

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİNDE BAZI
ESER ELEMENTLERİN TAYİN ÖNCESİ ÇEŞİTLİ
YÖNTEMLERLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Kimyager Ferah ÇALIŞIR**

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

MAYIS 2008

**ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİNDE
BAZI ESER ELEMENTLERİN TAYİN ÖNCESİ ÇEŞİTLİ
YÖNTEMLERLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Kimyager Ferah ÇALIŞIR
(509002203)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Şubat 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Mayıs 2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Süleyman AKMAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ünel KÖKLÜ (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Esmâ TÜTEM (İ.Ü.)
Prof.Dr. Tülay TULUN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Hüseyin AFŞAR (Y.T.Ü.)**

MAYIS 2008

ÖNSÖZ

Doktora tezimin danışmanlığını üstlenen, tez çalışmalarım boyunca yardım ve desteklerini esirgemeyen, akademik yaşama beni hazırlayan ve yetiştiren değerli hocam Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca manevi desteklerini her zaman hissettiren başta Prof. Dr. Tülay TULUN ve Prof. Dr. Birsen Demirata ÖZTÜRK olmak üzere anabilim dalımızdaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, tez izleme komitesi üyelerim Prof. Dr. Ünel KÖKLÜ ve Prof. Dr. Esmâ TÜTEM'e değerli katkılarından dolayı minnettarım.

Yurtdışında (University of Puerto Rico de Mayaguez, Puerto Rico, USA) iki yıl süre ile projesinde bana çalışma imkanı veren, yardımlarını esirgemeyen hocam Prof. Dr. Felix ROMAN'a tezime yaptığı değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tezimin deneysel çalışmalarında kullanmak üzere Hat-Üstü Akışa Enjeksiyon sistemlerini tüm donanımıyla bize veren, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, yardımlarını ve koşulsuz desteklerini her zaman hissettiren değerli dostlarım Doç. Dr. Yasemin BAKIRCIOĞLU ve Araş. Gör. Dilek BAKIRCIOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman koşulsuz destekleyen sevgili eşim Prof. Dr. Fethi ÇALIŞIR, annem Gülbeyan YETİŞ ve babam Ali YETİŞ'e çok teşekkür ederim.

Mayıs 2008

Ferah ÇALIŞIR

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ESER ELEMENT ANALİZLERİ	3
2.1. Eser Elementler	3
2.2. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması	4
2.2.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme	8
2.2.2. Katı faz ekstraksiyonu	9
2.2.3. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme	10
2.2.4. Uçurma ile zenginleştirme	11
2.2.5. Elektrolitik ile zenginleştirme	12
2.2.6. İyon değiştiriciler ile zenginleştirme	12
2.3. Eser Elementlerin Adsorpsiyonu	13
2.4. Atık Lastiklerin Özellikleri ve Atık Lastik Üzerine Ağır Metallerin Adsorpsiyonu	15
3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	17
3.1. Tarihçe	17
3.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları	18
3.3. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi	13
3.3.1. Doğal hat genişlemesi	19
3.3.2. Doppler genişlemesi	20
3.3.3. Basınç genişlemesi	21
3.3.4. İnce yapı genişlemesi	21
3.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)	21
3.4.1. Işın kaynakları	22
3.4.1.1. Oyuk katot lambaları	22
3.4.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları	23
3.4.1.3. Yüksek ışımalı lambalar	24
3.4.1.4. Sürekli ışın kaynakları	25
3.4.2. Atomlaştırıcılar	25

3.4.2.1. Alevli atomlaştırıcılar	25
3.4.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar	30
3.4.3. Monokromatörler	31
3.4.4. Dedektörler	31
3.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz	32
3.5.1. Lineer kalibrasyon yöntemi	32
3.5.2. Standart ekleme yöntemi	33
3.6. Girişimler	34
3.6.1. Spektral girişimler ve düzeltilmeleri	34
3.6.1.1. Çift hat yöntemi	35
3.6.1.2. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi	35
3.6.1.3. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi	36
3.6.1.4. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi	37
3.6.2. Spektral olmayan girişimler	32
4. ATOMİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ	43
4.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı (ICP)	44
4.2. Numune Verme	44
4.3. Plazmanın Görünüşü ve Spektrumlar	46
4.4. Plazma Kaynaklı Spektrometreler	46
4.5. ICP Kaynaklarının Uygulamaları	47
5. AKIŞA ENJEKSİYON(FLOW-INJECTION) ANALİZİ	48
5.1. Akış Enjeksiyon Analizinin Prensipleri	48
5.1.1. Dağılma	49
5.2. Cihaz	50
5.2.1. Peristaltik pompalar	51
5.2.2. Enjeksiyon valfi	52
5.2.3. Taşıyıcı boru ve bağlantılar	53
5.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi İçin Akışa Enjeksiyon Analiz Tekniği	53
6. DENEYSEL BÖLÜM	55
6.1. Kullanılan Cihazlar	55
6.2. Kullanılan kimyasal malzeme ve reaktifler	57
6.3. Deneylerin Yapılışı	57
6.3.1. Atık lastiğin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesinde uygulanan metot	57
6.3.2. Bakırın alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin öncesi ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanan metot	58

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	60
7.1. Atık Lastiğin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesine Ait Sonuçlar	60
7.1.1. Başlangıç pH'sının etkisi	60
7.1.2. Temas süresinin etkisi	62
7.1.3. Başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi	63
7.1.4. Adsorpsiyon izotermleri	64
7.1.5. Langmuir modeli	64
7.1.6. Freundlich modeli	66
7.2. Bakırın FAAS İle Tayin Öncesi Ayrılması Ve Zenginleştirilmesi	68
7.2.1. Çalkalama metodunun sonuçları	68
7.2.1.1. Başlangıç pH'sının etkisi	68
7.2.1.2. Temas süresinin etkisi	68
7.2.1.3. Eluent cinsinin etkisi	69
7.2.2. Akışa enjeksiyon metodunun sonuçları	70
7.2.2.1. Bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	70
7.2.2.2. Bakırın geri kazanımına eluentin etkisi	71
7.2.2.3. Eluent hacminin etkisi	71
7.2.2.4. Eluent akış hızının etkisi	72
7.2.2.5. Numune akış hızının etkisi	72
7.2.2.6 Numune hacminin bakır adsorpsiyonuna etkisi	73
7.3. Tartışma	74
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	78

KISALTMALAR

NIPA	: N-izopropilakrilamid
ppm	: Parts per million
ppb	: Parts per billion
SPE	: Solid Phase Extraction
AAS	: Atomic Absorption Spectrometry
CSAAS	: Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry
CCD	: Charge Coupled Device
ETAAS	: Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrometry
ICP	: Inductively Coupled Plasma
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
FI	: Flow Injection
AEA	: Akışa Enjeksiyon Analizi
APDC	: Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate
LOD	: Limit of Detection
LOQ	: Limit of Quantification

TABLO LİSTESİ

	<u>SayfaNo</u>
Tablo 3.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde kullanılan bazı alev türleri.....	27
Tablo 6.1 ICP-OES için çalışma koşulları	55
Tablo 6.2 FAAS için çalışma koşulları.....	55
Tablo 7.1 İzoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	64
Tablo 7.2 Langmuir denkleminde hesaplanan R_L değerleri.....	66
Tablo 7.3 Atık lastiklerin geri kazanılmasında eluent cinsinin etkisi.....	69
Tablo 7.4 HPS (High Purity Standards Certified Wastewater) da Cu analizi (n=3).....	74

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1 : Tek ışın yollu (a) ve çift ışın yollu (b) AAS cihazlarının şematik gösterimi	22
Şekil 3.2 : Oyuk katot lambasının yapısı	23
Şekil 3.3 : Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı.....	24
Şekil 3.4 : Genel bir alev atomlaştırıcı.....	26
Şekil 3.5 : Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.....	27
Şekil 3.6 : Ön-karıştırmasız yakıcı.....	29
Şekil 3.7 : Ön-karıştırmalı yakıcı.....	29
Şekil 3.8 : Grafit tüplü bir fırının basit şeması.....	30
Şekil 3.9 : Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.10 : Döteryum lambası (D2) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi.....	37
Şekil 3.11 : Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması.....	38
Şekil 3.12 : Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi.....	38
Şekil 4.1 : Tipik indüktif eşleşmiş plazma	45
Şekil 4.2 : Analitin atomlaşması ve iyonlaşması.....	45
Şekil 5.1 : Dedektörde analitin derişim profiline konveksiyon ve difüzyonun etkisi. (a) dağılma yok (b) konveksiyonla dağılma (c) konveksiyon ve radyal difüzyonla dağılma ve (d) difüzyonla dağılma.....	49
Şekil 5.2 : Peristaltik Pompa, B:sıkıştırma noktası, C: tüp uçları, S: silindir, T: tüp.....	51
Şekil 5.3 : 6 kanallı döner valf. D: dedektör, T: tüp, L:yükleme, A:atık, N: numune girişi.....	52
Şekil 6.1 : Akışa enjeksiyon sisteminin şematik gösterimi.....	56
Şekil 6.2 : Deneylerde kullanılan akışa enjeksiyon sistemi.....	56
Şekil 6.3 : Katı faz ekstrasyon kolonu.....	59
Şekil 7.1 : Farklı Cu(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından bakırın adsorpsiyonuna pH'ın etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; denge süresi = 72 saat.....	60
Şekil 7.2 : Farklı Pb(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından kurşun adsorpsiyonuna pH'ın etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; denge süresi = 72 saat.....	61
Şekil 7.3 : Farklı Cd(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından kadmiyum adsorpsiyonuna pH'ın etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; denge süresi = 72 saat.....	61
Şekil 7.4 : Farklı Cu(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından bakırın adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; pH 6.....	62
Şekil 7.5 : Farklı Pb(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından kurşunun adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; pH 6.....	62

Şekil 7.6	: Farklı Cd(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından kadmiyumun adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; pH 6.....	63
Şekil 7.7	: Bakır için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	65
Şekil 7.8	: Kurşun için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	65
Şekil 7.9	: Kadmiyum için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	65
Şekil 7.10	: Bakır için Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	67
Şekil 7.11	: Kurşun için Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	67
Şekil 7.12	: Kadmiyum için Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	67
Şekil 7.13	: Atık lastik üzerinde bakırın adsorplanmasında pH'ın etkisi.....	68
Şekil 7.14	: Atık lastik üzerinde bakırın adsorplanmasında çalkalama süresinin etkisi.....	69
Şekil 7.15	: Atık lastikler üzerinde Cu'ın adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (Numune: 5 mL 1,0 mg L ⁻¹ Cu, Atık lastik: 68,6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent 500 µL asetonda hazırlanmış 1M HNO ₃ , eluent akış hızı: 20 rpm.).....	70
Şekil 7.16	: Eluent tipinin belirlenmesi (Numune: 5 mL 1,0 mg L ⁻¹ Cu, Atık lastik: 68,6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent 500 µL asetonda hazırlanmış 1M HNO ₃ , eluent akış hızı: 20 rpm.).....	71
Şekil 7.17	: Eluent hacminin belirlenmesi (Numune: 5 mL 1,0 mg L ⁻¹ Cu, Atık lastik: 68,6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent asetonda hazırlanmış 1M HNO ₃ , eluent akış hızı: 20 rpm.).....	71
Şekil 7.18	: Eluent akış hızının etkisi (Numune: 5 mL 1,0 mg L ⁻¹ Cu, Atık lastik: 68,6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent asetonda hazırlanmış 1M HNO ₃)	72
Şekil 7.19	: Numune akış hızının belirlenmesi (Numune: 5 mL 1,0 mg L ⁻¹ Cu, Atık lastik: 68,6 mg; 45 sn; eluent 500µL asetonda hazırlanmış 1M HNO ₃ eluent akış hızı: 60 rpm.).....	72
Şekil 7.20	: Farklı konsantrasyonlarda ve hacimlerde bakırın zenginleştirilmesi (Numune: 10, 15, 20 µg L ⁻¹ Cu; Atık lastik: 68,6 mg; numune akış hızı: 60 rpm; 45 sn; eluent 500µL asetonda hazırlanmış 1M HNO ₃ ; eluent akış hızı: 60 rpm.).....	73

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİNDE BAZI ESER ELEMENTLERİN TAYİN ÖNCESİ ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada bakır, kurşun ve kadmiyumun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için atık lastik absorban olarak seçilmiş ve bakırın alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) ile tayini öncesi ön-zenginleştirilmesi/ayrılması için kullanılmıştır. Öncelikle indüktif olarak eşleşmiş plazma emisyon spektrometrisi (ICP-OES) kullanılarak çalkalama yöntemiyle atık lastiğin adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Farklı pH değerleri ve çalkalama sürelerinde yapılan bir dizi çalışmadan sonra çözeltilere analit geçişinin olmadığı görülmüştür. Analitlerin adsorpsiyonuna pH, çalkalama süresi ve örnek kütlesinin etkileri geniş bir aralıkta incelenmiştir. Bu üç analit için kantitatif adsorpsiyon pH 6'da sürdürülmüştür. Bakır, kurşun ve kadmiyum için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla $1,56 \text{ mg g}^{-1}$, $3,19 \text{ mg g}^{-1}$ ve $1,01 \text{ mg g}^{-1}$ dir. Adsorpsiyon izoterm denemeleri, Langmuir eşitliğinin izoterm verilerine Freundlich eşitliğinden daha iyi uyduğunu açığa çıkarmıştır. Adsorpsiyon özellikleri atık lastiğin analitlerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

Hızlı kinetik, saf halde bulunabilirlik, asidik ortamda bile kantitatif adsorpsiyon ve uygun kapasite avantajları olan atık lastiğin, sulu çözeltilerden analitlerin uzaklaştırılması ve çok eser düzeydeki bakırın hat-üstü akışa enjeksiyon alevli atomik absorpsiyon ile tayini öncesi ön-zenginleştirilmesi/ayrılması için uygun olduğu bulunmuştur. Örnek pH'ı, akış hızı ve hacminin ayrıca eluent tipi, akış hızı ve hacminin geri kazanıma etkileri araştırılmıştır. pH 6'da hazırlanan örnek atık lastik ile doldurulmuş mini kolondan 60 rpm akış hızında geçirilmiş ve asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ ile 60 rpm akış hızında elue edilmiştir. Örnek ve eluent hacimleri sırasıyla 250 mL ve 0,5 mL olduğunda, 500 kat zenginleştirme elde edilmiştir. Geri kazanım kantitatif olup (>%95) belirleme değeri $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ (3σ ; N=8) dir. Sertifikalı referans madde içindeki bakır (%95 güven aralığı sınırlarında) kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

THE SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF SOME TRACE ELEMENTS WITH THE VARIOUS TECHNIQUES PRIOR TO ANALYSIS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER

SUMMARY

In this study crumb rubber was chosen as an absorbent for the removal of copper, lead and cadmium from aqueous solutions and used for the preconcentration/separation of trace copper prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). At first the adsorption properties of crumb rubber were investigated by batch technique using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). After a series of studies at different pH values and shaking times, no analyte was transferred into the solution. The effects of sample mass, shaking time and pH on the adsorption of analytes were investigated in a wide range. Quantitative adsorption was maintained at pH 6 for the three analytes. The adsorption capacities for copper, lead and cadmium were 1.56 mg g^{-1} , 3.19 mg g^{-1} and 1.01 mg g^{-1} , respectively. Adsorption isotherm tests revealed that the isotherm data fitted the Langmuir equation better than the Freundlich equation. The adsorption characteristics showed that crumb rubber could be used for the removal of analytes.

By taking the advantages of fast kinetics, availability in pure form, quantitative adsorption even in acidic media and suitable capacity, crumb rubber was found suitable for the removal of analytes from aqueous solutions as well as for the preconcentration/separation of ultra-trace copper prior to its determination by on-line Flow-Injection FAAS. The effects of pH, flow-rate and volume of sample as well as the effects of type, flow-rate and volume of eluent on the recovery were investigated. The sample prepared at pH 6 was passed through the micro-column at 60 rpm filled with crumb rubber and eluted with 1.0 M HNO_3 prepared in acetone at 60 rpm. When the sample and eluent volumes were 250 mL and 0.5 mL, respectively, 500 fold enrichment was maintained. The recovery was quantitative ($>95\%$) and limit of detection was $0.9 \mu\text{g L}^{-1}$ (3σ ; $N=8$). The copper in Certified Reference Material was quantitatively recovered in limits of 95% confidence level.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bu çalışmada önce eser element tayininde kullanılabilen çeşitli özelliklere sahip adsorban veya birlikte çöktürücülerin ön-zenginleştirme/ayırma amacıyla uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla orijinal ve ilginç özellikleri nedeniyle ısıduyar polimerler (NIPA) ve suda çözünen polimerler (jelatin) off-line (kesikli) sistemlerde kullanılmıştır. Test elementleri olarak bakır, kurşun ve kadmiyum seçilmiştir. Yapılan bir dizi deney sonucu çalışılan adsorbanların analitleri buldukları ortamdan uzaklaştırmak için ve/veya analitik amaçla eser element tayininde analiz öncesi ön-zenginleştirme/ayırma amacıyla kullanılmasında süre, geri kazanım oranı, tekrarlanabilirlik, kolay elde edilebilirlik, ekonomiklik, pratiklik gibi parametreler bakımından uygun olmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle bunlarla ilişkili çalışmaların bu aşamada devam ettirilmemesine karar verilmiştir.

Buna karşılık ekonomiklik, çevre kirliliklerinin (analitler için) uzaklaştırılabilme imkanı, analitik sonuçlar bakımından yeterlilik ve literatürde eser elementlerin tayini öncesi ön-zenginleştirme/ayırma için adsorban olarak uygulanmamış olması bakımından toz atık lastik örnekleri uygun adsorban olarak seçilmiştir. Ayrıca bu malzemenin bol miktarda bulunması, maliyetinin olmaması, kimyasal yapısının (özellikle sülfür grupları) adsorpsiyon için uygun görülmesi gibi özellikleri nedeniyle çalışmalar bu adsorban üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

Öncelikle bir proje kapsamında University of Puerto Rico de Mayaguez, Puerto Rico, USA de yapılan bir dizi çalışmada atık lastiğin test elementleri olarak seçilen Cu, Pb ve Cd için adsorpsiyon özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Daha sonra burada sürdürülen çalışmalarda kullanılan malzemenin, Cu'nun AAS ile tayininde ön-zenginleştirme/ayırma için analitik amaçlı kullanımı incelenmiştir. Bu amaçla kantitatif adsorpsiyon için süre, pH, kapasite gibi parametrelerin yanında uygun eluentin seçimi, konsantrasyonu gibi parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla kesikli (off-line) çalkalama yöntemi kullanılmıştır. Son aşamada en hızlı ve en yüksek zenginleştirme sağlayan on-line flow injection (akışa enjeksiyon) yönteminde atık lastiklerin Cu'nun ön-zenginleştirme/ayırma için kullanımı

incelenmiştir. Bu aşamada da çalkalama yönteminde elde edilen parametrelerden yararlanarak numune pH'ı, akış hızı, kolon boyu, eluent akış hızı ve cinsi gibi parametrelerin analitik sonuçlar üzerine etkisi incelenerek sistem optimize edilmiştir.

2.ESER ELEMENT ANALİZLERİ

2.1. Eser Elementler

Eser element, bir sistemde diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere denir. Eser element analizi terimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. İlk eser element tayini 1879'da Gutzeit tarafından nitel Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik deneyidir. Analitik kimyanın en önemli araştırma alanı olan eser element tayini gün geçtikçe eser elementlerin yüksek saflıktaki malzemeler, jeokimya, hava, su ve toprak kirliliği, elektronik sanayi, ilaç ve çevre kimyası, insan vücudu ve metabolizmasına etkileri gibi değişik alanlardaki işlevlerinin anlaşılması ile daha da önem kazanmıştır.

Eser konsantrasyon olarak kabul edilen konsantrasyon aralığı, atomik absorpsiyon spektrometrisi, plazma emisyon spektrometrisi, gaz kromatografisi, kütle spektrometrisi gibi eser analiz tekniklerinin gelişmesiyle değişim göstermiştir. İkinci Dünya Savaşından önce, 10^{-1} - 10^{-2} , çok seyrek olarak da 10^{-3} eser olarak kabul edilirken 1950'de 10^{-3} - 10^{-5} , 1965'de ise 10^{-6} - 10^{-8} eser olarak belirtilmiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise 10^{-2} - 10^{-6} konsantrasyon aralığı eser, 10^{-6} 'nın altındaki konsantrasyonlar ise ultra-eser olarak bilinmektedir. Eser element konsantrasyon aralığı ile ilgili ilk sistematik yaklaşım 1973'de Kaiser tarafından yapılmış olup, eser konsantrasyon için milyonda, ppm (10^{-4}) ve milyarda ppb (10^{-7}) tanımları verilmiştir [1]. Günümüzde ng/g ve pg/g mertebesinde elementler uygun analitik yöntemlerle yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilmektedir.

Eser element analiz yönteminde büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktardaki elementlerin tayini yapılmaktadır. Pek çok durumda matriks yani analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser elementin tayinine olumsuz etki yapar ki bu da aynı konsantrasyondaki bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması sonucu girişim etkisi olarak tanımlanır. Eser analizde kullanılan enstrümantal yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu da

düşünülürse, kalibrasyonda kullanılan standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince birbirine benzetilmesi gerekmektedir.

Eser element analizi;

-Numune hazırlanması (numune alma, taşıma, depolama, homojenize etme, toz haline getirme, kurutma, filtrasyon, eleme)

-Çözme

-Zenginleştirme

-Analiz

-Data proses

aşamalarını içerir.

Analizi yapılacak eser element çok düşük miktarlarda numunede bulunduğu için buna uygun olarak hassas analiz teknikleri kullanmak gerekmektedir. Tekniğin hassasiyeti, doğruluğu ve kesinliği analiz edilecek eser elemente, matrikse, analiz cihazına, reaktiflere ve deneysel koşullara büyük ölçüde bağlıdır. Ayrıca analizde, analitik kesinlik ve doğruluk için tayin edilecek elementin ölçüm basamağına kadar ortamdan uzaklaşmaması ve dışarıdan gelebilecek olan kontaminasyonlar önemli rol oynar.

2.2. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması

Karmaşık ortamlarda bulunan eser elementlerin doğrudan tayini, derişim ve girişim etkileri sebebi ile çoğu zaman mümkün değildir. Bu nedenle, eser element tayini yapılmadan önce bir ayırma-zenginleştirme basamağının uygulanması zorunlu hale gelir. Zenginleştirme işlemleri ile tayin edilecek madde hem tayin tekniğine uygun olan ortama alınır hem de daha küçük hacim içerisinde toplanarak deriştirilir.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Genel eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir;

- 1- Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltilde kalır (makro-mikro ayırma).
- 2- Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltilde kalır (mikro-makro ayırma).

3- Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır (mikro-mikro ayırma).

Eser element analizinde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser element analizlerinde daha çok kullanılmaktadır.

Eser element analizlerinde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri sayesinde:

- 1- Eser element konsantrasyonu artırılarak yöntemin duyarlılığı artırılır.
- 2- Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.
- 3- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- 4- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
- 5- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
- 6- Seçimlilik artar.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde en önemli parametreler;

- Geri kazanma verimi
- Zenginleştirme katsayısı
- Kontaminasyon ve kayıplar
- Uygulanabilirlik
- Numunenin miktarı gibi kriterler oldukça önemlidir.

Bunlarda birincisi, istenilen eser elementin birinci ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi R'dir ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\% R = (Q/Q_0) \times 100 \quad (2.1)$$

Burada;

Q_0 : Numunede bulunan analiz elementinin miktarı,

Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır, fakat uygulamada %99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük konsantrasyonlarla çalışıldığında, %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir [2].

İkinci kriter ise zenginleştirme katsayısıdır ($K_{T/M}$) ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

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

Burada; M matriksi, T'de söz konusu eser elementi göstermek üzere,

Q_T ve Q_M : Numunedeki T ve M' nin miktarı,

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

Üçüncü kriter olan örnekteki analitin kontaminasyon ile kirlenmesi veya kaybı olasılığı sebebiyle, numunelere uygulanacak her türlü analiz öncesi işlem büyük önem kazanmaktadır ve gerekli hassasiyetle yapılmalıdır. Eser bileşenler küçük miktardaki kontaminasyonlardan bile büyük ölçüde etkilenmekle birlikte adsorpsiyon, çökme gibi yollarla eser miktarlarda element kaybı çok ciddi hatalara neden olmaktadır.

Eser element analizinde, zenginleştirme işlemi sırasında kontaminasyon aşağıdaki şekillerde kaynaklanabilmektedir:

- Laboratuvar atmosferinden,
- Reaktiflerden,
- Kullanılan kap ve aparatlardan,
- Analiz yapan kişiden.

Bir diğer kriter uygulanabilirliktir. Eser element analizinde eser elementlerin daha az kaybı ve daha az kontaminasyonu amaçlandığı için zenginleştirme işlemi basit ve hızlı olmalıdır. Eser element analizinde, analiz öncesi işlemlerden mümkün olduğunca kaçınıp, direk yöntemler kullanılmalıdır. Ancak katı numuneler sadece grafit fırın tekniği ile doğrudan tayin edilebilir. Tayinlerin büyük kısmında, başlangıç basamağı olarak örneğin çözülmesi ve özümlemesi (digestion) gereklidir. Bu durumda özellikle uçucu bileşik oluşturan elementlerin buharlaşma nedeniyle eritiş deneyleri daha risklidir, ayrıca asitte çözmeler de problemlidir. Buharlaştırma kayıplarına karşı en güvenilir yol çözmeyi basınç altında ve kapalı sistemde yapmaktır.

En son kriter ise numune miktarı olarak tanımlanır. Eser element analizinde numune miktarı, istenilen eser element konsantrasyonuna ve ölçüm tekniğinin tayin sınırına bağlıdır. Eser elementleri ng g^{-1} veya $\mu\text{g g}^{-1}$ seviyesinde zenginleştirmek için katı numuneler 0,1–10 g arasında ve sıvı numuneler ise 10-1000 mL arasında alınır. Analiz elementinin konsantrasyonu azaldıkça sistematik hatalar artar. Özellikle $\mu\text{g L}^{-1}$ veya ng g^{-1} mertebesinde ve daha az konsantrasyonlarda sistematik hata riski çok önemlidir. Bu hatalar numune muamelesi ve ön-işlem basamaklarında ortaya çıktığı için teşhisi zordur. Sonuçların kontrol edilebilmesi için çeşitli bağımsız analitik teknikler uygulamak ve laboratuvarlar arası karşılaştırmalar yapmak gerekir. Doğruluktan emin olmak için ise aynı örneğin çeşitli tekniklerle yapılan analizleri ile arasında iyi bir uyumun olup olmadığına bakılır.

Yüksek saflıktaki metaller ve bileşikler pahalı olduklarından küçük miktarlarda temin edilebilir. Modern enstrümantasyon teknikleri ile miligram numunelerdeki ng g^{-1} veya $\mu\text{g g}^{-1}$ seviyesindeki eser elementlerin tayini yapılabilir. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri, optik emisyon spektrometri ve akış enjeksiyon sistemlerinde çok küçük numune miktarlarıyla çalışılabildiğinden zenginleştirme sonrası numune miktarı ne kadar az olursa yöntemin duyarlılığı ve kesinliği artar. Çok küçük numune çözeltileri ile çalışıldığında, reaktiflerden ve zamandan tasarruf edilebildiği gibi deneysel atıklar da en aza iner. Ancak mikro seviyedeki analizlerde çok büyük tecrübe ve dikkat gerekmektedir.

Zenginleştirme yönteminin seçiminde aşağıdaki noktalara da dikkat etmek gerekmektedir:

1. Ayırma yönteminin seçimliliği,
2. Analiz edilecek elementin ayırma sonrası analizi için gerekli işlemlere ayırma yönteminin uygunluğu,
3. Ayrılacak eser elementin fiziksel ve kimyasal özellikleri,
4. Ayırma için istenilen süre,
5. Ayırmayı izleyen analiz yöntemi,
6. Analiz edilecek numune sayısı,
7. Analizi istenen eser element sayısı,
8. Laboratuvar imkanı ve maliyet.

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılanlar şu şekilde sıralanabilir:

9. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme,
10. Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme
11. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme
12. Uçurma ile zenginleştirme
13. Elektrolitik zenginleştirme
14. İyon değiştiriciler ile zenginleştirme

2.2.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme

Ekstraksiyon, bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı faza geçmesi işlemidir. Ekstraksiyon yöntemi eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli yer tutar. Eser element uygulamalarında, ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su, diğer fazı su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Herhangi bir bileşenin su fazından organik faza geçmesi bir denge olayıdır. Ekstraksiyon işleminde sulu fazdan organik faza geçen madde miktarının bağlı büyüklüğü olarak tanımlanan ekstraksiyon verimliliği, dağılma katsayısı (ekstraksiyon katsayısı) D ile belirlenir. D, denge kurulduğunda, elementin organik fazdaki toplam konsantrasyonunun (bulunan bütün türlerinin derişimi, ΣC_0) sulu fazdaki toplam konsantrasyonuna (ΣC_{aq}) oranıdır.

$$D = \Sigma C_0 / \Sigma C_{aq} \quad (2.3)$$

Buna göre ekstraksiyon verimliliği (E)

$$E = 100D / [D + (V_{aq}/V_0)] \quad (2.4)$$

olarak tanımlanır. Burada;

D: Dağılma katsayısı,

V_{aq} ve V_0 : Ayırmadan sonra, sırasıyla sulu ve organik fazın hacmidir.

Analitik amaçlarla %99 ekstraksiyon verimi yeterlidir. Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şekline birincisinde ana bileşen ortamdan uzaklaşırken, eser elementler sulu fazda bırakılır. Diğer uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla

şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler. En yaygın uygulama şekli ikincisidir.

Ekstraksiyon yönteminde iki faz arasındaki dağılım katsayısını metal iyonunun cinsi, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler (maskelenme), ligant, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Seçimlilik bu değişikliklerden yararlanarak sağlanır.

2.2.2. Katı faz ekstraksiyonu

Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulamalarının fazla miktarda çözücü harcanması, çok zaman alması ve yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları vardır. Ayrıca bu yöntemler, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, gerekli saflığa sahip olmayan ekstraktlar elde edilmesi, çözücülerin yeterince uzaklaştırılmaması ve duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlara da neden olabilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu dışında santrifüj etme, süzme, distilasyon gibi diğer önemli ekstraksiyon metotları da benzer sakıncalara sahiptir.

Bu metotlara alternatif olarak, 1970'li yılların ortalarında yeni bir teknik olan katı faz ekstraksiyonu (solid phase extraction, SPE) metodu kullanılmaya başlandı. Bu yöntem, temel olarak küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolon veya disklerine çeşitli tutucu maddelerin (adsorban) doldurulması ve sıvı numunelerin, ayırma, zenginleştirme amaçlarıyla hazırlanmış olan bu kolon ve disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi vasıtasıyla gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum manifoldları yardımıyla da yapılabilir. Katı faz ekstraksiyon metodunda kolondan geçirilme sırasında numune molekülleri ile tutucu madde arasında kimyasal ve fiziksel bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimden faydalanarak maddelerin ayrılma işlemi başlıca iki yolla gerçekleştirilir. Birinci yöntemde ilk aşamada, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile uzaklaştırılır ve analiz edilecek bileşen tutucu maddeden uygun bir çözelti yardımıyla çözdürülerek alınır. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin tutucu madde ile etkileşimi söz konusudur. Özellikle atık yağlar gibi matriksden ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matriksteki istenmeyen bileşenler tutucu madde tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise tutucu madde ile etkileşime

girmez ve uygun çözeltili yardımıyla çözdürülerek toplanır. Bu yöntemde, kolon içerisindeki tutucu maddenin oluşturduğu katı faz filtre işlevi görmektedir. Katı faz ekstraksiyon metodu, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında daha hızlı, az çözücüye ihtiyaç duyan, emülsiyon oluşumunun şekillenmediği, çok daha ucuz bir tekniktir [3].

2.2.3. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme

Bu yöntem elementlerin ayrılmasında çöktürme metodlarının sulu çözeltilerdeki bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme metodları çoğunlukla eser elementlerin ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır.

Eser elementlerin çözeltilerden birlikte çöktürme metodu ile kantitatif olarak ayrılmasında kollektör denilen bir ana çökelti kullanılır. Birlikte çöktürmenin mekanizması deneysel şartlara ve eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Buna göre birlikte çöktürme, hapsolme, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon ve absorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma ile gerçekleşir. Taşıyıcı ve eser maddeler benzer kimyasal özellik gösterirlerse, birlikte çöktürüldüklerinde istenilmeyen karışık-kristal yapısı gösterebilirler. Zıt özellikler (asit ve baz özelliği gibi) gösterirlerse, birlikte çöktürme işlemi kimyasal bileşik oluşumu ile sonuçlanır.

Karışık kristal oluşumunda çöktürme işlemi ne kadar yavaş yapılırsa, birlikte çökme o kadar çok olur. Eğer kristal oluşumu hızlı yapılırsa, kristal hızla büyürken çökelti yüzeyinde bulunan yabancı iyonlar ve çözücü molekülleri mekanik olarak hapsolür. Yavaş çökmede hapsolme ihtimali çok azdır.

Adsorpsiyonun çok olup olmaması oluşan çökeltinin yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bir çökelti oluştuğunda yüzey anizotropik yük dağılımına sahiptir. Bu yüzden herhangi bir kristal, çözeltilerdeki zıt yüklü iyonlarla etkileşir ve bu iyonlarla birlikte çökme sağlanır.

Numune çözeltilisine, oluşan çökeltinin santrifüjlenip veya süzülerek kolayca ayrılacağı miktarda çökelti oluşmasını sağlamak için yeterli miktarda taşıyıcı ilave edilmelidir. Aynı zamanda taşıyıcı miktarının girişim yapan iyonların adsorpsiyonunu önlemek için mümkün olduğu kadar az olması da gerekmektedir. Pratikte 50–200 mL'lik numune çözeltilisi için 2–5 mg taşıyıcı kullanılır. Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü

ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar.

2.2.4. Uçurma ile zenginleştirme

İnorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Fakat kolay uçucu bazı elementler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Maddelerin uçuculuğu kimyasal yapılarına bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent karakter arttıkça uçuculuk artar.

Uçurma ile ayırma işlemi hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Prensipte olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur.

Eser elementlerin uçurulması işlemi, metalik özellik göstermeyen elementlerle, elementel halde veya halojen, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslerinde yüksek buhar basıncı gösteren yarı metallere uygulanır. AAS'de kullanılan hidrürüne çevirme (arsenik, civa selenyum, tellür, antimon için) buna örnektir. Ana bileşenin uçurularak (destilasyon, süblimleşme) uzaklaştırılması halinde, büyük miktarda reaktifte ihtiyaç duyulmadan eser elementler deriştirilebilir. Tercih edilen bu durumda, ana bileşen özellikle su gibi bir sıvı, bir organik çözücü, uçucu bir asit veya amonyak çözeltilisidir. Ana bileşenin buharlaştırılması esnasında bazen eser bileşenlerin uçuculuğunu azaltıcı maddeler ilave edilebilir. Örneğin; birkaç damla derişik sülfirik asidin ilavesi uçucu metal klorürlerinin kaybını azaltır.

Bu yöntemin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar:

1. Bazı elementler elementel veya bileşikleri halinde zenginleştirme sırasında buharlaşıp kaybolabilirler veya buharlaşmanın yapıldığı yüzeye adsorbe olurlar.
2. Eğer örneğin, toplam çözünmüş katı içeriği yüksekse, uçurma sonucu zenginleşerek tolere seviyesinin üzerine çıkar ve hatta bazı bileşiklerin çözünürlükleri aşılarak çökelti oluşumu gibi yok olmalar gözlenebilir.
3. İşlem yavaştır, zenginleştirme faktörüne bağlı olarak fazla zaman alabilir ve dolayısıyla kontaminasyon riski artar.
4. Uçurma sırasında kabın dibinde oluşan geniş yüzeyli tortunun tayin elementini adsorplama riski büyüktür.

2.2.5. Elektrolitik ile zenginleştirme

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

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

2.2.6. İyon değiştiriciler ile zenginleştirme

İyon değiştiricilerin kullanıldığı bu teknik, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonları temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü (pozitif iyonların pozitif iyonlarla, negatif iyonların negatif iyonlarla) başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirmesi özelliğine dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Bunlar organik ve inorganik olabilirler. İnorganik olanlar çok eskiden beri bilinen killer ve zeolitlerdir. Zeolitler genel olarak $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ formülüne sahip olup yapılarındaki Na^+ iyonları Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahiptir. Organik olanlar ise 1937'den beri kullanılmakta olan, yapılarında sayılamayacak kadar çok sayıda iyonlarına ayrılabilen fonksiyonel gruplar içeren, çapraz bağlı, büyük moleküllü polimer maddelerdir. Katyonik ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ ve $-\text{OH}$ gibi fonksiyonel gruplar içerenler) ve anyonik ($-\text{NR}_3^+$, $-\text{NR}_2^+$, $-\text{NRH}$ ve NH_2 gibi gruplar içerenler) değiştiriciler olarak ikiye ayrılır.

İyon değiştirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler küçük bir hacimden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak adsorplanmaları sağlanır. Adsorplanan eser elementler küçük hacimli bir elüent ile ikinci faza alınarak zenginleştirilir. Bu yöntemde, eser elementin dağılma katsayısının büyük, matriks elementinin dağılma katsayısının küçük olması durumunda eser element iyon değiştirici kolonda tutulur.

İyon değiştirici seçiminde, fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun eluent kullanılması dikkat edilecek husustur.

Eser elementlerin iyon değiştiricilerle matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi iki şekilde yapılmaktadır. Bunlar;

1. alkalama (Batch) Metodu: Uygun pH 'daki belli miktar numune çözeltiye belli miktar iyon değiştirici reine ilave edilerek karışım, tayin elementinin reçineye bağlanmış ve çözeltide kalan miktarları arasında denge kurulana kadar çalkalanır. Birçok uygulamada reine tarafından alıkonma oranı %100 dır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reine filtre edilerek tayin elementi ana çözeltideki matriksten ayrılmış olarak geri kazanılır.

Bu metodun zenginleştirme oranının sınırlı olması, alıkonma veriminin yüksek olmaması, kontaminasyon ve madde kaybına neden olması ve tekrarlanabilirliğin az olması gibi dezavantajları olsa da çoğunlukla herhangi bir reçinenin numunedeki tayin edilecek eser elemente uygunluğu için yapılacak ön denemeler ve deneysel kriterlerin tespiti (adsorpsiyon pH aralığı, elusyon pH, çalkalama süresi vb.) için daha uygundur.

2. Kolon Metodu: Analitik uygulamalarda genellikle tercih edilen bu metotta uygun pH'daki numune çözelti reine doldurulmuş kolondan geçirilir. Kolondaki reine tarafından alıkonan iyonlar, küçük hacimde uygun bir reaktif ile elue edilir. Böylece hem tayin elementinin ana matriksten ayrılması hem de zenginleştirilmesi sağlanmış olur. Buna ek olarak alıkonma oranı çalkalama metoduna göre daha yüksektir.

2.3. Eser Elementlerin Adsorpsiyonu

Gaz, sıvı veya herhangi bir çözeltiden çözünene ait molekül ya da iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesi olayına adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğu için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi ΔG daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiklerinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de daima negatif işaretlidir. Bu durum adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin de negatif işaretili olmasını gerektirmektedir. Bu bize adsorpsiyon olayının her zaman ekzotermik olduğunu göstermektedir [4].

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde, moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon ısısı da katı yüzeyindeki denkleşmemiş kuvvetler ile adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden ileri

gelir. Adsorpsiyon ısısı -20 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorblanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun fakat zayıf olan Van der Waals bağları, dipol-dipol etkileşimi ve hidrojen bağları oluşumu etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise, tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ olmak üzere bir kimyasal bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilir. Diğer taraftan fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyon çoğunlukla tersinmezdir. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun yavaş olmasından dolayı, eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için kimyasal adsorpsiyon çok uygun değildir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar, kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleridir. Yapay katılar ise, aktif kömürler, moleküler elekler, silika jeller, metal oksitleri ve özel polimerlerdir.

Adsorplayıcı maddeler polar (silika jel, Amberlit XAD reçineleri, alümina, zeolitler) ve apolar (kömürler, plastikler, grafit, parafin) olabilir. Polar adsorplayıcılarda elektriksel etkileşimler etkili olurken, apolar adsorplayıcılarda daha çok dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır. Adsorplanan maddelerin elektriksel yükleri, polar olup olmayışları, iyon veya molekül çapları adsorpsiyon olayında etkilidir. Polar adsorbanlar doymamış veya polar molekülleri adsorplar. Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri ve çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkiler.

Adsorbanın bağıl yüzey alanı ve tanecik boyutu da ayırma tekniklerinde önemli ölçütlerdendir. Adsorbanın seçimliliği doğrudan yüzey alanı ile ilişkili değildir. Ancak, artan yüzey alanı adsorplama kapasitesini artırır. Adsorbanın tanecik boyutunun azalması (ayırma gücünü) artırır.

2.4. Atık Lastiklerin Özellikleri ve Atık Lastik Üzerine Ağır Metallerin Adsorpsiyonu

Atık lastik (crumb rubber) esas olarak kompleks elastomer karışımı (doğal ve sentetik lastik), iyileştiriciler (sülfür ve peroksitler), iyileştirici sistem aktivatörleri (stearik asit), dolgu maddeleri, güçlendirici ajanlar (karbon siyahı, fiberler), proses yağları, plastikleştiricileri içeren artık otomobil ve kamyon lastiklerinden üretilir. Atık lastiğin adsorban olarak kullanılması için öncelikle çelik teller ve doku güçlendiricileri uzaklaştırmak için lastikler küçük parçalara ayrılırlar. Daha sonra ufalayıcı, kırıcı miller yardımıyla mekanik olarak daha küçük boyutta lastik parçaları elde edilmek üzere işlem görür. Elde edilen lastik parçaları eleklerden geçirilerek boyut (1/4 inch vb) veya elekte birim alandaki gözenek sayısı mesh (10, 20, vb.) cinsinden ölçülendirilirler.

Lastiğin bileşimi göz önüne alındığında araba lastiklerinin ana bileşenleri, sülfürle sertleştirilmiş lastik (%0,07–2,22), çelik, çinko oksit (%0,55–2,79) ve karbon siyahıdır (%10,97–45,60). Karbon siyahı lastiği güçlendirmek ve aşınma direncini geliştirmek için kullanılır.

Lastik parçaları tarafından su ve atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyonunu inceleyen çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, kadmiyum(II), kurşun(II), krom(VI), civa(II), ve bakır(II) iyonları sulu çözeltilerden atık lastik parçaları kullanılarak uzaklaştırılmıştır [5–8].

Rowley ve arkadaşları (1984) eski otomobil lastiklerinden elde ettikleri lastik parçaları üzerine Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma mekanizmalarını incelemişlerdir. Sonuçlar adsorplanan metale bağlı olarak birbirinden farklı iki sürecin olduğunu göstermiştir. Civa ve kadmiyumun adsorplanması sırasında çinko, civa ve kadmiyum ile yer değiştirmiştir. Bu da yüksek olasılıkla iyon değiştirme tipi bir mekanizmayı işaret etmektedir. Kurşunun adsorplanmasında çinko ile yer değiştirme görülmemiştir. Bu durumda farklı bir mekanizmanın varlığı söz konusudur. Kurşunun bir bağlanma alanı kullandığı düşünülmüştür [5].

Al-Asheh ve Banat (2000) işlenmemiş, kimyasal ve fiziksel olarak aktif hale getirilmiş lastik parçalarının Cu(II) iyonlarını adsorplama kapasitesini çalışmışlar ve bu üç farklı adsorbanın karşılaştırmasını yapmışlardır. Sonuçlar, fiziksel olarak aktif olan lastik parçalarının en yüksek, kimyasal olarak aktif lastik parçalarının ikinci ve

işlenmemiş lastik parçalarının da en düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduklarını göstermiştir. Fiziksel aktivasyon sürecinde aktivasyon sıcaklığı ve zamanının etkileri düşünülmüştür. Her üç adsorbanın 20 mg/mL ve 40 mg/mL başlangıç konsantrasyonlarında Cu(II) iyonlarının %97'ye kadar ki bir bölümü adsorbe edilmiştir. adsorban konsantrasyonu artırıldığında daha büyük yüzdelerde Cu(II) iyonları adsorbe edilmiştir. Ayrıca, sabit bir adsorban konsantrasyonundaki Cu(II) iyon konsantrasyonu artırıldığında adsorbanın birim ağırlığı başına gerçekleşen metal iyon yüklemesi artmıştır. Başlangıç pH değerlerindeki artış her üç adsorban içinde daha iyi bir adsorpsiyon sürecine imkan vermiştir. Freundlich ve Langmuir izotermelerinin Cu(II) iyonlarının bu üç adsorban tarafından adsorpsiyonunu tanımlamakta kullanılabileceği gösterilmiştir [6].

Hamadi ve arkadaşları (2001) sulu çözeltilerdeki Cr(VI) iyonlarının atık lastik parçalarınca adsorpsiyonunu analiz etmişlerdir. Atık lastiklerin adsorpsiyon kapasitesi ticari karbon F400 ile karşılaştırılmıştır. Her iki adsorban içinde, pH 2 değerine kadarki düşük konsantrasyonlarda yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. Konsantrasyon, sıcaklık ve parça boyutunun etkileri de araştırılmıştır. Kullanılan tüm adsorbanların, Cr(VI) iyonlarının efektif bir şekilde adsorpsiyonunu gerçekleştirdiği görülmüştür. Bu çalışmada ayrıca farklı sıcaklıklarda mevcut sistemde Langmuir izotermelerinin uygulanabilirliği de test edilmiştir. Elde edilen termodinamik parametreler Cr(VI) iyonlarının atık lastik ve ticari karbon tarafından adsorpsiyonunun endotermik bir doğası olduğunu göstermiştir [7].

Gunasekara ve arkadaşları (2000) sudaki naftalin, toluen ve civanın lastik parçaları tarafından adsorpsiyonunu incelemiştir. 20°C'de çalkalama denge tekniklerini kullanarak adsorpsiyon özelliklerini ve kinetiklerini belirlemiştir. Naftalin ve toluen'in izotermelerini doğrusal, adsorpsiyon katsayılarını da sırasıyla 1340 ve 255 (mL/g) olarak bulmuşlardır. Organik bileşenlerin adsorpsiyonu yaklaşık 30 dakika içinde gerçekleşmiştir. Civa izotermeleri ise doğrusal çıkmamış ve adsorpsiyonu da daha yavaş olmuştur. Elde ettikleri bu sonuçlar lastik parçalarının atık su ve diğer kirli sulardaki organik bileşenler ve civanın adsorpsiyonunda kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca, bu şekilde atık lastiklerin çevresel numunelerin dostu bir süreçte kullanılmış olacağına da özellikle dikkat çekmişlerdir [8].

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

3.1. Tarihçe

Atomik spektroskopi 70 kadar metal ve yarımetalın eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan bir metottur [9]. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ametallerin analizi ve kalitatif analiz için uygun değildir. Ametallerin, hava bileşenlerinin (N_2, O_2) ışını absorpladığı vakum UV (<200 nm) bölgede rezonans absorbanı vermesi sebebiyle AAS ile analizleri yapılamamaktadır. Bu metodun her element için ayrı bir ışın kaynağına ihtiyaç duyması ve her seferinde enstrümantal koşulların ayarlanması gereksinimi sebebiyle kalitatif analiz yapılması laboratuvarında bulunan lamba sayısı ile kısıtlı, zaman alıcı bir işlem haline gelmektedir. Diğer emisyon teknikleriyle karşılaştırıldığında bu AAS metodunun en önemli dezavantajıdır. Günümüzde, sürekli ışın kaynaklı AAS (CS AAS: Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry) cihazı geliştirilmiştir. Böylece çok sayıda farklı ışık kaynaklarına ihtiyaç duyulmaksızın, çok hızlı ve seri olarak çoklu element analizi gerçekleştirilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmıştır. 1955 yılında Avustralya'da Walsh [10] tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrofotometresi analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Aynı yıl Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür [11, 12]. 1960 yılında ticari aletler piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Elektrotermal atomlaştırıcıların keşfedilmesi ile atomik absorpsiyon spektrofotometrenin kullanım alanı genişlemiştir [13].

3.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları

Kuantum teorisine göre $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız uyarılmış temel seviyeye geçer. İki enerji seviyesi arasındaki bu geçiş Planck tarafından aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir:

$$\Delta E = E_i - E_o = h\nu = hc/\lambda \quad (3.1)$$

E_i = Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi

E_o = Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h = Planck sabiti(6.62×10^{-27} erg.s.)

ν = Absorplanan ışının frekansı

c = Işın hızı

λ = Absorplanan ışının dalgaboyu

Işının absorpsiyonu çalışmaları 18.yüzyılda başlamıştır. 1760 yılında Lambert homojen bir ortamdan geçen ışın miktarının ışının geçtiği tabaka kalınlığına (d) bağlı olduğunu, buna karşılık ortamı terkeden ışının şiddetinin (I) gelen ışının şiddetine (I_o) oranının ışın şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur [11].

$$I = I_o \cdot e^{-xd} \quad (3.2)$$

x ışının ortam içersinde absorplanmasının bir ölçüsü olup absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır ve konsantrasyon ile orantılıdır.

$$x = k \cdot c \quad (3.3)$$

Lambert yasası, Beer tarafından geliştirilmiş ve değiştirilerek günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür. Buna rağmen Lambert-Beer yasası olarak bilinmektedir.

$$A = \log I_o/I = k \cdot c \cdot d \quad (3.4)$$

A =Absorbans

I_o =Gelen ışının şiddeti

I =Ortamı terkeden ışının şiddeti

k =Absorpsiyon katsayısı (Absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlıdır.)

c =Absorplanan maddenin konsantrasyonu

d =Işının geçtiği tabakanın kalınlığı

3.3. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi

Planck eşitliğine göre (3.1) bir atom tarafından sadece iki enerji seviyesi arasındaki farka karşı gelen belirli dalga boyundaki ışınlar absorplanabilir ve absorpsiyon sonucunda atom yüksek enerjili (uyarılmış) hale geçer. Tekrar düşük enerjili yani temel hale dönerken absorpladığı enerjiyi genellikle ışın şeklinde geri verir [14].

Atomların (veya moleküllerin) termal ya da elektriksel olarak uyarılması sonucu absorplanan enerjinin ışın şeklinde geri verilmesine emisyon adı verilir. Eğer atomlar (veya moleküller) ışın tarafından uyarılacak olursa yapılan emisyon floresans olarak adlandırılır. Atomlar yalnızca belirli enerji seviyelerine sahip olduklarından atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir. Ancak atomik absorpsiyon hatları monokromatik değildir ve belirli bir hat genişliğine sahiptir. Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesine etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir [15]:

- 1) Doğal hat genişlemesi
- 2) Doppler genişlemesi
- 3) Basınç genişlemesi
- 4) İnce yapı genişlemesi

3.3.1 Doğal hat genişlemesi

Doğal hat genişlemesi Heisenberg belirsizlik prensibinin bir sonucudur. Kuantum mekaniğinden bilindiği gibi bir atomun enerji seviyeleri belirli bir değerde olmayıp E_1-E_2 geçişine ait enerji seviyeleri ΔE_1 ve ΔE_2 gibi enerji genişliğine (belirsizliğine) sahiptir. Bu durumda uyarılma sonucu tek bir enerji yerine iki enerji teriminin belirsizliklerinin toplamı ($\Delta E_1+\Delta E_2$) mertebesinde hat genişlemesi söz konusudur.

Heisenberg Belirsizlik Kuralına göre E_1 ve E_2 seviyelerindeki belirsizliklere karşı gelen ΔE_1 ve ΔE_2 değerleri, atomların E_1 ve E_2 seviyelerindeki ortalama alıkonma süreleri olan Δt_1 ve Δt_2 ye

$$\Delta E_1.\Delta t_1=h/2\pi \quad (3.5)$$

$$\Delta E_2.\Delta t_2=h/2\pi \quad (3.6)$$

eşitliklerine göre bağlanabilir. E_1 ve E_2 arasındaki geçiş için doğal hat genişliği (veya toplam belirsizlik),

$$\Delta E = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot h/2\pi \quad (3.7)$$

veya

$$\Delta \nu_N = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot 1/2\pi \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Atomik absorpsiyonda alt seviye kararlı olduğundan alıkonma süresi Δt_1 sonsuzdur. Bu durumda,

$$\Delta \nu_N = (1/\Delta t_2) \cdot 1/2\pi \quad (3.9)$$

olur. Δt_2 10^{-8} - 10^{-9} s olduğundan (3.9) eşitliğine göre E_1 - E_2 geçişi için bulunacak olan doğal hat genişliği 10^{-5} nm mertebesinde ve toplam hat genişlemesine katkısı ihmal edilebilir [15].

3.3.2. Doppler genişlemesi

Atomların ışık kaynağına doğru veya ışık kaynağından aksi yöne doğru ısısal hareketlerinden kaynaklanır. Işık kaynağına doğru hareket eden atomlar daha uzun dalga boylarını absorblarken ışın kaynağının aksi yönde hareket eden atomlar daha kısa dalga boylarını absorblar. Bu Doppler etkisi olarak bilinir. Doppler etkisine bağlı hat genişlemesi, sıcaklığın bir fonksiyonu olan atomların hız dağılımına bağlıdır. Doppler etkisi emisyon hatlarının da genişlemesine sebep olur. Dedektöre doğru hareket eden uyarılmış atomlar daha kısa dalga boylarına, dedektörün aksi yönüne hareket edenlerde daha uzun dalga boylarına kayarlar.

Eğer ν_0 frekansında absorpsiyon yapacak olan atomlar ışık kaynağından aksi yöne doğru v hızıyla (ışın kaynağına doğru $-v$ hızıyla) hareket ederlerse, Doppler kuralına göre ν_0 yerine $\Delta \nu_D$ kadar kayma yaparak ν_D frekansında absorblar. Doppler yarı genişliği,

$$\Delta \nu_D = 2 \nu_0/c (2 (\ln 2) RT/M)^{1/2} \quad (3.10)$$

veya

$$\Delta \nu_D = 7.16 \times 10^{-6} \nu_0 (T/M)^{1/2} \quad (3.11)$$

eşitliğine göre verilir.

M= Absorpsiyon yapan atomun atom ağırlığı

T= Mutlak sıcaklık

c=Işın hızı

3.3.3. Basınç genişlemesi

Absorpsiyon hatlarının genişlemesinin nedenlerinden birisi de absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya molekülleriyle çarpışmasıdır. Bu çarpışma sonucunda absorpsiyon hatları genişler, hat maksimumu kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Basınç genişlemesi, yabancı gazın molekül ağırlığına, absorplama yapan atomun atom ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Deneysel olarak yabancı gazın basıncı arttıkça hat genişlemesinin, hat maksimumundaki kaymanın ve hat profilinin asimetrisinin arttığı gözlenmiştir.

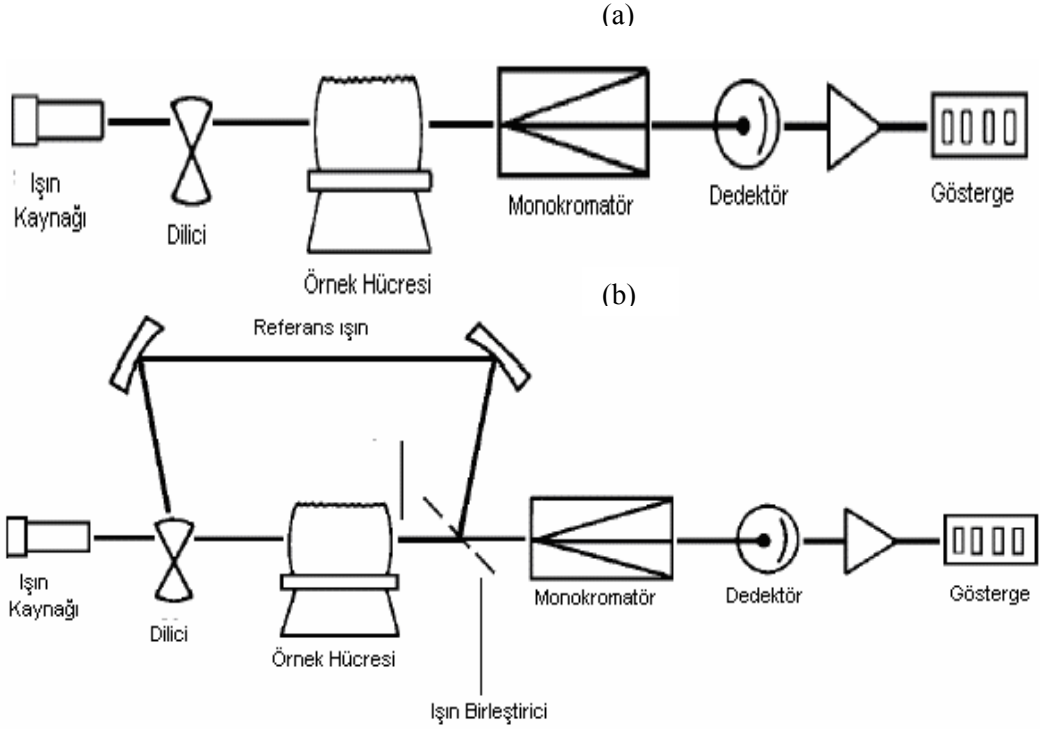
3.3.4. İnce yapı genişlemesi

Çekirdek spininin sıfırdan farklı olması ve/veya çeşitli izotopların varlığı nedeniyle ortaya çıkar. Böylece her hat birbirine çok yakın ve her biri ayrı bir absorpsiyon hattı gibi davranan farklı bileşenlere ayrılır.

Çekirdek spin momentiyile elektron spin momentinin etkileşmesi sonucu çekirdekle elektron yörüngesi arasında manyetik etkileşme olur ve elektronun enerji seviyeleri yarılr. İnce yapı yarılması 10^{-3} - 1 cm^{-1} mertebesindedir.

3.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) [9, 11, 16]

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ana prensibi, temel haldeki analiz elementlerinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. Bu amaçla kullanıla atomik absorpsiyon spektrofotometreleri; analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapan bir ışın kaynağı, numune çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışın şiddetini ölçen bir dedektör, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergedir. Şekil 3.1' de tek yöllü ve çift yöllü atomik absorpsiyon spektrofotometreleri gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Tek ışın yollu (a) ve çift ışın yollu (b) AAS cihazlarının şematik gösterimi

3.4.1. Işın kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayin edilen elementlerin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu veren ışın kaynakları kullanılmalıdır. Aksi halde hassasiyeti düşüren düşük absorpsiyon değerleri elde edilir.

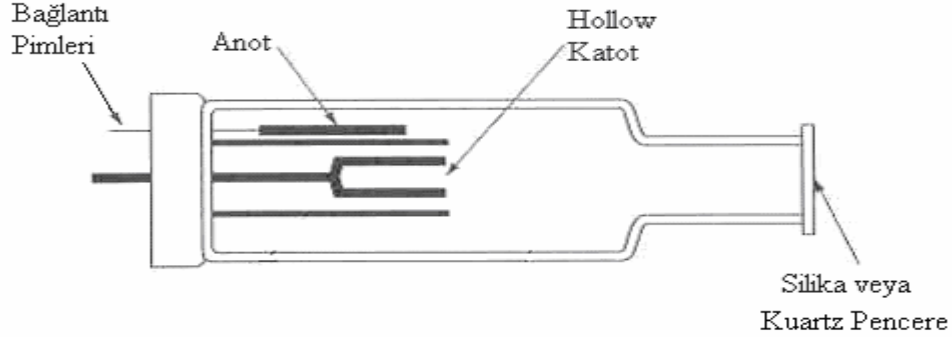
AAS’de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- 1) Oyuk katot lambaları
- 2) Elektrotsuz boşalım lambaları
- 3) Yüksek ışımalı lambalar
- 4) Sürekli ışın kaynakları

3.4.1.1. Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en çok kullanılan ışın kaynağı oyuk katot lambalarıdır. Oyuk katot lambaları ilk kez 1916 yılında Paschen tarafından dizayn edildikten sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir [17]. Oyuk katot lambaları birkaç torr basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş 3–4 cm çapında 8–10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır (Şekil 3.2). Katot genellikle oyuk bir silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Katodun çapı

3–5 mm'dir. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.



Şekil 3.2: Oyuk katot lambasının yapısı

Eğer lambadaki anot ile katot arasında 100–400 voltluk bir gerilim uygulanırsa lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz iyonları hızla katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden kopararak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış seviyededir ve temel hale dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. Oyuk katot lambalarında gereğinden daha yüksek potansiyel uygulanmamalıdır. Aksi takdirde gaz halinde çok fazla metal oluşturur ki bu metallerin de pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı adsorbe ederler (self absorpsiyon) ve ışın demetinin şiddetini düşürürler.

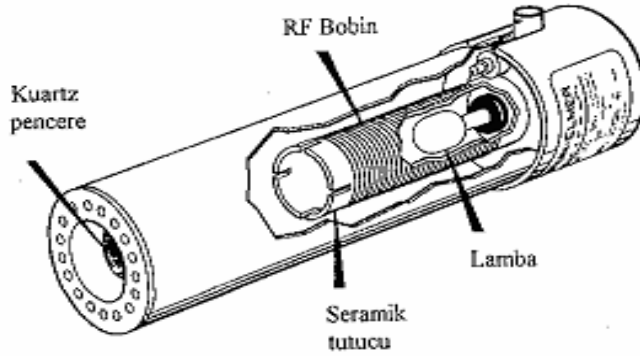
Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde her element için o elemente özgü bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir. Bu atomik absorpsiyon analizlerindeki en önemli dezavantajdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalar pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambanınkinden daha zayıftır. Bunun sonucunda da sinyal/gürültü oranı artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırını etkiler.

3.4.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddeti oyuk katot lambasınınkinden daha fazladır. Ayrıca çok ucuza mal edilebilirler. Elektrotsuz

boşalım lambaları 8–10 cm uzunluğunda, 0,5–1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün sarımları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç wattan 200 watta kadar bir güçle uyarılır (Şekil 3.3).

Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir, çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışın kaynağı yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışın şiddeti oldukça önemlidir. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır [16].



Şekil 3.3 Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır hatta birçok element için diğer ışın kaynaklarının yerini almaktadır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için elektrotsuz boşalım lambaları kullanılır.

3.4.1.3. Yüksek ışımalı lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışın yapabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre bir artış görülür.

3.4.1.4. Sürekli ışın kaynakları

Yeterli parlaklıkta ışın yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu karardır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusalıktan sapma gözlemlendiğinden ve yüksek absorpsiyonlarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak özel olarak üretilen yüksek şiddetli sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS'deki her element için lamba değıştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır [18–21].

3.4.2. Atomlaştırmacılar [9,11]

Bir atomlaştırmacı (absorpsiyon hücresinin) en önemli görevi, bir numunede termal seviyede bulunan iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. Işın kaynağından gelen emisyon atomlaştırmacıdan geçirildiğinde bir kısmı termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle AAS'de bir analizin başarısı, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır.

Uzun yıllar örneğin atomlarına ayrışması için atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözelti alevle püskürtülmüştür. Daha sonra alevsiz atomlaştırmacılar (grafit fırın tekniğı, hidrür tekniğı ve soğuk buhar tekniğı) eser element veya ultraeser element analizinde büyük önem kazanmıştır. Atomlaştırmacılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır:

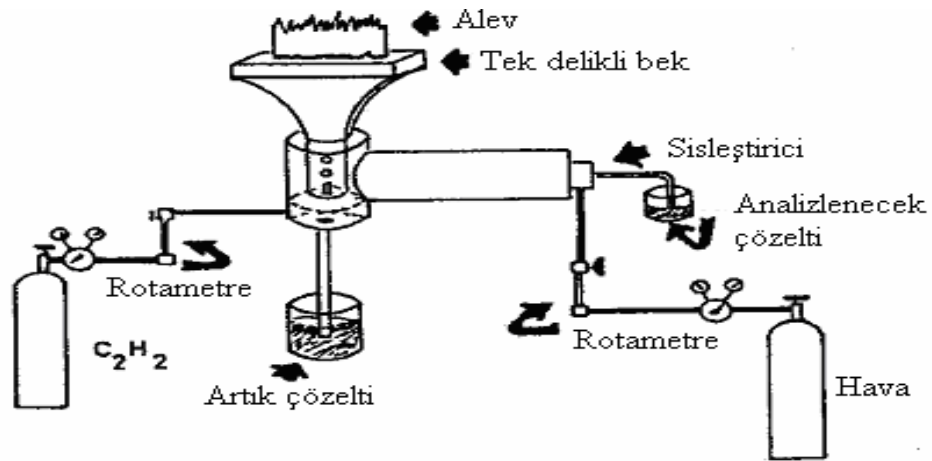
3.4.2.1. Alevli atomlaştırmacılar [22]

Alevli atomlaştırmacılar numune çözeltisi alevle havalı (pnömatik) bir sisleştirmacı yardımıyla püskürtülür (Şekil 3.4). Böylece zamanla değışmeyen bir sinyal elde edilir ve bu sinyalin yüksekliği çözeltinin derişimiyle orantılı olup çözelti emilip püskürtüldüğü sürece değışmez.

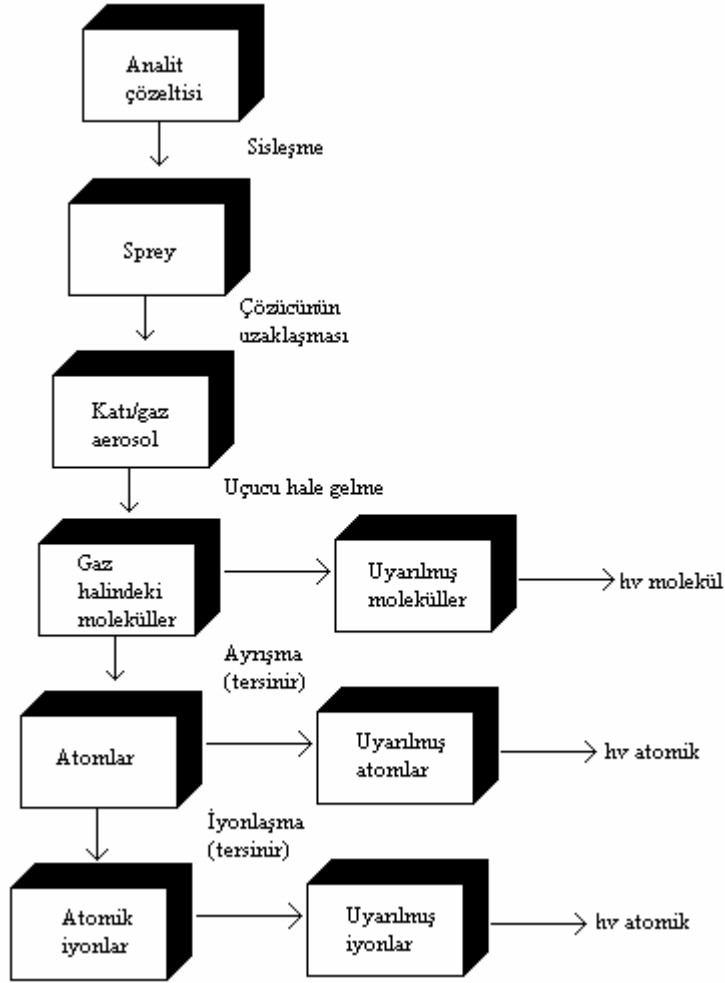
Numune çözeltisi alevle püskürtüldüğü zaman oluşan ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne

bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri) ısı etkisi ile değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken inorganikler buharlaşır ve oluşan gaz moleküller atomlarına ayrılırlar. Bir alevde tayin edilen elementin ve numunedeki diğer elementlerin atomlarından başka CO, CO₂, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, NO₂ gibi çeşitli yanma ürünleri de bulunmaktadır ve bunlar bazen aşırı miktarda olabilir. Ayrıca alevde çeşitli türler arasındaki denge tepkimeleri sonucunda yeni bileşikler oluşur. Eğer iki ayrı denge tepkimesi sonucu aynı ayrışma ürünü oluşuyorsa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini etkileyecektir. Ayrışmanın bu şekilde zayıflamasından başka analat atomlarının derişimi iyonlaşma ve/veya başka bir anyonla tepkimeye girmesi ile de etkilenebilir. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Şekil 3.5’de alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler şematik olarak gösterilmiştir.

Çözeltilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Alev tarafından sağlanan enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan orantılıdır. Alev sıcaklığındaki küçük değişiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yanıcı gaza oranını değiştirerek ayarlanabilir. İyi bir absorpsiyon ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği durumda yapılmalıdır. Bu nedenle alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının tutuşma ürünleriyle ya da numunedeki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alevin yükseltgen ya da indirgen karakteri oldukça önemlidir. Ayrıca AAS’de kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma verimi yüksek olmalıdır.



Şekil 3.4: Genel bir alev atomlaştırıcı



Şekil 3.5: Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler

Tablo 3.1’de AAS’de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 3.1: Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde kullanılan bazı alev türleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	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
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Azotprotoksit(N_2O)-asetilen(C_2H_2) alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen ısısal olarak daha kararlı elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir. Analatı en yüksek verimle atomlaştırabilmek için (analat atomları derişiminin yüksek olması için) alev türü seçiminde analatın kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri önemlidir. Bu nedenle alev türü, yakıcı ve yanıcı gaz oranları ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi çok önemlidir. Bu faktörler için uygun değerler aletin el kitabında verilmekle birlikte analizci tarafından her numune için optimize edilmelidir. Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir.

AAS'de kullanılan yakıcılar iki çeşittir:

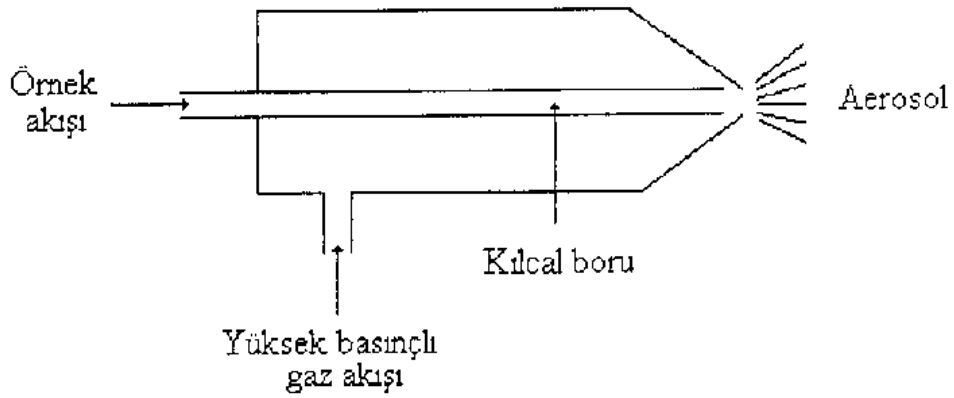
- 1) Ön-karıştırmaz (turbulent) yakıcılar
- 2) Ön-karıştırmalı (premix burner) yakıcılar

Ön-karıştırmaz yakıcılarda, numune çözeltisi, yükseltgeyici (yakıcı gaz) ve yakıt (yanıcı gaz) birbiriyle karışmadan ayrı ayrı aleve taşınırlar ve yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar (Şekil 3.6). Bu yakıcıların avantajı, alev gazları yakılmadan önce karıştırılmadığı için patlama olasılığı ortadan kalkar ve çabuk alev alan gazların güvenli bir şekilde kullanılmasını mümkün kılar. Dezavantajı ise, aleve büyük bir damla geldiği zaman tamamen buharlaşmayan katı taneciklere emisyon yaparak gürültüye (noise) sebep olmasıdır. Alevdeki gürültü, dedektör tarafından kaydedilen gürültü miktarını artırır. Bu da kararsız bir okumayla sonuçlanır. Numune damlacıklarının alevdeki alıkonma süresi içinde ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ayrıca bu yakıcılarda ışının alev içinde kat ettiği yol kısa olduğundan hassasiyet düşüktür. Bu sebeplerden dolayı bu tür yakıcılar AAS'de kullanılmaz.

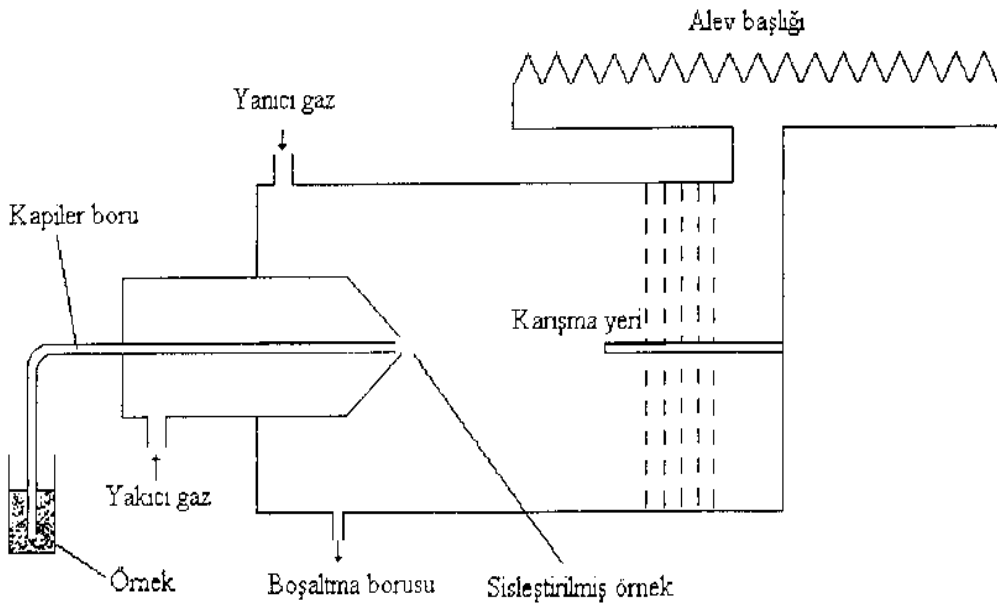
Ön-karıştırmalı yakıcılarda ise numune çözeltisi ve yakıcı gaz karışımı nebulizer adı verilen alev başlığı altındaki boşluğa emilir ve burada yanıcı gaz akımı ile karışarak küçük damlacıklar veya zerrecikler halinde sisleştirilir. Sisleştirilmiş numune ve gaz karışımı alev başına doğru taşınırken, akış yoluna yerleştirilmiş engellere çarpan büyük damlacıklar başlığın altında birikerek dışarı atılır ve aleve sadece çok küçük

numune damlacıkları ulaşır. Püskürtme hücresinin görevi alevde buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip aleve göndermektir. Örneğin yaklaşık %90'ı ön karıştırma odasında kaybolur. Engellerin bir diğer görevi ise damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile aleve ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır.

Ön-karıştırmaz yakıcılarda alev daha fazla numune girer. Ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ön-karıştırmalı yakıcılarda, daha düzgün yanan alev yüksek sinyal/gürültü oranı verdiği için nicel analizlerde tercih edilir. Bunların dezavantajı, yakıcı gaz ve yanıcı gaz ön karıştırma odasında yandığı zaman patlamalar oluşabilir.



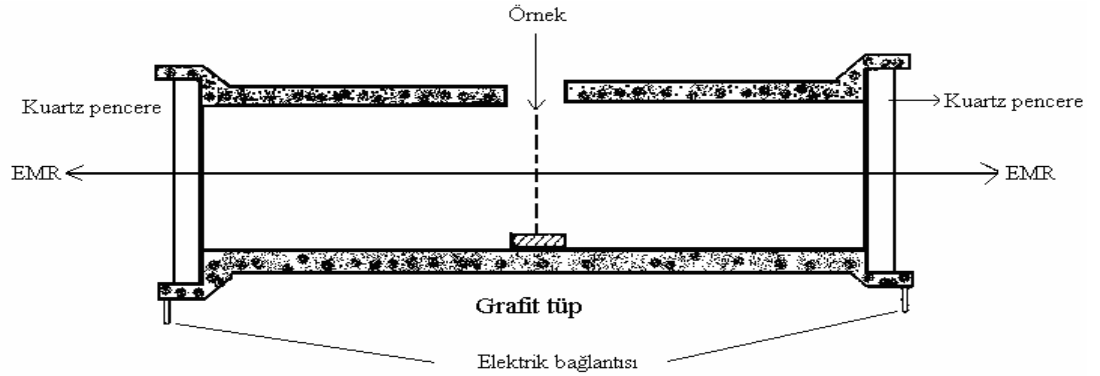
Şekil 3.6: Ön-karıştırmaz yakıcı



Şekil 3.7: Ön-karıştırmalı yakıcı

3.4.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar [9, 22–24]

Elektrotermal atomlaştırıcılar, gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüplerdir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, dirençle ısıtılan grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır. Şekil 3.8’de grafit tüplü bir fırının basit bir şeması görülmektedir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ışın tüpün içersinden geçer. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzyonunu önlemek için genellikle pirolitik grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır. Ayrıca fırın oksidasyona karşı Ar veya N₂ ile korunur.



Şekil 3.8: Grafit tüplü bir fırının basit şeması

Genellikle 10–50 µl arasındaki sıvı numune, numune verme oyuğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına) veya tüpün içindeki platforma verilir. Bu amaçla otomatik pipetler veya daha yaygın olarak otomatik örnekleyiciler (autosampler) kullanılmaktadır. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Elektrotermal atomlaştırıcılar alevle karşılaştığımızda, avantajlarını ve dezavantajlarını şöyle özetleyebiliriz:

Avantajları,

- 1) Duyarlılık 10^2 to 10^3 kez daha büyüktür. Çünkü hem sisleştiriciye gelen örneğin çoğu aleve ulaşmaz hem de analat atomları ve alev gazlarının tutuşma ürünleri arasındaki birleşme reaksiyonu nedeniyle atomlaşma verimi düşüktür.
- 2) Grafit tübe enjekte edilen numune miktarı 5–10 µL iken alevli atomlaşma için 1–2 mL numune gerekmektedir. Bu nedenle elektrotermal atomlaştırıcı kullanarak mikro analiz yapmak mümkündür.

- 3) Alevi söndüren viskoz sıvılar veya solventler elektrotermal analizde kullanılabilir.
- 4) Direk katı ve slurry analizleri mümkündür.

Dezavantajları,

- 1) Güç kaynağı ünitesi sebebiyle çok yer kaplayan bir alet
- 2) Sistem daha karmaşık ve bozulma riski daha yüksek
- 3) Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ETAAS) alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinden çok daha pahalıdır.
- 4) Çalıştırma masrafları çok daha fazladır.
- 5) Eğer temizleme gazı olarak azot kullanılırsa siyanür oluşma riski vardır. Ayrıca alev kullanılan durumlarda toksik yanma ürünleri oluşur.

3.4.3. Monokromatörler [11]

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır. AAS'nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır.

Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır.

Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni (hemen hemen daima şebeke) ve yardımcı optik bileşenlerden 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 küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir.

3.4.4. Dedektörler [11]

Dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığın elektrik sinyaline dönüştürürler. Bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir.

AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akımı artıran dinot adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşur. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeyle kaplanmıştır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağlıdır. Pratikte ölçülebilen dalga boyu 193,7 nm (As) ve en yüksek dalga boyu da 852,1 nm (Cs)'dir.

Bu dedektörde, katot yüzeyine çarpan ışın tarafından koparılan bir fotoelektron birinci dinoda doğru çekilir ve gerilim farkı ile orantılı bir kinetik enerjiyle dinot üzerine çarpar. Bunun sonucunda 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) anotlar (dinotlar) arası voltajla üstel olarak artar.

Ancak dinotlar arası gerilim artışı karanlık akımın ve fotoçoğaltıcı tüpün foton gürültüsünü de artıracaktır. Katot üzerine ışın düşmediği zaman yüksek gerilim altında fotoçoğaltıcı tüpten geçen akım "karanlık akım" olarak adlandırılır.

3.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz [9,22]

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde, kantitatif analiz için iki yöntem kullanılır.

3.5.1. Lineer kalibrasyon yöntemi

Analiz edilecek elementin saf bir bileşiğinden hazırlanmış, konsantrasyonları tam olarak bilinen bir dizi standart çözeltinin absorpsiyonları ölçülür. Konsantrasyon değerleri x ekseninde, absorpsiyon değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir.

Elde edilen bu grafiğe “kalibrasyon grafiği” denir. Nicel analiz, kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgede yapılır. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bu bölgeye “çalışma aralığı” denir. Kalibrasyon grafiği çizildikten sonra, aynı koşullar altında içindeki analat konsantrasyonunu bilinmeyen numune çözeltisinin absorbansı ölçülür. Daha sonra, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak numune çözeltisi içindeki analat miktarı belirlenir.

3.5.2. Standart ekleme yöntemi

Lineer kalibrasyon yöntemi ile yapılan analizlerde standartlar tayin elementinin tuzundan hazırlanmış olup içinde numunedeki matriks bileşenleri yer almaz. Dolayısıyla matriks varlığında analatın hassasiyetinin değişmesi halinde numunedeki ve standartlardaki analat absorbanslarının karşılaştırılması hatalı sonuçlara neden olur. Bu nedenle standartların numune ile aynı matrikste hazırlanması ve analatların aynı bileşimde olması istenir. Ancak bu her zaman mümkün ve pratik değildir. Genellikle örneğin bileşimi tam olarak bilinmez. Bilinse bile matriks ile aynı bileşimdeki standartları hazırlamak için kullanılacak ve analatı eser olarak dahi içermeyen çok saf reaktiflerin elde edilmesi mümkün olmaz veya bu çok masraflı olacaktır. Bu nedenle, tayin edilen elementin birlikte bulunduğu yabancı maddelerden gelen etkilerin niteliği bilinmediğinde analatın numune matriksindeki standardını hazırlamak için standart ekleme yöntemi uygulanır. Bu yöntemde, analiz çözeltisi uygun oranda seyreltikten sonra balonjojelere eşit hacimlerde alınır. Birinci kısım balonjojenin hacmine seyreltilip absorbansı ölçülür. Diğer kısımlara ise değişen miktarlarda (ya farklı konsantrasyonlarda eşit hacimde veya eşit konsantrasyonda farklı hacimlerde) standart analat çözeltisi ilave edilir ve balonjoje hacmine tamamlanarak absorbanslar ölçülür. İlave edilen standart konsantrasyonları x ekseninde, absorbans değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Çizilen grafikte elde edilen doğrunun, konsantrasyon eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı numune içindeki analat konsantrasyonunu verir. Bu yöntemin başarısı analatın numunede bulunan ve standart olarak ilave edilen formlarının aynı davranışı gösterip göstermediğine (yani hassasiyetlerinin farklı olup olmadığına) bağlıdır. Örneğin; numunedeki analat organik bileşiği halinde ancak standart olarak kullanılan analat inorganik bileşiği halinde ise ve bunların uçuculukları, kararlılıkları ve atomlaşma verimleri farklı ise sonuçlar hatalı olacaktır. Benzer farklı davranış aynı elementin farklı değerlikli türleri içinde geçerlidir.

3.6. Girişimler [9, 16]

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır.

3.6.1. Spektral girişimler ve düzeltilmeleri [11, 14, 25, 26]

Çalışılan dalga boyundaki ışının analit atomik absorpsiyon ölçümü sırasında gaz fazındaki diğer element atomları, ayrışmamış moleküller veya radikaller tarafından absorpsiyonu ve/veya katı partiküller tarafından saçılması sonucu oluşan girişimlere spektral girişimler adı verilir. AAS'de tavsiye edilen slit aralığı kullanılırsa atomik rezonans hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz. Ancak gaz fazındaki moleküller veya radikaller geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduklarından analit dalga boyunda da kaçınılmaz olarak absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar. Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu olaya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde alevli atomik spektrometresine oranla daha sık rastlanır. Grafit fırında yapılan analizlerde numunede bulunan yüksek konsantrasyondaki matriks bileşenlerinin atomlaşma basamağında tamamen ayrışmaması nedeniyle oluşan mikrokristaller veya soğuk uçlardaki numune kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen karbon tanecikleri de ışının saçılmasına neden olurlar. Bu iki etki (moleküler absorpsiyon+saçılma) genellikle zemin değeri veya zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır. Tayin elementi atomlarının net absorbansını elde etmek için absorplanan (veya saçılan) ışın miktarı ölçülerek toplam absorbanstan bu değer çıkarılmasıyla elde edilir.

Alevli AAS'de moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışının saçılması ile oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için en iyi ölçümün yapıldığı yüksek sıcaklıklı alev kullanılmalıdır. İyi dizayn edilmemiş ön-karıştırıcı yakıcılar ve hava/asetilen alevinde ışın yolundaki moleküller veya parçacıklar girişime neden olurken daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında moleküllerin sayısı oldukça azalır ve bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla birlikte bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir.

Grafit fırın tekniğinde ise matriks modifikasyonu ile spektral girişimler azaltılabilir. Tayin elementini daha kararlı yapmak veya matriks bileşenlerinin daha uçucu olmalarını sağlamak için örneğe yüksek konsantrasyonda bir reaktif ilave edilerek (matriks modifier) atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırım gerçekleştirilir. Spektral girişimleri azaltmanın diğer bir yolu da analiz elementini içermeyen fakat diğer matriksleri içeren ve numune ile aynı zemin absorpsiyonunu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir. Bu işlem pratikte çok kullanılmaz. Çünkü sentetik olarak blank numune hazırlanması her bir bileşenin yüksek saflıkta olması gerektiğinden oldukça zordur. Ayrıca numuneden numuneye bileşenlerin kompozisyonu farklılık gösterir.

Spektral girişimler aletsel olarak da düzeltilebilir. Gerçek aletsel zemin düzeltme yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

- 1) Çift hat yöntemi
- 2) Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi
- 3) Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi
- 4) Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

3.6.1.1. Çift hat yöntemi

Çift hat yönteminde, tayin elementinin rezonans hattında toplam absorpsiyon (atomik ve zemin absorpsiyonu) ölçülür. Daha sonra başka bir elementin (veya aynı elementin) oyuk katot lambası kullanılarak tayin elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda zemin absorpsiyonu ölçülür. Çift hat yönteminin otomatik ve hızlı bir şekilde uygulanması için iki kanallı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmalıdır. Birinci kanala yerleştirilen monokromatörde analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu seçilir, ikinci kanala yerleştirilen monokromatörde zemin sinyali düzeltilmesi için dalga boyu seçilir. Bu yöntemde karşılaşılan sorunlardan biri en uygun ve yakın dalga boyunu bulmaktır. Özellikle grafit fırında zemin sinyalinin sabit olmaması yöntemin başarısını engeller.

3.6.1.2. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi

Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında büyük miktarda

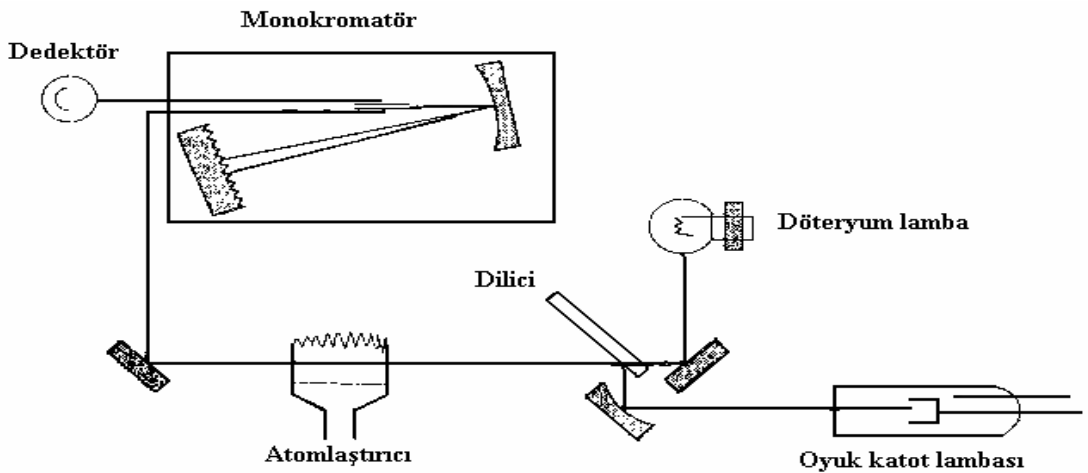
uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen ve yüksek akım nedeniyle genişlemiş emisyonun bandının merkezinin absorplanmasını (self-reversal) sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmamış türlerin emisyon bandı belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur.

Düzeltilmiş absorbansı ölçmek için lambanın birkaç milisaniye düşük akımda çalışması için program yapılır ve daha sonra yaklaşık 300 μ s yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorbansı yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir.

3.6.1.3. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi [25]

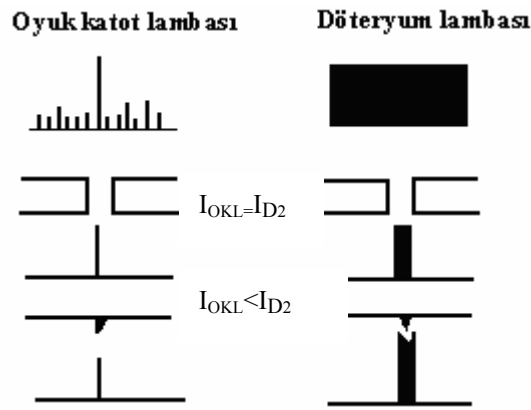
Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışın yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0,2–0,7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorbans değeri ölçülür.

Şekil 3.9'de sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi şematik olarak gösterilmiştir. Burada dilicinin görevi, oyuk katot lambasından ve sürekli ışın kaynağından gelen ışının atomlaştırıcıdan sıra ile geçmesini sağlamaktır.



Şekil 3.9: Sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi

Şekil 3.10'de döteryum lambası (D_2) kullanılarak zemin engellemelerinin düzeltilmesi gösterilmiştir. Slit genişliği belirli bir aralıkta tutularak sürekli ışın kaynağından gelen ışının numune atomları tarafından absorplanan kesrinin önemsiz bir miktarda olması sağlanır. Öte yandan oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenirken sürekli ışın kaynağının geniş emisyon bandı yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenir. Sürekli ışının absorpsansı (zemin absorpsiyonu) oyuk katot lambanın absorpsansından (zemin+atomik absorpsiyon) çıkarıldığında düzeltilmiş atomik absorpsans değerleri elde edilmiş olur.



Şekil 3.10: Döteryum lambası (D_2) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi

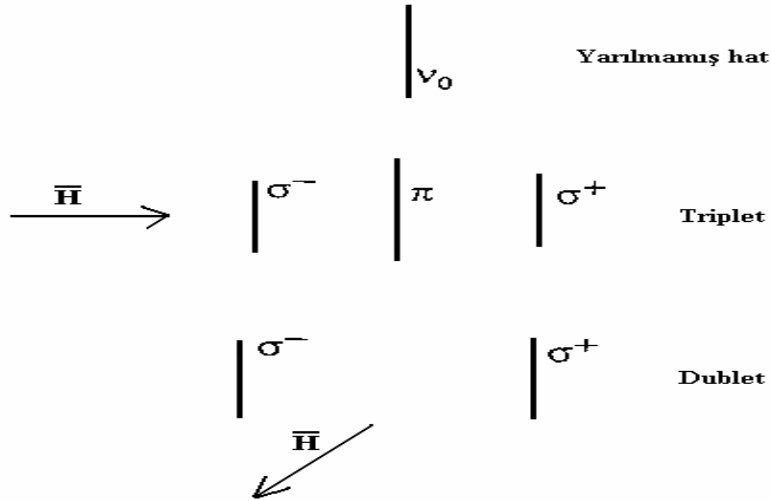
3.6.1.4. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

Bir atomik spektrum hattının kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine ayrılması olayına “Zeeman etkisi” denilir. Bileşenlerin sayısı elemente bağlı olarak değişmektedir. Zeeman etkisi, normal Zeeman etkisi ve anormal Zeeman etkisi olmak üzere iki grupta toplanır.

Normal Zeeman etkisinde atomun yayılan veya absorplanan hattı bir manyetik alan etkisiyle üç bileşene ayrılır (Şekil 3.11). Merkez bileşen, π , manyetik alana paralel polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen σ^+ ve σ^- merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyunda uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir. Kaymanın derecesi uygulanan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Bu üç bileşenin şiddetinin toplamı daima orijinal şiddete (etkilenmemiş hat) eşittir. Normal Zeeman etkiye göre spektral hatların üç bileşene ayrılması sadece singlet hatlı atomlarda ($s=0$ olan terimler) gerçekleşir. Singlet hatlar

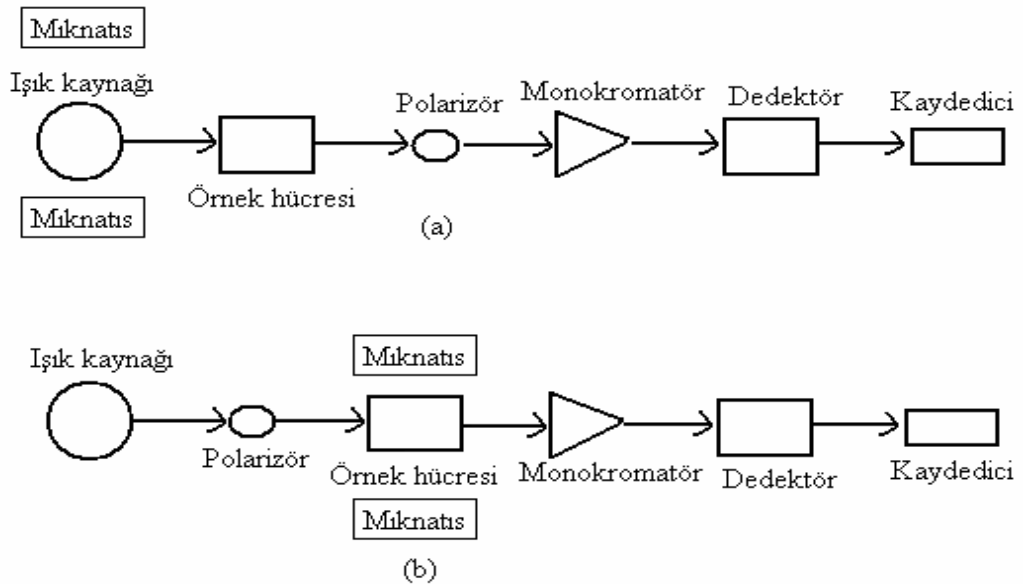
toprak alkali metallerin (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ve çinko grubu metallerin (Zn, Cd, Hg) esas rezonans hatlarıdır.

Anormal Zeeman etkisinde ise bileşen sayısı üçten fazladır yani π ve σ bileşenleri çok sayıda bileşene yarılr. σ bileşenlerinin dalgaboyundaki kaymaları, hem normal hem de anormal Zeeman etkisinde uygulanan manyetik alan ile orantılı olarak değişmektedir.



Şekil 3.11: Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması

Zeeman etkisinin ışın kaynağına veya atomlaştırıcıya uygulanışı Şekil 3.12'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.12: Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi

(a) Işın kaynağına manyetik alanın uygulanışı

(b) Atomlaştırıcıya manyetik alanın uygulanışı

Ticari olarak satılan ve Zeeman zemin düzeltme sistemlerinin kullanıldığı aletlerde manyetik alan atomlaştırıcıya uygulanır. Bu uygulamada manyetik alanın yönü itibarıyla iki farklı uygulama söz konusudur: Bunların birinde manyetik alan, ışın kaynağına dikey yönde elektrotermal atomlaştırıcı veya alev ile oluşturulmuş atomik buhara uygulanır. Atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri kaynaktan gelen rezonans ışığı absorplamayacak kadar kaydırılır. Uygun bir optik polarizörün kullanılması ile oyuk katot lambadan gelen ışın sırasıyla manyetik alana paralel veya dik düzlemde polarize olabilmektedir. Manyetik alana paralel polarize rezonans ışın absorpsiyon hatlarının π bileşeni tarafından absorplanır. Buna karşılık manyetik alana dikey polarize olmuş rezonans ışın atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri ile çalışmamaktadır ve σ bileşenlerinin absorpsiyonu söz konusu değildir. Absorpsiyon ortamdaki atomik olmayan türler tarafından ışının saçılması ve moleküler absorpsiyon rezonans ışın kaynağının her iki polarizasyonu için eşit olacaktır. Düzeltmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki polarizasyon için ayrı ayrı absorbanların ölçülüp birbirinden çıkarılması ile elde edilir.

Diğer bir yöntemde ise atomlaştırıcıya kesikli olarak manyetik alan uygulanır. Fırın içindeki analiz elementine ani bir manyetik alan uygulanacak olursa atomik ve zemin absorpsiyonu ölçmek için primer rezonans hattın kullanılmasıyla ideal zemin değeri gözlenir. Manyetik alan uygulanmadığı durumda ise atomik ve zemin absorpsiyonu birlikte ölçülmüş olur. Böylece atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri orijinal rezonans hattın kayma yapar ve polarizör ile π bileşenine engel olunur. Böylece sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. İki okuma değeri arasındaki fark atomik absorpsiyona eşittir. Atomlaştırıcıya uygulanan Zeeman düzeltme yönteminde hem moleküler hemde atomik absorpsiyon aynı dalga boyunda ölçülür. Bu nedenle atomik absorpsiyon hattında moleküler absorpsiyonun ani değişimi nedeniyle diğer düzeltme yöntemlerinde ortaya çıkan hatalar bu yöntemde gözlenmez.

3.6.2. Spektral olmayan girişimler [22, 25]

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometrisi numune ve referans absorbanlarının karıştırılması prensibine dayanan bir yöntem olduğundan numune içindeki analiz elementinin davranışının referansinkinden farklı olması girişime neden olur. Ancak oluşan bu girişimlerin nedeni tam olarak belli değildir.

Fiziksel girişimler olarak adlandırılan girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda oluşur ve aleve ulaşan numune miktarı, aerosol boyutu ve numune buharlaşması gibi parametreler bu girişimleri etkiler. Bu tür girişimler numune absorbansının referansa (standarda) göre hem daha büyük hem de daha küçük çıkmasına neden olabilirler. Grafit fırınlı atomlaştırma tekniğinde örneğin grafit tüpe sürekli püskürtülmesi işlemi olmadığından bu tür girişimlere hiç rastlanmaz. Sadece hidrür tekniğinde, büyük miktardaki örneğin ya da köpüğün arasından hidratin uzaklaşmasında gecikme olduğunda bu tür girişimler gözlenebilir. Aynı durum soğuk buhar tekniğinde, civanın serbest hale geçmesinde de geçerlidir. Ayrıca numunedeki çözücünün fiziksel özelliklerinin (viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi) mükemmel olmaması nedeniyle örneğin enjeksiyon sırasında ayarlanan değerden farklı hacimde çözelti aktarılması veya çözücünün standart için ayarlanan program kullanıldığında kuruyamaması veya sıçrayarak kuruması gibi nedenlerle girişimler gözlenebilir.

Çözücünün buharlaştırılması ve ön atomlaşma sırasında analiz elementinin yeni bir kimyasal bileşiğe dönüşmesi ve bu bileşiğin atomlaşma öncesi moleküler veya atomal halde fırından uzaklaşması sonucu oluşan girişimler yoğun faz girişimleri olarak adlandırılır. Grafit fırın tekniğinde gözlenen yoğun faz girişimleri özellikle matriks varlığında analiz elementinin daha düşük sıcaklıkta atomlaşması sonucu kayıpların oluşmasına neden olur. Alevde ise bu tür girişimler analiz elementinin buharlaşma hızındaki değişiklikler sonucu oluşur ve katı buharlaşma girişimleri olarak adlandırılır.

Gaz fazı girişimleri ise ya analiz elementinin matriksle buhar fazda daha zor ayrılan bir bileşiği halinde olması veya oluşan atomların gaz fazında matriks bileşenleri ile reaksiyona girmesidir. Grafit fırındaki taşıyıcı gaz ile ya da alev gazları ile analiz elementi atomlarının reaksiyonu bir girişime neden olmazken bu tip reaksiyonlarda bir matriks bileşeninin gaz faz girişimlerine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu ortaya çıkar. Bu durum sinyalin küçülmesine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda olduğundan atomlaşma sıcaklığı düşürülerek iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Fakat sıcaklık

düşürüldüğünde de birçok element atomlaşmadığından bu yol tam bir çözüm değildir.

Genel olarak spektral olmayan girişimler numune ve referans çözeltilerinin matriks ortamlarının mümkün olduğunca birbirine benzer hale getirilmesi ile yok edilir. Bunun sonucunda numune ile referans çözeltilerin her ikisinin de analiz elementi üzerine matriks etkisinin aynı derecede olması nedeniyle hiçbir girişim gözlenmeyecektir. Bununla birlikte pratikte bu ideal duruma nadiren rastlanır. Bunun için hem matriks bileşenlerinin hem de örneğin çözülmesi sonucu analatin hangi kimyasal bileşiği olarak bulunduğu tam olarak bilinmesi gerekir. Ayrıca referans çözelti hazırlanırken yüksek saflıkta reaktiflerin kullanılması gerekmektedir. Özellikle alev tekniğinde ana matriks bileşeninin benzemesi ve aynı çözücünün kullanılması yeterlidir. Hatta rutin analizler doğrudan basit referans çözeltilere karşı yapılabilmektedir. Örneğin kompozisyonu tam olarak bilinmiyorsa veya aynı matriks standartlar için hazırlanamıyorsa standart ekleme metodu tavsiye edilmektedir. Grafit fırın tekniğinde ligandların ve kimyasal bağların bir elementin termal davranışı ve uçuculuğu üzerine etkisi olduğu için ilave edilen element farklı bir kimyasal bir bileşiği olarak bulunuyorsa davranışı örneğin davranışından tamamen farklı olabilir, bu durumda girişim yok edilemeyecektir. Bu yöntemin sınırlamaları daha önce bölüm 3.5.2 de tartışılmıştır. İdeal olarak standart ekleme metodu alev tekniğinde gözlenen fiziksel girişimler gibi girişimleri yok etmekte kullanılır. Öte yandan iyonizasyon konsantrasyona bağlı olduğundan standart ekleme yöntemi bu girişim için çare değildir. İyonlaşma girişimlerini elimine etmek için standartlara ve örneğe kolayca elektron veren yani iyonlaşma enerjisi düşük bir element eklenerek ortamın elektron basıncı artırılır ve analatin iyonizasyon denge reaksiyonu bastırılarak daha az iyon oluşturması sağlanır. Diğer yöntem sıcaklığın düşürülmesidir ancak analiz içeren moleküllerin parçalanmasını engeller ve gazı fazı birleşme reaksiyon verimini artırır. Grafit fırın tekniğinde, gaz faz girişimlerinin ve buharlaşmanın yok edilmesi ya da azaltılması için matriks modifikasyonu çok sık kullanılır. Bu amaçla analiz elementinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için standartlara ve numune çözeltilisine bir reaktif ilave edilerek ya analiz edilecek elementi daha az buharlaşabilen bir şekle dönüştürülür ya da matriks bileşenlerini daha uçucu hale getirilir. Böylece daha yüksek ön atomlaşma sıcaklığı uygulanarak analiz elementi

henüz buharlaşmadan önce girişimlere neden olabilecek matriks bileşenlerinin ortamdaki ayrılması sağlanır.

4. ATOMİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomlaştırıcılar, numunelerdeki bileşenleri sadece atomlarına veya basit temel iyonlarına dönüştürmezler, aynı zamanda bu türlerin bir kısmını daha yüksek elektronik seviyelere uyarır. Bunun sonucu olarak kalitatif ve kantitatif elemental analizde yararlı olan ultraviyole ve görünür çizgi spektrumları oluşur. Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştirildiğinde alev, elektrik arkı ve kıvılcım kaynakları kullanılarak element atomlarının uyarılmasına dayanmaktaydı. Günümüzde bu yöntemler halen metalik elementlerin analizinde önemli uygulamalara sahiptir. Bununla beraber günümüzde atomik emisyon spektrometride plazma kaynakları (indüktif eşleşmiş plazma kaynağı, doğru akım plazma ve mikrodalga-eşleşmiş plazma kaynağı), en önemli ve en yaygın kullanılan kaynaklardır.

FAAS ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri (ETAAS) yöntemleri ile karşılaştırıldığında plazma, ark ve kıvılcım emisyon spektrometrisi AAS'ye göre bazı üstünlüklere sahiptir. Birincisi, yüksek sıcaklıklarda elementler arası girişimin daha düşük olmasıdır. İkincisi, belirli uyarma koşullarında, birçok element için iyi emisyon spektrumları elde edilmesi ve bunun sonucunda düzinelerce elementin spektrumu, aynı anda kaydedilebilmesidir. Bu özelliğin, çok küçük numunelerde, çok sayıda elementin analizinde özel bir önemi vardır. Alevli kaynaklar bu yönden daha yetersizdir, çünkü en uygun uyarma koşulları elementten elemente büyük ölçüde değişir. Bazı elementlerin uyarılması için yüksek sıcaklıklar bazıları için ise düşük sıcaklıklar gereklidir ve böylece en uygun çizgi şiddetinin oluştuğu alev bölgeleri elementten elemente değişir. Daha yüksek enerjili plazma kaynaklarının diğer bir üstünlüğü, refrakter bileşikler(bor, fosfor, tungsten, uranyum, zirkonyum ve niyobiyumun gibi) oluşturma eğiliminde olan elementlerin düşük derişimlerinin tayin edilebilmesidir. Ayrıca, plazma kaynakları ile klor, brom, iyot ve kükürt gibi ametallerin tayini de yapılabilir. Plazma, kıvılcım ve ark kaynaklarından alınan emisyon spektrumları çoğu zaman yüzlerce, hatta binlerce çizgiden oluşan karmaşık spektrumlardır. Bu spektrumlar kalitatif bilgi istenirken avantajlı olduğu halde, kantitatif analizlerde spektral girişim olasılığını arttırdığı için bu spektrumların

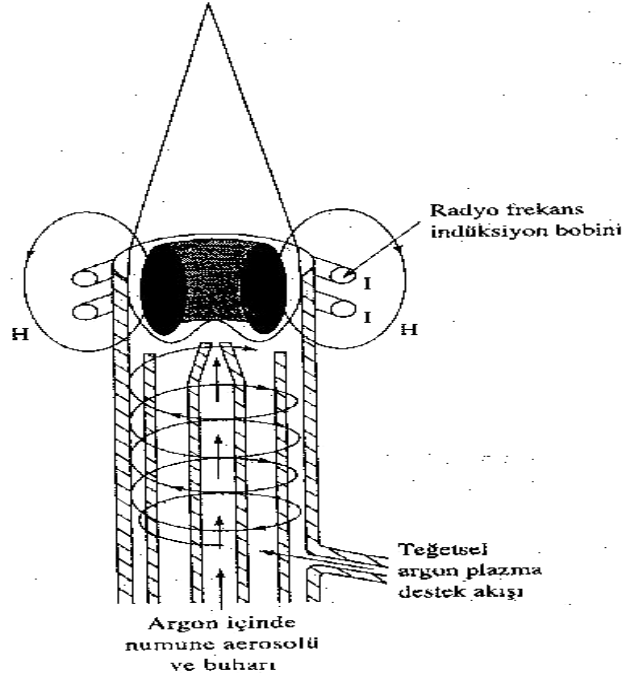
kullanılması güçleşir. Sonuç olarak plazma, ark ve kıvılcımlara dayanan emisyon spektroskopisi alevli veya elektrotermal kaynaklı atomik absorpsiyon yöntemlerinin gerektirdiğinden daha ayırma gücü yüksek ve daha pahalı optik cihazların kullanılmasını gerektirir. Ancak dedektör olarak kütle spektrometri (ICP-MS) kullanıldığında spektral girişimler yok edilmekte ve ayrıca çok düşük belirleme değerlerine (LOD) ulaşılabilmektedir. Kütle çakışmaları ise özel düzeneklerle yine ortadan kaldırılabilmektedir.

4.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı (ICP) [14]

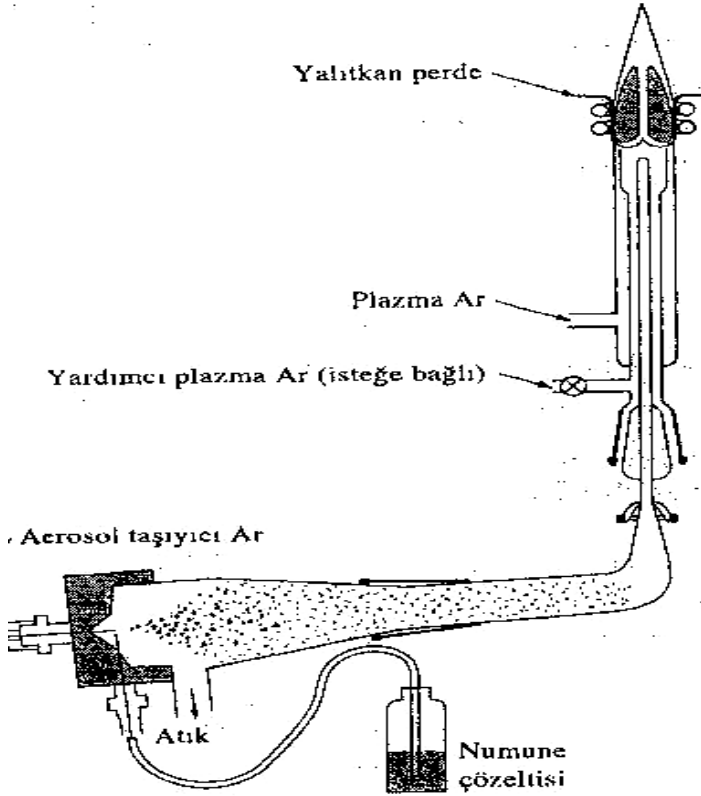
Tipik bir indüktif eşleşmiş plazma kaynağı, argon gaz akımının içinden geçtiği eş merkezli üç kuvars borudan yapılmıştır. Toplam argon tüketim hızı 5–20 L/dakika'dır. En geniş boru çapı genellikle yaklaşık 2,5 cm'dir. Bu borunun üst kısmını, yaklaşık 27 veya 41 MHz'de 0,5–2 kW güç oluşturabilen bir radyofrekans jeneratörü ile beslenen su soğutmalı, indüksiyon bobini sarar. Akan argonun iyonlaşması, bir Tesla bobininden bir kıvılcımla başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınımlarıyla etkileşir. Bu etkileşim, Şekil 4.1'de gösterilen kapalı, düzenli bir yol içinde bobin içindeki iyon ve elektronların akmasına neden olur; iyon ve elektronların bu harekete karşı direnci sonucunda, bir ohmik ısı oluşur. Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki kuvars silindirin termal izolasyonunu gerektirecek kadar yüksektir. Bu izolasyon borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır. Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün duvarlarını soğutur.

4.2. Numune Verme

En içteki kuvars borudan 0,3–1,5 L/dakika'lık argon akışıyla numuneler taşınır. Numuneler argon akışı içine pnömatik sisleştirme, ultrasonik sisleştirme, elektrotermal buharlaştırma, hidrür oluşturma gibi yöntemlerden herhangi biriyle verilir. Bir ICP yöntemindeki en büyük gürültü kaynağı numune verme basamağından kaynaklanır. Numune enjeksiyonu için en yaygın kullanılan düzenekler, Şekil 4.2'de gösterilene benzer sisleştiricilerdir. Burada numune bir argon akışıyla çapraz-akışlı sisleştirici içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar plazmaya taşınır. Aerosoller, ultrasonik bir sisleştirici vasıtasıyla sıvılardan da oluşturulmaktadır.



Şekil 4.1: Tipik indüktif eşleşmiş plazma



Şekil 4. 2: Analitin atomlaşması ve iyonlaşması

Numune atomları, zamanla gözlenen noktaya ulaşır ve atomlar burada 4000–8000 K sıcaklık aralığında yaklaşık 2 milisaniye kalırlar. Bu zaman ve sıcaklıklar, alev yöntemlerinde kullanılan(asetilen/nitröz oksit) en sıcak alevlerde görülenden yaklaşık 2–3 kat daha büyüktür. Bunun sonucunda daha iyi bir atomlaşma olur ve çok daha az kimyasal girişim sorunu ile karşılaşılır. İyonlaşma girişimi etkileri ise ya çok küçük veya hiç yoktur, çünkü argonun iyonlaşmasından gelen elektron derişimi, numune bileşenlerinin iyonlaşması sonucu oluşan elektron konsantrasyonuna göre çok büyüktür.

4.3. Plazmanın Görünüşü ve Spektrumlar

Tipik bir plazma, bir aleve benzer bir kuyruğu bulunan çok yoğun, parlak beyaz ve geçirgen olmayan bir merkeze sahiptir. Bu merkez, argonun atomik spektrumunu bastıran bir sürekli spektrum oluşturur. Sürekli ışın kaynağının argon ve diğer iyonların elektronlarla tekrar birleşmesi sonucu ortaya çıktığı açıktır. Sürekli ışımının solduğu merkezin üzerindeki 10–30 mm’lik bölgede, plazma optik olarak geçirendir. Spektral gözlemler genel olarak, indüksiyon bobininin üzerinde 15–20 mm’lik bir yükseklikte yapılır. Burada zemin ışması dikkate değer ölçüde argon çizgilerini içermez ve analiz için çok uygun değildir. Plazmanın bu bölgesinde duyarlı analit çizgilerinin birçoğu Ca^+ , Ca^{2+} , Cd^+ , Cr^{2+} ve Mn^{2+} gibi iyonlarından ileri gelir.

4.4. Plazma Kaynaklı Spektrometreler

Emisyon spektroskopide cihazlar iki temel tiptedir: Ardışık (Sequential) ve eşzamanlı(simultane) çokkanallı. Ardışık cihazlar, çoğu zaman bir elementin çizgisinden başka bir element çizgisine, uygun, yeterli sinyal/gürültü (S/N) oranı elde edilmesi için yeterince kısa sürede (birkaç saniyede) geçecek şekilde programlanabilir. Buna karşılık çok kanallı cihazlar, çok sayıda elementin (bazen 50 veya 60 kadar) emisyon çizgi şiddetlerini aynı anda veya hemen hemen aynı anda ölçecek şekilde tasarlanmıştır. Birkaç elementin tayininde, ardışık cihazlarda uyarma süresi, diğer ikisine göre önemli ölçüde daha büyüktür. Bu yüzden bu cihazlar daha basit olduğu halde, daha çok zaman ve daha çok numune gerektirir.

4.5. ICP Kaynaklarının Uygulamaları

ICP hem kalitatif hem de kantitatif elementel analizde yarar sağlayan karakteristik emisyon çizgileri yönünden zengindir.

Prensip olarak, bütün metalik elementler ICP yöntemi ile tayin edilebilir. Bor, fosfor, azot, kükürt ve karbon tayini için bir vakum spektrometre gereklidir, çünkü bu elementlerin emisyon çizgileri, atmosfer bileşenlerinin absorpsiyon yaptığı, 180 nm'nin altındaki dalga boylarına kadar uzanır. Alkali metaller için yararı, iki güçlükten dolayı sınırlıdır: (1) birçok elementin tayini için kullanılabilen ortak çalışma şartları alkaliler için uygun değildir ve (2) Li, K, Rb ve Cs'nin en iyi birçok çizgisi, tayin sorunlarının olduğu yakın infrared dalga boylarında bulunur. Bu tip sorunlar yüzünden ICP emisyon spektroskopi genel olarak yaklaşık 60 elementin tayiniyle sınırlıdır. ICP kaynaklarıyla elde edilen gözlenebilme sınırları, diğer atomik spektral işlemlerden elde edilenlerden daha iyidir. Birçok elementin 10 ppb düzeyinde veya daha az düzeyde tayini yapılabilmektedir.

ICP için kalibrasyon eğrisi, analit derişiminin fonksiyonu olarak, transduserin potansiyel veya akım çıkışının grafiğe alınmasıyla elde edilir. Derişim aralıkları, büyük olduğu zaman, Log-log grafikleri kullanılır. Geniş derişim aralığı kullanıldığında doğrusallıktan sapma görülür. Doğrusallıktan sapmanın ana sebebi, çıkış sinyalinin ortamdaki uyarılmamış atomlar tarafından yapılan self-absorpsiyon ile azalmasıdır. Self-absorpsiyon, sadece yüksek analit derişiminde ortaya çıkar ve kalibrasyon eğrisinin yatay eksene doğru bükülmesine sebep olur. Doğrusallıktan sapmalar hatalı zemin düzeltmelerden ve dedektör sistemlerin doğrusal olmayan cevaplarından ileri gelir.

ICP de karşılaşılan kimyasal girişimler ve matriks etkileri diğer atomlaştırıcılara göre önemli derecede düşüktür. Bununla beraber, düşük analit derişimlerinde elektronlarla argon iyonlarının yeniden birleşmesinden kaynaklanan zemin emisyonu büyüktür. Tek kanallı cihazlar için, bu düzeltme pikin her iki yanında yapılan ölçümlerden elde edilir. Birçok kanallı cihazlar, benzer düzeltmeye izin veren optik elemanlarla donatılmıştır. Çoğu elementin ICP spektrumu çok zengin çizgiler içerdiğinden, çizgi örtüşmelerinden kaynaklanan spektral girişim olasılığı çoktur.

5. AKIŞA ENJEKSİYON(FLOW-INJECTION) ANALİZİ

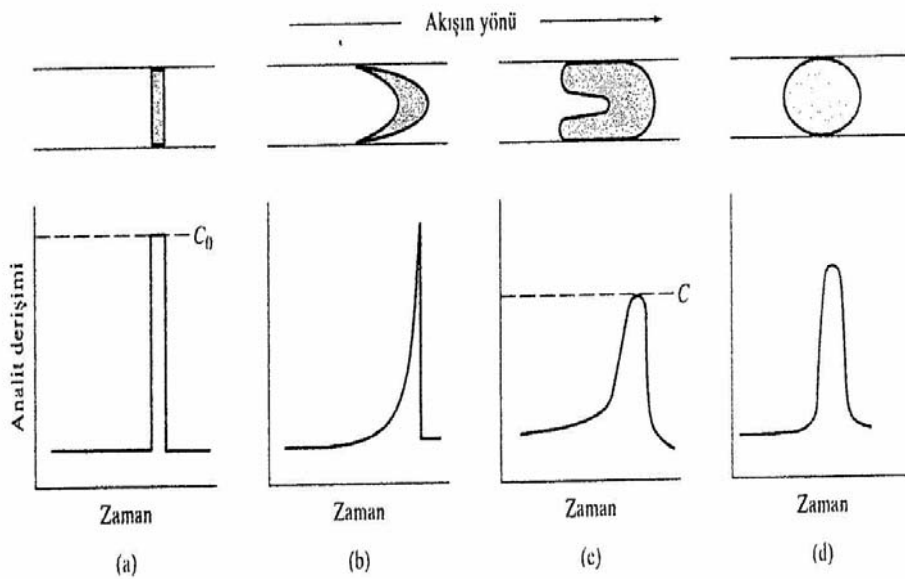
Akışa Enjeksiyon Analizi (AEA) günümüzde kantitatif kimyasal analizde yaygın uygulama alanı olan basit, hızlı, ve çok yönlü bir tekniktir. AEA isimlendirmesi ilk olarak Ruzicka and Hansen tarafından 1975 yılında önerilmiştir. AEA devamlı hareket eden uygun bir sıvı akışına başka bir sıvının enjeksiyonu temelli bir yöntem olarak tanımlanmıştır. Enjekte edilen numune bir bölge oluşturmakta, daha sonra bu bölge bir dedektöre doğru hareket ettirilmektedir. Dedektör, numune malzeme akış hücresinden geçerken sürekli değişmekte olan absorbansı, elektrot potansiyelini ve diğer fiziksel parametreleri ölçmektedir. AEA'yı diğer akış analiz yöntemlerinden ayırmakta kullanılan baskın özelliği, sıvı numunelerin tekrarlanabilir manipülasyonu ve dengede olmayan koşullarda analitik bilginin elde edilmesidir. Esas olarak AEA'nın başarısı klasik analitik kimyanın dayandığı denge konumundan uzaklaşmasıyla ilişkilendirilmiştir. Bilgisayarların ve yüksek doğruluklu şırınga pompaları ve vanalarının gelişimiyle devamlı sistemlerden devamlı olmayan ters-akış sistemlerine geçiş gerçekleşmiştir [27].

5.1. Akış Enjeksiyon Analizinin Prensipleri

AEA'nın dayandığı üç temel özellik, numune enjeksiyonu, enjekte edilen numune bölgenin kontrollü dağılımı ve enjekte edilen bölgenin enjeksiyon noktasından dedektöre kadarki hareketinin zamanıdır ve bunun tekrarlanabilir olmasıdır. Dağılımın kontrolü bu sistemin en önemli boyutudur. Dağılımı etkileyen en önemli deneysel parametreler, numune hacmi, taşıyıcının akış oranı, taşıyıcı kanalın konfigürasyonu ve geometrik boyutları, karışmayan iki fazlı sistemlerdeki akış segmentlerinin durumudur [27].

Numune alma musluğu yardımıyla enjeksiyon işlemi yapılır yapılmaz, akış enjeksiyon cihazındaki numune bölgesi Şekil 5.1a'da görülen dikdörtgen derişim profiline sahip olur. Numunenin boru içindeki hareketi sırasında band genişlemesi veya dağılma olayı meydana gelir. Sonuçta oluşan bölgenin şekli iki olay tarafından belirlenir. Bunlardan birincisi, konveksiyon olayıdır ve borunun merkezindeki akışın

boru çeperindeki akışa göre daha hızlı olduğu laminar akışta bu olay artar; böylece Şekil 5.1b'de görüldüğü gibi, önden bakıldığında parabol şeklinde ve yandan bakıldığında çarpık şekilli bir bölge meydana gelir. Temelde iki türlü difüzyon meydana gelebilir. Bunlar; radyal veya akış yönüne dik doğrultudaki difüzyon ve akış yönüne paralel difüzyondur. Bunlardan ikincisi dar borularda önemsizken, radyal difüzyon bu şartlarda daima önemlidir. Gerçekte, düşük akış hızlarında bu durum dağılma olayının ana kaynağı olabilir. Bu gibi şartlar mevcut olduğunda, Şekil 5.1d'de görüldüğü gibi, simetrik dağılma elde edilir. Akış enjeksiyon analizleri genellikle, konveksiyon ve radyal difüzyonun meydana geldiği her iki dağılma şartlarında gerçekleştirilir; bunun sonucunda Şekil 5.1c'de görülene benzer pikler elde edilir. Burada çeperlerden merkeze doğru oluşan radyal dağılmanın, çeperlerindeki analitin temizlenmesi açısından önemli bir görevi vardır ve böylece numuneler arasındaki karşılıklı kirlenme olayı ortadan kalkmış olur[14].



Şekil 5.1: Dedektörde analitin derişim profiline konveksiyon ve difüzyonun etkisi. (a) dağılma yok (b) konveksiyonla dağılma (c) konveksiyon ve radyal difüzyonla dağılma ve (d) difüzyonla dağılma.

5.1.1. Dağılma

Dağılma(D) aşağıdaki bağıntı yardımıyla tanımlanır;

$$D = c_0 / c \quad (5.1)$$

Burada, c_0 enjekte edilen numunenin analit derişimi ve c dedektördeki analite ait pik derişimidir. Dağılma, bilinen c_0 derişiminde bir boya çözeltilisinin enjekte edilmesi ve daha sonra bu çözeltilinin akış hücreci içindeki absorbansının ölçülmesi ile kolaylıkla ölçülebilir. Kalibrasyondan sonra, Beer yasasından c hesaplanır.

Dağılma, birbiriyile ilişkili ve kontrol edilebilen üç değişken tarafından etkilenir. Bunlar, numune hacmi, boru uzunluğu ve pompalama hızıdır. Numune hacminin dağılma üzerindeki etkisi incelenirken diğer iki değişken sabit tutulduğunda, büyük numune hacimlerinde dağılmanın bire eşit olduğu görölmektedir. Bu şartlarda, numune ve taşıyıcı fazın karışması hissedilir ölçüde meydana gelmez ve bu yüzden numunede seyrelme olmaz. Ancak, akış enjeksiyon analizlerinin pek çoğunda numunenin taşıyıcı veya enjekte edilen reaktiflerle etkileşmesi söz konusudur. Burada, birden daha büyük dağılma değerleri gereklidir. Örneğin, numune ve taşıyıcı 1:1 oranlarında karıştırılacaksa iki dağılmanın olması gereklidir. Dağılmanın iki veya daha büyük olduğu durumlarda enjeksiyon hacminin oldukça yüksek tekrarlanabilirlikte olması gereğini ortaya koymaktadır. İyi bir kesinlik elde edilecekse, aynı zamanda diğer şartlar da iyi bir şekilde kontrol altında tutulmalıdır.

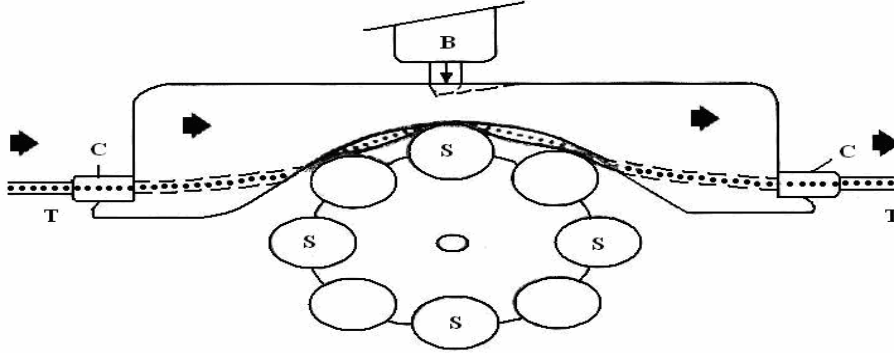
Akış enjeksiyon analizlerinin uygulamalarıyla ilgili literatüre bakıldığında, sınırlı dağılma, orta dağılma ve büyük dağılma terimleri ile sıklıkla karşılaşılır. Bu terimler sırasıyla, dağılma değerleri olarak 1–3, 3–10 ve 10'dan büyük değerlere karşılık gelmektedir. Her üç dağılma tipine de dayanan yöntem geliştirilmiştir. Sınırlı dağılma akış enjeksiyon teknikleri, FAAS, ve ICP gibi dedektör sistemlerinin kullanıldığı yüksek-besleme hızlı uygulamalarda karşılaşılmaktadır. Normalde bu gibi dedektörler kullanıldığında, numuneden alınan kısımlar doğrudan alev veya plazmaya püskürtölmekte ve kararlı-hal sinyali ölçölmektedir. Tersine, akış enjeksiyon işlemleri ile zemin çizgisi elde etmek amacıyla, tanık reaktif sistemden dedektöre sürekli olarak pompalanmakta, daha sonra numune periyodik olarak enjekte edilmekte ve sonucunda tayin edilecek maddeye ait sinyal kaydedilmektedir[14].

5.2. Cihaz

Akış-enjeksiyonda kullanılan sistemler temel olarak üç önemli kısımdan meydana gelir. Bunlar örneklemenin yapıldığı enjeksiyon valfleri, itme kuvvetinin oluşturulduğu peristaltik pompa ve bağlantı tüplerinden oluşur [27].

5.2.1. Peristaltik pompalar

Peristaltik pompalar çok yönlü itme kuvveti sağlayan aletlerdir. Şüphesiz çok sıklıkla sadece akış-enjeksiyon analizinde değil diğer sürekli-akış analiz sistemlerinde de kullanılmaktadır. Şekil 5.2’de tipik peristaltik pompa çeşitli bileşenleriyle beraber gösterilmiştir. Böyle pompaların çok yönlü kullanılmalarının en önemli nedeni paralel pompa tüpleri sayesinde çok kanallı özellik sunmaları yatmaktadır. Bunların dezavantajları yüksek titreşimlerinin olması, uzun sürede akış-oranının kararsızlığı, pompa tüpleriyle ilgili olarak 300 saatlik çalışma süresine sahip olmaları, çoğu organik çözücüye ve kuvvetli asitlere olan dirençleridir. Lakin bütün bu olumsuzluklara rağmen pompalar düzenli kullanıldıklarında kabul edilebilir bir performans ortaya koyabilirler.



Şekil 5.2: Peristaltik Pompa, B:sıkıştırma noktası, C: tüp uçları, S: silindir, T: tüp

İtme kuvveti sağlayan bir alet akış-enjeksiyon analizinin kalbi olarak görüldüğünden onun doğru kullanımı bütün sistemin performansı açısından birinci derecede önceliğe sahiptir. Ama maalesef çok sık olarak peristaltik pompanın düzenli kullanımına önem verilmemektedir. Genel olarak peristaltik pompayı kullanırken şunlara dikkat edilmelidir;

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

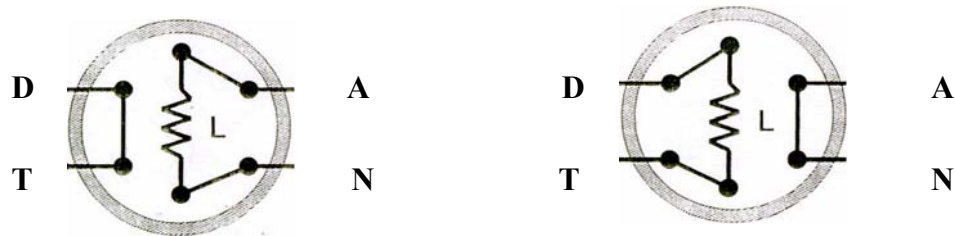
- d) Ticari pompa tüplerinde renk kodlarına dikkat edilmelidir.
- e) Bazı çözeltiler için uygun pompa tüpü çeşitleri kullanılmalıdır. PVC (Tygon) tüpler bazı organik çözeltiler için yeterli olmayabilir. Bunun için Solvaflex, Verdoprene, Marprene, Viton gibi geniş çözücü aralığındaki tüpler tercih edilmelidir [27].

5.2.2. Enjeksiyon valfi

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

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

Akış-enjeksiyon analizinde genellikle 6 ve 8 kanallı döner valfler kullanılır. 6 kanallı döner valflerin dizaynı Şekil 5.3’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.3: 6 kanallı döner valf. D: dedektör, T: tüp, L:yükleme, A:atık, N: numune girişi

Burada döndürücünün üstünde 6 uç vardır. Bunlar numune girişinin olduğu çıkış, atık çıkışı, dedektöre giden kısım, taşıyıcı kısım ve numunenin iki uç arasında

taşıdığı kısımdır. Enjeksiyon valfını kullanarak istenilen kısım aktif hale getirilerek işlem yapılır. Akış-enjeksiyon atomik absorpsiyon spektrometresinde valfler basit amaçlar için kullanılabilir fakat on-line ayırma ve zenginleştirme gibi çok amaçlı işlemler için yeterli olmayabilir [27].

5.2.3. Taşıyıcı boru ve bağlantılar

Akış-enjeksiyon analiz sisteminde taşıyıcı borular değişik bileşenler arasındaki bağlantıyı sağladığından dolayı temel bir görevi vardır. Genellikle akış-enjeksiyonda çözelti, akışkanın plastik borular içinde silindirlerle sıkıştırıldığı bir peristaltik pompayla sistem boyunca taşınır. Piyasada bugün çok çeşitli boyutlarda boru çeşitleri vardır. PTFE tüpleri 0,35-1,0 mm iç çapa sahip olup, inert ve yarı saydam özelliklerinden dolayı sık kullanılırlar. Tüp duvarlarının sağlam olabilmeleri için 0,5 mm'den daha ince olmamalıdır. Çoğu analiz için 0,5-0,7 mm çapa sahip tüpler tavsiye edilir. Bu boyutlar boru içinde oluşabilecek iç direnci en aza indirmek için yeterlidir. 1 mm'den daha büyük tüpler yüksek seyrelme faktörleri veya gaz geçen sistemlerde kullanılırlar. Tüp boyutları sistemin kusursuz çalışması ve numunenin dağılımının gerçekleşmesi için diğer bileşenlerle uygun olmalıdır.

5.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi İçin Akışa Enjeksiyon Analiz Tekniği

FAAS gibi analitik tekniklerin duyarlılığı ve seçiciliğine rağmen, eser metallerin belirlenmesinden önce sulu numunelerdeki matriks girişimleri veya düşük metal konsantrasyonlarından dolayı ön-zenginleştirmeye büyük ihtiyaç duyulmaktadır. Duyarlılığı ve seçiciliği arttırmak için kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, çöktürme ve birlikte çöktürme gibi tayin öncesi kesikli (off-line) zenginleştirme işlemleri-zaman alıcı ve emek yoğun, yüksek numune hacimleri gerektiren, kirlenme ve analit kaybı olasılığının yüksek olduğu yöntemlerdir.

Yakın geçmişte akışa enjeksiyon tekniği ile tutunma sıkça kullanılmaya başlanmış ve en aktif çalışma alanlarından birisi haline gelmiştir [27]. FAAS ile eşleşmiş çevrimiçi katı faz ekstraksiyon ön-zenginleştirme ve ayırma, değişik ortamlardaki eser elementlerin tayininde oldukça iyi sonuçlar vermiştir [28]. Adsorban malzemelerin doğası ve özellikleri, metallerin verimli bir şekilde alıkonmasını sağlayan en önemli faktörlerdir [29]. Bir adsorban malzemedeki aranan ana özellikler hızlı ve nicel

adsorpsiyon/elusyon, rejenerasyon kabiliyeti, yüksek kapasite, ulaşılabilirlik, kimyasal ve mekanik dayanıklılıktır.

Farklı tip numunelerdeki ağır metallerin tayininde, kolon ön-zenginleştirmesi için çeşitli dolgu malzemeleri kullanılmaktadır. İyon değiştirici reğineler, Chelex-100 ve reğine 122 [30], modifiye silika jel [31], sentetik zeolit [32], Amberlit XAD-2 [33] bunlardan birkaçıdır.

6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1 Kullanılan Cihazlar

Atık lastiklerin bakır, kurşun ve kadmiyum adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi ile ilgili deneyler Leeman Lab Inc. Direct Reading Echelle ICP-OES ile yapılmıştır. ICP-OES çalışma koşulları Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1: ICP-OES için çalışma koşulları

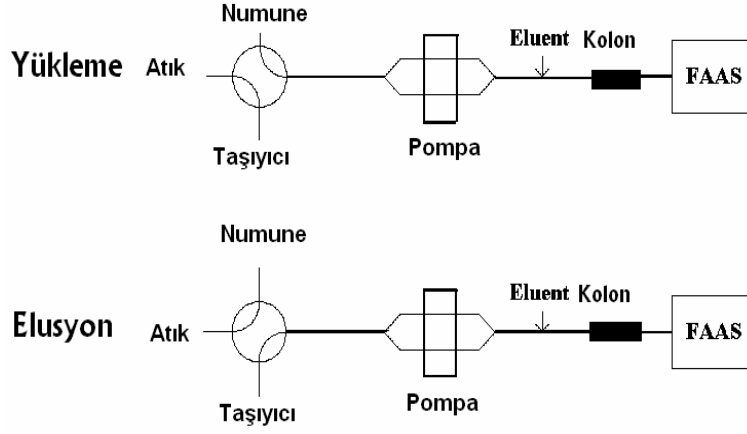
Parametreler	
Radyo frekans üretim gücü	1,3 kW
Sisleştirici	45 PSI
Soğutucu akış hızı	15 L/dk
Auxiliary akış hızı	0,2 L/dk
Pompa hızı	1,2 mL/dk
Cu için dalga boyu	324,754 nm
Pb için dalga boyu	220,353 nm
Cd için dalga boyu	226,502 nm

Zenginleştirme ve ayırma ile ilgili optimizasyonlar ve analizler çalkalama ve özellikle akışa enjeksiyon (flow –injection) sistemi kullanılarak D₂ (döteryum) zemin düzelticili Analytik Jena Model EA 6 Vario alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılmıştır. AAS cihazı ile ilgili çalışma koşulları Tablo 6.2’de verilmiştir. Deneysel verilerin değerlendirilmesi için absorbans (pik yükseklikleri) değerlerinden yararlanılmıştır.

Tablo 6.2: FAAS için çalışma koşulları

Parametreler	
Işık kaynağı	Bakır oyuk katot lambası
Lamba akımı	5 mA
Slit aralığı	0,5 nm
Dalga boyu	324,8 nm
Alev türü	Hava-asetilen

Yukarıda bahsedilen alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin sisleştiricisine bağlanan akışa enjeksiyon sisteminin şematik gösterimi şekil 6.1’de; sistemin resmi de şekil 6.2’de gösterilmektedir.



şekil 6.1: Akışa enjeksiyon sisteminin şematik gösterimi



şekil 6.2: Deneylerde kullanılan akışa enjeksiyon sistemi

Şekil 6.1’da görüldüğü gibi sistemde; iki-pozisyonlu valf (musluk), Ismatec peristaltik pompa ve altılı döner enjeksiyon valfi ve hepsini birbirine bağlayan Tygon tüpler kullanılmıştır. Bağlantıyı sağlayan PTFE tüplerinin çapı 0,8 mm’dir. Peristaltik pompa için siyah-beyaz (0,76 mm çapında) Tygon tüp kullanılmıştır.

Çalkalama adsorpsiyon deneylerinde Lab-line Shak-R-Bath marka sıcaklık kontrollü çalkalayıcı kullanılmıştır.

pH ölçümleri WTW marka PH 315i model pH-metre ile yapılmıştır.

6.2 Kullanılan kimyasal malzeme ve reaktifler

30 mesh boyutunda çelik içermeyen öğütülmüş lastik granülleri REMA Rubber Recycling and Manufacturing Corp.(Porto Riko, USA) tarafından sağlanmıştır.

Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır. Bakır, kurşun ve kadmiyum tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg L⁻¹ stok çözeltiden (Merck) destile-deiyonize su ile günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Hidroklorik asit (%37 HCl, Merck), nitrik asit (%65 HNO₃, Merck), aseton (Merck) ve amonyum pirolidin ditiyokarbomat (APDC) (Fluka) kullanılan diğer kimyasallardır. Atık su sertifikalı referans maddesi (CWW-TM) High Purity Standards (USA) firmasından temin edilmiştir. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında Eppendorf otomatik pipetler kullanılmıştır. pH ayarlamaları 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ve 0,1 mol L⁻¹ NaOH ile yapılmıştır.

6.3 Deneylerin Yapılışı

6.3.1 Atık lastiğin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesinde uygulanan metot

Önce hazır olarak temin edilen ve temizleme işleminden geçirilmiş 30 mesh boyutunda çelik içermeyen öğütülmüş atık lastik parçaları destile-deiyonize su ile ön yıkamadan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bu numunelerden alınan 1’er gramlık kısımlar tartılarak erlenlere konulmuş ve üzerlerine çalışılan pH’larda hazırlanan 100 mL’lik destile-deiyonize su ilave edilmiştir. Karışım 0–72 saat sürelerinde sıcaklık kontrollü su banyolu karıştırıcı ile çalkalanmış ve belirli zaman aralıklarında alınan numuneler süzülüp asitlendirildikten sonra ICP-OES ile tayinleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar atık lastik parçalarından çözeltiliye analit geçişinin olmadığını göstermiştir. Çalkalama ile adsorpsiyon deneyleri için istenilen pH

değerlerinde 1–50 mg L⁻¹'lik bakır, kurşun ve kadmiyum standart çözeltilerinin 100 mL'si içerisinde hassas olarak 1 g öğütülmüş lastik parçaları bulunan erlenlere aktarılmış; erlenlerin ağzı parafin ile kapatılarak, çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Değişik zaman aralıklarında numuneler alınmış, 44 numaralı Whatman filtre kâğıdından süzölmüş, asitlendirilmiş ve ICP-OES tekniği kullanılarak bakır, kurşun ve kadmiyum konsantrasyonları tayin edilmiştir.

6.3.2. Bakırın alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin öncesi ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanan metot

Çalışmada atık lastik parçaları üzerinde adsorplanan bakır miktarının tayini için 'çalkalama (Batch)' ve 'Akışa enjeksiyon' metotları kullanıldı.

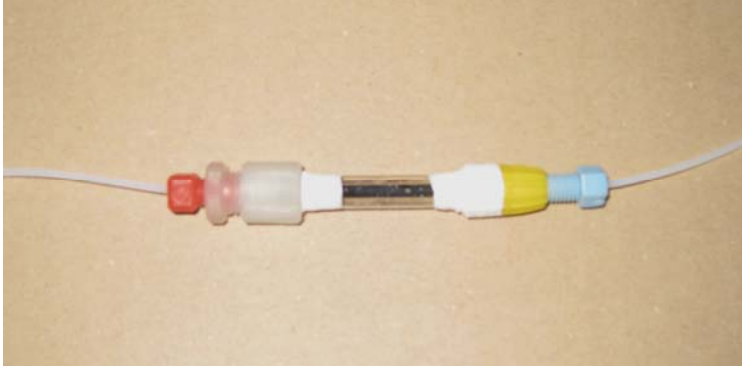
Çalkalama metodunda, 10 mL 1 mg L⁻¹ Cu içeren değişik pH'lardaki referans çözeltiler 0,1 g atık lastik ile ortalama 40 dakika çalkalandı. Bu süre sonunda polimer ve çözelti ayrılarak, çözeltide adsorplanmayan bakır konsantrasyonları alevli AAS ile ölçüldü. Adsorplanan bakır değişik konsantrasyonlardaki asitlerle ve asetonla elue edildi.

Optimum çalkalama süresinin tayini için pH 6'da, oda sıcaklığında 5 dakika ile 40 dakika arasında referans bakır çözeltileri atık lastik ile çalkalanarak, çalkalama süresinin bakırın adsorpsiyonuna etkisi incelendi. Bakır adsorpsiyonu için gerekli minimum çalkalama süresi bulundu.

Akış enjeksiyon metodunda, katı faz ekstraksiyon kolonunu hazırlamak için 2 mm çapında ve 5 cm uzunluğunda cam tüp kullanılmıştır. Kolon dolgu maddesi olarak 30 mesh boyutundaki atık lastik parçaları kullanılmıştır. Öncelikle atık lastik parçaları 3 M HNO₃ ile daha sonra destile-deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanıp temizlenen lastik parçaları %0,1'lik APDC(amonyum pirolidin ditiyokarbomat) ile muamele (impregnate) edilmişlerdir. Daha sonra atık lastik parçalarından 68,6 mg tartılıp, iki ucuna cam yünü tıkamak suretiyle kolon içerisine doldurulmuştur (Şekil 6.3). Kolon doldurulduktan sonra dolu kısmın uzunluğu 3 cm'dir. Doldurma işleminden önce polimer etanol ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Kolon altı-dönerli enjeksiyon valfi ve spektrometre arasına yerleştirilmiştir.

Ön-zenginleştirme basamağında enjeksiyon valfi yükleme pozisyonuna 'load position' getirilerek örneğin veya standardın kolondan geçmesi sağlanmıştır. Elusyon basamağında ise enjeksiyon valfi enjeksiyon pozisyonuna 'injection position'

getirilmiş ve kolondan geçen eluent direk olarak spektrometrenin sisleştiricisine gönderilmiştir. Elde edilen geçiş sinyalleri pik yüksekliği olarak kaydedilmiştir. Bütün şartlarda her numune için  ölçüm yapılmıştır.



şekil 6.3: Katı faz ekstraksiyon kolonu

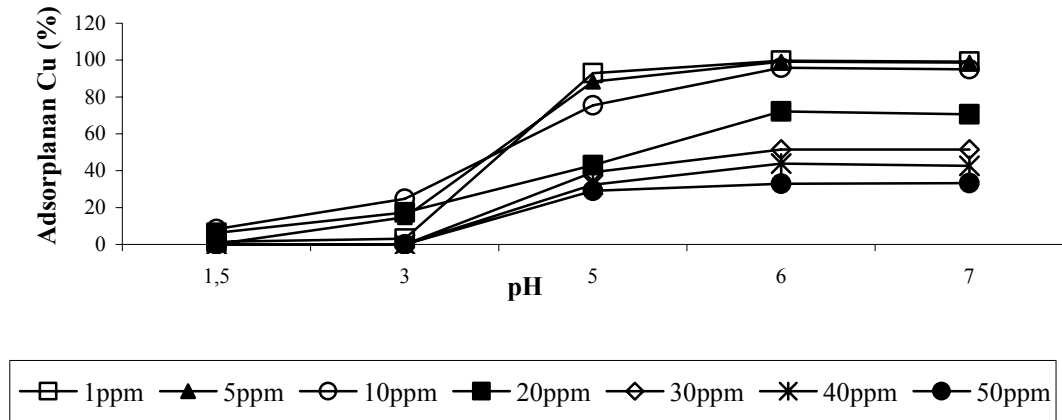
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Atık Lastiğin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesine Ait Sonuçlar

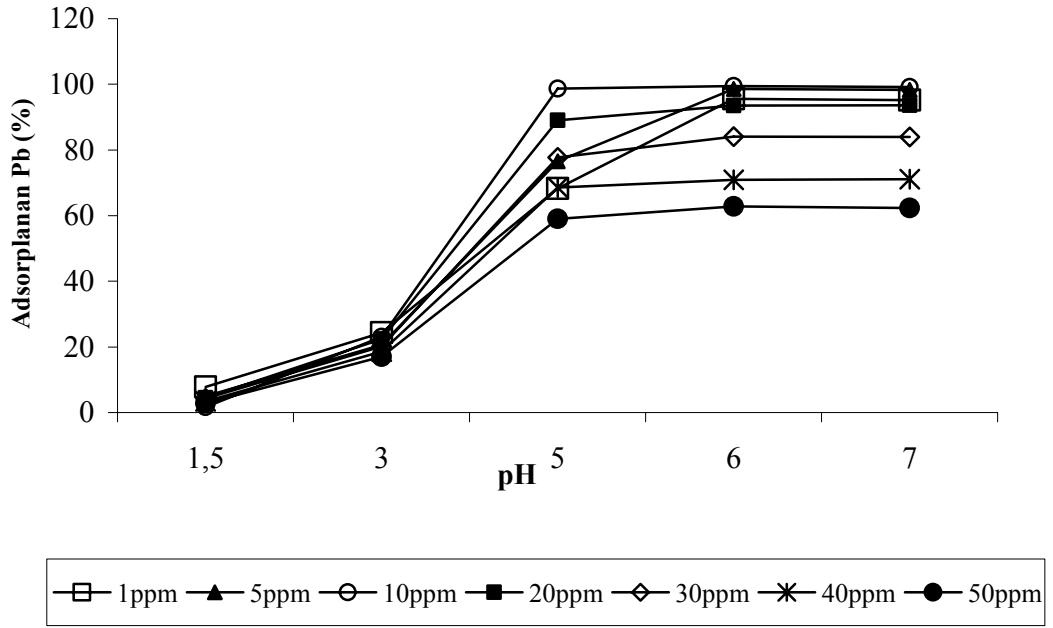
7.1.1. Başlangıç pH'sının etkisi

Farklı bakır, kurşun ve kadmiyum konsantrasyonlarında atık lastik parçaları tarafından maksimum adsorpsiyon için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla farklı çözelti pH değerlerinde deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'de gösterilmektedir. Bütün başlangıç konsantrasyonları için, pH değeri 1,5 den 6'ya artarken analit adsorpsiyonu (özellikle pH 3 den sonra hızla) artmış; buna karşılık pH 6–7 arasında çok az değişmiştir. Bunu sonucunda tüm deneyler pH 6'da yapılmıştır.

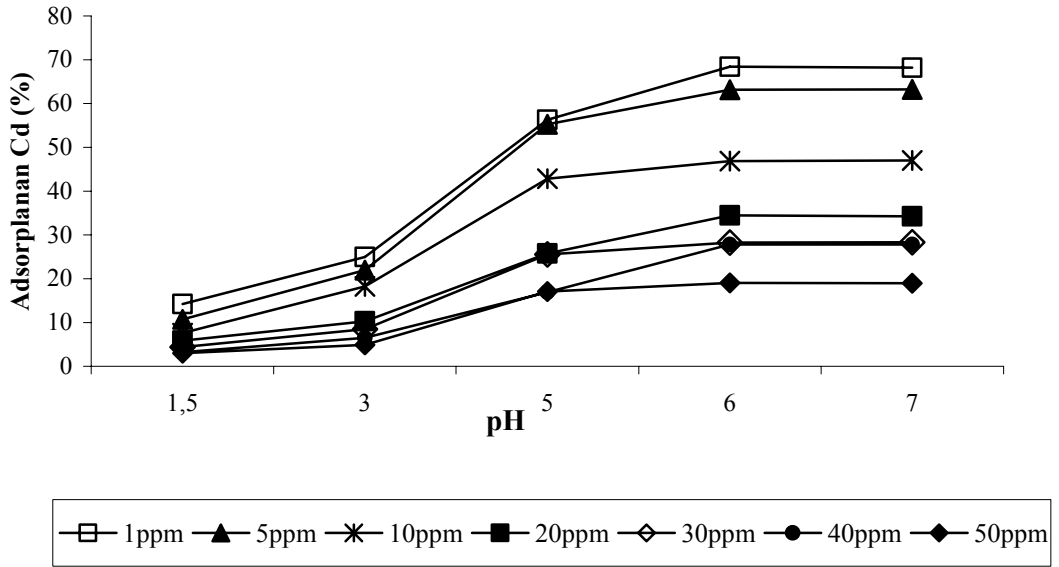
Benzer bir eğilim lastik parçalarının Cu iyonlarını adsorpsiyonunu araştıran Al-Asheh ve Banat tarafından da gözlenmiştir [34]. Bu sonucu, pH değerlerindeki değişimin bir sonucu olarak gerçekleşen lastik yüzeyindeki yük değişimine bağlamışlardır. Düşük pH değerlerinde, pozitif yüklü lastik yüzeyleri ve kationlar arasında elektrostatik itme oluşurken yüksek pH değerlerinde lastik yüzeyindeki hidrojen iyonları yerine metal iyonları geçmekte ve bu da adsorpsiyon oranını arttırmaktadır.



Şekil 7.1: Farklı Cu(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından bakırın adsorpsiyonuna pH'ın etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; denge süresi = 72 saat



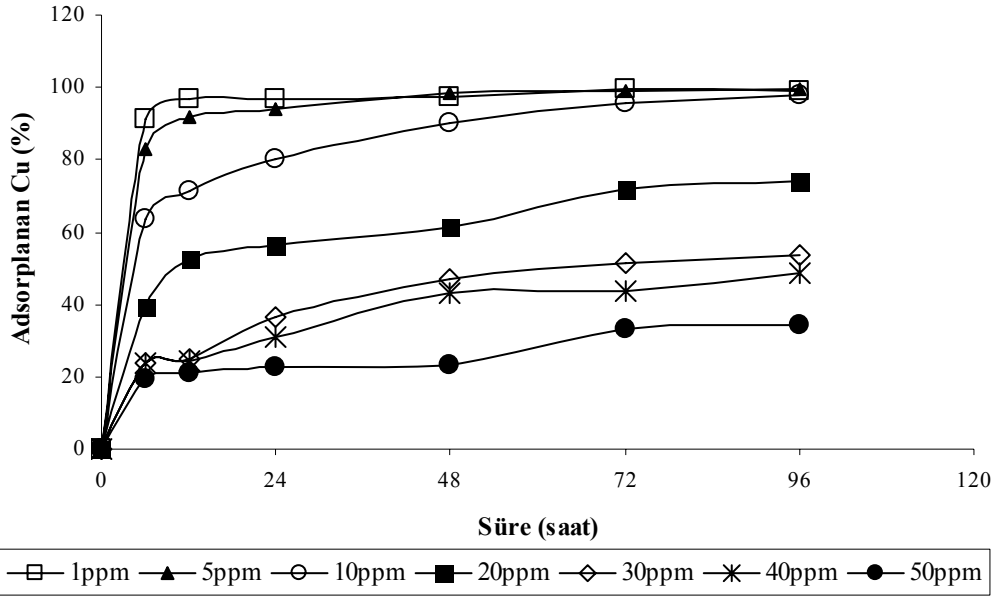
Şekil 7.2: Farklı Pb(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından kurşun adsorpsiyonuna pH'nın etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; denge süresi = 72 saat



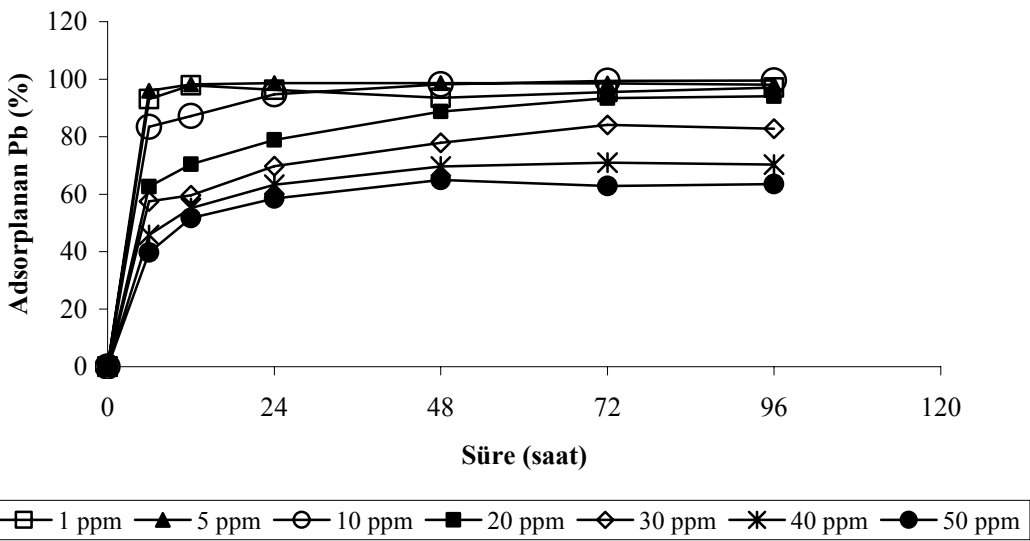
Şekil 7.3: Farklı Cd(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından kadmiyum adsorpsiyonuna pH'nın etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; denge süresi = 72 saat

7.1.2. Temas süresinin etkisi

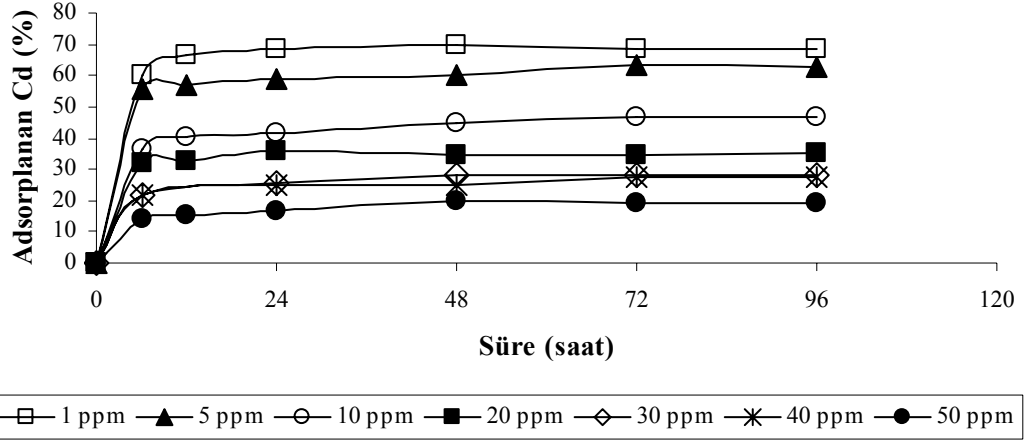
Şekil 7.4, Şekil 7.5 ve Şekil 7.6 atık lastik parçaları tarafından farklı iyon konsantrasyonlarında bakır, kurşun ve kadmiyumun uzaklaştırılmasında temas süresinin etkisini göstermektedir. Bütün başlangıç konsantrasyonları için bakır, kurşun ve kadmiyumun uzaklaştırılması başlangıçta hızla artmakta ancak daha sonra artış hızı yavaşlayarak 72 saatte dengeye ulaşmaktadır.



Şekil 7.4: Farklı Cu(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından bakırın adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; pH 6



Şekil 7.5: Farklı Pb(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından kurşunun adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; pH 6



Şekil 7.6: Farklı Cd(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından kadmiyumun adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. Atık lastik miktarı = 1g/100 mL; pH 6

Genel olarak Şekil 7.4, Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'dakine benzer eğriler metal iyonlarının adsorban yüzeyinde tek bir tabaka oluşturduğunu ve bu nedenle adsorpsiyonun öncelikle lastik yüzeylerinde gerçekleştiğini düşündürmektedir. Şekil 7.4, Şekil 7.5 ve Şekil 7.6 ayrıca başlangıç metal iyon konsantrasyonu artarken katı faz üzerindeki metal iyon adsorpsiyonunun da mutlak olarak arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar bu çalışmadaki başlangıç konsantrasyonlarından farklı konsantrasyon değerleri kullanan Al-Asheh ve Banat'ın sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir [34].

7.1.3. Başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi

Tüm başlangıç konsantrasyon değerlerinde Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin atık lastik parçaları tarafından adsorpsiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. 1 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda katı materyal üzerinde adsorbe edilen miktar bakır için 0,0951 mg g⁻¹ (çözelti bazında %99,8) iken, 50 mg L⁻¹ konsantrasyonunda bu değer 1,5152 mg g⁻¹ (%33.0)'ye yükselmiştir. Aynı şekilde kurşun için 1 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda 0,0955 mg g⁻¹ (%95,6) iken, 50 mg L⁻¹ konsantrasyonunda bu değer 3,1605 mg g⁻¹ (%62,9); kadmiyum için 0,0588 mg g⁻¹ (%68,4) iken 0,8458 mg g⁻¹ (%19) 'ye yükselmiştir. Yüksek başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyona elverişli alanlar daha az olmakta ve bunun sonucunda adsorpsiyon yüzdesi başlangıç konsantrasyonuna bağlı kalmaktadır. Sabit bir adsorban miktarı için varolan toplam adsorpsiyon alanları kısıtlı kalmakta, hemen hemen aynı miktar adsorbe edilmekte, başlangıç konsantrasyonunda artış olmasına rağmen adsorpsiyon yüzdesi düşmektedir.

7.1.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, katı sorbentin birim ağırlığı tarafından adsorplanan miktarı ile çözültide kalan madde miktarı arasındaki denge ilişkisini göstermektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin, metal iyonlarının farklı malzemeler tarafından tek komponent adsorpsiyonunu tanımlamak için uygun oldukları gösterilmiştir [35, 36]. Bundan dolayı lastik parçalarının adsorpsiyon kapasitesini araştırmak için bu denge modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. İzoterm denklemlerinin uygulanabilirliği R^2 korelasyon katsayılarına bakılarak değerlendirilmiştir.

7.1.5. Langmuir modeli

En sık kullanılan denklemlerden birisi olan Langmuir denklemi genellikle aşağıdaki gibi ifade edilir.

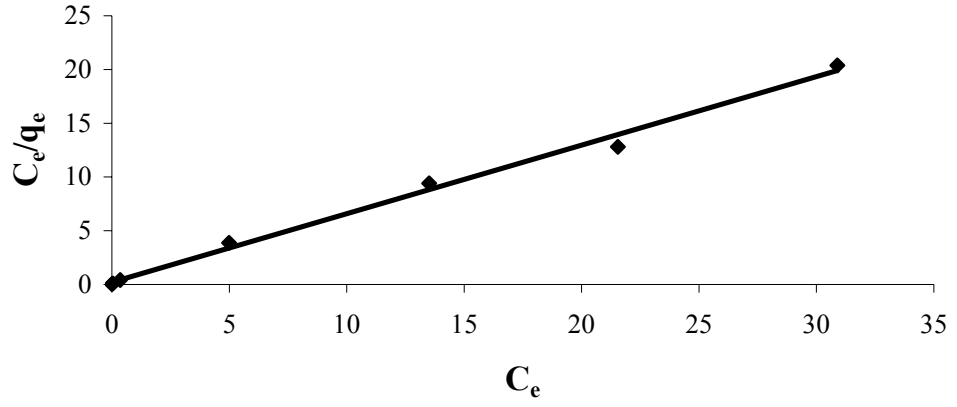
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (7.1)$$

Burada C_e çözültide kalan metal iyonunun denge konsantrasyonu (mg L^{-1}), q_e ise denge durumunda adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen metal iyon miktarıdır (mg g^{-1}). Q_o ve b Langmuir sabitleridir. Langmuir denklemi maksimum adsorpsiyon Q_o (mg g^{-1}) ve adsorpsiyonun enerji parametresi olan b (L mg^{-1})'nin hesaplanmasında kullanılabilir. $C_e/q_e - C_e$ grafiğindeki eğim ve kayım değerlerinden b ve Q_o değerleri saptanabilir. Langmuir izoterm sabitlerinin hesaplanan değerleri Tablo 7.1'de verilmektedir.

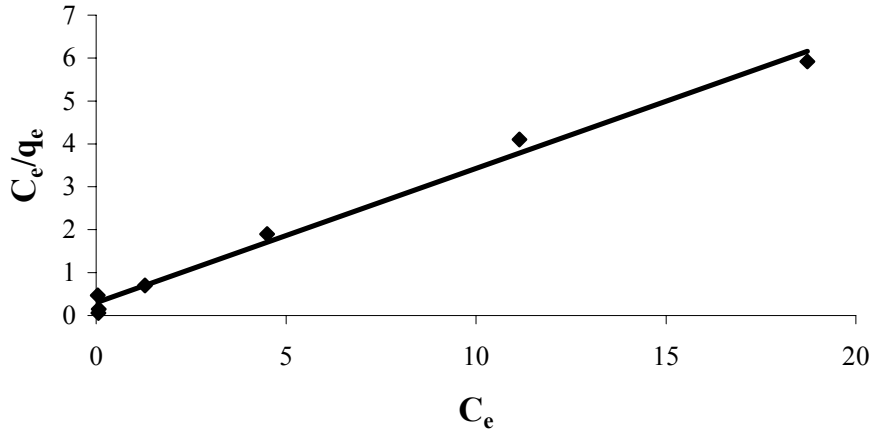
Tablo 7.1: İzoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları

	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	Q_o (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2	k_F	$1/n$	R^2
Cu(II)	1,5684	2,8916	0,9941	0,7684	0,2707	0,9195
Pb(II)	3,1949	1,0507	0,9899	1,1754	0,4043	0,7105
Cd(II)	1,0134	0,1965	0,9694	0,1575	0,5465	0,9503

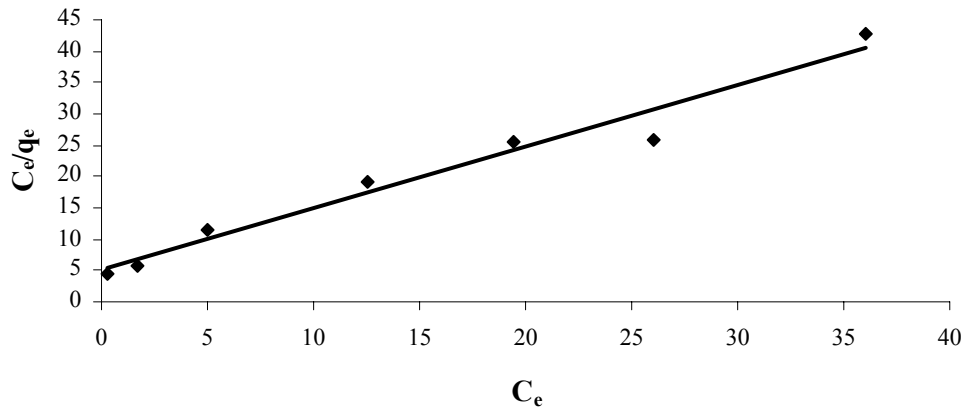
Şekil 7.7, Şekil 7.8 ve Şekil 7.9'de görülen doğrular Langmuir adsorpsiyon izotermelerinin uygulanabilirliğini göstermekte ve adsorbanın dış yüzeyindeki bakır ve kurşunun tek tabakalı oluşumuna işaret etmektedir. Doğrusal olan bu şekiller, çalışılan adsorban için Langmuir modelinin uygulanabilirliğini de göstermektedir.



Şekil 7.7: Bakır için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.8: Kurşun için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.9: Kadmiyum için Langmuir adsorpsiyon izotermi

Hesaplanan b değeri, bir adsorpsiyon sisteminin Langmuir izoterm modeline uygun olup olmadığını belirleyen boyutsuz ayırma faktörü (dimensionless separation factor) R_L 'nin hesaplanmasında kullanılmıştır. R_L aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (7.2)$$

Burada C_o Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1}) ve b ise Langmuir adsorpsiyon denge sabitleridir (mL mg^{-1}). Tablo 7.2 hesaplanan sonuçları vermektedir. Tüm durumlarda R_L değerleri 0 ile 1 arasındadır, bu da Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin atık lastik parçalarınca adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygunluğunu göstermektedir.

Tablo 7.2: Langmuir denkleminde hesaplanan R_L değerleri

Başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})	Bakır için R_L değerleri	Kurşun için R_L değerleri	Kadmiyum için R_L değerleri
1	0,2570	0,4876	0,8358
5	0,0647	0,1599	0,5044
10	0,0334	0,0869	0,3373
20	0,0170	0,0454	0,2028
30	0,0114	0,0307	0,1450
40	0,0086	0,0232	0,1129
50	0,0069	0,0187	0,0924

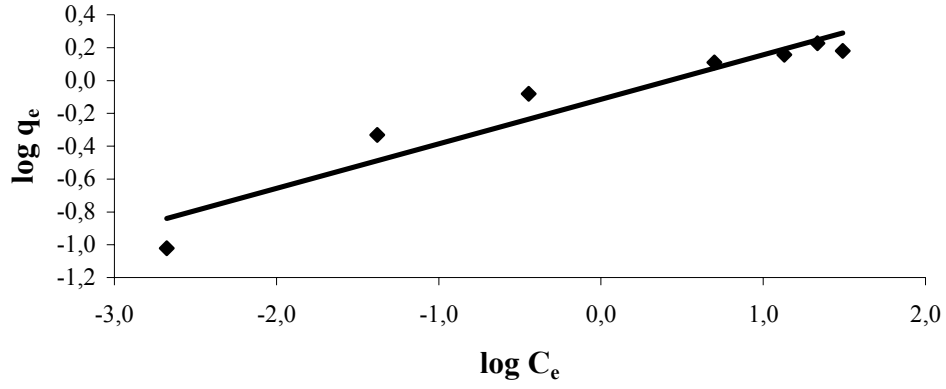
7.1.6. Freundlich modeli

Freundlich izoterm denklemini düşük konsantrasyonlar için uygun olup doğrusal formu aşağıdaki gibidir:

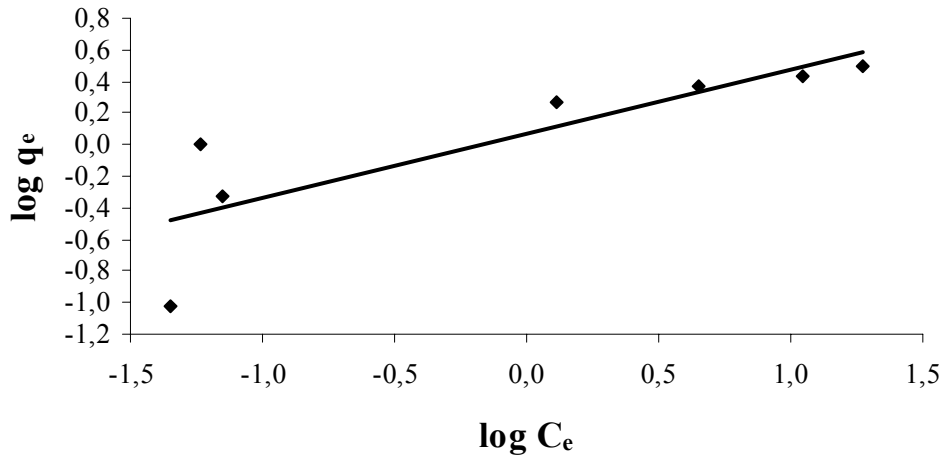
$$\log q_e = \log k_F + (1/n) \log C_e \quad (7.3)$$

burada C_e ve q_e daha önce bahsedilen anlamlarına sahiptir; k_F ve $1/n$ ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren sabitlerdir. $1/n$ 'nin 1'in altındaki değerleri Langmuir-tipi izoterm uygunluğunu göstermektedir [37]. Şekil 7.10, Şekil 7.11 ve Şekil 7.12'de gösterilen $\log q_e - \log C_e$ grafiklerinin eğim ve kayım değerlerinden k_F ve $1/n$ değerleri hesaplanır. Birden küçük olan $1/n$ değerleri

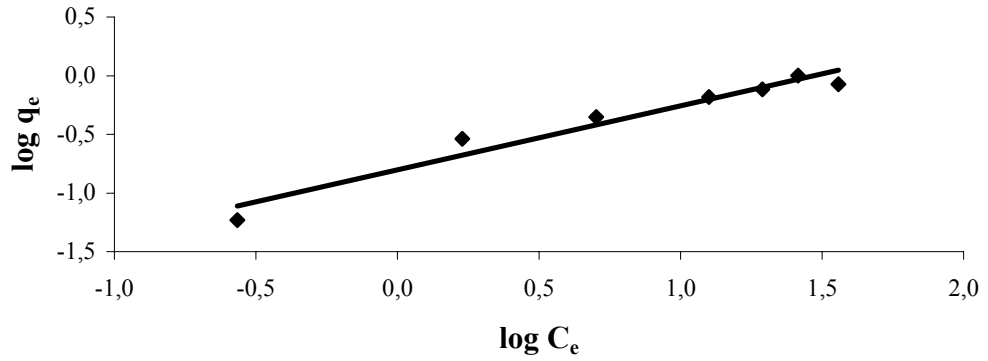
düşük denge konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesinin çok az bir düzeyde baskılandığını göstermektedir.



Şekil 7.10: Bakır için Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.11: Kurşun için Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.12: Kadmiyum için Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanan değerleri Tablo 7.1’de verilmiştir. Tablo 7.1 Langmuir ve Freundlich modellerinin sonuçlarını bir arada vermektedir. Bu sonuçlar deneysel veriler ile Langmuir modelleri arasında yüksek düzeyde bir korelasyon olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, bakır ve kurşun için Langmuir modeli Freundlich modeline göre deneysel verilere çok daha iyi bir uyum göstermektedir.

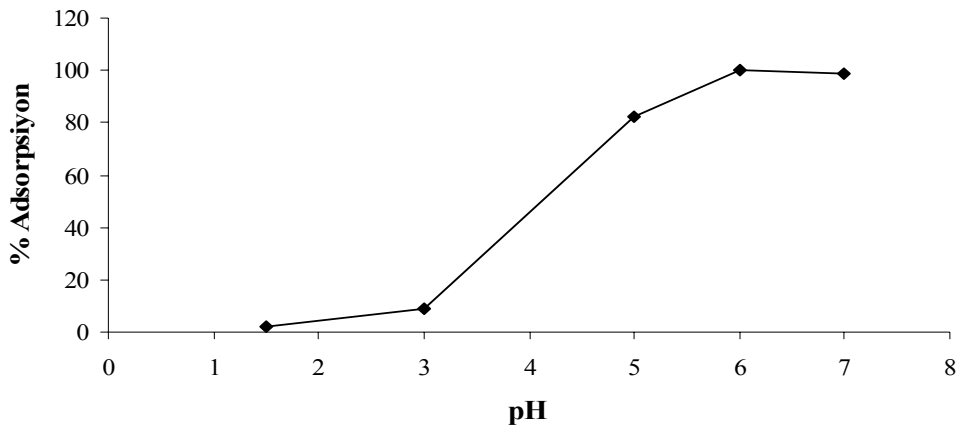
7.2. Bakırın FAAS İle Tayin ncesi Ayrılması Ve Zenginleştirilmesi

Bu çalışmada, atık lastik parçaları bakırın FAAS ile tayin öncesinde zenginleştirilmesi ve ayrılması için adsorben olarak kullanılmıştır. Atık lastik parçaları üzerinde adsorplanan bakır miktarının tayini için çalkalama ve akış enjeksiyon metotları uygulanmıştır.

7.2.1. alkalama metodunun sonuçları

7.2.1.1. Başlangıç pH’sının etkisi

alkalama metoduna göre bakırın atık lastik üzerine adsorpsiyonuna pH’ın etkisi Şekil 7.13’de gösterilmiştir. Bakırın atık lastik üzerinde adsorpsiyonunun pH 6’da kantitatif olduğu gözlenmiştir.

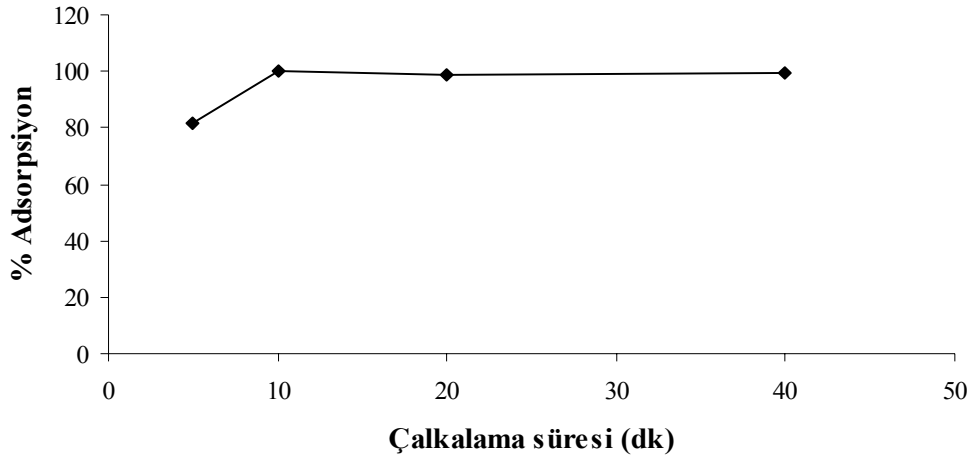


Şekil 7.13: Atık lastik üzerinde bakırın adsorplanmasında pH’ın etkisi

7.2.1.2. Temas süresinin etkisi

alkalama metodunda adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biri de temas sresidir. Oda sıcaklığında, pH 6’da, atık lastik ile bakır zeltisi, 5 dakika ile 40 dakika

arasında çalkalanmış ve bakır adsorpsiyonu için gerekli minimum süre 10 dakika olarak bulunmuştur (Şekil 7.14).



Şekil 7.14: Atık lastik üzerinde bakırın adsorplanmasında çalkama süresinin etkisi

7.2.1.3. Eluent cinsinin etkisi

Adsorplanan bakırın atık lastikten geri kazanımı için farklı eluentler kullanılmıştır. Geri kazanımın, eluent olarak asetonda hazırlanmış 1M HNO₃ kullanıldığında %89,7 değerinde kaldığı görülmüştür. Geri kazanımın iyileştirilmesi amacıyla, adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere atık lastik parçaları %0,1 lik APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) ile muamele edilmiştir. APDC ile doyurulmuş atık lastik üzerine adsorplanan bakırın geri kazanılması tam (~%100) olmuştur. Tablo 7.3’de geri kazanım verimleri farklı eluent cinsi için karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 7.3: Atık lastiklerin geri kazanılmasında eluent cinsinin etkisi

% Geri Kazanım		
Eluent	Atık Lastik	APDC ile muamele edilmiş atık lastik
4 M HCl	20,3±0,5	22,7±0,8
4 M HNO ₃	18,1±0,3	19,5±0,9
1 M HNO ₃	13,4±0,5	14,8±0,6
1 M HNO ₃ asetonda	89,7±0,7	99,8±0,3
Aseton	68,4±0,9	75,3±0,7

Tablo 7.3’den görüldüğü gibi APDC ile doyurulmuş atık lastik üzerinden bakırın geri kazanımı asetonda hazırlanmış 1M HNO₃ ile kantitatif olarak gerçekleştirilmiştir. Bu

da akış enjeksiyon sistemi için kolon dolgu maddesi olarak APDC ile doyurulmuş atık lastiğin çok uygun olduğunu göstermiştir.

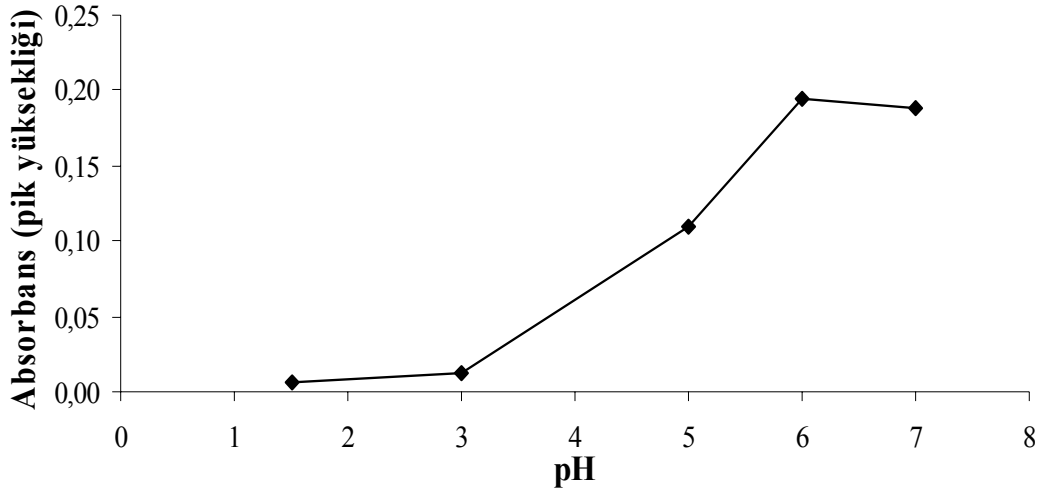
Çalkalama metodu çoğunlukla herhangi bir adsorbenin numunedeki tayin edilecek eser elemente uygunluğu için yapılacak ön denemeler ve deneysel kriterlerin tespiti için kullanılır. Bu metodun zenginleştirme oranının sınırlı olması, alıkonma veriminin yüksek olmaması, kontaminasyon ve madde kaybına neden olması ve dolayısıyla tekrarlanabilirliğinin az olması gibi dezavantajları vardır. Bu nedenlerden dolayı analitik uygulamalarda kolon metodu daha tercih edilmektedir.

7.2.2. Akışa enjeksiyon metodunun sonuçları

7.2.2.1. Bakır adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Atık lastik parçaları üzerinde bakırın adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin belirlenmesi amacıyla kolondan sırasıyla pH 1,5; 3; 5; 6 ve 7 olan 5'er mL 1 mg L⁻¹ bakır çözeltisi geçirilmiştir.

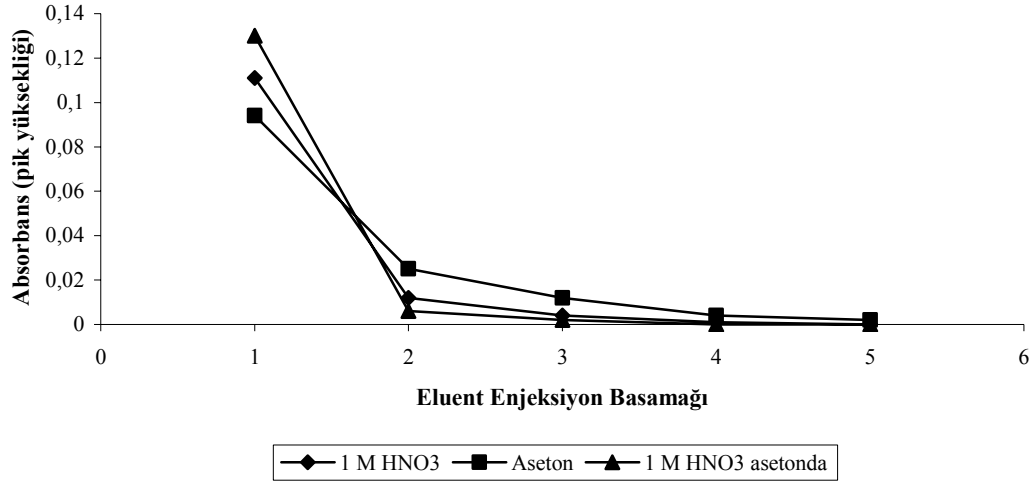
Bakırın adsorpsiyonuna pH'nın etkisi Şekil 7.15'de verilmiştir. Kantitatif adsorpsiyon pH 6' da gözlenmiştir.



Şekil 7.15: Atık lastikler üzerinde Cu'ın adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (Numune: 5 mL 1,0 mg L⁻¹ Cu, Atık lastik: 68,6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent 500 µL asetonda hazırlanmış 1M HNO₃, eluent akış hızı: 20 rpm.)

7.2.2.2. Bakırın geri kazanımına eluentin etkisi

Kolon üzerinde adsorplanan bakırın elue edilebilmesi için 1 M HNO₃, aseton ve asetonunda hazırlanmış 1 M HNO₃ eluent olarak kullanılmıştır. En iyi elusyon asetonunda hazırlanmış 1 M HNO₃ ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.16).

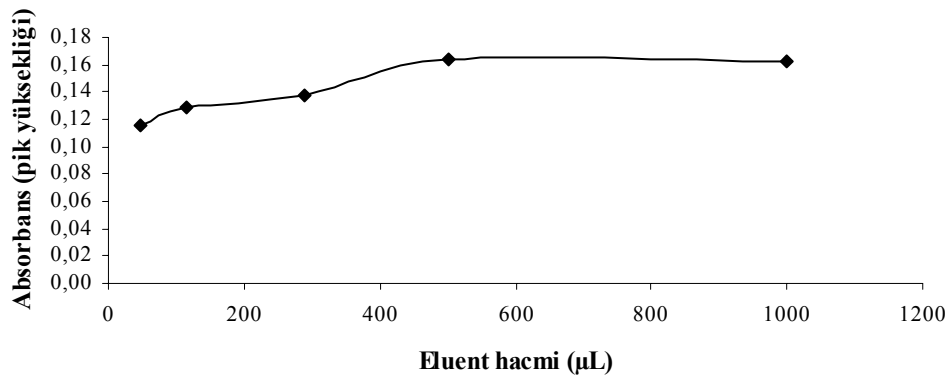


Şekil 7.16: Eluent tipinin belirlenmesi

(Numune: 5 mL 1,0 mg L⁻¹ Cu, Atık lastik: 68,6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent 500 µL asetonunda hazırlanmış 1M HNO₃, eluent akış hızı: 20 rpm.)

7.2.2.3. Eluent hacminin etkisi

Bakırın geri kazanılmasında eluent hacminin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 46µL, 116µL, 288µL, 500µL ve 1000µL eluent hacimlerinde geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Şekil 7.17'den görüldüğü üzere ≥500 µL eluent hacminde en yüksek absorbans değerine ulaşılmıştır.

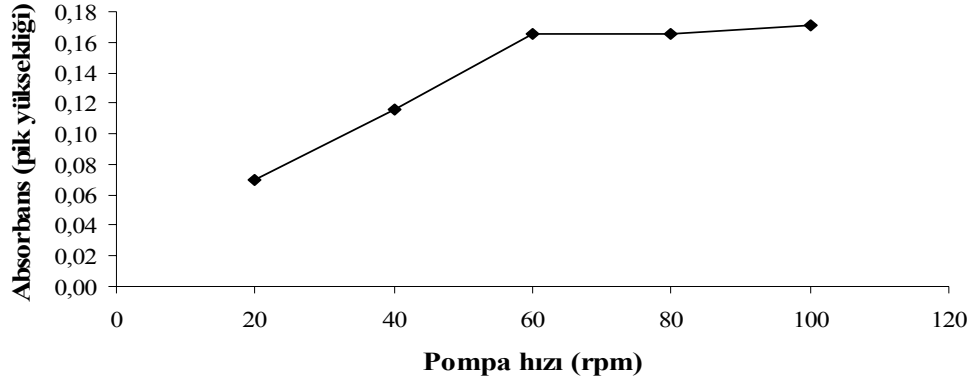


Şekil 7.17: Eluent hacminin belirlenmesi

(Numune: 5 mL 1,0 mg L⁻¹ Cu, Atık lastik: 68,6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent asetonunda hazırlanmış 1M HNO₃, eluent akış hızı: 20 rpm.)

7.2.2.4. Eluent akış hızının etkisi

Eluent akış hızı çalışmaları için 500µL, asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ ile 20, 40, 60, 80, 100 rpm'de denemeler yapılmıştır. Eluent akış hızı etkisi Şekil 7.18'de verilmiştir. Maksimum sinyal pompa hızı 60 rpm de elde edilmiştir.

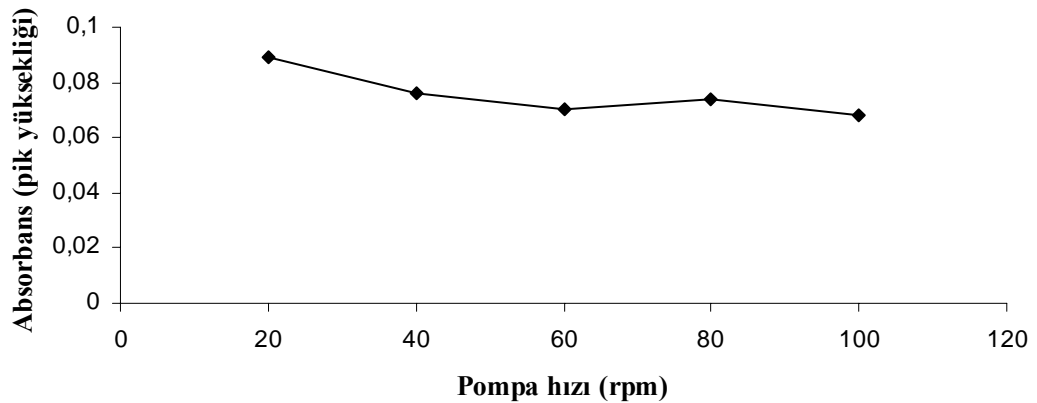


Şekil 7.18 Eluent akış hızının etkisi

(Numune: 5 mL 1,0 mg L⁻¹ Cu, Atık lastik: 68,6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent asetonda hazırlanmış 1M HNO₃.)

7.2.2.5 Numune akış hızının etkisi

Numune akış hızı sonuçları Şekil 7.19'de verilmiştir. Numune akış hızı 20-100 rpm pompa hızlarında arasında (0,64–2,99 mL dk⁻¹) tutularak kolon üzerinde bakırın adsorpsiyonu araştırılmıştır. Şekilden görüldüğü gibi numune akış hızı düşürüldüğünde absorbans değerleri de düşmektedir. Bu nedenle numune akış hızı deneyler sırasında 60 rpm (1,98 mL dk⁻¹) olarak bulunmuştur.

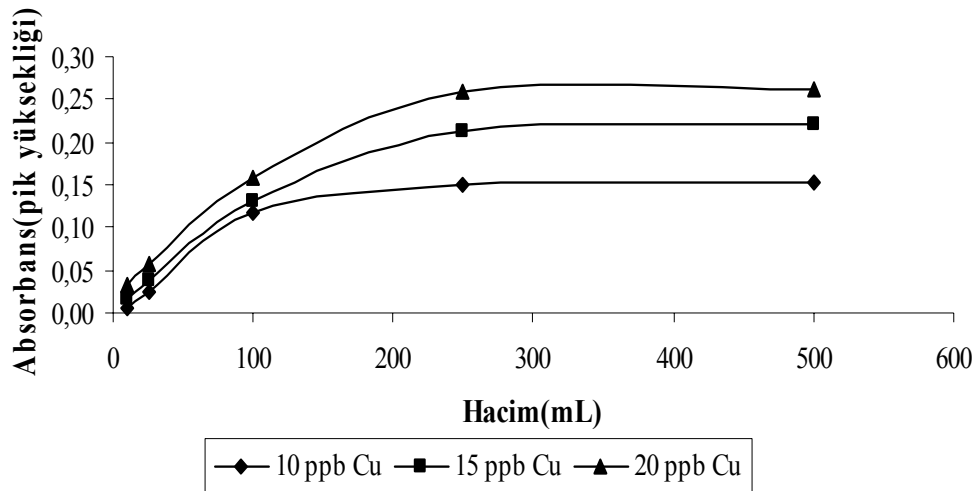


Şekil 7.19: Numune akış hızının belirlenmesi

(Numune: 5 mL 1,0 mg L⁻¹ Cu, Atık lastik: 68,6 mg; 45 sn; eluent 500µL asetonda hazırlanmış 1M HNO₃ eluent akış hızı: 60 rpm.)

7.2.2.6. Numune hacminin bakır adsorpsiyonuna etkisi

Ön-zenginleştirme gerektiren gerçek numunelerin analizinde yüksek zenginleştirme faktörlerini elde etmek için en önemli faktörlerden birisi numune hacmidir. Numune hacminin bakır adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 10, 25, 100, 250 ve 500 mL'lik 10, 15 ve 20 µg L⁻¹ konsantrasyonlarında bakır çözeltileri kolondan geçirilmiştir. Şekil 7.20'dan görüldüğü gibi çalışılan bütün bakır konsantrasyonlarında kolondan geçirilen 250 mL çözelti hacminde en yüksek absorbans değerleri elde edilmiştir. Geri kazanımlar 500 µL asetonda hazırlanmış 1M HNO₃ ile gerçekleştirilmiştir. Böylece zenginleştirme faktörü 500 olarak elde edilmiştir. Bu veriler ışığında kalibrasyon denklemi $A = 0,0108 [Cu(\mu\text{g L}^{-1})] + 0,0453$ elde edilmiştir. A, pik yüksekliği cinsinden absorbansı göstermektedir. Korelasyon katsayısı, $R^2 = 0,9887$ olarak bulunmuştur (n=3). 10 µg L⁻¹ bakır için metodun relatif standart sapması %2,9; belirleme değeri (LOD) 0,9 µg L⁻¹ (3σ; N=8 kriterine göre) olarak bulunmuştur. Buna göre, tayin limiti (LOQ) 3 µg L⁻¹ Cu dır.



Şekil 7.20: Farklı konsantrasyonlarda ve hacimlerde bakırın zenginleştirilmesi (Numune: 10, 15, 20 µg L⁻¹ Cu; Atık lastik: 68,6 mg; numune akış hızı: 60 rpm; 45 sn; eluent 500µL asetonda hazırlanmış 1M HNO₃; eluent akış hızı: 60 rpm.)

HPS (High Purity Standards Certified Wastewater) referans atık su örneğinde bulunan bakırın tayini için üç ayrı ölçüm yapılmıştır. Bulunan değerler Tablo 7.4'de gösterilmiştir.

Tablo 7.4: HPS (High Purity Standards Certified Wastewater) da Cu analizi (n=3)

Sertifika değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
$25,0 \pm 0,1$	$24,7 \pm 0,3$	$98,8 \pm 1,1$

(pH 6; Atık lastik: 68,6 mg; numune akış hızı: 60 rpm; 45 sn; eluent 500 μ L asetonda hazırlanmış 1M HNO₃; eluent akış hızı: 60 rpm.)

Tablodan da görüldüğü gibi akış enjeksiyon yöntemi-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak atık lastik üzerinde bakırın önzenginleştirilmesi başarı ile sağlanmıştır.

7.3. Tartışma

Bu çalışma atık lastiklerin sulu çözeltilerden Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonunda kullanılabilecek etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir. Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonu pH'a bağlıdır ve en iyi sonuçlar pH 6 değerinde elde edilmiştir. Denge adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modelleri tarafından tanımlanmıştır. Langmuir modeli deneysel verilere Freundlich modeline göre çok daha iyi uymuştur. Tüm bu sonuçlar atık lastik parçalarının sulu çözeltilerden Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

Akış enjeksiyon-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldığında, numune akış hızı artırılarak zamandan tasarruf edilmiş, kontaminasyonlar minimuma indirgenerek blank değerleri düşürülmüş, yüksek numune/eluent hacim oranlarından son derece yüksek zenginleştirme oranlarına ulaşılmış ve tayinler kısa zamanda yapılabilmıştır. Yapılan uygulamada, eluent hacmi 500 μ L' ye kadar düşürülerek kullanılan kimyasal madde miktarı azaltılmış, sistemden 250 mL numune geçirildiğinde önzenginleştirme faktörü 500' e kadar arttırılmıştır. Bu metot ile hem madde hem de hız bakımından avantaj sağlamasının yanında diğer elementlerden dolayı oluşabilecek girişimlerin etkisi de minimuma indirgenmiştir.

Atık lastikler belirleme sınırının altında Cu, Pb ve Cd içermektedir. Ayrıca kolay ve bol miktarda bulunması ve ucuz olması gibi avantajlara sahiptir. Deneylerden elde edilen sonuçlar atık lastiklerin hem analitik amaçlarla hem de çeşitli numunelerden tayin edilen elementlerin hızla ve kolayca uzaklaştırılabilmesi için uygun bir malzeme olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kaiser, H.**, 1973. Guiding concepts relating to trace analysis, *Pure Appl. Chem.*, **34**,35-61.
- [2] **Minzuike, A.**, 1983. Enrichment techniques for inorganic trace analysis, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York.
- [3] **Yavuz, O., Aksoy, A.**, 2006. Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyonu metodu, *F.Ü.Sağlık Bil. Dergisi*, **20(3)**, 259–269.
- [4] **Sarıkaya, Y.**,1997. Fizikokimya, Gazi Büro, Ankara.
- [5] **Rowley, A.G., Husband, F.M., Cunningham, A.B.**, 1984. Mechanisms of metal adsorption from aqueous solutions by waste tire rubber, *Water Research*, **18**, 981-984.
- [6] **Al-Asheh, S., Banat, F.**, 2000. Adsorption of copper ions onto tyre rubber, *Adsorption Science and Technology*, **18**, 685–700.
- [7] **Hamadi, N.K., Chen, X.D., Farid, M.M., Lu, M.G.Q.**, 2001. Adsorption kinetics for the removal of Chromium(IV) from aqueous solution by adsorbents derived from used tires and sawdust, *Chemical Engineering Journal*, **84**, 95-105.
- [8] **Gunasekara, A.S., Donovan, J.A., Xing, B.**, 2000. Ground discarded tires remove naphthalene, toluene, and mercury from water, *Chemosphere*, **41** 1155–1160.
- [9] **Welz, B. ve Sperling, M.**, 1999. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- [10] **Walsh, A.**, 1955. Application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta*, **7**, 108-117.
- [11] **Welz, B.**, 1985. Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim
- [12] **Alkemade, C.T.J. ve Milatz, J.M.W.**, 1955. Double beam method of spectral selection with flames, *Appl. Sci. Res. Sect. B*, **4**, 288-289.
- [13] **Prichard, E., MacKay M. ve Points, J.**, 1996. Trace Analysis: A Structured Approach to Obtaining Reliable Results Approach, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [14] **Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A.**, 1998. Principles of Instrumental Analysis, Sounders College Publishing, Philadelphia.
- [15] **Akman, S.**, 1980. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde grafit fırında (HGA-74) atomlaşma mekanizmasının incelenmesi, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- [16] **Lajunen, J.L.H.J.**, 1992. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

- [17] **Gündüz, T.**, 1990. Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [18] **Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S.**, 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [19] **Harnly, J.M., Smith, C.M.M., Wiechems, D.N., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L. ve Radziuk, B.**, 1997. Use of a segmented array charge coupled device detector for continium source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 617-627.
- [20] **Harnly, J.M.**, 1999. The future of atomic absorption spectrometry: a continium source with a charge coupled array dedectorbances, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 137-146.
- [21] **Schuetz, M.**, 1997. Investigations into the effect of the correction for background absorption in continium souce atomic absorption, *Ph. D. Thesis*, Technical University of Berlin, Germany.
- [22] **Baysal, A.**, 2005. Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23] **Braun, R.D.**, 1987. Introduction to Instrumental Analysis, McGraw-Hill International Editions, Singapore.
- [24] **Jackson, W.K.**, 1999. Electrothermal Atomization for Analytical atomic Spectrometry, John Wiley&Sons, New York.
- [25] **Yıldız, A. ve Genç, Ö.**, 1993. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [26] **Skoog, D.A.**, 1985. Principles of Instrumental Analysis, 3rd Ed., CBS College Publishing, New York. Sounders College Publishing, Philadephia.
- [27] **Fang, Z.**, 1995. Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley&Sons Ltd., West Sussex., England.
- [28] **Ruzicka, J. ve Arndal, A.**, 1989. Sorbent extraction in flow injection analysis and its application to enhancement of atomic spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **216**, 243-255.
- [29] **Camel, V.**, 2003. Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **58(7)**, 1177-1233.
- [30] **Fang, Z., Ruzicka, J. ve Hansen, E. H.**, 1984. An efficient flow-injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **164**, 23-39.
- [31] **Silva, E. L. da, Ganzarolli, E. M. ve Carasek, E.**, 2004. Use of Nb₂O₅-SiO₂ in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS, *Talanta*, **62(4)**, 727-733.
- [32] **Pena, Y. P. de, Lopez, W., Burguera, J.L., Burguera, M., Galignani, M., Brunetto, R., Carrero, P., Rondon C. ve Imbert, F.**, 2000. Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration of copper traces and its determination using flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **403(1-2)**, 249-258.
- [33] **Lemos, V. A. ve Baliza, P. X.**, 2005. Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper, *Talanta*, **67(3)**, 564-570.

- [34] **Al-Asheh, S., Banat, F.**, 2000. Adsorption of copper ions onto tyre rubber, *Adsorption Science and Technology*, **18**, 685–700.
- [35] **Altundogan, H. S.**, 2005. Cr(VI) removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp, *Process Biochem*, **40**, 1443-1452.
- [36] **Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R.**, 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid Interface Science*, **280**, 309-314.
- [37] **Tsai, W.T., Hsien, K.J., Chang, Y.M., Lo, C.C.**, 2005. Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth, *Bioresource Technol.*, **96**, 657–663.

ÖZGEÇMİŞ

Ferah Çalışır 1972 yılında Manisa’da doğdu. 1990 yılında kazandığı Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nden 1994 yılında mezun oldu. 1995 yılında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Kimyagerlik Yüksek Lisans Programı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı ve 2000 yılında bu programdan mezun oldu. 1999 – 2000 yılları arasında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalıştı. 2000 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Kimyagerlik Doktora Programı’na başladı. 2001 yılından günümüze İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.