Pb	Yer altı suyu, Çeşme suyu	>200	FAAS	48
Cd, Cr (VI), Cr ³⁺ , Pb Cu, Ni,	Deniz suyu	22(Pb)	ETAAS	49

2.4.4. Katı-Faz Ekstraksiyon

Katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi en çok kullanılan zenginleştirme yöntemlerindendir. Katı faz ekstraksiyon yöntemi iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta sorbent olarak kullanılan katı madde üzerinde metaller tutturulur, ikinci basamakta ise bıraktırma işlemi yapılarak sorbentten metal uzaklaştırılır ve tayin edilir. Cave ve grubu⁵⁰ sentetik iyon değiştirici/adsorpsiyon reçinelerini (şelat oluşturan reçineler, fulleren, zeolit) ve biyolojik substratları katı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan en önemli materyaller olarak sınıflandırmıştır. Katı bir materyalin sorbent olarak kullanılması yüksek hız ve zenginleştirme faktörü, kullanılan düzeneklerin basit olması gibi avantajlar sağlamaktadır.²⁶

2.4.4.1. Sentetik Reçineler ile Katı-Sıvı Ekstraksiyon

İyon değiştiriciler metallerin zenginleştirilmesinde en sık kullanılan reçine tipleridir Bu reçineler çeşitli monomerlerin çapraz

bağlanarak polimerleştirilmesiyle oluşturulur; yüzey alanlarının büyük olması nedeni ile yüksek miktarda metal tutma kapasitesine sahiptir. İyon değiştirme tekniği, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların temasta bulunduğu çözelti ile içindeki aynı cinsten yüklü (pozitif iyonların pozitif

iyonlarla, negatif iyonların negatif iyonlarla) başka iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirmesi özelliğine dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı, doğal veya sentetik, inorganik ve organik maddelerdir. İnorganik maddeler çok eskiden beri bilinen killer ve zeolitlerdir. Organik iyon değiştiriciler ise 1937'den beri kullanılmakta olan, yapılarında çok sayıda iyonik fonksiyonel grupların olduğu, çaprazbağlı, yüksek moleküler ağırlıklı polimerik maddelerdir.

Polimerik iyon değiştiriciler yapılarına katkılanmış fonksiyonel gruplara bağlı olarak katyonik ve anyonik iyon değiştiriciler olarak ikiye ayrılır. Katyon değiştiriciler yapılarında $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ gibi fonksiyonel gruplar içerirler ve metallerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılırlar. Anyon değiştiriciler ise $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$ gibi fonksiyonel gruplar içerir.²⁶

İyon değiştirici seçiminde, fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır.⁵¹

Tablo 4'te katı-faz ekstraksiyon kullanarak yapılan çalışmalara örnekler verilmiştir. Tablo 4'te görüldüğü gibi çeşitli reçineler eser düzeyde kurşun tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Ancak, her reçinenin zenginleştirme faktörü birbirinden farklıdır; yani farklı reçineler kullanılarak tayin sınırı iyileştirilebilir. Bu nedenle katı-faz ekstraksiyonunda kullanılmak amacı ile daha yüksek kapasiteli reçine sentezleri ilgi çeken araştırma konularındandır.

Tablo 4. Kurşunun katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirme çalışmalarına örnekler

Analit	Numune	Reçine	Zengin.	Ölçüm	Kaynak
--------	--------	--------	---------	-------	--------

			faktörü	teknîği	
Cd, Cu, Pb	Deniz suyu ırmak suyu	Makrosiklik materyal	11(Pb)	ETAAS	52
Bi, Pb	Alaşıım	Aktif Karbon	12	ETAAS	53
Ag, Be, Bi, Cd, Cu, Ga, In, Mn, Pb	Deniz suyu	Ditiyocarbamat tutturulmuş şelatlayıcı reçine	200	ICP- MS	54
Cd, Cu, Ni Pb, Zn	Nehir suyu	Katyon değiştirci	30	IC- PMS	55
Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Nehir suyu deniz suyu eustarine water	Şelatlayıcı 8- hidroksikinolin	40-80	ICP- MS	56
Cd, N, Pb	Maden suyu çeşme suyu deniz suyu	Fuleren (C ₆₀)	149(Pb)	ETAAS	57
Pb	Deniz suyu çeşme suyu toprak	Stiren- divinilbenzen	13-25	FAAS	51
Ag, Mn, Pb, V	Deniz suyu	Modifiye silika jel	40	ETAAS	58
Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb,	İçme suyu	Aktif karbon	100	FAAS	58
Cd, Co, Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ , Ni, Pb	Farmasötik maddeler	İmmünodiasetik asit etil selüloz veya dietilaminoetil selüloz	10	ETAAS	60
Cd, Co, Ni, Pb, V	Maden suyu	Sulfoksim selüloz	20-25	ETAAS	61

Devam ediyor

Tablo 4 (devamı)

Al, Cd, Co Cu, Mn, Mo, Ni, Pb,	Deniz suyu	İmmünodiasetik asit şelatlayıcı	1.9-7	IC- PMS	62
--------------------------------------	------------	------------------------------------	-------	------------	----

U, V, Zn					
Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb	Atık su	Amberlite XAD-4	1-50	FAAS	63
Pb	Biyolojik madde	Amberlite XAD-2,P-cresol	27	FAAS	64
Bi, Cd, Cu, Hg, In, Pb, Tl	Biyolojik madde	C18 emdirilmiş Silika-jel	5-61	IC-PMS	65
Pb	Doğal su	Cellex P	47-197	FAAS	66
Cd, Cu, Fe, Pb, Zn	Evsel atık	Maya, sachoromeyces cerevisiae	125(Pb)	FAAS	67

Katı-sıvı faz ekstraksiyon işleminin basit, ucuz olması, matriks kaynaklı girişimleri engellenmesi ve yüksek zenginleştirme faktörü gibi avantajları vardır. Ayrıca, bu yöntemin akış yöntemlerine uyarlanabilirliği ve otomasyona uygunluğu bir diğer önemli avantajıdır. Katı-sıvı faz ekstraksiyonunda sorbent olarak kullanılan katı ile çözeltideki metal iyonları iyon değişirme ve/veya adsorpsiyon mekanizması ile etkileşir.

Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorblanan madde ile, katı yüzey arasında uzun fakat zayıf olan van der waals bağları, dipol-dipol etkileşimleri ve hidrojen bağ oluşumu etkili mekanizmadır. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise, adsorblanan madde ile yüzey arasında bir kimyasal bağ oluşur.⁶⁸

Adsorpsiyon işleminde adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplanan türün elektriksel yükü, polaritesi, iyon ve molekül çapları önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri, adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir.⁶⁸

Şelatlayıcı reçineler, katı destek yüzeylerine şelatlayıcı fonksiyonel grupların katkılanmasıyla hazırlanır. Çeşitli şelatlayıcı gruplar olmasına rağmen, iminodiasetik asit, metakrilik asit ve selüloz en sık kullanılan fonksiyonel gruplardır. Şelatlayıcı grup içeren reçinelerin en önemli avantajı seçici olmalarıdır.⁶⁹ Metallerin şelatlayıcı reçineler ile zenginleştirilmesi ile ilgili geniş bir derleme Garg ve grubu tarafından yayınlanmıştır.⁶⁹

Metallerin zenginleştirilmesinde kullanılan sentetik materyallerden önemli bir tanesi de fullerenlerdir (C_{60}).²⁶ Yüzey alanlarının yüksek olması dolayısıyla oldukça yüksek zenginleştirme faktörlerine ulaşabilmektedir. Fulleren genel olarak aktif karbon ve silika jelden daha verimli bir zenginleştirme materyali olarak görülmektedir.⁷⁰ Bu özelliklerine rağmen literatürde fulleren kullanarak metal zenginleştirme çalışmaları az sayıdadır.

Günümüzde zenginleştirme çalışmalarında önem kazanmakta olan diğer bir materyal ise zeolitlerdir. Zeolitler doğal yollardan elde edilebildikleri gibi sentetik olarak da hazırlanabilmektedir.²⁶ Zeolitler üç boyutlu yapılarında negatif yük içerdiklerinden katyon değiştirici olarak davranırlar.

2.4.4.2. Biyolojik Substratlar ile Katı-Sıvı Ekstraksiyon

Bakteri, yosun, maya ve mantar gibi mikroorganizmalar metalleri biyosorpsiyon mekanizmasıyla sulu ortamlardan toplayabilirler.⁷¹ Bu işlem hücre zarında gerçekleştiğinde herhangi bir biyolojik aktivite söz konusu olmadığından işlem adsorpsiyon mekanizması ile çalışmaktadır.

Diğer taraftan canlı hücreler kullanıldığında, metalik türler önce hücre zarında adsorblanır, daha sonra zarı geçerek hücre yapısına dahil olurlar.⁷² Metal türlerinin mikroorganizmalar ile zenginleştirilmesi sırasında hücre zarında çökelek oluşturma, şelat oluşturma, iyon değiştirme gibi kimyasal reaksiyonların gerçekleştiğine dair yayınlar mevcuttur.⁷³

2.4.5. Atom Tuzakları Kullanarak Zenginleştirme

Atom tuzakları analitin ölçüm yerinde ve çoğu zaman herhangi bir kimyasal muamele edilmesi gerektirmeden gerçekleştirilen zenginleştirme işlemleridir. İlk basamakta analit atomlaştırıcı yüzeyinde veya atomlaştırıcıya yakın bir yüzeyde biriktirilir. Biriktirme işleminin tamamlanmasından sonra revolatilizasyon/atomlaştırma işlemi gerçekleştirilir. Biriktirilen türlerin hepsinin bir anda atomlaştırılmasıyla optik yolda atom popülasyonu artırıldığından duyarlılık artışı sağlanır. Zenginleştirmenin ölçüm yerinde yapılması ve ön işlem gerektirmemesi kontaminasyon riskini azalttığı gibi ölçümlerin hızlı ve kolay bir şekilde yapılmasına olanak sağlamaktadır.

Kimyasal buhar oluşturan elementlerin tayininde ölçüm yerinde tuzaklama çalışmalarında tuzak yüzeyi olarak grafit tüp kullanımı yaygındır. Kimyasal buhar formundaki analit türlerinin grafit tüp yüzeyinde zenginleştirilmesi ve atomlaştırılması ilk defa Drasch⁷⁴ tarafından açıklanmıştır. Kimyasal buhar oluşturma ile matriksten seçici olarak ayrılmış analit uygun tuzak sıcaklığına ısıtılmış grafit tüp yüzeyinde belirli bir süre tuzaklandıktan sonra atomlaştırılarak atomik sinyal okunmaktadır. Bu yöntem ile kurşun tayinine⁷⁵⁶⁻⁷⁹ yönelik birçok çalışma Matusiewicz ve Sturgeon tarafından derlenmiştir.⁸⁰

Kurşun tayininde tuzak yüzeyi olarak kuvars⁸¹⁻⁸⁴ ve metal⁸⁵ yüzeylerin kullanıldığı çalışmalar ise yakın zamanda Ataman⁸⁶ tarafından detaylı şekilde açıklanmıştır.

2.5. Katı-Faz Ekstraksiyon ile Zenginleştirmede Kullanılan Hidrojellerin Genel Özellikleri

Sunulan bu çalışmada iyon değiştirici reçine olarak pH duyarlı akrilat bazlı bir hidrojel kullanıldığından bu bölümde hidrojeller hakkında genel bilgi verilmesi uygun bulunmuştur.

Hidrofilik çapraz-bağlı yapılar içeren ve sulu ortamda yüksek şişme kapasitesine sahip polimerik yapılara hidrojel denir. Hidrojeller üç boyutlu, hidrofilik çapraz bağlı gözenekli yapıda polimerlerdir ve çapraz bağlarından dolayı çözünmezler. Hidrojeller, çeşitli ortam koşullarında (pH, sıcaklık, çözelti derişimi, çözücü, ışık, UV radyasyonu, elektrik alan değişimi, manyetik alan değişimi) şişerek yada büzüşerek tepki verir ve ortam koşullarına duyarlılıkları açısından çeşitli sınıflara ayrılırlar.

Hidrojellerin en önemli bölümünü pH duyarlı hidrojeller oluşturmaktadır. Bunlar pH'ya bağlı olarak şişme ya da büzölme davranışının gözleendiği iyonik ağ yapılarıdır. Bu iyonik ağ şeklindeki yapılar zincirlerine takılı hem asidik hem de bazik gruplar içerir. Uygun pH ve iyonik güce sahip sulu ortamda bu gruplar iyonlaşarak sabit bir elektriksel yük (negatif ya da pozitif) oluştururlar ve bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini

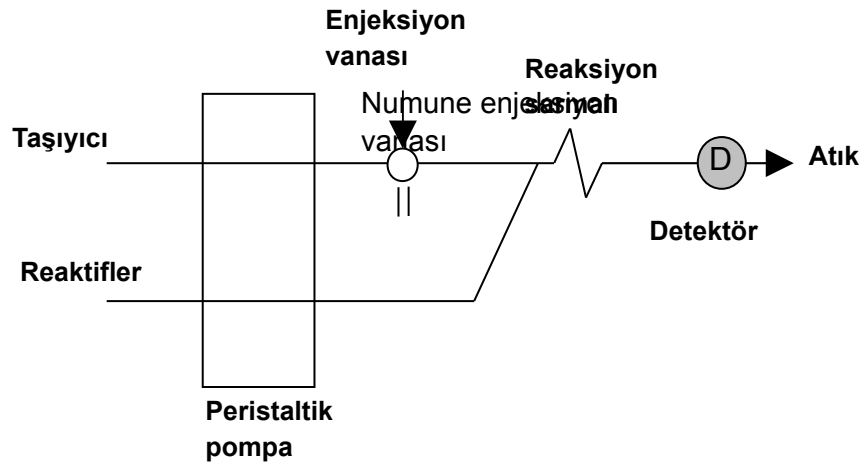
itmesi sonucunda ağ yapıya çözücü girişi artarak (su) yapı şişer. Hidrojeller, bu özellikleri nedeniyle metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılması, moleküler ayırma sistemleri, biyosensörler için membran, ilaç ve diğer maddelerin kontrollü salım sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar.

Metallerin sulu ortamlardan ayrılmasında çeşitli hidrojeller kullanılmıştır. Poli(3-hidroksi-4-asetilfenil metakrilat) kullanılarak Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , ve Cr^{2+} sulu ortamdaki uzaklaştırılmıştır.⁸⁷ Bir başka hidrojel olan poli(akrilamid-ko-maleik asit) kullanılarak Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , ve Zn^{2+} tutularak sulu ortamdaki uzaklaştırılmıştır.⁸⁸ Şişme ve büzülme özellikleri sayesinde istenen metal kısa sürede sulu ortamdan uzaklaştırılabilmektedir. Oldukça ucuz materyaller olmalarından dolayı metal ekstraksiyonunda hidrojeller tercih edilmektedir.

Sunulan bu çalışmada bir hidrojel türü polimer olan poli(2-hidroksietil metil akrilat-ko-akrilik asit-amonyum akrilat) (poli(HEMA-ko-AA-NH₄Ac olarak kısaltılmıştır)) kurşununun zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Adı geçen polimer, Yarım kaya ve Basan tarafından sentezlenip karakterize edilmiştir.⁸⁹⁻⁹¹ Daha sonra, bu polimer “Sulu Ortamlardan Cu^{2+} ’nın Uzaklaştırılması ve Spektrometrik Yöntemle Tayini” başlıklı tez çalışmasında kullanılmıştır.⁹¹

2.6. Akışa Enjeksiyon Analiz(FIA) Sistemleri

Akışa enjeksiyon analiz yöntemi, bu günkü kullanım şekli ile Ruzicka ve Hansen tarafından 70'li yılların ortalarında geliştirmiştir.⁹² Şekil 1'de akışa enjeksiyon analizlerinde kullanılan düzeneklerin en basit olanı gösterilmektedir.



Şekil 1. Akışa Enjeksiyon Sisteminin Temel Düzenegi.

Akış düzenekleri de atomik teknikler ile analitin matriksten ayırması ve zenginleştirilmesi amacıyla kullanılırlar.²⁵ Bu amaçla alevli AAS ve plazma spektrometrisi ETAAS ye kıyasla hat üstü çalışmalara

daha uygun olduğundan tercih edilirler. Alevli AAS ve ICP emisyon spektrometriler FIA düzenekleri ile birlikte kullanıldığında püskürtücünün çekiş hızı ile elüent akış hızının uyumlu olması gerekmektedir. Alevli AAS ile çalışıldığında püskürtücünün emiş hızı tipik olara 4-10 mL min⁻¹ arasında iken elüasyon işleminin optimum akış bu hızları 1-2 mL min⁻¹ olabilmektedir. ICP emisyon spektrometrilerinde püskürtücünün emiş hızı ile optimum elüasyon hızı daha uyumludur.

Doğası gereği FIA ile hat üstü ayırımlar her zaman kolon kullanımına dayanmaktadır. FIA-kolon sisteminin zenginleştirme amacı ile alevli AAS ile eşleştirilmesi ilk defa 1983'te Olsen ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir⁹³. Tekniğin kullanımı diğer ayırma-zenginleştirme yöntemlerine göre oldukça basit ve deneysel koşullardan daha az etkilenmektedir (robust). Önemli bir avantajı da sorbent kompleks oluşumunda kimyasallar ve yıkama çözeltilerinde seçeneklerinin daha zengin olmasıdır. Buna rağmen uygun FIA kolunu hazırlarken unutulmaması gereken bazı noktalar mevcuttur.

- a) Doldurulmuş kolonlar geometrilerine, boyutlarına bağlı olarak geri basınç oluşturabilmektedir. Kullanılacak pompaların geri basıncı karşılayacak özelliklerde olması gereklidir.
- b) Kolonun her yıkama sonrası zenginleştirme-ayırma koşullarına uygun hale gelmesi – şartlandırılması gereklidir.
- c) İşlem, numunenin yüklenmesi ve geri alınması olmak üzere iki basamaktan oluşur. Bu sırada akan sıvının kompozisyonunda önemli değişiklikler olduğu ve bunun bazı detektörlerde sorun yaratabileceği unutulmamalıdır.

2.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban üzerinde biriken madde derişimi ve çözültide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Çözültüler için derişim kütle birimleri olarak verilir. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır (Tablo 5).

Tablo 5. Sorbent kapasitesinin hesaplanmasında kullanılan izotermi denklemleri

İzotermi	Sorbent Kapasitesi	Doğrusal Denklemi
Langmuir	$q_e = K_F b C_e / 1 + b C_e$	$C_e / q_e = C_e / K_F + 1 / b K_F$
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	$\log(q_e) = \log(K_F) + 1/n \log(C_e)$

C_e : dengedeki metal iyonu derişimi (mmol/L)

q_e : sorbent tarafından tutunan metal iyon derişimi (mmol/g)

K_F : sorbentin maksimum tutma kapasitesi

n: Freundlich sabiti

b: Langmuir sabiti

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya "adsorpsiyon izotermi" denir. Bir başka ifade ile adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerinde adsorplanan maddenin dengedeki yüzey derişimini, çözültiden adsorplanan madde derişiminin fonksiyonu olarak açıklar. Adsorpsiyon izotermi ile bulunması ile adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi elde edilir. En yaygın olarak kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir.⁹⁴

Langmuir izotermi: 1918 yılında geliştirilmiş ilk adsorpsiyon izotermi olan Langmuir izotermi adsorbant yüzeyinde sadece tek tabaka oluşmasına ve adsorpsiyon enerjisinin adsorban yüzeyinden bağımsız

olması varsayımına dayanır. Bu izoterm modeli birçok önemli varsayımı içermektedir. Bunlar;

- 1- Bütün moleküller adsorban yüzeyinin belirli yerlerinden adsorplanırlar.
- 2- Adsorban yüzeyinde her aktif noktaya sadece bir molekül adsorplanabilir.
- 3- Adsorban yüzeydeki tüm aktif noktalar adsorblanan madde moleküllerine karşı eşit çekim uygular ve tüm aktif noktalardaki adsorpsiyon enerjisi aynıdır.
- 4- Adsorbe olmuş molekül komşu molekülle etkileşmez.
- 5- Dengeye ulaşıldığında, adsorpsiyon kinetiği ile desorpsiyon kinetiği eşit olmaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorblanan madde derişimi ile birlikte doğrusal artar. Doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmaktadır ve yüzeye adsorplanan madde miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorblanan türün derişimi ve yüzeyde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı da yüzeyde adsorplanan molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Adsorplanan madde miktarı ile çözeltideki denge derişimi arasındaki ilişki Tablo 5'te gösterilmiştir. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamada kullanılmaktadır.

Freundlich izotermi: Bu izoterme göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur. Yani adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir.

Tablo 5'te görülen $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar

sıfıra yakın olur. Freundlich izotermi, birden fazla bileşenli veya seyreltik çözeltilerdeki adsorbsiyon olayına, Langmuire göre daha uygundur.

Bir adsorpsiyonun hangi izoterm ile daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerinde uygulanabilir. Determinasyon katsayısının (R^2) 1'e yakın olması prosesin, izoterm ile uyumunun daha iyi olduğunu göstermektedir.⁹⁵

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Akrilat Bazlı pH-Duyarlı Polimerin Sentezi

pH-duyarlı akrilat-bazlı poli(HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) polimeri radikal kopolimerizasyon tekniği ile 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), iyonlaşabilen bir monomer olan akrilik asit (AA), akrilik asitin amonyum hidroksit ile nötürleştirilmesi ile elde edilen amonyum akrilat ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), varlığında, redoks başlatıcı çift olan Na₂S₂O₈/Na₂S₂O₅ kullanılarak sentezlenmiştir.⁹⁰⁻⁹² Çapraz bağlı polimerik yapılar hazırlanırken, 1.250 mL HEMA, 0.375 mL AA ve 0.125

mL EGDMA bir deney tüpüne konulmuş ve tüp karıştırıcısında iyice karıştırılmıştır. 15 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve 15 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 2.0 mL amonyum hidroksit içerisinde çözüldükten sonra monomer karışımına eklenmiştir. Elde edilen son karışım tüp karıştırıcısında iyice karıştırılmış ve oda sıcaklığında polimerleşmeye bırakılmıştır. Böylece, karışım içerisindeki AA kısmen nötürleştirilerek amonyum akrilata dönüştürülmüştür. Polimerizasyonun hızla gerçekleştiği ve 10 dakika içerisinde karışımın katılaştığı gözlenmiştir. Polimerizasyon işleminin tam olarak gerçekleşebilmesi için karışım ağzı kapalı deney tüpünün içerisinde bir gün boyunca, oda sıcaklığında bekletilmiştir. Polimerizasyon sonrasında, elde edilen silindirik yapı saf suda yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işleminden sonra, silindirik yapı, kalınlıkları 1.6-3.0 mm olacak şekilde kesilmiş, elde edilen diskler dört parçaya bölünerek, etüvde kurutmaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi, 37 °C'de yapılmıştır. Polimerler, kurutma işlemi tamamlandıktan sonra, öğütülmüş ve 140-180 μm eleklerden geçirilerek 140-180 μm boyut aralığındaki polimer elde edilmiştir.

3.2. Akrilat-Bazlı pH-Duyarlı Polimerin Karakterizasyonu

Sentezlenen polimerden 2 mg tartılıp 100 mg KBr ile karıştırılarak, tablet halinde basılmış ve 4000 cm^{-1} -400 cm^{-1} aralığında FTIR Spektrumu alınmıştır. Polimerin karakterizasyonuna yönelik detaylı bilgiler daha önce Yarımkaya ve Basan'ın çalışmalarında mevcuttur.⁸⁹⁻⁹¹

3.3. Cihazlar

Kurşun tayinleri 5 cm alev başlıklı ATI-UNICAM 939 atomik absorpsiyon spektrometre ile hava-asetilen alevinde yapıldı. UNICAM data

kodlu Pb oyuk katot lambası ile 10 mA'de, 217.0 nm dalga boyunda ve 0.5 nm spektral bant genişliğinde çalışıldı. Zemin sinyali D₂ zemin düzeltme yöntemi ile yapıldı.

Baç yönteminde tutma ve bıraktırma çalışmalarında çözelti ile sorbenti karıştırmak için MK318 Nüve karıştırıcısı kullanıldı. Hazırlanan fosfat tamponunun pH'sı Orion 720 A pH metre ile ayarlandı.

Akış yönteminde Omnifit (25 x 3 mm) kolon 20 mg sorbent doldurularak kullanıldı. Numune kolondan ALI TEA VS-3 midi pump peristaltik pompa yardımıyla geçirildi. Tampon çözeltisi, 0.2 M fosfat, ve eluent Gilson minipuls 3 peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiştir. Akış yönteminde kullanılan düzenek Şekil 2'de gösterilmiştir.

Polimerin öğütülmesinde (IKA-WERKE A11 basic) öğütücü kullanıldı. Öğütülen polimer 140-180 µm gözenek büyüklüğü olan elekten (Analysensieb ISO 3310-1) geçirilerek elek altında biriktirilen polimer zenginleştirme çalışmalarında kullanıldı.

3.4. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Tüm çözeltilerin hazırlanmasında 18 MΩ.cm (Milli-Q Water Purification System) deiyonize su kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında ve saklanması için kullanılan cam ve polietilen kaplar %10(v v⁻¹) HNO₃ (Aklar Kimya) içeren temizleme kaplarında en az 24 saat bekletildikten sonra saf su ile yıkandı.

Akış yönteminde çözeltilerin sabit hızda akışını sağlamak için yeşil-yeşil renk kodlu 1.85 mm iç çaplı Tygon peristaltik pompa tüpleri

(ISMATEC), ara bağlantılarda politetrafloroetilen tüpler (Cole Palmer) kullanıldı.

Kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Polimer sentezinde kullanılan monomerler 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) (Fluka), akrilik asit (Aldrich), etilen glikol dimetakrilat'tır (Aldrich). Polimer sentezinde başlatıcı olan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sigma/Fluka) redoks çifti 2.0 M amonyum hidroksit içinde hazırlanmıştır.

Standart kurşun çözeltileri, $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ kurşun (Fisher Scientific U.K.) standart çözeltisinin seyreltilmesi ile hazırlandı. Baç ve akış yöntemlerinde zenginleştirme işleminde kullanılan kurşun standart çözeltileri fosfat tamponunda hazırlandı. NaH_2PO_4 ve Na_2HPO_4 (Merck) kullanarak hazırlanan fosfat tamponunun pH'sı 2.0 M amonyum hidroksit ile ayarlandı. Bıraktırma çalışmalarında nitrik asit (Riedel de Haen) ve hidroklorik asit (Merck) kullanıldı. Girişim çalışmalarında nikel, kadmiyum ve çinko çözeltileri $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ standart (Fisher Scientific U.K.) çözeltilerinden seyreltilerek hazırlandı. Bakır ve demirin $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ standart çözeltileri, uygun miktarlarda $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck) ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ın (Merck) 0.01 M hidroklorik asitte çözülmesiyle hazırlandı.

Doğruluğun test edilmesinde kullanılan NCS DC73002 Tibet Sediment sertifikalı referans maddesi, China National Analysis Center'dan alınmıştır.

3.5. Yöntem

Zenginleştirme çalışmalarında baç ve akış düzenekleri ile çalışıldı.

3.5.1. Baç Yöntemi

Ba yönteminde, laboratuvarımızda sentezlenmiş akrilat bazlı pH duyarlı polimer olan poli(HEMA-ko-AA-NH₄AK) polimerinden 50 mg alınıp, 25 mL 6 mg L⁻¹ kurşun çözeltisi ile karıştırılarak optimizasyon çalışmaları yapıldı. Çözeltide kalan kurşun derişimi alevli-AAS ile tayin edildi. Daha sonra tutma yüzdesi olarak tanımlanan ve aşağıda gösterilen eşitlikten tutma değeri yüzde olarak bulundu.

W_b: başlangıçta ortama konan kurşun derişimi

W_t: tutturma sonrası ortamda kalan kurşun derişimi

$$\% \text{ Tutma} = \frac{W_b - W_t}{W_b} \times 100$$

Ba yönteminde kurşunun zenginleştirilmesini etkileyen deneysel parametreler; çözeltinin pH'sı, tutturma süresi, elüent tipi, derişimi, ve elüsyon süresinin geri kazanıma etkileri incelenmiştir.

3.5.2. Girişim Çalışmaları

Ba yöntemi kullanarak Cd²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ varlığında sorbentin kurşun iyonunu tutma yüzdesine etkisi araştırılmıştır. Bunun için, girişim yapan türün kurşun derişimine oranı mol/mol cinsinden 1/1, 1/10, 1/100 oranlarında hazırlandı. Fosfat tamponu ilavesiyle pH'sı ayarlanan çözeltilere 50'şer mg sorbent eklenerek 1 saat karıştırıldı. Sorbent çözeltiden süzülerek ayrıldıktan sonra çözeltide kalan kurşun derişimi alevli AAS ile tayin edildi.

Yöntemin gerçek numunelere uygulaması kurşun katkılanmış içme suyu ve standart referans madde analizi ile gösterilmiştir.

3.5.3. Doğruluk Çalışmaları

3.5.3.1. Sertifikalı Referans Madde Analizi

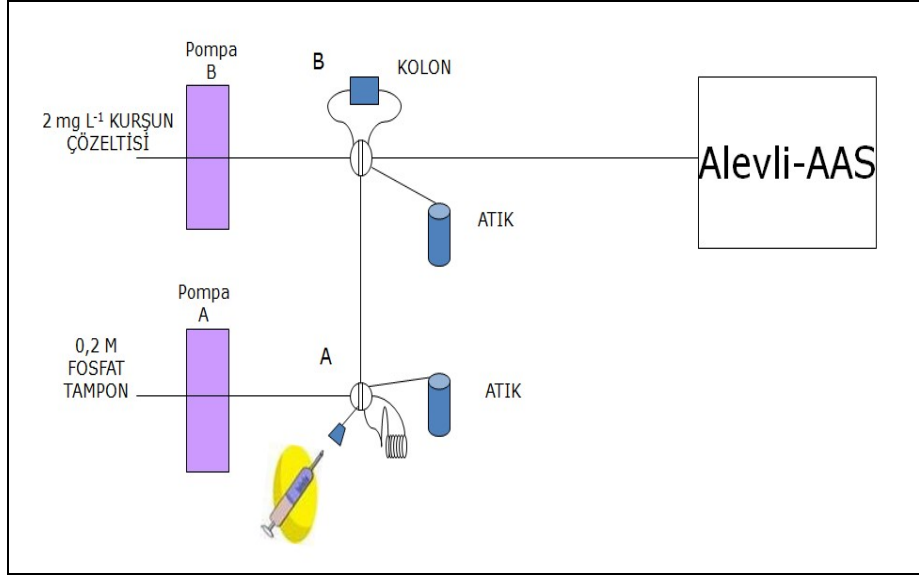
Sertifikalı referans madde olarak NCS DC73002 Tibet Sediment (China National Analysis Center) kullanılmıştır. Standart referans maddelerden 0.500 g tartılıp teflon behere kondu. Daha sonra üzerine 5 mL derişik nitrik asit ve 5 mL derişik hidrojen florür eklendi ve kuruluğa kadar ısıtıldı. Aynı işlem tekrar edildikten sonra kalıntı 5.0 mL 0.1 M HNO₃ ile muamele edilip santrifüj edildi. Sıvı kısımdan 4.0 mL alınarak pH'sı 7.0'a ayarlanmış 0.2 M fosfat tamponu ile 50.0 mL hacme tamamlandı. Bu çözeltiye 50 mg sorbent eklenerek 1 saat süresince karıştırıldı. Sorbent süzülerek ayrıldıktan sonra 8.0 mL 1.0 M HNO₃ ile bıraktırma işlemi yapıldı ve çözelti 10.0 mL'ye tamamlandıktan sonra Pb derişimi alevli AAS'de tayin edildi.

3.5.3.2. Standart Katma Testi

İçme suyuna kurşun standardı katılarak 10 mL, 200 µg L⁻¹ ve 250 mL 80 µg L⁻¹ derişimlerinde pH'sı 7.0' a ayarlanmış çözeltiler 50 mg sorbent ile 30 min karıştırıldıktan sonra sorbent süzülerek 8 mL 1 M HNO₃ ile muamele edilmiştir.

3.5.4. Mikrokolonlu Akış Yöntemi

Akış yönteminde kullanılan düzenek Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Kurşun zengileştirilmesinde kullanılan akış düzeneği

Akış yönteminde, 20 mg sorbent kolona dolduruldu. Mikrokolon (25 x 3 mm) A pompası yardımıyla 0.2 M fosfat tamponu geçirilerek şartlandırıldı. Daha sonra aynı derişimde fosfat tamponunda hazırlanmış 2.0 mg L⁻¹ kurşun çözeltisi B pompası vasıtasıyla kolondan geçirilerek tutturma işlemi yapıldı ve A pompası çalıştırılarak kolonun fosfat tamponu ile yıkanması sağlandı. Düzenekteki B vanası yardımıyla farklı hacim, derişim ve akış hızlarında HNO₃ kolondan geçirilerek kolonda biriktirilmiş kurşunun hızlı bir şekilde Alevli AAS' ye ulaştırılmasını sağlayacak deneysel koşullar çalışıldı. Akış yöntemi kullanarak yapılan tutturma çalışmalarında akış hızının etkisi, bıraktırma çalışmalarında elüent derişimi, hacmive akış hızının etkileri araştırıldı.

4. BULGULAR

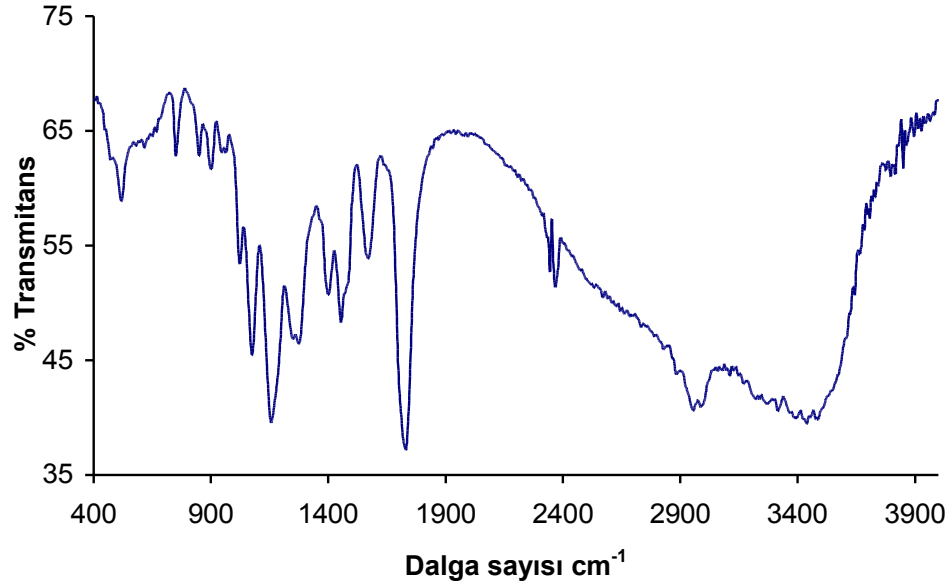
Bu bölümde, kurşunun sorpsiyonu ve bıraktırılması işleminin ba ve mikrokolonlu akış yöntemi kullanılarak Pb^{2+} iyonun zenginleştirilmesi ile ilgili deneysel bulgular verilmiştir. Deneysel sonuçlar üç ana bölüme ayrılmıştır. İlk bölümde sentezlenen sorbentin karakterizasyon çalışması hakkında bilgi verilmiştir. İkinci bölümde Alevli-AAS de ba yöntemi ile Pb^{2+} iyonunun sorpsiyonu ve bıraktırılması ile ilgili deney sonuçları verilmiştir. Üçüncü bölümde ise mikrokolonlu akış yöntemi kullanarak Pb^{2+} iyonunun sorpsiyonu ve bıraktırılması ile ilgili deney sonuçları verilmiştir.

4.1. Sentezlenen Polimerin Karakterizasyonu

Grubumuzda daha önceki çalışmada sentezlenip karakterize edilen poli(HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ak) polimeri aynı yöntemle hazırlanmıştır⁹⁰. Polimerin FTIR spektrumunun önceki çalışmada kullanılan polimerin spektrumu aynı olduğu gözlenmiştir.

4.1.1. FT-IR Analizi

Sentezlenen polimer FT-IR ile analiz edilmiştir. Poli(HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ak) polimerinin FT-IR spektrumu Şekil 3'te görölmektedir. 3600-3150 cm⁻¹'de görölen pikler sırası ile N-H gerilimini ve O-H gerilimini göstermektedir. 2924 cm⁻¹ ve 2853 cm⁻¹'de görölen pikler sırası ile O-H gerilimini ve alifatik C-H gerilimini göstermektedir. 1733 cm⁻¹ ve 1633 cm⁻¹'de gözlenen pikler ise, C=O geriliminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 1575 ve 1402 cm⁻¹ de ortaya çıkan pikler asimetrik ve simetrik C-O gerilim titreşimlerine aittir. C-C(=O)-O asimetrik gerilim piki 1164 cm⁻¹'de görölmektedir. FTIR spektrumundan elde edilen veriler polimerin HEMA, AA, EGDMA ve NH₄AC içeren bir yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. poli(HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) polimerinin FT-IR spektrumu.

4.2. Sorpsiyon ve Bıraktırma İşlemine Etki Eden Faktörlerin Baç Yöntemi ile İncelenmesi

Bu bölümde sorbentin kurşun iyonunu tutma yüzdesini etkileyen sorbent miktarı, pH, tuturma süresi, başlangıç kurşun derişimi ve sorbentin kurşun iyonunu bırakmasına etki eden elüent çeşidi ve elüent hacmi gibi parametreler araştırılmıştır.

4.2.1. Sorbent Miktarının Etkisi

Sorbent miktarının tutma yüzdesine etkisini araştırmak için 10, 20, 30, 50, 100 mg sorbent, pH'sı 7.00 olan 0.2 M fosfat tamponu içerisinde hazırlanmış 6 mg L⁻¹ kurşun çözeltisine eklenerek 30 min karıştırılmıştır. Daha sonra, çözeltide kalan kurşun derişimi alevli AAS ile bulunmuştur. Tablo 6'da gösterildiği gibi 20 mg sorbent kurşunun tamamını çözeltiden uzaklaştırmaya yeterlidir. Daha yüksek derişim veya hacimlerde ile çalışmanın gerekli olabileceği durumlarda sorbent miktarının yetersiz

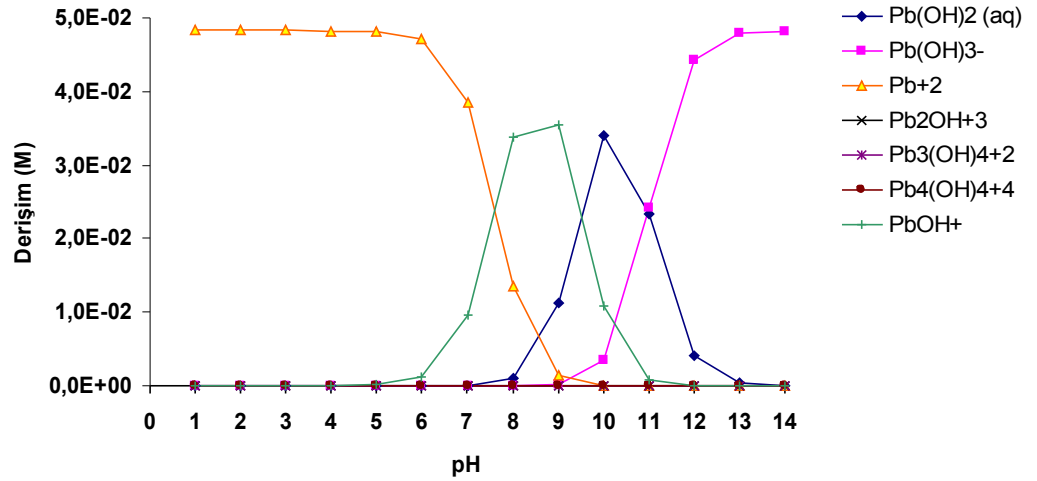
kalmaması ve tartımlarda kolaylık olması için çalışmaların devamında 50 mg sorbent kullanılmıştır.

Tablo 6. Sorbent Miktarının Tutma Yüzdesine Etkisi.

Sorbent miktarı (mg)	Yüzde Tutma
10	84.58 ± 0.59
20	98.95 ± 0.28
30	100.00 ± 1.00
50	100.00 ± 0.6
100	99.37 ± 0.29

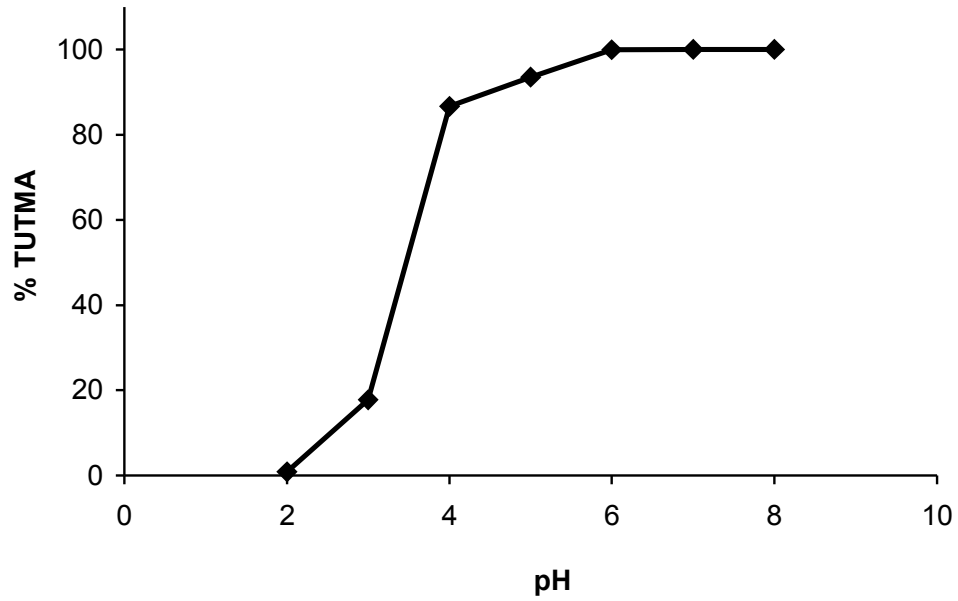
4.2.2. Çözelti pH'sının Etkisi

Şekil 4'te sulu ortamdaki derişimi 0.05 M olan kurşun çözeltisinde kurşun türlerinin pH'nın fonksiyonu olarak dağılımları verilmiştir. Görüldüğü gibi kurşun pH 1-6 arasında Pb^{2+} olarak, pH 6-8 arasında ise Pb^{2+} ve $Pb(OH)^+$ türleri olmak üzere iki ayrı formda bulunmaktadır (Kaynak: Minteq).



Şekil 4. Kurşun türlerinin pH'ya bağlı olarak dağılımları.

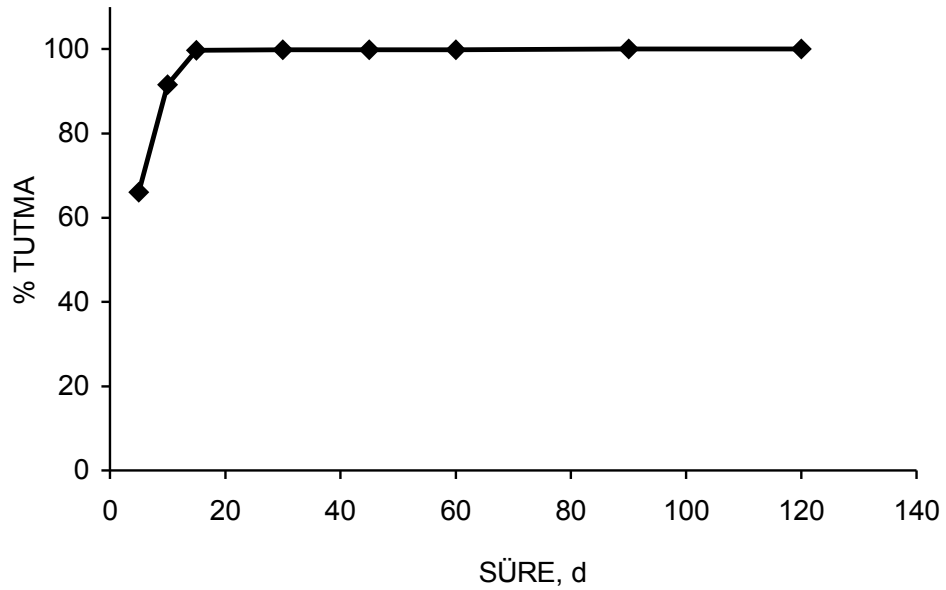
Çözelti pH'sının sorpsiyona etkisi Şekil 4'te gösterilen kurşun türlerinin pH ya bağımlı dağılımlarını göz önünde bulundurarak, pH 2-8 aralığında hazırlanmış olan 0.2 M fosfat tamponu, 50 mg sorbent, 6 mg L⁻¹ kurşun derişimi 25 mL çözelti hacmi kullanılarak incelenmiş ve deneysel sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Çözeltinin pH'sı artırıldıkça kurşun iyonu daha verimli bir şekilde tutulmaktadır. pH 6-8 arasında çözeltideki kurşun derişimi alevli AAS ile tayin edilemeyecek düzeye düştüğünden kurşunun tamamının sorbent tarafından tutulduğu söylenebilir. Deneylerin devamında pH 7.0 tampon çözeltisi ile çalışılmıştır.



Şekil 5. Kurşunun sorpsiyonunun pH ile değişimi. 50 mg sorbent, 0.2 M fosfat tamponu, 25 mL 6 mg L⁻¹ Pb çözeltisi.

4.2.3. Sorpsiyon Süresinin Etkisi

Ba yöntemi kullanarak sorbentin kurşun iyonunu tutma yüzdesine etkisini araştırmak için pH'sı 7.00 olan 0.2 M fosfat tamponu içerisinde hazırlanmış 6 mg L⁻¹ kurşun çözeltisi ile 50 mg sorbent; 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 d süresince karıştırıldı ve çözeltide kalan kurşun derişimi alevli-AAS ile tayin edildi. Şekil 6'da görüldüğü gibi tutturma süresi arttıkça tutma yüzdesinin de arttığı, 20 dakika karıştırma süresinden sonra çözeltide kalan kurşunun verdiği sinyal kör sinyali ile eşdeğer okunduğundan tutma verimliliği yüzde yüze ulaşmıştır. Deneylerin devamında sorpsiyon işleminde 30 dakika karıştırma süresi kullanılmıştır.



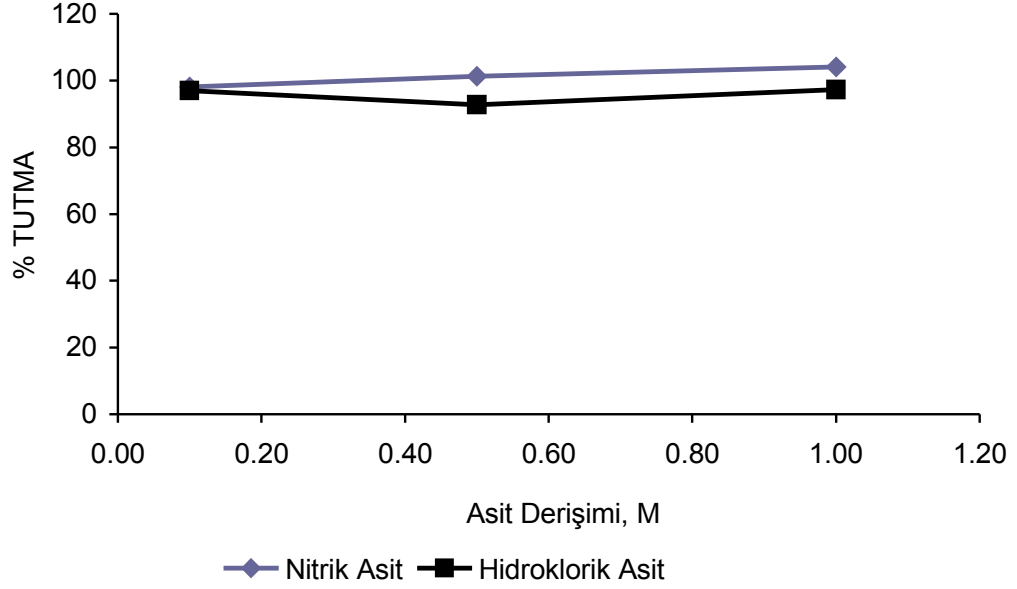
Şekil 6. Sorpsiyon süresinin etkisi. 50 mg sorbent, pH= 7.0 fosfat tamponu, hacim 25 mL, 6 mg L⁻¹ Pb.

4.2.4. Elüent Tipi, Hacmi ve Derişiminin Seçimi

6 mg L⁻¹ kurşun iyonu içeren 25 mL 0.2 M fosfat tamponu içerisinde hazırlanmış çözeltiye 50 mg sorbent eklenip 30 d karıştırıldı.

Daha sonra, sorbent süzülerek çözeltiden ayrıldı. Ayrılan sorbent 25 mL 0.1, 0.5, 1 M hidroklorik asit ve nitrik asit içeren çözeltelerde 1 saat karıştırıldı. Sorbent çözeltiden süzülerek ayrıldı ve çözeltideki kurşun iyonunun derişimi alevli-AAS ile tayin edildi.

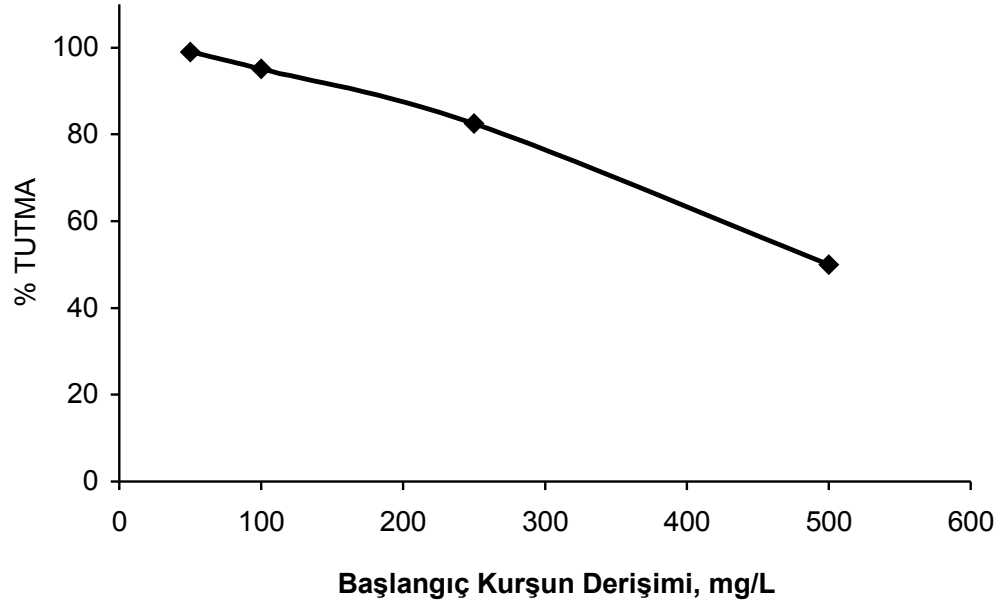
Şekil 7’de görüldüğü gibi en yüksek geri kazanım 1.0 M HNO₃ çözeltisinin elüent olarak kullanıldığında elde edilmiştir. Hidroklorik asit ile elde edilen geri kazanım değerleri de % 95 in üzerindedir. Fakat özellikle yüksek derişimde kurşun çözeltileri ile çalışıldığında kurşunun klorür tuzları halinde çökme olasılığı ve nitrik asidin AAS tekniklerinde daha çok tercih edilen bir asit olması nedeniyle çalışmaların devamında nitrik asit kullanılmıştır. Aynı deneysel koşullarda elüent hacmi olarak 1.0, 2.5, 5.0 ve 10.0 mL hacimlerde 1.0 M nitrik asit çözeltileri de denenmiştir. Geri kazanım değerlerinin %98-104 arasında değiştiği ve kullanılan elüent hacimlerinin hepsinde kurşunun geri alındığı gözlenmiştir. Çalışmaların devamında hem deneylerde kolaylık sağlaması açısından hem de alevli AAS de yapılan ardışık ölçüm sayısını yüksek tutabilmek amacıyla 5 mL elüent hacmi kullanılmıştır. Yüksek zenginleştirme faktörünün gerektiği durumlarda 2.5 mL elüent hacmi de kullanılmıştır.



Şekil 7. Kurşunun geri alınmasında kullanılan asidin çeşidi ve derişiminin geri kazanıma etkisi. 50 mg sorbent, pH= 7.0, 25 mL 6 mg L⁻¹ Pb, süre 30 min'dir.

4.2.5. Başlangıç Derişiminin Etkisi

Baç yöntemi kullanarak, başlangıç kurşun derişiminin sorbentin tutma yüzdesine etkisini incelemek için 50, 100, 250, 500 mg L⁻¹ derişimlerinde kurşun çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti­lerden 25 mL alınıp 50 mg sorbent ile bir saat karıştırıldı ve süzme işleminden sonra çözeltide kalan kurşun derişimi alevli AAS ile tayin edildi. Şekil 8'de görüldüğü gibi başlangıç kurşun iyon derişimi arttıkça sorbentin tutma yüzdesi azalmıştır.

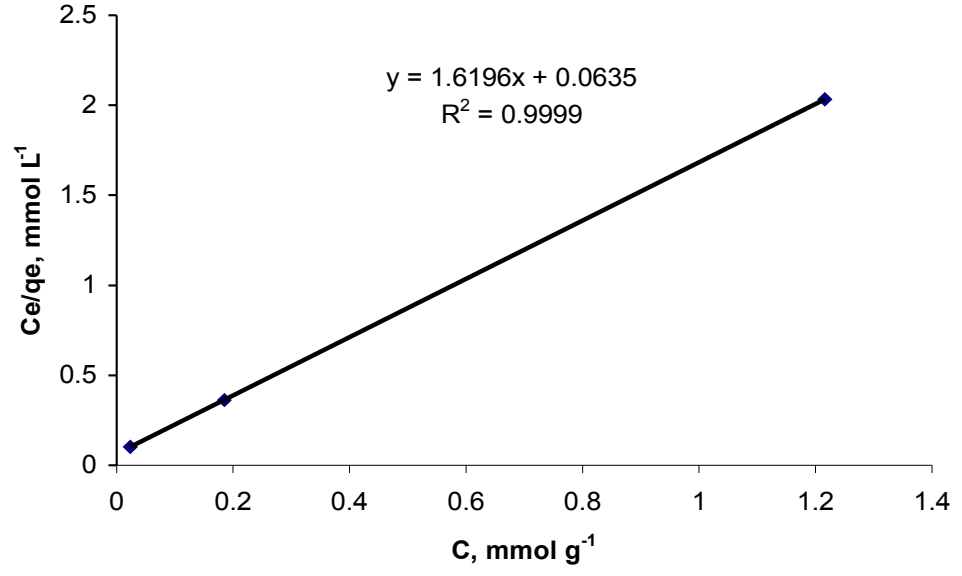


Şekil 8. 50 mg sorbent kurşun derişimine bağılı olarak değışen tutma yüzdesi. pH= 7.0, süre 1 saat.

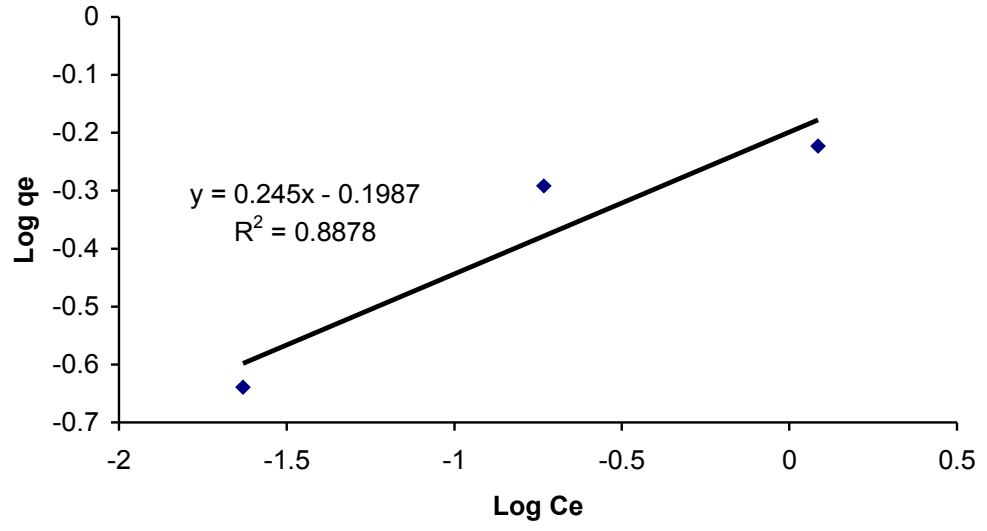
4.2.6. Sorpsiyon Kapasitesi

Sorbentin farklı kurşun iyonu derişimine karşı tutma yüzdesi bulunduğundan sonra, kurşun derişimi ile sorbentin metal iyonunu tutması arasındaki ilişkiden türetilmiş olan adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir, Freundlich izotermeleri kullanılarak sorbentin tutma kapasitesi belirlendi. İzotermelerin doğrusal formlarındaki eşitlikten faydalanarak Langmuir için C_e/q_e ye karşılık C_e grafiğı çizilerek lineer regresyon analizi ile elde edilen eğim değıerinden sorbentin kapasitesi 127.9 mg Pb/g reçine bulunmuştur (Şekil 9). Benzer şekilde Freundlich izotermi için çizilen $\log(q_e)$ ye karşılık $\log(C_e)$ grafiğinden elde edilen eğim değıerinden sorbentin kapasitesi 131.0 mg Pb/g reçine olarak bulunmuştur (Şekil 10). Görüldüğü gibi her iki izotermi kullanarak hesaplanan kapasite değıerleri birbirine çok yakındır. Lineer regresyon analizi sonucu elde edilen korelasyon katsayısı göz

önüne alındığında sorbentin davranışının Langmuir izotermine daha çok uyduğu söylenebilir (Tablo 7).



Şekil 9. Sorbentin Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için doğrusal Langmuir izotermi



Şekil 10. Sorbentin Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için doğrusal Freundlich izotermi

Tablo 7. Sorbentin kapasitesi

İzoterm	Sorbent Kapasitesi (mg/g)	Determinasyon Katsayısı(R^2)
Langmuir	127.9	0.9999
Freundlich	131.0	0.8878

4.3. Girişim Çalışmaları

Ba yöntemi kullanarak Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} varlığında akrilat bazlı pH duyarlı sorbentin kurşun iyonunu tutmasına etkisi Tablo 8’de gösterilmiştir. Tablo 8’den de görüldüğü gibi Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları mol cinsinden 10 kez fazla olduğunda dahi girişim etkisi göstermektedir. Fonksiyonel grubun karboksilik asit olması nedeniyle seçici olması beklenmemektedir. Sorbentin kurşun iyonuna çok seçici olmamakla birlikte kapasitesinin yüksek olması nedeniyle zenginleştirme amacıyla kullanıma uygun olduğu söylenebilir.

Tablo 8. Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} elementlerinin kurşun iyonunun sorpsiyonuna etkisi.

Girişim Yapan İyon	Girişim Yapan İyonun Kurşun Derişimine Oranı (mol/mol)	Tutma Yüzdesi	Girişim %
Cd^{+2}	1/1	100.0 ± 0.7	-
Cd^{+2}	10/1	98.3 ± 1.1	-
Cd^{+2}	100/1	38.5 ± 0.8	61.5
Zn^{+2}	1/1	99.8 ± 0.4	-
Zn^{+2}	10/1	89.9 ± 0.3	10.1
Zn^{+2}	100/1	43.9 ± 0.3	56.1
Fe^{+2}	1/1	98.5 ± 0.5	-

Fe ⁺²	10/1	96.5 ± 1.3	3.5
Fe ⁺²	100/1	0	100
Cu ⁺²	1/1	100.0 ± 0.2	-
Cu ⁺²	10/1	97.6 ± 0.8	-
Cu ⁺²	100/1	0	100
Ni ⁺²	1/1	98.5 ± 0.8	-
Ni ⁺²	10/1	88.3 ± 0.7	11.7
Ni ⁺²	100/1	43.4 ± 0.8	56.6

4.2.8. Zenginleştirme Çalışmaları

Kurşunun zenginleştirilmesi için hazırlanan numunelerin 50 mg sorbent ile tutturma işlemi yapıldıktan sonra 1 M nitrik asit kullanarak elde edilen yüzde gerikazanım değerleri Tablo 9’da görülmektedir.

Tablo 9. Sentetik çözeltilerde kurşunun zenginleştirilme çalışması (n=3)

Numune Hacmi (mL)	Derişim (µg / L)	Zenginleştirme Faktörü	% Gerikazanım ($\bar{x}_{ort} \pm SD$)
50	200	10	104.4 ± 2.3
100	100	20	104.1 ± 4.1
250	40	40	102.5 ± 1.8
500	20	100	104.6 ± 3.9

4.2.9. Analitik Performans Verileri

Geliştirilen zenginleştirme yönteminin analitik performans verileri hesaplanmış ve Tablo 10’da özetlenmiştir. Alevli AAS ile 1.0-8.0 mg L⁻¹ derişimlerdeki standart çözeltiler ile çizilen kalibrasyon eğrisinin regresyon analizi sonucu elde edilen eşitlik, $A = 0.0538 C_{Pb} + 0.0015$ ‘tir. LOD değeri 3sb/m formülünden, karakteristik derişim ise kalibrasyon

doğrusunu oluşturmakta kullanılan en küçük derişimdeki standart çözeltiden okunan absorbans değerlerinin (n=7) ortalaması üzerinden hesaplanmıştır. Zenginleştirme yöntemi için LOD ve karakteristik duyarlılık alevli AAS için hesaplanan değerlerin zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle hesaplanmıştır.

Tablo 10. Zenginleştirme yönteminin analitik performans verileri

	Alevli AAS	Zenginleştirme sonrası alevli AAS
LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	200	2
Karakteristik Duyarlılık, $\mu\text{g L}^{-1}$	80	0.8
Zenginleştirme Faktörü	-	100
% RSD (n= 5)	0.4	3.8

4.3. Su Numunelerinde Kurşun Tayinine Yönelik Çalışma

Yöntemin duyarlılığı içme sularında kurşun tayini için yeterli olmadığından çeşme suyundaki kurşunun zenginleştirilerek tayini yerine kurşun ilave edilmiş çeşme suyu ortamında zenginleştirme çalışması yapıldı. 100 mL, 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 250 mL, 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişimlerinde çeşme suyu ile hazırlanmış çözeltiler 50 mg reçine ile 30 dakika karıştırıldıktan sonra sorbent süzülerek 8 ml 1.0 M HNO_3 ile muamele edilmiştir. Süzüntü alevli AAS de tayin edilmiş ve geri kazanım değerleri Tablo 11 de gösterilmiştir.

Tablo 11. Kurşun ilave edilmiş çeşme suyunda zenginleştirme çalışması

Hacim mL	Eklenen kurşun derişimi, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan kurşun derişimi, $\mu\text{g L}^{-1}$	% Geri kazanım
100	200	2.06 ± 0.08	103.0 ± 3.8

250	80	1.97 ± 0.04	98.5 ± 2.0
-----	----	-----------------	----------------

4.4. Doğruluk Çalışmaları

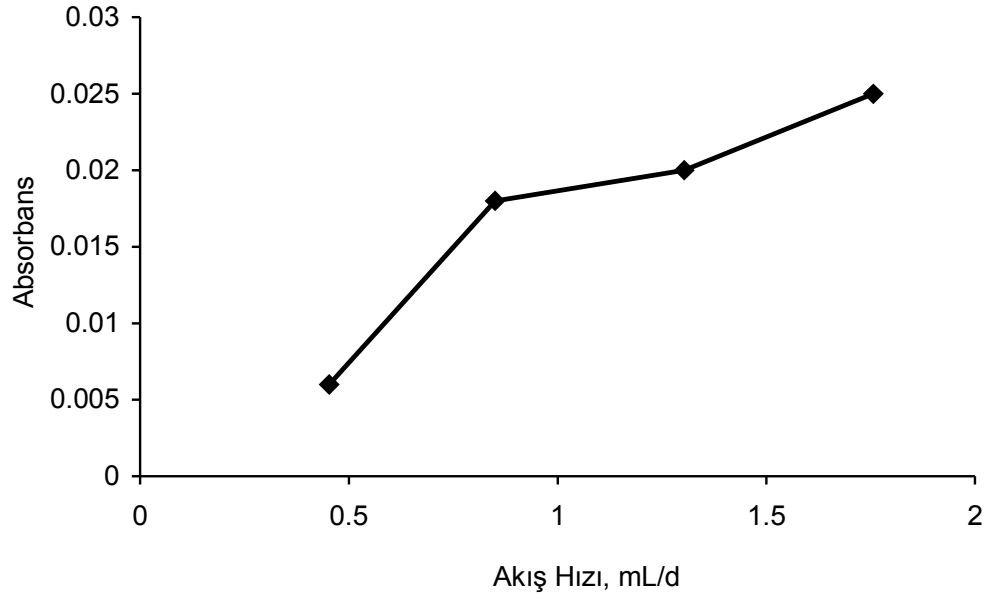
4.4.1. Sertifikalı Referans Madde

Standart referans maddeler yaş yakma yöntemi ile çözüldükten sonra içerdikleri kurşun derişimini bulmak için 50 mg sorbent kullanarak zenginleştirme işlemi yapıldı. Biriktirilen kurşun 1.0 M nitrik asit ile geri alındıktan sonra alevli-AAS ile tayin edildi. CRM içindeki kurşun için verilen sertifikalı değer $30.9 \pm 1.4 \mu\text{g g}^{-1}$ iken deneysel olarak $29.0 \pm 0.8 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb olarak bulunmuştur.

4.5. Mikrokolonlu Akış Düzeneği ile Zenginleştirme Çalışmaları

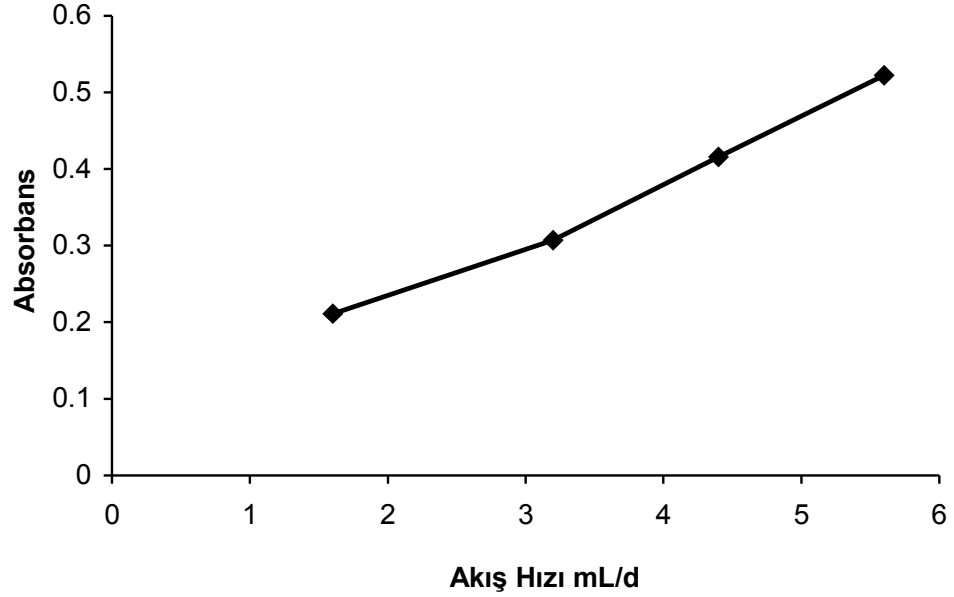
4.5.1. Akış Hızının Sorpsiyona Etkisi

Tutturma işleminin başarılı olabilmesi için kurşunun sorbent ile etkileşmesine yeterli süre tanımak gereklidir. Bu amaçla 2 mg L^{-1} derişimindeki standart çözeltisi sorbent içeren kolondan $0.5\text{-}1.75 \text{ ml min}^{-1}$ hızlarında geçirildi ve eflüent biriktirildi. Atıkta biriktirilen eflüent çözeltisinde alevli AAS ile kurşun tayini yapılarak kurşunun en çok tutulduğu akış hızı tespit edildi. Şekil 11’de gösterildiği gibi akış hızı 0.5 mL min^{-1} zemin sinyaline eşit sinyal okunduğundan 0.5 mL min^{-1} akış hızı seçilmiştir.



Şekil 11. Akış düzeneğinde kolonda tutunmayan kurşun sinyalinin akış hızına bağlı değişimi (off-line). 20 mg sorbent, pH= 7.0, 2.5 mL 2 mg L⁻¹ Pb.

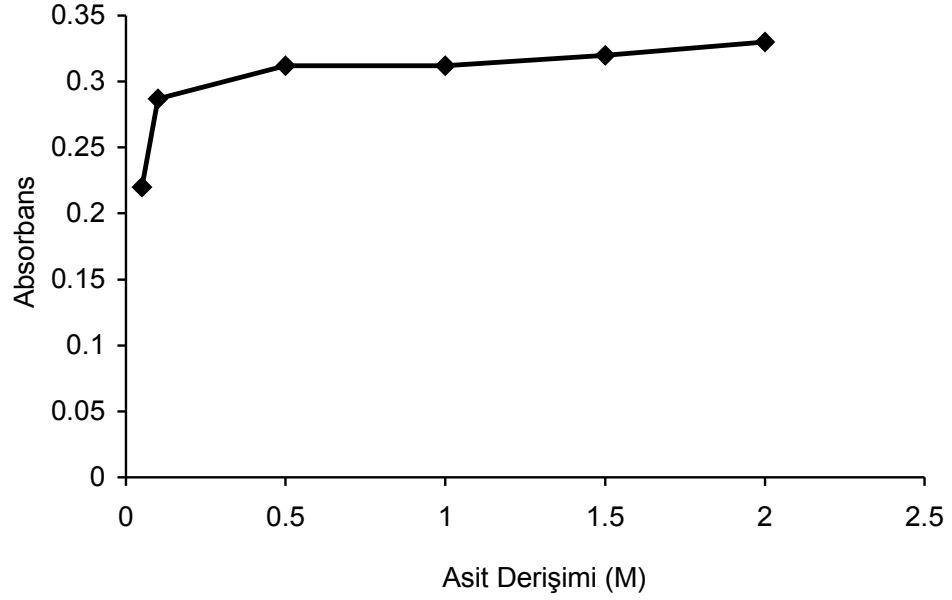
Eluentin akış hızının kurşun sinyaline etkisi 1.5-6 mL min⁻¹ arasında taranmış ve Şekil 12’de görüldüğü gibi akış hızı arttıkça pik yüksekliği cinsinden sinyal artmıştır. Burada etken parametre yalnızca elüentin akış hızı değil aynı zamanda püskürtücünün emiş hızıdır. Püskürtücünün emiş hızı ile elüent akış hızının uyumlu olması açısından çalışmaların devamında sinyalin yüksek olduğu fakat kolonda geri basınç oluşturmayacak 4 mL min⁻¹ akış hızı seçilmiştir.



Şekil 12. Eluent akış hızının kurşun sinyaline etkisi. 2,5 mL 2 mg L⁻¹ Pb çözeltisi, elüent hacmi 2.5 mL, elüent derişimi 1.0 M HNO₃

4.5.2. Elüent Derişiminin Etkisi

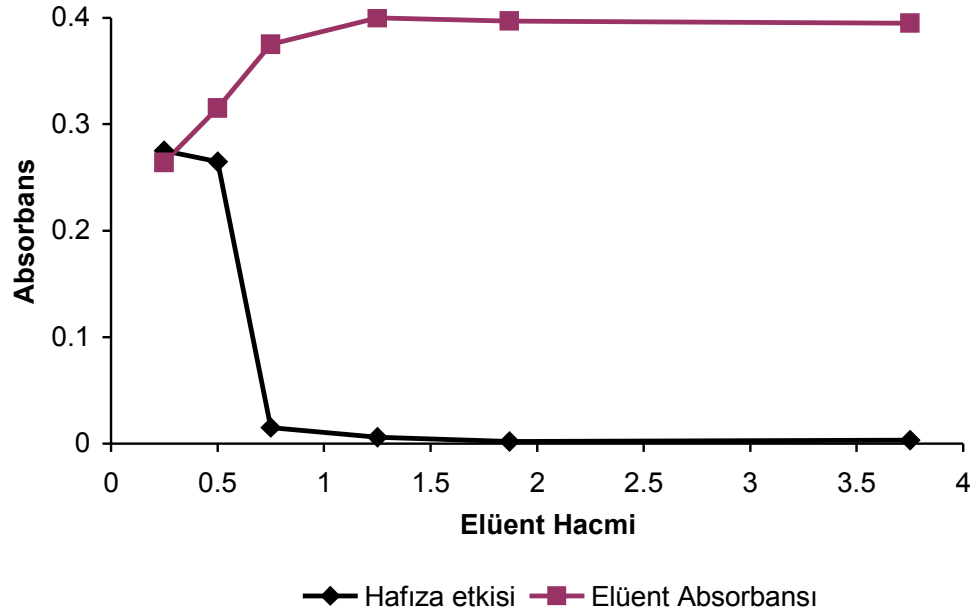
Akış düzeneği ile eluent olarak sadece nitrik asit ile çalışılmıştır. Kolonda biriktirilen kurşunun geri alınması için en uygun nitrik asit derişimini belirlemek amacıyla asit derişimi 0.1-2.0 M arasında taranmıştır. Şekil 13'de görüldüğü gibi 0.1-0.5 M asit derişimleri arasında sinyal artarken 0.5-2.0 M asit derişimlerinde ise sabit kalmaktadır. Daha sonraki deneylerde eluent olarak 1.0 M asit derişimi seçilmiştir.



Şekil 13. Elüent derişiminin sorbentin kurşunu bırakmasına etkisi. 20 mg sorbent, pH= 7.0, 2.5 mL 2 mg L⁻¹ Pb.

4.5.3. Elüent Hacminin Kurşunun Geri Kazanıma Etkisi

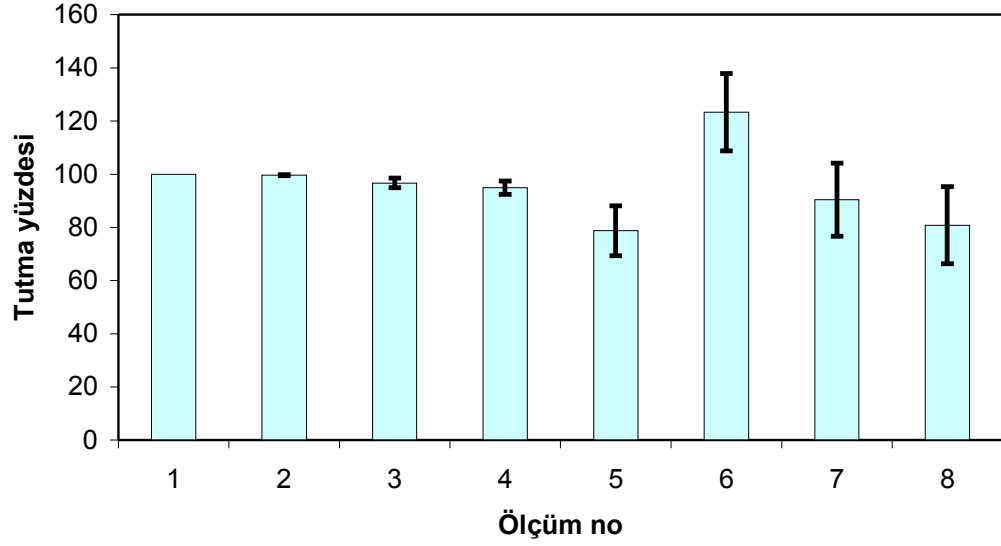
Elüent hacmini kurşunun geri kazanımına etkisini incelemek için 0.250 mL-3.750 mL aralığında elüent hacmini değiştirerek Şekil 14'te gösterilen sonuçlar bulunmuştur. Eluent derişimi olarak 1.0 M nitrik asit ve 4.5 mL min⁻¹ akış hızı kullanılmıştır. Küçük hacimlerde elüent kullanıldığında kolonda biriktirilen kurşunun tamamı geri alınamadığından ikinci ve üçüncü kez yapılan enjeksiyon ile kurşunun kolondan tamamen alındığından emin olunduktan sonra tekrar biriktirme basamağına geçilmiştir. 1.25 mL ve daha yüksek elüent hacimlerinde absorbans değeri sabit kalmıştır. Ayrıca, 1.25 mL hacminde elüent enjeksiyonundan sonra hafıza etkisinin de gözlenmemiştir.



Şekil 14. Elüent hacminin etkisi. 20 mg sorbent, pH= 7.0, 2,5 mL 2 mg L⁻¹ Pb.

4.2.4. Sorbentin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Sorbentin tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla tutturma ve bırakma işlemi ardışık olarak 8 kez tekrarlanmış ve bu çalışmaya ait sonuçlar şekil 15'te gösterilmiştir. Şekil 15'tende görüldüğü gibi sorbentin dört kez kullanılmasından sonra %RSD değerinde önemli ölçüde artışın olduğu görülmektedir. Bu nedenle, akış yöntemindeki optimizasyon çalışmalarında sorbent en çok dört ardışık ölçüm için kullanılmıştır.



Şekil 15. Ardışık ölçümlerde elde edilen tutma yüzdesi ve standart sapma

4.5.5. Analitik Performans verileri

Akış düzeneği ile zenginleştirme çalışmalarında optimize edilen koşullar için hesaplanan analitik performans verileri Tablo 12 'de verilmiştir. Hesaplanan tayin sınırı değerlerinde anlamlı bir iyileştirme gözlenmemiştir. Bunun en önemli nedeni zenginleştirme ve elüsyon basamaklarında kullanılan çözeltilerin pH'larına bağlı olarak sorbentin şişmesi ve büzülmesidir. Bu şekilde her zenginleştirme/elüsyon döngüsünde akış hızı değişmekte ve ardışık ölçümlerin standart sapması artmaktadır. Zenginleştirme ile sinyalde artış gözlenmesine rağmen standart sapma göreceli olarak yüksek olduğundan, bu artış tayin sınırına yansımamıştır. Buna karşılık karakteristik derişim 3.6 kez iyileşmiş gözükmemektedir.

Tablo 12. Akış düzeneği ile zenginleştirme yönteminin analitik performans verileri.

	Alevli AAS	Zenginleştirme sonrası Alevli AAS
LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	200	175
Karakteristik Duyarlılık, $\mu\text{g L}^{-1}$	80	22
Zenginleştirme Faktörü		3.6
% RSD (n= 4)	0.5	7

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kurşunun zenginleştirilmesinde kullanılan polimer grubumuzda yapılan çalışmadaki gibi sentezlenmiş ve FTIR spektrumu alınarak aynı özelliklere sahip polimerin sentezlendiğinden emin olduktan sonra zenginleştirme çalışmalarına geçilmiştir.

Kurşunun zenginleştirilmesi çalışmalarında baş ve akış düzenekleri kullanılmıştır.

Kurşunun baş tipi yöntemle zenginleştirme çalışmalarında en uygun deneysel koşulların belirlenmesinde çözeltinin pH'sı, sorbentin kurşun çözeltisi ile etkileşme süresi, çözelti hacmi, kurşunun sorbentten geri alınması için eluent tipi, hacmi ve derişimleri incelenmiştir.

Çözeltinin pH'sı 2.0-8.0 arasında taranmış ve pH 6.0-8.0 arasında çözeltideki standart kurşun çözeltilerindeki kurşun derişiminin alevli AAS ile tayin limitinin altında olduğu gözlenmiştir. pH 8.0 ve daha yüksek pH değerleri yüksek kurşun derişimlerinde çökelek oluşturabileceğinden, çalışmalara pH 7.0'de devam edilmiştir.

Sorbent ile çözeltinin etkileşme süresi 5-120 dakika arasında taranmış ve 25 mL hacimli çözelti için kurşunun % 97-102'sinin sorbent tarafından tutulduğu gözlenmiştir. Deneylerde tutturma süresi olarak 30 dakika kullanılmıştır. 500-1000 mL gibi yüksek hacimli çözeltiler ile çalışıldığında bu süre 1 saate çıkarılmıştır.

Sorbentin yapısında bulunan karboksilik asit grubunun nötral ve bazik pH'larda iyonlaşması sonucu negatif yüklerin birbirini iterek şişmesi, asidik ortamda ise büzülmesi hidrojelilerin bilinen özelliğidir. Bu nedenle kurşunun sorbentten geri alınması için hidroklorik asit ve nitrik asit tercih edilmiştir. Her iki asit ile de geri kazanım değerleri % 98 - %102 arasında bulunmuştur. Klorür iyonlarının kurşun ile oluşturdukları tuzların çözünürlük problemi yaratabileceği düşüncesi ile çalışmaların devamında nitrik asit

tercih edilmiştir. Nitrik asit derişimi 0.1, 0.5, 1.0ve 2.0 M derişimleri arasında denenmiş ve göreceli olarak daha kısa sürede geri kazanım sağladığından 1.0 M nitrik asit derişimi seçilmiştir. Nitrik asit hacmi 1.0-10.0 ml arasında test edilmiştir. Tüm hacimlerde geri kazanım değerleri % 97- 102.5 arasında olmakla birlikte çalışmada ve alevli AAS ölçümlerinde kolaylık sağlaması açısından 5.0 mL nitrik asit hacmi seçilmiştir.

Kurşun elementi için en uygun deneysel koşullar belirlendikten sonra sorbentin kapasitesinin belirlenmesi amacıyla Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Her iki yöntem ile de birbirine çok yakın sırasıyla 127.9 mg g⁻¹ ve 131.0 mg g⁻¹, kapasite değerleri bulunmuştur. Determinasyon katsayıları (r²) ise sırasıyla 0.9999 ve 0.8877 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda sorbentin kurşunu tutmasındaki mekanizmanın Langmuir izotermine daha çok uyduğu söylenebilir. Tablo 14’de literatürlerde yer alan kapasite faktörleri değerleri görülmektedir.

Tablo 13. Kurşun zenginleştirilmesinde kullanılan sorbentlerin kapasite değerleri

Kapasite (mg/g)	Kaynak
21.5	96
9.4	97
725.2	98
46.83	99
93.24	100
116.0	101
127.9	Bu Çalışma

Geliştirilen yöntemin analitik uygulaması olarak kurşun ilave edilmiş çeşme suyunda ve sertifikalı referans madde olan NCS DC70312 Tibet sedimentinde kurşun tayini yapılmıştır. Su numunelerindeki kurşun derişimi yöntemin tayin sınırının altında kalmakla birlikte 80 µg L⁻¹ kurşun ilave edilmiş çeşme suyu numunelerinde geri kazanım değerleri

%98.5±2.0 olarak bulunmuştur. Çeşme suyu matrisinde kurşun tayininde girişim yapmadığı gözlenmiştir. Sertifikalı referans maddede kurşun tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Kurşun için sertifika değeri 30.9 ±1.4 µg/g iken bulunan değer ise 29.0 ±0.8 µg/g'dır. Sertifikalı referans maddenin oldukça karmaşık bir matrikse sahip olduğu düşünüldüğünde, kurşuna çok seçici olmamakla birlikte kapasitesinin çok yüksek olması nedeniyle yeni sorbentin bir çok karmaşık matrikste zenginleştirme amacıyla kullanılabileceği söylenebilir.

Akış düzeneği ile yapılan çalışmalarda kurşunun kolona yüklenmesi sırasındaki akış hızı, elüent akış hızı, elüent hacmi ve derişimi taranmış ve en uygun deneysel koşullar tespit edilmiştir.

Tampon çözeltisinde hazırlanan kurşun çözeltisi kolondan geçirilirken kolonun çıkışı atığa gitmektedir. Alevli AAS'nin nebulizerına bağlı olduğunda on-line olarak tutunmayan kurşunun oluşturduğu sinyal izlenebilmektedir. Ancak bu sinyal aynı zamanda akış hızına bağımlı olduğundan efluent toplanıp alevli AAS ile tayin yapmak kolonun tutma verimliliği hakkında karşılaştırılabilir bilgi sağlamaktadır. Bu şekilde yapılan deneylerde efluent çözeltisinde tayin edilemeyecek derişimde kurşun kalması için en uygun akış hızı 0.5 ml min⁻¹ olarak seçilmiştir. Reçine üzerinde biriktirilen kurşunun en yüksek absorbans sinyalini oluşturacak şekilde hızlı salınımını sağlayacak nitrik asit derişimi taranmış ve 1.0 M nitrik asit kolonda biriktirilen kurşunun tamamını geri aldığından çalışmaların devamında bu asit derişimi kullanılmıştır. Elüent hacmi 0.5-3.75 mL arasında numune halkaları kullanılarak çalışıldı. Ardışık elüent enjeksiyonlarında hafıza etkisi yaratmayacak şekilde 2.5 ml enjeksiyon hacmi seçildi.

Akış düzeneği ile optimize edilen koşullarda beş dakika biriktirme süresi için 3.6 kez duyarlılık artışı sağlanmıştır. Aynı kolon ve 4

ardışık ölçüm için yüzde bağıl standart sapma % 5 seviyelerinde farklı kolonlar için ise % 10 mertebelerine ulaşmaktadır.

Her dört ölçüm sonrasında yeni kolon hazırlanarak kolonun şartlandırılması, tutturma ve elue etme basamaklarında kullanılan çözeltilerin pH farkından dolayı sorbentin büzülüp şişerek akış hızını değiştirmesi veya kolonu tıkaması, beş dakika biriktirme süresince alevinaçık tutuluyor olması gibi dezavantajları nedeniyle akış düzeneğinden ziyade baç tipi çalışmalar tercih edilmiştir.

Baç tipi zenginleştirme yöntemi ile yapılan çalışmalar oldukça uzun süren ön işlemler gerektirse de yöntemin tekrarlanabilirliğinin yüzde bağıl standart sapma cinsinden 2-3 seviyelerinde olması ve zenginleştirme faktörü sağlaması önemli avantajlarındanır.

6. Özet

Bu çalışmada laboratuvarlarımızda sentezlenen poli(2-hidroksietil metakrilat-ko-akrilik asit-ko-amonyum akrilat) polimeri katı faz ekstraksiyonunda sorbent olarak kullanılmış, baç ve akış düzeneklerinde

kurşunun zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Tayin yöntemi olarak Alevli AAS kullanılmıştır. Ba yöntemi ile yapılan çalışmalarda tutturma süresinin, çözelti pH'sın, başlangıç kurşun derişiminin, elüent derişiminin, ve girişim yapabilecek metallerin geri kazanıma etkisi incelenmiştir. Akış yönteminde de akış hızı, elüent hacmi, ve elüent derişiminin geri kazanıma etkileri çalışıldı. Optimize edilen koşullarda sorbentin kapasitesi hesaplandı. Yöntemin doğruluğu sertifikalı standart referans madde ve geri kazanım çalışmaları ile test edildi. Ba düzeneği kullanıldığında, zenginleştirme faktörü 100, LOD değeri 0.5 µg/L, yöntemin kesinliği % RSD cinsinden 3.2 ve geri kazanım değerleri %98.4 ± 3.2 bulunmuştur. Sorbent, geri kazanım değerleri % 95 ten büyük olacak şekilde 4 kez kullanılabilir.

7. ABSTRACT

In this study a new polymer poly(hydroksyethyl methacrylate-co-acrylic acid-co-ammonium acrylate) was synthesized in our laboratory and used as solid phase for the preconcentration of lead using batch and flow sytems. Lead was determined by flame atomic absorption spectrometry. In batch mode, the effect of pH, the preconcentration time, eluent concentration, eluent volume, and initial lead concentration on the recovery were investigated. In flow mode, the flow rate of analyte solution through the column and eluent flow rate were investigated to reach maximum enrichment factor. At the optimised conditions the capacity of the polymer was calculated. Using the batch mode the enrichment factor was 100, with a LOD 0.5 and the presicion was 3.2 in terms of % RSD. The Recovery was found as 98.4 ± 3.2 %. The sorbent can be used 4 times sequentially with recovery values higher than 95%.

8. KAYNAKLAR

1. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı. Akü ve Matbaa İşçilerinde Kurşun Zehirlenmesi Taranması. Ankara: İSGÜM Basımevi; 1986.
2. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı. İSGÜM Bülteni, 1989: (11) 1-43.
3. Goyer RA, Response to Comments by Professor Duffus regarding Chapter 23, Toxic Effect of Metals, in Cassarett and Doull's Toxicology, 6th edition, Klaassen, Editor. New York: McGraw Hill, 2001. Archives of Environmental Health,58(5), 265-266, 2003.
4. Akdur R, Çöl M, Işık A, İdil A, Durmuşoğlu M, Tunçbilek A, editörler. Halk Sağlığı Kitabı. Ankara: Antıp A.Ş.Yayınları; 1998.
5. Robertson WO. Cecil Textbook of Medicine. 20th Edition. Philadelphia: WB Saunders; 1996.
6. Ritchey AK, Zaboy KA. Hematologic Manifestations of Childhood Illness. New York: Churchill Livingstone Inc; 1995.
7. Yoshida K, Sakurai H, Toyama T. Gastrointestinal symptoms in lead workers. Sangyo Igaku. 1982; 24(3):229-235.
8. Bradley WG, Darof RB (eds). Neurology in Clinical Practice, The Neurological Disorders. Third Edition. New York: Butterworth-Heinemann; 2000.

9. Shih RA, Glass TA, Bandeen-Roche K, et al. Environmental lead exposure and cognitive function in community-dwelling older adults. *Neurology*. 2006; 67: 1556-1562.
10. Gidlow DA. Lead toxicity. *Occup Med*. 2004; 54(2): 76-81.
11. Hoffman R, Benz EJ (eds). *Hematology Basic Principles and Practice*, Second Edition. Churchill Livingstone Inc; 1995.
12. Fischbein A, Campbell C, Luo JC. Low level and bystander exposure to lead among factory workers. *N Y State J Med*. 1992; 92(12): 525-528.
13. Anttila A, Heikkilä P, Pukkala E et al. Excess lung cancer among workers exposed to lead. *Scand J Work Environ Health*. 1995; 21(6): 460-469.
14. Fu H, Boffetta P. Cancer and occupational exposure to inorganic lead compounds: a meta-analysis of published data. *Occup Environ Med*. 1995; 52(2): 73-81.
15. Skoog DA, West DA, Holler FJ. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 5th Edition. New York. Saunders College Publishing: 1996.
16. Tsalev DL. Vapour generation or electrothermal atomic absorption spectrometry?—Both!, *Spectrochim. Acta Part B* 2000; 55: 917-933.
17. Welz B, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U, High-Resolution Continuum Source AAS: The better way to Do Atomic Absorption. *Anal Bioanal Chem* 2005; 381: 69–71 .
18. Vandecasteele C, Block CB. *Modern Methods for Trace Element Determination*. Chichester; John Wiley & Sons: 1997.
19. Welz B, Sperling M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3rd Edition. Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH; 1999.
20. Holak W. Gas sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem*. 1969; 41: 1712-1713.
21. Dedina J, Tsalev DL. *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 1995.

22. Chu RC, Barron GP, Baumgarner PAW. Arsenic determination at submicrogram levels by arsine evolution and flameless atomic absorption spectrometric technique. *Anal. Chem* 1972; 44: 1476-1479.
23. Braman RS, Justen LL, Foreback CC. Direct volatilization-spectral emission type detection system for nanogram amounts of arsenic and antimony. *Anal. Chem.* 1972; 44: 2195-2199.
24. Ingle JD, Crouch JR. *Spectrochemical Analysis*. London: Prentice-Hall International (UK); 1988.
25. Fang ZL. *Flow injection Separation and Preconcentration*. Berlin: VCH Weinheim; 1993.
26. De la Godoi Preira M, Arruda MAZ, Trends in Preconcentration Procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. *Microchim. Acta* 2003; 141: 115-131.
27. Zagatto EAG, Brienza SMB, Arruda MAZ, Jacinto A.O, *Quim Nova*, 1993, 16,130.
28. Fang ZL. Trends of flow injection sample pretreatment approaching the new millennium. *Anal. Chim. Acta* 1999; 400: 233-247.
29. Pramuro E, Prevot AB. Solubilization in micellar systems. *Analytical and environmental applications. Pure and Appl. Chem.* 1995; 67: 551-560.
30. Oliveros MCC, Blas OJ, Pavon JLP, Cordero BM. Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of nickel and zinc. *J. Anal. At. Spectrom.* 1998; 13: 547-550.
31. Cordero BM, Pavon JLP, Pinto CG, Laespada MEF. Cloud Point Methodology - A New Approach For Preconcentration And Separation In Hydrodynamic Systems Of Analysis. *Talanta.* 1993; 4: 1703.
32. Tani H, Kamidate T, Watanabe H. Micelle-mediated extraction J. *Chromatogr.* 1997; 780(A): 229-241.

- 33.** Sanz-Medel A, De la Campa MRF, Gonzalez EB, Fernandez-Sanchez ML. Organised Surfactant Assemblies In Analytical Atomic Spectrometry. *Spectrochim. Acta*. 1999; 54(B): 251-287.
- 34.** Jonsson JA, Mathiasson L. Liquid membrane extraction in analytical sample preparation I. Principles. *Trends in Anal. Chem.* 1999; 18: 318-325.
- 35.** Djane NK, Ndungu K, Malcus F, Johansson G, Mathiasson L. Supported liquid membrane enrichment using an organophosphorus extractant for analytical trace metal determinations in river waters. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997; 358: 822-827.
- 36.** Djane NK, Bergdahl IA, Ndung'u K, Sch€utz A, Johansson G, Mathiasson L. Supported Liquid Membrane Enrichment Combined With Atomic Absorption Spectrometry For The Determination Of Lead in Urine. *Analyst*. 1997; 122; 1073-1077.
- 37.** Djane NK, Ndung'u K, Johansson G, Sartz H, Tornstrom T, Mathiasson L. Chromium speciation in natural waters using serially connected supported liquid membranes. *Talanta*. 1999; 48: 1121-1132.
- 38.** da Silva MAM, Frescura VLA, Curtius AJ. Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction. *Spectrochim. Acta*. 2000; 55(B): 803-813.
- 39.** Chen J, Teo KC. Determination of cobalt and nickel in watersamples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Anal. Chim. Acta*. 2001; 434: 325-330.
- 40.** Batterham GJ, Munksgaard NC, Parry DL. Determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after off-line dithiocarbamate solvent extraction. *J. Anal. At. Spectrom.* 1997; 12: 1277.

41. Alfassi ZB, Wai CM. Preconcentration Techniques for Trace Elements. London: CRC Press; 1992.
42. Minamisawa H, Kuroki H, Arai N, Okutani T. Coprecipitation of rhtutenium with chitosan and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 1999; 398: 289.
43. Chen H, Jin J, Wang Y. Flow injection on-line coprecipitation–preconcentration system using copper(II) diethyldithiocarbamate as carrier for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead and nickel in environmental samples. *Anal. Chim. Acta.* 1997; 353: 181.
44. Martin-Esteban A, Garcinuno RM, Angelino S, Fernandez P, Camara C. Determination of trace metals in waters and compost by on-line precipitation coupled to flame atomic absorption spectrophotometry or ion chromatography. *Talanta.* 1999; 48: 959–966.
45. Elçi L, Şahin U, Oztaş S. Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation. *Talanta.* 1987; 44: 1017-1023.
46. Wu J, Boyle EA. Low blank preconcentration technique for the determination of lead, copper and cadmium in small-volume seawater samples by isotope dilution ICPMS. *Anal. Chem.* 1997; 69: 2464-2470.
47. Bulska E. Analytical advantages of using electrochemistry for atomic spectrometry. *Pure & Appl. Chem.* 2001; 73: 1-7.
48. Bulska E, Walcarez M, Jedral W, Hulanicki A. On-line preconcentration of lead and cadmium for flame atomic absorption spectrometry using a flow-through electrochemical microcell. *Anal. Chim. Acta.* 1997; 357: 133-140.
49. Komarek J, Holy J. Determination of heavy metals by electrothermal atomic absorption spectrometry after electrodeposition on a graphite probe. *Spectrochim. Acta.* 1999; 54(B): 733-738.

50. Cave MR, Butler O, Cook JM, Cresser MS, Garden LM, Miles DL. Environmental analysis . J. Anal At. Spectrom. 2000; 15: 181-235.
51. Elçi L, Arslan Z, Tyson JF. Flow Injection Solid Phase Extraction with Chromosorb 102: Determination of Lead in Soil and Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Spectrochim. Acta. 2000; 55(B): 1109.
52. Hosten E, Welz B. Evaluation of an immobilised macrocyclic material for on-line column preconcentration and separation of cadmium, copper and lead for electrothermal atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta 1999; 392: 55-65.
53. Giacomelli MBO, Gannzarolli EM, Curtius AJ. Automated flow injection system for the preconcentration of bismuth and lead from acid solutions of alloys and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta. 2000; 55(B): 525-533.
54. Wen B, Shan XQ, Liu RX, Tang HX. Preconcentration of trace elements in sea water with poly(acrylamino phosphonic – dithiocarbamate) chelating fiber for their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. Fresenius J. Anal. Chem. 1999; 363: 251-255.
55. Packer AP, Gine MF, Miranda CES, Reis BF. Automated on-line preconcentration for trace metals determination in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. 1997; 12: 563-566.
56. Warnken KW, Gill GA, Wen LS, Griffin LL, Santschi HP. Trace metal analysis of natural waters by ICP-MS with on-line preconcentration and ultrasonic nebulization. J. Anal. At. Spectrom. 1999; 14: 247-252.
57. Silva MM, Arruda MAZ, Krug FJ, Oliveira PV, Queiroz ZF, Gallego M, Valcarcel M. On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nickel in a fullerene (C₆₀) mini-column coupled to flow injection tungsten coil atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta. 1998; 368: 255-263.

- 58.**Ekinci C, Köklü Ü. Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxy silane. *Spectrochim. Acta.* 2000; 55(B): 1491-1495.
- 59.**Narin İ, Soylak M, Elçi L, Doğan M. Determination of trace metal ions by aas in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column. *Talanta.* 2000; 52: 1041-1046.
- 60.**Kelko-Levai A, Varga I, Zih-Perenyi K, Lasztity A. Determination of trace elements in pharmaceutical substances by graphite furnace atomic absorption spectrometry and total reflection X-ray fluorescence after flow injection ion-exchange preconcentration. *Spectrochim. Acta.* 1999; 54(B): 827-833.
- 61.**Zih-Perenyi K, Lasztity A, Horvath Z, Levai A. Use of a new type of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid cellulose (sulphoxine cellulose) for the preconcentration of trace metals from highly mineralised water prior their GFAAS determination. *Talanta.* 1998; 47: 673-679.
- 62.**Hirata S, Ishida Y, Aihara M, Honda K, Shikino O. Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2001; 438: 205-214.
- 63.**Uzun A, Soylak M, Elçi L. Preconcentration and Separation with Amberlite XAD-4 Resin; Determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at Trace Levels in Waste Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta.* 2001; 54: 197-202.
- 64.**Ferreira SLC, Lemos VA, Santelli RE, Ganzarolli E, Curtius AJ. An automated on-line flow system for the pre-concentration and determination of lead by flame atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.* 2001; 68: 41.

65. Dressler VL, Pozebon D, A. Curtius AJ. Determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation and preconcentration. *Spectrochim. Acta.* 1998; 53(B): 1527-1539.
66. Pyrzynska K, Cheregi M. Lead determination with on-line enrichment system. *Wat. Res.* 2000; 34: 4215-4219.
67. Maquieira A, Elmahadi H, Puchades R. Use of *Saccharomyces cerevisiae* in flow injection atomic absorption spectrometry for trace metal concentration. *Anal. Chem.* 1994; 66: 1462.
68. Pyrzynska K, Nagmus AM, Trojanowicz M. Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1999; 29: 313-321.
69. Garg BS, Sharma RK, Bhojak N, Mittal S. S. Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions. *Microchem. J.* 1999; 61: 94-114.
70. Pena YP, Gallego M, Valcarcel M. Preconcentration of copper traces on C60-C70-fullerenes by formation of ion-pairs and chelates. *Anal. Chem.* 1995; 67: 2524-2529.
71. Madrid Y, Camara C. Biological Substrates for Metal and Preconcentration and Speciation. *Trends in Anal. Chem.* 1997; 16: 36.
72. Becerio-Gonzalez E, Calzada AT, Alonso-Rodriguez E, Lopez-Mahia P, Muniategui-Lorenzo P, Prada-Rodriguez D. Interaction between metallic species and biological substrates: approximation to possible interaction mechanisms between the alga *Chlorella vulgaris* and arsenic(III). *Trends in Anal. Chem.* 2000; 19: 475-480.
73. Bhanoori M, Venkateswerlu G. In vivo chitin-cadmium complexation in cell wall of *Neurospora crassa* *Biochim. Biophys. Acta.* 2000; 1519: 21-28.
74. Drasch D, Meyer LM, Kauert K. Application of the furnace atomic-absorption method for the detection of arsenic in biological samples by

means of hydride technique. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1980; 304: 141-142.

75. Erber D, Quick L, Winter F, Cammann K. Investigations for the determination of lead by in-situ hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer for routine analysis. *Talanta*. 1995; 42(7): 927-936.
76. Haug HO, Liao YP. Investigation of the automated determination of As, Sb and Pb by flow injection hydride generation using in-situ trapping on stable coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996; 356 (7): 435-444.
77. Bermejo-Barrera P, Moreda-Pineiro J, Moreda-Pineiro A, Bermejo-Barrera A. Direct trace determination of lead in estuarine water using in situ preconcentration of lead hydride on Ir, Zr and W-coated graphite tubes. *Anal. Chim. Acta*. 1998; 368 (3): 281-289.
78. Tyson JF, Ellis RI, Carnrick G, Fernandez F. Flow injection hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry with in-atomizer trapping for the determination of lead in calcium supplements. *Talanta*. 2000; 52 (3): 403-410.
79. Vieira MA, Ribeiro AS, Dias LF, Curtius AJ. Determination of Cd, Hg, Pb and Se in sediments slurries by isotopic dilution-calibration ICP-MS after chemical vapor generation using an on-line system or retention in an electrothermal vaporizer treated with iridium. *Spectrochim. Acta part(B) Atomic Spectrosc.* 2005; 60 (5): 643-652.
80. Matusiewicz H, Sturgeon RE, Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace. *Spectrochim. Acta Part B*. 1996; 51: 377-397.
81. Korkmaz DK, Ertas N, Ataman OY. A novel silica trap for lead determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta part(B) Atomic Spectrosc.* 2002; 57(3): 571-580.

- 82.**Ertas N, Korkmaz DK, Kumser S, Ataman OY. Novel traps and atomization techniques for flame AAS. J. Anal. At. Spectrom. 2002; 17(10): 1415-1420.
- 83.**Matusiewicz H, Krawczyk M, Determination of cadmium and lead in reference materials by volatile species generation with in situ trapping flame atomic absorption spectrometry. Microchem. J. 2006; 83(1): 17-23.
- 84.** Ertaş N, Arslan Z, Tyson JF, Determination of lead by hydride generation atom trapping flame atomic absorption spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. 2008; 23(2): 223-228.
- 85.**Cankur O. On-Line Preconcentration of Vapor Forming Elements on Resistively Heated W-Coil Prior to Their Determination by Atomic Absorption Spectrometry. Doktora Tezi. Ankara: ODTÜ; 2004.
- 86.**Ataman OY. Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level. Spectrochim. Acta part(B) Atomic Spectrosc. 2008; 63(8): 825-834.
- 87.**K. H. Reddy and A. R. Reddy. Removal of Heavy Metal Ions using the Chelating Polymers Derived by the Condensation of Poly(3-Hydroxy-4-acetylphenyl methacrylate) with Different Diamines. J. Appl. Polym. Sci. 2003; 88(2): 414-422.
- 88.** İnam R., Gümüş Y, Çaykara T, Competitive removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} by poly(acrylamide-co-maleic acid) hydrogels/differential pulse polarographic determination. J. of Appl. Polym. Sci. 2004; 94: 2401-2406.
- 89.**Yarımkaya S. Akrilat bazlı ve pH-duyarlı polimerler ile sulu ortamdan bakır(II)'nin uzaklaştırılması ve spektrofotometrik yöntemle tayini. Yüksek Lisans. Ankara: Gazi Üniversitesi; 2007.
- 90.**Yarımkaya S, Basan H. Synthesis and swelling behavior of acrylate-based hydrogels. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 2007; 44: 699-706.

- 91.**Yarımkaaya S, Basan H. Swelling behavior of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-acrylic acid-co-ammonium acrylate) hydrogels. Journal of macromolecular science. Pure and applied chemistry . 2007; 44: 943-950.
- 92.**Ruzicka J, Hansen EH. Flow injection analysis, Part 1. A new concept of fast continuous flow analysis. Anal. Chim. Acta. 1975; 78: 145-157.
- 93.**Olsen S, Pessenda LCR, Ruzicka J, Hansen EH. Combination of flow injection analysis with flame atomic-absorption spectrophotometry: determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater. Analyst. 1983; 108: 905.
- 94.**Akikol İ. Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi. Yüksek lisans. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi; 2005.
- 95.**Geyik AG. Sorption of copper, zinc and nickel by selected soils. İstanbul: İstanbul University; 2003.
- 96.**Daniel S, Gladis JM, Rao TP. Synthesis of imprinted polymer with palladium ion nanopores and its analytical application. Anal. Chim. Acta. 2003; 488: 173-182.
- 97.**Suleiman JS, Hu B, Peng H, Huang C. Separation / preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. Talanta. 2009; 77(5): 1579-1583.
- 98.**Askun H, Gülbakan B, Çelikkıçak Ö, Uzun C, Güven O, Salih B. Preconcentration and Matrix Elimination for the Determination of Pb(II), Cd(II), Ni(II), and Co(II) by 8-Hydroxyquinoline Anchored Poly(styrene-divinylbenzene) Microbeads. J. Appl. Polym. Sci. 2008; 107: 2714-2722.
- 99.**Kartal S, Özdemir I, Tokalıoğlu S, Yılmaz V, Determination of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) Ions by FAAS after

Separation/Preconcentration using Amberlite XAD-1180 Chelating Resin Chemically Modified with o-Aminophenol. *Separ. Sci. Technol.* 2007; 42(14): 3199-3215.

- 100.** Cui Y, Chang X, Zhu X, Luo H, Hu Z, Zou X, He Q. Chemically modified silica gel with *p*-dimethylaminobenzaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by ICP-OES. *Microchem. J.* 2007; 87(1): 20-26.
- 101.** Ngeontae W, Aeungmaitrepirom W, Tuntulani T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). *Talanta.* 2007; 71: 1075-1082.

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı: ÇİĞDEM

Soyadı: KANBEŞ DİNDAR

Doğum Yeri ve Tarihi: ANKARA 08.04.1982

Eğitim: Lise: 1999 Yüce Fen Lisesi

Lisans: 2006 Kimya, ODTÜ, Ankara, Türkiye

Yabancı Dili: İngilizce

10. TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmam boyunca ilgi, tecrübe ve bilgisiyle her zaman yanımda olan,
her yardımına ihtiyaç duyduğumda hoşgörü ve sabırla yardımcı olan
değerli hocam Sayın Doç.Dr. Nusret Ertaş'a

Çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan, zamanını ve
desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç.Dr.Hasan Basan'a

Tez çalışmam süresince kendimi geliştirmeme büyük katkı sağlayan ve
beni her zaman destekleyen değerli hocam Sayın Doç.Dr.Uğur Tamer'e

Çalışmalarımda teşvik ve desteğini esirgemeyen güleryüzlü değerli
hocalarım Sayın Prof.Dr.M.Tevik Orbey'e ve Sayın Prof.Dr.Nilgün Günden
Göğer'e

İhtiyaç duyduğumda bana her zaman yardımcı olan Analitik Kimya Ana
Bilim Dalı ailesine

Sıkıntılarımı ve sevinçlerimi paylaştığım yüksek lisans arkadaşlarımdan
Yusuf Gündoğdu'ya, Arzu Menteşe'ye, Hilal TORUL'a, Erhan TEMUR'a ve
Ali İ. SEÇKİN'e

Her zaman yanımda olup benden sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen,
ideallerimin gerçekleşmesi için bana güç ve enerji veren canım aileme

Saygı, Sevgi ve Teşekkürlerimi Sunarım.