

**T.C.**  
**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MEMBRAN FİLTASYON TEKNİĞİ İLE KURŞUNUN**  
**ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON**  
**SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİ**

**Emel EKİNCİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR**  
**OCAK 2016**

**T.C.**  
**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MEMBRAN FİLTASYON TEKNİĞİ İLE KURŞUNUN**  
**ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON**  
**SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİ**

**Emel EKİNCİ**

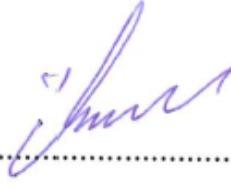
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**


**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER**

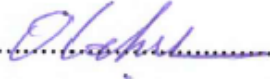
**KIRŞEHİR**  
**OCAK 2016**

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne**

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan.....  
Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

Üye.....  
Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

Danışman.....  
Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../01/2016

.....

Prof.Dr. Levent KULA  
Enstitü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki tüm bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Emel EKİNCİ

# MEMBRAN FİLTRASYON TEKNİĞİ İLE KURŞUNUN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Emel EKİNCİ

Ahi Evran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
2016

## ÖZET

Bu çalışmada, çeşitli çevresel örneklerdeki eser düzeydeki Kurşun(II)'nin Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (FAAS) ile nicel olarak tayin edilebilmesi için yeni bir ayırma-zenginleştirme tekniği uygulanmıştır. Şelatlaştırıcı madde 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR), analit çözeltisine ilave edilmek yerine membran filtrasyon düzeneğinde kullanılan süzgeç kağıdına emdirilmiştir. Model çözeltiler üzerinden ortam pH'sı, örnek hacmi, şelatlaştırıcı miktarı, çözelti süzme hızı, membran filtre yapısı ve geri alma çözeltisi gibi çeşitli etkiler incelenerek yeni membran filtrasyon tekniğiyle ayırma-zenginleştirme için en uygun koşullar belirlenmiştir. Ardından Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) kullanılarak optimum koşullarda nicel tayinler yapılmıştır. Uygulanan yöntemin verimliliği, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ile doğruluğu ve kesinliği de incelenmiştir. Söz konusu teknik doğal su örneklerine de uygulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler** : Ayırma-zenginleştirme, membran filtre, kurşun(II), eser element, FAAS

**Sayfa Adedi** : 55

**Tez Yöneticisi** : Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER

**ENRICHMENT OF LEAD BY MEMBRANE FILTRATION TECHNIQUE  
AND ITS DETERMINATION BY ATOMIC ABSORPTION  
SPECTROMETRY**

**(Master Thesis)**

**Emel EKİNCİ**

**Ahi Evran University  
Institute of Natural Science  
2016**

**ABSTRACT**

In this study, a new separation-enrichment technique has been applied for the quantitative determination of the lead(II) at trace levels in various environmental samples with Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). Chelating agent 4-(2-Pyridylazo) resorcinol (PAR) impregnated into the filter paper used for the membrane filtration apparatus, instead of being added to the analyte solution. The optimal conditions for separation-preconcentration procedure with the new membrane filtration technique has been determined by examining of the effects of various experimental parameters such as pH of solution, sample volume, amount of chelating agent, addition rate of the solution, structure of the membrane filter and the recovery solution by using model solutions. Then, quantitative determination is made under optimal conditions by using High Resolution Continuous Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR CS-FAAS). It was also investigated the efficiency, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), accuracy and precision for the applied method. The presented procedure was applied to natural water samples.

**Keywords** : Separation-preconcentration, membrane filtration, lead(II), trace element, FAAS

**Number of Pages** : 55

**Thesis Advisor** : Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER

## **TEŞEKKÜR**

Çalışma konumu belirleyen, çalıőmalarımnda yönlendirme ve yardımlarımı esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER'e teşekkür ederim.

“Membran Filtrasyon Tekniği İle Kurşunun Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini” baőtlıklı ve (PYO-FEN.4003.13.011) numaralı tez projemi olanaklar ölçüsünde destekleyen Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca; deneysel çalışmalarda yanımda olan, destek veren Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ'ye; emek ve desteklerini unutmayacağım öğretim görevlisi Çiğdem ER ÇALIŐKAN'a; hoőtgörülerini esirgemeyen Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri ve Araştırma Görevlilerine teşekkür ederim. Aileme de sabır ve destekleri için őükranlarımı sunarım.

**Emel EKİNCİ**

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

<b>ÖZET</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	v
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	vi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	ix
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	x
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	4
2.1. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ .....	4
2.1.1. Zenginleştirme ve Önemi .....	4
2.1.2. Zenginleştirme Yöntemleri .....	6
2.1.2.1. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi .....	6
2.1.2.2. Elektrolitik biriktirme yöntemi .....	6
2.1.2.3. İyon değiştirme yöntemi .....	7
2.1.2.4. Uçuculaştırma yöntemi .....	7
2.1.2.5. Birlikte çöktürme yöntemi .....	7
2.1.2.6. Katı faz özütleme (SPE) yöntemi .....	8
2.1.3. Katı Faz Özütleme Teknikleri .....	13
2.1.3.1. Çalkalama tekniği .....	13
2.1.3.2. Kolon tekniği .....	13
2.1.3.3. Membran filtrasyon tekniği .....	13
2.2. ESER ELEMENT ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER .....	17
2.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi .....	17
2.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi .....	19
2.2.2.1. Işık kaynağı .....	19
2.2.2.2. Atomlaştırıcı ve absorpsiyon ortamı .....	21
2.2.2.3. Monokromatör .....	22
2.2.2.4. Dedektör .....	23



2.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler .....	23
2.2.4. AAS'de Analitik Uygulamalar .....	25
2.2.4.1. Gözlenebilme sınırı .....	26
2.2.4.2. Tayin sınırı .....	26
2.2.4.3. Çalışma aralığı.....	27
2.2.4.4. Doğruluk ve kesinlik.....	27
2.3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	27
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>31</b>
3.1. MATERYAL .....	31
3.1.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler.....	31
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	32
3.2. YÖNTEM .....	33
3.2.1. Membran Filtre Hazırlanması .....	33
3.2.2. Model Çözeltilerle Zenginleştirme Koşullarının Belirlenmesi.....	34
3.2.2.1. pH etkisi .....	35
3.2.2.2. Örnek hacmi etkisi .....	36
3.2.2.3. Şelatlaştırıcı miktarı etkisi .....	36
3.2.2.4. Çözeltilerin membran filtreden geçme hızının etkisi .....	37
3.2.2.5. Geri kazanma çözeltisinin etkisi .....	37
3.2.3. Kalibrasyon Çalışmaları .....	38
3.2.4. Yöntemin Geçerliliği .....	39
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>40</b>
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>46</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>51</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>55</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
<b>Çizelge 3.1.</b> HR CS-FAAS ile kurşun(II) tayini için çalışma koşulları .....	38
<b>Çizelge 4.1.</b> Hazırlanan Membran Filtreler ve Verimlilikleri .....	40
<b>Çizelge 4.2.</b> Geri kazanma üzerine geri alma çözeltilerinin etkisi .....	45
<b>Çizelge 5.1.</b> Membran filtrasyonla Pb(II) tayininde en uygun değişkenler.....	48
<b>Çizelge 5.2.</b> Kurşun(II)'nin membran filtrasyonla zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değerleri .....	49
<b>Çizelge 5.3.</b> Yöntemin çeşitli su örneklerine standart eklenmesi suretiyle test edilmesi .....	49

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 2.1. Membran filtre yardımıyla eser elementlerin zenginleştirilmesi .....	14
Şekil 2.2. Atomik absorpsiyon spektrometrisi şeması .....	18
Şekil 3.1. Süzme düzeneği .....	32
Şekil 3.2. PAR monosodyum tuzu hidratının formülü.....	33
Şekil 3.3. PAR çözeltisinin süzgeç kağıdına emdirilmesi ve kurutulması .....	34
Şekil 3.4. Pb için kalibrasyon grafiği.....	39
Şekil 4.1. Kurşunun % Geri kazanma verimine pH'nın etkisi .....	41
Şekil 4.2. Kurşunun % Geri Kazanma verimine çözelti hacmi etkisi .....	42
Şekil 4.3. Kurşunun % Geri Kazanma verimine şelatlaştırıcı miktarı etkisi .....	43
Şekil 4.4. Kurşunun % Geri Kazanma verimine analit çözeltisinin membran filtreden geçme hızının etkisi .....	44

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>BSS</b>	: Bağlı standart sapma
<b>FAAS</b>	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>GSA</b>	: Gözleme sınırı altında
<b>HR CS-FAAS</b>	: Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
<b>LOD</b>	: Gözlenebilme sınırı
<b>LOQ</b>	: Tayin sınırı
<b>PAR</b>	: 4-(2-Pyridylazo)resorcinol
<b>SPE</b>	: Katı Faz Özütleme
<b>TSE</b>	: Türk Standartları Enstitüsü
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü
<b>pg</b>	: Pikogram
<b>µg</b>	: Mikrogram

## 1. GİRİŞ

Eser element analizi kimyanın en geniş araştırma yapılan, yöntem ve teknik geliştirme çalışmalarının büyük bir hızla devam ettiği alanlarından biridir. Endüstrileşme, teknolojik gelişmeler ve bunların kaçınılmaz sonucu olarak ortaya çıkan çevre sorunları eser element analizlerinin güvenilir şekilde yapılmasının önemini her geçen gün daha da artırmaktadır. Metalbilim, biyokimya, çevre bilimi, tıp, farmakoloji ve elektronik gibi çok önemli alanlarda gelişmeler açısından da eser element tayinlerinin yapılması büyük önem taşımaktadır. Endüstriyel üretim ve etkinlikler sonucunda çevreye yayılan eser elementlerin doğal çevreye ve canlılara yaptıkları olumsuz etkiler nedeniyle kontrol edilmeleri yaşamsal önemdedir. Bu nedenle, su, toprak ve havaya karışan eser elementlerin nicel analizi için çeşitli yöntemler ve teknikler geliştirilmektedir [1-3].

Teknolojinin henüz yeterince gelişmediği yıllarda ilk kez tayin edilemeyen düşük derişimli metal iyonlarını ifade için kullanılan eser element kavramı günümüzde genel olarak bir örnek içinde  $\mu\text{g/L}$  -  $\text{pg/L}$  derişim düzeyinde bulunan metaller için kullanılmaktadır. Eser element analizlerinde çeşitli sorunlarla karşılaşılır. Bunlar numune alınması, numunedeki analit derişiminin düşüklüğü ve analizde kullanılacak yöntem-aygıt ile ilgili sorunlardır. Her ne kadar günümüzde  $\mu\text{g/L}$  -  $\text{ng/L}$  derişim düzeyindeki eser elementlerin uygun analitik yöntemlerle yüksek doğruluk ve güvenilirlikle tayinleri yapılabilse de, bazı numunelerde doğrudan tayinleri çeşitli nedenlerle zordur veya mümkün değildir [4].

Söz konusu güçlükler nedeniyle, eser element tayinlerinin yapılabilmesi için ya uygun alet seçimi yapılması gerekir veya çoğu zaman olduğu gibi tayin öncesinde ayırma-zenginleştirme işlemlerine başvurulur. Tayin sınırı düştükçe doğrudan tayinde kullanılacak aletin fiyatı arttığı için çoğu zaman zenginleştirme işlemleri tercih edilir. Zenginleştirme ile daha basit, alete uygun bir matriks ve analit derişimi sağlanır; sonuçta daha doğru ve tekrarlanabilir tayinler yapılır [5].

Son yıllarda analitik amaçlı çok sayıda yeni tayin aleti ve teknikleri geliştirilmesi yanında [6,7], bileşimlerindeki eser elementlerin güvenilir bir şekilde tayini büyük önem taşıyan su, çevre ve gıda örneklerinin tayin öncesi ayırma ve zenginleştirilme sürecine tabi tutulmaları çalışmaları da yaygın olarak yapılmaktadır.

Söz konusu örneklerdeki eser ağır metaller doğal kayaç ve minerallerden kaynaklanacağı gibi, üretim tesisleri veya evsel atık gibi insan kaynaklı da olabilir. Kirlenme gaz veya parçacıklar halinde olur. Atmosferde birikmeleri bitkilere ve toprağa kolayca ulaşmalarını sağlar. Ağır metaller vücuda çeşitli yollarla girer. Bu elementlerin bazılarının vücuttaki eksiklikleri yaşamsal önemdedir; ancak vücutta derişiminin yüksek olması da olumsuzluklara yol açabilir. Yaşamsal olmayan ağır metal iyonlarının organizmadaki varlığı ise sağlığı kesinlikle olumsuz etkiler.

Otuz dolayında metalin insanlarda zehirleyici etki oluşturduğu bilinmektedir. Çalışmada nicel tayini düşünülen Pb(II) de bilinen en zehirli ağır metallere dendir. Metali de bileşikleri de oldukça zehirleyicidir. Kurşun oksitleri, karbonatları ve oksikarbonatlar başlıca zehirli bileşikleridir. Kurşun vücutta doğal olarak çok düşük düzeylerde bulunur; organizmada biyolojik işlevi bulunmamaktadır [8-11].

Kurşun (Pb) elementi, hava, su ve topraktan besinlere, bu suretle organizmaya girer. Sularda kurşun kirlenmesi daha azdır. Kurşun toprak ve bitkilerde eser oranda bulunur; topraktaki derişimi ortalama 15 ppm'dir. Doğal kurşun derişimi bitkinin toprağına ve atmosferine göre artabilir. Bitkinin aldığı kurşunun büyük bir kısmı köklerinde birikir; toprak üstü kısımlarında pek bulunmaz. Alınan kurşun topraktaki çözünebilir kurşun derişimi 0,05-5 mgL<sup>-1</sup> seviyesindedir. Kurşun bitkileri yiyen hayvanlara geçerek vücutlarında birikir.

Atmosferde kurşun olmadığı varsayılsa bile insan yiyecek-içeceklerden bir miktar kurşun alır. Havadaki kurşun derişimi yiyecek-içeceklerdekinden çok daha az olmasına karşın, solunum yoluyla alınan kurşunun vücuttaki miktarı sindirim yoluyla alınanlardan çok daha fazladır. Kan dolaşımına giren kurşunun büyük kısmı vücut iskeletinde birikir; çünkü Pb(II) 'nin bazı kimyasal özellikleri Ca(II) 'ninkine

benzerdir. İskeletteki kurşun da devamlı hareket halindedir. Kurşun, hemoglobinin önemli bir kısmı olan hemin sentezlenmesini önler ve kansızlığa sebep olur. Benzer şekilde böbrek enzimlerini de inhibe eder ve zehirlenmelere sebep olur. Kurşun zehirlenmesi hiper aktivite ve nörolojik hastalıklara sebep olur. Kandaki kurşun artışı çocuklarda IQ seviyesini düşürür. Pb için haftalık tolere edilebilir alım miktarı WHO tarafından  $0.025 \text{ mg kg}^{-1}$  vücut ağırlığı önerilmiştir. Ülkemizde içme suları için en yüksek Pb derişimi ise TSE 266 ile  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  olarak belirlenmiştir [ 12-14].

Bu tez çalışmasının temel amacı çeşitli çevresel örneklerdeki çok düşük derişimdeki eser Pb(II) iyonlarının FAAS ile nicel olarak tayin edilebilmesi için öncesinde yeni bir membran filtrasyon tekniğı kullanılarak ayırma-zenginleştirme işlemleri gerçekleştirilmesidir. Çalışmada; şelatlaştırıcı madde olarak seçilen 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR) membran filtrasyon düzeneğinde kullanılan süzgeç kağıdına emdirilmiştir. Sonra model çözeltiler vasıtasıyla pH, örnek hacmi, ligand miktarı, çözelti ilave hızı, membran filtre yapısı ve geri alma çözeltisi gibi çeşitli etkiler incelenerek yeni filtrasyon tekniğinin uygulanabileceğı en uygun koşullar belirlenmiştir. Ardından Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrİsi (HR CS-FAAS) kullanılarak belirlenen en uygun koşullarda Pb(II) tayinleri yapılmıştır. Uygulanan tekniğın verimliliğı, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ile doğruluğı ve kesinliğı de incelenmiştir. Söz konusu teknik doğal su örneklerine de uygulanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

#### 2.1.1. Zenginleştirme ve Önemi

Eser element analizlerinde çeşitli sorunlarla karşılaşılır. Bunlar numune alımı, numunedeki analit derişiminin düşüklüğü ve analizde kullanılacak yöntem-aygıt ile ilgili sorunlardır. Günümüzde mgL<sup>-1</sup> - pgL düzeyinde eser elementlerin gelişmiş analitik yöntemlerle yüksek doğruluk ve güvenilirlikle tayinlerinin yapılabilmesine karşın bazı ortamlarda doğrudan tayinleri çeşitli nedenlerle zordur veya mümkün olmaz. Numune miktarı yetersizliği; analitin büyük miktar bir numuneden ayrılması gerekmesi; analit derişiminin ölçüm aletinin gözlenebilme sınırında olmaması; numune matrisinin uygun olmaması; numunenin fiziksel-kimyasal açıdan uygun olmaması; kalibrasyon için uygun standart bulunmaması doğrudan tayini zor veya imkansız kılan sebeplerden bazılarıdır [4, 15-18].

Eser element tayinlerinin yapılabilmesi için çoğu zaman öncesinde ayırma ve zenginleştirmeye başvurulur. Zenginleştirme, analitin derişiminin yükseltilerek tayin edilebilecek düzeye çıkarılması için uygulanan süreçtir. Büyük hacimdeki numuneye zenginleştirme işlemleri uygulanarak analitin daha küçük bir son hacimde toplanması sağlanır. Böylece, analitin derişimi yükseltilmiş, gözlenebilme sınırı düşürülmüş ve aynı zamanda analit tayinde bozucu etki yapan ortam bileşenlerinden uzaklaştırılmış olur; yani bir ayırma işlemi de yapılmış olur. Daha uygun bir matris ve yüksek analit derişimi sonuçta kalibrasyon standartlarının hazırlanması kolaylığı; yöntemin duyarlılığı, sonuçların doğruluğu ve tekrarlanabilirliğinin artması anlamına gelir.

Eser element zenginleştirmede önemli iki ölçüt; Geri Kazanma Verimi (**R**) ve Zenginleştirme Faktörü (**F**) dür.

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



Eşitlikte  $Q_0$  ve  $Q$  sırasıyla zenginleştirme öncesi ve sonrası eser element miktarıdır. Uygulamada verimin %95'ten büyük olması istenir, ancak tekrarlanabilirliğin iyi olması durumunda %90'dan büyük verimler güvenilerek kullanılabilir [4].

Analit (T) ve Matris (M) olmak üzere,  $Q_T^\circ$  ve  $Q_M^\circ$  zenginleştirme öncesi miktarlar;  $Q_T$  ve  $Q_M$  zenginleştirme sonrası miktarlar alınırsa Zenginleştirme Faktörü (F) aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_T^\circ/Q_M^\circ} \quad (2.2)$$

Zenginleştirme faktörü, kullanılan tayin teknikleri yanında, eser elementin derişimine de bağlıdır. Bazı tekniklerle  $10^5$ 'den büyük zenginleştirme faktörü sağlanabilir. Çoğu inorganik eser element analizlerinde  $10^2$ - $10^4$ 'lük zenginleştirme faktörü yeterli sayılır.

Zenginleştirme işlemlerinde alınacak örnek miktarı kullanılan tayin tekniğinin gözlenebilir sınıra ve eser elementlerin derişimine bağlıdır. Genellikle ppb ve daha düşük düzeydeki eser elementlerin zenginleştirilmesinde katı örneklerin 0.1-10 g'lık, sıvı örneklerin 10-100 mL'lik miktarları için alınır.  $\mu\text{g g}^{-1}$  veya  $\text{ng g}^{-1}$  düzeyinin altındaki eser elementler için bazen daha fazla örnek miktarı alınır.

Kuramsal olarak sonsuz derecede düşük derişimlerde eser elementlerin zenginleştirilmesi de mümkündür. Ancak zenginleştirmenin özellikle çok düşük derişimlerdeki eser elementlere uygulanmasında bazı sınırlamalarla karşılaşılır. Süreçte analiz edilecek numuneye kaplar, reaktifler, aletler ve laboratuvar ortamından analit içeren yabancı maddeler girmesi ile oluşan kirlenme bunlardan biridir. Numune miktarı da örnekleme ve işlem güçlükleri nedeniyle sınırlayıcı bir etkidir. Zenginleştirme sürecinde çeşitli nedenlerle analit kayıpları diğer bir kısıtlayıcı etkidir. Analiz sürecinde işlem basamakları az ve hızlı olmalıdır, ancak zenginleştirme amaçlı işlemler işlem sayı ve süresini artırmaktadır.

### 2.1.2. Zenginleştirme Yöntemleri [4, 19-21]

Günümüzde gelişmelere bağlı olarak çeşitli alanlarda çok düşük düzeydeki eser elementlerin tayin edilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Kullanılabilecek bazı aletsel yöntemlerin maliyetleri dolayısıyla yaygın kullanılamamaları yanında matris etkisi dolayısıyla mevcut bazı aletlerin yetersizlikleri analiz öncesi zenginleştirme ve ayırma yöntemlerinin önemini artırmaktadır. Bu amaçla gelişmiş analiz aletleriyle kombine edilebilen, kesikli-kesiksiz bir çok eser element zenginleştirme yöntemi geliştirilmiş veya modifiye edilmiştir. Aşağıda bu yöntemlerden kısaca söz edilmiştir.

#### 2.1.2.1. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi

Sıvı-sıvı özütleme yöntemi; eser element zenginleştirmesinde yaygın kullanılır. Yöntem birbiriyle karışmayan iki fazın kullanımına dayanır. Yöntem ana bileşenin organik faza alınması, eser elementlerin sulu fazda kalması veya eser elementlerin şelatları-değişik kompleksleri halinde organik faza alınması şeklinde uygulanabilir. Şelatları halinde organik faza çekilen eser elementlerin analiz edilmeden önce yeniden sulu faza alınmaları gerekir. Yöntemin seçiciliği pH, ligand, çözücü türü ve sıcaklık değişkenleriyle sağlanır.

#### 2.1.2.2. Elektrolitik biriktirme yöntemi

Elektrolitik biriktirme yöntemi; numune çözeltisindeki eser metallerin uygun koşullarda katı bir çalışma elektrodu üzerinde elektroliz yoluyla toplanması; daha sonra küçük bir hacim içine sıyrılması şeklinde uygulanır. Bu işlem anodik sıyırma veya fiziksel-kimyasal işlemlerle çözümlenir. Çalışma elektrodu olarak Pt, Pt alaşımları ve karbon çubuk kullanılır. Anodik sıyırma işleminde elektrot uygun hacimdeki bir elektrolit çözeltisine daldırılır; elementin biriktirildiği elektrot anot olarak bağlanır.

### 2.1.2.3. İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme yöntemi; çözeltilerdeki iyonların temas ettikleri katı maddenin yapısındaki aynı yüklü iyonlarla yer değiştirmesi esasına dayanır. Numune çözeltilisi iyon değiştiriciden geçirilirken yalnızca analit iyonlarının tutunması sağlanırsa seçimli bir ayırma olur. İyon değiştiricide tutunan eser elementler daha küçük hacimli ikinci bir faza alınarak zenginleştirme gerçekleştirilir. Teknikte iyon değiştiricinin analit için seçimlilik göstermesi, kapasite yüksekliği, hızlı iyon değiştirme ve dengeye ulaşma, tersinirlik ve inertlik istenen özelliklerdir.

### 2.1.2.4. Uçuculaştırma yöntemi

Uçuculaştırma yöntemi; matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması ile ilgilidir. Metallerin uçuculaştırmayla zenginleştirilmesi inorganik eser analizde yaygın değildir.

### 2.1.2.5. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi özellikle derişimi doğrudan çöktürme için çok düşük olan veya işlem için miktarı çok az olan eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde geniş uygulama alanı bulmuştur. Belirli koşullarda bir sıvı fazda gerçekte çözünebilen bileşikler, oluşturulan büyük yüzeyli çökeltiyle birlikte safsızlık şeklinde çöktürülür. Çözelti birlikte çöken türler yönünden doymuş değildir. Çöktürme yoluyla ayırmalarda çok saf çökelti istenirse birlikte çökme suretiyle diğer elementlerce kirlenme istenmez. Bir çözeltilerdeki eser elementler taşıyıcı (toplayıcı) denen inorganik veya organik çöktürücüler kullanılarak birlikte çöktürülür. İnorganik çöktürücülerle birlikte çöktürme genellikle metal hidroksitler ve sülfürler gibi geniş yüzey alanlı kolloidal çökelti yoluyla gerçekleştirilir. Organik toplayıcılar çoğunlukla sulu çözeltilerde zor çözünen ve tayin edilecek metal iyonlarıyla kompleksler oluşturan kompleksleştiricilerdir. Birlikte çöktürme için eser element içeren örnek çözeltilisine, yeterli miktarda, çökelti oluşmasını sağlayacak taşıyıcı reaktif ilave edilmesi gerekir. Taşıyıcı çökelti oluşumu sırasında çözeltilerdeki

eser elementler karışık kristal oluşumu, yüzey adsorpsiyonu, hapsolme ve mekanik sürüklenme gibi mekanizmalara göre birlikte çökerler. Çökeltme için en uygun koşullar belirlenir; oluşan çökelti çeşitli yollarla ayrılıp, uygun bir çözücünün daha küçük son hacminde çözülüp, uygun bir analiz tekniği kullanılarak eser element tayini gerçekleştirilir. Böylece eser elementlerin hem ortam bileşenlerinden ayrılması, hem de derişimlerinin artırılması sağlanır [15, 20, 21 ].

#### 2.1.2.6. Katı faz özütleme (SPE) yöntemi [15-21]

Katı faz özütleme (SPE) yöntemi; sulu fazdaki analitin katı faz üzerinde tutunması ve sonra uygun bir geri kazanma çözeltisiyle hızlı bir şekilde alınması esasına dayanır. Katı fazda tutunma mekanizması, fazın kimyasal yapısına bağlıdır. Katı faz maddeleri olarak genelde iyon değiştiriciler, şelat yapıcılar ve adsorbanlar kullanılır. Geri kazanma çözeltisi olarak çok küçük miktarlarda organik çözücüler veya bir asit çözeltisi kullanılabilir. Yüksek zenginleştirme faktörü sağlaması, ucuzluğu ve basitliği, büyük numune hacimleri ile çalışılabilmesi, sıvı-sıvı özütlemeye göre daha az çözücü kullanılması, daha az zaman alması, çok farklı özellikte katı faz (adsorban, iyon değiştirici, şelatlayıcı, özel membranlar) kullanımı olanağı vermesi nedeniyle eser element zenginleştirilmesinde SPE yaygın kullanılır.

SPE, katı faz numune çözeltisiyle karıştırılarak çalkalama tekniği; bir kolona yerleştirilip içinden numune çözeltisi geçirilerek kolon tekniği veya bir filtre üzerine yerleştirilip numune çözeltisi geçirilerek membran filtre tekniği şeklinde uygulanabilir.

**İyon değiştiriciler**, genellikle birleşik karşıt iyonlarla yer değiştirebilen katyonik veya anyonik fonksiyonel gruplar içerir. Kuvvetli uçlar sülfonik asit grupları ve kuaterner aminler, zayıf uçlar karboksilik asit grupları veya primer, sekonder veya tersiyer aminlerdir. Bu gruplar, silika jel veya polimerlere kimyasal olarak bağlanır. İyon değiştiriciler üzerinde tutunma mekanizması, iyonun reçine üzerinde dağılma oranına, kompleksin çözeltideki kararlılık sabitine, değişim kinetiğine ve diğer yarışan iyonların ortamda bulunmasına bağlıdır. İyon değiştirici kapasitesi birim kütlesi başına düşen fonksiyonel aktif grupların sayısıyla karakterize

edilir. İyon değiştiricilerle hidratlanmış iyonlar, yüklü kompleksler ve labil ligandlar ile oluşan kompleksler geri kazanılabilir; ancak büyük iyonlara seçicilikleri az olduğundan ayırma-zenginleştirme işlemlerinde fazla kullanılmazlar.

**Şelat yapıcılar**, eser elementlerle şelat oluşturan farklı fonksiyonel gruplara sahiptir. Şelat bileşikleri, metal iyonları ile en az iki fonksiyonel gruba sahip organik bileşikler arasında oluşur. Bu gruplardan, aminler, azo grupları, amitler ve nitriller; oksijen içeren hidroksil, fenol, eter ve karboksil grupları; kükürt içeren tiyoller, tiyokarbamatlar ve tiyoeterler yaygın kullanılanlarıdır. Ligandın içerdiği fonksiyonel gruplar eser elementlere karşı seçicilik hakkında da bilgi verir. Bu tür organik bileşikler metal iyonu ile beşli veya altılı halka yapısında birleşebilirler.

Şelatlaştırıcı reaktif ile oluşan kompleks nötr veya yüklü olabilir. Şelatlardaki fonksiyonel gruplar asidik veya bazik olabilir. Asidik gruplar metal ile kovalent bağ oluşturur. Koordinatif gruplar koordinatif bağ oluşturur. Çünkü bağ için gerekli bir elektron çiftine sahiptirler. Şelatlaştırıcı reaktifler metal iyonlarının çöktürülmesi, özütlenmesi veya iyonik maskelenmesi amacıyla kullanılabilirler. Metal şelatlar ve koordinasyon bileşikleri nicel tayinleri öncesi ayırma-zenginleştirilmesi süreçlerinde oluşan eser metallerin özütlenmesi ve uygun çözücülerle geri kazanılabilir türleridir. Çoğu şelatlar renkli olduğundan fotometrik yöntemlerle tayinleri ve organik reaktiflerde çözünebildiklerinden özütleme yöntemlerinin uygulanması mümkündür.

Bir metal iyonunun şelata bağlanması; iyonu yapısı, yükü ve çapına; ligandaki elektron verici grupların yapısına; elektron verici veya fonksiyonel grupların bağlanmasını aktive eden ve metal özütlemesini sağlayan tamponlama koşullarına; katı fazın yapısına bağlıdır.

Koordinasyon bileşikleri, metal ile kompleksleştirici reaktif arasında en az bir koordinatif bağın oluştuğu bileşiklerdir. Koordinatif bağ, elektron ihtiyacı olan, boş orbitale sahip metal iyonu ve bağın oluşabilmesi için gerekli iki elektronu sağlayan bir ligand arasında oluşur. Bu bağlarda iki elektron bir atom tarafından sağlanır; metal iyonu Lewis asiti, ligand ise Lewis bazıdır. Kompleksin oluşumunda metal

iyonu soy gaz kararlılığına ulaşmaya çalışır. Bir metal iyonu ile ligand arasında oluşan bağların sayısı koordinasyon sayısı olarak adlandırılır.

Metalin oluşturduğu koordinasyon sayısı katyonun elektronik yapısına ve merkez atom ile ligand arasındaki bağlanmanın doğasına bağlıdır. Bazı metaller için M – S bağları genelde M – O bağlarından daha kuvvetlidir; S içeren reaktiflerle oluşan kompleksteki metal iyonları düşük koordinasyon sayısına sahiptir. Çünkü onların özütlenmesi organik faz bileşiminden bağımsızdır. O, O ve O, N ligandları ile oluşan komplekslerde koordinasyon sayısının yüksek olması beklenir.

Şelat yapıcı katı faz maddeler doğal olabileceği gibi yapay olarak da hazırlanabilir. Bu amaçla; şelat yapıcı fonksiyonel grup içeren yeni bir polimerik reçine sentezlenebilir; mevcut bir polimere fonksiyonel gruplar bağlanabilir; şelat yapıcı ligand içeren bir çözelti katı faza emdirilerek fiziksel olarak fonksiyonel gruplar adsorban reçineye bağlanabilir.

**Adsorbanlar**, fonksiyonel gruplarına, polimer esaslı olmalarına, çapraz bağ sayısına, parçacık boyutuna ve gözenekliliğine bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Binden çok polistiren-divinil benzen ve akrilik esaslı ticari reçine vardır. Amberlit XAD reçineleri bunlardan bazılarıdır. Bu reçineler ortama bağlı olarak geniş yüzeyleri dolayısıyla çok farklı türleri adsorbe ederler. Metal iyonlarıyla organik bileşiklerin oluşturduğu şelatlar adsorban reçineler üzerinde tutularak ayırma-zenginleştirme yapılabilir. 8-hidroksikinolin, prolidinditiyokarbamat, dietilditiyokarbamat, 1,10-fenantrolin gibi şelatlaştırıcılar birçok metal iyonuyla şelat oluşturur ve adsorbe olur. Eser metal iyonlarının oluşturduğu şelatlar adsorban üzerinde genellikle ya van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşimle tutunur. Hidrofobik etkileşim, katı fazın yüksek derecede apolar olması durumunda gerçekleşir.

Polimerik esaslı katı fazlar, özellikle stiren-divinilbenzen kopolimerleri yaygın kullanılır. Polar olmayan bir adsorban kullanılması gerekiyorsa adsorbana iyon-çifti reaktifi ilave edilebilir. Bu reaktifler, alifatik hidrokarbon zinciri gibi polar olmayan kısımlar içerir. En sık kullanılan iyon-çifti reaktifleri, kuaterner amonyum

tuzları ve sodyumdodesilsülfattır. Burada polar olmayan kısım, polar olmayan adsorbanla etkileşim yapar ve ortamda bulunan iyonik türlerle iyon-çifti oluşturur.

Katı faz adsorbanlar hidrofobik veya polar olabilir. Hidrofobik karakterli katı fazların iyonik şekildeki metalleri tutabilmesi için hidrofobik özellikte kompleks oluşturmaları gerekir. Bu işlem, uygun bir reaktifin örneğe ilave edilmesiyle veya reaktifin hidrofobik özellikteki katı faza immobilize edilmesiyle yapılır. Metalik türlerin etkin şekilde katı faz üzerinde tutunması için adsorbanın yapısı ve özellikleri önemlidir. Katı faz özütlemesinin seçimindeki önemli parametreler; geniş bir pH aralığında çok sayıda analitin seçimli olarak özütlenmesi; nicel adsorpsiyon ve desorpsiyon; kinetik açıdan hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları; rejenere edilebilirlik; yüksek tutunma kapasitesi; mekaniksel-kimyasal kararlılıktır.

Adsorbanlar organik esaslılar ve (doğal ve sentetik polimerler) ve inorganik esaslılar (silika jel, SiO<sub>2</sub>, alümina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve diğer oksit türleri) olmak üzere iki ana grupta toplanır. İnorganik esaslı adsorbanlar arasında en tipik olanı silikajeldir. Silika jel esaslı adsorbanlar, farklı koşullarda mekanik, termal ve kimyasal olarak kararlılık gösterir; ayrıca şelat yapıcı maddeler silika jele kararlı bir şekilde bağlanabilir. Silikajelin yüzeyinde, zayıf iyon değiştirici olan silan grupları da bulunur. Tutunmanın nicel olması için örnek pH'sı bazık olmalıdır. Silikajelin yüzeyi kimyasal immobilizasyon ve fiziksel adsorpsiyon yoluyla özel organik bileşiklerle yüklenir. Kimyasal immobilizasyonda silika jel yüzeyindeki gruplarla organik bileşikler arasında kimyasal bağ oluşur; fiziksel adsorpsiyonda organik bileşik doğrudan silikajel yüzeyindeki silan gruplarına adsorbe olur. İşlem reaktif silikajel dolgulu kolondan geçirilerek veya adsorban reaktif çözeltisinde bekletilerek olur.

Organik esaslı adsorbanlar polimerik olan ve olmayanlar şeklinde ayrılabilir. Polimerik olanlar, tüm pH aralıklarında kullanılmaları nedeniyle silika jele göre eser element tayinlerinde daha çok kullanılır. 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 fizikokimyasal parametrelere bağlıdır. Bazı katı faz organik esaslı adsorbanlar aşağıda özetlenmiştir.

Aktif karbon; yüzey alanı ve gözenek yapısına bağlı olarak değişik formlarda bulunur. Bitki kömürlerinden hazırlanan granüler aktif karbonlar eser element zenginleştirilmesinde yaygın kullanılır. Bir çok eser metal, kompleksleştirici bir reaktifin varlığında aktif karbon üzerinde tutunmaktadır. Aktif karbon kullanılarak yapılan zenginleştirmede şelatları hazırlanan eser element bir aktif karbonla ince bir tabaka halinde hazırlanmış bir filtreden geçirilir veya aktif karbon örnek çözeltisi ve şelat yapıcı reaktif birlikte çalkalanır; karışım bir süzgeç kağıdından süzülür. İki uygulamada da şelatları halinde aktif karbona yüklenen eser elementler ya bir katı faz analizine uygun alet yardımıyla tayin edilir veya derişik asitlerle aktif karbondan eser elementler çözelti fazına geçirilerek tayin edilir.

Polistiren-divinilbenzen esaslı adsorbanlar; iyon değiştirmesi olmayan, hidrofobik karakterli reçinelerdir. Bunlarda hem hidrofobik etkileşim hem de aromatik analitlerde  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi vardır. Amberlit XAD serisi bu türdendir. Bu adsorbanlarda hidrofobik karakterlerinden dolayı eser elementlerin tutunması için örnek çözeltisine ligand ilavesi gerekir. İnorganik ligandlar da kullanılmasına karşın APDC, 8-hidroksikinolin ve difenilkarbazit gibi organik ligandlar tercih edilir.

Poliakrilat polimerleri; geniş bir kullanım alanına sahip stiren veya metakrilat esaslı kopolimerleri, poliüretan köpükleri, poliklorotrifloretilen reçineleri kapsar. Yaygın kullanılan Chromosorb-105 reçinesi bir polimetilmetakrilat reçinesi; Amberlit XAD-7 ve XAD-8 ise hidrofilik özellik gösteren metil metakrilat bağlı kopolimerlerdir. Bunlar polar çözeltiler için daha yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir. Metal şelatlarının tutulmasında bu reçineler yaygın kullanılmaktadır.

Poliüretan polimerler; çeşitli eser elementlerin adsorpsiyonundaki kapasiteleri dolayısıyla katı faz özütlemesinde kullanılır. Eser elementlerin etkin bir şekilde tutunmasında dimetilglioksim (DMG), dietilditiyokarbamat (DDTC) ve heksametilen



ditiyokarbamat (HMDC) kaplı poliüretan köpükler kullanılır. Şelat yapıcı reaktif doğrudan örneğe eklenir, oluşan metal şelatları poliüretan köpük üzerinde tutunabilir.

### 2.1.3. Katı Faz Özütleme Teknikleri [17, 18]

Katı faz özütleme örneğe ve amaca bağlı olarak üç ayrı şekilde uygulanır. Bunlar çalkalama tekniği, kolon tekniği ve süzme (membran) tekniğidir.

#### 2.1.3.1. Çalkalama tekniği

Bu teknik, analiti içeren örnek çözeltisine katı faz maddesinin eklenerek mekanik veya ultrasonik olarak karıştırılması şeklinde uygulanır. Dağılma dengesi oluşumu için beklenir; katı faz süzülerek veya dekantasyon işlemiyle çözeltilerden ayrılır. Süzme işleminden sonra katıda tutunan analitler ya doğrudan veya uygun çözeltiler kullanılarak çözeltilere alınmak suretiyle tayin edilir. Bu tekniğin kullanılabilmesi için analitin dağılma katsayısının çok büyük olması gerekir.

#### 2.1.3.2. Kolon tekniği

Kolon tekniği, en yaygın kullanılanıdır. Genellikle eser element zenginleştirmesinde musluklu mini kolonlar kullanılır. Adsorban kolona konur; kolondan örnek çözeltisi geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanır. Tutunan eser elementler uygun çözeltiler kullanılarak alınır. Örnek çözeltisi kolondan geçirilmeden önce örnek çözücüsüne benzer özellikte bir çözeltilerden gerekli miktarda geçirilerek kolon şartlandırılır. Örnek çözeltisi kolondan geçirildikten sonra, katı faz üzerinde tutunan matriks bileşenlerini uzaklaştırmak için zayıf bir çözücü geçirilir. Son olarak küçük hacimde bir çözelti ile analit alınır.

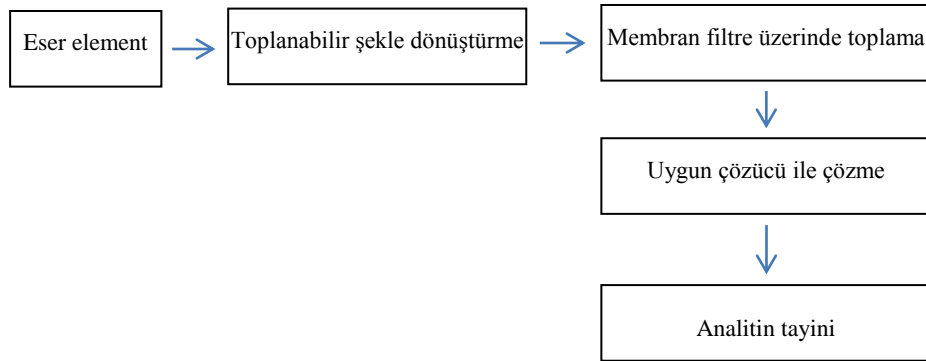
#### 2.1.3.3. Membran filtrasyon tekniği

**Uygulanması:** Bu teknik analiti içeren çözeltinin geçirgen bir disk içinden süzülmesi şeklinde uygulanır. Eser element tutucu disk olarak iyon değiştirici

özellikte süzgeç kağıtları veya membranlar; adsorban olarak gözenekli cam, porselenler, polimerik maddeler veya ince partiküllü bir katı faz tabakası kullanılır. Diskler farklı çaplarda olabilir; en sık kullanılanı 45 mm çaplı olanlardır.

Membran filtre kavramı gözenek çapı 0,1-5 µm olan mikro gözenekli filtreler için kullanılır. Kalınlıkları farklı, nötr veya yüklü, yapay veya doğal malzemelerden üretilmiş olabilir. Kalınlıkları 150 µm kadardır; %80 gözenekliliğe sahiptir. Gözenekleri vasıtasıyla birim alanda yüksek sıvı-gaz akışı sağlarlar. Adsorpsiyon için geniş bir yüzey alanına sahiptirler. Gerilmeye dayanıklı membran filtrelerden selülozik esaslılar 130°C, naylon esaslılar 180°C sıcaklığa kadar dayanıklıdır.

Çoğu analitik çalışmalarda zenginleştirme amacıyla membran filtreler kullanılır. Eser elementler çözünebilir özellikte filtreler üzerinde toplanıp, filtrenin az miktarda uygun bir çözücü ile çözülmesiyle zenginleştirilir ve bir çözelti analiz tekniğiyle tayin edilir. Filtre üzerinde zenginleştirilme sonrası eser elementler doğrudan katı faz tayinine uygun aletlerle de tayin edilebilir. Analitler, filtre üzerinde kuvvetli şekilde tutulursa zenginleştirme faktörü 100'den büyük olabilir. Klasik membran filtre ile zenginleştirme sürecinin akış şeması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Membran filtre yardımıyla eser elementlerin zenginleştirilmesi

Filtreler süzme yanında adsorban olarak da kullanılır. Adsorplanacak elementin nötr hidrofobik türlere dönüştürülmesi gerekir. İyonik türler filtre üzerinde zayıf tutulurlar, ancak hidrofobik grup içeren karşı iyonlar eklenerek toplanabilirler. Membran filtreler, küçük ancak belirli iyon değişirme uçlarına sahiptir; karşı iyonun bir kısmı iyon değişme mekanizmasına göre tutulur. Karşı iyon yeterince hidrofobik olmazsa, filtrede adsorbsiyon zayıf olur, analitin toplanması nicel olmaz.

Genellikle filtrasyon amaçlı olarak organik çözücülerde kolaylıkla çözünen ve hidrofobik türler için daha büyük affiniteye sahip olan membran filtreler kullanılır. Organik iyon çiftleri için filtreler sorbent olarak çok zayıftır; analit çökelek şeklinde değilse kullanılamaz. Gözenek çapı daha geniş filtrelerde, nicel toplanma daha az olmasına karşın, toplanmanın etkinliğini gözenek çapı çok az değiştirebilir. İyon çiftleri için sürfaktan iyonlar; iyonik metal kompleksleri arasındaki iyon çiftleri için ise filtrelerin sorbsiyon kapasiteleri ve yüzey alanları arasında yakın ilişki vardır.

Zenginleştirme çalışmalarında analitler için en uygun çözücü denenerek bulunur. Organik çözücüde filtrenin kolay çözülmesi için çözücünün behere filtreden önce konulması gerekir. Çözülebilir filtreler kullanılarak zenginleştirme yoluyla duyarlılık 10–100 kat artırılabilir.

**Membran türleri:** Çoğu organik çözücüde kolaylıkla çözünen ve hidrofobik türler için büyük affiniteye sahip filtreler çalışmalarda tercih edilir. Bunlardan bazıları aşağıda kısaca incelenmiştir [22].

Selüloz nitrat filtreler; genellikle 0,025–8 µm gözenek çapında, eser element analizlerinde kullanılan, özütlenabilir özellikte filtrelerdir. 5–8 µm gözenek çaplılar parçacık ölçüm yöntemlerinde ve ön filtrasyonda; 0,6 µm veya daha küçük gözenek çaplı olanlar sulu çözeltilerin filtrasyonunda, biyokimyasal çöktürmelerde ve ultra saf sıvıların üretilmesinde kullanılır. %100 saflıktaki bu filtreler hidrofilik özellik gösterir, esnektir ve çeşitli boyutlarda üretilir. Selüloz nitrat membran filtrelerin taşıyıcı kağıt destekli olanları da vardır. Selüloz nitrat filtrelerin çözülmesinde

dimetil formamit (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve aseton sıklıkla kullanılır. Derişik sülfürik asit de kullanılabilir, ancak vizkozitesi dolayısıyla çözme işleminden sonra karışımın seyreltilmesi gerekir. Çözülebilir filtreler kullanılarak zenginleştirme yoluyla duyarlılık 10–100 kat artırılabilir.

Rejenere selüloz filtreler; saf selülozdan yapılmış, hidrofilik özellikte, mekaniksel ve organik çözücülere karşı oldukça dayanıklı filtrelerdir. Hem sulu çözeltilerin hem de organik çözücülerin filtrasyonunda kullanılır.

Selüloz asetat filtreler; düşük adsorpsiyon kapasiteli, ısısız olarak yaklaşık 180°C'ye kadar dayanıklı, basınçlı süzme işlemlerine uygun filtrelerdir. Analitik çalışmalarda sıcak gaz ve motor yağları atıklarının analizinde kullanılır.

Karışık ester filtreler; selüloz nitrat-selüloz asetat karışımından oluşan, 0,2–3 µm gözenek çapında, hidrofilik özellikte ve 125°C'ye kadar dayanıklı filtrelerdir. Özellikle analitik çalışmalarda kullanılırlar.

Politetrafloretillen (PTFE) filtreler; polyester desteğe sahip, kimyasal olarak ve 145 °C'ye kadar ısısız dayanıklı, hidrofobik özellikte geniş kullanım alanına sahip filtrelerdir. Derişik çözeltilerin, asit ve bazların süzülmesinde de kullanılırlar.

Polikarbonat filtreler; gözenek çapı yaklaşık 0,4 µm olan, özellikle sularda ve yağlarda adsorbe edilebilir organik halojenürlerin analizlerinde kullanılan filtrelerdir.

Poliamid filtreler; hidrofilik özellikli, genel olarak organik çözücülere karşı ve mekanik olarak dayanıklı, sulu çözeltiler ve organik çözücülerin filtrasyonda kullanılan filtrelerdir.

## 2.2. ESER ELEMENT ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Eser metallerin analizinde Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (FAAS), Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (ETAAS), Alevli Atomik Emisyon Spektroskopisi (AAES), Atomik Floresans Spektrometrisi (AFS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), X-ışını Absorbsiyon Spektrometrisi ve X-ışını Floresans Spektrometrisi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, alevsiz atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişim problemleri; diğer aletsel yöntemlerin ise maliyetinin yüksekliği nedeniyle FAAS öne çıkmaktadır. FAAS'deki duyarlık olumsuzluğu zenginleştirme yöntemleriyle ve son zamanlarda HR-CS FAAS kullanımıyla azaltılmıştır.

### 2.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi [23-27]

Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), analitik numunelerde element tayininde çok uzun süredir kullanılmakta olan bir yöntemdir. Spektroskopinin esas çok eskilere dayanmakla birlikte, AAS aygıtları ve uygulamaları 1950'lerden sonra çok büyük gelişmeler göstermiş; günümüzde temelleri iyice oturmuştur. AAS periyodik sistemdeki 70'den fazla metale ve az sayıda ametale uygulanabilmektedir. Endüstride ve bilimsel çalışmalarda analizlerde yaygın şekilde kullanılmaktadır.

AAS ışının gaz fazındaki atomlarca absorpsiyonunun ölçümüne dayanır. Atomlar kararlı hallerindeyken, atomik buhar içerisinden geçen ışını, her bir elementin kendine özgü karakteristik dalga boyunda absorbe ederler. Absorpsiyonla atomlar kararlı hallerinden daha üst uyarılmış bir seviyeye geçer. Işının bu absorplanan miktarından analitin derişimi belirlenir. Absorbsiyonun büyüklüğü, temel düzeydeki atomların derişimi ve analit derişimine bağlıdır.

Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann dağılım yasası ile verilir.

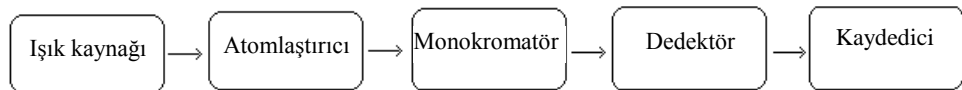
$$N_i/N_o = (P_i/P_o) e^{-(E_i/kT)} \quad (2.11)$$

Eşitlikte;  $k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ J s}$  (Boltzmann sabiti),  $T$  : Sıcaklık (K),  $E_i$  : Uyarma için gereken enerji,  $N_i$  : Uyarılmış düzeydeki atom sayısı,  $N_o$ : Temel düzeydeki atom sayısı,  $P_i$  ve  $P_o$  : İstatistiksel faktörlerdir.

Uyarılmış durumdaki atom sayısı temel durumdaki atom sayısından oldukça düşüktür. Enerji düzeyleri arasındaki geçişler seçim kuralları ile sınırlıdır. Çok sayıda uyarılmış hal mümkün olduğu için bir atom farklı dalga boylarında absorpsiyon yapar; absorpsiyon şiddeti büyük olan analizde kullanılır. Temel düzeyden ilk uyarılmış düzeye geçişe **rezonans geçiş** denir; rezonans hat en şiddetli absorpsiyona sahiptir. Duyarlığı yüksek element atomları analizlerinde analitin rezonans hattı kullanılır.

Lambert-Beer yasasına göre, absorpsiyon yapabilecek türlerin bulunduğu bir ortama  $I_o$  şiddetinde gelen ışının şiddeti absorplanma sonucu azalır ve ışın ortamı  $I$  şiddetinde terk eder.  $\log I_o/I$  absorpsiyon (A) olarak tanımlanır;  $A = \log I_o/I = \epsilon bC$ 'dir. Absorpsiyon, derişim ve ışığın geçtiği yol ile doğru orantılıdır. AAS ile bu temel bilgiden yararlanılarak atomik türlerin nicel tayinleri yapılır.

Atomik spektroskopi yalnızca elektronik geçişler üzerine kurulmuştur. Moleküler spektroskopidekinden farklı olarak absorpsiyon ve emisyon çizgileri görülür. Bir diğer farklılık atomik spektroskopide analitin serbest atomlarına dönüştürülmesi gerekliliğidir. Katı, sıvı veya çözeltilideki analitin serbest atomlarına dönüştürülmesine **atomlaştırma** denir. En yaygın kullanılan iki teknik alev ve elektrotermal atomlaştırmadır; az kullanılsa da başka teknikler de vardır.



Şekil 2.2. Atomik absorpsiyon spektrometrisi şeması

## 2.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi [23-27]

Atomik absorpsiyon spektrometrisinin temel bileşenleri; kararlı bir **ışık kaynağı**, absorpsiyon hücresi denilen ve numuneyi atomlarına ayırtmak için kullanılan bir **atomlaştırıcı**, ölçülecek ışının spesifik dalga boyunu seçebilmek için **monokromatör**, bir **dedektör** ve **kaydedicidir** (Şekil 2.1). Atomik absorpsiyon aygıtları tek ışık yollu ve çift ışık yollu olmak üzere iki çeşittir. Çift ışık yollularda tek ışık yollulardan farklı olarak ışık kaynağından çıkan ışın bir bölücüyle ikiye bölünür; biri önce atomlaştırıcıya sonra monokromatöre yönlendirilir; diğeri ise referans olarak doğrudan monokromatöre yönlendirilir. Çift ışık yollu aygıtlarda referans ve numune verilerinin oranı kullanılır.

### 2.2.2.1. Işık kaynağı

AAS'de en yaygın kullanılan ışık kaynağı **oyuk katot lambadır**. Düşük basınçta Ar veya Ne gibi inert bir gazla doldurulmuş, bir anot ve bir katot içeren bir cam silindirdir. Katot incelenen elementin metalinden yapılmıştır; oyuk silindir şeklindedir. Anot genellikle tungsten veya nikel teldir. Katodun karşısında kuvars pencere vardır. Elektrotlar arasına gerekli gerilim uygulanarak inert gaz iyonlaştırılır; kation haline gelen gaz tanecikleri hızla negatif yüklü katota çarpar; bunun sonucu katodun yapıldığı metalin atom bulutu oluşur. İntert gazın serbest katot atomlarıyla çarpışması ile uyarılmış metal atomları elde edilir; bunlar yeniden temel duruma dönerken katottaki element atomları rezonans dalga boyunda ışımaya yapar.

AAS'de her element için ayrı bir oyuk katot lamba gerekmesi alaşımlardan, metallere arası bileşiklerden veya toz halinde metal karışımlarından çok elementli katotların yapılmasına yol açmıştır. Bu ışık kaynaklarına **çok elementli lambalar** denir. Ancak, özellikle üçten çok element içeren lambalarda her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflaması sorunlarıyla karşılaşılır; sinyal/gürültü oranı azalır; ayrıca kesinlik ve gözlenebilme sınırı da büyür.

Son yıllarda, oyuk katot lambalı LS FAAS'lere bir seçenek olarak tek lambanın kullanıldığı yüksek çözünürlüklü **sürekli ışık kaynaklı** HR-CS FAAS aygıtları geliştirilmiştir. Bunlarda, tayin edilmesi mümkün tüm analitler için gerekli olan tüm dalga boyundaki ışınlar tek lamba ile sağlanabilmektedir. Sürekli ışın kaynağı olarak 185-900 nm arasında şiddetli ışın yayınlayan Xe ark lambası kullanılmaktadır. Bu aygıtla, tek lamba kullanılarak ardı ardına alevli ve hidrürlü sistemde çoklu element tayinleri mümkün olabilmektedir. Sahip olduğu detektör sistemiyle alınan dalga boyuna/piksele karşı absorpsiyon spektrumunda analitik hattın 0,3 nm'lik alan içerisindeki çevresi görüntülenebilmekte; böylece yöntem geliştirmede spektral girişimler belirlenebilmektedir. Sürekli ışın kaynaklarında element tayinlerinde kaynaktan gelen ışının emisyon hattının, analitin absorpsiyon hattından daha geniş olması sebebiyle analit iyonlarının gelen ışının çok az bir kısmını absorplaması sorunu, günümüzde yüksek çözünürlüklü double-echelle monokromatörler geliştirilmesiyle çözümlenmiştir. Yüksek çözünürlüğe sahip bu monokromatör analitin absorpsiyon hattını net bir şekilde ayırabilmekte ve bunu foto diyot serisine sahip yüksek UV duyarlı CCD (charge coupled device) dedektöre aktarabilmektedir. HR-CS FAAS ile LS-FAAS'lere göre daha düşük zemin sinyali ve daha yüksek analit sinyali elde edilerek, tayini yapılacak elementler için tayin sınırı yaklaşık 5-7 kat azaltılmıştır.

AAS de kullanılan bir diğer ışık kaynağı da **elektrotsuz boşalım lambalarıdır**. Bu lambaların ışık şiddeti oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat yüksektir; ayrıca ısınma süresi kısa, kararlılığı iyi, vakum UV bölgede kullanılabilir. Elektrotsuz boşalım lambalarında şiddetli bir radyo-frekans veya mikro dalga ışınının sağladığı alan ile atomlar uyarılır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen eser element analizleri için elektrotsuz boşalım lambaları geliştirilmiştir.



#### 2.2.2.2.ATOMLAŖTIRICI VE ABSORBSİYON ORTAMI

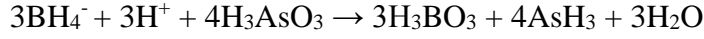
AAS, numunedeki analitin atom fazında olmasını gerektiren bir tekniktir. Numune yüksek sıcaklıktaki bir alev veya grafit fırın gibi ısı kaynağı içerisinde atomlaŖtırılır. AtomlaŖtırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere iki gruba ayrılır.

**Alevli AAS (FAAS)**'de örnekteki analitin serbest atomları alevle oluşturulur. Alev bir gaz karışımıyla sağlanır; asetilen-hava, asetilen-nitrözoksit ve hava-hidrojen en çok kullanılanlardır. Alev sıcaklığı iyonlaŖtırmayacak kadar düşük, atom buharları oluşturacak kadar yüksek olmalıdır. Örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleŖtiriciyle püskürtülür. Alev başlığı kısmında çözücü buharlaşır; buharlaşma hızı damlacık büyüklüğü ve çözücü türüne bağlıdır. OluŖan katı tanecikler alev sıcaklığı etkisiyle değişikliklere uğrar; organik bileşikler yanar, inorganik bileşenler ayrışır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimeye girer. Isı enerjisi etkisiyle gaz molekülleri ısıl ayrışma ile atomlarına ayrılır. FAAS'de örneğin çok az bir kısmı yakma başlığına ulaşır ve atomlaŖtırılır; büyük bir kısmı atık olarak atılır. FAAS'de sonuçların tekrarlanabilirliği diğer yöntemlerinkinden daha iyidir.

**Elektrotermal atomlaŖtırıcılar;** grafit fırın olarak da adlandırılır. 1-3 cm boy, 3-8 mm iç çapında silindirik grafit tüplerdir. Atomik buhar ışın yolunda daha uzun kaldığından duyarlılığı alev atomlaŖtırıcıdan fazladır. Bu atomlaŖtırıcılarla çok daha az miktar örnekle çalışılabilir; rezonans hatları vakum UV bölgeye düşen elementlerin analizleri için inert gaz atmosferinde uygun ortam sağlar; alevde sisleşmesi zor viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir; katı numunelerin doğrudan analizi mümkündür. Örnekler katı ise doğrudan grafit fırına yerleŖtirilebilir; sıvı numuneler 5-50 µL aralığında grafit fırın içine enjekte edilir. AtomlaŖtırma üç basamakta gerçekleşir. Önce grafit tüp 110 °C sıcaklığa ısıtılır ve numune kurutulur. Sonra kütleme basamağına 350-1200 °C geçilir; numunedeki organik bileşenler CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüŖtürülürken, anorganik bileşenler buharlaŖtırılır. Grafit tüp üzerinden ve içerisinden Ar gibi inert bir gaz geçirilerek hem tüpün oksitlenmesi önlenir hem de gaz fazına geçen bileşenler ortamdaki uzaklaŖtırılır. En son basamakta sıcaklık hızla 2000-3000 °C'ye arttırılarak atomlaşma sağlanır. Üstünlükleri yanında

elektrotermal atomlaştırıcıların ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirmesi ve daha pahalı sistemler olmaları gibi dezavantajları söz konusudur.

Arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut, kurşun ve germanyum gibi oldukça toksik elementlerin düşük derişim değerlerinde tayin edilmeleri amacıyla **hidrür oluşum tekniğı** geliştirilmiştir; bu elementlerin atomlaştırıcıya gaz halinde verilmesini sağlar. Hidrür oluşturmak için elementlerin asitlendirilmiş çözeltisi % 1'lik sulu sodyum borhidrür çözeltisine ilave edilir; oluşan uçucu hidrür inert bir gaz yardımıyla kuvarstan yapılmış atomlaştırıcıya taşınır; atomlaştırıcıda hidrür bozularak analitin nötral atomları oluşur.



Civa ise **soğuk-buhar yöntemi** adı verilen ve  $\text{SnCl}_2$  ile elementel civaya indirgendiğı yöntemde inert gaz yardımıyla cihazın optik yolu üzerinde yerleştirilmiş ve ısıtılmamış gözlem tüpüne taşınarak tayin edilir.

#### 2.2.2.3. Monokromatör

Tüm spektroskopi aygıtlarında olduğu gibi AAS'de de monokromatör analitin rezonans hattını ışık kaynağının yaydığı diğer hatlardan ayırmada kullanılır. Ancak AAS'de diğer spektrometrimlerden farklı olarak monokromatör atomlaştırıcıdan sonra yerleştirilir. Işık kaynağı olarak kullanılan oyuk katot lamba monokromatik ışımaya yapar ve örnek içindeki atomlar bu ışımı absorplar. Ancak atomlaştırıcı içinde oluşabilecek farklı dalga boyundaki ışımaların ve absorpsiyonların dedektöre ulaşmaması için monokromatör atomlaştırıcıdan sonra yerleştirilir. Monokromatör, genelde ışımın girdiğı bir aralık, toplayıcı bir mercek, aynalar ve bir çıkış aralığından oluşur. AAS'de monokromatör olarak filtre, prizma veya grating kullanılır.

#### 2.2.2.4. Dedektör

AAS’de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde dedektör olarak fotoçoğaltıcılar kullanılır. Bunlar ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizili bir seri dinot ve en sonda bir anottan oluşur. Fotoçoğaltıcının kullanılacağı spektral aralık katot üzerinde ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Katot kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır; monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır; bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem diğer dinotlar üzerinde elektron sayısı katlanarak sürer. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektrik sinyaline çevrilmiş olur.

#### 2.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler [23-27]

Örneğin referans maddeye göre farklı her türlü davranışına girişim denir. AAS’de nicel tayinler, örnek derişimi standartlarla karşılaştırılarak bulunduğu için bağıl bir yöntemdir; numunenin standarttan farklı olması girişimlere yol açar. Nedenlerine bağlı olarak girişimler kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişim olarak gruplandırılır. Fiziksel-kimyasal girişimler birim hacimde oluşan temel düzeydeki atom sayısını; zemin-spektral girişimler ise doğrudan sinyali etkiler.

**Kimyasal girişimler;** analitin nicel olarak atomlaşmasını önleyen bileşik oluşumu şeklinde tanımlanır. Analitin analiz sıcaklığında buharlaşmayan bileşiği oluşması veya oluşan analit atomlarının diğer atomlarla tepkime vererek absorpsiyon uygunluklarını kaybetmesi şeklinde ortaya çıkar. Alev sıcaklığı yükseltilecek veya yakıt oksidant oranları değiştirilerek bu girişim önlenir; kimyasal girişime neden olan bileşenle daha kararlı bileşik oluşturacak bir madde de ortama eklenebilir.

**Fiziksel girişimler;** viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerin örnek ve standart çözeltilerde farklı olmasından kaynaklanır. Özellikle alev atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülür; elektrotermal atomlaştırıcılarda sisleştirme olmadığından bu girişimler gözlenmez. Örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri benzetilerek bu girişim önlenir; standart ilavesi de kullanılır.

**İyonlaşma girişimi;** yüksek sıcaklıklarda analit elementinin bir miktar iyonlaşması, temel düzeydeki toplam atom sayısının azalması sonucu oluşur. Duyarlılığın azalmasına neden olur. Bu girişimler atomlaşma daha düşük sıcaklıkta yapılarak veya örneğe ve standartlara iyonlaşma enerjisi düşük (K, Li gibi) başka element eklenerek ortamdaki elektron miktarının artırılması yoluyla önlenir.

**Spektral girişimler;** analit atomunun absorpsiyon dalga boyunun atomlaştırıcıdaki başka atom, molekül ve radikallerin dalga boyu ile çakışması sonucunda ortaya çıkar: analit miktarı olduğundan fazla bulunur. Spektral girişimleri önlemek için analiz dalga boyundan farklı bir dalga boyunda çalışılabilir.

**Zemin girişimi;** moleküler absorpsiyon ve ışın saçılması kaynaklıdır. İlkinde, çalışılan dalga boyunda atomlaştırıcıdaki ayrışmayan molekül ve radikallerin ışığı absorplamasıyla spesifik olmayan ışık kayıpları oluşur. Işın saçılması ise atomlaşma süresince oluşabilen küçük boyutlu taneciklerin (katı partiküller, sis damlacıkları) oyuk katot lambasından gelen ışığı saçmaları şeklinde gerçekleşir.

Zemin absorpsiyonları fırında daha fazladır; grafit fırınlı AAS'lerde analizlerde zemin düzeltme her zaman gerekir. Alevli çalışmalarda ise zemin absorpsiyonu az görüldüğünden düzeltmeye her zaman gerek duyulmaz. Zemin girişiminin ortadan kaldırılması için önerilen yöntemler çift-hat yöntemi, sürekli ışın kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemidir.

Sürekli ışın kaynağı ile zemin girişimi düzeltilmesi yönteminde spektrometriye oyuk katot lambanın yanında geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışına yapabilen döteryum veya halojen lamba yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaptığı ışınlar bir ışın bölücü yardımıyla atomlaştırıcıya ardarda ulaştırılır.

#### 2.2.4. AAS'de Analitik Uygulamalar [23-27]

Atomik absorpsiyon spektrometrisinin temel ölçüm ilkesi, ışığın absorplanan miktardan analitin derişiminin belirlenmesidir. Çeşitli etkiler nedeniyle derişim ölçümleri doğrudan absorpsiyon miktarındaki düşüşten yapılmaz; bunun yerine **kalibrasyon eğrisi ölçümü** ve **standart ilave yöntemi** gibi iki farklı yaklaşımla ölçümler gerçekleştirilir. İlki daha yaygın kullanılır. Bu teknikte, derişimi belirli standartların absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek absorpsiyon eğrisi çizilir. Sonra analit için absorbans değeri bulunur ve çizilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla miktar tayini yapılır. Kalibrasyon eğrileri, analitin yaklaşık derişimini kapsayacak en az üç farklı derişimde hazırlanmış standartların ölçülmesiyle çizilir.

İkinci yaklaşım standart ilave yöntemi, özellikle fiziksel girişimleri ortadan kaldırmak için kullanılan, standart çözeltiler ve numune bileşimini benzetmek için uygulanan bir yöntemdir. Bu teknikte, analit çözeltisinin aynı belirli hacimleri alınarak, bunlara standart çözeltisinden artan miktarlarda ilave edilir; sonra çözücü kullanılarak hacim belirli değerlere tamamlanır. Çözeltilerin absorbansı ölçülür; ilave edilen standart çözeltinin son çözeltideki derişimleri yatay, ölçülen absorbans değerleri dikey ekseninde olacak şekilde grafiğe geçirilir. Ölçüm değerlerinin birleştirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisi orijin doğrultusunda uzatılır; dikey eksen kestiği noktanın değeri analitin çözeltideki derişimini verir.

AAS'de en yaygın kullanılan çözücü sudur; suyun deiyonize edilmiş olması gerekir. Katı numunelerin çözülmesinde kullanılan asitlerin metal safsızlıklar içermemesi gerekir. Standart çözeltiler için saflığı yüksek katılar kullanılmalı ve öncelikle stok standart çözeltisi hazırlanmalıdır. Daha düşük derişimdeki standartlar stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmalıdır. Stok standart çözeltiler ticari olarak hazır şekilde de satılmaktadır.

#### 2.2.4.1. Gözlenebilme sınırı

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı (LOD); belirli bir güven seviyesinde tayin edilebilen en küçük analit derişimi sınırı olarak kabul edilir. Bu gözlenebilme sınırı analitik sinyal büyüklüğünün tanık sinyalindeki istatistiksel sapma oranına bağlıdır. Bir analitik ölçümde derişim çok küçük ise tanık ile aynı değerde sinyal alınır. Gittikçe artan derişim belirli bir değerde tanığa göre önemli bir fark yapar. Bu derişim değerine gözlenebilme sınırı adı verilir. Derişim veya miktar olarak gösterilen gözlenebilme sınırı (LOD) gerçek anlamda güvenli kabul edilebilen en küçük ölçüm olan  $X_L$ 'den türetilir.  $X_L$  değeri ise:

$$X_L = X_{bl} + k \cdot S_{bl}$$

Bu eşitlikte  $X_{bl}$  ve  $S_{bl}$  sırası ile tanık ölçümlerin ortalaması ve standart sapmasıdır.  $k$  ise belirlenen güven aralığına göre seçilen sayısal faktördür ( $k=3$ ). Gözlenebilme sınırı, bu  $X_L$  değerine karşılık gelen derişim olarak analitik eğriden elde edilir.

#### 2.2.4.2. Tayin sınırı

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır LOD değerini bazen 5, bazen de 10 kat olarak alınır ki bu değere tayin sınırı (limit of quantitation, LOQ) adı verilir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma (BSS) değeridir. Sağlıklı tayinler için en az LOQ kadar bir derişim gereklidir.

Tayin sınırı (LOQ) kullanılan alet ile belirlenebilen minimum derişim değeridir. Gözlenebilme sınırı, boş çözeltili ölçümlerinin standart sapmasının 3 katı olarak ( $3S$  ile ) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimlere güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağıl olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Bu değer tayin sınırı olarak adlandırılır.

#### 2.2.4.3. Çalışma aralığı

Ölçüm sinyalinin derişimle doğrusal olarak değiştigi aralığa çalışma aralığı denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Çoğu yöntem için çalışma aralığı, tayin sınırı (LOQ) ile bükülmenin başladığı noktanın arası olarak kabul edilir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için çalışma grafiğinin doğrusal olması gerekir.

#### 2.2.4.3. Doğruluk ve kesinlik

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir; mutlak veya bağlı hata terimleriyle ifade edilir. Kesinlik ise, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir; genellikle standart sapma ile verilir.

### 2.3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Çok değişik çalışma alanlarında ve değişik amaçlarla membran filtrasyon yöntemi uzun zamandır kullanılmaktadır. Değişik ortamlardaki eser elementlerin tayin öncesi membran filtrasyon yoluyla ayırma-zenginleştirilmesine ilişkin önceki çalışmalardan bazı örnekler aşağıda verilmiştir. Ayrıca kurşunun örneklerde düşük derişimlerde bulunması dolayısıyla genellikle tayini diğer elementlerden ayrılması-zenginleştirilmesi işlemlerini gerektirdiğinden; söz konusu elementin membran filtrasyon tekniği ile zenginleştirilme örnekleri de önceki çalışmalar arasında yer almaktadır.

Bileşimindeki çözünen ve çözünmeyen eser metallerin tayini amacıyla yapılan bir çalışmada deniz tuzu örneği  $\text{HNO}_3$ 'te çözülmüş, çözünmeyen kısım membran filtrede toplanmış, süzüntüye pH ayarlamasından sonra Al toplayıcı, oksin ve tiyonalid çözeltileri eklenmiştir. Oluşan çökelti bir diğer membran filtre üzerinde

toplanmıştır. Filtrelerde toplanan çökeleklere eser derişimleri X-ışınları floresans yöntemiyle ölçülmüş, gözlenebilme sınırları tayin edilmiştir [28].

Kaya örneklerindeki niobyum tayini için yapılan bir çalışmada önce birlikte çöktürme uygulanmış, sonra katı faz spektrometrisi ile ölçüm gerçekleştirilmiştir. Niobyum(V)sülfoklorofenol S kompleksi şeklinde membran filtre üzerinde toplanan Niobyum doğrudan tayin edilmiş; gözlenebilme sınırı belirlenmiştir [29].

Biyolojik örneklerdeki eser Co(II) tayini için yapılan bir çalışmada, Co (II)-5-Br-PSAA kompleksi oluşturulmuş, çözülebilir membran filtre üzerinde toplanmış, tayin spektrofotometrik olarak yapılmıştır [30].

Mo(VI) ve U(VI)'nin solvent özütlemesi ile ayrılması için yapılan bir çalışmada taşıyıcı faz olarak  $\mu$ -hidroksi oksim kullanılarak sıvı membran üzerinde zenginleştirme ve ICP-AES tayinler yapılmıştır [31].

Deniz ve nehir suyu örneklerindeki Cu(II) tayini amacıyla, Cu(II)-TPPS kompleksi oluşturulup, membran filtre üzerinde toplanmış ve tayinler spektroskopik olarak gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilme sınırı 0.15 ng bulunmuştur [32].

İçme suyu örneklerindeki Co(III) tayinine ilişkin bir çalışmada Co(III)- PAN kompleksi şeklinde membran filtre üzerinde zenginleştirilmiştir. Oluşan kompleks asit ile çözülüp ve tayinler spektrofotometrik olarak yapılmıştır [33].

İçme, nehir ve yer altı suyu örneklerindeki Fe(II)'nin tayinine ilişkin bir çalışmada anyonik dodesil sülfat kullanılmış, Fe(II)-1,10-fenantrolin katyonik kompleksi oluşturulmuş ve kompleks membran filtre üzerinde toplanmıştır. İyon çifti yüklü filtre 2-metoksi etanol ile çözülmüş ve tayinler spektrofotometrik olarak yapılmıştır [34].

Su örneklerindeki Cu(II) tayini amacıyla Cu(II)-N,N-Dietilditiyokarbamat kompleksi oluşturulmuş, çözünür membran filtre üzerinde toplanmış, kompleks



membran filtre ile birlikte DMF çözeltisinde çözülerek spektrofotometrik olarak tayin yapılmıştır [35].

Doğal sulardaki Fe(II) iyonunun spektrofotometrik tayinine ilişkin bir çalışmada Fe(II) şelatlaştırıcısı Nitroso-PSAP ile şelat iyonu şekline dönüştürülmüş, sonra membran filtre üzerinde toplanmıştır [36].

Sulardaki eser düzeydeki Cd(II) tayinine ilişkin bir çalışmada, kadmiyum, 1-(2-piritazo)-2-naftol (PAN) ile kompleks oluşturarak selüloz nitrat membran filtre üzerinde toplanmış; filtre derişik sülfürik asitte çözülmüş ve elektrotermal AAS ile tayin edilmiştir [37].

Bir çalışmada katyonik sürfaktan kullanılarak sulardaki Cr(VI) tayini amacıyla Cr(VI) ile triiyodür arasında iyon çifti oluşturulmuş, membran filtre üzerinde toplanmıştır. Spektrofotometrik tayin için iyon çifti ile yüklü membran filtre 2-metoksi etanol çözeltisinde çözülmüştür [38].

Çevre örneklerindeki eser Ti(IV)'in tayinine ilişkin bir çalışmada titanyum, benzoinsoksim kloroform çözeltisiyle özütlenmiş; organik fazdan ayrılan sulu faz tamponlanmış; çözelti üzerine EDTA ve zephiramın eklenerek oluşturulan çökelti membran filtre üzerinde toplanmıştır. Membran filtre ile yüklü çökelek DMSO'da çözülerek titanyum spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir [39].

Doğal sulardaki eser düzeydeki Fe(III), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının tayinine ilişkin bir çalışmada metaller 1-(2- pridilazo)2-naftol (PAN) ile şelatları halinde selüloz nitrat membran filtre üzerinde toplanmıştır [40].

APDC'in şelatlaştırıcı olarak kullanıldığı bir çalışmada selüloz nitrat membran filtre üzerinde Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının şelatlarının adsorpsiyonu, filtrenin nitrik asitte çözülmesi ve FAAS ile tayinler gerçekleştirilmiş; yöntem su, sofr tuzu ve sediment örneklerine uygulanmıştır [41].

Bir çalışmada idrardaki eser düzeyde bulunan bazı ağır metal iyonlarının selüloz nitrat membran filtre üzerinde zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini gerçekleştirilmiştir [42].

Cu(II)'nin spektrometrik tayini için geliştirilen bir yöntemde 5,10,15,20-tetra fenil-21 H-23 H-porfin tetra sülfonik asit (TPPS) kullanılarak oluşturulan şelat 0,65 µm gözenek çaplı membran filtre üzerinde toplanmış, perklorik asit ile çözülmüş ve sonra tayin yapılmıştır. Yöntem çeşitli su örneklerine uygulanmıştır [43].

Kasyon değiştiricilerin Pb(II) için seçici olmaması nedeniyle kurşunun hidrofobik sorbentler üzerinde alıkondduğu kompleksler, şelatlaştırıcı maddeler ve yeni şelatlayıcıların sentezine ilişkin çalışmalar yapılmış; DDTP ile kompleks yapmış kurşun C18-silika aktif karbon üzerinde tutularak zenginleştirilmiş; FAAS ile yapılan analizler sonucunda tayin sınırı 3 µg<sup>L</sup><sup>-1</sup> bulunmuştur [44].

Akış-enjeksiyon ile eşleştirilmiş bir sistemde Pb(II) ile kompleks oluşturan APDC, PTFE üzerinde alıkonmuş; IMBK ile elüe edilerek 0,8 µg<sup>L</sup><sup>-1</sup> tayin limitine ulaşılmıştır. Metot Pb(II)'nin çevre ve biyolojik örneklede tayini için uygun bulunmuştur [45].

Bir çalışmada Pb(II)'nin seçimli zenginleştirilmesi için şelatlaştırıcı reçine de sentezlenmiş; şelatlaştırıcılarla azo grubu bağlanmış bir Amberlit XAD-2, su numunelerinde Pb(II)'nin tutunması için kullanılmıştır. Elüsyonda nitrik asit kullanılmış, 2,4-4,9 µg<sup>L</sup><sup>-1</sup> aralığında tayin sınırı belirlenmiştir. Benzer şekilde eterle muamele edilmiş Amberlit XAD-7 de Pb(II)'nin önderiştirilmesi için uygun bulunmuştur [46].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada, örneklerdeki eser düzeyde Pb(II)'nin nicel olarak tayin edilebilmesi için yeni bir ayırma-zenginleştirme tekniği uygulanmıştır. Şelatlaştırıcı madde 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR) önceki çalışmalarda yapıldığı gibi analit çözeltisine ilave edilmek yerine, membran filtrasyon düzeneğinde kullanılan süzgeç kağıdına emdirilmiştir. Model çözeltiler üzerinden membran filtre yapısı, ortam pH'sı, örnek hacmi, analit çözeltisinin membrandan geçme hızı, geri alma çözeltisi türü ve ilave hızı, şelatlaştırıcı miktarı gibi çeşitli etkiler incelenerek yeni membran filtrasyon tekniğiyle ayırma-zenginleştirme için en uygun koşullar belirlenmiştir. Ardından HR CS-FAAS kullanılarak optimum koşullarda nicel tayinler yapılmıştır. Söz konusu teknik doğal su örneklerine de uygulanmıştır.

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Çalışmada Ahi Evran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında bulunan araç-gereç ve kimyasallardan yararlanılmıştır. Özellikle cam araç-gereçler ile kimyasalların büyük kısmı proje desteğiyle temin edilmiştir.

Eser element tayininde Analytic Jena ContrAA 300 (GLE, Berlin, Germany) model Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) aleti kullanılmıştır. Nicel tayinlerde alete ilişkin parametreler kataloglarındaki değerlere ayarlanmış; en yüksek ölçüm sinyali alınabilmesi için uygun alev bileşimi ve alev başlığı yüksekliği belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan membran filtre süzme düzeneği ticari olarak temin edilen cam sistem, ayarlanabilir bir vakum pompası (Rocker 300 DC), su trompu, iki parçalı süzme hunisi, poröz disk ve hazırlanan membran filtreden oluşmaktadır. Süzme sistemi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Süzme düzeneği

Çalışmada pH ölçümleri ve ayarlamaları için WTW marka 720 model dijital pH metreten yararlanılmıştır.

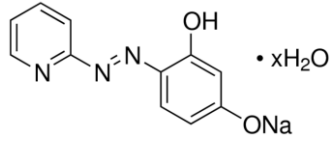
Kullanılan diğer malzemeler; Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı, Etüv, Elektronik tartı, Nüve NF 800 Santrifüj cihazı ve Saf Su Cihazıdır.

Cam malzeme olarak değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, ölçü kabı, huni kullanılmıştır. Kullanılan cam araç-gereçler deterjanla ve bol suyla yıkandıktan sonra destile deiyonize su ile durulanıp, kurutulmuştur.

### 3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada analitik saflıkta kimyasal maddeler piyasadan sağlanmış ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında, yıkama ve durulamalarda ultra saf su kullanılmıştır.

Çalışmada şelatlaştırıcı olarak kullanılan 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR) monosodyum tuzu hidratı şeklinde Sigma-Aldrich firmasından sağlanmıştır, formülü Şekil 3.2'dedir. % 0,024'lük (m/v) PAR çözeltisi ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) 0,012 g PAR 50 mL metanol-0,2 molL<sup>-1</sup> NaOH çözeltisi (55:45% v/v) karışımında çözülmek suretiyle hazırlanmıştır [48,49].



Şekil 3.2. PAR monosodyum tuzu hidratının formülü

Çalışmada kullanılan Pb(II) standart çözeltileri 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimde (Merck) firmasından temin edilen stok çözeltilerden gerekli miktarda alınıp, 0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> ile uygun hacimlere seyreltilmek suretiyle hazırlanmıştır.

Derişik nitrik asit (der. HNO<sub>3</sub>); (Merck) % 65'lik (m/m) olup, yoğunluğu 1.4 g/cm<sup>3</sup>'tür. Derişik asit çözeltilerinden uygun miktarlarda alınıp, saf suyla seyreltilerek 2 mol L<sup>-1</sup>, 1 mol L<sup>-1</sup> ve 0,1 mol L<sup>-1</sup> derişiminde HNO<sub>3</sub> çözeltileri hazırlanmıştır.

Derişik hidroklorik asit (der. HCl); (Merck) % 37'lik (m/m) olup, yoğunluğu 1,19 g/cm<sup>3</sup>'tür. Derişik hidroklorik asit çözeltilerinden uygun miktarlarda alınıp, saf suyla seyreltilerek 2 mol L<sup>-1</sup> ve 1 mol L<sup>-1</sup> derişiminde HCl çözeltileri hazırlanmıştır.

NaOH çözeltilisi (1 mol L<sup>-1</sup>); analitik saflıktaki katı NaOH 'ten uygun miktarda alınarak saf suda çözülmek suretiyle hazırlanmıştır.

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. Membran Filtre Hazırlanması

Çalışmada ayırma-zenginleştirme amacıyla kullanılan membran filtreleri hazırlamak üzere mavi bant süzgeç kağıdından, süzme düzeneğindeki gözenekli disk ölçülerine uygun çapta çok sayıda kesim yapılmıştır. 50 mL'lik beherlere belirlenen (0,5-8 mL arasında) uygun miktarlarda 1,0×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> şelatlaştırıcı madde 4-(2-Pyridylazo) resorcinol (PAR) çözeltilisi konulmuştur. Her bir behere kesilen süzgeç kağıtlarından birer tane dikkatlice daldırılmıştır. PAR çözeltilisi içinde 2 saat süreyle tutulduktan sonra bir normal süzgeç kağıdı desteğinde etüvde kurumaya bırakılmıştır, Şekil 3.3.



Şekil 3.3. PAR çözeltisinin süzgeç kağıdına emdirilmesi ve kurutulması

Hazırlanan PAR ligandı emdirilmiş membran filtreler süzme düzeneğindeki gözenekli disk üzerine farklı şekillerde yerleştirilerek zenginleştirme işlevleri test edilmiştir. Ligand emdirilmiş süzgeç kağıdı tek olarak; ligandsız bir süzgeç kağıdıyla birlikte ve ligandsız poliamid membran filtre üstünde poröz disk üzerine yerleştirilmek suretiyle yapılan çalışmalar bunlardan bazılarıdır. Denenen tüm seçenekler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Şelatlaştırıcı emdirilmiş süzgeç kağıtları kullanım öncesi şartlandırılmıştır.

### 3.2.2. Model Çözeltilerle Zenginleştirme Koşullarının Belirlenmesi

Membran filtrelerin hazırlanmasından sonra Pb(II) iyonları içeren model çözeltiler kullanılarak en uygun zenginleştirme koşullarının belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla membran filtre yapısı, çözelti pH’sı, örnek hacmi, analit çözeltisi süzme hızı, geri alma çözeltisi türü ve ilave hızı, şelatlaştırıcı miktarı gibi gibi etkiler incelenmiştir.

Model çözeltiler Pb(II)’nin  $4 \text{ mg L}^{-1}$  derişimdeki ara stok çözeltisinden 2,5 mL alınarak (0,01 mg) son hacmin 50 mL olacak şekilde deiyonize suyla seyreltilmesi suretiyle hazırlanmıştır. Diğer bir ifadeyle model çözeltilerin hacmi 50

mL ve Pb(II) derişimi 0,2 mg L<sup>-1</sup>'dir. Söz konusu hacim miktarı çalışmada belirlenen en yüksek geri kazanma veriminin elde edildiği miktardır. Tüm etkenlerin incelenmesinde benzer model çözeltiler kullanılmıştır. Model çözeltilerin süzme sistemindeki membran filtreden geçirilmesi için en uygun süzme hızı da çalışmada belirlenmiştir.

Model çözeltilerin pH' sı 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH ve 1 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltileri kullanılarak en uygun değere ayarlanmıştır. Membran filtreden model çözeltiler geçirilmeden önce her seferinde uygun pH'lı çözücülerle şartlandırma yapılmıştır.

Model çözeltilerin membran filtreden geçirilmesi sırasında filtrede toplandığı varsayılan kurşun-şelatın bozularak Pb(II) iyonlarının geri kazanılmasında 2 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltisinden 10 mL kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan geri kazanma çözeltisi için en uygun ilave hızı da çalışmada belirlenmiştir.

Geri kazanma çözeltilerin de HR CS-FAAS ile ölçümler yapılmak suretiyle Pb(II) tayini yapılmıştır. Her ölçüm üç kez tekrarlanmış ve ortalama değerler hesaplamada kullanılmıştır. Analitik amaçlı olarak boş çözeltiler ile de ölçüm ve hesaplamalar yapılmıştır.

#### 3.2.2.1. pH etkisi

Pb(II) derişimi 0,2 mg L<sup>-1</sup> olan 50 mL hacminde model çözeltilerin pH değerleri 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH ve 1 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltileri kullanılmak suretiyle farklı değerlere ayarlanmıştır. Bu süreçte manyetik karıştırıcı ve dijital pH-metreden yararlanılmıştır. Bu çözeltiler hazırlanmış membran filtrelere belirlenen en uygun akış hızında ilave edilmiştir. Model çözeltilerin membran filtreye ilavesinden önce test edilecek pH değerinde saf suyla her seferinde şartlandırma yapılmıştır.

Membran filtrede toplandığı varsayılan kurşun-şelatı 10 mL, 2 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltisi ile belirlenen en uygun ilave hızıyla geri alınmıştır. Bu çözeltilerde HR CS-FAAS ile ölçümler ve Pb(II) tayini yapılmıştır. Model çözeltilerdeki Pb(II) iyonunun

% Geri Kazanma değerinin pH değerlerine karşı değişim grafiklerinden membran filtrasyonla zenginleştirme için en uygun pH değeri belirlenmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği pH değeri en uygun değer olarak alınmıştır.

### 3.2.2.2. rnek hacmi etkisi

rnek hacminin membran filtrasyonla zenginleştirme üzerine etkisi de model özeltiiler kullanılarak incelenmiştir. Her biri aynı miktar (0,01 mg) Pb(II) içeren 50-100-250-500-750-1000 mL hacimlerinde model özeltiilerin pH değerleri 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH ve 1 mol L<sup>-1</sup> HCl özeltiileri kullanılarak belirlenen en uygun değere (pH=8,5) ayarlanmıştır. Membran filtreler bu pH değerinde suyla şartlandırıldıktan sonra, analit özeltiileri hazırlanmış filtrelerden belirlenen en uygun hızda geirilmıştir.

Membran filtredeki kurşun-şelatı 10 mL, 2 mol L<sup>-1</sup> HCl özeltisi ile belirlenen en uygun ilave hızıyla geri alınmıştır. Bu özeltiilerde HR CS-FAAS ile ölçümler ve Pb(II) tayini yapılmıştır. Model özeltiilerdeki Pb(II) iyonunun % Geri Kazanma değerinin örnek hacimlerine (mL) karşı değişim grafiklerinden membran filtrasyonla zenginleştirme için en uygun örnek hacmi miktarı belirlenmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği örnek hacmi miktarı çalışmada en uygun hacim olarak alınmıştır.

Model özeltiilerle çalışmalarda belirlenen en uygun örnek hacminin, en uygun geri kazanma çözeltisinin hacmine oranı zenginleştirme faktörü (ZF) olarak değerlendirilmıştir.

### 3.2.2.3. şelatlaştırıcı miktarı etkisi

Membran filtrasyonda kullanılacak en uygun şelatlaştırıcı miktarını tespit etmek üzere 50 mL'lik beherlere 0,5-6 mL arasında  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> şelatlaştırıcı PAR özeltisi konulmuştur. Her bir behere kesilen süzgeç kağıtlarından bir tane



daldırılmış; PAR çözeltisi içinde 2 saat süreyle tutulduktan sonra etüvde kurumaya bırakılmıştır. Farklı miktarda şelatlaştırıcı ile hazırlanan bu membran filtreler belirlenen uygun koşullarda model çözeltilerin zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Üzerinde toplanan kurşun-şelatı 10 mL, 2 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltisi ile alınarak HR CS-FAAS ile ölçümler ve Pb(II) tayini yapılmıştır. Model çözeltilerdeki Pb(II) iyonunun % Geri Kazanma değerinin membran filtre hazırlanmasında kullanılan şelatlaştırıcı hacmine (mL) karşı değişim grafiklerinden zenginleştirme için en uygun şelatlaştırıcı miktarı belirlenmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği şelatlaştırıcı miktarı en uygun değer olarak alınmıştır.

#### 3.2.2.4. Analit çözeltisinin membran filtreden geçme hızının etkisi

Hazırlanan membran filtrelerden model çözeltilerin geçirilmesi vakum pompası kullanmaksızın mümkün olmamış veya çok uzun süre alacağı belirlenmiştir. Bu nedenle analit çözeltilerinin membran filtrelerden geçirilme sürelerini (veya hızlarını) optimize etme ihtiyacı duyulmuştur. Her biri aynı miktar (0,01 mg) Pb(II) içeren 50 mL hacminde model çözeltiler, hazırlanan filtrelerden, belirlenen en uygun koşullarda geçirilmek üzere, vakum pompası belli değerlerde çalıştırılarak süzme süreleri (min) belirlenmiştir. Model çözeltilerdeki Pb(II) iyonunun % Geri Kazanma değerinin 50 mL hacminde çözeltinin membran filtreden geçme süresine karşı değişim grafiklerinden membran filtrasyonla zenginleştirme için en uygun süre (veya hız) belirlenmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği süreler çalışmada en uygun analit çözeltisinin membran filtreden geçme süresi olarak alınmıştır.

#### 3.2.2.5. Geri kazanma çözeltisinin etkisi

Membran filtrede toplandığı varsayılan kurşunun % geri kazanma verimine geri kazanma çözeltinin etkisini incelemek amacıyla 1 mol L<sup>-1</sup> ve 2 mol L<sup>-1</sup> derişimlerde HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri test edilmiştir. Metal şelatların geri kazanılmasında önceki çalışmalarda çeşitli organik çözücüler ve bu iki asitin değişik

derişimlerdeki çözeltileri kullanılmıştır. Geri alma basamağı ardından FAAS ile doğrudan ölçümler yapılabilmesi için çalışmada bu iki asit çözeltisi test edilmiştir.

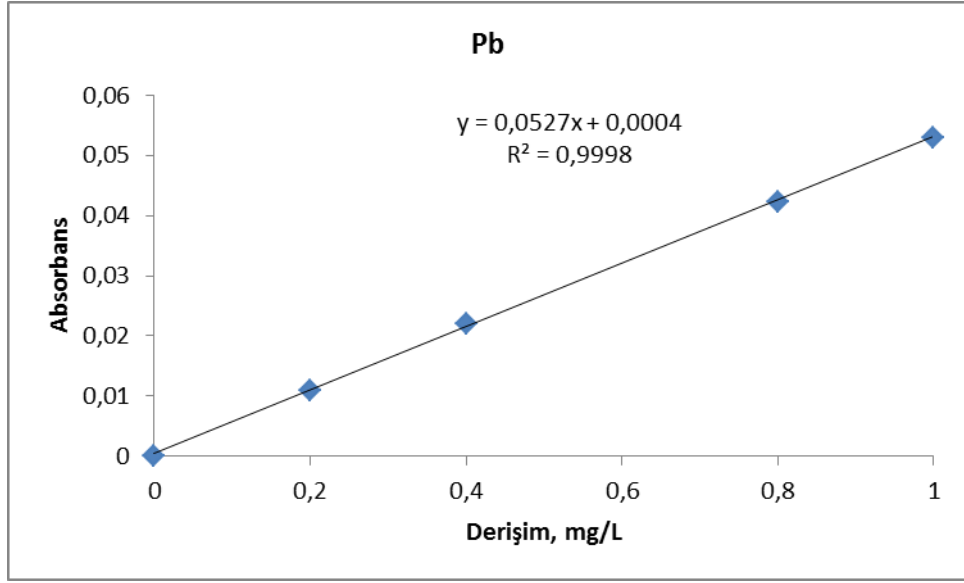
### 3.2.3. Kalibrasyon Çalışmaları

Su örneklerindeki Pb(II) iyonunun FAAS ile nicel tayini için model çözeltiler kullanılarak membran filtrasyon tekniğiyle ayırma-zenginleştirmenin en uygun koşulları belirlenmiştir. Bu süreçte Pb(II) iyonu için kalibrasyon grafiğine sıkça başvurulmuştur. Pb(II)'nin 1000 mg/L'lik stok standart çözeltisinden gerekli miktarda alınıp, 0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> ile seyreltilerek değişik derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmıştır. HR SC-FAAS ile absorpsiyon değerleri ölçülerek çalışma grafikleri çizilmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır.

Nicel tayinlerde kullanılan HR CS-FAAS aletine ilişkin parametreler kataloglarındaki değerlere ayarlanmış; en yüksek ölçüm sinyali alınabilmesi için uygun alev bileşimi ve alev başlığı yüksekliği belirlenmiştir. Bu değişkenler Çizelge 3.1'de verilmiştir. Kurşun için kalibrasyon grafiği ise Şekil 3.4'te verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** HR CS-FAAS ile kurşun(II) tayini için çalışma koşulları

Değişkenler					
Element	Dalga boyu (nm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Hava akış hızı ( L/h)	Alev başlığı yüksekliği (mm)	Değerlendirme pikselleri (pm)	Zemin düzeltme
Pb	217,0005	65	6	5	Eş zamanlı ve sürekli



Şekil 3.4. Pb için kalibrasyon grafiği

#### 3.2.4. Yöntemin Geçerliliği

Model çözeltiler kullanılarak belirlenen en uygun koşullarda; kalibrasyon grafiğinin doğrusallığı, kalibrasyon grafiğinin denklemi, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve tekrarlanan ölçümlerin bağıl standart sapması (% BSS) belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu gerçek su örneklerine bilinen miktarda PB(II) ilavesi ve geri kazanımın % Bağıl hatalarının hesaplanmasıyla sınanmıştır.

Yöntemin kesinliği de aynı hacim ve derişimde hazırlanan bir seri model çözeltinin belirlenen en uygun koşullarda zenginleştirme işlemine tabi tutularak ortalama geri kazanım veriminin (%) ve tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapmasının (% BSS) hesaplanmasıyla bulunmuştur.

Yöntemin LOD ve LOQ değerleri, boş çözelti (N=15) ölçümlerinin standart sapma ( $\sigma$ ) değerlerinin sırasıyla 3 ve 10 katı alınarak [ $3\sigma/(m \times ZF)$ ] ve [ $10\sigma/(m \times ZF)$ ] eşitliklerine göre hesaplanmıştır. Burada; m zenginleştirme olmaksızın standart çözeltiler için kalibrasyon eğrisinin eğimi, ZF ise zenginleştirme faktörüdür.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

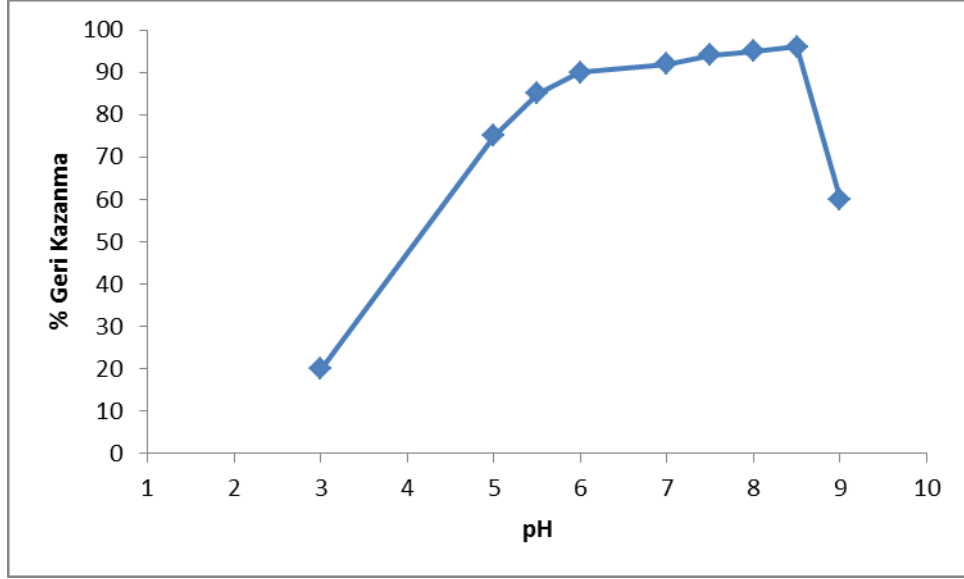
Çalışmada ayırma-zenginleştirme amacıyla kullanılan membran filtreler mavi bant süzgeç kağıdından uygun çapta kesilmiş; 0,1 mol L<sup>-1</sup> şelatlaştırıcı PAR çözeltisi içinde 2 saat süreyle tutulmuş; etüvde kurutulmuş ve süzme düzeneğine farklı şekillerde yerleştirilerek zenginleştirme işlevleri test edilmiştir. Gözenekli diske yerleştirme şekli ve belirlenen en uygun koşullarda bunların geri kazanma verimleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Hazırlanan membran filtreler ve verimlilikleri (pH: 8,5; Pb(II): 0,01 mg; Çözelti hacmi: 50 mL; Geri kazanma çözeltisi: 2 molL<sup>-1</sup>, 10 mL HCl; N=3)

Membran filtre	Süzme için geçen süre, (min)	Pb(II) geri kazanma verimi, (%)
PAR ligandlı tek filtre kağıdı	7,2	86
PAR ligandlı filtre kağıdı+ Ligandsız filtre kağıdı	8,2	96
PAR ligandlı filtre kağıdı+ Poliamid membran filtre	12,6	84
Ligandsız filtre kağıdı	6,5	44
İki ligandsız filtre kağıdı	7,6	32
İki ligandsız filtre kağıdı+ Poliamid membran filtre	18,2	35

Ligand emdirilmiş filtre kağıdının ligandsız bir süzgeç kağıdı üstünde poröz disk üzerine yerleştirilmek suretiyle kullanılması durumunda en yüksek geri kazanma verimi (% 96) elde edilmiştir. Tüm süzme çalışmalarında aynı değerde uygulanan vakumda, bu seçenekte membran filtre üzerine ilave edilen 50 mL çözeltinin tümünün filtreden geçiş süresi 8,2 dakika (6 mL/min hızında)’dır.

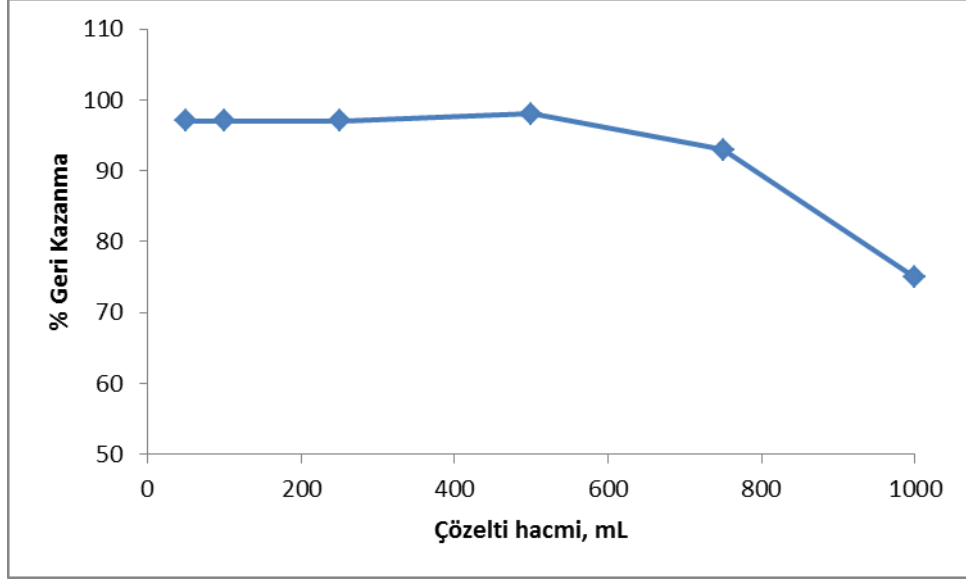
Yalnızca ligandsız filtre kağıtları kullanılması durumlarında süzüntülerde Pb(II) tespit edilmiş, ligandlı süzgeç kağıtlarının kullanıldığı durumlarda süzüntülerde Pb(II) tespit edilmemiştir. Ancak bunlarda geri kazanma verimleri farklı olmuştur. Düşük geri kazanımın filtre yapısı ile ilgili olduğu değerlendirilmiştir. Çalışmalarda en yüksek verimin alındığı; ligand emdirilmiş bir filtre kağıdının ligandsız bir süzgeç kağıdı üstünde poröz disk üzerine yerleştirilmiş şekli kullanılmıştır.



**Şekil 4.1.** Kurşunun % Geri kazanma verimine pH'nın etkisi

(Örnek hacmi: 50 mL, Pb(II) miktarı: 0,01 mg, PAR çözeltisi: 5 mL 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Analit çözeltisi süzme hızı: 6 mL min<sup>-1</sup>, Geri kazanma çözeltisi: 10 mL, 2 mol L<sup>-1</sup> HCl, N=3)

Pb(II) derişimi 0,2 mg L<sup>-1</sup> olan 50 mL hacminde model çözeltiler pH değerleri 3–9 arasında ayarlanarak hazırlanmış membran filtrelerden uygun koşullarda geçirilmiştir. Membran filtrede toplanan kurşun-şelatı 10 mL, 2 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltisi ile geri alınmış; bu çözeltilerde HR CS-FAAS ile ölçümler ve Pb(II) tayini yapılmıştır. Model çözeltiler kullanılarak membran filtrasyonla zenginleştirilmek istenen Pb(II) iyonlarının % Geri kazanma değerlerinin pH ile değişimi grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. Her bir ölçüm üç kez tekrarlanmıştır. Verimin % 97 olarak belirlendiği pH=8,5 değeri zenginleştirme için en uygun pH değeri olarak alınmıştır.

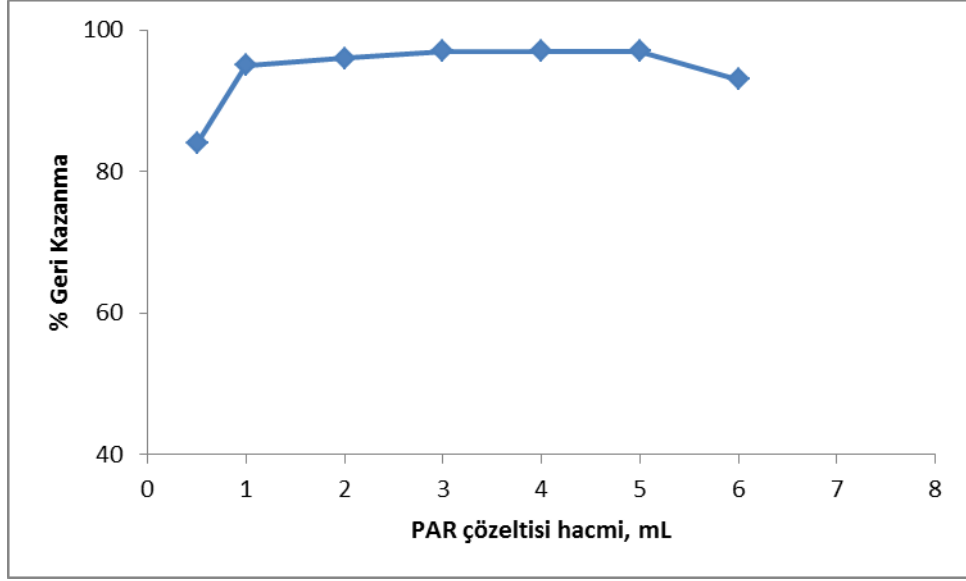


**Şekil 4.2.** Kurşunun % Geri kazanma verimine çözelti hacminin etkisi

(Çözelti pH'sı: 8,5 ; Pb(II) miktarı: 0,01 mg, PAR çözeltisi: 5 mL 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Analit çözeltisi süzme hızı: 6 mL min<sup>-1</sup>, Geri kazanma çözeltisi: 10 mL, 2 mol L<sup>-1</sup> HCl, N=3)

Örnek hacminin membran filtrasyonla zenginleştirme üzerine etkisinin incelenmesinde her biri aynı miktar (0,01 mg) Pb(II) içeren 50-100-250-500-750-1000 mL hacimlerinde model çözeltiler belirlenen en uygun koşullarda membran filtrelerden geçirilmiştir. Membran filtredeki kurşun-şelatı 10 mL, 2 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltisi ile belirlenen en uygun ilave hızıyla geri alınmıştır. Bu çözeltilerde HR CS-FAAS ile ölçümler ve Pb(II) tayini yapılmıştır. Model çözeltilerdeki Pb(II) iyonunun % Geri Kazanma değerinin örnek hacimlerine (mL) karşı değişim grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Geri kazanma verimlerinin % 97-98 olarak belirlendiği 50 -500 mL hacim aralığı çalışmada en uygun hacim olarak değerlendirilmiştir.

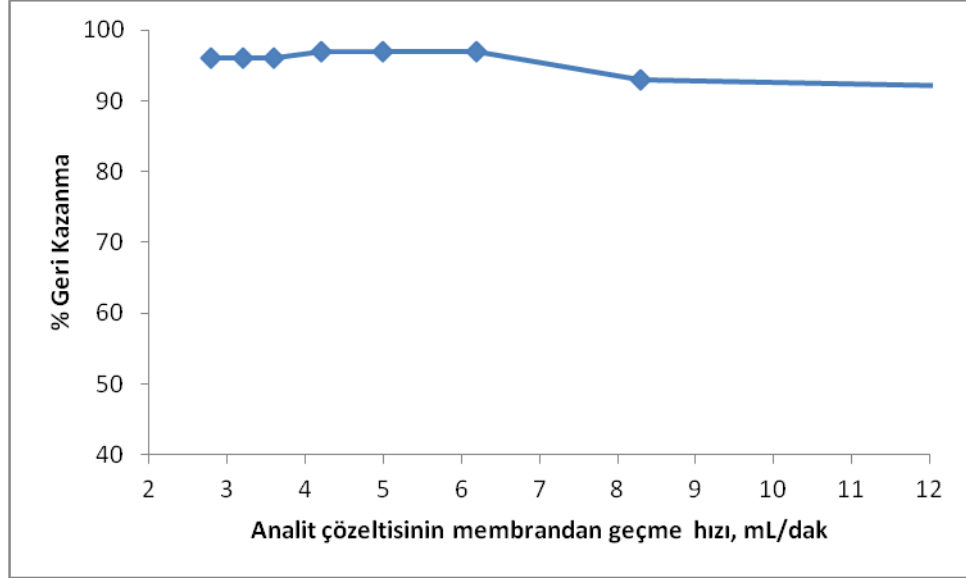
Model çözeltilerle çalışmalarda belirlenen en uygun maksimum örnek hacminin (500 mL), en uygun geri kazanma çözeltisinin son hacmine (10 mL) oranı zenginleştirme faktörü (ZF=50) olarak değerlendirilmiştir.



**Şekil 4.3.** Kurşunun % Geri kazanma verimine şelatlaştırıcı miktarı etkisi

(Örnek hacmi: 50 mL, Çözelti pH'sı: 8,5; Pb(II) miktarı: 0,01 mg, Analit çözeltisi süzme hızı: 6 mL min<sup>-1</sup>, Geri kazanma çözeltisi: 10 mL, 2 mol L<sup>-1</sup> HCl, N=3)

Membran filtrasyonda kullanılacak en uygun şelatlaştırıcı miktarını belirlemek üzere 50 mL'lik beherlere 0,5-6 mL arasında  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> derişimde şelatlaştırıcı PAR çözeltisi konularak, her birine kesilen süzgeç kağıtlarından biri daldırılmıştır. PAR çözeltisi içinde 2 saat tutulup, etüvde kurutulmuş bu membran filtreler belirlenen uygun koşullarda model çözeltilerin zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Üzerinde toplanan kurşun-şelatı 10 mL, 2 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltisi ile alınarak HR CS-FAAS ile ölçümler ve Pb(II) tayini yapılmıştır. Model çözeltilerdeki Pb(II) iyonunun % Geri Kazanma değerinin membran filtre hazırlamada kullanılan şelatlaştırıcı hacmine karşı (mL) değişim grafiği Şekil 4.3'de verilmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Geri kazanma verimlerinin % 97-98 olarak belirlendiği  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> derişimde PAR çözeltisinin 3 -5 mL hacimde kullanımının en uygun şelatlaştırıcı miktarı olduğu belirlenmiştir. Çalışmalarda süzgeç kağıdına emdirilmede kolaylık olması nedeniyle 5 mL PAR çözeltisi tercih edilmiştir.



**Şekil 4.4.** Kurşunun % Geri kazanma verimine analit çözeltisinin membran filtreden geçme hızının etkisi (Örnek hacmi: 50 mL, Çözelti pH'sı: 8,5; Pb(II) miktarı: 0,01 mg, PAR çözeltisi: 5 mL 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Geri kazanma çözeltisi: 10 mL, 2 mol L<sup>-1</sup> HCl, N=3)

Hazırlanan membran filtrelerden model çözeltilerin belli hızda geçirilmesi vakum pompası ile sağlanmıştır. 0,01 mg Pb(II) içeren 50 mL hacminde model çözeltiler, hazırlanan filtrelerden, belirlenen en uygun koşullarda geçirilirken süre ve hız tayinleri de yapılmıştır. Model çözeltilerdeki Pb(II) iyonunun % Geri Kazanma değerinin analit çözeltisinin membran filtreden geçme hızına karşı (mL min<sup>-1</sup>) değişim grafiği Şekil 4.4'de verilmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Geri kazanma verimlerinin % 97-98 olarak belirlendiği 3-6 mL min<sup>-1</sup> süzme hızı çalışmada en uygun süzme hızı aralığı olarak belirlenmiştir. Analiz süresinde hızın önemi dolayısıyla çalışmada 5-6 mL min<sup>-1</sup> süzme hızıyla çalışılmıştır.

Membran filtrede şelatı halinde toplanan kurşunun % geri kazanma verimine geri kazanma çözeltinin etkisini incelemek amacıyla 1,0 ve 2,0 mol L<sup>-1</sup> derişimlerde HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri test edilmiştir. Her bir çalışma üç kez yapılmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir. Sonuç olarak membran filtre üzerinde toplanan



Pb(II)-şelatının bozunarak geri kazanılmasında 10 mL hacminde 2,0 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltilisinin en uygun çözeltili olduğu değerlendirilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Pb(II)'nin geri kazanma verimine çözeltilerinin etkisi (N=3)

<b>Geri alma çözeltileri</b>			
<b>Türü</b>	<b>Derişimi (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Son hacim (mL)</b>	<b>Geri kazanma (%)</b>
HNO <sub>3</sub>	1,0	10	92±1
HNO <sub>3</sub>	2,0	10	95±1
HCl	1,0	10	96±1
HCl	2,0	10	98±1

Yöntemin geçerliliğini belirlemek amacıyla doğal bir su numunesine standart ilave yöntemi uygulanmıştır. Bu uygulamada % Bağlı hatalar hesaplanmıştır.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında çeşitli çevresel örneklerdeki eser düzeydeki Pb(II)'nin nicel tayini yapılmıştır. HR-CS FAAS ile söz konusu nicel tayinlerin yapılabilmesi için öncesinde yeni bir ayırma-zenginleştirme işlemi uygulanmıştır.

Membran filtrasyon esaslı bu teknikte şelatlaştırıcı madde 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR), analit çözeltisine ilave edilmek yerine membran filtrasyon düzeneğinde kullanılan süzgeç kağıdına emdirilmiştir.

Model çözeltiler üzerinden ortam pH'sı, örnek hacmi, şelatlaştırıcı miktarı, analit çözeltisinin membrandan geçiş hızı, membran filtre yapısı ve geri alma çözeltisi gibi çeşitli etkiler incelenerek yeni membran filtrasyon tekniğiyle ayırma-zenginleştirme için en uygun koşullar belirlenmiştir.

Pb(II)'nin nicel tayini Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) kullanılarak optimum koşullarda yapılmıştır. Uygulanan yöntemin verimliliği, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ile doğruluğu ve kesinliği de incelenmiştir. Söz konusu teknik bir doğal su örneğine de uygulanmıştır.

Uygulanan tekniğin en önemli basamağını membran filtrenin hazırlanması oluşturmuştur. Çalışmada en uygun filtrenin; gözenekli disk ölçüsünde mavi bant süzgeç kağıdının 5 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> şelatlaştırıcı 4-(2-Pyridylazo) resorcinol (PAR) çözeltisinde 2 saat tutulduktan sonra etüvde kurutularak boş bir süzgeç kağıdı desteğinde kullanılan filtre olduğu belirlenmiştir. Bu filtre ile en yüksek geri kazanma verimi (% 96) elde edilmiştir. Çalışmalarda uygulanan vakum değerinde membran filtre üzerine ilave edilen 50 mL çözeltinin tümünün filtreden geçiş süresi 8,2 min; yani hızı 6 mL min<sup>-1</sup>'dir.

Membran filtrasyonda geri kazanma verimini etkileyen en önemli etken analit çözeltisinin pH değeridir. Pb(II) derişimi 0,2 mg L<sup>-1</sup> olan 50 mL hacminde model

çözeltilerle analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma veriminin elde edildiği pH değeri 8,5 olarak belirlenmiştir. Bu değerde Pb(II) geri kazanma verimi % 97'dir. Model çözeltilerin membran filtreye ilavesinden önce pH değeri 8,5 olan boş çözeltiyle şartlandırma yapılmıştır. Şartlandırma yapılmadığı durumlarda verim yüzdesinde düşme görülmüştür.

Örnek hacminin membran filtrasyonla zenginleştirme üzerine etkisinin incelenmesinde 0,01 mg Pb(II) içeren 50 -500 mL hacim aralığındaki çözeltiler için geri kazanma verimleri % 97-98 olarak belirlenmiştir. Model çözeltilerle çalışmalarda belirlenen en uygun maksimum örnek hacminin, en uygun geri kazanma çözeltisinin son hacmine oranı zenginleştirme faktörü (ZF=50) olarak değerlendirilmiştir. Analiz süresinin uzamaması amacıyla model çalışmalarda 50 mL hacim uygun görülmüş, bu miktarla çalışılmıştır. Ancak çok düşük derişimde Pb(II) içerdiği öngörülen çevresel örneklerdeki eser iyonların membran filtrasyon tekniğiyle ayırma-zenginleştirilmesinde belirlenen en uygun maksimum değer olan 500 mL alınmıştır.

Membran filtrasyon tekniğinde en uygun şelatlaştırıcı miktarı % 97-98 geri kazanma verimlerinin elde edildiği  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> PAR çözeltisinin 3 ile 5 mL arasında hacimlerinin kullanılmasına karşılık olan miktardır. Çalışmalarda süzgeç kağıdına emdirilmede kolaylık sağlaması nedeniyle üst sınır olan 5 mL PAR çözeltisi tercih edilmiştir.

Analiz süresinin uzamaması amacıyla membran filtrelerden model çözeltilerin belli hızda geçirilmesi vakum pompası ile sağlanmıştır. 0,01 mg Pb(II) içeren 50 mL hacminde model çözeltilerin hazırlanan filtrelerden en uygun koşullarda geçirilme hızı geri kazanma verimlerinin % 97-98 olarak belirlendiği 3 ile 6 mL min<sup>-1</sup> aralığında süzme hızıdır. Analiz süresini kısaltmak için 5-6 mLmin<sup>-1</sup> süzme hızıyla çalışılmıştır.

Membran filtrede toplanan kurşunun % geri kazanma verimine geri kazanma çözeltilerinin etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışma sonucunda membran filtre üzerinde toplanan Pb(II)-şelatının bozularak geri kazanılmasında 10 mL hacminde 2,0 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltisinin en uygun çözelti olduğu değerlendirilmiştir. Bu çözelti membran filtredeki şelat üzerine yaklaşık 2 dakika içinde ilave edilmiştir.

Membran filtrasyon tekniğiyle çeşitli örneklerdeki Pb(II) iyonlarının ayırma-zenginleştirme çalışmasında belirlenen en uygun koşullar Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Tayin edilecek Pb(II)’nin standart çözeltileri kullanılarak kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Her ölçüm 3 kez tekrarlanmış; geri kazanma verimleri ve bağıl standart sapmalar hesaplanmıştır. En uygun koşulları belirlenen membran filtrasyon tekniğiyle tayin edilen Pb(II) elementinin gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve çalışma aralığı da tayin edilmiştir. Yöntemin analitik performansı ile ilgili belirlenen değerler Çizelge 5.2’de verilmiştir. Pb(II) için belirlenen LOD değeri 3,8 µg/L, LOQ değeri 11,4 µg/L’dir.

**Çizelge 5.1.** Membran filtrasyonla Pb(II) tayininde en uygun değişkenler

İncelenen değişkenler	Belirlenen en uygun koşul	Şekil-Çizelge
Membran filtre yapısı	PAR ligandı filtre kağıdı+ Ligandsız filtre kağıdı	Çizelge 4.1
Analit çözeltisi pH değeri	8,5	Şekil 4.1
Şelatlaştırıcı madde PAR	0,001 mol L <sup>-1</sup> , 5 mL	Şekil 4.3
50 mL analit çözeltisinin membrandan geçiş süresi (min)	8	Şekil 4.4
Örnek hacmi (mL)	50	Şekil 4.2
Geri kazanma çözeltisi cinsi, derişimi ve hacmi (mL)	10 mL, 2,0 mol L <sup>-1</sup> HCl	Çizelge 4.2

**Çizelge 5.2.** Kurşun(II)'nin membran filtrasyonla zenginleştirilmesinde belirlenen analitik performans değerleri

Değişkenler	Değeri
Kalibrasyon eşitliği [ $x$ (mg/L)]	$y = 0,0527x + 0,0004$
Korelasyon katsayısı ( $R^2$ )	0,9998
Max. Zenginleştirme faktörü (ZF)	50
Kesinlik (%)	1
Ortalama geri kazanma verimi (N=3) (%)	97
Gözlenebilme sınırı (LOD) ( $\mu\text{g/L}$ ) [ $3\sigma/(m \cdot ZF)$ ] (N=15)	3,8
Tayin sınırı (LOQ) ( $\mu\text{g/L}$ )	11,4

\* N=3 , Pb(II) zenginleştirilmesinde geri kazanma değerlerinin bağıl standart sapması

Optimize edilen Pb(II)'nin membran filtrasyonla zenginleştirme yöntemi iki içme-kullanma suyu örneğindeki olası kurşunun tayini için de kullanılmıştır. Yöntemin analitik geçerliliğini belirlemek amacıyla standart ilavesi yöntemi kullanılmıştır. Nicel tayin sonuçları ve standart ilavesiyle ulaşılan geçerlilik testi sonuçları Çizelge 5.3'te verilmiştir.

**Çizelge 5.3.** Yöntemin su örneklerine standart eklenmesi suretiyle test edilmesi (Örnek hacmi 500 mL, Son hacim 10 mL, N=3)

Element	Eklenen ( $\mu\text{g/L}$ )	Örnek 1		Örnek 2	
		Bulunan ( $\mu\text{g/L}$ )	Bağıl hata (%)	Bulunan ( $\mu\text{g/L}$ )	Bağıl hata (%)
Pb(II)	-	45,6±0,4	-	49,0±0,7	-
	10	54,5±0,3	-1,9	58,2±0,6	-1,4
	20	63,8±0,5	-2,7	67,2±0,6	-2,6

Sonuç olarak; optimize edilmiş membran filtre tekniğinin dūřuk dūzeyde Pb(II) içeren örneklerin analizinde kullanılabileceği belirlenmiştir. Ancak söz konusu tekniğin performansının Pb(II) tayininde kullanılan bir başka zenginleştirme yöntemiyle deneysel karşılaştırılmasının yararlı olacağı değerlendirilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Petit De Pena, Y.; Vielma, O.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; Rondon, C. and Carrero, P. *Talanta* **2001**, 55, 743-754.
- [2] Chen, J. and Teo, K.C. *Anal.Chim. Acta* **2001**, 450, 215–222.
- [3] Moreda-Pineiro, J.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Fernandez-Fernandez, E. and Prada-Rodriguez, D. *Anal Chim. Acta*, **2002**, 461, 261-271.
- [4] Mizuike, A. **1983**. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, 1-93, New York
- [5] Zhang, C.; Miura, J. and Nagaosa, Y. *Analytical Sciences*, **2005**, 21,1105-1109.
- [6], Welz, B. and Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd, completely revised edition, pp. 506 - 507. Wiley - VCH, Weinheim, 1999.
- [7], Dos Santos, W. N. L.; Dias, F. D. S.; Fernandes, M. S.; Rebouças, M. V.; Vale, M. G. R.; Ferreria, S. L. C.; *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2005**, 20,127-129 .
- [8] WHO-World Health Organization, **1996**. Trace Elements in Human Nutrition and Health. Geneva.
- [9] Kahvecioğlu, O.; Kartal, G.; Güven, A.; Timur. S., *Metallerin Çevresel Etkileri-I*, İTÜ Metalurji Mühendisliği, **2001**.
- [10] Duffus, J.H. **1980**. *Environmental toxicology*, New York : Wiley
- [11] Little, P.; Martin M. H., *A Survey of Zn, Pb and Cd in Soil and Natural Vegetation Around A Smelting Complex*, Environmental Pollution, 3, **1972**, 241-254.
- [12] TS 266, **2005**. Türk Standartı İnsani Tüketim Amaçlı Suları Hakkında Yönetmelik.
- [13] WHO-World Health Organization, **2006**. Guidelines for Drinking-Water Quality. Third Edition.
- [14] Hawari, A. H., Mulligan, C. N., **2006**. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology*, 97 (4), March, 692-700.
- [15] Alfassi ZB (ed.) (1994) *Determination of Trace Elements*.Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- [16] Alfassi ZB and Wai CM (eds) (1992) *Preconcentration Techniques for Trace Elements*. Boca Raton, FL: CRC Press.

- [17] Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczynski, R. **1982**. Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, New York.
- [18] Vandecasteele, C., Block, C.B. **1993**. Modern Methods for Trace Element Determinations, John Wiley and Sons LTD, 1-52.
- [19] Chalmers, A.R., Enrichment Methods in Trace Analysis, Pure & Applied Chemistry. 31, 4, 569-576, ISSN 1365-3075, DOI: 10.1351/pac197231040569, **2009**.
- [20] **Terada, K.**; Trace Elements by Coprecipitation: Extraction, Kanazawa University, Kanazawa, Japan, Copyright 2000 Academic Press.
- [21] Skoog, D.A., West D.M., Holler F.J. 1991. Analitik Kimya Temelleri, s.87, 90-91, Ankara
- [22] Karatepe A., Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2006.
- [23] Diltemiz, E.S., Aletli Analiz Laboratuvar Kitabı, Anadolu Üniversitesi Yayını, **2010**, s.114-130
- [24] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman T.A. (1998) **Principles of Instrumental Analysis**, Saunders College Publishing, Fifth Edition.
- [25] Merritt, W., Settle, D., Instrumental Methods of Analysis, p.129-138, International Student Edition, New York, **1981**.
- [26] Yıldız, A.; Genç Ö.; Bektaş S. (1997). **Enstrümental Analiz Yöntemleri**, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, (ikinci Baskı)
- [27] Ebden, L., An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, A Self Teaching Approach, s. 42-57, Hayden, London, **1982**.
- [28] Iwatsuki, M., et al., Simple Simultaneous Determination of Soluble and Insoluble Trace Metal Components in Sea Salts by a Combined Coprecipitation /X-Ray Fluorescence Method, Anal.Sci., 12, 71-75, 1996.
- [29] Nukatsuka, I., et al., Solid-Phase Spectrophotometric Determination of Niobium in Rocks After Coprecipitation with Iron Quinoli-8-olate, Analyst, 118, 1071-1075, 1993.
- [30] Sakai, T., Preconcentration on Organic Solvent-Soluble Membrane Filter and Spectrophotometric Determination of Trace Cobalt in Biological Samples, Anal.Sci., 13, 131- 136, 1997



[31] Mahmoud, M.H., Nakamura, S., Akiba, K., Separation of Molybdenum (VI) and Uranium (VI) through Supported Liquid Membrane Containing v-Hydroxy Oxime as Mobile Carrier, *Anal.Sci.*, 13, 149-152, 1997.

[32] Shimizu, T., Nukatsuka, I., Ohzeki, K., Extraction of Trace Amounts of Copper(II) on a Membrane Filter Using 5,10,15,20-Tetraphenyl-21 H, 23 H-porphinetetrasulfonic acid for the Determination by Solid-Phase Spectrometry, *Analytical Sciences*, 15, 153-157, 1999.

[33] Shima, C., Nukatuka, I., Ohzeki, K., Solid-Phase Spectrophotometric Determination of Cobalt (II) in Tap Water and Beverages Using 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-[N-propyl-N-(3-sulfopropyl) amino] phenol after Preconcentration as the 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol Complex, *Anal.Sci.*, 14, 337-341, 1998.

[34] Gu, X., Zhou, T., Determination of Iron (II) in Water by a Spectrophotometric Method after Preconcentration on an Organic Solvent-Soluble Membrane Filter, *Anal.Letters*, 29, 463-476, 1996.

[35] Kan, M., Spectrophotometric Determination of Copper(II) Following Collection on an Organic Solvent-Soluble Membrane Filter as the N,N-Diethyldithiocarbamate Complex, *Anal.Sci.*, 7, 913-917, 1991.

[36] Shida, J., Masuda, I., Photoacoustic Spectrometric Determination of Trace Iron (II) after Preconcentration on a Membrane Filter with a Finely Pulverized Anion-Exchange Resin, *Anal.Sci.*, 14, 333-336, 1998.

[37] Taguchi, S., et al., Acid-Soluble Membrane Filter for the Pre-concentration and Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Levels of Cadmium in Water, *Analyst*, 113, 1695-1698, 1988.

[38] Piying, G., Xuexin, G., Tianze, Z., New Separation Method for Chromium(VI) in Water by Collection of its Ternary Complex on an Organic Solvent-Soluble Membrane Filter, *Analytica Chimica Acta*, 332, 307-312, 1996.

[39] Shida, J., Tsujikawa, Y., Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Titanium (IV) in Environmental Samples after Preconcentration on a Membrane Filter, *Anal.Sci.*, 10, 775-777, 1994.

[40] Soylak, M., Erdogan, N.D., Elçi, L., Membrane Filtration of Fe(III), Cu(II), and Pb(II) Ions as 1-(2-Pyridylazo) 2-Naphthol (PAN) for Their Preconcentration and Atomic Absorption Determinations, J., Chinese Chem.Soc.,51,703-706, 2004.

[41] Narin, I., Soylak, M., Enrichment and Determination of Nickel(II), Cadmium(II), Copper(II) and Lead(II) Ions in Natural Waters, Table salts, Tea and Urine samples as Pyrolidine dithiocarbamate Chelates by Membrane Filtration-Şame Atomic Absorption Spectrometry Combination, Analytica Chimica Acta, 493, 205-212, 2003.

[42] Divrikli, Ü., Soylak, M., Elçi, L., Chromium, Iron and Lead Determinations by Atomic Absorption Spectrometry in Urine after Enrichment on Cellulose Nitrate Membrane Filter System, Trace Elem. Electroly., 19 ,177-181,2002.

[43] Shimizu, T., Nukatsuka, I., Ohzeki, K., Extraction of Trace Amounts of Copper(II) on a Membrane Filter Using 5,10,15,20-Tetraphenyl-21 H, 23 H-porphinetetrasulfonic acid for the Determination by Solid-Phase Spectrometry, Analytical Sciences, 15, 153-157, 1999.

[44] S. P. Quinaia, J.B.B. Da Silva, M.C.E. Rollemberg, A.J. Curtius, Talanta 54, 2001, 687.

[45] G. A. Zachariadis, A.N. Anthemidis, P.G. Bettas, J.A. Stratis, Talanta 57, 2002,919.

[46] P.Sooksamiti, H.Geckeis, K.Grudpan, Analyst 121,1996 1413.

[47] Goto, K., Taguchi, S., Use of Soluble Filters for Preconcentration of Trace Elements in Water, Anal.Sci., 9, 1-7, 1993.

[48] Çiftçi, H., Solid Phase Extraction Method for the Determination of Cobalt in Water Samples on Duolite XAD-761 Resin Using 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol by FAAS, Current Analytical Chemistry, 6, 154-160, 2010.

[49] Çiftçi, H., Separation and Solid Phase Extraction Method for the Determination of Cadmium in Environmental Samples, Desalination, 263, 18-22, 2010.

## ÖZGEÇMİŞ

### **Kişisel Bilgiler**

Soyadı, Adı : EKİNCİ, Emel  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 07.04.1989- Kırşehir  
e-posta : emell.ekinci@gmail.com

### **Eğitim**

Lise : Yusuf-Sıddık Demir Lisesi - Kırşehir  
Lisans : Ahi Evran Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2012)  
Yüksek lisans : Ahi Evran Üniversitesi (2012 Başlama)

### **İş**

2012 yılında Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisans'a başladım. Bekarım. İngilizce biliyorum.