

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YENİ MODİFİYE AMBERLİT XAD-4 REÇİNELERİ İLE BAZI
AĞIR METALLERİN ON-LİNE AKIŞA ENJEKSİYON-
ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ**

DOKTORA TEZİ

CENNET KARADAŞ

BALIKESİR, EYLÜL - 2012

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YENİ MODİFİYE AMBERLİT XAD-4 REÇİNELERİ İLE BAZI
AĞIR METALLERİN ON-LİNE AKIŞA ENJEKSİYON-
ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ**

DOKTORA TEZİ

CENNET KARADAŞ

BALIKESİR, EYLÜL - 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Cennet KARADAŞ tarafından hazırlanan "YENİ MODİFİYE AMBERLİT XAD-4 REÇİNELERİ İLE BAZI AĞIR METALLERİN ON-LİNE AKIŞA ENJEKSİYON-ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 06.09.2012 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. DERYA KARA FISHER



Üye
Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU



Üye
Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU



Üye
Yrd. Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR



Üye
Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2012 / 35 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**YENİ MODİFİYE AMBERLİT XAD-4 REÇİNELERİ İLE BAZI AĞIR
METALLERİN ON-LİNE AKIŞA ENJEKSİYON-ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ
DOKTORA TEZİ
CENNET KARADAŞ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. DERYA KARA FISHER)
BALIKESİR, EYLÜL - 2012**

Bu çalışmanın amacı, on-line katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri ile önderiştirilmesidir. Bu amaçla 2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit reaktifleri kullanılarak üç farklı modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi sentezlenmiştir. Bu reçineler FTIR ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Çalışmada, bu modifiye reçineler ile paketlenmiş mini kolonlar kullanılarak Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının önderiştirilmesi ve tayini için yeni on-line akışa enjeksiyon yöntemleri geliştirilmiştir. Modifiye reçineler üzerinde alıkonunan bu metal iyonları 1,0 M nitrik asit çözeltisi ile elüe edilmiş ve akışa enjeksiyon sistemi kullanılarak doğrudan alevli atomik absorpsiyon spektrometresine (alevli AAS) verilmiştir. Deneysel şartların optimizasyonu için, örnek çözeltinin pH'sı, elüent konsantrasyonu, örnek ve elüent akış hızı gibi bazı analitik parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca reçinelerin sorpsiyon kapasiteleri de çalkalama (batch) yöntemi ile belirlenmiştir. Deneysel olarak belirlenen optimum koşullarda 10 mL örnek hacmi için Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının gözlenebilme sınırları ve zenginleştirme faktörleri belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemlerin doğruluğu sertifikalı standart referans maddelerin (SLEW-3, SRLS-5, QCS-19, wheat flour NBS 1567a, rice flour unpolished high level of Cd NIES 10-c) ve analit eklenmiş su örneklerinin analizi ile kontrol edilmiştir. Sonuçlar sertifikalı değerler ile uyumlu bulunmuştur. Ayrıca geliştirilen yöntemler ile elde edilen sertifikalı standart referans maddelerin analiz sonuçları tek yönlü ANOVA ile karşılaştırılmış, elde edilen sonuçlar ve sertifikalı değerler arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir fark bulunmamıştır. Su örneklerinde geri kazanım değerleri % 91,7 ile % 107,7 arasında bulunmuştur. Önerilen yöntemler deniz suyu, dere suyu ve çeşme suyu örneklerine de uygulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (alevli AAS), önderiştirme, modifiye Amberlit XAD-4, 2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit, 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit, on-line akışa enjeksiyon yöntemi

ABSTRACT

THE DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS USING ON-LINE FLOW INJECTION-FLAME AAS WITH NEW MODIFIED AMBERLITE XAD-4 RESINS

PH.D THESIS

CENNET KARADAŞ

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. DERYA KARA FISHER)

BALIKESİR, SEPTEMBER 2012

The aim of this study is the preconcentration of Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Pb(II) and Cd(II) ions using an on-line solid phase extraction method with modified Amberlite XAD-4 resins. For this purpose, three different modified Amberlite XAD-4 resins were synthesized using 2,6-pyridinedicarboxaldehyde, 8-hydroxy-2-quinolinecarboxaldehyde and 6-(2-thienyl)-2-pyridinecarboxaldehyde as reagents. These resins were characterized using FTIR and elemental analysis. In this study, new on-line flow injection methods for the determination and preconcentration of Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Pb(II) and Cd(II) ions have been developed using mini-columns packed with these modified resins. The retained metal ions on the modified resins were eluted using 1.0 M nitric acid solution and aspirated directly to the nebulizer–burner system of a flame atomic absorption spectrometry (FAAS) instrument using a flow injection system. For the optimization of the experimental conditions, the effects of some analytical parameters including pH of the sample solution, eluent concentration, flow rates of the sample and eluent solutions etc. were investigated. The sorption capacities of the resins were also determined by the batch process. The limits of detection and enrichment factors of the analytes were determined experimentally using a volume of 10 mL of the sample under the optimum conditions. The accuracy of the developed methods was checked by analysing certified standard reference materials (SLEW-3, SRLS-5, QCS-19, wheat flour NBS 1567a, rice flour unpolished high level of Cd NIES 10-c) and spiked water samples. Results found were in agreement with certified values. The results obtained from certified standard reference materials using the developed methods were compared using one way ANOVA and no significant difference between the results obtained and the certified values at the 95 % confidence levels were found. The recovery values for spiked water samples were between 91.7 and 107.7 %. The proposed methods were also applied to seawater, river water and tap water samples.

KEYWORDS: flame atomic absorption spectrometry (FAAS), preconcentration, modified Amberlite XAD-4, 2,6-pyridinedicarboxaldehyde, 8-hydroxy-2-quinolinecarboxaldehyde, 6-(2-thienyl)-2-pyridinecarboxaldehyde, on-line flow injection method

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. ESER ELEMENT ANALİZİ VE ÖNDERİŞTİRME	
YÖNTEMLERİ.....	4
2.1 Ayırma ve Önderiştirme.....	4
2.2 Ayırma ve Önderiştirme Yöntemleri.....	6
2.2.1 Buharlaştırma.....	6
2.2.2 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme.....	6
2.2.3 Elektrokimyasal Önderiştirme.....	7
2.2.4 İyon Değiştirme.....	8
2.2.5 Adsorpsiyon.....	8
2.2.6 Sıvı - Sıvı Ekstraksiyonu.....	10
2.2.7 Katı Faz Ekstraksiyonu.....	10
2.2.7.1 Eser Elementlerin Katı Faz Üzerinde Tutunması.....	12
2.2.7.1.1 Basit Adsorpsiyon.....	12
2.2.7.1.2 Şelat Oluşumu.....	13
2.2.7.1.3 İyon Değiştirme.....	13
2.3 Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Katı Faz Materyalleri.....	14
2.3.1 İnorganik Esaslı Katı Faz Destek Materyalleri.....	14
2.3.2 Organik Esaslı Katı Faz Destek Materyalleri.....	15
2.3.2.1 Aktif Karbon.....	16
2.3.2.2 Amberlit XAD Reçineleri.....	16
3. AKIŞ ENJEKSİYON ANALİZİ.....	19
3.1 Akış Enjeksiyonunun Tanımı.....	19
3.2 Akış Enjeksiyon Analizinin Temel Prensipleri.....	20
3.3 Akış Enjeksiyon Analizi İçin Cihaz.....	21
3.3.1 Peristaltik Pompalar.....	21
3.3.2 Enjeksiyon Valfi.....	23
3.3.3 Taşıyıcı Boru ve Bağlantılar.....	23
3.4 On-line Akışa Enjeksiyon Uygulamaları.....	24
4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	29
4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri.....	29
4.1.1 Işık Kaynakları.....	30
4.1.1.1 Oyuk Katot Lambaları.....	31
4.1.1.2 Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	32
4.1.2 Atomlaştırıcılar.....	33
4.1.2.1 Alevli Atomlaştırıcılar.....	33
4.1.2.1.1 Türbülent Yakıcılar.....	34
4.1.2.1.2 Laminer Yakıcılar.....	34
4.1.2.2 Elektrotermal Atomlaştırıcılar.....	34

4.1.3 Monokromatör.....	35
4.1.4 Dedektör.....	35
4.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler.....	36
4.2.1 Kimyasal Girişimler.....	36
4.2.2 Fiziksel Girişimler.....	36
4.2.3 İyonlaşma Girişimi.....	37
4.2.4 Spektral Girişimler.....	37
4.2.5 Zemin Girişimi.....	38
4.3 Zemin Düzeltme Teknikleri.....	38
4.3.1 Çift - Hat Düzeltme Yöntemi.....	38
4.3.2 Sürekli Işık Kaynağı ile Düzeltme Yöntemi.....	39
4.3.3 Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme Yöntemi.....	39
4.3.4 Smith-Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi.....	40
5. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN BAZI ANALİTİK KAVRAMLAR VE İSTATİSTİKSEL TESTLER.....	41
5.1 Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Bazı Analitik Kavramlar..	41
5.1.1 Doğruluk.....	41
5.1.2 Kesinlik.....	41
5.1.3 Duyarlık.....	42
5.1.4 Gözlenebilme Sınırı.....	44
5.1.5 Tayin Sınırı.....	44
5.2 Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan İstatistiksel Testler.....	45
5.2.1 Hipotez Testinde İstatistiğin Kullanılması.....	45
5.2.1.1 Bilinen Değer ile Deneysel Ortalamanın Karşılaştırılması.....	46
5.2.1.2 İki Deneysel Ortalamanın Karşılaştırılması.....	47
5.2.1.3 Varyans Analizi (ANOVA).....	48
5.2.1.3.1 Tek Faktörlü veya Tek Yönlü ANOVA.....	49
6. MATERYAL VE METOT.....	53
6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	53
6.2 Kullanılan Çözeltiler.....	54
6.3 Kullanılan Aletler.....	54
6.4 Şelatlaştırıcı Reçinelerin Sentezi.....	55
6.4.1 Amberlit XAD-4 Reçinesinin Nitrolanması ve Aminlenmesi.....	55
6.4.2 2,6-piridindikarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesinin Sentezi.....	56
6.4.3 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesinin Sentezi.....	57
6.4.4 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesinin Sentezi.....	58
6.5 Modifiye Amberlit XAD-4 Reçineleri ile Eser Elementlerin Önderiştirilmesinde Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi.....	58
6.6 Geliştirilen Yöntemlerin Analitik Özellikleri.....	59
6.7 Örnek Analizleri.....	60
6.7.1 Su Örneklerinin Analizi.....	60
6.7.2 Referans Örneklerin Analizi.....	61
6.8 Modifiye Reçinelerin Sorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi.....	62
7. BULGULAR.....	63
7.1 Modifiye Reçinelerin Karakterizasyonu.....	63
7.1.1 Reçinelerin FTIR Spektrumları.....	63

7.1.2	Reçinelerin Elementel Analiz Sonuçları.....	66
7.2	2,6-Piridindikarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Mn, Co, Pb ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi.....	66
7.2.1	Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi.....	66
7.2.1.1	pH Etkisi.....	67
7.2.1.2	Örnek Akış Hızının Etkisi.....	69
7.2.1.3	Elüent Konsantrasyonunun Etkisi.....	70
7.2.1.4	Elüent Akış Hızının Etkisi.....	72
7.2.2	2,6-piridindikarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Mn, Co, Pb ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi için Belirlenen Uygun Çalışma Koşulları.....	73
7.2.3	Örnek Hacmi.....	74
7.2.4	Yabancı İyonların Etkisi.....	75
7.2.5	Yöntemin Analitik Özellikleri.....	77
7.2.6	Örnek Analizleri.....	82
7.2.6.1	Su Örneklerinin Analizleri.....	82
7.2.6.2	Referans Örneklerin Analizi.....	83
7.2.7	Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi.....	84
7.3	8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Mn, Co, Pb, Ni ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi.....	85
7.3.1	Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi.....	85
7.3.1.1	pH Etkisi.....	85
7.3.1.2	Elüent Konsantrasyonunun Etkisi.....	87
7.3.1.3	Örnek Akış Hızının Etkisi.....	88
7.3.1.4	Elüent Akış Hızının Etkisi.....	89
7.3.2	8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Mn, Co, Pb, Ni ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi için Belirlenen Uygun Çalışma Koşulları.....	91
7.3.3	Örnek Hacmi.....	91
7.3.4	Yabancı İyonların Etkisi.....	93
7.3.5	Yöntemin Analitik Özellikleri.....	94
7.3.6	Örnek Analizleri.....	100
7.3.6.1	Su Örneklerinin Analizi.....	100
7.3.6.2	Referans Örneklerin Analizi.....	101
7.3.7	Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi.....	103
7.4	6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Co, Pb, Ni ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi....	103
7.4.1	Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi.....	103
7.4.1.1	pH Etkisi.....	104
7.4.1.2	Elüent Konsantrasyonunun Etkisi.....	105
7.4.1.3	Örnek Akış Hızının Etkisi.....	107
7.4.1.4	Elüent Akış Hızının Etkisi.....	108
7.4.2	6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Ni, Co, Pb ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi için Belirlenen Uygun Çalışma Koşulları.....	110
7.4.3	Örnek Hacmi.....	110
7.4.4	Yabancı İyonların Etkisi.....	112
7.4.5	Yöntemin Analitik Özellikleri.....	113
7.4.6	Örnek Analizleri.....	119

7.4.6.1 Su Örneklerinin Analizi.....	119
7.4.6.2 Referans Örneklerin Analizi.....	120
7.4.7 Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi.....	121
8. TARTIŞMA	122
8.1 Modifiye Reçinelerin Karakterizasyonu.....	122
8.1.1 Reçinelerin FTIR Spektrumları.....	122
8.1.2 Reçinelerin Elementel Analiz Sonuçları.....	124
8.2 2,6-Piridindikarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Mn,Co, Pb ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi.....	125
8.2.1 Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi.....	125
8.2.1.1 pH Etkisi.....	125
8.2.1.2 Örnek Akış Hızının Etkisi.....	126
8.2.1.3 Elüent Konsantrasyonunun Etkisi.....	126
8.2.1.4 Elüent Akış Hızının Etkisi.....	126
8.2.2 Örnek Hacmi.....	127
8.2.3 Yabancı İyonların Etkisi.....	127
8.2.4 Yöntemin Analitik Özellikleri.....	128
8.2.5 Örnek Analizleri.....	128
8.2.5.1 Su Örneklerinin Analizi.....	128
8.2.5.2 Referans Örneklerin Analizi.....	129
8.2.6 Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi.....	130
8.3 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu,Mn,Co,Pb,Ni ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi..	132
8.3.1 Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi.....	132
8.3.1.1 pH Etkisi.....	132
8.3.1.2 Elüent Konsantrasyonunun Etkisi.....	132
8.3.1.3 Örnek Akış Hızının Etkisi.....	133
8.3.1.4 Elüent Akış Hızının Etkisi.....	133
8.3.2 Örnek Hacmi.....	133
8.3.3 Yabancı İyonların Etkisi.....	134
8.3.4 Yöntemin Analitik Özellikleri.....	134
8.3.5 Örnek Analizleri.....	135
8.3.5.1 Su Örneklerinin Analizi.....	135
8.3.5.2 Referans Örneklerin Analizi.....	135
8.3.6 Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi.....	137
8.4 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Co, Pb, Ni ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi....	137
8.4.1 Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi.....	137
8.4.1.1 pH Etkisi.....	138
8.4.1.2 Elüent Konsantrasyonunun Etkisi.....	138
8.4.1.3 Örnek Akış Hızının Etkisi.....	138
8.4.1.4 Elüent Akış Hızının Etkisi.....	139
8.4.2 Örnek Hacmi.....	139
8.4.3 Yabancı İyonların Etkisi.....	140
8.4.4 Yöntemin Analitik Özellikleri.....	140
8.4.5 Örnek Analizleri.....	141
8.4.5.1 Su Örneklerinin Analizi.....	141
8.4.5.2 Referans Örneklerin Analizi.....	141
8.4.6 Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi.....	142

8.5 Standart Referans Analiz Sonuçlarına Tek Yönlü ANOVA Testi Uygulanarak Geliştirilen Yöntemler ile Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması.....	143
8.6 Geliştirilen Yöntemlerin Literatürdeki Akışa Enjeksiyon Yöntemleri ile Karşılaştırılması.....	147
9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	152
10. KAYNAKLAR.....	155

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Dedektörde analitin derişim profiline konveksiyon ve difüzyonun etkisi a) dağılma yok b) konveksiyonla dağılma c) konveksiyon ve radyal difüzyonla dağılma d) difüzyonla dağılma.....	21
Şekil 3.2: Peristaltik pompa (S: döner başlık, B: sıkıştırma noktası, T: plastik kapiler boru, C: kapiler boru tutucu).....	22
Şekil 4.1: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.....	30
Şekil 4.2: Oyuk katot lambası.....	31
Şekil 4.3: Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti.....	33
Şekil 6.1: Amberlit XAD-4-NH ₂ reçinesinin sentez reaksiyonu.....	56
Şekil 6.2: 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sentez reaksiyonu.....	57
Şekil 6.3: 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sentez reaksiyonu.....	57
Şekil 6.4: 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sentez reaksiyonu.....	58
Şekil 6.5: On-line akışa enjeksiyon sistemi.....	59
Şekil 7.1: Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu.....	63
Şekil 7.2: Amino Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu.....	64
Şekil 7.3: 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu.....	64
Şekil 7.4: 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu.....	65
Şekil 7.5: 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu.....	65
Şekil 7.6: Eser elementlerinin alıkonmasına pH etkisi.....	68
Şekil 7.7: Eser elementlerinin alıkonmasına örnek akış hızının etkisi.....	70
Şekil 7.8: Eser elementlerin desorpsiyonuna HNO ₃ konsantrasyonunun etkisi...	71
Şekil 7.9: Eser elementlerin desorpsiyonuna elüent akış hızının etkisi.....	73
Şekil 7.10: Örnek hacminin etkisi.....	75
Şekil 7.11: Yabancı iyonların etkisi.....	76
Şekil 7.12: Cu için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	78
Şekil 7.13: Mn için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	78
Şekil 7.14: Co için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	79
Şekil 7.15: Cd için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	79
Şekil 7.16: Pb için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	80
Şekil 7.17: Eser elementlerinin alıkonmasına pH etkisi.....	86
Şekil 7.18: Eser elementlerin desorpsiyonuna HNO ₃ konsantrasyonunun etkisi	88
Şekil 7.19: Eser elementlerinin alıkonmasına örnek akış hızının etkisi.....	89
Şekil 7.20: Eser elementlerin desorpsiyonuna elüent akış hızının etkisi.....	90
Şekil 7.21: Örnek hacminin etkisi.....	93

Şekil 7.22: Yabancı iyonların etkisi.....	94
Şekil 7.23: Cu için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	96
Şekil 7.24: Mn için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	96
Şekil 7.25: Co için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	97
Şekil 7.26: Cd için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	97
Şekil 7.27: Pb için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	98
Şekil 7.28: Ni için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	98
Şekil 7.29: Eser elementlerinin alıkonmasına pH etkisi.....	105
Şekil 7.30: Eser elementlerin desorpsiyonuna HNO ₃ konsantrasyonunun etkisi	106
Şekil 7.31: Eser elementlerin alıkonmasına örnek akış hızının etkisi.....	108
Şekil 7.32: Eser elementlerin desorpsiyonuna elüent akış hızının etkisi.....	109
Şekil 7.33: Örnek hacminin etkisi.....	112
Şekil 7.34: Yabancı iyonların etkisi.....	113
Şekil 7.35: Cu için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	115
Şekil 7.36: Ni için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	115
Şekil 7.37: Co için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	116
Şekil 7.38: Cd için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	116
Şekil 7.39: Pb için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	117
Şekil 8.1: Amberlit XAD-4, amino Amberlit XAD-4 ve modifiye Amberlit XAD-4 reçinelerinin FTIR spektrumları a) Amberlit XAD-4 b) Amino Amberlit XAD-4 c) 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 d) 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 e) 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4.....	124

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Amberlit XAD kopolimerlerinin fiziksel özellikleri.....	18
Tablo 3.1: On-line akışa enjeksiyon yöntemi ile yapılmış çalışmalardan örnekler.....	25
Tablo 4.1: Alevlerin özellikleri.....	34
Tablo 5.1: Varyans analizlerinin isimlendirilmesi.....	49
Tablo 5.2: ANOVA tablosu.....	52
Tablo 6.1: Analizde kullanılan metal tuzları.....	53
Tablo 6.2: Alevli AAS ile çalışma koşulları.....	55
Tablo 7.1: Modifiye reçinelerin elementel analiz sonuçları.....	66
Tablo 7.2: Eser elementlerin farklı pH'lardaki sinyalleri.....	68
Tablo 7.3: Eser elementlerin farklı örnek akış hızlarındaki sinyalleri.....	69
Tablo 7.4: Eser elementlerin farklı elüent konsantrasyonlarındaki sinyalleri....	71
Tablo 7.5: Eser elementlerin farklı elüent akış hızlarındaki sinyalleri.....	72
Tablo 7.6: 2,6-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi için uygun çalışma koşulları.....	73
Tablo 7.7: Örnek hacminin etkisi.....	74
Tablo 7.8: Yabancı iyonların etkisi.....	76
Tablo 7.9: Analitik özellikler.....	81
Tablo 7.10: Çeşme suyu, dere suyu ve deniz suyu örneklerindeki metal iyonlarının tayini ve geri kazanım değerleri (N=3).....	82
Tablo 7.11: Referans örneklerde metal iyonlarının tayini (N=3).....	84
Tablo 7.12: Eser elementlerin farklı pH'lardaki sinyalleri.....	86
Tablo 7.13: Eser elementlerin farklı elüent konsantrasyonlarındaki sinyalleri...	87
Tablo 7.14: Eser elementlerin farklı örnek akış hızlarındaki sinyalleri.....	89
Tablo 7.15: Eser elementlerin farklı elüent akış hızlarındaki sinyalleri.....	90
Tablo 7.16: 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi için uygun çalışma koşulları.....	91
Tablo 7.17: Örnek hacminin etkisi.....	92
Tablo 7.18: Yabancı iyonların etkisi.....	94
Tablo 7.19: Analitik özellikler.....	99
Tablo 7.20: Çeşme suyu, dere suyu ve deniz suyu örneklerindeki metal iyonlarının tayini ve geri kazanım değerleri (N=3).....	101
Tablo 7.21: Referans örneklerde metal iyonların tayini (N=3).....	102
Tablo 7.22: Eser elementlerin farklı pH'lardaki sinyalleri.....	104
Tablo 7.23: Eser elementlerin farklı elüent konsantrasyonlarındaki sinyalleri...	106
Tablo 7.24: Eser elementlerin farklı örnek akış hızlarındaki sinyalleri.....	107
Tablo 7.25: Eser elementlerin farklı elüent akış hızlarındaki sinyalleri.....	109
Tablo 7.26: 6-(2-tiy)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi için uygun çalışma koşulları.....	110
Tablo 7.27: Örnek hacminin etkisi.....	111
Tablo 7.28: Yabancı iyonların etkisi.....	113
Tablo 7.29: Analitik özellikler.....	118
Tablo 7.30: Çeşme suyu, dere suyu ve deniz suyu örneklerindeki metal iyonlarının tayini ve geri kazanım değerleri (N=3).....	119
Tablo 7.31: Referans örneklerde metal iyonların tayini (N=3).....	121

Tablo 8.1: Standart referans maddelerin analiz sonuçlarının t-testi ile incelenmesi.....	130
Tablo 8.2: Reçinelerin sorpsiyon kapasitelerinin($\mu\text{mol g}^{-1}$) karşılaştırılması....	131
Tablo 8.3: Standart referans maddelerin analiz sonuçlarının t-testi ile incelenmesi.....	136
Tablo 8.4: Standart referans maddelerin analiz sonuçlarının t-testi ile incelenmesi.....	142
Tablo 8.5: Cu için ANOVA tablosu.....	143
Tablo 8.6: Cd için ANOVA tablosu.....	144
Tablo 8.7: Mn için ANOVA tablosu.....	145
Tablo 8.8: Ni için ANOVA tablosu.....	146
Tablo 8.9: Geliştirilen yöntemlerin literatürdeki bazı akışa enjeksiyon yöntemleri ile karşılaştırılması.....	148

ÖNSÖZ

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora tezi olarak hazırlanan bu çalışma Prof. Dr. Derya KARA FISHER danışmanlığında yapılmıştır.

Öncelikle çalışmalarım süresince değerli bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Derya KARA FISHER'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya, önerileri ile katkıda bulunan tez izleme komitesindeki değerli hocalarım Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR'a teşekkür ederim. Ayrıca tez savunma sınavımda yer alan değerli hocalarım Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a da ayırdıkları zaman ve teze yapmış oldukları katkıları için teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına proje desteği ile yardım eden Balıkesir Üniversitesi Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim. Ayrıca yurt içi doktora burs desteği için TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak benim bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme en içten sevgilerimi sunarım.

1. GİRİŞ

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

Eser elementler canlı organizmalar için çok önemlidir. Eser elementlerin büyük bir çoğunluğu, kimyasal aktivite gösterirler ve vücudumuzdaki birçok enzimatik reaksiyonlarda enzimlerin kofaktörüdürler. Metaller bu işlevi substrata bağlanarak yaparlar. Bazı eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taşlarıdır, hatta bazıları bağışıklık sistemi için gereklidir. Vücuda bir eser elementin çok alınması, bir diğerrinin az ya da çok alınması doğrudan veya dolaylı olarak çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir. Canlılar için hayati bir öneme sahip bir eser element çevre kirlenmesi sonucu biraz yüksek dozda alındığı takdirde organizma üzerinde zehir etkisi yapmaktadır. Bazı elementlerin çok az miktarlarının bile canlı organizmayı yok edebilecek durumda olması, eser elementlerin hayatsal faaliyetler üzerindeki etkinliğini açıkça ortaya koymaktadır (Güley ve Vural, 1978; Dökmeci, 1988).

Diğerr yandan teknoloji ve sanayi açısından da eser elementler oldukça önemlidir. İleri teknoloji ürünü malzemelerde kullanılan düşük oranlardaki elementler, malzemenin özelliğini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Eser element analizleri biyoloji, tıp, ziraat, elektronik, hammadde, kalite kontrol, farmakoloji, ilaç sanayi, ileri teknoloji ürünü malzemeler ve çevre kirliliği açısından oldukça önem taşımaktadır (Gündüz, 1994).

Eser analizler, bir ana bileşen yanında söz konusudur. Birçok kimyasal analiz yöntemi, eser elementle bileşenler arasındaki büyük derişim farkı sebebiyle

kullanılmaz. Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), kütle spektrometresi (MS), x-ışınları floresans (XRF) spektrometresi, UV-görünür bölge spektrofotometresi ve florimetre gibi spektral aletlerin yanı sıra voltammetri gibi elektroanalitik yöntemler de kullanılmaktadır. Her aletin gözlenebilme sınırları farklı olup, tayin edilecek analit derişimi düştükçe her aletin elementten elemente, örnekten örneğe değişen sınırlamaları vardır. Bazen zorunlu olarak numune hazırlama işlemlerinden kaynaklanan yüksek asit derişimi gibi matriks bileşenleri de analit derişiminin tayininde önemli sınırlamalara yol açmaktadır. Tüm bunlara ilave olarak, giderek ppb ve altı derişimlerin tayin zorunluluğu bazen çok duyarlı aletlerle tayinleri dahi güçleştirmektedir. Bu sınırlamaları önlemenin yolu ya uygun alet seçimi yapmak ya da önderiştirme (zenginleştirme) işlemlerine başvurmaktır. Tayin edilecek element derişimi düştükçe doğrudan tayinde kullanılacak aletlerin fiyatının arttığı da bir gerçektir. Bu yüzden bu çözüm yollarından ikincisi, yani önderiştirme işlemleri çoğu laboratuvar için tercih nedeni olmaktadır. Önderiştirme işlemi ile daha basit ve alete uygun bir matriks ve analit derişimi sağlanmaktadır. Sonuçta daha doğru ve tekrarlanabilir tayinler yapılabilmektedir. Önderiştirme yöntemleri ile sadece analit derişiminin artırılması ve matriksten uzaklaştırılması sağlanmamakta, aynı zamanda uygun seçimlilik koşulları hazırlanarak analitin türlenmesi de sağlanmaktadır. Tayin basamağında kullanılacak alet, analit derişimi, numune karakteri gibi önemli ölçütler için uygun önderiştirme yöntemi geliştirilmesi bir zorunluluk olmaktadır. Bu yüzden yeni önderiştirme yöntemlerinin geliştirilmesi veya mevcut olanların modifikasyonu işlemleri önemli bir araştırma alanı olmaktadır.

Bugüne kadar AAS ile kombine edilen pek çok önderiştirme yöntemi geliştirilmiş veya modifiye edilmiştir. Bunlar arasında birlikte çöktürme, ekstraksiyon yöntemleri (sıvı-sıvı, katı faz), elektrokimyasal biriktirme, uçuculaştırma ve iyon değiştirme yöntemleri sık sık kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında katı faz ekstraksiyonu pek çok özelliği nedeniyle tercih edilmekte ve bu yöntem üzerindeki araştırmalar devam etmektedir.

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, yüksek önderiştirme faktörü sağlaması, ucuz ve basit olması, yüksek geri kazanım, hızlı faz ayırma özelliği, çok farklı özellikte

katı faz kullanım olanağı vermesi nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. Katı faz ekstraksiyonu çok iyi önderiştirme faktörleri sağlaması ile birlikte aynı zamanda girişim yapıcı matriksin uzaklaştırılmasına da olanak sağlamaktadır. Üstelik son yıllarda pek çok aletli yöntem için önemli örnek verme aracı olan akış enjeksiyon tekniklerine uygunluğu katı faz ekstraksiyonuna ayrı bir üstünlük sağlamaktadır.

Eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirilmesi çalışmalarında kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay adsorban maddeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında sepiolit, silika jel, C-18 bağlı silika, aktif karbon, poliüretan köpüğü, selüloz, biyolojik maddeler ve Amberlit XAD türü reçineler sayılabilir. Eser elementlerin önderiştirilmesi için katı adsorban üzerinde tutunması gerekir. Bu tutunma mekahnizması, adsorbanın yapısına bağlı olarak basit adsorpsiyon, şelat oluşumu ya da iyon değiştirme şeklinde olabilmektedir. Şelat oluşumu ile katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, şelat yapıcı reaktiflerin katı adsorban üzerinde fiziksel (impregnasyon) veya kimyasal (immobilizasyon) yollarla tutturulması ile şelat yapıcı reçineler elde edilmektedir. Şelat yapıcının katı adsorban üzerinde immobilizasyonu ile sentezlenen şelat yapıcı reçinelerin yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek önderiştirme faktörü, organik ve inorganik çözücülere dayanıklılığı gibi birçok avantajı vardır (Saxena ve Singh, 1997; Bağ, Türker ve Lale, 1999; Camel, 2003; Guo, Din, Liu, Chang, Meng ve Liu, 2004; Tokaloğlu, Oymak ve Kartal, 2004; Baytak ve Türker, 2005).

Bu çalışmada, Amberlit XAD-4 reçinesinin çeşitli şelatlaştırıcı ligandlar ile modifiye edilmesi ve modifiye edilen bu reçineler kullanılarak eser metallerin ayrılması, önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile on-line tayini için yeni yöntemler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada şelatlaştırıcı ligandlar olarak 2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit kullanılmıştır. Bu şelatlaştırıcı ligandlar Amberlit XAD-4 reçinesine kimyasal olarak bağlanarak modifiye reçineler sentezlenmiştir. Sentezlenen modifiye reçineler ile Mn, Cu, Co, Ni, Pb ve Cd elementlerinin tayini için on-line akışa enjeksiyon yöntemleri geliştirilmiştir. Geliştirilen on-line akışa enjeksiyon yöntemleri çeşitli su örneklerine uygulanmıştır. Ayrıca yöntemlerin doğruluğu, çeşitli standart referans maddelerle ve analit iyonu eklenmiş su örneklerinde geri kazanım çalışmaları ile test edilmiştir.

2. ESER ELEMENT ANALİZİ VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1 Ayırma ve Önderiştirme

Eser element terimi genel olarak katılarda % 10^{-2} 'nin altındaki derişimlerde, çözeltide mg/L veya µg/L düzeyinde bulunan elementler için kullanılmaktadır. Eser element analizi terimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser analizlerde, eser elementler matriks olarak adlandırılan ana bileşenlerin bulunduğu ortam içinde tayin edilir. Ortam metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Çoğu durumda matriks, eser elementin tayini üzerinde olumsuz etki yapar. Böyle bir ortamda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta tayin bile mümkün olmayabilir. Bu durumlarda eser element uygun başka bir ortama alınarak bozucu etki yapan bileşenlerden kurtarılmalıdır. Eser elementin ortamı değiştirilirken yeni ortamın eser elementin analizi üzerine bozucu etki yapmaması hatta tayinini kolaylaştırması istenir. Bu amaçla uygulanan işleme ayırma denir.

Eser element tayininde çoğu zaman elementi, bozucu etki yapan matriks bileşenlerinden kurtarıp başka bir ortama almak yeterli olmaz. Çünkü gözlenebilir bir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimin tayin sınırının üzerinde olması gerekir. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti, uygun ortam içine alırken aynı zamanda daha küçük bir hacimde toplamak daha uygundur. Böylece ayırma işleminde, elementin ayrılması sırasında deriştirme işlemi de birlikte gerçekleştirilir ki bu işleme önderiştirme denir.

Ayırma ve önderiştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır (Hazer, 2003).

1. Büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için örneğin homojen olmamasından kaynaklanacak hatalar önlenir.

2. Eser element derişimi arttırılarak yöntemin tayin kapasitesi arttırılır.
3. Ayırma işlemleri ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
4. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır.
5. Seçimlilik artar.

Eser element analizinde kullanılan önderiştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdaki analitin miktarının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formülle hesaplanır (Arsav, 2009).

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

Burada Q_0 örnekte bulunan analitin miktarı, Q ise önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki analitin miktarıdır. İdeal bir ayırmada R, % 100 olmalıdır. Fakat büyük geri kazanma değerine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında % 90 veya % 95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir. İkinci kriter ise önderiştirme faktörüdür ($F_{T/M}$) ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

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

Burada M matriksi, T söz konusu eser elementi göstermek üzere;

Q_T ve Q_M : Örnekteki T ve M'nin miktarı

C_T ve C_M : Önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M'nin miktarıdır.

Önderiştirme faktörü kullanılan tayin tekniğine olduğu kadar örnekteki eser elementin derişim düzeyine de bağlıdır.

2.2 Ayırma ve Önderiştirme Yöntemleri

Eser elementlerin ve içinde buldukları matriksin fiziksel hallerine bağlı olarak çok sayıda önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir. Aşağıda bu yöntemlerden bazıları açıklanmıştır.

2.2.1 Buharlaştırma

Bilinen en eski analitik zenginleştirme yöntemlerinden birisidir. Bir çözeltide bulunan eser metal iyonlarının, çözeltilinin kaynatılarak çözücüsünün uzaklaştırılması yoluyla önderiştirilmesidir. Bu yöntemin uygulanabilir olması için matriksle eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Yöntem ya matriksin uçuculaştırılması ya da eser elementin uçuculaştırılmasıyla gerçekleştirilir. Prensipte olarak hangisinin uçuculuğu fazla ise o uçuculaştırılır.

Genelde metalik özellik göstermeyen elementlere ve yüksek buhar basıncı gösteren element veya halojenin, hidrojen ve oksijenle yapmış oldukları komplekslere uygulanır. Ana bileşenin uçuculaştırılması yönteminde eser elementlerin deriştirilmesi için fazla kimyasal reaktife ihtiyaç duyulmaz (Baytak, 2003).

2.2.2 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Birlikte çöktürme yönteminde, büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturularak eser elementlerin bu çökeleklerin üzerine adsorplanması sağlanır. Çöktürme yönteminde eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Çökeltme pH'sı denetlenerek seçicilik artırılır.

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

yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması hem de deriştirilmesi sağlanır (Öztaş, 1994). Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekmektedir. 50–200 mL örnek için 5–10 mg taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işleminden sonra çökelek ve çözelti süzme ile birbirinden ayrılır. Uygun bir analiz tekniği ile elementlerin tayini yapılır. Bu yöntemin temelini oluşturan birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin önderiştirilmesinde tercih edilen bir olaydır. Ortamdaki bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak bir toplayıcı üzerinde eser elementlerin birikmesi; adsorpsiyon, izomorfik karışık kristal oluşumu, karışık kimyasal bileşiklerin oluşumu, mekaniksel katılım şeklinde olabilir. Bazen hepsi beraber de olabilir.

Her ne kadar birlikte çöktürme tekniği zenginleştirmede uygun bir yöntem olarak görülse de ne yazık ki mekanizması sanıldığı kadar basit yürümektedir. Çünkü analit taşıyıcı ile sadece adsorpsiyon ile tutunmaz çünkü bunun yanında hapsolme, mekanik sürüklenme gibi olaylar da gerçekleşmektedir (Zucheng ve Schramel, 1992; Fang ve Dong, 1992).

2.2.3 Elektrokimyasal Önderiştirme

Eser miktardaki ağır metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında elektroliz yöntemi kullanılır. Eser elementlerin önderiştirilmesinde sık kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygındır. Eser elementler platin, grafit veya civa katot üzerinde elektrolitik olarak zenginleştirilmek suretiyle matriks elementlerinden ayrılarak tayine hazır hale getirilir.

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

2.2.4 İyon Değiştirme

İyon değiştirme, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların, temasta bulunduğu çözelti içerisinde pozitif iyonların pozitif iyonlarla negatif iyonların negatif iyonlarla yani aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirmesi temeline dayanır (Arce, Kuban, Rios, Valcarcel ve Karlberg, 1999; Bae, Southard ve Murrar, 1999; Novic ve Gucek, 2000; Novic, Gucek, Tursic, Liu ve Avdavic, 2001). İyon değiştirme yöntemi ile büyük hacimli çözeltiler iyon değiştirici reçineden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutulmaları sağlanır. Tutulan elementler örnek çözeltilisine göre daha küçük hacimli bir elüent ile ikinci faza alınarak zenginleştirilir. İyon değiştiriciler, suda çözünmemeleri, iyonlaşabilir fonksiyonel gruplar içermeleri ve gözenekli olmaları gibi genel özelliklere sahiptir. Kullanılan reçineler, katyon veya anyon değiştirici özelliklere sahip olabilirler. Analitin anyonik veya katyonik oluşuna göre uygun reçine seçilir.

Genellikle iyon değiştiricilerde seçimlilik azdır. Seçimliliği, iyon yükü, cinsi ve büyüklüğü etkiler. Bir reçinenin iyon değiştirme kapasitesi birim kütledeki fonksiyonel grup sayısı ile ilgilidir. Yüksek kapasiteli reçineler daima tercih edilir. İyon değiştirme dengesinin hızlı kurulması istenir. Aksi takdirde örneğin akış hızıyla değiştirme hızı çok farklı olursa örnek, kolondan uzaklaşmaya kadar değiştirme gerçekleşmeyebilir. İyon değiştirme reaksiyonunun tam tersinir olması istenir. Bu reçinenin tekrar kullanımı için önemlidir. Isı etkisiyle reçine bozulmamalıdır. Çünkü bazı iyon değiştirme işlemlerinin, örneğin niteliği gereğince sıcak ortamlarda yapılması gerekebilir. Reçine su ile şişme göstermemelidir. Aksi takdirde hem yüzey özellikleri bozunur hem de daha fazla yer işgal eder. Bütün bunlar göz önüne alındığında, iyon değiştirici reçine seçerken seçimlilik, iyon değiştirme kapasitesi, iyon değiştirme hızı, iyon değiştirme işleminin tersinirliği, fiziksel inertlik ve reçinenin şişme özellikleri dikkate alınmalıdır (Onat, 2011; Kendüzler, 2003).

2.2.5 Adsorpsiyon

Çeşitli çevresel numunelerde metal tayini için önerilen önderiştirme yöntemleri arasında adsorpsiyon yöntemi oldukça fazla kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve

derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Başka bir tanıma göre adsorpsiyon, yüzeye saldırma kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır.

Bu teknikte analit uygun bir reaktifle uygun bir bileşik haline dönüştürülür ve katı bir madde üzerine tutunması sağlanır. Adsorpsiyona dayalı önderiştirme işlemlerinde özellikle aktif karbon, killer, iyon değiştirici reçineler, silika jel, alümina, bitkisel ve hayvansal kökenli atık maddeler, naftalin ve çeşitli destek maddeleri (Amberlit XAD, silika jel, alümina, aktif karbon) üzerine adsorplanmış şelat yapıcı maddeler adsorban olarak kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir (Işıldar, 1992).

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

1. Fiziksel adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde tanecikleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir.

2. Kimyasal adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır.

3. İyonik adsorpsiyon: İyonik adsorpsiyonda elektrostatik çekim kuvvetleri önem kazanır ve iyonlar katı yüzeydeki yüklü bölgelerle etkileşim halindedir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise iyonik çapı daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutunur.

Çoğu zaman adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte ya da peş peşe görülür. Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlem açısından önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon işlemi, atık sulardaki organik ve

kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutularak giderilmesi için sıklıkla kullanılmaktadır.

2.2.6 Sıvı - Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi basit ve hızlı bir yöntem olması nedeniyle önderiştirme ve ayırma işlemlerinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu yöntemde, sulu fazda bulunan eser metaller şelatları ya da iyon çifti komplekslerine çevrilerek organik faza alınır.

Bu yöntem iki ayrı uygulama ile yapılır. Birincisinde ana bileşen organik faza alınırken eser elementler sulu fazda kalır. İkinci yöntemde ise eser elementler şelatları ya da değişik kompleksleri halinde organik faza alınır. Genellikle daha çok ikinci yol tercih edilir. Ekstraksiyon çözücüsündeki analit doğrudan analiz edilebildiği gibi metal kompleksleri tekrar asit ortamına alınarak da analiz edilebilir. Buna geri ekstraksiyon yöntemi denir. Bu yöntemde seçicilik; pH, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerle sağlanır (Ghiasvand, Shadabi, Mohagheghzadeh ve Hashemi, 2005; El-Shahawi, Bashammakh ve Bahaffi, 2007).

2.2.7 Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonunun temeli sulu faz içinde bulunan analitlerin katı faz üzerinde tutunmasına dayanır. Katı faz ekstraksiyonunda sıvı faz içerisindeki analitler bir katı faz üzerine alınır. Katı faz ekstraksiyonu katı fazın sıvı örnekle karıştırılmasıyla yapılan çalkalama tekniği ya da küçük bir kolon içine yerleştirilen katı fazdan sıvı haldeki örneğin geçirilmesi ile yapılabildiği gibi bir filtre üzerine yerleştirilen katı fazdan numunenin geçirilmesiyle de uygulanabilir (Karatepe, 2006).

Çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyonu yöntemi, basit, hızlı, ucuz veya yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem birçok önemli avantaja sahiptir (Fritz, Dumont ve Schmidt, 1995; Grag, Bist, Sharma ve Bhojak, 1996). Bunlar;

- Hızlıdır. Örnek kolondan hızla geçer ve katı faz üzerinde tutunan analitler uygun bir elüent ile kolondan hızlı bir şekilde alınır.

- Katı faz ekstraksiyonu yönteminde elüent olarak inorganik ve sıvı organik çözücülerin çok küçük hacimleri kullanılır. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması, önemli çevresel sorunlar doğurur. Organik çözücüler büyük hacimlerde kullanıldığı zaman tayin edilecek türün kirlenme riski artar.

- Katı faz ekstraksiyonu ile analit, minimum veya hiç buharlaşma kaybı olmadan ekstrakte edilebilir.

- Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan katı materyaller rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilir.

- Yüksek önderiştirme faktörü sağlar.

- Akış enjeksiyon yöntemlerinde katı faz ekstraksiyon tekniği kolaylıkla uygulanabilmektedir. Bu nedenle on-line önderiştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır.

Katı faz ekstraksiyonu genel olarak dört basamaktan oluşur:

1. Katı fazın şartlandırılması: Öncelikle katı faz ekstraksiyonu için uygun adsorban seçilir ve katı faz uygun bir çözücüyle şartlandırılır. Şartlandırma çözeltisinin yapısı katı fazın yapısına bağlı olup, genellikle metil alkol, su ve ardından örnekle aynı pH'daki tampon çözeltiler kullanılır. Analit kaybı olmaması için katı fazın bu işlemler esnasında kurumaması gerekir. Katı fazın birkaç dakika kuru kalması durumunda yeniden şartlandırma işlemi yapılmalıdır.

2. Analitin katı fazda tutunması: İkinci basamakta kullanılan sisteme bağlı olarak örnek yer çekimi kuvvetiyle, pompa sistemi, vakum ya da otomatik bir sistem vasıtasıyla kolondan geçirilir. Örneğin katı fazdan geçiş hızı, analitlerin etkin olarak tutunmasını sağlayacak kadar yavaş, zaman kaybına neden olmayacak kadar hızlı olmalıdır.

3. Katı fazda tutunmayan türlerin giderilmesi: Üçüncü basamakta, zayıf bir elüsyon özelliği gösteren uygun bir çözücü ile katı faz yıkanır. Böylece katı faz üzerinde kalabilecek matriks iyonları uzaklaştırılmış olur.

4. Analitin katı fazdan elüsyonu: Son olarak uygun bir çözücü kullanılarak analit iyonlarının elüsyonu yapılır. Elüent hacmi katı fazda tutunan analitleri kantitatif olarak elüe edecek şekilde ayarlanır. Elüent akış hızı da önemli olup etkin bir elüsyon yapacak şekilde ayarlanmalıdır. Elüsyon basamağında seçilecek çözücünün eser element için yüksek ilgiye sahip olması gerekir. Örneğin, şelat oluşumu ile katı faz üzerinde tutunma meydana geliyorsa kullanılacak çözücünün eser metalle daha kuvvetli bir kompleks oluşturan bir şelat yapıcı içermesi uygun olabilir. Elüsyon için şelatın yapısını bozan ve eser elementi serbest hale getiren bir asit de kullanılabilir. Eğer tutunma iyon değişimi ile gerçekleşiyorsa, farklı pH'larda çözeltiler kullanılarak elüsyon yapılabilir. Burada önemli olan istenilen türlerin elüsyonudur. Girişim yapan bileşenlerden daha kuvvetli şekilde katı faz üzerinde tutunan türler varsa elüsyondan önce uygun bir çözücü ile yıkama işlemi yapılmalıdır (Elçi, Soylak ve Doğan, 1992; Camel, 2003; Rao, Praveen ve Daniel, 2004).

2.2.7.1 Eser Elementlerin Katı Faz Üzerinde Tutunması

Katı faz ekstraksiyonunda eser elementlerin katı adsorban üzerinde tutunma mekanizması, adsorbanın türüne bağlı olmakla birlikte, basit adsorpsiyon, şelat oluşumu ya da iyon değiştirme şeklinde olabilir.

2.2.7.1.1 Basit Adsorpsiyon

Eser elementler, katı faz üzerinde genellikle van der waals kuvvetleri ya da hidrofobik etkileşimler vasıtasıyla adsorbe olmaktadır. Hidrofobik etkileşimler, katı adsorbanın non-polar olduğu durumda gerçekleşir. Bu türün en yaygın adsorban tipi oktadesil-bağlı silikadır (C18-silika). Son zamanlarda, ters polimerik fazlar ortaya çıkmıştır. Özellikle stiren-divinil benzen kopolimeri, analitin yapısında π -elektronları bulunduğu durumlarda ilave π - π etkileşimleri sağlar. Elüsyon, genellikle

metanol ve asetonitril gibi organik çözücülerle yapılır. Ancak, pek çok eser element türü iyonik yapıda olduğu için bu tür adsorbanlar üzerinde tutunmazlar.

2.2.7.1.2 Şelat Oluşumu

Birçok fonksiyonel grup atomu eser elementler ile şelat oluşturmaya elverişlidir. Azot (aminler, azo grupları, amitler, nitriller gibi fonksiyonel gruplarda bulunur), oksijen (karboksil, hidroksil, fenol, eter, karbonil, fosforil gibi fonksiyonel gruplarda bulunur) ve kükürt (tiyoller, tiyokarbamatlar, tiyoeterler gibi fonksiyonel gruplarda bulunur) en sıklıkla kullanılan atomlardır.

Şelat yapıcı reaktifler, eser elementlerle şelat oluşturmak üzere doğrudan örneğe ilave edilebilir. Oluşan metal şelatları uygun bir adsorban üzerinde daha iyi tutunur. Bir diğer alternatif ise fonksiyonel şelat yapıcı grubun adsorban içerisine katılmasıdır. Bu amaçla aşağıdaki üç farklı metot kullanılabilir;

1. Şelat yapıcının fonksiyonel gruplarını içeren yeni bir adsorbanın sentezlenmesi
2. Şelat yapıcının adsorban üzerine kimyasal olarak bağlanması (immobilizasyon)
3. Şelat yapıcının adsorban üzerine fiziksel olarak bağlanması (impregnasyon)

Pratikte, kullanımı en basit olanı üçüncü metottur. Fakat bu metodun en büyük dezavantajı, örnek muamelesi ve elüsyon süresince şelat yapıcının adsorban üzerinden zamanla ayrılması ve bunun sonucunda impregne adsorbanın kullanım ömrünün azalmasıdır.

2.2.7.1.3 İyon Değiştirme

İyon değiştirici adsorbanlar genellikle anyonik ya da katyonik fonksiyonel gruplar içerir. Kuvvetli fonksiyonel gruplar her pH'da etkin olurken zayıf fonksiyonel gruplar ise sadece pH değeri pKa'dan büyük ya da küçük olduğunda etkindir. Kuvvetli katyon ve anyon değiştiriciler sırasıyla sülfonik asit ve kuaterner amin grupları içerirken zayıf katyon ve anyon değiştiriciler ise sırasıyla karboksilik asit ve primer, sekonder ve tersiyer amin grupları içerirler (Camel, 2003).

2.3 Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Katı Faz Materyalleri

Katı faz adsorbanlar hidrofobik ya da polar olabilir. Hidrofobik karakterdeki katı fazlar kullanıldığında iyonik formdaki metallerin tutunabilmesi için hidrofobik özellikte kompleks oluşturmaları gerekir. Bu işlem, uygun bir reaktifin örneğe ilave edilmesiyle ya da reaktifin hidrofobik özellikteki katı faza immobilize edilmesiyle yapılır. Metalik türlerin etkin bir şekilde katı faz üzerinde tutunması için adsorbanın yapısı ve özellikleri büyük önem taşır. Geniş bir pH aralığında çok sayıda eser elementi ekstrakte edebilecek özellikte olması, hızlı ve kantitatif adsorpsiyon ve desorpsiyon, rejenere edilebilirlik, yüksek tutunma kapasitesi, mekaniksel ve kimyasal kararlılık ve kolay ulaşılabilirlik katı faz seçiminde önemli parametrelerdir (Camel, 2003).

Adsorbanlar organik esaslı olanlar (doğal polimerler ve sentetik polimerler) ve inorganik esaslı olanlar (silika jel, alümina, TiO_2 , ZrO_2 ve MgO) olmak üzere iki ana grupta toplanır (Camel, 2003).

2.3.1 İnorganik Esaslı Katı Faz Destek Materyalleri

İnorganik esaslı adsorbanlar olarak inorganik oksitler de (TiO_2 , ZrO_2 ve MgO) kullanılmasına rağmen eser elementlerin önderiştirilmesinde ve diğer birçok bileşiğin ayrılması ve önderiştirilmesi çalışmalarında kullanılan inorganik adsorban genellikle silika jeldir.

Silika jel bazlı adsorblayıcıların mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkları gibi avantajları vardır. Fakat bütün silika bazlı adsoblayıcıların kimyasal sınırlamaları vardır. Silika jel şişme ya da gerilme yapmayan ve mekanik yönden ve ısıya dayanıklılığı bakımından oldukça iyidir. Ayrıca şelat yapıcı maddeler silika jele kararlı bir şekilde bağlanabilir. Silika jelin yüzeyinde bulunan silanol grupları düşük etkileşim, düşük bağlama ve iyonik türlerin düşük ekstraksiyonuna sebep olur. Genelde silika jel Cu , Ni , Zn ve Fe gibi metal iyonları için yüksek alıkonma kapasitesi gösterir. Alıkonma numunenin pH'sına bağlıdır. Asidik şartlarda silanol grupları protonlanır ve silika jelin iyon değiştirme kapasitesi düşer, çok düşük pH' larda kapasite sıfıra kadar düşebilir. Silika jel düşük bir seçiciliğe sahiptir ve yüksek

pH'lerde hidroliz olur. Silika jelin yüzeyini özel organik bileşiklerle yüklemek için iki yol vardır. Bunlar, kimyasal immobilizasyon ve fiziksel adsorpsiyondur. Kimyasal immobilizasyonda silika jel yüzeyindeki gruplarla organik bileşikler arasında kimyasal bağ oluşur. Fiziksel adsorpsiyonda organik bileşik doğrudan silika jel yüzeyindeki silan gruplarına adsorbe olur. Bu işlem ya reaktifin silika jel dolgulu kolondan geçirilmesiyle ya da adsorbanın reaktif çözeltisinde bekletilmesiyle olur (Camel, 2003). Literatürde, çeşitli şelatlaştırıcı ligandlarla modifiye edilmiş silika jeller kullanılarak bazı eser elementlerin önderiştirilmesi ve tayini için yapılmış olan çok sayıda çalışma yer almaktadır (Alan, Kara ve Fisher, 2007; Akl, Kenawy ve Lasheen, 2004; İmamoğlu ve Aydın, 2005; İmamoğlu ve Güneş, 2008; Sivrikaya, Altundağ, Zengin ve İmamoğlu, 2011; Goswami, Singh ve Venkataramani, 2003; Chang, Li, Cui, Zhu ve Zang, 2008; Rykowska ve Wasiak, 2011; Özçelik, İmamoğlu, Yıldız ve Kara, 2012). Kara ve Fisher (2012), silika jelin immobilizasyonunda kullanılan farklı teknikler ve eser elementlerin analizlerinde kullanımı ile ilgili yapılan çalışmaları detaylı olarak veren bir derleme çalışması yapmıştır. Bu derleme çalışması silika jel ile ilgili ayrıntılı bilgi vermekle birlikte ayrıca eser elementlerin farklı örneklerde analizlerinde kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemlerle immobilize edilen silika jeller ile ilgili de yapılan çalışmaları içermektedir.

2.3.2 Organik Esaslı Katı Faz Destek Materyalleri

Organik esaslı adsorbanlar, polimerik olanlar ve polimerik olmayanlar olmak üzere ikiye ayrılabilir. Polimerik olanlar, bütün pH aralıklarında kullanılmaları nedeniyle silika jele göre eser element çalışmalarında daha çok kullanılmaktadır. Organik esaslı adsorbanların dezavantajı, şartlandırma basamağının uzun olması ve kullanımından önce uzun bir temizleme basamağının gerekmesidir.

Polimerik adsorbanların etkinliği fonksiyonel gruplar dışında parçacık büyüklüğü, yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek hacmi, çapraz bağlanma derecesi ve parçacık büyüklüğü dağılımı gibi çeşitli fiziksel parametrelere bağlıdır (Camel, 2003). Aşağıda eser elementlerin önderiştirilmesi amacı ile yapılan çalışmalarda kullanılan bazı organik esaslı adsorbanlara değinilmiştir.

2.3.2.1 Aktif Karbon

Aktif karbon daha çok organik maddeler başta olmak üzere inorganik yapıdaki maddeleri de adsorplar. Bu özelliği uzun yıllardır bilinmesine rağmen metal şelatlarının önderiştirilmesinde kullanımı 1970'li yıllarda başlamıştır (Elçi, 1983). Çözünürlüğü düşük olan metal şelatları adsorpsiyonda önemli rol oynar.

Aktif karbon yüzeyindeki tutunmada bilinen adsorpsiyon etkilerinin yanında bir mikro filtre gibi mekanik süzme ve iyon değişimi mekanizmaları da söz konusudur. Aktif karbonda adsorpsiyon her şeyden önce küçük mesafelerde rol oynayan dispersiyon kuvvetlerine bağlıdır. Büyük oranda moleküler adsorpsiyon gerçekleşir. Fiziksel ve kimyasal etkilerin yanında gözenek içlerinde tutunma daha etkindir. Bu etkinlik, yarı çapı nm'den daha küçük olan mikro porların kimyasal yapısına bağlıdır (Duran, 2000).

Aktif karbon tamamen amorf yapıda olmayıp yer yer bozulmuş hegzagonal kristal yapıdadır. Hammaddesinden elde edilirken sentetik reçinelerde olduğu gibi tekrarlanan tek bir monomer grup yerine karbonlaşmanın tam olmaması nedeniyle yüzeyde değişik fonksiyonel gruplar bulunur. Bunlar karboksilli asit ve perasit türevleri, amino, tiyo, hidroksil ve çeşitli aromatik gruplar olabilmektedir (Elçi, 1983). Ayrıca yapılan çalışmalar aktif karbon yüzeyinde üç değişik oksit grubunun bulunduğunu, bunların amfoter karakter gösterip hem asidik hem bazik yapıları adsorpladığı bildirilmektedir (Duran, 2000). Okside edilmiş gruplar içeren aktif karbon radyoaktiviteye, fiziksel ve kimyasal etkilere karşı dayanıklıdır.

Ancak oldukça saf aktif karbon elde edilmesindeki güçlükler ve çalışma esnasında belli elementler için yüksek tanık değerleri vermesi, düşük derişimli bazı elementler için duyarlılığı azaltması aktif karbonun en önemli dezavantajı olup gün geçtikçe sentetik reçinelere doğru eğilim artmaktadır.

2.3.2.2 Amberlit XAD Reçineleri

Amberlit XAD reçineleri organik yapıda değişik monomerlerin tekrarından oluşmuş büyük yüzey alanlı, homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çapraz bağlı

kopolimerlerdir. Amberlit XAD reçineleri organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları nedeniyle adsorban olarak pek çok maddeye karşı alternatif olarak tercih edilir.

Amberlit XAD adsorpsiyon reçineleri, polistiren divinilbenzen (PS-DVB) esaslı reçineler ve poliakrilik asit ester (PAA-E) esaslı reçineler olmak üzere iki ana grupta toplanmıştır. Amberlit XAD-1, -2, -3, -4, -5, -16 ve -1180 reçineleri hidrofobik apolar yüzeye sahip polistiren divinilbenzen kopolimerleridir. Bunlar XAD reçineleri arasında yüzey polaritesi en düşük olanlarıdır. Polistiren divinilbenzen kopolimerleri, hidrofobik doğalarından dolayı kolayca ıslanmazlar ve az miktarda su absorplarlar. Aromatik karakterlidirler ve iyon değişim kapasitesine sahip değildirler. Amberlit XAD-6, -7, -8, -9 ve -11 poliakrilik asit ester (PAA-E) polimerleridir, hidrofilik yüzeye ve orta seviyede polariteye sahiptirler. Bunlar kolayca ıslanırlar ve daha çok su absorplarlar. Bu reçineler aromatik değildir ve çok az iyon değişim kapasitesine sahiptirler (Soylak, Elçi ve Doğan, 2001).

Amberlit XAD reçinelerinin metal şelatlarını adsorplama özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı Amberlit reçineleri, çeşitli elementlerin değişik ortamlardan metal şelatları veya halojenür kompleksleri halinde deriştirilmesi ve türlemesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Elçi, Soylak ve Doğan, 1992; Elçi, Işıldar ve Doğan, 1994; Tokaloğlu, Kartal ve Elçi, 1994; Elçi, Soylak, Uzun, Büyüktapur ve Doğan, 2000; Tokaloğlu, Kartal ve Elçi, 2000; Metilda, Sanghamitra, Glaid, Naidu ve Prasada Rao, 2005, Karadaş, Kara ve Fisher, 2011). Amberlit reçineleri üzerinde metal şelatları doğrudan biriktirilebildiği gibi reçine üzerine bazı organik ligantların önceden değişik işlemlerle tutundurulup daha sonra metal çözeltilerinin reçineden geçirilmesi ile de biriktirme yapılabilir (Lemos ve Baliza, 2005).

Amberlit XAD reçineleri farklı kimyasal yapılarının yanında spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacmi gibi özellikleri ile de birbirinden ayırt edilirler. Herhangi bir adsorbanın verimi, genel olarak spesifik iç yüzey alanına olduğu kadar, spesifik gözenek hacmine ve gözenek büyüklüğüne de bağlıdır. Bu özellikleri gösteren Amberlit XAD kopolimerlerinin bazı özellikleri Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1: Amberlit XAD kopolimerlerinin fiziksel özellikleri

Reçine çeşidi	Spesifik yüzey alanı (m ² / g)	Gözenek çapı (Å ⁰)	Gözenek hacmi (mL / g %)
Amberlit XAD-1	100	200	35,2
Amberlit XAD-2	330	90	42
Amberlit XAD-3	526	44	38,7
Amberlit XAD-4	750	50	51
Amberlit XAD-5	415	68	43,4
Amberlit XAD-16	825	100	60
Amberlit XAD-1180	650	140	65
Amberlit XAD-6	663	498	49,3
Amberlit XAD-7	450	80	55
Amberlit XAD-8	140	250	52
Amberlit XAD-9	70	370	-
Amberlit XAD-11	170	350	-

750 m²/g yüzey alanı ile Amberlit XAD-4, aktif karbona oldukça yakın yüzey alanına sahiptir. Aktif karbondan daha saftır. Amberlit XAD reçinelerinde elüsyon aktif karbona göre daha kolay olduğundan ve bu reçineler kirlilik riskinden uzak olmaları nedeniyle önderiştirme, ayırma ve kromatografik ayırmada aktif karbona göre daha verimli sonuç elde edilmiştir. Amberlit XAD reçineleri yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir ve elüsyon alumina, silika jel vb.'den daha kolaydır. Mekanik dayanıklılıklarının yüksek olması ve modifiye aşaması sırasında çözücü buharlaşmasının düşük oluşu bunların tercih nedenidir (Soylak vd., 2001).

3. AKIŞ ENJEKSİYON ANALİZİ

Son yirmi beş yıldır analitik kimya alanında eser analize yönelik çalışmaların büyük bir kısmı akış enjeksiyonunu esas almaktadır. Hatta daha önce geliştirilmiş klasik ekstraksiyon, birlikte çöktürme, iyon değiştirme gibi teknikler akış enjeksiyonuna uygulanarak reaktif miktarı azaltılarak ve kapalı ortamda işlemler gerçekleştirilerek eser analizde önemli bir problem olan kontaminasyon riski azaltılmıştır. Diğer yandan gerekli örnek hacmi birkaç mL düzeyine düşürülmüştür.

Akış enjeksiyon yöntemleri şu andaki kullanılan şekliyle, ilk olarak 1970’li yılların ortalarında Danimarka’dan Ruzicka ve Hansen ile Amerika Birleşik Devletleri’nden Stewart tarafından geliştirilmiştir. Akış enjeksiyon yöntemleri, 1960’lı ve 1970’li yıllarda tıbbi teşhis amacıyla kan ve idrardaki türlerin otomatik ve rutin tayinleri için klinik laboratuvarlarda yaygın bir şekilde kullanılan kesikli-akış işlemlerinden yararlanılarak geliştirilmiştir. A.B.D.’de tek bir firma tarafından üretilen kesikli-akış sistemlerinde, numuneler dedektöre birbirine yakın hava kabarcıkları içeren akan sulu bir çözelti ile taşınmaktaydı. Hava kabarcıklarının amacı, aşırı numune dağılımını önlemek, numune ve reaktiflerin türbülent akımla karışma derecesini arttırmak ve numuneler arasındaki karşılıklı kirlenmenin önüne geçmek amacıyla akış yollarının çeperlerini temizlemektir. Ancak, şu andaki akış analiz sistemini geliştirenler, aşırı dağılmayı ve karşılıklı kirlenmeyi neredeyse tamamen ortadan kaldıracak şekilde, hava kabarcığı bulundurmayan ve numune ile reaktiflerin birbiriyle kolayca karışmasını sağlayan uygun şekilde tasarlanmış sistemleri bulmuşlardır. Hava kabarcığının olmamasıyla yüksek analiz hızları, çok daha hızlı açma ve kapama süreleri ve iyileştirilmiş cevap süreleri elde edilmiştir (Skoog, Holler ve Nieman, 1998, s. 831).

3.1 Akış Enjeksiyonunun Tanımı

Akış enjeksiyon sistemini geliştiren Ruzicka ve Hansen 1981 yılında yayınladıkları “Akış Enjeksiyon Analizi” adlı kitapta ilk tanımı şu şekilde yapmışlardır: ‘Uygun bir akış ortamında sıvı numunenin enjeksiyonunun sürekli akış

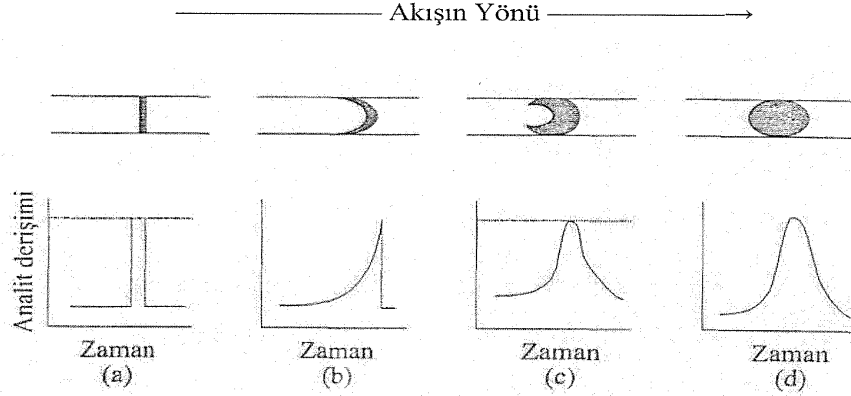
şeklinde yapıldığı bir metottur. Enjekte edilen sıvı bir alan oluşturarak sürekli olarak dedektöre gönderilerek absorban, elektrot potansiyeli veya diğer fiziksel parametrelerin ölçümü yapılır' (Ruzicka ve Hansen, 1981). Akış enjeksiyon sisteminin gelişmesi ve üzerinde yapılan çalışmalarla beraber 1992 yılında Fang yeni ve kısa bir tanım ortaya çıkarmıştır. Fang'a göre akış enjeksiyon; numune ve reaktifin uygun bir şekilde akış sistemi içinde termodinamik şartlar altında karışmasıyla yürütülen bir analiz tekniğidir (Fang, 1995).

3.2 Akış Enjeksiyon Analizinin Temel Prensipleri

Akış enjeksiyon analizinin dayandığı üç temel özellik, numune enjeksiyonu, enjekte edilen sıvının kontrollü dağılımı ve enjekte edilen bölgenin enjeksiyon noktasından dedektöre kadarki hareketinin zamanıdır ve bunun tekrarlanabilir olmasıdır. Dağılımın kontrolü bu sistemin en önemli boyutudur. Dağılımı etkileyen en önemli deneysel parametreler, numune hacmi, taşıyıcının akış oranı, taşıyıcı kanalın konfigürasyonu ve geometrik boyutları, karışmayan iki fazlı sistemlerdeki akış segmentlerinin durumudur (Fang, 1995).

Numune alma musluğu yardımıyla enjeksiyon işlemi yapılır yapılmaz akış enjeksiyon cihazındaki numune bölgesi Şekil 3.1-a'da gösterilen dikdörtgen derişim profiline sahip olur. Numunenin boru içindeki hareketi sırasında band genişlemesi veya dağılma olayı meydana gelir. Sonuçta oluşan bölgenin şekli konveksiyon olayıyla ilgilidir ve borunun merkezindeki akışın boru çeperindeki akışa göre daha hızlı olduğu laminer akışta bu olay artar; böylece Şekil 3.1-b'de görüldüğü gibi, önden bakıldığında parabol şeklinde ve yandan bakıldığında çarpık şekilli bir bölge meydana gelir. Temelde iki türlü difüzyon meydana gelebilir. Bunlar; radyal veya akış yönüne dik doğrultudaki difüzyon ve akış yönüne paralel difüzyondur. Görüldüğü gibi, bunlardan ikincisi dar borularda önemsizken, radyal difüzyon bu şartlarda daima önemlidir. Gerçekte, düşük akış hızlarında bu durum dağılma olayının ana kaynağı olabilir. Bu gibi şartlar mevcut olduğunda, Şekil 3.1-d'de görüldüğü gibi simetrik dağılma elde edilir. Gerçekte, akış enjeksiyon analizleri konveksiyon ve radyal difüzyonun meydana geldiği her iki dağılma şartlarında gerçekleştirilir; bunun sonucunda Şekil 3.1-c'de görülene benzer pikler elde edilir.

Burada çeperlerden merkeze doğru oluşan radyal dağılmanın, çeperlerindeki analitin temizlenmesi açısından önemli bir görevi vardır ve böylece numuneler arasındaki karşılıklı kirlenme olayı ortadan kalkmış olur (Skoog vd., 1998, s. 835).



Şekil 3.1: Dedektörde analitin derişim profiline konveksiyon ve difüzyonun etkisi
a) dağılma yok b) konveksiyonla dağılma c) konveksiyon ve radyal difüzyonla dağılma d) difüzyonla dağılma

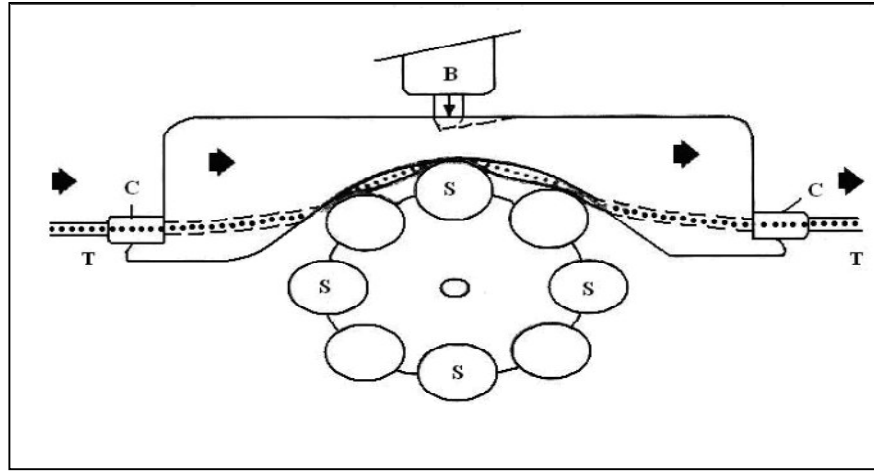
3.3 Akış Enjeksiyon Analizi İçin Cihaz

Akış enjeksiyonda kullanılan sistemler enjeksiyon valfleri, itme kuvvetinin oluşturulduğu peristaltik pompa ve bağlantı tüplerinden (taşıyıcı kapiler borular) oluşur. Tabiki günümüzde bu sistemler artık çok ilerlemiş; daha hassas ve seçici analizlerin gerçekleştirilebilmesi yani önderiştirme ve ayırma işlemlerinin yeterince meydana gelmesi veya yakma işlemlerinin kusursuzca gerçekleşmesi için aparatlar da bağlanmaktadır (Sanz-Medel, 1999).

3.3.1 Peristaltik Pompalar

Peristaltik pompalar çok yönlü itme kuvveti sağlayan aletlerdir. Şüphesiz çok sıklıkla sadece akış enjeksiyon analizinde değil diğer sürekli akış analiz sistemlerinde de kullanılmaktadır. Şekil 3.2'de tipik peristaltik pompa çeşitli

bileşenleriyle beraber gösterilmiştir. Böyle pompaların çok yönlü kullanılmalarının altında paralel pompa tüpleri sayesinde çok kanallı özellik sunmaları yatmaktadır. Bunların dezavantajları yüksek titreşimlerinin olması, uzun sürede akış oranının kararsızlığı, pompa tüpleriyle ilgili olarak 300 saatlik çalışma süresine sahip olmaları, çoğu organik çözücüye ve kuvvetli asitlere olan dirençleridir. Lakin bütün bu olumsuzluklara rağmen pompalar düzenli kullanıldıklarında kabul edilebilir bir performans ortaya koyabilirler.



Şekil 3.2: Peristaltik pompa (S: döner başlık, B: sıkıştırma noktası, T: plastik kapiler borusu, C: kapiler boru tutucu)

İtme kuvveti sağlayan bir alet akış enjeksiyon analizinin kalbi olarak görüldüğünden onun doğru kullanımı bütün sistemin performansı açısından birinci derecede önceliğe sahiptir. Genel olarak peristaltik pompayı kullanırken şunlara dikkat edilmelidir;

- İyi bir performans sağlanabilmesi için tüplere uygun basınç sağlanmalıdır. Bunun için sıkıştırma ayarı silindirlerin üzerinde iyi yapılmalıdır.
- Pompa tüpleri uzun ömürlü olabilmeleri ve yumuşak bir işlem gerçekleştirebilmeleri için küçük miktarda silikon bir yağla yağlanmalıdır.
- Yeni ve kullanılmış pompa tüpleri veya çeşitli marka ve maddelerden yapılmış pompa tüpleri silindirlerde beraber kullanılmamalıdır. Böyle bir kullanım basıncın sağlıklı bir şekilde kontrolünü gerçekleştiremez.

- Ticari pompa tüplerinde renk kodlarına dikkat edilmelidir.
- Bazı çözeltiler için uygun pompa tüpü çeşitleri kullanılmalıdır. PVC (tygon) tüpler bazı organik çözeltiler için yeterli olmayabilir. Bunun için solvaflex, verdoprene, marprene, viton gibi geniş çözücü aralığındaki tüpler tercih edilmelidir (Fang, 1995).

3.3.2 Enjeksiyon Valfi

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

Başarılı bir analiz için, numune çözeltisinin bir puls veya bir sıvı damlası oluşturacak şekilde hızla enjekte edilmesi önemlidir; ayrıca enjeksiyonlar taşıyıcı akımın düzenini bozmamalıdır (Çalışır, 2008).

3.3.3 Taşıyıcı Boru ve Bağlantılar

Akış enjeksiyon analiz sisteminde taşıyıcı borular çeşitli bileşenler arasındaki bağlantıyı sağladığından dolayı temel bir görevi vardır. Genellikle akış enjeksiyonda çözelti, akışkanın plastik borular içinde silindiriklerle sıkıştırıldığı bir peristaltik pompayla sistem boyunca taşınır. Piyasada bugün çok çeşitli boyutlarda boru çeşitleri vardır. PTFE tüpleri 0,35-1,0 mm çapa sahip olup, inert ve yarı saydam özelliklerinden dolayı sık kullanılırlar. Tüp duvarlarının sağlam olabilmeleri için 0,5 mm’den daha ince olmamalıdır. Çoğu analiz için 0,5-0,7 mm çapa sahip tüpler tavsiye edilir. Bu boyutlar boru içinde oluşabilecek iç direnci en aza indirmek için

yeterlidir. Tüp boyutları sistemin kusursuz çalışması ve numunenin dağılımının gerçekleşmesi için diğer bileşenlerle uygun olmalıdır. Kapiler boruların birbirlerine eklenmesi veya boru çıkış ve girişlerinin ilgili alet kısımlarına bağlanmasında özel bağlantı elemanları kullanılır. Bu bağlantı elemanları ya geçmeli ya da vidalı bağlantı elemanlarıdır. Geçmeli bağlantı elemanlarının kullanımı kolay fakat vidalıya göre daha az güvenilirliktedir (Çalışır, 2008).

3.4 On-line Akışa Enjeksiyon Uygulamaları

Tablo 3.1'de Mn, Ni, Cu, Co, Pb ve Cd elementlerinin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile on-line tayini için yapılmış olan çalışmalardan örnekler verilmiştir. Ayrıca Kara (2011), şelatlaştırma özelliğine sahip farklı katı faz destek malzemelerinin on-line akışa enjeksiyon sistemlerinde kullanımı ile ilgili ayrıntılı bir derleme çalışması yapmıştır. Bu çalışmada birçok farklı katı faz destek malzemesinin eser elementlerin on-line akışa enjeksiyon sistemlerinde kullanımı ile ilgili ayrıntılı bilgiler ve örnek çalışmalar verilmiştir.

Tablo 3.1: On-line akışa enjeksiyon yöntemi ile yapılmış olan çalışmalardan örnekler

Katı destek	İmmobilize ligand	Element	Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderiştirme faktörü	Referans
Stiren divilbenzen	(S)-2-[hidroksi-bis-(4-vinil-fenil)metil]-prolidin-1-karboksilik asit etil ester	Cu	1,1 0,93	21 43	(Cassella, Magalhaes, Couto, Limac, Neves ve Coutinho, 2005)
Amberlit XAD-2	2-[2'-(6-metil-benzotiyazol)]-4-aminofenol (Me-BTAP)	Co, Cu, Ni	0,34(Co), 0,87(Cu), 0,81(Ni)	30 (Co), 30(Cu), 24 (Ni)	(Lemos, David ve Santos, 2006)
Amberlit XAD-2	2-(2-benzotiyazol)-2- <i>p</i> -krezol (BTAC)	Pb	3,7	27	(Ferreira, Lemos, Santelli, Ganzarolli ve Curtius, 2001)
Amberlit XAD-4	3,4- dihidroksibenzoik asit	Cu, Ni	2,3 (Cu), 7,8 (Ni)	22 (Cu), 12(Ni)	(Teixeira, Bezerra, Lemos, Dos Santos, De Jesus ve Costa, 2005)
Amberlit XAD-2	Kromotropik asit	Cd	0,4	21	(Lemos, Nunes, Baliza, Santos, Yamaki ve de Jesus, 2004)
Klorometil polistiren	1-fenil-1,2-propandion-2-oxsim tiyosemikarbazon (PPDOT)	Cu	0,56	41	(Chamjangali, Bagherian, Mokhlesian ve Bahramian, 2011)
Amberlit XAD-2	Pirokatekol	Cd, Co, Cu, Ni	0,31(Cd), 0,32(Co), 0,39(Cu), 1,64(Ni)	39(Cd),69 (Co), 36 (Cu), 41 (Ni)	(Lemos, Da Silva, De Carvalho, De Andrade Santana ,Dos Santos Novaes ve doss Passos, 2006)

Tablo 3.1 (devam)

Katı destek	İmmobilize ligand	Element	Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderiştirme faktörü	Referans
Kromosorb 105	-	Co	2,5	50	(Karatepe, Soylak ve Elçi, 2002)
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	-	Cu, Cd, Co	1,4 (Cu), 0,2(Cd), 1,4 (Co)	21,3(Cu), 23,1(Cd), 16,6(Co)	(Da Silva, Budziak ve Carasek, 2004)
Kitosan biyopolimer	5-sülfonik asit 8-hidroksikinolin	Cu, Cd	0,3(Cu), 0,2(Cd)	19,1(Cu), 13,9(Cd)	(Martins, Da Silva, Carasek, Laranjeira ve De Favere, 2004)
Silika jel	Ditizon	Cu	0,2	42,6	(Yu, Song ve Chen, 2011)
Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs)	-	Pb	2,6	44,2	(Barbosa vd., 2007)
Selüloz mikrofiber	N,N'-bis(2-aminoetil)-1,2-etandiamin	Cd	0,069	26	(De Oliveira vd., 2011)
SiO ₂ / Al ₂ O ₃ / TiO ₂	-	Cu	0,5	49	(Lima vd., 2012)

Tablo 3.1 (devam)

Katı destek	İmmobilize ligand	Element	Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderiştirme faktörü	Referans
Kitosan biyopolimer	8-hidroksikinolin	Cd, Cu	0,1(Cd), 0,4(Cu)	24 (Cd), 25 (Cu)	(Martins, Da Silva, Carasek, Gonçaves, Laranjeira ve De Favere, 2004)
Amberlit XAD-2	3,4-dihidroksibenzoik asit	Cu	0,27	33	(Lemos, Baliza, Yamaki, Rocha ve Alves, 2003)
Amberlit XAD-2	2-aminotiyofenol	Cd, Cu	0,14(Cd), 0,54(Cu)	74 (Cd), 35(Cu)	(Lemos ve Baliza, 2005)
Kitosan biyopolimer	8-hidroksikinolin	Pb	1,7	-	(Martins, Da Silva, Laranjeira ve De Favere, 2005)
SiO ₂ / Al ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅	-	Cd	0,19	18,4	(Costa, Ribeiro, Segatelli, Do Nascimento, De Oliveira ve Tarley, 2011)
Silika jel	3-(1-imidazol)propil	Cu	0,4; 0,2	20-36, 36- 42	(Da Silva, Martins, Valentini, De Favere ve Carasek, 2004)
Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs)	-	Cu, Mn, Pb	0,59 (Cu), 0,28(Mn), 1,0(Pb)	20,3(Cu), 20,6(Mn), 15,4(Pb)	(Zhao, Song, Jia ve Zhou, 2009)

Tablo 3.1 (devam)

Katı destek	İmmobilize ligand	Element	Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderiştirme faktörü	Referans
Alümina destekli çok duvarlı karbon nanotüp ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MWCT}$)	-	Ni	4,1	20,9	(Amais, Ribeiro, Segatelli, Yoshida, Luccas ve Tarley, 2007)
Çok duvarlı karbon nanotüp	-	Cd, Cu	0,3 (Cd), 0,11(Cu)	24(Cd), 25(Cu)	(Liang ve Han, 2006)
Poliüretan köpüğü	Pirokatekol	Co, Cu, Ni	0,5(Co), 0,4(Cu), 0,6(Ni)	55 Co) , 42(Cu), 54(Ni)	(Lemos, Dos Passos, Dos Santos Novaes, De Andrade Santana, De Carvalho ve Da Silva, 2007)
Silika jel	2-aminotiyazol	Cd	0,38	51	(Alcantara vd., 2004)
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	-	Cu, Cd	0,4 (Cu), 0,1 (Cd)	34,2 (Cu), 33(Cd)	(Da Silva, Ganzarolli ve Carasek, 2004)
Poliüretan köpüğü	Kromotropik asit	Co, Ni	0,43(Co), 0,52(Ni)	57 (Co), 59(Ni)	(Lemos, Santos, Alves ve David, 2006)
Poli(hidroksietilmetakrilat)	Sibakron mavisi F3-GA	Pb, Cd, Ni	12,01(Pb), 1,34(Cd), 28,73(Ni)	42 (Pb), 52(Cd), 63(Ni)	(Arpa ve Bektaş, 2006)

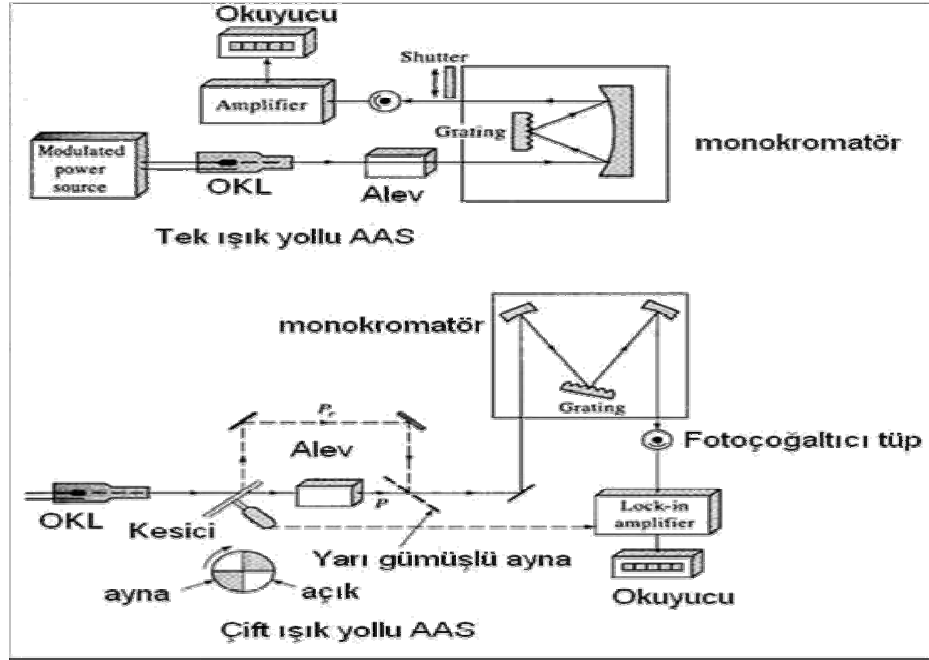
4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır (Yıldız ve Genç, 1993). Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi ve daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. İlk aletsel ve analitik uygulamaları 1950'lerden sonra başlayan AAS, günümüzde pek çok elementin kantitatif tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektroskopi ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Lambert-Beer yasasına dayanır, yani ortama gelen ışıma şiddetinin (I_0), ortamdan çıkan ışıma şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans (A), ilgilenilen elementin derişimi ile doğru orantılıdır (Yıldız ve Genç, 1993).

4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri

Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırmaya yarayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (Yıldız ve Genç, 1993). Şekil 4.1'de tek ve çift ışık yollu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ve bileşenleri görülmektedir.



Şekil 4.1: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

AAS yönteminde ilk olarak, atomlaştırıcı ile örneğe ait serbest atomlar oluşturulduktan sonra bu serbest atomlar üzerine ışık kaynağından ışık gönderilerek, ışık kaynağından gelen ışının bu atomlar tarafından absorplanması gerçekleştirilir. Alevde, örneğin atomlaştırıcılar tarafından atomlaştırılabilmesi için ilk olarak örnek çözeltisinin alevde püskürtülmesi gerekir. Sıvı örnek, sisleştirici vasıtasıyla yüksek basınçlı bir gazla karıştırılıp ince damlacıklar şeklinde sise dönüştürüldükten sonra, aerosoller şeklinde alevde püskürtülür. Örnek, yakıt ile birlikte aerosoller halinde alevde girdikten sonra, yüksek sıcaklıkta çözücüsü buharlaştırılır. Çözücüsü uçurulduktan sonra geriye kalan katı madde buharlaştırılır ve atomlarına dönüştürülür. Bu atomlar ışık kaynağından gelen ışınları absorplar.

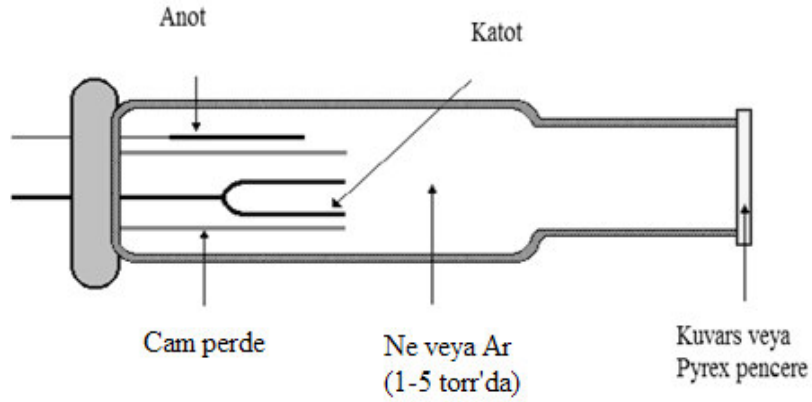
4.1.1 Işık Kaynakları

Atomlar farklı dalga boylarında ışık absorplarlar. Bu dar ışık absorpsiyonunu maksimum duyarlılıkla ölçmek için atomların absorplayabileceği spesifik dalga boylarında emisyon yapan dar hatlı bir ışık kaynağı kullanılması gerekir. Dar hatlı kaynaklar, sadece yüksek duyarlılık sağlamakla kalmaz aynı zamanda atomik

absorpsiyonu az spektral girişimli, çok spesifik bir analitik teknik haline getirir. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde en yaygın kullanılan ışık kaynakları oyuk katot lambası ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır (Beaty ve Kerber, 1993).

4.1.1.1 Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambası (OKL) silindir şeklinde bir katodun dışına yerleştirilmiş anot telden oluşur. Gövde kısmı pyreks, pencere kısmı kuvarsdır (Şekil 4.2). Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel, tungsten gibi metallerden yapılmıştır.



Şekil 4.2: Oyuk katot lambası

Anot ile katot arasında bir elektriksel potansiyel (~300 V) uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü inert gaz iyonları ve elektronlar elektrotlara geçerken, 5-15 mA'lık bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç, sıçratma adını alır. Sıçratılan metal atomlarının çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları geri katot yüzeyine difüzlenir veya tüpün cam duvarlarında birikir. Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır. Bunun sonucu lamba uzun süre kullanılır (Skoog vd., 1998, s. 215).

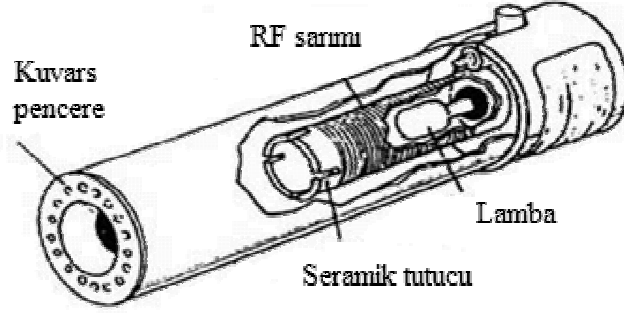
Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambada oluşan çizgilerin doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur (Skoog vd., 1998, s. 215).

Piyasada çeşitli oyuk katot lambaları satılmaktadır. Bazılarının katodu birkaç metalin karışımını içerir. Bu lambalar tek bir element yerine birkaç elementin tayininde kullanılır (Beaty ve Kerber, 1993; Skoog vd., 1998, s. 215).

4.1.1.2 Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), atomik çizgi spektrumlarının yararlı kaynaklarından ve oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışın şiddeti oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılıdır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo frekansı veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar.

Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element (antimon, arsenik, bizmut, kadmiyum, sezyum, germanyum, kurşun, civa, fosfor, potasyum, rubidyum, selenyum, tellür, kalay, çinko vb.) için ticari olarak mevcuttur. Performansları oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir (Beaty ve Kerber, 1993; Skoog vd., 1998, s. 215). Şekil 4.3'de radyo frekans kaynağı ile çalışan bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının şeması verilmiştir.



Şekil 4.3: Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti

4.1.2 Atomlaştırıcılar

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

4.1.2.1 Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda genel prensip analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir (Oymak, 2003).

Alevli atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans ve emisyon spektroskopide kullanılır. En çok kullanılan alev türleri ve oluşturabilecekleri sıcaklıklar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Alevlerin özellikleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700 - 1900	39 - 43
Doğal gaz	Oksijen	2700 - 2800	370 - 390
Hidrojen	Hava	2000 - 2100	300 - 440
Hidrojen	Oksijen	2550 - 2700	900 - 1400
Asetilen	Hava	2100 - 2400	158 - 266
Asetilen	Oksijen	3050 - 3150	1100 - 2480
Asetilen	Nitröz oksit	2600 - 2800	285

4.1.2.1.1 Türbülent Yakıcılar

Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltilisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan alev sis şeklinde verilir (Yıldız, 2011).

4.1.2.1.2 Laminer Yakıcılar

Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltilisi karıştırma bölmesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol alev girmeden önce belli bir yol kat eder ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır (Yıldız, 2011).

4.1.2.2 Elektrotermal Atomlaştırıcılar

İlk defa 1970'lerde piyasada görülen elektrotermal atomlaştırıcılar, genel olarak kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerinin bir saniye veya daha fazla olması nedeniyle, duyarlılıkta artış sağlar. Elektrotermal atomlaştırıcılar, atomik absorpsiyon ve atomik floresans

ölçümleri için kullanılır, fakat genel olarak emisyon spektrumlarının doğrudan oluşturulmasında uygulanmaz. Bununla beraber, bu atomlaştırıcıların, induktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopide numune verilmesi için kullanımı başlamıştır (Skoog vd., 1998, s. 210).

Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat alev oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar, çok küçük örnek hacimleri (5-50 µL) gerektirirler; bunların kullanımı ile alevde püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlık alev oranla çok daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Ayrıca elektrotermal atomlaştırıcılarda, küçük bir kaşıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir (Yıldız ve Genç, 1993).

4.1.3 Monokromatör

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercekle, aynalar ve bir çıkış yarığında oluşur. AAS'de monokromatör olarak prizmalar veya optik ağlar kullanılır.

4.1.4 Dedektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektriksel sinyale dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinot ve en sonunda yer alan bir anottan meydana gelir. Ultraviyole ve görünür bölgenin tümünde yeterli duyarlılığa sahip bir fotoçoğaltıcı bulmak zordur. Bu nedenle ultraviyole bölge ile görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölgenin daha uzun dalga boylarında ise Se katotlu tüpler kullanılır (Yıldız ve Genç, 1993).

4.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde, diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok engelleme ile karşılaşılır. Bu engellemeleri kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırmak mümkündür (Yıldız ve Genç, 1993). Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder.

4.2.1 Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, buhar fazında bulunan temel enerji seviyesindeki atomların sayısını (konsantrasyonunu) değiştiren etkilerin tümü olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor çözünen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Kimyasal girişimler, iyonlaşma tamponu, ortam düzenleyici (serbestleştirici) veya koruyucu reaktifler ilave edilerek giderilmeye çalışılır.

4.2.2 Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişim, alev şartlarını ve çözeltinin sisleşme karakteristiklerini değiştiren fiziksel etkilerin tümü olarak tanımlanabilir. Fiziksel olaylar; çözeltinin kapilerdeki akış hızı, sisleşme, çözücü ve çözünenin buharlaşması, ışık saçılmasına neden olabilecek kararlı partiküllerin oluşumu, çözeltinin viskozite, sıcaklık, yüzey gerilimi ve buhar basıncının değişmesi fiziksel girişime neden olan etmenlerdir. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir.

4.2.3 İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma girişimi, atomlaştırıcıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA gruplarının elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptir ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırma sıcaklığının düşürülmesiyle iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma girişiminin azaltılabilmesi için kullanılan bir diğer yöntem ise standart ve örnek çözeltilerine iyonlaşma enerjisi küçük başka bir elementin eklenmesidir (Yıldız ve Genç, 1993).

4.2.4 Spektral Girişimler

Spektral girişim, analite ait rezonans çizgisinin herhangi bir radyasyon ile çakışması veya etkilenmesi durumudur. Girişim yapan türlerin absorpsiyon veya emisyon çizgileri analitin esas çizgisi ile örtüşürse veya monokromatörün ayıramayacağı kadar yaklaşırsa spektral girişim ortaya çıkar. Spektral girişimi önlemenin en kolay yolu, analizi yapılacak elementin öteki element ile çakışmayan bir hattını kullanmaktır. Oyuk katot kaynaklarının emisyon çizgilerinin çok dar olması nedeniyle spektral girişim çok az görülür. Böyle bir girişiminin oluşması için iki çizgi arasında $0,1 \text{ \AA}$ 'dan daha az fark olması gerekir (Skoog vd., 1998, s. 217).

Spektral girişimler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorban ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir (Skoog vd., 1998, s. 217).

4.2.5 Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biri de, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur. Zemin girişimleri özel teknikler ile önlenir.

4.3 Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift - hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemidir.

4.3.1 Çift - Hat Düzeltme Yöntemi

Çift-hat zemin düzeltme yöntemi, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin ışığı absorpladığı karakteristik dalga boyunda yapılır. Elde edilen absorbans, analizi yapılan elementin atomlarının absorbansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise, analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon yapmayacağı fakat birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu dalga boyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot lambasından elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalga boyunda ölçülen absorbans, sadece zemin girişimine neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir. Bu yöntem iki ayrı ölçümün peş peşe yapılmasını gerektirdiği için çok zaman alıcı bir yöntemdir. Fakat son yıllarda geliştirilen çift ışık yollu atomik absorpsiyon spektrometreleri ile bu sorun ortadan kaldırılmıştır (Yıldız ve Genç, 1993).

4.3.2 Sürekli Işık Kaynağı ile Düzeltme Yöntemi

Bu yöntemde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yapabilen bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışınlar, bir ışık bölücü yardımıyla atomlaştırıcıya ardarda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışık, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışık kaynağının yaydığı ışının analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışının şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımamın sadece zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir. Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için en yaygın kullanılan bu yöntemde, uygun elektronik sistemlerle bu iki sinyalin farkı ölçülür. İki sinyal arasındaki fark, örneğin gerçek absorptans değerini verir (Yıldız ve Genç, 1993).

4.3.3 Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme Yöntemi

Manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar üç bileşene ayrılır. Birinci bileşen π -hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler (σ^+ ve σ^- bileşenleri), bunun iki yanında simetrik (π 'den $\sim 0,01$ nm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup birbirine diktirler. Oyuk katot lambasının önüne bir döner polarizör yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya ardı ardına polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π -bileşeni, bir σ^- -bileşeni ile etkileşerek absorptans verir. π -bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorptansları toplamı, σ^- -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorptansı ölçülür ve iki ölçüm farkı düzeltilmiş absorptanstır (Yılmaz, 2006).

4.3.4 Smith-Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi

Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında gaz iyonları ile uyarılan metal atomu sayısı artacağından lambanın emisyon şiddeti de artar. Yüksek akım ve bunun neden olduğu yüksek sıcaklık, katodun yapıldığı metalin buharlaşmasına neden olur ve katot önünde temel düzeyde atomların oluşmasına yol açar. Temel düzeydeki bu atomlar, çarpışmaların artmasıyla hat genişliklerinin artmasına yani basınç genişlemesine neden olurlar. Bu atomlar ayrıca, oyuk katot lambasının yaydığı ışığı absorplayarak analiz elementinin absorplayacağı dalga boyundaki ışığın şiddetini de azaltırlar. Oyuk katot lambasının emisyon şiddetindeki bu azalmaya özabsorpsiyon adı verilir. Oyuk katot lambası düşük akımda çalıştırıldığında yaydığı ışığa, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanır. Daha sonra lamba, çok kısa bir süre için ve periyodik olarak yüksek akımda çalıştırılırsa, özabsorpsiyon nedeniyle lambanın yaydığı ve analiz elementinin absorpsiyon yapabileceği dalga boyunun şiddetindeki azalma sonucu sadece zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Böylece iki absorpsiyon sinyali arasındaki fark analiz elementine ait atomların absorpsiyonunu verir (Yıldız ve Genç, 1993).

5. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN BAZI ANALİTİK KAVRAMLAR VE İSTATİSTİKSEL TESTLER

5.1 Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Bazı Analitik Kavramlar

5.1.1 Doğruluk

Doğruluk, deneysel bir sonucun doğru değere yakınlığı olarak tanımlanır. Analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeni ile doğru değere ulaşmak mümkün değildir. Ölçme sonuçları doğru değil doğru değere yakın sonuçlardır. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, standart referans maddeler veya bağımsız analitik yöntemler kullanılarak kontrol edilir (Gündüz, 2003).

5.1.2 Kesinlik

Kesinlik, sonuçların tekrarlanabilirliği olarak tanımlanır ve iki veya daha fazla tekrarlar elde edilen sonuçların veya tamamen aynı yolla elde edilen ölçüm sonuçlarının sayısal değerlerinin arasındaki uyumdur. Kesinlik aynı zamanda rastgele veya belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Genel olarak bir analitik yöntemin kesinliği, ölçümlerin tekrarlanması suretiyle kolaylıkla bulunabilir. Kesinlik için sayısal ölçütler mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans'dır (Skoog vd., 1998, s. 12). Mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyansı veren eşitlikler aşağıda verilmiştir.

Mutlak standart sapma aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (5.1)$$

Burada s örnek mutlak standart sapması, \bar{x} verilerin ortalaması, N tekrar sayısı ve x_i i'inci ölçümün sayısal değeridir. \bar{x} 'yı veren eşitlik ise şöyledir:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (5.2)$$

Sonsuz sayıda veriye sahipsek kitle mutlak standart sapması (σ) aşağıdaki eşitlik ile verilir. Burada μ yığın ortalamasıdır.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (5.3)$$

Bağıl standart sapmayı (RSD) veren eşitlik ise aşağıdaki gibidir.

$$\text{RSD} = \frac{s}{x} \quad (5.4)$$

Varyasyon katsayısını veren (CV) eşitlik şöyledir:

$$\text{CV} = \frac{s}{x} \times 100 \quad (5.5)$$

Varyans (s^2) ise mutlak standart sapmanın karesine eşittir.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \quad (5.6)$$

5.1.3 Duyarlık

Bir cihazın veya bir yöntemin duyarlığı, bir analit derişimindeki küçük farklılıkları ayırt edebilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Duyarlığı, kalibrasyon eğrisinin eğimi ve ölçüm aracının kesinliği veya tekrarlanabilirliği sınırlar (Skoog vd.,1998, s. 12).

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC) tarafından kabul edilen duyarlığın kantitatif tanımı kalibrasyon duyarlığı olarak yapılır. Kalibrasyon duyarlığı, ölçümün yapıldığı derişime karşı gelen noktada kalibrasyon eğrisinin eğimidir. Analitik kimyada kullanılan kalibrasyon eğrilerinin birçoğu doğrusaldır ve aşağıdaki eşitlik ile gösterilebilir:

$$S = mc + S_{bl} \quad (5.7)$$

Burada S ölçülen sinyal, c analitin derişimi, S_{bl} tanık için bulunan alet sinyali ve m doğrunun eğimidir. S_{bl} doğrunun y eksenini kestiği noktadır. Bu tür eğrilerde kalibrasyon duyarlığı derişime bağlı değildir ve m'ye eşittir. Kalibrasyon duyarlığı her ölçümün kesinliğini dikkate alma yönünde yeterli olmayan sayısal bir ölçüttür (Skoog vd., 1998, s. 13).

Mandel ve Stiehler, kesinliğin duyarlık için kullanılan matematiksel ifade içinde gösterilmesi gereğini fark etmişler ve analitik duyarlık (γ) için aşağıdaki eşitliği önermişlerdir (Skoog vd., 1998, s. 13).

$$\gamma = m / s_s \quad (5.8)$$

Burada m kalibrasyon eğrisinin eğimi ve s_s ölçümün standart sapmasıdır.

Analitik duyarlık, çoğaltıcı etkilerden nispeten bağımsız olma üstünlüğüne sahiptir. Örneğin, bir cihazdan alınan çıktıyı beş katı artırmak m değerinde beş kat artışa sebep olur. Ancak, normal olarak bu artışın yanı sıra s_s 'de de artış meydana gelir ve böylece analitik duyarlık hemen hemen sabit kalır. Analitik duyarlığın ikinci üstünlüğü ise ölçülen sinyal (S) için kullanılan birimlere bağlı olmamasıdır. Analitik duyarlığın dezavantajı ise, s_s derişimle değiştiği için analitik duyarlığın da derişime bağlı olmasıdır (Skoog vd., 1998, s. 13).

5.1.4 Gözlenebilme Sınırı

Belirli bir güven seviyesinde tayin edilebilen en küçük analit derişimi veya kütlesi gözlenebilme sınırı olarak kabul edilir. Bu gözlenebilme sınırı analitik sinyal büyüklüğünün tanık sinyalindeki istatistiksel sapma oranına bağlıdır. Diğer bir ifadeyle, analitik sinyal rastgele hatalardan kaynaklanan gürültü sinyalindeki sapmanın k katı kadar büyük olmadığı sürece analitik sinyali, belirli bir kesinlikle görmek imkansızdır. Böylece gözlenebilme sınırına yaklaşıldıkça analitik sinyal ve standart sapması tanık sinyaline ve standart sapmasına yaklaşır. Belirlenen en küçük sinyal (S_m), ortalama tanık sinyali (S_{bl}) ile tanık sinyallerinin mutlak standart sapmasının (s_{bl}) k katının toplamına eşit olarak alınır ve aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$S_m = S_{bl} + ks_{bl} \quad (5.9)$$

Deneysel olarak 20-30 deney ile S_m bulunur. Bu deneylerin uzunca bir zaman içinde yapılması tercih edilir. Bu verilerin istatistiksel değerlendirilmeleri ile S_{bl} ve s_{bl} hesaplanır. Son olarak eşitlik 5.9'da eğim kullanılarak S_m , gözlenebilme sınırı olarak tanımlanan c_m 'ye dönüştürülür ve aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$c_m = (S_m - S_{bl}) / m = ks_{bl} / m \quad (5.10)$$

Kaiser eşitlikteki k değerinin 3 alınabileceğini ileri sürmüştür. Ayrıca tanık ölçümlerinden elde edilen sonuçların normal dağılım göstermeyeceğini ve k=3 alınması halinde birçok durumda tayin için güven seviyesinin % 95 olacağına işaret etmiştir. Aynı araştırmacı daha büyük k değerlerinin veya daha büyük güven seviyesinin kullanılması halinde kazancın büyük olmayacağını savunmuştur. Gözlenebilme sınırı ile ilgili olarak Long ve Winefordner de k'nın 3 alınmasını önermişlerdir (Skoog vd., 1998, s. 13).

5.1.5 Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırından başka son yıllarda önem kazanan diğer bir terim de tayin sınırıdır. Doğal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayin

sınırı, tanık çözelti için ölçülen absorbans değerinin standart sapmasının yaklaşık 10 katına karşılık gelen derişim veya kütesine karşılık gelir (Baytak, 2003).

5.2 Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan İstatistiksel Testler

5.2.1 Hipotez Testinde İstatistiğin Kullanılması

Bilimsel ve mühendislik alanlarındaki çalışmalar hipotezlerin sınanmasına dayanır. Bu yüzden bir gözlemi açıklamak için, bir varsayımsal model önerilir ve onun geçerliliği deneysel olarak kontrol edilir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar modeli desteklemezse, model kabul edilmez ve yeni bir hipotez aranır. Model ile deneyler arasında uyum varsa bu model yeni deneylere temel oluşturur. Hipotez yeterli deneysel veri ile desteklenirse, onu destekleyen veriler elde edilinceye kadar faydalı bir teori olarak kabul edilir (Skoog, West, Holler ve Crouch, 2004).

Deneysel sonuçlar, teorik modelden tahmin edilen sonuçlar ile nadiren tam olarak çakışır. Sonuç olarak, bilim adamları ve mühendisler genellikle sayısal bir farkın bütün ölçümlerde kaçınılmaz olarak var olan basit bir rastgele hatadan mı, yoksa ölçme işlemindeki bir sistematik hatadan mı kaynaklandığına karar vermelidirler. Bu kararları kesinleştirirken bazı istatistiksel testler faydalıdır. Bu tür testler, karşılaştırılan sayısal büyüklüklerin gerçekte aynı olduğunu kabul eden bir H_0 (sıfır) null hipotezini kullanır. Böylece gözlenen farkların rastgele hatalardan kaynaklanmış olma olasılığı istatistiki teoriden hesaplanır. Genellikle, gözlenen fark % 5 olasılık seviyesi için istatistikten bulunan farktan daha büyük veya eşitse, null hipotezi şüpheli olarak düşünülür ve farkın anlamlı olduğuna karar verilir. Karar vermedeki istenen kesinliğe (belirsizliğe) bağlı olarak, % 1 veya % 0,1 gibi diğer anlamlılık seviyeleri de kullanılabilir. Bir sonucun güven aralığı dışında yer alma olasılığı genellikle anlamlılık seviyesi olarak adlandırılır (Skoog vd., 2004). Anlamlılık seviyesi, yüzde yerine bir kesir olarak verilirse, p sembolü ile gösterilir. Güven seviyesi(GS) ile anlamlılık seviyesi(p) arasında aşağıdaki eşitlik geçerlidir.

$$GS = (1-p) \cdot \%100 \quad (5.11)$$

H_0 (sıfır) null hipotezini kabul etmemiz için anlamlılık seviyesi değerinin % 95 güven seviyesi için % 5'ten ($p>0,05$) büyük olması gerekir. % 5 anlamlılık seviyesi % 95 güven seviyesini ifade etmektedir. Yani test ettiğimiz değer eğer % 95 güven aralığı içinde kalıyorsa null hipotezi reddedilmez. Fakat geriye kalan % 5'lik alan içine düşüyorsa null hipotezi reddedilir (Albayrak, Eroğlu, Kalaycı, Kayış ve Öztürk, 2005).

Kimyacıların çoğunlukla kullandığı test türleri, (1) analiz ortalaması \bar{x} ile gerçek değer olduğuna inandırılan μ 'nün; (2) iki analiz dizisi ortalamalarının, \bar{x}_1 ile \bar{x}_2 nin ve (3) iki veya daha fazla veri takımından elde edilmiş ortalama ve standart sapmaların karşılaştırılmasını kapsar.

5.2.1.1 Bilinen Değer ile Deneysel Ortalamanın Karşılaştırılması

Önerilen bir yöntemin doğruluğunu test etmek için, yöntem standart referans maddeye uygulanır. Elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilir. Aşağıda verilen eşitlik (5.12) ile t değeri hesaplanır ve belirli bir güven seviyesi için çizelgeden bulunan t kritik değeri ile karşılaştırılır. t değeri, t kritik değerden küçük ise yöntemde sistematik hata yoktur. t değeri, t kritik değerden büyük ise yöntemde sistematik hata vardır (Skoog vd., 2004).

$$t = \frac{|\mu - \bar{x}| \sqrt{N}}{s} \quad (5.12)$$

Burada μ doğru değer, \bar{x} ortalama değer, s standart sapma ve N tekrar sayısıdır.

Bilinen bir değerle deneysel ortalamanın karşılaştırılması SPSS istatistik paket programlarında tek örnek t testi ile yapılabilmektedir (Albayrak vd, 2005).

5.2.1.2 İki Deneysel Ortalamamın Karşılaştırılması

Kimyacılar, çoğu zaman iki veri setinin ortalamaları arasındaki farkın gerçek mi yoksa rastgele hatalardan mı kaynaklandığı hakkında karar vermek ister. Bazı durumlarda kimyasal analizlerin sonuçları, iki maddenin aynı olup olmadığının belirlenmesinde kullanılır. Diğer bir durumda ise, bu sonuçlar iki analitik yöntemin aynı değeri verip vermediği veya iki analizcinin aynı yöntemi kullandığında aynı sonucu elde edip etmediğinin belirlenmesinde kullanılır. Bu işlemlerin genişletilmiş hali, veri çiftlerinin analiz edilmesinde kullanılabilir. Veriler çoğunlukla çiftler halinde biriktirilir. Bu tedbir her veri çiftindeki farklılara odaklanarak değişkenliğe sebep olan bir kaynağı ortadan kaldırmak içindir (Skoog vd., 2004).

İki yöntemi birbiri ile kıyaslamadan önce F testi yapılır. İki yöntemin kesinlikleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olup olmadığı değerlendirilir. Bu test sonucu iki yöntemin kesinlikleri arasında anlamlı fark yoksa iki yöntemle elde edilen sonuçlar arasında farklılığın olup olmadığı t testi ile istatistiksel olarak değerlendirilir. Aşağıda verilen eşitlik (5.13) ile t değeri hesaplanır.

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_b} \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \quad (5.13)$$

Burada S_b biriktirilmiş standart sapmadır ve aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_2 - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (5.14)$$

Biriktirilmiş standart sapmayı veren başka bir bağıntı aşağıdaki gibidir.

$$S_b = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (5.15)$$

Hesaplanan t değeri, istenilen belirli bir güven seviyesi için çizelgeden bulunan t kritik değeri ile karşılaştırılır. t için kritik değer bulunmasında serbestlik derecesi $N_1 + N_2 - 2$ 'dir. t için test değeri, kritik t değerinden küçükse iki yöntemle elde edilen ortalamalar arasında anlamlı bir fark yoktur. t değeri, kritik t değerinden büyükse iki yöntemle elde edilen ortalamalar arasında anlamlı bir fark vardır (Skoog vd., 2004).

İki farklı örneklem grubunun ortalamaları arasında anlamlı bir farklılığın olup olmadığı SPSS programlarında bağımsız iki örnek t -testi ya da tek yönlü ANOVA ile değerlendirilir. Her iki test de aynı sonuçları verecektir (Albayrak vd, 2005).

5.2.1.3 Varyans Analizi (ANOVA)

Çoklu karşılaştırma yöntemleri, varyans analizi genel sınıflandırması içinde yer alır ve varyans analizi ANOVA kısaltması ile bilinir (Skoog vd., 2004). Varyans analizi iki ya da daha fazla ortalama arasında fark olup olmadığı ile ilgili hipotezi test etmek için kullanılır. İki ortalama arasında anlamlı bir fark olup olmadığını test etmek için t testi de kullanılabilir. Fakat t testi, ikiden fazla ortalamanın karşılaştırılması gerektiği durumlarda sorun oluşturmaktadır (Albayrak vd, 2005). ANOVA işlemlerinde, çeşitli popülasyon ortalamaları arasındaki farklılıklar varyansların karşılaştırılması ile tayin edilir. I tane yığın ortalamasının $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_I$ karşılaştırılmasında H_0 null hipotezi aşağıdaki gibidir;

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_I \quad (5.16)$$

Yani ortalamalar arasında anlamlı fark yoktur ve alternatif hipotez H_a : en az iki μ_i farklıdır (Skoog vd., 2004).

H_0 null hipotezi, iki varyans tahmini karşılaştırma yoluyla test edilir. Bunlardan ilki grupların içindeki varyanstır. İkinci tahmin grupların ortalamalarının varyansları üzerine temellenmiştir. Eğer H_0 null hipotezi doğru ise, grup ortalamaları arasındaki değişim gruplar içi değişime yakın demektir. H_0 null hipotezi yanlış ise, grup ortalamaları arasındaki değişim gruplar içi değişimden büyüktür.

Buradan anlaşılacağı üzere varyans analizinde, temel hedef ortalamalar arasında fark olup olmadığını anlamaktır. Sonuca ulaşmak için iki tip varyansın kıyaslanması kullanıldığı için işlem varyans analizi olarak adlandırılmıştır. Gruplar arası elde edilen varyans ile gruplar içinde elde edilen varyans arasında anlamlı bir fark olup olmamasına göre de hipotez testi yapılmaktadır. Varyans analizinde hipotezi test etmek için F testi kullanılır. F değeri, istenilen anlamlılık düzeyinde tablo değerinden (kritik) küçük ise H_0 null hipotezi reddedilmez. Yani ortalamalar arasında anlamlı bir farkın olmadığı sonucuna ulaşılır. Eğer F değeri, tablo değerinden (kritik) büyük ise H_0 null hipotezi reddedilir. Bu durumda ortalamalar arasında anlamlı bir farkın olduğu sonucuna varılır (Albayrak vd, 2005).

Varyans analizinde bağımlı ve bağımsız değişkenlerden bahsedilir. Bağımsız değişkenlere faktör adı da verilir. Faktörlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkisi araştırılır. Bağımsız değişkenin kategorik, bağımlı değişkenin ise metrik olması gerekmektedir (Albayrak vd, 2005).

Bağımlı ve bağımsız değişkenlerin sayısına göre varyans analizin türü değişmektedir. Tablo 5.1’de bağımlı ve bağımsız değişken sayılarına göre varyans analizinin isimlendirilmesi özetlenmiştir (Albayrak vd, 2005).

Tablo 5.1: Varyans analizlerinin isimlendirilmesi

		Bağımsız değişken sayısı	
		Bir	İki
Bağımlı Değişken Sayısı	Bir	Tek yönlü ANOVA	İki yönlü ANOVA
	Birden Fazla	Tek yönlü MANOVA	İki yönlü MANOVA

5.2.1.3.1 Tek Faktörlü veya Tek Yönlü ANOVA

Tek yönlü ANOVA en basit varyans analizidir. İki tane değişken vardır. Bunlardan birisi kategorik özellik gösteren bağımsız değişkendir ve diğeri de metrik özellik gösteren bağımlı değişkendir. Bağımsız değişken içerisinde iki veya daha fazla grup olabilir. Tek yönlü ANOVA, bu gruplara göre bağımlı değişkendeki ortalamalar arasında fark olup olmadığını test eder (Albayrak vd, 2005).

Tek yönlü ANOVA'da $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_I$ şeklinde yazılmış null hipotezinin test edilmesinde çeşitli büyüklükler önemlidir. I tane popülasyonun örneklem ortalamaları $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_I$ ve örneklem varyansları $s_1^2, s_2^2, s_3^2, \dots, s_I^2$ 'dir. Bunlar karşılık gelen popülasyon değerlerinin hesaplanmış tahmini değerleridir. Ayrıca, bütün verilerin ortalaması olan genel ortalama ($\bar{\bar{x}}$) hesaplanabilir. Genel ortalama, tekil grup ortalamalarının ağırlıklı ortalaması olarak hesaplanabilir ve bu hesaplama eşitlik 5.17'de görülmektedir (Skoog vd., 2004).

$$\bar{\bar{x}} = \left(\frac{N_1}{N}\right)\bar{x}_1 + \left(\frac{N_2}{N}\right)\bar{x}_2 + \left(\frac{N_3}{N}\right)\bar{x}_3 + \dots + \left(\frac{N_I}{N}\right)\bar{x}_I \quad (5.17)$$

Burada; N_1 birinci gruptaki ölçümlerin sayısı, N_2 ikinci gruptaki ölçümlerin sayısıdır. Genel ortalama, bütün verileri toplayıp toplam ölçüm sayısı N değerine bölerek elde edilebilir.

F testinde gerekli olan varyans oranını hesaplamak için, kareler toplamı olarak adlandırılan çeşitli büyüklüklerin hesaplanması gereklidir:

1. Faktörlerle ilgili kareler toplamı (SSF)

$$SSF = N_1(\bar{x}_1 - \bar{\bar{x}})^2 + N_2(\bar{x}_2 - \bar{\bar{x}})^2 + N_3(\bar{x}_3 - \bar{\bar{x}})^2 + \dots + N_I(\bar{x}_I - \bar{\bar{x}})^2 \quad (5.18)$$

2. Hatalarla ilgili kareler toplamı (SSE)

$$SSE = \sum_{j=1}^{N_1} (x_{1j} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_{2j} - \bar{x}_2)^2 + \sum_{j=1}^{N_3} (x_{3j} - \bar{x}_3)^2 + \dots + \sum_{j=1}^{N_I} (x_{Ij} - \bar{x}_I)^2 \quad (5.19)$$

Bu iki kareler toplamı, gruplar arası değişimi ve grup içi değişimi elde etmek için kullanılır. Hatalar kareler toplamı, her bir grubun varyansı ile aşağıdaki gibi ilişkilidir.

$$SSE = (N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2 + (N_3 - 1)s_3^2 + \dots + (N_I - 1)s_I^2 \quad (5.20)$$

3. Toplam kareler toplamı (SST)

Toplam kareler toplamı SSF ve SSE 'nin toplamından elde edilir. Toplam kareler toplamı aynı zamanda $(N-1)s^2$ çarpımından da elde edilebilir; burada s^2 bütün veri noktaları için örneklem varyansdır.

$$SST = SSF + SSE \quad (5.21)$$

ANOVA yöntemlerini uygulamak için, üzerinde çalışılan popülasyonlarla ilgili birkaç varsayım gereklidir. Birincisi, ANOVA yöntemleri için genel olan eşit varyans varsayımdır. Bunun anlamı, I tane popülasyonun varyanslarının eşdeğer olması demektir. Bu varsayım bazen takım içinde bulunan en büyük ve en küçük varyansları F testi kullanarak karşılaştırıp test edilir (Hartley testi). Bununla beraber, Hartley testi normal dağılım eğrisinden sapmalara oldukça duyarlıdır. Kaba bir kural olarak, varyansların eşit olduğu varsayımın yapıldığı durumlarda en büyük s değeri en küçük s değerinin iki katından daha büyük olmamalıdır. Yeni bir değişken kullanarak verilerin dönüştürülmesi, örneğin \sqrt{x} veya $\log x$ gibi bir dönüşüm yapılması, varyansları birbirine daha yakın popülasyonlar elde etmek için kullanılabilir. İkincisi ise, her bir I yığınının gauss dağılımı gösterdiği kabul edilir. Son varsayımın doğru olmadığı durumlar için dağılımdan bağımsız ANOVA işlemleri uygulanabilir.

4. Her bir kareler toplamı için serbestlik derecesi elde edilmelidir. Toplam kareler toplamı (SST), $N-1$ serbestlik derecesine sahiptir. SST tam olarak SSF ve SSE 'nin toplamı olduğu için toplam serbestlik derecesi $N-1$; SSF ve SSE ile ilişkilendirilebilecek iki ayrı serbestlik derecesine parçalanabilir. I tane grup karşılaştırılacağı için SSF , $I-1$ serbestlik derecesine sahiptir. Bu durumda SSE için $N-I$ serbestlik derecesi kalır.

5. Kareler toplamını, karşılık gelen serbestlik derecesine bölerek gruplar arası ve gruplar içi değişimlerin tahminlerini veren büyüklükleri elde edebiliriz. Bu büyüklükler ortalama kare değerleri olarak isimlendirilir ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\text{Faktör seviyelerinden kaynaklanan kareler ortalaması} = MSF = \frac{SSF}{I-1} \quad (5.22)$$

$$\text{Hata kareler ortalaması} = \text{MSE} = \frac{SSE}{N - I} \quad (5.23)$$

MSE büyüklüğü, hatalardan kaynaklanan varyans(σ_E^2) için bir tahmin değeri verirken; MSF, hata varyansı ile gruplar arası varyansın toplamıdır ($\sigma_E^2 + \sigma_F^2$). Faktör etkisi küçükse, hata varyansı ile karşılaştırıldığında gruplar arası varyans küçük olmalıdır. Bu şartlarda, iki tane kareler ortalaması hemen hemen eşdeğer olur. Faktör etkisi anlamlı ise MSF, MSE'den daha büyüktür. Test istatistiği F aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$F = \frac{MSF}{MSE} \quad (5.24)$$

Hipotez testini tamamlamak için eşitlik 5.24 ile hesaplanan F değeri, anlamlılık seviyesi için çizelgeden bulunan kritik değer ile karşılaştırılır. F değeri kritik değeri aşarsa H_0 null hipotezi reddedilir. ANOVA sonuçlarını özetlemek için genel olarak kullanılan ANOVA tablosu Tablo 5.2'deki gibidir.

Tablo 5.2: ANOVA tablosu

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı (SS)	Serbestlik derecesi(d_f)	Kareler ortalaması (MS)	Kareler ortalaması tahminleri	F
Gruplar arası (faktör etkisi)	SSF	I-1	$MSF = \frac{SSF}{I-1}$	$\sigma_E^2 + \sigma_F^2$	$\frac{MSF}{MSE}$
Grup içi (hata)	SSE	N-I	$MSE = \frac{SSE}{N-I}$	σ_E^2	
Toplam	SST	N-1			

SPSS'te tüm bu işlemler tek yönlü anova testi kullanılarak kolaylıkla yapılabilmektedir. Karşılaştırılan sonuçlar arasında istenilen güven seviyesinde anlamlı bir farklılığın olup olmadığı ANOVA tablosundaki anlamlılık seviyesi değerlerine (p) bakılarak kararlaştırılmaktadır (Albayrak vd, 2005).

6. MATERYAL VE METOT

6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır. Metal stok çözeltileri için kullanılan tuzlar ve markaları Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1: Analizde kullanılan metal tuzları

Metal	Metal Tuzu	Markası
Mn	Mn (NO ₃) ₂ . 4 H ₂ O	Merck
Ni	Ni (NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O	Fluka
Cu	Cu (NO ₃) ₂ . 3 H ₂ O	Riel de Haen
Pb	Pb (NO ₃) ₂	Merck
Co	Co (NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O	Merck
Cd	Cd (NO ₃) ₂ . 4 H ₂ O	Merck

Bu çalışma için kullanılan amonyum asetat, amonyum klorür, kalay (II) klorür, etanol, sülfürik asit, sodyum klorür, 2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit Sigma-Aldrich’ten; asetik asit, amonyak ve kalsiyum karbonat Riel de Haen A.G’den; nitrik asit, hidroklorik asit, magnezyum sülfat ve potasyum nitrat Merck’ten; Amberlit XAD-4 ve sodyum hidroksit Fluka’dan sağlanmıştır. Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunun kontrolü için SLRS-5 (National Research Council, Canada), SLEW-3 (National Research Council, Canada), QCS-19 (high purity standard, Charleston, USA), rice flour unpolished NIES 10-c high level Cd (National Institute for Environmental Studies NIES, Japan) ve wheat flour NBS 1567a (National Bureau of Standards, US) referans maddeleri kullanılmıştır.

6.2 Kullanılan Çözeltiler

Tüm reaktifler ve çözeltiler 18,2 MΩ dirence sahip deiyonize su ile hazırlandı. Çalışmalarda kullanılan cam ve plastik malzemeler kullanılmadan önce % 10'luk nitrik asitte bekletildi ve deiyonize su ile yıkandı. Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının 1000 mg L⁻¹ derişimli standart stok çözeltileri, bu metallerin nitrat tuzlarının % 2 HNO₃ çözeltisinde çözünmesiyle hazırlandı. Çalışma çözeltileri ise bu stok çözeltilerden uygun miktarda seyreltilerek günlük hazırlandı. Eser elementlerin modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri ile dolgulu mini kolon kullanılarak önderiştirilmesi için yöntem geliştirmede ultra saf su, tampon ve çalışılan metal iyonunu içeren model çözeltiler kullanıldı.

Tampon sistemler için asetik asit (pH 3, 4 ve 5), amonyum asetat (pH 6 ve 7), amonyum klorür (pH 8 ve 9) kullanıldı ve istenilen pH, NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı.

1272 mg L⁻¹ Mg²⁺, 400 mg L⁻¹ Ca²⁺, 10764 mg L⁻¹ Na⁺, 390 mg L⁻¹ K⁺, 5088 mg L⁻¹ SO₄²⁻, 600 mg L⁻¹ CO₃²⁻, 16614 mg L⁻¹ Cl⁻ ve 620 mg L⁻¹ NO₃⁻ içeren sentetik deniz suyu çözeltisi için 0,1009 g KNO₃, 2,7349 g NaCl, 1,2899 g MgSO₄.7H₂O ve 0,0999 g CaCO₃ tartılarak bir miktar suda çözüldü (Kara, Fisher ve Hill, 2006). Çözelti hazırlanırken kalsiyum karbonatın çözünmesi amacıyla çözeltiye 1-2 damla derişik nitrik asit eklendi. Daha sonra çözeltinin pH'sı uygun tampon çözelti ile istenen pH'ya ayarlanarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

6.3 Kullanılan Aletler

Çalışmada eser elementlerin tayini için Perkin Elmer marka AAnalyst 200 model döteryum zemin düzeltmeli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Hava (10 L/dk) /asetilen (2,5 L/dk) alevi ile çalışıldı. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile çalışma koşulları Tablo 6.2'de verilmiştir. Tablo 6.2'de verilen çalışma koşulları üretici firma tarafından önerilen koşullardır. Işık kaynağı olarak da Perkin Elmer Lumina marka Pb ve Cd tekli element oyuk katot lambaları ve Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni multi element oyuk katot lambası kullanıldı. İmmobilizasyon tekniği ile sentezlenen şelat yapıcı reçinelerin fonksiyonel

gruplarının belirlenmesi için Perkin Elmer marka spectrum 65 model FT-IR spektrometresi, reçinelerin elementel analizi için CE Instruments (Thermo-Fisher) EA 1110 CHNS elemental analyzer marka elementel analiz cihazı, akış enjeksiyon sisteminde Watson Marlow marka 323 model peristaltik pompa ve 5 cm x 3 mm boyutlarında Omnifit marka camdan yapılmış mini-kolon, çözeltilerin pH ölçümleri için Hanna marka HI 4522 model pH metre, kimyasalların tartımında Kern ALS marka analitik terazi ve Amberlit XAD-4 reçinesinin nitrolanması adımımda Nüve marka ST 402 model çalkalayıcı su banyosu kullanıldı.

Tablo 6.2: Alevli AAS ile çalışma koşulları

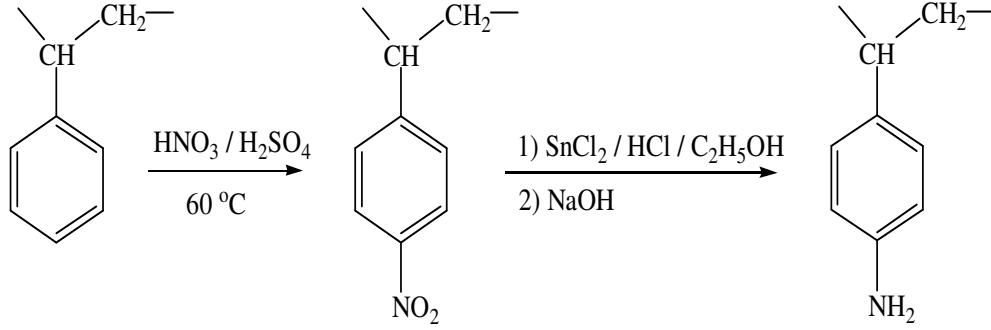
Element	Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı (mm) / Yükseklik(mm)	Lamba Akımı (mA)
Cu	324,75	2,7 / 0,8	30
Mn	279,48	1,8 / 0,6	30
Pb	283,31	2,7 / 1,05	10
Cd	228,80	2,7 / 1,35	4
Co	240,73	1,8 / 1,35	30
Ni	232,00	1,8 / 1,35	30

6.4 Şelatlaştırıcı Reçinelerin Sentezi

6.4.1 Amberlit XAD-4 Reçinesinin Nitrolanması ve Aminlenmesi

5 g Amberlit XAD-4 reçinesi üzerine 10 mL derişik HNO₃ ve 25 mL derişik H₂SO₄ karışımı yavaş yavaş eklenerek 60 °C'de 1 saat çalkalayıcı su banyosunda karıştırıldı. Nitrolanan karışım buzlu su içerisine alınarak süzöldü ve süzöntü nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Nitrolanmış reçineye 40 g SnCl₂, 45 mL derişik HCl, 50 mL etil alkolden oluşun indirgeyici karışım ilave edilerek geri soğutucu

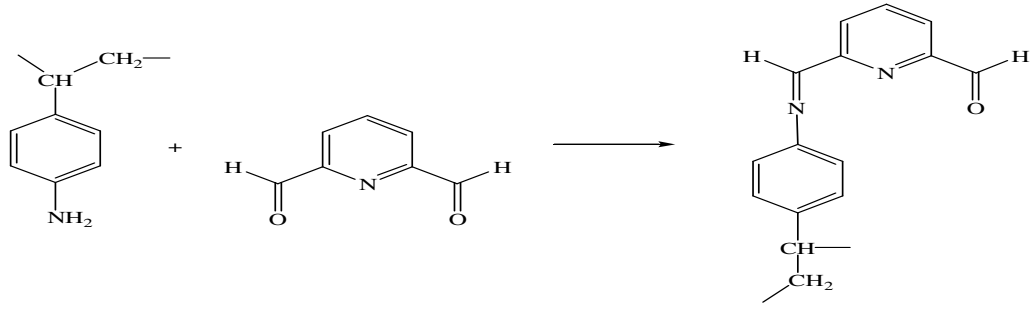
altında 90 °C de 12 saat süreyle indirgenme işlemi gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına gelen karışım süzüldü ve saf su ile yıkandı. Daha sonra amino polimerinin elde edilmesi için 2 M NaOH ile yıkandı. Sodyum hidroksitin fazlasının uzaklaştırılması için reçine saf su ile yıkandı ve kurutuldu (Kara, Fisher ve Hill, 2005; Çekiç, Filik ve Apak, 2004). Amberlit XAD-4 reçinesinin nitrolanması ve aminlenmesine ait reaksiyon şeması Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1: Amberlit XAD-4-NH₂ reçinesinin sentez reaksiyonu

6.4.2 2,6-Piridindikarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesinin Sentezi

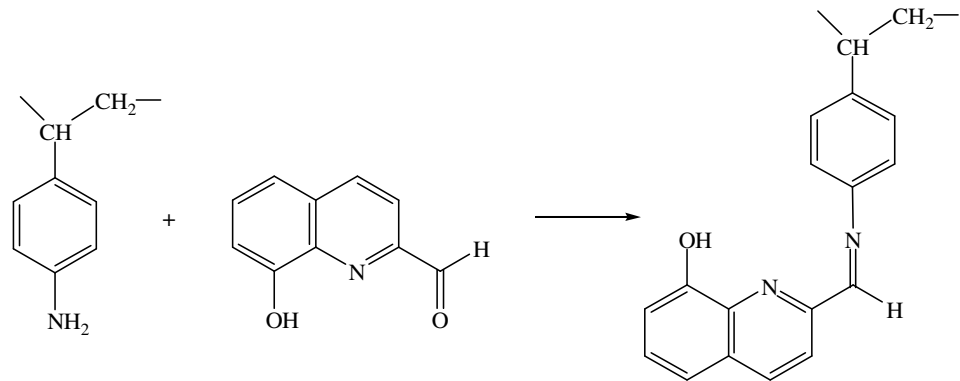
1 g 2,6-piridindikarboksaldehit 100 mL etil alkolde çözülerek 2,5 g aminlenmiş olan reçine ile geri soğutucu altında 4 saat süre ile reaksiyona sokuldu. Oda sıcaklığına gelen karışım süzülerek etil alkolle yıkandı ve açık havada kurutuldu. Şekil 6.2’de modifiye reçinenin sentez reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 6.2: 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sentez Reaksiyonu

6.4.3 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesinin Sentezi

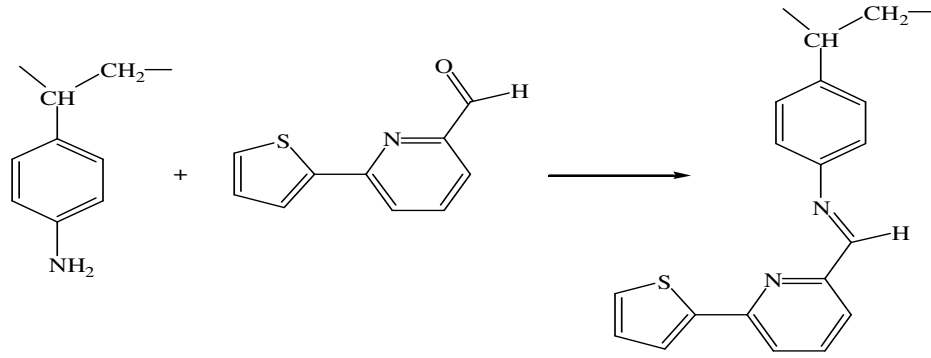
1 g 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit 100 mL etil alkolde çözülerek 2,5 g aminlenmiş olan reçine ile geri soğutucu altında 4 saat süre ile reaksiyona sokuldu. Oda sıcaklığına gelen karışım süzülerek etil alkolle yıkandı ve açık havada kurutuldu. Şekil 6.3'te modifiye reçinenin sentez reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 6.3: 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sentez reaksiyonu

6.4.4 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesinin Sentezi

1 g 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit 100 mL etil alkolde çözülerek 2,5 g aminlenmiş olan reçine ile geri soğutucu altında 4 saat süre ile reaksiyona sokuldu. Oda sıcaklığına gelen karışım süzülerek etil alkolle yıkandı ve açık havada kurutuldu. Şekil 6.4'te modifiye reçinenin sentez reaksiyonu verilmiştir.

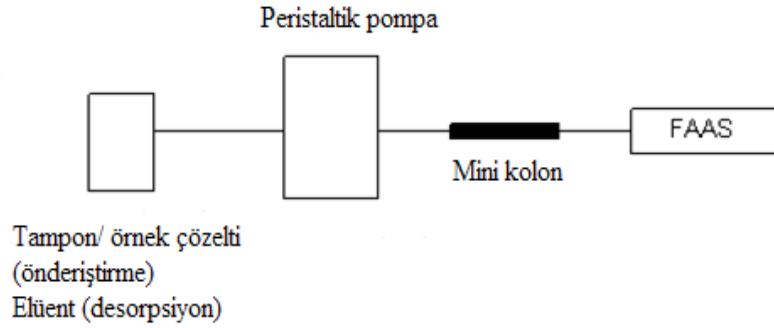


Şekil 6.4: 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sentez reaksiyonu

6.5 Modifiye Amberlit XAD-4 Reçineleri ile Eser Elementlerin Önderiştirilmesinde Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Önderiştirme işleminin gerçekleştirilmesi için iki önemli basamak vardır. Bunlardan ilki loading denilen analitin adsorplayıcı üzerinde alıkonması işlemi ve ikinci adım ise elüsyon denilen alıkonulan analitin kolondan ayrılması işlemidir. Fakat bunların optimum şartlar altında gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle öncelikle analit iyonlarının sentezlenen modifiye Amberlit XAD-4 reçinelerine bağlanma koşulları optimize edildi. pH'nın alıkonmaya etkisi, örnek akış hızı, elüent konsantrasyonu ve elüent akış hızı optimum şartlar olarak araştırıldı. Bu amaçla 5 cm uzunluğunda 3 mm iç çapında camdan yapılmış mini kolon modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi ile doldurulup kolonun bir ucu tygon tubingler ile peristaltik pompaya diğer ucu alevli AAS'nin kapiler ucuna bağlanarak oluşturulan on-line

akışa enjeksiyon sistemi ile analizler gerçekleştirildi (Şekil 6.5). Kolon kullanmaya başlamadan önce metalik ve organik kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla sırayla etil alkol, 1,0 M nitrik asit çözeltisi ve saf su ile yıkandı. Daha sonra kolondan 2,4 mL dk⁻¹ akış hızında 25 saniye çalışılan pH'daki tampon çözelti geçirilerek kolon şartlandırıldı, ardından 1,0 mg L⁻¹ konsantrasyonunda çalışılan metal iyonunu içeren 1,0 mL model çözelti 0,4-2,9 mL dk⁻¹ akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutunmayan metal iyonları 0,9 mL dk⁻¹ akış hızında 1 dakika süresince kolondan saf su geçirilerek uzaklaştırıldı ve kolonda tutunan metal iyonları 0,1-2,0 M HNO₃ ile 0,9-6,7 mL dk⁻¹ akış hızı ile elüe edilerek alevli AAS'de sinyaller izlenerek maksimum absorbans değeri kaydedildi. Kolon bir sonraki örnek için, kolondan saf su ve çalışılan pH'daki tampon çözelti geçirilerek şartlandırıldı.



Şekil 6.5: On-line akışa enjeksiyon sistemi

6.6 Geliştirilen Yöntemlerin Analitik Özellikleri

2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri kullanılarak geliştirilen her bir akışa enjeksiyon yönteminin 10 mL örnek hacmi için çalışılan elementlerin gözlenebilme sınırı, tayin sınırları ve zenginleştirme faktörleri belirlendi. Geliştirilen yöntemlerde analizi yapılan metallerin gözlenebilme sınırının tayini için yapılan çalışmalarda, 10 tane kör örneğe geliştirilen önderiştirme yöntemleri uygulanarak on-line akışa enjeksiyon sisteminde alevli AAS'de sinyalleri

ölçüldü. Çalışılan her bir element için gözlenebilme sınırı kör sinyallerinin ($n=10$) standart sapmasının üç katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_{bl}/m$) ile hesaplandı. Tayin sınırları da kör sinyallerinin ($n=10$) standart sapmasının on katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($10S_{bl}/m$) ile hesaplandı. Zenginleştirme faktörleri ise önderişme metodu ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğiminin direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile hesaplandı.

6.7 Örnek Analizleri

6.7.1 Su Örneklerinin Analizi

Çalışmada geliştirilen yöntemler çeşme suyu, dere suyu ve deniz suyu örneklerine uygulandı. Deniz suyu örneği Balıkesir'in Edremit ilçesinden sahile yakın bir yerden, dere suyu Büyük Bostancı'dan, çeşme suyu laboratuvarında kullanılan musluktan alındı. Deniz suyu ve dere suyu örnekleri önce whatman süzgeç kağıdından sonra $0,45 \mu\text{m}$ gözenek boyutuna sahip selüloz asetat membran filtreden geçirilerek süzüldü. Nitrik asit ile pH'sı 1,8 yapılan deniz suyu ve dere suyu örnekleri temiz polietilen kaplarda saklandı. Su örneklerinden 10 mL alınarak uygun tampon çözelti (amonyum asetat veya amonyum klorür) ve % 10'luk NaOH çözeltisi ile pH'ları optimum pH'ya ayarlandı ve geliştirilen önderişirme yöntemleri uygulandı. Ayrıca yöntemlerin doğruluğu ve tekrarlanabilirliğinin kontrolü için, bu su örneklerinin 10 mL'lik hacimlerine bilinen miktarlarda analit iyonları eklenerek geliştirilen yöntemler uygulandı.

Su örneklerinde analit iyonlarının tayini için; önce modifiye reçine ile paketlenmiş mini kolonun şartlandırılması amacıyla kolondan 25 saniye $2,4 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında uygun tampon çözelti (Cu ve Pb için pH 7, Cd, Co, Ni ve Mn için 9) geçirildi. Daha sonra su örneği $0,9 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında kolondan geçirildi. Kolon 1 dakika süresince $0,9 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında ultra saf su geçirilerek yıkandı ve kolonda tutunan metal iyonları 1,0 M HNO_3 ile $6,7 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında elüe edilerek alevli AAS'de sinyaller izlendi ve maksimum absorbans değeri kaydedildi. Kolon bir sonraki örnek için saf su ve tampon çözelti geçirilerek şartlandırıldı. Çalışılan her bir element için çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan standart çözeltilere de geliştirilen

yöntemler uygulanarak kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. Örnekler için elde edilen sinyaller kalibrasyon grafiklerinden elde edilen doğru denklemlerinde yerine konularak örneklerdeki analit iyonu konsantrasyonları hesaplandı.

6.7.2 Referans Örneklerin Analizi

Geliştirilen yöntemler, doğruluk kontrolü için nehir suyu (SLRS-5), haliç suyu (SLEW-3), standart çözelti (QCS-19, high purity standard), pirinç unu (rice flour NIES 10-c) ve buğday unu (wheat flour NBS 1567a) referans maddelerine uygulandı.

SLRS-5 ve SLEW-3 referans su örneklerinin pH'ları analiz öncesi uygun tampon çözelti ile optimum pH'ya ayarlanarak geliştirilen yöntemlerle SLRS-5'te Cu ve Mn, SLEW-3'te Cu, Mn ve Ni elementlerinin tayini yapıldı.

QCS-19, 100 mg L⁻¹ konsantrasyonunda 19 elementi (Sb, As, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Tl, Ti, V ve Zn) içeren bir ICP kalite kontrol standart çözeltisidir. Bu çözelti, µg L⁻¹ düzeyinde analit iyonlarını içerecek şekilde uygun seyreltmeler yapılarak analizlendi.

Rice flour unpolished NIES 10-c high level Cd ve wheat flour NBS 1567a referans örneklerinin asit ekstraktları kullanıldı. Bu amaçla bu referans örneklere nitrik asit ile yaş yakma işlemi uygulandı. Referans örneklerden üç paralel olmak üzere 0,25 g tartılarak 100 mL'lik beherlere konuldu. Referans örnekler üzerine 10 mL derişik HNO₃ eklendi. Beherlerin ağızları saat camı ile kapatılarak bir gece boyunca oda sıcaklığında bekletildi. Ardından örnekler ağızları saat camıyla kapalı olarak çeker ocak içinde ısıtıcı üzerinde yaklaşık 2 saat süreyle kaynama değin bozunduruldu. Beherler kurulaşmaya yakın ısıtıcı üzerinden alınarak soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra beherlere bir miktar ultra saf su eklendi ve uygun tampon çözelti ile çözeltilerin pH'ları istenen pH'ya (7 veya 9) ayarlandı. Örnekler 25 mL'lik balon jodelere alınarak ultra saf su ile 25 mL'lik hacme tamamlandı (Karadaş ve Kara, 2012). Geliştirilen yöntemler ile pirinç unu referans örneğinde Cu, Mn, Cd ve Ni, buğday unu referans örneğinde Cu ve Mn tayini yapıldı.

Referans örneklerin her bir tekrarlı analizi için Cu tayininde, SLRS-5 referans örneğinden 2 mL, SLEW-3 referans örneğinden 10 mL, rice flour NIES 10-c ve wheat flour NBS 1567a referans örneklerinin asit ekstraktlarından 1 mL, Mn tayininde, SLRS-5 referans örneğinden 5 mL, SLEW-3 referans örneğinden 10 mL, rice flour NIES 10-c ve wheat flour NBS 1567a referans örneklerinin asit ekstraktlarından 1 mL, Ni tayininde, SLEW-3 referans örneğinden 15 mL, rice flour NIES 10-c referans örneğinin asit ekstraktlarından 7 mL kullanıldı. Rice flour NIES 10-c referans örneğinde Cd tayini için bu referans örneğin asit ekstraktlarından 1'er mL kullanıldı. Referans örneklerin analizinde, örnek çözelti kolondan 0,9 mL dk⁻¹ akış hızında geçirilip 1,0 M HNO₃ ile 6,7 mL dk⁻¹ akış hızında elüe edilerek alevli AAS'de sinyaller izlendi ve maksimum absorbans değeri kaydedildi. Referans örneklerdeki analit iyonu konsantrasyonları her bir element için önderiştirme yöntemleri ile elde edilen kalibrasyon grafiklerinin doğru denklemlerinden yararlanılarak hesaplandı.

6.8 Modifiye Reçinelerin Sorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi

Modifiye reçinelerin sorpsiyon kapasiteleri batch (çalkalama) yöntemi ile belirlendi. Bu amaçla 0,05'er g reçineler 25 mg L⁻¹ 50 mL analit iyonlarını ayrı ayrı içeren çözeltilerle optimum pH'da (Cu ve Pb için 7,0 ; Mn, Co, Ni ve Cd için 9,0) 18 °C'de 4 saat çalkalayıcı su banyosunda çalkalandı. Daha sonra reçineler süzülerek çözeltilerdeki metal iyonu konsantrasyonları alevli AAS ile ölçüldü. Her bir metal iyonu için sorpsiyon kapasitesi, sorpsiyondan önceki ve sonraki metal iyonu konsantrasyonu arasındaki farktan yararlanılarak hesaplandı.

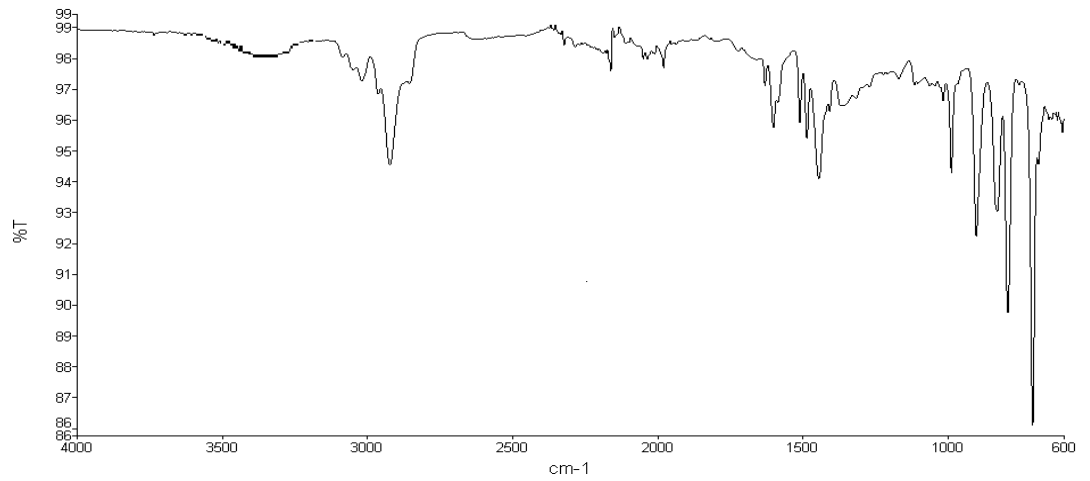
7. BULGULAR

7.1 Modifiye Reçinelerin Karakterizasyonu

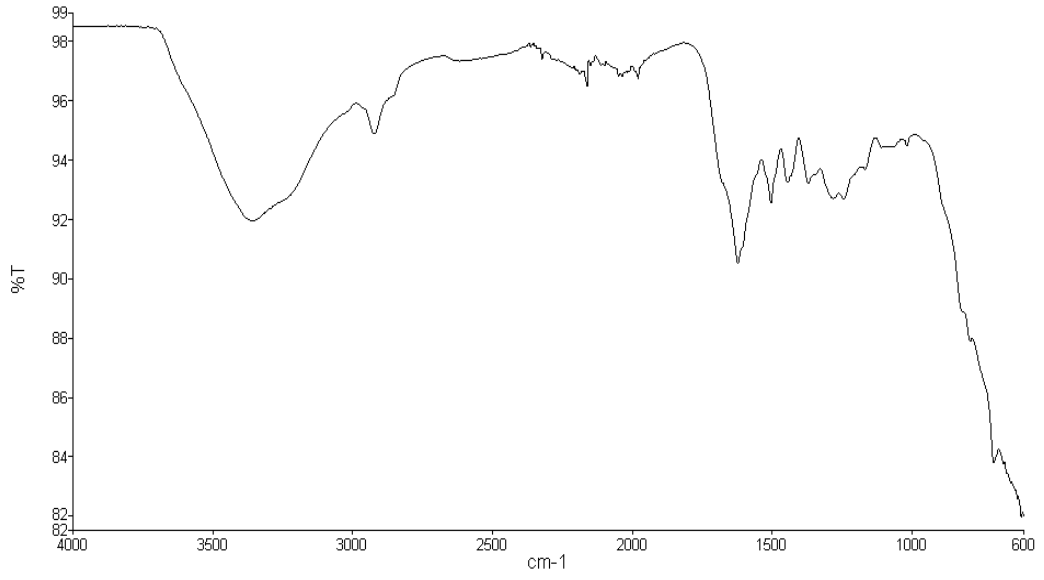
Sentezlenen modifiye Amberlit XAD-4 reçinelerinin karakterizasyonu FTIR ve elementel analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

7.1.1 Reçinelerin FTIR Spektrumları

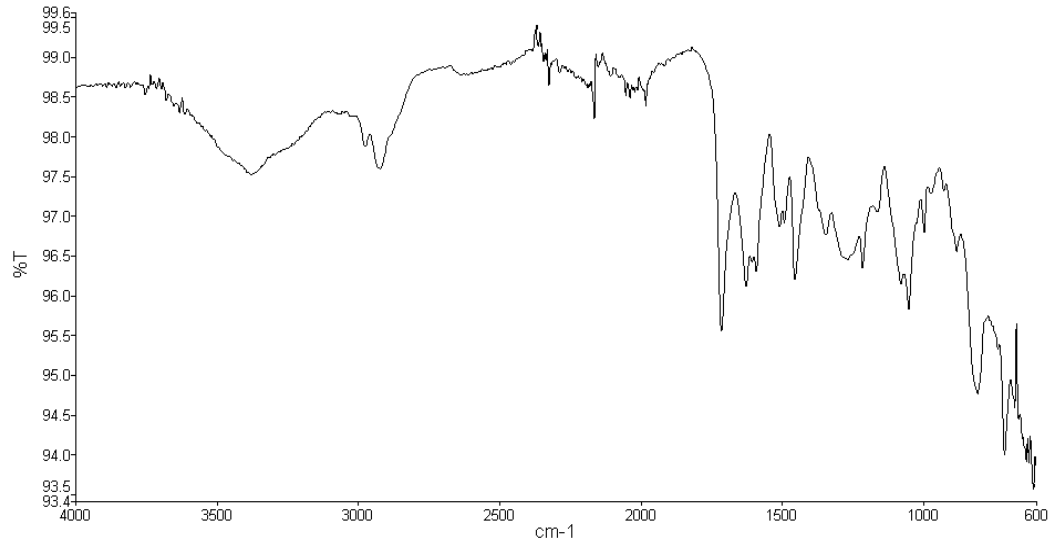
Çalışmada kullanılan 2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ligandları ile Amberlit XAD-4 yüzeyinin etkileşimini açıklamak ve modifikasyonun gerçekleştiğini göstermek amacıyla Amberlit XAD-4, amino Amberlit XAD-4 ve modifiye Amberlit XAD-4 reçinelerinin FTIR spektrumları alınmıştır. Şekil 7.1'de Amberlit XAD-4, Şekil 7.2'de amino Amberlit XAD-4, Şekil 7.3, Şekil 7.4 ve Şekil 7.5'te sırasıyla 2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinelerinin FTIR spektrumları verilmiştir.



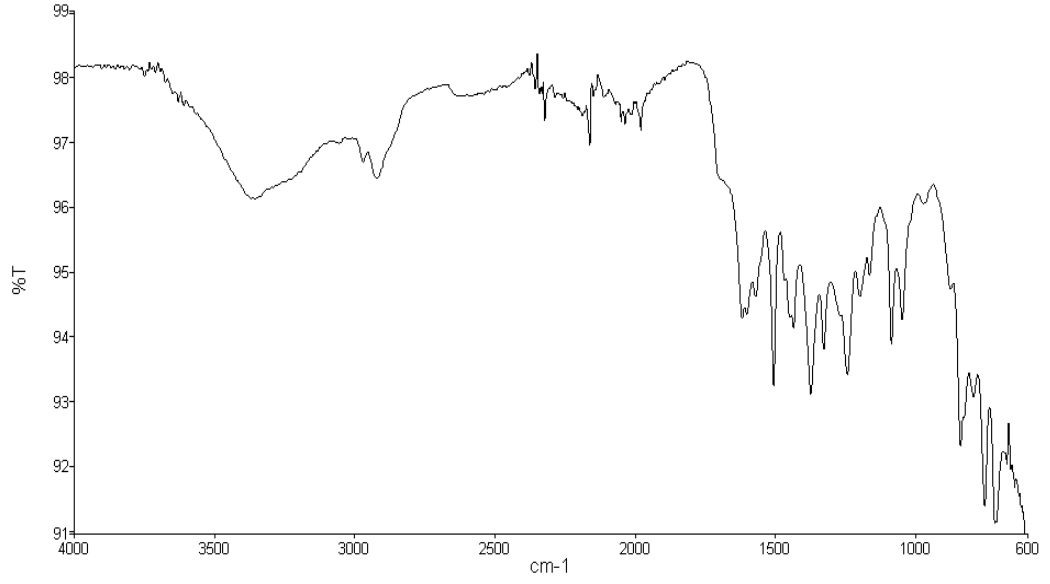
Şekil 7.1: Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu



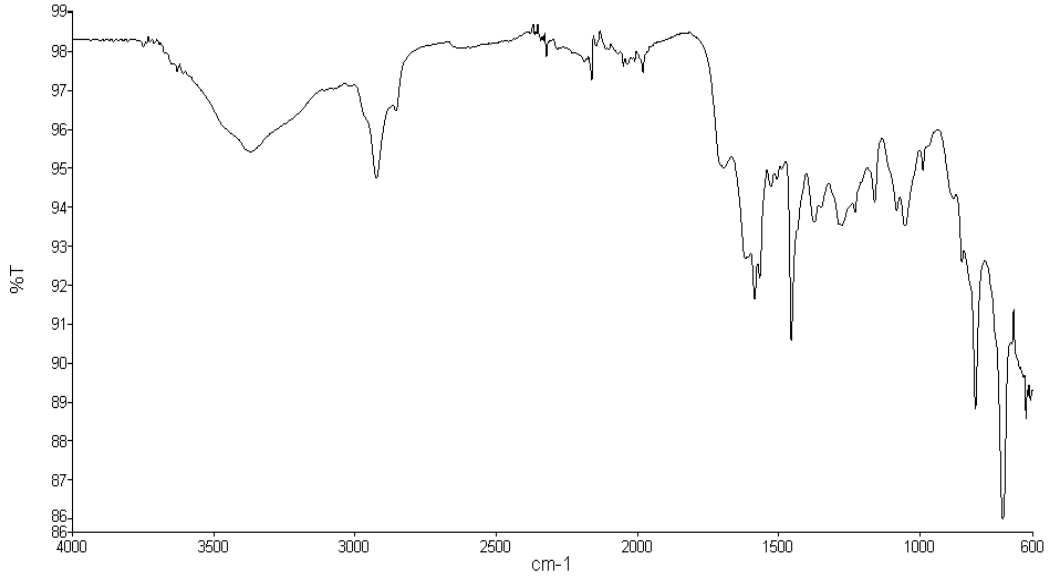
Şekil 7.2: Amino Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu



Şekil 7.3: 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu



Şekil 7.4: 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu



Şekil 7.5: 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu

7.1.2 Reçinelerin Elementel Analiz Sonuçları

Modifiye reçinelerin elementel analiz (C, H ve N) sonuçları Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1: Modifiye reçinelerin elementel analiz sonuçları

Modifiye Reçine	Reçinenin tekrarlanan bir birimi	Teorik			Bulunan		
		% C	% H	% N	% C	% H	% N
Amino Amberlit XAD-4	C ₈ H ₉ N	80,63	7,61	11,75	78,81	7,57	13,62
8-hidroksi-2- kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4	C ₁₈ N ₂ OH ₁₄	78,81	5,14	10,21	74,83	5,44	11,49
6-(2-tiyo)-2-piridin karboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4	C ₁₈ N ₂ H ₁₄ S	74,45	4,86	9,65	69,31	4,87	10,94
2,6-piridin dikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4	C ₁₅ N ₂ OH ₁₂	76,25	5,12	11,86	72,83	5,19	12,08

7.2 2,6-Piridindikarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Mn, Co, Pb ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi

7.2.1 Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesine Cu, Mn, Co, Pb ve Cd elementlerinin bağlanma koşulları her bir element için ayrı ayrı optimize edilmiştir. pH'nın alıkonmaya etkisi, örnek akış hızı, elüent konsantrasyonu

ve elüent akış hızı optimum şartlar olarak araştırılmıştır. Bu deneysel parametrelerin etkisi araştırılırken $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ konsantrasyonunda 1 mL analit iyonunu içeren model çözeltiler kullanılmıştır. Öncelikle kolondan $2,4 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında 30 saniye çalışılan pH'daki tampon çözelti geçirilerek kolon şartlandırılmıştır. Daha sonra çalışılan metal iyonunu içeren çözelti, $0,4-2,9 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında Şekil 6.5'deki on-line akışa enjeksiyon sistemi kullanılarak modifiye reçine ile paketlenmiş mini kolondan geçirilmiş, kolon $0,9 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında 1 dakika saf su ile yıkandıktan sonra kolonda tutunan metal iyonları $0,1-2,0 \text{ M HNO}_3$ çözeltisi ile $0,9-6,7 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında elüe edilerek alevli AAS'de sinyalleri alınmıştır.

7.2.1.1 pH Etkisi

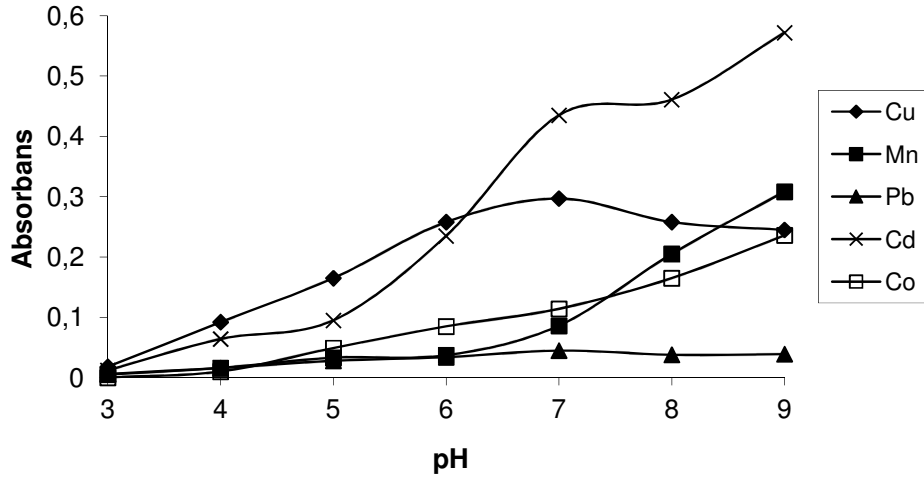
Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının 2,6-piridin dikarboksaldehit ile modifiye reçine üzerinde alıkonmasına örnek pH'sının etkisini araştırmak amacıyla pH 3-9 aralığında çalışılan metal iyonunu içeren çözeltiler modifiye reçine ile paketlenmiş mini kolondan geçirilmiş ve reçineye tutunan metal iyonları nitrik asit çözeltisi ile elüe edilerek on-line sistemde alevli AAS'de sinyalleri ölçülmüştür. Çözelti pH'ları tampon çözeltilerle ayarlanmıştır. Tampon çözelti olarak pH 3-5 için asetik asit/asetat, pH 6-7 için amonyum asetat ve pH 8-9 için amonyum/amonyak kullanılmıştır. Tablo 7.2'de her bir element için çalışma koşulları (örnek akış hızı, elüent akış hızı, elüent konsantrasyonu) ve elde edilen maksimum sinyaller, Şekil 7.6'da eser elementlerin alıkonmasına pH'nın etkisi verilmiştir.

Tablo 7.2: Eser elementlerin farklı pH'lardaki sinyalleri

pH	Cu	Mn	Pb	Cd	Co
	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
3	0,018	0,005	0,006	0,012	0,000
4	0,092	0,016	0,016	0,064	0,010
5	0,165	0,033	0,028	0,095	0,049
6	0,258	0,037	0,034	0,235	0,085
7	0,297	0,086	0,045	0,435	0,114
8	0,258	0,205	0,038	0,461	0,165
9	0,245	0,308	0,039	0,572	0,236

AÇIKLAMA

Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent 0,1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent 0,1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent 0,1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent 0,1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent 0,1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹
--	--	--	--	--

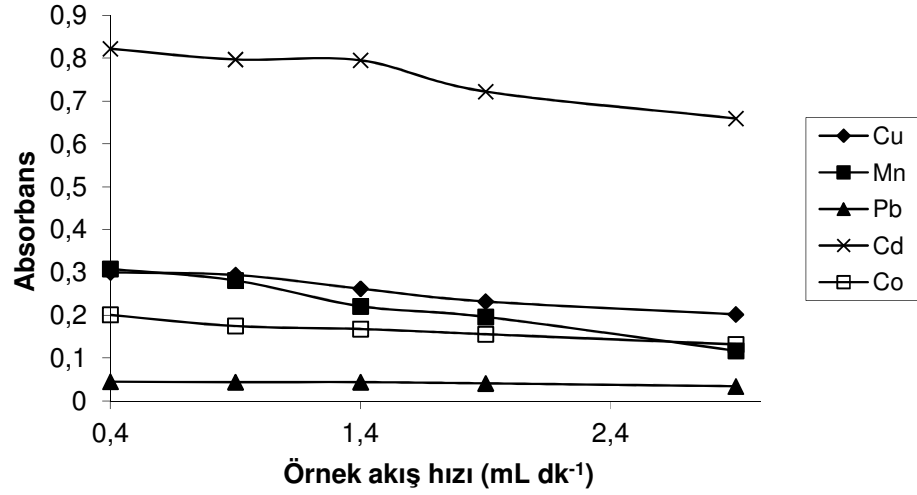
**Şekil 7.6:** Eser elementlerinin alıkonmasına pH etkisi

7.2.1.2 Örnek Akış Hızının Etkisi

Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi ile paketlenmiş mini kolon üzerinde alıkonmasına örnek akış hızının etkisi, örnek akış hızı 0,4 – 2,9 mL dk⁻¹ arasında değiştirilerek incelenmiştir. Tablo 7.3'te her bir element için çalışma koşulları (pH, elüent akış hızı, elüent konsantrasyonu) ve elde edilen maksimum sinyaller, Şekil 7.7'de eser elementlerin alıkonmasına örnek akış hızının etkisi verilmiştir.

Tablo 7.3: Eser elementlerin farklı örnek akış hızlarındaki sinyalleri

Örnek Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Cu	Mn	Pb	Cd	Co
	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
0,4	0,300	0,308	0,045	0,822	0,201
0,9	0,294	0,281	0,044	0,797	0,175
1,4	0,262	0,221	0,044	0,795	0,168
1,9	0,232	0,196	0,041	0,722	0,156
2,9	0,202	0,117	0,034	0,659	0,132
AÇIKLAMA	pH 7, Elüent 0,1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 0,1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 7, Elüent 0,1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 2,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 0,5 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹



Şekil 7.7: Eser elementlerinin alıkonmasına örnek akış hızının etkisi

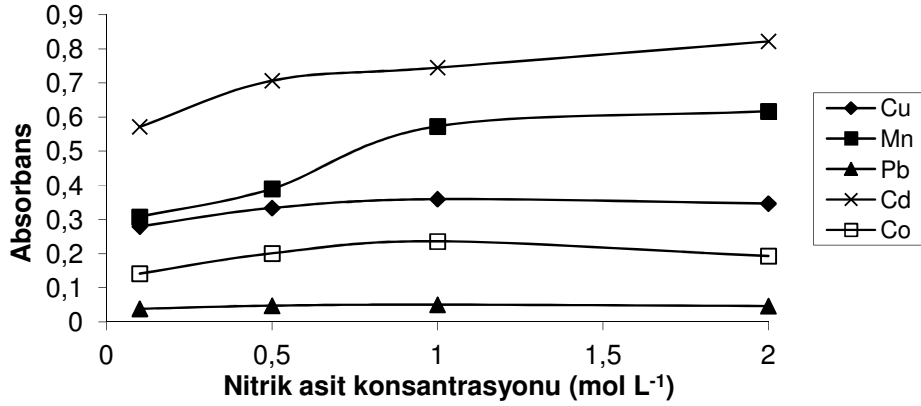
7.2.1.3 Elüent Konsantrasyonunun Etkisi

2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi üzerinde alıkonunan metal iyonlarının elüe edilmesi için 0,1; 0,5; 1,0 ve 2,0 M HNO₃ on-line sistemde elüent olarak denenmiştir. Tablo 7.4'te her bir element için çalışma koşulları (pH, örnek akış hızı, elüent akış hızı) ve elde edilen maksimum absorbans sinyalleri, Şekil 7.8'de modifiye reçineye adsorbe olan elementlerin desorpsiyonuna elüent konsantrasyonunun etkisi verilmiştir.

Tablo 7.4: Eser elementlerin farklı elüent konsantrasyonlarındaki sinyalleri

HNO ₃ Konsantrasyonu (mol L ⁻¹)	Cu	Mn	Pb	Cd	Co
	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
0,1	0,280	0,308	0,039	0,572	0,142
0,5	0,334	0,390	0,048	0,707	0,201
1,0	0,360	0,573	0,051	0,745	0,236
2,0	0,347	0,617	0,047	0,822	0,193

AÇIKLAMA	pH 7, Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 7, Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹
----------	--	--	--	--	--

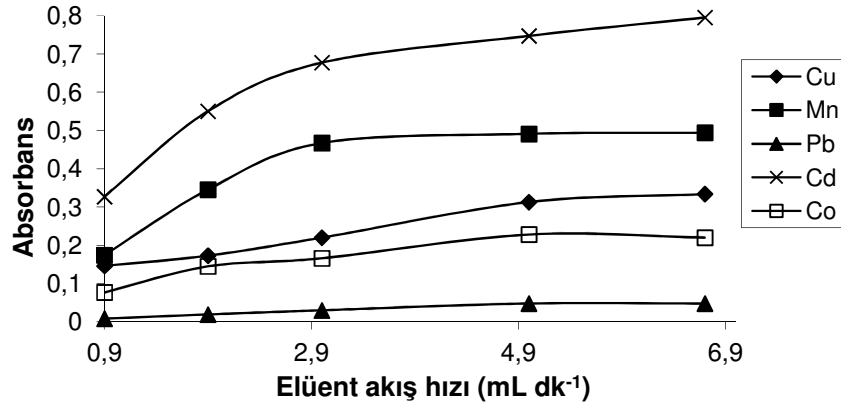
**Şekil 7.8:** Eser elementlerin desorpsiyonuna HNO₃ konsantrasyonunun etkisi

7.2.1.4 Elüent Akış Hızının Etkisi

Elüent akış hızı çalışmaları için 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçenesi üzerinde alıkonunan Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları, nitrik asit çözeltisi ile 0,9; 1,9; 3,0; 5,0 ve 6,7 mL dk⁻¹ akış hızlarında elüe edilerek sinyaller üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tablo 7.5'te her bir element için çalışma koşulları (pH, örnek akış hızı, elüent konsantrasyonu) ve elde edilen maksimum sinyaller, Şekil 7.9'da eser elementlerin desorpsiyonuna elüent akış hızının etkisi verilmiştir.

Tablo 7.5: Eser elementlerin farklı elüent akış hızlarındaki sinyalleri

Elüent Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Cu	Mn	Pb	Cd	Co
	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
0,9	0,146	0,174	0,008	0,327	0,077
1,9	0,173	0,345	0,019	0,550	0,145
3,0	0,220	0,467	0,030	0,677	0,166
5,0	0,313	0,491	0,048	0,747	0,228
6,7	0,334	0,494	0,048	0,795	0,220
AÇIKLAMA	pH 7, Elüent 0,5 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 1,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹	pH 7, Elüent 0,5 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 2,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 1,4 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 0,5 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹



Şekil 7.9: Eser elementlerin desorpsiyonuna elüent akış hızının etkisi

7.2.2 2,6-piridindikarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Mn, Co, Pb ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi için Belirlenen Uygun Çalışma Koşulları

2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinde Cu, Mn, Co, Pb ve Cd elementlerinin önderiştirilmesi ve tayini için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen uygun çalışma koşulları Tablo 7.6'da özetlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH Cu ve Pb için 7, Mn, Cd ve Co için 9, çalışılan tüm elementler için örnek akış hızı 0,9 mL dk⁻¹, elüent akış hızı 6,7 mL dk⁻¹ ve elüent (HNO₃) konsantrasyonu 1,0 mol L⁻¹ olarak seçilmiştir.

Tablo 7.6: 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi için uygun çalışma koşulları

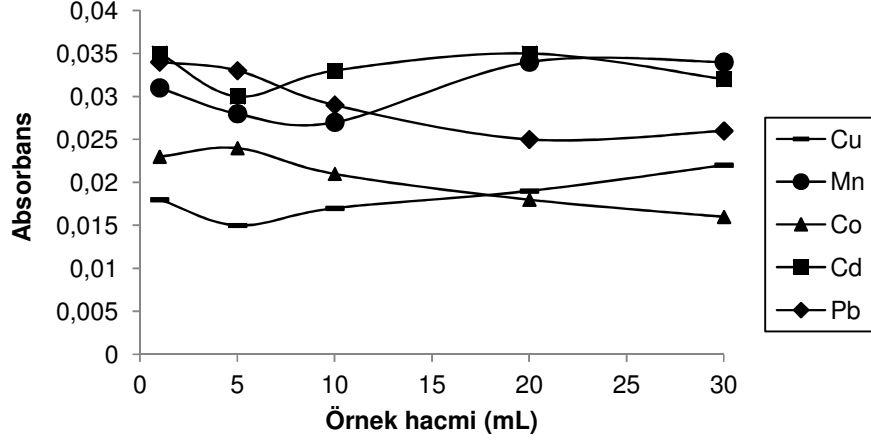
Deneysel Parametreler	ELEMENT				
	Cu	Mn	Pb	Cd	Co
pH	6 - 9	9	7 - 9	9	9
Örnek Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	0,4 - 1,4	0,4 - 0,9	0,4 - 1,9	0,4 - 1,4	0,4 - 1,4
Elüent Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	5,0 - 6,7	5,0 - 6,7	5,0 - 6,7	5,0 - 6,7	5,0 - 6,7
Elüent (HNO ₃) Konsantrasyonu (mol L ⁻¹)	0,5 - 2,0	1,0 - 2,0	0,5 - 2,0	1,0 - 2,0	0,5 - 2,0

7.2.3 Örnek Hacmi

Gerçek örneklerde element derişimleri düşük olduğundan bu durumlarda yeteri kadar deriştirme için büyük hacimler gerekecektir. Bu amaçla, 50 ng Cu(II), 100 ng Co(II), 50 ng Mn(II), 25 ng Cd(II) ve 0,5 µg Pb(II) iyonlarını ayrı ayrı içeren 1, 5, 10, 20 ve 30 mL hacmindeki model çözeltiler optimum koşullarda kolondan geçirilerek örnek hacminin sinyaller üzerine etkisi incelenmiştir. Örnek hacminin sinyaller üzerine etkisi Tablo 7.7 ve Şekil 7.10'da verilmiştir.

Tablo 7.7: Örnek hacminin etkisi

Metal iyonu	Konsantrasyon (µg L ⁻¹)	Örnek Hacmi (mL)	Absorbans
Cu(II)	50	1	0,018
	10	5	0,015
	5	10	0,017
	2,5	20	0,019
	1,7	30	0,022
Mn(II)	50	1	0,031
	10	5	0,028
	5	10	0,027
	2,5	20	0,034
	1,7	30	0,034
Cd(II)	25	1	0,035
	5	5	0,030
	2,5	10	0,033
	1,25	20	0,035
	0,83	30	0,032
Pb(II)	500	1	0,034
	100	5	0,033
	50	10	0,029
	25	20	0,025
	16,7	30	0,026
Co(II)	100	1	0,023
	20	5	0,024
	10	10	0,021
	5	20	0,018
	3,3	30	0,016



Şekil 7.10: Örnek hacminin etkisi

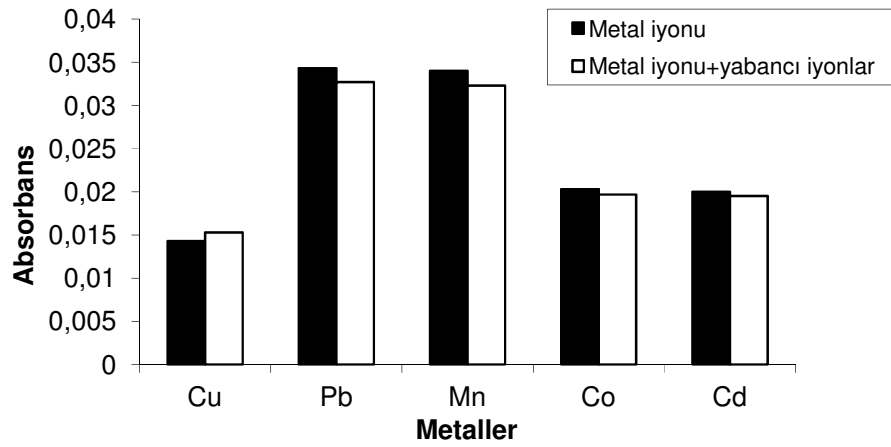
7.2.4 Yabancı İyonların Etkisi

Eser elementlerin önderiştirilmesinin ana amaçlarından biri de analitin bulunduğu ortamdaki girişim yapabilecek türlerden ayrılarak bir sonraki basamak olan tayin basamağında bozucu etki yapmasını önlemektir. Geliştirilen yöntemin optimizasyonu saf su, tampon ve analiti içeren model çözeltilerle yapılmıştır. Ancak deniz suyu ortamı model çözelti ortamına göre çok daha yüksek miktarda girişim yapabilecek türler içermektedir. Girişim etkilerini belirlemek amacıyla, deniz suyu gibi birçok örnekte fazla miktarda bulunan Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi iyonların, çalışılan elementlerin sinyalleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 1272 mg L^{-1} Mg^{2+} , 400 mg L^{-1} Ca^{2+} , 10764 mg L^{-1} Na^+ , 390 mg L^{-1} K^+ , 5088 mg L^{-1} SO_4^{2-} , 600 mg L^{-1} CO_3^{2-} , 16614 mg L^{-1} Cl^- ve 620 mg L^{-1} NO_3^- içeren sentetik deniz suyu kullanılmıştır. Sentetik deniz suyu ortamında, Cu ve Mn için $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, Cd için $25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, Pb için $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ve Co için $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyonunda analit iyonunu içeren 1 mL hacmindeki çözeltiler her bir element için belirlenmiş olan optimum koşullarda kolondan geçirilerek on-line sistemde sinyalleri ölçülmüştür. Aynı işlem model çözelti ortamında (0,1 M tampon çözelti ortamı) aynı konsantrasyonlarda analit iyonlarını içeren çözeltilere uygulanarak sinyaller karşılaştırılmıştır. Tablo 7.8'de çalışılan elementlerin model çözelti ve sentetik deniz suyu ortamında elde

edilen sinyalleri, Şekil 7.11’de yabancı iyonların etkisi sütun grafiği olarak verilmiştir.

Tablo 7.8: Yabancı iyonların etkisi

Metal iyonu	Model çözelti ortamı Absorbans	Sentetik deniz suyu ortamı Absorbans	Sinyallerin oranı
Cu(II)	0,0143	0,0153	0,9346
Pb(II)	0,0343	0,0327	1,0489
Mn(II)	0,0340	0,0323	1,0526
Co(II)	0,0203	0,0197	1,0305
Cd(II)	0,0200	0,0195	1,0256

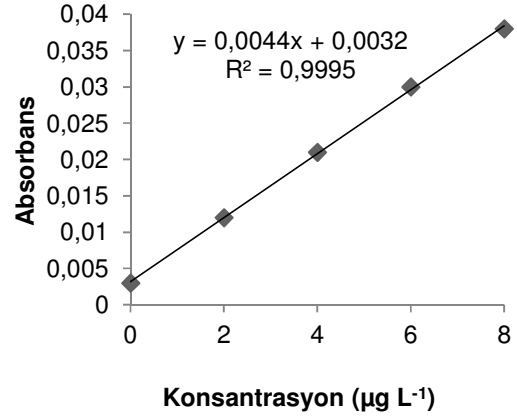
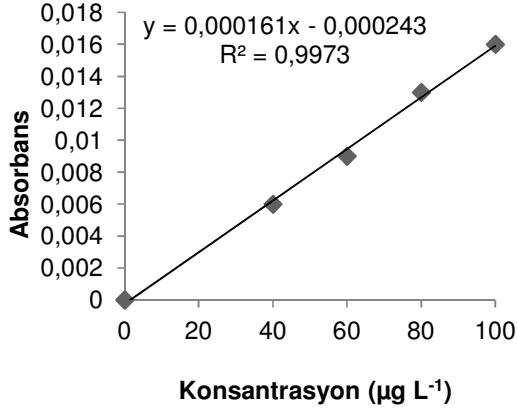


Şekil 7.11: Yabancı iyonların etkisi

7.2.5 Yöntemin Analitik Özellikleri

2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak geliştirilen on-line akışa enjeksiyon yönteminin 10 mL örnek hacmi için Cu, Mn, Co, Pb ve Cd elementlerinin gözlenebilme sınırları, tayin sınırları ve zenginleştirme faktörleri belirlenmiştir.

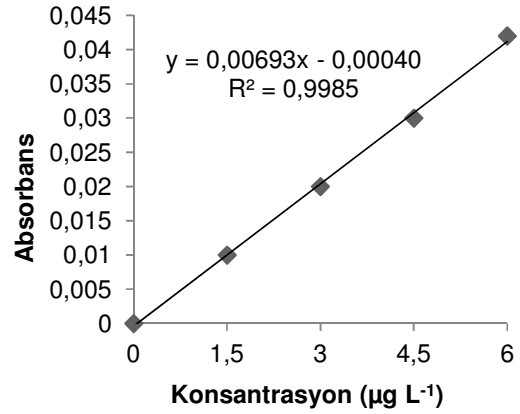
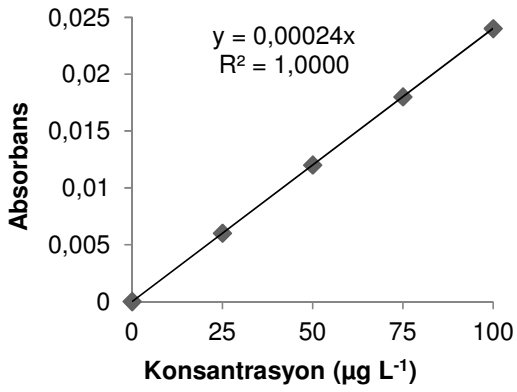
Geliştirilen önderiştirme yöntemi ile uygun çalışma koşullarında Cu için 0, 2, 4, 6 ve 8 $\mu\text{g L}^{-1}$, Mn için 0; 1,5; 3,0; 4,5 ve 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, Co için 0, 5, 10, 15 ve 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cd için 0, 1, 2, 3 ve 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve Pb için 0, 20, 30, 40 ve 70 $\mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyonlarındaki çözeltilerle kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Ayrıca bu kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra her bir element için 10 tane kör örnek çözeltilisine önderiştirme yöntemi uygulanarak sinyalleri alınmış ve bu sinyallerin standart sapmaları hesaplanmıştır. Çalışılan her bir element için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının üç ve on katının önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_{b1}/m$ ve $10S_{b1}/m$) ile hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörünü hesaplamak için önderiştirme öncesi kalibrasyon grafiklerine de gereksinim vardır. Bu amaçla Cu için 0, 40, 60, 80 ve 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, Mn için 0, 25, 50, 75 ve 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, Co için 0, 100, 200, 400 ve 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cd için 0, 20, 50, 75 ve 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve Pb için 0, 500, 1000, 1500 ve 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyonlarındaki çözeltilerinin doğrudan alevli AAS'ye verilmesiyle kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Ayrıca bu kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra her bir element için 10 tane kör örnek çözeltilisinin sinyalleri okutulmuştur. Aletin her bir element için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla bu kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının üç ve on katının direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_{b1}/m$ ve $10S_{b1}/m$) ile hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörleri ise önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğiminin direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile hesaplanmıştır. Önderiştirme yöntemi ve direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon grafikleri Cu, Mn, Co, Cd ve Pb için sırasıyla Şekil 7.12, Şekil 7.13, Şekil 7.14, Şekil 7.15 ve Şekil 7.16'da verilmiştir. Gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, zenginleştirme faktörü gibi analitik özellikler ise Tablo 7.9'da verilmiştir.



a)

b)

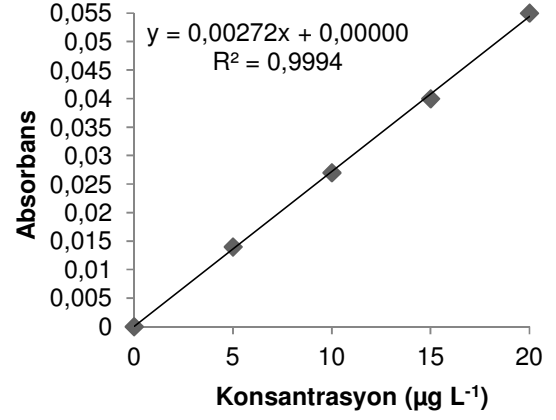
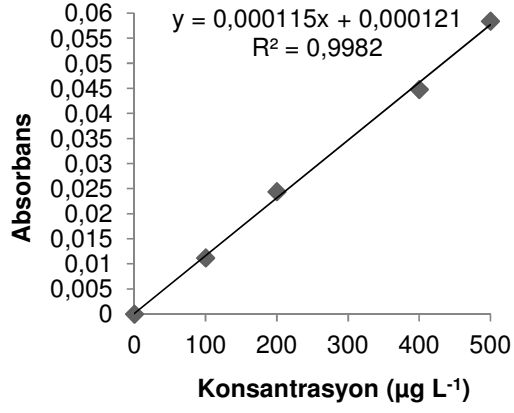
Şekil 7.12: Cu için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği



a)

b)

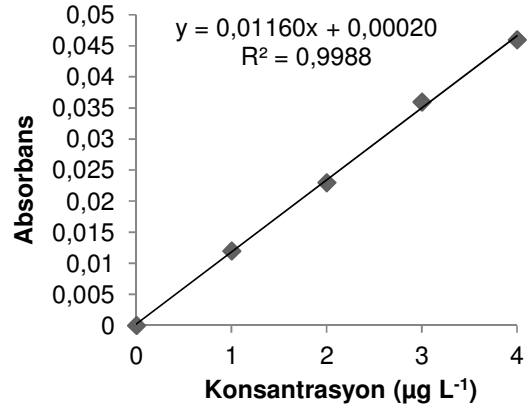
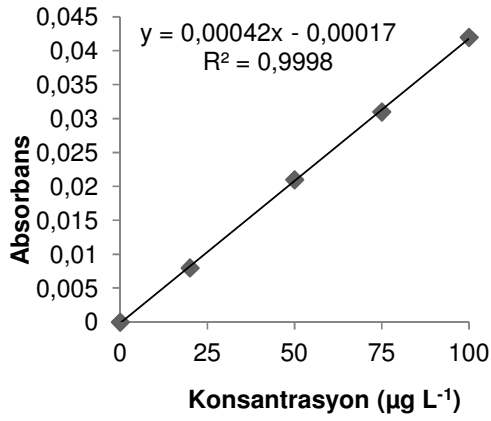
Şekil 7.13: Mn için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği



a)

b)

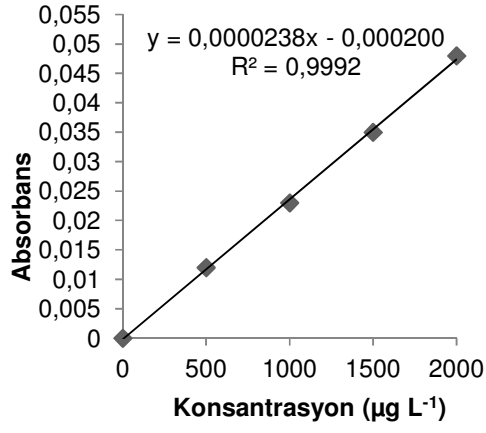
Şekil 7.14: Co için a) Direkt aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği



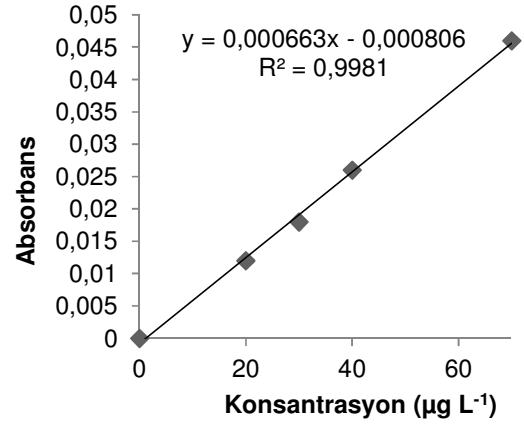
a)

b)

Şekil 7.15: Cd için a) Direkt aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği



a)



b)

Şekil 7.16: Pb için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Tablo 7.9: Analitik özellikler

Element	Önderiştirme Metodu				Direk aspirasyon			Zenginleştirme faktörü
	Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Kalibrasyon eşitliği	Korelasyon katsayısı(R)	Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Kalibrasyon eşitliği	
Cu	0,29	0,96	$A = 4,4 \times 10^{-3} C + 3,2 \times 10^{-3}$	0,9997	7,86	26,19	$A = 1,61 \times 10^{-4} C - 2,43 \times 10^{-4}$	27,3
Cd	0,13	0,45	$A = 1,16 \times 10^{-2} C + 2,0 \times 10^{-4}$	0,9994	3,69	12,30	$A = 4,2 \times 10^{-4} C - 1,7 \times 10^{-4}$	27,6
Mn	0,23	0,76	$A = 6,93 \times 10^{-3} C - 4,0 \times 10^{-4}$	0,9992	6,27	20,90	$A = 2,40 \times 10^{-4} C$	28,9
Co	0,58	1,94	$A = 2,72 \times 10^{-3} C + 1,14 \times 10^{-17}$	0,9997	13,73	45,75	$A = 1,15 \times 10^{-4} C + 1,21 \times 10^{-4}$	23,6
Pb	2,19	7,28	$A = 6,63 \times 10^{-4} C - 8,06 \times 10^{-4}$	0,9990	60,89	202,96	$A = 2,38 \times 10^{-5} C - 2,0 \times 10^{-4}$	27,9

A: Absorbans, C: Konsantrasyon ($\mu\text{g L}^{-1}$)

7.2.6 Örnek Analizleri

7.2.6.1 Su Örneklerinin Analizleri

Geliştirilen yöntem laboratuvarından alınan çeşme suyu, Büyük bostancı deresinden alınan dere suyu ve Edremit sahilinden alınan deniz suyu örneklerine uygulanmıştır. Su örneklerinden 10 mL alınarak uygun tampon çözelti (amonyum asetat veya amonyum klorür) ve % 10'luk NaOH çözeltisi ile pH'ları optimum pH'ya ayarlanmış ve geliştirilen önderiştirme yöntemi uygulanmıştır. Analiz sonucunda su örneklerinde Pb, Cd ve Co elementleri için gözlenebilme sınırının üzerinde sinyal elde edilememiştir. Ayrıca yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği bu su örneklerinin 10 mL'lik hacmine bilinen miktarlarda Co(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonu eklenerek geri kazanım çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.10'da verilmiştir.

Tablo 7.10: Çeşme suyu, dere suyu ve deniz suyu örneklerindeki metal iyonlarının tayini ve geri kazanım değerleri (N=3)

Örnek	Element	Ölçülen $\bar{x} \pm s, (\mu\text{g L}^{-1})$	Eklenen $(\mu\text{g L}^{-1})$	Bulunan $\bar{x} \pm s, (\mu\text{g L}^{-1})$	Geri kazanım (%)
Çeşme suyu	Cu	6,13 ± 0,17	2,00	8,10 ± 0,17	98,9
	Pb	< LOD*	20,00	21,06 ± 1,89	105,3
	Cd	< LOD	1,50	1,43 ± 0,07	95,3
	Mn	1,99 ± 0,11	1,00	2,98 ± 0,11	99,2
	Co	< LOD	5,00	4,76 ± 0,31	95,3
Dere suyu	Cu	1,28 ± 0,17	2,00	3,17 ± 0,17	94,1
	Pb	< LOD	20,00	19,80 ± 1,09	99,0
	Cd	< LOD	1,50	1,47 ± 0,12	98,0
	Mn	31,54 ± 0,95	2,00	33,62 ± 0,42	104,0
	Co	< LOD	5,00	4,58 ± 0,31	91,7
Deniz suyu	Cu	1,36 ± 0,13	2,00	3,34 ± 0,13	98,7
	Pb	< LOD	10,00	10,77 ± 0,87	107,7
	Cd	< LOD	1,50	1,44 ± 0,06	96,0
	Mn	1,38 ± 0,09	1,00	2,40 ± 0,09	102,1
	Co	< LOD	5,00	4,69 ± 0,23	93,9

< LOD* : Gözlenebilme sınırının altında

7.2.6.2 Referans Örneklerin Analizi

Geliştirilen yöntem doğruluk kontrolü için SLRS-5 ve SLEW-3 referans su örneklerine, QCS-19 (High purity standard) standart çözeltisine, rice flour NIES 10-c ve wheat flour NBS 1567a katı referans maddelerine uygulanmıştır.

Pirinç unu (wheat flour NBS 1567a) ve buğday unu (rice flour NIES 10-c) referans örnekleri nitrik asit ile yaş yakılarak analize hazırlanmış ve geliştirilen yöntem ile pirinç unu referans örneğinde Cu, Mn ve Cd, buğday unu referans örneğinde Cu ve Mn tayini yapılmıştır. SRS-5 ve SLEW-3 referans su örneklerinin pH'ları analiz öncesi uygun tampon çözelti ile optimum pH'ya ayarlanarak geliştirilen yöntem ile bu referans örneklerde Cu ve Mn tayini yapılmıştır. QCS-19, 100 mg L⁻¹ konsantrasyonunda 19 elementi (Sb, As, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Tl, Ti, V ve Zn) içeren bir ICP kalite kontrol standart çözeltisidir. Bu çözelti µg L⁻¹ düzeyinde analit iyonlarını içerecek şekilde seyreltilerek geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.11'de verilmiştir.

Tablo 7.11: Referans örneklerde metal iyonlarının tayini (N=3)

Element	Rice Flour Unpolished NIES 10-c High level Cd		Wheat flour NBS 1567a	
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cu	4,1 ± 0,3	3,78 ± 0,40	2,1	1,89 ± 0,20
Mn	40,1 ± 2,0	37,66 ± 0,84	9,4	8,95 ± 0,20
Cd	1,82 ± 0,06	1,70 ± 0,13	0,026	-

Element	SLRS-5		SLEW-3		QCS-19	
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	17,4 ± 1,3	18,14 ± 1,00	1,55 ± 0,12	1,78 ± 0,20	25	23,49 ± 1,37
Mn	4,33 ± 0,18	4,27 ± 0,20	1,61 ± 0,22	1,46 ± 0,20	20	20,19 ± 1,01
Co	0,05	-*	0,042 ± 0,010	-	50	49,95 ± 2,44
Pb	0,081 ± 0,006	-	0,0090 ± 0,0014	-	150	155,55 ± 9,62
Cd	0,0060 ± 0,0014	-	0,048 ± 0,004	-	10	9,22 ± 0,52

-*: Konsantrasyonları tayin sınırının altında olduğu için tayin edilmedi.

7.2.7 Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi

2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sorpsiyon kapasitesi batch (çalkalama) yöntemi ile belirlenmiştir. Bu amaçla 0,05'er g reçineler 50 mL hacminde 25 mg L^{-1} analit iyonlarını ayrı ayrı içeren çözeltilerle optimum pH'da (Cu ve Pb için 7, Mn, Co ve Cd için 9) $18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat çalkalayıcı su banyosunda çalkalanmıştır. Daha sonra reçineler süzülerek çözeltilerdeki metal iyonu konsantrasyonları alevli AAS ile ölçülmüştür. Her bir metal iyonu için sorpsiyon kapasitesi, sorpsiyondan önceki ve sonraki metal iyonu konsantrasyonu arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır. Reçinenin sorpsiyon kapasitesi Cu, Co, Pb, Cd ve Mn için sırasıyla $94,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($6005,1 \mu\text{g g}^{-1}$), $147,2 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($8674,9 \mu\text{g g}^{-1}$), $47,0 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($9738,4 \mu\text{g g}^{-1}$), $83,9 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($9431,3 \mu\text{g g}^{-1}$) ve $129,3 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($7103,5 \mu\text{g g}^{-1}$) olarak bulunmuştur.

7.3 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Mn, Co, Pb, Ni ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi

7.3.1 Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Çalışmanın amacı doğrultusunda öncelikle Cu, Mn, Co, Pb, Ni ve Cd elementleri için en uygun önderiştirme şartları araştırılmıştır. Bu amaçla Cu, Mn, Co, Pb, Ni ve Cd elementlerinin her biri için ayrı ayrı pH'nın alıkonmaya etkisi, örnek akış hızı, elüent konsantrasyonu ve elüent akış hızı optimum şartlar olarak incelenmiştir. Bu deneysel parametrelerin etkisi araştırılırken $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ konsantrasyonunda 1 mL analit iyonunu içeren model çözeltiler kullanılmıştır. Öncelikle kolondan $2,4 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında 25 saniye çalışılan pH'daki tampon çözelti geçirilerek kolon şartlandırılmıştır. Daha sonra çalışılan metal iyonunu içeren çözelti, $0,4-2,9 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında Şekil 6.5'deki on-line akışa enjeksiyon sistemi kullanılarak modifiye reçine ile paketlenmiş mini kolondan geçirilmiş, kolon $0,9 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında 1 dakika saf su ile yıkandıktan sonra kolonda tutunan metal iyonları $0,1-2,0 \text{ M HNO}_3$ çözeltisi ile $0,9-6,7 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında elüe edilerek alevli AAS'de sinyalleri ölçülmüştür.

7.3.1.1 pH Etkisi

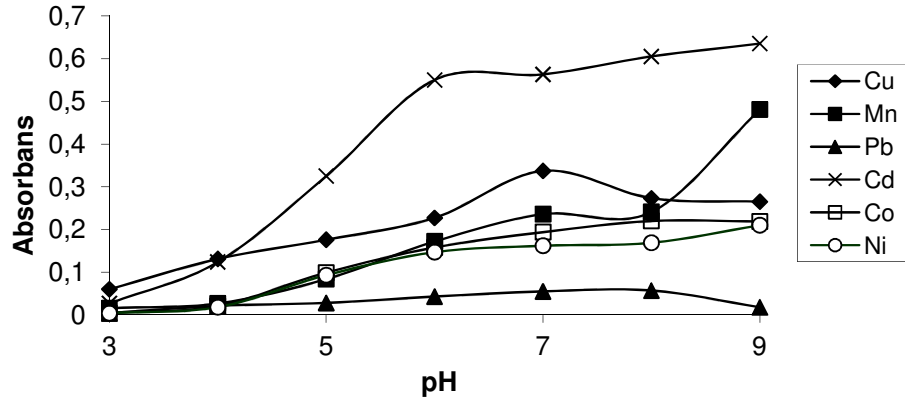
Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi üzerinde alıkonmasına örnek pH'sının etkisini araştırmak amacıyla pH 3-9 aralığında analit iyonlarını içeren çözeltiler modifiye reçine ile doldurulmuş mini kolondan geçirilerek on-line sistemde alevli AAS'de sinyalleri ölçülmüştür. Çözelti pH'ları tampon çözeltilerle ayarlanmıştır. Tampon çözelti olarak pH 3-5 için asetik asit/asetat, pH 6-7 için amonyum asetat ve pH 8-9 için amonyum/amonyak kullanılmıştır. Tablo 7.12'de her bir element için çalışma koşulları (örnek akış hızı, elüent akış hızı, elüent konsantrasyonu) ve elde edilen maksimum sinyaller, Şekil 7.17'de eser elementlerin alıkonmasına pH'nın etkisi verilmiştir.

Tablo 7.12: Eser elementlerin farklı pH'lardaki sinyalleri

pH	Cu	Mn	Pb	Cd	Co	Ni
	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
3	0,060	0,016	0,004	0,027	0,004	0,004
4	0,131	0,027	0,021	0,124	0,021	0,018
5	0,176	0,084	0,028	0,325	0,099	0,093
6	0,227	0,172	0,043	0,550	0,158	0,147
7	0,337	0,236	0,055	0,563	0,194	0,162
8	0,273	0,241	0,057	0,605	0,220	0,169
9	0,265	0,481	0,018	0,635	0,219	0,210

AÇIKLAMA

Örnek akış hızı	Örnek akış hızı	Örnek akış hızı	Örnek akış hızı	Örnek akış hızı	Örnek akış hızı
0,9 mL dk ⁻¹ , Elüent 1,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent 1,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	0,9 mL dk ⁻¹ , Elüent 1,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent 1,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent 1,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent 1,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹

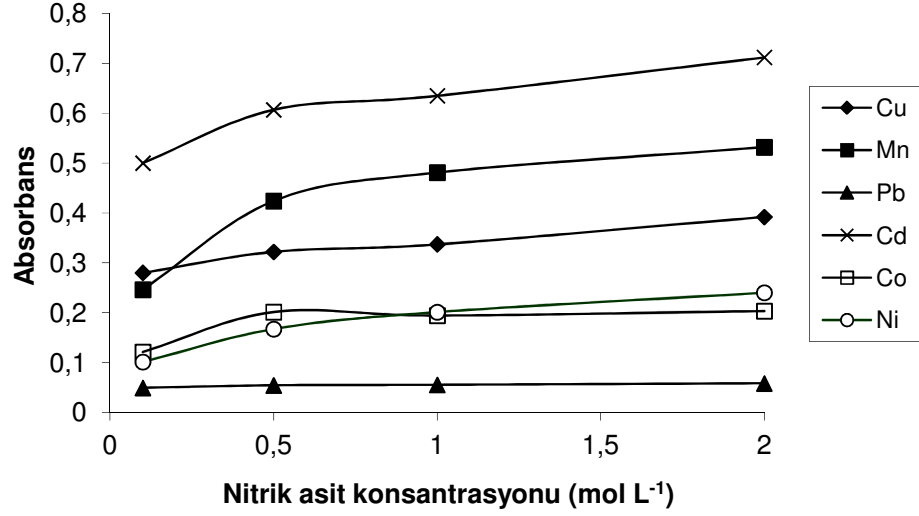
**Şekil 7.17:** Eser elementlerinin alıkonmasına pH etkisi

7.3.1.2 Elüent Konsantrasyonunun Etkisi

8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlite XAD-4 reçinesi üzerinde alıkonunan metal iyonları 0,1; 0,5; 1,0 ve 2,0 M konsantrasyonlarında HNO₃ ile elüe edilerek sinyaller üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tablo 7.13'te her bir element için çalışma koşulları (pH, örnek akış hızı, elüent akış hızı) ve elde edilen maksimum sinyaller, Şekil 7.18'de modifiye reçineye adsorbe olan elementlerin desorpsiyonuna elüent konsantrasyonunun etkisi verilmiştir.

Tablo 7.13: Eser elementlerin farklı elüent konsantrasyonlarındaki sinyalleri

HNO ₃ Kons. (mol L ⁻¹)	Cu	Mn	Pb	Cd	Co	Ni
	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
0,1	0,280	0,246	0,049	0,500	0,121	0,101
0,5	0,322	0,424	0,054	0,607	0,201	0,167
1,0	0,337	0,481	0,055	0,635	0,194	0,201
2,0	0,392	0,532	0,058	0,712	0,203	0,240
AÇIKLAMA	pH 7, Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ ,	pH 9, Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ ,	pH 7, Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ ,	pH 9, Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ ,	pH 9, Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ ,	pH 9, Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ ,
	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹



Şekil 7.18: Eser elementlerin desorpsiyonuna HNO₃ konsantrasyonunun etkisi

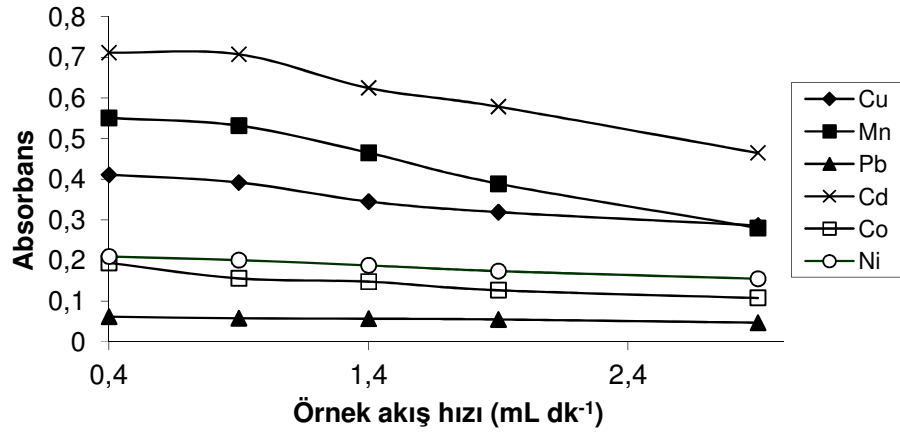
7.3.1.3 Örnek Akış Hızının Etkisi

Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi ile paketlenmiş mini kolon üzerinde alıkonmasına örnek akış hızının etkisi, 0,4-2,9 mL dk⁻¹ akış hızı aralığında incelenmiştir. Tablo 7.14'te her bir element için çalışma koşulları (pH, elüent akış hızı, elüent konsantrasyonu) ve elde edilen maksimum sinyaller, Şekil 7.19'da eser elementlerin alıkonmasına örnek akış hızının etkisi verilmiştir.

Tablo 7.14: Eser elementlerin farklı örnek akış hızlarındaki sinyalleri

Örnek Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Cu	Mn	Pb	Cd	Co	Ni
	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
0,4	0,411	0,551	0,062	0,712	0,194	0,210
0,9	0,392	0,532	0,058	0,708	0,156	0,201
1,4	0,345	0,465	0,057	0,625	0,148	0,188
1,9	0,319	0,389	0,055	0,579	0,127	0,174
2,9	0,286	0,280	0,047	0,465	0,108	0,155

AÇIKLAMA	pH 7, Elüent 2,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 2,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 7, Elüent 0,5 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 2,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 1,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 1,0 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹
----------	--	--	--	--	--	--

**Şekil 7.19:** Eser elementlerinin alıkonmasına örnek akış hızının etkisi

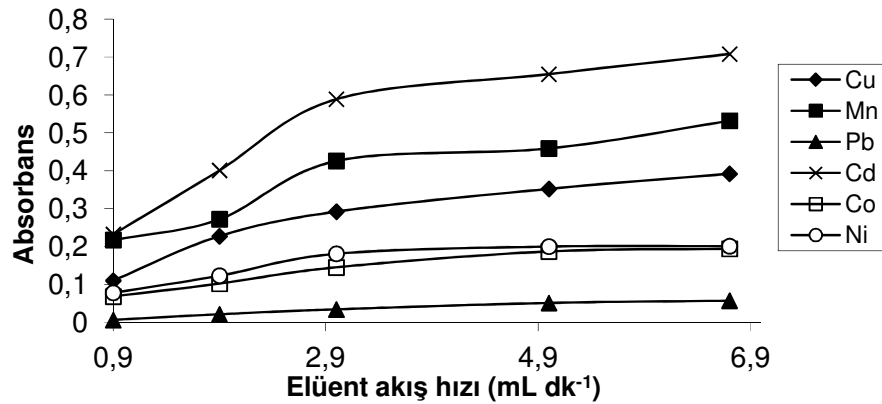
7.3.1.4 Elüent Akış Hızının Etkisi

8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi ile paketlenmiş mini kolon üzerinde alıkonulan Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları, nitrik asit çözeltisi ile değişik akış hızlarında (0,9; 1,9; 3,0; 5,0 ve 6,7

mL dk⁻¹) elüe edilerek elüent akış hızının sinyaller üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tablo 7.15'te her bir element için çalışma koşulları (pH, örnek akış hızı, elüent konsantrasyonu) ve elde edilen maksimum sinyaller, Şekil 7.20'de ise eser elementlerin desorpsiyonuna elüent akış hızının etkisi verilmiştir.

Tablo 7.15: Eser elementlerin farklı elüent akış hızlarındaki sinyalleri

Elüent	Cu	Mn	Pb	Cd	Co	Ni
Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
0,9	0,110	0,217	0,006	0,232	0,068	0,078
1,9	0,227	0,272	0,021	0,401	0,102	0,123
3,0	0,292	0,426	0,034	0,589	0,145	0,181
5,0	0,352	0,459	0,051	0,655	0,187	0,200
6,7	0,392	0,532	0,057	0,708	0,194	0,201
AÇIKLAMA	pH 7, Elüent 2,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 2,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹	pH 7, Elüent 0,5 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 2,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 1,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 1,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹



Şekil 7.20: Eser elementlerin desorpsiyonuna elüent akış hızının etkisi

7.3.2 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Mn, Co, Pb, Ni ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi için Belirlenen Uygun Çalışma Koşulları

8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinde Cu, Mn, Co, Pb, Ni ve Cd elementlerinin önderiştirilmesi ve tayini için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen uygun çalışma koşulları Tablo 7.16'da özetlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH Cu ve Pb için 7, Mn, Cd, Ni ve Co için 9, çalışılan tüm elementler için örnek akış hızı 0,9 mL dk⁻¹, elüent akış hızı 6,7 mL dk⁻¹ ve elüent (HNO₃) konsantrasyonu 1,0 mol L⁻¹ olarak seçilmiştir.

Tablo 7.16: 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi için uygun çalışma koşulları

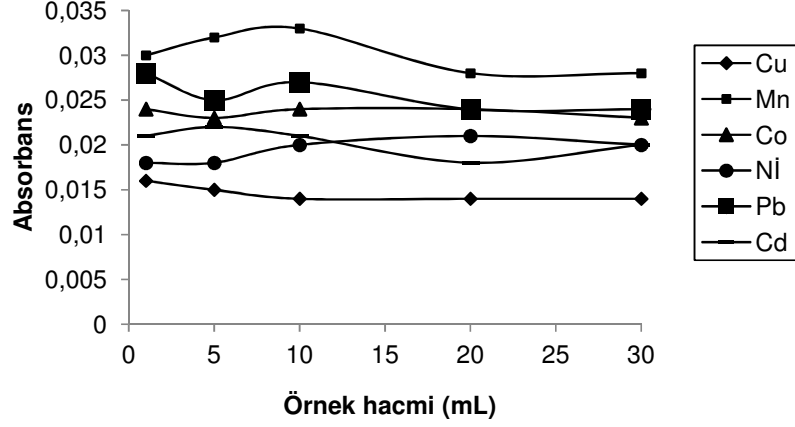
Deneysel Parametreler	ELEMENT					
	Cu	Mn	Pb	Cd	Co	Ni
pH	7	9	7 - 8	8 - 9	7 - 9	9
Örnek Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	0,4 – 0,9	0,4 – 0,9	0,4 – 1,9	0,4 – 0,9	0,4 – 0,9	0,4 – 1,4
Elüent Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	5,0 – 6,7	5,0 – 6,7	5,0 – 6,7	5,0 – 6,7	5,0 – 6,7	5,0 – 6,7
Elüent (HNO ₃) Konsantrasyonu (mol L ⁻¹)	1,0 – 2,0	1,0 – 2,0	0,5 – 2,0	1,0 – 2,0	0,5 – 2,0	1,0 – 2,0

7.3.3 Örnek Hacmi

Gerçek örneklerde element derişimleri düşük olduğundan bu durumlarda yeteri kadar deriştirme için büyük hacimler gerekecektir. Bu amaçla optimize edilen şartlarda 50 ng Cu(II), 100 ng Co(II), 100 ng Ni(II), 50 ng Mn(II), 25 ng Cd(II) ve 0,5 µg Pb(II) iyonlarını ayrı ayrı içeren 1, 5, 10, 20 ve 30 mL hacminde örnek çözeltiler kolondan geçirilerek örnek hacminin sinyaller üzerine etkisi incelenmiştir. Örnek hacminin sinyaller üzerine etkisi Tablo 7.17 ve Şekil 7.21'de verilmiştir.

Tablo 7.17: Örnek hacminin etkisi

Metal iyonu	Konsantrasyon ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Örnek Hacmi (mL)	Absorbans
Cu(II)	50	1	0,016
	10	5	0,015
	5	10	0,014
	2,5	20	0,014
	1,7	30	0,014
Mn(II)	50	1	0,030
	10	5	0,032
	5	10	0,033
	2,5	20	0,028
	1,7	30	0,028
Cd(II)	25	1	0,021
	5	5	0,022
	2,5	10	0,021
	1,25	20	0,019
	0,83	30	0,020
Pb(II)	500	1	0,028
	100	5	0,025
	50	10	0,027
	25	20	0,024
	16,7	30	0,024
Co(II)	100	1	0,024
	20	5	0,023
	10	10	0,024
	5	20	0,024
	3,3	30	0,023
Ni(II)	100	1	0,018
	20	5	0,018
	10	10	0,020
	5	20	0,021
	3,3	30	0,020



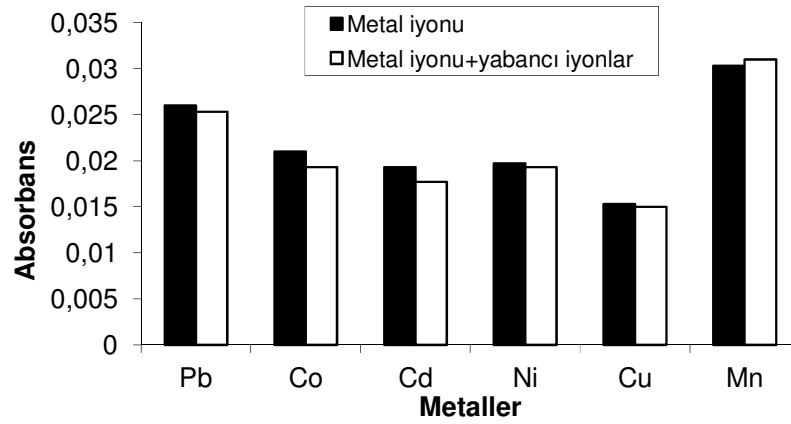
Şekil 7.21: Örnek hacminin etkisi

7.3.4 Yabancı İyonların Etkisi

Doğal su örneklerinin temel bileşenleri olan bazı alkali ve toprak alkali kationların (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+}) ve bazı anyonların (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- ve NO_3^-) incelenen eser elementlerin alıkonmalarına olan etkileri incelenmiştir. Bu amaçla $1272 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$, $400 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$, $10764 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}^+$, $390 \text{ mg L}^{-1} \text{ K}^+$, $5088 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $600 \text{ mg L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$, $16614 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ ve $620 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ içeren sentetik deniz suyu kullanılmıştır. Sentetik deniz suyu ortamında $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Cu(II)}$, $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Mn(II)}$, $25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Cd(II)}$, $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb(II)}$, $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Ni(II)}$ ve $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Co(II)}$ iyonlarını ayrı ayrı içeren 1 mL hacmindeki çözeltiler her bir element için belirlenmiş olan optimum koşullarda kolondan geçirilerek on-line sistemde sinyalleri ölçülmüştür. Aynı işlem model çözelti ortamındaki (0,1 M tampon çözelti ortamı) aynı konsantrasyonlarda analit iyonlarını içeren çözeltilere uygulanarak sinyaller karşılaştırılmıştır. Tablo 7.18’de çalışılan elementlerin model çözelti ve sentetik deniz suyu ortamında elde edilen sinyalleri, Şekil 7.22’de yabancı iyonların etkisi sütun grafiği olarak verilmiştir.

Tablo 7.18: Yabancı iyonların etkisi

Metal iyonu	Model çözelti ortamı Absorbans	Sentetik deniz suyu ortamı Absorbans	Sinyallerin oranı
Pb(II)	0,0260	0,0253	1,0277
Co(II)	0,0210	0,0193	1,0881
Cd(II)	0,0193	0,0177	1,0904
Ni(II)	0,0197	0,0193	1,0207
Cu(II)	0,0153	0,0150	1,0200
Mn(II)	0,0303	0,0310	0,9774

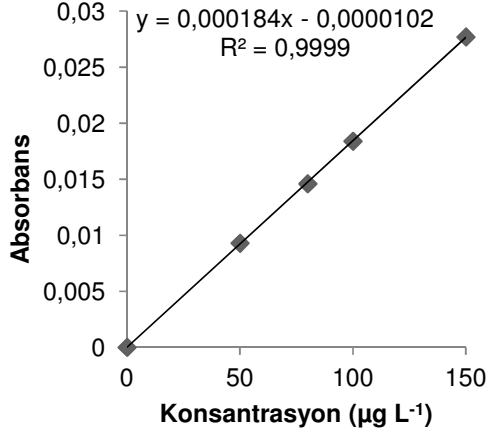


Şekil 7.22: Yabancı iyonların etkisi

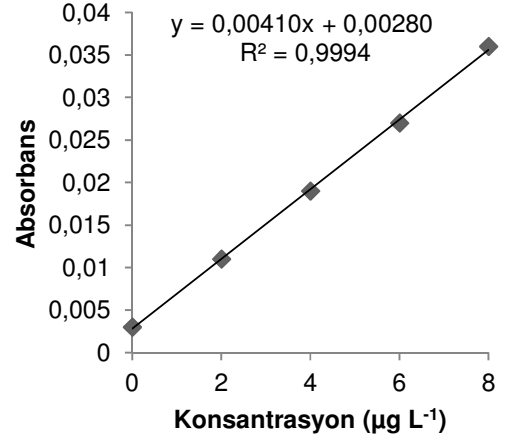
7.3.5 Yöntemin Analitik Özellikleri

8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak geliştirilen on-line akışa enjeksiyon yönteminin 10 mL örnek hacmi için Cu, Mn, Co, Pb, Ni ve Cd elementlerinin gözlenebilme sınırları, tayin sınırları ve zenginleştirme faktörleri belirlenmiştir.

Geliştirilen önderiştirme yöntemi ile uygun çalışma koşullarında Cu için 0, 2, 4, 6 ve 8 $\mu\text{g L}^{-1}$, Mn için 0; 1,5; 3,0; 4,5 ve 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, Co için 0, 5, 10, 15 ve 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cd için 0, 1, 2, 3 ve 4 $\mu\text{g L}^{-1}$, Pb için 0, 20, 40, 60 ve 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve Ni için 0, 5, 10, 15 ve 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyonlarındaki çözeltilerle kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Ayrıca her bir element için 10 tane kör örnek çözeltilisine önderiştirme yöntemi uygulanarak sinyalleri alınmış ve bu sinyallerin standart sapmaları hesaplanmıştır. Çalışılan her bir element için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının üç ve on katının önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_{b1}/m$ ve $10S_{b1}/m$) ile hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörünü hesaplamak için önderiştirme öncesi doğrudan tayinlere ilişkin kalibrasyon grafiklerine de gereksinim vardır. Bu amaçla Cu için 0, 50, 80, 100 ve 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, Mn için 0, 50, 100, 150 ve 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, Co için 0, 100, 200, 300 ve 400 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cd için 0, 50, 100, 150 ve 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, Pb için 0, 500, 1000, 1500 ve 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve Ni için 0, 100, 200, 300 ve 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyonlarındaki çözeltilerinin doğrudan alevli AAS'ye verilmesiyle kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Ayrıca bu kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra her bir element için 10 tane kör örnek çözeltilisinin sinyalleri okutulmuştur. Aletin her bir element için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla bu kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının üç ve on katının direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_{b1}/m$ ve $10S_{b1}/m$) ile hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörleri ise önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğiminin direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile hesaplanmıştır. Önderiştirme yöntemi ve direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon grafikleri Cu, Mn, Co, Cd, Pb ve Ni için sırasıyla Şekil 7.23, Şekil 7.24, Şekil 7.25, Şekil 7.26, Şekil 7.27 ve Şekil 7.28'de verilmiştir. Gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, zenginleştirme faktörü gibi analitik özellikler ise Tablo 7.19'da verilmiştir.

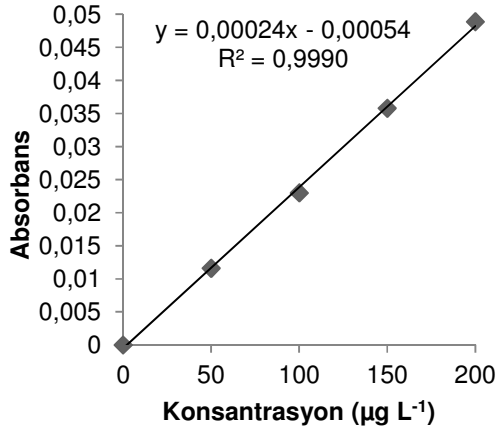


a)

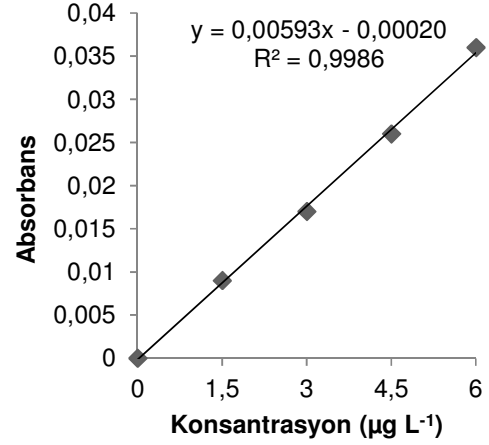


b)

Şekil 7.23: Cu için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

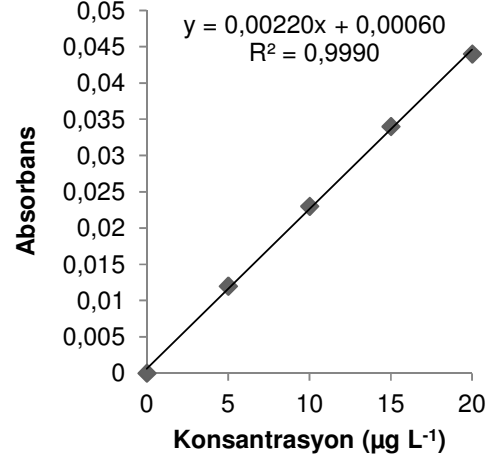
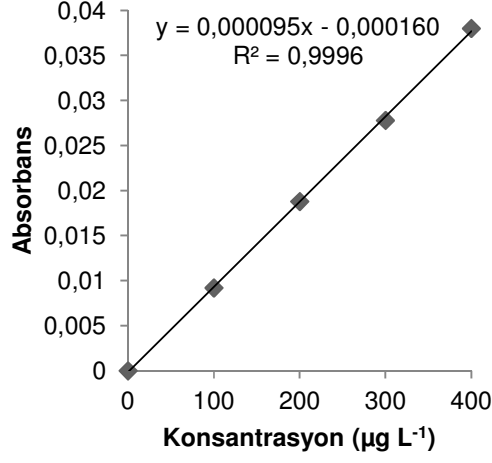


a)



b)

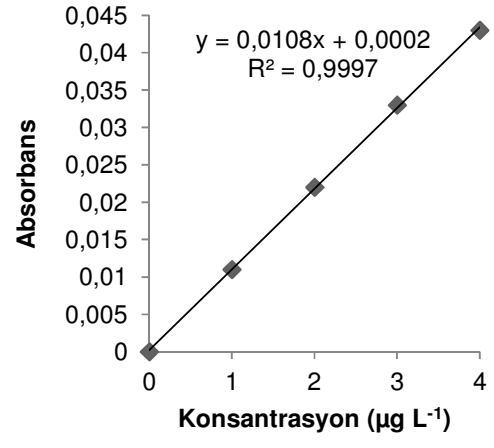
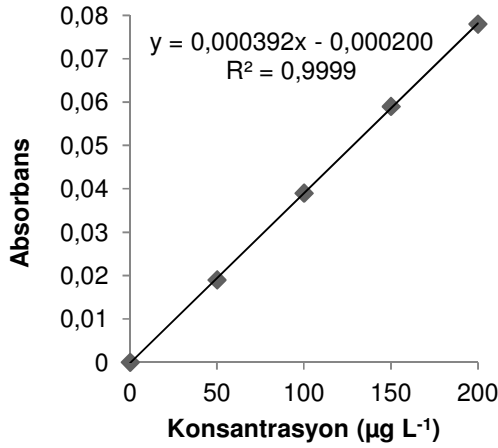
Şekil 7.24: Mn için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği



a)

b)

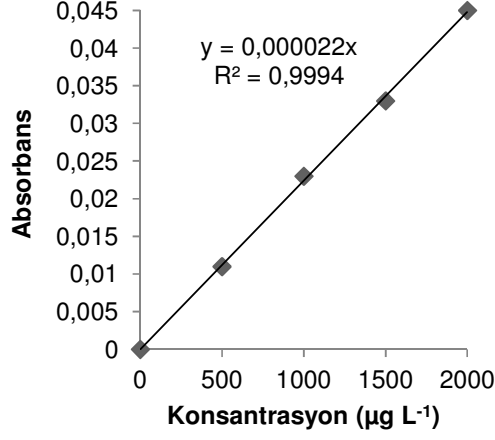
Şekil 7.25: Co için a) Direkt aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği



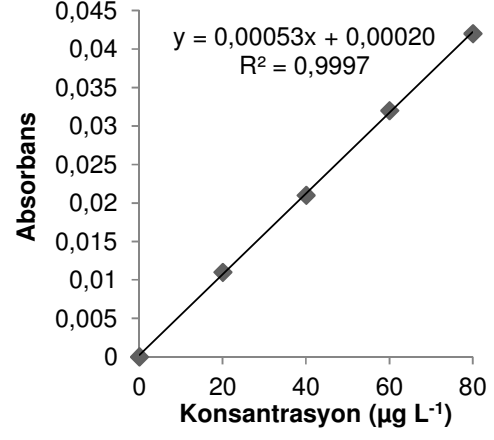
a)

b)

Şekil 7.26: Cd için a) Direkt aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

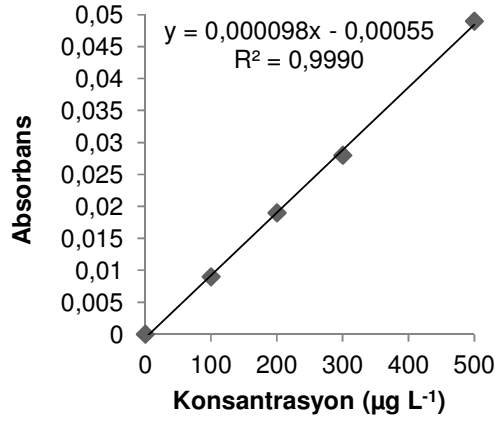


a)

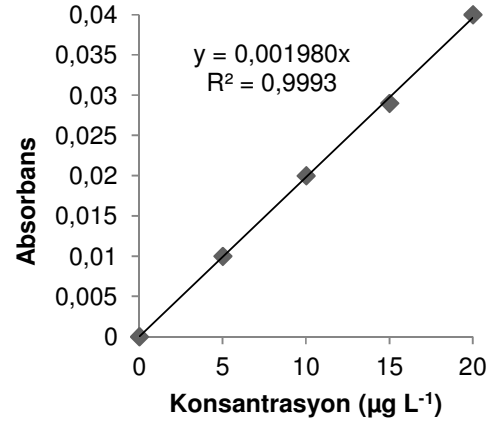


b)

Şekil 7.27: Pb için a) Direkt aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği



a)



b)

Şekil 7.28: Ni için a) Direkt aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Tablo 7.19: Analitik özellikler

Element	Önderiştirme Metodu				Direk aspirasyon			Zenginleştirme faktörü
	Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Kalibrasyon eşitliği	Korelasyon katsayısı(R)	Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Kalibrasyon eşitliği	
Cu	0,35	1,18	$A = 4,1 \times 10^{-3} C + 2,8 \times 10^{-3}$	0,9997	8,59	28,64	$A = 1,84 \times 10^{-4} C - 1,02 \times 10^{-5}$	22,3
Cd	0,14	0,49	$A = 1,08 \times 10^{-2} C + 2,0 \times 10^{-4}$	0,9998	4,03	13,45	$A = 3,92 \times 10^{-4} C - 2,0 \times 10^{-4}$	27,6
Mn	0,26	0,87	$A = 5,93 \times 10^{-3} C - 2,0 \times 10^{-4}$	0,9993	6,04	20,13	$A = 2,40 \times 10^{-4} C - 5,4 \times 10^{-4}$	24,7
Co	0,70	2,35	$A = 2,2 \times 10^{-3} C + 6,0 \times 10^{-4}$	0,9995	15,25	50,85	$A = 9,5 \times 10^{-5} C - 1,6 \times 10^{-4}$	23,2
Pb	2,92	9,74	$A = 5,3 \times 10^{-4} C + 2,0 \times 10^{-4}$	0,9998	71,87	239,57	$A = 2,2 \times 10^{-5} C$	24,1
Ni	0,72	2,39	$A = 1,98 \times 10^{-3} C$	0,9996	13,31	44,38	$A = 9,8 \times 10^{-5} C - 5,5 \times 10^{-4}$	20,2

A: Absorbans, C: Konsantrasyon ($\mu\text{g L}^{-1}$)

7.3.6 Örnek Analizleri

7.3.6.1 Su Örneklerinin Analizi

Geliştirilen yöntem laboratuvardan alınan çeşme suyu, Büyük bostancı deresinden alınan dere suyu ve Edremit sahilinden alınan deniz suyu örneklerine uygulanmıştır. Su örneklerinden 10 mL alınarak uygun tampon çözelti (amonyum asetat veya amonyum klorür) ve % 10'luk NaOH çözeltisi ile pH'ları optimum pH'ya ayarlanmış ve geliştirilen önderiştirme yöntemi uygulanmıştır. Analiz sonucunda su örneklerinde Pb, Cd, Ni ve Co elementleri için gözlenebilme sınırının üzerinde sinyal elde edilememiştir. Ayrıca yöntemin doğruluğunun kontrolü için bu su örneklerinin 10 mL'lik hacmine bilinen miktarlarda Co(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) ve Mn(II) iyonu eklenerek geri kazanım çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.20'de verilmiştir.

Tablo 7.20: Çeşme suyu, dere suyu ve deniz suyu örneklerindeki metal iyonlarının tayini ve geri kazanım değerleri (N=3)

Örnek	Element	Ölçülen	Eklenen	Bulunan	Geri kazanım (%)
		$\bar{x} \pm s, (\mu\text{g L}^{-1})$	$(\mu\text{g L}^{-1})$	$\bar{x} \pm s, (\mu\text{g L}^{-1})$	
Çeşme suyu	Cu	10,03 ± 0,31	2,00	12,14 ± 0,12	105,4
	Pb	< LOD*	20,00	21,06 ± 1,58	105,3
	Cd	< LOD	1,50	1,51 ± 0,07	100,6
	Ni	< LOD	8,00	8,20 ± 0,37	102,5
	Mn	2,03 ± 0,09	2,00	4,02 ± 0,09	99,6
	Co	< LOD	5,00	4,98 ± 0,23	99,5
Dere suyu	Cu	1,32 ± 0,12	2,00	3,29 ± 0,12	98,6
	Pb	< LOD	20,00	19,77 ± 1,12	98,8
	Cd	< LOD	1,50	1,55 ± 0,07	103,2
	Ni	< LOD	8,00	7,77 ± 0,37	97,1
	Mn	30,48 ± 0,43	2,00	32,51 ± 0,26	101,4
	Co	< LOD	5,00	4,84 ± 0,39	96,9
Deniz suyu	Cu	1,66 ± 0,12	2,00	3,77 ± 0,12	105,4
	Pb	< LOD	20,00	20,41 ± 1,12	102,1
	Cd	< LOD	1,50	1,47 ± 0,11	98,1
	Ni	< LOD	8,00	7,55 ± 0,37	94,4
	Mn	1,43 ± 0,09	2,00	3,37 ± 0,19	96,9
	Co	< LOD	5,00	4,71 ± 0,23	94,2

< LOD* : Gözlenebilme sınırının altında

7.3.6.2 Referans Örneklerin Analizi

Geliştirilen yöntem doğruluk kontrolü için SLRS-5 ve SLEW-3 referans su örneklerine, QCS-19 (High purity standard) standart çözeltisine, rice flour NIES 10-c ve wheat flour NBS 1567a katı referans maddelerine uygulanmıştır.

Pirinç unu (wheat flour NBS 1567a) ve buğday unu (rice flour NIES 10-c) referans örnekleri nitrik asit ile yaş yakılarak analize hazırlanmış ve geliştirilen yöntem ile pirinç unu referans örneğinde Cu, Mn, Ni ve Cd, buğday unu referans örneğinde Cu ve Mn tayini yapılmıştır. SRLS-5 ve SLEW-3 referans su örneklerinin pH'ları analiz öncesi uygun tampon çözelti ile optimum pH'ya ayarlanarak geliştirilen yöntem ile SRLS-5'te Cu ve Mn, SLEW-3 referans su örneğinde Cu, Ni ve Mn tayini yapılmıştır. QCS-19, 100 mg L⁻¹ konsantrasyonunda 19 elementi (Sb,

As, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Tl, Ti, V ve Zn) içeren bir ICP kalite kontrol standart çözeltisidir. Bu çözelti $\mu\text{g L}^{-1}$ düzeyinde analit iyonlarını içerecek şekilde seyreltilerek geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.21’de verilmiştir.

Tablo 7.21: Referans örneklerde metal iyonların tayini (N=3)

Element	Rice Flour Unpolished NIES 10-c High level Cd		Wheat flour NBS 1567a	
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cu	4,1 ± 0,3	3,78 ± 0,24	2,1	1,96 ± 0,12
Mn	40,1 ± 2,0	37,93 ± 0,52	9,4	8,92 ± 0,21
Cd	1,82 ± 0,06	1,89 ± 0,13	0,026	-
Ni	0,30 ± 0,03	0,31 ± 0,05	-	-

Element	SLRS-5		SLEW-3		QCS-19	
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	17,4 ± 1,3	18,82 ± 0,60	1,55 ± 0,12	1,68 ± 0,12	25	25,16 ± 1,20
Mn	4,33 ± 0,18	4,27 ± 0,21	1,61 ± 0,22	1,78 ± 0,10	20	19,57 ± 2,06
Co	0,05	- *	0,042 ± 0,010	-	50	50,29 ± 2,55
Pb	0,081 ± 0,006	-	0,0090 ± 0,0014	-	150	148,17 ± 11,10
Cd	0,0060 ± 0,0014	-	0,048 ± 0,004	-	10	9,48 ± 0,65
Ni	0,476 ± 0,064	-	1,23 ± 0,07	1,39 ± 0,19	50	48,80 ± 2,97

-*: Konsantrasyonları tayin sınırının altında olduğu için tayin edilmedi.

7.3.7 Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi

8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sorpsiyon kapasitesi batch (çalkalama) yöntemi ile belirlenmiştir. Bu amaçla 0,05'er g reçineler 50 mL hacminde 25 mg L⁻¹ Cu(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarını ayrı ayrı içeren çözeltilerle optimum pH'da (Cu ve Pb için 7, Mn, Co, Ni ve Cd için 9) 18 °C'de 4 saat çalkalayıcı su banyosunda çalkalanmıştır. Daha sonra reçineler süzülerek çözeltideki metal iyonu konsantrasyonları alevli AAS ile ölçülmüştür. Her bir metal iyonu için sorpsiyon kapasitesi, sorpsiyondan önceki ve sonraki metal iyonu konsantrasyonu arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır. Reçinenin sorpsiyon kapasitesi Cu, Co, Pb, Cd, Ni ve Mn için sırasıyla 106,8 µmol g⁻¹ (6786,7 µg g⁻¹), 212,5 µmol g⁻¹ (12523,3 µg g⁻¹), 65,4 µmol g⁻¹ (13550,9 µg g⁻¹), 155,4 µmol g⁻¹ (17468,7 µg g⁻¹), 182,1 µmol g⁻¹ (10688,0 µg g⁻¹) ve 183,9 µmol g⁻¹ (10103,1 µg g⁻¹) olarak bulunmuştur.

7.4 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Co, Pb, Ni ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi

7.4.1 Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Cu, Ni, Co, Pb ve Cd elementlerinin 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesine bağlanma koşulları her bir element için ayrı ayrı optimize edilmiştir. Bu amaçla örnek çözeltinin pH'sı, elüent konsantrasyonu, örnek akış hızı ve elüent akış hızı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Bu deneysel parametrelerin etkisi incelenirken 1,0 mg L⁻¹ konsantrasyonunda 1 mL analit iyonunu içeren model çözeltiler kullanılmıştır. Öncelikle kolondan 2,4 mL dk⁻¹ akış hızında 25 saniye çalışılan pH'daki tampon çözelti geçirilerek kolon şartlandırılmıştır. Daha sonra çalışılan metal iyonunu içeren çözelti, 0,4-2,9 mL dk⁻¹ akış hızında Şekil 6.5'deki on-line akışa enjeksiyon sistemi kullanılarak modifiye reçine ile paketlenmiş mini kolondan geçirilmiş, kolon 0,9 mL dk⁻¹ akış hızında 1 dakika saf su ile yıkandıktan sonra kolonda tutunan metal iyonları 0,1-2,0 M HNO₃

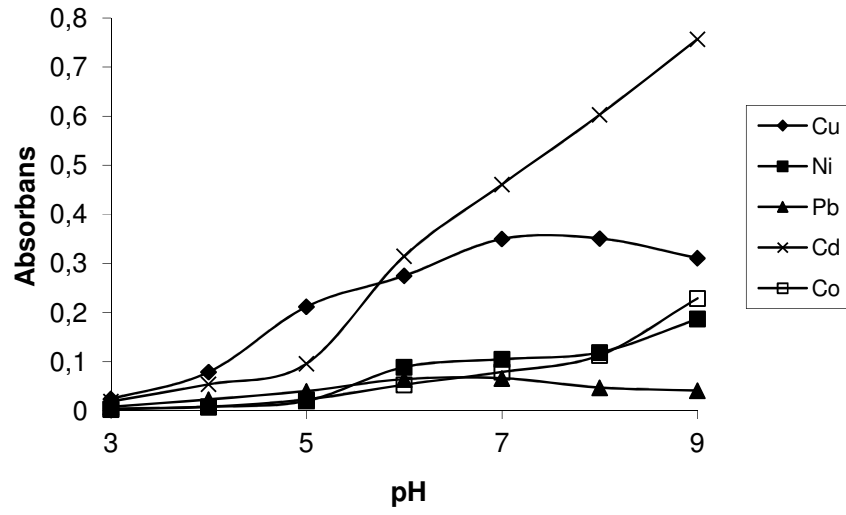
çözeltisi ile 0,9-6,7 mL dk⁻¹ akış hızında elüe edilerek alevli AAS'de sinyalleri ölçülmüştür.

7.4.1.1 pH Etkisi

Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye reçine üzerinde alıkonmasına örnek pH'sının etkisini incelemek amacıyla pH 3-9 aralığında analit iyonunu içeren çözeltiler modifiye reçine ile paketlenmiş mini kolondan geçirilmiş ve reçine üzerine adsorbe olan metal iyonları 1,0 M nitrik asit ile elüe edilerek on-line sistemde alevli AAS'de sinyalleri ölçülmüştür. Çözelti pH'ları tampon çözeltilerle ayarlanmıştır. Tampon çözelti olarak pH 3-5 için asetik asit/asetat, pH 6-7 için amonyum asetat ve pH 8-9 için amonyum/amonyak kullanılmıştır. Tablo 7.22'de her bir element için çalışma koşulları (örnek akış hızı, elüent akış hızı, elüent konsantrasyonu) ve elde edilen maksimum sinyaller, Şekil 7.29'da eser elementlerin alıkonmasına pH'nın etkisi verilmiştir.

Tablo 7.22: Eser elementlerin farklı pH'lardaki sinyalleri

pH	Cu	Pb	Cd	Co	Ni
	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
3	0,024	0,008	0,019	0,003	0,004
4	0,079	0,023	0,054	0,008	0,008
5	0,212	0,040	0,096	0,023	0,020
6	0,275	0,064	0,315	0,053	0,089
7	0,350	0,066	0,461	0,079	0,105
8	0,351	0,047	0,603	0,113	0,119
9	0,311	0,041	0,757	0,229	0,187
AÇIKLAMA	Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ , Elüent 1,0 M HNO ₃ ,	Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ , Elüent 1,0 M HNO ₃ ,	Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ , Elüent 1,0 M HNO ₃ ,	Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ , Elüent 1,0 M HNO ₃ ,	Örnek akış hızı 0,4 mL dk ⁻¹ , Elüent 1,0 M HNO ₃ ,
	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹



Şekil 7.29: Eser elementlerinin alıkonmasına pH etkisi

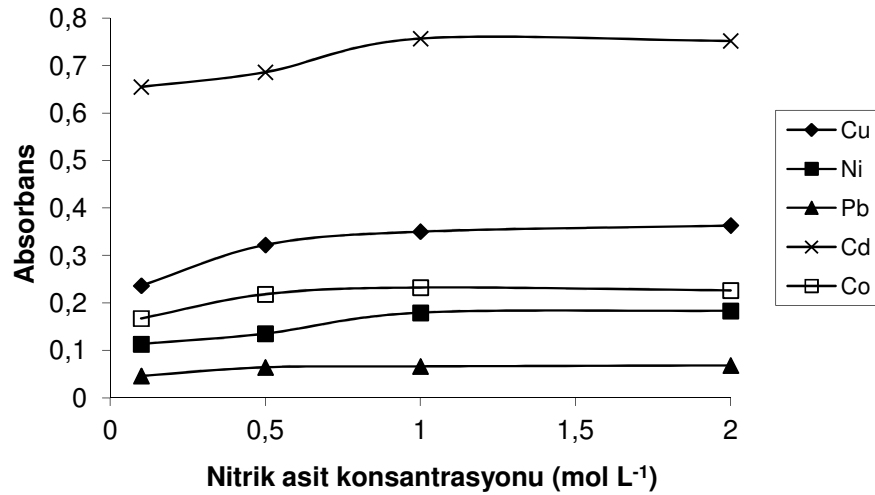
7.4.1.2 Elüent Konsantrasyonunun Etkisi

6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi üzerinde alıkonunan Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları 0,1; 0,5; 1,0 ve 2,0 M HNO₃ çözeltileri ile elüe edilerek sinyaller üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tablo 7.23'te her bir element için çalışma koşulları (pH, örnek akış hızı, elüent akış hızı) ve elde edilen maksimum sinyaller, Şekil 7.30'da modifiye reçineye adsorbe olan elementlerin desorpsiyonuna elüent konsantrasyonunun etkisi verilmiştir.

Tablo 7.23: Eser elementlerin farklı elüent konsantrasyonlarındaki sinyalleri

HNO ₃ Konsantrasyonu (mol L ⁻¹)	Cu	Pb	Cd	Co	Ni
	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
0,1	0,236	0,046	0,655	0,167	0,113
0,5	0,322	0,064	0,686	0,218	0,135
1,0	0,350	0,066	0,757	0,232	0,179
2,0	0,363	0,068	0,752	0,226	0,183

AÇIKLAMA	pH 7, Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ ,	pH 7, Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ ,	pH 9, Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ ,	pH 9, Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ ,	pH 9, Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹ ,
	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹



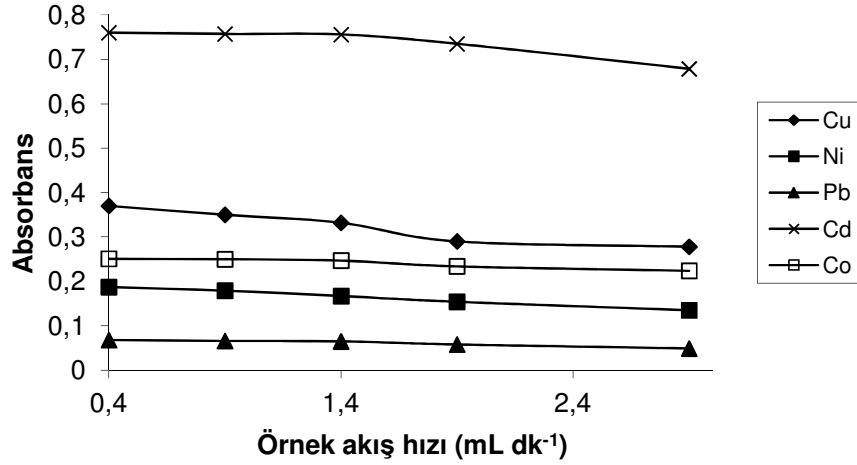
Şekil 7.30: Eser elementlerin desorpsiyonuna HNO₃ konsantrasyonunun etkisi

7.4.1.3 Örnek Akış Hızının Etkisi

6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi ile paketlenmiş mini kolon üzerinde Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının alıkonmasına örnek akış hızının etkisi, örnek akış hızı 0,4-2,9 mL dk⁻¹ arasında değiştirilerek incelenmiştir. Tablo 7.24'te her bir element için çalışma koşulları (pH, elüent akış hızı, elüent konsantrasyonu) ve elde edilen maksimum sinyaller, Şekil 7.31'de eser elementlerin alıkonmasına örnek akış hızının etkisi verilmiştir.

Tablo 7.24: Eser elementlerin farklı örnek akış hızlarındaki sinyalleri

Örnek Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Cu	Pb	Cd	Co	Ni
	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
0,4	0,370	0,068	0,760	0,251	0,187
0,9	0,350	0,066	0,757	0,250	0,179
1,4	0,332	0,065	0,756	0,247	0,167
1,9	0,290	0,058	0,735	0,234	0,154
2,9	0,278	0,049	0,679	0,224	0,135
AÇIKLAMA	pH 7, Elüent 1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 7, Elüent 1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 1 M HNO ₃ , Elüent akış hızı 6,7 mL dk ⁻¹



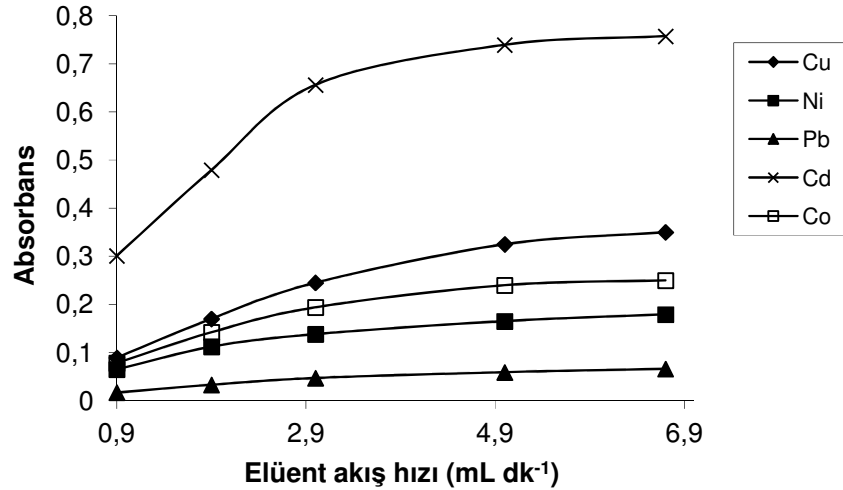
Şekil 7.31: Eser elementlerin alıkonmasına örnek akış hızının etkisi

7.4.1.4 Elüent Akış Hızının Etkisi

6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi ile paketlenmiş mini kolon üzerinde alıkonulan Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları, nitrik asit çözeltisi ile 0,9; 1,9; 3,0; 5,0 ve 6,7 mL dk⁻¹ akış hızlarında elüe edilerek sinyaller üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tablo 7.25'te her bir element için çalışma koşulları (pH, örnek akış hızı, elüent konsantrasyonu) ve elde edilen maksimum sinyaller, Şekil 7.32'de ise eser elementlerin desorpsiyonuna elüent akış hızının etkisi verilmiştir.

Tablo 7.25: Eser elementlerin farklı elüent akış hızlarındaki sinyalleri

Elüent Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Cu	Pb	Cd	Co	Ni
	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans	Absorbans
0,9	0,089	0,017	0,301	0,078	0,065
1,9	0,170	0,033	0,479	0,142	0,112
3,0	0,245	0,047	0,656	0,194	0,138
5,0	0,325	0,059	0,739	0,240	0,165
6,7	0,350	0,066	0,757	0,250	0,179
AÇIKLAMA	pH 7, Elüent 1,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹	pH 7, Elüent 1,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 1,4 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 1,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 1,4 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 1,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 1,4 mL dk ⁻¹	pH 9, Elüent 1,0 M HNO ₃ , Örnek akış hızı 0,9 mL dk ⁻¹

**Şekil 7.32:** Eser elementlerin desorpsiyonuna elüent akış hızının etkisi

7.4.2 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Ni, Co, Pb ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi için Belirlenen Uygun Çalışma Koşulları

6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinde Cu, Ni, Co, Pb ve Cd elementlerinin önderiştirilmesi ve tayini için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen uygun çalışma koşulları Tablo 7.26'da özetlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda pH Cu ve Pb için 7, Ni, Cd ve Co için 9, çalışılan tüm elementler için örnek akış hızı 0,9 mL dk⁻¹, elüent akış hızı 6,7 mL dk⁻¹ ve elüent (HNO₃) konsantrasyonu 1,0 mol L⁻¹ olarak seçilmiştir.

Tablo 7.26: 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi için uygun çalışma koşulları

Deneysel Parametreler	ELEMENT				
	Cu	Ni	Pb	Cd	Co
pH	7 - 9	9	6 - 7	9	9
Örnek Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	0,4 - 1,4	0,4 - 1,4	0,4 - 1,4	0,4 - 1,9	0,4 - 1,4
Elüent Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	5,0 - 6,7	5,0 - 6,7	5,0 - 6,7	5,0 - 6,7	5,0 - 6,7
Elüent(HNO ₃) Konsantrasyonu (mol L ⁻¹)	0,5 - 2,0	1,0 - 2,0	0,5 - 2,0	1,0 - 2,0	0,5 - 2,0

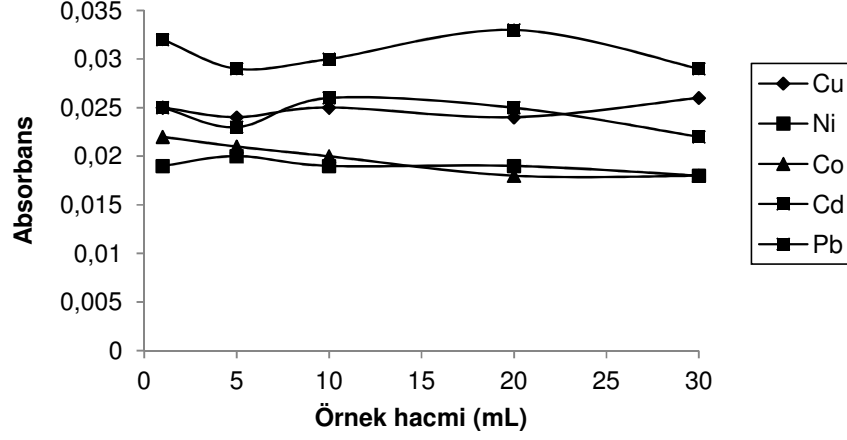
7.4.3 Örnek Hacmi

Örnek hacmi, yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için önemli bir değişkendir. Geliştirilen yöntemin doğal su örneklerine uygulanması amaçlandığından ve analitlerin doğal su örneklerinde düşük derişimde olmaları nedeniyle büyük hacimlerle çalışma olasılığı vardır. Bu amaçla, 50 ng Cu(II), 100 ng Co(II), 100 ng Ni(II), 25 ng Cd(II) ve 0,5 µg Pb(II) iyonlarını ayrı ayrı içeren 1, 5, 10, 20 ve 30 mL hacminde örnek çözeltiler optimum koşullarda kolondan geçirilerek

örnek hacminin sinyaller üzerine etkisi incelenmiştir. Örnek hacminin sinyaller üzerine etkisi Tablo 7.27 ve Şekil 7.33'te verilmiştir.

Tablo 7.27: Örnek hacminin etkisi

Metal iyonu	Konsantrasyon ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Örnek Hacmi (mL)	Absorbans
Cu(II)	50	1	0,025
	10	5	0,024
	5	10	0,025
	2,5	20	0,024
	1,7	30	0,026
Cd(II)	25	1	0,025
	5	5	0,023
	2,5	10	0,026
	1,25	20	0,025
	0,83	30	0,022
Pb(II)	500	1	0,032
	100	5	0,029
	50	10	0,030
	25	20	0,033
	16,7	30	0,029
Co(II)	100	1	0,022
	20	5	0,021
	10	10	0,020
	5	20	0,018
	3,3	30	0,018
Ni(II)	100	1	0,019
	20	5	0,020
	10	10	0,019
	5	20	0,019
	3,3	30	0,018



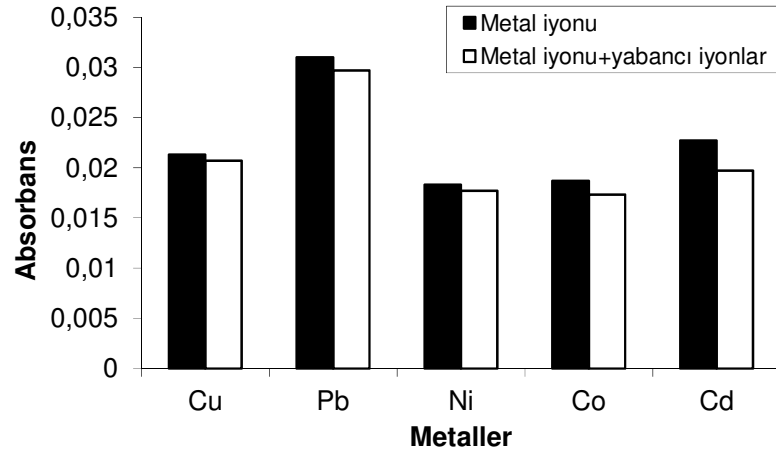
Şekil 7.33: Örnek hacminin etkisi

7.4.4 Yabancı İyonların Etkisi

Girişim etkilerini belirlemek amacıyla, deniz suyu gibi birçok örnekte fazla miktarda bulunan Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi iyonların, çalışılan elementlerin sinyalleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla $1272 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$, $400 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$, $10764 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}^+$, $390 \text{ mg L}^{-1} \text{ K}^+$, $5088 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $600 \text{ mg L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$, $16614 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ ve $620 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ içeren sentetik deniz suyu kullanılmıştır. Sentetik deniz suyu ortamında $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Cu(II)}$, $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Ni(II)}$, $25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Cd(II)}$, $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb(II)}$ ve $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Co(II)}$ iyonlarını ayrı ayrı içeren 1 mL hacmindeki çözeltiler her bir element için belirlenmiş olan optimum koşullarda kolondan geçirilerek online sistemde sinyalleri ölçülmüştür. Aynı işlem model çözelti ortamındaki (0,1 M tampon çözelti ortamı) aynı konsantrasyonlarda analit iyonlarını içeren çözeltilere uygulanarak sinyaller karşılaştırılmıştır. Tablo 7.28’de çalışılan elementlerin model çözelti ve sentetik deniz suyu ortamında elde edilen sinyalleri, Şekil 7.34’te yabancı iyonların etkisi sütun grafiği olarak verilmiştir.

Tablo 7.28: Yabancı iyonların etkisi

Metal iyonu	Model çözelti ortamı Absorbans	Sentetik deniz suyu ortamı Absorbans	Sinyallerin oranı
Cu(II)	0,0213	0,0207	1,0289
Pb(II)	0,0310	0,0297	1,0438
Ni(II)	0,0183	0,0177	1,0339
Co(II)	0,0187	0,0173	1,0809
Cd(II)	0,0227	0,0197	1,1523

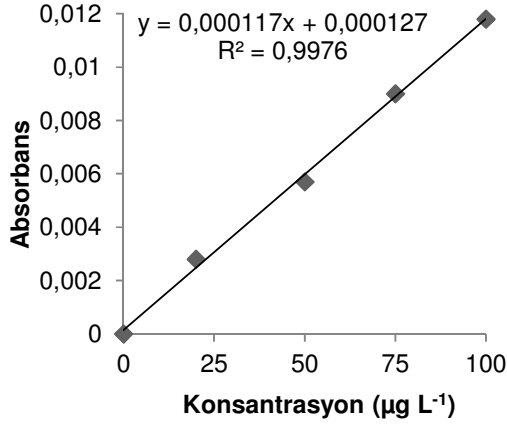


Şekil 7.34: Yabancı iyonların etkisi

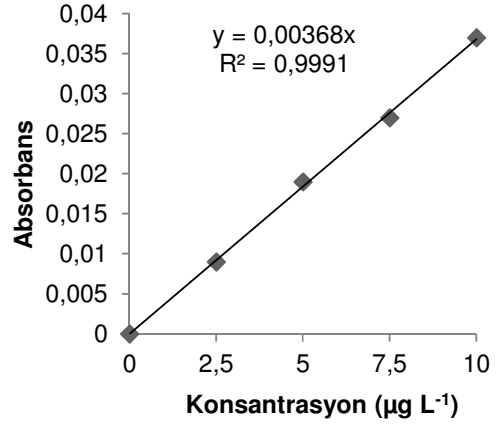
7.4.5 Yöntemin Analitik Özellikleri

6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak geliştirilen on-line akışa enjeksiyon yönteminin 10 mL örnek hacmi için Cu, Ni, Co, Pb ve Cd elementlerinin gözlenebilir sınırları, tayin sınırları ve zenginleştirme faktörleri belirlenmiştir.

Geliştirilen önderiştirme yöntemi ile uygun çalışma koşullarında Cu için 0; 2,5; 5,0; 7,5 ve 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, Ni için 0, 5, 10, 15 ve 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, Co için 0, 5, 10, 15 ve 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cd için 0, 1, 2, 3 ve 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve Pb için 0, 20, 40, 60 ve 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyonlarındaki çözeltilerle kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Ayrıca her bir element için 10 tane kör örnek çözeltilisine önderiştirme yöntemi uygulanarak sinyalleri alınmış ve bu sinyallerin standart sapmaları hesaplanmıştır. Çalışılan her bir element için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının üç ve on katının önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_{bl}/m$ ve $10S_{bl}/m$) ile hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörünü hesaplamak için önderiştirme öncesi doğrudan tayinlere ilişkin ve önderiştirme sonrası kalibrasyon grafiklerine gereksinim vardır. Bu amaçla Cu için 0, 20, 50, 75 ve 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, Ni için 0, 100, 200, 400, 600 ve 800 $\mu\text{g L}^{-1}$, Co için 0, 100, 200, 300 ve 400 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cd için 0, 20, 50, 75 ve 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve Pb için 0, 500, 1000, 1500 ve 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyonlarındaki çözeltilerinin doğrudan alevli AAS'ye verilmesiyle kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Ayrıca bu kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra her bir element için 10 tane kör örnek çözeltilisinin sinyalleri okutulmuştur. Aletin her bir element için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla bu kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının üç ve on katının direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_{bl}/m$ ve $10S_{bl}/m$) ile hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörleri ise önderişme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğiminin direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile hesaplanmıştır. Önderiştirme yöntemi ve direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon grafikleri Cu, Ni, Co, Cd ve Pb için sırasıyla Şekil 7.35, Şekil 7.36, Şekil 7.37, Şekil 7.38 ve Şekil 7.39'da verilmiştir. Gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, zenginleştirme faktörü gibi analitik özellikler ise Tablo 7.29'da verilmiştir.

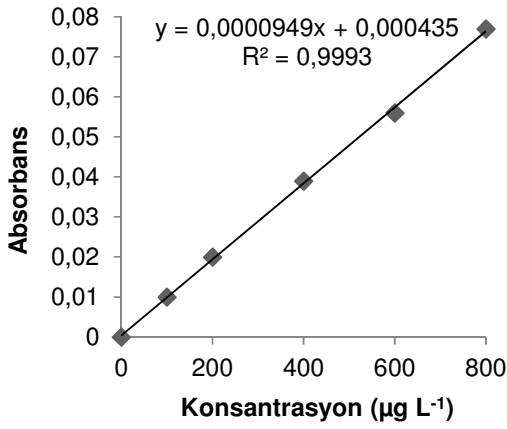


a)

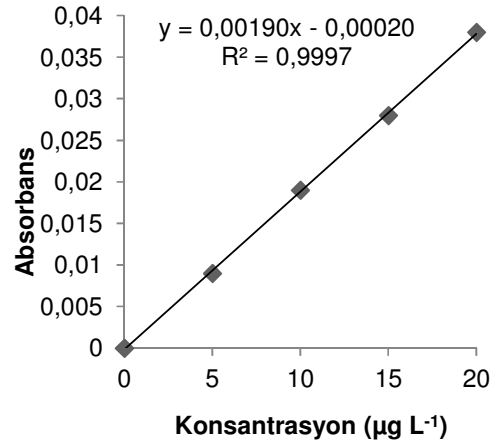


b)

Şekil 7.35: Cu için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

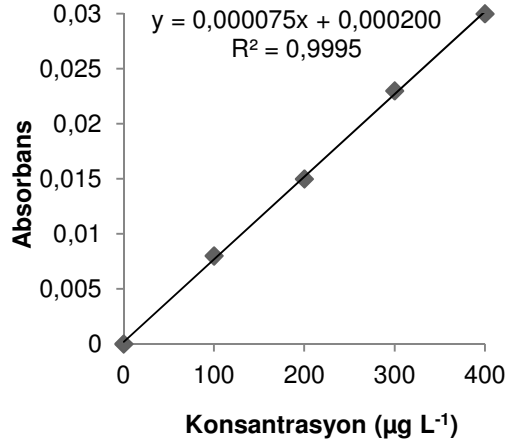


a)

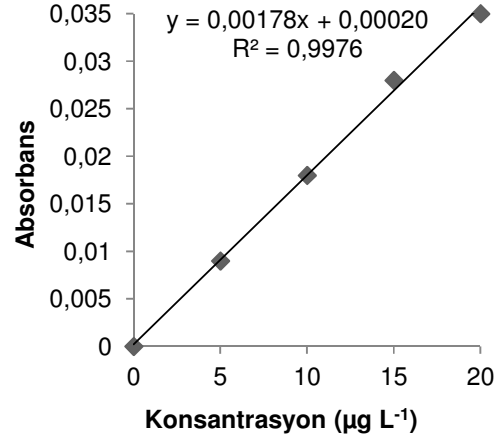


b)

Şekil 7.36: Ni için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

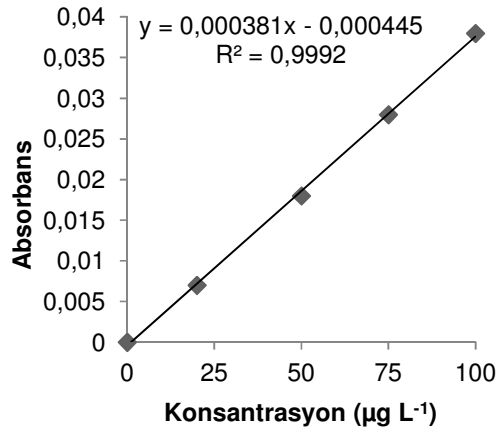


a)

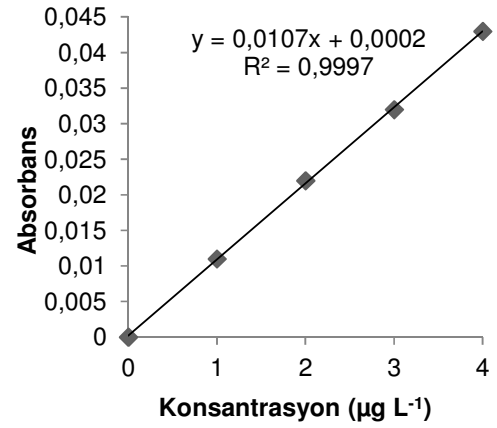


b)

Şekil 7.37: Co için a) Direkt aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

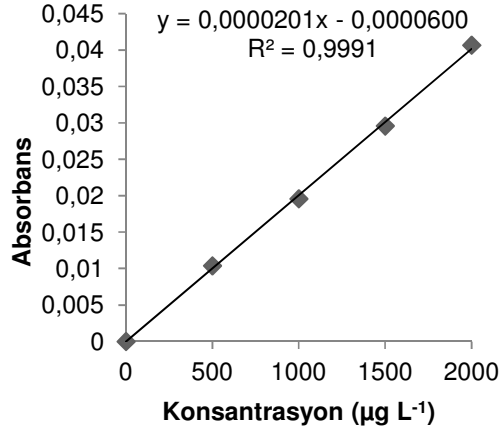


a)

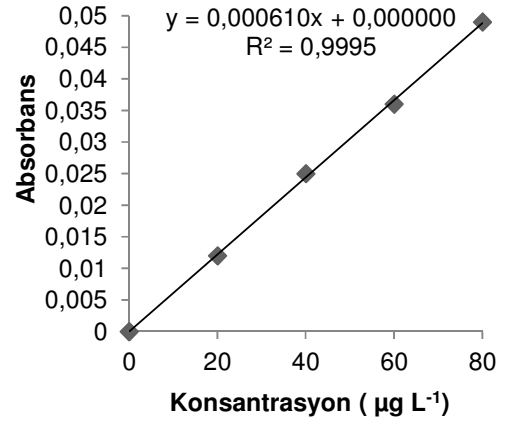


b)

Şekil 7.38: Cd için a) Direkt aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği



a)



b)

Şekil 7.39: Pb için a) Direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon grafiği
b) Önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Tablo 7.29: Analitik özellikler

Element	Önderiştirme Metodu				Direk aspirasyon			Zenginleştirme faktörü
	Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Kalibrasyon eşitliği	Korelasyon katsayısı (R)	Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Kalibrasyon eşitliği	
Cu	0,39	1,31	$A = 3,68 \times 10^{-3} C$	0,9995	13,51	45,05	$A = 1,17 \times 10^{-4} C + 1,27 \times 10^{-4}$	31,5
Cd	0,14	0,45	$A = 1,07 \times 10^{-2} C + 2,0 \times 10^{-4}$	0,9998	4,15	13,83	$A = 3,81 \times 10^{-4} C - 4,45 \times 10^{-4}$	28,1
Ni	0,82	2,72	$A = 1,90 \times 10^{-3} C - 2,0 \times 10^{-4}$	0,9998	16,10	53,67	$A = 9,49 \times 10^{-5} C + 4,35 \times 10^{-4}$	20,0
Co	0,88	2,93	$A = 1,78 \times 10^{-3} C + 2,0 \times 10^{-4}$	0,9988	19,32	64,40	$A = 7,50 \times 10^{-5} C + 2,0 \times 10^{-4}$	23,7
Pb	2,54	8,47	$A = 6,10 \times 10^{-4} C + 2,27 \times 10^{-17}$	0,9997	77,07	256,91	$A = 2,01 \times 10^{-5} C - 6,0 \times 10^{-5}$	30,3

A: Absorbans, C: Konsantrasyon ($\mu\text{g L}^{-1}$)

7.4.6 Örnek Analizleri

7.4.6.1 Su Örneklerinin Analizi

Geliştirilen yöntem laboratuvarından alınan çeşme suyu, Büyük bostancı deresinden alınan dere suyu ve Edremit sahilinden alınan deniz suyu örneklerine uygulanmıştır. Su örneklerinden 10 mL alınarak uygun tampon çözelti (amonyum asetat veya amonyum klorür) ve % 10'luk NaOH çözeltisi ile pH'ları optimum pH'ya ayarlanmış ve geliştirilen önderiştirme yöntemi uygulanmıştır. Analiz sonucunda su örneklerinde Pb, Cd ve Co elementleri için gözlenebilme sınırının üzerinde sinyal elde edilememiştir. Ayrıca yöntemin doğruluğunun kontrolü için bu su örneklerinin 10 mL'lik hacmine bilinen miktarlarda Co(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonu eklenerek geri kazanım çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.30'da verilmiştir.

Tablo 7.30: Çeşme suyu, dere suyu ve deniz suyu örneklerindeki metal iyonlarının tayini ve geri kazanım değerleri (N=3)

Örnek	Element	Ölçülen $\bar{x} \pm s, (\mu\text{g L}^{-1})$	Eklenen $(\mu\text{g L}^{-1})$	Bulunan $\bar{x} \pm s, (\mu\text{g L}^{-1})$	Geri kazanım (%)
Çeşme suyu	Cu	12,49 \pm 0,44	2,00	14,60 \pm 0,33	105,8
	Pb	< LOD*	20,00	21,03 \pm 0,92	105,1
	Cd	< LOD	1,50	1,46 \pm 0,06	97,2
	Ni	< LOD	8,00	8,03 \pm 0,33	100,3
	Co	< LOD	5,00	4,74 \pm 0,24	94,8
Dere suyu	Cu	1,26 \pm 0,13	2,00	3,15 \pm 0,13	94,8
	Pb	< LOD	20,00	19,43 \pm 0,92	97,1
	Cd	< LOD	1,50	1,42 \pm 0,10	94,9
	Ni	< LOD	8,00	7,64 \pm 0,57	95,5
	Co	< LOD	5,00	4,60 \pm 0,42	92,1
Deniz suyu	Cu	1,72 \pm 0,13	2,50	4,15 \pm 0,13	97,4
	Pb	< LOD	30,00	28,34 \pm 0,99	94,5
	Cd	< LOD	4,00	3,67 \pm 0,14	91,9
	Ni	< LOD	20,00	18,69 \pm 0,73	93,5
	Co	< LOD	20,00	18,73 \pm 0,76	93,6

< LOD* : Gözlenebilme sınırının altında

7.4.6.2 Referans Örneklerin Analizi

Geliştirilen yöntem doğruluk kontrolü için SLRS-5 ve SLEW-3 referans su örneklerine, QCS-19 (High purity standard) sulu standart çözeltisine, rice flour NIES 10-c ve wheat flour NBS 1567a katı referans maddelerine uygulanmıştır.

Pirinç unu (wheat flour NBS 1567a) ve buğday unu (rice flour NIES 10-c) referans örnekleri nitrik asit ile yaş yakılarak analize hazırlanmış ve geliştirilen yöntem ile pirinç unu referans örneğinde Cu, Ni ve Cd, buğday unu referans örneğinde Cu tayini yapılmıştır. SRLS-5 ve SLEW-3 referans su örneklerinin pH'ları analiz öncesi uygun tampon çözelti ile optimum pH'ya ayarlanarak geliştirilen yöntem ile SRLS-5'te Cu, SLEW-3 referans su örneğinde Cu ve Ni tayini yapılmıştır. QCS-19, 100 mg L⁻¹ konsantrasyonunda 19 elementi (Sb, As, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Tl, Ti, V ve Zn) içeren bir ICP kalite kontrol standart çözeltisidir. Bu çözelti µg L⁻¹ düzeyinde analit iyonlarını içerecek şekilde seyreltilerek geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.31'de verilmiştir.

Tablo 7.31: Referans örneklerde metal iyonların tayini (N=3)

Element	Rice Flour Unpolished NIES 10-c High level Cd		Wheat flour NBS 1567a			
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
Cu	4,1 \pm 0,3	3,87 \pm 0,34	2,1	1,93 \pm 0,14		
Ni	0,30 \pm 0,03	0,31 \pm 0,06	-	-		
Cd	1,82 \pm 0,06	1,72 \pm 0,14	0,026	-		
Element	SLRS-5		SLEW-3		QCS-19	
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	17,4 \pm 1,3	16,74 \pm 0,82	1,55 \pm 0,12	1,52 \pm 0,19	30	28,56 \pm 1,43
Ni	0,476 \pm 0,064	- [*]	1,23 \pm 0,07	1,34 \pm 0,10	60	59,59 \pm 4,21
Co	0,05	-	0,042 \pm 0,010	-	60	57,78 \pm 3,85
Pb	0,081 \pm 0,006	-	0,0090 \pm 0,0014	-	150	144,44 \pm 9,62
Cd	0,0060 \pm 0,0014	-	0,048 \pm 0,004	-	15	16,19 \pm 0,75

-*: Konsantrasyonları tayin sınırının altında olduğu için tayin edilmedi.

7.4.7 Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi

6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sorpsiyon kapasitesi batch (çalkalama) yöntemi ile belirlenmiştir. Bu amaçla 0,05'er g reçineler 50 mL hacminde 25 mg L⁻¹ Co(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını ayrı ayrı içeren çözeltilerle optimum pH'da (Cu ve Pb için 7, Ni, Co ve Cd için 9) 18 °C'de 4 saat çalkalayıcı su banyosunda çalkalanmıştır. Daha sonra reçineler süzülerek çözeltideki metal iyonu konsantrasyonları alevli AAS ile ölçülmüştür. Her bir metal iyonu için sorpsiyon kapasitesi, sorpsiyondan önceki ve sonraki metal iyonu konsantrasyonu arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır. Reçinenin sorpsiyon kapasitesi Cu, Co, Pb, Cd ve Ni için sırasıyla 88,6 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (5630,2 $\mu\text{g g}^{-1}$), 131,6 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (7755,6 $\mu\text{g g}^{-1}$), 48,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (10007,8 $\mu\text{g g}^{-1}$), 74,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (8374,6 $\mu\text{g g}^{-1}$) ve 113,7 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (6673,4 $\mu\text{g g}^{-1}$) olarak bulunmuştur.

8. TARTIŞMA

8.1 Modifiye Reçinelerin Karakterizasyonu

Sentezlenen modifiye Amberlit XAD-4 reçinelerinin karakterizasyonu FTIR ve elementel analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

8.1.1 Reçinelerin FTIR Spektrumları

2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ligandları ile Amberlit XAD-4 yüzeyinin etkileşimini açıklamak ve modifikasyonun gerçekleştiğini göstermek amacıyla Amberlit XAD-4, amino Amberlit XAD-4 ve modifiye Amberlit XAD-4 reçinelerinin FTIR spektrumları alınmıştır (Şekil 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 ve 7.5).

Amberlit XAD-4 reçinesinin kimyasal yapısında hem alifatik (doymuş) hem de aromatik (doymamış) C-H bağı bulunmaktadır. FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.1) 3040 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik C-H gerilmelerine, 2930 cm^{-1} 'deki pik ise alifatik C-H gerilmelerine aittir. 3400 cm^{-1} civarındaki geniş pik ise reçinenin yüzeyinde adsorplanmış su moloküllerine ait olabilir.

Amino Amberlit XAD-4'ün FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.2) 3400 cm^{-1} civarındaki N-H'a pikin varlığı ve 1625 cm^{-1} 'de N-H düzlem içi eğilmesine ait pikin görülmesi aminleme işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.

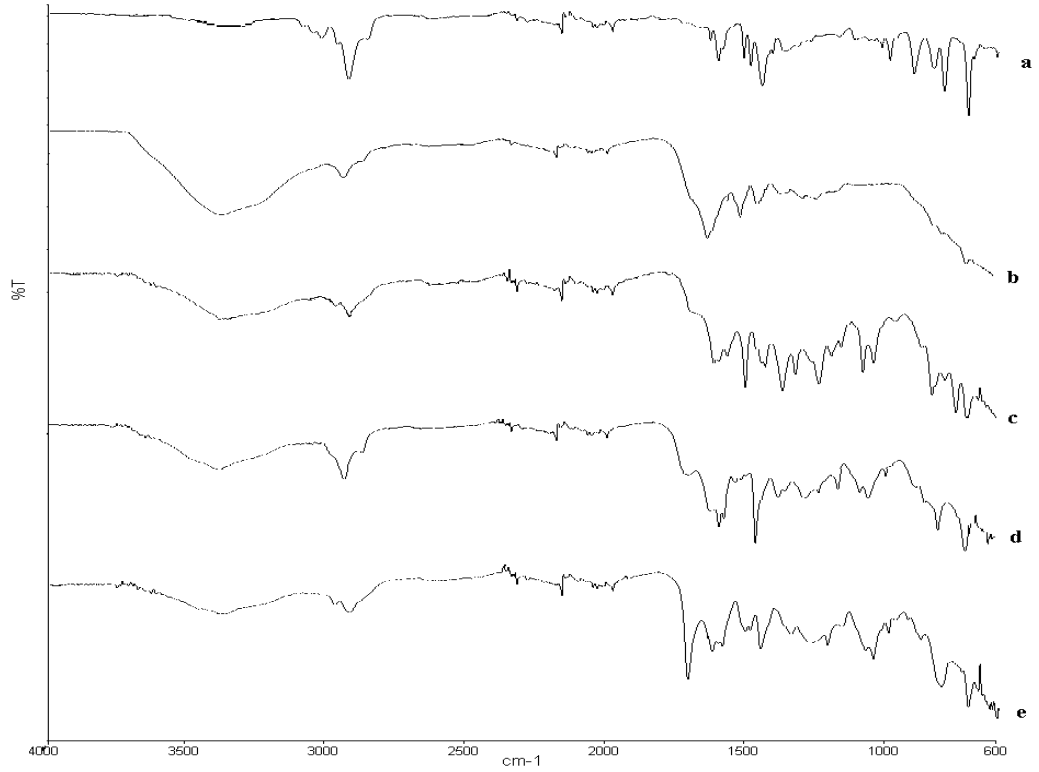
2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.3) 3375 cm^{-1} civarında görülen geniş pik aromatik N-H'a ait pik olarak yorumlanabilir. 1722 cm^{-1} 'deki C=O, 1625 cm^{-1} 'de de C=N piklerinin olması reçineye kimyasal modifikasyonun olduğunu göstermektedir.

8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.4) 3375 cm^{-1} civarında görülen geniş pik

aromatik N-H'a ya da yapıdaki aromatik halkaya bağlı OH'a ait olabilir. Spektrumda 1625 cm^{-1} 'de C=N, 1360 cm^{-1} 'de C-OH(OH eğilmesi), 1230 cm^{-1} 'de C-O gerilmesine ait piklerin görölmesi reçineye modifikasyonun olduğunu göstermektedir.

6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.5) 3375 cm^{-1} civarında görölgen geniş pik aromatik N-H'a ait pik olabilir. Spektrumda 1625 cm^{-1} 'deki pik C=N, 625 cm^{-1} 'deki pik ise C-S'ye ait pik olarak yorumlanabilir. Bu piklerin varlığı amberlite kimyasal modifikasyonun olduğunu göstermektedir.

Spektrumların karşılaştırılması amacıyla Amberlit XAD-4, amino Amberlit XAD-4 ve modifiye Amberlit XAD-4 reçinelerinin FTIR spektrumları aynı şekil üzerinde Şekil 8.1'de verilmiştir. Bu reçinelerin FTIR spektrumlarındaki farklılıklar yapılan farklı kimyasal modifikasyonların yapısal olarak gerçekleştiğini doğrulamaktadır.



Şekil 8.1: Amberlit XAD-4, amino Amberlit XAD-4 ve modifiye Amberlit XAD-4 reçinelerinin FTIR spektrumları a) Amberlit XAD-4 b) Amino Amberlit XAD-4 c) 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 d) 6-(2-tiyo)-2-piridin karboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 e) 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4

8.1.2 Reçinelerin Elementel Analiz Sonuçları

Modifiye reçinelerin elementel analiz sonuçlarının verildiği Tablo 7.1 incelendiğinde modifiye reçinelerin bir birimi için, teorik olarak hesaplanan % C, % N ve % H içeriklerinin deneysel olarak bulunan değerlerle genel olarak uyumlu olduğu görülmektedir.

8.2 2,6-Piridindikarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Mn, Co, Pb ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi

8.2.1 Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Bu çalışmanın amacı; bakır, mangan, kobalt, kurşun ve kadmiyum elementlerinin 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak önderiştirilmesi ve tayin edilmesi için yöntem geliştirmek olduğundan belirtilen elementler için en uygun önderiştirme koşulları araştırılmıştır. Metal iyonlarının kolonda alıkonmaları pH, örnek akış hızı, elüent konsantrasyonu ve elüent akış hızı gibi parametrelere bağlıdır. Çalışmada Cu, Mn, Co, Pb ve Cd elementlerinin her biri için ayrı ayrı bu parametrelerin etkisi incelenmiştir.

8.2.1.1 pH Etkisi

Metal iyonlarının mini kolonda tutunmaları, metal iyonları ile adsorbanın fonksiyonel grupları arasındaki etkileşmeye bağlıdır. Bundan dolayı bu tür çalışmalarda adsorban üzerinde metal iyonlarının tutunmaları ortamda bulunan hidronyum iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu için pH etkisinin incelenmesi önemlidir. Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının 2,6-piridin dikarboksaldehit ile modifiye reçine üzerinde alıkonmasına örnek pH'sının etkisi pH 3-9 aralığında incelenmiştir. Örnek çözeltinin pH değerinin çalışılan elementlerin modifiye reçine üzerinde alıkonmasına etkisi Tablo 7.2 ve Şekil 7.6'da verilmiştir. Tablo 7.2 ve Şekil 7.6 incelendiğinde en iyi alıkonmanın gerçekleştiği pH değerlerinin Pb(II) için pH 7-9, Cu(II) için pH 6-9, Mn(II), Co(II) ve Cd(II) için pH 9 olduğu görülmektedir. Cu ve Pb için en yüksek sinyaller pH 7'de elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre optimum pH, Cu ve Pb için 7, Mn, Co ve Cd için 9 olarak seçilmiştir.

8.2.1.2 Örnek Akış Hızının Etkisi

Örnek çözeltilerin kolondan geçirilme hızı, tayin süresini etkileyen faktörlerden biridir. Kolondan geçiş hızı aynı zamanda çözeltinin reçine ile temas süresiyle doğrudan ilgilidir. Bu nedenle örnek akış hızı 0,4-2,9 mL dk⁻¹ arasında değiştirilerek Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi ile paketlenmiş mini kolon üzerinde alıkonması araştırılmıştır. Tablo 7.3 ve Şekil 7.7'deki sonuçlar incelendiğinde çalışılan tüm elementler için örnek akış hızının artmasıyla sinyallerin azaldığı, alıkonmanın en iyi olduğu örnek akış hızı aralıklarının Cu, Cd ve Co için 0,4-1,4 mL dk⁻¹, Mn için 0,4-0,9 mL dk⁻¹, Pb için 0,4-1,9 mL dk⁻¹ olduğu görülmektedir. Çalışılan tüm elementler için örnek akış hızı 0,9 mL dk⁻¹ olarak seçilmiştir.

8.2.1.3 Elüent Konsantrasyonunun Etkisi

Katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirme yöntemlerinde, adsorban üzerinde tutunan metal iyonlarının geri alınmalarını sağlamak için uygun elüent derişiminin belirlenmesi önemlidir. Bu nedenle 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi üzerinde alıkonunan analit iyonlarının elüe edilmesi için 0,1; 0,5; 1,0 ve 2,0 M HNO₃ elüent olarak denenmiştir. Modifiye reçine üzerine alıkonunan Cu(II), Pb(II) ve Co(II) iyonlarını geri almak için 0,5-2,0 M HNO₃, Mn(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 1,0-2,0 M HNO₃ çözeltilerinin kullanımının uygun olduğu Tablo 7.4 ve Şekil 7.8'deki sonuçlardan görülmektedir. Çalışmada çalışılan tüm elementler için elüent (HNO₃) konsantrasyonu 1,0 M olarak seçilmiştir.

8.2.1.4 Elüent Akış Hızının Etkisi

Elüsyon çözeltisinin akış hızı adsorban üzerinde tutunan metallerin geri alınmasını etkileyen bir parametredir. Modifiye reçine üzerinde alıkonunan Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının desorpsiyonuna elüent akış hızının etkisi 0,9-6,7 mL dk⁻¹ aralığında incelenmiştir. Yapılan deney sonuçlarının verildiği Tablo

7.5 ve Şekil 7.9 incelendiğinde çalışılan tüm elementler için, 5,0 mL dk⁻¹ akış hızına kadar sinyallerin arttığı ve 5,0-6,7 mL dk⁻¹ akış hızı aralığında sinyallerin önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında çalışılan tüm elementler için elüent akış hızı 6,7 mL dk⁻¹ olarak seçilmiştir.

8.2.2 Örnek Hacmi

İçme suyu, nehir suyu, deniz suyu gibi gerçek örnekler eser düzeyde metal iyonları içerirler. Bundan dolayı, bu eser düzeyde bulunan metal iyonlarının tayin edilebileceği örnek çözeltisinin hacminin bilinmesi önemlidir. Bu sebeple seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin kolondan geçirilmesiyle zenginleştirmenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini araştırmak için örnek hacminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, 50 ng Cu(II), 100 ng Co(II), 50 ng Mn(II), 25 ng Cd(II) ve 0,5 µg Pb(II) iyonlarını ayrı ayrı içeren 1, 5, 10, 20 ve 30 mL hacminde örnek çözeltiler her bir element için belirlenen optimum koşullarda kolondan geçirilerek örnek hacminin sinyaller üzerine etkisi incelenmiştir. Tablo 7.7 ve Şekil 7.10'daki sonuçlar incelendiğinde Cu, Mn ve Cd için örnek hacmi ile sinyallerin önemli ölçüde değişmediği, Pb ve Co için 10 mL örnek hacminden sonra sinyallerin bir miktar azaldığı görülmektedir.

8.2.3 Yabancı İyonların Etkisi

Girişim etkilerini belirlemek amacıyla, deniz suyu gibi birçok örnekte fazla miktarda bulunan Na⁺, K⁺, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ gibi iyonların, incelenen eser elementlerin alıkonmalarına olan etkisi sentetik deniz suyu kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla 50 µg L⁻¹ Cu(II), 50 µg L⁻¹ Mn(II), 25 µg L⁻¹ Cd(II), 500 µg L⁻¹ Pb(II) ve 100 µg L⁻¹ Co(II) çözeltilerinin sentetik deniz suyu ve 0,1 M tampon ortamındaki sinyalleri karşılaştırılmıştır. Tablo 7.8 ve Şekil 7.11 incelendiğinde sinyaller arasında önemli bir farklılığın olmadığı görülmektedir. Bu yöntemin su örneklerine uygulanabileceğinin göstergesidir.

8.2.4 Yöntemin Analitik Özellikleri

2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak geliştirilen on-line akışa enjeksiyon yönteminin analitik performansı ile ilgili olarak 10 mL örnek hacmi için analiz elementlerinin gözlenebilme sınırları, tayin sınırları ve zenginleştirme faktörleri belirlenmiştir. Kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının üç katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_b/m$) ile hesaplanan gözlenebilme sınırı değerleri Cu, Cd, Mn, Co ve Pb için sırasıyla 0,29; 0,13; 0,23; 0,58 ve 2,19 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının on katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($10S_b/m$) ile hesaplanan tayin sınırı değerleri Cu, Cd, Mn, Co ve Pb için sırasıyla 0,96; 0,45; 0,76; 1,94 ve 7,28 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Tablo 7.9). Zenginleştirme faktörleri önderişme metodu ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğiminin direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörleri Cu, Cd, Mn, Co ve Pb için sırasıyla 27,3; 27,6; 28,9; 23,6 ve 27,9 olarak bulunmuştur (Tablo 7.9). Geliştirilen bu yöntem Tablo 3.1'de verilen alevli AAS ile birleştirilmiş on-line akışa enjeksiyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında, geliştirilen yöntemle çalışmaların birçoğundan daha iyi gözlenebilme sınırları ve zenginleştirme faktörleri elde edildiği görülmektedir. 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak geliştirilen bu yöntem var olan yöntemlere alternatif oluşturmaktadır.

8.2.5 Örnek Analizleri

8.2.5.1 Su Örneklerinin Analizi

Cu, Cd, Mn, Co ve Pb için model çözelti ortamında geliştirilen önderişme yöntemi, laboratuvarından alınan çeşme suyu, Büyük bostancı deresinden alınan dere suyu ve Edremit sahilinden alınan deniz suyu örneklerine uygulanmıştır. Ayrıca yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği bu su örneklerine bilinen miktarlarda analit iyonları eklenerek geri kazanım çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri Cu için % 94,1- 98,9; Pb için % 99,0-107,7; Cd için % 95,3-98,0;

Mn için 99,2-104,0 ve Co için % 91,7-95,3 arasında bulunmuştur (Tablo 7.10). Bu sonuçlar geliştirilen yöntemin doğal su örneklerine uygulanabileceğini göstermektedir.

8.2.5.2 Referans Örneklerin Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğu SLRS-5 ve SLEW-3 referans su örnekleri, QCS-19 (High purity standard) standart çözeltisi, rice flour NIES 10-c ve wheat flour NBS 1567a katı referans maddeleri ile kontrol edilmiştir. Yöntem rice flour NIES 10-c referans örneğinde Cu, Mn ve Cd tayini, wheat flour NBS 1567a, SRLS-5 ve SLEW-3 referans maddelerinde Cu ve Mn tayini, QCS-19 standart çözeltisinde Cu, Mn, Cd, Pb ve Co tayini için uygulanmıştır. Tablo 7.11'deki sonuçlar incelendiğinde bulunan değerlerin sertifikalı değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Bunu istatistiksel olarak görmek için bulunan değerlere t-testi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 8.1'de verilmiştir. Tablo 8.1 incelendiğinde deneysel olarak bulunan t değerlerinin, rice flour NIES 10-c'deki Mn tayini dışında % 95 güven seviyesindeki t kritik değerden ($t=4,30$) küçük olduğu görülmektedir. Rice flour NIES 10-c'deki Mn tayini için bulunan t değeri de % 99 güven seviyesindeki t kritik değerden ($t=9,92$) küçüktür. Sonuç olarak yöntemle elde edilen değerlerle sertifikalı değerler arasında % 95 güven seviyesinde (rice flour'daki Mn tayini için % 99 güven seviyesinde) istatistiksel olarak anlamlı bir farkın bulunmadığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar yöntemin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini göstermektedir.

Ayrıca geliştirilen yöntem ile elde edilen standart referans analiz sonuçlarının sertifikalı değerlerinden anlamlı olarak farklı olup olmadığı SPSS 10 istatistik programında tek örnek t-testi uygulanarak da test edilmiş ve aynı t değerleri elde edilmiştir. Rice flour NIES 10-c'deki Mn tayini dışında % 95 güven seviyesinde anlamlılık seviyesi(p) değerleri 0,05'den büyük bulunmuştur. Tek örnek t-testi de yine istatistiksel olarak sonuçlar arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir farkın olmadığını göstermektedir. Rice flour NIES 10-c'deki Mn tayini için % 99 güven seviyesinde anlamlılık seviyesi(p) değeri 0,01'den büyük bulunmuştur. Yani rice flour NIES 10-c'deki Mn tayininde, geliştirilen yöntemle bulunan değer ve

sertifikalı değer arasında % 99 güven seviyesinde anlamlı bir fark yoktur (SPSS 10,1989–1999).

Tablo 8.1: Standart referans maddelerin analiz sonuçlarının t-testi ile incelenmesi

Standart referans madde	Element	\bar{x} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	s	μ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$t = \frac{ \mu - \bar{x} \sqrt{N}}{s}$
SRLS-5	Cu	18,14	1,00	17,4	1,28
	Mn	4,27	0,20	4,33	0,52
SLEW-3	Cu	1,78	0,20	1,55	1,99
	Mn	1,46	0,20	1,61	1,30
Rice flour NIES 10-c	Cu	3,78	0,40	4,1	1,39
	Mn	37,66	0,84	40,1	5,03
	Cd	1,70	0,13	1,82	1,60
Wheat flour NBS 1567a	Cu	1,89	0,20	2,1	1,82
	Mn	8,95	0,20	9,4	3,90
QCS-19	Cu	23,49	1,37	25	1,91
	Mn	20,19	1,01	20	0,33
	Co	49,95	2,44	50	0,04
	Pb	155,55	9,62	150	1,00
	Cd	9,22	0,52	10	2,60

N=3, Serbestlik derecesi=2 için $t = 4,30$ (% 95 Güven seviyesinde), $t = 9,92$ (% 99 Güven seviyesinde); \bar{x} : bulunan ortalama değer, s:standart sapma, μ : gerçek değer, N: tekrar sayısı

8.2.6 Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi

2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sorpsiyon kapasitesi batch (alkalama) yöntemi ile belirlenmiştir. Reçinenin sorpsiyon kapasitesi Cu, Co, Pb, Cd ve Mn için sırasıyla $94,5 \mu\text{mol g}^{-1}$, $147,2 \mu\text{mol g}^{-1}$, $47,0 \mu\text{mol g}^{-1}$, $83,9 \mu\text{mol g}^{-1}$ ve $129,3 \mu\text{mol g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Tablo 8.2’de bazı modifiye Amberlit XAD reçinelerinin sorpsiyon kapasiteleri verilmiştir. Tablo 8.2 incelendiğinde, 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin Tablo 8.2’de verilen reçinelerin çoğundan daha yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 8.2: Reçinelerin sorpsiyon kapasitelerinin($\mu\text{mol g}^{-1}$) karşılaştırılması

Modifiye reçine (Referans)	Cu	Mn	Ni	Co	Pb	Cd
Kromotropik asit ile modifiye Amberlit XAD-2 (Tewari ve Singh, 1999)	133,8	-	55,2	65,2	-	83,2
5-palmitol-8-hidroksikinolin ile modifiye Amberlit XAD-2 (Filik, 2002)	28	-	27	26	24	27
1,6-bis (2-karboksi aldehit fenoksi) bütan ile modifiye Amberlit XAD-16 (Oral, Dolak, Temel ve Ziyadanoğulları, 2011)	85,7	-	-	-	-	40,3
o- aminofenol ile modifiye Amberlit XAD-2 (Kumar, Rathore ve Singh, 2000)	51,8	-	55,2	55,7	15,9	30,5
Pirokatekol viyole ile modifiye Amberlit XAD-2 (Saxena ve Sinh, 1997)	-	-	10,5	-	6,6	11,3
o- vanillintiyosemikarbazon ile modifiye Amberlit XAD-2 (Jain, Sait, Shrivastav ve Agrawal, 1997)	13,4	-	-	-	9,7	-
4-feniltiyosemikarbazit ile modifiye Amberlit XAD-4 (Kara, Fisher ve Hill, 2006)	185,2	132,3	348,1	331,1	155,5	290,2
1-(2-pridilazo)-2-naftol ile modifiye Amberlit XAD-16 (Narin, Soylak, Kayakırılmaz, Elçi ve Doğan, 2003)	78,7	-	80,1	79,8	23,2	43,6
2-aminotiyofenol ile modifiye Amberlit XAD-4 (Lemos, Novaes, Lima ve Vieira, 2008)	-	-	23,7	-	-	28,5

8.3 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Mn, Co, Pb, Ni ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi

8.3.1 Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Bu çalışmanın amacı doğrultusunda öncelikle Cu, Mn, Co, Pb, Ni ve Cd elementlerinin her biri için ayrı ayrı uygun önderiştirme ve elüsyon şartları araştırılmıştır. Bu amaçla pH'nın alıkonmaya etkisi, örnek akış hızı, elüent konsantrasyonu ve elüent akış hızı optimum şartlar olarak incelenmiştir.

8.3.1.1 pH Etkisi

Örnek pH'sı, analitlerin kolonda tutunması üzerinde etkili olan önemli bir parametredir. Bu nedenle Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye reçine üzerinde alıkonmasına örnek pH'sının etkisi pH 3-9 aralığında incelenmiştir. Yapılan deney sonuçlarının verildiği Tablo 7.12 ve Şekil 7.17 incelendiğinde en iyi alıkonmanın gerçekleştiği pH değerlerinin Pb(II) için pH 7-8, Cu(II) için pH 7, Cd(II) için pH 8-9, Co(II) için 7-9, Mn(II) ve Ni(II) için pH 9 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre optimum pH, Cu ve Pb için 7, Mn, Co, Ni ve Cd için 9 olarak seçilmiştir.

8.3.1.2 Elüent Konsantrasyonunun Etkisi

Katı faz ekstraksiyonunda, adsorban üzerinde tutunan metal iyonlarının geri alınmalarını sağlamak için uygun elüent derişiminin belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi üzerinde alıkonunan metal iyonlarının desorpsiyonuna nitrik asit konsantrasyonunun etkisi 0,1-2,0 M derişim aralığında incelenmiştir. Modifiye reçine üzerinde alıkonunan Pb(II) ve Co(II) iyonlarını geri almak için 0,5-2,0 M HNO₃, Mn(II), Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 1,0-2,0 M HNO₃ çözeltilerinin kullanımının uygun olduğu Tablo 7.13 ve Şekil 7.18'deki sonuçlardan

görülmektedir. Çalışmada çalışılan tüm elementler için elüent (HNO_3) konsantrasyonu 1,0 M olarak seçilmiştir.

8.3.1.3 Örnek Akış Hızının Etkisi

Analiz süresinin kısa olması açısından örnek çözeltinin akış hızı önemli bir parametredir. Bu nedenle Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi ile paketlenmiş mini kolon üzerinde alıkonmasına örnek akış hızının etkisi, 0,4-2,9 mL dk^{-1} örnek akış hızı aralığında incelenmiştir. Tablo 7.14 ve Şekil 7.19 incelendiğinde çalışılan tüm elementler için örnek akış hızının artmasıyla sinyallerin azaldığı, alıkonmanın en iyi olduğu örnek akış hızı aralıklarının Cu, Mn, Cd ve Co için 0,4-0,9 mL dk^{-1} , Ni için 0,4-1,4 mL dk^{-1} , Pb için 0,4-1,9 mL dk^{-1} olduğu görülmektedir. Çalışılan tüm elementler için örnek akış hızı 0,9 mL dk^{-1} olarak seçilmiştir.

8.3.1.4 Elüent Akış Hızının Etkisi

Desorpsiyon basamağında elüsyon çözeltisinin kolona adsorplanmış olan türleri mümkün olan en kısa sürede ve en yüksek geri kazanım değerlerinde desorbe etmesi istenir. Bu amaçla en uygun akış hızının belirlenmesi için elüsyon çözeltisinin akış hızı 0,9-6,7 mL dk^{-1} olacak şekilde farklı akış hızlarında çalışılmıştır. Yapılan deney sonuçlarının verildiği Tablo 7.15 ve Şekil 7.20 incelendiğinde çalışılan tüm elementler için, 5,0 mL dk^{-1} akış hızına kadar sinyallerin arttığı ve 5,0-6,7 mL dk^{-1} akış hızı aralığında sinyallerin önemli ölçüde değişmediği, en yüksek sinyallerin ise 6,7 mL dk^{-1} akış hızında elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle çalışılan tüm elementler için en uygun elüent akış hızı 6,7 mL dk^{-1} olarak seçilmiştir.

8.3.2 Örnek Hacmi

Gerçek örneklerde element derişimleri düşük olduğundan bu durumlarda yeteri kadar deriştirme için büyük hacimler gerekecektir. Bu amaçla optimize edilen

şartlarda 50 ng Cu(II), 100 ng Co(II), 100 ng Ni(II), 50 ng Mn(II), 25 ng Cd(II) ve 0,5 µg Pb(II) iyonlarını ayrı ayrı içeren 1, 5, 10, 20 ve 30 mL hacminde örnek çözeltiler kolondan geçirilerek örnek hacminin sinyaller üzerine etkisi incelenmiştir. Tablo 7.17 ve Şekil 7.21 incelendiğinde çalışılan tüm elementler için örnek hacmi ile sinyallerin önemli ölçüde değişmediği görülmektedir.

8.3.3 Yabancı İyonların Etkisi

Doğal su örneklerinin temel bileşenleri olan bazı alkali ve toprak alkali kationların (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+}) ve bazı anyonların (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- ve NO_3^-) incelenen eser elementlerin alıkonmalarına olan etkisi sentetik deniz suyu kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu(II), $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Mn(II), $25 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II), $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II), $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Ni(II) ve $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Co(II) çözeltilerinin sentetik deniz suyu ve 0,1 M tampon ortamındaki sinyalleri karşılaştırılmıştır. Tablo 7.18 ve Şekil 7.22 incelendiğinde sinyaller arasında önemli bir farklılığın olmadığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar yöntemin su örneklerine uygulanabileceğini göstermektedir.

8.3.4 Yöntemin Analitik Özellikleri

8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak geliştirilen on-line akışa enjeksiyon yönteminin analitik performansı ile ilgili olarak 10 mL örnek hacmi için analiz elementlerinin gözlenebilme sınırları, tayin sınırları ve zenginleştirme faktörleri belirlenmiştir. Kör sinyallerinin ($n=10$) standart sapmasının üç katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_{b1}/m$) ile hesaplanan gözlenebilme sınırı değerleri Cu, Cd, Mn, Co, Ni ve Pb için sırasıyla 0,35; 0,14; 0,26; 0,70; 0,72 ve $2,92 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Kör sinyallerinin ($n=10$) standart sapmasının on katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($10S_{b1}/m$) ile hesaplanan tayin sınırı değerleri Cu, Cd, Mn, Co, Ni ve Pb için sırasıyla 1,18; 0,49; 0,87; 2,35; 2,39 ve $9,74 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Tablo 7.19). Zenginleştirme faktörleri önderişme metodu ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğiminin direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile

hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörleri Cu, Cd, Mn, Co, Ni ve Pb için sırasıyla 22,3; 27,6; 24,7; 23,2; 20,2 ve 24,1 olarak bulunmuştur (Tablo 7.19). Geliştirilen bu yöntem Tablo 3.1’de verilen alevli AAS ile birleştirilmiş on-line akışa enjeksiyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında, geliştirilen yöntemle elde edilen gözlenebilir sınırları ve zenginleştirme faktörlerinin Tablo 3.1’de verilen çalışmaların birçoğundan daha iyi olduğu görülmektedir.

8.3.5 Örnek Analizleri

8.3.5.1 Su Örneklerinin Analizi

Cu, Cd, Mn, Co, Ni ve Pb için model çözelti ortamında geliştirilen önderiştirme yöntemi, laboratuvarından alınan çeşme suyu, Büyük bostancı deresinden alınan dere suyu ve Edremit sahilinden alınan deniz suyu örneklerine uygulanmıştır. Ayrıca yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği bu su örneklerine bilinen miktarlarda analit iyonları eklenerek geri kazanım çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri Cu için % 98,6-105,4; Pb için % 98,8-105,3; Cd için % 98,1-103,2; Ni için % 94,4-102,5; Mn için % 96,9-101,4 ve Co için % 94,2-99,5 arasında bulunmuştur (Tablo 7.20). Bu sonuçlar geliştirilen yöntemin doğal su örneklerinde Cu, Cd, Mn, Co, Ni ve Pb tayini için uygulanabileceğini göstermektedir.

8.3.5.2 Referans Örneklerin Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğu SLRS-5 ve SLEW-3 referans su örnekleri, QCS-19 (High purity standard) standart çözeltisi, rice flour NIES 10-c ve wheat flour NBS 1567a katı referans maddeleri ile kontrol edilmiştir. Yöntem rice flour NIES 10-c referans örneğinde Cu, Mn, Ni ve Cd tayini, wheat flour NBS 1567a ve SRS-5 referans maddelerinde Cu ve Mn tayini, SLEW-3 referans su örneğinde Cu, Mn ve Ni tayini, QCS-19 standart çözeltisinde Cu, Mn, Cd, Pb, Ni ve Co tayini için uygulanmıştır. Tablo 7.21’deki sonuçlar incelendiğinde bulunan değerlerin sertifikalı değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Bunu istatistiksel olarak görmek

için bulunan değerlere t-testi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 8.3'de verilmiştir. Tablo 8.3 incelendiğinde deneysel olarak bulunan t değerlerinin, rice flour NIES 10-c'deki Mn tayini dışında % 95 güven seviyesindeki t kritik değerden (serbestlik derecesi=2 için t=4,30, serbestlik derecesi=3 için t=3,18) küçük olduğu görülmektedir. Rice flour NIES 10-c'deki Mn tayini için bulunan t değeri de % 99 güven seviyesindeki t kritik değerden (t=9,92) küçüktür. Sonuç olarak yöntemle elde edilen değerlerle sertifikalı değerler arasında % 95 güven seviyesinde (rice flour'daki Mn tayini için % 99 güven seviyesinde) istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olmadığı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar yöntemin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini göstermektedir.

Tablo 8.3: Standart referans maddelerin analiz sonuçlarının t-testi ile incelenmesi

Standart referans madde	Element	\bar{x} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	s	μ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$t = \frac{ \mu - \bar{x} \sqrt{N}}{s}$
SRLS-5	Cu	18,82	0,60	17,4	4,10
	Mn	4,27	0,21	4,33	0,49
SLEW-3	Cu	1,68	0,12	1,55	1,88
	Mn	1,78	0,10	1,61	2,94
	Ni	1,39	0,19	1,23	1,68*
Rice flour NIES 10-c	Cu	3,78	0,24	4,1	2,31
	Mn	37,93	0,52	40,1	7,23
	Cd	1,89	0,13	1,82	0,93
	Ni	0,31	0,05	0,30	0,35
Wheat flour NBS 1567a	Cu	1,96	0,12	2,1	2,02
	Mn	8,92	0,21	9,4	3,96
QCS-19	Cu	25,16	1,20	25	0,23
	Mn	19,57	2,06	20	0,36
	Co	50,29	2,55	50	0,20
	Pb	148,17	11,10	150	0,29
	Cd	9,48	0,65	10	1,38
	Ni	48,80	2,97	50	0,70

N=3, Serbestlik derecesi=2 için t=4,30 (% 95 Güven seviyesinde), t= 9,92 (% 99 Güven seviyesinde), *N=4, Serbestlik derecesi=3 için t=3,18 (% 95 Güven seviyesinde), \bar{x} : bulunan ortalama değer, s:standart sapma, μ : gerçek değer, N: tekrar sayısı

Ayrıca geliştirilen yöntem ile elde edilen standart referans analiz sonuçlarının sertifikalı değerlerden farklı olup olmadığı SPSS 10 istatistik programında tek örnek t-testi uygulanarak da test edilmiş ve yaklaşık aynı t değerleri elde edilmiştir. Rice flour NIES 10-c'deki Mn tayini dışında % 95 güven seviyesinde anlamlılık seviyesi(p) değerleri 0,05'den büyük bulunmuştur. Tek örnek t-testi de yine istatistiksel olarak sonuçlar arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir farkın olmadığını göstermektedir. Rice flour NIES 10-c'deki Mn tayini için % 99 güven seviyesinde anlamlılık seviyesi(p) değeri 0,01'den büyük bulunmuştur. Yani rice flour NIES 10-c'deki Mn tayininde, geliştirilen yöntemle bulunan değer ve sertifikalı değer arasında % 99 güven seviyesinde anlamlı bir fark yoktur (SPSS 10,1989–1999).

8.3.6 Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi

8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sorpsiyon kapasitesi batch (çalkalama) yöntemi ile belirlenmiştir. Reçinenin sorpsiyon kapasitesi Cu, Co, Pb, Cd, Ni ve Mn için sırasıyla 106,8 $\mu\text{mol g}^{-1}$, 212,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$, 65,4 $\mu\text{mol g}^{-1}$, 155,4 $\mu\text{mol g}^{-1}$, 182,1 $\mu\text{mol g}^{-1}$ ve 183,9 $\mu\text{mol g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Tablo 8.2'de verilen bazı modifiye Amberlit XAD reçinelerinin sorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırıldığında, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin bu reçinelerin çoğundan daha yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir.

8.4 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile Modifiye Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Cu, Co, Pb, Ni ve Cd Elementlerinin Önderiştirilmesi

8.4.1 Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Bu çalışmanın amacı doğrultusunda öncelikle Cu, Co, Pb, Ni ve Cd elementlerinin her biri için en uygun önderiştirme ve elüsyon şartları araştırılmıştır. Bu amaçla pH'nın alıkonmaya etkisi, örnek akış hızı, elüent konsantrasyonu ve elüent akış hızı optimum şartlar olarak incelenmiştir.

8.4.1.1 pH Etkisi

Örnek çözeltinin pH'sı, şelatlaştırıcı reçine üzerinde analitlerin alıkonmasını etkilediği için katı faz ekstraksiyonunda önemli rol oynar. Bu nedenle Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 ile paketlenmiş mini kolonda önderiştirilmesinde çözelti pH'sının etkisi pH 3-9 aralığında incelenmiştir. Tablo 7.22 ve Şekil 7.29 incelendiğinde en iyi alıkonmanın gerçekleştiği pH değerlerinin Pb(II) için pH 6-7, Cu(II) için pH 7-9, Co(II), Cd(II) ve Ni(II) için pH 9 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre optimum pH, Cu ve Pb için 7, Co, Ni ve Cd için 9 olarak seçilmiştir.

8.4.1.2 Elüent Konsantrasyonunun Etkisi

Katı faz ekstraksiyonunda, adsorban üzerinde tutunan metal iyonlarının geri alınmalarını sağlamak için uygun elüent derişiminin belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi üzerinde alıkonunan metallerin elüe edilmesi için 0,1; 0,5; 1,0 ve 2,0 M HNO₃ elüent olarak denenmiştir. Tablo 7.23 ve Şekil 7.30 incelendiğinde Cu(II), Pb(II) ve Co(II) iyonlarını geri almak için 0,5-2,0 M HNO₃, Ni(II) ve Cd(II) iyonlarını geri almak için 1,0-2,0 M HNO₃ çözeltilerinin kullanımının uygun olduğu görülmektedir. Çalışmada çalışılan tüm elementler için elüent(HNO₃) konsantrasyonu 1,0 M olarak seçilmiştir.

8.4.1.3 Örnek Akış Hızının Etkisi

Örnek akış hızı, analitlerin katı faz üzerinde etkin olarak tutunmasını sağlayacak kadar yavaş, zaman kaybına neden olmayacak kadar hızlı olmalıdır. Bu nedenle Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi ile paketlenmiş mini kolon üzerinde alıkonmasına örnek çözeltinin akış hızının etkisi araştırılmıştır. Örnek akış hızının etkisi 0,4-2,9 mL dk⁻¹ aralığında incelenmiştir. Tablo 7.24 ve Şekil 7.31'deki sonuçlar incelendiğinde çalışılan tüm elementler için örnek akış hızının artmasıyla sinyallerin azaldığı, alıkonmanın en iyi olduğu örnek akış hızı

aralıklarının Cu, Ni, Pb ve Co için 0,4-1,4 mL dk⁻¹, Cd için 0,4-1,9 mL dk⁻¹ olduğu görülmektedir. Çalışılan tüm elementler için örnek akış hızı 0,9 mL dk⁻¹ olarak seçilmiştir.

8.4.1.4 Elüent Akış Hızının Etkisi

Elüsyon çözeltisinin akış hızı adsorban üzerinde tutunan metallerin geri alınmasını etkileyen önemli bir parametre olup etkin bir elüsyon yapacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu nedenle modifiye reçine üzerinde alıkonunan Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının desorpsiyonuna elüent akış hızının etkisi 0,9 – 6,7 mL dk⁻¹ aralığında incelenmiştir. Tablo 7.25 ve Şekil 7.32 incelendiğinde çalışılan tüm elementler için, 5,0 mL dk⁻¹ akış hızına kadar sinyallerin arttığı ve 5,0-6,7 mL dk⁻¹ akış hızı aralığında sinyallerin önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. En yüksek sinyaller ise 6,7 mL dk⁻¹ elüent akış hızında elde edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında çalışılan tüm elementler için elüent akış hızı 6,7 mL dk⁻¹ olarak seçilmiştir.

8.4.2 Örnek Hacmi

Örnek hacmi, yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için önemli bir değişkendir. Geliştirilen yöntemin doğal su örneklerine uygulanması amaçlandığından ve analitlerin doğal su örneklerinde düşük derişimde olmaları nedeniyle büyük hacimlerle çalışma olasılığı vardır. Bu amaçla, 50 ng Cu(II), 100 ng Co(II), 100 ng Ni(II), 25 ng Cd(II) ve 0,5 µg Pb(II) iyonlarını ayrı ayrı içeren 1, 5, 10, 20 ve 30 mL hacminde örnek çözeltiler optimum koşullarda kolondan geçirilerek örnek hacminin sinyaller üzerine etkisi incelenmiştir. Tablo 7.27 ve Şekil 7.33'teki sonuçlar incelendiğinde çalışılan tüm elementler için örnek hacmi ile sinyallerin önemli ölçüde değişmediği görülmektedir.

8.4.3 Yabancı İyonların Etkisi

Girişim etkilerini belirlemek amacıyla, deniz suyu gibi birçok örnekte fazla miktarda bulunan Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi iyonların, çalışılan elementlerin sinyalleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu(II) , $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Ni(II) , $25 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) , $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) ve $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Co(II) çözeltilerinin sentetik deniz suyu ve 0,1 M tampon ortamındaki sinyalleri karşılaştırılmıştır. Tablo 7.28 ve Şekil 7.34 incelendiğinde Cd için sinyallerin bir miktar azaldığı çalışılan diğer elementler için sinyaller arasında önemli bir farklılığın olmadığı görülmektedir. Bu yöntemin su örneklerine uygulanabileceğini göstermektedir.

8.4.4 Yöntemin Analitik Özellikleri

6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak geliştirilen on-line akışa enjeksiyon yönteminin analitik performansı ile ilgili olarak 10 mL örnek hacmi için analiz elementlerinin gözlenebilme sınırları, tayin sınırları ve zenginleştirme faktörleri belirlenmiştir. Kör sinyallerinin ($n=10$) standart sapmasının üç katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_{b_i}/m$) ile hesaplanan gözlenebilme sınırı değerleri Cu, Cd, Ni, Co ve Pb için sırasıyla 0,39; 0,14; 0,82; 0,88 ve $2,54 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Kör sinyallerinin ($n=10$) standart sapmasının on katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($10S_{b_i}/m$) ile hesaplanan tayin sınırı değerleri Cu, Cd, Ni, Co ve Pb için sırasıyla 1,31; 0,45; 2,72; 2,93 ve $8,47 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Tablo 7.29). Zenginleştirme faktörleri önderişme metodu ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğiminin direk aspirasyonla elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörleri Cu, Cd, Ni, Co ve Pb için sırasıyla 31,5; 28,1; 20,0; 23,7 ve 30,3 olarak bulunmuştur (Tablo 7.29). Geliştirilen bu yöntem Tablo 3.1'de verilen alevli AAS ile birleştirilmiş on-line akışa enjeksiyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında, geliştirilen yöntemle çalışmaların birçoğundan daha iyi gözlenebilme sınırları ve zenginleştirme faktörleri elde edildiği görülmektedir. Geliştirilen bu yöntem var olan yöntemlere alternatif oluşturmaktadır.

8.4.5 Örnek Analizleri

8.4.5.1 Su Örneklerinin Analizi

6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak geliştirilen on-line akışa enjeksiyon yöntemi, laboratuvarından alınan çeşme suyu, Büyük bostancı deresinden alınan dere suyu ve Edremit sahilinden alınan deniz suyu örneklerine uygulanmıştır. Ayrıca yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği bu su örneklerine bilinen miktarlarda analit iyonları eklenerek geri kazanım çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri Cu için % 94,8-105,8; Pb için % 94,5-105,1; Cd için % 91,9-97,2; Ni için % 93,5-100,3 ve Co için % 92,1-94,8 arasında bulunmuştur (Tablo 7.30). Bu sonuçlar geliştirilen yöntemin doğal su örneklerine uygulanabileceğini göstermektedir.

8.4.5.2 Referans Örneklerin Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğu SLRS-5 ve SLEW-3 referans su örnekleri, QCS-19 (High purity standard) standart çözeltisi, rice flour NIES 10-c ve wheat flour NBS 1567a katı referans maddeleri ile kontrol edilmiştir. Yöntem rice flour NIES 10-c referans örneğinde Cu, Ni ve Cd tayini, wheat flour NBS 1567a ve SRLS-5'te Cu, SLEW-3 referans su örneğinde Cu ve Ni tayini, QCS-19 standart çözeltisinde Cu, Ni, Cd, Pb ve Co tayini için uygulanmıştır. Tablo 7.31'deki sonuçlar incelendiğinde bulunan değerlerin sertifikalı değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Bunu istatistiksel olarak görmek için bulunan değerlere t-testi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 8.4'de verilmiştir. Tablo 8.4 incelendiğinde deneysel olarak bulunan t değerlerinin, % 95 güven seviyesindeki t kritik değerden (serbestlik derecesi=2 için $t=4,30$) küçük olduğu görülmektedir. Sonuç olarak yöntemle bulunan değerlerle sertifikalı değerler arasında % 95 güven seviyesinde istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olmadığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar yöntemin doğruluğunu ve uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Ayrıca geliştirilen yöntem ile elde edilen standart referans analiz sonuçlarının sertifikalı değerlerden farklı olup olmadığı SPSS 10 istatistik programında tek örnek

t-testi uygulanarak da test edilmiş ve aynı t değerleri elde edilmiştir. % 95 güven seviyesinde anlamlılık seviyesi değerleri(p) 0,05'den büyük bulunmuştur. Yani geliştirilen yöntemle bulunan değerler ve sertifikalı değerler arasında % 95 olasılıkla anlamlı bir fark yoktur (SPSS 10, 1989–1999).

Tablo 8.4: Standart referans maddelerin analiz sonuçlarının t-testi ile incelenmesi

Standart referans madde	Element	\bar{x} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	s	μ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$t = \frac{ \mu - \bar{x} \sqrt{N}}{s}$
SRLS-5	Cu	16,74	0,82	17,4	1,39
SLEW-3	Cu	1,52	0,19	1,55	0,27
	Ni	1,34	0,10	1,23	1,90
Rice flour NIES 10-c	Cu	3,87	0,34	4,1	1,17
	Cd	1,72	0,14	1,82	1,24
	Ni	0,31	0,06	0,30	0,29
Wheat flour NBS 1567a	Cu	1,93	0,14	2,1	2,10
QCS-19	Cu	28,56	1,43	30	1,74
	Co	57,78	3,85	60	1,00
	Pb	144,44	9,62	150	1,00
	Cd	16,19	0,75	15	2,75
	Ni	59,59	4,21	60	0,17

N=3, Serbestlik derecesi=2 için $t=4,30$ (% 95 Güven seviyesinde), \bar{x} : bulunan ortalama değer, s:standart sapma, μ : gerçek değer, N: tekrar sayısı

8.4.6 Reçine Kapasitesinin Belirlenmesi

6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin sorpsiyon kapasitesi batch (çalkalama) yöntemi ile belirlenmiştir. Reçinenin sorpsiyon kapasitesi Cu, Co, Pb, Cd ve Ni için sırasıyla $88,6 \mu\text{mol g}^{-1}$, $131,6 \mu\text{mol g}^{-1}$, $48,3 \mu\text{mol g}^{-1}$, $74,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ ve $113,7 \mu\text{mol g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Tablo 8.2'de verilen bazı modifiye Amberlit XAD reçinelerinin sorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırıldığında, 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçinesinin bu reçinelerin çoğundan daha yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir.

8.5 Standart Referans Analiz Sonuçlarına Tek Yönlü ANOVA Testi Uygulanarak Geliştirilen Yöntemler ile Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması

2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri kullanılarak geliştirilen her üç yöntem, SLEW-3, SLRS-5, rice flour NIES 10-c ve wheat flour NBS 1567a referans örneklerinde Cu tayini ve rice flour NIES 10-c’de Cd tayini için uygulanmıştır. Bu reçineler kullanılarak geliştirilen üç yöntem ile elde edilen standart referans maddelerin analiz sonuçları arasında anlamlı bir farklılığın olup olmadığı SPSS 10 istatistik programı ile tek yönlü ANOVA testi kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir (SPSS 10, 1989–1999). Cu ve Cd için ANOVA tabloları sırasıyla Tablo 8.5 ve 8.6’da verilmiştir.

Tablo 8.5: Cu için ANOVA tablosu

Standart referans madde	Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi (d_f)	Kareler ortalaması	F	Anlamlılık seviyesi (p)
SLRS-5	Gruplar arası	6,439	2	3,219	4,867	0,055
	Gruplar içi	3,969	6	0,662		
	Toplam	10,408	8			
SLEW-3	Gruplar arası	$9,821 \times 10^{-2}$	2	$4,911 \times 10^{-2}$	1,633	0,271
	Gruplar içi	0,180	6	$3,007 \times 10^{-2}$		
	Toplam	0,279	8			
Rice flour NIES 10-c	Gruplar arası	$1,644 \times 10^{-2}$	2	$8,222 \times 10^{-3}$	0,074	0,930
	Gruplar içi	0,669	6	0,111		
	Toplam	0,685	8			
Wheat flour NBS 1567a	Gruplar arası	$7,533 \times 10^{-3}$	2	$3,766 \times 10^{-3}$	0,150	0,864
	Gruplar içi	0,150	6	$2,507 \times 10^{-2}$		
	Toplam	0,158	8			

Tablo 8.6: Cd için ANOVA tablosu

Standart referans madde	Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi (d_f)	Kareler ortalaması	F	Anlamlılık seviyesi (p)
Rice flour NIES 10-c	Gruplar arası	$7,039 \times 10^{-2}$	2	$3,519 \times 10^{-2}$	1,961	0,221
	Gruplar içi	0,108	6	$1,795 \times 10^{-2}$		
	Toplam	0,178	8			

Tablo 8.5 ve 8.6 incelendiğinde % 95 güven seviyesinde anlamlılık seviyesi(p) değerleri 0,05'den büyük bulunmuştur. Yani Cu ve Cd tayini için her üç yöntemle elde edilen sonuçlar arasında % 95 olasılıkla anlamlı bir fark yoktur. Serbestlik derecesi 2 (pay) ve 6 (payda) için F kritik değeri 5,14'tür. Gruplar arası kareler ortalamasının gruplar içi kareler ortalamasına bölümü ile hesaplanan F değerlerinin de kritik değerden küçük olduğu Tablo 8.5 ve 8.6'da görülmektedir. ANOVA testinin sonucuna göre 2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri Cu ve Cd elementlerinin önderiştirilmesi amacı ile geliştirilen yöntemlerde hemen hemen aynı verimle kullanılabilir.

2,6-piridindikarboksaldehit ve 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri kullanılarak geliştirilen iki yöntem SLEW-3, SLRS-5, wheat flour NBS 1567a ve rice flour NIES 10-c standart referans örneklerinde Mn tayini için uygulanmıştır. Bu iki reçine kullanılarak geliştirilen yöntemler ile elde edilen standart referans maddelerin analiz sonuçları arasında anlamlı bir farklılığın olup olmadığı SPSS 10 istatistik programı ile tek yönlü ANOVA testi kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir (SPSS 10, 1989–1999). Mn için ANOVA tablosu Tablo 8.7'de verilmiştir. Tablo 8.7 incelendiğinde % 95 güven seviyesinde anlamlılık seviyesi(p) değerleri 0,05'den büyük bulunmuştur. Yani Mn tayini için 2,6-piridindikarboksaldehit ve 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri kullanılarak geliştirilen her iki yöntem ile elde edilen sonuçlar arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir fark yoktur. Serbestlik derecesi 1 (pay) ve 4 (payda) için F kritik değeri 7,71'dir. Gruplar arası kareler ortalamasının gruplar içi kareler ortalamasına bölümü ile hesaplanan F değerleri de kritik değerden küçük bulunmuştur. ANOVA testinin

sonucuna göre 2,6-piridindikarboksaldehit ve 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri Mn elementinin önderiştirilmesi amacı ile geliştirilen yöntemlerde hemen hemen aynı verimle kullanılabilir.

Ayrıca iki yöntemle elde edilen sonuçlar arasında farklılığın olup olmadığı SPSS 10 programında bağımsız iki örnek t-testi uygulanarak da istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve sonuçlar arasında % 95 güven seviyesi için anlamlı bir farklılığın olmadığı görülmüştür (SPSS 10, 1989–1999).

Tablo 8.7: Mn için ANOVA tablosu

Standart referans madde	Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Kareler ortalaması	F	Anlamlılık seviyesi(p)
SLRS-5	Gruplar arası	$1,667 \times 10^{-7}$	1	$1,667 \times 10^{-7}$	0,000	0,999
	Gruplar içi	0,168	4	$4,189 \times 10^{-2}$		
	Toplam	0,168	5			
SLEW-3	Gruplar arası	0,148	1	0,148	5,704	0,075
	Gruplar içi	0,103	4	$2,587 \times 10^{-2}$		
	Toplam	0,251	5			
Rice flour NIES 10-c	Gruplar arası	0,115	1	0,115	0,236	0,653
	Gruplar içi	1,952	4	0,488		
	Toplam	2,067	5			
Wheat flour NBS 1567a	Gruplar arası	$1,094 \times 10^{-3}$	1	$1,094 \times 10^{-3}$	0,026	0,879
	Gruplar içi	0,167	4	$4,178 \times 10^{-2}$		
	Toplam	0,168	5			

8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri kullanılarak geliştirilen iki yöntem ise SLEW-3 ve rice flour NIES 10-c’de Ni tayini için uygulanmıştır. Bu iki reçine kullanılarak geliştirilen yöntemler ile elde edilen standart referans maddelerin analiz sonuçları arasında anlamlı bir farklılığın olup olmadığı SPSS 10 istatistik programı ile tek

yönlü ANOVA testi kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir (SPSS 10, 1989–1999). Ni için ANOVA tablosu Tablo 8.8’de verilmiştir. Tablo 8.8 incelendiğinde % 95 güven seviyesinde anlamlılık seviyesi değerleri 0,05’den büyük bulunmuştur. Yani SLEW-3 ve rice flour NIES 10-c referans örneklerinde Ni tayini için 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri kullanılarak geliştirilen her iki yöntem ile elde edilen sonuçlar arasında % 95 güven seviyesi için anlamlı bir fark yoktur. F kritik değerleri serbestlik derecesi 1 (pay) ve 4 (payda), 1 (pay) ve 5 (payda) için sırasıyla 7,71 ve 6,61’dir. Gruplar arası kareler ortalamasının gruplar içi kareler ortalamasına bölümü ile hesaplanan F değerleri kritik değerlerden küçük bulunmuştur. ANOVA testinin sonucuna göre 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridin karboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri Ni elementinin önderiştirilmesi amacı ile geliştirilen yöntemlerde hemen hemen aynı verimle kullanılabilir.

Ayrıca iki yöntemle elde edilen sonuçlar arasında farklılığın olup olmadığı SPSS 10 programında bağımsız iki örnek t-testi uygulanarak da istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve sonuçlar arasında % 95 güven seviyesi için anlamlı bir farklılığın olmadığı görülmüştür (SPSS 10, 1989–1999).

Tablo 8.8: Ni için ANOVA tablosu

Standart referans madde	Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Kareler ortalaması	F	Anlamlılık seviyesi (p)
SLEW-3	Gruplar arası	$5,061 \times 10^{-3}$	1	$5,061 \times 10^{-3}$	0,187	0,683
	Gruplar içi	0,135	5	$2,702 \times 10^{-2}$		
	Toplam	0,140	6			
Rice flour NIES 10-c	Gruplar arası	$4,817 \times 10^{-5}$	1	$4,817 \times 10^{-5}$	0,015	0,909
	Gruplar içi	$1,307 \times 10^{-2}$	4	$3,267 \times 10^{-3}$		
	Toplam	$1,311 \times 10^{-2}$	5			

8.6 Geliştirilen Yöntemlerin Literatürdeki Akışa Enjeksiyon Yöntemleri ile Karşılaştırılması

Bu çalışmada 2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolin karboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri kullanılarak Mn, Cu, Ni, Co, Pb ve Cd elementlerinin on-line akışa enjeksiyon-alevli AAS ile tayini için geliştirilmiş olan yöntemler, Tablo 8.9'da literatürdeki bazı off-line ve on-line akışa enjeksiyon yöntemleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Geliştirilen yöntemlerin gözlenebilme sınırlarının literatürdeki bazı yöntemlerden daha iyi olduğu Tablo 8.9'da görülmektedir. Tablo 8.9'da verilen bazı off-line akışa enjeksiyon yöntemleri ile daha iyi önderiştirme faktörleri elde edilmiştir. Ancak bu yöntemler daha büyük örnek hacimleri ve daha fazla işlem zamanı gerektirirler. Bu açıdan bu çalışmada geliştirilen yöntemler daha avantajlıdır. Ayrıca geliştirilen yöntemler, Tablo 3.1'de verilen alevli AAS ile birleştirilen on-line akışa enjeksiyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında, geliştirilen yöntemlerin analitik özelliklerinin(gözlenebilme sınırı, önderiştirme faktörü) bu çalışmaların birçoğundan daha iyi olduğu ya da benzer analitik özelliklerin elde edildiği Tablo 3.1'de görülmektedir. Çalışmada geliştirilen yöntemler literatürde var olan yöntemlere alternatif oluşturmaktadır.

Tablo 8.9: Geliştirilen yöntemlerin literatürdeki bazı akışa enjeksiyon yöntemleri ile karşılaştırılması

Adsorban	Analit	Sistem/Teknik	Örnek Hacmi (mL)	Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderiştirme faktörü	Referans
Çok duvarlı karbon nanotüp	Cd	On-line / Alevli AAS	16,5	0,24	54	(Anthemidis ve Paschalidou, 2012)
Çok duvarlı karbon nanotüp	Cu	Off-line / Alevli AAS	600	1,46	60	(Soylak ve Ercan, 2009)
N,N-bis(naftilidinimino) dietilentriamin ile modifiye klorometil polistiren	Cu	On-line / Alevli AAS	10	1,4	80	(Chamjangali, Kalvani ve Bahramian, 2011)
Krom azurol S ile emdirilmiş Amberlit XAD-1180	Cu	On-line / Alevli AAS	18	1,0	56	(Çetin, Ülgen ve Tokalıoğlu, 2011)
2-aminotiyofenol ile modifiye Amberlit XAD-4	Cd, Ni	On-line / Alevli AAS	21	0,3 (Cd), 0,8 (Ni)	99 (Cd), 43 (Ni)	(Lemos, Novaes, da Silva Lima ve Vieira, 2008)
Moringa oleifera tohumları	Cd	On-line / Alevli AAS	10	5,5	Belirtilmemiş	(Alves vd., 2010)
1,6-bis (2-karboksi aldehit fenoksi) bütan ile modifiye Amberlit XAD-16	Cu,Cd	Off-line / Alevli AAS	500	0,33(Cu), 1,19(Cd)	100	(Oral, Dolak, Temel ve Ziyadanoğulları, 2011)

Tablo 8.9 (devam)

Adsorban	Analit	Sistem/ Teknik	Örnek Hacmi (mL)	Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderiştirme faktörü	Referans
Kromosorb 105	Cu	On-line / Alevli AAS	30	1,67	60	(Büke, Divrikli, Soylak ve Elçi, 2009)
Sodyum hidroksit ile modifiye pirinç kabuğu	Cd, Pb	On-line / Alevli AAS	24	1,14 (Cd), 14,1 (Pb)	72,4 (Cd), 46,0 (Pb)	(Tarley, Ferreira ve Arruda, 2004)
5-palmitol-8-hidroksikinolin ile modifiye Amberlit XAD-2	Cu,Cd, Co, Ni, Pb	Off-line / Alevli AAS	1000	8.0(Cu), 7.0(Cd), 11.0(Co),4.0(Ni), 12.0 (Pb)	50	(Filik, 2002)
Dimetilglioksim ile modifiye silika jel	Cu	Off-line / Alevli AAS	50	6,0	5	(Anılan, Gedikbey ve Akar, 2010)
2,6-dihidroksi-diazoaminobenzen ile emdirilmiş Amberlit XAD-4	Cd, Co,Cu	On-line / Alevli AAS	6	0,1(Cd), 0,5(Co), 0,3(Cu)	42(Cd),33(Co) 28(Cu)	(Liu, Guo, Meng ve Chang, 2007)
Çok duvarlı karbon nanotüp	Cu, Cd, Pb, Ni,Co	Off-line / Alevli AAS	400	0,3(Cu),0,45(Cd), 0,60(Pb),0,57(Ni), 0,40(Co)	80	(Tuzen, Saygı ve Soylak, 2008)
İnsan saçı	Cd	On-line / Alevli AAS	15,6	0,77	19	(An-Na ve Yun-Fei, 2011)

Tablo 8.9 (devam)

Adsorban	Analit	Sistem/Teknik	Örnek Hacmi (mL)	Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderiştirme faktörü	Referans
1,5-bis(di-2-piridil)metilen tiyokarbohidrazit ile modifiye silica jel (DPTH jel)	Co	On-line / ICP-OES	14,6	5,7	25	(Zougagh, Rudner, de Torres ve Pavon, 2004)
Kromosorb 102	Pb	On-line / Alevli AAS	4,4	2	25,4	(Elçi, Arslan ve Tyson, 2000)
Titanyum dioksit	Co, Cd, Cu, Mn, Ni	On-line / I CP-OES	3	0,09(Co), 0,36(Cd), 0,12(Cu),0,06(Mn), 0,28(Ni)	10	(Huang, Jiang ve Hu, 2007)
Alümina boşluklu elyaf	Cu,Mn, Ni	On-line / I CP-OES	3	0,88(Cu), 0,61(Mn),0,38(Ni)	10	(Cui, He ve Hu, 2011)
Mezogözenekli silika ile modifiye kitosan	Cu, Pb, Cd	On-line / I CP-OES	6	0,30(Cu),0,96(Pb), 0,05(Cd)	20	(Chen, Hu ve Huang, 2009)
Dowex Optipore SD-2	Ni,Cu	Off-line / Alevli AAS	250	1,03(Ni), 1,90(Cu)	50	(Tuzen, Soylak, Çitak, Ferreirac, Korn ve Bezerra, 2009)
Etil vinil asetat	Cu	On-line / ICP-OES	25	0,26	54	(Escudero, Cerutti, Olsina, Salonia ve Gasquez, 2010)

Tablo 8.9 (devam)

Adsorban	Analit	Sistem/Teknik	Örnek Hacmi (mL)	Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderiştirme faktörü	Referans
o-Hidroksibenzamit ile modifiye Amberlit XAD-4	Cu,Ni, Co, Pb	Off-line / Alevli AAS	1600-2000	0,39(Cu),0,42(Ni), 0,59(Co),1,10(Pb)	400(Cu),380(Ni) 360(Co),320(Pb)	(Islam, Ahmad ve Laskar, 2012)
B ₂ O ₃ / TiO ₂ nanokomposit	Cd	Off-line / Alevli AAS	250	1,44	50	(Kalfa, Yalçinkaya ve Türker, 2009)
N,N-bis(naftilidinimino) dietilentriamin ile modifiye klorometil polistiren	Cd	On-line / Alevli AAS	10	0,25	50	(Chamjangali,Farooji ve Bahramian, 2010)
2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4	Cu, Cd, Mn, Co , Pb	On-line / Alevli AAS	10	0,29 (Cu), 0,13 (Cd), 0,23 (Mn),0,58 (Co), 2,19 (Pb)	27,3 (Cu), 27,6 (Cd), 28,9 (Mn), 23,6(Co), 27,9(Pb)	Bu çalışma
8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4	Cu, Cd, Mn, Co, Ni, Pb	On-line / Alevli AAS	10	0,35 (Cu), 0,14 (Cd), 0,26 (Mn),0,70 (Co), 0,72 (Ni), 2,92 (Pb)	22,3 (Cu), 27,6 (Cd), 24,7 (Mn), 23,2 (Co), 20,2 (Ni), 24,1 (Pb)	Bu çalışma
6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4	Cu, Cd, Ni, Co, Pb	On-line / Alevli AAS	10	0,39 (Cu), 0,14 (Cd), 0,82(Ni), 0,88 (Co), 2,54 (Pb)	31,5(Cu),28,1 (Cd), 20,0(Ni), 23,7(Co), 30,3 (Pb)	Bu çalışma

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (alevli AAS) tekniği, çeşitli örneklerdeki eser element tayinlerinde kullanılan pratik, ucuz ve kesinliği iyi olan bir tekniktir. Ancak alevli AAS ile kompleks bir numunedeki bir elementin doğrudan belirlenmesi çoğu kez zordur, çünkü verilen bir analitik metodun duyarlığı ya da seçiciliği yetersizdir. Örneklerdeki eser element derişimlerinin yöntemin tayin sınırının altında veya girişim olması nedenlerinden dolayı tayin güçtür. Önderiştirme ve ayırma yöntemleri ile bu sorunlar ortadan kaldırılabılır. Önderiştirme işlemleri ile tayin edilecek eser element, büyük hacimli bir örnekten bağıl olarak oldukça küçük hacimli bir tayin çözeltisi içine alınır. Bu sırada girişim oluşturabilecek bileşenler ortamdan uzaklaştırılarak ayırma işlemleri de gerçekleştirilir. Bu yüzden birçok durumda analiti matriksten ayırarak seçiciliği arttırmak ve analiti zenginleştirerek tayin sınırını geliştirmek gereklidir.

Eser elementlerin önderiştirilmesi amacıyla kullanılan birçok yöntem vardır. Bu çalışmada kolon tekniğine dayalı katı faz ekstraksiyon tekniği kullanılarak kurşun, kadmiyum, nikel, bakır, mangan ve kobalt elementlerinin önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile on-line tayini için üç yeni yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemlerde katı faz olarak 2,6-piridindikarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 ve 6-(2-tiyol)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri kullanılmıştır. Bu reçinelerin her biri üç aşamada sentezlenmiştir. Önce Amberlite XAD-4 reçinesi nitrolanmış, ikinci aşamada nitrolanan reçine aminlenmiş ve son aşamada aminlenmiş olan reçineye şelatlaştırmacı ligand schiff bazı reaksiyonu ile kimyasal olarak bağlanmışdır. Geliştirilen yöntemlerin esasları, sulu fazda bulunan metal iyonlarının modifiye Amberlit XAD-4 reçinesi ile paketlenmiş mini kolonda tutunması, tutunan metal iyonlarının asit çözeltisi ile geri alınarak metal içeriklerinin alevli AAS ile on-line tayini temeline dayanmaktadır. Çalışmada, modifiye reçineler kullanılarak geliştirilen on-line akışa enjeksiyon yöntemleri öncelikle model çözeltiler kullanılarak örnek pH'sı, elüent konsantrasyonu, örnek ve elüent akış hızı gibi parametreler yönünden optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntemlerin optimize edilen koşullarda çalışılan elementler için gözlenebilir sınırları, tayin sınırları ve

zenginleştirme faktörleri belirlenmiş ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Bütün optimizasyon parametrelerinden ve analitik performans testlerinden sonra yöntemler çevresel numune olarak deniz suyu, dere suyu, çeşme suyu örneklerine ve bilinen miktarlarda analit eklenmiş su örneklerine uygulanmıştır. Çeşme suyu, dere suyu ve deniz suyu örnekleri için geri kazanım değerleri sırasıyla % 94,8 - % 105,8; % 91,7 - % 104 ve % 91,9 - % 107,7 arasında bulunmuştur. Elde edilen bu geri kazanım değerleri geliştirilen yöntemlerin su örneklerine uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Ayrıca yöntemlerin doğruluğu, çeşitli standart referans maddelerle (SLEW-3, SRLS-5, QCS-19, wheat flour NBS 1567a, rice flour unpolished high level of Cd NIES 10-c) test edilmiştir. Bulunan değerler ile sertifikalı değerler arasında anlamlı bir farkın olup olmadığı, t testi ile istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve sonuçlar arasında anlamlı bir farkın olmadığı bulunmuştur. Bu sonuçlar yöntemlerin doğruluğunun geçerli olduğunu göstermiştir. Ayrıca standart referans analiz sonuçlarına tek yönlü ANOVA testi uygulanarak 2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolin karboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridin karboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri kullanılarak geliştirilen yöntemler ile elde edilen sonuçlar arasında anlamlı bir farklılığın olup olmadığı istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve sonuçlar arasında % 95 güven seviyesi için anlamlı bir farklılık bulunmamıştır.

Çalışmada kullanılan her üç reçine de çalışma boyunca yaklaşık 250 defa değiştirilmeden kullanılmıştır. Reçinelerin tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olması önemli bir avantajdır. Sonuç olarak geliştirilen yöntemler kolay ve her laboratuvarında uygulanabilir niteliktedir. Ayrıca önerilen yöntemler, uygulama sırasında çevreye zararlı herhangi bir ürün oluşturmaması, düşük gözlenebilme sınırlarına ve yüksek zenginleştirme faktörlerine sahip olması, reçinelerin yüksek kararlılığı (asidik ve bazik ortamlara karşı dayanıklılığı), az elüent kullanımı, karmaşık ve pahalı cihaz gerektirmemesi, kirlenme riskinden uzak olması gibi önemli avantajlara sahiptir. Geliştirilen yöntemlerin çevresel su örneklerine uygulanabileceği ve rutin çalışmalarda eser metal analizleri ile ilgili çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Çalışmada, 2,6-piridindikarboksaldehit, 8-hidroksi-2-kinolinkarboksaldehit ve 6-(2-tiyo)-2-piridinkarboksaldehit ile modifiye Amberlit XAD-4 reçineleri kullanılarak geliştirilmiş olan önderiştirme yöntemleri indüktif eşleşmiş plazma

teknikleri (ICP-MS ya da ICP-OES) ile birleřtirilerek daha dűřűk gűzlenebilme sınırlarına ulařılabilir. Daha bűyűk űrnek hacimleri kullanarak da gűzlenebilme sınırları ve zenginleřtirme faktűrlerinde iyileřtirme saęlanabilir. Ancak bu iyileřtirme analiz sűresinin artmasına neden olur.

10. KAYNAKLAR

Akl, M. A. A., Kenawy, I. M. M. and Lasheen, R. R. (2004). Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems. *Microchemical Journal*, 78, 143–156.

Alan, M., Kara, D. and Fisher, A. (2007). Preconcentration of heavy metals and matrix elimination using silica gel chemically modified with 2,3-dihydroxybenzaldehyde. *Separation Science and Technology*, 42, 879–895.

Albayrak, A.S., Eroğlu, A., Kalaycı, Ő., Kayış, A. ve Öztürk, E. (2005). *SPSS uygulamalı çok deđiőkenli istatistik teknikleri*. Ankara: Asil Yayıncılık, 131-140.

Alcantara, T. L., Roldan, P. S., Castro, G. R., Moraes, F. V., Silva, F. A., Padilha, C. C. F., et al. (2004). Determination of cadmium in river water samples by flame AAS after on-line preconcentration in mini-column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. *Analytical Sciences*, 20, 1029-1032 .

Alves, V.N., Mosquetta, R., Coelho, N.M.M., Bianchin, J.N., Di Pietro Roux, K.C., Martendal, E., et al. (2010). Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS. *Talanta*, 80, 1133–1138.

Amais, R. S., Ribeiro, J. S., Segatelli, M. G., Yoshida, I. V. P., Luccas, P. O. and Tarley, C. R. T. (2007). Assessment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples. *Separation and Purification Technology*, 58, 122-128.

Anılan, B., Gedikbey, T. and Akar, S. T. (2010). Determination of copper in water samples after solid-phase extraction using dimethylglyoxime modified silica. *Clean – Soil, Air, Water*, 38, 344 – 352.

An-Na, T. and Yun-Fei, H. (2011). Determination of trace cadmium by flow injection on-line microcolumn preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry using human hair as a sorbent. *Instrumentation Science and Technology*, 39, 110–120.

Anthemidis, A.N. and Paschalidou, M. (2012). Unmodified multi-walled carbon nanotubes as sorbent material in flow injection on-line sorbent extraction preconcentration system for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Letters*, 45, 1098–1110.

Arce, L., Kuban, P., Rios, A., Valcarcel M. and Karlberg, B. (1999). On-line ion-exchange preconcentration in a flow injection system coupled to capillary electrophoresis for the direct determination of UV absorbing anions. *Anal. Chim. Acta.*, 390, 39-44.

Arpa, Ç. and Bektaş, S. (2006). Preconcentration and determination of lead, cadmium and nickel from water samples using a polyethylene glycol dye immobilized on poly(hydroxyethylmethacrylate) microspheres. *Analytical Sciences*, 22, 1025-1029.

Arsav, S. (2009). Şelat Yapıcı Polimer Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Krom Türlemesi ve FAAS ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.

Bae, S. Y., Southard G. L. and Murraray, G. M. (1999). Molecularly imprinted ion exchange resin for purification, preconcentration and determination of UO_2^{2+} by spectrophotometry and plasma spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 397, 173-181.

Bağ, H., Türker, A.R. and Lale, M. (1999). Determination of trace metals in geological samples by atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by aspergillus niger immobilized on sepiolite. *Analytical Sciences*, 15, 1251-1256.

Barbosa, A.F., Segatelli, M.G., Pereira, A.C., De Santana Santos, A., Kubota, L.T., Luccas, P.O., et al. (2007). Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 71, 1512–1519.

Baytak, S. and Türker, A.R. (2005). The use of agrobacterium tumefaciens immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III). *Talanta*, 65, 938-945.

Baytak, S. (2003). Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 kullanılarak katı faz özütleme tekniği ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Beaty, R.D. and Kerber, J.D. (1993). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*. Norwalk, CT, U.S.A: The Perkin-Elmer Corporation.

Büke, B., Divrikli, Ü., Soylak, M. and Elçi, L. (2009). On-line preconcentration of copper as its pyrocatechol violet complex on Chromosorb 105 for flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1298–1302.

Camel, V. (2003). Solid Phase Extraction of Trace Elements. *Spectrochim. Acta B*, 58, 1177-1233.

Cassella, R.J., Magalhaes, O.I.B., Couto, M.T., Limac, E.L.S., Neves, M.F.S. and Coutinho, F.M.B. (2005). Synthesis and application of a functionalized resin for flow injection/FAAS copper determination in waters. *Talanta*, 67, 121–128.

Chamjangali, M.A., Bagherian, G., Mokhlesian, A. and Bahramian, B. (2011). Synthesis and application of chloromethylated polystyrene modified with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone (PPDOT) as a new sorbent for the on-line preconcentration and determination of copper in water, soil, and food samples by FAAS. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1641– 1649.

Chamjangali, M.A., Kalvani, S. and Bahramian, B. (2011). Chemically modified polystyrene with a synthesized N_3O_2 schiff base as a new solid phase sorbent for on line preconcentration and determination of copper(II) in water samples by FAAS. *Eurasian J Anal Chem*, 6, 173-188.

Chamjangali, M. A., Farooji, S.T. and Bahramian, B. (2010). Application of chloromethylated polystyrene functionalized with N,N bis(naphthylideneimino)diethylenetriamine in an on-line preconcentration system for the determination of cadmium by FAAS. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 843–850.

Chang, X., Li, Z., Cui, Y., Zhu, X. And Zang, Z. (2008). Silica gel-immobilized-vanillin derivatives as selective solidphase extractants for determination of chromium (III) in environmental samples by ICP-OES. *Microchemical Journal*, 90, 71–76.

Chen, D., Hu, B. and Huang, C. (2009). Chitosan modified ordered mesoporous silica as micro-column packing materials for on-line flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination of trace heavy metals in environmental water samples. *Talanta*, 78, 491–497.

Costa, L. M., Ribeiro, E. S., Segatelli, M. G., Do Nascimento, D. R., de Oliveira, F. M. and Tarley, C. R. T. (2011). Adsorption studies of Cd(II) onto Al_2O_3/Nb_2O_5 mixed oxide dispersed on silica matrix and its on-line preconcentration and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 66, 329-337.

Cui, C., He, M. and Hu, B. (2011). Membrane solid phase microextraction with alumina hollow fiber on line coupled with ICP-OES for the determination of trace copper, manganese and nickel in environmental water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 379–385.

Çalışır, F. (2008). Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde Bazı Eser Elementlerin Tayin Öncesi Çeşitli Yöntemlerle Ayrılması ve Zenginleştirilmesi. *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Çekiç, S. D., Filik, H. and Apak, R. (2004). Use of an *o*-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions. *Analytica Chimica Acta*, 505, 15-24.

Çetin, T., Ülgen, A. and Tokalıoğlu, Ş. (2011). On-line solid phase extraction of copper in water samples with flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Clean – Soil, Air, Water*, 39, 244–249.

Da Silva, E.L., Budziak, D. and Carasek, E. (2004). Determination of trace metals in fuel alcohol by FAAS using Nb₂O₅–SiO₂ as sorbent material in a flow injection on-line preconcentration system. *Analytical Letters*, 37, 1909–1924.

Da Silva, E. L., Ganzarolli, E. M. and Carasek, E. (2004). Use of Nb₂O₅-SiO₂ in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS. *Talanta*, 62, 727-733.

Da Silva, E. L., Martins, A. O., Valentini, A., de Favere, V. T. and Carasek, E. (2004). Application of silica gel organofunctionalized with 3(1-imidazolyl)propyl in an on-line preconcentration system for the determination of copper by FAAS. *Talanta*, 64, 181–189.

De Oliveira, F. M., Somera, B. F., Corazza, M. Z., Yabe, M. J. S., Segatelli, M. G., Ribeiro, E. S., et al. (2011). Cellulose microfiber functionalized with N,N'-bis(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine as a solid sorbent for the fast preconcentration of Cd(II) in flow system analysis. *Talanta*, 85, 2417– 2424.

Dökmeçi, İ. (1988). *Toksikoloji*. İstanbul: Nobel Tıp Kitabevi.

Duran, C. (2000). Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Analizleri. Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.

Elçi, L., Arslan, Z. and Tyson, J. F. (2000). Flow injection solid phase extraction with Chromosorb 102: determination of lead in soil and waters by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 1109-1116.

Elçi, L., Soylak, M., Uzun, A., Büyüktapur, E. and Doğan, M. (2000). Determination of trace impurities in some nickel compounds by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction using Amberlite XAD-16 resin. *Fresen. J. Anal. Chem*, 308, 358-361.

Elçi, L., Işıldar, S. and Doğan, M. (1994). Spectrophotometric determination of gold and palladium in anodic slimes after chromatographic separation with Amberlite XAD-7 resin. *Anal. Sci.*, 293, 319-324.

Elçi, L., Soylak, M. and Doğan, M. (1992). Preconcentration of trace metals in river waters by the application of chelate adsorption on Amberlite XAD-4. *Fresenius J. Analytical Chemistry*, 340, 175-178.

Elçi, L. (1983). Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini. *Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

El-Shahawi, M.S., Bashammakh, A.S. and Bahaffi, S.O. (2007). Chemical speciation and recovery of gold(I, III) from wastewater and silver by liquid-liquid extraction with the ion-pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination. *Talanta*, 72(4), 1494-1499.

Escudero, L.A., Cerutti, S., Olsina, R.A., Salonia, J.A. and Gasquez, J.A. (2010). Factorial design optimization of experimental variables in the on-line separation/preconcentration of copper in water samples using solid phase extraction and ICP-OES determination. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 218-223.

Fang, Z. (1995). *Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry*. West Sussex., England: John Wiley & Sons Ltd.

Fang, Z. and Dong, L. (1992). Flow injection on-line coprecipitation preconcentration for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci.*, 7, 439-445.

Ferreira, S.L.C., Lemos, V.A., Santelli, R.E., Ganzarolli, E. and Curtius, A.J., (2001). An automated on-line flow system for the pre-concentration and determination of lead by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 68, 41- 46.

Filik, H. (2002). Metal ion preconcentration with Amberlite XAD-2 functionalized with 5-palmitoyl-8-hydroxyquinoline and its analytical applications. *Anal. Lett.*, 35, 881-894.

Fritz, J. S., Dumont P. J. and Schmidt, W. (1995). Methods and materials for solid-phase extraction. *J. Chromatogr.*, 691, 133-140.

Ghiasvand, A.R., Shadabi, S., Mohagheghzadeh, E. and Hashemi, P. (2005). Homogeneous liquid–liquid extraction method for the selective separation and preconcentration of ultra trace molybdenum. *Talanta*, 66(4), 912-916.

Goswami, A., Singh, A.K and Venkataramani, B. (2003). 8-hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta*, 60, 1141–1154.

Grag, B. S., Bist, J. S., Sharma, R. K. and Bhojak, N. (1996). Solid phase extraction of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk using 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone-immobilized silica gel. *Talanta*, 43, 2093-2099.

Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng, S. and Liu, J. (2004). Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry. *Talanta*, 62, 209–215.

Güley, M. ve Vural, N. (1978). *Toksikoloji*. Ankara: A.Ü., Eczacılık Fak.Yayımları.

Gündüz, T. (2003). *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*. Ankara: Gazi Kitabevi.

Gündüz, T. (1994). *Çevre Sorunları*. Ankara: Kağıtsan Ltd.Şti.

Hazer, O. (2003). Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.

Huang, C., Jiang, Z. and Hu, B. (2007). Mesoporous titanium dioxide as a novel solid-phase extraction material for flow injection micro-column preconcentration on-line coupled with ICP-OES determination of trace metals in environmental samples. *Talanta*, 73, 274–281.

Islam, A., Ahmad, A. and Laskar, M. A. (2012). Preparation, characterization of a novel chelating resin functionalized with *o*-hydroxybenzamide and its application for preconcentration of trace metal ions. *Clean – Soil, Air, Water*, 40, 54–65.

Işıldar, S. (1992). Altın ve Palladyumun Amberlit XAD-7 Reçinesinde Zenginleştirdikten Sonra Spektrofotometrik Tayinleri. Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.

İmamoğlu, M. and Aydın, A. O. (2005). Column solid phase extraction of gold, palladium and copper at trace levels on modified silica gel for their atomic absorption spectrometric determination. *Fresenius Environmental Bulletin*, 14, 940–946.

İmamoğlu, M. and Güneş, V. (2008). Column solid phase extraction of copper and nickel on triethylenetetramine bonded silica gel for their atomic absorption spectrometric determination. *Instrumentation Science & Technology*, 36, 105–116.

Jain, V. K., Sait, S. S., Shrivastav, P. and Agrawal, Y. K. (1997). Application of chelate forming resin Amberlite XAD-2-*o*-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration of copper(II), zinc(II) and lead(II). *Talanta*, 45, 397–404.

Kalfa, O.M., Yalçınkaya, Ö. and Türker, A.R. (2009). Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium. *J. Hazard. Mater.*, 166, 455–461.

Kara, D. and Fisher, A. (2012). Modified silica gels and their use for the preconcentration of trace elements. *Separation & Purification Reviews*, 41, 267–317.

Kara, D. (2011). The use of chelating solid phase materials in flow injection systems: a review. *Analytical Letters*, 44, 457–482.

Kara, D., Fisher, A. and Hill, S. J. (2006). Comparison of some newly synthesized chemically modified Amberlite XAD-4 resins for the preconcentration and determination of trace elements by flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Analyst*, 131, 1232-1240.

Kara, D., Fisher, A. and Hill, S.J. (2005). Preconcentration and determination of trace elements with 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4 by flow injection and atomic spectroscopy. *Analyst*, 130, 1518-1523.

Karadaş, C. and Kara, D. (2012). Chemometric approach to evaluate trace metal concentrations in some spices and herbs. *Food Chemistry*, 130, 196-202.

Karadaş, C., Kara, D. and Fisher, A. (2011). Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with off-line column preconcentration using 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4. *Analytica Chimica Acta*, 689, 184-189.

Karatepe, A. (2006). Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi. Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.

Karatepe, A.U., Soylak, M. and Elçi, L. (2002). Cobalt Determination in natural water and table salt samples by flame atomic absorption spectroscopy/on-line solid phase extraction combination. *Analytical Letters*, 35, 2363–2374.

Kendüzler, E. (2003). Bazı Eser Elementlerin Amborsorb 572 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Kumar, M., Rathore, D. P. S. and Singh, A. K. (2000). Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: Synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II). *Talanta*, 51, 1187-1196.

Lemos, V. A., Novaes, C. G., Lima, A. S. and Vieira, D. R. (2008). Flow injection preconcentration system using a new functionalized resin for determination of cadmium and nickel in tobacco samples. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 128–134.

Lemos, V. A., dos Passos, A. S., dos Santos Novaes, G., de Andrade Santana, D., de Carvalho, A. L. and da Silva, D. G. (2007). Determination of cobalt, copper and nickel in food samples after pre-concentration on a new pyrocatechol-functionalized polyurethane foam sorbent. *Reactive & Functional Polymers*, 67, 573–581.

Lemos, V.A., Da Silva, D.G., De Carvalho, A.L, De Andrade Santana, D., Dos Santos Novaes, G. and dos Passos A.S. (2006). Synthesis of Amberlite XAD-2-PC resin for preconcentration and determination of trace elements in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 84, 14–21.

Lemos, V.A., David, G.T. and Santos, L.N. (2006). Synthesis and application of XAD-2/Me-BTAP resin for on-line solid phase extraction and determination of trace metals in biological samples by FAAS. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, 697-704.

Lemos, V. A., Santos, L. N., Alves, A. P. O. and David, G. T. (2006). Chromotropic acid-functionalized polyurethane foam: A new sorbent for on-line preconcentration and determination of cobalt and nickel in lettuce samples. *J. Sep. Sci.*, 29, 1197 – 1204.

Lemos, V. A. and Baliza, P. X. (2005). Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper. *Talanta*, 67, 564–570.

Lemos, V.A., Nunes, L.S., Baliza, P.X., Santos, J.S., Yamaki, R.T. and de Jesus, A.A. (2004). On-line solid phase extraction system for cadmium preconcentration and determination by flame atomic absorption spectroscopy. *Can. J. Anal. Sci. Spectros.*, 49, 24–30.

Lemos, V. A., Baliza, P. X., Yamaki, R. T., Rocha, M. E. and Alves, A. P. O. (2003). Synthesis and application of a functionalized resin in on-line system for copper preconcentration and determination in foods by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 61, 675-682.

Liang, H. and Han, D. (2006). Multi-walled carbon nanotubes as sorbent for flow injection on-line microcolumn preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry for determination of cadmium and copper. *Anal. Lett.*, 39, 2285–2295.

Lima, G. F., Ohara, M. O., Clausen, D. N., Nascimento, D. R., Ribeiro, E. S., Segatelli, M. G., et al. (2012). Flow injection on-line minicolumn preconcentration and determination of trace copper ions using an alumina/ titanium oxide grafted silica matrix and FAAS. *Microchim Acta*, DOI 10.1007/s00604-012-0807-4.

Liu, Y., Guo, Y., Meng, S. and Chang, X. (2007). Online separation and preconcentration of trace heavy metals with 2,6-dihydroxyphenyl-diazoaminoazobenzene impregnated amberlite XAD-4. *Microchim Acta*, 158, 239–245.

Martins, A. O., Da Silva, E. L., Laranjeira, M. C. M. and de Favere, V. T. (2005). Application of chitosan functionalized with 8-hydroxyquinoline: Determination of lead by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta*, 150, 27–33.

Martins, A.M., Da Silva, E.L., Carasek, E., Laranjeira, M.C.M. and De Favere, V.T. (2004). Sulphoxine immobilized onto chitosan microspheres by spray drying: application for metal ions preconcentration by flow injection analysis. *Talanta*, 63, 397–403.

Martins, A. O., Da Silva, E. L., Carasek, E., Gonçalves, N. S., Laranjeira, M. C. M. and de Favere, V. T. (2004). Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ions on-line preconcentration system. *Analytica Chimica Acta*, 521, 157-162.

Metilda, P., Sanghamitra, K., Glaidis, J. M, Naidu, G. R. K. and Prasada Rao, T. (2005). Amberlite XAD-4 functionalized with succinic acid for the solid phase extractive preconcentration and separation of uranium(VI). *Talanta*, 65, 192-200.

Narin, I., Soylak, M., Kayakırlmaz, K., Elçi, L. and Doğan, M. (2003). Preparation of a chelating resin by immobilizing 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol on Amberlite XAD-16 and its application of solid phase extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Cr(III) in natural water samples. *Analytical Letters*, 36, 641–658.

Novic, M., Gucek, M., Tursic, J., Liu Y. and Avdavolic, N. (2001). Ion-exchange-based eluent-free preconcentration of some anions. *J. Chromatogr.*, 909, 289-296.

Novic, M. and Gucek, M. (2000). Ion exchange-based preconcentration for the determination of anions by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr.*, 868, 135-139.

Onat, R. (2011). Anoxybacillus sp.SO-B1 Bakterisi ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Reçinesi Kullanılarak ve Pb(II)'nin Biyosorpsiyonu, Önderiştirilmesi ve AAS ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.

Oral, E.V., Dolak, İ., Temel, H. and Ziyadanoğulları, B. (2011). Preconcentration and determination of copper and cadmium ions with 1,6-bis(2-carboxy aldehyde phenoxy)butane functionalized Amberlite XAD-16 by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 724-730.

Oymak, T. (2003). Silikajel-Dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.

Özçelik, G., İmamoğlu, M., Yıldız, S. Z. and Kara, D. (2012). Chemically modified silica gel with N-(2-aminoethyl)-salicylaldehyde for simultaneous solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) in waters. *Water Air Soil Pollut*, DOI 10.1007/s11270-012-1288-0.

Öztaş, S. (1994). Bazı Eser Elementlerin Kobalt Ditiyokarbamatla Birlikte Çöktürülerek Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri. Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.

Rao, P.T., Praveen R.S. and Daniel S. (2004). Styrene-divinyl benzene copolymers: Synthesis, characterization, and their role in inorganic trace analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 34, 177-193.

Ruzicka, J. and Hansen, E. H. (1981). *Flow injection analysis*. New York: Wiley.

Rykowska, I. and Wasiak, W. (2011). Chemically modified silica gel for selective solid-phase extraction and preconcentration of heavy metal ions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 91, 1466–1476.

Sanz-Medel, A. (1999). *Flow Analysis with Atomic Spectrometric Detectors*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 13-33.

Saxena, R. and Singh, A. K. (1997). Pyrocatechol violet immobilized Amberlite XAD-2: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical applications. *Analytica Chimica Acta*, 340, 285-290.

Sivrikaya, S., Altundağ, H., Zengin, M. and İmamoğlu, M. (2011). Separation, preconcentration, and recovery of Pd (II) ions using newly modified silica gel with bis(3-aminopropyl) amine. *Separation Science and Technology*, 46, 2032–2040.

Skoog, D.A, West, D.M, Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2004). *Analitik Kimya Temel İlkeler 1*. (Çev: E. Kılıç ve H. Yılmaz), Ankara, Bilim Yayıncılık, 154-166.

Skoog, D. A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. (1998). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*. (Çev: E. Kılıç, F. Köseoğlu ve H. Yılmaz), Ankara, Bilim Yayıncılık.

Soylak, M. and Ercan, Ö. (2009). Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater*, 168, 1527-1531.

Soylak, M., Elçi, L. and Doğan, M. (2001). Solid phase extraction of trace metal ions with Amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis. *J. Trace and Microprobe Techniques*, 19, 329-344.

SPSS 10 (1989–1999). Standard version. Release 10.0., Microsoft Corporation, Chicago, IL, USA.

Tarley, C.R.T., Ferreira, S.L.C. and Arruda, M.A.Z. (2004). Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal*, 77, 163– 175.

Teixeira, L. S. G., Bezerra, M. A., Lemos, V. A., Dos Santos, H. C., De Jesus, D. S. and Costa, A. C. S. (2005). Determination of copper, iron, nickel, and zinc in ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry using on-line preconcentration system. *Separation Science and Technology*, 40, 2555–2565.

Tewari, P. K. and Singh, A. K. (1999). Amberlite XAD-2 functionalized with chromotropic acid: synthesis of a new polymer matrix and its applications in metal ion enrichment for their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 124, 1847-1851.

Tokaloğlu, S., Oymak, T. and Kartal, S. (2004). Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel. *Anal. Chim. Acta*, 511, 255-260.

Tokaloğlu, S., Kartal, S. and Elçi, L. (2000). Speciation and determination of heavy metals in lake waters by atomic absorption spectrometry after sorption on Amberlite XAD-16 resin. *Anal. Sci.*, 16, 1169-1174.

Tokaloğlu, S., Kartal, S. and Elçi, L. (1994). Determination of copper, cadmium, lead and bismuth in high purity zinc metal samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration using Amberlite XAD-1180 resin. *Anal. Sci.*, 10, 779-782.

Tuzen, M., Soylak, M., Çıtak D., Ferreirac, H.S., Korn, M.G.A. and Bezerra, M. A. (2009). A preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1041–1045.

Tuzen, M., Saygi, K.O. and Soylak, M. (2008). Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 632–639.

Yıldız, Ö. (2011). Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirildikten Sonra Bazı Eser Elementlerin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Tokat.

Yıldız, A. ve Genç, Ö. (1993). *Enstrümental Analiz*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 181-203.

Yılmaz, V. (2006). Amberlit XAD-1180/TAN Şelat Yapıcı Reçinesi ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri.

Yu, H. M., Song, H. and Chen, M. L. (2011). Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 85, 625–630.

Zhao, X., Song, N., Jia, Q. and Zhou, W. (2009). Determination of Cu, Zn, Mn, and Pb by microcolumn packed with multiwalled carbon nanotubes on-line coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Microchim Acta*, 166, 329–335.

Zougagh, M., Rudner, P. C., de Torres, A. G. and Pavon, J. M .C. (2004). On-line preconcentration and determination of cobalt by DPTH-gel chelating microcolumn and flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal Bioanal Chem*, 378, 423–428.

Zucheng, J. and Schramel, P. (1992). Determination of trace amounts of molybdenum in water sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cobalt–dithiocarbamate coprecipitation. *Fresenius Journal of Anal. Chem.*, 343, 600–603.