

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**8-HİDROKSİKİNOLİN İMMOBİLİZE EDİLMİŞ SİLİKON KOLONUN
ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİNE
ÖRNEK SUNUMUNDA YENİ BİR YÖNTEM OLARAK KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ümit KILIÇ

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Kimyagerlik

MAYIS 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**8-HİDROKSİKİNOLİN İMMOBİLİZE EDİLMİŞ SİLİKON KOLONUN
ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİNE
ÖRNEK SUNUMUNDA YENİ BİR YÖNTEM OLARAK KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Ümit KILIÇ
509041228**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç.Dr. Hürrem İNCE
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Süleyman AKMAN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Esmâ TÜTEM (İ.Ü.)**

MAYIS 2006

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince yakın ilgi, anlayış ve desteğini esirgemeyen, sayın hocam Yrd.Doç. Dr. Hürrem İNCE'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca teze başladığım ilk günden itibaren yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm sayın Prof.Dr. Süleyman AKMAN, Prof. Dr Süleyman ÖZHAN, Prof. Dr. Nurseli UYANIK hocalarıma ve ismini sayamadığım Analitik Kimya Anabilim dalındaki tüm saygıdeğer bilim insanlarına teşekkür ederim.

Mayıs 2006

Ümit KILIÇ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	2
2.1. Giriş	2
2.2. Atomik Spektroskopinin İlkeleri	3
2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri	5
2.3.1. Single ve Double Beam (Tek ve Çift Işın Yollu) Sistemler	5
2.3.2. Işık Kaynakları	6
2.3.2.1. Oyuk Katot Lambaları	7
2.3.2.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL)	7
2.3.2.3. Sürekli Işık Kaynakları	8
2.3.3. Atomlaştırıcılar	8
2.3.3.1. Alevli Atomlaştırıcılar	9
2.3.3.2. Fırınlr	12
2.3.4. Monokromatörler	14
2.3.5. Dedektörler	15
2.4. Girişimler	16
3. ÖRNEK HAZIRLAMA TEKNİKLERİ	19
4. DENEYSEL KOŞULLAR	22
4.1. 8-Hidroksikinolin İmmobilize Silikon Kolonun Hazırlanması	24
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	39

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
Si-8-HQ	: Oksin İmmobilize Silikon Kolon
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyon Tekniği
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
NASS-5	: North Atlantic Seawater Standart

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Atomik spektroskopide sık kullanılan bazı alevler.....	10
Tablo 4.1 Kullanılan oyuk katod lambaları için aletsel parametreler.....	22
Tablo 4.2 Cu tayini için zaman sıcaklık programı.....	23
Tablo 4.3 Cd tayini için zaman sıcaklık programı	23
Tablo 5.1 Elementlerin verimleri ve her biri için bulunan kapasite değerleri.	32
Tablo 5.2 NASS-5 için analitik sonuçlar	33
Tablo 5.3 HPS Certified Wastewater atıksu standart referans maddesi için analitik sonuçlar	34

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Bir atomun ısı veya ışık yoluyla uyarılması.....	3
Şekil 2.2 : Bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin ana bileşenleri....	5
Şekil 2.3 : Tek ışınli alternatif akımlı spektrofotometre sisteminde ışın yolu.....	6
Şekil 2.4 : Çift ışınli alternatif akımlı spektrofotometre sisteminde ışın yolu.....	6
Şekil 2.5 : Oyuk katot lambasının yapısı	7
Şekil 2.6 : Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı.....	8
Şekil 2.7 : Grafit tüplü bir fırının basit şeması.....	13
Şekil 2.8 : L'vov platformlu grafit tüp	14
Şekil 5.1 : Çeşitli pH'larda alıkonan Cd'un geri kazanılmasında farklı asit çözeltilerinin etkisi	28
Şekil 5.2 : Çeşitli pH'larda alıkonan Pb'un geri kazanılmasında farklı asit çözeltilerinin etkisi	28
Şekil 5.3 : Çeşitli pH'larda alıkonan Zn'un geri kazanılmasında farklı asit çözeltilerinin etkisi	29
Şekil 5.4 : Çeşitli pH'larda alıkonan Cu'ın geri kazanılmasında farklı asit çözeltilerinin etkisi	29
Şekil 5.5 : Kadmiyum için kalibrasyon grafiği.....	30
Şekil 5.6 : Kurşun için kalibrasyon grafiği.....	30
Şekil 5.7 : Çinko için kalibrasyon grafiği.....	31
Şekil 5.8 : Bakır için kalibrasyon grafiği.....	31
Şekil 5.9 : Taramalı Elektron Mikroskobu ile 5000 kez büyültülerek alınmış görüntüler	35
Şekil 5.10 : Taramalı Elektron Mikroskobu ile 10000 kez büyültülerek alınmış görüntüler	36

8-HİDROKSİKİNOLİN İMMOBİLİZE EDİLMİŞ SİLİKON KOLONUN ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİNE ÖRNEK SUNUMUNDA YENİ BİR YÖNTEM OLARAK KULLANIMI

ÖZET

8-hidroksikinolin, eser elementlerin deniz suyundan uzaklaştırılması için şelatlayıcı olarak yaygın bir biçimde kullanılan bir kimyasal maddedir. 8-hidroksikinolin şelatlama yeteneği ve bir çok metal katyonu için tercih edilir olmasından dolayı iyon değiştirme veya kromatografik uygulamalarda kullanılan çeşitli katı destekleyiciler üzerine başarılı bir şekilde immobilize edilmektedir. 8-hidroksikinolinin silika materyaller (silika jel veya cam boncuklar) üzerine immobilize edilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiş, optimize edilmiş ve ürünlerin özellikleri araştırılmıştır. Silika destek maddelerinin kolon uygulamaları için , mekanik direnç, şişmeye karşı dayanıklılık gibi avantajları vardır. Ancak yüksek pH'ta kararlı değildir.

Bu çalışmada, 8-hidroksikinolin, bu özelliklerinden yararlanılarak silikon kolona immobilize edilmiş ve bu kolon, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde alev başlığına takılarak örnek çözeltisinin bu tüp boyunca geçmesi sağlanmıştır. Tüp duvarlarına adsorplanan örnek çözelti içindeki eser elementler, daha sonra tüpten uygun derişimdeki asit çözeltisi geçirilerek doğrudan aleve gönderilerek eser elementlerin miktarı tayin edilmiştir.

Bu şekilde Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresine yeni bir örnek verme tekniği geliştirilmiştir. Geliştirilen yeni yöntem, AAS'de analiz süresini kısaltarak, kullanılan kimyasal malzemeler ve örneğin analize hazırlanması için gereken işlem basamaklarını azaltmıştır.

THE USE OF 8-HYDROXIQUINOLINE IMMOBILIZED SILICON TUBING FOR SAMPLE INTRODUCTION TO FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER

SUMMARY

The affinity of 8-hydroxyquinoline for transition metals while rejecting the alkaline earths has made this chelating agent a popular choice for the preconcentration of trace elements from sea water. As a result, it has been successfully immobilized onto various polymeric and inorganic supports for use in organic supports for use in ion-exchange or chromatographic applications.

The most common supports for immobilization are silica and controlled pore glass. Various immobilization methods have been developed and properties of the products investigated. Silica based supports have been used in many applications and possess the advantage of good mechanical strength and resistance to swelling. They are, however, unstable at high pH.

The object of this study is to immobilize oxine onto inner wall of silicon tubing and to use oxine immobilized silicon tubing to introduce sample to Flame Atomic Absorption Spectrophotometer. For this purpose, oxine immobilized silicon tubing was replaced into the sample injection part of FAAS. Samples containing trace elements were passed through the tubing. The trace elements adsorbed onto the wall were taken with the appropriate acids or acid mixtures. Acid solution was directly sent to the flame for the determination of trace elements in the sample solution.

The goal of this study was to develop a new sample introduction technique. This technique was brought short analyse time, and low cost for sampling in FAAS.

1. GİRİŞ

1.1 GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi metallerin tayininde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Doğal sularda ve biyolojik örneklerde bulunan ve zehirli olan elementlerin miktarı genellikle tayin sınırlarının altında kalır. Bu yüzden bu tür örneklerdeki eser miktarda bulunan elementlerin tayini için Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (GFAAS) gibi daha hassas yöntemler kullanılır. Diğer yandan GFAAS, örneklerde bulunan yüksek orandaki tuzun sebep olduğu girişimler sebebiyle, örneklerin ölçüme hazırlanış aşamasında birçok işlem gerektirir. Bunlara ilaveten daha fazla kimyasal madde ve zaman sarfedilir.

Katı faz ekstraksiyonla Alevli AAS'ye bağlanmış ön zenginleştirme tekniği GFAAS'ye alternatif olarak sunulmuş ve gün geçtikçe eser element analizinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu tekniklerde katı faz olarak polar veya polar olmayan çeşitli adsorplayıcı içeren kolonlar, paketler kullanılmıştır. Çeşitli şelatlayıcılar immobilize edilerek bu adsorplayıcıların kapasitelerinin artırılması için birçok çalışma yapılmıştır. 8-Hidroksikinolin en çok kullanılan şelatlayıcı maddelerden biridir.

Bu çalışmada, 8-hidroksikinolin immobilize edilmiş iç çapı 0,050 cm, dış çapı 0,210 cm ve 0,0800 cm duvar kalınlığına sahip olan 215 cm uzunluğundaki silikon kolon, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresine doğrudan örnek verilmesi ile eser elementlerin tayini amacıyla kullanılmıştır. Yöntem gerçek örneklerle de uygulanmış ve sonuçlar GFAAS ile karşılaştırılmıştır.

2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1 GİRİŞ [1]

1740'ta Newton'un prizmadan geçen beyaz ışığın farklı renklere ayrılmasını keşfi ilk spektroskopik gözlem olarak kabul edilebilir. 19. yüzyılın ortalarında metal tuzları alevde verdikleri renklere göre tayin edilmiştir. İlk kırınım şebekesi (grating) 1786'da Rittenhous tarafından yapılmıştır. 1802'de Wollaston, güneşin sürekli emisyon spektrumunda siyah hatları gözlemiştir. Daha sonra Fraunhofer bu siyah hatları detaylı bir şekilde inceleyerek, güneş spektrumunda yaklaşık 600 hat gözlemiştir. 1820'de Brewster, bu hatların güneş atmosferindeki absorpsiyon olaylarından kaynaklandığını açıklamıştır. Alev spektrumu çalışmaları, 1856'da Bunzen alev başlığının keşfinden sonra daha kolaylaşmıştır.

Kirchhoff ve Bunsen alev spektrumlarındaki hatların bileşiklerden değil, elementlerden kaynaklandığını göstermişlerdir.

Alev emisyon tekniğiyle ilk nicel analiz 1873'te Champion, Pellet ve Grenier tarafından yapılmıştır. Bu analizde iki alev kullanılarak sodyum tayin edilmiştir. Bir alev sodyum klorürle deriştirilmiş, diğeri de örnek çözeltisiyle beslenmiştir. Tayin, alevlerin şiddetlerinin karşılaştırılması temeline göre yapılmıştır.

Emisyon spektrumlarını elde etmek absorpsiyon spektrumlarından daha basit olduğu için, analitik kimyada daha önce kullanılmaya başlanmıştır. Alevler, arklar ve kıvılcımlar klasik ışıma kaynaklarıdır. Pnömatik sisleştirici ve hava-asetilen alevini ilk olarak Lundegardh uygulamıştır. Prizmanın ve şebekelerin gelişmesi de bu döneme rastlamaktadır. İlk ticari alev fotometresi 1937'de piyasaya çıkmıştır.

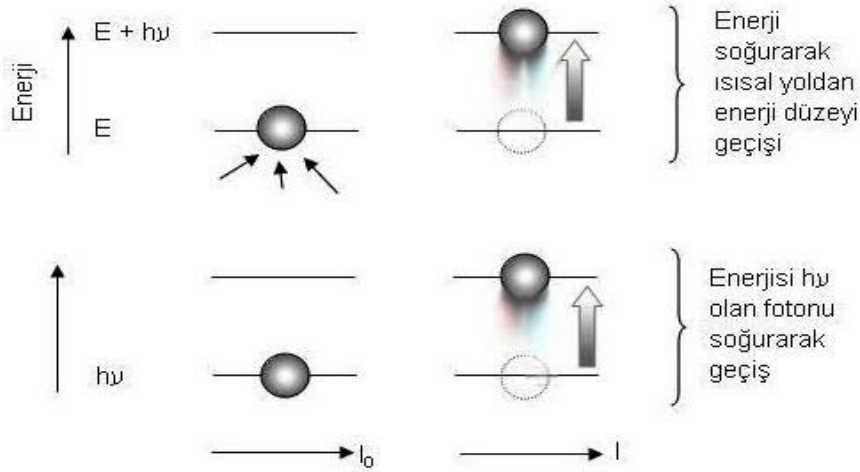
Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin temel fikri ilk olarak 1955'te Walsh tarafından ortaya atılmıştır [2]. Ancak atomik absorpsiyonun ticari olarak üretimi 1960'lara kadar başlamamıştır.

Atomik absorpsiyon spektroskopi yöntemi gözlenebilme sınırının düşüklüğü ve analizin çabukluğu ile eser element analizlerinde çok kullanılır hale gelmiştir.

Elektrotermal atomlaştırmaların keşfiyle atomik absorpsiyonun kullanım alanı önemli ölçüde genişlemiştir; 70 kadar elementin daha yüksek duyarlılıkta, doğrulukla, hızlı ve basit olarak tayini mümkün olmuştur.

2.2 Atomik Spektroskopinin İlkeleri[1]

Atomik soğurma bir elementin atomlarının iyonlaşmamış, uyarılmamış ve serbest halde bulundukları zaman belirli dalga boylarındaki elektromanyetik ışımayı soğurabilmeleri esasına dayanır. Belli elementin atomları yalnızca kendine özgü dalga boylarına ilişkin ışımayı soğurabilir. Bu soğurma örnekteki elementin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır.



Şekil 2.1 : Bir atomun ısı veya ışık yoluyla uyarılması

E temel enerji düzeyinde bulunan bir elektron $E + h\nu$ enerji düzeyine geçişini ya enerjisini $h\nu$ olan fotonu soğurarak ya da daha az oranda ısısal yoldan sağlar. Eğer serbest atomlar üzerine düşen ışığın şiddeti I_0 ise etkileşme sonunda ortamı terkeden ışığın şiddeti I olarak alınabilir. İşte bu değişmelerden yararlanılarak elementlerin analizi yapılabilmektedir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde element alev ile fazla uyarılmaz. Sadece kimyasal bağları dissosiyasyon edilir ve element temel hale yerleştirilir. Bu demektir ki atom düşük bir enerji düzeyindedir ve de kendi çizgisel spektrumuna uyan dar bir bantta radyasyon soğurmaya uygundur. Oyuk katot lambası analizi yapılacak

elementten yapılmıştır ve analiz edilecek elementin soğuracağı dalga boyunda bir emisyon yapar ve radyasyon yayar.

Hat spektrumlarında her hat “monokromatik” ışıma olarak düşünülebilir. Işığın dalga karakteri dolayısıyla spektrumdaki her hat kendi dalga boyu (λ) cinsinden karakterize edilir.

$$\lambda = c/\nu \quad (2.1)$$

c: ışığın vakumdaki hızı (3×10^{-10} cm/sn)

ν : frekans

Kuantum teorisine göre, h enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa, atomun kararlı temel düzeydeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız uyarılmış düzeye geçer. Bu geçiş:

$$h \nu = E_i - E_o = hc / \lambda \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada;

E_i = Uyarılmış düzeyin enerjisi

E_o = Temel düzeyin enerjisi

h = Planck sabiti

c = Işık hızı

ν = Absorplanan ışığın frekansı

λ = Absorplanan ışığın dalga boyudur.

En düşük enerji seviyesi, her atomda mevcut olan temel haldir. Daha yüksek enerjili seviyeler uyarılmış hale tekabül eder. Bir atom, ışığı sadece uyarılmış halde iken yayar. Atom daha düşük enerji seviyeli hale (ya da temel hale) dönerken ısı veya ışın şeklinde enerji açığa çıkar. Oda sıcaklığında atomların çoğu temel haldedir. Atomlar ancak uygun dalga boylu ışınla uyarıldıkları zaman absorpsiyon spektrumu elde edilebilir.

Atomik ve moleküler absorpsiyonda, bir absorpsiyon ortamından geçen ışığın şiddeti ile absorpsiyon ortamının kalınlığı d ve absorplayan türün derişimi c, arasındaki ilişki Lambert-Beer yasasıyla ifade edilir.

$$A = \log I_o/I = kcd \quad (2.3)$$

I_0 : Gelen ışığın şiddeti,

I : Absorpsiyon ortamından çıkan ışın şiddeti,

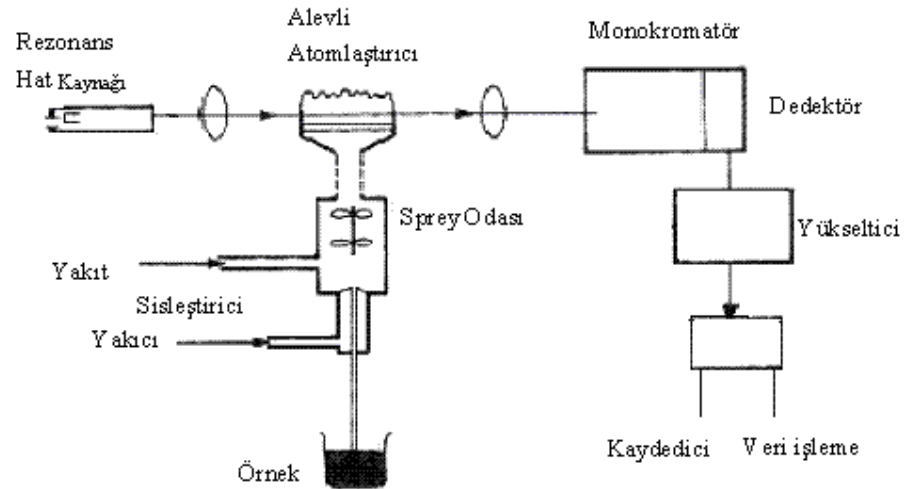
A : Absorbans,

k : Orantı katsayısı (absorpsiyon katsayısı veya absorptivite)

Eşitlikten de görüleceği gibi absorbans, A , ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı ve absorplayan maddenin derişimiyle orantılıdır. Absorpsiyon katsayısı, k , absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlı bir sabittir.

2.3 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri [1]

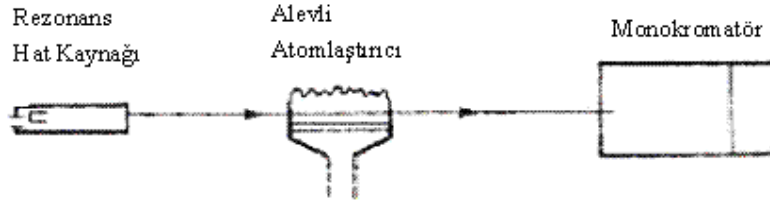
Şekil 2.2’de bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin temel bileşenleri gösterilmiştir. En önemli bölümleri, tayin elementinin spektrumunu yayan bir ışın kaynağı, örneğin atomlarına ayrıştığı bir atomlaştırıcı absorpsiyon hücresi, çalışılan dalga boyunun ayrıldığı bir monokromatör, ışın sinyallerinin elektrik sinyallerine dönüştürüldüğü dedektör ve elektronik devrelerdir.



Şekil 2.2: Bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin ana bileşenleri

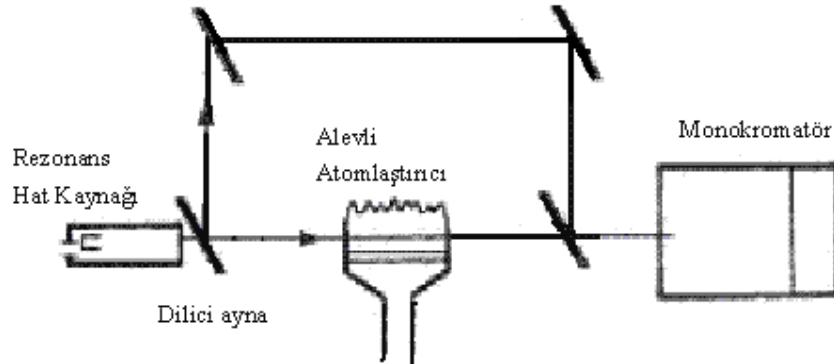
2.3.1 Single ve Double Beam (Tek ve Çift Işın Yollu) Sistemler[1]

Şekil 2.3’de basit bir single-beam AC spektrometre görülmektedir. Derişim tayinleri için ayrı ayrı iki ölçüm (örnek ve blank (boş) çözeltisi) yapmak gereklidir. Bir single-beam sistemle kesin absorbans ölçümleri, ışın kaynağının kararlı olması şartıyla elde edilir. Her ışın kaynağının emisyon şiddeti zamanın fonksiyonu olarak değişebilmesine rağmen, modern oyuk katot lambaları genellikle kararlıdır.



Şekil 2.3 : Tek ışınlı alternatif akımlı spektrofotometre sisteminde ışın yolu

Double-beam bir spektrometrenin çalışma prensibi Şekil 2.4.'te gösterilmiştir. Işın kaynağından çıkan emisyon sinyali dönen bir aynalı dilici yardımıyla örnek ve referans ışınlarına bölünür. Atomlaştırıcıdan geçen örnek ışığı ve atomlaştırıcının dışından geçen referans ışığı, atomlaştırıcıdan sonra bir yarı gümüş ayna ile birleştirilmektedir. Bu sistemin elektronığı bu iki ışığın oranı ölçülecek şekilde düzenlenmiştir. Örnek ve referans ışınları aynı ışın kaynağından gelir, aynı monokromatörden geçerek aynı dedektör tarafından algılanır ve aynı elektronikte yükseltilir. Bu yüzden lamba emisyonunda, alıcı duyarlılığında veya yükseltilmedeki herhangi bir değişiklik absorbans formülünde pay ve paydayı (I ve I_0) aynı şekilde etkileyeceğinden absorbans kararlılığı single-beam sistemden daha iyidir.



Şekil 2.4 : Çift ışınlı alternatif akımlı spektrofotometre sisteminde ışın yolu

2.3.2 Işık Kaynakları[1]

Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan ışın kaynakları tayin edilen elementlerin dar hat spektrumlarını vermelidir. Aksi takdirde, hassasiyeti düşüren yapay (düşük) absorbans değerleri elde edilir. Bu kaynaklar parlak, kararlı ve uzun ömürlü olmalıdır. Dar hat spektrumlarını elde etmek için genel olarak oyuk katot lambaları kullanılmaktadır. Bazı elementler için elektrotsuz boşalım lambaları mevcuttur ve daha yüksek verim elde edilir. Kullanılan diğer kaynaklar lazerler,

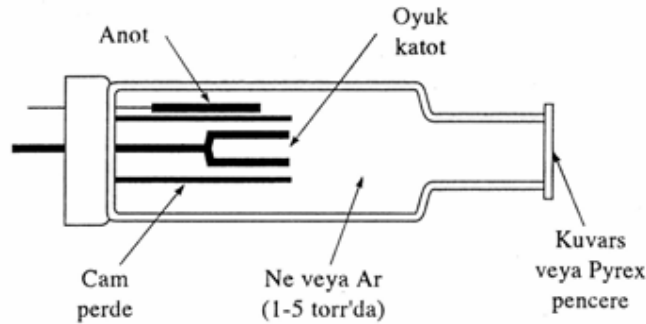
alevler, analitik plazmalar ve döteryum ve ksenon ark lambaları gibi normal sürekli kaynaklardır.

2.3.2.1 Oyuk Katot Lambaları[3]

AA tekniğinde en çok kullanılan ışın kaynakları oyuk katot lambalarıdır. Bir oyuk katot lambası, inert bir gazla (argon veya neon) doldurulmuş 3-4 cm eninde 8-10 cm boyunda silindirik bir cam tüp, bir anot ve bir katottan oluşur (Şekil 2.5). Oyuk katot ya tayin elementinden yapılır ya da bu elementle kaplanır. Katodun çapı 3-5mm'dir. Anot kalınca bir tel olup genellikle tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında uv ve görünür alan ışınlarını geçirmesi için kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.

Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığı zaman lambadaki doldurma gazının atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru oldukça büyük bir hızla çekilirler ve katoda çarpmaları sonucu katoddaki metal atomlarını yerlerinden koparırlar. Bu atomlardan bazıları uyarılmış seviyede olup temel hale geçerken katot elementinin karakteristik ışımasını yaparlar.

Bazı lambalarda katot üzerine birkaç element birden kaplanmıştır. Böyle lambalar birkaç elementi tayin etmek için kullanılır.

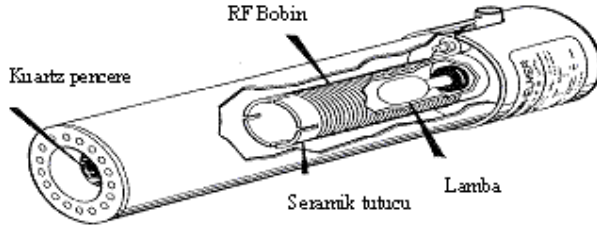


Şekil 2.5 : Oyuk katot lambasının yapısı

2.3.2.2 Elektrotsuz Boşalım Lambaları(EDL)[1]

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de floresans spektrometresinde kullanılır. Bu lambaların en büyük avantajı, özellikle kolay buharlaşan elementler için, ışıma şiddetinin yüksek oluşudur. Bu nedenle vakum uv bölgede uygun bir şekilde kullanılabilirler. Bu bölgede tayin edilen elementler için öteki ışın kaynakları yetersizdir.

EDL'ler 3–8 cm uzunluğunda ve yaklaşık 0,5–1 cm çapında kuartz tüplerden oluşmuştur. Tüp birkaç miligram saf tayin metali (veya bunun uçucu bir tuzuyla) ve birkaç yüz paskal basınçta inert bir gazla doldurulmuştur. Lamba yüksek frekanslı bir jeneratörün sarımları içine monte edilmiştir. (Şekil 2.6)



Şekil 2.6 : Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı

2.3.2.3 Sürekli Işık Kaynakları

Yeterli ışıma yapan sürekli ışın kaynakları (hidrojen ya da döteryum lambalar, yüksek basınçlı ksenon[4] ya da halojen lambalar[5]) ilk bakışta birçok nedenden dolayı daha çekicidir. Bu lambalar iyi bir kararlılığa sahiptirler. Birden fazla elementin bir arada analizine imkân verirler, ucuzdurlar[4]. Fakat çok yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusalıktan saptığı için yüksek absorpsanlarda çalışmak mümkün değildir. Ayrıca sürekli kaynağın kendisinin seçici olmaması spektral girişimlerin ortaya çıkma olasılığını arttırmaktadır.

2.3.3 Atomlaştırıcılar[6]

Işık kaynağından yayılan tayin elementinin emisyon spektrumu bir absorpsiyon ortamından geçer ve gelen ışığın bir kısmı termal ayrışma nedeniyle oluşan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle bu absorpsiyon ortamının en önemli işlevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bu tüm atomik absorpsiyon işlemleri için önemlidir. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, atomlaşma için üzerinde en çok çalışılan ve geliştirilen yöntem, örneğin çözelti halinde aleve püskürtülmesi olmuştur. 1970'lerde grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği özellikle eser element ya da ultra eser element tayininde önem kazanmıştır.

2.3.3.1 Alevli Atomlaştırıcılar[7]

Alev, AAS geliştirildiğinden beri atomlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Bu atomlaştırıcılar hala diğerklerinden daha çok kullanılır. Örnek çözeltisi küçük damlacıklar halinde aleve püskürtülür. Çözeltideki çözücü, alev sıcaklığının etkisiyle hızla buharlaşır. Çözücünün buharlaşmasından sonra kalan katı parçacıklar erir ve buharlaşarak bir gaz ürünü oluşturur. Daha sonra bu gaz atomlara ayırır. Bir anda olan bu olayların sırası tayin elementinin cinsine, kimyasal formuna ve diğerk deney şartlarına göre değışir. Lambadan gelen ışın alevdeki örnek atomları tarafından absorplanır.

Çözeltilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Eđer gereğinden az enerji kullanılırsa maddeler atomlara dönüşmeyebilir, buna karşılık fazla enerji kullanılırsa maddelerin atomları yerine iyonları oluşabilir. Alev tarafından sağlanan enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan orantılıdır. Farklı maddelerin atomlarına dönüştürölmesi için farklı miktarda enerji gerektiğı için, alev sıcaklığının kontrol edilmesi gereklidir. Alev sıcaklığındaki küçük değışiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yakıt gazına oranını değıştirerek ayarlanabilir. Alevdeki yakıtın tamamıyla verimli bir reaksiyon vermesi için yeterli yakıcı gaz kullanılmalıdır. Tablo 2.1.'de atomik spektroskopide kullanılan yakıcı gaz, yakıt ve çeşitli alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir. Genellikle AAS'de çalışılan elementi en verimli atomlaştıracak en düşük (optimum) sıcaklığın sečilmesi gerekir. Daha yüksek sıcaklık iyonlaşma yüzünden sinyaldeki kayıplara neden olacaktır.

Tablo 2.1 : 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	Azot protoksit	2650
Propan	Azot protoksit	2650
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	Azot protoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Bu alev yaklaşık 30 element için uygun bir çevre ve nicel tayinler için yeterli sıcaklık verir [1]. Alkali metallerin tayini gibi bazı durumlarda hava-asetilen alevinde iyonlaşma oluşur. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirgendir ve sadece 230’nm’nin altında dikkate değer ışın absorpsiyonu gösterir. Ayrıca bu alevin emisyonu da bir çok element için verilen ideal tayin koşullarında çok düşüktür. Kalsiyum, magnezyum, stronsiyum, krom, demir, kobalt, nikel, molibden ve soy metaller genellikle hava-asetilen aleviyle tayin edilir. Bununla birlikte, hava-asetilen alevinin sıcaklığı termal olarak kararlı oksitler oluşturan elementleri tayin etmek için yetersizdir. Bu elementler kararlı oksit elementleri olarak adlandırılır.

AAS’nin ilk zamanlarında, kolayca atomlaşan elementler (alkali metaller, kadmiyum, bakır, gümüş, kurşun ve çinko) için genellikle hava-propan alevi kullanılıyordu. Hava-propan alevi, asetilen kullanımının yasak olduğu laboratuvarlar haricinde pek kullanılmamaktadır. Azotprotoksit-propan alevi bu durumlarda daha avantajlıdır. Çünkü bu alev daha az girişim yapar ve bazı refrakter oksit

elementlerinin tayinini kolaylaştırır. Azotprotoksit-asetilen alevi, hava asetilen aleviyle tayin edilemeyen elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı, hava asetilen alevine göre daha yüksektir. Ancak hava-asetilen alevinin alevlenme sıcaklığı daha düşük olduğu için daha güvenlidir. N_2O -asetilen alevinden elde edilen emisyon kuvvetlidir. CN^- , CH^- ve NH^- emisyon bantları geniş spektral aralıkta mevcuttur. Bu bantların bazılarının rezonans ışınlıya çakışması, kesinliği azaltan emisyon gürültüsünü etkiler.

Hidrokarbon alevler CH_3 , CH_2O , CH_2 , CO , H_2O , OH ve H moleküllerini ve radikallerini içerir. Eğer N_2O yükseltgeyici olarak kullanılırsa CN , NH ve NO radikalleri de oluşur.

Yakıt ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen alev gazları karışımı da kullanılmaktadır [7]. Bunlardan en çok kullanılanlarına örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir. Alev sıcaklığı inert gazın oksijene oranı ayarlanarak düzenlenebilir. İnert gaz miktarı artınca veya oksijen miktarı azalınca alev sıcaklığı düşecektir.

200nm'den daha küçük dalga boyunda yapılan çalışmalarda, ışın yolundaki atmosferik oksijeni ve bu aralıkta absorpsiyon yapan alev gazlarını dışarı atmak için özel önlemler gereklidir. Potansiyel girişimleri uzaklaştırmak için atomik absorpsiyon spektrofotometresindeki optik yoldan sürekli bir şekilde azot geçirilebilir. Azot atmosferik oksijenin aleve girişini engeller.

AAS'de tayin sınırı, kısmen aleve giren örneğin oranıyla, kısmen de örneğin atomlara dönüşme verimiyle tayin edilir. Örneği aleve verimli şekilde vermek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en çok bilineni hidrür atomik absorpsiyondur. Analizi yapılan element (genellikle As, Bi, Ge, Hg, Sb, Sn ve Te) kimyasal olarak gaz metal hidrürüne dönüştürülür. Metal hidrür, oda sıcaklığına dönüşü sağlayan soğuk bir tuzakta (genellikle sıvı azot tuzak) deriştirilir ve azotla yakıcının püskürtücüsüne hızlı bir şekilde gönderilir. Elementin kısmen daha yüksek konsantrasyonu kısa sürede aleve girer. Hiç bir çözelti damlası aleve girmediği için atomlara dönüşüm verimi yüksektir ve tayin sınırı düşüktür.

2.3.3.2 Fırınlar [1,7, 8]

İlk olarak 1961'de L'vov tarafından kullanıma sunulduğundan beri, fırınların AAS'de atomlaştırıcı olarak kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. Bu fırınlar genellikle grafitten yapılırlar ve 3000°C sıcaklığa kadar elektrikle ısıtılırlar. Tantal'dan yapılan ve 2600°C'ye kadar ısıtılabilen fırınlar da mevcuttur, fakat bunlar yaygın değildir.

Orijinal L'Vov fırınında analiz edilecek örnek, bir elektrotun üzerine yerleştirilmiştir. Grafit küvet 5–10 cm uzunluğunda ve 3 mm çapındaydı. Bu yöntem kullanılarak hem sıvı hem de katı örneklerin analizi mümkün olmuştur. Sıvı örneklerde çözücü, atomlaşmadan önce uzaklaştırılmalıdır. İlk aletlerde, gerekli atomlaşma sıcaklığı önce örnek elektrotla grafit tüp arasındaki bir arka, daha sonra elektrotla örnek arasındaki bir elektrik akımıyla üretilmiştir. Grafitin oksidasyonunu önlemek için, tüp ve elektrot, inert atmosfer içeren su soğutmalı bir cam hücre içinde tutulmuştur.

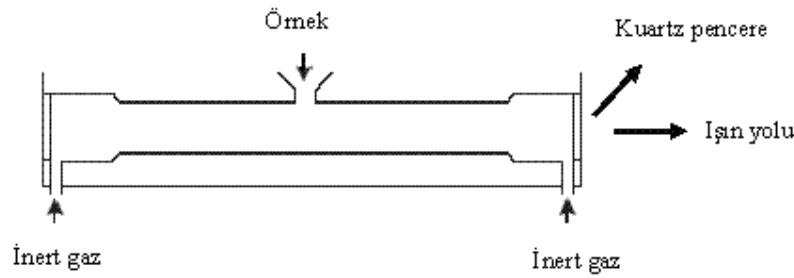
Fırınlar ısıtma süresince genellikle argon veya azot akışıyla oksidasyona karşı korunurlar. Azot, karbon fırınlarla siyanür oluşturabileceğinden 2500°C'nin üzerinde kullanılmaz. Örnek çözeltisi fırına enjekte edildikten sonra üç aşamada elektriksel olarak ısıtılır. Fırınların kullanımının en büyük avantajı tayin için gereken hacmin çok küçük oluşudur. Tipik olarak her ölçüm için 5–50 µl örnek kullanılır. Kurutma basamağında çözücünün kaynama noktasının üstündeki bir sıcaklığa kadar fırın yavaşça ısıtılarak çözücü uzaklaştırılır. Sulu çözeltiler için fırın (yaklaşık 30 s süreyle) 110°C'ye kadar ısıtılır. Sıçramaları önlemek için kurutma basamağındaki sıcaklık yeterince düşük olmalıdır.

Piroliz basamağındaki sıcaklık, örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar olmalıdır. Bu basamakta seçilen sıcaklığın analiz elementini de buharlaştırmamasına dikkat edilmesi gereklidir. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık (yaklaşık 45 s süreyle) 350-1200°C arasında değişir. Piroliz basamağında organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır ve örnekteki matriksler parçalanır.

Son basamak atomlaşma basamağıdır. Bu basamakta sıcaklık tayin elementinin gaz atomlarının oluşturulacağı noktaya kadar yükseltilir. Genellikle bu sıcaklık (yaklaşık 5 s) 2000-3000°C arasındadır. Tayin elementinin absorpsiyonu atomlaşma basamağı süresince ölçülür. Bu basamakta genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir veya bazı durumlarda azaltılır. Atomlaştırıcıdan, atomlar absorpsiyon sinyali

oluşturarak hızlıca spesifik ışın yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal çoğunlukla sivri bir pik şeklinde gözlenir. Çalışma eğrisini hazırlamak için hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.

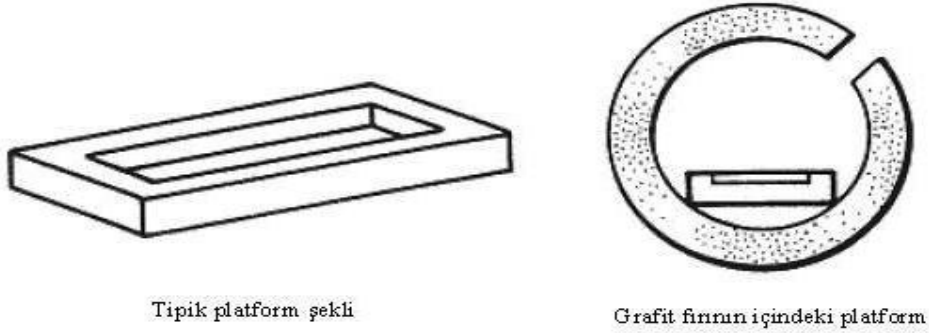
Fırınlarda yapımında grafit en çok kullanılan malzemedir. Ticari olarak grafit tüplü fırınlar üretilmektedir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunur. Kaynaktan gelen ışın, tüpün içinden geçer. Grafit tüplü fırınlar, örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzyonunu önlemek için genellikle pirolitik olarak grafitle kaplanır (Şekil 2.7). Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır.



Şekil 2.7 : Grafit tüplü bir fırının basit şeması. Fırın oksidasyona karşı Ar veya N₂ ile korunur. [8]

Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda en çok karşılaşılan sorunlar zemin absorpsiyonu ve tayin elementinin içinde bulunduğu matriksten (kimyasal çevre) kaynaklanan girişim etkileridir. Birçok durumda matriks etkileri sabit sıcaklıkta çalışan bir fırın kullanılarak azaltılabilir veya yok edilebilir. Fırını sabit sıcaklıkta tutmak için birçok yaklaşımlar kullanılmıştır. Örnek bir karbon veya tungsten çubuk üzerine yerleştirilip, kurutulduktan sonra fırın dışında piroliz edilebilir. Piroliz edilen örnek, sabit atomlaşma sıcaklığında tutulan bir fırına yerleştirilir. Bu işleme daha basit bir alternatif platformlu fırın kullanımıdır. Platformlu fırın, konvansiyonel tüplü fırınla hemen hemen aynı yapıdadır (Şekil 2.8). Ek olarak fırının içine küçük grafit bir platform yerleştirilmiştir. Örnek platform üzerine konur ve fırın normal olarak (üç ısıtma basamağı) çalıştırılır. Platform, fırının duvarından gelen ışıyla ısıtıldığı için fırın duvarlarına nazaran çok daha yavaş ısınır. Sonuç olarak örneğin atomlaşması fırın sıcaklığı sabit sıcaklığa gelene kadar geciktirilmiş olur. İlk olarak L'Vov tarafından önerilen platform düzdü. Ayrıca kavisli platform da önerilmiştir. Platform

tüplü fırınlar konvensiyonel tüplü fırınlarda gözlenen matriks etkilerinin birçoğunu ya azaltır ya da tamamen uzaklaştırır.



Şekil 2.8 : L'vov platformlu grafit tüp [9]

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların avantajları şu şekilde sıralanabilir.

- 1) Birçok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kez daha düşüktür. Bu durum $1\mu\text{g/l}$ 'nin altındaki seviyelerde birçok elementin örneğin deriştirilmesine gerek kalmadan tayinini sağlar.
- 2) 5 ile 50 μl gibi oldukça düşük örnek miktarı ile çalışılır. Bu durum küçük miktarlardaki örneklerle çalışma imkânı sunar.
- 3) Sıvı örneklerin tamamıyla çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların analiz edilmesi için kullanılmaktadır.

Plastikler, tırnaklar, saç parçaları, toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular ya da kaya gibi katı örnekler uzun bir ön işleme tabi 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 tayini gibi, grafit fırının yüksek duyarlılığı nedeniyle bu yöntem kullanılamaz.

2.3.4 Monokromatörler [1]

Monokromatörlerin temel işlevi, ölçülen hattı (rezonans hattı) katot maddesinin diğer emisyon hatlarından ve dolgu gazının hatlarından ayırmaktır.

Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış) ve bir dalga boyuna ayırma bileşeninden (prizma veya şebeke) oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçülür. Gürültü düşük olduğu zaman, sinyal kararlıdır, kesindir ve daha düşük derişimler ölçülebilir.

UV-görünür spektrometre veya plazma-AES gibi diğer spektrometrik yöntemlerdeki bir aletin kalitesi monokromatörün ayırma gücüne veya spektral bant genişliğine bağlıdır. Ancak, AAS'de monokromatörün ayırma gücü çok önemli değildir. Genellikle AA yönteminde minimum etkin yarık genişliğinde çalışıldığı zaman monokromatör 0,2 nm'lik iki hattı birbirinden ayırabilmelidir. Biyolojik örneklerdeki magnezyum, kalsiyum ve alkali metallerin tayini gibi rutin analizlerde yüksek ayırma güçlü bir monokromatör gerekli değildir. Prensipde, bu çeşit tayinler için, tayin elementinin hattını diğer hatlardan ayırmak için gerekenden daha küçük yarık genişliği kullanmak hiç bir avantaj sağlamaz. Daha geniş yarık aralıkları kullanıldığında karmaşık örnekler haricinde AAS hassasiyetini kaybetmez. Birçok metalürjik veya jeolojik örneklerin analizinde, örneğin nikel ve krom içeren örneklerin analizinde, daha iyi ayırma gücü gereklidir. Genellikle spektral bant genişliğinin azaltılmasıyla hassasiyet artar ve doğrusallık sağlanır.

2.3.5 Dedektörler[1]

Günümüzde, AAS'de hemen hemen sadece fotoçoğaltıcı tüpler kullanılmaktadır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan gerilimi arttıran dinot adı verilen çeşitli ilave elektrotlardan oluşur. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeye kaplanmıştır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağlıdır. Pratikte, ölçülebilen en düşük dalga boyu 193,7nm (As) ve en yüksek dalga boyu da 852,1(Cs) dur.

Katot yüzeyine çarpan ışın tarafından koparılan bir fotoelektron birinci dinoda doğru çekilir ve dinot üzerine gerilim farkı ile orantılı bir kinetik enerji ile çarpar. Bunun sonucu olarak birinci anot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu işlem diğer dinotlarda aynı şekilde birçok kez tekrarlanarak devam eder. Sonuçta elektronlar çoğaltılarak akım kuvvetlendirilmiş olur.

Bu kuvvetlendirme elektrotlar arasındaki gerilime bağlıdır. Kuvvetlendirme (veya kazanç, g) anotlar (dinotlar) arası voltajla(U) üstel olarak artar.

$$g = kU^{0.7n} \quad (2.4)$$

Burada n dinot sayısını gösterir.

Ancak dinotlar arası gerilimin artışı karanlık akımın ve fotoçoğaltıcı tüpün foton gürültüsünü de arttıracaktır. Katot üzerine ışın düşmediği zaman yüksek gerilim altında fotoçoğaltıcı tüpten geçen akım “karanlık akım” olarak adlandırılır. Foton gürültüsü, fotoakımın istatistiksel dalgalanması (değişimi) sebebiyle oluşur.

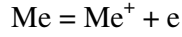
2.4 Girişimler[10]

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde. diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok engelleme ile karşılaşılır. Bu engellemeleri, kimyasal, iyonlaşma. spektral ve zemin engellemeleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

Kimyasal engellemeler. atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştırıcılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması, atom derişimin azalmasına, dolayısıyla absorbands değerinin gerekenden daha küçük elde edilmesine neden olur. Kararlı oksitler, atomlaştırıcı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Alüminyum ve demir, düşük sıcaklıktaki alevlerde kararlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 türü oksitler oluştururlar. Ayrıca, bor, titan. tungsten, uranyum, vanadyum ve zirkonyum da bu tür oksitler oluştururlar. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenabilir. Örneğin, hava-asetilen alevi yerine N_2O -asetilen alevi kullanarak ortamdaki oksijen derişimi azaltılabilir. Kimyasal engellemeleri gidermenin bir başka yolu da spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır. Spektroskopik tampon, kimyasal engellemeye neden olan bileşenlerden birisi ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasının önüne geçer. Örneğin, fosfat varlığında kalsiyumun analizi yapılırken, ortama lantan tuzu eklenir. Böylece. lantan iyonu fosfat ile tepkimeye girerek kalsiyum fosfatın oluşmasını engeller.

İyonlaşma engellemesi. atomlaştırıcıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. iyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma. ölçülmesi gereken

absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle, atomlaştıncı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle. IA ve IIA gruplarının elementleri, oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırcı sıcaklığının düşürülmesiyle iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırcılarda, propan-hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan bir diğer yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500–5000 µg/mL derişiminde. kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait,



dengesi. eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile, sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde spektral engellemeler, absorpsiyon hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalgaboyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalgaboyunda ışık absorplayan türlerin varlığı, analizde pozitif hatalara yol açar çünkü dedektöre ulaşması gerekenden daha az ışıma ulaşır ve absorbens değeri büyür. Elementlerin dar absorpsiyon hatları çok ender olarak birbiriyle çakışır. Spektral engellemelere yol açabilecek çakışmalar, Tb ve Mg için 285,2 nm, Cr ve Os için 290,0 nm, Ge ve Ca için 422,7 nm deki hatlardır. Bunun önüne geçebilmenin en kolay yolu, analizi yapılacak elementin öteki element ile çakışmayan bir hattını kullanmaktır. Öte yandan, absorpsiyon hücresindeki türlerin yaydığı ışıma, analiz için seçilen ile aynı dalgaboyunda ise. bu kez de negatif hatalar ortaya çıkar. Çünkü dedektöre, ulaşması gerekenden daha fazla ışıma ulaşır ve absorbens değeri küçülür. Bunun önüne geçmek için dedektör oyuk katot lambasından örneğe gelen ışığın önüne yerleştirilen ışık bölücünün frekansına ayarlanır ve böylece dedektör bu frekans dışındaki ışımaları algılamaz.

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin (moleküller ya da radikaller) ışığı absorplaması analizde çok ciddi sorunlara yol açar. Bu tür engellemeler, zemin engellemesi olarak adlandırılır. Zemin absorpsiyonu adı da verilen zemin engellemesi, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışımının tanecikler tarafından saçılması Rayleigh yasasına uyar ve saçılma şiddeti kullanılan dalga boyunun dördüncü kuvveti ile ters orantılıdır.

Absorpsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırıcılarda önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir. Atomlaşma sıcaklığı küçük bir elementin alevli atomlaştırıcıda analizi sırasında alevde oluşan oksit, hidroksit, siyanür türü kararlı bileşikler, elementin atomlaşma sıcaklığında bile bozunmayarak oyuk katot lambasının yaydığı ışımayı absorplarlar.

Moleküler absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, birim hacimde bulunan tanecik sayısı daha fazla olduğundan grafit fırınlı atomlaştırıcılarla yapılan analizleri daha ciddi bir şekilde etkiler.

Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar, çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemidir.

3. ÖRNEK HAZIRLAMA TEKNİKLERİ

Örnek hazırlama yöntemleri analizin doğruluk, kesinlik ve tayin sınırlarında doğrudan etkilidir ve genellikle birçok analitik metodun hızını belirleyen basamaktır. Sulu örnekler, tayini istenen organik türlerin bulunduğu girişim ortamından uzaklaştırılması ve enstrümantal analize uygun bir numune sağlamak için bir örnek hazırlama işleminden geçirilirler. Önemi çoğunlukla ihmal edilmesine rağmen örnek hazırlama yöntemleri muhtemelen analitik işlemlerdeki en önemli basamaktır.

Örnek hazırlama yöntemleri içerisinde 100 yıldan fazla bir zamandır kullanılan soklet ekstraksiyonunda yapılan işlem, katı örneğin soklet cihazına konulup damıtılması sonucu yoğunlaşan çözücü ile sürekli muamelesine dayanır. Teknik basit olmasına karşın çok zaman gerektirir. Tipik bir işlem 16–24 saat sürer. Ancak otomatik soklet ekstraksiyonunda bu süre 2 saate kadar iner.

Basınçlı-akışkan ekstraksiyon tekniği son yıllarda geliştirilen yeni tekniklerden biri olup basınçlı ve yüksek sıcaklıkta çözücü kullanır. Bu sayede soklet tekniğine göre kayda değer bir zaman ve çözücü tasarrufu sağlar. Ekstraksiyon hücresine konan örnek, çözücünün kaynama noktasının 2–3 katı sıcaklığa kadar ısıtılır ve 5–10 dakika çözücü ile muamele edilir. Elde edilen ekstrakt azot gazı ile temizlenir.

Mikrodalga ekstraksiyon tekniği örnek-çözücü karışımının kapalı bir kapta sıcaklık kontrollü olarak mikrodalga enerjisiyle ısıtılmasına dayanır. Bu teknik çözücü kaynama noktasının oldukça üzerine çıkarak ekstraksiyon işlemini hızlandırır. Bir defada 10–14 örnek, 10–20 dakikada ve örnek başına 25–50 ml çözücü sarfiyatıyla ekstrakte edilebilir.

Ultrasonik ekstraksiyon tekniğinde örnek ve çözücü bir ultrasonik banyoda 2–3 dakika ultrasonik radyasyona maruz bırakıldıktan sonra süzülerek ayrılırlar. Bu işlem birkaç kez tekrar edilir. İşlem zamanı kısılmasına rağmen çözücü sıcaklığı oda sıcaklığının yalnızca birkaç derece üstünde olduğundan verimi soklet ekstraksiyonu ile mukayese edilse bile düşük kalır.

Süper kritik akışkanların hem gaz hem de sıvı özellikleri göstermeleri onları ekstraksiyon için istenen bir madde yapar. Sıcaklığı ve basıncı kontrol edildiğinde karbondioksit; gazların nüfuz edici, sıvıların çözücü özelliğini gösterir. Süper kritik akışkan ekstraksiyonu tekniğinde metanol, asetonitril ve izoprapanol gibi yardımcı bir organik bileşik polar örneklerin ekstraksiyonunu kolaylaştırmak için karbondioksitle beraber kullanılabilir. Tekniğin uygulanmasında karbondioksitin akış hızına, sıcaklığa, basınca ve ekstraksiyonun dinamik veya statik durumda olduğuna dikkat edilmelidir.

Ayırma hunisiyle yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyonunda işlem birkaç kez tekrar edildikten sonra madde çözücünden ayrılır. Bu yöntemde hem çözücü geri kazanılır hem de örneğe bir zenginleştirme işlemi uygulanmış olur.

Sürekli sıvı-sıvı ekstraksiyonu sıvı-sıvı ekstraksiyonunun otomatikleştirilmiş hali olup genellikle işlem 12–24 saat sürer. Daha çok, az miktar analit içeren büyük miktarda örnekler için kullanılır.

Ekstraksiyon işleminden sonra çözücü örnekten ya santrifüj ile yada süzülerek uzaklaştırılır. Daha sonra istenildiği takdirde su uzaklaştırılır veya zenginleştirme işlemiyle örnek analize hazır hale getirilir.

Bu çalışmada kullanılan katı faz ekstraksiyon tekniği analizi istenen numuneyi örnek çözeltilisinden uzaklaştırmak için sıvı ve katı fazı kullanan bir ayırma metodudur[13]. Genellikle kromatografide örneği saflaştırma veya diğer analitik metotlar için örnekteki numune miktarını artırmakta kullanılır.

Yapılan genel işlem katı faza bir çözelti yüklenmesi ve istenmeyen maddelerin yıkanarak istenen numunenin uygun bir çözücüyle geri kazanılmasıdır.

Katı faz ekstraksiyon tekniği sulu çözeltilideki organik türlerin belirlenmesi için kullanılan geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniklerinin yerini almak üzere geliştirilmiştir. Bu metot atılabilen plastik veya cam kartuşlara doldurulan bağlı silika veya katı reçine adsorplayıcılar ya da bunların teflon veya cam fiber disklerle sabitlenmesiyle hazırlanan basit malzemeyi kullanır. Katı faz ekstraksiyon tekniği genel anlamda örneğin hızlı bir biçimde işlenmesini sağlar. Bunun yanında daha az çözücüye ihtiyaç duyar, buharlaşma kayıplarını en aza indirerek organik numunelerin büyük miktardaki sulu ortamdan izolasyonunu sağlar, analizcinin organik çözücülere

maruz kalmasını geleneksel yöntemlere göre kayda değer biçimde azaltır ve tekrarlanabilir sonuçlar verir.

Elementel analizde örnek hazırlama işlemleri genellikle daha basittir. Katılar çoğunlukla çözülür veya bazik çözeltilerde parçalanır, sıvılar ise analitik girişimleri uzaklaştırmak amacıyla ekstrakte edilir. Organik analiz sıklıkla çok daha karmaşıktır. Gerçek örnekler karmaşık girişim ortamlarında bulunabilir. Bu yüzden numuneyi tayin edilebilecek forma getirebilmek için dikkat isteyen ayırma işlemleri gerekir.

Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon teknikleri sulu örneğin bir organik çözücü ile bir seri ekstraksiyonuna dayanır ve bu işlemler analize göre kurutulması veya konsantre edilmesi gereken çok miktarda çözücüye ihtiyaç duyar. Katı faz ekstraksiyon tekniğinde katı adsorplayıcı madde tipik olarak alkil bağlı silika bir kartuşa yerleştirilir ya da bir cam diske sabitlenir ve sıvı-sıvı ekstraksiyonundaki organik çözücü ile aynı işi görür. Örneğin ters faz katı faz ekstraksiyon tekniği pestisitler gibi polar olmayan bileşikler su gibi polar çözücülerden ayırmak için oktadesil C18 veya oktil C8 gibi polar olmayan grupları içeren katı adsorplayıcı kullanır. Sulu örnekler kartuş ve diskin üzerine pompalanarak örnekteki organik bileşikler adsorplayıcı üzerindeki polar olmayan gruplarla etkileşir ve verimli bir şekilde örnekten ayrılır. Sonra küçük bir miktar uygun organik çözücü ile numune kartuş veya diskten geri kazanılır.

Katı faz ekstraksiyonunda, adsorplayıcılar çeşitli şelatlayıcılarla şelatlanarak adsorplama kapasitesinin artırılması için günümüze kadar birçok çalışma yapılmıştır. Kimyasal olarak çeşitli şelatlayıcılarla modifiye edilmiş silika jel ve benzeri maddeler (cam ve çeşitli polimerler) çok çeşitli uygulama alanına sahiptir. Bu tür malzemeler metal katyonlarının zenginleştirilmelerinde, doğal örneklerdeki metal katyonlarıyla yüklenen organik bileşiklerin seçici önzenginleştirmesinde, gaz kromatografide ve yüksek performans sıvı kromatografisinde (HPLC) durağan faz olarak oldukça sık kullanılmışlardır[13].

Bu malzemelerin şelatlanmasında en çok kullanılan reaktiflerden biri de 8-hidroksikinolin (oksin, 8-HQ) dir. 8-HQ in şelatlama kalitesi nedeni ile ağır metaller, geçiş elementleri, toprak alkali ve nadir toprak elementlerinin tayin ve/veya zenginleştirilmeleri için tercih sebebi olmuştur[14, 15, 16,17, 18, 19].

4. DENEYSEL KOŞULLAR

Bütün deneysel çalışmalarda Analytik Jena Vario 6 Model Alevli ve Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon (AAS) cihazı kullanılmıştır.

Işık kaynağı için çalışılan elementlerin (Bakır, Çinko, Kurşun ve Kadmiyum) oyuk katot lambaları kullanılmıştır. Lambalar için cihaz ayarları Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Alevli AAS ile tayinlerde hava asetilen alevi kullanılmıştır. Grafit fırınlı AAS ile yapılan deneylerde pirolitik grafit platformlu ve pirolitik kaplı grafit tüpler, sürükleyici gaz olarak da azot kullanılmış ve atomlaşma basamağında gaz akışı kesilmiştir. Sinyallerin değerlendirilmesinde pik alanı kullanılmıştır. GFAAS ile analizi yapılan elementler için fırın çalışma koşulları Tablo 4.2 ve 4.3 de verilmiştir.

Tablo 4.1 : Kullanılan oyuk katot lambaları için aletsel parametreler

Element	Yarık aralığı (nm)	Dalga boyu (λ nm)
Kadmiyum (Cd)	0,8	228,8
Kurşun (Pb)	0,5	283,3
Çinko (Zn)	0,8	213,9
Bakır (Cu)	0,8	324,8

Silikon kolonun şelatlanma reaksiyonları için kullanılan kimyasal maddelerin kolona pompalanması Masterflex peristaltik pompa ile yapılmıştır. Şelatlama işlemi yapılan silikon kolon (Cole Parmer Ins. Comp) 0,050 cm iç çapa, 0,210 cm dış çapa ve 0,0800 cm duvar kalınlığına sahiptir. Çalışmaların tümünde 215 cm uzunluğunda kolon kullanılmıştır.

İşlem görmemiş kolon ile hidroksikinolin immobilize edilmiş kolonların görüntülerini elde etmek amacıyla Jeal. JSM-7000 Field Emission Scanning Electron Microscope (Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu) kullanılmıştır.

Tablo 4.2 : Cu tayini için zaman sıcaklık programı

Basamak	Fırın sıcaklığı (°C)	Ayarlanan sıcaklığa ulaşma hızı (s/°C)	Ayarlanan sıcaklıkta kalma süresi (s)	Gaz akışı (ml/dak)	Okuma
1	110	10	15	max	-
2	150	10	15	max	-
3	900	100	15	max	-
4	A.Z.	0	6	0	
5	2300	2300	4	0	*
6	2500	2500	4	max	-

Tablo 4.3 : Cd tayini için zaman sıcaklık programı

Basamak	Fırın sıcaklığı (°C)	Ayarlanan sıcaklığa ulaşma hızı (s/°C)	Ayarlanan sıcaklıkta kalma süresi (s)	Gaz akışı (ml/dak)	Okuma
1	110	10	10	max	-
2	150	10	15	max	-
3	700	100	15	max	-
4	A.Z.	0	6	0	
5	1600	1600	4	0	*
6	2000	1000	4	max	-

Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır (Merck). Tayin elementlerinin 1000mg/L'lik stok çözeltileri Titrisol konsantresinden hazırlanmıştır ve tüm çözeltilerin hazırlanması seyreltilmesi işlemleri deneyden hemen önce yapılmış ve destile deiyonize su ile kullanılmıştır. Yöntemin geçerliliğini kontrol etmek için National Reasearch Council Kanada (NRCC, Ottawa, Ontario) açık deniz suyu standart referans maddesi olan NASS-5 ve High-Purity Standarts HPS Certified Wastewater (Cat. No. CWW-TM-E) atıksu standart referans maddesi kullanılmıştır.

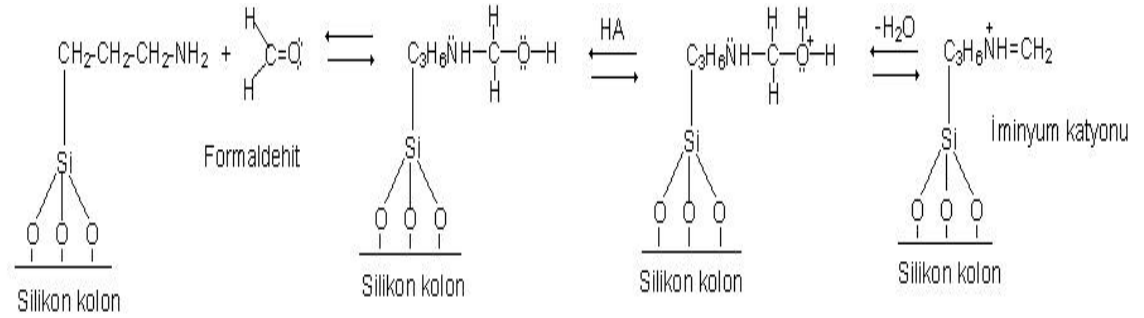
4.1 8-Hidroksikinolin İmmobilize Silikon Kolonun Hazırlanması

Silikon kolona 8-hidroksikinolin şelatlayıcısının immobilize edilmesi için Mannich Reaksiyonu kullanılmıştır[11, 12].Mannich reaksiyonunun basamakları şu şekildedir.

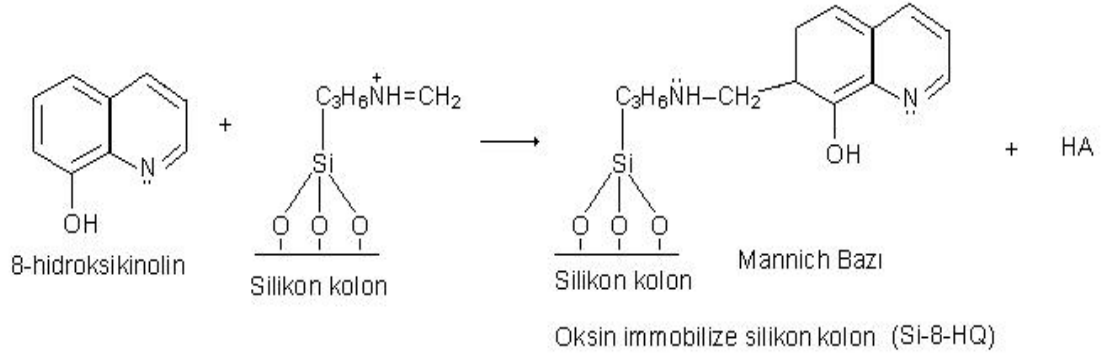
1) Kolondan (3-Aminopropil)trioksisilanın toluendeki %10 luk çözeltisi 1ml/dak hızla 40°C de dört saat geçirilir. Toluenle yıkandıktan sonra bir gece 50°C’de vakum etüvünde bekletilir. Bu ilk basamakta (3-Aminopropil)trioksisilanın silikon kolona bağlanması sağlanır.



2) 50 ml %40 formaldehit + 1 ml asetik asit 1 ml/dak hızla oda sıcaklığında üç saat geçirilir ve etanol ile yıkanır. Bu işlem sonunda ilk basamakta oluşan yapıya formaldehit de bağlanarak mannich reaksiyonuna göre iminyum katyonu oluşturulur ve yapı 8-hidroksikinolinin bağlanmasına hazır hale getirilir.



3) 8-hidroksikinolinin etanoldeki %2,5 luk çözeltisi pH 9 a ayarlanarak 1 ml/dak hızla 40°C de dört saat geçirilir. Etanol ve 1 M HCl ile yıkama işleminden sonra oksin immobilize silikon kolon (Si-8-HQ) hazırlanmış olur.



Yukarıdaki şekiller Mannich reaksiyona göre yazılmış olup oksin immobilize silikon kolonun (Si-8-HQ) özelliği olan metalleri tutmasının yapıdaki azot atomlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu çalışmada adsorplayıcı olarak iç çapı 0,05 cm, dış çapı 0,210 cm ve duvar kalınlığı 0,0800 cm olan 215 cm uzunluğunda hidroksikinolin immobilize edilmiş silikon kolon kullanılarak alevli atomik absorpsiyona doğrudan örnek verilmesiyle eser element tayini amaçlanmış ve bu amaçla kolon cihazın örnekleyicisine alev başlığına takılmıştır. Tayin elementleri olarak, bakır, kadmiyum, kurşun ve çinko seçilmiştir.

İlk önce çalışılan her elementin silikon kolonda maksimum alıkonabileceği pH'ı tespit edebilmek için uygun tamponlar kullanılarak farklı pH'larda örnek çözeltileri hazırlanmıştır. Bu amaçla tayin elementlerinin 1000 mg/L'lik stok çözeltilerinden gerekli seyreltme işlemleri yapılarak örnek çözeltileri günlük olarak hazırlanmıştır. pH taramasında kullanılan tamponlar sırasıyla şöyledir. pH 2, 4, 6 : Sitrik asit-sitrat; pH:7 Potasyum dihidrojen fosfat-disodyum hidrojen fosfat; pH 8, 10: Borik asit-borat. Kullanılan tamponlar Titrisol (Merck) olup hazırlandıktan sonra uygun koşullarda muhafaza edilmişlerdir.

Uygun kolon uzunluğu ve çözelti geçirme hızı çalışmaları daha önce S.N.Willie ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada belirtildiği için bu parametreler taranmamıştır[19].

Tamponlanmış örnek çözeltileri 1ml/dakika hızla örnekleyiciye takılı bulunan silikon kolondan geçirilmiştir. Daha sonra alıkonan elementleri geri kazanmak için farklı asit çözeltileri denenmiştir. Bu amaçla 2M HCl, 1 M HNO₃ ve %10 HCl + %1 HNO₃ (hacim/hacim) (Karışık asit) karışımı kullanılmıştır. Geri kazanma işlemi için

de asit çözeltileri alev başlığına takılan hidroksikinolin immobilize silikon kolondan 1 ml/dakika hızla geçirilerek aleve verilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4'te gösterilmiştir.

Her element için kalibrasyon grafikleri hazırlanmış ve elde edilen sonuçlara göre belirlenen konsantrasyonlarda (Cd, Cu, Zn: 0,4 ppm; Pb: 0,5 ppm) standart çözelti içeren NASS-5 (North Atlantic Seawater Standart; Kuzey Atlantik deniz suyu standardı) gerçek örneğiyle hazırlanan örnek çözeltilerinin 10 ml'si örnekleyiciye takılan 8-HQ immobilize silikon kolondan (Si-8-HQ) geçirilmiştir.(Şekil 5.5-5.8)

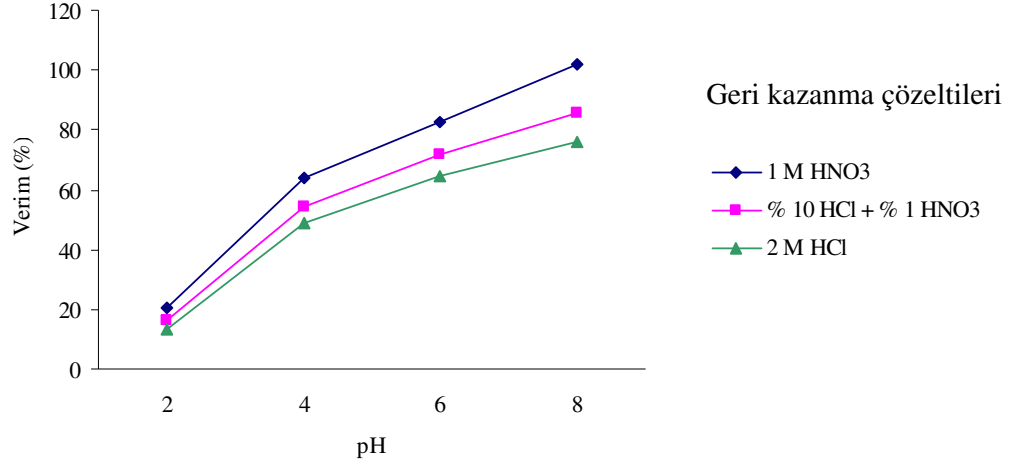
Daha sonra, 10 kat zenginleştirilerek alıkonan tayin elementleri uygun asit çözeltilerinin 1 ml'si ile geri alınmaya çalışılmıştır. Bu esnada örnek çözeltisini verdikten sonra uygun asit çözeltilerini vermeden oksin immobilize silikon kolonu (Si-8-HQ) tuzdan arındırmak için deiyonize su ile yıkama işlemi yapılmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8-HQ'nun silika ve türevleri üzerine immobilizasyonu, modifiye edilmesi ve en etkin şekilde kullanılabilmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. İlk sentetik yöntem Hill[20] ve Sugawara ve arkadaşları [21] tarafından önerilmiştir. Bu yöntem dört reaksiyon basamağından oluşmaktadır. İlk basamakta alifatik bir aminosilan bileşiği silika jel madde yüzeyine immobilize edilir. Sonraki basamaklar, amino propil silika jelin benzoilasyonu, indirgenmesi ve son olarak da 8-HQ silika jel yüzeyine azot üzerinden bağlanmasıdır. Ancak bu yöntem kullanıldığında, benzoilasyon basamağındaki immobilize edilen maddenin kloroform içinde ısıtılması nedeniyle silikon kolon zarar görebilir. Daha sonra Marshall ve Mottola[22] sililleşme reaktifi olarak amino(fenil)trimeteksisilan kullanarak immobilizasyon işlemini iki basamağa indirmişlerdir.

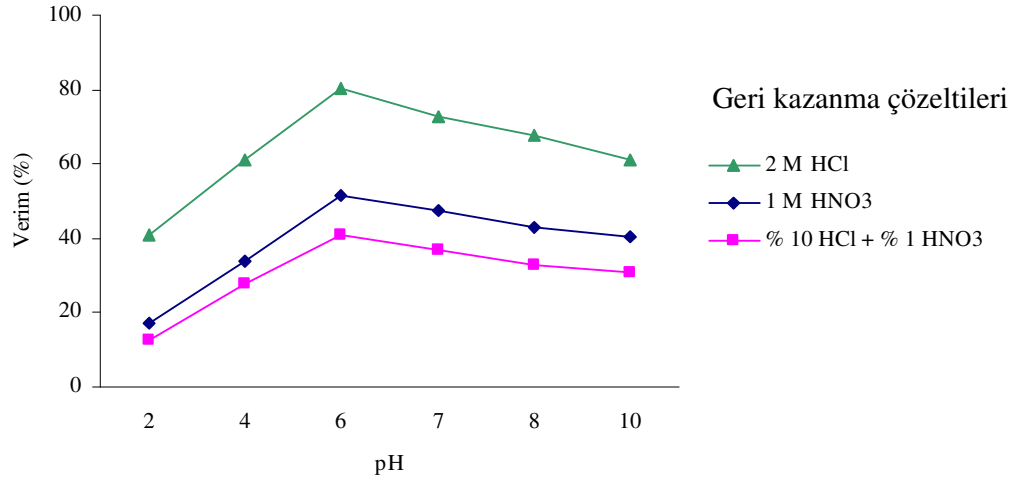
Bu yöntemlerle kıyaslandığında Mannich reaksiyonu, immobilizasyon yapılan maddenin hem IR lambası altında hafifçe ısıtılması, hem de organik çözücülerin sadece silanlaştırma basamağındaki tolüenle sınırla kalması sebebiyle silikon kolona rahatlıkla uygulanabilmektedir. Her ne kadar tolüen silikon kolonun hafifçe şişmesine sebep olsa da, bu durum sonuç ürüne zarar vermemektedir.

Elde edilen ürünün eser elementleri zenginleştirme ve tayininde kullanımı için öncelikle çalışma elementleri olarak Cd, Pb, Zn ve Cu seçilmiştir. Uygun tutunma pH'larını bulmak amacıyla yapılan deneyler de ortamın pH'ı sırasıyla 2, 4, 6, 8, 10'a tamponlanmıştır. Tutulan elementleri geri kazanmak amacıyla 1M HNO₃, %10 HCl + %1 HNO₃ asit karışımı ve 2 M HCl çözeltileri denenmiştir.



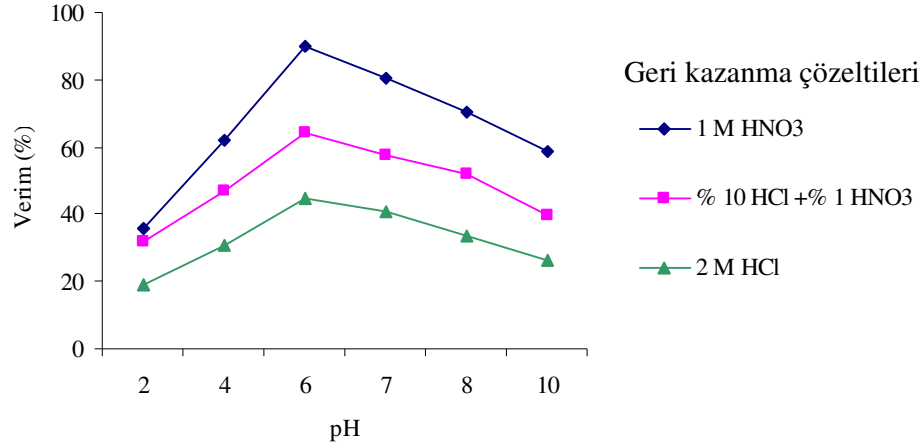
Şekil 5.1 : Çeşitli pH'larda alıkonan Cd'un geri kazanılmasında farklı asit çözeltilerinin etkisi

Şekil 5.1'de çeşitli pH'larda alıkonan Cd'un geri kazanılmasına farklı asit çözeltilerinin etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi kadmiyumun alıkonmasındaki en uygun pH 8 ve alıkonan kadmiyumun geri kazanılması için kullanılan uygun asit çözeltisi 1 M HNO₃ olarak belirlenmiştir.



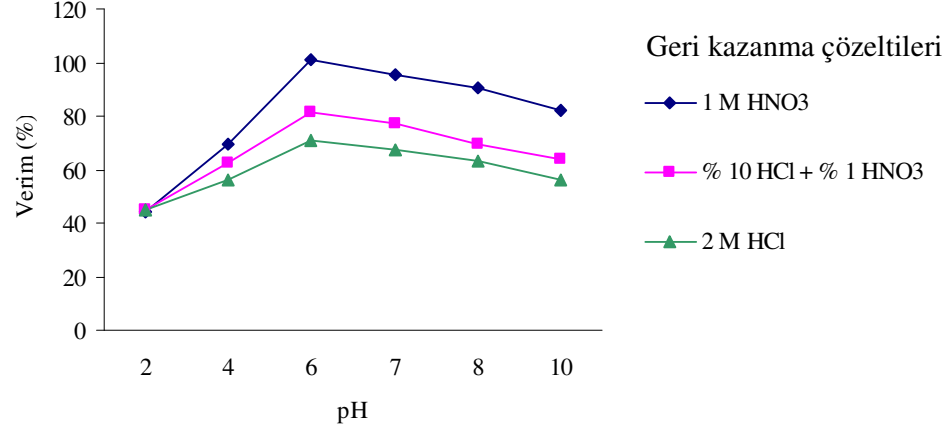
Şekil 5.2 : Çeşitli pH'larda alıkonan Pb'un geri kazanılmasında farklı asit çözeltilerinin etkisi

Şekil 5.2'de çeşitli pH'larda alıkonan Pb'un geri kazanılmasına farklı asit çözeltilerinin etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi kurşunun alıkonmasındaki en uygun pH 6 ve alıkonan kurşunun geri kazanılması için kullanılan uygun asit çözeltisi 2 M HCl olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3 : Çeşitli pH'larda alıkonan Zn'un geri kazanılmasında farklı asit çözeltilerinin etkisi

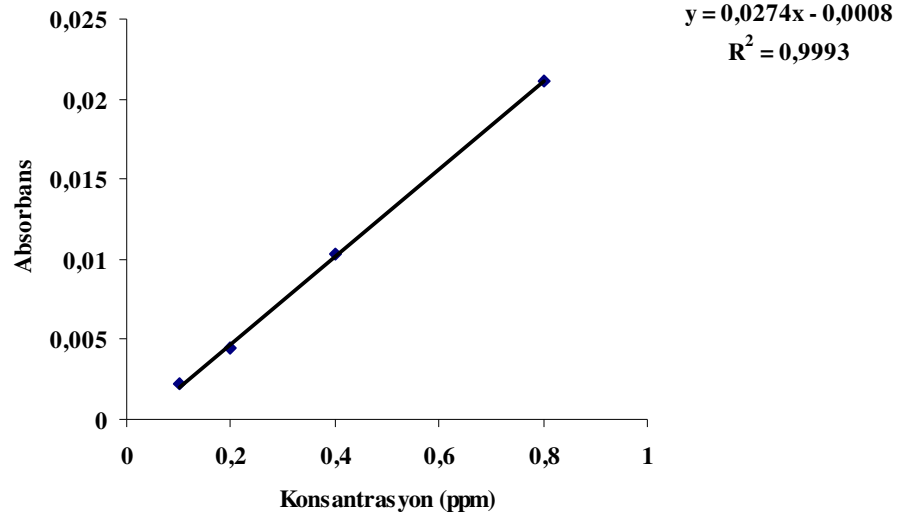
Şekil 5.3'de çeşitli pH'larda alıkonan Zn'un geri kazanılmasına farklı asit çözeltilerinin etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi çinkonun alıkonmasındaki en uygun pH 6 ve alıkonan çinkonun geri kazanılması için kullanılan uygun asit çözeltisi 1 M HNO₃ olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.4 : Çeşitli pH'larda alıkonan Cu'nun geri kazanılmasında farklı asit çözeltilerinin etkisi

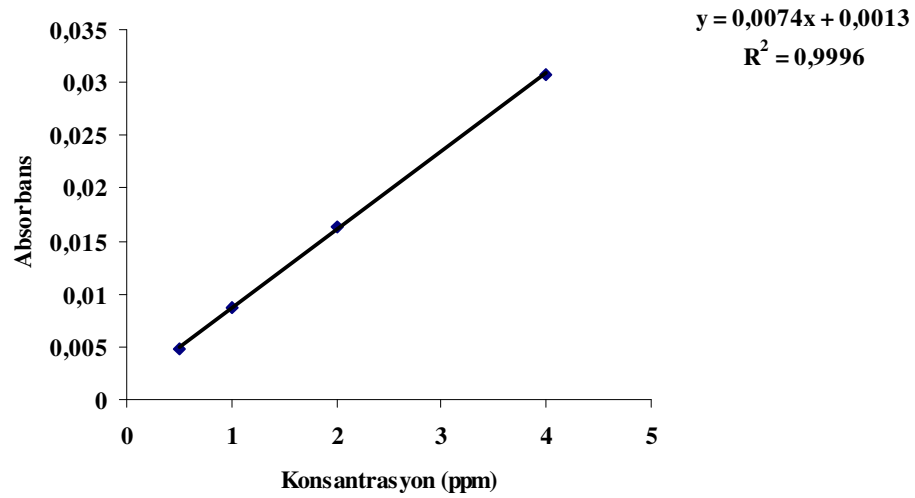
Şekil 5.4'de çeşitli pH'larda alıkonan Cu'nun geri kazanılmasına farklı asit çözeltilerinin etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi bakırın alıkonmasındaki en uygun pH 6 ve alıkonan bakırın geri kazanılması için kullanılan uygun asit çözeltisi 1 M HNO₃ olarak belirlenmiştir.

Çalışma elementlerinin kalibrasyon grafiklerini çıkarmak amacıyla 0,1; 0,2; 0,4 ve 0,8 ppm’lik standart çözeltiler hazırlanıp absorbens değerleri okunmuştur. Çizilen kalibrasyon grafiklerinden de görüleceği gibi R^2 değerleri ideale çok yakındır.



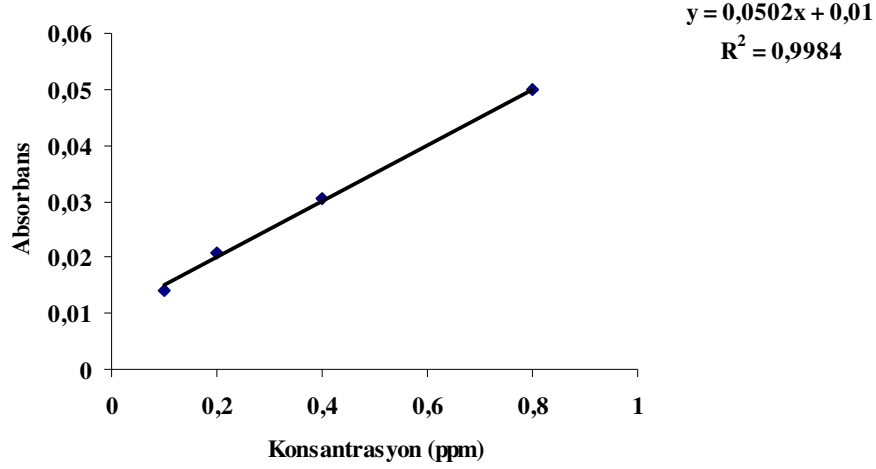
Şekil 5.5 : Kadmiyum için kalibrasyon grafiği

Şekil 5.5’te kadmiyum için çizilen kalibrasyon grafiği görülmektedir. Gerçek örneklere ilave edilmek üzere 0,4 ppm’lik konsantrasyon seçilmiştir.



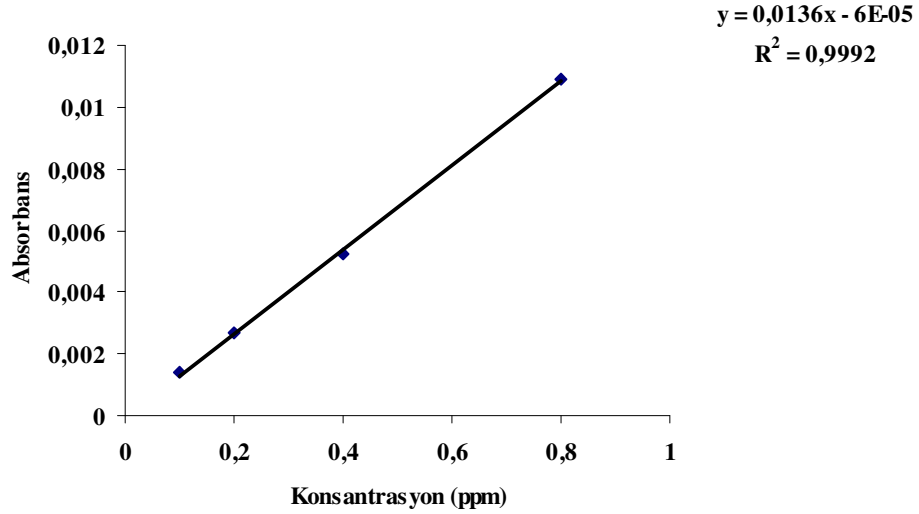
Şekil 5.6 : Kurşun için kalibrasyon grafiği

Şekil 5.6’da kurşun için çizilen kalibrasyon grafiği görülmektedir. Gerçek örneklere ilave edilmek üzere 2 ppm’lik konsantrasyon seçilmiştir.



Şekil 5.7 : Çinko için kalibrasyon grafiği

Şekil 5.7’de çinko için çizilen kalibrasyon grafiği görülmektedir. Gerçek örneklere ilave edilmek üzere 0,4 ppm’lik konsantrasyon seçilmiştir.



Şekil 5.8 : Bakır için kalibrasyon grafiği

Şekil 5.8’de bakır için çizilen kalibrasyon grafiği görülmektedir. Gerçek örneklere ilave edilmek üzere 0,4 ppm’lik konsantrasyon seçilmiştir.

Hidroksikinolin immobilize edilmiş silikon kolonun kapasitesini tayin etmek amacıyla her element için uygun koşullarda 5, 10, 20 ppm’lik standartlar hazırlanıp bunların 1 ml’si oksin immobilize silikon kolondan (Si-8-HQ) geçirilmiş ve uygun asit çözeltilerinin 1 ml’si ile tutulan element geri kazanılmaya çalışılarak absorbanlar okunmuştur.

$A = 2 \pi R d$ formülü ile hesaplanan yüzey alanından faydalanılarak her element için ayrı ayrı kapasiteler bulunmuştur. Daha önce yapılan benzer çalışmadaki[19] kapasite değerlerine kıyasla, bu çalışmada bulunan değerler çok daha yüksektir. Bunun sebebi immobilizasyon işlemi sırasında pompalanan çözeltiler doğrudan elektrikli ısıtıcıda bir ısıtma işlemi devam ederken, ısıtılmış çözeltinin kolona pompalanması sebebiyle olabilir. Referans gösterilen çalışmada, bu işlem IR lambası kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 5.1 : Elementlerin verimleri ve her biri için bulunan kapasite değerleri

Element	Verim (%)		Kapasite($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
	Saf su	Deniz Suyu	
Cu	101 ± 5	99 ± 8	47,9
Zn	90 ± 4	75 ± 4	153,9
Pb	80 ± 4	60 ± 4	251,5
Cd	102 ± 3	100 ± 4	110,3

Yöntemin alevli AAS’ye doğrudan örnek vererek eser elementlerin tayininde kullanımının geçerliliğini saptamak amacıyla NASS-5 standart referans deniz suyu kullanılarak her element için uygun olan koşullarda deneyler tekrarlanmıştır. Deniz suyunda tayin edilen elementlerin miktarı alevli AAS’nin tayin sınırı altında kaldığından, kolon, deniz suyundaki eser elementleri zenginleştirerek tayin etmek amacıyla kullanılmıştır. Ancak örnek doğrudan aleve verildiği için, (kolon alev başlığına takılı olduğundan) tuzun negatif etkileri sisleştircide tıkanmalar ve alev başlığında tuz birikimi ile kendini göstermiştir. Deniz suyunun bu olumsuz etkisi yüzünden on kattan daha fazla zenginleştirme yapılamamıştır ve ppb düzeyindeki NASS değerleri elde edilememiştir.

Ancak alevli atomik absorpsiyonun tayin sınırının altında sayılabilecek ve deniz suyu gibi girişim yapan maddeleri bol miktarda içeren örneklerdeki 0,4 ppm'lik bir konsantrasyon için bile % 99'luk bir geri kazanım gerçekleşmiştir. (Tablo 5.1)

Deniz suyundaki eser elementlerin tayini amacıyla aynı koşullarda deneyler Grafit Fırınlı AAS ile offline olarak tekrarlanmıştır. Önce 0,0020 ppm Cu standart çözeltisi içeren referans deniz suyu örneğinin 1 ml'si silikon kolondan geçirilmiş ve tuzu uzaklaştırmak için 5 ml deiyonize su ile kolon yıkanmıştır. Sonra 1 ml uygun asit çözeltisiyle geri kazanılarak GFAAS'de ölçülmüştür. Standart referans deniz suyu örneğindeki Cd miktarı çok düşük olduğu için, 10 ml örnek kolondan geçirilip 5 ml deiyonize su ile kolon yıkandıktan sonra 1 ml uygun asit çözeltisiyle geri alınmıştır. Deniz suyu örneği için bulunan değerler Tablo 5.2 de verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi, özellikle GFAAS'de girişime sebep olan ve eser elementin miktarının gerçek miktarından farklı bulunmasına sebep olan matrisler bu yöntemle uzaklaştırılmış ve doğru sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 5.2 : NASS-5 için analitik sonuçlar

NASS-5 (µg/L)		
Element	Bulunan değer	Referans değer
Cu	0,266 ± 0,050	0,297 ± 0,046
Cd	0,025 ± 0,005	0,023 ± 0,003

Benzer şekilde High-Purity Standarts HPS Certified Wastewater (Cat. No. CWW-TM-E) atıksu standart referans maddesi kullanılarak; NASS örneği ile tuzun negatif etkilerinden dolayı alevli atomik absorpsiyon ile elde edilemeyen sonuçlar için deneme tekrarlanmıştır. Denemede her element için 10 kat zenginleştirme yapıp uygun asit çözeltisi ile geri alınmıştır. Atıksu standart referans maddesi için bulunan değerler Tablo 4.3'te verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi HPS Certified Wastewater atıksu standart referans maddesi NASS-5'e göre yaklaşık 100 kat daha derişik olduğundan alevli atomik absorpsiyon ile doğru sonuçlar elde edilebilmiştir.

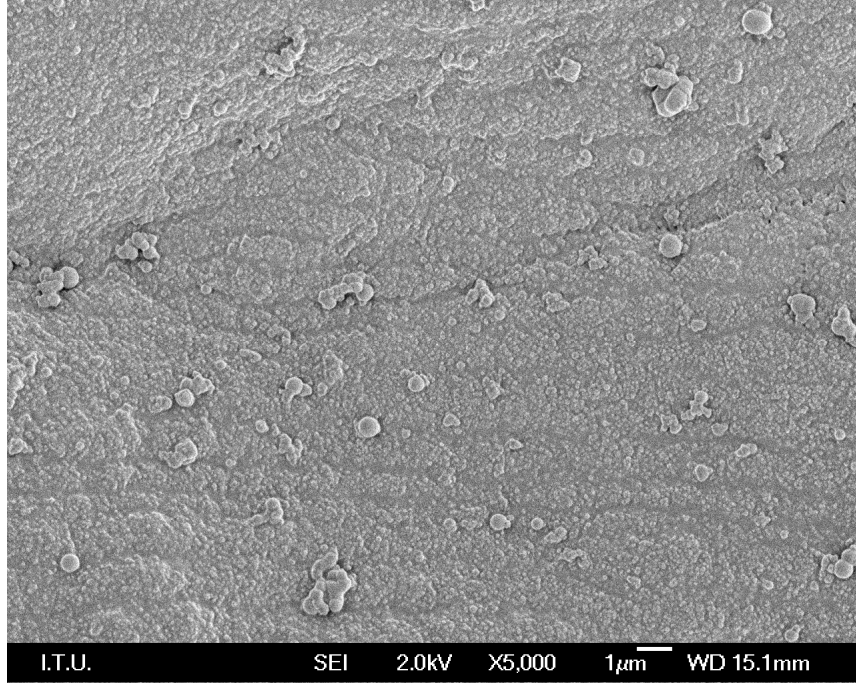
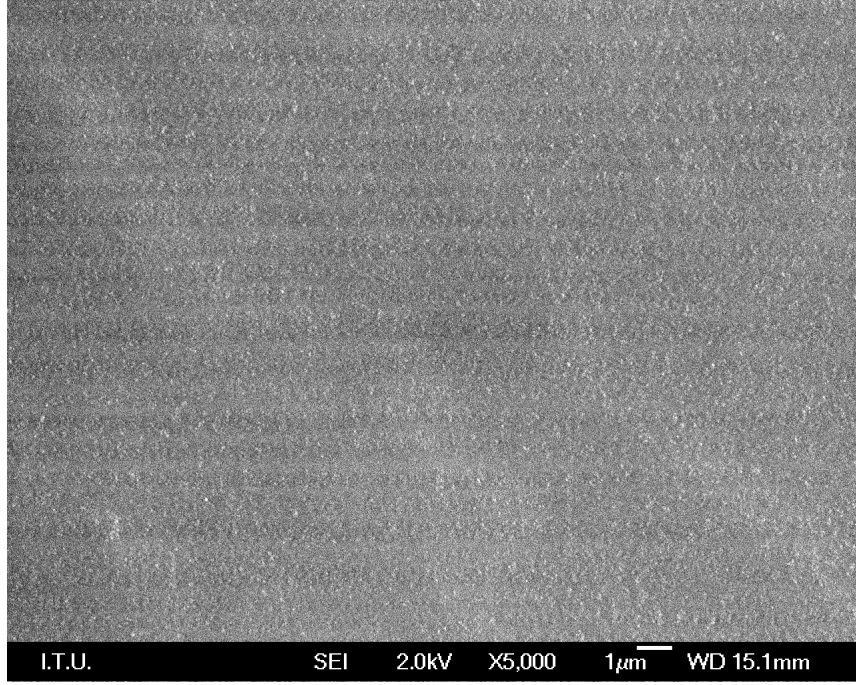
Tablo 5.3 : HPS Certified Wastewater atıksu standart referans maddesi için analitik sonuçlar

Element	HPS Standart Referans Atıksu (mg/L)	
	Bulunan değer	Referans değer
Cu	0,023 ± 0,005	0,025 ± 0,005
Cd	0,027 ± 0,004	0,025 ± 0,005
Zn	0,022 ± 0,003	0,025 ± 0,005
Pb	0,023 ± 0,004	0,025 ± 0,005

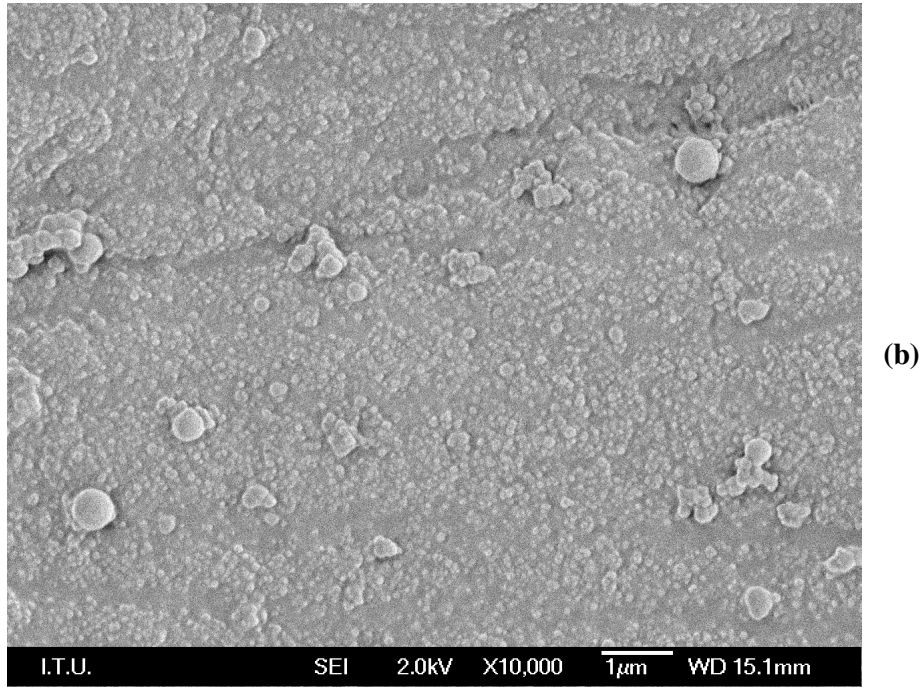
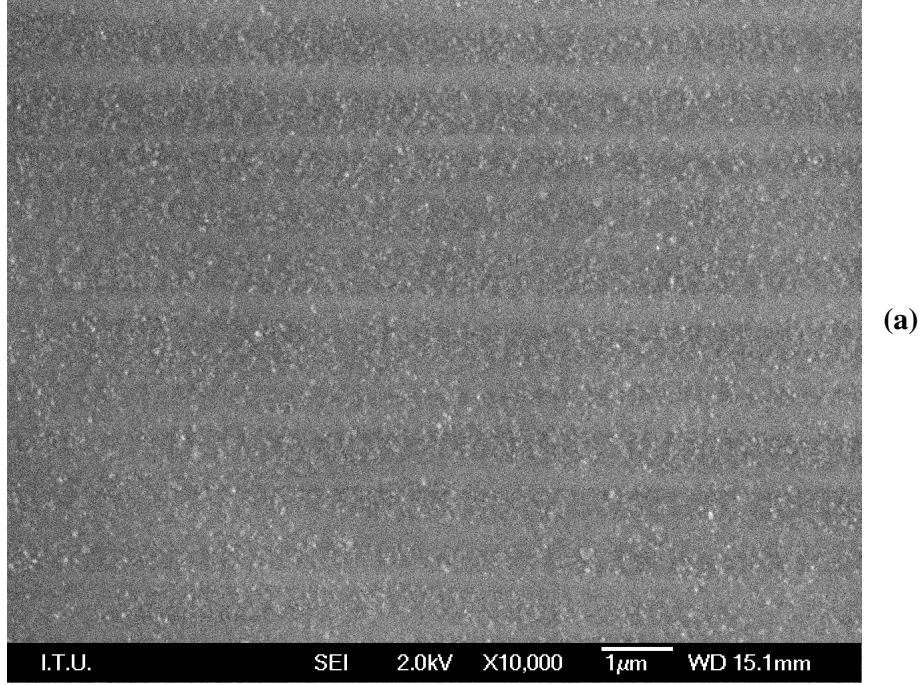
Bu çalışmanın, daha önce yapılan benzer çalışmaya göre[19] avantajı, hidrosikinin kaplanmış kolonun Alevli AAS'ye doğrudan örnek verilmesinde kullanılmış olmasıdır. Benzer çalışmada, eser element analizi ölçümleri için ICP-MS kullanılmış ve örnekler alete bir peristaltik pompa yardımıyla pompalanmıştır. ICP-MS pahalı ve her laboratuarda bulunmayan bir alettir. Geliştirilen yöntemin ucuzluğu bir avantaj sağlamaktadır.

Diğer yandan, alevli AAS'nin tayin sınırının ICP-MS e göre daha yüksek oluşu, deniz suyu gibi örneklerdeki eser elementlerin çok fazla zenginleştirilmesi işlemini gerektirmektedir. Bu durum örnek doğrudan aleve verildiği için hem alev başlığında tuz birikimine sebep olup sisleştiriciyi tıkamaktadır, hem de çok fazla örnek kullanımına sebep olmaktadır. Bu sorunun, kolonun alev başlığına başka bir hortum yardımıyla bağlantısının sağlanıp, bağlantı noktasına örneğin verilmesi sırasında çözeltinin aleve değil de atığa gitmesini sağlayacak küçük bir aparat takılmasıyla engellenebileceği düşünülmektedir. Bu şekilde zenginleştirme işlemi esnasında deniz suyu örneği kolondan geçirildikten sonra aleve verilmeyip dışarı atılacak, daha sonra geri kazanma işleminde kolondan geçen asit çözeltisi aleve verilecektir. Böylece alev başlığı deniz suyundaki tuzun zararlı etkilerinden korunmuş olacaktır.

Bu deneylere ilave olarak yüzeydeki değişiklikleri görmek amacıyla, işlem görmemiş silikon kolon ile hidrosikinin immobilize edilmiş kolonun Taramalı Elektron Mikroskobu ile 5000 ve 10000 defa büyütülerek görüntüleri elde edilmiştir. Yüzeydeki farklılıklar immobilizasyon işleminin gerçekleştiğini desteklemektedir.



Şekil 5.9 : Taramalı Elektron Mikroskobu ile 5000 kez büyütülerek alınmış görüntüler **a)** İşlem görmemiş silikon kolon **b)** Hidroksikinolin immobilize edilmiş silikon kolon



Şekil 5.10 : Taramalı Elektron Mikroskobu ile 10000 kez büyütülerek alınmış görüntüler **a)** İşlem görmemiş silikon kolon **b)** Hidroksikinolin immobilize edilmiş silikon kolon

KAYNAKLAR

- [1] **Lajunen, J.L.H.J.**, 1992 Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emmission, pp 1-30 , The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [2] **Walsh, A.**, 1955, The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, Spectrochim. Acta 7B, 108–117
- [3] **Gündüz, T.**, 1990 Enstrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara,
- [4] **Margoshes, M., Darr, M.M.**, NBS 1965 Techn. Note 272, 18
- [5] **Fassel, V.A., Mossotti, V.G.**, 1963 Atomic Absorption Spectra of Vanadium, Titanium, Niobium, Scandium, Yttrium, and Rhenium Anal.Chem. 35, 252
- [6] **Welz, B.**, 1985 Atomic Absorption Spectrometry, Second Ed., VCH Verlagsgesselschaft, Weinheim, 19-349
- [7] **Braun, R.D.**, 1987 Introduction to Instrumental Analysis, McGraw-Hill International Editions, Singapur, 175-217
- [8] **Fifield, F.W. Kealey, D.** 2000 Principles and Practice of Analytical Chemistry pp. 320–333 Blackwell Science Ltd,
- [9] **Harvey, D.** 2000 Modern Analytical Chemistry pp. 412–423 McGraw-Hill Higher Education
- [10] **Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S.**, 1997. Enstrümental Analiz Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [11] **Nelms, S.M., Greenway, G.M., Hutton, R.C.**, 1995, Application of multi-element time-resolved analysis to a rapid on-line matrix separation system for inductively coupled plasma mass spectrometry J. Anal. At. Spectrom. 10 929–933.
- [12] **Yuan, D., Shuttler, I.L.**, 1995, Flow-injection column preconcentration directly coupled with electrothermal atomization atomic absorption spectrometry for the determination of aluminium. Comparison of column packing materials Anal. Chim. Acta 316 313–322..
- [13] **Beney, P.J., Breuer, G.M., Jacobs, G.H., Zierath, D.L., Mollenhauer, P.J., Norton, K.K., and Wichman, M.D.**, 1996. Review, evaluation, and application of solid phase extraction methods, University of Iowa Hygienic Laboratory, Volume 35, No 6, pp1-5
- [14] **Pyell, U. and Stork, G.**, 1992, Preparation and properties of an 8-hydroxyquinoline silica gel, sytnesized via Mannich reaction, Fresenius J.Anal Chem., 342, 281-286.
- [15] **Esser, B.K., Volpe, A., Kenneally, J.M. and Smith, D.K.**, 1994, Preconcentration and Purification of Rare Earth Elements in Natural

Waters Using Silica-Immobilized 8-Hydroxyquinoline and a supported Organophosphorus Extractant, *Anal.Chem.*, Vol. 66, 1736–1742.

- [16] **Martins, A.O., Luiz da Silva, E.**, 2005, Application of Chitosan Functionalized with 8-Hydroxyquinoline: Determination of Lead by Flow Injection Flame Atomic Absorption Spectrometry., *Microchim.Acta.*, Vol. 150, 27–33.
- [17] **Landing, W. M., Haraldsson, C. and Paxéus, N.**, 1986, Vinyl Polymer Agglomerate Based Transition Metal Cation Chelating Ion-Exchange Resin Containing the 8-Hydroxyquinoline Functional Group., *Anal. Chem.*, Vol. 58, 3031–3035.
- [18] **Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Willie, S.N. and Desaulniers, J.A.H.**, 1981, Preconcentration of Trace Elements from Seawater with Silica-Immobilized 8-Hydroxyquinoline, *Anal.Chem.*, Vol. 53, 2337–2340.
- [19] **Willie, S.N., Tekgul, H., Sturgeon, R.E.**, 1998, Immobilization of 8-hydroxyquinoline onto silicon tubing for the determination of trace elements in seawater using flow injection., *Talanta*, 439-445.
- [20] **Hill, J.M.**, 1973, Silica gel as an insoluble carrier for the preparation of selective chromatographic adsorbents. The preparation of 8-hydroxyquinoline substituted silica gel for the chelation chromatography of some trace metals, *Journal of Chromatography A*, Vol. 76, No 2, 455–458.
- [21] **Sugawara, K.F., Weetall, H.H. and Schucker, G.D.**, 1974, Preparation, properties, and applications of 8-hydroxyquinoline immobilized chelate *Anal. Chem.*, Vol. 46, No 4, 489–492
- [22] **Monte A.M. and Mottola, H.A.**, 1983, Synthesis of Silica-Immobilized 8-Quinololinol with (Aminophenyl)trimethoxysilane, *Anal. Chem*, Vol. 55, 2089–2093.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında İstanbul’da doğdu. 1987 yılında başladığı Kırıkkale Anadolu Lisesi’nden 1994 yılında mezun olarak orta öğrenimini tamamladı. Aynı yıl başladığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1998 yılında mezun oldu. 2001 yılından beri İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Havza Amenajmanı Anabilim Dalında Kimyager olarak çalışmaktadır.