

**DENİZ SUYUNDAKİ KADMIYUM, KOBALT,
BAKIR, MANGAN VE NİKELİN MAGNEZYUM
HİDROKSİTLE BİRLİKTE ÇÖKTÜRÜLDÜKTEN
SONRA
GFAAS İLE TAYİNLERİ**

**Sibel SARAÇOĞLU, Şerife TOKALIOĞLU
ve Latif ELÇİ**

Erciyes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 38039 Kayseri

ÖZET

Magnezyum hidroksit birlikte çöktürme yöntemi ile deniz suyundan, eser düzeydeki Cd(II), Cu(II), Co(II), Mn(II) ve Ni(II) iyonları deriştirildi. Derişik çözeltideki analitler grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Yöntemin bağıl standard sapması % 4.8-6.4, bağıl hatası ise % 5-7 aralığında değişmektedir.

ABSTRACT

Cd(II), Cu(II), Co(II), Mn(II) and Ni(II) ions from sea water were concentrated by magnesium hydroxide coprecipitation method. The analytes in the concentrated solution were determined using graphite furnace atomic absorption spectrometry. The relative standard deviation and relative error for method varies in ranges of 4.8-6.4 % and 5-7 % , respectively.

**DETERMINATION OF CADMIUM, COBALT,
COPPER, MANGANESE AND
NICKEL IN SEA WATER BY GFAAS AFTER
COPRECIPITATION
WITH MAGNESIUM HYDROXIDE.**

GİRİŐ

Çoğu enstrümental analiz yöntemi ile deniz suyunda eser düzeyde bulunan metal iyonlarının, doğrudan tayinlerinde gerek iyon deriŐimlerinin düşük olması gerekse matriks girişimleri nedeniyle sınırlamalar vardır. Bundan dolayı tayin öncesi bir zenginleŐtirme basamağının uygulanması gerekir. En çok uygulanan zenginleŐtirme yöntemleri olarak solvent ekstraksiyon, iyon deđiŐtirme, kolon kromatoğrafisi ve birlikte çöktürme belirtilebilir. En eski zenginleŐtirme yöntemlerinden birisi olan birlikte çöktürme inorganik eser analizde günümüzde de çok faydalı bir tekniktir. Özellikle su analizlerinde metal hidroksitlerle birlikte çöktürme yöntemi yaygın kullanılır [1,2]. Al, Fe, Ga, La, In and Mg gibi metal hidroksitler en genel çöktürücülerdir [1-7]. Metal hidroksitlerle birlikte çöktürme yönteminde taşıyıcı elementin örnek matriksinde yeterli miktarda bulunması, kontaminasyon riskini azaltır. Çünkü yalnızca pH ayarlamada kullanılan reaktiften, örneğin sodyum hidroksitten bu risk gelebilir. Magnezyum hidroksitle birlikte çöktürme yöntemi, deniz suyundaki bazı eser elementlerin zenginleştirilmesinde böyle bir üstünlüğe sahiptir.

Bu çalışmada, deniz suyunda eser düzeyde bulunan Cd, Cu, Co, Mn, ve Ni tayinleri, magnezyum hidroksit birlikte çöktürme yöntemi ile deriŐtirildikten sonra grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile gerçekleştirilmiŐtir.

DENEL BÖLÜM

Aletler

Bu çalışmada Perkin Elmer Model 3110 ve Hitachi model Z-8000 alevli atomik absorpsiyon spektrometreleri yöntemin optimizasyonunda kullanıldı. Örnek, aletin sisleştircisine mikro enjeksiyon tekniği ile 100 ml olarak mikro pipet yardımıyla enjekte edildi [8]. Deniz suyu analizleri için, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (Hitachi Model Z-8000, Zeeman Zemin Düzelticili) kullanıldı. Örnek grafit fırına 10 ml olarak enjekte edildi. Grafit fırınla tayinlerdeki çalışma değişkenleri, aletlerin mikroprosesöründe ve el kitaplarında verilen optimum değerlerdir.

pH ölçümleri, Delta 320 Mettler marka pH-metre ile gerçekleştirildi.

Reaktif ve Çözeltiler

Analitlerin stok çözeltileri (1000 mg/l), test çözeltilerinin ve standartların hazırlanmasında günlük seyreltilerek kullanıldı. Deneyselerde kullanılan su, çift distile edilmiştir. 6 M NaOH çözeltisinin hazırlanmasında Merck marka extrapure katı NaOH, 2 mg/ml Mg^{2+} çözeltisinin hazırlanmasında da Merck marka extrapure magnezyum nitrat heksahidrat kullanıldı. Çalışmada kullanılan % 65'lik nitrik asit analitik saflıktadır.

Deneysel İşlemler

Test Çalışmaları

10- 15 ml'lik test çözeltileri amaca göre değişen miktarlarda magnezyum iyonu ile 0.5-1 mg arasında seçilen sabit miktarlarda analit içerecek şekilde, farklı pH'larda hazırlandı. Bu çözeltiler 10 dakika boyunca ara-sıra çalkalanarak bekletildikten sonra, 3500 rpm'de 30 dakika süre ile santrifüj edildi. Süpernetant atıldıktan sonra, tüpün çeperine yapışan çökelek, 1 M HNO_3 ile çözülerek hacim 1 ml'ye tamamlandı. Elde edilen bu çözeltideki analitler alevli AAS ile tayin edildi.

Deniz Suyu Analizi

Deniz suyu örneği, Mersin körfezinden temiz bir polietilen kaba alındı ve 1-2 gün içinde 0.45 mm selüloz nitrat membrandan süzülerek, hemen yöntem uygulandı. Bu kısa süre içerisinde analit kayıplarının olmadığı düşünöldü. Analiz için bu örnekten alınan 10 ml örneğe uygun miktarda 6 M NaOH çözeltisi ilave edilerek pH değeri 12.7'ye ayarlandı. İlave edilen NaOH çözeltisinin miktarı bir referans çalışma ile belirlendi. 10 dakika boyunca ara-sıra çalkalanan çözelti, 3500 rpm'de 30 dakika santrifüj edilerek süpernetant atıldı. Tüp çeperindeki çökelek 1 M HNO₃'in 1 ml'si ile çözölerek, çözeltideki analitler GFAAS ile matriks benzetmeli standartlarla hazırlanan kalibrasyon doğrusu kullanılarak tayin edildi.

SONUÇLAR VE TARTIŐMA

Alevli AAS ile Analitlerin Doğrudan Tayinine Magnezyum Derişiminin Etkisi.

Birlikte çöktürme sonrası analiz edilecek çözeltinin matriksini oluşturacak olan magnezyumun, elementlerin alevli AAS ile tayinleri üzerine etkisi öncelikle incelendi. Tablo 1'den anlaşılacağı gibi kadmiyum, bakır ve mangan 40 mg/ml Mg²⁺ ve diğer elementler ise 50 mg/ml Mg²⁺ deriŐiminden sonra ortamın magnezyum deriŐiminden etkilenmeye başlamaktadırlar. Çünkü bu sınır değerlere kadar, okunan absorbans değerleri hemen hemen magnezyum içermeyen çözeltinin absorbans değerleriyle aynıdır. O halde, birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilecek son çözeltideki magnezyum deriŐimini bu sınır değerleri aşmamalıdır.

Tablo 1. Flame AAS ile İncelenen Elementlerin Tayininde Magnezyum Derişiminin Etkisi.

Magnezyum Derişimi(mg/ml)	Absorbanslar						
	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
0	0.028	0.018	0.007	0.024	0.030	0.014	0.007
10	0.028	0.017	0.008	0.024	0.028	0.014	0.008
25	0.027	0.018	0.007	0.023	0.029	0.013	0.008
40	0.028	0.018	0.007	0.023	0.031	0.014	0.009
50	0.022	0.017	0.008	0.016	0.026	0.015	0.013
70	0.019	0.010	0.008	0.012	0.023	0.011	0.014

Geri Kazanma Üzerine Magnezyum Miktarının ve pH'nın Etkisi

Birlikte çöktürme yönteminin uygulanması için magnezyum derişimi deneysel olarak bulundu. Sabit analit miktarı ve pH (12.7) 'da artan magnezyum miktarı ile hazırlanan test çözeltilerine uygulanan yöntem ile bakır için 0.25 mg, mangan ve kobalt için 0.50 mg, nikel ve kurşun için 0.75 mg ve krom için 1.00 mg magnezyumun gerekli olduğu bulunmuştur. Bu en düşük değerlerden sonra incelenen en üst değer olan 10 mg kadar kadmiyum hariç diğer elementler kantitatif olarak (% 95) geri kazanılmaktadır. Kadmiyum ise 0.25-10 mg magnezyum aralığında hemen hemen sabit % 85-90 geri kazanıma sahiptir. Ortama magnezyum ekmeden yapılan çöktürme ile ulaşılan geri kazanma değerleri % 30-70 arasında elemente bağlı olarak değişmektedir.

Yapılan ön denemelerle 1 mg magnezyum içeren çözeltilerle gerçekleştirilen birlikte çöktürme yöntemiyle pH=11.7'den itibaren Cu (% 69), Co (%35), Mn (%40) ve Ni (%20) geri kazanılmaya başlandığı bulunmuştur. Ancak, incelenen bütün elementler pH=12.7 'de kantitatif geri kazanılmaktadır. Kadmiyum, bu pH'da % 86 geri kazanılmıştır.

Ortam Bileşenlerinin Etkisi

Magnezyum hidroksit birlikte çöktürme yöntemi ile analitlerin zenginleştirilmesinde olası girişimleri belirlemek için, deniz suyunda bulunan ana bileşenlerin etkisi incelenmiştir. Tablo 2’de verilen bileşenler ve derişim aralıkları birçok çalışmada referans olarak verilmektedir [9,10]. Ayrıca bu çalışmada analiz edilen deniz suyu örneğinin Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi ana bileşenlerin derişimleri tayin edilerek sırasıyla 3600, 70, 740 ve 2060 mg/ml olarak bulunmuştur. Deniz suyu örneği de Tablo 2’de verilen ana bileşenlerin derişim aralıkları içerisinde veya düzeyinde ana bileşen içermektedir. Cr ve Pb ortam bileşenlerinden (NaCl hariç) etkilenirken diğer analitler etkilenmemektedir. Cd için, önceki bölümde verilen değerlere uygun değerler bulunmuştur. Yani ortam bileşenlerinin etkisi görülmemiştir.

Tablo 2. Birlikte Çöktürme ile Analitlerin Geri Kazanımlarına Ortam Bileşenlerinin Etkisi

Bileşen	mg/ml	% Geri Kazanma						
		Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
NaCl	10	92	100	95	96	98	98	99
	50	89	98	93	98	96	100	99
KCl	10	89	95	95	98	99	97	80
	20	90	98	93	97	99	96	81
CaCl ₂	10	94	97	90	98	100	100	66
	20	90	98	90	100	98	96	33

Deniz Suyu Analizi

Yukarıda verilen bulgular ışığında yöntem deniz suyu örneklerine uygulandı. Gerçek örnekte de magnezyum hidroksit birlikte çöktürme yönteminin geçerliliğini anlamak için analizler standard eklemeye gerçekleştirildi. Analizler, önceki bölümde verilen deniz suyu bileşimine göre 10 ml'lik örnek ve deriştirmeden sonra elde edilecek 1 ml'lik analiz çözeltisi hacimlerine bağlı olarak belirlenen magnezyum miktarı dikkate alınarak hazırlanan matriks benzetmetli standardlar kullanılarak GFAAS ile gerçekleştirildi. Tablo 3'den görüldüğü gibi Cu, Co, Mn ve Ni kantitatif geri kazanma ile tayin edilmiştir. Cd için beklenildiği gibi geri kazanma değerleri daha düşük bulunmuştur.

Tablo 3. Deniz Suyu Örneğinden Standard Eklemeyele Analitlerin Geri Kazanma Değerleri

Analit	Analit Derişimleri, mg/L		% Geri Kazanma
	Eklenen	Bulunan	
Cd	0	0.33	--
	0.40	0.63	86
	0.60	0.78	84
Co	0	0.67	--
	1.00	1.62	97
	2.00	2.64	99
Cu	0	2.07	--
	1.00	2.92	95
	2.00	3.95	97
Mn	0	3.11	--
	1.00	4.03	98
	2.00	5.21	102
Ni	0	5.17	--
	1.00	5.92	96
	2.00	7.38	103

Sonuçların doğruluğu Co-DDTC birlikte çöktürme yöntemiyle bulunan ve referans 11'de verilen değerler ile karşılaştırılarak da test edildi (TABLO 4). Tablo 4'de heriki yöntemle bulunan değerler Ni ve Cd için % 99 ve Cu için % 95 güvenle önemli farklılık göstermemektedir. Ayrıca diğer yöntem ile bulunan sonuçların doğru olduğu varsayımı ile Cd, Cu ve Ni için bağıl analitik hata değerleri sırasıyla % 12.1, 6.3 ve 7.2 olarak

hesaplanmıştır. Elementlerin tayinindeki bağıl standard sapmalar Cu için % 5.7, Co için % 6.4, Mn için % 4.9, Cd için % 13.0 ve Ni için % 4.8 olarak bulunmuştur.

Tablo 4. Deniz Suyu Analiz Sonuçları (Örnek Hacmi :10 ml, Son Hacim:1ml)

Analit	Derişim, mg/L ($\bar{x} \pm t S / N^{1/2}$)*			
	Magnezyum Hidroksit Metodu*		Kobalt-APDC Metodu**	
Cd	0.33	0.04	0.37	0.01
Co	0.67	0.04	--	--
Cu	2.07	0.11	1.94	0.09
Mn	3.11	0.14	--	--
Ni	5.17	0.23	4.80	0.21

*P: 0.95, **N=7, ***N=9, Reference 11.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyen Erciyes Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1]. J. Minczewski, J. Chwastowska and R.Dybczynski, "Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis", Ellis Harwood Ltd., Chichester, 1982
- [2]. A. Mizuike, "Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis", Springer-Verlag, Berlin, 1983

- [3]. T.Akagi, K.Fuwaand H.Haraguchi; Anal.Chim. Acta 177, 139 (1985)
- [4]. K.Osamu, K.Yamada, N.Kohri and H.Okochi, Anal.Sci., 7, Supplement (1981)
- [5]. A.S.Buchanan, P.Hannaker, Anal. Chem. 56, 1379 (1984)
- [6]. I.D.Brindle,M.E.Bridle and X.C.L and H.Chen,J.Anal.Atom. Spectrom.6,129 (1991)
- [7].M.Hiraide, Z.S. Chen and H.Kawaguchi, Anal. Sci., 7, 65 (1991)
- [8].H.Berndt and E.Jackwerth, Spectrochim. Acta, 30B, 169 (1975)
- [9].V.L.Snoeying and D.Jenkins, "Water Chemistry" Wiley and Sons, New York, 1980
- [10]. J.Zucheng and P.Schramel, Fresenius J. Anal. Chem. 343, 600 (1992)
- [11]. L.Elçi, S.Öztaş ve U.Şahin, Talanta, Baskıda (1997)