

126790

**ALEVLİ AAS'DE Pb VE Cd TAYİNİ ÖNCESİNDE
REÇİNE FİLTRELİ ENJEKTÖR KULLANILARAK
AYIRMA/ÖNZENGİNLEŞTİRME**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Egemen DEMİREL
(Enstitü No: 509961027)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Ocak 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Ocak 2002**

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KÜTÜPHANE

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Süleyman AKMAN

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK

Doç. Dr. Güleren DÖNER

OCAK 2002

126790

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam sırasında beni yönlendiren, teorik ve laboratuvar çalışmalarım süresince desteğini, bilgisini benden esirgemeyen ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum hocam Sayın Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında her türlü desteğini ve yardımını gördüğüm kıymetli arkadaşım Sayın Dr. Mustafa ÖZCAN'a teşekkür ederim

Tüm öğrenim hayatım boyunca bana gösterdikleri ilgi ve destekten dolayı aileme ve eşim Yüksek Kimyager Songün DEMİREL'e teşekkür ederim.

Ocak, 2002

Egemen DEMİREL



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. TEORİK BİLGİLER	2
2.1. Eser Element Analizleri	2
2.2. Eser Element Analizlerinin Önemi	2
2.3. Eser Analizlerde Konsantrasyon Aralığı	3
2.4. Eser Element Analizlerinde Ayırma	3
2.5. Eser Element zenginleştirme	4
2.6. Zenginleştirme ve Ayırma Yöntemleri	6
2.6.1. Buharlaştırma ile Zenginleştirme	6
2.6.2. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme	7
2.6.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	8
2.6.4. İyon değiştirme ile zenginleştirme	9
2.6.4.1. Katyon Değiştirici Reçineler	10
2.6.4.2. Anyon Değiştirici Reçineler	11
2.6.4.3. Amfoterik İyon Değiştirici Reçineler	11
2.6.5. İyon Değiştirici Reaksiyonlar ve Denge	11
2.6.6. İyon değiştiricilerde Zenginleştirme Metodları	12
2.6.6.1. Batch Metodu	13
2.6.6.2. Kolon Metodu	13
2.6.7. Elektrolitik Zenginleştirme	13
2.6.8. Flotasyon	14
2.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	14
2.7.1. Atomik Spektrum	16
2.7.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	16
2.7.3. Işık Kaynakları	17
2.7.3.1. Oyuk Katot Lambaları	17
2.7.3.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	18

2.7.4. Atomlaştırıcılar	19
2.7.4.1. Alev Tekniği	19
2.7.4.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar	22
2.7.4.3. Grafit Fırınlı Atomlaştırıcılar	22
2.7.5. Monokromatörler	24
2.7.6. Dedektörler	25
2.7.7. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Nicel Analiz	25
2.7.8. Girişimler	26
2.7.8.1. Spektral Girişimler ve Aletsel Düzeltme Metotları	26
2.7.8.2. Spektral Olmayan Girişimler	28
3. DENEYSEL BÖLÜM	31
3.1. Kullanılan Kimyasallar	31
3.2. Kullanılan Cihazlar	31
3.3. Deneyin Yapılışı	31
4. SONUÇLAR VE TARTIşMA	33
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİş	41

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
UV	: Ultraviyole
ETA	: Elektrotermal Atomlaştırıcı
EDTA	: Etilen Diamin Tetraasetik asit
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrometry
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Table i. The elution yields in column technique at different solvents.....	ix
Table ii. Recoveries of 50 ml 0,2 mg/L Cd ²⁺ ve Pb ²⁺ using 10 ml 2,5M HCl (5 times concentration).....	x
Tablo 2.1. En çok kullanılan iyon değıştirici reçineler.....	10
Tablo 2.2. Atomik Spektroskopisinde kullanılan bazı alevler.....	20
Tablo 4.1. Farklı solventlerde gerikazanım oranları.....	35
Tablo 4.2. 50 ml Cd ²⁺ ve Pb ²⁺ ,un 10 ml 2.5M HCl ile reçinelerden geri kazanılması.....	35

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Çeşitli AAS Cihazlarının Şematik Gösterimi.....	16
Şekil 2.2 : Oyuk Katot lambası.....	18
Şekil 2.3 : Alevli Atomlaştırıcı.....	21
Şekil 2.4 : Massman Fırını.....	23
Şekil 3.1 : Reçine filtreli enjektör.....	32
Şekil 4.1 : Farklı pH'larda Cd^{2+} ve Pb^{2+} 'nin Dowex reçinede tutunma yüzdeleri.....	33
Şekil 4.2 : Purolite reçine için pH 1-6 aralığında Cd^{2+} ve Pb^{2+} tutma yüzdesi.....	34

ÖZET

ALEVLİ AAS'DE Pb VE Cd TAYİNİ ÖNCESİNDE REÇİNE FİLTRELİ ENJEKTÖR KULLANILARAK AYIRMA/ÖNZENGİNLEŞTİRME

Eser element konsantrasyonunun tayin sınırının altında olması ve/veya matriksten gelebilecek girişimlerin aletsel olarak düzeltilememesi gibi nedenlerle atomik absorpsiyon spektrometrisiyle yapılan analizlerin sonuçları hatalı olur veya hiç tayin edilemez. Bu problemlerin giderilebilmesi için son yıllarda çeşitli ayırma/özümlendirme teknikleri uygulanmaya başlanmıştır. Bu teknikler arasında katı bir toplayıcı faz üzerinde adsorpsiyon çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Alevli AAS'de Pb^{2+} ve Cd^{2+} 'un tayini için daha önce kullanılan klasik ayırma/özümlendirme yöntemlerine alternatif olmak üzere yeni bir basit, hızlı ve etkin bir ayırma/özümlendirme yöntemi geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla ticari yumuşatma reçineleri olan Purolite C 100 E ve Dowex HCR kullanılmıştır. Bu reçinelerin Cd^{2+} ve Pb^{2+} 'u pH'a göre tutma özellikleri kolon yöntemiyle incelenmiş ve pH 1-6 aralığında tam tutma sağladıkları belirlenmiştir. Daha sonra reçine filtreli enjektörle geri kazanma için uygun çözelti tayinine çalışılmış ve 2.5M HCl'in geri kazanma için en uygun çözelti olduğu saptanmıştır. Alevli AAS için tayin sınırının altındaki konsantrasyonda hazırlanan Cd^{2+} ve Pb^{2+} örnek çözeltileri geliştirilen reçine filtreli enjektörle sadece çekip bırakarak ayırma/özümlendirilmesi yapılmış ve Alevli AAS ile tayin başarılmıştır.

Yapılan çalışmalarda batch ve kolon yöntemleriyle aynı sonuçlara ulaşılmış, geliştirilen reçine filtreli enjektörde kullanılan ticari reçinelerin geniş bir pH aralığında Cd^{2+} ve Pb^{2+} 'u sadece çözeltileri çekip bırakarak tutmaları, yine 2.5M HCl ile çekip bırakarak geri kazanılmasına imkan vermesi avantajlarıyla amaçlanan basit, hızlı ve etkin bir ayırma/özümlendirme tekniğine ulaşılmıştır.

Geliştirilen reçine filtreli enjektör, gerek konsantrasyon düşüklüğünden gerekse de örnek kirliliğinden dolayı Alevli AAS ile direkt tayin edilemeyen örneklerde Cd^{2+} ve Pb^{2+} 'un analizini daha kolay ve hızlı bir hale getirecektir.

Reçine filtreli enjektör ile örneğin bulunduğu yerde ayırma/özümlendirme yapmak olası hale gelmiştir. Bu sayede örneğin kaplarda taşınması ve saklanması sırasında olabilecek olası kirlenmeler önlenir.

Reçine filtreli enjektör kullanımının diğer elementlerin ayırma/özümlendirme işlemlerinde de kullanılabileceği aşıkardır. Bu yöntemin diğer elementlere de uygulanması AAS ile analize birçok avantajlar getirecektir.

SUMMARY

DETERMINATION OF Pb AND Cd BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY AFTER SEPARATION / PRECONCENTRATION USING AN INJECTOR WITH RESIN FILTER

The direct determination of trace metal by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) is limited and difficult when the concentration of the analyte is too low to be determined directly and / or interferences due to matrix can not be eliminated. It is necessary to employ preconcentration and separation techniques to enrich the analyte and solve the matrix problems. Numerous preconcentration and separation techniques have extensively been applied for this purpose. Among these techniques sorption on solid collector is one of the most widely used.

In this study, our aim was to improve a new separation and preconcentration technique. It was very fast, simple and effective compared to the batch and column techniques to determine Pb and Cd by flame atomic absorption spectrometry.

For this purpose commercial resins, Purolite C 100 E and Dowex HCR, were used. Adsorption properties of these resins were examined in different pH range by using column technique. Quantitative adsorption of Cd and Pb was obtained pH ≥ 2 for the both resins. At first four solvents were examined to choose suitable eluent for the quantitative study using injector with resin filter. After choosing the appropriate recovery solvent it was examined suitable concentration which was 2.5 M HCl was. Table i shows the elution yields in column technique at different solvents.

Table i. The elution yields in column technique at different solvents

solvents/ Element	Purolite C 100		Dowex HCR	
	Pb	Cd	Pb	Cd
2M HCl	77.0	76.4	69.9	52.6
2,5M HCl	98.2	99.0	98.0	99.0
3M HCl	99.0	99.0	99.0	99.0
0,1M EDTA	-	-	-	-
3M CH ₃ COOH	-	-	-	-
4M HNO ₃	91.3	53.0	71.6	57.8

Recoveries of Cd and Pb were investigated by flame atomic absorption spectrometry in a solution after separation and preconcentration by using injector with filter including resin.

Both batch and column techniques were used to compare with this technique and results are similar. The recoveries with 2.5 M HCl in injector technique are given in Table ii.

Table ii. Recoveries of 50 ml 0,2 mg/L Cd^{2+} ve Pb^{2+} using 10 ml 2,5M HCl (5 times concentration)

	Cd^{2+}		Pb^{2+}	
	Added	Found	Added	Found
Purolite C 100 E	1.000	0.991	1.000	0.920
Dowex HCR	1.000	0.936	1.000	0.933

The superiority of this technique are that it is very simple, fast and practical

Separation and preconcentration technique using injector with filter including resin, that is very fast, simple and effective, for determination of Cd and Pb elements by flame atomic absorption spectrometry when the concentration of the analyte is too low to be determined directly and/or interferences due to matrix can not be eliminated.

This technique can be used for the separation and preconcentration at analyte elements directly from the sample. In this way it was eliminate cross contamination of sample.

1.GİRİŞ

1.1 Giriş ve Amaç

Eser element analizi üzerinde en çok çalışılan konulardan biridir. Eser element analizleri çeşitli çalışma alanlarındaki önemi nedeniyle ilgi ve inceleme alanıdır.

Doğru ve kesin eser element tayinlerinde, kullanılan aletsel yöntemle göre çeşitli zorluklarla karşılaşılır. Bu zorluklar analiz edilen elementin konsantrasyonunun tayin sınırının altında olması, ortamda girişime neden olan bileşenlerin bulunması ve örneğin fiziksel halinin analiz yöntemine uygun olmamasıdır. Belirtilen zorlukların giderilebilmesi ve mevcut analiz yöntemlerinin kullanımı en yaygın araştırma konularıdır. Bu çalışmalar; alet tekniğindeki gelişmeler ve analiz öncesi işlemler olarak ayrılır. Analiz öncesi işlemlerle örnek analize uygun olarak hazırlanır. Bunun için örneğin çözünmesi, bileşenlerine ayrılması, eser elementlerin konsantrasyonunun arttırılması ve uygun ortama alınması sağlanır. Eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde konsantrasyonunun arttırılması işlemi “Zenginleştirme Yöntemi” olarak adlandırılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde katı bir toplayıcı üzerinde adsorbsiyon çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla çeşitli polimerler, aktif karbon, iyon değiştirici reçineler ve şelatlayıcı reçineler kullanılmaktadır. Ayırma/özümlendirme batch ve kolon teknikleri kullanılarak yapılmaktadır.

Bu çalışmada eser elementlerin ayırma/özümlendirmesi için klasik batch ve kolon tekniklerine alternatif olarak yeni tekniklerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda “Reçine Filtreli Enjektör” tekniği geliştirilerek Cd^{2+} ve Pb^{2+} ayrılıp/özümlendirilmiş ve Alevli AAS’de tayin edilmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Eser Element Analizleri

İnorganik ve organik numunelerde konsantrasyonu 100 µg/g altında olan elementlerin analizi olarak tanımlanabilen *eser element analizi*, uygun analitiksel teknikler kullanılarak ng/L ve pg/g seviyelerinde bile doğru ve kesin olarak tayin edilebilir, ancak eser elementlerin çok düşük konsantrasyonlarında çeşitli matrikslerden dolayı zorluklar çıkabilir [1].

2.2. Eser Element Analizlerinin Önemi

Eser elementler; atmosfer, yeryüzü, nehir, göl, deniz, meteor, toprak, kaya gibi maddelerde, jeokimyasal ve kozmokimyasal (evrenle ilgili) çalışmalar çerçevesinde elde edilen bilgilere dayanılarak analizlenir. Eser elementlerin rolü biyolojik sistemlerde çok karmaşıktır. Eser elementlerin birçoğu toksiktir, aşırı miktarda bulunduklarında canlılarda çeşitli hastalıklara neden olurlar. Bu yüzden eser elementler, çevre çalışmalarına ilaveten biyoloji, tarım ve tıp bilimlerinde, atmosfer, içme suları, topraklar, bitkiler, hayvan ve insan besinleri, hayvan ve insan kanı, idrar ve dokularında sık sık analiz edilir. İnorganik eser analizler fiziksel bilimler ve endüstride de çok önemlidir. Bir maddede eser miktarda bile safsızlığın bulunması kimyasal özelliklere olduğu kadar elektriksel, manyetik, mekanik, nükleer ve optik özelliklere de önemli etki eder. Petrol ve maden cevheri gibi ham materyallerdeki safsızlıklar üretim prosesi esnasında ürün oranının azalması ve katalizörlerin zehirlenmesi gibi sorunlara neden olabilir.

Endüstriyel atık gazlar ve sulardaki bazı eser elementler çevresel kirlilik kaynaklarıdır. Yüksek saflıktaki maddeler, biyolojik ve çevresel örneklerde bulunan eser elementlerin birbirleriyle olan ilişkilerinin araştırılması, bir numunede bulunan eser elementlerin dağılımı ve kimyasal formları hakkındaki bilgiler de sık sık gereklidir. Örneğin, doğal sularda bulunan eser metallerin analizi jeokimya, çevre, biyoloji ve su araştırmaları çalışmalarında yararlı bilgiler verir [1].

Modern anlamda ilk sistematik eser analizler bitki külünde eser element çalışmalarıyla gerçekleştirilmiş ve bu analiz kolu geniş bir aralıkta modern teknolojinin ihtiyaç duyduğu yüksek saflıktaki maddelerin kullanımına önemli hız kazandırmıştır.

2.3. Eser Analizlerde Konsantrasyon Aralığı

İlk eser element analizinin 1879'da Gutzeit [2] tarafından kalitatif Marsh testi esas alınarak yapılan arsenik tayini olduğu belirtilmektedir [3]. Spesifik ve kolay uygulanabilen bu metodun tayin sınırı 10^{-5} 'in altındadır [4]. 1955 yılında New York'ta yapılan ilk eser element sempozyumuyla birlikte eser element konsantrasyon aralığı ve tanımı verilmeye başlanmıştır [5]. Teknolojinin gelişmesiyle eser element konsantrasyon aralığı da değişmiştir. 1940'a kadar 10^{-1} - 10^{-2} eser konsantrasyonu olarak bilinirken, bu aralık 1950 yılında Rodden [6] tarafından 10^{-3} - 10^{-5} ve 1965'te Alimarin [7] tarafından 10^{-6} - 10^{-8} olarak verilmiştir. Bu alanda ilk sistematik yaklaşım Kaiser [8] tarafından 1973 yılında yapılmış olup, ppm (parts per million), ppb (parts per billion) tanımları verilmiştir: Minciewski [9] konsantrasyon aralıklarını aşağıdaki gibi tanımlamıştır:

Eser	10^{-2} - 10^{-3}
Mikroeser	10^{-4} - 10^{-6}
Ultramikroeser	10^{-7} - 10^{-9}
Submikroeser	10^{-10} - 10^{-12}

Yaygın olarak eser element konsantrasyon aralığı 10^{-2} - 10^{-6} 'dır ve 10^{-6} 'nın altındaki konsantrasyonlar da ultra eser olarak bilinmektedir [4].

2.4. Eser Element Analizlerinde Ayırma

Ayırma yöntemleri, bir karışımdaki bileşenlerin iki faz arasında dağılma katsayılarının farklı olması esasına dayanır. Bu fazlar katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz şeklinde olabilir. Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır:

1. Ana bileşenler numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır *makro ayırma*,
2. Eser bileşenler katı veya çözünmüş numuneden uzaklaştırılırken ana bileşenler çözeltide kalır; *mikro-makro ayırma*,
3. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır; *mikro-mikro ayırma*.

Eser analizde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken beraberinde eser bileşenleri de sürükleyebilir. Bu sebeple diğer iki uygulama, özellikle ikinci uygulama eser element analizlerinde daha çok kullanılmaktadır. Örneğin, deniz suyundan eser bileşenlerin uygun çözeltiyle ayrılması, sodyum klorür gibi bir ana bileşen varlığında mümkündür [10].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle analiz için eser elementlerin grup olarak ayrılması, yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması, eğer birbirlerine girişimleri (spektral vb.) sözkonusu ise zorunludur.

2.5. Eser Element Zenginleştirme Yöntemleri

Birçok eser elemente analiz edilmeden önce, hem uygun ortama almak hem de zenginleştirmek amacıyla ayırma [11,12] zenginleştirme [13] işlemleri uygulanır. Eser element analizinde ortamın etkisi sözkonusu değilse ve eser elementlerin konsantrasyonu kullanılacak yönteme göre yeterince yüksek ise ortam analize uygundur. Eğer metal konsantrasyonu elementin tayin sınırının 10 katından az ise zenginleştirme işlemi uygulanır. Eser elementlerin çoğu, analiz öncesi ana bileşenlerden (matriks) ayrılmalı ve sonra zenginleştirilmelidir. Zenginleştirme işlemi uygulandığında, numune kadar destile suya aynı zenginleştirme işlemi ve diğer prosedürler uygulanarak blank - çalışması mutlaka yapılmalı ve bu değer numunenin analiz sonuçlarından çıkarılmalıdır.

Standart çözeltilerin bileşiminin, bilinmeyen bileşimine oldukça yakın olması önemlidir. Tayin edilecek maddenin bulunduğu ortama *matriks* denir. Birçok durumda, matriks eser elementin tayini üzerinde olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı hallerde tayin bile mümkün değildir. Bunun yanısıra ortamın etki yapmaması yeterli değildir. Aynı zamanda eser element konsantrasyonu, analiz yöntemine göre belirli

bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Farklı ortamlarda, aynı konsantrasyonda bulunan eser elementlerin farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmaları başka bir problemidir. Eser analizlerde kullanılan enstrümental yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince benzetilmesi gerekir.

Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleriyle şu kolaylıklar sağlanmaktadır:

1. Eser element konsantrasyonu artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
2. Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.
3. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
4. Standartlar ile numune matrisini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matris içine alınır. Bunun sonucu doğruluk artar.
5. Bozucu etki gösteren matris uygun matris ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
6. Seçimlilik artar.

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli ölçüt vardır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin ortamdan ayrılmasının ölçüştü olan geri kazanma verimi R_T ,

$$\% R_T = (Q_T / Q^0_T) \times 100 \quad (2.1)$$

ifadesi ile verilir [1]. Bu ifadedeki Q^0_T , numunede bulunan T elementinin miktarı, Q_T ise zenginleştirme sonrası ortamdaki T'nin miktarıdır. İdeal bir ayırmada R_T %100 olmalıdır. Fakat pratikte %99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak pek mümkün olmayabilir. Çoğu inorganik eser analizlerde geri kazanma verimi en az %90 veya %95'in üzerinde olmalıdır [14].

İkinci ölçüt ise zenginleştirme faktörü (F) veya zenginleştirme katsayısıdır ve

$$F = Q_T / Q_M / Q^0_T / Q^0_M \quad (2.2)$$

şeklinde gösterilir. M matriksi, Q_T^0 ve Q_M^0 T ve M'nin miktarlarını, Q_T ve Q_M ayırmadan sonraki T ve M'nin miktarlarını ifade etmektedir. Zenginleştirme faktörü analiz edilmek istenen eser elementin konsantrasyonu ile beraber kullanılan tekniklere de bağlıdır [1].

2.6. Zenginleştirme Ve Ayırma Yöntemleri

En yaygın kullanılan, zenginleştirme yöntemleri buharlaştırma, ekstraksiyon, birlikte çöktürme ve iyon-değiştirme.

2.6.1 Buharlaştırma İle Zenginleştirme

Örnek ısıtılarak çözücünün buharlaşması ile zenginleştirme sağlanır veya tayin elementi uçucu bir bileşiğine dönüştürülüp matriksten ayrılır. İnorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirmeleri pek yaygın değildir. Fakat kolay uçucu veya kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen bazı elementler için vazgeçilmez yöntemler vardır. Uçuculuk ile ayırmada matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir.

Sıvıların yüksek sıcaklıkta buharlaştırılarak uzaklaştırılması ve örneğin tayin elementince zenginleştirilmesi basit, kolay ve kimyasal madde ilavesinin (ve dolayısıyla bu yolla kontaminasyonun riskinin) en az olduğu bir yöntemdir. İlave kimyasal madde, özel malzeme, analizci için bir ön tecrübe gerektirmez. Bu yöntemle, yüksek sıcaklıklarda kaplardan gelen kontaminasyon çok önemlidir.

Eser element analizinde, örnek kantitatif olarak buharlaştırılır, matriks elementlerde hava kabarcıklarının yardımıyla, ısıtılmayla ve kimyasal reaksiyonlarla çözeltide kahr. Daha sonra buharlaşan bileşikler analiz için uygun bir çözeltiye alınır veya doğrudan analiz ortamına gönderilir.

Bu yöntemin birçok dezavantajı bu yöntemi sınırlar. Bunlar:

a-) Bazı elementler elementel veya bileşikleri halinde zenginleştirme sırasında buharlaşıp kaybolabilirler. Bazıları buharlaşmanın yapıldığı cam yüzeye adsorbe olur.

b-) Eğer örneğin, toplam çözünmüş katı içeriği yüksekse, bu buharlaştırma sonucu zenginleşerek tolere edilemeyecek seviyeye çıkar, hatta bazen bazı bileşiklerin çözünürlükleri aşılarak çökelek oluşumu şeklinde kaybolmaları söz konusu olabilir.

c-) İşlem yavaştır, zenginleştirme faktörüne bağlı olarak saatler hatta günler alabilir. Bu sırada laboratuvar ortamında her zaman kontaminasyon riski vardır.

d-) Buharlaşma sırasında kabın dibinde oluşan geniş yüzeyli tortunun (kireç, vb.) tayin elementini adsorplama riski büyüktür.

2.6.2. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

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

Ekstraksiyon kimyasal bağların bir fazdan, diğer bir faza taşınması olayıdır. İki faz içindeki madde miktarları Berthelot ve Jungfleisch [5] ve Nernst [6] tarafından dağılım yasasıyla ifade edilmiştir. Bu durumda, iki fazdaki madde miktarı belirli bir sıcaklıkta sabittir. Bu durum aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir,

$$k = C_o/C_w \quad (2.3)$$

Bu ifadede k dağılım katsayısını, C_o organik fazdaki madde miktarını ve C_w de sulu fazdaki madde miktarını göstermektedir. Eser analiz uygulamalarında bir faz genellikle su, diğer faz ise uygun organik çözücüdür. Sulu fazdaki eser elementler organik faza çoğunlukla şelatları veya değişik iyon kompleksleri şeklinde geçirilir. Çeşitli ekstraksiyon sistemleri sınıflandırılmışsa da şelat sistemleri ve iyon birleşmeleri (assosiasyonları) olarak genelleştirilir. Eser analiz çalışmalarında şelat sistemleri kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle tercih edilir.

Ekstraksiyon sistemlerinde iki faz arasındaki dağılım katsayısını; metal iyonu, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler (maskeleye), ligant, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Seçimlilik bu değişkenlerden yararlanılarak sağlanır.

Ekstraksiyon yöntemi eser analizde iki şekilde uygulanır. Birincisinde ana bileşenler ortamdaki uzaklaştırılırken, eser elementler fazda bırakılır.

Diğer uygulamada eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Ekstraksiyonun eser analizdeki en yaygın uygulama şekli budur. Metallerin organik ligandlarla şelat oluşturması ve oluşan şelatların çeşitli organik çözücülerde ekstraksiyonu en çok kullanılan zenginleştirme yöntemidir. En önemli avantajı istenmeyen matriksin genel olarak ekstrakte edilmemesi ve

dolayısıyla tayin elementinden ayrılarak girişim (interferans) yapmasının önlenmesidir. Diğer bir avantajı, organik çözücünün nebulizasyon veriminin daha yüksek olmasıdır. Analitik hassasiyet sulu çözeltiye göre 2-3 kat artar. Ekstraksiyon hızlıdır, yüksek zenginleştirme verimleri (20-50x) elde edilebilir ve birçok element aynı anda ekstrakte edilebilir.

Başarılı bir ekstraksiyon için hedef sulu fazda az çözünen organik fazda çok çözünen kararlı bir kompleks oluşturmaktır. Organik fazın sudaki çözünürlüğü sınırlı olmalı ve alev tekniği kullanılıyorsa, yanma için uygun olmalıdır.

Bu yöntemin başlıca dezavantajları, kullanılan birçok kimyasal maddeler (örneğin şelatlayıcı, organik sıvı, pH ayarlamak için kullanılan maddeler, vb.) ve bazı mekanik aktarmalar, kap değiştirmeler sırasında tekrarlanamayan kontaminasyon veya kayıplar meydana gelmesidir. İşlem sırasında organik çözücülerden dolayı laboratuvar toksik buharla dolar (özellikle alevde yanma sırasında). Ekstraksiyonun başarılı olması (geri kazanmanın yüksek ve tekrarlanabilirliği) analizcinin bu konudaki tecrübesi ve titizliği ile yakından ilgilidir. Özellikle ekstrakttaki metal konsantrasyonunun, organik çözücünün kolay buharlaşması sebebiyle, zamanla değişmesine dikkat edilmelidir. Ayrıca grafit fırın tekniği kullanılıyorsa, organik sıvının kolayca ve tekrarlanabilir şekilde enjeksiyonu oldukça zordur.

2.6.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Çöktürme [15-17], en eski ayırma metotlarından biridir ve hala inorganik eser analizlerde zenginleştirme tekniği olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme ile zenginleştirmede, analiz edilecek elementler taşıyıcı bir çökelti üzerine çökme ile toplanırlar ve bu taşıyıcı çökelti az miktarda çözücüde çözülerek hem zenginleştirme hem de ana matriksten ayrılma sağlanır.

Bu teknik, deniz suyu ve atık sulardaki eser elementlerin zenginleştirilmesinde, yüksek saflıktaki metaller ve diğer inorganik katı örneklerde ng/g veya µg/g'ın altındaki seviyelerde bulunan eser safsızlıkların deriştirilmesinde, radyokimyasal ayırmalarda (izotopik veya izotopik olmayan taşıyıcılarla) yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

Birlikte çökme tekniğinin dezavantajları ise: çöktürme genellikle yavaş ve zahmetlidir; toplam işlem genellikle karmaşıktır, her ilave basamak eser element kaybı veya kontaminasyon ihtimalini artırır; ortama çok büyük miktarda yabancı

madde ilave edilmesi gerektiğinden, çok yüksek saflıkta bileşikler kullanılsa bile reaktiflerden gelebilecek kontaminasyon önemli bir problemdir; eğer taşıyıcı çökelti parçalanmazsa, son analiz edilecek çözelti fazla miktarda çözünmemiş katı tanecik içerecektir. Bu durumda kimyasal girişimler ve zemin absorpsiyon ortaya çıkabilir.

2.6.4. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme

İyon değiştirme, suda çözünmeyen katı bir maddenin yapısında bulunan iyonları, temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü (pozitif iyonların pozitif iyonlarla, negatif iyonların negatif iyonlarla) başka iyonlarla bir dengeye değiştirmesi özelliğine dayanır.

Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında hiç çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. İyon değiştirme yöntemi statik (batch) ve dinamik (kolon) olarak uygulanabilir [18-20]. Eser elementlerin statik ve dinamik metodla zenginleştirilmesinde iyon değiştirici reçineler kullanılır [21-23]. Bunlar inorganik ve organik diye ikiye ayrılırlar İnorganik iyon değiştiriciler doğal (killer, zeolit mineralleri, vb.) ve sentetik (sentetik zeolitler, metal oksitler, asit tuzları, vb.) bileşiklerdir. Cam ve silika gibi birçok madde iyon değiştirici özellik gösterir. Günümüzde organik iyon değiştiriciler inorganik olanlardan çok daha fazla kullanılmaktadır. Organik İyon değiştiriciler genel olarak toz halinde, gözenekli, çözünür olmayan polimerik bileşiklerdir. Sağlam bağlı organik fonksiyonel gruplar içerirler. Bu fonksiyonel gruplara bağlı iyonlar (katyon ve anyonlar) çözeltideki iyonlarla yer değiştirir. Gerek inorganik, gerekse organik iyon değiştiricilerin çok büyük olan birim formüllerinde temasta bulundukları çözeltideki iyonlarla değiştirilebilecek pekçok sayıda iyon bulunur. Katyon değiştirenlere *katyonik*, anyon değiştirenlere *anyonik* iyon değiştiriciler denir. İyon değiştiriciler, genelde katyonik iyon değiştiricileri ifade etmektedirler.

Reçinelerin değiştirilebilen katyonu H^+ ise, "reçine hidrojen formundadır" denir ve değişme sırasında H^+ çözeltiye geçer. Sodyum formu diğer yaygın bir reçine formudur. Anyonik reçineler, genel olarak OH^- veya klorür formundadır. Diğer bir reçine türü şelat reçine olup, fonksiyonel gruplar şelat gruplarıdır. Bu reçineler deniz suyundan ayırmalar için özellikle geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Tablo 2.1'de, inorganik analizde kullanılan üç tip iyon değiştirici reçinelere örnekler verilmiştir [1].

Tablo 2.1. En çok kullanılan iyon değiştirici reçineler.

Reçine	Kuvvetli asidik iyon değiştirici reçine	Kuvvetli bazik iyon değiştirici reçine	şelat reçine
Fonksiyonel grup	Sülfonik asit – SO_3^-	Kuarterner amonyum $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ve $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{H}_4\text{OH})$	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$
PH	0-14	0-14	6-14
Termal kararlılık	150°C'ye kadar	50°C'ye kadar (OH^- durumu) ve 150°C (Cl^- ve diğer durumlar)	75°C'ye kadar

2.6.4.1. Katyon-değiştirici Reçineler

Sentetik organik katyon değiştiricilerde, hidrokarbon zincirinde, sülfat- SO_3^- , karboksilat- COO^- , fenolat- O^- , fosfonat- PO_3^- , fosfinat- HPO_2^- iyonik grupları bulunmaktadır. İyon değiştiricinin özellikleri, fonksiyonel grupların sayısına ve doğasına, iyonizasyon derecesine ve fonksiyonel grupların konfigürasyonuna bağlıdır. İyon değiştiriciler kondenzasyon veya polimerizasyon ile sentez edilirler. Fenollerin sülfonlanması ve formaldehit ile kondenzasyonundan iki fonksiyonlu iyon-değiştirici elde edilir. Bu iyon-değiştirici hem kuvvetli asidik sülfat, hem de zayıf-asidik fenolat gruplarını içermektedir. Amberlite IR-100, Dowex-30, KU-1, vb. gibi iyon değiştiriciler bu tip yapıya sahiptirler.

Polimerizasyon-tipli iyon-değiştiriciler stiren-divinil-benzen (S-DVB) kopolimerleridir. Kopolimerlerin sülfonlanmasıyla bu tip iyon-değiştiriciler elde edilir. Dowex 50, Dowex 50W, Zerolit 225, Amberlite IR-120, KU-2, vb. bu tip iyon değiştiricilere örnektir. Bunlar kuvvetli asidiktir ve geniş pH aralığında tamamen iyonize edilirler. S-DVB kopolimerine fosfonat veya fosfinat grupları bağlanarak yine bu tip iyon-değiştiriciler elde edilir. Akrilik veya metakrilik asidin divinilbenzen ile kopolimerizasyonu sonucunda karboksilat gruplu reçineler elde edilir. Amberlite IRC-50, Zerolit 226, Duolite CS-11, KB-1 ve diğerleri bu tip reçinelere örnek olarak verilebilir. Bu tip reçineler zayıf asidik iyon-değiştiriciler olup, bazik çözeltilerde tamamen iyonize olurlar [4].

2.6.4.2. Anyon-değiştirici Reçineler

Aromatik aminlerin formaldehit veya alifatik poliaminlerle kondenzasyonu sonucunda, kondenzasyon-tipli iyon-değiştirici reçineler elde edilir. Bu tip anyon-değiştirici reçineler primer amin, sekonder amin, tersiyer amin ve bazen kuarterner amonyum grupları içerirler.

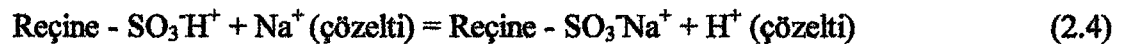
Polimer tipli anyon-değiştirici reçineler S-DVB kopolimerlerine dayalıdır. Genel olarak klorometillendirme ve amin reaksiyonları anyon-değiştirici reçinelerin sentezinde kullanılır. Klorometillendirilmiş kopolimerlerin amonyakla ve alifatik primer aminle reaksiyonu sonucunda zayıf-bazik polifonksiyonel anyon-değiştirici reçineler (örneğin, Amberlite IR-54, Dowex 3, vb.) oluşur. Tersiyer aminlerin, aminleşme reaksiyonları ile kuarterner amonyum polifonksiyonel gruplar içeren kuvvetli bazik anyon-değiştirici reçineler elde edilir [4].

2.6.4.3. Amfoterik İyon-değiştirici Reçineler

Amfoterik reçineler hem katyon hem de anyon değiştirici gruplar içerirler ve kondenzasyon veya polimerizasyon reaksiyonları ile sentez edilirler. Ticari ismi Retardion 11-A-8 reçinesi bu tip reçinelere örnektir. Kuarterner amonyum grupları ve ekivalant sayıda karboksilat grupları içerir. Bu tip reçineler günümüzde inorganik iyonların separasyonunda kullanılmaktadır. Şelat reçinelere iminoalkilkarboksilik asit grupların bağlanmasıyla amfoterik reçineler elde edilir (örneğin, chelex 100). Bu tip reçineler asidik çözeltilerde zayıf bazik anyon-değiştiriciler gibi davranırlar.

2.6.5. İyon-değiştirici Reaksiyonlar ve Denge

İyon değiştirici reçineler çok sayıda pozitif ve negatif iyonlar (reçineyi elektro nötral tutmak için farklı yükte mobil karşıt iyonlar) içermektedir. Örneğin, mobil hidrojen iyonları ile (H^+ -formlu iyon değiştirici) kuvvetli-asidik katyon değiştirici bir reçine sodyum klorür çözeltisine daldırılırsa aşağıdaki reaksiyon gerçekteşir:



Bu reaksiyon için denge aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$K_H^{Na} = [Na^+]_{\text{reçine}} [H^+]_{\text{çözelti}} / [H^+]_{\text{reçine}} [Na^+]_{\text{çözelti}} \quad (2.5)$$

Bu ifade de K_H^{Na} (seçimlilik katsayısı), reçinedeki iyonların afiniteleri ölçüsüdür. Reçine ile çözelti arasındaki iyonların aktivite katsayıları değiştikçe, seçimlilik katsayısıda değişmektedir.

İyon-değiştirici reçinelerde elementin tutunma (sorption) davranışı, elementin kimyasal yapısına, çözelti kompozisyonuna ve aynı zamanda iyon değiştiriciye bağlıdır. Konsantre ve sulu-organik çözeltilerde, inorganik ve organik kompleksleyici reaktifler separasyonu artırır. Bazen iyon-değiştiricinin yanında şelatlayıcı ve kimyasal reaksiyonlar (örneğin oksidasyon-redüksiyon ve çöktürme) tutunmada (sorption) önemli rol oynar.

Metal komplekslerinin oluşumu, özellikle negatif yüklü kompleks iyonlar, metal elementlerinin separasyonunu artırır. Özellikle, hidroklorik asitli çözeltide [24] alkali ve toprak alkali metaller hariç diğer birçok metaller Ac, Al, Ni, Th, Y ve diğer nadir elementler negatif yüklü klorür komplekslerini oluşturur ve kuvvetli-bazik anyon değiştirici reçinelerde tutulur.

Kuvvetli-asidik katyon ve kuvvetli-bazik anyon değiştiriciler seyreltik sulu çözeltilerde iyonları tutar. Seyreltik çözeltilerde, iyonun dağılım katsayısı çok yüksektir ve iyon, kantitatif olarak iyon değiştiricide tutulur.

Eser elementlerin çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılan iyon-değiştirici reçine saf olmalıdır. Sadece analitik saflıktaki reçinelerin kullanılması tavsiye edilmektedir. Bu nedenle ticari olarak alınan reçineler dahil, reçine asitlerle, bazlarla, kompleks reaktiflerle, su ve organik çözücülerle muamele edilerek inorganik ve organik safsızlıklar uzaklaştırılır. Bazen reçineler çözelti ile reaksiyona girerek bozulabilir ve kontaminasyon problemleri oluşabilir.

2.6.6. İyon-değiştiricilerde Zenginleştirme Metotları

Eser elementlerin iyon değiştiricilerle matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesinin iki metotla yapıldığını daha önce belirtmiştik. Bunlar; batch metot (çalkalama) ve kolon metot.

2.6.6.1. Batch Metodu

Batch metodunda belli bir miktar örnek çözeltiye (uygun pH'da), belli bir miktar iyon değiştirici reçine ilave edilerek karışım, tayin elementinin reçineye bağlanmış ve çözeltide kalan miktarları arasında denge kurulana kadar çalkalanır. Birçok

uygulamada reçine tarafından alıkonma oranı % 100'e ulaşabilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reçine filtre edilerek tayin elementi ana çözeltideki matriksten ayrılmış olarak geri kazanılır.

Bu metodun zenginleştirme oranının sınırlı olması, alıkonma veriminin %100'den farklı olduğu durumlarda tekrarlanabilirliğin iyi olmaması, kontaminasyon ve madde kaybına neden olması gibi dezavantajları vardır. Batch metodu, çoğunlukla herhangi bir reçinenin örnekteki tayin edilecek eser elemente uygunluğu için yapılacak ön denemeler ve deneysel kriterlerin tespiti (örneğin adsorpsiyon pH aralığı, eluasyon , pH'ı, vb.) için daha uygundur.

2.6.6.2. Kolon Metodu

Analitik uygulamalarda, daima kolon metodu tercih edilmektedir. Bu metotla örnek çözelti (uygun bir pH' da) reçine doldurulmuş kolondan geçirilir. Kolondaki reçine tarafından tutulan iyonlar, küçük hacimde uygun bir eluent ile (genellikle kuvvetli asit veya anyon değiştirici reçinelerde baz) elue edilir. Böylece hem tayin elementinin ana matriksten ayrılması hem de çok büyük oranda zenginleştirilmesi sağlanmış olur. Ayrıca, alıkonma "batch" metoda göre daha tamdır.

Avantajları; Örneğin fazla muamele edilmemesi, çok yüksek zenginleştirme faktörlerine ulaşabilmesi ve örneklerin toplanır toplanmaz hemen zenginleştirme imkanıdır.

Dezavantajları; Bazı elementlerin reçine tarafından adsorplanmaması veya kısmen adsorplanması, bazılarının elue edilememesidir. Bazı metaller çözeltide anyonik olarak bulunabildiklerinden bazen hem katyon hem anyon değiştiriciler kullanılmalıdır.

2.6.7. Elektrolitik Zenginleştirme

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

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

2.6.8. Flotasyon

Flotasyon, sulu çözeltilerde gaz kabarcıkları yardımıyla çözelti yüzeyinde askıda kalan maddelerin yüzdürülmesi işlemi olarak tarif edilir. Hidrofob maddeler kolaylıkla kabarcıklara bağlanır ve yüzdürülür. Hidrofik maddeler uygun surfaktantlarla birleştirilerek yüzdürülür. Bu yöntem daha çok maden minerallerinin konsantrasyonunu belirlerken endüstriyel alanlarda kullanılır. İnorganik analizde flotasyon yönteminin kullanılması çeşitli literatürlerde verilmiştir [25].

Bu yöntemde, sulu çözeltideki eser elementler küçük miktarda inorganik veya organik toplayıcı çökeleklerle kantitatif olarak, surfaktantların yardımıyla veya yardımı olmadan kabarcıklarla yüzdürülür. 100-1000 mL örnek çözeltileri için 10-100 mg toplayıcı çökelekler kullanılır. Surfactantlar köpükler oluşturarak çökeltilerin çözelti yüzeyinde yüzdürülmesinde önemli rol oynarlar. Anyonik surfaktantlardan sodyum dodesil sülfat en çok kullanılan surfaktanttır. Surfactantlar, genellikle etanolde çözülerek hava kabarcıkları oluştururlar.

İnorganik çökeleklerin surfaktant kullanılmadan yüzdürülmesi bazen mümkündür. Örneğin, demir (II) hidroksit çökeltisi küçük miktarda metil cellosolve (% 1) kabarcıklarıyla [26] veya katı parafini (erime noktası: 56-58 °C) etanol çözeltisine (65 °C) ilave edilerek elde edilen kabarcıklarla [27] yüzdürülür.

2.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) 70 kadar metal ve yarımetalın eser nicel tayini için kullanılan, elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir tekniktir [28].

Işığın absorpsiyonu olayı ile ilgili çalışmalar onsekizinci yüzyılın başlarında özellikle sıvılar ve kristaller üzerinde yapılmıştır. 1760 yılında Lambert homojen bir ortamın belli bir kalınlıktaki tabakasından geçen ışık bağıl miktarının, Işığın geçtiği tabakanın kalınlığı d'ye bağlı olduğunu, buna karşılık ortamı terk eden ışığın şiddetinin (I) gelen ışığın şiddetine (I₀) oranının, ışık şiddetinden bağımsız olduğunu ispatlamıştır.

$$I=I_0.e^{-xd} \quad (2.6)$$

x: absorpsiyon faktörüdür. Absorpsiyon faktörü konsantrasyon c ile orantılıdır

$$x = k.c \quad (2.7)$$

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülerek aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$A = \log (I_0/I) = kcd \quad (2.8)$$

A=Absorbans

I_0 =Gelen ışığın şiddeti

I=Çıkan ışığın şiddeti

k=Absorpsiyon katsayısı (Absorplanan maddenin türüne bağlı bir sabit)

d=Absorpsiyon tabakasının kalınlığı

c=Absorplanan maddenin konsantrasyonunu gösterir.

Absorpsiyon ve emisyon olayları arasında bir ilişki olduğunu Kirchhoff tespit etmiştir. Buna göre, belirli bir dalga boyunda emisyon ışını yayan maddeler, aynı dalga boyundaki ışını absorbe edebilirler.

1900 yılında Planck; bir atomun sadece belirli bir dalga boylarındaki ışınları absorbe ettiğini bulmuştur. Kuantum teorisine göre, $h \cdot \nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorblanırsa temel seviyedeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi yüksek olan kararsız uyarılmış temel seviyeye geçer. İki enerji seviyesindeki fark şu eşitlikle verilir;

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (2.9)$$

E_2 = Yüksek enerjili hal

E_1 = Düşük enerjili hal

h = Planck sabiti

ν = Işığın frekansı

λ = Işığın dalga boyu

2.7.1. Atomik Spektrum

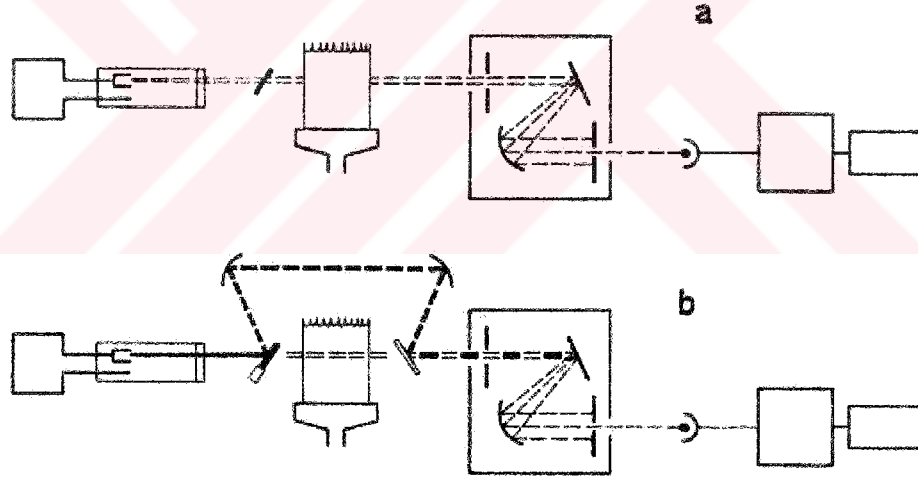
Bir atom tarafından ışın enerjisinin sadece belirli dalga boyları absorplanabilir ve absorpsiyon sonucu atom yüksek enerjili yani uyarılmış hale gelir. Tekrar daha düşük enerji seviyesine dönerken, absorpladığı enerjiyi genellikle yine ışın şeklinde geri verir [29].

Atomlar termal ya da elektriksel olarak uyarıldıktan sonra absorplanan enerji ışın yayılması şeklinde geri verilirse bu, emisyon spektrumu; eğer atomlar ışın tarafından uyarılırsa ve bu şekilde absorplanmış enerji geri verilirken ışın yayılırsa, floresan spektrumu şeklinde adlandırılır. Atomlar sadece belli enerji seviyelerine sahip olduğundan atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir

2.7.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin genel parçaları şunlardır [30];

1. Işık Kaynağı; analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapar.
2. Atomlaştırıcı; örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getirir.
3. Monokromatör; çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırır.
4. Detektör; ışık şiddetini ölçer.
5. Gösterge; absorpsiyon sonuçlarını verir



Şekil 2.1 Çeşitli AAS cihazlarının şematik gösterimi

a: Tek ışık yollu alternatif akım AAS

b: Çift ışık yollu alternatif akımlı AAS

2.7.3. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması bir avantajdır. Bu nedenle, sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmaya çalışmak yerine, absorpsiyon hattından daha

dar bir emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlar.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılan ışık kaynakları,

- 1- Oyuk katot lambaları,
- 2- Elektrotsuz boşalım lambaları,
- 3- Sürekli Işık kaynakları,
- 4- Buhar boşalım lambaları,
- 5- Yüksek ışımalı lambalar, olarak sınıflandırılabilir.

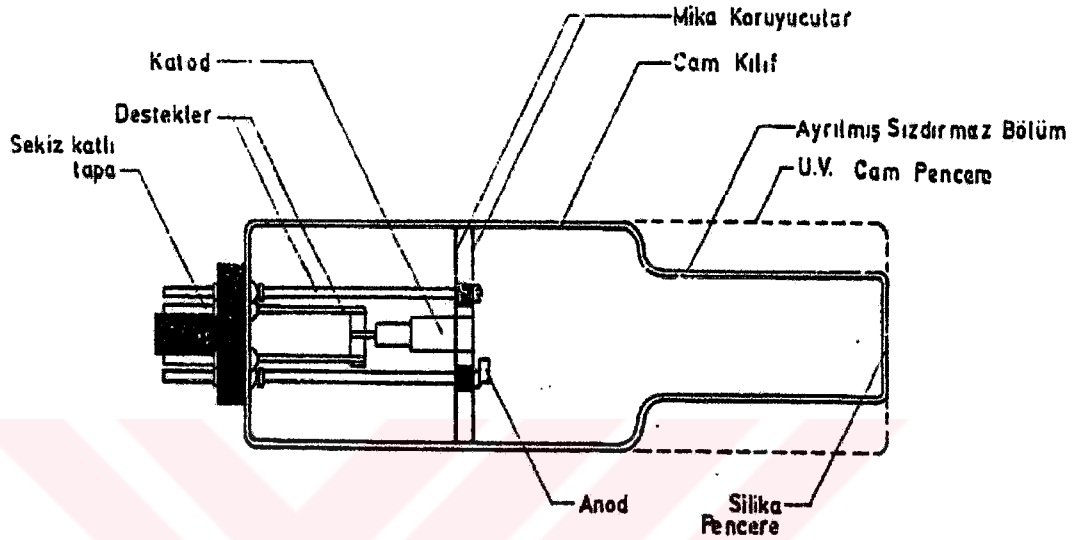
2.7.3.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde en çok kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Bu tip bir lambanın teknolojisi yeni değildir, ilk kez 1916 yılında Paschen tarafından tasarlanmıştır. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başladıktan sonra Walsh ve arkadaşları oyuk katot lambaların yapısını geliştirmiş ve basitleştirmişlerdir. Oyuk katot lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (1-2 mmHg) neon ve argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir biçimindedir ve analiz edilecek elementten yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru oldukça büyük hız kazanırlar (büyük kinetik enerji) ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar.

Oyuk katot lambalarında gereğinden yüksek akım kullanılmamalıdır. Yüksek akım gaz halinde çok fazla metal oluşturur. Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı absorbe ederler ve ışın demetinin şiddetini düşürürler.

Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulunan ışık kaynaklarıdır. Fakat incelenen her element için, o elemente özgü bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir. Bu da atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analizlerin en önemli dezavantajıdır. bu nedenle çok elementli oyuk katot lambalarının geliştirilmesi

düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir.



Şekil 2.2 Oyuk Katot Lambası

2.7.3.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz Boşalım Lambaları, atomik absorpsiyon ve atomik floresan spektrometride ışık kaynağı olarak çok kullanılır, çok dar bir hat genişliği ve çok yüksek ışık şiddetine sahiptirler. Bilinen oyuk katot lambaları ile karşılaştırıldığında elektrotsuz boşalım lambalarının en büyük avantajı ışığın şiddetinin artırılmasıdır. Ayrıca ucuz bir şekilde üretilmektedirler. Birkaç cm uzunluğunda ve yaklaşık 5-10 mm çapında, birkaç mg analiz elementini içeren (saf metal ya da metal bileşiği) kapalı bir kuartz tüpten oluşmaktadırlar. Birkaç yüz paskal basınçlı argonla doldurulmuştur. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün (örneğin 2400MHz) sarımları arasına yerleştirilir ve birkaç watt' tan 200 watt' a kadar bir güç uygulanır.

Elektrotsuz Boşalım Lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük bir avantaja sahiptir. Çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışık kaynakları yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ısıma şiddeti oldukça önemlidir.

Günümüzde elektrotsuz boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrometrilerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve bir çok element için diğer ışık kaynaklarının yerini almaktadır. Elektrotsuz boşalım lambaları As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Kolay buharlaşan elementler için kullanılan oyuk katot lambaları daha az kararlıdır ve ömürleri kısadır, buna eşdeğer olan elektrotsuz boşalım lambaları daha kararlıdır ve ömürleri daha uzundur. Oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları AAS de kullanılan en önemli ışık kaynağı türleridir.

2.7.4. Atomlaştırıcılar

Işık kaynağından yayılan tayin edilecek elementin emisyon spektrumu bir absorpsiyon ortamından geçer. Gelen ışığın bir kısmı termal ayrışma nedeniyle oluşan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle bu absorpsiyon ortamının en önemli işlevi, bir örnekte termal seviyede bulunan iyonlardan ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını üretmektir. Bu durum bütün atomik absorpsiyon işlemleri için önemlidir. Bir analizde başarı ya da başarısızlık, atomlaşmanın etkinliğine ve örnek içindeki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesine doğrudan bağlıdır.

Uzun yıllar atomik absorpsiyon spektrofotometrisinde incelenen elementin gaz halindeki atomlarını oluşturmak için çözeltinin aleve püskürtülmesi uygulanmıştır. 1970 yılından sonra grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği özellikle eser element ya da ultra eser element tayinde önem kazanmıştır.

2.7.4.1. Alev Tekniği

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve bir nebulizer (sisleştirici) yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar erir, buharlaşır ve atomlaşır. Alevde organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazlarıyla tepkimeye girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde analiz elementinin atomlarından başka CO₂, CO, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, N₂ gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır.

Alevdeki gazların ve dolayısıyla örnek bileşenlerinin alevdeki hızı, örneğin atomlaşması için gerekli süre gibi faktörler alevde ölçüm yapılacak bölge için oldukça önemlidir. Bu nedenle atomlaşmanın mümkün olduğunca çabuk olması istenir. İyi bir absorpsiyon ölçümü atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği, alevin en iyi olduğu durumda yapılmalıdır. Genellikle, alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve alev gazlarının tutuşma ürünleri ya da örnekteki bileşenlerle analiz elementinin ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alev sıcaklığının belirli sınırlar içinde büyük bir önemi yoktur, alevin yükseltgen yada indirgen karakteri ise oldukça önemlidir.

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde analiz edilen element türüne bağlı olarak hava/asetilen veya azot protoksit/asetilen en çok kullanılan alev türleridir (Tablo 2.2).

Tablo 2.2 Atomik spektroskopide sık kullanılan bazı alevler

Yakıt	Yakıcı gaz	Yaklaşık maksimum sıcaklık/°C
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Azotprotoksit	2650
Propan	Azotprotoksit	2650
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Alev atomik absorpsiyon spektroskopisinde iki tür burner (yakıcı) kullanılır. Ön-karıştırmasız (turbulent) yakıcılarda, Örnek çözeltisi yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının (bek) hemen çıkışında karşılaşırlar. Örnek çözeltisi dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

Ön-karıştırmalı (premix burner) yakıcılarda ise, ilk kısım nebulizerdir. Nebulizerde örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile kapiler bir boru tarafından emilip bir

Bek, alev etkisiyle atomik buharın oluştuğu ve ışık kaynağından gelen ışının absorbe edildiği yerdir.

Kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma verimi mümkün merteye yüksek olmalıdır. Tam olmayan atomlaşma, yalnız daha az atom oluşmasına değil, aynı zamanda ışık saçılmasına yol açabilecek katı veya sıvı taneciklerin alevde ve dolayısıyla ışık yolunda bulunması demektir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için 0.3-1.0 ml çözelti kullanılır [31].

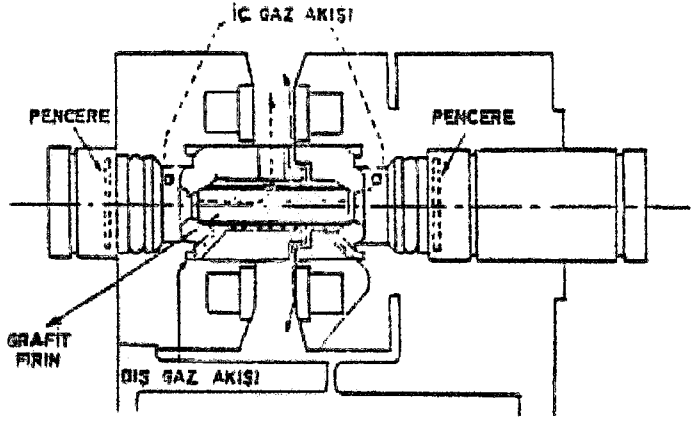
2.7.4.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılar, spektrofotometrik ölçüm için gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan aygıtlardır. Çok çeşitli tarzda elektrotermal atomlaştırıcı (ETA) geliştirilmiştir; Grafik ubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler. En çok kullanılan ETA, su ile soğutulan (su soğutmalı) elektrotlar arasına yerleştirilmiş dirençle ısıtılan yaklaşık 25 mm uzunluğuunda 5 mm iç çapa sahip grafit tüptür. Ticari cihazlarda bu tip atomlaştırıcılar en yaygın olarak kullanılır ve grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır [32].

2.7.4.3. Grafit Fırınlı Atomlaştırıcılar

Grafit Fırın ilk olarak 1959 da L'vov [33,34] tarafından geliştirilmiştir. L'vov fırınmda analiz edilecek örnek, bir elektrotun üzerine yerleştirilmişti. Grafit küvet 10cm uzunluğuunda ve 3 mm çapındaydı. Bu yöntem kullanılarak hem sıvı hem de katı örneklerin analizi mümkün olmuştur.

Günümüzde ticari olarak kullanılan atomlaştırıcılar, genel bir grafit fırınlı atomlaştırıcı şekil 2.4 de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Massman Fırını

Grafit tüp etrafı kapatılmış bir şekilde yerleştirilmiş ve atmosferdeki oksijenden N_2 , Ar gibi gaz akışı ile korunmuştur. İç akım (akış) tüpün uçlarından girer ve tüpün orta kısmında bulunan ve örneğin tüpe konulduğu oyuktan çıkar; dış akış ise tüpün dış kısmını sarar. Grafit tüpün yuvasından uç kısımları tüpü dirençsel olarak ısıtmak için kullanılan, su soğutmalı iki tane çelik elektrot bulunur. Fırın AA spektrometrenin ışık yoluna yerleştirilir ve bir ışık kaynağından gelen karakteristik ışık, kuarts pencereden ve daha sonra grafit tüpten geçer. Bu ışık monokromatör tarafından ayrılır ve sonrasında da dedekte edilir ve kaydedilir. Genellikle 10-50 μl arasındaki sıvı örnek, örnek verme oyduğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına) veya tüpün içindeki platforma verilir. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Genel bir sıcaklık programı ilk olarak örneğin hafifçe ısıtıldığı çözücüsünün uçurulduğu kurutma basamağı, ikinci basamak olarak, analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matriks bileşenlerinin uzaklaştırıldığı piroliz (önotomlaşma) basamağı, üçüncüsü tüpte serbest atom buharlarını oluşturulan ve oluşan atomların ışın absorpsiyonun ölçüldüğü atomlaşma basamağı ve son olarak tüpün yüksek sıcaklıkta ısıtılarak herhangi kalıcı veya az uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı temizleme basamağı şeklindedir. Bazen atomlaşma basamağından önce tekrar bir soğutma basamağı yer alabilir. Ön atomlaşma ısıtma basamağı ısısal ön işlem basamağını içerir. Argon koruyucu gaz akışı ısıtma süresince devam eder. Sadece atomlaşma basamağında durdurulur. Çalışma eğrisini hazırlamak için hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.

Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda en çok karşılaşılan sorunlar zemin absorpsiyonu ve tayin elementinin içinde bulunduğu matriksten (kimyasal çevre) kaynaklanan girişim etkileridir.

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon tekniği, metallerin piko gram miktarda bile tayin edilmesini sağlar, Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlükleri şunlardır;

1- Bir çok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kez daha düşüktür. Bu durum 1 µg/L' nin altındaki seviyelerde çok sayıda element için örneğin deriştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar

2- 10 ile 50 µL gibi oldukça düşük örnek miktarları ile çalışılır. Bu durum çok küçük miktarlardaki örneklerle çalışma imkanı sunar.

3- Sıvı örneklerin tamamıyla çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların analiz edilmesi için de kullanılmaktadır. Ancak bu durumda, alevdeki sisleştirici/yakıcı bir sistem kesinliğin daha az olmasına neden olur.

4- Plastikler, tırnaklar, saç parçaları toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular ya da kaya gibi katı örnekler bir ön işleme tutulmadan analiz edilebilmektedir.

Bütün bu avantajlarına rağmen grafit fırın, alev tekniğinin yerini her zaman alamaz. Eğer örnek yüksek konsantrasyonda element içeriyorsa ve çözelti halinde ise bilinen alev teknikleriyle tayin yapmak daha doğrudur. Grafit fırın bu durumda avantajlı değildir. Örnek içinde en çok bulunan bileşen analiz edilmek isteniyorsa, örneğin bir kaya örneğinde silisyum tayininde, grafit fırın yüksek duyarlılığı nedeniyle kullanılamaz.

2.7.5. Monokromatörler

Absorbansın ölçülmesi sırasında ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması AAS yöntemine büyük bir avantaj getirir. Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı olduğu halde, AAS' de bu o kadar önemli değildir. AAS' de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır ve normal bir monokromatörün ayırma gücünün üstünde değerlerdir. Monokromatörün incelenen

elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir.

2.7.6. Detektörler

Işığın elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılırlar.

Bir detektörün,

- 1-Işığa karşı duyarlı olması,
- 2-Işık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi,
- 3-Üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması,
- 4-Kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi, istenir.

AAS' de ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için foto çoğaltıcılar kullanılır. Bu detektörde, fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar "dinot" denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

2.7.7. AAS de Nicel Analiz

AAS' de numunedeki analat miktarı, konsantrasyonu bilinen bir standartla karşılaştırılarak bulunur. Bu amaçla daha önce hazırlanan ve madde miktarı tam olarak bilinen çözeltilerin (standart çözeltilerin) absorbans değerleri cihazda okunur ve konsantrasyona karşı absorbans grafiği çizilir. Daha sonra numunenin absorbans değeri ölçülür ve standart' ın değerleri ile karşılaştırılarak grafikten bu değere karşı gelen konsantrasyon bulunur.

AAS ile analiz yapılırken standart çözeltiler, 1000mg/L lik stok standarttan seyreltilerek taze olarak hazırlanır. 1000mg/L lik standart çözelti genellikle hazır olarak alınır ancak eğer istenirse, elementin analitik saflıktaki bir bileşiğinden de hazırlanabilir. Elementin bir bileşiği (genelde Nitratlı bileşikler) istenen element miktarı 1000 mg (1gr) olacak şekilde çözülür ve 1L ye tamamlanır.

Örneğin 1000mg/L lik Cu^{2+} standardı hazırlamak için; Cu : 63.5 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 187.5
63.5 gram Cu^{2+} için 187.5 gram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ gerekli ise; 1 gram Cu^{2+} için 2,953 gram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tartmak gerekir.

2,953gr $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ destile deiyonize su ile çözülerek 1L ye balonjojede tamamlanır. Gerekli seyreltmeler bu çözeltiden analiz öncesinde,

$$1.\text{çözelti kons.} \times 1.\text{çözelti hacmi} = 2.\text{çözelti kons.} \times 2.\text{çözelti hacmi} \quad (2.10)$$

formülüne göre yapılır.

AAS de analiz edilecek elementin oyuk katot lambası cihaza takılır, uygun dalga boyu ve yarık aralığı ayarlanır. Grafit fırında uygun sıcaklık-zaman programı yapılırken alevde uygun yanıcı/yakıcı gaz seçilir.

Lineer kalibrasyon yönteminde; sırasıyla çözücü (genelde su) ve standart çözeltilerin absorpsiyonları okunur daha sonra örneğin absorpsiyonu ölçülür. Standart için konsantrasyona karşı okunan absorpsiyon grafiği çizilir, örneğin absorpsiyonuna karşılık gelen analit konsantrasyonu grafikten veya Lambert-Beer formülünden hesaplanır.

2.7.8. Girişimler

Bir element ya da molekülün başka bir elementin tayinini bozmasına girişim (interference) denir. AAS' de, diğer yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre girişimlerle karşılaşılabilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olarak iki ana grupta toplanmaktadır [28,30].

2.7.8.1. Spektral Girişimler ve Aletsel Düzeltme Metotları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde aşağıdaki nedenlerden dolayı spektral girişimler olur.

- a- Bileşenlerin atomik ya da moleküler hatlarının çakışmasıyla, ışığın tayin elementi dışında başka türler tarafından da absorplanması,
- b- Bileşenlerden oluşmuş olan buharlaşmamış partiküller tarafından kaynaktan gelen ışığın saçılması.

Matriks bileşenlerinin atomik hatları ile analiz elementinin atomik hattının direkt olarak çakışması, tavsiye edilen yarık kullanıldığında atomik absorpsiyon spektroskopisinde oldukça nadir karşılaşılan bir durumdur. Buna ilave olarak bu etki uygulanan atomlaşma tekniklerinden bağımsızdır ve hem grafit hem de alevli atomik absorpsiyon spektrometrisindeki deneylerde bu etkiyi görmek mümkündür. Grafit

fırnlı atomik absorpsiyon spektrometrisinde en yaygın spektral girişimler ortamdaki buharlaşmış moleküllerin tayin elementi ile aynı dalga boyunda absorpsiyon yapması ve/veya bileşenlerden oluşan buharlaşmamış partiküllerin ışık kaynağından gelen ışığı saçmasıdır. Bu iki etki genellikle zemin değeri ya da zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır.

Moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışığın saçılmasıyla oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için değişik yöntemler önerilmiştir. Alev tekniğinde en iyi ölçüm yüksek sıcaklıktaki alevin kullanılması ile yapılır. İyi dizayn edilmemiş önkariştiricili yakıcılar ve hava/asetilen alevinde ışık yolundaki moleküller ve parçacıklar girişime neden olurken daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında moleküllerin sayısı epeyce azaltıldığından bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla beraber bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir.

Grafit fırın tekniğinde matriks değiştirme zemin girişiminin belirgin bir şekilde azalması için etkin bir yoldur. Analiz elementini daha kararlı yapmak ya da matriks bileşenlerinin daha uçucu olmalarını sağlamak için örneğe yüksek konsantrasyonda bir reaktif ilave ederek atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırma gerçekleştirilir. Diğer etkin bir yolda analiz elementini içermeyen fakat diğer matriks bileşenlerini içeren ve örnek ile aynı zemin absorpsiyonu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir. Bu işlem pratikte nadiren uygulanır çünkü, sentetik olarak boş numune hazırlaması her bileşeni yüksek saflıkta olması gerektiğinden oldukça zordur. Ayrıca örnekten örneğe bileşenlerin kompozisyonu farklılık göstermektedir [28,30]. Spektral girişimler ayrıca aletsel olarak aşağıdaki metotlarla düzeltilebilmektedir.

- Çift Hat Metodu,
- Sürekli Işık Kaynaklı Düzeltme Metodu,
- Zeeman Etkili Zemin Düzeltme

2.7.8.2. Spektral Olmayan Girişimler

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometrisi numune absorbansı ile referans absorbansının karşılaştırılması prensibine dayalı bir metot olduğundan örnek içindeki analiz elementinin davranışının referanstakinden farklı olması girişim olduğunu gösterir.

Girişimlerin sebebi kesinlikle belli değildir. Çözücüden gelen bir etki girişim olarak isimlendirilmez, çünkü örnekte ve referans çözeltide genel olarak aynı çözücü kullanılmaktadır. Ancak çözücülerin farklı olması durumunda çözücüden gelen bir girişimden söz edilebilir. Bu tür girişimler örneğin özelliklerine bağlı olarak fiziksel, iyonlaşma ve kimyasal girişimler olarak sınıflandırılabilir [28,30].

Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklılığından dolayı oluşur ve aleve ulaşan örnek miktarı, aerosol boyutu ve örnek buharlaşması gibi parametreler etkiler. Fiziksel girişimler, sinyali hem azaltıcı hem arttırıcı olması nedeniyle hem negatif hem de pozitif olabilmektedir. Örnek ve referans çözeltilerin özellikleri birbirine benzetilerek fiziksel girişimler giderilebilir. Örneğin, iç standart yöntemi (başka bir elementin bilinen miktarları örnek çözeltiye eklenerek) veya standart ekleme yöntemi ile bu etki önlenir. Fiziksel girişimler alevde püskürtme sırasında ortaya çıkarlar. Grafit fırında ise örnekler püskürtülme pipetle enjekte edildiğinden fiziksel girişimler görülmez [28,30].

İyonlaşma Girişimleri

İyonlaşma girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda oluşur. Özellikle 1A ve 11A gruplarının elementleri, oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesiyle iyonlaşma bir miktar engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda, propan hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma girişimlerinin azaltılabilmesi için diğer bir yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500-5000 µg/L konsantrasyonunda kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait,



dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlası nedeni ile, sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir [28,30].

Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, atomlaştırıcıda oluşan kimyasal tepkimeler sonucudur. Kimyasal girişimlerin bir çok nedeni vardır. Bunlar; tayin elementinin moleküler halde buharlaşması, zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşumu ve oluşan atomların gaz fazında ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle hemen tepkimeye girerek absorpsiyon ortamında yeteri kadar uzun süre kalmamasıdır.

Genellikle metal halojenürler, oksitlerinden çok daha uçucudur. Bu yüzden, anorganik örnekler için örnek hazırlanmasında oksijen içeren asitler, halojenli asitlere tercih edilir. Metal halojenürler, termal piroliz sırasında veya atomlaşma basamağının başlarında kaybolabilir ve atomlaşma sıcaklığına ulaşılmadan tüpten dışarı atılır.

Uçucu bileşiklerin oluşumundan kaynaklanan girişimler, matriks modifikasyonu ile giderilebilir. Matriks modifikasyonu ile matriks tayin elementinden daha uçucu hale getirilir veya tayin elementi daha kararlı bileşiğine dönüştürülür. Eğer grafit tüpte atomlaşma sıcaklığında kolay parçalanmayan termal kararlı bileşikler varsa, tayin elementinin absorpsiyonu azalır. GFAAS'lerde, bir çok oksitler atomlaşma sıcaklığında indirgenir. Ancak, bazı elementler gaz atomlarının oluşması için gerekli olandan daha düşük sıcaklıklarda karbürleri oluşturabilir.

Karbür oluşumu atomlaşma hızını yavaşlatarak veya atomlaşmayı tamamen önleyerek sinyali azaltır. Kararlı karbürler oluşturan elementler baryum, vanadyum, tungsten, molibden ve tantalıdır. Bu metaller tayin edildiğinde fırın programında temizleme basamağı mutlaka kullanılmalıdır. Karbür oluşum miktarı ve kolaylığı grafit tüp yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bu elementlerin tekrarlanabilir sonuçlarını elde etmek için tayinleri daima aynı koşullarda yapılmalıdır. Pirolitik grafit tüpler kullanılarak aynı koşulların devamı sağlanabilir. Tantal (veya tantal kaplı) ve tungsten tüpler kullanılarak karbür oluşumundan kaçınılabilir.

Kimyasal girişimler alev veya grafit fırın sıcaklığını arttırarak veya kimyasal çevre değiştirilerek yok edilebilir [28,30]. Eğer bu yöntemler herhangi bir nedenden dolayı uygulanamazsa kimyasal girişimler şu yöntemlerle yok edilebilir:

1-Standart çözeltilere engelleyici iyonlardan eklenir veya örnek ve standart matriksi birbirine benzetilir,

2-Girişim yapan anyon, örnek çözeltiye aşırı miktarda eklenen başka bir katyonla bağlanır,

3-Tayin edilecek element kompleks oluşumu ile korunur.



3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Ayırma ve önzenginleştirme için, ticari olarak satılan, Purolite C 100 E yumuşatma reçinesi ve Dowex HCR yumuşatma reçineleri kullanıldı. Reçineler kullanılmadan önce sırasıyla 4M HNO_3 , 3M HCl ve deiyonize suyla temizlenerek deiyonize su içinde saklandı. Reçine su yardımıyla akıtılarak kolona dolduruldu.

Standart Pb^{2+} ve Cd^{2+} referans çözeltileri 1000mg/L lik Merck standart çözeltilerinden günlük olarak destile deiyonize su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Deneyler sırasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup gerekli konsantrasyonlara; derişik HCl (Merck), derişik HNO_3 (Merck), katı NaOH (Merck) ve katı EDTA (Merck)'dan günlük olarak destile deiyonize su ile seyreltilerek hazırlanmıştır

pH ayarlamaları 1N HCl ve 0.1N NaOH ile yapıldı.

3.2 Kullanılan Cihazlar

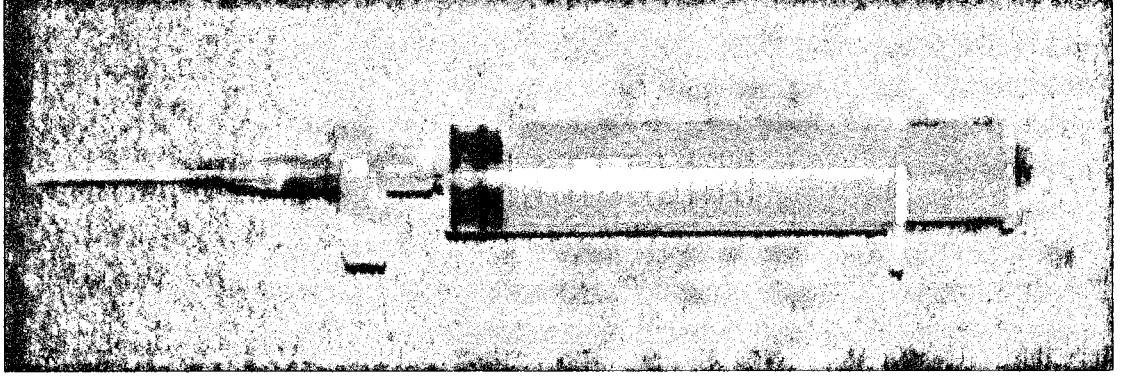
Eser element ölçümleri Carl Zeiss Analytik Jena AAS 6 Vario atomik absorpsiyon spektrometrisi ile yapılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrometrisinde hava/asetilen karışımından elde edilen alev kullanılmıştır. Kadmiyum için, Cd oyuk katot lambası ve 228.8 nm dalgaboyu, Kurşun için Pb oyuk katot lambası 217.0 nm dalga boyu kullanılmıştır. pH ayarlamaları WTW pH 340-A/SET2 pHmeter ile yapılmıştır.

3.3 Deneyin Yapılışı

Polimerin Pb^{2+} ve Cd^{2+} tutma özellikleri klasik kolon yöntemiyle belirlenmiştir. Bu amaçla 1.8 cm çaplı plastik kolon içine reçine 2.5 cm yüksekliğinde doldurulmuş ve referans çözeltiler üstten akıtılarak geçirilmiştir.

Deneyde geliştirilmek istenen Reçine Filtreli Enjektör yöntemi için reçineler, çeşitli deneyler ve uygulanan parametrelerden sonra en uygun olarak bulunan 2.5 cm iç

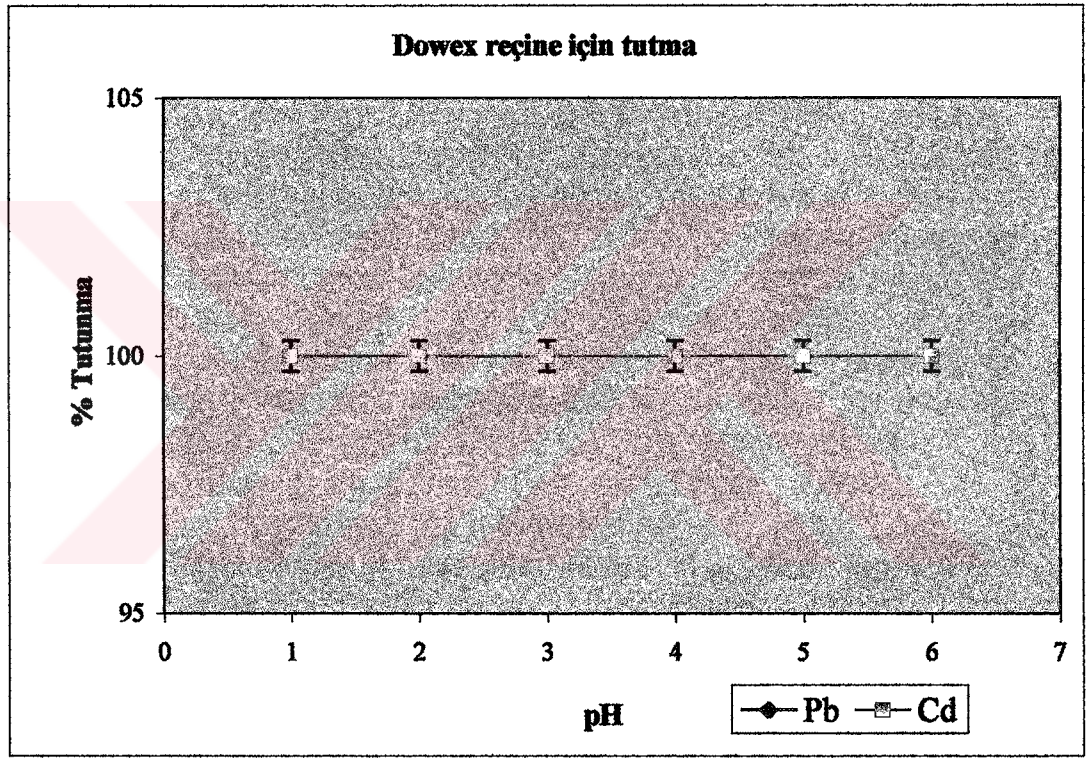
aplı ve 0.5 cm yüksekliğindeki plastik enjektör filtresi içine doldurulup kapatılmıştır. Sistem şekil 3.1.'de gösterildiği gibi tasarlanmış olup reçine içinden çözelti geçirilmesi filtrenin üstüne takılan enjektör aracılığıyla çekilip geri itilmesiyle yapılmıştır.



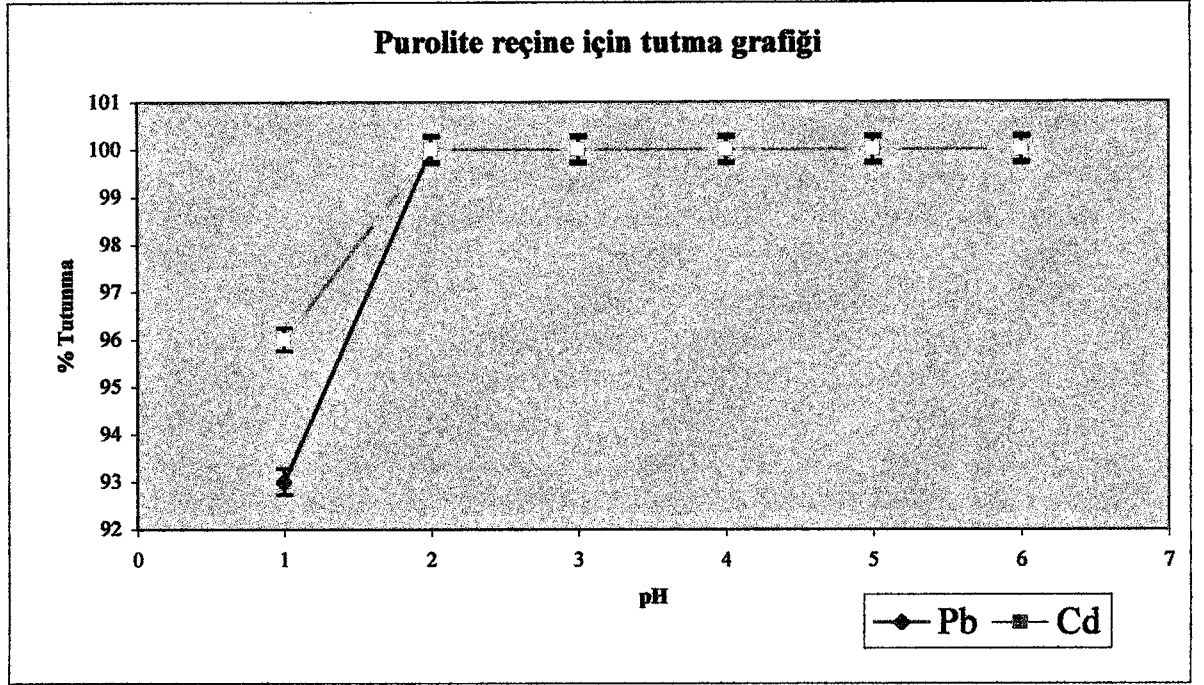
şekil 3.1. Reçine filtreli enjektör

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kullanılan Purolite C 100 E ve Dowex HCR reçinelerinin Cd^{2+} ve Pb^{2+} tutma özelliklerini incelemek için, pH 1-6 arasında 2 mg/L Cd^{2+} ve 3 mg/L Pb^{2+} içeren 10 ml'lik çözeltiler hazırlanan klasik kolonlardan geçirilmiştir. Polimerlerin elementleri tutma oranları alevli atomik spektrometrisiyle okunmuştur.



Şekil 4.1. Farklı pH'larda Cd ve Pb'nin Dowex reçinede tutunma yüzdeleri



Şekil 4.2. Farklı pH'larda Cd ve Pb'nin Purolite reçinede tutunma yüzdeleri

Şekil 4.1 ve 4.2.'de Dowex reçinede $\text{pH} \geq 1$, Purolite reçinede $\text{pH} \geq 2$ 'de Pb^{2+} ve Cd^{2+} 'un tamamen tutunduğu görülmektedir. Kullanılan reçinelerin geniş bir pH aralığında tam tutma yapması ayırma/özümlendirme yöntemleri için pH ayarlama işlemini ortadan kaldırdığı veya çok basite indirdiği için büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada da bu aşamadan sonra yapılan çalışmalarda pH'ın tutma üzerine etkisi olmadığından hazırlanan standart çözeltiler pH'ları 2'den büyük olduğu için pH ayarlanmadan kullanılmıştır.

Hazırlanan 2 mg/L Cd^{2+} ve 3 mg/L Pb^{2+} içeren çözeltilerden 10 ml'si reçine filterili enjektörle çekilerek, reçine üzerinde tutma sağlanmıştır. Reçine tarafından tutulan elementlerin geri kazanılması için farklı asit ve 0.1M EDTA çözeltileri aynı yöntemle Reçine Filtereli Enjektörden geçirilmiştir. Geri kazanma oranları alevle atomik absorpsiyon spektrometrisiyle okunmuştur. Sonuçlar Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. Farklı ortamlarda geri kazanma oranları.

Asit / Element	Purolite C 100		Dowex HCR	
	Pb	Cd	Pb	Cd
2M HCl	77.0	76.4	69.9	52.6
2.5M HCl	98.2	99.0	98.0	99.0
3M HCl	99.0	99.0	99.0	99.0
0.1M EDTA*	-	-	-	-
3M CH ₃ COOH*	-	-	-	-
4M HNO ₃	91.3	53.0	71.6	57.8

* %50'den daha az gerikazanma

Elde edilen sonuçlara göre 2.5 M HCl ile her iki element için de tam olarak geri kazanma sağlanmıştır. Böylece Purolite C 100 E veya Dowex HCR reçine filtreli enjektör sisteminin uygun tutma ve gerikazanma şartları belirlenmiştir.

Buna göre, eser element analizinde kullanılan klasik batch ve kolon yöntemleriyle elde edilen sonuçların aynısı, geliştirilen filtresi enjektör sistemiyle daha basit ve hızlı bir şekilde elde edilmiştir. Bu sistem kullanılan reçinelerin Cd²⁺ ve Pb²⁺'u geniş bir pH aralığında tutma özelliğiyle birleşince eser element analizleri için çok büyük avantajlar getirmektedir.

Geliştirilen bu sistem Cd²⁺ ve Pb²⁺'un özenginleştirilmesi için 50ml 0.2 mg/L Cd²⁺ ve Pb²⁺ çözeltilerine uygulanmış, tutmayı takiben yine bu sistemden, geri kazanma 10 ml 2.5M HCl ile yapılmıştır. Tablo 4.2.'de sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.2. 50ml Cd²⁺ ve Pb²⁺'un 10ml 2.5MHCl ile reçinelerden geri kazanılması.

	Cd ²⁺		Pb ²⁺	
	Bulunması gereken	Bulunan	Bulunması gereken	Bulunan
Purolite C 100 E	1.000	0.991	1.000	0.920
Dowex HCR	1.000	0.936	1.000	0.933

Tablo 4.2'den de görüldüğü üzere reçineler Cd²⁺ ve Pb²⁺'u tamamını tutmuş ve geri vermiştir ve 5 kat zenginleştirme yapılmıştır. Böylece Alevli AAS'de tayin sınırının

altında olan örnek geliştirilen reçine filtreli enjektör kullanılarak Alevli AAS kullanılarak tayin edilebilir hale getirilmiştir.

Bu çalışmada eser element ayırma/özümlenmesinde kullanılan klasik batch ve kolon yöntemlerine alternatif olarak reçine filtreli enjektör yöntemi geliştirilmiştir. Bu amaçla Purolite C 100 E ve Dowex HCR ticari reçineleri ayrı ayrı enjektör filtreleri içine doldurulmuş; kurşun ve kadmiyum tutma özellikleri araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucu her iki reçinede çalışılan pH 1-6 arasında Cd^{2+} ve Pb^{2+} u tamamen tutmuş ve 2.5M HCl ile tamamen geri vermiştir. Yapılan Cd^{2+} ve Pb^{2+} nun 5 kat özümlendirme deneyi başarılı sonuç vermiştir.

Bu sonuçlara göre; ticari Purolite C 100 E ve Dowex HCR reçinelerinin Cd^{2+} ve Pb^{2+} için, geniş bir pH aralığında bu elementleri tutma özelliği ve 2.5M HCl ile geri vermesinden dolayı, ayırma/özümlendirme amacıyla kullanılabileceği görülmüştür.

Yapılan çalışmalarda kullanılan her iki reçine ile de başarılı sonuç alınması reçine filtreli enjektör yönteminin, diğer klasik batch ve kolon yöntemlerine alternatif olarak eser element ayırma/özümlendirme işleminde kullanılabileceğini göstermiştir. Yapılan deneyler sırasında reçine filtreli enjektör yönteminin diğer iki yöntemle göre birçok avantajının olduğu da gözlenmiştir. Bu avantajları şöyle sıralayabiliriz:

- Reçine kapalı bir ortamda bulunduğundan, asitle temizlendikten sonra çevreden gelen kirlilik riskini ortadan kaldırmaktadır. Batch ve kolon yöntemlerinde, reçine ve çözelti; çalkalama, süzme, kolona konma, kolonda bekleme gibi işlemler sırasında açıkta kalmaktadır. Bu yöntemle bu esnada gelebilecek kirlilik önlenmiştir.
- Ayırma/özümlendirme işlemi için diğer yöntemlerden daha az cam/plastik malzeme gerektirmektedir. Bu da yine malzemelerden gelebilecek kirlilikleri önlemekte ayrıca malzeme ve zamandan tasarruf sağlamaktadır. Batch yönteminde süzme için süzgeç kağıdı, çalkalama için iki ayrı kap ve yine kolon yönteminde de kolon, çözelti geçirme için pipet ve örnek toplama kapları gerekmektedir.
- Bu yöntemle bizzat örneğin kaynağında eser element ayırma özümlendirme işlemi yapmak mümkün olabilecek ve böylelikle

laboratuvara veya analiz yerine taşıma sırasında; taşıma ve malzeme ortamından gelebilecek kirlilik önlenerek ayrıca zaman ve malzemedan tasarruf sağlanacaktır. Diğer iki yöntemde örnek almak, taşımak ve laboratuvarı daha sonradan ayırma/özümlendirme işlemleri için ayrı ayrı malzemeler ve zaman gerekir, bu da her basımda kirlenme riski oluşturur. Ancak reçine filtreli enjektör yönteminde, elementler örnek yerinde enjektöre çekilerek ayırma/özümlendirme yapılır, böylece taşıma zorluğu ve kirlenme riski olmaz.

- Reçine filtreli enjektör yöntemi, klasik batch ve kolon yöntemine göre daha kolay uygulanabilir, basit ve hızlıdır. Ayrıca yukarıda belirtildiği gibi daha az malzemeye ihtiyaç vardır.

Görüldüğü üzere eser element analizinde önemli olan çevreden ve malzemelerden gelebilecek kirlenme önlenmiş ve işlem basitleştirilerek hızlandırılmış örneğe yerinde ayırma/özümlendirme işlemi uygulanabilme imkanı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Mizuike, A.**, 1982. *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*, Springer-Verlag, Berlin
- [2] **Gutzeit, M.**, 1879. *Pharm. Ztg.*, 24, 263.
- [3] **Marsh, J.**, 1836. *Edinburg New Phill. J.*, 21, 229.
- [4] **Minczewski, J., Chwastowska, J., Dbycynski, R.**, 1982. *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, John Wiley and Sons, New York.
- [5] **Yoe, J.H. and Koch, H.J.**, 1957. *Trace Analysis*, Wiley, New York.
- [6] **Rodden, C.J.**, 1950. *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, Mc-Graw Hill, New York.
- [7] **Alimarin, LP.**, 1965. *Methods for Analysing High Purity Materials*, Moscow.
- [8] **Kaiser, H.**, 1973. *Pure Appl. Chem.*, 34, 35.
- [9] **Minczewski, J.**, 1962. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 34, 123.
- [10] **Silvey, W.D. and Brennan, R.**, 1962. *Anal. Chem.*, 34, 784. [2] **Finnman, A. and Myer, B.**, 1989. *Essays on Thomas Mann*. TCY Press, New York.
- [11] **Dolezal, J. et al.**, 1968. *Decomposition Techniques in Inorganic Analysis*, London.
- [12] **Gorsuch, T.T.**, 1970. *The Destruction of Organic Matter*, Oxford.
- [13] **Marshall, M.A. and Mottola, H.A.**, 1985. *Anal. Chem.*, S7, 3, 729-733.
- [14] **Benes, P., Majer, V.**, 1980. *Trace Chemistry of Aqueous Solutions, General Chemistry and Radiochemistry*, Amsterdam.

- [15] **Salutsk, M.L.**, 1959. *Precipitates-Their Formation, Properties and Purity*, Analytical Chemistry, New York, 1,733.
- [16] **Hermann, J.A., Suttle, J.F.**, 1961. *Precipitation and Crystallization*, Anal. Chem., New York 3, 1367.
- [17] **Kolthoff, L.M. et al.**, 1969. *Quantitative Chemical Analysis*, London.
- [18] **Maleszewska, H. and Dybczynski, R.**, 1971. *Radiochem.Radional.Lett.*,6, 7.
- [19] **Dybczynski, R and Sterlinski, S.**, 1972. *Chem. Anal.*, 17, 1275.
- [20] **Maleszewska, H. and Dybczynki, R.**,1971. *J. Radioanal. Chem.*, 7, 347.
- [21] **Konor, B., and Basu, S.**, 1994. Use of chelating resin containing thioacetamide groups for the separation of copper, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 348, 281-283.
- [22] **Burba, P., Rocha, J. C., and Schulte., A.**,1993. Cellulose TETPA: a .chelating collector designed for multielement preconcentration in flow systems, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, 414-419.
- [23] **Abe, M., Wang, P., Chitrakar, R, Tsuji., M.**, 1989. *Analyst.*, 219, 339.
- [24] **Kraus, K. A., Nelson, F.**, 1955. *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, New York, vol.7, p. 113
- [25] **Jackwerth, E. et al.**, 1973. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 266, 1.
- [26] **Kim. Y. S., Zeitlin, H.**, 1971. *Anal. Chem.*, 43, 1390.
- [27] **Nakashima, S.**, 1979. *Bunseki Kagaku*, 28, 561.
- [28] **Welz, B., Sperling, M.** 1999. *Atomic Absorption Spectrometry* 3rd completely revised edition, Wiley-VCH, Weinheim. 1-61, 401-412, 561-564
- [29] **Skoog D, A., Holler F, J., Nieman, T, A.**, 1998. *Principle of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [30] **Lajunen, J.** 1992. *Spectrochemical Analysis By Atomic Absorption and Emission*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 72-79

- [31] **İnce, H.** 1998. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde çeşitli iyon karışımlarının mangan üzerine girişim etkileri, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [32] **Jackson W, K.** 1999. Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry, John Wiley and sons, New York
- [33] **L'vov B, V.** 1984. The investigation of atomic absorption spectra through total vaporization of the sample in a grafit cuvette, Spectra Chimica Acta Part B 39, 149-157
- [34] **L'vov B, V.** 1961. Atomic absorption spectra by complete vaporization of a substance in a grafit cells, Spectra Chimica Acta 17, 761-770



Y.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOĞUMANTASYON MERKEZİ

ÖZGEÇMİŞ

Egemen Demirel 1972’de İstanbul’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamladı. 1989 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne girdi. 1996 yılında kimyager olarak mezun oldu.

1996 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü’ne yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi.

