

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN-BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TOPRAK VE SU ÖRNEKLERİNDE BAZI METALLERİN(Al, Se) SPESİASYONU

F. Zehra KÜÇÜKBAY

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA
1996**

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

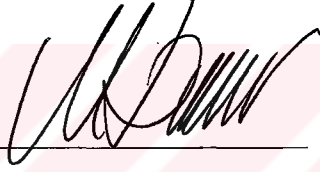
İş bu çalışma, jürümüz tarafından Kimya Anabilim Dalında **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan



Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER

Üye



Prof. Dr. Mustafa DEMİR

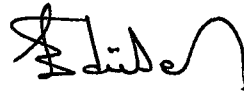
Üye



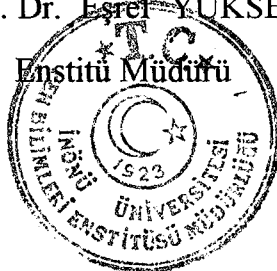
Yrd. Doç. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Esref YÜKSEL



Sevgili Oğullarım Serkan ve Furkan'a



Teşekkür

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, değerli bilgileri ile bana yön veren Sayın Hocam **Prof. Dr. Mustafa DEMİR**'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm Sayın Hocalarım **Prof. Dr. Şeref GÜÇER** ve **Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER**'e en içten teşekkürlerimi arz ederim.

Ayrıca, çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Arkadaşım **Arş. Grv. Sema ERDEMOĞLU**'na teşekkür ederim.

Son olarak, çalışmalarım süresince büyük bir sabırla bana destek ve moral veren Eşim **Yrd. Doç. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY**'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1. TEORİK BÖLÜM	1
1.1. Giriş	1
1.2. Toprak	3
1.2.1. Toprak, Kimyasal Bileşimi ve Bileşenlerin Önemi	3
1.2.2. Toprak Eser Elementleri	7
1.3. Su	9
1.3.1. Su, Kimyasal Bileşimi ve Su Örnekleri ile İlgili Tanımlar.	9
1.4. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini.	11
1.5. Ayırma-Zenginleştirme Yöntemleri.	14
1.5.1. Amberlit XAD Reçineleri Üzerinde Biriktirme ile Zenginleştirme Yöntemi	15
1.5.1.1. Amberlit XAD Türü Reçinelerin Özellikleri	15
1.5.1.2. Amberlit XAD Reçineleri ile Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları.	17
1.6. Spesiasyon	18
1.6.1. Spesiasyon ve Spesiasyon Teknikleri	18
1.6.2. Spesiasyon İşlemlerinde Kullanılan Teknikler	19
1.6.3. Spesiasyonda Kullanılan Ayırma Teknikleri	20
1.7. Alüminyum.	22
1.7.1. Alüminyumun Biyoalınabilirliği.	25
1.7.2. Alüminyum Tayininde Kullanılan Metotlar.	27
1.8. Selenyum	30
1.8.1. Doğal Sulardaki Selenyumun Kimyasal Spesiasyonu.	32
1.8.2. Selenyum Tayin Metotları.	36
1.9. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.	42
1.9.1. Atomlaştırıcılar.	44
1.9.2. Cam, Kuvarz veya Silikon Tüp(Hidrür Yöntemi)	48
1.9.3. Girişimler.	49
1.9.3.1. Zemin Düzeltici Sistemler.	52

1.9.3.2. Zeeman etkili zemin düzeltici.	53
1.10. İyon Kromatografisi	55
1.10.1. İyon Kromatografisinin Temel İlkeleri	57
1.11. Çalışmanın Amacı	58
2.DENEYSEL BÖLÜM	62
2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Aletler.	62
2.2. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler	66
2.3. Mini kolonların hazırlanması	68
2.4. Alüminyumun Optimal Analiz Şartlarının Belirlenmesi	69
2.4.1.Sulu Standartlarla Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi	69
2.4.2. Alevli AAS ile Alüminyum Tayinine Ortam Bileşenlerinin Etkisi	71
2.4.3. Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Dolgulu Mini Kolonda Alüminyumun Zenginleştirme Yöntemi	73
2.4.3.1. Mini Kolonda Alüminyumun Zenginleştirilmesi	74
2.4.4. Ayırma-Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu	74
2.4.4.1. Uygun Kompleksleştirici ve pH Aralığının Seçimi	75
2.4.5. Reçine Miktarının Etkisi	77
2.4.6. Numune Hacminin Etkisi	80
2.4.7. Alüminyumun Maksimum Geri Kazanma Miktarı	82
2.4.8. Farklı Elüentlerin Geri Kazanma Değerlerine Etkisi	86
2.4.9. Hümkik Asite Bağlı Alüminyum Tayini	87
2.4.9.1. Chelex-100 Reçinesi ile Dolgulu Mini Kolonda Hümkik asite Bağlı Alüminyumun Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemi	88
2.5. Selenyumun Optimal Analiz Şartlarının Belirlenmesi	92
2.5.1. Sulu Standartlarla Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi	92
2.5.2. Selenyum Tayinine Ortam Bileşenlerinin Etkisi	94
2.5.3. Amberlit XAD-8 Dolgulu Mini Kolon ve C-18 Bağlı Silikajel Kolonlarında Selenyumun Zenginleştirme Yöntemi	96
2.5.3.1. Mini Kolonun Hazırlanması	97

2.5.4. Ayırma-Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu	97
2.5.4.1. Reçine Miktarının Etkisi	97
2.5.4.2. Numune Hacminin Etkisi	101
2.5.4.3. Selenyumun Maksimum Geri Kazanma Miktarı	103
2.5.4.4. Farklı Elüentlerin Geri Kazanma Değerlerine Etkisi	104
3. BULGULAR	106
3.1. Su ve Toprak Numunelerinin Toplanması, Saklanması ve Analizlenmesi	106
3.2. Su Numunelerinin Analizleri	111
3.2.1. Alüminyum İyonlarının FAAS ile Tayini	111
3.2.2. Selenyum İyonlarının GF-AAS ile Tayini.	114
3.3. Toprak Numunelerinin Analizi	117
3.3.1. Alüminyum iyonlarının FAAS ile Tayini.	117
3.3.2. Selenyum İyonlarının GF-AAS ile Tayini.	118
3.3.2.1. Toplam Selenyum Tayini	119
3.3.2.2. Çözünür Selenyum Tayini	120
3.3.2.3. Adsorbe Selenyum Tayini	122
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	124
4.1. Doğal Su Örneklerinde Alüminyum ve Selenyum Spesiasyonu	124
4.1.1. Su Numunelerinde Alüminyum Spesiasyonu	124
4.1.1.1. Toplam Çözülmüş (inorganik+organik) Alüminyum Tayini	124
4.1.1.2. Organik Bağlı Alüminyum	124
4.1.1.3. Partiküler Alüminyum	128
4.1.2. Su Numunelerinde Selenyum Spesiasyonu	128
4.1.2.1. Selenit (SeO_3^{2-}) Tayini	128
4.1.2.2. Selenat (SeO_4^{2-}) Tayini	129
4.1.2.3. Organik Selenyum Tayini	131
4.2. Toprak Numunelerinde Alüminyum ve Selenyum Spesiasyonu	132
4.2.1. Toprak Numunelerinde Alüminyum Spesiasyonu	132
4.2.1.1. Su Ekstraktı (suda çözünebilir iyonik form)	132

4.2.1.2. Seyreltik HNO ₃ Ekstraktı(adsorbe bağlı form)	132
4.2.1.3. Derişik HNO ₃ Ekstraktı (toplam alüminyum)	133
4.2.1.4. 1N CuCl Ekstarktı (organik bağlı alüminyum)	133
4.2.2. Toprak Numunelerinde Selenyum Spesiasyonu	134
4.3. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	136
4.3.1. Toprak ve Çeşitli Su Örneklerine Ait Analiz Sonuçlarının Tartışılması	137
4.3.2. Su ve Toprak Örneklerinde Alüminyum ve Selenyum Spesiasyonu Çalışmasına ait Sonuçların Tartışılması	137
REFERANSLAR	143



TABLOLAR

Tablo.1.1. Yerkabuğunun makro element dağılımı.	4
Tablo.1.2. Yerkabuğunun mikro element dağılımı.	5
Tablo 1.3. Bazı kayaların ve minerallerin esas ve eser bileşenleri	8
Tablo 1.4. Amberlit XAD-4, XAD-8 reçinelerinin bazı fiziksel özellikleri	16
Tablo 2.1. GF-AAS de analizlenen alüminyum ve selenyum için analiz parametreleri	63
Tablo 2.2. FAAS ile alüminyuma ait analiz parametreleri	64
Tablo 2.3. Alüminyumun geri kazanma verimlerinin reçine miktarı ile değişimi.	79
Tablo 2.4. Numune hacminin alüminyumun geri kazanma verimi üzerine etkisi.	81
Tablo 2.5. Geri kazanılabilen alüminyum miktarı.	84
Tablo 2.6. Geri kazanma verimlerinin değişik elüasyon vasıtaları ile değişimi.	86
Tablo 2.7. Geri kazanılabilen alüminyum miktarları.	90
Tablo 2.8. GF-AAS'deki ölçümlerde asitlerin girişim etkileri	96
Tablo 2.9. Selenyumun geri kazanma verimlerinin reçine miktarı ile değişimi	99
Tablo 2.10. Numune hacminin selenyumun geri kazanma verimi üzerine etkisi	101
Tablo 2.11. Geri kazanılabilen selenyum miktarı	103
Tablo 2.12. Kazanma verimlerinin değişik elüasyon vasıtaları ile değişimi	105
Tablo 3.1. İncelenen sulara ait fiziksel ve kimyasal analiz raporları	108
Tablo 3.2. İncelenen sulara ait fiziksel ve kimyasal analiz raporları	109
Tablo 3.3. Malatya'nın çeşitli yerlerinden alınan toprak örnekleri analiz sonuçları	110
Tablo 4.1. Karakaya baraj gölüne ait alüminyum türlerinin konsantrasyonu	126
Tablo 4.2. Malatya şehir şebekesinden su alan bazı yerlere ile bazı kaynak sularına ait alüminyum türlerinin konsantrasyonu	127
Tablo 4.3. Karakaya baraj gölüne ait selenyum türlerinin konsantrasyonu	130
Tablo 4.4. Malatya şehir şebekesinden su alan bazı yerlere ile bazı kaynak sularına ait selenyum konsantrasyonu	131
Tablo 4.5. Malatya'nın çeşitli yerlerinden alınan toprak örneklerine ait alüminyum türlerinin konsantrasyonu	134
Tablo 4.6. Malatya'nın çeşitli yerlerinden alınan toprak örneklerine ait selenyum türlerinin konsantrasyonu	135

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. Amberlit XAD-8 ve XAD-4 reçinelerinin kimyasal formülleri	17
Şekil 1.2. İnsanlarda alüminyum yolu.	26
Şekil 1.3.a. Sulu sistemlerde, alüminyumun termokimyasal davranışına ait pH-Eh grafiği.	35
b. Sulu sistemlerde, selenyumun jeokimyasal davranışına ait pH-Eh grafiği.	35
Şekil 1.4. Alev soğurma düzeneğinde oluşan olaylar	45
Şekil 1.5. Hidrür oluşturma yönteminde kullanılan düzenek	49
Şekil 1.6. Zeeman etkisi.	54
Şekil 1.7. İyon Kromatografisinin blok diyagramı	56
Şekil 2.1. Fotodekompozisyon düzeneği.	65
Şekil 2.2. Zenginleştirme işlemlerinde kullanılan mini kolon.	69
Şekil 2.3. Sulu standartlarla hazırlanan alüminyuma ait çalışma grafiği	70
Şekil 2.4. XAD-4 Reçine dolgulu kolonda zenginleştirme yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen alüminyuma ait çalışma grafiği	70
Şekil 2.5. Bazı metallerin alüminyum sinyaline girişim etkileri.	72
Şekil 2.6. Asit derişimlerinin Al sinyaline girişim etkileri.	73
Şekil 2.7 XAD-4 reçinesi ile alüminyum zenginleştirilmesinde optimizasyon	76
Şekil 2.8. Alüminyum Oxine ve Cupferron komplekslerinin pH bağımlılığı	77
Şekil 2.9. Alüminyumun geri kazanma verimine reçine miktarının etkisi	78
Şekil 2.10. 2.5 µg/mL Alüminyum için geri kazanma verimlerinin reçine miktarı ile değişimi	80
Şekil 2.11. 10µg/mL Alüminyum için numune hacminin alüminyumun geri kazanma verimi üzerine etkisi	82
Şekil 2.12. Geri kazanmaya alüminyum miktarının etkisi	83
Şekil 2.13. Geri kazanılabilen alüminyum miktarı	85
Şekil 2.1.4. Geri kazanma veriminin değişik elüentler ile değişimi	87

Şekil 2.15. Geri kazanılabilen organik bağlı alüminyum miktarları	91
Şekil 2.16. Se için çalışma grafiği(GF-AAS).	93
Şekil 2.17. XAD-8 ile zenginleştirmeden sonra Se'a ait çalışma grafiği.	93
Şekil 2.18. GF-AAS' deki ölçümlerde asitlerin girişim etkileri.	95
Şekil 2.19. Selenyumun geri kazanma verimine reçine miktarının etkisi	98
Şekil 2.20. Selenyumun geri kazanma verimlerinin reçine miktarı ile değişimi	100
Şekil 2.21. Numune hacminin selenyumun geri kazanma verimi üzerine etkisi	102
Şekil 2.22. Geri kazanılabilen selenyum miktarı	104
Şekil 3.1. Toplam çözülmüş alüminyum zenginleştirmesine ait işlem şeması	112
Şekil 3.2. Organik bağlı alüminyumun Chelex-100 ile zenginleştirme şeması	113
Şekil 3.3. Partiküler alüminyum tayinine ait işlem şeması	114
Şekil 3.4. Selenit(Se^{4+}) zenginleştirilmesine ait işlem şeması	116
Şekil 3.5. Selenat(Se^{6+}) zenginleştirmesine ait işlem şeması	117
Şekil 3.6. Toprak ekstraktları için çözücü etkinliği	118
Şekil 3.7. Toplam Selenyum tayini için işlem şeması.	119
Şekil 3.8. Çözünür Selenyum tayini için işlem şeması	121
Şekil 3.9. Adsorbe Selenyum için işlem şeması..	122
Şekil 3.10. Karakaya baraj gölünden su alınan yerler	123

Özet

Bu çalışmada, Malatya ili içme suları, Karakaya baraj gölü suyu ve yine Malatya'nın çeşitli yörelerine ait topraklarda alüminyum ve selenyum katyonlarının çeşitli formlardaki miktarları absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

Toprak ve su örneklerinde, eser miktarlarda bulunan alüminyum ve selenyumun spesiasyonu için ayırma-zenginleştirme işleminin yapılması gerektiği düşünüldü ve bu amaçla alüminyum ve selenyum türleri için analiz şemaları geliştirildi. Amberlit XAD tipi reçineli mini kolonlar kullanılarak, ayırma-zenginleştirme işlemi gerçekleştirildi. Yapılan çalışmalar sonunda, alüminyum için en iyi kompleksleştiricinin, 8-hidroksi kinolin(oksin) ve uygun pH'ın, 8 olduğu, selenyum için ise en iyi kompleksleştiricinin, amonyum pirolidin ditiyo karbamat(APDC) ve en uygun pH'ın, 1.6-2.0 olduğu görüldü.

Su örneklerindeki organik bağlı alüminyum ve selenyum türleri, fotodekompozisyon tekniği kullanılarak parçalandı ve seviyeleri XAD-tipi amberlit reçinelerle zenginleştirme işlemi yapıldıktan sonra AAS ile belirlendi.

Toprak numunelerindeki alüminyum ve selenyum spesiasyonunu gerçekleştirmek için çeşitli toprak ekstraktları hazırlandı ve bu ekstraktlardaki alüminyum ve selenyumun doğrudan veya kolon kromatografi tekniği ile zenginleştirildikten sonra atomik absorpsiyon spektrometresi ile analizlendi.

Abstract

In this work, the levels of various cationic aluminum and selenium species in the Karakaya dam lake's water, drinking water and some natural waters and in the soil which taken different parts of Malatya were determined by atomic absorption spectrometer.

For the speciations of aluminum and selenium that found trace levels in the soil and water samples, the necessity of a separation-enrichment procedure was thought and for this purpose analytical scheme for aluminum and selenium species were evaluated. The separation-enrichment procedures were realized by using mini column that contains amberlit type XAD resins. After the works were done, as the best chelating agent was found 8-hydroxyquinoline(oxine) and optimum pH was found 8 for the aluminum. The best chelating agent for the selenium was found ammonium pyrrolidine dithio carbamate and optimum pH was found 1.6-2.0.

The organic bonded aluminum and selenium species in the water samples were destroyed by the using photodecomposition technique and their levels were determined by AAS after an enrichment procedure using XAD-type amberlit resins.

To realize the speciation of aluminum and selenium in the soil samples, various soil extracts were prepared and the aluminum and selenium in the extracts were analyzed directly or after the enrichment process using the column chromatography by atomic absorption spectrometer.

1. TEORİK BÖLÜM

1.1. Giriş

Son yıllarda çevre örneklerindeki elementlerin spesiasyonuna ilgi artmıştır. Bu ilginin nedeni; su-toprak-bitki-hayvan-insan zincirinde elementin kendisinden çok o elementin kimyasal türünün daha önemli rol oynadığının anlaşılmasındandır.

Kimyasal spesiasyon konusu bugün tek bir bilim dalının konusu değildir. Mühendislik, fizik, hidroloji, jeoloji, kimya, biyoloji ve ekoloji bilim dallarını yakından ilgilendirmektedir. Fakat bilim dallarındaki araştırmacılar kendi bakış açılarıyla spesiasyon konusunu ele almaktadırlar. Bunlar su, sediment, toprak, biyolojik örnek gibi çeşitli ortamlardaki metallerin türleri, etki mekanizmaları, tayin edilebilirlikleri, öteki bileşenlerle olan etkileşimleri, taşınmaları, kararlılıkları gibi çeşitli yönleriyle ilgilenmemektedirler.

Metallerin kimyasal türlerinin bitki ve biyolojik sistemler için önemi bilinmekle birlikte, doğal ortamlarda hangi türlerin hakim olduğu çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Bu faktörler arasında pH, redoks potansiyeli, ortamda bulunan diğer ligantlar en önemli yeri almaktadır.

Akarsu ve göllerin asitleştiği günümüzde sularındaki hayat tehdit edilmektedir. Zayıf tamponlanmış kumlu topraklar, atmosferden karışan asitlere direnç gösterememektedir. Toprağın asitliğinin artmasıyla, alüminyum dahil, birçok metal hareketlenmekte ve böylece yeraltı ve yüzey sularındaki metal derişimi artmaktadır. Örneğin, 0.1 mg / L düzeyindeki alüminyum , balıklar ve diğer aquatik organizmalar için toksik olabilmektedir. Ancak bu toksitite alüminyumun kimyasal formuna bağlıdır. Çoğu bataklık ve nehirlerde alüminyum derişimi, litrede birkaç miligrama kadar çıkabildiği halde; önemli bir kısmı humik asit veya florürlerle kompleksleştikten oldukça toksik formlar olan, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ gibi türlerin derişimi genellikle düşük olmaktadır. ¹

Alüminyum toksititesi büyük ölçüde çözünürlüğe ve spesiasyonuna bağlıdır ki her ikisinde pH in bir fonksiyonudur. Asitik ortamdaki alüminyumun toksititesi giderek artan bir araştırma konusu olmuştur.

Çözünmüş alüminyumun türleri arasında en önemlileri Al^{3+} , $Al(OH)_2^+$ ve $Al(OH)_4^-$ dir. Bunlardan herbiri belli pH aralıklarındaki baskın türdür. Örneğin pH 4 de Al^{3+} , pH 5-6 da $Al(OH)_2^+$ hakimdir. pH 6 dolayında alüminyumun çözünürlüğü minimumdadır. pH 7 nin üzerinde ise $Al(OH)_4^-$ baskın türdür.²

Son yıllarda, Aluminyum ile Alzheimer hastalığı arasındaki ilişkinin anlaşılmasıyla beraber aluminyum ile ilgili çalışmalar artmaya başlamıştır.³

Diğer taraftan, 1957 yılında sığınlarda E vitamini eksikliğinden kaynaklanan karaciğer nekrozunun, eser miktarda (0.5mg/L) selenyum ile önlendiğinin anlaşılmasından sonra, selenyumun beslenmedeki rolü ortaya çıkmıştır. Son araştırmalar diş oluşumu sırasında az miktarda selenyum tüketiminin diş çürüklerindeki sürekliliği artırdığını göstermiştir. Ayrıca, fazla miktarda selenyum içeren topraklarda yetişen bitkilerle beslenen hayvanlarda, selenyumun sağlığa zararlı etkileri olduğuda bilinmektedir.^{4,5}

Selenyumun proteine bağlı olduğu, et ve deniz ürünleri gibi fazla miktarda protein içeren yiyeceklerin selenyum elementi bakımından zengin kaynaklar olduğunu gösteren araştırmalar bulunmaktadır.⁶

Selenyumun ortam kirlenmesinde ve canlıların metabolizmasında etken olarak çeşitli organların gelişmesinde ve foksiyonunda rol oynadığı ayrıca selenyumun kadmiyum ve civa gibi ağır metallerin metabolizma ve toksiteleri üzerinede etkili olduğunu gösteren araştırmalarda bulunmaktadır.^{7,8}

Selenyum, her ne kadar toksik etki göstermese de, toksik metallerle etkilişimi nedeni ile çevre açısından önemlidir. Selenyumun toprak ve sudaki seviyelerinin tespiti ve değişik formlarının tayini çalışmamızın amacını oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, toprak ve suda bulunan bazı metallere öncelikle alüminyum ve selenyum pH, değişik organik ligantlar, hümik maddeler gibi farklı değişkenlere göre hangi formlarda bulunduğu araştırılacaktır.

Çalışmamızda; Malatya ili çevre sularında ve toprak ekstraktlarında eser düzeyde bulunan alüminyum ve selenyumun kimyasal formları açısından sistematik araştırılması amaçlanmıştır.

İncelenen çevre sularında mevcut inorganik anyonlar da, iyon kromatografisi ile tayin edilmiştir. Çalışılan su ve toprak ekstraktlarındaki eser alüminyum iyon derişimi Amberlit XAD-4 reçinesi ile dolgulu mini kolonlarla zenginleştirme-ayırma işleminden sonra FAAS ile, selenyum iyon derişimi XAD-8 reçinesi dolgulu mini kolonlarda zenginleştirme-ayırma işleminden sonra GF-AAS ile yapılmıştır.

Malatya ili çevresindeki sularda ve çeşitli toprak ekstraktlarındaki eser düzeyde bulunan alüminyum ve selenyumun FAAS/GFAAS ile tayini için bir ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bu amaçla amberlit XAD-4(ile alüminyum) ve XAD-8(ile selenyum) reçinesi ile dolgulu mini kolonlar kullanıldı. Kolonda tutulan çeşitli kimyasal formlardaki analit, çeşitli çözeltiler kullanılarak elue edildi ve eluattaki alüminyum FAAS ve selenyum GFAAS ile tayin edildi.. Bu amaçla, AmberlitXAD-4 ve XAD-8 reçinesi dolgulu mini kolonlar yardımı ile geliştirilen zenginleştirme yönteminin doğal su numunelerine ve toprak ekstraktlarına uygulanabilirliği çeşitli analitik değişkenler açısından incelenmiştir.

1.2. Toprak

1.2.1. Toprak, Kimyasal Bileşimi ve Bileşenlerin Önemi ⁹

Toprak, yeryüzündeki gevşek kayalık ve mineral malzemelerinin üzerinde etkileyen doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçler sonucunda oluşan ve kara parçalarının yüzeyini örten katmandır. Toprağın en önemli işlevlerinden biri bitkiler için alt katman oluşturması ve böylece hayvanlar dünyasının besin zincirine temel sağlamasıdır.

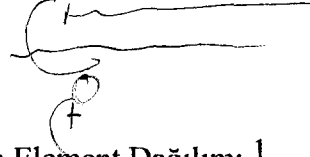
Toprağın bir bilim dalı olarak kabul edilmesi 1880 li yıllara kadar uzanmakta olup bu bilimin esaslarının ilk defa Rus bilginlerinden V.V. Dokuchoeve nin ortaya attığı ve bu nedenle de toprak bilimi anlamına gelen Pedoloji kelimesinin kökeninin Rusça dan kaynaklandığı ileri sürülmektedir.

Toprak bileşenleri aşağıda verilen fraksiyonlara ayrılabilir:

Kalın inorganik tanecikler: Çapları 0.002 mm den büyük taneciklerdir. Ortalama yoğunlukları 2.7 Kg/m^3 tür. Toprak kuru ağırlığının, % 5-90 ını oluştururlar. Elekten geçirildiklerinde taş, çakıl, kum, mil gibi gruplara ayrılabilirler. Amerikan standartlarına göre çapları, 2-0.05 mm olanlar kum, 0.05-0.002 mm olanlar mil ve 0.002 mm den küçük olanlar da kil olarak tanımlanmaktadır. İnorganik taneciklerin yüzdeleri kayanın saflığına, toprağın yaşına ve birçok etmene bağlı olarak farklılık taşır. Toprak eser element miktarı, bu minerallerin içerdikleri eser element düzeyine göre değişir. Yerkabuğundaki mineral maddelerin yaklaşık % 98 ini 8 element oluşturur. Öteki bütün elementler ise toplamın ancak % 2 si kadardır. Tablo 1.1 yerkabuğundaki makro elementlerin, Tablo 1.2 ise mikro elementlerin bir kısmının ortalama dağılımı verilmektedir.

Tablo.1.1. Yerkabuğunun Makro Element Dağılımı.¹⁰

Element	%(w/w)
Oksijen	46.6
Silisyum	27.2
Alüminyum	8.1
Demir	5.0
Kalsiyum	3.6
Sodyum	2.8
Potasyum	2.6
Magnezyum	2.1



Tablo.1.2. Yerkabuğunun Mikro Element Dağılımı.¹

Element	mg / Kg
Mangan	100-4000
Flor	30-300
Krom	5-3000
Molibden	0.2-5
Kurşun	2-200
Kalay	2-200
Bakır	2-100
Kobalt	1-40
Arsenik	0.1-40
Nikel	10-1000
Selen	0.01-2
Çinko	10-300

Kolloidal İnorganik Tanecikler: Suda süspansiyon halinde dağılmaları sonucu ayrılabilirler. Yoğunlukları $\sim 2\text{Kg/m}^3$ olup, toprak kuru ağırlığının % 10-80 arasını oluşturur.

Toprak Çözeltilisi: Toprak kapilerinde tutulan ve çözülmüş maddeler içeren sudur. Mikroorganizmalar ve bitki kökleri için önemlidir. Toprağın diğer fraksiyonları tarafından adsorplanmayan bileşenleri içerir.

Toprak Atmosferi: Toprak ile dengede bulunan gazdır. Vakum pompası ile alınabilir. Doğal topraklarda hacimce % 50 ye kadar çıkabilir. Atmosferdekine oranla daha fazla karbondioksit içerir. Bunun büyük bir kısmı karbonik asit halindedir. Toprak atmosferinde bulunan azot, bakterilerin katkısı ile bitkiler tarafından kökler yoluyla alınır.

Organik Madde: Bunları, koloidal inorganik madde bileşeninden nicel olarak ayırmak güçtür. Toprakların çoğunda kuru ağırlığının % 1-40 ını oluşturur. Toprağın renk, yapı ve iyon değiştirme özelliklerini etkiler. Bitki ve hayvan artıklarının toprakta birikmesinden meydana gelmiştir.

Toprak organik maddesi, mikroorganizmaların katkısıyla parçalanırlar ve *Humus* adı verilen maddeye dönüşürler. Humus, " bitkisel ve hayvansal artıkların, mikroorganizmaların katkısıyla ayrışma ve parçalanmalarının sonucu meydana gelen, rengi gri kahverenginden koyu siyaha kadar değişen kompleks, amorf ve oldukça kararlı bir madde" olarak tanımlanabilir.

Humus, esas itibari ile karbon, hidrojen, oksijen, azot ile az miktarda fosfor ve kükürt içeren, kompleks ve değişken bir yapıya sahiptir. Toplam ağırlığının % 85-90 kadarı *hümik madde* olarak tanımlanır. Humik maddeler, karboksilik, fenolik veya amin grubu gibi reaktif grupları içerir.

Canlı Organizmalar: Genellikle tek hücrelidirler. Nicel olarak ayrılmaları mümkün değildir. Taze toprak ağırlığının en fazla % 0.1-0.2 sini oluşturur. Toprak oluşumunu etkileyen olaylarda, yükseltgenme potansiyeli ve toprak pH sınırın ayarlanmasında önemlidir.

Toprak inorganik maddelerinden, çapları 0.002 mm den daha küçük olanlara *kil* denilmektedir. Kil mineralleri feldispat ve mika gibi minerallerin ana alüminosilikatlarının ayrışmasının bir ürünüdür. Yağmur ve atmosferdeki karbondioksitin katkısıyla gerçekleşen ayrışma için örnek olarak şu şekilde tepkime verilebilir.



Kil

Kil mineralleri çeşitli olmakla birlikte topraklarda en çok raslananlar 3 grupta toplanabilir.

Kaolinit grubu: $(OH)_8 Si_4 Al_4 O_{10}$

İllit grubu : $(OH)_4 K_2 (Si_6 Al_2) Al_4 O_{20}$ veya $(OH)_4 K_2 (Si_6 Al_2) (mg.Fe)_6 O_{20}$

Montmorillonit grubu : $(OH)_4 Si_8 Al_4 O_{20} \cdot nH_2O$

Bu minerallerin genel yapıları, birbiri üzerinde tabakalar halinde yerleşmiş oktahedral alüminyum oksit katmanları ile tetrahedral silisyum dioksit katmanlarından meydana gelmiş olmalarıdır. Kil mineralleri toprağın en aktif kısmıdır. Toprakta kationların tutulmasını sağlayarak bazı bitki besin elementlerinin topraktan yıkanıp uzaklaşmasını önleyerek bitki beslenmesine katkıda bulunurlar.

Kil minerallerinin anyon değiştirme özellikleri daha az anlaşılmıştır. Klorür ve nitrat gibi anyonların çoğu kil mineralleri tarafından zorla adsorplanırlar. Öte yandan fosfat iyonu kuvvetlice adsorplanırlar ve genellikle arsenat veya sitrat gibi anyonlar tarafından tekrar değiştirilir.

1.2.2. Toprak Eser Elementleri

Topraktaki eser elementler, nicel veya nitel olarak, toprağın oluştuğu çevreye ve oluştuğu ana kaya veya minerallerin yapısına göre değişir. Toprak oluşum faktörlerindeki değişimler, topraktaki eser element değişimini etkileyen önemli faktörlerdir. Tablo 1.3. de bazı kaya türlerinin içerdikleri esas ve eser bileşenler verilmiştir.

Tablo 1.3. Bazı Kayaların ve Minerallerin Esas ve Eser Bileşenleri.

Kaya ve Minerallerin Türü	Esas Element	Eser Element
Kum	Si	Zr,Ti,Sn,Th,Au,Pt, nadir toprak
Demir Filizi	Fe	V,P,As,Sb,Se
Mangan Filizi	Mn	Pb,Li,K,Ba,Bi,Ti,W, Co,Ni,Cu,Zn
Kireç Taşı ve dolomit	Ca, Mg, Fe	Ba,Sr,Pb,Mn
Olivine	Mg, Fe, Si	Ni,Co,Mn,Li,Zn,Cu,Mo
Harnblende	Mg, Fe, Ca, Al, Si	Ni,Co,Mn,Sc,V,Zn,Cu,Ga
Apatite	Ca, P, F	Pb,Sr,nadir toprak
Anorthite	Ca, Al, Si	Sr,Cu,Ga,Mn
Albite	Na, Al, Si	Cu,Ga
Gornet	Ca, Mg, Fe, Al, Si	Mn,Cr,Ga
İlmenite	Fe, Ti	Co,Ni,Cr,V
Magnetite	Fe	Zn,Co,Ni,Cr,V

Bazı kaya minerallerin dayanıklı olması, bunların tane büyüklüğünü ve eser element içeriğini büyük ölçüde etkiler. Küçük taneli topraklar, kolay aşınan topraklardan oluşmuştur ve bunlar eser elementce zengindir. İri taneli topraklar ise, kuartz gibi aşınmaya dayanıklı kayalardan oluşmuştur ve bunların eser element içeriği düşüktür.

Topraktaki eser element içeriğini etkileyen bir başka faktörde, toprak organik maddesidir. Toprak üzerinde yetişen bitkiler büyüdükçe, kökler daha derinliklere inmekte ve böylece derinliklerdeki eser elementler yeryüzüne çıkmaktadır. Bitki öldükten sonra ise, eser elementler toprak yüzeyinde kalarak önceden var olan eser elementlere eklenmektedir. Bu, toprak organik maddesi arttıkça eser element derişiminin artmasını açıklamaktadır. Öte yandan, organik madde miktarı arttıkça toprağın yoğunluğu azalacağından, eser element miktarı artmaya devam ettiği halde mg eser element/litre toprak olarak ifade edildiğinde azalma olmaktadır.

Bitkiler için gerekli eser element eksikliğinin en önemli nedeni çeşitli toprak faktörleri ve buna bağlı olarak da bu elementlerin çözünürlükleridir.Çözünürlüğe, dolayısıyla bitkiler tarafından alınabilirliği etkileyen en önemli toprak faktörleri arasında pH, toprak örgüsü, organik madde içeriği, kil mineralleri, nem içeriği veya eser elementlerin karşılıklı ilişkileri gibi faktörler sayılabilir.

Toprak pH sı, elementlerin bikkiler tarafından alınmasında en önemli etkendir. Toprak pH sının artması, alüminyum, kobalt , bakır, demir, nikel, kalay, çinko ve bir ölçüde manganın çözünürlüğünü ve dolayısıyla bu elementlerin bitkiler tarafından alınma eğilimi azalır. Bu ilgi pH 5.2-6.5 arasında en azdır. Yüksek pH larda eser element alımı sabit kalır ve hatta bazen artar.

1.3. Su

1.3.1. Su, Kimyasal Bileşimi ve Su Örnekleri ile İlgili Tanımlar.

Hergün zorunlu olarak kullandığımız bir madde olmasına rağmen, su hakkında bilgilerimiz genellikle pek fazla değildir. Yeryüzünde sihirli bir faaliyet olarak tanımlanan *Hayat* için gerekli olan maddelerden biri sudur. Dünyamızda *su* ve *hayat* birbirinden ayrılmayacak biçimde içiçe girmiş ve birbirine kenetlenmiştir. Hepimizin bünyesinde % 70 oranında su bulunmakta ve etrafımızı saran maddelerin pek çoğu, sudan yapılmış ürünlerden oluşmaktadır.¹¹

Doğada en bol bulunan ve canlı yaşamının sürmesi için gerekli olan su, bitki ve hayvanlardaki hemen her süreçte yer alır. Suyun molekül yapısının çok basit olmasına karşılık fiziksel ve kimyasal özellikleri çok karmaşıktır.

Oda sıcaklığında reksiz, kokusuz ve tatsız bir sıvı olan suyun en önemli özelliklerinden biri, birçok başka maddeyi çözebilmesidir. Onun bu özelliği canlılar için yaşamsal önem taşır. Dünyadaki yaşamın, karmaşık çözeltiler olan okyanuslarda başladığı düşünülür. Canlılardaki biyolojik süreçlerin yürüdüğü ortamlar ise kan ve sindirim özsuları gibi sulu çözeltilerdir.

Su molekülleri belirli bir oranda hidrojen iyonları (H^+) ile hidroksil iyonlarına (OH^-) ayrışır; hidrojen iyonları bir çözeltiliye asidik özelliği , hidroksil iyonları ise bazik özelliği verir. Bunun sonucunda su bazen asit, bazen de baz gibi davranabilir.

Kimyasal yönden saf bir suya doğada raslanmaz. Suların içerisinde daima çözünmüş veya süspansiyon halinde yabancı maddeler bulunur. Bunlar anorganik, organik katı, sıvı maddeler veya çözünmüş gazlar olabilir. Bu maddelerin cins ve miktarı, suyun kullanma yer ve amacının belirlenmesinde önemli rol oynar.

Sular orijinlerine göre 4 kısma ayrılır:

1. Meteor suları (yağmur ve kar suları)
2. Yeraltı ve kaynak suları
3. Yüzeysel suları (nehir, göl, baraj ve deniz suları)
4. Maden (mineral) suları

Meteor suları, mevcut sular içinde en saf olanıdır , bununla beraber havada bulunan bütün gazları içerdiği gibi yapısında bazı anorganik ve organik maddeleri de bulundurabilir.

Yeraltı suları, bulunduğu veya geçtiği toprak tabakalarını çözmesi sonucunda çok çeşitli çözünmüş maddeleri içerir. Yüzeysel suları adından da anlaşılacağı gibi yüzeylelerinin açık olması nedeniyle, özellikle organik yapıda olan maddeleri almaya yatkındırlar. Buna karşılık, hava ile temas halinde olduklarından karbonat sertlikleri düşüktür.

Maden suları, doğal sulara oranla çözülmüş madde miktarı belirli bir sınırı aşmış veya sıcaklık ve radyoaktivitesi doğal sınırı geçmiş olan sulardır. Mineral sular orjinlerine göre, üç değişik sınıfta toplanırlar.¹²

Jüvenil sular: Yerkabuğunun derinliklerinde oluşarak yeryüzüne ilk kez çıkan sulardır. Bunlara *bakire sular* da denir. Jüvenil suların sıcaklıkları genellikle yüksektir. Bu sular, yerkabuğunun derinliklerinden çözdükleri madenler ve gazlarla birlikte yeryüzüne çıkarlar.

Vadoz Suları: Bu sular yerçekiminin sonucu olarak yerkabuğunun çatlak ve yumuşak kesimlerinden yerin derinliklerine inerler. Bu iniş sırasında yeraltındaki sıcaklıkla birlikte ısınırlar. Bu hareketleri ile birlikte etrafındaki mineralleri çözerek yeraltında birikirler. Sonra yerkabuğunun yumuşak bir yerinden yeryüzüne çıkarlar. Bu sular; hem yerin derinlik, hem de yeryüzünde rasladıkları mineral ve gazların özelliklerini alırlar. Bu sulara, *basınçlı sular* da denir.

Karışık Sular: Bunlar vadoz ve jüvenil suların yeraltında birbirleri ile karışmalarından meydana gelen sulardır. Eğer vadoz sular, jüvenil sulara karışmış ise yeryüzüne çıkan sular vadoz suyun özelliklerini taşırlar. Jüvenil sular, yeryüzüne çıkarken vadoz sulara karışmış ise yeryüzüne çıkan su jüvenil su özelliğini taşır.

1.4. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini.

Eser element terimi, genel olarak katılarda % 0.01 nin altındaki derişimde, çözeltilerde ise mg/L veya µg/L düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılır. Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, öte yandan hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple çevre kirliliğinden elektronik sanayiye kadar, bir çok değişik alanda eser elementlerin

etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple bir çok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış, günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir.¹³

Eser element tayinlerinde önem taşıyan bazı genel kavramlar aşağıda verilmiştir:

Tekrarlanabilirlik: Paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. En sık kullanılan ölçüsü Bağıl standart sapma olup, S/X şeklinde verilir. Analitik işlemlerin farklı aşamaları için tekrarlanabilirlik verilebilir.

Doğruluk: Alınan sonucun gerçek değere yakın olma özelliğidir. Ancak gerçek değer genellikle bilinmediğinden ayrı yöntemle analiz edilen uluslararası sertifikalı standart örnekler esas alınır.

Doğruluk ve tekrarlanabilirlik farklı kavramlardır. İdeal analitik sonuçlar yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik niteliklerini beraber taşırlar.

Duyarlık: Derişime(C)'e karşı sinyal(I) değişimine ait doğrunun eğimi $\Delta C/\Delta I$ değeri duyarlılık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyon spektrometresi için duyarlılık 0.0044 A değeri veren derişim olarak tanımlanır.

Gözlenebilme Sınırı: Belirsizlik Taşıyan iki değer arasında önemli bir fark olup olmadığı istatistiksel bir yöntem olan t-testi ile saptanabilir. Bir analitik ölçümde derişim çok düşük ise kör (kör ile aynı değerde sinyal alınır. Gittikçe artan derişim belli bir değerde köre göre önemli bir fark yapar. t-testi ile belirlenenbu derişim değerine gözlenebilme sınırı, LOD) adı verilir. Kör veya köre yakın derişimde bir çözelti için standart sapmanın 2 veya 3 katının derişim eşdeğeri olarak alınabilir. Tekrarlanabilirliğin iyi ve duyarlığın yüksek olması daha düşük gözlenebilme sınırının elde edilmesine neden olmaktadır.

S/N Oranı: Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve doğruluğu S/N (Sinyal/ Gürültü) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı düşerse bağıl standart sapma(BSS) artar ve tekrarlanabilirlik azalır. Bu oran cihazın kalitesine ve örneklemedeki performansın niteliğine bağlıdır.

Tayin Sınırı: Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan , gerçek tayinler için sınır standart sapma değerine eşdeğer yada bazen 5 veya 10 katı olarak alınır. Bu değere tayin sınırı (Limit of Quantity = LOQ) adı verilir.

Büyük miktardaki ortam içindeki düşük derişimdeki elementlerin tayini için eser analiz terimi de kullanılmaktadır. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olabilir. Birçok durumda eser element tayinine, ortam olumsuz etki yapar. Farklı ortamlarda, aynı derişimde bulunan eser elementlerin , farklı analitik sinyaller oluşturması matriks(ortam) etkisi olarak tanımlanmaktadır. Bu etkinin önlenmesi için standartlarla, numunenin fiziksel özelliklerinin birbirine benzetilmesi gerekir.

Eser element tayininde dört temel problemle karşılaşılır. Bu problemler şöyle sıralanabilir.¹⁴

1. Eser element derişiminin, doğrudan tayin edilemeyecek kadar küçük olması,
2. Çok büyük miktardaki bir örnekten, tayini yapılacak eser elementin ayrılması,
3. Çok büyük miktardaki başlangıç örneğinden; ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin tayini,
4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için , analiti ortamdan ayırarak, küçük bir hacimde toplamak.

Eser element derişimi, tayin sınırının altında olduğunda gözlenebilir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda, analiti gerek uygun ortam içerisine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirme amacıyla ön deriştirme-ayırma yöntemleri kullanılır. Bu yöntemlere zenginleştirme yöntemleri denir.

1.5. Ayırma-Zenginleştirme Yöntemleri.

Zenginleştirme yöntemleriyle, eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içerisinde alınır ve dolayısıyla deriştirilmiş olur. Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleriyle tayin basamağında aşağıdaki kolaylıklar sağlanmış olur.

1. Eser element derişimin artmasıyla yöntemin tayin kapasitesi artırılmış olur.
2. Eser element uygun ortama alınacağından, girişimler giderilir, dolayısıyla duyarlık artar.
3. Büyük miktardaki başlangıç numuneleriyle çalışılabileceğinden numunenin homojen olmamasından gelebilecek hatalar önlenmiş olur.
4. Standartlarla, numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
5. Bozucu etki gösteren ortam, uygun bir ortam ile yerdeğıştirildiğinden zemin girişimleri azalır.
6. Seçimlilik artar.

Zenginleştirme yöntemlerinin değeriendirilmesinde kullanılan ve istenen eser elementi geri kazanmanın ölçüsü olan geri kazanma faktörü (R_A),

$$\% R_A = \frac{Q_A}{Q_A^0} \times 100$$

ifadesi ile verilir. Q_A^0 örnekteki madde miktarı, Q_A işlemden sonraki örnekte kalan madde miktarıdır. Pratikte % 99 dan büyük bir geri kazanma faktörüne ulaşmak mümkün değildir.

En yaygın olarak kullanılan, eser element zenginleştirme yöntemleri arasında özütleme, elektroanalitik zenginleştirme, iyon-değıştirme, uçurma ile zenginleştirme

ve aktif karbon üzerinde biriktirme sayılabilir. Son yıllarda Amberlite XAD türü adsorpsiyon reçineleri üzerinde biriktirme ile zenginleştirme yöntemi diğer yöntemlerin yanında geniş uygulama alanı bulmaktadır.

1.5.1. Amberlit XAD Reçineleri Üzerinde Biriktirme ile Zenginleştirme Yöntemi

Yetmişli yıllardan itibaren, özellikle AAS, AES, NAA ve spektrofotometrik yöntemler için aktif karbon üzerinde metal şelatları halinde biriktirme yöntemi ile metal iyonlarının zenginleştirilmesi başarı ile uygulanmıştır. Ancak yöntemin çok saf aktif karbon gerektirmesi ve bunun elde etme güçlüğü ile elusyon tekniklerine uygun olmaması gibi yetersizlikleri sebebiyle aktif karbona alternatif olabilecek yöntemler geliştirilmesi çalışmaları gündeme gelmiştir.¹⁵

Bu amaçla yaklaşık on yıldır, organik esaslı yapay toplayıcılar yaygın olarak aktif karbon yerine kullanılmaya başlanmıştır. Bu toplayıcılar arasında özellikle amberlit XAD türü reçineler önemli yer tutmaktadır.

Eser elementlerin tayin basamağında kullanılacak AAS, AES gibi analiz yöntemlerine uygun deriştirme ortamının seçilmesi, zenginleştirme amacıyla seçilecek yöntemin en önemli özelliklerinden birisidir. Seçilecek ortamın, analiz basamağında bozucu özellik göstermemesi ve safsızlıklar içermemesi istenir. Amberlit XAD türü reçineler genel olarak bu özelliklere sahiptirler.

1.5.1.1. Amberlit XAD Türü Reçinelerin Özellikleri^{15,16}

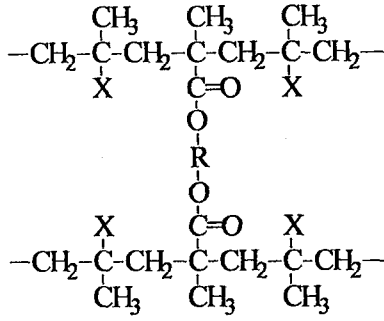
Organik esaslı sentetik amberlit reçineleri, elde edilişleri ve kullanışları bakımından, iyon-değiştirici ve adsorban olarak iki ana grupta toplanırlar. İyon-değiştirici özelliğe sahip olanlar arasında amberlit CG-400, IRA-900, IRC-718 gibi reçineler sayılabilir. Adsorban özelliğe sahip reçineler arasında ise amberlit XAD-1, XAD-4, XAD-7, XAD-16, XAD-8, XAD-1180 vb gibi sayılabilir.

Amberlit XAD reçineleri geniş yüzey alanlı, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip çapraz bağlı ko-polimerlerdir. Asidik ve bazik ortamlara, organik çözücülere karşı kararlı olmalarından dolayı adsorban olarak kullanılan silikajelle karşılaştırılabilirler.

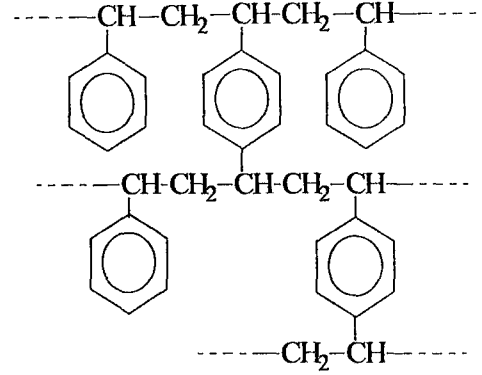
Amberlit XAD-4 reçinesi polistiren divinil benzen ko-polimeridir. Geniş yüzey alanı ve uygun gözenek karakterine sahip olmasından dolayı diğer reçinelere göre daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. XAD-8 reçinesi, orta derecede hem hidrofilik hemde hidrofobik etkileşimleri içeren çapraz bağlı ko-polimerlerdir. Tablo 1.4 de amberlit XAD-4 ve XAD-8 reçinelerinin bazı fiziksel özellikleri, şekil 1.1 de de bu reçinelerin kimyasal formülleri verilmiştir.

Tablo 1.4. Amberlit XAD-4, XAD-8 Reçinelerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Reçine	Spesifik Yüzey	Gözenek Çapı	Gözenek
	Alanı (m ² /g)	(Å ⁰)	Hacmi (ml/g %)
Amberlit XAD-4	700	40	50
Amberlit XAD-8	160	225	52



AMBERLİT XAD-8



AMBERLİT XAD-4

Şekil 1.1. Amberlit XAD-4 ve XAD-8 Reçinelerinin Kimyasal Formülleri

1.5.1.2. Amberlit XAD Reçineleri ile Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları.

Amberlit XAD türü reçineler, organik bileşikleri, halojeno ve tiyosiyano ligantlarının birçok anorganik kompleksini adsorplama özelliğine sahiptirler. Organik maddeleri adsorplama özelliklerinden dolayı, bu reçinelerle yapılan ilk çalışmalar, çeşitli ortamlardan organik esaslı maddelerin toplanması şeklinde başlamış olup, bu çalışmalar günümüzde de devam etmektedir.¹⁷

Son yıllarda yapılan çalışmalar, metal şelatlarını bu reçineler üzerinde tutunması şeklinde yoğunlaşmıştır. Bu tür çalışmaların başlangıcında metal şelatları immobilizasyon tekniği ile reçine üzerinde oluşturulmuştur. Bu teknikte, şelat yapıcı, reçine ile muamele edilerek reçine üzerinde tutturulur, daha sonra metal çözeltisi ile işleme tabi tutulur ve reçine üzerinde metal şelatlarının oluşması sağlanır. Uygun eluasyon çözücülerini kullanarak, reçine üzerinde tutulan metal şelatları elue edilir.^{18,19}

İmmobilizasyon tekniğinde, kolonun çok sayıda deney için kullanımı mümkün olmamaktadır. Çünkü eluasyon ile ligantlar kolondan zamanla ayrılmaktadır.¹⁹ Bu

sebepten dolayı, amberlit XAD reçinelerinin dolgu maddesi olarak kolona yerleştirilmesi ve kolondan, daha önceden oluşturulmuş, metal şelatlarını içeren çözeltilerin geçirilmesi tekniği üzerinde çalışmalar daha yaygın hale gelmeye başlamıştır.²⁰

Son on yıl içerisinde bu alanda ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar da amberlit XAD reçineleri, metal şelatlarının adsorplanması şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yine bu reçinelerin, değişik ortamlardan eser elementlerin halojeno ve tiyosiyano vb gibi, çeşitli komplekslerini tutma özelliğinden yararlanarak birçok çalışma yapılmıştır.^{21,22,23,24,25}

Doğal sulardaki eser metal iyonlarının, amberlit XAD reçineleri üzerinde adsorpsiyonu ile ilgili bir çok çalışma vardır. Cutter²⁶, sedimentler ve biogenic partiküllerdeki selenyum spesiasyonu ve zenginleştirilmesinde amberlit XAD-8 reçinesi dolgulu mini kolonlar kullanmıştır. Wan ve arkadaşları²⁷, doğal su numunelerindeki krom(III), demir(III), nikel, mangan, cadmiyum, kobalt, bakır ve kurşun iyonlarını amberlit XAD-7 dolgulu mini kolonlarda zenginleştirdikten sonra AAS ile tayin etmişlerdir. Elçi ve arkadaşları²⁸, doğal sulardaki bazı ağır metal iyonlarını 8-hidroksikinolin ve APDC ile metal şelatlarını oluşturup, amberlit XAD-4 reçinesi dolgulu mini kolonlarda zenginleştirildikten sonra, AAS ile tayin etmişlerdir. Mackey²⁹, deniz suyundaki bazı eser metal iyonların tayininde, amberlit XAD-1 reçinesi dolgulu mini kolonlardan yararlanmış ve tayin basamağında GF-AAS kullanmıştır.

1.6 SPESİASYON

1.6.1. Spesiasyon ve Spesiasyon Teknikleri

Spesiasyon; örnekteki toplam element derişimini oluşturan, elementin çeşitli formlardaki derişimlerinin toplamı olarak tanımlanmaktadır.³⁰ Spesiasyon analizlerinin amacı, örnekteki elementlerin kimyasal formlarını saptamaktır.

Elementlerin kimyasal formlarının saptanmasında; partikül büyüklüğü, polaritesi, iyonik yükü, bağlanma özelliği ve redoks özelliği gibi fiziksel özelliklerden yararlanır.

Örneklerdeki toplam element biyoalınabilirlik hakkında fazla bilgi vermezken, elementin kimyasal formu detaylı bilgi vermektedir. İnsanlar için biyoalınabilirlik, gıdalarla alınan elementlerin kimyasal formu ile orantılıdır. Bu nedenle besin kaynağı olarak kullanılan gıdalarda toplam element düzeylerinin yanında, kimyasal formları saptanmaya çalışılmaktadır.³¹

Biyoalınabilirlik, mikroorganizmalar ve bitki beslenmesi açısından değerlendirilmesi gerekir. Suda yaşayan canlılar için elementlerin spesiasyonu toksite açısından önemli iken, toprak ve sedimentlerde spesiasyon bitki beslenmesi açısından önem kazanmaktadır. Bu amaçla toprak örneklerinin çeşitli ayıraçlarla ekstraksiyonunda , ekstrete edilebilen metal fraksiyonları önemlidir.

1.6.2. Spesiasyon İşlemlerinde Kullanılan Teknikler

Elementlerin kimyasal formlarının direkt kantitatif analizleri için, çok az sayıda duyarlı ve seçici enstrümental teknik bulunmaktadır. Toplam element düzeylerinin saptanmasında iyi duyarlılığa sahip olan atomik absorpsiyon ve emisyon teknikleri, spesiasyon analizlerinde ise kromatografik tekniklerle birleştirilerek kullanılabilir. Spektroskopik teknikler bazı elementlerin renkli komplekslerinden yararlanarak görünür bölgede absorpsiyon özelliklerinden yararlanmasına karşın, gerçek örneklerde spesiasyon analizleri için direkt olarak uygulandığında, seçiciliği ve duyarlılık açısından iyi sonuçlar vermemektedir. Elektrokimyasal teknikler, çözeltilerdeki elementlerin kimyasal formlarının saptanmasında büyük yer tutmaktadır.³⁰

1.6.3. Spesiasyonda Kullanılan Ayırma Teknikleri

Örneklerin element formları belirlenirken, ölçüm basamağından önce bazı fiziksel özelliklerden yararlanarak ayırma işlemleri uygulanır. Bu amaç için kullanılan ayırma işlemleri; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, santrifügasyon, filtrasyon, diyaliz, jel kromatografisi ve iyon değıştiricidir.³⁰

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu: Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kimyasal bileşimin birbiri içinde karışmayan iki fazın, birinden ötekine taşınması olayıdır. Eser element analizlerinde, fazlardan biri genellikle su, diğeri ise organik çözücüdür. Spesiasyon amaçlı sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, örneklerdeki farklı formdaki yapılar, farklı çözenlerle ekstrakte edilerek yapılabilmektedir.

Deniz suyunun kloroform veya karbontetraklorür gibi çözenlerle ekstraksiyonunda organik bağı bazı element formlarının ekstrakta geçtiğı saptanmıştır.

Santrifügasyon : Santrifügasyon doğal sulardaki partiküllerin uzaklaştırılmasında ve yüksek moleküllü metallerin ayrılmasında kullanılmaktadır.³²

Filtrasyon : Filtrasyon ile, partiküler elementlerin ortamdan uzaklaştırılması veya partikül büyüklüğüne göre elementlerin dağılımı yapılabilmektedir. Doğal sularda filtrasyon işlemi ile çözülmüş veya partiküler türler birbirinden ayrılabilir. Ultrafiltrasyon ile, gözenek yarıçapı 1-15 µm olan filtreler kullanılarak molekül ağırlığına göre ayırım yapılabilmektedir.³³

Diyaliz : Diyaliz tekniğı ile çözülmüş moleküler yapıları kolloidal partikülleri ayırmak amacıyla kullanılmaktadır. Diyalizde, diyaliz membranları kullanılmaktadır ki bu membranlar idealde sadece serbest metal katyonlarını geçirmelidir. Diyaliz membranının nominal geçirgenlik büyüklüğü 1-5 nm aralığındadır.³²

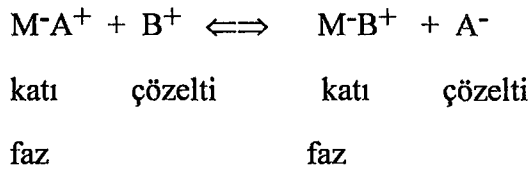
Spesiasyon çalışmalarında, değişebilir iyon ve diyaliz olan fraksiyonların belirlenmesinde diyaliz tekniği kullanılmaktadır.

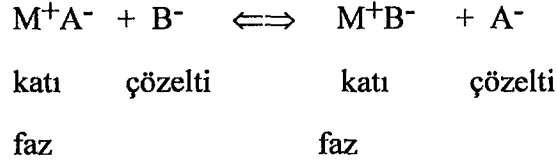
Jel Kromatografisi : Jel kromatografik yöntemlerle , sudaki humik asitlere bağlı eser elementler ve molekül büyüklüğüne veya moleküler ağırlıklarına göre sınıflandırılmaktadır.³²

İyon Değiştiriciler : İyon değiştiriciler, değişebilir anyon veya değişebilir katyon içeren maddelerdir. Değişebilir katyon içeren maddelere *katyon değiştiriciler*, değişebilir anyon içeren maddelere de *anyon değiştiriciler* denir.

İyon değiştiriciler kökenlerine göre, *organik* veya *inorganik* iyon değiştiriciler olmak üzere iki grupta incelenir. İnorganik iyon değiştiricilerin en önemlileri kil ve zeolitler gibi doğal maddeler ile sentetik zeolit ve moleküler elekler gibi yapay maddelerdir. Organik iyon değiştiricilerin en önemlileri ise, kimyasal tepkimeler sonucu sentetik olarak hazırlananlar olup bunlar genellikle *reçineler* olarak ta bilinir. Reçineler, ana yapıya bağlı yük taşıyıcı iyonik gruplar içerirler. Yüksek mekanik ve kimyasal kararlılıkları, çözücülerde hemen hemen hiç çözünmemeleri ve ana yapıya bağlı çeşitli iyonik grupları içermeleri nedeniyle, hem analiz hem de endüstriyel amaçlı geniş bir kullanım alanı vardır.

Reçineler, genellikle bir kolona doldurulup, analizlenecek çözeltinin reçine içine geçirilmesi şeklinde kullanılırlar. Reçinenin anyon veya katyon değiştirme özelliğine göre şu tepkimeler gerçekleşir.





Böylece tutulması istenen madde, reçine üzerinde toplanır. Daha sonra eluent adı verilen başka bir çözelti aynı kolondan geçirilerek, tutulan iyonun çözeltiliye geçmesi sağlanır.

İyon değiştirici reçinelerle doldurulmuş kolonlarda seyreltik çözeltilerde bulunan çok az miktardaki metal iyonları tutulup daha sonra kolondan daha küçük hacimdeki bir çözücü ile alınarak değiştirilir. Bir başka yararlı uygulama ise, bir çözeltinin içindeki istenmeyen katyonlardan arındırılmasıdır. Kısaca iyon değiştiriciler, eser elementlerin ayrılma ve değiştirilmelerinde kullanılmaktadır.³³

1.7. Alüminyum.³⁴

Alüminyumun geçmişini öğrenmek için yaygın olarak kullanılan demir ve bakır benzeri pek çok metalde olduğu gibi çok eskilere gitmeye gerek yoktur. Bunun nedeni, alüminyum içeren minerallerin genellikle karmaşık ve kararlı olmasıdır. Bu minerallerden alüminyum metalinin indirgenmesi için çok enerji ve yüksek sıcaklık gerekmektedir. Onsekizinci yüzyılın sonları ile ondokuzuncu yüzyılın başlarında Berzelius, Dalton, Davy, Lavoisier ve Oersted gibi ünlü bilim adamları alüminyum bileşikleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır. 1807 de Sir Humphrey Davy bu bileşiklerin içerisinde bir metal bağlı olduğunu ileri sürmüştü ve buna alüminyum adını vermiştir. 1821 de Fransa, Les Baux ta alüminyum üretiminin temel hammaddesi cevher bulunmuş ve yörenin adına dayanarak buna *boksit* adı verilmiştir. Daha sonra 1825 te Hans Christian Oersted, metal alüminyum üretimi için önemli bir bileşik olan

alüminyum klorit bileşimini hazırlamayı başarmıştır. Bundan iki yıl sonra 1827 de Friedrich Wöhler bu bileşiğin potasyum ile reaksiyonu sonucu ilk metal alüminyumu kimyasal yollarla elde etmeyi başarmıştır. Ondokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında alüminyum üretimi için değişik kimyasal yöntemler geliştirilmiş; bu yüzyılın sonunda alüminyumu sulu çözeltilerden elektroliz ile elde etmek için yapılan girişimler başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Günümüzde kullanılan alüminyum üretim teknolojisi Hall-Heroult prosesidir.

Alüminyum, periyodik tablonun III A grubunda (*bor grubu*) yer alan hafif, gümüş beyazlığında bir metaldir. Grupta; bor, alüminyum, galyum, indiyum ve talyum ile birlikte yer alır. Bu grup elementlerine *toprak metalleri* de denir. Bunlardan talyuma doğru inildikçe elementlerin metal özelliği artar. Bor yarı metaldir. Grubun diğer elementleri ise metal özelliklerinden çoğunu gösterir. Alüminyum, bileşiklerinde çoğunlukla kovalent bağ yapar.

Alüminyum, periyodik çizelgedeki komşu elementlerine göre düşük sıcaklıkta erir. Kristalleri, yüzey merkezli küp şeklindedir ve metalik özellik gösterir. Alüminyum yumuşak bir metal olup, iyi bir iletkenidir. Saf alüminyumun dayanıklılığı az olmakla beraber alaşımları çok dayanıklıdır.

Elektron dizilişlerine bakıldığında grup III elementlerinin çoğunlukla +3 değerlikli olması gerektiği düşünülebilir. Soy gaz elektron dizilişine benzemek için bu grup elementlerinin s yörüngesindeki 2 ve p yörüngesindeki 1 elektronu kolaylıkla verip +3 değerlikli olması beklenir.

Grup III A elementlerinin bileşiklerinde bağ yapacak elektron sayısı (ns^2np^1) üçtür. Bu nedenle başka atomların elektronlarını ortaklaşa kullanarak bağ yaptıklarında toplam 6 elektron bağ yapımına katkıda bulunmuş olur. Ancak oktet kuralına göre, bir atom çevresindeki bağ yapan toplam elektron sayısının sekiz olması gerektiğinden bu grup elementleri başka atomlardan iki elektron daha alabilirler. Böylece *Lewis Asit* özelliği kazanırlar.

Grup III A elementlerinin katyonları sudaki O-H bağlarını kırabilirler yani hidroliz olurlar. Katyonların bu özelliği iyon yarıçapı ile ters orantılıdır. İyon yarıçapı

bordan daha büyük olan alüminyum ve galyum iyonları daha az hidroliz olurlar. Bu nedenle alüminyum hidroksit ve alüminyum oksit amfoterik bileşiklerdir. Alüminyuma ilişkin bazı özellikler aşağıda verilmiştir.

<i>Atom numarası:</i>	13
<i>Atom ağırlığı :</i>	26.9815
<i>Erime noktası:</i>	660 ° C
<i>Kaynama noktası:</i>	2.467 ° C
<i>Özgül ağırlığı :</i>	2.70 (20° C)
<i>Birleşme değeri:</i>	3
<i>Elektronların yerleşimi:</i>	2-8-3 veya $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

Alüminyumun bileşikleri: Normal koşullarda alüminyumun değeri üçtür. Ancak yüksek sıcaklıklarda alüminyumun bir yada iki değerlikli olduğu gaz halindeki bileşikler de elde edilmiştir (AlCl, Al₂O, AlO).

Alüminyum bileşiklerinin bir çoğu sanayide önemli kullanım alanlarına sahiptir. Alüminyum üretiminin yanı sıra yalıtıcıların, bujilerin ve daha pek çok ürünün yapımında da büyük miktarlarda kullanılan alümina, ısıtıldığında su buharını adsorblanmasını sağlayan gözenekli bir yapı kazanır. Alüminyum oksit, ticari adı etkinleştirilmiş alümina olan bu türü gazların ve kimi sıvıların suyunun alınmasında kullanılır; çeşitli kimyasal tepkimelerde katalizör taşıyıcısı olarak görev yapar.

Bir başka önemli alüminyum bileşiği olan alüminyum sülfat, sülfirik asitin hidratlı alüminyum oksite etkimesiyle elde edilen renksiz bir tuzdur. Ticari biçimi, kimyasal formülü Al₂(SO₄)₃ olan kristalli yapıda hidratlı bir katıdır. Kağıt yapımında boya tutkalı ve yüzey astarı olarak yaygın biçimde kullanılır; tek değerlikli metallerin sülfatlarıyla birleşir ve şap olarak bilinen hidratlı çift sülfatları oluşturur. En önemlisi potasyum şapı yada potas şapı olarak adlandırılan alüminyum potasyum sülfat

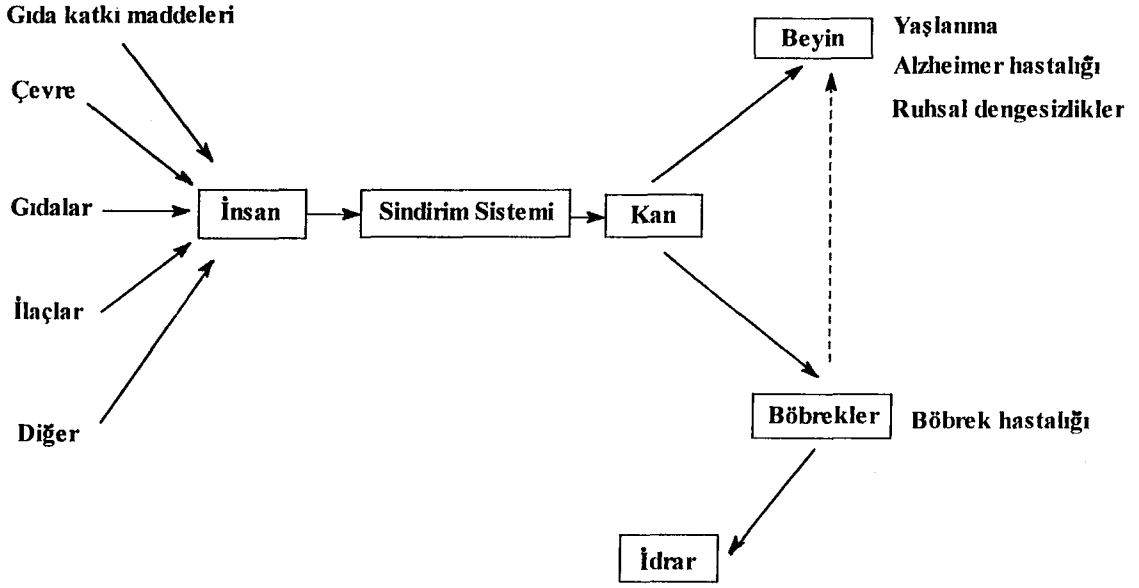
[KAl(SO₄). 12 H₂O] olan bu tuzlar başta ilaç, tekstil veya boya üretimi olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Eritilmiş alüminyumun gaz haldeki klorla tepkimesi sonucunda oluşan alüminyum klorür (AlCl₃), aralarında aromatik ketonların ve antrakınon ile türevlerinin de bulunduğu çok sayıda bileşiğin hazırlanmasında yararlanılan organik sentez tepkimeleri olan Friedel-Craft tepkimelerinde katalizör olarak kullanılır. Yaygın adı alüminyumhidro klorür olan hidratlı alüminyum klorürden (AlCl₃ . H₂O), derideki gözenekleri sıkıştırma özelliğinden dolayı lokal ter önleyici yada deodorant olarak yararlanılır.

Alüminyum hidroksit [Al(OH)₃], su geçirmez kumaş yapımında ve aralarında AlO₂⁻ grubu içeren tuzlar olan alüminatların da yer aldığı çeşitli alüminyum bileşiklerinin elde edilmesinde kullanılır. Alüminyumun hidrojenle tepkimesi sonucunda oluşan alüminyum hidrür (AlH₃), önemli indirgeyiciler olan tetrahydroalüminatların elde edilmesinde yararlanılan polimerik bir katıdır. Alüminyum klorürün lityum hidrür ile tepkimesinin ürünü olan lityumalüminyum hidrürün (LiAlH₄) organik kimyada yaygın bir kullanım alanı vardır.

1.7. 1. Alüminyumun Biyoalnabilirliği.

Alüminyum şekil 1.2. de görüldüğü gibi, çeşitli yollarla; çevreden, gıdalarımızdan, yiyecek ve içecek katkı maddelerinden , ilaçlardan insan bünyesine girebilir.³⁵



Şekil 1.2. İnsanlarda alüminyum yolu.

Alüminyum her yerde, mevcuttur. Gıda maddelerindeki alüminyum miktarı, 10 mg/kg seviyesinde olup, nadiren bu değeri aşmaktadır. Elementin çok düşük alınması muhtemelen güvenilir seviyeler gösterir. Ancak uzun periyotlarda, büyük bir geminin küçük bir kaçakla batması gibi tehlikeli olabilmektedir, bu nedenle alüminyumun analizi önemli olmaktadır.

Oral yolla beslenemeyen hastalar için kullanılan çözeltilerin, böbrek dializlerinde kullanılan suyun ve erken doğmuş bebeklerin beslenmesinde kullanılan bileşiklerin alüminyum, silis ve muhtemel diğer iz elementleri içermemesine dikkat edilmelidir. Böbrek hastaları için, alüminyum içermeyen fosfat bağlayıcılara gerek duyulmaktadır. ³⁶

Çayda yüksek seviyelerde alüminyum bulunması ve alüminyumdan yapılmış kapların florür varlığında çözülmeleri nedeniyle alüminyum alımının artması halk sağlığı açısından problem olabilmektedir.³⁷⁻³⁸ Bu nedenle alüminyumun toksik seviyesi ve bu seviyeye hangi formun katkısının daha çok olduğunun belirlenmesi önemli olmaktadır.

Vücut doku ve akışkanlarındaki alüminyum derişiminin ölçülmesi, hastaların alüminyum ile etkilenme seviyelerinin izlenmesi açısından önemlidir. Hemodiyalize

bağlı kronik böbrek rahatsızlığı ve tedavi amacıyla oral olarak alınan $Al(OH)_3$ ile hastalarda biriken alüminyumdan gelen risk, iyi bilinmektedir.³⁹ Son yıllarda Alzheimer hastalığı ve alüminyum arasındaki muhtemel bağın anlaşılmaya başlamasıyla birlikte alüminyum ile ilgili çalışmalarda önemli artış görülmektedir.³⁹⁻⁴⁴

1.7.2. Alüminyum Tayininde Kullanılan Metotlar.

Avrupa ve Kuzey Amerika'nın bazı kısımlarında ormanların azalmasına neden olabilen çözülmüş alüminyumun toksik seviyeleri hakkında birçok tartışma yapılmıştır. Alüminyum farklı kimyasal formlarda bulunduğu ve bu formların tümü farklı fizikokimyasal reaktivitede^{77a} ve toksititede olduğundan, herhangi bir sistemde toplam alüminyum derişiminin tayini sınırlı bir veridir(şekil 1.3.a). Bu nedenle, ekosistemi etkileyen alüminyum seviyelerindeki artışın doğru olarak belirtilmesi için değişik alüminyum türlerinin karakterizasyonu, tayini ve tanımlanması oldukça önemlidir.⁴⁵

Literatürde alüminyum spesiasyonu ile ilgili bilgiler sınırlıdır. Kalik ve Eichhorn,⁴⁶ Alzheimer hastalığındaki potansiyel alüminyum kompleksini tespit etmek için, ^{27}Al - NMR kullanmışlardır. Courtijn ve arkadaşları,¹ Belçika Campine'deki asitik sularda çözülmüş farklı alüminyum türlerini ayırmak için bir Chelex -100 iyon-değişirme kolonu kullanmışlardır. Beyin dokusu gibi belli bir organda birikmiş alüminyumunu tayin etmek için, enerji dağıtmalı X-ışını analizleri kullanılmıştır.⁴⁷ Daha doğru ölçüm sağlayan alternatif bir yaklaşım, laser-microprobe kütle spektrometresidir. Bu teknikte yoğun bir lazer ışını, analizlenecek hücreye(analite) doğru yönlendirilir ve bu bölgeden buharlaşan türler, bir kütle spektrometresinde analizlenir.⁴⁸ Bu teknik, kronik hemodiyaliz hastalarının, karaciğer dokularındaki alüminyumunu tayin etmede kullanılmaktadır. Gonzales ve arkadaşları⁴⁹, ultra-filtrasyon ve kromatografik teknikler kullanarak kan serumunda alüminyum spesiasyonu çalışmışlardır.

Eser seviyedeki alüminyum tayinleri için analitik teknikler; nötron aktivasyon, florimetri, inductively coupled plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP - AES), inductively coupled plazma kütle spektrometresi (ICP - MS), direkt akım plazma atomik emisyon spektrometresi (DCP-AES) ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GF- AAS) dir.

NAA, alüminyum tayini için yeterince hassas olmakla beraber silikon ve fosfor içeren biyolojik örneklerde radyasyon etkisiyle bu elementler ^{28}Al oluşturacak şekilde parçalandığından bağıl olarak düşük tayin sınırı elde edilmektedir. ^{28}Al un yarı ömrü sadece 2.2 dk dır ve bu yüzden nötron aktivasyon analizi (NAA), büyük miktarlarda sodyum klorür içeren örnekler için ^{24}Na ($t^{1/2}$ 15h) ve ^{38}Cl ($t^{1/2}$ 37 dk), γ - radyoaktivite şiddetinden dolayı oldukça zordur. Bu nedenle, NAA, özellikle biyolojik örneklerdeki eser alüminyum tayini için önerilmektedir.⁵⁰ Son zamanlarda Kratochvil ve arkadaşları⁵¹ bu tekniği biyolojik referans materyal TORT-1 (43 mg/kg içeren istakoz hepatopancreas) için GF-AAS ile karşılaştırmışlar ve bu teknikler arasında çok iyi bir uyum bulmuşlardır.

Florimetrik metotlar, genellikle çok hassastır, fakat kompleks matrikste seçicilik düşüktür. Ioannou ve Piperaki⁵² serum örnekleri için alüminyum iyonları ile 2-hidro-1-naftaldehit-*p*-metoksibenzoil hidrojen reaksiyonunun hızını izlemeye dayanan ilginç bir metot tanımlamışlardır. Reaksiyon sonunda oluşan floresant metal-şelatın emisyonu ise 475 nm de ölçülmüştür. Alüminyum, proteinlerin derişik nitrik asitte çöktürülerek uzaklaştırılmasından sonra kalan sıvı kısımda ölçülmüştür. Bu metodun tayin sınırı 0.13×10^{-3} mg/L olarak belirtilmektedir.

Çeşitli yazarlar 10^{-3} mg/L seviyelerindeki alüminyum tayini için, ICP veya DCP atomik emisyon spektrometresi kullanımını rapor etmişlerdir.^{53,54,55} Ancak, kalsiyumun geniş ve şiddetli emisyonuyla, alüminyum tayin sınırı ve girişim artması meydana gelmesi, argon-plazma tekniğiyle alüminyum tayininin başlıca dezavantajını oluşturmaktadır. Mauras ve Allain⁵⁴ bir background düzeltme sistemi sağlayarak tayin sınırını 3×10^{-3} mg/L ye yaklaştırmayı başarmışlardır. Ancak, bu tekniğin bağıl olarak çok pahalı olması ve aletin kompleksliliği çoğu rutin laboratuvarlarda

kullanımını engellemektedir. Taylor,⁵⁶ alüminyum tayininde spektral girişimin bağıl olarak düşük vakum UV'yi (167.08 nm) kullanmıştır. Bu yöntemle alüminyum için tayin sınırı 1.5×10^{-3} mg/L olarak bulunmuştur. Bazı araştırmacılar ICP yi bir elektrotermal buharlaştırıcıyla birleştirerek 2×10^{-3} mg/L civarında tayin sınırına ulaşmışlardır.⁵⁵ Alışılmış aletin (modifiye edilmemiş ICP nin) alüminyum için tayin sınırı ise 6×10^{-3} mg /L dir. Sanz-Medel ve arkadaşları⁵⁵ sadece 0.03 mg /kg in üzerindeki örnek alüminyumları için ICP-AES nin GF-AAS den daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.Literatür incelendiğinde, eser alüminyum tayinlerinde ICP-AES aletinin kullanımını kolaylaştırmak için, ilave ön deriştirme ve matriks ayırma işlemleri kullanıldığı anlaşılmaktadır.⁵⁷ Ancak böylesi metotların bağıl olarak zaman alıcı ve örneğin kirlenme riskini artırdığı vurgulanmalıdır.

ICP-MS, çok hassas multi element tekniğidir ve bilinmeyen bileşimli örnekleri araştırmada kullanılabilir. Bu teknik ile yukarıda bahsedilen ICP-AES de gözlenen spektral girişimler önlenmiştir. Ancak ICP-MS de örnek matriks girişimlerinden etkilenmektedir. Örneğin, Satzger,⁵⁸ magnezyum ve moleküler azot varlığında bir kütle örtüşmesi nedeniyle alüminyum sinyalinde artış gözlemişlerdir. Baxter ve arkadaşları⁵⁹ grafit fırınlı AES kullanarak kan örneklerindeki alüminyumunu 0.3×10^{-3} mg/L tayin sınırıyla ölçmüşlerdir.

Biyolojik örneklerdeki alüminyum türlerinin tayini için kullanılan en başarılı teknik GF-AAS ile yapılandır. Bu metodun seçilmesi; hassaslık, güvenilirlik ve basitlik ile düşük maliyetin birleşmesinden dolayıdır. Metodun güvenirligi, son yıllarda L' vov platform tekniği⁵⁰ ve pirolitik grafit tüplerin kombinasyonuyla sağlanmıştır. Bu iyileştirmeler grafit fırın tekniğindeki diğer gelişmeler ve STPF (sabit sıcaklık platform fırını) diye adlandırılan teknikle birleştirilerek sağlanmıştır.

Deniz suyunda, 0.6 ve 120 nM seviyelerindeki alüminyumunu tayini için gaz kromatografisi tekniği de kullanılmıştır. Teknikte, 15 mL deniz suyundan çözücü ekstraksiyonuyla hazırlanmış alüminyumun 1,1,1-trifloro-2,4-pentadion türevinin elektron capture (yakalayıcı) dedeksiyonu kullanılmaktadır. Metot; 0.6nM dedeksiyon limitine sahiptir ve bağıl kesinliği 18.5 mM da $\% \pm 3.8$ dir.⁶⁰

Toprak örneklerinde ise değişik türlerin izolasyon ve karakterizasyonu için farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Birçok grup, mononükler ve polinükler alüminyum arasındaki ayırım veya topraktaki değişir alüminyumu ekstrakte etmek için 8-hidrosikinolin veya türevleri ile alüminyum kompleksleşmesini kullanmışlardır.⁴⁵ Juo ve Kamprath,⁶¹ organik maddeye bağlı alüminyumun 1N CuCl ile ekstrakte edilebildiğini göstermişlerdir. Driscoll ve arkadaşları,⁶² değişmez(non-labil), değişir(labil) ve asitte çözülebilir alüminyum diye 3 grup içinde sınıflandırma yapmışlardır.

Genellikle toprak çözeltilerindeki alüminyumun çeşitli formlarının aydınlatılmasında bazı güçlükler vardır. İlk olarak, bazı alüminyum türleri değişir(labil) ve bunun sonucu olarak, pH değişimi, iyonik kuvvet, dielektrik sabiti ve sıcaklığın minimumda tutulması, fraksiyonlama tekniğini sınırlamaktadır. İkinci olarak, doğal örneklerdeki bazı türlerin konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$ gibi) düşüktür, bu nedenle çok hassas tayin teknikleri gerekmektedir.

1.8. Selenyum .⁶³

Selenyum (Se), periyodik tablonun VI A grubunda (Oksijen grubu) yer alan kimyasal bir elementtir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri kükürt ve tellürünkilere çok benzer.

Selenyum, ilk olarak 1818 de İsveç li kimyacı Jöns Jacob Benzelüs un bulduğu bir elementtir. Yerkabuğunda yaygın olarak bulunmakla birlikte, elementler arasında bolluk bakımından 69. sırada yer alır.

Doğada serbest halde çok az raslanan selenyum, çoğunlukla demir, kurşun, gümüş ve bakır cevherlerinde sülfürlerle birlikte selenürler halinde bulunur. Selenyum içeren bir sülfür minerali kavrulduğunda, baca gazlarında bir yan ürün olarak açığa çıkar. Selenyum ayrıca elektroliz yoluyla bakır üretim sırasında anotta biriken çamurdan da elde edilebilir.

Selenyumun birkaç farklı biçimi vardır. Bunlar arasında en önemlileri toz haldeyken kırmızı, camsı haldeyken siyah renkli olan amorf (biçimsiz) selenyum, kırmızı renkli kristal selenyum ve gene kristal yapıda ve normal koşullarda en kararlı biçimi olan gri selenyum metalidir. Öbür biçimler oda sıcaklığında yavaş yavaş metal haline döndürür.

Işık altında elektrik iletkenliği çok yükseldiğinden ve ışığı doğrudan elektrik akımına dönüştürdüğünden, selenyum metali fotoelektrik pillerde, güneş pillerinde ve fotoğrafçılıkta yararlanılan pozometrelerde kullanılır. Selenyum ayrıca, alternatif akımı doğru akıma dönüştürebilir; bu özelliği nedeniyle transformatörlerde yaygın olarak kullanılır. Cam az miktarda katıldığında renk giderici olarak işlev görür, çok miktarda katıldığında ise sinyal lambalarında yararlanılan parlak kırmızı bir renk verir. Selenyum ayrıca, seramiklerin ve çelik kapların kırmızı minelerinde ve aşınmaya karşı dayanıklılığını artırmak için kauçuğun sertleştirilmesinde de kullanılır.

Selenyum, bileşiklerinde -2, +4 ve +6 yükseltgenme basamağındadır. Yüksek değerlikli olduğunda kolayca asit oluşturur. Elementel haldeyken zehirli olmamakla birlikte bileşiklerinin çoğu çok zehirlidir.

Selenyumun hidrojenle tepkimeye girmesi sonucunda renksiz, çok kötü kokulu, vücutta birikerek zehirlenmeye neden olan hidrojen selenür (H_2Se) gazı oluşur. Selenyum, ayrıca birçok metalle tepkimeye girerek alüminyum selenür, kadmiyum selenür ve sodyum selenür gibi bileşikler oluşturur.

Oksijenle tepkimeye girdiğinde ise beyaz renkli, katı halde ve zincir biçiminde polimer yapılı selenyumdioksiti (SeO_2) oluşturur. Bu oksitin suyla tepkimeye girmesiyle de selenöz asit (H_2SeO_3) oluşur.

Selenyum atomunun hem oksijen hem de halojen atomuna bağlı olduğu pek çok selenyum bileşiği vardır; bunların içinde en önemlisi, çok güçlü bir çözücü olan selenyum(VI)oksi klorürdür (SeO_2Cl_2). Selenik asit (H_2SeO_4) ise sülfürik asit kadar güçlü ve daha kolay indirgenebilen bir asittir. Selenyuma ilişkin bazı özellikler aşağıda verilmiştir.

<i>Atom numarası</i>	34
<i>Atom ağırlığı</i>	78, 96
<i>Kararlı izotoplarının kütlesi</i>	74,76,77,78,80,82
<i>Erime noktası</i>	
<i>amorf</i>	50 °C
<i>gri</i>	217 °C
<i>Kaynama noktası</i>	685 °C
<i>Yoğunluğu</i>	
<i>amorf</i>	4.28 gr/cm ³
<i>gri</i>	4.79 gr/ cm ³
<i>Yükseltgenme durumu</i>	-2 , +4 , +6
<i>Elektronların yerleşimi</i>	2 -8 - 18 -6 veya 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴

1.8.1. Doğal Sulardaki Selenyumun Kimyasal Spesiasyonu.

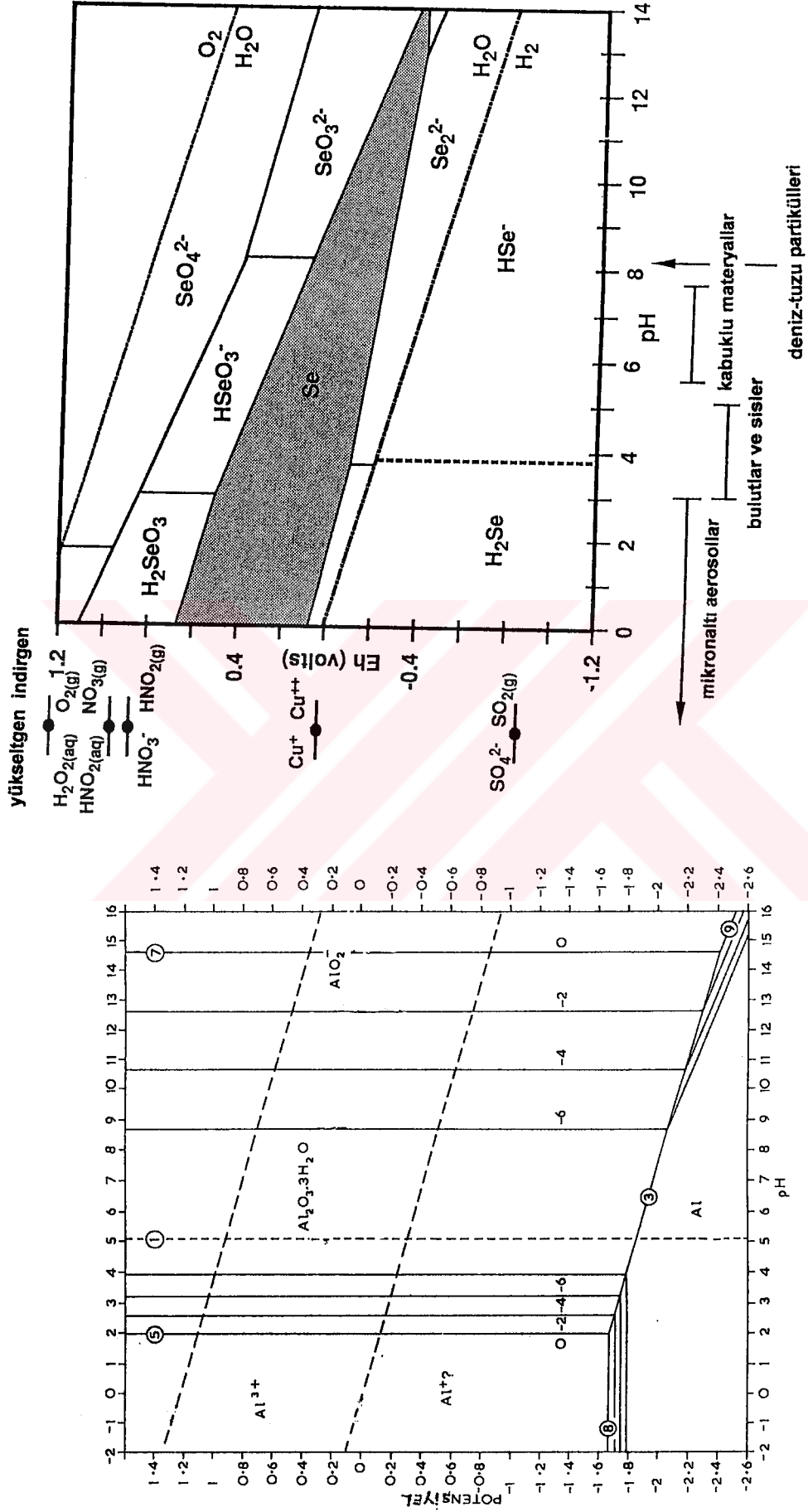
Bir elementin spesiasyonu ile ilgili bilgiler, biyoalınabilirlik ve toksisitesinin kimyasal forma bağlı olması nedeniyle oldukça önemlidir. Bu nedenle bir eser elementin toplam konsantrasyonunun ölçülmesi, farklı formlar, farklı algılandığından biyoalınabilirlik hakkında çok az bilgi sağlamaktadır. Genellikle sulu yaşam için serbest(hidrate) metal iyon en çok toksik olan formdur. Kompleksleşmiş metaller veya kolloid partiküllerle birleşmiş metaller daha az toksiktir.⁶⁴⁻⁶⁵ Ultra eser konsantrasyonlarda spesiasyon için, çok hassas analizler gerekmektedir ve bütün analitik işlemler körlere kontrol edilmeli ve kirlenme mutlak minimum olmalıdır. Ön ayırma basamakları ve analitik ölçümlerde, örnekteki çeşitli kimyasal formlar arasındaki muhtemel denge korunmalıdır. Bununla beraber hızlı ayırma işlemleri ile denge değişimi minimize edilebilse de doğal sular gibi dinamik bir sistemde kimyasal dengelerde bazı bozunma kaçınılmaz olmaktadır.⁶⁶

Selenyumun proteine bağılı formu hayvanlar ve insanlar için en çok alınabilen form gibi gözüktüğünden sudaki organoselenyum bileşiklerinin araştırılması çok önemlidir. Nhim ve Laham,⁶⁷ zebra balığında (Branchydanioreno) inorganik ve organik selenyumun bağılı toksitesini çalışmışlar ve test edilen bileşikler içerisinde selenyum dioksiti en toksik form olarak bulmuşlardır. Palmer ve Olson,⁶⁸ sığınların içme sularına selenit ve selenat ekleyerek yaptığı denemede, toksisiteleri arasında çok az bir fark olduğunu gözlemişlerdir. Earlier, Schroeder ve Mitchener⁶⁹ ise sığınların içme sularında 2 mg/L seviyesinde selenit için şiddetli toksite gözlerken, selenat için toksite gözlememişlerdir.

Kükürt gibi selenyumda, -2, 0, +4 ve +6 gibi değişik yükseltgenme basamaklarında bulunmaktadır. Bu yükseltgenme basamaklarının kimyasal farklılığı elementin çevredeki davranışını etkileyen başlıca faktör olmaktadır. Gissel-Nielsen⁷⁰ farklı formlardaki selenyumun başka bir forma çevrilmelerini çalışmışlardır. Örneğin, hidrojen selenür kolaylıkla non-toksik olan elementel selenyuma yükseltgenir ki bu form sulu sistemlerde çözülmez ve genellikle yükseltgenme-indirgenmeye karşı dirençlidir. Sadece elementel selenyuma çevrildikten sonra suda bulunan partiküler maddede adsorplanmaktadır. Metilli selenyum (dimetilselenür veya dimetildiselenür) suda mikrobiyal veya fungal aktivite ile oluşmakta ve sudaki çözünürlüklerinin az olması nedeni ile sulu çözeltilerde bulunmamaktadırlar.^{71,72} Ridley ve arkadaşları,⁷³ biyometilasyon reaksiyonuyla dimetilselenür oluştuğunu ve bu ürünlerin moleküler oksijenle yükseltgenerek suda çözülen kararlı türlere dönüştüklerini göstermişlerdir. Sularda selenyum(IV), inorganik bir selenit olan zayıf selenöz asit, H_2SeO_3 şeklinde bulunur. Çoğu selenitler, karşılık geldikleri selenatlardan daha az çözünmektedir. Sulu çözeltilerde (pH 3.5-9.0 aralığı) çözülmüş selenitler çoğunlukla, hidrojen selenit iyonu halindedir. Selenitlerin, demir, alüminyum ve mangan hidroksitlere ilgisi fazladır.⁷⁴ Asidik ortamlarda, selenitler askorbik asit veya kükürt dioksit gibi zayıf indirgeyiciler ile kolaylıkla elementel selenyuma indirgenirler. Alkali ve yükseltgen ortamlarda selenat oluşumu ve kararlılığı artmaktadır. Ancak selenatların çoğu suda iyi çözündüğünden kararlı kompleksler oluşturmazlar. Doğal sularda selenyum başlıca

selenyum(VI) ve selenyum(IV) olmak üzere iki genel yükseltgenme basamağında bulunmaktadır. Sillen,⁷⁵ deniz suyundaki selenyumun çoğunun termodinamik kararlı form olan 6 değerlikli Se(VI) olduğunu önerirken, Chau ve Riley⁷⁶ yükseltgenme-indirgenme potansiyeli açısından 4 değerli form olan Se(IV)'ün daha fazla olduğunu önermişlerdir. Sulu sistemlerde, selenyumun termokimyasal davranışı pH-Eh diyagramlarında ayrıntılı şekilde gösterilmiştir(şekil 1.3).⁷⁷ Bu tip diyagramlar, geniş aralıkta Eh ve pH dengesinden selenyumun, H_2SeO_3 , $HSeO_3^-$ ve SeO_3^{2-} gibi bütün dört değerli formlarının kararlı olduğunu açıklamaktadır. Diğer taraftan SeO_4^{2-} yükseltgen şartlarda bulunduğundan selenatların varlığı oldukça sınırlı kalmaktadır. Farklı tip sularda Se(IV) ün Se(VI) ya oranı ile ilgili çelişkili gözlemler vardır.

Çevre sularındaki selenyum spesiasyonuna ait literatür bilgisi oldukça karışıktır. Örneğin, Measures ve Burton'un⁷⁸ bulguları, bazı nehirlerde toplam çözülmüş selenyumun çok küçük bir kısmının(% 10 dan az) Se(IV) formunda olduğu belirtilmektedir. Hiraki ve arkadaşları², Japonya'nın orta kısımlarındaki nehir örneklerindeki toplam Se'un % 2-16 kadarının Se(IV) olduğunu buna karşılık, Kuji nehirinde ise çözülmüş selenyumun % 75'nin Se(IV) olduğunu tespit etmişlerdir. Değişik araştırmacılar⁷⁹ okyanus sularında çözülmüş selenyumun önemli bir kısmının Se(IV) formunda olduğunu ve Se(IV)'ün derinlikle değişmediğini buna karşılık



Şekil 13. a. Sulu sistemlerde alüminyumun termokimyasal davranışına ait pH-Eh grafiği 77a.
b. Sulu sistemlerde selenyumun termokimyasal davranışına ait pH-Eh grafiği 77b.

Se(VI)'nın yüzeydeki değerlerinden 3 kez daha büyük olduğunu bulmuşlardır. Shimoishi ve arkadaşları⁸⁰ deniz ve nehir sularındaki selenit yüzdesinin % 35 den % 70'e kadar değiştiğini bulmuşlardır. Uchida ve arkadaşları⁸¹ nehir ve deniz sularındaki değişik selenyum türlerini tayin etmişler ve sonuç olarak nehir sularında Se(-II, O)'un miktarının deniz sularından büyük olduğunu, ancak deniz suyunda Se(IV), nehir sularına göre daha çok olduğunu bulmuşlardır. Göl suları ve yağmur suları için selenit derişimi selenatın yaklaşık 10 katı büyüklüğünde bulunurken deniz suyunda selenat içeriği selenitin yaklaşık 15 katı büyüklüğündedir. Atık sularda selenyum % 30-100'ü selenit formu halindedir.⁸² Robberecht ve Van Grieken⁷⁹ selenit /selenat oranında su tipinin önemli olduğunu belirtmektedirler ve çok kirli bir nehir olan Scheldt nehri ile deltasında ve kuzey denizinde selenyumun çoğunun selenit formunda olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak içme sularında, yüzme havuzu sularında, jeotermal su ve bazı atık sularda selenyumun baskın türü olarak selenat bulunmaktadır

Su örneklerinde asitlendirme, muhtemelen desorpsiyona ve kolloidal maddeden adsorplanmış organoselenyum bileşiklerinin hidrolizine sebep olmaktadır. Bu şekilde adsorplanmış selenyum kolaylıkla çözünmüş forma dönebilmektedir. Nitrik asit varlığında ısıtma, selenitler ve elementel selenyumun kısmen veya tamamen oksidasyonuna neden olmaktadır.

1.8.2. Selenyum Tayin Metotları.

Spektrofotometrik analiz tekniği, eskiden çok kullanılmakla beraber, eser miktarlardaki selenyum tayini için, yeterince hassaslık göstermemektedir.

Osburn ve arkadaşları⁸³ sulu çözeltilerde 0.1 mg/L Se(IV) ün tayini için, hidroksilaminhidro klorürün selenöz asit tarafından nitröz aside yükseltgenmesinin ardından sülfonilamidin nitrit ve ardından diazonyum tuzunun N-(1-naftol)etilendiamindihidro klorür ile kenetlenmesini içeren basit bir metot

önermişlerdir. Analiz edilecek örnekteki bütün Se(VI) 4M HCl ile ısıtılarak Se(IV) e indirgenmekte ve böylece toplam selenyum tayin edilmektedir.

Pal ve Das⁸⁴ Se(IV) ün 400 nm de sarı asetotiyooasetanilit kompleksini ölçerek 0.05-100 mg/L aralığında tayin etmişlerdir.⁵⁸

Katalitik reaksiyonlara dayanan spektrofotometrik metotlar stokiyometrik reaksiyonlara dayananlardan genellikle çok fazla hassastır. Katalitik metodların çoğu genellikle katalizördeki çok değerlikli bir iyonun yükseltgenme basamağını değiştiren yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları içermektedir. Feigl ve West⁸⁵⁻⁸⁷ selenyum için sülfür ile metilen mavisinin katalitik indirgenmesine dayanan çok hassas bir kalitatif test önermişlerdir. Reaksiyon daha sonra düşük seviyelerdeki selenyum tayini için geliştirilmiştir.

Kawashima ve Tanaka⁸⁸ deniz suyundaki Se(IV) tayini için 1,4,6,11-tetraazonaftalinin hipofosforöz asit ile indirgenmesinde Se(IV)'ün katalitik etkisine dayanan bir yöntem önermişlerdir. Yöntemde, arilhidrazinler yükseltgenmekte ve aromatik bileşikler kenetlenerek renkli azo boyaları oluşturmaktadırlar. Pikratın sodyumsülfürle indirgenmesinde selenyumun katalitik etkisine dayanan bir metot Diamondis ve Hadjiioannou⁸⁹ tarafından belirtilmiştir. Reaksiyon spektrofotometrik veya bir pikrat seçici elektrotla potansiyometrik olarak izlenebilmektedir.

Florimetrik analiz için Hoste ve Gillis,⁹⁰ Se(IV) ile piarselenolden oluşan kuvvetli bir floresans oluşumuyla selenyum tayini için hassas bir florometrik reaktif olan 3,3'-diaminobenzidini (DAB) önermişlerdir. Su analizlerinde, DAB reaksiyonu selenyum tayini için çok popülerdir. Metot hassas olmasına rağmen uzun zaman alması, pH bağımlılığı, kullanılan çözücülerin genellikle kararsız olması ve günlük hazırlanma zorunluluğu dezavantajdır.

2,3-diaminonaftalin (DAN) ilk olarak Parker ve Harvey⁹¹ tarafından Se(IV) için florimetrik bir reaktif olarak verilmiştir. DAN'ın floresans şiddeti ve asitik ortamlardan organik çözücülere ekstrakte edilebilirliği DAB ile elde edilenlere üstünlüğü olarak söylenebilir.

Fogg ve Wilkinson⁹² sudaki Se(VI)'nın hidrobromik asit ve brom ile damıtılarak Se(IV) e indirgenmesinin ardından askorbik asit ile elementel selenyum gibi çöktürmesine dayanan *türbidimetrik metot* tanımlamışlardır. Sherrat ve Conchie,⁹³ 6N HCl ile Se(VI) nın Se(IV) e indirgenmesinden sonra Se(IV) nın askorbik asit veya hidrazinsülfat ile elementel selenyuma indirgemiler ve daha sonra iyon değişimi yöntemiyle girişim yapan maddelerden selenyumu ayırmışlardır.

Son otuz yılda *atomik absorpsiyon spektrometresi(AAS)* ile selenyum tayininde önemli artış olmuştur.⁹⁴

Alevli atomik absorpsiyon (FAAS); FAAS tekniği çevre sularındaki selenyumun direkt tayini için yeterince hassas değildir ve optime edilmiş deney şartlarında bile en iyi tayin sınırı 100µg/L civarındadır. Ancak, tantalyum örnek kayığı tekniği⁹⁵ ile tayin sınırı 10µg/L'ye ulaşabilmektedir. Buna karşın Delves fincanı veya platin halka kullanımı selenyum tayininde önemli bir hassaslık sağlamamaktadır.⁹⁶

DDTC veya APDC ile MIBK içine ekstraksiyon içeren çeşitli kimyasal ön deriştirmeler önerilmişse de, hiçbiri FAAS ile çevre sularındaki selenyum tayininde kullanılmamaktadır. Sadece Guegueniat ve arkadaşları⁹⁷FAAS ile sahil sularındaki eser element tayini için mangandioksit ile iki kez önderiştirme kullanarak 30L sahil suyu örneğindeki çözülmüş selenyumu 0.03 µg/L ye kadar tayin etmişlerdir.

Lund ve Bye⁹⁸ hava-asetilen FAAS için bir platin spiralde Se(IV)'ün elementel selenyuma indirgenme ve toplanmasını içeren bir elektrokimyasal önderiştirme kullanmışlardır. Elektroliz, Se(IV)'ün indirgenmeyen Se(VI)'ya yükseltgenmesini önlemek için hidrazin dihidroklorür varlığında yapılmıştır. Bu yöntemle, 25 mL örnek ve 5dk lık elektroliz süresinde 5 µg/L lik bir tayin sınırı elde edilmiştir.

Son yıllarda selenyum ve çeşitli materyallerdeki diğer birkaç element tayini için hidrür oluşumu tekniğine artan bir ilgi olmaktadır. Uçucu selenyum hidrür; Se(IV)' ün Zn-SnCl₂-KI, TiCl₃-Mg veya özellikle NaBH₄ ile indirgenmesiyle oluşmaktadır. Oluşan hidrür, argon, helyum veya azot gibi inert taşıyıcı bir gaz ile

çözeltiden alınır. Hidrür oluşur oluşmaz atomlaştırıcı sistemine, direkt olarak taşınır veya bir sıvı azot tuzağında toplanır ve soğuk tuzağın ısınmasıyla aleve verilebilir. Hidrür oluşumlu selenyum teknikleri, FAAS nebulizöründen 3 kat daha büyük hassaslığa sahiptir ve tayin sınırı 0.2 µg/L civarındadır. Selenyumun atomlaşmadan önce matriksten ayrılmasıyla matriks girişimlerinden etkilenmemesi yönteme avantaj sağlamaktadır.⁷⁹

Elektrotermal AAS (ETAAS); alevsiz teknik; küçük bir örneğin grafit bir fırında elektrotermal atomlaşmasıyla yüksek hassaslıkta (50 pg selenyum tayin sınırı) örneğin direkt analizi için uygun olmaktadır. Yöntemin dezavantajı, kolay olmaması, girişim ve buharlaşma kayıpları olmasıdır. Ancak nikel, kobalt, molibden, lantan, bakır, civa, krom gibi çeşitli metal iyonlarının ilavesi, su analizlerindeki kimyasal girişimleri azaltmaktadır. Metal çözeltisi ilavesi sadece selenyumun uçuculuğunu azaltmaz aynı zamanda grafit fırının yüzeyini modifiye ederek çok etkin atomlaşmayı sağlar.⁹⁹

ETAAS ile birleştirilmiş hidrür oluşumu çevre sularda selenyum tayini için, muhtemelen en çok çalışılmış metottur. Çeşitli otomatik hidrür oluşumlu ETAAS teknikleri ile saatte 30-70 su analizi tayin edilebilmektedir. Pyen ve Fishman¹⁰⁰ organik selenyum içeren bileşiklerdeki selenyumunu analizlemek için önce HCl-K₂S₂O₈ ile parçalanmışlar ve oluşan Se(VI)'yı kalay klorür ve potasyum iyodür ile ve ardından sodyumborhidrür ile selenite indirgeyerek tayin etmişlerdir. Goulden ve Brooksbonk¹⁰¹ ya HNO₃/H₂SO₄ yada persülfat asidi kullanarak organik selenyumlu bileşikleri parçalamışlar ve hidrür oluşturmaları ETAAS ile 0.01 µg/L dedeksiyon limiti bulmuşlardır ki bu hidrür oluşumlu FAAS den en az 2 kat daha hassastır.

Cutter,¹⁰² doğal sulardaki selenit, selenat, dimetil selenit ve dimetildiselenit tayini için kompleks bir metot önermiştir. Metotda, selenyumun uçucu metil türleri, helyum buharıyla örnekten uzaklaştırılır, inorganik selenyum türleri, sodyumborhidrür ile, hidrüre indirgenir ve alınırlar. Organik selenitler ve H₂Se un her ikisinde bir sıvı

azot tuzağında tuzaklanırlar. Metil türleri gaz-sıvı kromatografisi ile ayrılır ve kuartz bir tüp fırında ölçülür.

Selenyum, arsenik, antimon ve tellürün NaBH_4 ile indirgenerek hidrür oluşturup *atomik floresans spektrometresi* tayin metodunu Thompson¹⁰³ çalışmıştır. Yöntemde, oluşan hidrürler direkt olarak bir argon-hidrojen alevine geçirilir. Atomik floresans, modüle edilmiş bir mikrodalga kaynağı kullanılarak uyarılırlar ve dağıtım bir ölçüm sistemi ile tayin edilirler. Bu yöntem ile 15mL örnekteki selenyum için tayin sınırı $0.06\mu\text{g/L}$ 'dir.

Kirliliklerin tek ve multielement eser analizleri için optik atomik emisyon spektrometresinde(AES) uyarıcı kaynak olarak *ICP* kullanımı yaygın hale gelmektedir. Son yıllarda AES'nin satın alınabilirliği ile endüstriyel atıklar, evsel atık sular, uçucu partikül ve kil gibi çok geniş spektrumdaki çevre örneklerinde metal ve metaloit tayinlerinde artan bir şekilde kullanılmaya başlamıştır. ICP-AES de pnömatik nebülizasyonla $1\mu\text{g/L}$ lik dedeksiyon sınırına yaklaşmak mümkün olmaktadır ki bu değer çevre koruma örgütünün(Environmental Protection Agency= EPA) içme suları ve sulama suları için önerdiği $10-20\mu\text{g/L}$ lik sınırın iyice altındadır.¹⁰⁴

X-ışını emisyon metot larında selenyum için tayin sınırı $200\mu\text{g/L}$ olması nedeniyle doğal sulardaki selenyumun direkt tayini diğer çoğu tekniklerde olduğu gibi mümkün olmamaktadır.

Çevre analizlerinde X-ışını emisyon analizlerinin yeterince hassaslığını sağlamak amacıyla kimyasal ön deriştirmeye ihtiyaç vardır ve iyon-değiştirme, birlikte çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, kelatlama sonrası immobilizasyon, çözücü ekstraksiyonu ile ilgili çok sayıda makale yayınlanmıştır.⁷⁹

Nötron Aktivasyon Analizleri(NAA) nin hassaslığı (10^{-8} - 10^{-9} g selenyum) özellikle biyolojik materyallerde ve sulardaki selenyumun tayini için yaygınca kullanılmaktadır. Aktivasyon için, radyoaktif selenyum izotopları reaksiyonlarda (n, δ) olduğundan termal nötronlar, sıkça kullanılmaktadır. Aktivasyon analizlerinde sadece ^{77}Se ve ^{75}Se radyoizotopları sürekli kullanılmaktadır. ^{77}Se , çok kısa bir yarı ömrü (17.5 sn) sayesinde yüksek hassaslık sağladığından yalnızca enstrümental

nötron aktivasyon analizi (INAA) kullanılmaktadır. ^{75}Se , uzun ömrü (120.4 gün) nedeniyle kimyasal ayırmaya izin verdiğinden çok fazlaca kullanılır, fakat uzun aktivasyon süresi gerekmektedir. Örnek materyal genellikle 7.32 gün (^{75}Se için) veya birkaç sn (^{77}Se için) $10^{13} - 10^{15} \text{ n.cm}^{-2}\text{sn}^{-1}$ lik bir akı ile nükleer bir reaktörde ışınlanır. Işınlanmış örneklerin aktivitesi bir çokanallı analizöre birleştirilmiş yüksek rezolüsyonlu bir Ge(Li) γ -ışın dedektörü yada NaI(Tl) dedektörü ile ölçülür.¹⁰⁵

Nötron aktivasyon analizi ile su analizindeki en önemli basamak, selenyumun zenginleştirilmesidir. Su örneklerinden Se elementinin ön deriştirilmesi için; seçici ekstraksiyon, seçici olmayan ekstraksiyon ve kuru dondurma olmak üzere üç yöntem kullanılmaktadır. Işınlamanın ardından, radyokimyasal ayırmada yapılabilmektedir.¹⁰⁵

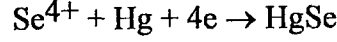
Selenyumun birçok uygun izotopu olmasına rağmen yüksek sıcaklık kaynağındaki uçuculuğu nedeniyle (bağıl olarak düşük hassaslık katsayısı, zayıf kesinlik ve doğrulukla sonuçlandırıldığından) *Kıvılcım-Kaynaklı Kütle Spektrometresi (SSMS)* için, uygun bir element olmamaktadır.¹⁰⁶

Selenyumun GLC ile tayini, *Gaz-Sıvı Kromatografisi (GLC)*: Selenyumun uygun bir reaktif ile Se(IV) ün reaksiyonunda oluşan uçucu piarselenol miktarının ölçülmesi temeline dayanır. Se(IV) ten başka türler önce dört değerlikli selenyuma yükseltgenme veya indirgenme ile dönüştürülmelidir. Piarselenoller bir gaz kromatografisine direkt enjeksiyon için sudan organik çözücülere kolaylıkla ekstrakte edilebilir. Piarselenoller genellikle böylesi bileşikler için yüksek hassaslık ve seçicilik veren, bir elektron-capture dedektör ile tayin edilebilirler. Bu yöntemde dedeksiyon limitinin $0.002 \mu\text{g/L}$ olduğu belirtilmektedir.¹⁰⁷

Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC): HPLC ile inorganik eser element analizine ilişkin birçok derleme yapılmıştır.¹⁰⁸ Birçok piarselenoller ve selenyum, dietilditiyokarbamatlar ters faz kromatografisi ile reaktiflerden ayrılabilir ve UV dedeksiyonla nano ve piko gram düzeyinde tayin edilebilir. Schewedt ve Schwarz¹⁰⁹bu metodu kullanarak, içme suları, nehir ve atık sulardaki selenyumu tayini etmişlerdir. Sonuç olarak piarselenol, 5-kloro-piarselenol ve

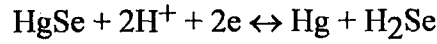
diyetildi iyokarbamat için tayin sınırını sırasıyla 0.7, 0.3 ve 5 µg/L olarak bulmuşlardır.

Elektrokimyasal Metotlar: Asidik ortamlarda selenit iki ayrı basamakta bir civa elektrotta indirgenebilir.



reaksiyonu tersinmezdir. Selenyum bu şekilde bir elektrot yüzeyinde toplanabilir.

- 0.45 V ta zenginleşmiş selenyum tabakası



tersinir yöntemle katodik olarak sıyrılabilir. Her iki reaksiyon voltametri de kullanılabilir. Asidik ortamlardaki Se(IV) ün direkt akım polagrafisi civa damla elektrotta iki indirgenme dalgası artması vermekle birlikte, pratikte bu teknik çok az hassastır ve birçok girişim problemlerinden özellikle çözünmez selenit oluşturan elementlerden etkilenmektedir. Değişken-akım polagrafisi, diferansiyel puls polagrafisi ve katodik striping voltametrisi son yıllarda eser selenyum tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır.^{110,111}

Dönen bir platin elektrotla amperometrik titrasyon ve florür selektif elektrotla potansiyometrik titrasyon gibi alternatif elektrokimyasal teknikler sadece 1 mg/L civarında dedeksiyon limitine sahip olduklarından, çevre sularına direkt uygulama için yeterince hassas değildirler.¹¹²

1.9. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.^{113,114}

Atomik soğurma spektroskopisinde, monokromatik ışık kaynağından çıkan elektromagnetik dalganın, atom buharıyla etkileşmesi sonucu, şiddetindeki azalma ölçülür. Bu arada diğer dalga boylarındaki elektromagnetik dalganın, ölçülenden ayırt edilmesi için, bir monokromatör kullanılır.

Kuramsal olarak, analiz elementi hattında, belli bir ışık şiddetinde, elektromagnetik dalga yayınlayan sürekli spektrumla veya hat spektrumlu ışık kaynakları kullanılabilir. Fakat, atomik hatların çok dar ve her atoma özgü olması nedeniyle uygulamada sadece iki tür hat spektrumlu lamba yaygın kullanım alanı bulmuştur. Bunlardan ilki oyuk katot lambası (Hallow Cathode Lamp : HCL) diğeri ise elektrodsuz boşalım lambasıdır (EDL).

Oyuk katod lambaları şiddeti fazla, hat genişliği dar yayılma spektrumu verir. Katot olarak analiz elementinin çok saf metali kullanılır. Uçucu elementlerin oyuk katod lambalarının ömürleri katotdaki tozlaşma nedeni ile kısa olmaktadır. Bu tür elementler için katod, uçuculuğu az olan alaşımlarından yapılmaktadır. Sn, Ga, In, Bi, Pb gibi elementler buna örnek verilebilir.

Oyuk katod lambalarının ömrü, uygulanan maksimum akım şiddetine çok bağlıdır. Buna karşılık, ışık şiddetinde belli bir akımdan sonra artma olmaz. Lambanın ömrünü uzatmak için, firmaca önerilen maksimum akımın altında bir değerde çalışmalıdır. Oyuk katod lambaları, doğru akım veya alternatif akımla çalışabilir. Doğru akımda maksimum 50 mA, alternatif akımda ise 10mA lik akım çekilir. Bazı firmalar, kesikli alternatif akım güç kaynağı kullanmanın, lambanın ömrünü uzatacağını iddia etmektedirler.¹¹³ Lamba ömrü, dolgu gazına, oldukça bağlıdır. Dolgu gazının lamba çeperlerine absorplanarak ortamdaki uzaklaşması sonucu veya katot metalinin tozlaşarak çeperlere taşınması sonucu, ışık şiddetinde zamanla azalma olur ve belli bir süre sonra kullanılmaz hale gelir. Bu süre amper-saat olarak verilir. Bazı lambalarda 100 amper-saat olan bu süre bazılarında 16 amper-saate kadar düşer.

Oyuk katod lambalarının katodu birkaç elementin karışımı veya alaşımı şeklinde yapılırsa, katotda bulunan tüm elementlerin AAS de analizi için kullanılabilir ve çoklu oyuk katod lambası olarak adlandırılırlar. Bu lambalarda spektral girişim yapan elementlerin bir arada bulunmaması gerekir.

Oyuk katod lambasının dış kısmı kuvars camdan yapılmaktadır ve ön kısımlara elle dokunulmamalıdır. Parmak izi kısmen ışığın saçılmasına neden olduğu gibi, elden geçen az miktarda tuz kuvarsın dayanıklılığını azaltır.

Uçucu olan elementler için, daha uzun ömürlü ve ışık şiddetinde yüksek olan elektrotsuz boşalım lambası kullanılmaktadır. Bu lambalar radyo frekans veya mikro dalga ile uyarma ilkesine göre çalışır. Bu tür lambalarda yine düşük basınçta asal gaz atmosferinde tutulur. 6-10 wattlık güç kaynakları ile beslenirler. Bu güç kaynakları genellikle ticari AAS lerden ayrı aksesuar olarak satılır.¹¹⁴

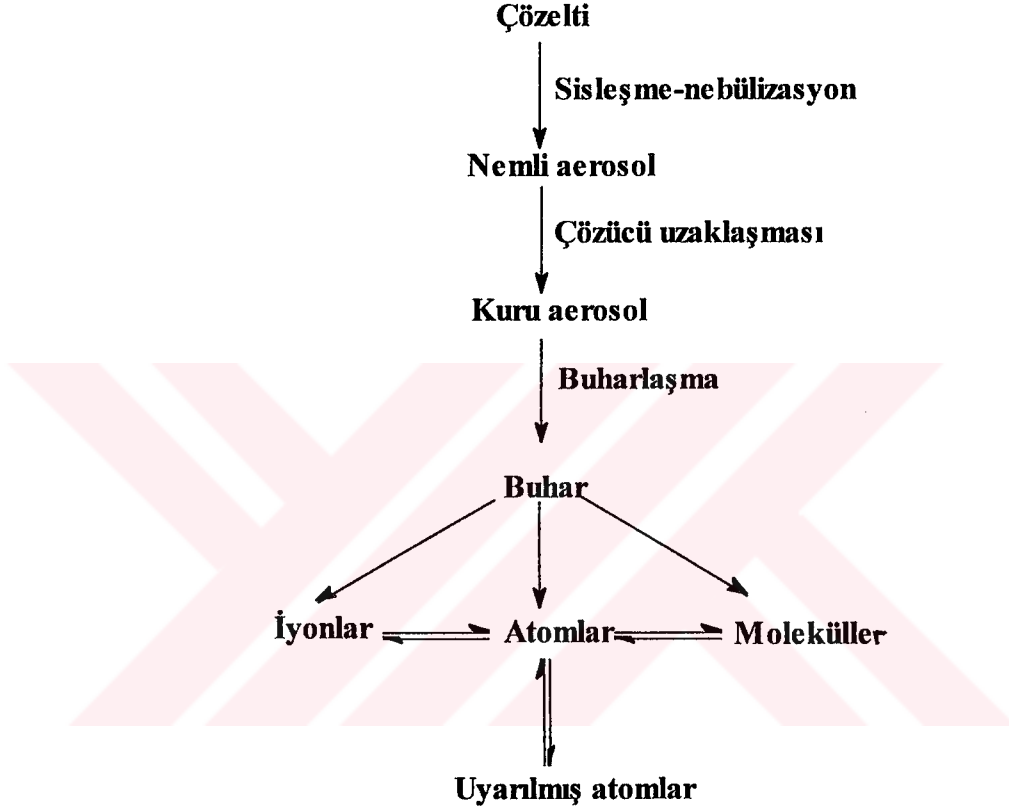
1.9.1. Atomlaştırıcılar.¹¹⁵

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar *alevli* atomlaştırıcılar ve *alevsiz* atomlaştırıcılar olarak adlandırılırlar.

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır (Şekil 1.4.). Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar , alev sıcaklığının etkisi ile çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar.

Alevli atomin absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır. Ön-karıştırmasız tür yakıcılarda, örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar.

Ön-karıştırmalı yakıcılarda ise, örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır.



Şekil 1.4. Alev soğurma düzeneginde oluşan temel olaylar.

Al, Mo, W gibi atomlaşması yüksek sıcaklık gerektiren elementlerin analizinde azotprotoksit-asetilen alevi oldukça iyi sonuç vermektedir. 2100 °A altında dalga boylarında hava-asetilen ve azot protoksit-asetilen alevleri ışığı oldukça fazla soğururlar. Bu da ışık şiddetinde azalmaya neden olur. Hidrojen-hava alevi kısmen daha az soğurum yapar ve As, Sb gibi kısa dalga boylarında analiz hattı olan elementlerin analizinde tercih edilebilir.

Genellikle, atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında örnek aleve sürekli gönderilir ve herbir element analizi için 0.3-1.0 mL çözelti kullanılır. Çözelti miktarını azaltmak için kesikli yöntemler geliştirilmektedir. Mikro pipetlerle 50-100 μ L çözelti bir defada kapiler boruya enjekte edilmekte ve sinyal maksimumu ölçülmektedir. Biyolojik sıvılarda analiz için tantalyum küvete yerleştirilen 20-50 μ L çözelti aleve daldırılarak analiz yapma olanağını sağlamıştır(Delves tarafından geliştirilmiş bu sistem *Delves Kabı* olarak bilinmektedir). Benzer bir yöntemde platin halka sistemidir. Bu yöntemde çözelti suyu ve kısmen organik matriks, aleve daldırmadan önce ısıtılarak uzaklaştırılmaktadır.

Alevli sistemlerde örnek çözeltisinin çok azının aleve ulaşabilmesi ve dolayısıyla çok az örneklerle çalışma imkanı vermemesi veya katı örneklerin uygulanabilirliğinin güç oluşu nedeniyle *elektrotermal atomlaştırıcılar (grafit fırınlar)* geliştirilmiştir. AAS de ise L'vov'un¹¹⁰ geliştirdiği sistem ilk defa 1956 yılında uygulanmış fakat ticari hale dönüşmesi 1967 yılında Massmann'ın¹¹⁷ geliştirdiği basit, kolay kullanımlı hem AAS hem de emisyon ölçümü yapılabilen sistemle mümkün olmuştur. Fırındaki difüzyon kayıplarının önlenmesi için tantal kaplanmış ve prolitik karbondan fırınlar hazırlanmıştır. Bugün bir çok firma benzer sistemler kullanmaktadır. Yüksek saflıkta grafitten yapılan tüp, yine aynı tür grafitten yapılan başlıklar arasına yerleştirilir. Bu başlar su ile soğutulan metal elektrotlara sıkıca tutturulur ve sabit gerilimde değişik akım uygulayarak ısıtılır. Sistem karbonun yanmasını önlemek için asal gaz atmosferinde tutulur. Asal gaz olarak ucuz olması nedeniyle genellikle argon tercih edilir. Tüp ortasında bulunan küçük bir delikten 1-50 μ L çözelti enjekte edilir. Güç kaynağından 10-15 V luk sabit gerilim ve 0-500 amperlik değişen akım uygulayarak grafit ısıtılır. Genellikle bu ısıtma işlemi kademeli yapılır. Birinci kademede, düşük sıcaklık uygulayarak çözelti suyunun uçması sağlanır. İkinci basamakta organik veya uçucu matriks uzaklaştırılır. Üçüncü kademede ise analiz elementinin atomlaşması için yüksek sıcaklığa ulaşılır. Grafitli sistemlerde 2700^o C ye kadar çıkmak mümkündür. İstenilen sıcaklık ve her bir kademede tutma süresi, güç kaynakları üzerindeki programlama sistemi ile sağlanır.

Grafit atomlaştırıcılarda duyarlık, analiz elementine bağılı olarak 10-10000 defa daha büyüktür. Küçük miktarların analizi yapılabilir ve örnekle ön işlemlere gereksinim duyulmayabilir. Grafit atomlaştırıcıların en büyük problemleri ise, zemin soğurum sinyalinin büyük olması, laboratuvar atmosferinden, kullanılan ayıraçlardan, çözeltinin bulunduğu kaptan gelen kirliliktir. Yöntem analizi yapan kişiye de çok bağımlı bir sistemdir. Çözelti mikropipetle tüp içine enjekte edildiğinde, hep aynı yere boşaltılmalı ve aynı damla iriliğinde olmalıdır.

Grafit fırında oluşan temel olaylar çözeltilerle çalışıldığı kabul edilerek aşağıdaki şekilde verilmektedir.

Çözelti → Kuru örnek → Buhar → Molekül → Atom

Bununla beraber gerçek mekanizma sanıldığı kadar basit olmayabilir. Bazı durumlarda atomik buhar ile grafitin etkileşmesi söz konusu olmaktadır.

GFAAS'de atomlaşma mekanizmalarının araştırılması sadece kuramsal açıdan ele alınacak bir konu olmayıp, aynı zamanda analizin doğruluğu, duyarlığı ve kesinliği hakkında önemli bilgiler verirken analiz yöntemi üzerinde de aydınlatıcı bir role sahiptirler. Grafit fırında atomlaşma mekanizması;¹¹⁸

- a) Metalik halden atomun buharlaşması,
- b) Fırına konan element tuzunun termal yolla atomlarına bozunması,
- c) Grafit fırının yüzeyinde oksitlerin indirgenmesiyle olabilir.

Pek pratik olmasa da çok homojen katı örneklerin analizini yapmak amacıyla tantalyum kayıkçıklar geliştirilmiştir. Organik matriksi fazla olan biyolojik katılar 0.1-1 mg ağırlıkta tartılarak tantalyum kayıkçıklarda doğrudan grafit tüp içine yerleştirilir. İkinci kademe süresi fazla tutularak, organik matriksin tamamının yakılması sağlanır. Bu yöntemin uygulanabilmesi için zemin düzeltici sistem çok iyi olmalıdır.

Atomlaşmanın daha düzgün olmasını sağlamak ve zemin sinyalini azaltmak için platform tekniği bazı element ve matrikslerde iyi sonuç vermektedir. Bu

yöntemde, tüp içerisine dikdörtgen bir grafit parçacık yerleştirilmekte ve çözelti bu platform üzerine enjekte edilmektedir. Platform, doğrudan elektrik akımı ile değil, tüp çeperlerinden yayımlanan radyasyonla ısıtılmakta ve tam bir termodinamik denge sağlanmaktadır. Atomlaşma basamağı süresi daha uzun tutulmaktadır. Bu yöntemin uygulanabilmesi için, güç kaynağı atomlaşma kademesinde çok hızlı bir ısıtma yapmalıdır.

Karbon ile kararlı karbür oluşturan elementlerin analizi için grafit tüpün iç çeperi TaC ve ZrC ile kaplanmaktadır. Mo, W analizi ancak bu şekilde yapılabilmektedir. Bazı elementlerin analizinde ise, sadece enjeksiyon yapılan yerin TaC ve ZrC ile kaplanması yeterli olmaktadır.¹¹⁹ Grafitin karbür oluşturma dezavantajı, bazı firmaları tantalyum atomlaştırıcılara yöneltmiş ve yine elektrotermal ısıtılan tantalyum tel veya tüp atomlaştırıcılar geliştirilmiştir. Fakat bu tür atomlaştırıcılarda bir çok element için duyarlık, grafitlere göre daha küçüktür.

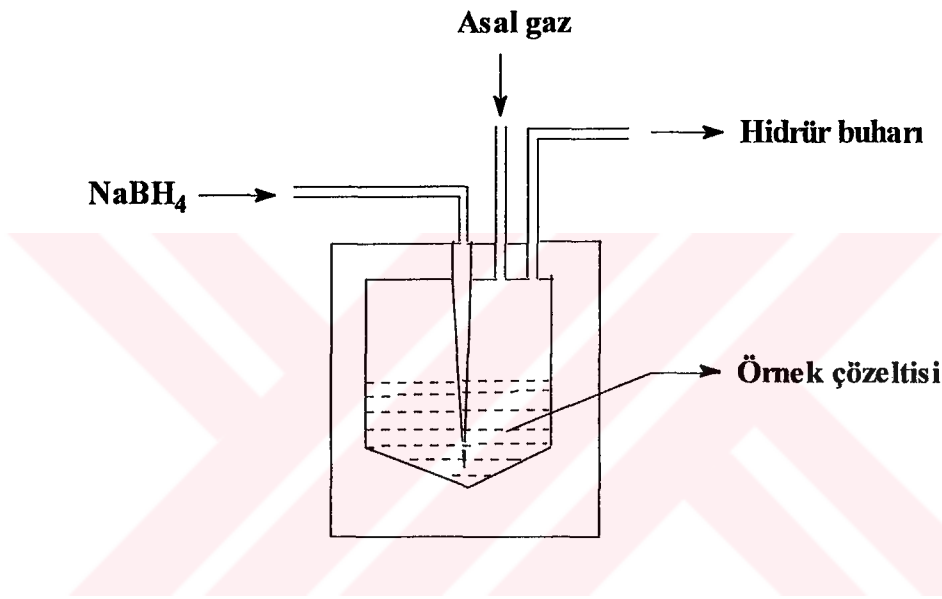
1.9.2. Cam, Kuvarz veya Silikon Tüp (Hidrür Yöntemi).

Civa, oda sıcaklığında sıvı olan tek metaldir ve bu sıcaklıkta bile monoatomik halde kısmen buharlaşır. Bu özelliğinden yararlanarak soğuk buhar yöntemi geliştirilmiştir. Çözeltideki civa iyonları, uygun bir indirgen ile elementer hale indirgenir ve çözeltiden hava, azot veya argon gibi bir gaz ile sürüklenerek spektrofotometrenin optik eksenine yerleştirilen cam tüpe taşınır ve atomik soğurum ölçülür. Bu yöntem 1930 lu yıllardan beri civa analizine uygulanmaktadır.

Başta arsenik olmak üzere periyodik tablonun IVA, VA ve VIA gruplarında bulunan elementlerin oluşturduğu uçucu hidrürlerden yararlanarak bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir. Analizi yapılacak elementin, AsH₃, BiH₃, SbH₃, H₂Se, SnH₄ gibi gaz halindeki hidrürünü oluşturarak örnek çözeltisinden ayırmak, birçok engellemeyi önlediği için bu yöntem yukarıda sözü edilen elementlerin analizinde çok kullanılır. *Hidrür Oluşturma yöntemi* olarak bilinen bu yöntemde hidrür oluşturabilmek için çinko metali ile hidroklorik asit

arasındaki tepkimede ürün olarak elde edilen hidrojen, analizi yapılacak element ile tepkimeye sokulur.

Daha duyarlı sonuçların alındığı bir başka yöntemde ise , asitlendirilmiş örnek çözeltilisine sodyumborhidrür(NaBH_4) çözeltilisi eklenerek hidrürün oluşumu sağlanır. Oluşan hidrür, kuartzdan yapılmış absorpsiyon hücresine gönderilir. Absorpsiyon hücresi $850-1000^\circ\text{C}$ arası bir sıcaklığa ısıtılarak hidrürün ayrışması ve analizi yapılan elementin gaz halindeki atomlarının elde edilmesi sağlanır(Şekil 1.5).¹²⁰



Şekil 1.5. Hidrür oluşturma yönteminde kullanılan düzenek.

1.9.3. Girişimler.

Numune kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltilinin fiziksel özelliği ve atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementi soğurum sinyalini pozitif veya negatif yönde etkiler ve girişim diye isimlendirilir. Atomlaştırıcı türüne bağlı olarak girişim olayındaki fiziksel ve kimyasal özellikler farklılık gösterirse de şöyle sınıflandırılır.

a) Matriks

b) Kimyasal

c) İyonlaşma

d) Şpektral

- Atomik
- Moleküler
- Işık saçılması

a) *Matriks Girişimi:*¹²¹ Analiz çözeltisinin vizkozitesi, yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisiyle aynı değil ise atom oluşum hızlarında farklılık gözlenir. Daha çok alevli atomlaştırıcılarda gözlenen bu girişim türünün nedeni, analiz çözeltisinden ve standarttan oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olmasına, dolayısıyla yanıcı-yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki değişiklikten kaynaklanır. Asitli % 5 den fazla katı içeren veya yoğunluğu büyük çözeltilerde bu etki bariz olarak gözlenir.

Matriks girişimini önlemek için çözelti seyreltilir veya serum analizinde olduğu gibi yüzey gerilimini azaltıcı saponun türü (triton X-100 gibi) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeden standart çözeltisine de aynı oranda katılmalıdır. Diğer bir yöntem de standart ekleme yöntemi uygulamasıdır.

Grafit atomlaştırıcılarda, bu tür girişim, çözeltinin atomlaştırıcıya enjeksiyonu esnasında gözlenebilir. Kullanılan otomatik mikro pipetde bir miktar çözelti kalmasına neden olur. Saponin türü yüzey gerilimini azaltıcı madde eklenmesi, çözeltinin tamamının atomlaştırıcıya enjeksiyonunu sağlar. Organik çözücü kullanıldığında, vizkozite ve yüzey gerilimi suya göre daha az olduğundan, aleve ulaşan sis oranında artış, dolayısıyla sinyalde de bir artış gözlenmektedir. Organik çözücüler alev ortamının denge bileşenlerini değiştirdiği gibi, alev sıcaklığında kısmen artırmaktadır.

b) *Kimyasal Girişim*: Analiz elementinin, atomlaştırıcı ortamında anyon, katyon veya radikallerden biri veya birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor veya daha kolay bileşikler oluşturması kimyasal girişim olarak tanımlanır. Örneğin kalsiyum analizinde, fosfat anyonunun veya alüminyum katyonunun, sinyali azaltıcı etkisi, atomlaşmanın kalsiyum fosfat veya kalsiyum alüminat üzerinden ve atomlaşma oranının bu kararlı bileşiklerde az olmasına bağlanır. Bu tip girişimler, atomlaşma oranı daha yüksek sıcaklıkta alev (azot protoksit asetilen alevi) kullanarak veya bu anyon veya katyonlarla daha kararlı bileşik yapan lantanyum gibi bir element ilave ederek (örneğin Lantanyum fosfat ve alüminat ile daha kararlı bileşik yapar) azaltılabilir.¹²²

Grafit atomlaştırıcılarda, çözüldüden atom buharı oluşumuna kadar olan işlemler alevden değişiktir. Dolayısıyla kimyasal girişimlerin nedeni de farklılık gösterir. Kararlı karbürü olan elementler grafit fırın içinde birikim yaparak analizi imkansızlaştırır. Bu tür elementlere, Ta, Hf, Mo, W örnek verilebilir.¹²³ Bu tür girişimler elementle grafitin teması kesilerek giderilebilir. Uçucu bileşiklerin analizinde ise, bazı katyon veya anyon ilave edilerek uçuculuğu önlenir veya kütleme basamağında kayıplar azaltılabilir. Bu yöntem *matriks değiştirme yöntemi* denir ve As, Se, Sb gibi elementlerin analizinde nikelin sinyali artırıcı etkisi buna örnek verilebilir.

c) *İyonlaşma Girişimi*: İyonlaşma potansiyeli küçük olan sodyum, potasyum , sezyum gibi elementler atomlaşma sıcaklığında;



tepkimesine göre kısmen iyonlaşırlar. Bu tür elementlerin sinyalinde, ortamdaki atom sayılarında iyon oluşum nedeniyle azalma gözlenir. Buna karşılık As, Zn gibi iyonlaşma potansiyeli büyük olan elementlerin bu sıcaklıkta iyonlaşmadığı gözlenmiştir.

Bu tür girişimi önlemek için ya daha düşük sıcaklıkta atomlaşma sağlanır yada analiz elementinden daha kolay iyonlaşabilen bir element ilave edilerek ortamda elektronun derişimi artırılır ve iyonlaşması azaltılır. Bu tür girişim azot protoksit-

asetilen alevinde etkin olmaktadır. İyonlaşma potansiyeli küçük olan sezyum ilavesi sodyum, potasyum kalsiyum gibi birçok elementin sinyalini artırmaktadır.¹²²

d) Spektral Girişim: 124

Analiz elementi hattı, örnekte bulunan diğer bir elementin rezonans veya başka bir hattına yakın ise, normal soğurumdan fazla ölçülür. Buna *Atomik spektral girişim* denir ve AAS de bu tür girişim pek fazla gözlenmemesine rağmen bazı örnekleri bulunmaktadır. Bu tür girişim ancak, analiz elementinin ikinci bir hattında çalışılarak önlenir. Analiz elementi hattı, atomlaştırıcı ortamında bulunan molekül ve radikalin soğurum bandı ile çakışıyor ise *Moleküler soğurum spektral girişim* denir ve ölçülen soğurum atomik ile moleküler soğurum değerlerinin toplamına eşit olur. Grafit atomlaştırıcılarda özellikle büyük sorun olan bu tür girişim, analiz elementi matrisine oldukça bağlıdır. Bu tür girişimi yok etmek için, analiz elementi özütlenerek girişim yapan matristen uzaklaştırılabilir, örnek seyreltilerek girişim yapan molekülün derişimi soğurum yapmayacak düzeye indirilebilir veya zemin düzeltici sistemler kullanılabilir.

2500^oA dan daha kısa dalga boylarında hava-asetilen alevi ortamındaki radikal ve moleküllerin soğurmasında söz konusudur. Bu tür girişim spektrofotometrenin sıfır ayarı ile yok edilir.

1.9.3.1. Zemin Düzeltici Sistemler.

AAS analizlerinde başlıca hata kaynağı, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda varolabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Işık saçılması; alevde tamamen buharlaşmamış aerosol veya kararlı partiküller tarafından meydana getirilir. Işığın partikül tarafından saçılması partikül büyüklüğüne bağlıdır. Işık saçılması moleküler absorpsiyon tarafından meydana getirilen ve tayini

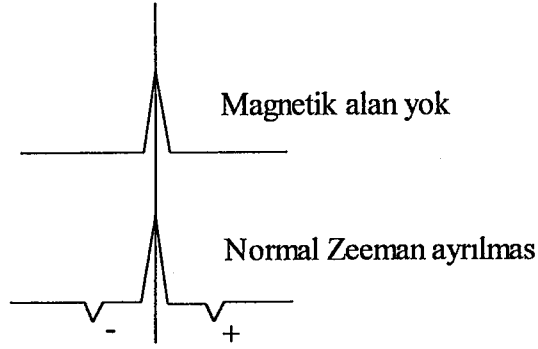
istenen elementlere spesifik olmayan kayıplar veya " zemin absorpsiyonu" olarak da tanımlanmaktadır .¹²⁴

Zemin absorpsiyonuna neden olan grişimlerin giderilmesinde zemin düzeltme yöntemleri uygulanmaktadır. Bütün zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde; toplam absorbans değeri ölçülüp grişimden doğan absorbans bu değerden çıkarılarak yapılmaktadır.¹²⁵ Bu tür grişimlerin etkisini yok etmek için 1970 yıllarında zemin düzeltici lambalar kullanılmaya başlandı. Sürekli spektrum veren hidrojen veya döteryum lambaları mor ötesi bölge için ticari aletlere eklendi. Bu yöntem ile, bir oyuk katot lambasıyla soğurum, birde D₂ lambasıyla soğurum ölçülmekte ve elektronik olarak bu değerlerin farkı alınmaktadır. Moleküler soğurumun 0.8-0.9 absorbans değerine kadar zemin düzeltici lambalar etkili olabilmektedir. Daha yüksek zemin soğurumlarında hata artmaktadır. Bu tür örneklerde seyrelme ile zemin değeri düşürüldükten sonra ölçümler yapılmalıdır. Zemin düzeltmenin etkin olabilmesi için, oyuk katot lambası ve döteryum lambası ışık şiddetleri aynı olmalıdır.

1.9.3.2. Zeeman etkili zemin düzeltici.

Döteryum lambası ışık şiddetinin dalga boyu ile çok değişmesi ve zemin soğurumunun (moleküler, ışık saçılması gibi) fazla olduğu zaman yeterince etkili olmaması yeni yöntemler geliştirmeyi zorunlu kılmıştır. 1975 yıllarından sonra Zeeman etkisinden yararlanmada gelişme olmuş ve ilk defa ticari alette uygulanmıştır. Günümüzde tüm ticari aletlerde bu sistemler bulunmaktadır.

Bir atomik spektral hattın kuvvetli bir mağnetik alan etkisinde, birbirinden az farkla dalga boylarında bileşenlerine ayrılması *Zeeman etkisi*(şekil 1.6) olarak tanımlanır.¹²⁶ Bu ayrılmada merkez π bileşeni orjinal dalga boyunda σ bileşenleri ise merkez bileşenin iki yanında eşit dalga boyu aralıklarında sıralanmışlardır. Ayrıca, π magnetik alana paralel düzlemde, σ bileşenleri ise dik düzlemde polarize olurlar.



Şekil 1.6. Zeeman etkisi.

Zeeman etkisinin azaltılması amacıyla; kaynağa yeterince kuvvetli bir manyetik alan uygulayarak, diğer yan bileşenler başka dalga boylarına kaydırılabilir. Bu durumda rezonans hattının π bileşeni, atomik buhar ve moleküller tarafından absorplanırken σ bileşenleri yalnız atomik olmayan türler tarafından zayıflatılır.

Başka bir yöntemde ise, atomlaştırıcıda oluşan atomik buhara manyetik alan uygulanır. Bu durumda, atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri kaynaktan gelen rezonans emisyonunu absorplamayacak kadar kaydırılmış olur. Işık kaynağının emisyonu manyetik alana paralel ve dik olarak polarize edilir. Manyetik alana paralel olan emisyon hattı π bileşeni tarafından absorplanırken, dik olarak polarize edilen emisyon hatları absorpsiyon hattının oldukça dışına kaydırılmış olan σ bileşenleri ile çakışmayacaktır. Moleküller absorpsiyon ve saçılma ise her iki polarize durum için aynı olur. Atomik absorpsiyon sinyali iki ölçümün birbirinden çıkarılması ile elde edilir.

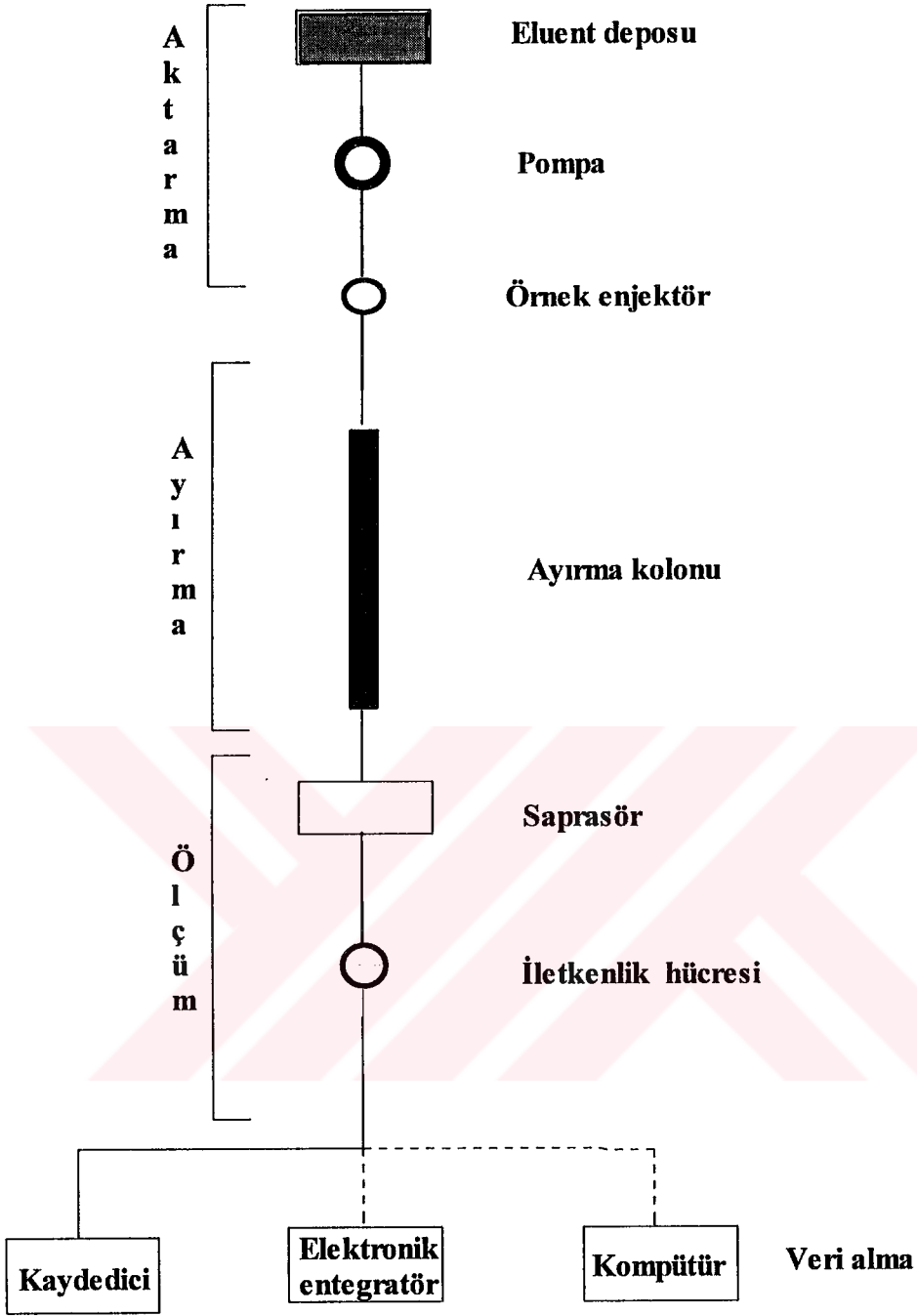
Zemin soğurumunu yok etmek için uygulanan diğer bir yöntem, tayin elementi analiz hattına çok yakın (birkaç nm de) ve rezonans hattı olmayan diğer bir lamba kullanarak zemin soğurumu ölçümü ilkesine dayanır. Sürekli ölçüm yapabilmek için

çift kanallı spektrometre kullanılır. Birinci kanala tayin elementi lambası takılır. Diğer kanala ise, tayin elementi rezonans hattına çok yakın hattı olan lamba takılır. Bu yöntem, tek kanallı aletlerde iki defa okuma yaparak yani, birinci lamba ile okuma yaptıktan sonra ikinci lamba takılarak okuma yaparak uygulanabilir ve 350 nm den daha büyük dalga boylarında uygulanmaktadır. 115

1.10. İyon Kromatografisi

Kromatografi, bir karışımın gözenekli bir ortamda hareketli bir çözücünün etkisiyle, karışımı oluşturan bileşiklerin farklı hareketleri sonucu bileşenlerine ayrılmasında kullanılan oldukça yeni bir tekniktir. Kromatografi 1906 yılında Tswett adlı botanikçi tarafından tesadüfen keşfedilmiştir. Bu teknik; adsorbsiyon, dağılma ve çözünme adlarıyla bilinen üç ayrı fizikokimyasal olaya dayanır. Katı bir faz tarafından adsorbe edilen (veya bir sıvı fazda çözülmüş halde bulunan) karışım üzerinden hareketli bir faz (gaz veya sıvı) geçirilir. Sabit fazla, hareketli faz arasında, karışımdaki maddelerden her biri için, söz konusu denge küçük bir alanda pek çok kere tekrarlanır ve iki faz arasında dağılmış olan maddeler, sabit faz arasında sürekli olarak yer değiştirirler. Her maddenin, adı geçen iki faz arasında dağılma farklılığı sebebiyle sabit faz üzerindeki hareket hızı değişiktir. Onun için, belirli bir zaman sonra karışımdaki maddelerin her biri sabit faz üzerinde ayrı ayrı bölgelerde yer alır. Ayrırmanın esası budur.

İyon kromatografisi, düşük kapasiteli iyon değişirici kolonda iyonların ayrılması ve onu izleyen iletkenlik dedektörüyle iyonların sıvı kromatografisi ile (IC) tayin edilmesiyle, 1975 de Small, Stevens ve Baumann¹²⁸ tarafından getirildi. Small, Stevens ve Baumann tarafından ilk defa teklif edilen yöntem, Dionez Corp. tarafından Şekil 1.7. de gösterilen blok diyagram şeması ile ticari alet halinde geliştirilmiştir.



Şekil 1.7. İyon kromatografisinin blok diyagramı

İnjesiyon ventilinden kromatografa verilen örnek, eluent haznesinden gelen çözücülerle birlikte bir pompa vasıtasıyla ayırma kolonuna gönderilmekte , ayrılan bileşenler "sapasör kolonu" olarak adlandırılan sistemde analizi istenen bileşenlerin dışındaki iyonların elektrolitik iletkenlikleri düşürülmekte ve sonuçta iletkenlik hücrelerinde sadece örnekteki ayrılan iyonların iletkenlikleri ölçülebilmektedir.

İyon kromatografisi ayırma mekanizmasına göre üç değişik türe ayrılmaktadır.

HPIC (High Performance Ion Chromatography) de iyonların ayrılması, düşük kapasiteli bir iyon değiştirici ile yapılır. İkinci bir tür olarak verilen HPICE (High Performance Ion chromatography Exclusion) da Donnan-ayırma dengeleri esastır. Son olarak MPIC (Mobile Phase Ion Chromatography) de ise ayırma mekanizması absorpsiyondur.

Her üç türde kullanılan ayırma kolonları, birbirinden iyon değiştirme kapasitelerinde göstermiş olduğu farklı değerlerle ayrılmaktadır.

1.10.1. İyon Kromatografisinin Temel İlkeleri

IC basit olarak; bir kolon, dedektör ve sinyallerin değerlendirildiği kayıt sisteminden oluşmaktadır (şekil 1.7) Örneğin ayırıcı kolona verilmesi ve daha sonra örnekteki bileşenlerin birbirinden ayrılmasını eluent adı verilen çözen sistemi tarafından sağlanmaktadır. Eluent kolona bir pompa ile verilmektedir. Ayırıcı kolonun özelliğine bağlı olarak, örnekteki bileşenler kolonda fiziksel veya kimyasal özelliklerine göre farklı şekillerde tutulurlar. Bileşenler farklı farklı zamanlarda kolonu terk ederek dedektöre ulaşırlar. Dedektöre gelen bileşenlerin sinyalleri, burdan kaydediciye aktarılır. Bu şekilde örnekteki bileşenler kolon yardımıyla birbirinden ayrılarak herbir bileşenin sinyalinden dolayı farklı zamanlarda kromatogramlar elde edilmektedir.

1.11. Çalışmanın Amacı

Analitik kimya, bir ortam içerisinde, tayini istenilen maddelerin bulunup bulunmadığını araştıran ve varsa bunların tayinleri üzerinde çalışan bir bilim dalıdır. İlgilenilen maddenin, en doğru, kesin, geniş bir derişim aralığında, en ucuz şekilde tayini için yöntemler geliştirmek ve bunları değerlendirip, birbiriyle karşılaştırmak analitik kimyanın başlıca ilgi alanlarıdır. Tayini yapılacak madde, bir bileşik, fonksiyonel bir grup, bir element, bir gaz karışımı, çözelti, doku, toprak, su, mineral karışımı, cevher, alaşım, metal, hatta saf madde olarak bilinen bir ortam olabilir. Analitik yöntem, analitin kimyasal ve fiziksel özelliklerinden yararlanılarak tayinine dayanır. Bir örnek içindeki analitin tayini için birden fazla analiz yöntemi ve tekniği ile çalışılabileceği gibi, birden fazla tekniğin kombinasyonu da kullanılabilir.

Akarsu ve göllerin asitleştiği günümüzde sulardaki hayat tehdit edilmektedir. Zayıf tamponlanmış kumlu topraklar, atmosferden karışan asitlere direnç gösterememektedir. Toprağın asitliğinin artmasıyla alüminyum da dahil birçok metal hareketlenmekte ve böylece yeraltı ve yüzey sularındaki metal derişimi armaktadır. Örneğin, 0.1mg/L düzeyindeki alüminyum, balıklar ve diğer akuatik organizmalar için toksik olabilmektedir. Ancak bu toksisite alüminyumun kimyasal formuna bağlıdır. Çoğu bataklık ve nehirlerde alüminyum derişimi litrede birkaç miligrama kadar çıkabildiği halde, önemli bir kısmı hümik asit veya florütle

kompleksleştirdiğinden oldukça toksik formlar olan $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$ gibi türlerin derişimi genellikle düşük olmaktadır.¹

Alüminyum un toksisitesi büyük ölçüde çözünürlüğe ve spesiasyona bağımlıdır ki her ikisinde pH ın bir fonksiyonudur. . Element, toprakta ve suda tampon görevi görmekle birlikte yüksek derişimlerde, pH ın düşmesiyle birlikte toksik etkisi görülmektedir.

pH 4.0-5.2 arasında 0.1mg/L düzeyindeki alüminyum bile balıklarda toksik etki göstermiştir. Etki pH 5.0-5.2 arasında en üst noktadadır. Ortamda bulunan kompleksleştirici ayıraçlar önemlidir. Çünkü bunlar alüminyumun derişimini ve alınabilirliğini etkiler.²

Çevredeki alüminyum ve **Alzheimers** hastalığı arasındaki muhtemel ilişki, gıdalar dahil bu elementin bütün alınan formlarının çalışmasını hızlandırmış ve bu konuyu popüler yapmıştır.³

1957 yılında sıçanlarda E vitamini eksikliğinden kaynaklanan karaciğer nekrozunun, eser miktarda (0.5mg/L) selenyum ile önlendiği bulunduktan sonra, selenyumun beslenmedeki rolü ortaya çıkmıştır. Son zamanlarda diş oluşumu sırasında az miktarda besinsel selenyum tüketimi diş çürüklerindeki sürekliliği artırdığını göstermiştir. Ayrıca, fazla miktarda selenyum içeren topraklarda yetişen besinlerle beslenen hayvanlarda selenyumun sağlığa zararlı etkileri görülmüştür.^{4,5}

Selenyum un eser element olarak canlıların metabolizmasında ve ortam kirlenmesindeki rolü ve önemi her geçen gün artmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalarda, selenyumun çeşitli canlılık olaylarında önemli bir yer tuttuğu ortaya çıkmaya başlamıştır.

Selenyumun proteine bağı olduğu, et ve deniz ürünleri gibi fazla miktarda protein içeren yiyeceklerin Se elementi bakımından zengin kaynaklar olduğunu gösteren araştırmalar da vardır.⁶

Selenyumun fizyolojik önemi miktarına oldukça bağıdır, eser miktarda selenyum gerekli bir element iken aşırısı alındığında canlılar için toksik özellik göstermektedir.¹³¹

Selenyumun en büyük biyolojik önemi ağır metaller ile zehirlenmelere karşı koruyucu rol almasıdır.¹³²

Selenyumun sudaki çözünürlüğünün hangi ortamlarda olduğu ve topraktaki selenyumun bitki tarafından alınabilirliği, ve hangi formlarda olduğunun tespiti önemli olmaktadır.

Bu çalışmada, toprak ve suda bulunan metallere alüminyum ve selenyumun değişik organik ligantlar, pH, redoks potansiyeli gibi farklı değişkenlere göre bulunabileceği formların araştırılması ve bu formların GF-AAS, FAAS gibi analitik tayin teknikleri kullanılarak miktarlarının tespiti amaçlanmıştır. Çalışmamızda kimyasal türlerin ayrılması, sınıflandırması ve tayini başlıca amacımız olduğundan bunlarla ilgili olarak yöntem geliştirilmesi planlanmıştır. Araştırılan toprak ve su numunelerinde eser düzeyde bulunan alüminyum ve selenyumun bir ön deriştirme işleminden sonra ayrı ayrı atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayinleri için ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirilmesi bu tez çalışmasının önemli bir kısmını oluşturmuştur. Bu amaçla amberlit XAD-4 ve XAD-8 reçinesi dolgulu mini kolonlar yardımı ile, geliştirilen

ayırma ve zenginleştirme yönteminin doğal su numunelerine uygulanabilirliği ve çeşitli analitik değişkenler açısından incelenmesi planlanmıştır.



2.DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada, Malatya ili çevresinden alınan çeşitli toprak ve su örneklerindeki alüminyum ve selenyumun kimyasal formlarının tayini yapılmıştır. Alınan su ve toprak örneklerindeki alüminyum ve selenyum metal derişimleri eser düzeyde olduğundan bunların zenginleştirilmesi amacıyla kolon kromatografi tekniği kullanılmıştır. Metal iyonlarının tayinleri; Amberlit XAD-4, XAD-8 reçineleri, Chelex-100 reçinesi ve C-18 bağlı silika jel ile dolgulu mini kromatografik kolonlar kullanılarak zenginleştirme işleminden sonra alevli AAS ve GF-AAS ile yapıldı. Alüminyum ve selenyumun organik türlerinin tayini için, fotodekompozisyon düzeneğinden yararlanıldı. Su örneklerindeki inorganik anyonlar (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) iyon kromatografisi ile tayin edildi.

2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Aletler.

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Çalışmada eser düzeydeki metal iyonlarının tayini mini kolonlarda ayırma ve zenginleştirme işleminden sonra Zeeman zemin düzeltmeli Hitachi marka 170-70 Model GF-AAS ve/veya Philips marka PU 9100 X Model alevli AAS ile yapıldı. Alüminyum tayini için, N_2O /asetilen alev başlıklı atomlaştırıcı kullanıldı. Olabilecek zemin girişimlerini düzeltmek için alette mevcut olan Zeeman zemin düzeltme sistemi kullanıldı. Tayin edilen alüminyum ve selenyuma ait aletsel değışkenlikler Tablo 2.1 ve 2.2 de verilmiştir.

GF-AAS ve FAAS ile yapılan tayinlerde kalibrasyon işlemlerinde kullanılan standart çözeltiler stok çözeltilerden seyrelme ile, analiz edilecek çözeltilerin içinde bulunduğu ortama uygun olarak hazırlandı. Standart çözeltiler çalışılacak her bir elementin çalışma aralığında hazırlandı. Kalibrasyon doğrularında genellikle kesim noktası 0.0 ve korelasyon katsayısı r: 0.999 olarak hesaplandı.

Zenginleştirme işleminden sonra elüsyon çözeltilerinin analizi için, mikro pipetle GF-AAS 'ye 20 μ L , FAAS'ye 100 μ L enjekte edildi.

Tablo 2.1.GF-AAS de analizlenen alüminyum ve selenyum için analiz parametreleri.

Parametre	Element	
	Alüminyum	Selenyum
Lamba Akımı, mA	10	10
Dalga boyu, nm	309.2	196.0
Slit aralığı, nm	3	3
Kurutma sıcaklığı, °C	100	150
Kurutma süresi, s	30	20
Kül etme sıcaklığı, °C	1500	500
Kül etme süresi, s	20	20
Atomlaşma sıcaklığı, °C	2800	2400
Atomlaşma süresi, s	8	5

Tablo 2.2. FAAS ile alüminyuma ait analiz parametreleri.

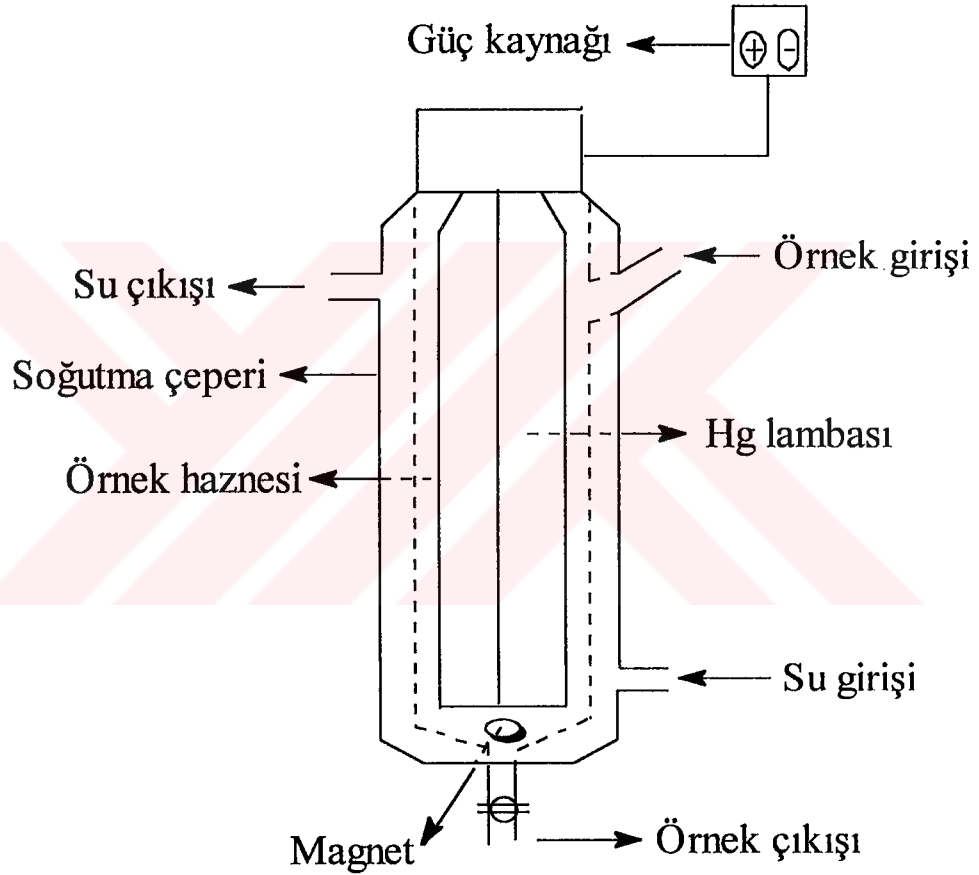
Parametre	Alüminyum
Dalga boyu(nm)	309.3
Slit aralığı(nm)	0.5
Lamba akımı(mA)	10
Asetilen akış hızı (mL/dk)	55
Azotoksüdür akış hızı(mL/dk)	35

İyon Kromatografisi

Toplanan numunelerde klorür, nitrat, sülfat ve fosfat anyonlarının tayinleri (QIC) Dionex Ion Chromatography ile gerçekleştirildi. Dionex QIC iyon kromatografında AG 4A koruyucu, AS 4A ayırıcı ve AMMS bastırıcı kolonlar kullanılırken, kromatogramlar Spectra-Physics integratör kullanılarak alınmıştır.

Fotodekompozisyon Düzenegi

Fotodekompozisyon amacıyla kullanılan düzenek (Grantzel, Karlsruhe) başlıca iki ana parçadan meydana gelmektedir (şekil 2.1). Birinci parça reaktör kabı, ikinci parça ise ultraviyole lambasıdır. Reaktör kabı; iç kısmı silikon camdan yapılmış olup, dıştan soğutulmak amacıyla bir soğutma çeperinden oluşmaktadır. Reaktör, 400-450 mL çözelti alabilecek kapasitededir.



Şekil 2.1. Fotodekompozisyon düzenegi.

Ultraviyole lamba ise, reaktör içerisinde iki çubuktan meydana gelmiş olup 185 ve 254 nm deki UV ışınlarını yayan Hg lambası, 100W lık bir güç kaynağı ile beslenmekte ve 0-120 mA akım şiddeti aralığında çalışmaktadır.

Deneyde kullanılan diğer yardımcı aletler

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan yardımcı aletler, aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- a) Deiyonize suyun elde edilmesinde; FİSTREEM Water Purification Sistemi (Sanyo Gallenkamp PLC. Leicester LE3 2DL,UK),
- b) Çalkalama işlemlerinde, Elektro-Mag marka zaman ayarlı çalkalayıcı (Karagül iş merkezi, 5-6, Fındıkzade İstanbul),
- c) Örneklerin GFAAS ye ve FAAS ye injeksiyonunda Volac Marka mikropipet (John Poulten Ltd., 77-83 Tanner street, Barking, Essex IG11 8QD, UK) ve polietilen uçlar,
- d) Octadecyl (C₁₈) disposable ekstraksiyon kolonlarında süzme işlemi için , **Baker'-10 SPE™ Sistemi** (J.T. Baker Chemical Co., Phillpburg, NJ 08865), kullanılmıştır.

2.2. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler

Çalışmada, analitik saflıkta kimyasal maddeler ve deiyonize saf su kullanıldı. Mini kolona dolgu maddesi olarak yerleştirilen Amberlit XAD-4(Sigma 37380-42-0), XAD-8(Sigma 11104-40-8) ve Chelex-100(Sigma C-7901) reçineleri aşağıdaki işlemlerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirildi.

XAD-4 ve **XAD-8** reçinelerinden ayrı ayrı 1g alınarak 110°C a ayarlanmış etüvde yaklaşık 1 saat süre ile kurutuldu. Kurutmadan sonra reçine öğütüldü ve çapı 0.1-0.2 mm ye (60-80mesh) indirildi. Analitik saflıktaki metanolde 30 dakika süre ile çalkalandıktan sonra süzüldü. Daha sonra sırası ile aseton, 1M HNO₃, su, 1M NaOH,

su, aseton ile yıkandı. Etüvde 1 saat süre ile 100^o C da kurutulup desikatör içerisinde kullanıma kadar saklandı.¹³³

% 75 Na formu **Chelex-100** reçinesinden 1.10 gr alınıp, 2M HNO₃ içinde 3 gün bekletilerek (asit hergün yenisi ile değiştirildi) H⁺ formuna çevrilip Ca²⁺ (1x 10⁻³) ve Mg²⁺ (2.5x 10⁻³) ile şartlandırılmış ve kullanılıncaya kadar saf su içinde bekletilmiştir.¹³⁴

Alüminyum stok çözeltisi, analitik saflıktaki 8.792 gr KAl(SO₄)₂.12H₂O (Merck 1047) ın saf suda çözülerek, 1.5 mL derişik HNO₃ (Meck 443) ilavesinin ardından saf su ile litreye tamamlanmasıyla hazırlandı.

Selenyum stok çözeltileri, analitik saflıktaki 2.3920gr Na₂SeO₄ (Sigma S-0882) ve 1.3620gr Na₂SeO₃ (Sigma S-1382) tin sırasıyla % 1 lik HNO₃ ve % 1 lik HCl de litreye tamamlanarak hazırlandı. Bütün stok çözeltilerde, metal iyon derişimi 1000µg/L olup amaca göre, bu stok çözeltilerden alınan örnekler seyreltilerek kullanıldı.

Eser selenyum iyonu ile şelat oluşturmak üzere analitik saflıktaki *amonyum pirolidin ditiyokarbamat(APDC)* ın (Aldrich 14,269-7) % 5 lik çözeltisi hazırlandı ve polietilen şişede karanlık bir yerde saklandı.¹³⁵

Eser alüminyum ile şelat oluşturmak üzere analitik saflıktaki *8-hidroksikinolin (oxine)* nin (Merck 7098) etilalkolde % 2 lik çözeltisi hazırlandı ve polietilen şişede saklandı.

Çalışmada kullanılan tampon çözeltiler aşağıdaki şekilde hazırlandı:

pH 2 Tamponu: 197 gr Na₂SO₄. 10 H₂O (Merck 6642) ve 69 gr NaHSO₄.H₂O (Riedel 33060) 1 litre deiyonize saf suda çözülmüştür.

pH 4 Tamponu: 154 gr CH₃COONH₄ (Merck 1115) ve 576 mL derişik CH₃COOH (Merck 62, d= 1.06), deiyonize saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

pH 6 Tamponu: 117 gr CH₃COONH₄ ve 5 mL derişik CH₃COOH, deiyonize saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

pH 8 Tamponu: 8 mL derişik NH₃ (Merck 5422, d= 0.91) ve 107 gr NH₄Cl (Merck 1142), deiyonize saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

pH 10 Tamponu: 570 mL derişik NH_3 ve 70 gr NH_4Cl , deiyonize saf su ile 1 litreye seyreltilmiştir.

Potasyum biftalat: 5 gr potasyum biftalatın (Merck 4876)1litreye seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

Toprak ekstraksiyonu için kullanılan çözeltilerin hazırlanması aşağıdaki gibidir.

Tamm's Reaktifi: 9gr $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Merck 818242) ve 12.4 gr $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Merck 1192) 1 litre deiyonize saf suda çözülmüştür.¹³⁶

CuCl: 99gr CuCl (Merck 2739) saf suda süspanse edilip, deiyonize saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

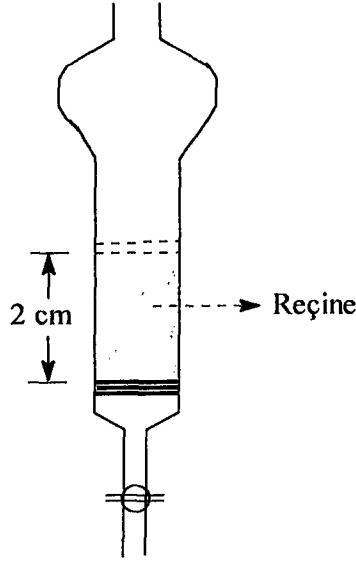
2N HNO_3 : 140 mL derişik HNO_3 (Merck 443, $d=1.4$) deiyonize saf su ile 1 litreye seyreltilmiştir.

Derişik HNO_3 : (Merck 443, $d=1.4$)

Asit Karışımı: 8 mL derişik HNO_3 , 5mL HClO_4 , 10 mL H_2SO_4 ve 15 mL % 48 lik HF, % 10 luk HCl ile 100 mL ye tamamlanmıştır.

2.3. Mini kolonların hazırlanması

Bölüm 2.2 de belirtildiği gibi hazırlanan reçinelerden(XAD-4 veya XAD-8) 900 mg tartıldı ve küçük bir beherde saf su ile süspanسیون haline getirildi. Bu süspanسیون kolona aktarıldı. Kolonun üst çeperlerindeki kalabilecek reçine tanecikleri saf su ile yıkanarak kolondaki reçine ile birleştirildi. Kolondaki reçine yüksekliği yaklaşık 2 cm tutuldu. Kolon kullanıma başlamadan önce sırası ile aseton ve bol miktarda saf su ile yıkandı ve zenginleştirme işlemi için kullanıma hazır hale getirildi. Kolonun yıkanmasından sonra, saf su kolondan tamamen boşaltılmadı. Kolon kullanılmadığı zamanlarda kolondaki reçine saf su içinde bırakıldı ve ağzı kapatıldı. Zenginleştirme işlemlerinde kullanılan mini kolon şematik olarak şekil 2.2 de görülmektedir.

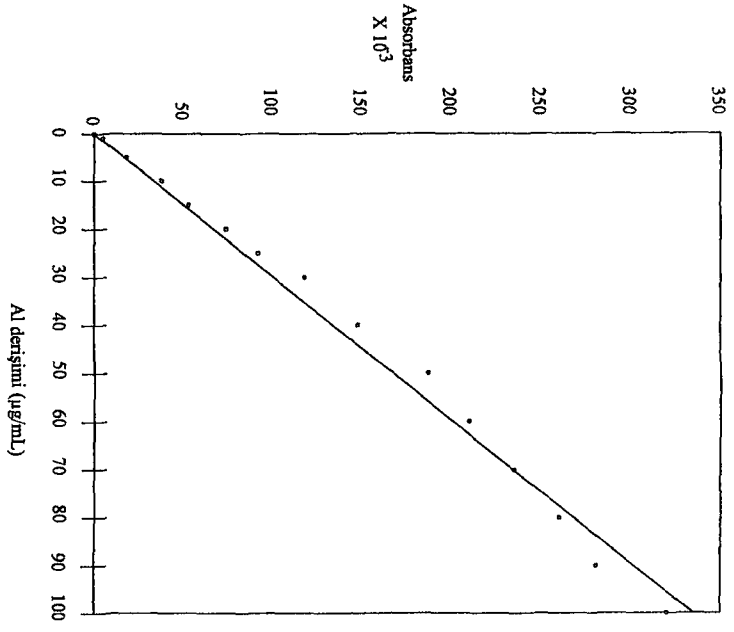


Şekil 2.2. Zenginleştirme işlemlerinde kullanılan mini kolon.

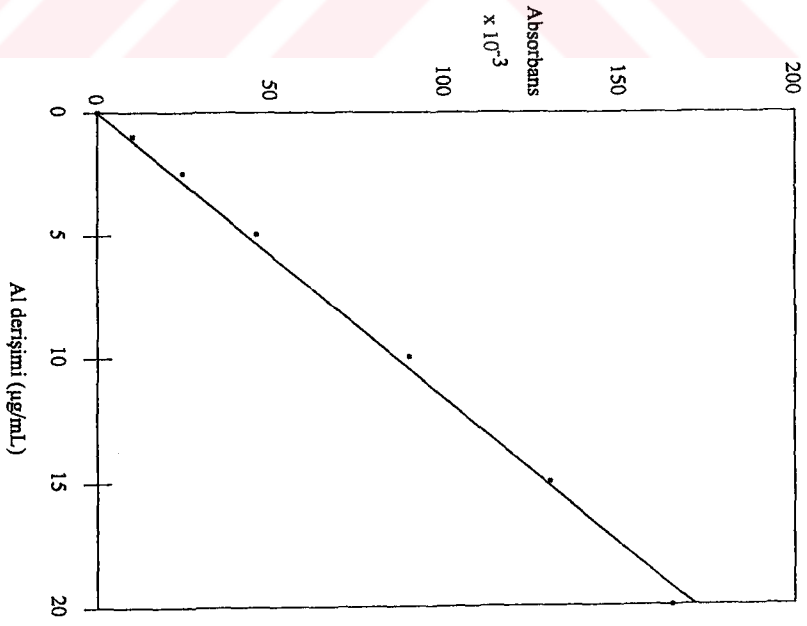
2.4. Alüminyumun Optimal Analiz Şartlarının Belirlenmesi

2.4.1. Sulu Standartlarla Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi

Toprak ve çeşitli su numunelerindeki alüminyum iyon derişiminin alevli AAS ile doğrudan tayinlerinin mümkün olup olmadığı araştırılmadan önce, alüminyumun hazırlanan sulu standart çözeltileri ile, 100µL enjekte edilerek AAS de absorbands değerleri okundu ve elde edilen değerler çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 2.3. elde edildi. Numuneler için okunan sinyallerin büyük çoğunluğu gözlenebilme sınırının altında olduğundan, alüminyum elementinin alevli AAS ile tayini için bir zenginleştirme yönteminin uygulanması gerektiğinden, Turner⁶² tarafından verilen oksin ile alüminyum arasındaki kompleks oluşumundan ve amberlit XAD-4 reçinesi ile dolgulu mini kolon yardımıyla alüminyum elementinin zenginleştirilmesi yöntemi kullanıldı. Bu amaçla 1, 2.5, 5, 10, 15, 20 µg/mL derişimlerdeki alüminyum çözeltilerden 20'şer mL alınarak zenginleştirme yapıldı. Zenginleştirme işleminden sonra, elüsyon çözeltileri analiz için alevli AAS ye 100 µL enjekte edilerek verildi. Bu yöntemle elde edilen alüminyuma ait çalışma grafiği Şekil 2.4. de verildi.



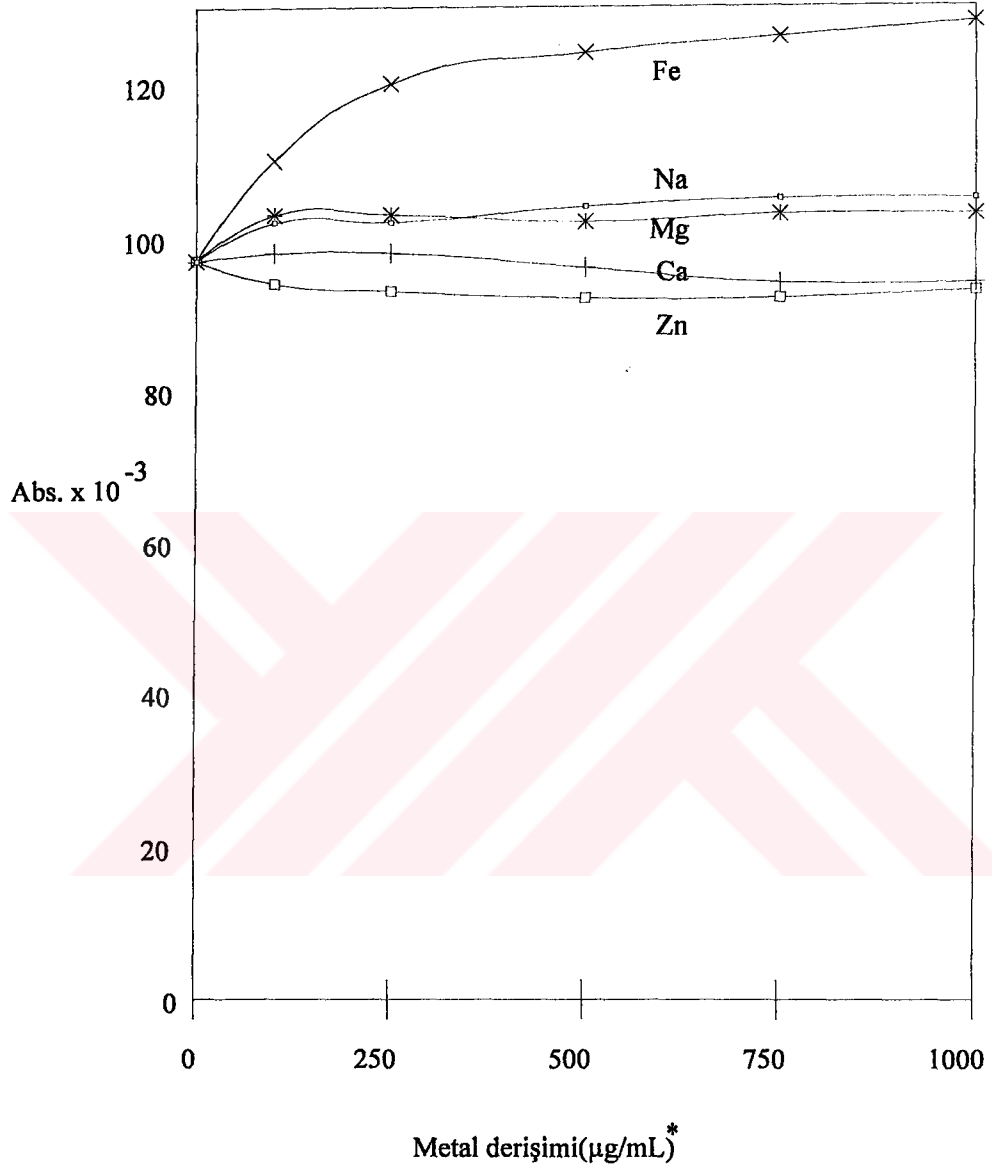
Şekil.2.3. Sulu standartlarla hazırlanan alüminyumun ait çalışma grafiği



Şekil.2.4. XAD-4 reçine dolgulı kolonda zenginleştirme yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen alüminyumun ait çalışma grafiği

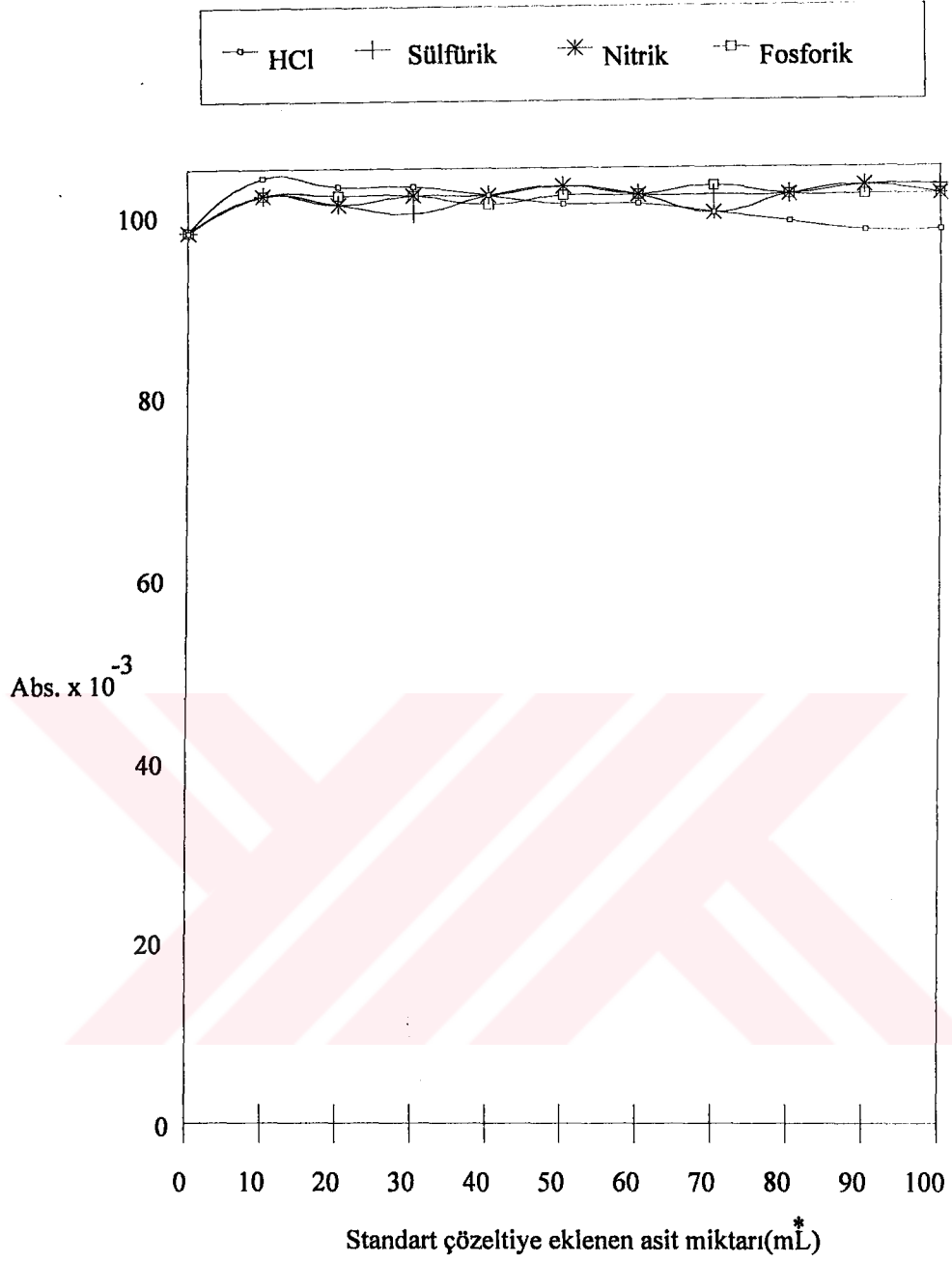
2.4.2. Alevli AAS ile Alüminyum Tayinine Ortam Bileşenlerinin Etkisi.

Doğal suların ana bileşenleri olan; kalsiyum, magnezyum, sodyum, çinko ve demir iyonlarının etkileri araştırıldı. Bu amaçla demir, kalsiyum, magnezyum, sodyum, ve çinko için ayrı ayrı artan derişimli model çözeltiler (100, 250, 500, 750 ve 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ metal derişimli) hazırlanarak çalışıldı. 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 'lik 20 mL Al standart çözeltilisine 1 mL hazırlanan model çözeltilerden ilave edilerek doğrudan AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar şekil 2.5 de görülmektedir. Ayrıca, çeşitli asit parçalama yöntemlerine başvurulacağı da düşünöldüğünden HCl, H₂SO₄, HNO₃ ve H₃PO₄ in de alevli AAS de alüminyum sinyaline etkileri araştırıldı. Alüminyum derişimi 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ olarak sabit kalacak şekilde değişik hacimlerde (10-100mL) asitler eklenerek asit miktarının alüminyum sinyaline etkisi araştırıldı. Elde edilen sonuçlar şekil 2.6 daki grafikte görülmektedir. İyonlaşma girişimini önlemek içinde bütün stok ve standartlar KAl(SO₄)₂ . 12H₂O dan hazırlandı.



* standart Al çözeltisi absorbansı 98×10^{-3}

Şekil 2.5. Bazı metallerin Alüminyum sinyaline girişim etkileri.



* Standart Al çözeltisi absorbanası 98×10^3

Şekil 2.6. Asit derişimlerinin Al sinyaline girişim etkileri.

2.4.3. Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Dolgulu Mini Kolonda Alüminyumu

Zenginleştirme Yöntemi

Bulunduğu ortamdan alüminyumu ayırmak ve zenginleştirmek için kullanılan mini kolon, camdan yapılmış olup 2cm çap ve 20 cm yüksekliğindedir. Kullanılan kolon

Amberlit XAD-4 reçinesi ile dolgulu kolon kullanılarak alüminyum deriştirildi. Bunun için, model çözeltilerdeki alüminyum iyonları; oksin, cupferron ve dithizon ile değişik pH larda kompleksi haline getirildi. Bu model çözeltiler mini kolondan geçirildi.

Bu sırada kolonda tutulan alüminyum, aseton ile elue edildi. Elüsyon çözeltilisindeki aseton uçuruldu. 2M HNO₃ çözeltilisine alınarak alevli AAS ile tayin edildi. Yöntem aşağıda ayrıntıları ile anlatılmıştır.

2.4.3.1. Mini kolonda alüminyumun zenginleştirilmesi

Doğal su ve numunelerdeki alüminyumun zenginleştirildikten sonra tayini için, ön denemeler yapıldı. Bunun için, oksin, cupferron ve dithizon kompleksleştiricileri ile, değişik pH larda kompleksleri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler, kolona yavaş yavaş aktarıldı ve yaklaşık 2-3 mL/dk hızla kolondan geçirildi. Örnek çözeltilisinin bitmesine yakın çözeltilinin kolondan geçişi durduruldu. Kolon, pH'ı 8 olan % 1'lik seçilen kompleksleştirici ile yıkanarak safsızlıkların uzaklaşması sağlandı. Bu yıkama işlemi, her çalışmadan sonra gerçekleştirildi. Kolonda tutulan alüminyum, aseton ile elue edildi. Elüsyon sonunda elde edilen çözeltideki aseton kuruluğa yakın buharlaştırıldı ve 2M HNO₃ ile hacim 5 mL ye getirilerek, alüminyum tekrar çözeltiye alındı. Elde edilen çözeltideki alüminyum alevli AAS ile analiz edildi. Bu şekilde elde edilen değerlerden hesaplanan geri kazanma verimleri pH a karşı grafiğe geçirilerek en iyi pH aralığı ve kompleksleştirici tayin edildi. Bu çalışma sonunda dithizonun alüminyum zenginleştirmesine hiç bir etkisi olmadığı tespit edildi.

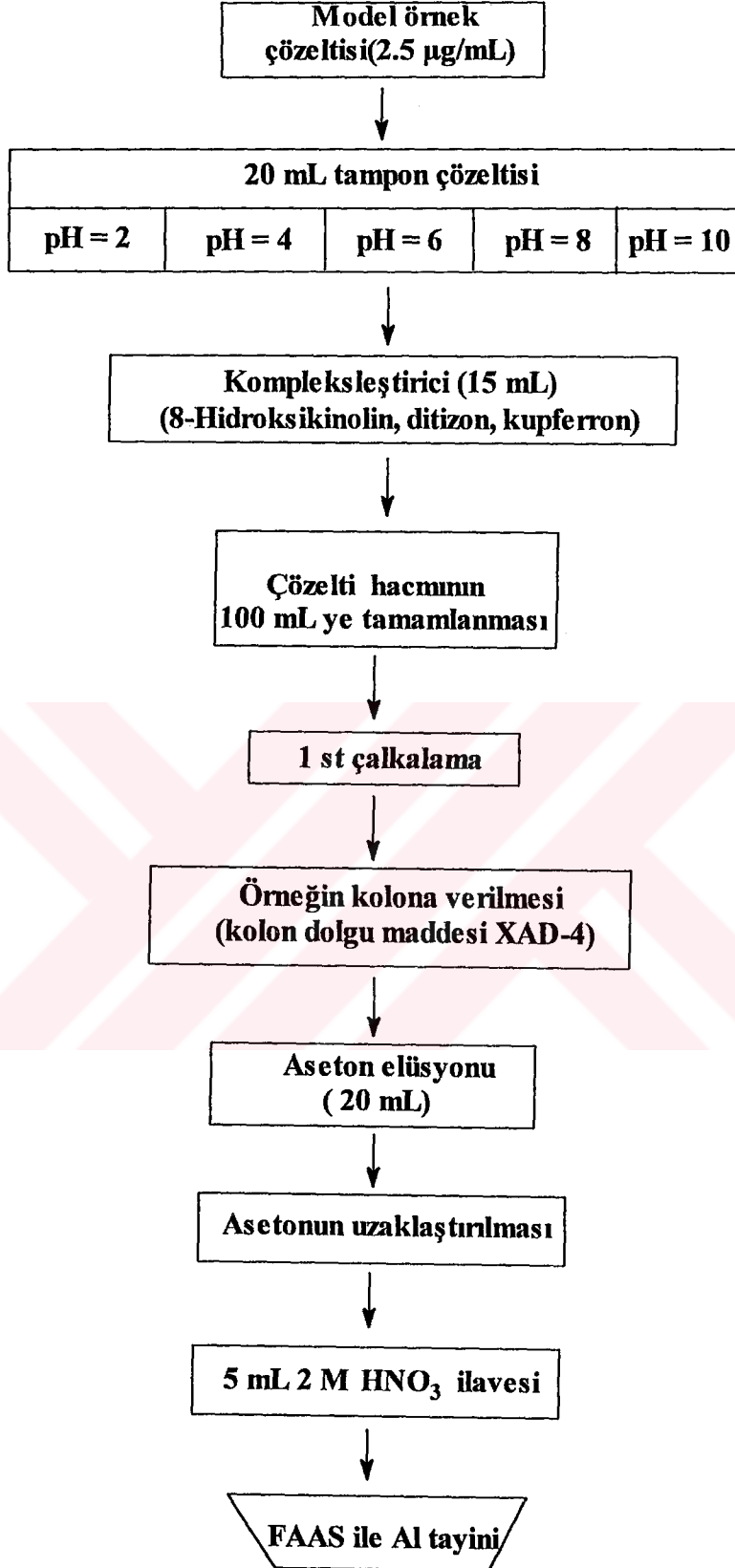
2.4.4. Ayırma-Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Çalışmada alüminyumun geri kazanma verimlerinin; uygun kompleksleştirici ve pH aralığı, reaktif miktarları, numune hacmi ve eluent cinsi gibi çeşitli analitik değişkenliklere karşı bağlılıkları incelendi. Bu amaçla 2,5 µg/mL derişimli alüminyum çözeltilerinden 20 mL alınarak hazırlanan model çözeltilerle çalışıldı.

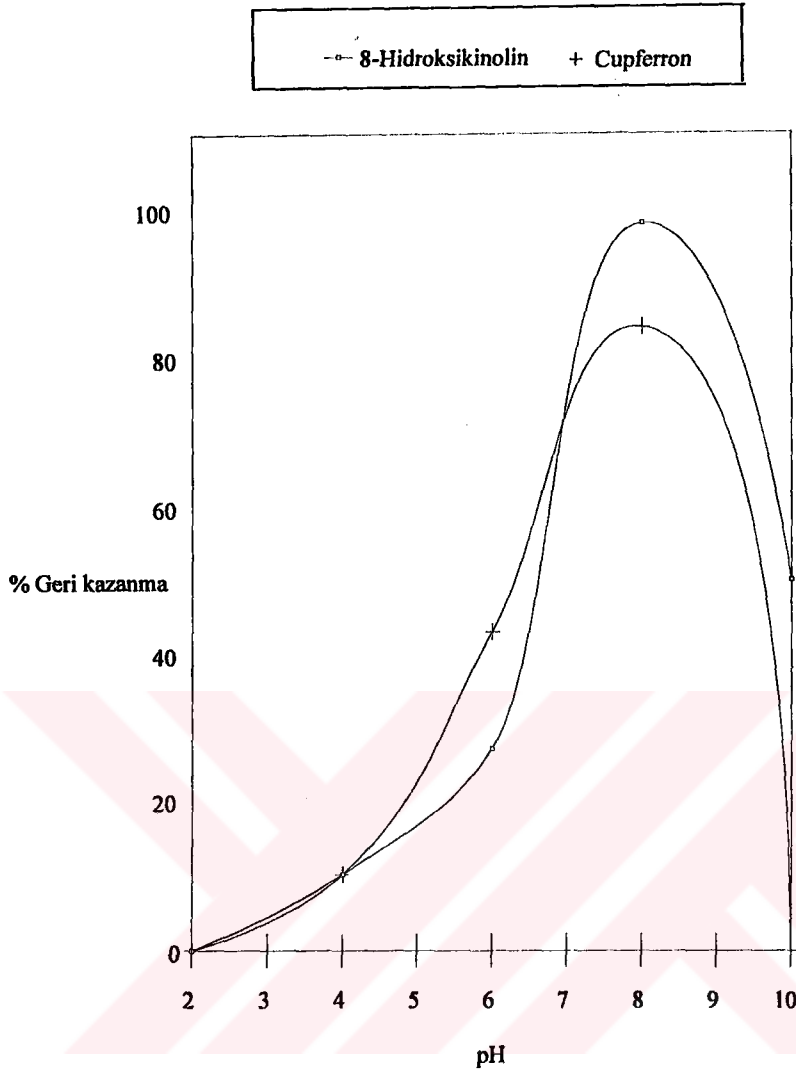
2.4.4.1. Uygun kompleksleştirici ve pH aralığının seçimi

Alüminyum için en iyi geri kazanma verimini sağlayan kompleksleştiriciyi görmek için; 8-hidroksikinolin, dithizon ve cupferron gibi kompleksleştiricilerle çalışıldı. 2,5 µg/mL derişimli 20 mL'lik alüminyum model çözeltilerine 15'er mL kompleksleştirici ve yine bahsedilen kompleksleştiricilerin hangi pH da daha iyi bağlandığını görmek için de sırası ile pH; 2, 4, 6, 8, 10 tampon çözeltilerinden 20 şer mL eklendi ve pH metre yardımı ile çözeltilerin pH ları gerektiğinde gerekli reaktifler eklenerek ilgili pH lara ayarlandı. Daha sonra son çözelti hacmi, 100mL ye tamamlanıp 1 saat süre ile çalkalandı ve XAD-4 kolonundan geçirilip 20 mL aseton ile elue edildi. Aseton uçurulup 2M HNO₃ ile 5 mL ye tamamlandı ve alevli AAS ile analizleri yapıldı (Şekil 2.7).

Bu çalışmalar sonucunda dithizonun alüminyum zenginleştirmesine etki etmediği, ancak pH 8 de oksin kompleksinin en uygun olduğu görüldü (Şekil 2.8).



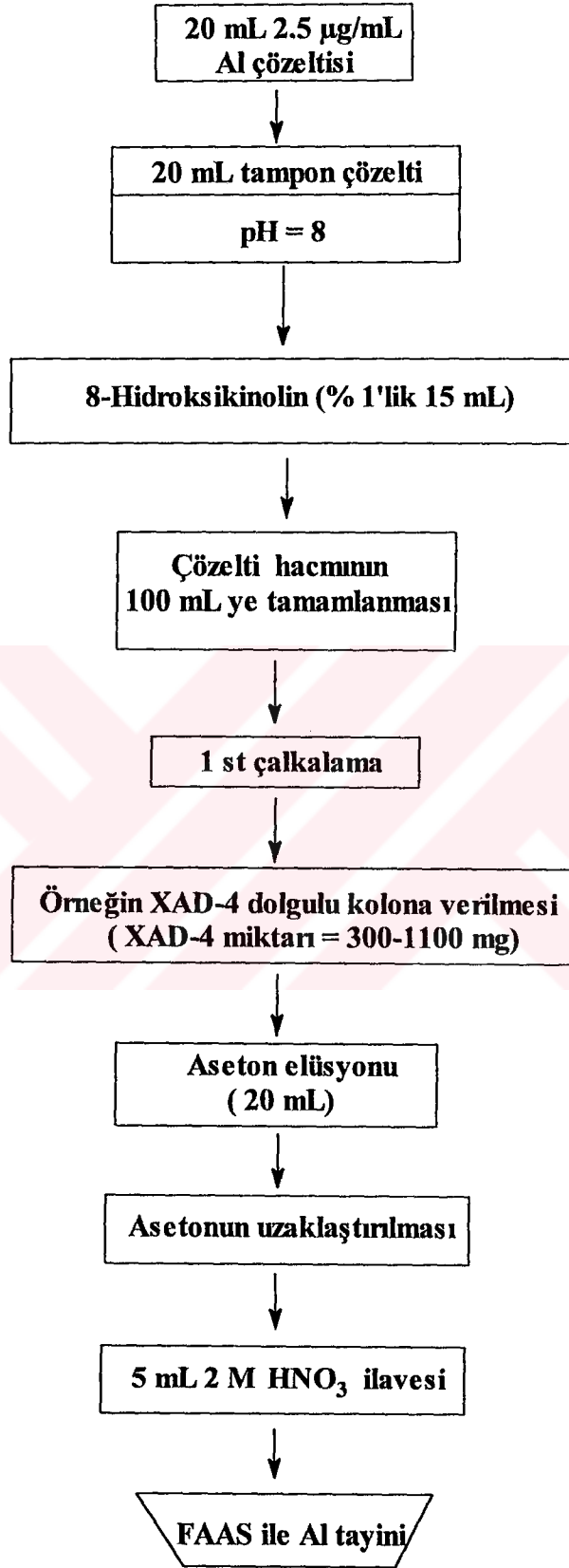
Şekil 2.7. XAD-4 reçinesi ile Alüminyum Zenginleştirilmesinde Optimizasyon



Şekil 2.8. Alüminyum 8-Hidroksikinolin ve Cupferron Komplekslerinin pH Bağımlılığı

2.4.5. Reçine miktarlarının etkisi

Alüminyumun geri kazanılmasında reçine miktarının etkisi incelenirken değişik miktarlarda (300-1100 mg) reçine ile doldurulmuş mini kolonlar kullanıldı. 2.5 µg/mL 'lik alüminyum çözeltisinden 20 mL alınarak hazırlanan model çözeltiler optimum pH 8 sağlandıktan sonra ve kompleksleştirici (8-hidroksikinolin) ile etkileştirilerek kolondan geçirildi ve elüsyon işlemi uygulandı. Son hacim 2M HNO₃ ile 5 mL'ye tamamlandı. Şekil 2.9, şekil 2.10 ve Tablo 2.3 de reçine miktarı ile geri kazanma verimlerinin değişimi verilmiştir.

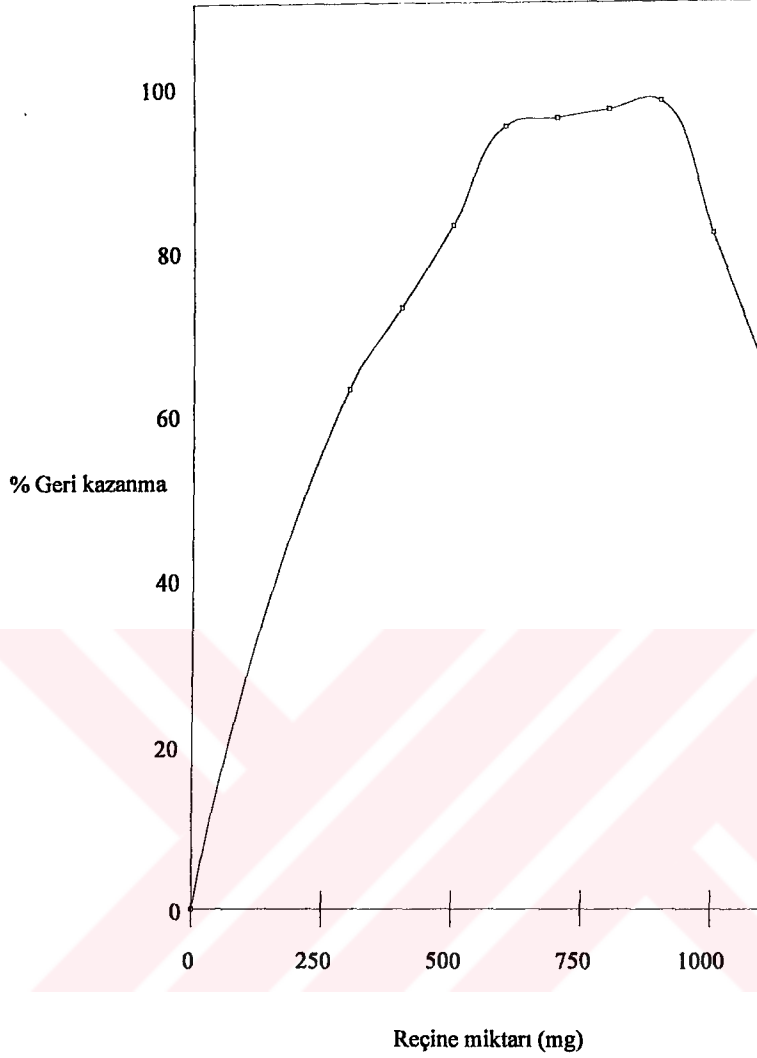


Şekil 2.9. Alüminyumun geri kazanma verimine reçine miktarının etkisi.

Tablo 2.3. Alüminyumun geri kazanma verimlerinin reçine miktarı ile değişimi.

Reçine Miktarı (mg)	% Geri Kazanma XAD-4
300	63
400	73
500	83
600	95
700	96
800	97
900	98
1000	82
1100	65

Geri kazanma değerlerinin 600-900 mg reçine miktarlarında maksimum değerde olduğu, 1000mg dan sonra geri kazanma verimlerinde düşme olduğu görüldü. Bu verilerden yararlanarak, bütün çalışmalarda reçine miktarı XAD-4 için 900 mg olarak alındı (Reçine miktarının artması ile çok az da olsa, adsorban kayıpları olabileceği düşünülmektedir) .



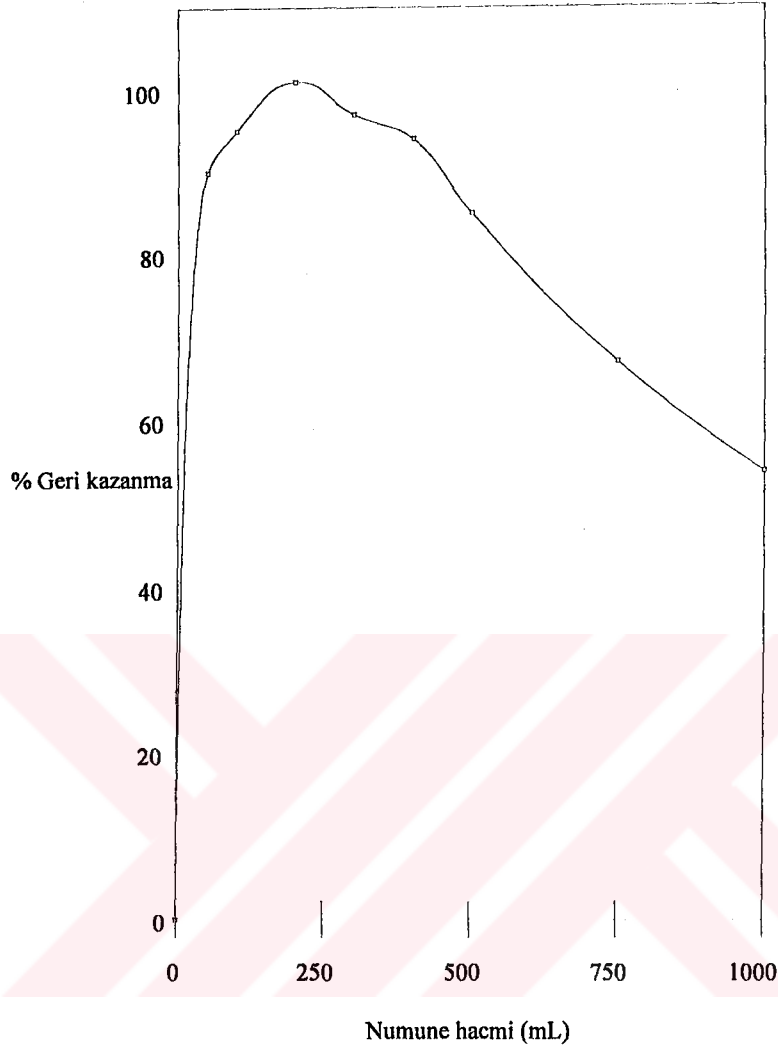
Şekil 2.10. 2.5 µg/mL Al için geri kazanma verimlerinin reçine miktarı ile değişimi.

2.4.6. Numune hacminin etkisi

Doğal su numunelerinde, büyük hacimlerde çalışılması gerekli olduğundan, numune hacminin geri kazanma üzerinde etkisi incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda(pH = 8 'de ve 8-hidroksikinolin ile kompleksleştirme) hazırlanan değişik hacimli (50-1000 mL) model çözeltilere 2.5 µg/mL'lik çözeltilerden 20 mL eklenerek çalışıldı. Çözeltiler, 900 mg reçine ile doldurulmuş kolondan geçirildi. Sonuçlar Tablo 2.4. ve Şekil 2.11 de verilmiştir.

Tablo 2.4. Numune hacminin alüminyumun geri kazanma verimi üzerine etkisi.

Numune Hacmi mL	% Geri kazanma XAD-4
(2.5 µg/mL derişimli 20 mL Al çözeltilisi ile tamamlama)	
50	90
100	95
200	101
300	97
400	94
500	85
750	67
1000	54



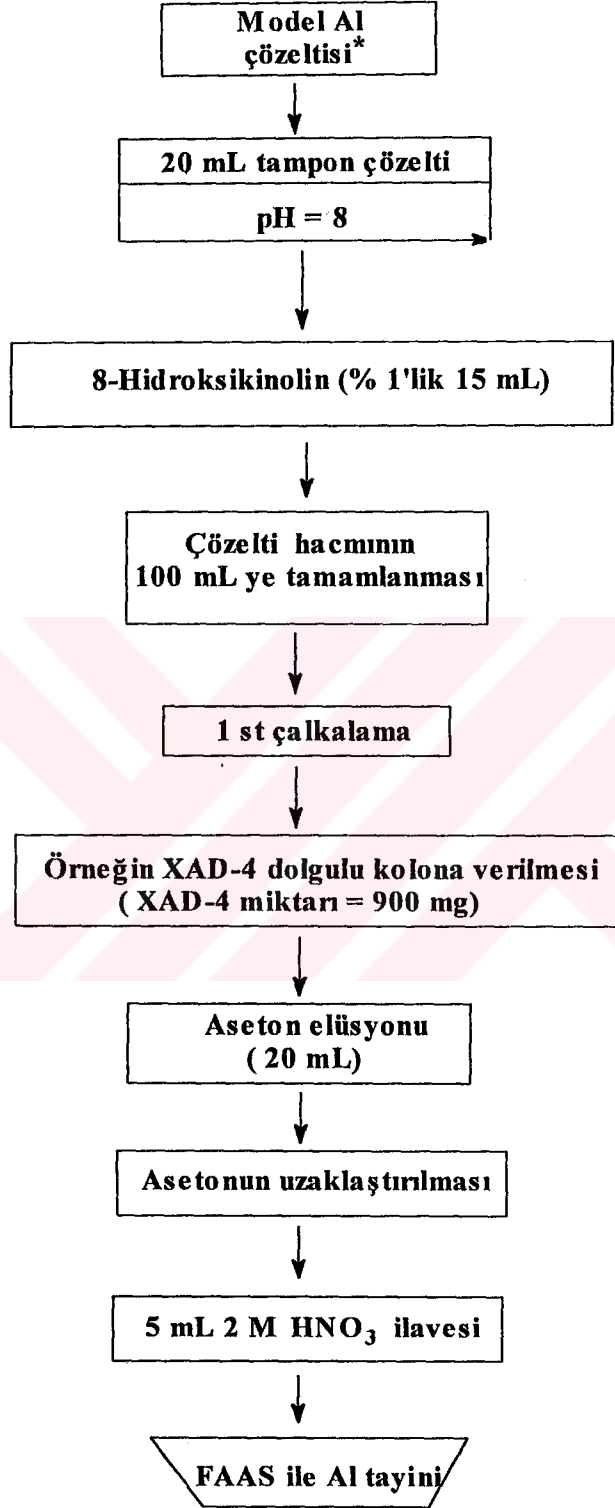
Şekil 2.11. 10 μg Al için numune hacminin alüminyumun geri kazanma verimi üzerine etkisi (Reçine Kapasitesi \cong 0.033 μg Al/mg reçine).

Elde edilen geri kazanma değerlerine dayanarak XAD-4 ile zenginleştirme işleminde örnek hacmi 300 mL olarak alındı.

2.4.7. Alüminyumun maksimum geri kazanma miktarı

Reçine kapasitesi, 900mg reçine ile doldurulmuş mini kolonda incelendi. Bu amaçla kullanılan model çözeltiler, 1-1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ derişimli alüminyum çözeltilerinden 20'şer

mL alınarak hazırlandı ve Şekil 2.12 de verilen analitik şema takip edildi. Tablo 2.5, Şekil 2.12 ve 2.13 de verilen sonuçlar 3 deneyin ortalamasıdır.

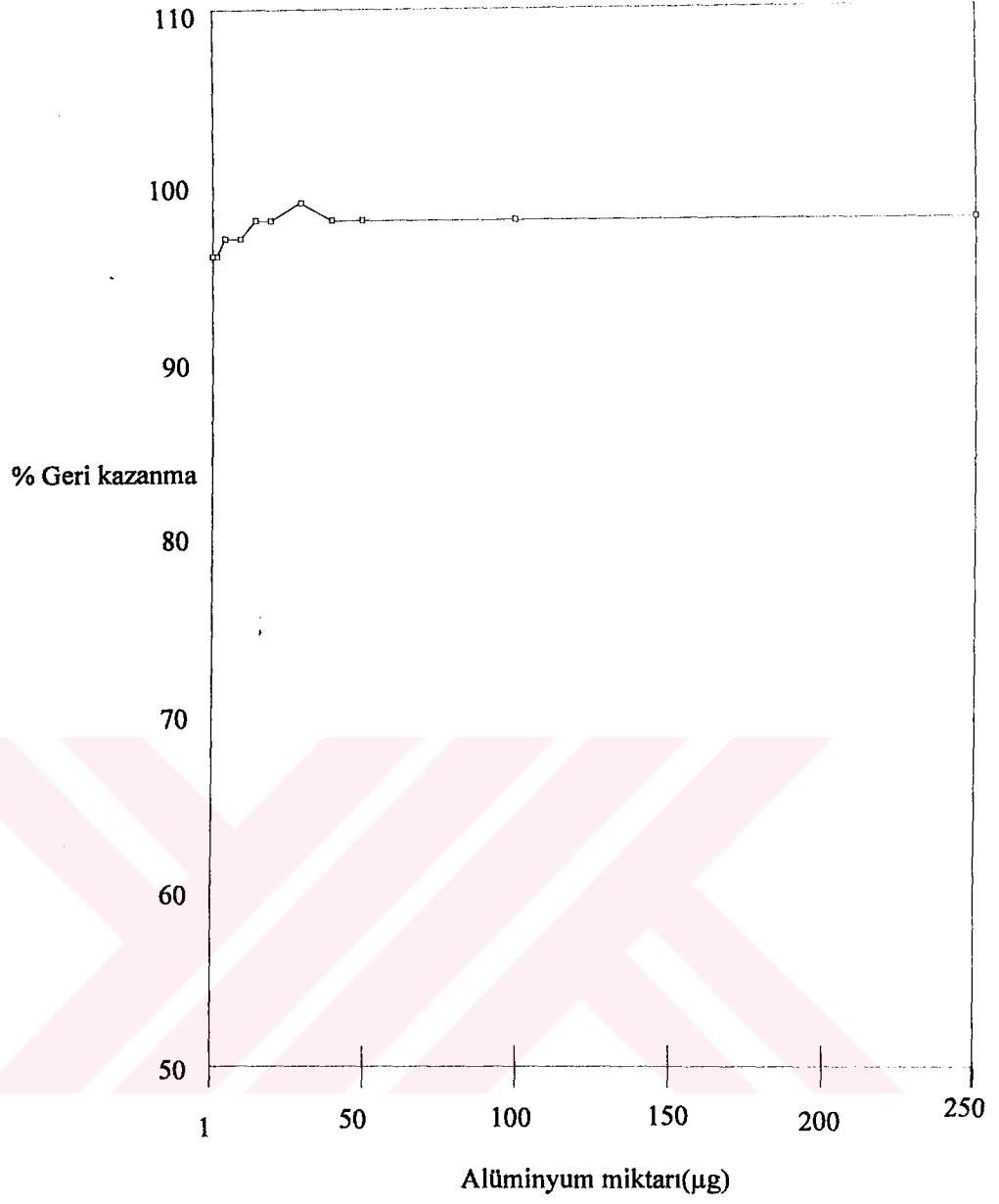


* 20 mL'lik Alüminyum çözeltisi(1.0 -1000 µg/mL)

Şekil 2.12. Geri kazanmaya alüminyum miktarının etkisi.

Tablo 2.5. Geri kazanılabilen alüminyum miktarı. (pH = 8, 15 mL % 1'lik 8-hidrosikinolin, reçine miktarı = 900 mg, örnek hacmi = 300 mL)

Alüminyum miktarı(µg)	% Geri kazanma XAD-4
1.0	96
2.5	96
5.0	97
10.0	97
15.0	98
20.0	98
30.0	99
40.0	98
50.0	98
100.0	98
250.0	98



Şekil 2.13. Geri kazanılabilen alüminyum miktarı.

Deneyler sonucunda 250 µg alüminyum miktarına kadar geri kazanma miktarlarının kantitatif olduğu gözlemlendi.

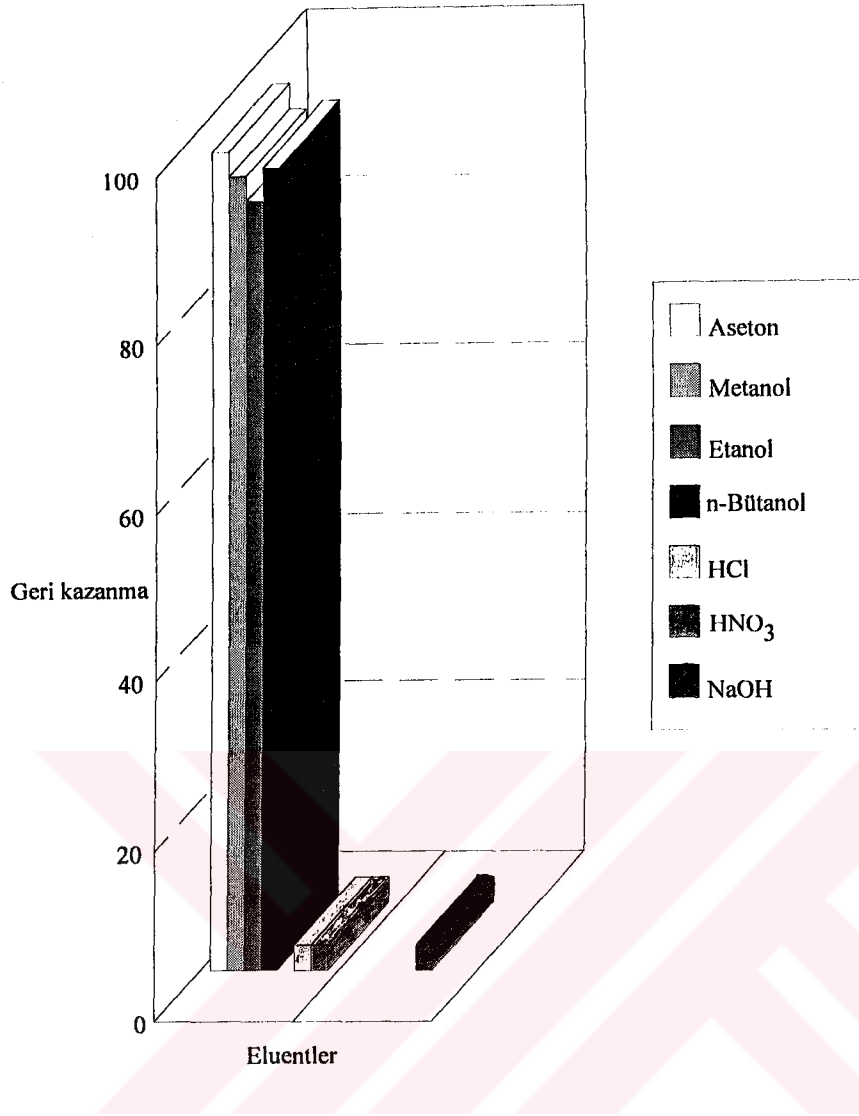
2.4.8. Farklı eluentlerin geri kazanma değerlerine etkisi

Kolonda tutulan kompleksin elüsyonu için diğer eluentlerin kullanılabilirliği de incelendi. Bu amaçla, metanol, etanol, n-bütanol, HCl, HNO₃ ve NaOH gibi maddeler eluent olarak kullanıldı. Herbiri için ayrı ayrı aşağıdaki işlem uygulandı.

900 mg reçine ile dolgulu mini kolondan daha önceden belirlenen optimum şartlarda oluşturulan 8-hidrosikinolin kompleksi geçirilerek alüminyumun kolonda tutulması sağlandı. Sonra herbir eluentten 20 mL kullanılarak eluasyon işlemi gerçekleştirildi. Ardından eluent kuruluğa yakın uçuruldu. Kalıntıya 5 mL 2 M HNO₃ ile çözeltiye alındı ve alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar tablo 2.6 ve şekil 2.14 de verilmiştir.

Tablo 2.6. Geri kazanma verimlerinin değişik elüsyon vasıtaları ile değişimi.

Eluent	% Geri kazanma (XAD-4 ile)
Aseton(% 99)	97.0
Metanol (% 99.5)	94.0
Etanol (% 96)	91.0
n-Bütanol (% 99)	95.0
HCl (10 ⁻² M)	3.0
HNO ₃ (10 ⁻² M)	3.0
NaOH (10 ⁻² M)	3.0



Şekil 2.14. Geri kazanma veriminin değişik elüentler ile değişimi.

2.4.9. Humik Asite Bağlı Alüminyum Tayini

Humik aside bağlı alüminyum tayini için önce Al-hümik asit standartı hazırlandı. Bu amaçla mL'sinde 10, 20, 30, 40, 50, 100 ve 250 µg Al içerecek şekilde hazırlanan 500 mL'lik çözeltiye 1 g hümik asit ilave edildi ve 8 saat çalkalayıcıda çalkalanarak Al-

hümik asit kompleksi oluşturulmaya çalışıldı. Bu işlemler sonucunda ortalama % 80-85 aralığında Al-hümik asit kompleksinin olduğu FAAS ölçümleri sonucunda tespit edildi. Hazırlanan bu standart çözelti fotodekompozisyon düzeneğine konarak organik yapı parçalandı ve amberlit XAD-4 ve Chelex-100¹ reçineleri kullanılarak kromatografik olarak ayırma ve zenginleştirme yapıldıktan sonra, AAS ile tayin edildi. İki ayrı kolon dolgu maddesi kullanılarak humik asite bağlı alüminyum tayin edilmesi, hem analitik olarak geliştirilmesi amaçlanan (XAD-4 reçinesi ile dolgulu) kolon yönteminin doğruluğunun belirlenmesi, hem de bilinen yöntemlerle geliştirilen yöntemin karşılaştırılması amacını taşımaktadır.

2.4.9.1. Chelex-100 reçinesi ile dolgulu mini kolonda humik asite bağlı alüminyumu ayırma ve zenginleştirme yöntemi

Bulduğu ortamdan humik asite bağlı alüminyumu, ayırmak ve zenginleştirmek için Chelex-100 ve Amberlit XAD-4 dolgulu mini kolonlar kullanıldı.

(a) Chelex-100 reçinesi dolgulu mini kolonun hazırlanması

Bölüm 2 de belirtildiği gibi hazırlanan Chelex-100 reçineden 500 mg tartıldı ve 20 mL potasyum biftalat tampon çözeltisinde (5 g/L) süspanse edildi (0.1 M HCl ve/veya 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak reçine pH'sı 6 ya getirildi). Sulu karışım halindeki karışım kolona aktarıldı ve çözelti uzaklaştırıldı. Dengenin tamamlanması için kolon içinden tekrar 20 mL tampon çözelti geçirildi ve kolon kullanıma hazır hale getirildi.

(b) Mini kolonda humik asite bağlı alüminyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi

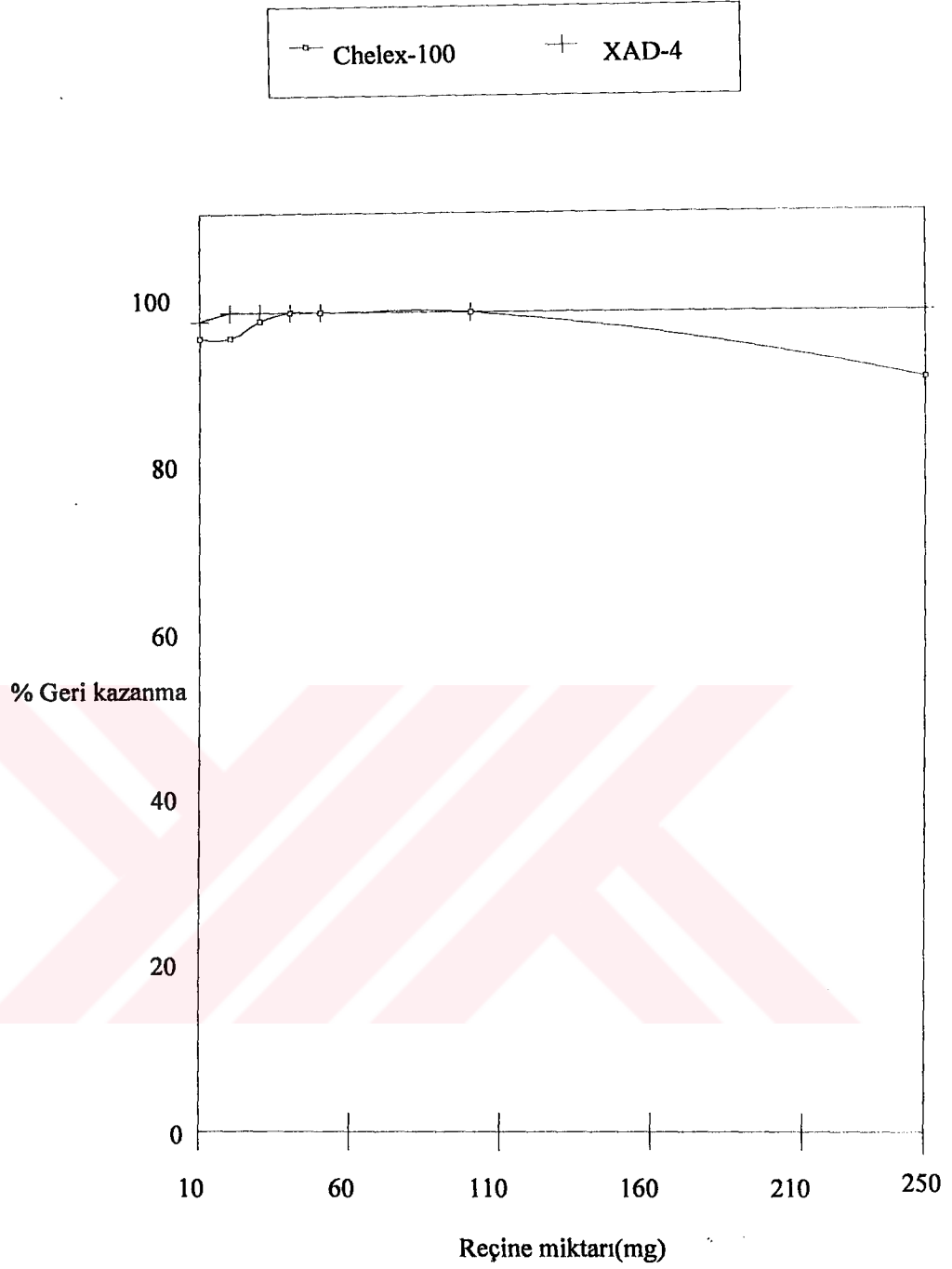
Doğal sulardaki humik asit-alüminyum bileşiklerinin Chelex-100 ve XAD-4 dolgulu mini kolonlarda ayrılıp, zenginleştirildikten sonra tayini için ön denemeler yapıldı. Bu amaç için, önce alüminyum-humik asit model çözeltisi hazırlandı. Alüminyum-hümik asit model çözeltisi için, humik asitten 1 g tartıldı ve 30 mg/100mL alüminyum

çözeltisine ilave edildikten sonra 8 saat çalkalayıcıda çalkalanarak hazırlandı. Bu şekilde hazırlanmış olan çözeltiliye 0.5 gr potasyumbifalrat eklendi ve pH 6 ya ayarlandı. Önceden pH ı 6 ya ayarlanan kolona model çözelti yavaş yavaş aktarıldı ve 1-1.5 mL/dk hızla süzöldü. Örnek çözeltisinin bitmesine yakın çözeltinin kolondan geçişi durduruldu. Ardından 5 mL tampon çözelti(5 g/L potasyum bifalrat) kolondan geçirilerek, örnek çözeltisinin uzaklaştırılması sağlandı. Kolonda tutulan alüminyum, 0.008 M HCl in 15 mL si ile elüe edildi. Elde edilen çözeltideki alüminyum, AAS ile tayin edildi.

XAD-4 dolgulu kolonlar ise; hazırlanan humik asit-alüminyum model çözeltileri ve parçalanmanın olabilmesi için 10 mL H₂O₂, fotodekompozisyon düzeneğine konularak organik yapının parçalanması sağlandı ve serbest alüminyum halinde çözeltiliye geçirildi. Hazırlanan bu çözelti yukarıda anlatıldığı gibi kolona verildi. Elde edilen çözeltideki alüminyum alevli AAS ile analiz edildi. Bu şekilde elde edilen toplam alüminyum değerinden, serbest haldeki alüminyum değerleri farkı alınarak, humik asite bağı alüminyum miktarı elde edildi. Her iki kolon sistemi ile elde edilen geri kazanılabilen alüminyum miktarları tablo 2.7 ve şekil 2.15 de verilmiştir.

Tablo 2.7. Geri kazanılabilen alüminyum miktarları.

Hümik asit-Al model çözeltisindeki Alüminyum Miktarı(μg)	% Geri Kazanma	
	Chelex-100	XAD-4
10	95	97
20	95	98
30	97	98
40	98	98
50	98	98
100	98	98
250	90	98
Ortalama reçine kapasitesi	0.081 μg Al / mg reçine	0.045 μg Al / mg reçine



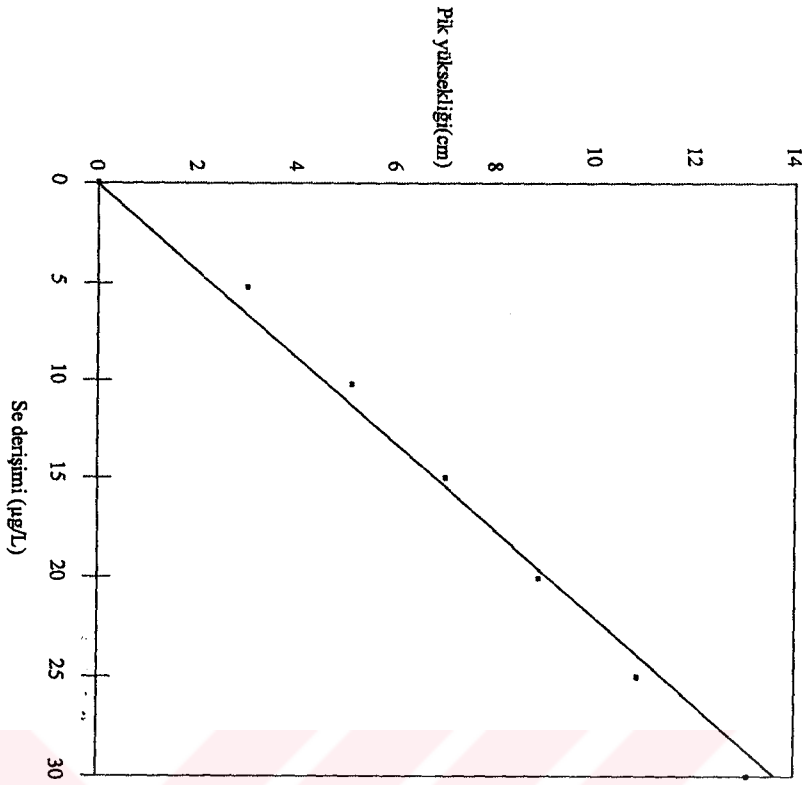
Şekil 2.15. Geri kazanılabilen organik bağlı alüminyum miktarları.

Model çözeltilerdeki alüminyum miktarı, 10-1000 μ g arasındadır. Deneyler sonucunda her iki reçine ile organik bağlı alüminyumun tayin edilebileceği tesbit edildi.

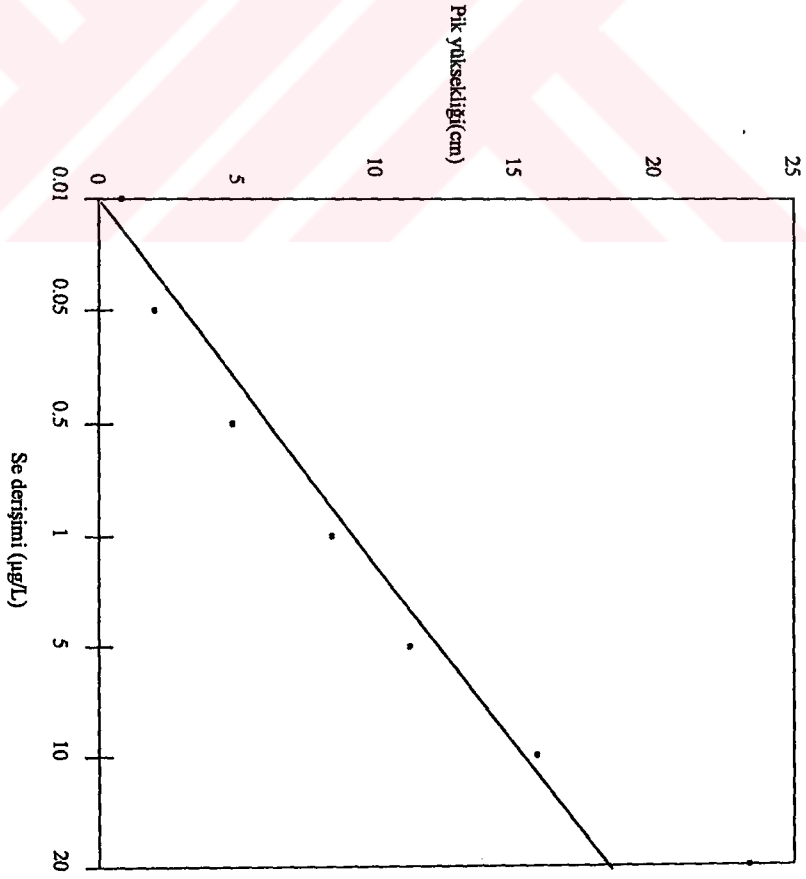
2.5. Selenyumun Optimal Analiz Şartlarının Belirlenmesi

2.5.1. Sulu Standartlarla Kalibrasyon Eğrilerinin Çizimi

Toprak ve çeşitli su numunelerindeki selenyum iyon derişiminin belirlenmesi için önce, GF-AAS ile doğrudan analizlerinin mümkün olup olmadığı araştırıldı. Bu amaçla önce, selenyumun hazırlanan sulu standart çözeltileri (5-30 µg/mL) ile, 20 µL enjekte edilerek GF-AAS de absorbands değerleri okunmuş ve elde edilen kalibrasyon grafiği, şekil 2.16 da verilmiştir. Numuneler için okunan sinyallerin büyük çoğunluğu gözlenebilme sınırının altında olduğundan, selenyum elementinin GF-AAS ile tayini için bir zenginleştirme yönteminin uygulanması gerektiği anlaşıldı. Se(IV) ile APDC arasındaki kompleks oluşumundan ve C-18 kolonu ile Se(IV) elementinin ayırma ve zenginleştirme yönteminden yararlanarak,¹³⁵ ticari olarak satılan C-18 kolonlara göre çok kolay bulunabilen, çok daha ucuz olan ve rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilen amberlit XAD-8 reçine dolgulu mini kolon sistemine uygulanabilirliği araştırıldı. Zenginleştirme yapmadan önceki kalibrasyon çalışması için; 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00 ve 30.00 µg/L derişimli, zenginleştirme yapıldıktan sonraki kalibrasyon grafiği için de; 0.01, 0.05, 0.5, 1, 5, 10,20 µg/L derişimli 500 mL'lik standart Se(IV) çözeltileri ile çalışıldı. Çalışma yaptığımız matrikste selenyum çok düşük düzeylerde olduğundan 0.01-20 µg/L' lik çalışma grafiği yeterli görüldü. Zenginleştirme işlemi için standart çözeltilerin pH'sı 1.6'ya ayarlanarak, APDC kompleksi oluşturuldu. Oluşturulan Se(IV)-APDC kompleksi kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Se(IV) 15 mL metanol ile elue edildi. Metanol uçurulduktan sonra, kalıntı % 1'lik 5 mL HCl ile çözeltiliye alındı. Zenginleştirme işleminden sonra, eluasyon çözeltileri analiz için GF-AAS ye 20µL enjekte edilerek verildi. Bu yöntemle elde edilen selenyuma ait çalışma grafiği şekil 2.17 de verildi.



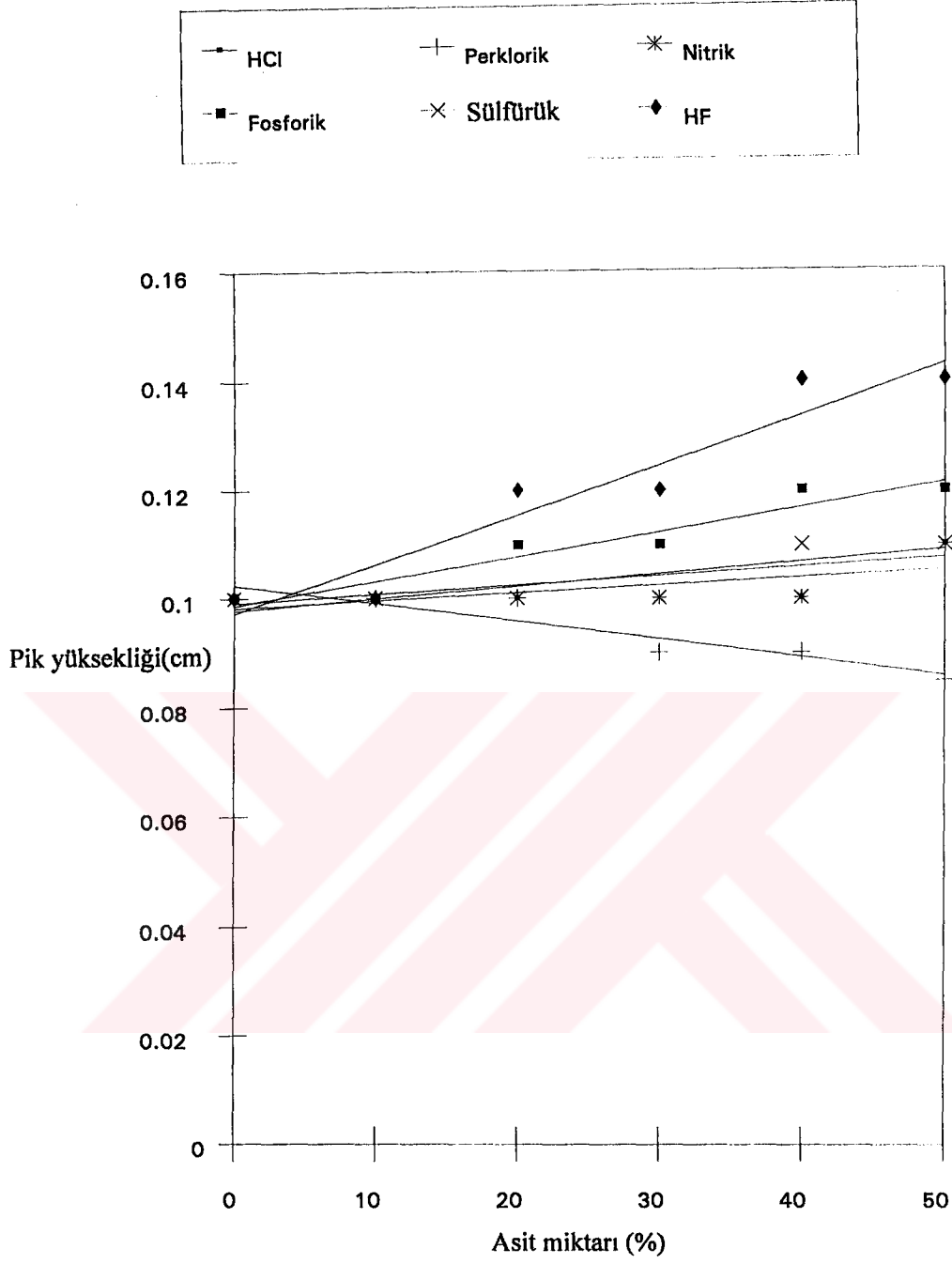
Şekil 2.16. Se için çalışma grafiği (GF-AAS).



Şekil 2.17. XAD-8 ile zenginleştirmeden sonra Selenyumun ait çalışma grafiği.

2.5.2. Selenyum Tayinine Ortam Bileşenlerinin Etkisi

Alevsiz teknik, küçük miktar örneğin, grafit bir fırında elektrotermal atomlaştırılması ile yüksek hassaslıkta (50 pg selenyum dedeksiyon sınırı) direkt analizi için özellikle uygundur, ancak hem kolay değildir, hem de girişim ve buharlaşma kayıpları olmaktadır. Nikel, lantan gibi çeşitli metal ilavesi su analizlerindeki kimyasal interferensleri azaltmayı sağlayarak hassaslığı anlamlı derecede artırmakta ve kayıpsız yüksek kül etme sıcaklığında kullanmaya imkan sağlamaktadır.¹³⁹ Metal çözeltisi ilavesi sadece selenyumun uçuculuğunu azaltmaz aynı zamanda grafit yüzeyin uçuculuğunu modifiye ederek çok etkin ortam oluşmasında sağlar. Bu nedenle Selenyumun GF-AAS ile tayininde matriks modifiyer olarak nikel çözeltisi kullanılarak girişimler minimize edilmiştir.¹⁴⁰ Yine alüminyum tayininde olduğu gibi, eser düzeyde de olsa doğal suların ana bileşenleri olan kalsiyum, magnezyum, sodyum ve çinko iyonlarının etkileri selenyum içinde araştırıldı. Bu iyonların artan derişimli çözeltilerinden hazırlanan model çözeltileri ile çalışıldı. Bu model çözeltilerdeki selenyum doğrudan GF-AAS ile tayin edildi. Su ve özellikle toprak numunelerinde selenyum tayini için, asit(derişik) çözündürleştirme işlemlerinden yararlanıldığından, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, HF ve HCl asitin GF-AAS de selenyum sinyaline etkileri incelendi. Model çözeltilerin son hacimleri 100 mL, selenyum miktarı 0.02 µg olacak şekilde alındı ve elde edilen sonuçlarla ilgili veriler şekil 2.18 ve Tablo 2.8 de verildi. Matriks modifier olarak % 0.2 (m/V) nikel kullanıldı.



Şekil 2.18. GF-AAS' deki ölçümlerde asitlerin girişim etkileri.

Tablo 2.8. GF-AAS'deki ölçümlerde asitlerin girişim etkileri.

Eklenen asit miktarı(mL) (derişik)	Pik yüksekliğ(cm)					
	HCl	HClO ₄	HNO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HF
0	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
20	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.12
30	0.11	0.09	0.10	0.11	0.10	0.12
40	0.10	0.09	0.10	0.12	0.11	0.14
50	0.11	0.09	0.11	0.12	0.11	0.14

2.5.3. Amberlit XAD-8 Dolgulu Mini Kolon ve C-18 Bağlı Silikajel Kolonlarında Seleniyumu Zenginleştirme Yöntemi

Bulunduğu ortamdan seleniyumu ayırmak ve zenginleştirmek için, iki farklı reçine ile dolgulu iki kolon kullanıldı. Bunlardan amberlit XAD-8 reçinesi ile dolgulu mini kolon, Bölüm 2.3 de şekil 2.2. deki düzenektir. Diğer kolon ise, ticari olarak satılan Octadecyl (C-18) disposable ekstraksiyon kolonudur. (J.T. Baker Chemical Co., Phillipdurg, NJ 08865)

Her iki kolonda kromatografik olarak seleniyum deriştirildi. Bunun için, model çözeltideki Se(IV) iyonları; APDC ile pH 1.6 da kompleksi haline getirildi. Bu model çözeltiler mini kolondan geçirildi. Bu esnada kolonda tutulan Se(IV) 15 mL metanol ile elue edildi. Elüsyon çözeltisindeki metanol uçuruldu. 5 mL % 1 lik HCl çözeltisine alınarak GF-AAS ile tayin edildi. Yöntem aşağıda ayrıntıları ile anlatılmıştır.

2.5.3.1. Mini kolonun hazırlanması

Amberlit XAD-8 reçinesi; Bölüm 2. de belirtildiği gibi hazırlanan reçineden, 900 mg tartıldı ve küçük bir beherde destile su ile 3-4 kez çalkalanıp üzerindeki küçük reçine parçacıklarının gitmesine izin verildi. Kolona süspanse halinde 2 cm yüksekliğinde dolduruldu. Kolon 20 mL pH 12 de tutulan KOH ile, sonra 15 mL pH sı 1.6 da tutulan HCl ile yıkandı. Daha sonra 10 mL metanol geçirilip, zenginleştirme için hazır hale getirildi.

C-18 silikajel dolgulu mini kolonlar, hazır halde satın alındığından sadece kullanılmadan önce kaynama sıcaklığına yakın metanol ile yıkanarak aktif hale getirildi.

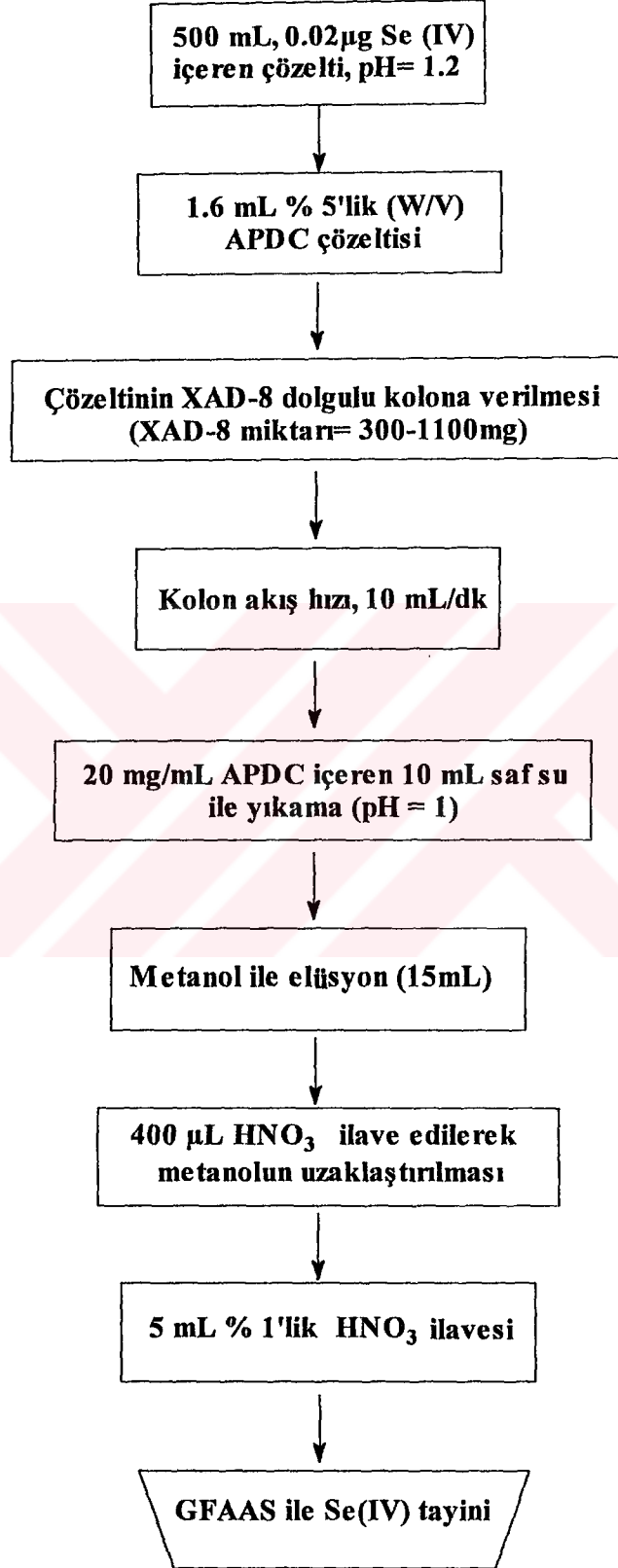
2.5.4. Ayırma-Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Çalışmada selenyumun geri kazanma verimlerine; reçine miktarının etkisi, numune hacminin etkisi, reaktif miktarı ve eluent cinsi gibi çeşitli analitik değişkenliklere karşı bağılıkları incelendi. Bu amaç için 0.02 µg selenyum içeren 200-300 mL'lik model çözeltilerle çalışıldı.

2.5.4.1. Reçine miktarının etkisi

Selenyumun geri kazanılmasında reçine miktarının etkisi incelenirken değişik miktarlarda (300-1100 mg) reçine ile doldurulmuş mini kolonlar kullanıldı. Hazırlanan model çözeltilerin (0.02 µg Se içeren çözeltiler) pH'sı HCl (Merck 319) ile 1.2'ye ayarlandı. 1.6 mL % 5 (W/V) APDC ilave edildi ve çözelti 10 mL/dk hızla kolondan geçirildi. Çözelti geçişinin ardından kolon asitlendirilmiş (pH = 1) 20 mg/mL APDC içeren 10 mL saf su ile yıkandı. Kolonda tutulan metal kelatlar 15 mL metanol ile kolondan elue edildi. Bu eluatlar, 400 µL derişik HNO₃ varlığında düşük sıcaklıkta kuruluğa yakın buharlaştırıldı ve 5 mL % 1'lik HNO₃ ile çözeltilmeye alındı ve

GF-AAS ile analizlendi (Şekil 2.19). Tablo 2.9 ve şekil 2.20 de reçine miktarları ile geri kazanma verimlerinin değişimi verilmiştir.

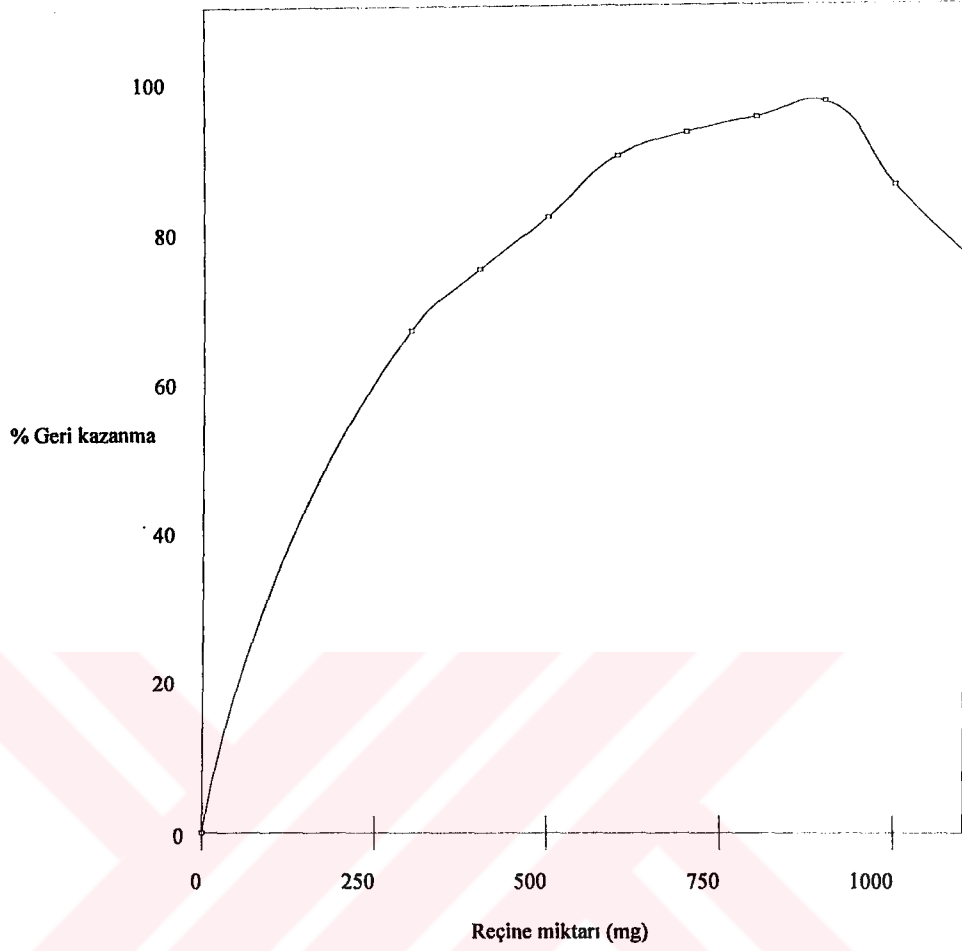


Şekil 2.19. Selenyumun geri kazanma verimine reçine miktarının etkisi.

Tablo 2.9. Selenyumun geri kazanma verimlerinin reçine miktarı ile değişimi.

Reçine* miktarı (mg)	% Geri kazanma
	XAD-8
300	67
400	75
500	82
600	90
700	93
800	95
900	97
1000	86
1100	65

*Reçine kapasitesi = 0.032 µg Se/mg reçine.



Şekil 2.20. Selenyumun geri kazanma verimlerinin reçine miktarı ile değişimi.

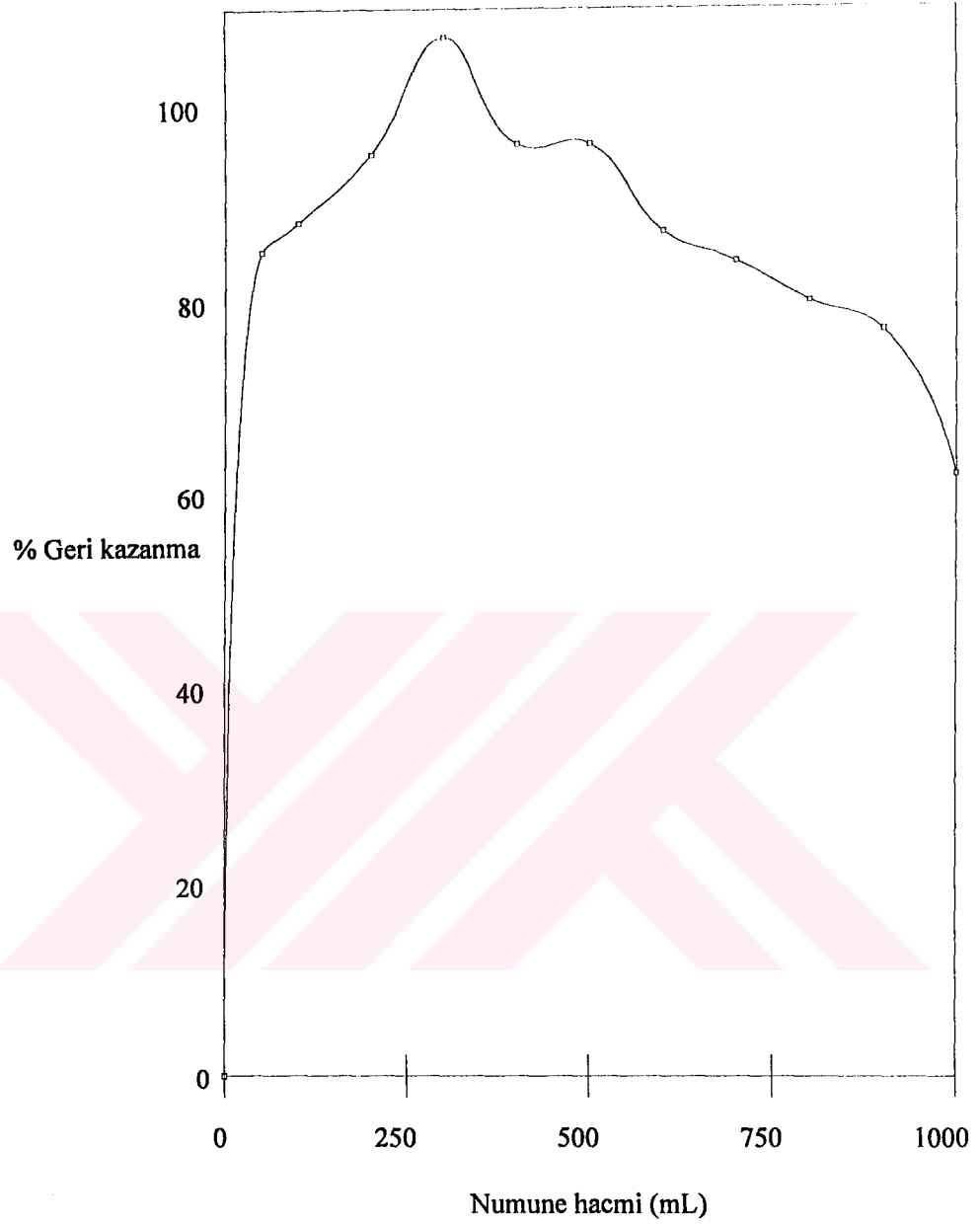
Geri kazanma değerlerinin 600-900 mg reçine miktarlarında maksimum değerde olduğu, 1000 mg dan sonra geri kazanma verimlerinde düşme olduğu gözlemlendi. XAD-4 reçinesinde olduğu gibi XAD-8 içinde, reçine miktarı artışı ile belli bir noktadan sonra düşme, azda olsa adsorban kayıplarının artması sonucu olabilir. Benzer düşmelere literatürde de rastlanmaktadır.²⁸

2.5.4.2. Numune hacminin etkisi

Doğal su numunelerinde, büyük hacimlerde çalışılması gerekli olduğundan, numune hacminin geri kazanma üzerinde etkisi incelendi. Bu amaçla 0.02 µg selenyum içeren, değişik hacimlerde (50-1000mL) model çözeltilerle çalışıldı. Çözeltiler, 900 mg reçine ile doldurulmuş kolondan geçirildi. Sonuçlar tablo 2.10. ve şekil 2.21 de verildi.

Tablo 2.10. Numune hacminin selenyumun geri kazanma verimi üzerine etkisi

Numune hacmi	% Geri kazanma
	XAD-8
50	85
100	88
200	95
300	107
400	96
500	96
600	87
700	84
800	80
900	77
1000	62



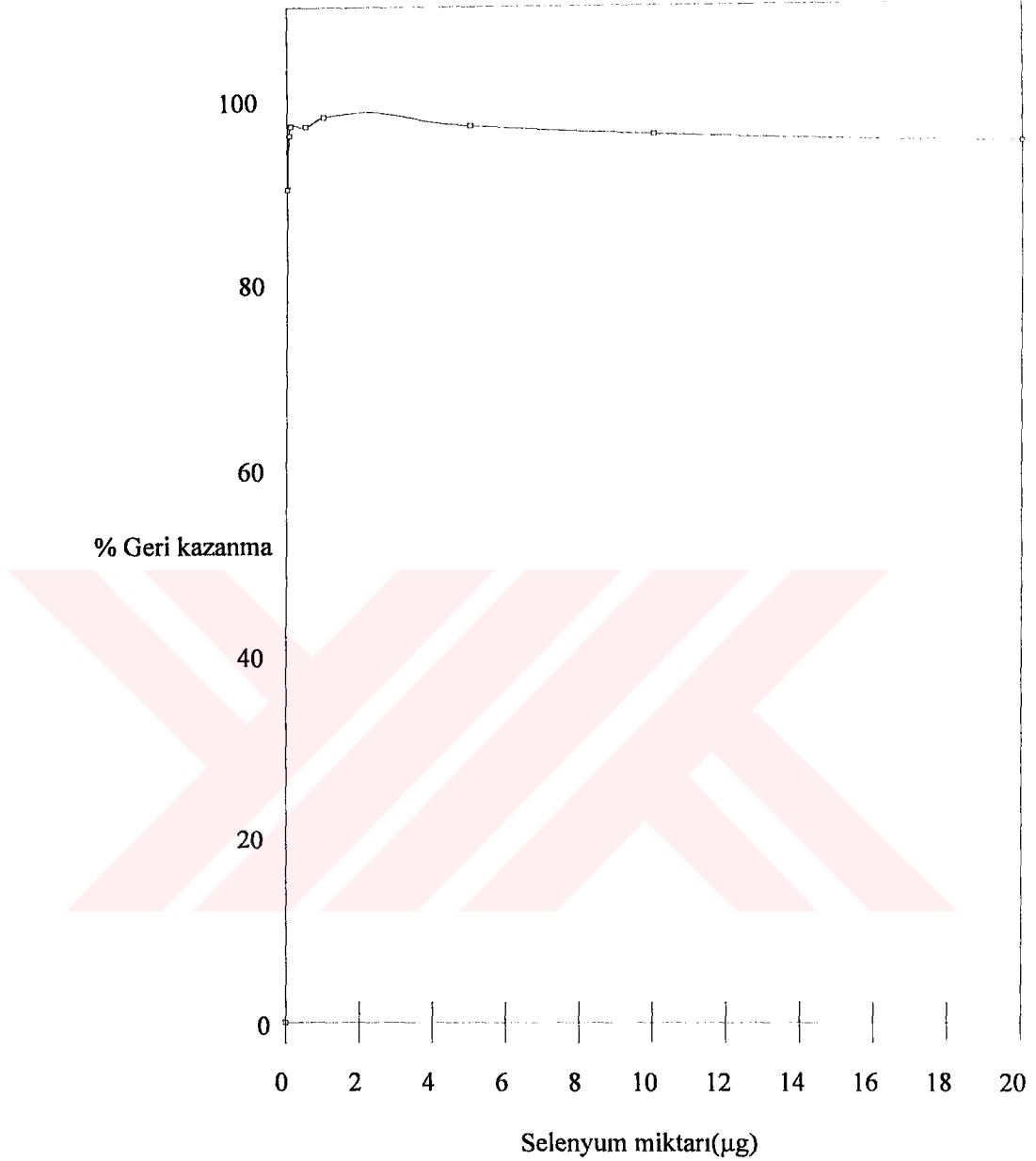
Şekil 2.21. Numune hacminin selenyumun geri kazanma verimi üzerine etkisi.

2.5.4.3. Selenyumun maksimum geri kazanma miktarı

Reçine kapasitesi, Bölüm 2.5.4.1'de deneysel olarak tespit edildiği gibi 900 mg reçine ile doldurulmuş mini kolonda ve Bölüm 2.5.4.2'de görüldüğü gibi 500 mL'lik örnek hacmi dikkate alınarak incelendi. Bu amaçla kullanılan model çözeltilerde selenyum, 0.01- 30 μg arasındadır (Son hacim 5 mL). Tablo 2.11 ve şekil 2.22 de verilen sonuçlar 3 deneyin ortalamasıdır.

Tablo 2.11. Geri kazanılabilen selenyum miktarı.

Selenyum miktarı (μg)	% Geri kazanma
	XAD-8
0.01	90
0.05	96
0.10	97
0.50	97
1.00	98
5.00	97
10.00	96
20.00	95
30.00	95



Şekil 2.22. Geri kazanılabilen selenyum miktarı.

2.5.4.4. Farklı elüentlerin geri kazanma değerlerine etkisi

Kolonda tutulan selenyum APDC kompleksinin elüsyonu için diğer elüentlerin kullanılabilirliği incelendi. Bu amaçla 0.02 µg selenyum içeren 500 mL'lik model

çözeltilerde metanol, etanol, n-bütanol, n-propanol ve kloroform gibi maddeler elüent olarak kullanıldı. Tablo 2.12 de verilen sonuçlar 5 deneyin ortalamasıdır.

Tablo 2.12. Kazanma verimlerinin değişik elüsyon vasıtaları ile değişimi

Eluent	% Geri Kazanma
	XAD-8
Aseton (% 99)	98.0
Metanol (% 99.5)	97.8
Etanol (% 96)	93.5
<i>n</i> -Bütanol (% 99)	97.0
<i>n</i> -Propanol (% 99)	97.3
Kloroform (% 99.8)	00.0

3. BULGULAR

3.1. Su ve Toprak Numunelerinin Toplanması, Saklanması ve Analizlenmesi

Malatya iline bağılı baraj çevresi (şekil 3.10), göl ve değişik akarsulardan 3 er aylık periyotlarla (mevsimsel) farklı derinliklerde (1,3,5 ve 6 m) su numuneleri toplandı.

Su numunelerinin toplandığı polietilen numune kapları sırası ile deterjan, musluk suyu, kromik asit, musluk suyu, 1:1 HNO₃, saf su ile yıkanıp kurutulduktan sonra numune alımı için hazır hale getirildi. Numune kapları bir miktar numune ile çalkalandıktan sonra numuneler kaplara alındı. pH, iletkenlik ve sıcaklık gibi zamanla değişebilecek fiziksel ve kimyasal özellikler numune alımı sırasında yerinde ölçüldü (Tablo 3.1 - 3.2).

Toplanan su numuneleri laboratuvara getirildiğinde, Whatman-42 süzgeç kağıdından süzüldü. Metallerin analizlerine kadar geçen süre içerisinde metal derişimlerdeki değişimleri önlemek için numunelere derişik HNO₃ ilave edilerek korumaya alındı. Böylece polietilen numune kaplarında 1 ayı aşkın bir süre içerisinde metal derişimlerinin değişmesi önlenmiş oldu. Bu şekilde korumaya alınan numuneler analizleninceye kadar buzdolabında saklandı.

Bikarbonat tayini yapılacak numuneler, numunenin alındığı yerde ayrı polietilen kaplara alındı ve üzerine yeterli miktarda Ba(OH)₂ ilave edilerek, karbonatlar BaCO₃ halinde çöktürüldü. Böylece numunelerin laboratuvara getirilmesine kadar geçen süre içerisinde, karbonatların gaz çıkışı ile azalması önlenmiş oldu. Bikarbonat tayinleri titrimetrik olarak gerçekleştirildi.

Toplanan su numuneleri laboratuvara getirildiğinde Whatman 42 süzgeç kağıdından süzüldü ve metal derişimlerdeki değişimleri önlemek için numunelerin litresine 8 mL der HNO₃ ilave edilerek numuneler korumaya alındı. Numunelerdeki anyon tayinleri Dionex İyon Kromatografisi ile yapıldı. İyon Kromatografik tayinlerde; HPIC AG-4A koruyucu kolonu, HPIC-AS 4A ayırıcı kolonu,

AMMS(Anyon Mikro Mebran) sapsör kolonu kullanıldı. Kromatografik ayırmalarda; eluent olarak 200 mM Na₂CO₃, 150 mM NaHCO₃ karışımı kullanılırken eluent akış hızı 2 mL/dk olarak ayarlandı. Rejenerant olarak, 25 mN H₂SO₄ kullanıldı ve akış hızı, 3 mL/dk düzeyinde tutuldu. Örnekler kromatografa; Luer-1L 009 şırıngası ve 0.2 µm gözenekli tek kullanımlı filtre (Ref No 462810) sisteminden geçirildikten sonra verildi. Tüm su numunelerinde 100 mL su buharlaştırılarak içerdikleri toplam madde miktarı, EDTA titrasyonu ile de sertlik tayini yapıldı.

İncelenen suların kimyasal ve fiziksel analizleri sonucunda oluşturulan analiz raporları aşağıda vermiştir(Tablo 3.1-3.2).



Tablo 3.1. İncelenen sulara ait fiziksel ve kimyasal analiz raporları.

	Karakaya Barajı(1)	Karakaya Barajı(2)	Karakaya Barajı(3)	İnönü Üniv. Kampüsü	Fuzuli Cad.	Sivas Cad.	C. Kartay Cad.
pH	:6.20	6.00	6.80	6.50	6.70	6.40	6.80
İletkenlik							
(m Siemens)	:14.90	1.39	15.4	9.05	4.33	4.72	1.09
Sıcaklık(°C)	:23	22	25	23	24	23	26
Toplam çözülmüş madde(g/L)	:6.29	4.51	3.52	1.35	1.60	1.83	0.77
Sertlik(mg CaCO ₃ /L)	:300	240	4.30	310	280	310	273
Bikarbonat (mg/L)	:5.02 ± 0.4	5.06 ± 0.2	3.99 ± 0.2	39.9 ± 0.2	74.4 ± 0.4	83.6 ± 0.2	42.9 ± 0.3
Klorür (mg/L)	:1.78 ± 0.2	1.90 ± 0.2	1.83 ± 0.3	3.72 ± 0.1	1.02 ± 0.01	0.79 ± 0.04	0.82 ± 0.01
Nitrat (mg/L)	:2.42 ± 0.2	2.18 ± 0.1	2.80 ± 0.3	3.81 ± 0.2	3.98 ± 0.02	4.20 ± 0.03	4.10 ± 0.01
Sülfat (mg/L)	:6.41 ± 0.3	5.57 ± 0.3	6.31 ± 0.4	6.21 ± 0.2	3.90 ± 0.1	1.09 ± 0.02	2.12 ± 0.02
Fosfat (mg/L)	:3.48 ± 0.5	2.08 ± 0.5	4.02 ± 0.3	*	*	*	*

* Gözlemlenme sınırının altında.

Tablo 3.2. İncelenen sulara ait fiziksel ve kimyasal analiz raporları.

	İstasyon Cad.	İnönü Cad.	Orduzu	Orduzu pınar	Yeşilyurt	Yeşilyurt pınar	Mineral şişe suyu
pH	:6.90	6.40	6.50	6.70	6.50	6.40	6.20
iletkenlik (m Siemens)	:1.04	3.72	6.80	12.92	2.79	6.80	14.33
Sıcaklık(°C)	:25	27	26	23	23	21	24
Toplam çözünmüş madde(g/L)	:0.39	1.30	2.28	15.40	1.05	3.28	6.60
Sertlik(mg CaCO ₃ /L)	:290	263	322	418	400	722	680
Bikarbonat (mg/L)	:91.0 ± 0.1	25.3 ± 0.3	82.7 ± 0.04	50.2 ± 0.03	34.1 ± 0.03	82.7 ± 0.4	544 ± 0.4
Klorür (mg/L)	:0.78 ± 0.02	0.92 ± 0.01	1.40 ± 0.02	4.28 ± 0.02	2.03 ± 0.02	2.10 ± 0.01	1468 ± 16
Nitrat (mg/L)	:3.42 ± 0.01	3.82 ± 0.02	4.48 ± 0.03	7.69 ± 0.02	4.02 ± 0.01	3.48 ± 0.03	0.98 ± 0.02
Sülfat (mg/L)	:2.40 ± 0.01	2.01 ± 0.01	1.10 ± 0.02	6.12 ± 0.03	3.40 ± 0.01	7.40 ± 0.01	1240 ± 22
Fosfat (mg/L)	: *	*	*	1.10 ± 0.02	*	0.98 ± 0.01	*

* Gözlenebilme sınırının altında.

Bu çalışmada kullanılan toprak numuneleri, Malatya Toprak-Su Bölge Müdürlüğünden temin edildi. Numuneler Toprak-Su elemanları tarafından usulüne uygun olarak alınmıştır.

pH tayinleri, toprak örneğinin saf su ile çamur haline getirilerek elektrolitik (HANNA instruments, HI 8314 mebrane filter, Italy) olarak ölçüldü. Tüm toprak örneklerinde toprak/su oranı 1:1 tutularak yapıldı.

Organik madde ve CaCO_3 tayinleri ise Malatya Toprak-Su Bölge Müdürlüğü Laboratuvarlarında kendi elemanları tarafından yapıldı.

İncelenen toprak numunelerinin kimyasal analizleri sonucunda oluşturulan analiz raporu tablo 3.3 de verildi.

Tablo 3.3. Malatyanın çeşitli yerlerinden alınan toprak örnekleri analiz sonuçları.

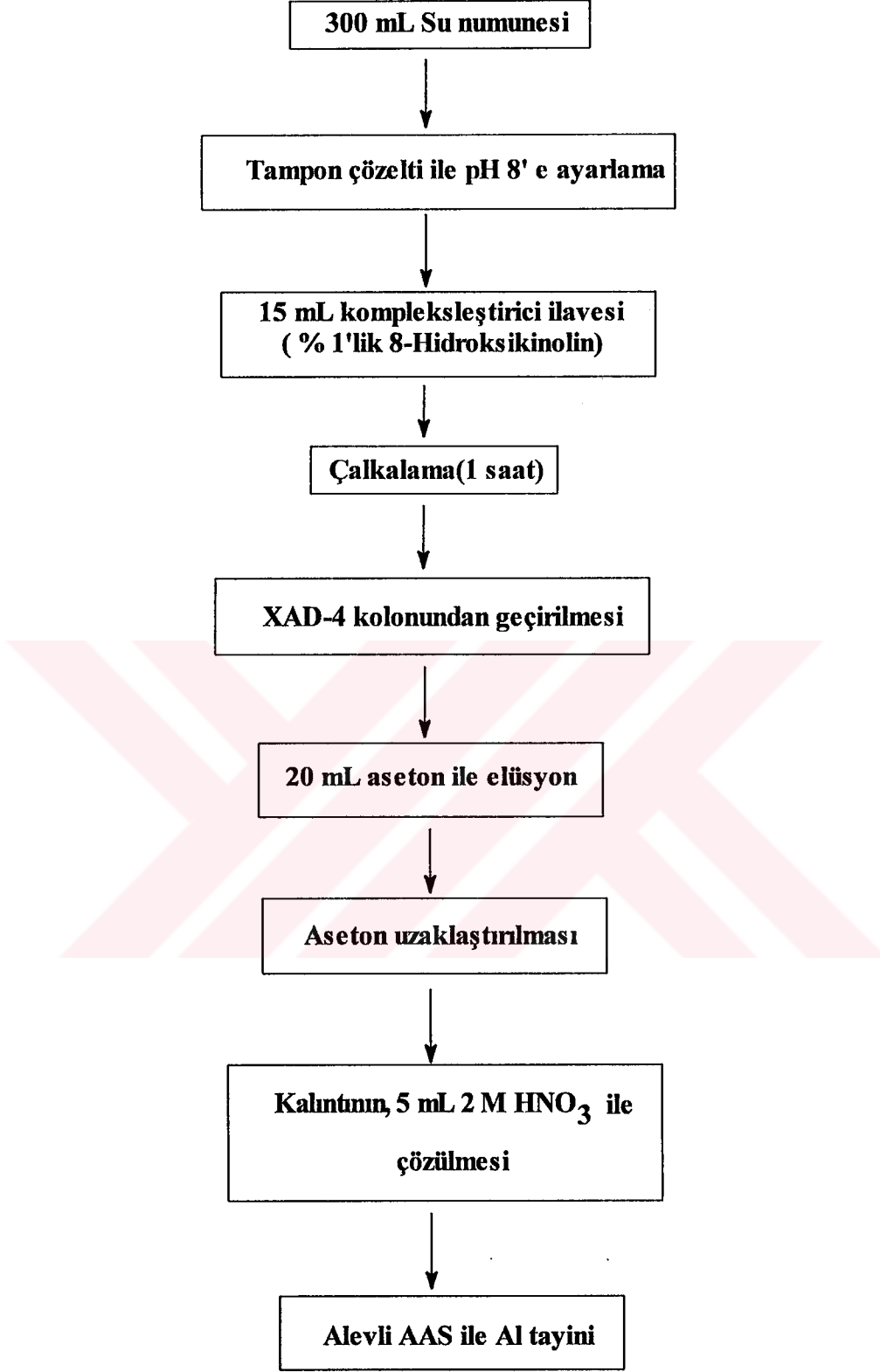
Alındığı Bölge	% CaCO_3	Org. Madde g/Kg	pH
Merkez	25.70	1.52	7.50
Yeşilyurt	3.90	0.30	7.80
Hekimhan	19.90	1.64	7.40
Arapkir	12.70	1.84	7.80
Yazıhan	58.90	4.00	7.90
Darende	24.70	0.30	7.80
Akçadağ	60.00	2.13	7.60
Battalgazi	57.10	3.48	7.80
Orduzu	12.90	3.67	7.90
Gündüzbey	1.70	1.98	7.70
Kampüs	28.50	0.80	7.80

3.2. Su Numunelerinin Analizleri.

3.2.1. Alüminyum İyonlarının FAAS ile Tayini.

Su numunelerindeki alüminyum iyonlarının derişiminin belirlenmesi için önce, alevli AAS ile doğrudan tayinlerinin mümkün olup olmadığı denendi. Okunan sinyallerin numunelerin büyük çoğunluğunda gözlenebilme sınırının altında olduğu görüldü. Bu nedenle alüminyum elementinin alevli AAS ile tayini için bir zenginleştirme yönteminin uygulanması gerektiği anlaşıldı. Bunun için amberlit XAD-4 reçinesi ile dolgulu mini kolon yardımıyla, eser inorganik formdaki alüminyumların zenginleştirilmesi, Chelex-100 reçinesi ile dolgulu mini kolon yardımıyla da eser organik formdaki alüminyumun zenginleştirilmesi yöntemi kullanıldı.¹

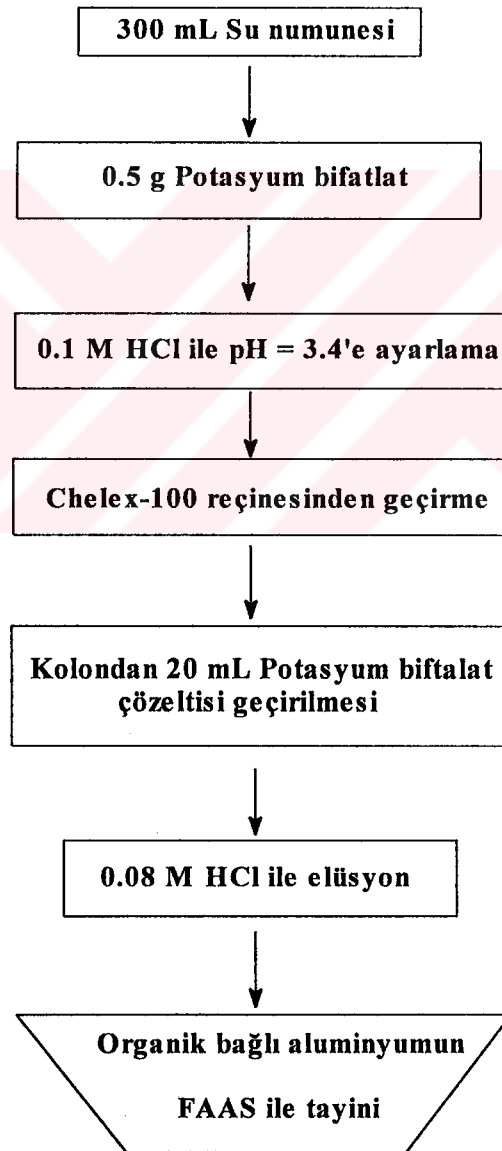
Zenginleştirme işleminde, 300 mL su numunesi alınarak pH 8 tamponu ile pH'ı ayarlandı. Üzerine % 1 lik 8-hidroksikinolin den 15 mL ilave edilerek çalkalayıcıda 1 saat çalkalandı. Sonra numune amberlit XAD-4 reçinesi dolgulu kolondan geçirildi. Kolonda tutulan metal şelatları (*alüminyumun organik+inorganik formu*) 20 mL aseton ile elue edildi. Elüsyon çözeltilisindeki aseton uçuruldu. Kalıntı 2 M HNO₃ ile 5mL hacmine tamamlandı ve alüminyum iyon derişimi alevli AAS ile tayin edildi.(Şekil 3.1)⁴⁵



Şekil. 3.1. Toplam çözülmüş alüminyum zenginleşirmesine ait işlem şeması.

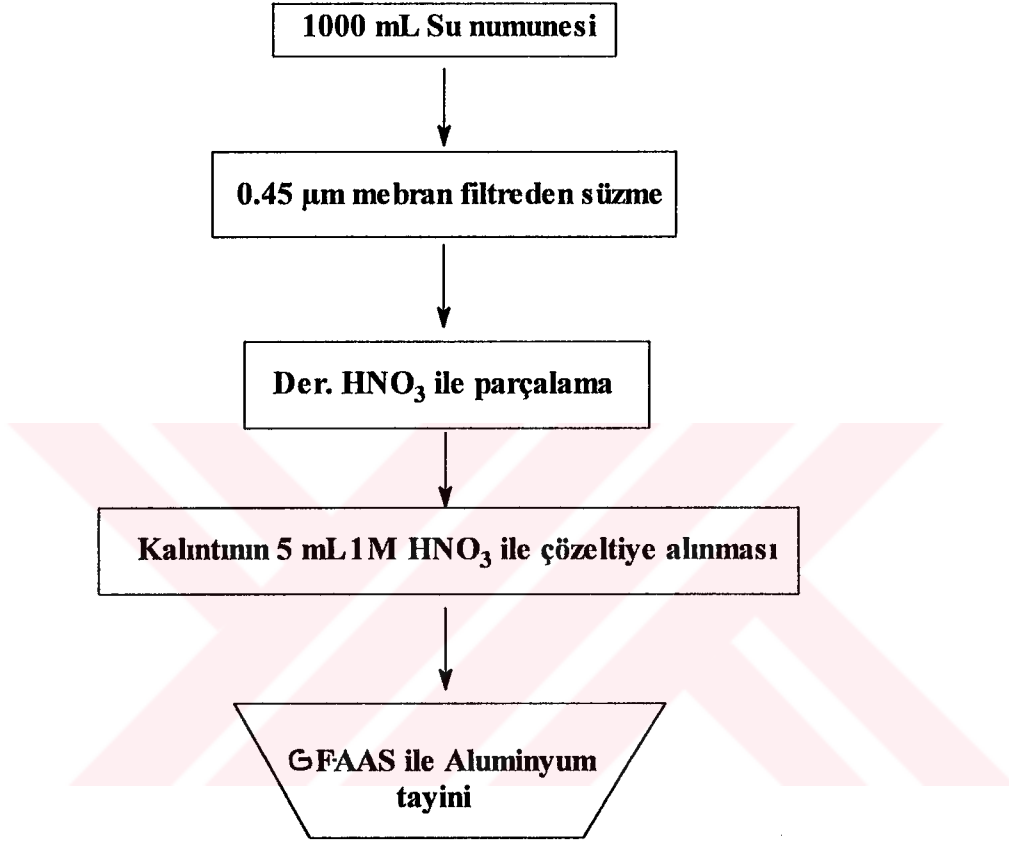
Organik alüminyum tayini için zenginleştirme işleminde, 300 mL su numunesi fotooksidasyon işlemine tabi tutulduktan sonra XAD-4 reçinesi ile dolgulu mini

kolonda diğ er iş lemler yukarıda anlatıldığı gibi uygulanarak, organik bağı lı alü minyum tayini, elde edilen inorganik+organik formdan çıkarılarak yapı ldı. Diğ er taraftan karşı laştırma olması ağı sından Chelex-100 reçinesi dolgulu mini kolonda organik bağı lı alü minyum tayini yapı ldı. Bunun için, yine 300 mL su ö rneğ i ü zerine 0.5 gr potasyum bifitalat ilave edildi. 0.1 M HCl ile pH 3.4 e getirildi. Sonra numune Chelex-100 reçinesi dolgulu kolondan geç irildi. Kolondan 20 mL potasyum bifitalat ç özeltisi geç irildikten sonra kolonda tutulan organik bağı lı alü minyum 15 mL 0.08 M HCl ile elue edildi.¹ Alü minyum iyon deriş imi alevli AAS ile tayin edildi(ř ekil 3.2.).



ř ekil 3.2. Organik bağı lı alü minyumun Chelex-100 ile zenginleş tirilme ř eması.

1000 mL su örneğinin 0.45 µm filtreden süzülmesi sonucu filtrede kalan *partiküler alüminyum tayini* için, HNO₃ ile asit çözünürleştirilmesi yapıldı ve 1M HNO₃ ile son hacim 5 mL ye getirildikten sonra GF-AAS ile partiküler alüminyum tayin edildi (Şekil 3.3).¹³⁴



Şekil 3.3. Partiküler alüminyum tayinine ait işlem şeması.

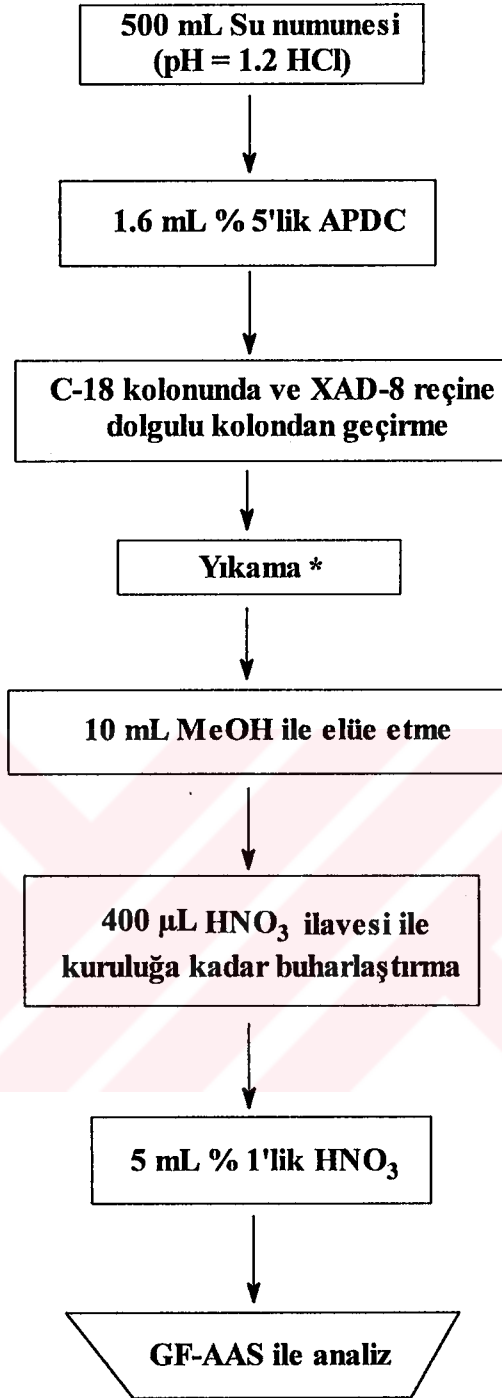
3.2.2. Selenyum İyonlarının GF-AAS ile Tayini.

Su numunelerindeki selenyum iyonlarının derişiminin belirlenmesi için önce GF-AAS ile doğrudan tayinlerinin mümkün olup olmadığı denendi. Okunan sinyallerden selenyum derişiminin, numunelerin büyük çoğunluğunda gözlenebilme sınırının

altında olduğu anlaşıldı. Bu nedenle selenyum elementinin GF-AAS ile tayini için bir zenginleştirme yönteminin uygulanması gerektiği anlaşıldı. Bunun için ticari olarak bulunabilen C-18 bağlı silika jel dolgulu mini kolon kullanılarak Se(IV) ve Se(VI) nın zenginleştirilmesi yapıldı.¹³⁵

Se(IV) ve Se(VI) zenginleştirilmesi için literatürde belirtilen C-18 bağlı silikajel dolgulu mini kolondan farklı olarak, amberlit XAD-8 dolgulu mini kolonlar hazırlandı ve aşığıdaki işlemler uygulanarak zenginleştirme yapıldı.

Selenit zenginleştirme işleminde, 500 mL su numunesi alınarak HCl ile pH 1.2 ye ayarlandı. Üzerine 1.6 mL % 5 lik APDC ilave edildi.¹³⁵ Sonra numune C-18 silika jel dolgulu(aynı işlemler amberlit XAD-8 reçine dolgulu kolonlar içinde yapıldı) kolondan 10 mL/dk hızla geçirildi. Kolon temizliği için 20 mg/mL APDC içeren ve pH 1'e ayarlanan 10 mL saf su kullanıldı. Kolonda tutulan metal şelatı metanol(10 mL) ile elue edildi. Eluasyon çözeltisine 400 µL % 1 lik HNO₃ ilave edilip çözeltideki metanol kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı, % 1 lik HNO₃ ile 5 mL hacmine tamamlandı ve eser Se⁴⁺-selenit iyonlarının derişimi enjeksiyon yöntemi kullanılarak GF-AAS ile tayin edildi(Şekil 3.4).¹³⁵

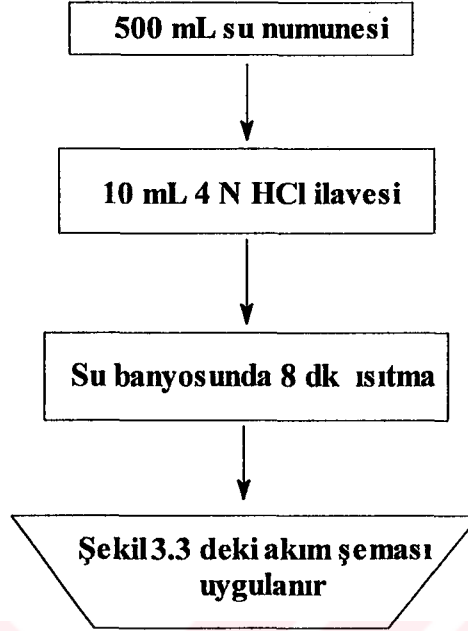


* 20 mg/mL APDC içeren pH'ı 1 olan 10 mL saf su ile

Şekil 3.4. Selenit (Se^{4+}) zenginleştirilmesine ait işlem şeması.

Selenat tayini için 500 mL örnek, 10 mL 4 N HCl ile muamele edilip 8 dakika su banyosunda kaynamasına izin verilmeden ısıtılarak selenatın selenite indirgenmesi sağlandı. Daha sonra selenit için uygulanan işlemler takip edilerek, elde

edilen toplam selenyumdan, selenit farkı alınarak, selenat tayin edilmiştir(Şekil 3.5).¹³⁵



Şekil 3.5. Selenat (Se^{6+}) zenginleştirmesine ait işlem şeması.

Organik bağlı selenyum tayini için zenginleştirme işleminde, 500 mL su numunesi fotooksidasyon işlemine tabi tutularak parçalanma sağlandıktan sonra, selenit tayinindeki akım şeması uygulanarak bulunan toplam selenyumdan, inorganik selenyum farkı alınarak organik bağlı selenyum miktarı tayin edildi.

3.3. Toprak Numunelerinin Analizi

3.3.1. Alüminyum iyonlarının FAAS ile Tayini.

Malatya'nın çeşitli yörelerine ait toprak numunelerinde alüminyumun kimyasal formlarının tayini amaçlandığından çeşitli toprak ekstraktları hazırlanmıştır (Şekil 3.6) Bu ekstraktlar aşağıda görülmektedir;

- Su ekstraktı,
- 1 N CuCl ekstraktı.
- 1 M HNO_3 ekstraktı,
- Derişik HNO_3 ekstraktı,

Şekil 3.6. Toprak ekstraktları için çözücü etkinliği.^{45, 137}

Ekstrakt çözeltilisi	Toprak çözeltilisi (Suda çözülebilir)	Organik bağlı	Bağlı, oksitte absorblanmış ve ikincil kil mineralleri, içinde	Kalıntı: ana mineral örgüsü içinde
Saf su				
1 N CuCl				
1 M HNO ₃				
Der. HNO ₃				

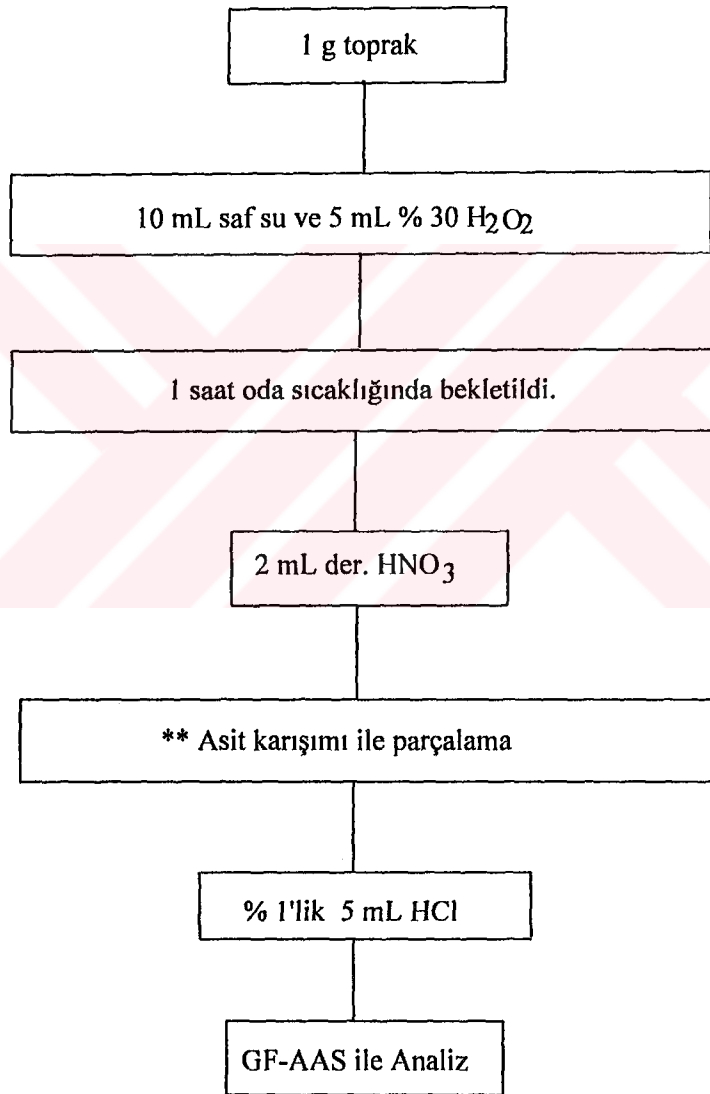
Su ekstraktı hazırlanırken 200 g toprak alınmış ve üzerine 250 mL su, diğer ekstraktlar hazırlanırken de 10 g toprak alınmış ve üzerine 50 mL ilgili ekstraksiyon ayıracağı eklenip 2 saat süre ile çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Bütün ekstraktlar nüçe hunisi ile whatman-42 filtre kağıdından süzölmüş, birkaç kez yıkanıp herbiri başlangıçtaki hacmine tamamlanmıştır. Hazırlanan ekstraktlardan suda çözünebilir iyonik form XAD-4 reçinesinde zenginleştirildikten sonra, diğer ekstraktlar direkt olarak alevli AAS ile tayin edilmiştir.

3.3.2. Selenyum İyonlarının GF-AAS ile Tayini.

Malatya'nın çeşitli yörelerine ait toprak örneklerinde toplam, çözüner ve absorbe selenyum miktarları tayin edilmeye çalışıldı.

3.3.2.1. Toplam Selenyum Tayini

Toplam selenyum tayini için, şekil 3.7. de gösterildiği gibi, duyarlı olarak 1 g toprak örneği tartılıp, üzerine 10 mL deiyonize su ve 5 mL % 30' luk H_2O_2 ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında karanlık bir yerde bekletildi. Bu karışıma 2 mL derişik HNO_3 ilave edildi. Reaksiyon tamamlanıktan sonra, aşağıda belirtilen asit karışımı ile berrak çözelti elde edilinceye kadar birkaç kez muamele ederek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı %1'lik HCl ile 5 mL hacime getirilip, GF-AAS ile tayini yapıldı.¹³⁸



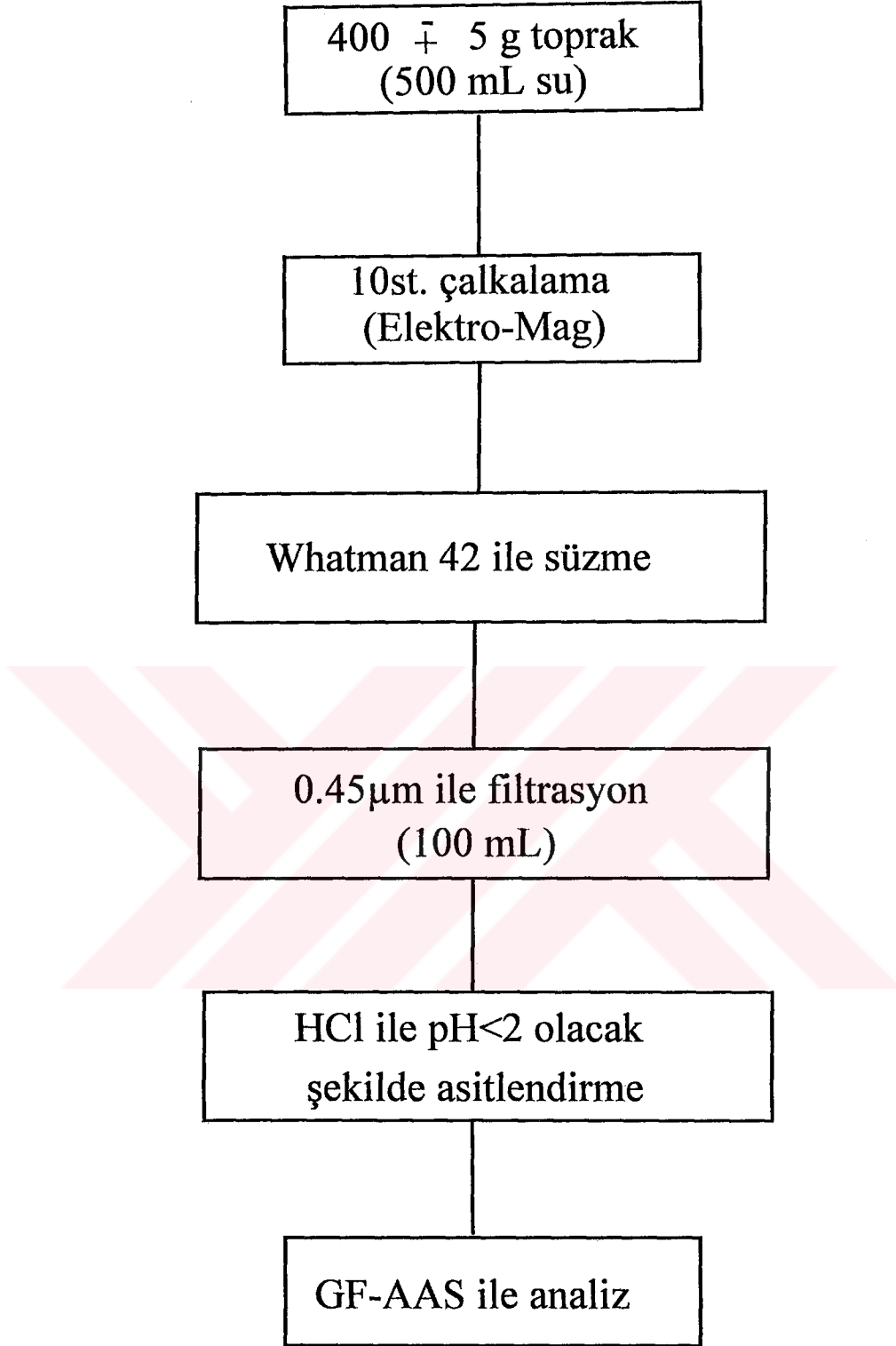
** 8mL der. HNO_3 + 5mL der. $HClO_4$ + 10mL der. H_2SO_4 + 15mL der. HF + 62 mL % 10'luk HCl.

Şekil 3.7. Toplam Selenyum tayini için işlem şeması.

3.3.2.2. Çözünür Selenyum Tayini

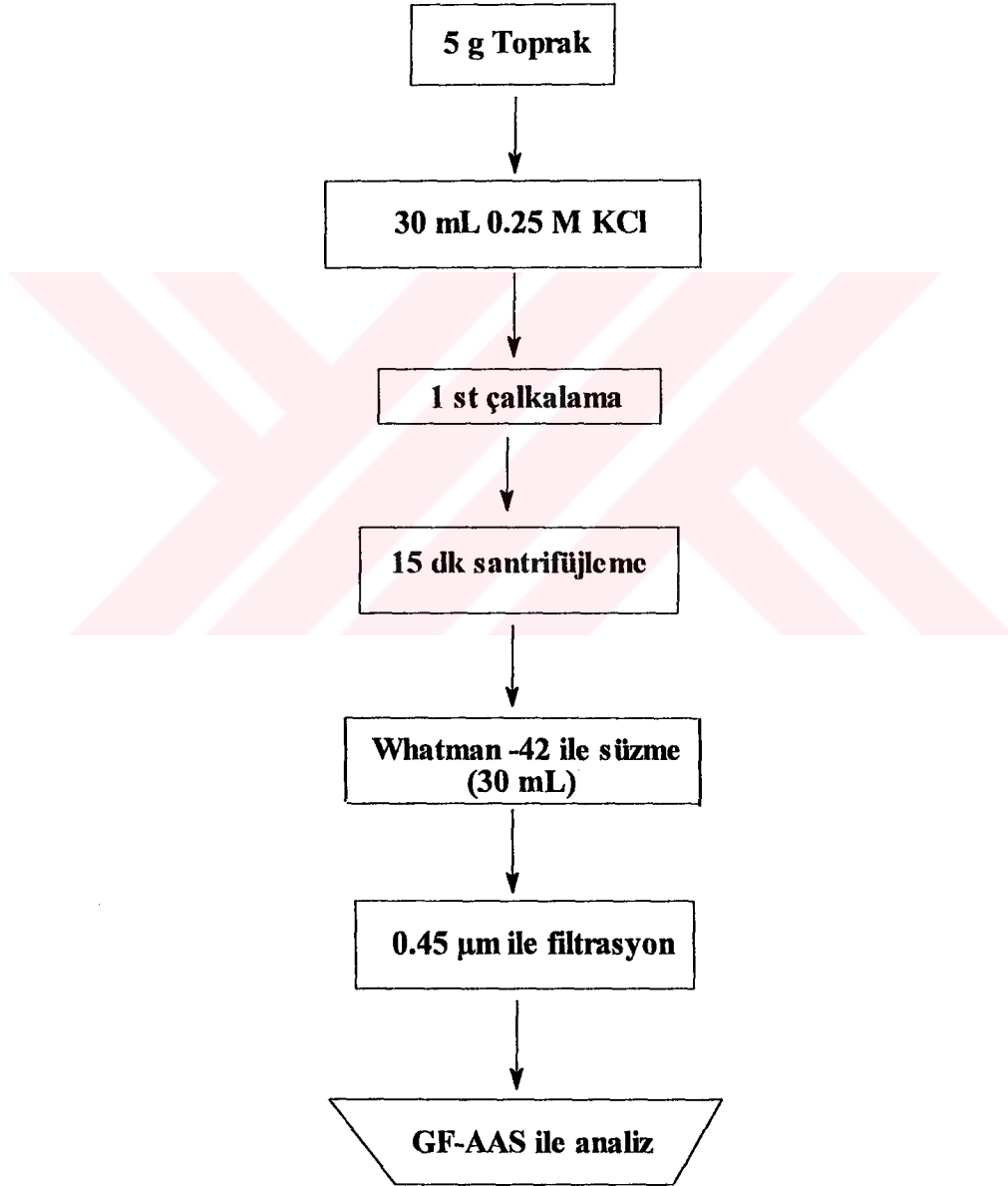
Çözünür selenyum tayini için şekil 3.8. de gösterildiği gibi, 400 ± 5 g toprak örneğine 500 mL deiyonize su ilave edildikten sonra, 10 saat süre ile çalkalayıcıda çalkalandı. Whatman 42 ile bir ön süzme yapıldıktan sonra, $0.45 \mu\text{m}$ (Schleicher&Schuell BA 85/21) gözenekli membran filitreden ikinci bir süzme yapıldı ve hacim 100 mL'ye tamamlandı. HCl ile $\text{pH} < 2$ olacak şekilde asitlendirilip, GF-AAS ile enjeksiyon yöntemi ile tayin edildi.¹³⁸



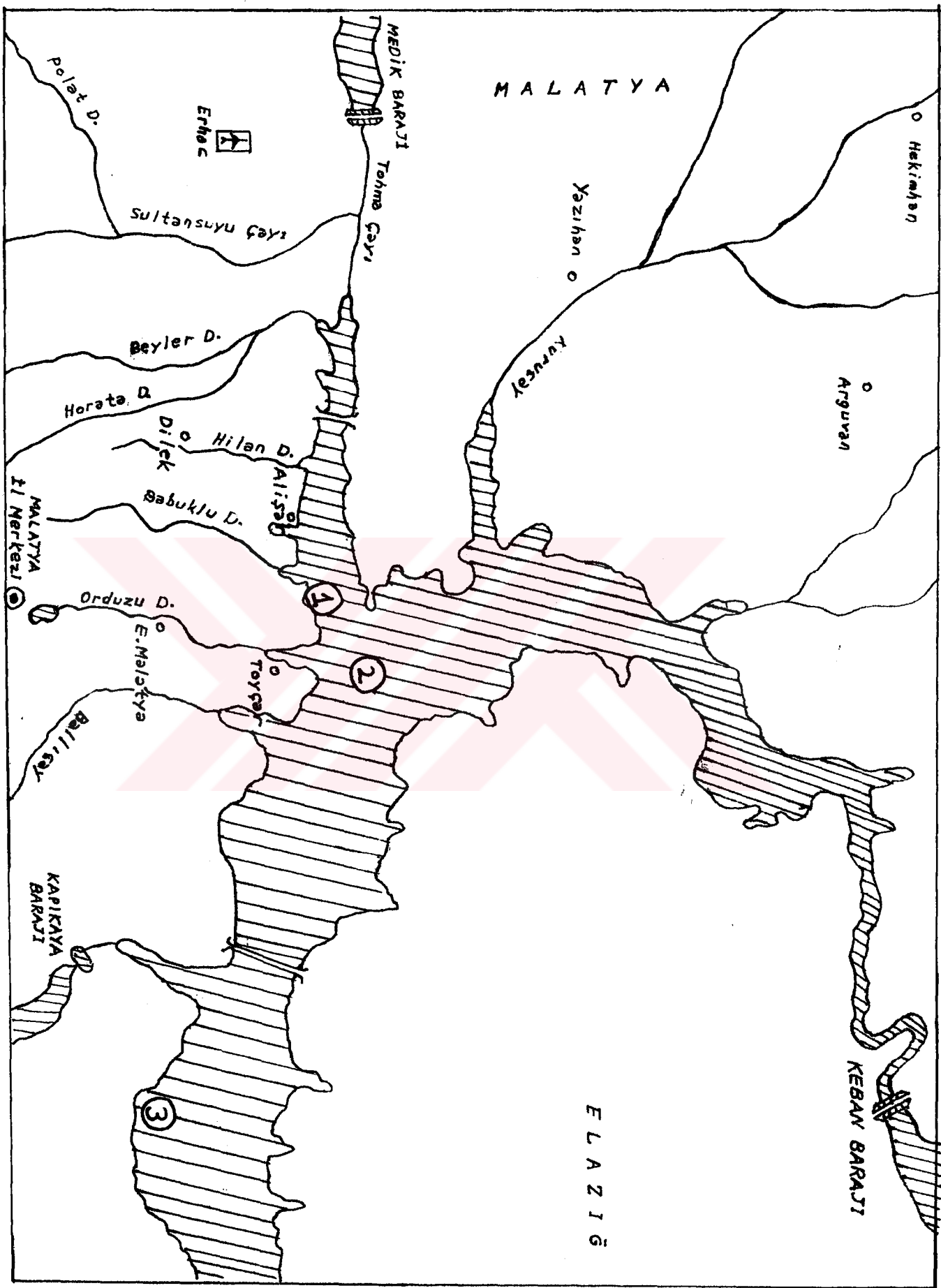


Şekil 3.8. Çözünür Selenyum tayini için işlem şeması.

3.3.2.3. Adsorbe Selenyum Tayini: Adsorbe selenyum tayini için Şekil 3.9 da gösterildiği gibi, duyarlı olarak 5 g toprak rneği tartılıp, üzerine 30 mL 0.25 M KCl ilave edildi. 1 saat süre ile çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra 15 dk santrifüjlendi. Ardından Whatman 42 ile bir n süzme yapıldıktan sonra 0.45 µm gözenekli membran filitreden (Schleicher&Schuell BA 85/21) ikinci bir süzme yapıldı ve hacim 30 mL'ye tamamlandı. Ekstrakt HCl ile pH < 2 olacak Şekilde asitlendirildikten sonra GF-AAS ile analizlendi.



Şekil 3.9. Adsorbe Selenyum için işlem Şeması..



MALATYA

ELAZIĞ

Polat D.

ERHAC

MEDİK BARAJI

Tahma Çayı

Sultansuyu Çayı

Yazihan

Hekimşan

Beyler D.

Kuruçay

Arguvan

Horata D.

DİŞEK

Hilan D.

Babuklu D.

ALİŞEHİR

MALATYA
İl Merkezi

Orduzu D.

E. Malatya

Toyçay

Ballıçay

KAPIKAYA
BARAJI

KEBAN BARAJI

1

2

3

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Doğal Su Örneklerinde Alüminyum ve Selenyum Spesiasyonu.

4.1.1. Su Numunelerinde Alüminyum Spesiasyonu

Alüminyum spesiasyon çalışmaları için geliştirilen kolon yöntemi ile FAAS kullanılarak, doğal sularda alüminyum tayini ve spesiasyonu yapıldı. Su numunelerinin yapılan ön denemelerinde alüminyum tayini için bozucu etki gösterebilecek ve suyun ana bileşenleri olan magnezyum, sodyum , çinko, klorür, nitrat, sülfat ve fosfat iyonlarının oldukça düşük derişimlerde oldukları görüldü. Bu derişimlerdeki iyonların geliştirilen zenginleştirme yöntemine herhangi bir bozucu etki yapmadıkları yapılan ön çalışmalarda tespit edildi. Su numunelerine aşağıdaki işlemler uygulanarak alüminyum tayini ve spesiasyonu gerçekleştirildi.

4.1.1.1. Toplam Çözölmüş (inorganik+organik) alüminyum tayini

Su numunelerinden alınan 300 mL lik örnek Whatman 42 süzgeç kağıdından süzöldü, daha sonra 0.45 µm gözenekli membran filitreden (Schleicher&Schuell BA 85/21) ikinci bir süzme yapıldı ve 15 mL % 1'lik 8-hidroksikinolin ilave edildi. Ortam pH'ı 8'e ayarlandı. Kompleks oluşumu için çalkalayıcıda 1 saat bekletildi. Sonra çözelti amberlit XAD-4 reçinesi ile dolgulu mini kolondan 2-3 mL/dk hızla süzöldü. Kolonda tutulan alüminyum aseton ile elue edildi. Elüentteki alüminyum bölüm 2.4.3.1. de belirtildiği gibi 309.3 nm de FAAS ile tayin edildi. Sonuçlar tablo 4.1 ve 4.2 de verildi.

4.1.1.2. Organik Bağlı Alüminyum

Bölüm 2.4.10.1. de anlatıldığı gibi organik bağlı alüminyum tayini için iki farklı kolon sistemi kullanılarak geliştirilmeye çalışılan kolon sisteminin (amberlit XAD-4 reçine dolgulu) etkinliği bilinen kolon sistemi (Chelex-100 dolgulu) ile karşılaştırıldı.

(a) Chelex-100 dolgulu kolon yöntemi

Su numunelerinden alınan 300 mL lik örnek Whatman 42 süzgeç kağıdından süzüldü ve üzerine 0.5 gr potasyumbifitalat ilave edildi. pH ı 6 ya ayarlandıktan sonra, daha önceden pH sı 6 da tutulan Chelex-100 reçinesi dolgulu mini kolondan 1.5 mL/dk hızla süzüldü. Kolonda tutulan organik bağlı alüminyum 0.008 M HCl ile elue edildi. Eluattaki alüminyum, 309.3 nm de FAAS ile analizlendi. Sonuçlar tablo 4.1 ve 4.2 de verildi.

(b) Amberlit XAD-4 dolgulu kolon yöntemi

Daha önceden süzölmüş su numunelerinden 300 mL alınarak fotodekompozisyon düzeneğine konuldu ve zamanı kısaltmak için üzerine 10 mL H₂O₂ ilave edildi. Her bir su numunesi 12 saat bu düzenekte tutularak organik yapının parçalanması sağlandı. 12 saat sonunda alınan su örneği üzerine 15 mL 8-hidroksikinolin ilave edildi ve pH sı 8 e ayarlandı. Kompleks oluşumu için 1 saat tutulduktan sonra XAD-4 dolgulu mini kolondan 2-3 mL/dk hızla süzöldü. Kolonda tutulan alüminyum aseton ile elue edildi. Elüetteki alüminyum bölüm 2.4.3. de belirtildiği gibi 309.3 nm de FAAS ile tayin edildi. Bulunan toplam alüminyumdan, suda çözünebilir farkı alınarak organik bağlı alüminyum miktarı tesbit edildi. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar (tablo 4.1 ve 4.2) analizleri yapılan su örneklerinden farklı zamanlarda en az üç kez alınarak elde edilmiştir. Sonuçlar tablo 4.1 ve 4.2 de verildiği gibidir.

Tablo 4.1. Karakaya Baraj gölüne ait alüminyum türlerinin konsantrasyonu

Örnek No (Derinlik)	Toplam Çözülmüş Alüminyum (mg/L)	Partüküler Alüminyum (µg/L)	Organik Bağlı Alüminyum (µg/L)	
			(b)	(a)
1 (1m)	1.02 ± 0.02	18.7 ± 0.7	20.5 ± 0.5	19.8 ± 0.6
1 (3m)	1.80 ± 0.02	13.4 ± 0.6	25.9 ± 0.4	25.0 ± 0.2
1 (5m)	2.03 ± 0.03	12.6 ± 0.6	28.1 ± 0.4	27.5 ± 0.5
1 (6m)	2.05 ± 0.03	12.2 ± 0.6	28.5 ± 0.5	28.0 ± 0.6
1 (yaz)	1.78 ± 0.02	19.2 ± 0.7	24.7 ± 0.6	21.0 ± 0.4
1 (kış)	1.60 ± 0.03	15.4 ± 0.5	20.0 ± 0.5	20.0 ± 0.5
1 (güz)	1.58 ± 0.02	15.2 ± 0.5	22.2 ± 0.7	23.0 ± 0.3
1 (bahar)	1.42 ± 0.03	13.2 ± 0.4	23.5 ± 0.4	30.0 ± 0.5
2 (1m)	2.03 ± 0.04	28.5 ± 0.8	32.4 ± 0.4	31.5 ± 0.4
2 (3m)	2.28 ± 0.03	30.9 ± 0.9	33.7 ± 0.5	33.0 ± 0.5
2 (5m)	2.30 ± 0.04	30.9 ± 0.9	33.9 ± 0.4	34.5 ± 0.4
2 (6m)	2.40 ± 0.05	32.1 ± 0.7	34.7 ± 0.6	34.0 ± 0.4
2 (yaz)	2.09 ± 0.04	30.8 ± 0.8	32.9 ± 0.5	30.0 ± 0.3
2 (kış)	1.90 ± 0.04	29.2 ± 0.6	30.8 ± 0.7	27.0 ± 0.5
2 (güz)	1.92 ± 0.04	29.8 ± 0.7	29.0 ± 0.5	25.0 ± 0.4
2 (bahar)	2.03 ± 0.04	28.8 ± 0.5	28.9 ± 0.6	28.6 ± 0.3
3 (1m)	3.59 ± 0.02	13.4 ± 0.6	47.4 ± 0.8	48.5 ± 0.5
3 (3m)	3.62 ± 0.02	14.7 ± 0.6	49.9 ± 0.7	48.0 ± 0.4
3 (5m)	3.65 ± 0.03	14.9 ± 0.5	49.9 ± 0.7	49.5 ± 0.5
3 (6m)	3.65 ± 0.03	15.1 ± 0.4	51.2 ± 0.8	49.5 ± 0.4
3 (yaz)	3.65 ± 0.03	14.8 ± 0.5	50.9 ± 0.9	51.5 ± 0.5
3 (kış)	2.98 ± 0.02	14.0 ± 0.4	42.1 ± 0.5	39.0 ± 0.4
3 (güz)	3.05 ± 0.04	13.5 ± 0.5	40.0 ± 0.6	41.5 ± 0.6
3 (bahar)	2.75 ± 0.03	12.5 ± 0.8	41.9 ± 0.5	41.5 ± 0.4

(a) Chelex-100 reçine dolgulu mini kolonda tutulan alüminyum

(b) Amberlit XAD-4 reçine dolgulu mini kolonda tutulan alüminyum

Tablo 4.2. Malatya şehir şebekesinden su alan bazı yerler ile bazı kaynak sularına ait alüminyum türlerinin konsantrasyonu

Örnek	Toplam Çözünmüş	Partiküler	Organik Bağlı	
	Alüminyum (mg/L)	Alüminyum (µg/L)	Alüminyum (µg/L) (b)	Alüminyum (µg/L) (a)
Kampüs	0.41 ± 0.01	1.87 ± 0.05	0.68 ± 0.02	0.50 ± 0.03
Fuzuli c	0.39 ± 0.01	0.85 ± 0.02	1.41 ± 0.05	1.60 ± 0.04
Sivas C	0.28 ± 0.01	1.09 ± 0.03	0.47 ± 0.03	0.45 ± 0.02
Cezmi K.C	0.15 ± 0.01	1.34 ± 0.02	0.82 ± 0.01	0.75 ± 0.03
İstasyon C.	0.20 ± 0.01	1.82 ± 0.01	0.59 ± 0.04	0.50 ± 0.02
İnönü C.	0.16 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.15 ± 0.01
Orduzu içme suyu	0.43 ± 0.03	0.65 ± 0.03	0.31 ± 0.02	0.25 ± 0.02
Orduzu pınar suyu	0.66 ± 0.03	2.37 ± 0.05	0.53 ± 0.04	0.47 ± 0.03
Yeşilyurt içme suyu	0.10 ± 0.01	1.06 ± 0.04	0.49 ± 0.02	0.45 ± 0.05
Yeşilyurt pınar suyu	0.43 ± 0.02	3.27 ± 0.03	0.29 ± 0.02	0.25 ± 0.01
Mineral şişe suyu	-----	0.10 ± 0.01	-----	-----

(a) Chelex-100 reçine dolgulı mini kolonda tutulan alüminyum

(b) Amberlit XAD-4 reçine dolgulı mini kolonda tutulan alüminyum

4.1.1.3. Partiküler alüminyum

Partiküler alüminyum tayini için 1000 mL'lik su örnekleri, 0.45 µm gözenekli süzgeç kağıdından süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan kısım, 10 mL der HNO₃ ile çözüldü ve kuruluğa kadar buharlaştırıldı. 5 mL, 2 M HNO₃ ile tekrar çözeltiye alındı. Çözeltiki alüminyum 309.3 nm de FAAS ile tayin edildi. Sonuçlar tablo 4.3 ve 4.4 de verildiği gibidir.

4.1.2. Su Numunelerinde Selenyum Spesiasyonu

Selenyum tayini için geliştirilen kolon yöntemi ile GF-AAS kullanılarak, doğal sularda selenyumun kimyasal spesiasyonu gerçekleştirildi. Su numunelerinin yapılan analizleri sonucunda selenyum suyun ana bileşenleri olan magnezyum, sodyum , çinko, klorür, nitrat, sülfat ve fosfat iyonları düşük derişimlerde olduklarından geliştirilen zenginleştirme yöntemine herhangi bir bozucu etki yapmadıkları model çalışmalarla tesbit edildi. Su numunelerine aşağıdaki işlemler uygulanarak selenyumun çeşitli türlerinin tayini gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar tablo 4.3 ve 4.6 da verilmiştir.

4.1.2.1. Selenit(SeO₃²⁻) Tayini

Su numunelerinden alınan 500 mL lik örnek whatman 42 süzgeç kağıdından ve daha sonra 0.45 µm gözenekli membran filitreden (Schleicher&Schuell BA 85/21) süzüldü. Yüksek saflıkta HCl ilave edilerek ortam pH sı 1.2 ye getirildi ve 1.6 mL APDC ilave edildikten sonra 1 st çalkalandı ve selenit-APDC kompleksi oluşturuldu. Sonra çözelti Amberlit XAD-8 reçinesi dolgulu mini kolondan 10 mL/dk hızla süzüldü. Kolonda tutulan selenyum metanol ile elüe edildi. Elüetteki selenyum Bölüm 3.2.2 de belirtildiği gibi 196.0 nm de GF-AAS ile tayin edildi. Sonuçlar tablo 4.3 ve 4.6 da verildi.

4.1.2.2. Selenat(SeO_4^{2-}) Tayini

Selenat tayini için 500 mL su numunesi önce Whatman 42 süzgeç kağıdından ve sonra 0.45 μm gözenekli membran filtreden (Schleicher & Schuell BA 85/21) süzüldü. Süzüntü 10 mL 4 N HCl ile etkileştirilerek 8 dakika, kaynama sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta su banyosu üzerinde kontrollü olarak ısıtılarak selenatın selenite indirgenmesi sağlandı.¹³⁸ Daha sonra selenit için uygulanan işlem şeması izlenilerek sudaki selenat derişimi tayin edildi. Sonuçlar tablo 4.3 ve 4.6 da verildi.

Tablo 4.3. Karakaya baraj gölüne ait selenyum türlerinin konsantrasyonu

Örnek No (Derinlik)	Toplam Çözünmüş Selenyum ($\mu\text{g/L}$)	Se(IV) ($\mu\text{g/L}$)	Se(VI) ($\mu\text{g/L}$)	Organik Bağlı Selenyum($\mu\text{g/L}$)
1 (1m)	0.25 \pm 0.03	0.08 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	0.07 \pm 0.02
1 (3m)	0.48 \pm 0.03	0.08 \pm 0.02	0.03 \pm 0.01	0.07 \pm 0.01
1 (5m)	0.89 \pm 0.02	0.11 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01	0.08 \pm 0.02
1 (6m)	0.90 \pm 0.02	0.11 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01	0.08 \pm 0.01
1 (yaz)	0.98 \pm 0.02	0.08 \pm 0.02	0.04 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01
1 (kış)	0.78 \pm 0.02	0.09 \pm 0.02	0.03 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01
1 (bahar)	1.10 \pm 0.03	0.04 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01
1 (güz)	1.18 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01
2 (1m)	0.21 \pm 0.01	-----	-----	-----
2 (3m)	0.28 \pm 0.01	-----	-----	-----
2 (5m)	0.34 \pm 0.02	0.03 \pm 0.01	-----	-----
2 (6m)	0.36 \pm 0.02	0.04 \pm 0.01	0.02 \pm 0.00	-----
2 (yaz)	0.42 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	-----
2 (kış)	0.30 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	-----
2 (bahar)	0.05 \pm 0.02	0.03 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01	-----
2 (güz)	0.46 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	-----
3 (1m)	0.24 \pm 0.01	-----	-----	-----
3 (3m)	0.30 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	-----	-----
3 (5m)	0.40 \pm 0.02	0.03 \pm 0.01	-----	-----
3 (6m)	0.28 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	-----
3 (yaz)	0.52 \pm 0.03	0.04 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	-----
3 (kış)	0.30 \pm 0.02	0.04 \pm 0.01	-----	-----
3 (bahar)	0.50 \pm 0.01	0.08 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01	-----
3 (güz)	0.48 \pm 0.02	0.08 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01	-----

Tablo 4. 4. Malatya şehir şebekesinden su alan bazı yerler ile bazı kaynak sularına ait selenyum konsantrasyonu

Örnek	Toplam Çözünmüş Selenyum($\mu\text{g/L}$)	Se(IV) ($\mu\text{g/L}$)	Se(VI) ($\mu\text{g/L}$)
Kampüs	1.06 ± 0.03	0.07 ± 0.01	0.22 ± 0.02
Fuzuli C.	0.32 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01
Sivas C.	0.34 ± 0.02	0.04 ± 0.01	-----
Cezmi K.C.	0.44 ± 0.03	0.05 ± 0.01	-----
İstasyon C.	0.66 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.03 ± 0.01
İnönü C.	0.53 ± 0.03	-----	-----
Orduzu içme suyu	0.42 ± 0.02	-----	-----
Orduzu pınar suyu	0.68 ± 0.03	0.10 ± 0.01	0.06 ± 0.01
Yeşilyurt içme suyu	0.25 ± 0.02	0.04 ± 0.01	-----
Yeşilyurt pınar suyu	0.92 ± 0.03	0.08 ± 0.02	0.06 ± 0.01
Mineral şişe suyu	-----	-----	-----

4.1.2.3. Organik Bağlı Selenyum Tayini

Suda mevcut organik bağlı selenyum tayini için, zenginleştirme işleminde 500 mL su numunesi fotodekompozsyon işlemine tabi tutularak parçalanma sağlandıktan sonra, selenit tayininde yapılan işlemler (bölüm 4.1.2.1) uygulanarak daha önce bulunmuş olan toplam selenyumdan inorganik selenyum farkı alınarak organik bağlı selenyum tayin edildi. Sonuçlar tablo 4.3 ve 4.4 de verildiği gibidir.

4.2. Toprak Numunelerinde Alüminyum ve Selenyum Spesiasyonu

4.2.1. Toprak Numunelerinde Alüminyum Spesiasyonu

Topraktaki alüminyum spesiasyonu için çeşitli toprak ekstraktları hazırlanmıştır.

Bunlar;

Su ekstraktı(Suda çözünebilir iyonik form)

1 N HNO₃ ekstraktı(adsorbe alüminyum)

Derişik HNO₃ ekstraktı(Toplam alüminyum)

1N CuCl ekstraktı(Organik bağı alüminyum)

Bu ekstraktlar hazırlanmadan önce, toplanan numuneler kurutulup öğütüldü. 30 mesh lik elekten geçirilerek aynı tanecik boyutuna getirildi. Sonra dörtleme yöntemi ile örnekler analiz için gerekli miktara indirildi. Bu işleme, alınan yöreyi temsil edecek örnekler hazırlandı. Herbir bölgeyi temsil edecek toprak numunesinden üçer örnek alınarak çalışıldı.

4.2.1.1. Su ekstraktı (suda çözünebilir iyonik form)

Su ekstraktı hazırlanırken, 200 g toprak alındı ve üzerine 250 mL saf su eklenerek 2 saat süre ile çalkalayıcıda çalkalandı. Hazırlanan ekstrakt Whatman 42 süzgeç kağıdından süzüldü, birkaç kez su ile yıkanıp hacmi 250 mL ye tamamlandı. Su ekstraktında hazırlanan tüm toprak örneklerinden 100 µL enjekte ederek alüminyumun FAAS de absorbans değeri verip vermediği incelendi. Genelde sinyal alınmadığından hazırlanmış olan su ekstraktlarının hepsi (250 mL) XAD-4 reçinesi dolgulu mini kolona verildi 5 mL'ye indirildikten sonra FAAS de alüminyum tayini yapıldı. Sonuçlar tablo 4.5. de verildi.

4.2.1.2. Seyreltik HNO₃ ekstraktı (adsorbe form)

Seyreltik HNO₃ ekstraktı hazırlarken, 10 g toprak alındı ve üzerine 50 mL 2M HNO₃ ekleyerek 2 saat süre ile çalkalayıcıda çalkalandı. Hazırlanan ekstrakt Whatman 42

süzgeç kağıdından süzüldü, birkaç kez 2 M HNO₃ ile yıkanıp hacim 50 mL ye tamamlandı. Su ekstraktında olduğu gibi, önce ekstraktların FAAS de absorbans değeri verip vermediği araştırıldı. Alınan sinyaller anlamlı görüldüğünden direkt enjeksiyonla alüminyum analizi yapıldı. Sonuçlar tablo 4.5. de verildi.

4.2.1.3. Derişik HNO₃ ekstraktı (toplam alüminyum)

10 g toprak numunesi üzerine 50 mL derişik HNO₃ yavaş yavaş eklendi, 2 saat süre ile çalkalayıcıda (200 sal/dk.hızla) çalkalandı. Hazırlanan ekstrakt, Whatman 42 süzgeç kağıdından süzüldü, birkaç kez der. HNO₃ ile yıkanıp hacim 50 mL ye tamamlandı. Ekstraktlar, FAAS de anlamlı sinyaller verdiğiinden analizleri direkt yapılarak toplam alüminyum tayini yapıldı. Sonuçlar tablo 4.5. de verildi.

4.2.1.4. 1N CuCl ekstraktı (organik bağı alüminyum)

10 g toprak numunesi üzerine 50 mL 1 N CuCl eklenip 2 saat süre ile çalkalayıcıda (200 sal/dk hızla) çalkalandı. Hazırlanan ekstrak Whatman 42 süzgeç kağıdında süzüldü, birkaç kez CuCl ile yıkanıp hacmi 50 mL ye tamamlandı. Hazırlanan ekstraktların FAAS de verdiği absorbans değerleri anlamlı görüldüğünden direkt enjeksiyonla organik bağı alüminyum tayini yapıldı. Sonuçlar tablo 4.5 de verilmiştir.

Tablo 4.5. Malatya'nın çeşitli yerlerinden alınan toprak örneklerine ait alüminyum türlerinin konsantrasyonu. Sonuçlar üç ayrı toprak numunesinden elde edilen sonuçların ortalamasıdır.

Alındığı Bölge	Suda çözülebilir	Organik bağlı	Toplam	Adsorbe form
	Al(µg/Kg)	Al (mg/Kg)	Al(mg/Kg)	Al(mg/Kg)
Merkez	31.00±0.2	4.30±0.02	36.62±0.5	5.20±0.02
Yeşilyurt	26.03±0.4	4.40±0.01	41.17±0.5	5.80±0.01
Hekimhan	27.86±0.3	3.83±0.02	39.53±0.4	4.73±0.02
Arapkir	29.80±0.2	6.24±0.01	39.13±0.2	8.20±0.01
Yazıhan	74.17±0.4	5.68±0.02	66.31±0.2	6.42±0.02
Darende	31.12±0.2	5.67±0.01	69.29±0.4	6.20±0.02
Akçadağ	53.68±0.3	7.65±0.02	38.53±0.3	8.90±0.01
Battalgazi	48.00±0.2	6.92±0.01	33.23±0.4	7.48±0.02
Orduzu	98.00±0.2	4.90±0.02	51.73±0.4	5.18±0.02
Gündüzbey	36.50±0.2	4.83±0.01	59.64±0.2	5.42±0.01
Kampüs	30.76±0.1	6.92±0.02	48.84±0.3	7.80±0.02

4.2.2. Toprak Numunelerinde Selenyum Spesiasyonu

Malatya'nın çeşitli yörelerini temsil eden toprak numunelerinde, Bölüm 3.3.2. de anlatıldığı gibi soluble, adsorbe ve toplam selenyum tayini yapıldı. Sonuçlar tablo 4.6 da verildi.

Tablo 4.6. Malatya'nın çeşitli yerlerinden alınan toprak örneklerine ait selenyum türlerinin konsantrasyonu. Sonuçlar üç ayrı toprak numunesinden elde edilen sonuçların ortalamasıdır.

Alındığı Bölge	Toplam Selenyum ($\mu\text{g/Kg}$)	Adsorbe Selenyum ($\mu\text{g/Kg}$)	Çözünür Selenyum ($\mu\text{g/Kg}$)
Merkez	14.0 ± 0.2	4.40 ± 0.01	6.90 ± 0.01
Yeşilyurt	20.3 ± 0.3	4.40 ± 0.02	12.00 ± 0.02
Hekimhan	13.0 ± 0.1	4.50 ± 0.01	8.20 ± 0.03
Arapkir	8.0 ± 0.1	4.60 ± 0.01	4.00 ± 0.01
Yazıhan	19.0 ± 0.2	7.30 ± 0.02	8.80 ± 0.02
Darende	24.0 ± 0.2	7.70 ± 0.02	12.00 ± 0.05
Akçadağ	15.0 ± 0.1	6.20 ± 0.02	7.80 ± 0.03
Battalgazi	17.2 ± 0.2	5.90 ± 0.01	10.80 ± 0.03
Orduzu	20.0 ± 0.1	7.00 ± 0.01	10.00 ± 0.05
Gündüzbey	19.8 ± 0.2	5.40 ± 0.02	9.90 ± 0.01
Kampüs	19.4 ± 0.1	6.20 ± 0.01	8.20 ± 0.02

4.3. Sonuçların Tartışılması

Daha önce de çalışmanın amacı kısmında değinildiği gibi analitik kimya, bir ortam içerisinde tayini istenilen maddenin bulunup bulunmadığını araştıran ve varsa bunların tayinleri üzerinde çalışan bir bilim dalıdır. Tayinler yapılırken de, ilgi duyulan maddenin, en doğru, kesin geniş bir derişim aralığında, en ucuz şekilde tayini için yöntemler geliştirmek ve bilinen yöntemlerle karşılaştırmak analitik kimyanın ilgi alanı olmaktadır.

Bu çalışmada, Malatya ili içme suları, Karakaya baraj gölü suyu ve yine Malatya'nın çeşitli yörelerine ait toprakların analizi, birçok analitik tayin tekniği kullanılarak yapılmıştır. Bu teknikler, en eski ve basit klasik, volumetriden; en yeni FAAS, GFAAS ve IC tayin yöntemlerini içermektedir.

Çalışmanın asıl amacı olan; su ve toprakta eser seviyelerde bulunan, alüminyum ve selenyum spesiasyonunda, AAS ölçümleri kullanıldığından iyi bir ayırma-zenginleştirme yöntemine ihtiyaç vardır.

Yetmişli yıllardan itibaren, özellikle AAS, AES, NAA ve spektrofotometrik yöntemler için aktif karbon üzerinde metal şelatları halinde biriktirme yöntemi ile metal iyonlarının zenginleştirilmesi başarı ile uygulanmıştır.¹⁴¹ Ancak yöntemin çok saf aktif karbon gerektirmesi ve bunun elde etme güçlüğü ile elüsyon tekniklerine uygun olmaması gibi yetersizlikleri nedeniyle aktif karbona alternatif olabilecek yöntemler geliştirilmesi çalışmaları gündeme gelmiştir.¹⁴² Yaklaşık on yıldır, organik esaslı yapay toplayıcılar yaygın olarak, aktif karbon yerine kullanılmaya başlanmıştır. Bu toplayıcılar arasında özellikle amberlit XAD türü reçineler önemli bir yer tutmaktadır. Eser elementlerin tayin basamağında kullanılacak AAS, AES gibi analiz yöntemlerine uygun deriştirme ortamının seçilmesi, zenginleştirme amacıyla seçilecek yöntemin en önemli özelliklerinden birisidir. Seçilecek ortamın, analiz basamağında bozucu özellik göstermemesi ve safsızlıklar içermemesi istenir. Amberlit XAD türü reçineler genel olarak bu özelliklere sahiptir.

Bu nedenle çalışmamızda, alüminyum için amberlit XAD-4 reçinesi ile zenginleştirme denenmiş ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Benzer şekilde selenyum zenginleştirilmesi için ticari olarak satılabilen C₁₈ dolgulu mini kolonlar yerine amberlit XAD-8 reçine dolgulu mini kolonlar hazırlanarak daha ekonomik şekilde selenyum zenginleştirilmesi başarılmıştır.

4.3.1. Toprak ve Çeşitli Su Örneklerine Ait Analiz Sonuçlarının Tartışılması.

Bu çalışmada, içme suları, Karakaya baraj gölü suları ve toprak numunelerinin bölüm 3.1. de anlatıldığı şekilde analizleri yapılmıştır. Analizler sonucu düzenlenen raporlar, tablo 3.1-3.2 ve 3.3 de verilmiştir. Tablolardan anlaşılacağı üzere; içme sularının pH değerleri 6.50-7.00, iletkenlikleri 1.03-12.92 m simens, sıcaklıkları 23-28°C, toplam çözünmüş madde miktarları 0.39-15.40 g/L, sertlikleri 273-722 mg CaCO₃/L, bikarbonat miktarları 25.00-91.00 mg/L, klorür miktarları 0.78-4.30 mg/L, nitrat miktarları 3.42-7.70 mg/L, sülfat miktarları 1.09-7.40 mg/L arasında değişmektedir. Karakaya baraj gölüne ait veriler ise; pH 6.00-7.00, iletkenlik 1.09-15.45 m simens, toplam çözünmüş madde miktarı 1.39-15.40 g/L, sertlikleri 240-430 CaCO₃/L, bikarbonat miktarı 3.99-5.06 mg/L, klorür miktarı 1.78-7.90 mg/L, nitrat miktarı 2.18-2.80 mg/L, sülfat miktarı 5.57-6.31 mg/L, fosfat miktarı 2.08-4.05 mg/L arasında değişmektedir. Elde edilen bu verilere göre, sudaki mevcut anyon düzeylerinin alüminyum ve selenyum tayinlerine önemli bir girişim etkilerinin olmadığı görülmektedir.

4.3.2. Su ve Toprak Örneklerinde Alüminyum ve Selenyum Spesiasyon

Çalışmasına Ait Sonuçların Tartışılması.

I) Eser düzeylerdeki alüminyum ve selenyumun su ve toprak gibi çevre örneklerindeki tayini çalışmalarına girmeden önce bu elementlerin AAS ile tayini için bir ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bu amaçla amberlit türü XAD-4 ve XAD-8 türü reçineler kullanıldı.

Amberlit XAD türü adsorbsiyon reçine dolgulu mini kolonlar ile, sıvı-katı kromatografik bir ayırma yönteminin doğal sulardan alüminyum ve selenyumun

ayrılması ve zenginleştirilmesine uygulanabilirliği araştırıldı. Mini kolon ile ayırma ve zenginleştirme yöntemi için adsorban olarak amberlit XAD-4 (alüminyum tayini için) ve XAD-8 (Selenit tayini için) reçineleri seçildi.(Bu reçineler ile dolgulu mini kolon yönteminin ayrıntıları bölüm 2 de verilmiştir.) Doğal numunelerden alüminyum ve selenyumun ayrılması ve zenginleştirilmesinden önce, zenginleştirme yönteminin uygulamasının model çözeltilerle optimum şartları incelendi. Bu amaçla reçine miktarı, çözelti hacmi, reaktif miktarları gibi analitik değişkenler optimize edildi. Yöntemin optimizasyonunda, geri kazanma verimi kriter olarak alınarak çeşitli değişkenlerin geri kazanma verimine etkileri incelendi.

a) Sulu ortamda hazırlanan Alüminyum-8-hidroksikinolin kompleksinin tayini için yöntemin optimizasyonu sonucunda, pH 8'de 15 mL % 0.1'lik 8-hidroksikinolin ortamının uygun olduğu belirlendi. Bu yöntemde kullanılması gerekli reçine miktarını belirlemek için yapılan deneyler sonucunda 900 mg reçine miktarı ile alüminyum kantitatif olarak geri kazanıldığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan reçine miktarının artması ile geri kazanma verimlerinin düştüğü de gözlenmiştir (tablo 2.3).

Çalışmada su numunelerindeki alüminyumun tayini de amaçlandığından numune hacminin değişimi karşısında geri kazanmanın nasıl değiştiği de incelendi. Amberlit XAD-4 reçinesi için 300 mL numune hacmine kadar geri kazanmalar iyi, bu miktarlardan sonra geri kazanma verimleri düşmektedir(tablo 2.3).

Alüminyum miktarının geri kazanma verimine etkisini tespit etmek amacıyla değişik miktarlardaki alüminyum içeren model çözeltilerle çalışıldı. Sonuçta XAD-4 reçinesi için 250 µg alüminyuma kadar geri kazanma verimlerinin kantitatif olduğu görüldü (tablo 2.4).

Çalışmada elüsyon çözeltisi olarak asetondan başka diğer kimyasal maddelerin de kullanılabilirliği araştırıldı. Tablo 2.5. de görüldüğü gibi metanol, etanol ve n-bütanol ile XAD-4 reçinesi için kantitatif geri kazanmanın mümkün olduğu tespit edildi. Ancak, etanol ve metanol ile eluasyon çok yavaş ve n-bütanol ilede eluasyondan sonra uçurma işleminin yavaşlığı, yöntemin uygulama süresini uzatmaktadır. Bu nedenle aseton eluasyon çözeltisi olarak kullanıldı.

Sulu ortamdaki, alüminyumun ayırma-zenginleştirme yönteminin optimum şartları belirlendikten sonra, bu yöntem izlenerek Karakaya baraj gölü ile Malatya içme sularında toplam çözülmüş alüminyum türü (tablo 4.1-4.2) tayin edildi. Toplam çözülmüş alüminyum miktarının içme sularında, 0.10-0.45 mg/L arasında, Karakaya baraj gölü sularında ise 1.00-3.65 mg/L olduğu gözlemlendi.

b) Kolon yöntemi ile selenitin kantitatif geri kazanımı için örnek, pH 1.6'da 1.6 mL % 5'lik APDC kompleks oluşturuldu.

Bu yöntemde kullanılması gerekli reçine (XAD-8) miktarını belirlemek için yapılan deneyler sonucunda 600-900 mg arasındaki reçine miktarı ile selenit kantitatif olarak geri kazanılabileceği tespit edildi (tablo 2.9). Reçine miktarının artması ile geri kazanma verimlerinde azalma eğilimi gözlemlendi..

Su numunelerindeki selenitin tayininde, numune hacminin değişimi karşısında geri kazanmanın nasıl değiştiği de incelendi. Tablo 2.10. görüleceği gibi amberlit XAD-8 reçinesi için 500 mL numune hacmine kadar geri kazanmalar kantitatifdir. 500 mL numune hacminden sonra geri kazanma verimlerinin düştüğü gözlemlendi.

Selenit miktarları ile geri kazanmanın kantitatif olup olmadığı incelendiğinde XAD-8 için 30 µg seleniyuma kadar geri kazanma verimlerinin kantitatif olduğu tespit edildi (tablo 2.11).

Elüsyon çözültisi olarak metanoldan başka diğer çözücülerinde (aseton, etanol, n-bütanol, n-propanol) kullanılabilirliği araştırıldı. Tablo 2.12 den anlaşılacağı gibi aseton, etanol, n-bütanol, n-propanol ile amberlit XAD-8 reçinesi için kantitatif geri kazanma mümkündür. Fakat aseton ve etanol ile eluasyonun yavaş olması ve n-bütanol ile n-propanolda eluasyondan sonra uçurma işleminin yavaş olması yöntemin uygulama süresini uzatmaktadır. Bu nedenle eluasyon çözültisi olarak metanol seçildi.

Ayırma-zenginleştirme yönteminin optimizasyonundan sonra amberlit XAD-8 reçine dolgulu mini kolon ile Karakaya baraj gölü ile Malatya içme sularında selenit zenginleştirilmesi yapılarak, miktarları tayin edildi (Tablo 4.3-4.4). Selenit miktarı içme sularında 0.04-0.07 µg/L, Karakaya baraj gölü sularında ise 0.03-0.11 µg/L seviyelerinde olduğu tespit edildi.

II) Su örneklerinde eser düzeydeki selenyum ve alüminyum tayini için ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirildikten sonra, yöntemin organik bağlı selenyum ve organik bağlı alüminyuma uygulanabilmesi için bir örnek parçalama basamağı geliştirilmeye çalışıldı. Bu amaçla bir fotodekompozisyon düzeneğinden yararlanılarak organik yapı parçalandı.

Fotodekompozisyon tekniği uygulanmış su numunelerine aynı işlem basamakları uygulanarak organik bağlı alüminyum ve selenyum analizleri yapıldı.

Su numunelerinde organik bağlı alüminyum ve selenyumun tayini amacıyla uygulanan fotodekompozisyon tekniği ile organik yapının parçalanarak alüminyum ve selenyum serbest bırakıldıktan sonra tayini amacıyla geliştirilen kolon yönetmi ile diğer yöntemler karşılaştırıldığında, farklı bir sonuç gözlenmemiştir. Bu nedenle organik bağlı türlerin tayini amacıyla ayrı bir ayırma-zenginleştirme düzeneğine gerek olmadığı anlaşılmıştır. Böylece hem zaman kaybı, hemde maddi kayıp önlenmiş olmaktadır.

Ayrıca fotodekompozisyon tekniğinin hemen hemen hiçbir kimyasal maddeye gerek duyulmadan yapılması, diğer tekniklerde olduğu gibi kullanılan kimyasal maddelerden gelebilecek element kirlilikleri ve dolayısıyla kör örnek problemini yok etmektedir. Çalışmamızda fotodekompozisyon tekniğinin uygulama süresinin uzun zaman alması nedeni ile, 500 mL su örneğine sadece 10 mL % 35 lik hidrojen peroksit ilave edilerek parçalanma hızlandırılmıştır. Bu nedenle çalışmamızda kör örnek problemi dikkate alınmakla beraber, diğer parçalama tekniklerine göre az kimyasala gereksinim duyulduğundan element kirliliği yok denecek kadar az olmaktadır.

Fotodekompozisyon uygulanan su örneklerinde organik bağlı alüminyum miktarı, Karakaya baraj gölü sularında 19.8-51.5 µg/L, içme sularında 0.12-1.60 µg/L olduğu gözlemlendi. Organik bağlı selenyum miktarı ise, Karakaya baraj gölü sularında 0.04-0.08 µg/L arasında olduğu gözlemlendi. İçme sularında organoselenyuma rastlanmadı.

III) Selenat formunun tayininde su örneği önce, 4N HCl ile su banyosunda kaynamasına izin verilmeksizin ısıtılarak, selenit formuna dönüştürüldü. Daha sonra selenit tayinindeki gibi ayırma-zenginleştirme uygulandı ve aradaki farktan selenat formu tayin edildi. Karakaya baraj gölü sularında selenat miktarı 0.02-0.05 µg/L, içme sularında ise 0.02-0.03 µg/L olduğu gözlemlendi.

IV) Partiküler alüminyum tayini için 1000 mL su örneği, 0.45 µm filtreden süzüldü. Daha sonra bu filtreye asit çözünürleştirme uygulandı. Son hacim % 1 lik HNO₃ ile 5 mL ye tamamlanarak, FAAS ile partiküler alüminyum formu tayin edildi. Partiküler alüminyum miktarı Karakaya baraj gölü sularında 12.20-32.10 µg/L, içme sularında ise 0.46-1.87 µg/L (Tablo 4.1-4.2) olduğu gözlemlendi.

Çalışmamızda çeşitli toprak örneklerindeki alüminyum ve selenyumun kimyasal formlarının tayinini gerçekleştirmek için değişik toprak ekstraktları hazırlanmıştır.

Alüminyum için;

a) su ekstraktı(suda çözülebilir iyonik form),

b) 1N CuCl ekstraktı(organik bağlı form),

c) 1N HNO₃ ekstraktı(absorbe form),

d) derişik HNO₃ ekstraktları(toplam alüminyum) hazırlanmıştır. Bu

ekstraktların analizlerinin yapılması sonucunda toprak örneklerinde 30-70 mg/Kg toplam alüminyum olduğu tespit edildi. Bunların 25-100 µg/Kg arasındaki kısmının suda çözülebilir iyonik formda olduğu, 3.00-8.00 µg/Kg arasındaki kısmının organik bağlı olduğu, 4 -1.9 mg/Kg arasındaki kısmının absorbe formda olduğu tespit edildi.

Selenyumun ise; toplam, adsorbe ve suda çözülebilir olan kimyasal formları incelendi. İncelenen toprak numunelerinde 8 - 24 µg/Kg arasında toplam selenyum bulunurken, 4.4-7.7 µg/Kg arasındaki kısmının adsorbe formda olduğu, 4.0-12.0 µg/Kg arasındaki kısmının suda çözülebilir iyonik formda olduğu tespit edildi.

Sonuç olarak, çalışmada kullanılan XAD-4 reçinesi ile dolgulu mini kromatografik kolon ile alüminyumun ayırma-zenginleştirilmesi ve XAD-8 reçinesi

ile dolgulu mini kromatografik kolon ile selenyumun ayırma-zenginleştirilmesi yöntemi, her laboratuvarında uygulanabilecek kadar kolay ve basittir. Çünkü analiz için gerekli şartlar kritik değildir. Kolon dolgu maddesi olarak kullanılan XAD türü reçineler;

1) 500 den fazla örnek için tekrar tekrar kullanılabilir durumdadırlar. Örneğin, bizim yaptığımız çalışmada selenit tayininde literatürde geçen C-18 tipi kolonlar ise tek kullanımlıktır.

2) Kolon dolgu maddesi olarak kullanılan reçinelere göre daha ucuzdurlar. Örneğin, Chelex-100, XAD-4 ve XAD-8 in SIGMA katalog fiyatlarına bakıldığında; (25 gr reçine için),

Chelex-100 15.30 £

Amberlit XAD-4 3.70 £

Amberlit XAD-8 4.40 £

olduğu görülmektedir.

3) Bu reçinelerin çalışma şartları içerisinde inert özelliklerini koruyabilmeleri önemli bir üstünlüktür.

4) Tersinir olarak absorpsiyon-desorpsiyon yapabilirler

5) Ucuz sayılabilecek aseton, metanol vb. gibi çözücülerle elue edilebilirler.

6)Yöntem, sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri ile karşılaştırıldığında ise özellikle reaktif maliyetleri açısından oldukça ucuz ve uygulaması basittir.

7) Asidik ve bazik ortamlara, organik çözücülere karşı kararlı olmalarından dolayı adsorban olarak kullanılan silikajelle karşılaştırılabilir.

Uygulamaya çalıştığımız yöntemlerin, eser miktardaki alüminyum ve selenyumun çeşitli ortamlardan kolaylıkla ayırma ve zenginleştirilmesini sağlayabileceğinden geniş bir uygulama alanı bulacağı düşünülmektedir.

REFERANSLAR

1. E. Courtijn, C. Vandecasteele and R. Dams, *Sci. Total Environ.*, **90**, 191-202(1990).
2. B. Corain, A. Tapparo, A.A. Sheikh-Osman and G.G. Bombi, *Coord. Chem. Rev.*, **112**, 19-32(1992).
3. J. Marx, *Science*, **259**, 457(1993).
4. R.W. Phillips, "Veterinary Pharmacology and Therapeutics", *Chp.43*,651-653,(1977).
5. R.C. Hatch, "Veterinary Pharmacology and Therapeutics", *Chp.60*,965-969,(1977).
6. G.N. Schrauzer, D.A.White and C.J. Schneider, *Bioinorg. Chem.*, **6**, 91(1989).
7. A.B. Kar and R.P.Das, *Acta Biol. Med.*, **5**, 158(1960).
8. L. Magos and M. Webb, *Crit. Rev. Toxic.*, **8**, 1(1980).
9. M.Demir, *Doktora Tezi*, Malatya (1986).
10. M.Sillanpää, *Trace Elements in Soils and Agriculture*, FAO, Rome, 1972.
11. *Bilim ve Teknik*, **14(165)**, 25-26(1981).
12. L. Doğan, "Hidrojeolojide Su Kimyası", *DSİ Genel Müdürlüğü Yayınları*, Ankara(1981).
13. G.H. Morrison, "Trace Analysis Physical Methods", John Wiley and Sons, New York(1967).
14. A. Mizuike, "Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis", Springer-Verlag, New York(1983).
15. X.G. Yang, "Untersuchungen zur Adsorptiven Anreicherung von Spurenverbindungen", *Dissertation*, Ruhr Üninersitat, Stuttgart(1989).
16. D.J.Pletrzyk and C.H. Chu, *Anal. Chem.*, **49**,757-764(1977).
17. J.R. Parrish, *Anal. Chem.*, **49**, 1189-1192(1977).
18. D.W. Lee,C.H. Eum,I.H.Lee and S.J. Jean, *Anal. Sci.*,**4**, 504-510(1988).
19. O. Obollino, E. Mentasti, U. Porta and C. Sarzanini, *Anal. Chem.*,**62**, 21-26(1990).
20. X.G. Yang and E. Jackwerth, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **327**, 179-185(1987).
21. Y. Sakai, N. Mor, *Talanta*, **33**, 161-163(1986).
22. A. Surgii, O. Naotake and H. Imamura, *Talanta*,**26**, 941-944(1979).
23. M.Soylak, L.Elçi and M. Doğan, *Anal. Lett.*,**26**, 9(1993).
24. L.Elçi, *Anal. Lett.*, **26**, 5(1993).
25. A. Rivaldini and T. Haule, *Atomic Spectrom.*,**10**, 89-91(1989).
26. G.A. Cutter, *Anal. Chem.*, **57**, 2951-2955(1985).
27. C.C. Wan, S. Chiong and A. Corsini, *Anal. Chem.*,**57**, 719-723(1985).
28. L.Elçi, M. Soy lak and M. Doğan, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*,**342**, 175-

- 178(1992).
29. D.J. Mackey, *Marine Chem.*, **11**, 169-181(1982).
 30. T.M. Florance and G.E. Batley, "Chemical speciation in natural waters.", *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 219, (1980).
 31. M. Whitfield and D.R. Turner, *Sci. Total Environ.*, **58**, 935, (1986).
 32. A. Mizuike, *Pure Appl. Chem.*, **59(4)**, 555-564, (1987)
 33. G.M.P. Morrison, *Speciation of metals in water, sediment and soil systems. Lecture notes in earth sciences.*, Springer-Verlag, 55-67, (1986).
 34. *Ana Britanica*, Ana yayıncılık A.Ş., Cilt no:1, (1993).
 35. J.R. Duffield, D.R. Williams, *Aluminium in Food and the Environment*, RSC Pub. Chp.1, 3, (1991).
 36. R. C. Massey, D. Taylor, *Aluminium in Food and the Environment*, RSC Publ. (1991).
 37. S.J. Fairmeather-Tait, R. M. Faulks, S.J.A. Fatemi, G.R. Moore, *Human Nutrition: Food Sciences and Nutrition*, **41F**, 183-192, (1978).
 38. M.L. Jackson, *Sci. Total Environ.*, **28**, 269-276, (1983).
 39. H.T. Delves, B. Suchak, C.S. Fellows, *The Determination of Aluminium in Food and Biological Materials*, RSC Pub. 52,(1991).
 40. DNS Kerr and MK Ward in " *Aluminium and Other Trace Elements in Renal Disease*" ed. A. Taylor publ. Bailliere Tindall London, 1,(1986).
 41. M. Freundlich, G. Zillereulo, C.Abitbol and J. Strauss, *Lancet*, **II**, 527,(1985).
 42. E.R.Baher, E.A. Brown, J.R. Curtis et al. *Br. Med.J.*, **292**, 306,(1986).
 43. D. Maharaj, G.S. Fell, D.F. Boyce, *Br.Med.J.*, **205**, 693, (1987).
 44. A.C. Alfrey, G.R. LeGendre and W.D. Kaehny, *N. Eng. J.Med.*, **294**,184,(1976).
 45. P.E. Gardiner, R. Schierl and K. Kreutzer, *Soil Sci. Soc. Am.*, **50**, 151-154(1988)
 46. S.J.Karlik and G.L.Eichhorn, *Abstracts of Papers in Conference on Aluminium Determinations in Biological Materials*, Charlottesville,VA, pp.3 (1983).
 47. P.S. Smith and J. McClure, *J. Clin. Pathol.*, **30**, 1283-1293(1982).
 48. A.H. Verbrueken, F.L. Van deVyer, R.E. Van Grieken, G.J. Paulus, W.J. Kissler, P. D' Haese and M.E.De Broe, *Clin. Chem.*, **32**, 763-768(1984).
 49. E.B.Gonzales, J.P.Parajon, J.G.Alanzo and A.Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*,**4**, 175-179(1989).
 50. M. Stoopler(Editor) *Hazardous Metals in the Environment*, 1992, Elsevier Science Publishers. B.V. Vol: 15, p.463.
 51. B. Kratochvil, N. Motkosky, M.J.M. Duke, D. Ng. *Can. J. Chem.*, **65**, 1987, 1047.
 52. P.C.Ioannou and E.A. Piperaki, *Clin. Chem.*, **32**, 1481-1483(1986).
 53. P. Schramel, A. Wolf and B.J. Klose, *J. Clin. Chem. Clin.Biochem*,**18**, 591-593(1980).

54. Y. Mauras and P.Allain, *Anal. Chem.*, **57**, 1706-1709(1985).
55. A.Sanz-Medel, R.R.Roza, R.G. Alonso, A.N. Vallina and J.Cannata,*J.Anal. At.Spectrom*, **2**, 177-184(1987).
56. G.A. Taylor, *Spectrochim. Acta Part B*, **40**, 553-568(1985).
57. H. Matusiewicz and R.M. Barnes, *Spectrochim. Acta Part B*, **39**, 891-899(1984).
58. R.D.Satzger, *Anal. Chem.*, **60**, 2500-2504(1988).
59. D.C.Baxter, W. Frech and E. Lundberg, *Analyst (London)*, **110**, 475-482(1989).
60. C.I.Measures and J.M.Edmond, *Anal. Chem.*, **61**, 544-547(1989).
61. A.S.R. Juo and E.J. Kamprath, *Soil Sci. Soc.Am. J.* **43**, 35(1979).
62. Jr.C.T. Driscoll, *Nature*, **284**, 161(1980).
63. *Ana Britanica*, Ana yayıncılık A.Ş. Cilt 19, (1993).
64. M. Merlini, G. Pozzi, *Environ. Pollut.*, **24**, 151, (1977).
65. T.L. Shaw, W.M. Brown, *Water Res.*, **8**, 377, (1974).
66. T. M. Florence, G.E. Batley, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **9**, 219, (1980).
67. A.J.Nhimi and Q.N.Laham, *Can.J.Zoology*, **54**, 501(1976).
68. I.S.Palmer and O.E.Olson, *J. Nutr.*, **104**, 306(1974).
69. H.A.Schroeder and M. Mitchener, *Anal. Chem.*,**101**, 1531(1971).
70. G.Gissel-Nielsen, *Anal. Chem.*,**288**, 50(1977).
71. H.A.Schroeder and M. Mitchener, *Anal. Chem.*,**101**, 1531(1971).
72. G.Gissel-Nielsen, *Anal. Chem.*,**288**, 50(1977).
73. D.W.Ridley, L.J.Dizikes and J.M.Wood, *Science*, **197**, 329(1977).
74. H. R. Geering, E.E. Carry, L.H.P. Jones, W.H. Allaway, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **32**, 35, (1968).
75. L. G. Sillén, *Svensk Kem. Tidskr.*, **75**, 161, (1963).
76. Y.K.Chau and J.P.Riley, *Anal. Chim.Acta*, **33**, 36(1965).
- 77.a. L.L.Shreir, *Corrosion*, Vol. 1, *Metal/Environment Reactions*, Butterworth & Co.Ltd. UK.
b. H. B. Ross, *NATO ASI: metal Speciation in the Environment*,523-543, (1989).
78. C. I. Measures, J.D. Burton. *Nature*, **273**, 293, (1978).
79. H. Robberecht, R. van Grieken, *Talanta*, **29**, 823, (1982).
80. Y. Shimoishi, K. Tōei. *Anal. Chim. Acta.*, **100**,65, (1978).
81. H. Uchida, Y. Shimoishi, K. Tōei, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 541, (1980).
82. T. Kamada, T. Shiraishi, y. Yamamoto, *Talanta*, **25**, 15,(1978).
83. R. L. Osburn, A. D. Shendrikar and P.W. West, *Anal. Chem.*, **43**, 594, (1971).
84. T.Pal and J.Das,*J.Indian Chem.Soc.*, **56**,791(1979).
85. P.R.Bontchev,*Talanta*, **17**, 499(1970).
86. F.Feigl and P.W.West,*Anal. Chem.*,**19**, 351(1947).
87. P.W.West and T.V.Ramakrishna, *Anal. Chem.*,**40**, 966(1968).

88. T.Kawashima and K.Yokoyama, *Anal. Instr.*, **11**, 784(1973).
89. E.P.Diamandis and T.P.Hadjioannou, *Anal. Chim. Acta*, **123**,143(1981).
90. J.Hoste, J. Gills, *Anal. Chim. Acta*,**12**,158, (1955).
91. C.A.Parker and L.G.Harvey, *Analyst*,**87**, 558(1962).
92. D.N.Fogg and N.T. Wilkinson, *Analyst*, **81**, 525(1956).
93. J.G.Sherrat and E.C.Conchie, *J.Assoc.Public Anal.*,**7**, 109(1969).
94. M. Verlinden, H. Deelstra, E. Adriaenssons, *Talanta*, **28**,637, (1981).
95. F. J. Fernandez, H.L. Kahn. *At. Abs. Newsl.*, **10**, 1,(1971).
96. H. T. Delves, *Analyst*, **95**, 431, (1970).
97. P. Guegueniat, R. Gardon, G. Heman, J. C. Phillipot. *Measurmenti Dedection and Control of Environmental Pollutions*. p 369, IAEA-206/28, Viena, 1976.
98. W.Lund and R.Bye , *Anal. Chim. Acta*, **115**,279(1979).
99. M. Verlinden, H. Deelstra, E. Adriaenssons, *Talanta*, **28**,637, (1981).
100. G.Pyen and M.Fishman, *At.Abs.Newsl.*, **17**, 47(1978).
101. P.D.Goulden and P.Brooksbank, *Anal. Chem.*, **46**, 1431(1974).
102. G.A.Cutter, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 59(1978).
103. K.C.Thompson, *Analyst*,**100**, 307(1975).
104. Environmental Protection Agency, *Primary Drinking Water Proposal Interim Standards*, *Federal Register*, **40**, 11994(1975).
105. R. Masse, H.A.Dan der Sloot and H.A.Das, *J. Radioanal. Chem.*, **38**, 157(1977).
106. R.Van Grieken, K.Bresseleers, J.Smits, B.Vanderborcht and M. Vanderstappen, *Advan. X-Ray Anal.*, **19**, 435(1976).
107. S.Nakashima and K. Toei, *Talanta*, **15**, 1475(1968).
108. G. Schwedt, *Z. anal. Chem.*, 1977,**50**,288.
109. G.Schwedt and A.Schwarz, *J. Chromat.*, **160**,309(1978).
110. A.M.Shafiqul Alam, O.Vittori and M.Porthault, *Anal. Chim. Acta*, **87**, 437(1976).
111. A.G.Howard, M.R.Gray, A.J.Waters and A.R.Oromiehie, *Anal. Chim. Acta*, **118**, 87(1980).
112. G.Henze, P.Monks, G.Tölg, F.Umland and E.Wessling, *Anal.Chem.*, **295**, 1(1965).
113. M.Pinta, "Atomic Absorption Spectrometry", John Wiley, New York(1975).
114. L.Ebdon, "An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy",Heyden, London(1982).
115. Ş.Kunç, " Spektroskopi Kış Okulu, Atomik Spektroskopi Ders Notları",Malatya(1986).
116. L'vov B.V. *Z. Anal. Chem.* **39(11)**,60, 1953. .

117. H Massman, *Spect. Chim. Acta.*, **23B**, 215(1986).
118. L'vov B.V. *J. Anal. Atom. Spect.*, **2**, 95(1987)
119. D. J. Halls, *Spectrochimica Acta*, **32b**, 221(1977).
120. A.Yıldız ve Ö.Genç, *Enstrümental Analiz*, Hacettepe Üniversitesi yayınları A-64, 1993.
121. Barnett B.W., *anal. Chem.*, **44(4)**,695-8(1972).
122. Ş. Kuñç, *AAS'nin Temel İlkeleri ve Endüstriyel uygulamaları*, Seminer notları, 1992, Malatya.
123. Zortka J.V., *Anal. Chem.*, **50(3)**, 538-41(1978).
124. Ş.Güçer *AAS'de tekli ve çoklu oyuk katot lambalarında gözlenen, bazı interferenslerin incelenmesi ve giderilmesi çareleri*, Doktora Tezi, Ege Üniv. 1974, İzmir.
125. Simmons, W.J.,*Anal. Chem.* **50(7)**, 870-873, 1978.
126. Comrick, G.R, et all. *Spectrochimica Acta.*, **38B(3)**,447-54,1986.
127. J.R. Benson, *Anal. Chem. Appl. Spect. New orleans*,**28**,Feb-1, March, (1985)
128. Small, Stevens ve Baumann tarafından H.Small, T.S. Stevens and W.C.Baumann, *Anal.Chem.* 47, (1975)
129. F.C. Smith, R.C. Chang "The Practice of Ion Chromatography", 206-208,(1987).
130. J.S.Fritz, *J. Chromatography*, **396**, 444,(1987).
131. P. Shubik, D. B. Clyson, B. Terracini, *Int. Union Against Cancer Geneva*, Technical Report, Ser, 4(1970).
132. E. M. Bem, *Env. Health Perspect.*, **37(1)**, 183(1981).
133. M.Soylak, "Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelemesi ve Tungsten Tayini için Yeni Bir Yaklaşım", Doktora Tezi, Kayseri(1993).
134. P.G.C.Campbell,M.Bisson, R.Bougie, A.Tessier and J.P.Villeneuve, *Anal. Chem.*,**55**, 2246-2252(1983).
135. R.E. Sturgeon, S.N.Willie and S.S.Berman, *Anal. Chem.*,**57**, 6-9(1985).
136. Y.Laflamme, *At. Absorp. Newsl.*, **7**, 101(1968).
137. K.G. Tiller, J.L. Honeysett, M.P.G.. De Vries, *Soil Sci.*, **10**, 165(1972).
138. R. Fuji, S.J. Deverel, D.B. Hatfield, *Soil Sci, Am.*, **52**, 1274(1988).
139. T. M. Vickrey, M.S. Buren, *Anal. Let.*,**13**, 1446-85(1986).
140. Ş. Kuñç, A.T. İnce, Doğa, **12**, 290-304, (1988).
141. B. Welz, *Atomic Absorption Spectrometry*, 2.Ed., Verlag Chemie, Weinheim (1985).
142. X. G. Yang, *Untersuchungen zur Adsorptiven Anreicherung von Spurenverbindungen*, Dissertation, Ruhr Universität, Stuttgart(1989).

Arş. Grv. F. Zehra Küçükbay'ın Özgeçmişi

F.Z. Küçükbay 1967 yılında Malatya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya'da tamamladı. 1988 Yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bilim Lisansını tamamladı. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Lisans üstü öğrenime başladı. 1990 Yılında Analitik Kimya Anabilim Dalında Prof.Dr. Şeref Güçer danışmanlığında yüksek lisansını tamamlayarak **Bilim Uzmanı** oldu. 1990 Yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora öğrenime başladı.

1990 Yılından beri İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olan Z. Küçükbay evli ve iki çocuk annesidir.