T. C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMERİK ŞELATLAŞTIRICILARIN SORPSİYON YÖNTEMİYLE ESER AĞIR METALLERİN TAYİNİNDE KULLANIMI

YASEMİN YAŞAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLAR EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

(KİMYA ÖĞRETMENLİĞİ PROGRAMI)

DANIŞMAN

PROF. DR. BEDRETTİN MERCİMEK

Konya, 2008

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİMERİK ŞELATLAŞTIRICILARIN SORPSİYON YÖNTEMİYLE ESER AĞIR METALLERİN TAYİNİNDE KULLANIMI

Yasemin YAŞAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Ortaöğretim Fen Ve Matematik Alanlar Eğitimi Anabilim Dalı

(Kimya Öğretmenliği Programı)

Danışman: Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

2008, Sayfa 80

Jüri : Prof. Dr. Erdal ÖZKAN

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Yrd. Doç. Dr. Ecir YILMAZ

Bu çalışmada; kolonda karboksimetil diaminoetan sporopollenin (CDAE-S) ve karboksimetil triaminodietan sporopollenin (CTAE-S) kullanılarak önderiştirme yapıldıktan sonra elue edilen metal iyonları ContrAA ve UV-vis spektrofotometre tekniği ile tayin edilmiştir. Literatürlere uygun olarak sentezlenen CDAE-Sporopollenin ve CTAE- Sporopollenin maddeleri kolonda dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. 0.5 µg/mL 100 mL Cu ve Co iyonları içeren çözelti optimum pH'da, akış hızı 5 mL/dk olacak şekilde kolondan geçirildi ve metal iyonları 1 M HNO_3 ile elue edildi. Elue edilen metal iyonları ContrAA ve UV-vis spektrofotometre ile tayin edildi. CDAE-S kullanılarak Cu % 96.6, Co % 98.7 geri kazanılmıştır. CTAE-S kullanılarak Co % 99 geri kazanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sporopollenin, önderiştirme, Ağır metaller, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

ABSTRACT

Master Thesis

USING POLYMERIC CHELATES IN THE SORPTION PROCESS FOR THE DETERMINATION OF TRACE HEAVY METALS

Yasemin YAŞAR

Selçuk University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Subdepartment of Chemistry Education

Supervisor: Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

2008, Page 80

Jury : Prof. Dr. Erdal ÖZKAN

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Ass. Prof. Dr. Ecir YILMAZ

In this study heavy metal ions were determined after preconcentration using column filled with carboxy methyl diaminoethane-sporopollenin (CDAE-S) and carboxy methyl triaminodiethane-sporopollenin (CTAE-S). CDAE-S and CTAE-S were synthesized according to the literature and used in the column as a supporting material. A 100 mL solution containing 0.5 µg/mL Cu and Co ions was passed through the column at optimum pH value using 5 mL/min flow rate. The metal ions were elueted from the column using 1M HNO_3. The obtained solution was analyzed for its Cu and Co content using ContrAA and UV-vis spectrophotometry. The % recovery for Cu and Co were % 96.5 and % 99 respectively when CDAE-S used as a supporting material. The recovery for Co % 99.3 when CTAE-S was used as a supporting material.

Keywords: Sporopollenin, preconcentration, Heavy metals, Atomic Absorption Spectrophotometer

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tez'i olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın belirlenmesi ve sonlandırılması arasında geçen tüm süre boyunca sebep-sonuç ilişkilerini en iyi şekilde kuran, bu alanda bilgisi ve tecrübesine her zaman güvendiğim, ve hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen danışmanım, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK'e şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, ihtiyaç duyduğum her konuda yanımda olan Arş. Gör. Ayşen Demir MÜLAZIMOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Analizlerim sırasında bana yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU'na, Yrd. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN'a ve arkadaşım İzzet KOÇAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ecir YILMAZ'a ve Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU'na teşekkür ederim.

Yüksek Lisansım sırasında bana sağlamış olduğu burstan dolayı, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) ve 07201028 numaralı proje ile destek olan Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Varlıklarından her zaman güç aldığım, beni her zaman destekleyen, değerli aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL ve ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **viii**
1. GİRİŞ **1**
1.1. Ağır Metal Kirliliği 2
1.2. Ağır Metallerin Canlı Metobolizmasında Etkileri 3
1.3. Bakır ve Kobalt 4
1.3.1. Bakır'ın Kullanım Alanları ve Canlılar Üzerine Etkileri 4
1.3.2. Kobalt'ın Kullanım Alanları ve Canlılar Üzerine Etkileri 6
1.4. Zenginleştirme Metotları 7
1.4.1. Çözcü Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme 8
1.4.1.1. İnorganik Türlerin Çözücü Ekstraksiyonu 11
1.4.1.2. Ekstraksiyonda Kullanılan Şelatlaştırıcılar 11
1.4.1.3. Sert-Yumuşak Asit ve Bazlar 11
1.4.1.4. Çözücü Seçimi 13
1.4.2. Elektrokimyasal Olarak Zenginleştirme 14
1.4.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Zenginleştirme 15
1.4.4. Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme 17
1.4.5. Sorpsiyon Yöntemi ile Zenginleştirme 17
1.4.5.1. Aktif Karbon 19
1.4.5.2. Şelatlaştırıcı Reçineler 20
1.4.5.3. İyon Değiştirici Reçineler 23
1.4.5.3.1. İyon Değiştircilerin Sınıflandırılması 25
1.5. Sporopollenin 27
1.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi 29
1.6.1. Absorpsiyon İlkeleri 30
1.6.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometre Cihazı 31
1.6.2.1. Işık Kaynakları 32
1.6.2.2. Absorpsiyon Ortamı ve Atomlaştırma 33

1.6.2.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar 33
1.6.2.2.2. Alevsiz (Elektrotermal) Atomlaştırıcılar 35
1.6.2.3. Monokromatörler 35
1.6.2.4. Dedektörler 36
1.6.2.5. Girişimler 36
1.6.2.6. Atomik Absorpsiyonla Derişim Tayini 37
1.6.2.6.1. Dalga Boyunun Seçilmesi 37
1.6.2.6.2. Ortam Şartları 38
1.6.2.6.3. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi 38
1.6.2.6.4. Standart İlave Etme Yöntemi 38
1.6.2.7. AAS'nin Performansı ile İlgili Terimler 39
1.6.2.7.1. Gözlenebilme Sınırı 39
1.6.2.7.2. Doğruluk 40
1.6.2.7.3. Kesinlik 40
1.6.2.7.4. Duyarlılık 40
1.7. Literatür Özetleri 41
2. MATERYAL ve METOT 50
2.1. Kullanılan Cihazlar 50
2.2. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler 50
2.2.1. Kimyasal Maddeler 50
2.2.2. Çözeltiler 50
2.2.2.1. Stok ve Tampon Çözeltilerin Hazırlanması 50
2.2.2.2. Metal Çözeltilerin Hazırlanması 52
2.3. Karboksimetil Diaminoetan Sporopollenin'in Sentezi 52
2.4. Karboksimetil Triaminodietan-Sporopollenin'in Sentezlenmesi 54
2.5. Eser Miktardaki Metal İyonlarının Tayinleri İçin Önderiştirme İşlemi 56
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA 58
3.1. Analizler İçin Optimum Şartların Belirlenmesi 58
3.1.1. Analitlerin Kolonda Alıkonmalarına pH'nın Etkisi 58
3.1.2. Polimer Miktarının Analitlerin Kolonda Alıkonmalarına Etkisi 60
3.1.3. Eluent Türünün Belirlenmesi 61
3.1.4. Eluent Hacminin Belirlenmesi 62

3.1.5. Optimum Akış Hızının Belirlenmesi 63
3.1.6. Numune Hacminin Belirlenmesi 64
3.1.7. Matriks İyonların Etkisi 65
3.2. UV-Spektrofotometre ile Yapılan Analizler 67
3.3. Çalışmanın İstatistiksel Değerlendirmesi 70
4. SONUÇ VE ÖNERİLER 71
KAYNAKLAR 72
ÖZGEÇMİŞ 80

ŞEKİL ve ÇİZELGELER DİZİNİ

Şekil 1.1. Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri ..3
Şekil 1.2. İminodiasetat fonksiyonel grup 21
Şekil 1.3. Chelex 100'ün yapısı 21
Şekil 1.4. Ditiyokarbomat fonksiyonel grup 21
Şekil 1.5. Polimer sorpsiyon materyallerinin sınıflandırılması 22
Şekil 1.6. Stiren (a) ve divinil benzen (b)'in yapısı 24
Şekil 1.7. Kopolimerizasyon sonucu oluşan stirendivinil benzen 24
Şekil 1.8. Sülfolanma sonucu oluşan kuvetli asidik katyon değiştirci reçine..... 25
Şekil 1.9. Metil klorometil ile klorometilleme reaksiyonu (anyon değiştirici reçine) 26
Şekil 1.10. Aminleme reaksiyonu ve bunun sonucu oluşan kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine 26
Şekil 1.11. Sporopollenin'in yapısı 28
Şekil 1.12. Oyuk katot lambası 33
Şekil 1.13. Atomlaştırma kısmında meydana genle olaylar 34
Şekil 1.14. Standart ilave etme kalibrasyon eğrisi 39
Şekil 2.1. 1,2-diaminoetan'ın sporopollenin'e bağlanması 52
Şekil 2.2. Diaminoetan-sporopolleninin HCl ile olan reaksiyonu 53
Şekil 2.3. 1,2-diaminoetan sporopolleninden, karboksimetil diaminoetan sporopollenin'in elde edilmesi 53
Şekil 2.4. Karboksimetil diaminoetan-sporopollenin'in, Cu^{+2} iyonu ile reaksiyonu ...54
Şekil 2.5. Karboksimetil diaminoetan-sporopollenin'in, Co^{+2} iyonu ile reaksiyonu ...54
Şekil 2.6. 1,2-triaminoetan'ın sporopollenin'e bağlanması..... 55
Şekil 2.7. Triaminodietan sporopollenin'in bromoasetik asit ile reaksiyonu sonucu karboksimetil triaminodietan-sporopollenin sentez mekanizması 55
Şekil 2.8. Kolonda zenginleştirme işlemi 57
Şekil 3.1. İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasına pH'nın etkisi..... 59
Şekil 3.2. İncelenen analitin CTAE-S'de geri kazanılmasına pH'nın etkisi 59
Şekil 3.3. İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasında polimer miktarının etkisi..... 60

Şekil 3.4. İncelenen analitin CTAE-S'de geri kazanılmasına polimer miktarının etkisi 60
Şekil 3.5. İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasında eluent hacminin etkisi.....62
Şekil 3.6. İncelenen analitin CTAE-S'de geri kazanılmasında eluent hacminin etkisi 62
Şekil 3.7. İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasında akış hızının etkisi...63
Şekil 3.8. İncelenen analitin CTAE-S'de geri kazanılmasında akış hızının etkisi 63
Şekil 3.9. İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasında numune hacminin etkisi 64
Şekil 3.10. İncelenen analitn CTAE-S'de geri kazanılmasında numune hacminin etkisi.....65
Şekil 3.11. PAR'ın metal iyonu ile reaksiyonu 67
Şekil 3.12. Çalışma dalga boyunun belirlenmesi…….67
Şekil 3.13. Cu'nun UV analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.....68
Şekil 3.14. Co'nun UV analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.....68

Çizelge 1.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri 2
Çizelge 1.2. Organik çöktürücüler ile zenginleştirme örnekleri 16
Çizelge 1.3. Aktif karbon üzerinde bazı eser metallerin sorpsiyonu 20
Çizelge 1.4. Tipik kompleks oluşturan gruplar 22
Çizelge 1.5. Eser elementerin iyon değiştiricilerle zenginleştirilmesi 23
Çizelge 1.6. AAS'de Yaygın kullanılan alevler ve karakteristikler 35
Çizelge 3.1. İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasında eluent türünün etkisi 61
Çizelge 3.2. İncelenen analitin CTAE-S'de geri kazanılmasında eluent türünün etkisi 61
Çizelge 3.3. CDAE-S üzerinde, Cu ve Co'nun geri kazanım verimine matriks iyonların etkisi 66
Çizelge 3.4. CTAE-S üzerinde Co'nun geri kazanım verimine matriks iyonların etkisi 66
Çizelge 3.5. CDAE-S dolgulu kolonda yapılan zenginleştirme işleminin UV-spektrofotometrede analizi sonucu elde edilen % geri kazanımları 69
Çizelge 3.6. CTAE-S dolgulu kolonda yapılan zenginleştirme işleminin UV-spektrofotometrede analizi sonucu elde edilen % geri kazanımları 69
Çizelge 3.7. Elementlerin geri kazanılmasının istatistiksel değerlendirmesi 70

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun son yıllarda hızlı artması ve çarpık kentleşmeler, hayatımız için vazgeçilmez bir ihtiyaç olan tabiatın, toksik maddelerle kirlenmesini alabildiğince artırmaktadır. Günümüzde çevre kirlenmesinden sorumlu toksik maddelerin sayısı her geçen gün artmaktadır. Özellikle ağır metaller, doğadaki ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkilemektedirler.

Sanayinin gelişmesi çok miktarda atığın oluşmasına neden olmuştur. Öyle ki, ürün için hammaddenin 1/3'ü saf elde edilirken geriye kalan 2/3'ü ise yan ürün ve atık olarak ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan bilim ve teknolojide meydana gelen yeni gelişmeler, endüstriyel atıkların ekolojik sisteme zarar vermeyecek hale getirilmesini veya çevreye kazandırılmasını amaçlamaktadır (Dökmeci 1994).

Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan zehirlenmeler ilk olarak Japonya'da ortaya çıkmıştır. (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136).

Ağır metallerin canlılara verdiği zararlar göz önüne alındığında çevresel numunelerde tayin edilmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Ancak çevresel numunelerde (su, toprak, hava, vb.) eser miktarda bulunan ağır metallerin tayin edilebilecek konsantrasyonlara getirilmesi yani zenginleştirme işleminin yapılması gerekmektedir. Bunun için çeşitli zenginleştirme metotları geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Zenginleştirme metotları olarak; çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştirme, adsorpsiyon, elektrokimyasal biriktirme, membran ile ayırma ve diğer teknikler çevresel matriksler içindeki eser metal iyonlarının tayini için sık sık kullanılmaktadır (Narin İ. ve ark. 2006). Bu konuda literatürlerde pek çok çalışma vardır.

Bu çalışmada toksik etkisi olan Cu ve Co ağır metallerinin şelatlaştırıcı polimerler kullanılarak tayin edilebilecek sınırlara çekilmesi için gerekli optimum şartların belirlenmesi amaçlanmış, metallerin tayinleri için ContrAA ve UV-vis spektrofotometre kullanılmıştır.

1.1 Ağır Metal Kirliliği

Çevre kirliliğinin en önemli kısmını ağır metaller oluşturmaktadır. Ağır metaller su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir.

Ağır metallerin çevreye yayılmasında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 1.1'de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aeresol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller, endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkili olurlar (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136)**.**

Çizelge 1.1 Temel endüstrilerden atılan metal türleri

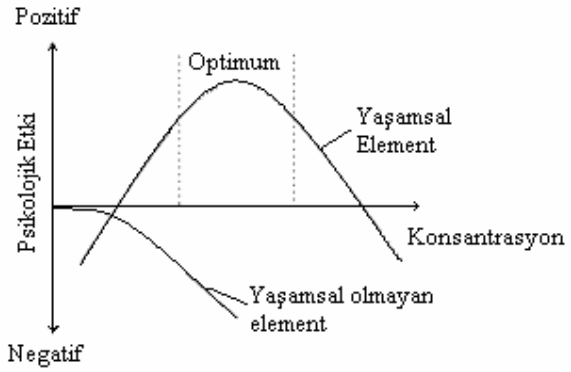
Endüstri	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Pb**	**Ni**	**Sn**	**Zn**
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

1.2 Ağır Metallerin Canlı Metobolizmasında Etkileri

Periyodik tablodaki pek çok element canlılardaki bir takım metobolik olaylar için gereklidir. Ancak bunların belli bir konsantrasyondan sonra canlı organizmaya alınması dengenin bozulmasına neden olmaktadır. Çevre kirlenmesinde rol oynayan organik ve inorganik toksik maddelerin sağlık üzerine olan olumsuz etkileri bunların organizmaya girmeleriyle oluşmaktadır. Kirlenmiş suların, topraktan yetişen kirli besinlerin ve toksik maddeler içeren havanın organizmaya girmesi sağlığı doğrudan etkiliyebilmektedir.

Bu yüzden insan ve diğer canlılarda ki eser elementlerin belirli sınırlar içinde ve bir denge halinde var olması, bazılarının ise hiç olmaması bu konudaki hassasiyeti daha da artırmaktadır.

Şekil 1.1'den görüldüğü gibi ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler, etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.). Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136**).**



Şekil 1.1 Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri

1.3 Bakır ve Kobalt

1.3.1 Bakır'ın Kullanım Alanları ve Canlılar Üzerine Etkileri

Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir.

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır. Başlıca bakır alaşımları bronz ve pirinç (bir bakır-çinko alaşımıdır)'tir. Bakır-çinko alaşımı silah sanayinde kullanılır. Bakır-nikel alaşımı ise küçük ağırlıklı bozuk para üretmek için tercih edilmektedir (http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm).

Bakırın kimyasal dayanıklılığı ve görünümü, onun birçok inşaat ve dekorasyon malzemelerinde, gemi gövdelerinin kaplanmasında aranılan bir madde haline getirmiştir. Yüksek erime sıcaklığına sahip olan bakır metali fabrikaların destilasyon, ısıtma ve sogutma tesisleri ile bunların boru donatımında geniş çapta kullanılmaktadır (http://www.maden.org.tr).

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Örneğin % 1 - 20 $CuSO_4$ içeren kireç sütü karışımı "Bordo-karışımı" olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137). İçme sularının depo kazanlarının

alglerden ve diğer parazitlerden arındırılmasında ve gıda teknolojisinde bakır bileşiklerinden yararlanılmaktadır (Dökmeci 1994).

Organizmada bulunan temel elementlerden biri bakırdır. Bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bilezikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır. Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Erişkin insanlarda ortalama 50-120 mg bulunan bakır, amino asitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez öğesidir ve demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi üstlenir (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137).

Bakır birçok enzim fonksiyonunu ve kalp çalışmasını düzenler. Katalaz, peroksidaz, oksidaz gibi oksidatif enzimler bakıra gereksinim gösterirler (Dökmeci 1994). Vücuda bakır beslenmesi yapılması halinde, kırık kemiklerin kaynaması hızlanır. Vücut tarafından zor absorbe edilen bir metaldir. Fazla alınan bakır vücut için toksindir ve vücuttaki bazı enzimlerin çalışmasını engeller. Yine bakırın vücutta fazla birikmesi sonucunda "Wilson's Hastalığı" adı ile bilinen hastalık görülmektedir. Bu hastalığın belirtileri arasında sinir sistemi bozuklukları, karaciğer sirozu, gözde renk halkası oluşması gibi durumlar sayılabilir. Bu hastalığa bağlı olarak karaciğer işlevini tam olarak yapamamaktadır. Bunun sonucunda da bakırın dokular arasındaki dağılımı iyi olmayacağından büyüme geriliği, kemik ve sinir sisteminde bozukluklar görülür (Hallivell and Gutteridge 1989).

Bakırca zengin topraklarda sadece sınırlı sayıda bitkinin hayatta kalma şansı vardır. Bu durum, bakır çıkaran fabrikaların yakınlarında neden fazla bitki çeşidi olmadığını açıklar. Buna rağmen bakır ihtiva eden gübreler hala kullanılmaktadır. Bakır topraktaki aktiviteyi durdurabilir, çünkü mikroorganizma ve yer solucanlarının aktivitesini negatif olarak etkiler. Organik madde bozulması bu yüzden ciddi bir şekilde yavaşlayabilir (http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm).

1.3.2 Kobalt'ın Kullanım Alanları ve Canlılar Üzerine Etkileri

Kobalt kaynaklarının çoğu dünyanın çekirdeğindedir. Çözünürlüğü çok az olan kobaltdisülfür yerkabuğu ve doğal sularda çok az bulunur. Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az bulunan elementler grubundadır. Kobalt genellikle tek başına çıkarılamaz, nikel ve bakır ile ilgili madencilik faaliyetlerinin bir ürünü olarak kobaltda elde edilir (http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm). Kobalt doğada daha çok; *kobaltite* (CoS_2, $CoAs_2$), *linnaeite* (Co_3S_4), *smaltit* ($CoAs_2$) ve *ertyhrite* ($3CoO, As_2O_5 \cdot 8H_2O$) şeklinde bulunmaktadır (Dökmeci 1994).

Kobalt endüstriyel uygulamalarda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda kullanılmaktadır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör; boyalarda pigment; mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137).

Kobalt, insanlar ve hayvanlar için temel bir elementtir. Çünkü B_{12} vitamininin yapısında bulunur (Sivani ve ark. 2007).

Kobalt, kırmızı kan hücrelerinin üretimini hızlandırdığı için hamile kadınlarda anemi tedavisinde kullanılır. Yetersiz kobalt alımında sinir bozuklukları ortaya çıkar ve yeterli B12 vitamini alınarak bu etkiler ortadan kaldırılabilir.

Kobaltın günlük alınan toplam miktarı değişebilir ve maksimum 1 mg kadar olabilir. Ancak fazla miktarda alınması ile toksik etkisi ortaya çıkar.

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve derinin kobalt tuzlarına teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan element kobalt akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Hayvanlarda yapılan deneylerde ince partiküllerin (20 nm) yarım saatte, kaba partiküllerin (11 μm) 3 - 4 günde yarı yarıya çözündüğü görülmüştür. Suda çözünürlüğü olmayan kobalt oksit (Co_3O_4) solunum yolu ile alındığında vücut tarafından çok iyi emilmekte ve hücrelerde bir kaç günde çözünerek kana karışmaktadır. Suda çözünen kobalt bileşikleri ağız yolu ile alındığında % 75'i tekrar atılırken geriye kalan kobalt kan, karaciğer, akciğer, böbrek ve bağırsaklarda toplanmaktadır (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137).

Radyoaktif kobalt izotoplarının radyasyonu sağlık için zararlıdır. Bu durum kısırlığa, saç dökülmesine, kusmaya, ishale, komaya girmeye ve hatta ölüme sebep

olabilir. Fakat olumlu yönleri de bilinmektedir ki, bu radyasyon bazen tümörleri yok etmek için kanserli hastalarda kullanılır. Kobalt tozu akciğer fonksiyonlarını azaltarak solunum güçlüğüne yol açmaktadır. Kobalta maruz kalma ayrıca cilt hastalıkları ve kilo kaybına sebep olmaktadır (http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm).

Kobalt bitkilerde simbiyotik yaşayan rizobium bakterilerinin atmosfer azotunu fiske etmesi için gerekli bir elementtir. Kobaltın yüksek konsantrasyonları bitkiler için toksindir. Co, bitkilerde fizyolojik bakımdan önemli bağlanma yerlerinden diğer ağır metalleri çıkararak oralara bağlanabilir ve bu metallerin bitki fizyolojisinde ki görevlerini engelleyebilir (Aktaş 1995).

1.4 Zenginleştirme Metotları

Zenginleştirme, bir ortamda bulunan eser elementin ortamda bulunan diğer matriks bileşenlerinden ayırarak daha küçük hacime alınması işlemidir. Böylece başlangıçta cihazların tayin sınırları altında konsantrasyona sahip olan eser elementler cihazın tayin sınırlarına çekilir. Ayrıca ortamda bulunan tayini engelleyecek diğer matriks etkiler uzaklaştırılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesi işlemlerinde geri kazanım terimi kullanılır. Geri kazanım; eser elementin ilk bulunduğu ortamdan ayrılmasının bir ölçüsü olup, ikinci ortama çekilen konsantrasyonunun ilk konsantrasyonuna oranı olarak ifade edilir ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$R = \frac{q_C}{q_S}$$

Bu eşitlikte q_c eser elementin ikinci ortamda ki miktarı, q_s ise numunedeki miktarıdır. Yüzde geri kazanım ise;

$$\%R = \frac{q_C}{q_S} \times 100$$

eşitliği ile gösterilir.

Zenginleştirme, ya matriksi uzaklaştırarak yada eser elementi ayırarak yapılır. Bir numunede bulunan eser elementler yerine ortamdaki matriks uzaklaştırılıyor ve eser element sulu fazda kalıyor ise buna matriks ayırması denir. Bir tayinde matriks ayırmasının mı yoksa eser element ayırmasının mı seçileceği numunenin yapısına ve seçilen zenginleştirme metoduna bağlıdır. Matriks basit bir yapıdaysa bu durumda matriks ortamdan uzaklaştırılır. Eğer matriks; mineraller, alaşımlar ve topraklar gibi çok fazla element içeriyorsa bu durumda eser elementler zenginleştirilir (Zolotov ve Kuzmın 1990).

Eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılmasında en çok kullanılan yöntemler arasında çözücü ekstraksiyonu ve çeşitli katı materyallerde sorpsiyon söylenebilir. Bunların yanı sıra birlikte çöktürme, flotasyon, buharlaştırma, membran ayırması, elektrokimyasal yöntemlerle zenginleştirmede kullanılan metotlardır.

1.4.1 Çözücü Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme

Çözücü (sıvı-sıvı) ekstraksiyonu, çözeltide bulunan bileşiklerden birinin, suya göre daha kolay çözündüğü ve suyla karışmayan bir çözücü yardımıyla çözeltiden çekilmesine dayanan bir metotdur. Bir bileşiğin sulu çözeltisinden su ile karışmayan bir çözücü yardımıyla çekilmesi, ayırma hunisinde çözücü ile bir çözeltinin çalkalanmasıyla yapılır. Bir reaktifin yardımıyla meydana gelen bileşik, sulu çözeltisinden organik çözücüye geçer. Böylece miktarı tayin edilmek istenen iyon, tayini bozacak diğer iyonlardan ayrılır ve derişik hale getirilir.

Bu teknik, seçici şelatlaştırıcıların gelişmesinden dolayı son yıllarda daha yararlı olmaya başlamıştır. Ekstraksiyonda; şelatlaştırıcı ligandın uygun seçimiyle eser elementler yüksek verimlilikle elde edilebilir. Analitik uygulamada çözücü ekstraksiyonunun hizmet ettigi üç amaç vardır; birincisi eser elementlerin zenginleştirilmesi, ikincisi matriks etkilerin bertaraf edilmesi, üçüncüsü ise kimyasal ürünlerin ayrılmasıdır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu genellikle vakit alan, emek isteyen, güçlükle ilerleyen ve sıcaklık, pH, iyonik şiddet gibi ekstraksiyon parametrelerinin kontrolünü gerektiren bir metoddur (Gama ve ark. 2006). Bundan dolayı, sıvı-sıvı ekstraksiyona alternatif olarak son zamanlarda katı-sıvı ekstraksiyonu önerilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda tutucu sıvı iken, katı-sıvı ekstraksiyonda tutucu katıdır.

Katı faz ekstraksiyonun diğer ayırma tekniklerine göre birkaç avantajı vardır. Bunlar; yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesi, ayıraçların düşük tüketiminden dolayı düşük maliyetli olması, adsorbentlerin yeniden kullanılabilmesi, emülsiyonun olmaması, basit ve hızlı olması ve en önemli avantajı ise toksik organik çözücülerin kullanılmamasıdır (Ghaedi ve ark. 2007, Memon ve ark. 2007).

Katı faz ekstraksiyonu için aktif karbon, adsorpsiyon reçineleri, şelatlaştırıcı reçineler, organik materyaller (naftalen gibi) kullanılmaktadır (Afzali ve ark. 2007).

Çözücü ekstraksiyonunda çözünen, organik faz ya da su fazından birinde daha fazla bulunur. Bu yüzden çözücü ekstraksiyonu sırasında dağılımı tanımlamak için dağılma oranı D kullanılır ve bu aşağıdaki formülle gösterilir;

$$D = \frac{\Sigma C_{org}}{\Sigma C_{aq}}$$

Burada, ΣC_{org} ve ΣC_{aq} sırasıyla organik faz ve su fazında ki çözünenin toplam konsantrasyonudur. Eksraksiyon verimi E dağılım katsayısıyla aşağıdaki formülle ilişkilendirilmiştir.

$$E = \left(\frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + C_{aq} V_{aq}} \right) \times 100\% = \left[\frac{D}{D + \left(V_{aq} / V_{org} \right)} \right] \times 100\%$$

Formülde V_{org} ve V_{aq} sırasıyla organik faz ve su fazının hacimleridir. Ekstraksiyon verimi V_{aq} /V_{org} oranına ve D'nin degerine bağlıdır.

İyi bir zenginleştirmenin olabilmesi için çözünen genellikle, su fazından organik fazın küçük hacmine ekstrakte edilir.

Bazı durumlarda bir ekstraksiyon yönteminin tekrarlanması çözünenin tam taşınması için gerekli olabilir. Ekstraksiyonun bir defa tekrarından sonra su fazında kalan çözünen;.

$$F = (100\% - E) = \left[\frac{V_{aq}/V_{org}}{D + (V_{aq}/V_{org})} \right] \times 100\%$$

formülü ile hesaplanır. Ekstraksiyonun n defa tekrarından sonra su fazında kalan çözünen ise;

$$F = \left[\frac{V_{aq}/V_{org}}{D + (V_{aq}/V_{org})} \right]^n \times 100\%$$

formülü ile hesaplanır. Belli bir ekstraksiyon sisteminde, aynı ligandla şelat veren, n değerliği birbirinden farklı olan iki elementin birbirinden ayrılabilmesi, genellikle sulu fazın pH'sını ayarlayarak sağlanır. İki elementin birbirinden ayrılabilmesi ayırma faktörü α ile belirlenir. α'nın D ile olan bağıntısı;

$$\alpha_{2,1} = D_2/D_1$$

şeklindedir.

Dağılma katsayılarını; kompleksleştirici maddenin yapısı ve konsantrasyonu, ortamın pH değeri, kompleks oluşumunu kolaylaştırıcı maddelerin cinsi ve sıcaklık etkilemektedir.

Çözücü ekstraksiyonu tarafından yüksek ayırma faktörü elde etmenin yolu, uygun pH'da D değerine göre seçici bir şelatlaştırıcıdan yararlanmaktır. Bu yüzden pH'nın uygun bir şekilde ayarlanmasıyla eser elementlerin seçici ekstraksiyonunda genel şelatlaştırıcılar bile kullanılabilir.

1.4.1.1 İnorganik Türlerin Çözücü Ekstraksiyonu

Genellikle metal tuzlarının çoğu su molekülleri tarafından sarılarak su fazına iyonlar şeklinde ayrılabilen güçlü elektrolitlerdir. İyonik bileşikler sudan organik faza kolayca ekstrakte edilemezler. Ekstraksiyonun etkili bir şekilde yapılabilmesi için güçlü şelatlaştırıcıların kullanılması gerekir. Eser elementlerin ekstraksiyonunda kullanılan birçok şelatlaştırıcı vardır. Mesela; β-diketonlar, 8-hidroksikinolin, dithizon (difeniltiyokarbazon), makrosiklik polieterler (taç eterler). Son yıllarda makrosiklik polieterler (taç eterler) alkali metallerin, toprak alkali metallerin ve nadir bulunan toprak metallerinin seçici ekstraksiyonunda kullanılmaktadır (Alfassi ve Wai 1992).

Metal iyonlarının şelatlaştırıcılarla doğrudan ekstraksiyonunun yanı sıra, metal şelatlar yer degiştirme reaksiyonları ile sistemde bulunan istenmeyen metal iyonlarını yok etme amacına da hizmet eder.

1.4.1.2 Ekstarksiyonda Kullanılan Şelatlaştırıcılar

Koordinasyon kimyasında metal komplekslerin dengesi sert ve yumuşak asit ve bazların ilkesi doğrultusunda tanımlanır. Bu ilkeye göre sert asitler sert bazlarla, yumuşak asitler de yumuşak bazlarla reaksiyona girme eğilimindedir. Bu ilke metal ekstraksiyonunda ligand seçiminde önemlidir. Çözücü ekstraksiyonunda ekstraktantlar genellikle baz görevindedir.

1.4.1.3 Sert-Yumuşak Asit ve Bazlar

Ahrland, Chatt ve Davies metal iyonlarını a ve b olmak üzere iki gruba ayırmıştır.

a sınıfı iyonlar; çoğu metaller

b sınıfı iyonlar; Cu^{+2}, Pd^{+2}, Ag^{+}, Pt^{+2}, Au^{+}, Hg_2^{+2}, Hg^{+2}, Tl^{+}, Tl^{+3}, Pb^{+2} ve

daha ağır geçiş metal iyonları

yükseltgenme basamakları sıfır olan geçiş metalleri (organometalik bileşiklerde) b sınıfı karakterine sahiptir.

Ahrland, Chatt ve Davies π bağı yapabilecek d elektronlarına sahip metallerin b sınıfında olduğunu ifade etmişlerdir.

Pearson a sınıfı iyonların sert asit, b sınıfı iyonların yumuşak asit olduğunu göstermiştir. Bazları da benzer şekilde sert veya yumuşak olarak sınıflandırmıştır.

Maddenin sert-yumuşak olma farkı kutuplanmaya bağlıdır. Bir molekül veya iyon, diğer moleküllerle etkileşmesi sonucu şeklini ne kadar kolay değiştirebiliyorsa o kadar kutuplanabiliyor demektir. Kolay kutuplanabilen moleküllerdeki elektronlar diğer moleküller üzerindeki yükler tarafından kolayca etkilenirler, böylece diğer moleküllerle birleşebilen polarlığı düşük moleküller meydana gelir. Sert asit ve bazların yarıçapları küçüktür; elektronlar çekirdek tarafından kuvvetle tutulur, elektron göçü zordur ve kutuplaşmazlar. Bu nedenle sert asitler, yükü büyük ve d elektronları π bağı yapmaya uygun olmayan katyonlardır. Yumuşak asit ve bazların yarıçapları büyüktür; elektronlar çekirdek tarafından kuvvetle tutulmaz, elektron göçü kolaydır ve kolay kutuplanabilirler. Yumuşak asitler, d elektronları ile kolayca π bağı oluşturabilirler. Büyük atomlar genelde yumuşaktır, çünkü çok sayıdaki iç elektronlar en dış elektronları perdeler ve atomu daha kutuplanabilir hale getirir. Bu tanım b sınıfı iyonlara iyi uyar, çünkü bunlar +1 ve +2 yüklü iyonlar ile dolu veya yaklaşık olarak dolu d orbitallerine sahiptirler; çoğu 45 veya daha fazla elektronlu geçiş elementlerinin ikinci ve üçüncü sırasında yer alır (Mıessler G.L. ve Tarr D. A. 2002).

Bu şekilde sülfür-, fosfor(III)- içeren ligandlar [tiol (RSH), sülfid (R_2S), fosfin (R_3P) gibi] yumuşak baz olarak düşünülür. Diğer taraftan oksijen içeren ligandlar [alkol (R-OH), eter (R-O-R), karboksilat ($RCOO^-$), fosfat (PO_3^-)] ve azot içeren ligandlar [aminler ($R\text{-}NH_2$)] sert bazlardır. Tipik sert asitler, alkali metal iyonlarını, toprak alkali metal iyonlarını, üç degerlikli toprak iyonlarını ve yüksek oksidasyon basamağındaki daha hafif geçiş metallerini kapsar. Yumuşak asitlerin yük/çap oranı küçüktür. Ağır geçiş metalleri (Ag^+, Hg^{+2}, Pb^{+2}, Au^{+3}) ve düşük oksidasyon basamağında ki geçiş metalleri tipik yumuşak asitlerdir. Normal oksidasyon basamağında ki geçiş metalleri genellikle sınır asitleridir. Bu nedenle

makrosiklik polieterler (taç eterler); alkali metal iyonlar, toprak alkali metal iyonlar ve +3 oksidasyon basamağındaki lantanit iyonları ile kompleks oluşturmak için iyi ligandlardır. Diğer taraftan ditiyokarbomatlar ağır geçiş metallerinin ekstraksiyonu için uygundur.

Metallerle kompleks oluşturan ekstraktantlarda O, S, N gibi aktif atomların olması gerekir. Çeşitli ekstraktantlar (katyonik, anyonik ve nötür ekstraktantlar) eser elementlerin önderiştirilmesi için elde edilebilirler. Katyon yer değiştirme ekstraktantlarına metal ekstraksiyonu için çokca başvurulur. 8-hidroksikinolin, β-diketonlar, hidroksamik asitler, dioksimler, ditiyokarbomatlar, ditizon, ditiyofosfatlar katyon yer degiştirme ligandlarına örnek olarak verilebilir.

1.4.1.4 Çözücü Seçimi

Çözücüler bir ekstraksiyon yönteminin fiziksel ve kimyasal davranışını etkiliyebilir. Yoğunluk, akışkanlık, yüzey gerilimi gibi çözücünün fiziksel özellikleri fazların ayrılma hızını etkiler. Çözücünün; polarite, molar hacim, buharlaşma ısısı, asit-baz kuvveti ve hidrojen bağı kabiliyeti gibi özellikleri çözücü-çözünen etkileşimini etkiler. Buna ilaveten buhar basıncı, kaynama noktası ve kimyasal kararlılık çözücü ekstraksiyonunda göz önünde bulundurulması zorunlu olan pratik etki durumlarıdır. Çözücü toksik olmamalı, buhar basıncı düşük olmalı, emülsiyon formu olmamalı, su içinde hızlı faz ayrılması göstermelidir. Ayrıca yeterli saflıkta ve kimyasal kararlılıkta olmasıda önemlidir. Bozulma ürünleri ve çözücü içindeki diğer kirlilikler istenen kompleksin oluşumunu olumsuz etkileyebilir. Bu yüzden saflığı belli olmayan çözücü kullanılacaksa önce saflaştırılması gereklidir. Mesela, MIBK (metil izo bütil keton) metal şelatların ekstraksiyonu için geniş bir şekilde kullanılır.

1.4.2 Elektrokimyasal Olarak Zenginleştirme

Elektrokimyasal önderiştirme; elektrodun üzerinde veya içinde analitin birikmesini ihtiva eder. Birikme işlemi önderiştirme adımını oluşturur. Çünkü bu, seyreltik bir çözelti ortamında mevcut olan türleri elektrotta çok küçük bir hacime toplar. Birikme zamanının uzaması, daha büyük önderiştirmeye ve böylece daha düşük tayin sınırlarına imkan sağlarken, daha uzun analiz zamanı bu avantajı ortadan kaldırır (Alfassi ve Wai 1992).

Analit genellikle karıştırılan bir çözeltide önce bir mikroelektrot üzerinde biriktirilir. Hassas bir şekilde ölçülen süre sonunda, elektroliz ve karıştırma durdurulur ve birikmiş analit mikroelektrot yüzeyinden çözülür veya sıyrılır. Anodik sıyırma metotlarında, mikroelektrot biriktirme basamağında bir katot olarak; analitin ilk haline tekrar yükseltgendiği sıyırma basamağında ise, anot olarak davranır. Katodik sıyırma metodunda, mikroelektrot biriktirme sırasında bir anot sıyırma sırasında da bir katot gibi davranır. Biriktirme basamağında, analit elektrokimyasal olarak bir önderiştirme işlemine uğrar; yani mikroelektrot yüzeyindeki analit konsantrasyonu ana çözeltideki konsantrasyonundan çok daha büyüktür (Skoog ve ark. 1999).

Normal olarak, elektrobiriktirme basamağında analitin yalnızca ufak bir kesri elektrot yüzeyine birikir. Bu yüzden kantitatif sonuçlar elektrot potansiyelinin kontrol edilmesinin yanı sıra, elektrot boyutu, biriktirme süresi, hem numunenin hem de kalibrasyonda kullanılan standart çözeltilerin karıştırma hızı gibi faktörlere bağlıdır (Skoog ve ark. 1999).

Sıyırma metotlarındaki mikroelektrotlar civa, altın, gümüş, platin ve çeşitli formlardaki karbon gibi değişik maddelerden yapılır. En popüler elektrot asılı civa damla elektrotudur. Sıyırma tekniğinin birçok farklı şekli geliştirilmiştir. Örneğin çok sayıda katyon, bir platin katot üzerinde elektrobiriktirme ile tayin edilmektedir. Daha sonra biriken miktarı uzaklaştırmak için gerekli elektrik miktarı kulometrik olarak ölçülür. Bu metot da, eser element analizleri için oldukça kullanışlıdır (Skoog ve ark. 1999).

1.4.3 Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Zenginleştirme

Zenginleştirmede kullanılan diğer yöntem ise, birlikte çöktürme yöntemidir. Birlikte çökme, normal olarak çözünür bileşiklerin bir çökelekle birlikte çöktürülmesidir. Dört çeşit birlikte çökme olayı vardır. Bunlar, yüzey adsorpsiyonu, karışık kristal oluşumu, hapsetme ve mekanik sürüklemedir**.**

Çöktürme ile zenginleştirme yöntemi ya matriksin ya da eser elementin çöktürülmesi şeklinde uygulanabilir. Matriksin çöktürülmesinde, fazla reaktif tüketilmesi ve eser elementlerin çökeltinin üzerinde toplanmasıyla da eser elementlerin miktarında kayıplar olması gibi dezavantajları vardır (Zolotov ve Kuzmın 1990). Birlikte çöktürme yönteminde eser elementlerin çöktürülmesinde kullanılan bileşiklere kolektör (toplayıcı) denir. Toplayıcıların sahip olması gereken en önemli özellik matriks elementlerini çöktürmemesidir. Ayrıca toplayıcıların matriks çözeltisinden kolayca ayrılması istenir. Toplayıcıların çözeltilerden ayrılması işlemi süzme, nadirende santrifüj ile yapılmaktadır (Alfassi ve Wai 1992, Zolotov ve Kuzmın 1990). Çökelek analiz basamağında bozucu bir etki göstermemeli ve analiz öncesinde kolayca uzaklaştırılmalıdır. Çökelek miktarı çok küçük ve aynı zamanda süzme, santrifüjleme sırasında zorlanılmaması için yeteri kadar büyük olmalıdır.

Birlikte çöktürme işlemi için inorganik ve organik çöktürücüler kullanılmaktadır. İnorganik çöktürücüler çeşitli metallerin hidroksit, sülfür ve fosfat bileşikleridir. Organik çöktürücü olarak daha çok şelat oluşturan bileşikler kullanılır. Organik çöktürücülere ditiyokarbomat ve türevleri, 8-hidroksikinolin, dimetilglioksim, ditizon örnek verilebilir. Çizelge 1.2'de organik çöktürücülerle yapılan zenginleştirmeye örnekler verilmiştir.

Çizelge 1.2 Organik çöktürücüler ile zenginleştirme örnekleri

Zenginleştirilen element	Kompleks oluşturan reaktif	Toplayıcı
Cd, Pb	Bütilksantat	Naftalin
Ag, Cd, Co, Cu, Hg Mn, Zn	8-Merkaptokinolin	8-8'dikinolildisülfür
U	Dibenzilditiyokarbomat	Demir dibenzilditiyokarbomat
Co, Ir, Ni	Tetrahidrofurfurilksantat	Naftalin
Hf, Zr	8-Hidroksikinolin	B-naftol, Difenilamin
Pd, Pt, Rh, Ir	Tiyobenzamid	Difenilamin

Toplayıcı çökelekler sulu örnek çözeltilerde dört farklı yöntemle oluşturulurlar

1. İnorganik veya organik çöktürücünün hemen arkasından bir toplayıcı elementin ilavesiyle,

2. Örnek çözeltide miligram seviyesinde bulunan element üzerine çöktürücü reaktifin ilavesiyle,

3. Örnekte bulunan eser elementlerden daha büyük çözünürlüğe sahip matriks elementin kısmi çöktürülmesiyle,

4. Suda çözünmeyen bir organik çöktürücünün su ile karışan bir organik çöktürücüde çözülüp ortama ilave edilmesiyle.

Çöktürme ile zenginleştirmede oluşan çökelti, kuvvetli asit tuzları, zayıf asit tuzları, bazı metallerin hidroksitleri olabilir. Çöktürme genellikle yavaş ve zahmetlidir. Her yeni işlem, eser metal kaybını arttırır. İşlem esnasında ortama çok fazla farklı madde ilave edilmesi gerektiğinden, çok yüksek saflıkta bileşikler kullanılsa bile, reaktiflerden gelebilecek safsızlık önemli bir problemdir.

1.4.4 Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme

Flotasyon, sulu çözeltide bulunan iyonların gaz kabarcıkları yardımı ile çözelti yüzeyine çıkartılması işlemidir. Bu yöntem genellikle maden minerallerinin deriştirilmesinde sanayide kullanılmaktadır.

Ortak flotasyon özellikleri olan ve birbirine benzer minerallerin aynı zamanda flote olarak bir arada konsantre halinde toplanmasına "kollektif flotasyon", benzer flotasyon özellikleri olan minerallerin birbirinden ayrılması için yapılan flotasyona ise "selektif flotasyon" denir.

Flotasyon yönteminde $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Co(OH)_3$ gibi inorganik çöktürücüler ile 1-nitroso-2 naftol, ditizon, 2-merkaptobenzotiyanol, tiyoanilid gibi organik çöktürücülerin yanında dodesilamin, sodyum dodesil sülfonat gibi yüzey aktif maddelerde kullanılmaktadır. Birlikte çöktürmede gaz kabarcıklarının yükselerek çıkmasının yardımıyla çökelti çözelti yüzeyinde, ana çözeltiden birkaç dakikada ayrılır. Flotasyon ile kolloidal çökeltilerin ayrılmasındaki güçlüklerde elimine edilir.

Flotasyon yöntemine, yüzey aktif maddenin zincir uzunluğu, yüzey aktif maddenin konsantrasyonu, çözeltinin pH'sı, iyonik şiddet, gaz kabarcığının büyüklüğü, etanolün varlığı, gaz akış hızı ve sıcaklık gibi faktörler etki etmektedir. (Alfassi ve Wai 1992).

1.4.5 Sorpsiyon Yöntemi ile Zenginleştirme

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden birisi sorpsiyon yöntemidir. Sorpsiyon, genellikle katı madde ya da sıvı adsorbentlerde, gaz bileşiminde bulunan ya da çözünen maddenin adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyonunu (kemisorpsiyon) ve kapiler konsantrasyonunu (kapiler yoğunlaşması) kapsar (Alfassi ve Wai 1992).

Adsorpsiyon, maddenin katı ya da sıvı yüzeyde tutulması olayıdır. Absorpsiyon, gazların, buharların ya da çözünmüş maddelerin katı ya da sıvı faz içinde tutunmalarıdır. Kemisorpsiyon, maddelerin katı veya sıvı sorbentlerde kimyasal bileşik oluşturarak tutunmalarıdır. Kapiler yoğunlaşma, madde buharlarının katı tutucu gözenekleri (kapiler boşluklar) içinde sıvı faza dönüşmesidir.

Çoğunlukla, bahsedilen tutunma tiplerinin birkaçı aynı anda gerçekleşir. Normalde birbirinden bağımsız gerçekleşmesi pek mümkün değildir.

Bu yöntemin basit, hızlı ve büyük zenginleştirme katsayısına sahip olması gibi üstünlükleri vardır. Sorpsiyon yönteminin zenginleştirmede kantitatif olarak değerlendirilmesinde dağılma katsayısı kullanılır. Belirli miktarda ki sorbent ile konsantrasyonu bilinen çözelti karıştırıldığında çözeltideki çözünmüş maddenin bir kısmı sorbent tarafından tutulur, bir kısmıda çözeltide kalır. Sorbent tarafından tutulan madde miktarının, çözeltide kalan madde miktarına oranı dağılma katsayısı olarak bilinir. Bir sorbentin zenginleştirme amacıyla kullanılabilmesi için dağılma katsayısının yeterince büyük olması gerekir (Zolotov ve Kuzmın 1990).

Katı yüzeylerde adsorpsiyon çok karmaşıktır ve tam olarak anlaşılamamıştır. Buna rağmen katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon olayı fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban yüzeyinde van der Walls kuvetleri etkindir ve katının tüm yüzeyinde gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonda moleküller adsorbanın yüzeyine kovalent kuvvetlerle tutunur ve belli bir aktivasyon enerjisi gerektirdigi için yavaştır. İyonik adsorpsiyon ise, yüzeydeki yüklü bölgelere, çözeltideki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu oluşur.

Sorpsiyon yöntemiyle zenginleştirme üç yolla yapılmaktadır. Bunlar; batch, filtrasyon ve kolon yöntemleridir. Batch yönteminde belirli miktardaki sorbent, belirli hacim ve konsantrasyondaki çözelti ile belirli süre karıştırılır. Sorbent çözeltiden süzülerek veya dekantasyon ile ayrılır. Adsorplanan madde yine aynı yolla daha küçük hacime uygun bir çözelti ile desorbe edilir. Batch yönteminde maddenin sorpsiyonuna, çözelti ortamının pH'sı ve sorbent ile temas süresi etki eder. Filtrasyon yönteminde ince tabaka haline getirilmiş sorbentten veya sorbent ile kaplanmış süzgeç kağıdından çözelti geçirilir. Sonra tutulan madde uygun bir çözelti ile desorbe edilir. Kolon yönteminde ise, belirli miktardaki sorbent kolona yerleştirilir ve çözelti

bu kolondan geçirilir. Tutulan madde uygun bir çözelti ile elue edilir. Kolon yönteminde maddenin sorpsiyonuna çözeltinin pH'sı, akış hızı, elüsyonuna ise çözeltinin türü ve hacmi etki eder (Zolotov ve Kuzmın 1990).

Sorpsiyon yönteminde; aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, gözenekli organik polimerler (stiren divinil benzen kopolimerler, poliüretan köpükler, poli(klorotrifloroetilen)reçineler), kompleks oluşturan sorbentler (şelatlaştırıcı reçineler) ile selüloz ve kitin gibi doğal polimerler sorbent olarak kullanılır.

1.4.5.1 Aktif Karbon

Aktif karbon, metal kirliliğini gidermenin yanı sıra organik kirliliklerin giderilmesinde de etkilidir. Ancak atık işleme hacminin aktif karbon hacminin üç katıyla sınırlı olması gibi bir dezavantajı vardır (Gaballah ve Kilbertus 1998).

Aktif karbon ile eser elementlerin zenginleştirilmesi iki metodun biri ile yapılmaktadır (Alfassi ve Wai 1992).

1- Uygun kompleksleştirici örnek numuneye ilave edilir. Filtre kağıt üstüne desteklenen adsorbanın ince tabakasından geçirilir.

2- Örnek çözelti, adsorban ve kompleksleştiricinin belirli miktarı içine alınır. Çözelti daha sonra filtre edilir.

Adsorban üstüne toplanan metal sıcak HNO_3 asit ile kolaylıkla desorbe edilir. Aktif karbon ile yapılan zenginleştirmelere örnekler Çizelge 1.3'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.3 Aktif Karbon Üzerinde Bazı Eser Metallerin Sorpsiyonu

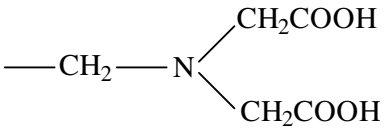
Matriks	Eser metaller	Kompleksleştirici	Tayin metotları
Su	Ag, Bi, Cd,Co, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn	(NaOH pH 7-8)	AAS
Su	Ag, As, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Dy, Fe, La, Mg, Mn, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Sb, Sc, Sn, U, V, Y, Zn	8-hidroksikinolin	SSMS[5], XRF[6]
Su	Ba, Co, Cs, Eu, Mn, Zn	APCD[1], DDTC[2], PAN[3], 8-hidroksikinolin	XRF[6]
HNO_3, su, KCl	Ag, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, Al	Ditizon	AAS
Cr tuzları	Ag, Bi, Cd, Co, Cu,In, Ni, Pb	HAHDTC[4]	AAS
$NaClO_4$	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Fe, Hg, Mn	(pH 6)	AAS

[1]*APCD, amonyum pirolidinkarboditiyoat*
[2]*DDTC, dietilditiyokarbomat*
[3]*PAN, 1-(2-piridilazo)-2-naftol*
[4]*HAHDTC, hekzametilenamonyum hekzaetilenditiyokarbomat*
[5]*SSMS, Kıvılcım kaynaklı kütle spektrofotometresi*
[6]*XRF, X-ışını floresans spektrofotometresi*

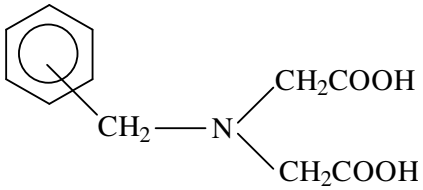
1.4.5.2 Şelatlaştırıcı Reçineler

Eser ağır metallerin doğal sulardan ayrılması ve önderişimi için pek çok şelatlaştırıcı reçine sentezlenmiş ve kullanılmıştır. Yüksek değişim hızı ve kapasitesi, fiziksel ve kimyasal kararlılık ve tekrar kullanılabilirlik reçineler için genellikle istenilen özelliklerdir.

Tipik bir şelatlaştırıcı reçine olan Chelex 100 metal iyonların bağlanmasıyla şelat halkası meydana getiren iminodiasetat fonksiyonel grupları ihtiva eden stiren-divinilbenzen kopolimerlerinden oluşan sentetik bir reçinedir ve tuzlu ortamda birçok geçiş metali için seçicidir. Na veya H formlarına dönüştürülebilir. Şekil 1.2'de iminodiasetat fonksiyonel grup Şekil 1.3'de Chelex 100'ün yapısı gösterilmiştir.

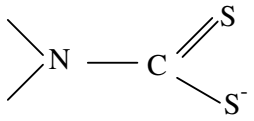


Şekil 1.2 İminodiasetat fonksiyonel grup



Şekil 1.3 Chelex 100'ün yapısı

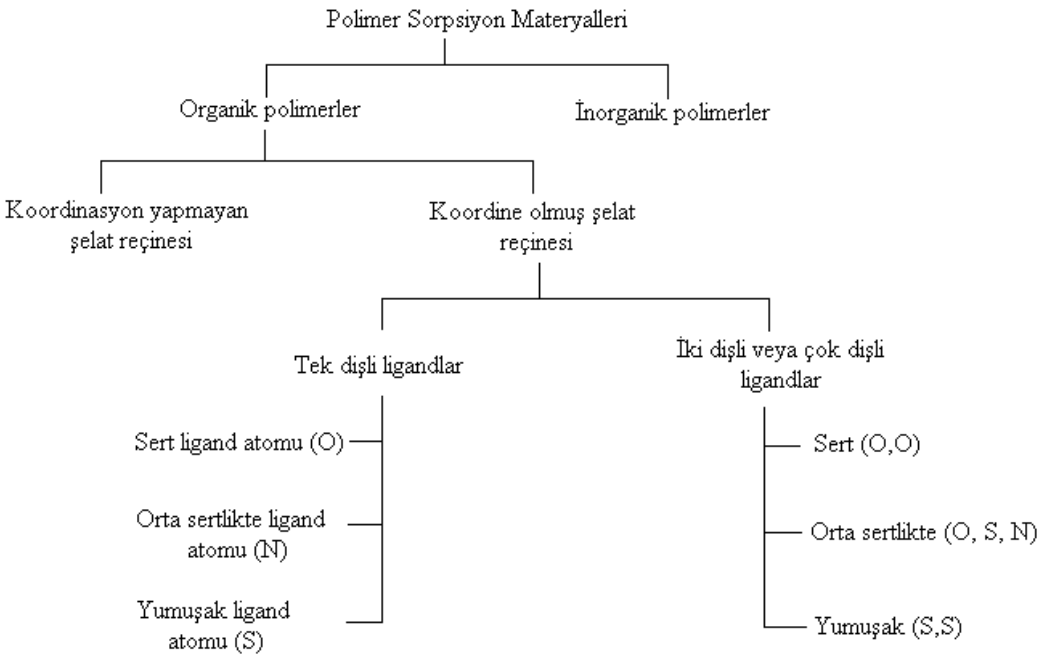
En çok kullanılan bir başka şelatlaştırıcı reçine grubu (fonksiyonel grup) poliditiyokarbomat reçinelerdir. Şekil 1.4'de ditiyokarbomat fonksiyonel grup gösterilmektedir. Ditiyokarbomatlar, alkali ve toprak alkali elementler dışındaki çeşitli elementler ile kuvvetli kompleksler verir. Özellikle alkali halojenürler Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GFAAS) ve X-ışını floresans spektroskopisi gibi tekniklerde ciddi olarak girişime neden olduğundan bu özellik önemli bir avantaj sağlar. Ditiyokarbomat bileşikleri iki adet elektron vericisi kükürt atomu sayesinde çok sayıda metal ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluştururlar.



Şekil 1.4 Ditiyokarbomat fonksiyonel grup

Kantipuly ve arkadaşları (1990), kendi araştırmalarında şelatlaştırıcı polimerleri Şekil 1.5'deki gibi sınıflandırmış ve bazı polimerlerin deneysel koşullara bağlı olarak bir sınıftan daha fazla gruba dahil olabilecegini vurgulamışlardır.

Bileşik oluşturabilen fonksiyonel gruplar Çizelge 1.4'de verilmiştir. Bu gruplar kimyasal modifikasyon ile veya monomerik ligandların polimerleştirilmesiyle polimere dahil edilirler. Modifiye edilmiş polimerler belirli koşullarda metallerin zenginleştirilmesi ve ayrılmasında kullanılırlar (Kantipuly ve ark. 1990).



Şekil 1.5 Polimer sorpsiyon materyallerinin sınıflandırılması

Çizelge 1.4 Tipik Kompleks Oluşturan Gruplar

Ligand atomları	**Fonksiyonel gruplar**
O	-OH, -COOH, -CH=O, -O- (eter), $-CONH_2$, -NO, $-NO_2$, -PHO(OH), $-PO(OH)_2$
N	$-NH_2$, =NH, -N, -N=N- (azo), -C=N-OH(oksim), -N=C- (heterosiklik schiff baz)
S	-SH, -S-, C=S, -COSH (tiyokarboksilik), CSSH (ditiyokarboksilik), -SCN
P	=P - (alkil, aril fosfin)

Birçok ligand azo, metilen veya diğer gruplar ile polimere kovalent bağlarla bağlanır. Metilen grupları vasıtasıyla katı materyallere dahil edilen ligandlar arasında 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisülfonik asit, 1-(2-pridilazo)-2-naftol (PAN) ve 8-hidroksikinolin sayılabilir. Kromotropik asit, 1-(2-pridlazo)-2-naftol, o-aminobenzoik asit ve 3,4-dihidroksibenzoik gibi birkaç ligand azo (-N=N-) grupları vasıtasıyla kopolimere kovalent olarak bağlanır (Lemos ve ark. 2006).

Şelatlaştırıcı reçineler, fonksiyonel grupların kimyasal modifikasyonunun yanı sıra şelatlaştırıcı bileşiklerin reçineye emdirilmesi sonucunda da hazırlanabilmektedir.

1.4.5.3 İyon Değiştirici Reçineler

İyon değişimi, bir maddenin yapısında bulunan iyonların temasta bulunduğu ortamdaki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla yer değiştirerek dengeye gelmesi prensibine dayanır. Eser elementlerin bu yolla zenginleştirilmesinde iyon değiştirici reçineler kullanılır. Eser elementlerin iyon değiştiricilerle zenginleştirilmesi örnekleri Çizelge 1.5'de verilmiştir (Zolotov ve Kuzmın 1990).

Çizelge 1.5 Eser elementlerin iyon değiştiricilerle zenginleştirilmesi

Zenginleştirilen element	Analiz edilen numune	Kullanılan iyon değiştirici
Co, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn	Doğal Sular	Katyon değiştirici Dowex A-1
Ce, La, Pr	Karbon çelikleri	Anyon Değiştirici Bio-Rad 1-X10
Ag, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Zr	Yüksek saflıkta galyum	Katyon Değiştirici KMU-2-8

İstisnalar hariç iyon değişimi tersinir bir kimyasal reaksiyon gibi düşünülebilir. İyon değiştiricilerin¸ tersinir olduğu için rejenere edilip tekrar kullanılabilmesi bunların zenginleştirme yöntemi ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur.

$$R\text{-}H + Na^+ + Cl^- \rightarrow R\text{-}Na + H^+ + Cl^-$$

$$R\text{-}OH + H^+ + Cl^- \rightarrow R\text{-}Cl + H_2O$$

İyon değiştiricinin özellikleri, fonksiyonel grupların sayısına, doğasına, iyonizasyon derecesine ve fonksiyonel grupların konfigürasyonuna bağlıdır.

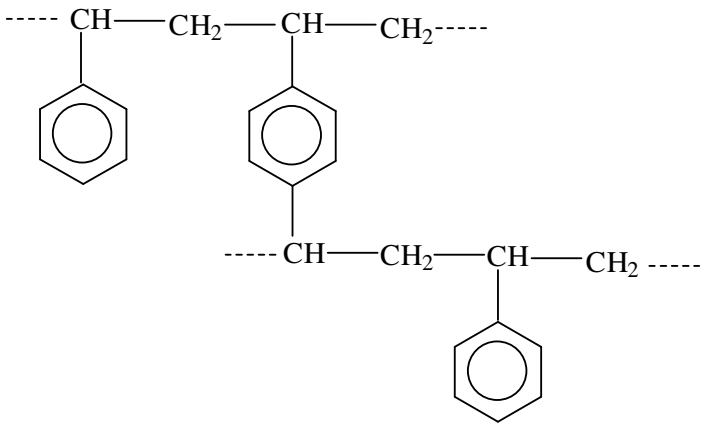
İyon değiştiriciler kondenzasyon veya polimerizasyon ile elde edilirler. Bunların iyon değiştirme kapasitesi, kuru iyon değiştiricinin gramı veya cm^3'ü başına tutulan iyonun miliekivalent (meq) sayısı olarak ifade edilir.

İyon değiştiricilerin en önemli tipleri divinil benzenin stiren ile kopolimerizasyonundan hazırlanmıştır (Nachod ve ark. 1956).



(a) (b)

Şekil 1.6 Stiren (a) ve divinil benzen (b)'in yapısı



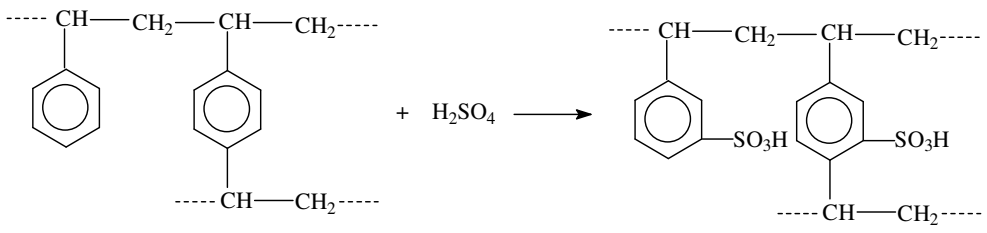
Şekil 1.7 Kopolimerizasyon sonucu oluşan stirendivinil benzen

1.4.5.3.1 İyon Değiştiricilerin Sınıflandırılması

İyon değiştiriciler yapısına göre inorganik ve organik olmak üzere iki gruba ayrılır. İnorganik iyon değiştiriciler doğal (killer, zeolit mineralleri vs.) ve sentetik (sentetik zeolitler, metal oksitler, asit tuzları vs.) bileşiklerdir. Kimyasal yolla hazırlanan hidrokarbon zincirli birçok sentetik organik iyon değiştiricilerin mekaniksel ve kimyasal kararlılığı çok büyüktür ve herhangibir çözücüde çözünmezler (Minczewski ve ark. 1982).

İçerdikleri fonksiyonel gruplara göre iyon değiştiriciler anyon ve katyon değiştiriciler olarak iki gruba ayrılırlar. Bunlardan asidik grup içeren iyon değiştiriciler katyonları değiştirirler ve katyon değiştirici olarak adlandırılırlar. Reçinelerin değiştirilebilen katyonu H^+ ise reçine hidrojen formundadır denir, sodyum formu diğer yaygın bir reçine formudur.

Katyon değiştiricilerde kendi aralarında zayıf ve kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine olarak sınıflandırılırlar. Genelde fenolik ve karboksilli asit türevlerinden oluşan fonksiyonel gruplar içeren reçineler zayıf asidik reçinelerdir. Sülfon ($-SO_3H$) grubu içeren reçineler kuvvetli asidik reçinelerdir (Minczewski ve ark. 1982). Şekil 1.8'de kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinenin sentezi gösterilmiştir.

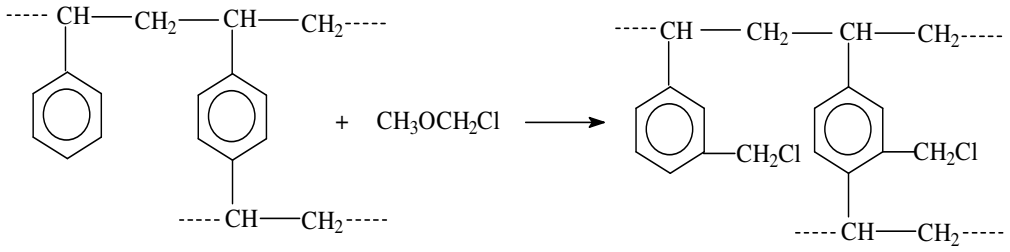


Şekil 1.8 Sülfolanma sonucu oluşan kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine

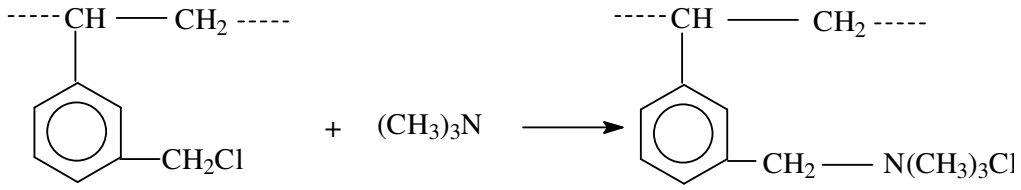
Sentetik organik katyon değiştiricilerde, hidrokarbon zincirinde sülfit, karboksilat, fenolat, fosfonat, fosfinat iyonik grupları bulunmaktadır.

Eğer yapıda bazik gruplar varsa bunlar anyonları değiştirirler ve anyon değiştirici olarak adlandırılırlar. Anyon değiştiriciler yine kendi aralarında kuvvetli bazik ya da zayıf bazik anyon değiştirici olarak 2 gruba ayrılır. Amin yada türevlerinden oluşan fonksiyonel gruplar içeren reçineler zayıf baz reçineleridir. Kuvvetli bazik reçineler genelde hidroksil veya klorür formundadır (Minczewski ve ark. 1982).

Anyon değiştirici reçineler, aromatik aminlerin formaldehit veya alifatik poliaminlerle kondenzasyonu sonucunda elde edilirler. Bu tip anyon değiştirici reçineler primer amin, sekonder amin, tersiyer amin ve bazen kuarterner amonyum grupları içerirler. Polimer tipli anyon değiştirici reçineler stiren divinil benzen kopolimerlerine dayalıdır. Genel olarak klorometilleme ve çeşitli aminlerle aminleme reaksiyonları anyon değiştirici reçinelerin sentezinde kullanılır (Nachod ve ark. 1956). Şekil 1.9 ve 1.10 anyon değiştirici reçinelerin sentezini göstermektedir.



Şekil 1.9 Metil klorometil ile klorometilleme reaksiyonu (anyon değiştirici reçine)



Şekil 1.10 Aminleme reaksiyonu ve bunun sonucu oluşan kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine

Klorometillenmiş kopolimerlerin amonyakla ve alifatik primer aminle reaksiyonu sonucunda zayıf bazik anyon değiştirici reçineler oluşur. Tersiyer aminlerin aminleşme reaksiyonları ile kuarterner amonyum gruplar içeren kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler elde edilir (Nachod ve ark. 1956).

Hem katyon hem de anyon değiştirici gruplar içeren reçinelere amfoterik reçineler denir.

İyon değiştiricinin yapısındaki gruplar genelde iyonu kompleks oluşumu yada tuz oluşumu üzerinden bağlar.

İyon değiştirme yöntemi ile zenginleştirmenin avantaj ve dezavantajları vardır. Metal iyonlarının seçici olarak ekstrakte edilmesi, metal kirliliklerinin yüksek oranlarda giderilebilmesi, kolayca yenilenerek tekrar kullanılması gibi avantajları vardır. Bunun yanında, yüksek akış hızı ve yüksek iyon derişimlerinde etkinliğinin azalması, kolloidlerin ve yükseltgen maddelerin ortamdan öncelikle uzaklaştırılmasının gerekmesi, iyon değiştiricilerin pahalı olması ve bazılarının kullanıldıktan sonra atık olarak kalması gibi dezavantajları vardır (Gaballah ve ark. 1998).

Şimdiye kadar ağır metallerin giderilmesinde pek çok materyal kullanılmıştır. Bu materyaller çoğunlukla mikroorganizma tutturulmuş katı fazlar, sentetik reçineler (Amberlit XAD reçineleri vs.) ve aktif karbon olmasının yanı sıra doğal polimerlerde olmuştur. Doğal polimerlerden kitin, kitosan, selüloz modifiye edilerek ağır metaller için seçici hale getirilmiştir. Bu çalışmada bir biyopolimer olan sporopolleninin modifiye edilmiş hali kullanılmıştır. Her çalışmada olduğu gibi ağır metallerin giderilmesinde kullanılan materyallerinde kolayca bulunan ucuz materyaller olması istenir. Kullanılan sporopollenin sentetik reçinelere göre oldukça düşük maliyetlidir.

1.5 Sporopollenin

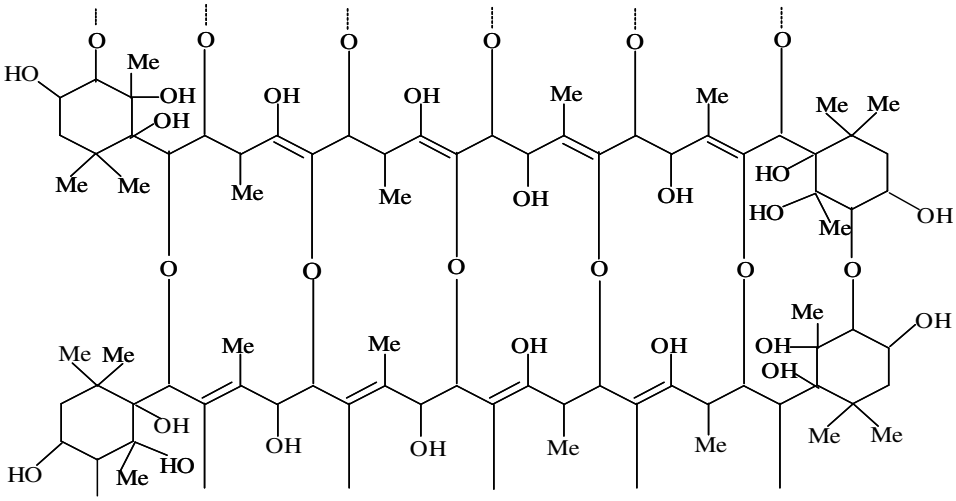
Sporopollenin, birçok polen taneciklerinin ve mikrosporların dış yüzeyi olan *exine* teşkil eden maddedir. Sporopollenin doğal bir madde olup dış etkenlere karşı büyük bir dirence sahiptir. Sporopollenin spor kaynaklarının dış kısmında kalan zarar

görmemiş hücre zarlarında olduğu gibi 500 milyon yıldan beri eskimiş tortular ve kayalar üzerinde yaşayan canlılardan meydana gelen, fiziksel ve kimyasal kararlılığa, dayanıklılığa sahip maddelerdir. Bu canlıların selülozdan meydana gelen intine ismi verilen iç katmanları boşalmıştır (Pehlivan 1991).

Sporopollenin tabii olarak bitki duvarlarında bulunmaktadır. Spor duvarları hücrenin iç kısımlarını çevreleyen iç içe geçmiş iki ana duvardan oluşmuştur. Hücrenin iç duvarları selülozdan oluşan protein polisakkaritten meydana gelmiştir. Daha dıştaki duvarlar ise *exine* adı verilen sporopollenini oluşturan maddelerdir (Pehlivan 1991).

Sporopolleninin belli bir özelliği spor büyüklügünün tanecikten taneciğe değişmemesidir. *Lycopodium clavatum* sporları 20 mikronluk bir çapa sahip olup düzgün bir yapıdadır. Bu sabit tanecik büyüklüğü sporopolleninin önemini arttırır. Akış hızının düzgün olması ve net ayırmalar, tanecik büyüklüğünün düzgün olmasına bağlıdır (Pehlivan, 1991).

Sporopollenin enzimatik parçalanmalara ve kuvvetli asidik veya bazik ortamlarda ki hidrolitik bozunmalara karşı oldukça dayanıklıdır (Martin ve Juniper 1970).



Şekil 1.11 Sporopollenin'in yapısı

Sporopollenini tek tip bir makromolekül olarak tanımlamak mümkün değildir *Pteridophyt* ve *Spermatophyta*'dan türetilen sporopollenin üzerine yapılan Infrared spektroskopi ve ^{13}C NMR spektroskopisi çalışmaları, sporopollenin yapısında alifatik, aromatik, hidroksil, karbonil/karboksil ve eter fonksiyonel gruplarının değişik oranlarda var oldugunu göstermiştir (Wilmesmeier ve ark., 1993). Şekil 1.11'de sporopolleninin yapısı gösterilmiştir.

Sporopollenin hem hidrofobik hem de hidrofilik fonksiyonlar gösterir. Suda kolaylıkla ıslanabilir olmasına rağmen şişme özelliği azdır. Alkoller ve aminler gibi amfifilik sıvılarda çok iyi şişer. Amfifilik moleküller arasında alkolleri, fenolik bileşikleri, asit ve alkali aromatik molekülleri, proteinleri sayabiliriz. Bu moleküller sporopollenin üzerine sulu çözeltilerden tersinir bir bağlanma ile immobilize edilebilir (Woehlecke ve ark. 2002).

Yapılan deneyler sporopolleninin karatenoidler ve karetenoid esterlerin oksitleyici polimerleşmesinden elde edildiğini göstermiştir. Şimdilerde sporopollenin biyopolimer olarak genellikle dikkate alınmaktadır ve ayrıntılı kimyasal yapısı henüz bilinmemektedir. Sporopolleninin ampirik formülü $C_{90}H_{144}O_{27}$ olarak bulunmuştur.

Sporopolleninin birtakım şelat değiştiricileri karboksil, epoksi ve glioksim formundadır ve ligand degiştirici olarak araştırılmaktadır (Gode ve Pehlivan 2007).

1.6 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Gaz halindeki atomların veya gaz halindeki tek atomlu iyonların absorpsiyon, emisyon ve floresans özellikleri üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına atomik spektroskopi denir (Gündüz 1993).

İlk defa Wollaston (1802) ve Frounhofer (1814) güneş ışığının spektrumlarını incelerken çok sayıda siyah çizgi olduğunu gözlemişlerdir. Daha sonraları Kirschoff ve Bunsen (1860) bu çizgilerin güneş ışığının belli dalga boylarının absorplanmasından kaynaklandığını keşfetmişlerdir. Kirchoff çalışmalarının sonunda bir elementin emisyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yaptığını ispatlamıştır (Cantle 1982).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması temeli üzerine kurulmuş bir metottur. Bir elementin AAS ile analizini yapmak için o element önce atomlaştırılmalıdır. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde içeren bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki alev içine püskürtülmesi (alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, FAAS) ile ya da elektrotermal (ETAAS) olarak gerçekleştirilir.

1.6.1 Absorpsiyon İlkeleri

Kuantum teorisine göre hυ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel enerji seviyesindeki elektronlar bir üst enerji seviyesine geçerler. Bu durumda atomlar uyarılmış olur. Elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı veya geçiş enerjisi Planck eşitliği ile verilir (Slavin 1978).

$$E_i - E_o = h\upsilon = hc/\lambda$$

Bu eşitlikte; E_i ve E_o, sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi; h, planck sabiti; c ışık hızı; υ, absorplanan ışının frekansı; λ, absorplanan ışının dalga boyudur.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ölçümler, serbest atomlar tarafından soğurulan ışının ölçülmesi prensibine dayanır. Toplam absorpsiyon mevcut olan serbest atomların sayısına ve bu atomların ışını absorplama derecesine bağlıdır. Dengede bulunan bir sistemde temel ve uyarılmış atomların sayısı Boltzman dağılım eşitliği ile verilir.

$$\frac{N_2 E}{\tau} = \frac{N_1 E g_1}{\tau g_2}\, e^{-E/kT}$$

Boltzman dağılım eşitliğinde; N_1, temel seviyedeki atomların sayısı; N_2, uyarılmış seviyedeki atomların sayısı; E, temel seviye ile uyarılmış seviye arasındaki enerji farkı; τ, uyarılmış seviyenin ömrü; g_1 ve g_2, temel ve uyarılmış seviyedeki atomların istatistiksel ağırlıkları; T, sistemin mutlak sıcaklığıdır. Temel seviyedeki atomlar ile uyarılmış seviyedeki atomlar arasındaki denge, atomları uyarmak için gerekli

enerjiye ve sistemin sıcaklığına bağlıdır. Gerekli enerji büyük ise uyarılmış atom sayısı fazla olur (Cantle 1982).

Serbest atomlar tarafından yapılan absorpsiyon moleküller tarafından yapılan absorpsiyona benzer. Absorbans ile numunenin konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki vardır. Bu ilişki Lambert-Beer eşitliği tarafından verilir ve şöyle yazılabilir,

$$I = I_0 \, 10^{-\varepsilon b C}$$

Lambert-Beer eşitliğinde; I_0, gelen ışığın şiddeti; I, numuneden çıkan ışığın şiddeti; ε, absorplama katsayısı; b, ışığın ğeçtiği yol uzunluğu; C, konsantrasyondur. Yukarıdaki eşitliğin eksi loğaritması alınırsa,

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon b C$$

elde edilir. $\log \frac{I_0}{I}$'ya absorbans denir ve A ile gösterilir. Bu durumda yukarıdaki eşitlik şöyle yazılır;

$$A = \varepsilon b C$$

Absorpsiyon miktarı belirli bir geçiş için temel enerji seviyesindeki atom sayısına bağlıdır.

3000 K'den düşük sıcaklıklarda ve 500 nm'den daha düşük dalga boylarında uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel haldeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerdedir. Bu nedenle temel seviyedeki atom sayısı ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir (Gündüz 1993).

1.6.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometre Cihazı

Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı analitik açıdan ilk olarak 1955 yılında Avustralyada çalışan Alan Walsh tarafından kullanılmıştır (Cantle 1982). Yine aynı yıl Hollandalı bilim adamları Alkemade ve Milatz AAS'nin analitik uygulaması ile ilgili çalışmaları yapmıştır (Welz ve Sperling 1999).

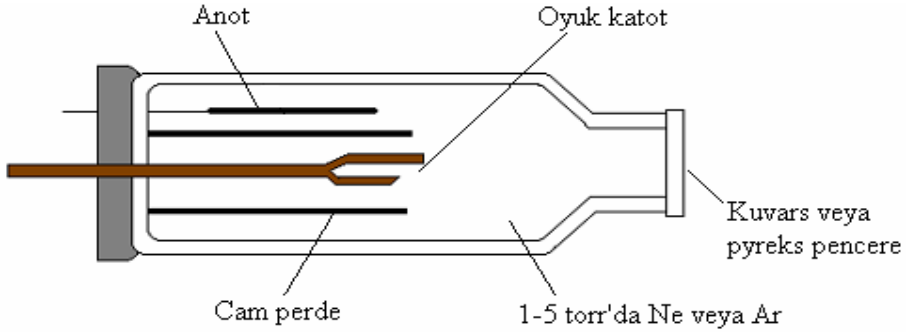
Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde atomlaştırılan analiz elementi üzerine, onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrofotometreler temelde aynı bileşenlere sahiptirler ve en önemli bileşenleri, element atomlarının absorplayacağı ışını yayan primer ışın kaynağı, örnek çözeltisinin atomlarının oluşturulduğu atomlaştırıcı, tayin elementine özgü uygun dalga boyunu diğerlerinden ayırabilen monokromatör ve ışın enerjisi sinyalini elektrik sinyaline dönüştüren, ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir (Slavin 1978).

1.6.2.1 Işık Kaynakları

Atomik Absorpsiyon Spekrometresinde kullanılan ışık kaynakları, oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve yüksek ışımalı lambalar şeklinde sıralanabilir.

Işık kaynağı olarak en yaygın olarak kullanılan kaynak oyuk katot lambasıdır. Bu tip lambalar 1-5 torr basınçta argon, neon gibi soygaz ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapak silindirik katot ile bir tungsten anottan ibarettir. Oyuk katot lambası Şekil 1.12'de gösterilmiştir. Katot, spektrumu istenen metalden ya da bu metal ile kaplanmış başka bir metalden yapılır. Elektrotlar arasına 300 V civarında bir potansiyel uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara göçerken 5-15 mA'lik bir akım oluşur. Potansiyel fark yeterli ise, yüksek hızda katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir ve bunların çoğu uyarılmış haldedir. Bunlar temel enerji düzeylerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları geri katot yüzeyine difüzlenir veya tüpün cam duvarına birikir (Skoog ve ark. 1999, II.cilt).

Oyuk katot lambasındaki inert gazın cinsi ve basıncı, katotdaki elementin cinsi ve saflığı, uygulanan gerilim ve akım; lamba şiddeti ve en önemlisi tayin elementinin emisyon hattı genişliği tayin üzerinde önemli rol oynarlar.



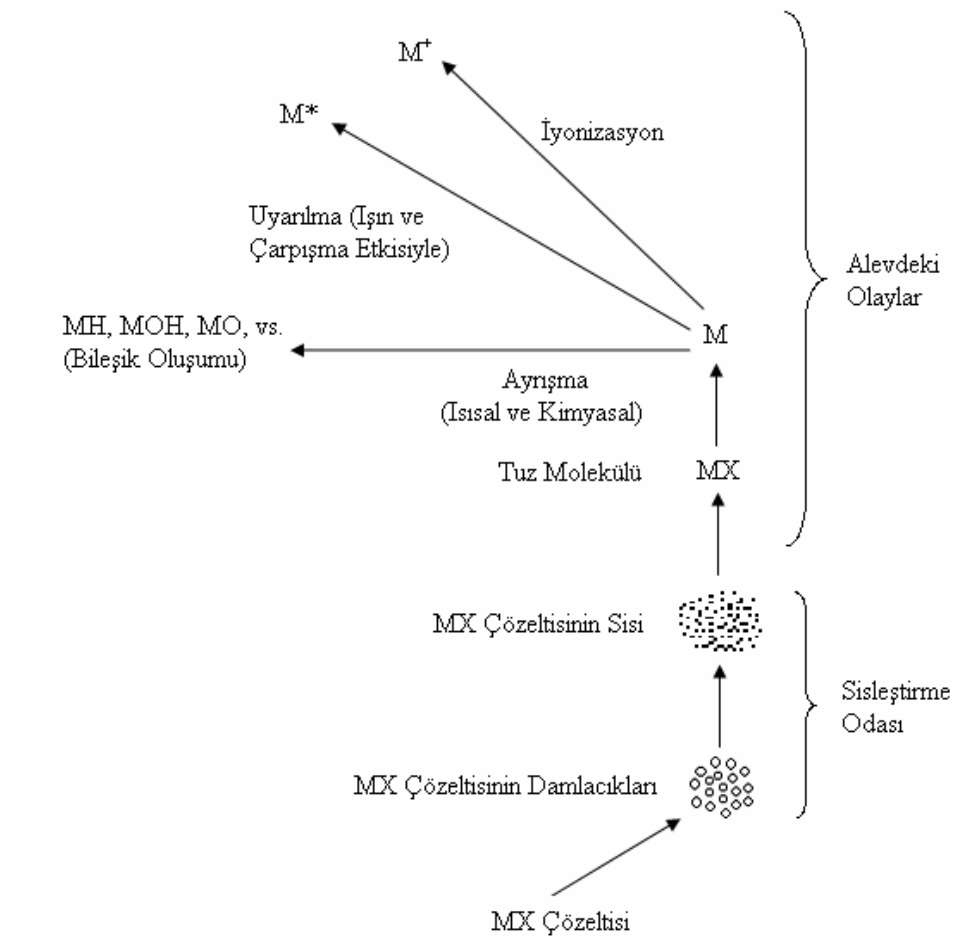
Şekil 1.12 Oyuk Katot Lambası

Işın kaynağı olarak ayrıca elektrotsuz boşalım lambaları kullanılmaktadır. Bu lambaların içinde inert gaz ve metal atomları ya da metal tozları bulunur. Bu lambalarda elektrot bulunmaz, atomlar şiddetli radyo frekans ya da mikrodalga ışınlar ile uyarılır. Önce inert gaz atomları iyonlaşır ve bu iyonlaşmış atomlar spektrumu istenen atomlara çarpıp uyarırlar. Bu tip lambalar kolay buhar haline geçen metaller için kullanılır. Bu metaller civa ve alkali metallerdir.

1.6.2.2 Absorpsiyon Ortamı ve Atomlaştırma

1.6.2.2.1 Alevli Atomlaştırıcılar

Çözelti haline getirilmiş örnek, bir kapilerle yanıcı ve yakıcı gaz karışımıyla birlikte aleve püskürtülür. Damlacık halindeki örnek daha sonra sis haline gelir ve alevde çözücü buharlaşır. Çözücünün buharlaşma hızı damlacık büyüklüğü ve çözücünün cinsine bağlıdır. Tayin edilen elementin tuzu, moleküler gaz halinde iken, alevin daha sıcak bölgelerine ulaştığında atomlarına ayrışır. Atomlaştırma kısmında meydana gelen olaylar Şekil 1.13'de gösterilmiştir (Ebdon 1982).



Şekil 1.13 Atomlaştırma kısmında meydana gelen olaylar

Çizelge 1.6'da Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde kullanılan alevlerin sıcaklıkları ve karakteristikleri gösterilmiştir. Kesin sıcaklıklar yanıcı ve yükseltgen gazın oranına bağlıdır ve genellikle stokiyometrik oranlarda yüksektir (Willard ve ark., 1988). Yüksek atomlaşma verimi için yanıcı ve yükseltgen gazın karışımı iyi seçilmeli, gaz karışımı atomlaşma verimini düşürecek reaksiyonlar vermemelidir. Alevde kalma süresi ve alevin yanma hızıda verimi etkileyen diğer faktörlerdir (Cresser 1994).

Çizelge 1.6 AAS'de Yaygın Kullanılan Alevler ve Karakteristikleri

Yanıcı gaz	Yükseltgen Gaz	Ortalama Sıcaklık (^{o}C)	Yanma Hızı (cm sn^{-1})
Asetilen	Hava	2400	160-266 (160)
Asetilen	Nitröz Oksit	2800	260
Asetilen	Oksijen	3140	800-2480 (1100)
Hidrojen	Hava	2045	324-440
Hidrojen	Nitröz oksit	2690	390
Hidrojen	Oksijen	2660	900-3680 (2000)
Propan	Hava	1925	43

1.6.2.2.2 Alevsiz (Elektrotermal) Atomlaştırıcılar

Bu atomlaştırıcılar daha hassastır. Çünkü numunenin büyük bir kısmı çok kısa zamanda atom haline getirilir. Bunun sonucu hem optik yol üzerindeki atomların sayısı hem de optik yol üzerindeki kalma süreleri artırılır. Elektrotermal atomlaştırıcılarda mikrolitre mertebesinde numune kullanılır (Gündüz 1993). Alevde sisleştirilmesi zor olan viskoz sıvılarla kolayca çalışılabilir, katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür.

1.6.2.3 Monokromatörler

Dedektöre gidecek ışığı spektral hatlarına ayırmak ve rezonans hattı izole etmek için monokromatörler kullanılır. AAS'de monokromatör olarak prizma veya optik ağ kullanılır. Prizmalar kuvars malzemeden yapılmıştır. AAS'de monokromatörün çok güçlü olması gerekmez. 0.2 nm'yi ayırabilen monokromatörler yeterlidir.

1.6.2.4 Dedektörler

AAS'de ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için dedektör olarak fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar üzerine düşen ışın, şiddetiyle orantılı akım oluşturur. Monokromatörden gelen ışın, foton emisyonu yapan maddeyle kaplı olan kaba çarpar. Bu elektronların katotdan kopup anoda doğru hareket etmesine neden olur. Fotoçoğaltıcılar foton emisyonu yapan katot, kopan elektronları toplayan anot ve bu ikisinin arasında dinod olarak adlandırılan foton emisyonu yapan tabakaları ihtiva eder. Her dinod katotdan veya bir önceki dinodtan gelen elektronları toplar. Katotdan kopan elektronlar sırayla dinodlara çarpar ve daha fazla elektron koparark anoda ulaşır. Bu şekilde oldukça fazla elektron anoda göç eder. Bu işlemin verimliliği uygulanan voltaj ile kontrol edilir (Cantle 1982).

1.6.2.5 Girişimler

Girişim; tayini yapılan elementin verdiği sinyalin büyümesi yada küçülmesi şeklinde olup, elementin konsantrasyonunun fazla yada az bulunmasına neden olur. Girişimler kaynaklarına göre, kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak beş grup altında toplanabilir (Gündüz 1993).

Spektral girişim; tayini yapılan elementin rezonans çizgisinin bir başka elementin rezonans çizgisiyle çakışması veya bir başka maddenin verdiği spektral bandın altında kalması halinde ortaya çıkar.

Kimyasal girişimler, uygun çalışma şartları seçilerek en aza indirilebilir. Bu girişimlerin en yaygın türü analit ile zor buharlaşabilen ürünler oluşturan anyonların varlığı ve böylece atomlaşma oranının azalmasıdır. Bu bazen yüksek sıcaklıklar kullanılarak veya ortama, girişim yapan türlerle birleşerek analitin serbest kalmasını sağlayacak katyonlar ilave edilerek azaltılabilir.

İyonlaşma girişimleri, tayini yapılacak elementin iyonlaşmasından kaynaklanır. Önemli ölçüde iyonlaşma olduğu zaman, ortamda elektronlar büyük bir konsantrasyona ulaşır. İyonlaşan ve nötral taneciğin spektrumları birbirinden

tamamen farklıdır, böylece iyonlaşma düşük sonuçlar alınmasına neden olur. İyonlaşmada serbest elektronlar bu olayın bir ürünü olduğu için aşağıdaki dengeye göre ortamda kolay iyonlaşabilen türler analit atomlarının iyonlaşmasını engeller.

$$M \rightleftharpoons M^{+} + e^{-}$$

Fiziksel girişimler, numune ile standart çözeltilerin akıcılık, sisleşme oranı ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanır. Bu girişimleri gidermek için kullanılan yöntemler ise şöyle sıralanabilir.

- Standart eklemek,
- Numune ile standardı birbirine benzetmek,
- Tayini yapılacak elementle, girişim yapan matriksin çözücü ekstraksiyonu ile ayrılması (Haswell 1991).

Zemin girişimi, yüksek oranda çözünmüş tuz içeren numunelerin aleve verilmesiyle bu tuz parçacıklarının ışığı absorplaması yada saçmasıyla oluşur. Zemin girişiminin giderilmesinde şu yöntemler kullanılmaktadır.

- Girişim yapan matriks ile analit çözücü ekstraksiyonu ile ayrılır,
- Tayin, absorpsiyonun olmadığı dalga boyunda tekrar edilir (Cantle 1982).

1.6.2.6 Atomik Absorpsiyonla Derişim Tayini

1.6.2.6.1 Dalga Boyunun Seçilmesi

Bunun için tayini yapılacak elementin en şiddetli absorpsiyon yaptığı dalga boyu seçilir. Böylece düşük derişimlerde bile absorpsiyon değerleri okunabilir. Eğer ortamda tayini yapılacak elementle girişim yapacak başka bir element varsa, bu elementin absorpsiyon yapmadığı başka bir dalga boyu seçilir.

1.6.2.6.2 Ortam Şartları

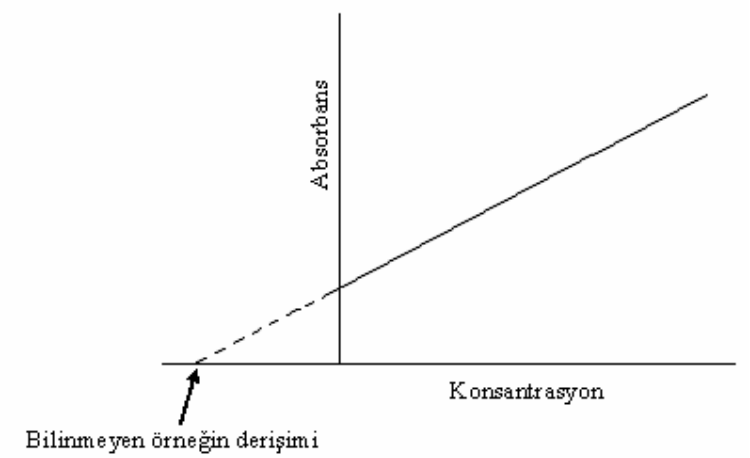
Standart çözeltiler ile numune birbirine benzetilmelidir.

1.6.2.6.3 Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

Bu yöntemde konsantrasyonları bilinen standart çözeltilerin absorbans değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizilir. Daha sonra numunenin absorbansı okunarak kalibrasyon grafiğinden konsantrasyon degeri belirlenir.

1.6.2.6.4 Standart İlave Etme Yöntemi

Tayini yapılacak örnek çözeltisi çok zengin bir matrikse sahipse girişimleri azaltmak için standart ilave etme yöntemi kullanılır. Bunun için örnek en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacime kadar saf su ile seyreltilir, ikinci ve üçüncü kısımlara artan hacimde belli bir standart çözeltiden ilave yapılır ve ilk kısmın hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbansı ölçülür. İlave edilen konsantrasyona karşı absorbans grafiği Şekil 1.14'deki gibi çizilir. Doğru x eksenini kesinceye kadar ekstrapole edilir. Doğrunun x eksenini kestiği nokta bilinmeyen konsantrasyonunu verir.



Şekil 1.14 Standart ilave etme kalibrasyon eğrisi

1.6.2.7 AAS'nin Performansı ile İlgili Terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre bütün analitik spektroskopik yöntemlerde (alev emisyon, atomik absorpsiyon ve atomik floresans) kullanılan terimler aşağıda özetlenmiştir.

1.6.2.7.1 Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı % 95 güvenle gözlenebilecek en küçük derişim veya miktar olarak tanımlanır ve atomik absorpsiyon spektrometresinde kör numunenin sinyaline oranla analitik sinyalin büyüklüğü ile ilgilidir.

1.6.2.7.2 Doğruluk

Ölçülen sonuçlar doğal olarak "gerçek" kabul edilen değerlerle aynı olmalıdır. Ancak, analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeniyle, gerçek kabul edilen değere ulaşmak her zaman mümkün değildir. Doğruluk; analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin, gerçek kabul edilen değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirtilir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik yöntemin uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir.

1.6.2.7.3 Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapma veya bağıl standart sapmadır. Kesinlik aynı zamanda rasgele ve belirsiz hataların bir ölçüsüdür.

1.6.2.7.4 Duyarlılık

Standart çözeltiler için okunan absorbans değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonunda duyarlılık, özel olarak analiz elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanır.

1.7 Literatür Özetleri

Ferreira ve arkadaşları (1999), tuzlu ortamda nikelin zenginleştirilmesi ve ayrılmasında katı faz ekstraksiyonunu önermiştir. Çalışma PAN ayıracı ile doldurulan Amberlit XAD-2 reçinesine, nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunu esas almıştır. Nikel ekstraksiyonunda, pH etkisi, akış hızının etkisi, numune hacmi, dolu reçinenin sorpsiyon kapasitesi, nikelin reçineden desorpsiyonu ve analitik karakteristikler çalışılmış. Nikel(II) iyonları 25-250 ml numune hacminde, 6.0-11.5 pH aralığında ve 0.1-275 μg L^{-1} konsantrasyon aralıgında PAN ayracı ile XAD-2 reçinesinin 1 g'ı kullanılarak ekstrakte edilmiş.

Narin ve arkadaşları (2000), basit bir zenginleştirme metodu kullanarak FAAS ile su numunelerindeki Cu, Mn, Co, Cd, Pb, Ni ve Cr'yi tayin etmişlerdir. Sudaki eser metal iyonlar önce prekatekol viyolet kompleksleri haline getirilmiş, sonra aktif karbonda tutturulmuş ve en son aseton içindeki 1 M HNO_3 çözeltisi ile elue edilmiş. Bu metotda limit deger 70 ng L^{-1} ve bu çalışmada 10 ölçüm için gerçek standart sapma % 3-8 aralığında bulunmuş.

Soylak ve arkadaşları (2001), amberlit XAD-1180 reçinesi kullanarak deniz suyundaki Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarını zenginleştirerek AAS ile tayin yapmışlardır. Çalışma pH 8-9 aralıgında yapılmış, Kalmajit miktarı, Amberlite XAD-1180 miktarı, eluent tipi gibi analitik parametreler incelenmiş. Deniz suyu matrikslerinin etkisi dikkatle gözden geçirilerek bu metotla, deniz suyundan bakır, nikel ve kurşunun zenginleştirilmesinde güzel sonuçlar alınmış (geri alma > %95, gerçek standart sapma <% 9).

Bakırcıoğlu ve arkadaşları (2001), Cd, Cu ve Zn'nin tayinleri için dietilentriamin polimer kullanarak zenginleştirme ve ayırma işlemi yapıp, bu elementlerin AAS ile tayinlerini yapmışlardır. Bütün araştırılan elementler pH 3'de HNO_3 ile geri alınmış. Dietilentriamin polimerin yükleme kapasitesini 5.2 mg Cu^{+2}/g polimer olarak bulmuşlardır.

Paulo ve arkadaşları (2004), 2-aminothiazole grupları ile kimyasal olarak modifiye edilmiş silikajeli, benzinde; bakır, çinko, nikel ve demirin zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Silikajelin yüzey karakteristikleri ve yüzey alanı FT-IR, kjeldal ve yüzey alan analizi (B.E.T) kullanılarak kimyasal

modifikasyondan önce ve sonra yapılmış. Analit elementlerin tutulması ve geri alınması baç ve kolon teknikleri uygulanarak çalışılmış. Alıkonma ve elue etmede; eluentin konsantrasyonu, akış hızı, silikanın miktarı ve batch tekniginde bunlara ek olarak çalkalama zamanı gibi deneysel parametreler araştırılmış. Metotda tayin sınırları, bakır, demir, nikel ve çinko için sırasıyla 0.8, 3.2 ve 0.1 μg L^{-1} olarak bulunmuş.

Jamali ve arkadaşları (2006), bu çalışmada; ICP-AES ile doğal sular içinde ki uranyumun ayrılması, önderiştirilmesi ve zenginleştirilmesinde salisil aldehit kullanılarak işlevselleştirilmiş mezogözenekli silika kullanmışlardır. Uranyumun eser miktarının adsorpsiyonunda etkili olan deneysel şartlar optimize edilmiş. Zenginleştirme faktörü 100, analitik eğri 2-1000 μg L^{-1} aralıgında lineer ve tayin sınırları 0,5 ng mL^{-1} olarak tayin edilmiş. Bağıl standart sapma optimum şartlar altında 10 ölçüm için % 2,5 olarak bulunmuş. Sorpsiyon kapasitesi optimum şartlar altında, sorbentin gramı başına 10 mg uranyum olarak bulunmuş.

Doğan ve Köklü (2006), V, Cr, Mn ve Pb'nin GFAAS ile tayininden önce önderiştirme sorbenti olarak silikajele yüklenmiş 2-merkaptopropiltrimetoksisilan kullanmıştır. Slikajelin yüzey karakteristikleri ve yüzey alanı kimyasal modifikasyondan önce ve sonra elementel analiz ile tayin edilmiş. Analit elementlerin tutulması ve geri alınması batch ve kolon teknikleri uygulanarak araştırılmış. pH'nın etkisi, eluentin akış hızı, batch tekniğinde çalkalama zamanı, kolonda asit çözeltisinin konsantrasyonu ve silikanın miktarı gibi deneysel parametreler araştırılmış. Batch tekniğinde bütün elementler, vanadyum için 3, krom için 1.8, mangan için 1.7 ve kurşun için 0.4 standart sapma değerleri ile geri alınmış. Bütün elementler için kolon tekniğinde de aynı geri alma sağlanmış. Metodun tayin sınırları V, Cr, Mn ve Pb için sırasıyla 1.1, 1.4, 1.3 ve 0.8 ng olarak bulunmuş.

Kendüzler ve arkadaşları (2006), yeni adsorbe edici materyalin potansiyelini değerlendirmiştir. Amberlite 36 katyon değiştirici reçine ile doldurulan kolon içinde mangan (II) iyonlarının sorpsiyonu incelenmiş. Kolonda tutulan mangan HNO_3 çözeltisinin 5 ml'si ile elue edilerek FAAS ile tayin edilmiş. Farklı faktörler dahil örnek çözeltinin pH'sı, örnek hacmi, reçinenin miktarı, örnek çözeltinin akış hızı, eluentin hacmi ve konsantrasyonu ve önderiştirme için matriks etkileri araştırılmış. İyi bir bağıl standart sapma (%3), yüksek geri alma (%95), yüksek zenginleştirme

faktörü (200) ve düşük tayin sınırı (0,245 μg L^{-1}) elde edilmiş. Manganın reçinede maksimum adsorpsiyon kapasitesi 88 mg g^{-1} olarak bulunmuş. Bu metot, musluk sularında, ticari doğal içme sularında, fiziksel ve kimyasal işlemden geçirilmiş içme sularında FAAS ile manganın tayininde kullanılmış.

Afzali ve arkadaşları (2007), FAAS ile sularda bakırın eser miktarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için basit ve güvenilir bir metot geliştirmişler. Cu^{+2} iyonları, analkim piroatekol hareketsizleştirilmiş TDMBAC vasıtasıyla seçici ve nicel bir şekilde absorbe edilmiş. Tutulan bakır iyonları eluent olarak 5 ml 4M HNO_3 ile kolondan desorbe edilerek FAAS ile tayin edilmiş. Önerilen metodla yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmiş. Çözeltinin 1000 ml'sinde ki bakırın 0.1 μg'ı konsantre hale getirilmiş. Önerilen metodun tayin sınırları 0,05 ng mL^{-1}'dir. Standart alaşımlarda ki bakır tayininde % 97'den daha büyük geri alma gözlenmiş.

Gama ve arkadaşlarının (2006) yaptığı çalışmada, kadmiyum ve kurşunun tayini için 2-(6'-metil-2'-benzotiazolilazo) ile yüklenmiş poliüretan köpük kullanılmıştır. Metal sorpsiyonu için optimum hidrodinamik ve kimyasal şartlar belirlenmiş. Kadminyum ve kurşunun adsorpsiyonunda bir kaç yabancı maddenin etkisi araştırılmış. 180 s zenginleştirme zamanı için elde edilen zenginleştirme faktörü 37 olarak bulunmuş. Metallerin tayin sınırları kadmiyum ve kurşun için sırasıyla 0.8 ve 3.75 μg L^{-1} (katı örneklerde 0.1 ve 0.47 μg g^{-1}) bulunmuş.

Ghaedi ve arkadaşları (2007), gerçek numuneler içindeki önemli minerallerin eş zamanlı zenginleştirilmesi için bir metot geliştirmiştir. Bu metot 4,6-dihidroksi-2-merkaptopriimidin (DHMP) yüklenmiş aktif karbon üstünde metal komplekslerinin oluşumunu temel almıştır. Komplekste ki metaller aseton içindeki 2 M HNO_3'ün 5 mL'si kullanılarak elue edildikten sonra AAS ile tayin edilmiştir. Bu metotda Cu, Ni, Pb ve Co gibi mineraller onların eş zamanlı ayrılması ve ölçülmesiyle analiz edilmiş. Optimum şartlarda, lineer doğru konsantrasyon aralığını, Ni^{+2} için 0.04-1.1 μg mL^{-1} ve Cu^{+2}, Pb^{+2} ve Co^{+2} için 0.04-1 μg mL^{-1} olarak bulmuşlardır. Sorpsiyon kapasitesini 0.5 g katı fazı doyurarak tayin etmişlerdir. Eser metallerin geri alınması Ni^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2} ve Pb^{+2} için sırasıyla 99, 98.9, 99.2 ve 98.8, gerçek standart sapmaları ise 1.4, 1.3, 1.2 ve 1.4 bulunmuş.

Rao ve arkadaşları (2006), ICP-AES'den önce sodyumdietilditiyokarbomat (NaDTTC) ya da piperidinditiyokarbomat (pipDTC) tabakalı Amberlite XAD-7

reçinesi kullanarak doğal su numunelerinde ki bizmutun ayrılması ve zenginleştirilmesi için kolonda katı faz ekstraksiyonunu kullanmışlardır. Sonuçlar bizmutun sorpsiyonunu çözeltinin pH'sı ve akış hızının etkilediğini göstermiştir. Sorbe edilen bizmut HNO_3'ün 4 mL'si ile elue edilmiştir. Ekstraktör sistemde NaDTTC tabakalı reçinede bizmutun sorpsiyon kapasitesi 9.82 mg g^{-1}, pipDTC-tabakalı reçinede ise sorpsiyon kapasitesi 9.56 mg g^{-1} değerlerinde bulunmuş. Zenginleştirme faktörü pipDTC-tabakalı reçine ve NaDTTC-tabakalı reçinede sırasıyla, 150 ve 170 bulunmuş. Bu metot da bağıl standart sapma % 5'ten daha düşük bulunmuş.

Asc ve arkadaşları (2006), sularda ki Co(II), Ni(II), Fe(II) ve Cu(II) iyonlarının eser miktarlarının zenginleştirilmesini sağlamışlar. Bu metaller 2-pridil keton tiyosemikarbazon (DPKT) ile kompleksleştirildikten sonra Amberlit XAD-4 kolonu üzerinde tutulmuş, sonra aseton içinde ki 1 M HNO_3 ile elue edilmiş, metallerin konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüş. Geliştirilen metot içme ve musluk suyu numuneleri içindeki metal iyonların eser miktarının tayinleri için kullanılmış. Bağıl standart sapma % 2 ve geri kazanım % 95'den büyük bulunmuş.

Bağ ve arkadaşları (1999), sepiolit üzerinde sabitlenmiş *Escherichia coli* içeren kolonda zenginleştirme işleminden sonra FAAS ile Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd'nin tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada optimum pH, adsorbentin miktarı, akış hızı elementler için araştırılmış. Sepiolit üzerinde sabitlenmiş *Escherichia coli* tarafından Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd'nin geri alınmasını sırasıyla % 99.1±0.6, % 98.2±0.6, % 98.1±0.5, % 97.2±0.8 ve % 98.20 ±4 seviyesinde bulmuşlardır. Bu çalışmada sepiolit üzerinde sabitlenmiş *Escherichia coli'nin* adsorpsiyon kapasitesi Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd için sırasıyla 0.148, 0.064, 0.098, 0.134 ve 0.088 olarak belirlenmiştir. Önerilen metot alaşımlardaki metallerin tayininde kullanılmış ve bağıl hatanın % 10'dan daha düşük olduğu gözlenmiş.

Narin ve arkadaşları (2007), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Cr(III)'ün ayrılması ve zenginleştirilmesi için SP70-α-benzoin oksim şelatlaştırıcı reçinesi sentezleyip kullanmışlar. Bu çalışmada optimum pH, eluent tipi, akış hızı gibi parametreler analit iyonların geri kazanılmasında dikkatle gözden geçirilmiş. Tayin sınırları Pb, Cd, Co, Cr için sırasıyla 16.0, 4.2, 1.3, 2.4 µg L^{-1} olarak bulunmuş. Zenginleştirme faktörü

Pb için 75, Cd, Co, Cr için 100 bulunmuş. Bu çalışmada geri alma % 95'den büyük, gerçek standart sapma %10'dan daha küçük belirlenmiş.

Tayyebeh ve arkadaşları (2005), silikajele modifiye edilmiş 2,4,6-trimorfolino-1,3,5-triazin'i AAS ile su numunelerindeki gümüş iyonlarının ayrılması, tayin edilmesi ve zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Gümüş iyonlarının eser miktarlarının etkili adsorpsiyonu için pH, numunenin akış hızının etkisi, eluentin konsantrasyonu gibi deneysel şartlar optimize edilmiş. Yabancı iyonların pH 3.5'de gümüşün ayrılması ve tayin edilmesini engellemedigi ve gümüş iyonlarının tamamen adsorbe edildiği gözlenmiş. Bu çalışmada gümüş iyonlarının adsorpsiyon izotermleri elde edilmiş. Metodun doğruluğu kaynak ve musluk suyu kullanılarak değerlendirilmiş. Bağıl standart sapma optimum şartlarda % 3.03 olarak elde edilmiş. Optimum şartlarda sorbentin kapasitesi, sorbentin gramında 384 µg gümüş olarak bulunmuş.

Sergio ve arkadaşları (1999), doğal su numuneleri içinde, eser miktardaki bakırın ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir yöntem önermişler. Bu yöntemde kalmajit ile yüklenmiş Amberlite XAD-2 ile dolu kolonda bakır(II)'nin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş. Bu metotda 0.0125, 25 µg aralıgında bakır bulunan 25 mL'den 250 mL'ye kadar numune hacminin etkisi ve 3.7'den 10'a kadar pH'nın etkisi, 0.5 gram Amberlit XAD-2 reçinesi bulunan kolon içinde bakır kalmajit kompleksleri halinde deriştirilerek incelenmiş. Cu(II) iyonları 2 mol L^{-1} hidroklorik asit çözeltisinin 5 mL' si kullanılarak desorbe edilmiş. Bu metot kalsiyum(II) (500 mg L^{-1}), magnezyum(II) (500 mg L^{-1}), stransiyum(II) (50 mg L^{-1}), demir(III) (10 mg L^{-1}), nikel(II) (10 mg L^{-1}), kobalt(II) (10 mg L^{-1}), kadminyum(II) (10mg L^{-1}) ve çinko(II) (10 mg L^{-1}) iyonlarının varlığında bakırın tayininde seçicilik göstermiş. Önerilen metodun doğruluğu referans biyolojik numuneler içindeki bakır ile değerlendirilmiş. Bu çalışmada kalmajit ile dolu reçinenin sorpsiyon kapasitesi reçinenin gramı başına 1,59 µ mol bakır olarak bulunmuş. Farklı yerlerden toplanan doğal su numuneleri içindeki bakırın tayininde bu metod kullanılmış.

Li ve arkadaşları (2007), *Malachite green* ile doldurulmuş mikrokristalin trifenilmetan kullanılarak FAAS tayininden önce çinkonun ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir metot önermişler. *Malachite green*, NH_4SCN ve trifenilmetanın miktarı, karıştırma zamanı ve çinkonun çeşitli metal iyonları

varlığında zenginleştirilmesi gibi farklı parametrelerin etkisi, deneysel şartların optimize edilmesinde çalışılmış. Optimum şartlar altında çinko, *malachite green* ile doldurulmuş mikrokristalin trifenilmetanın yüzeyinde adsorbe edilmiş. Çinko(II), çözeltide bulunan Pb(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Mn(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III) ve Al(III) iyonlarından tamamen ayrılabilmiş. Çinko için önerilen metotda zenginleştirme faktörü 200 olduğunda tayin sınırları 0.05 µg L^{-1} olarak bulunmuş. Bu çalışmada geri alma % 96.5 - 105 aralığında, bağıl standart sapma % 1.0 - 3.1 olarak bulunmuş. Bu metot çeşitli su numunelerinde çinkonun tayin edilmesinde kullanılmış.

Burham ve arkadaşları (2006), şelatlaştırıcı sorbenti, -N=N- grup vasıtası ile poliüretan köpüğe, 4-hidroksitoluen ve 4-hidroksiasetofenonu kovalent bağlarla bağlayarak sentezlemişler. Sentezlenen şelatlaştırıcı sorbent IR ve UV-vis ölçümlerle karakterize edilmiş. Modifiye köpükler çeşitli çözücülere karşı mükemmel kararlılık göstermiş. Bu şelatlaştırıcı sorbentlerle Zn(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)' nin ekstraksiyonunda pH'nın etkisi, çalkalama zamanı çalışılmış. Doğal su numunesinden metal iyonların ayrılması için sentezlenen köpüklerin potansiyel uygulamaları araştırılmış. Gerçek standart sapma 5 ölçüm için ≤ % 7.3 olarak bulunmuş.

Lemos ve arkadaşları (2006), -N=C- gruplar vasıtasıyla, pireatekol ile Amberlite XAD-2 kullanarak yeni şelatlaştırıcı sorbent sentezlemişler. Bu sorbent elementel analiz ve IR spektrumu ile karakterize edilmiş ve kadminyum, kobalt, bakır ve nikelin zenginleştirilmesinde kullanılmış. Metal iyonları minikolonlarda sorbe edilmiş ve FAAS ile tayin edilmiş. Bütün metallerin elüsyonu 0.5 M HCl yada HNO_3 ile yapılmış. Optimum şartlar altında önerilen metodun tayin sınırları kadminyum, kobalt, bakır ve nikel için sırasıyla 0.31, 0.32, 0.39 ve 1.64 µg L^{-1} olarak bulunmuş. Geliştirilen metodun doğruluğu yeterli bulunmuş ve referans materyallerle değerlendirilmiş.

Kiran ve arkadaşları (2007), FAAS ile biyolojik ve çevresel numunelerdeki Co, Cu, Ni, Zn ve Cd'nin tayininde katı faz ekstraksiyonu için 2-{[1-(2-hidroksinaftil)metiliden]amino}benzoikasit (HNMABA) sentezlemiş. Metaller aktif karbon (AC) üzerinde HNMABA kompleksleri olarak pH 5 ±0.2'de sorbe edilmiş ve aseton içinde 6 ml 1 M HNO_3 ile elue edilmiş. Numune hacmi, eluent tipi, akış hızı

gibi parametrelerin etkisi incelenmiş Çalışılan metallerin tayin sınırları 0.75 - 3.82 μg mL^{-1} aralığında bulunmuş.

Meesri ve arkadaşları (2007), polistren-divinilbenzen (PS-DVB) reçineyi benzotiazole grup ile fonksiyonilize etmiş. Amino gruplar ilk olarak nitrasyon ve redüksiyon reaksiyonları ile hazırlanmış ve sonradan etil-2-benzotiazolasetat (BA) ile muamele edilmiş, amid bağlanarak şelatlaştırıcı reçine elde etmişler (BA-PS-DVB). Bu arada amino-PS-DVB diazotize edilip ve BA ile birleştirilerek, azo-BA-PS-DVB elde edilmiş. Reçineler elementel analiz ve IR spektroskopisi ile karakterize edilip, su içinde Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonu için kullanılmış. Batch tekniği için çözeltinin pH'sı, ekstraksiyon zamanı ve adsorpsiyon izotermi gibi ekstraksiyon şartları optimize edilmiş. Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonları için optimum pH sırası ile 8.0, 7.0, 6.0 olarak bulunmuş. Kolon metotda BA-PS-DVB ve azo-BA-PS-DVB üzerinde optimum akış oranlarını dakikada 2.5 ml ve 4.0 ml olarak bulmuşlardır. Kolonda sorbe edilmiş metal iyonları 5-2 M HNO_3 ile elue edilmiş. Azo-BA-PS-DVB üzerinde Cd(II) ve Cu(II)' nin ve BA-PS-DVB üzerinde Cu(II)'nin zenginleştirme faktörü sırasıyla 50, 50 ve 20 bulunmuş, gerçek standart sapma % 10'dan daha küçük bulunmuş. Bu metot içme sularında Cu(II)'nin tayini için önerilmiş.

Purohit ve arkadaşı (1997), zirkonyumun eser miktarını bir seri şelatlaştırıcı reçine ile önderiştirmiş. pH, zaman ve metal iyon konsantrasyonu gibi deneysel şartlar batch metodunda optimize edilmiş. Zirkonyumun tayini 535 nm'de *Xylenol Orange* kullanılarak UV'de yapılmış.

Taher ve arkadaşları (1998), nikeli çeşitli alaşım ve biyolojik numunelerde tayin etmişler. Bunun için numunelerdeki nikel pH 7.2 - 11.8 aralığında mikrokristalin naftalen içinde 2-nitroso-1-naftol-4-sülfonik asit tarafından tutulmuş. Filtrasyondan sonra 2-nitroso-1-naftol-4-sülfanat ve naftalenin nikel komplekslerinden meydana gelen katı kütlesi dimetilformamidin 5 mL'sinde çözülmüş ve nikel UV spektrofotometre ile tayin edilmiş. Kolonda da benzer şekilde yapılmış ve tayin edilmiş. Tayin sınırları 0.3 μg mL^{-1} olarak bulunmuş. pH'nın etkisi, nikel tayini üzerine birtakım metal iyonlarının etkisi gibi parametreler optimize edilmiş.

Hosseini ve arkadaşları (2006), çeşitli su numuneleri içindeki Fe(III) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için Amberlit XAD-4 reçinesine

2,3-dihidroksibenzoik asiti –N=N– grubuyla bağlayarak fonksiyonlandırmış ve seçici şelatlaştırıcı reçine elde etmişler. Reçineyi termogravimetrik analiz, IR spektroskopisi ile karakterize etmişler. Elde ettikleri şelatlaştırıcı reçine Fe(III) iyonlarını pH 3.5'de sorbe etmiş. Sonra 0.5 M H_3PO_4 kullanılarak elue etmişler. Elue edilen Fe(III) iyonlarını FAAS ile tayin etmişler ve % 98 den daha fazla geri kazanım olduğunu gözlemişler.

Chakrapani ve arkadaşları (1998), FAAS ile sulardaki Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb ve V'un tayinleri için bir zenginleştirme önermişlerdir. Bu metot eser elementlerin metal-piridilazo rezorsinol kompleksleri (M-PAR) olarak aktif karbon üzerinde pH 5.5±0.5'de sorpsiyonunu temel almaktadır. Aktif karbon üzerinde M-PAR şelatlarının sorpsiyonu için çeşitli parametrelerinin etkileri tartışılmış. Aktif karbon 1.6 M nitrik asit çözeltisi ile muamele edilerek eser elementler desorbe edilmiş. Zenginleştirme faktörünü 200 ve üzerinde elde etmişler. Metodun gerçek standart sapmasını % 15 olarak bulmuşlar. Bu metot su numunesinde ppb seviyesinde eser analitlerin tayini için uygulanmış.

Martins ve arkadaşlarının (2004), yaptığı çalışmada bir biyopolimer olan kitosan, 8-hidroksikinolin kullanılarak fonksiyonilize edilmiş. Elde edilen şelatlaştırıcı reçine IR ve raman spektroskopisi ile karakterize edilerek şelatlaştırıcı reçinenin verimliliği ve önerilen metodun doğruluğu içilebilir su, göl suyu, deniz suyundaki metal iyonlarının geri alınmasıyla değerlendirilmiş. Numune içindeki Cd(II) ve Cu(II) metal iyonları önce minikolonlarda zenginleştirilmiş sonra FAAS ile tayin edilmiş. Şelatlaştırıcı reçine Cd(II) için pH 7'de ve Cu(II) için pH 10'da yüksek seçicilik sergilemiş. Eluent konsantrasyonu 0.1-3 M HNO_3 kullanılarak test edilmiş ve maksimum geri kazanım 0.5 M HNO_3'de elde edilmiş. Gerçek standart sapma Cd(II) için % 1.5 ve Cu(II) için % 0.7 elde edilmiş.

Balasubramanian ve arkadaşları (1999), farklı dere ve atık sularda toplam krom tayininde önce numunedeki Cr(III)'ü Cr(VI)'ya dönüştürmüşler. Bu numunelerde Cr(VI) türleri ICP-AES, FAAS ve UV-vis (1,5-difenil karbazit metot ile) spektrofotometre ile tayin edilmiş. Bu metotlarda elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş. Bu çalışmada UV-vis spektrofotometre diğer iki metot ile karşılaştırıldığında bu analiz için daha iyi bulunmuş. Bu numuneler kromun yüksek konsantrasyonunu içerdikleri için zenginleştirmeye ihtiyaç duyulmamış. ICP-AES ve

FAAS metotlarında yüksek değerler elde edilmesi hali mineral asit ve elektrolitlerin yüksek konsantrasyonundan kaynaklanan matriks etkilere dayandırılmış. Sonuncu metotlarda (FAAS, ICP-AES) elde edilen değerler her iki teknik içinde hemen hemen aynı değerde olduğu gözlenmiş.

2. MATERYAL ve METOT

2.1 Kullanılan Cihazlar

Metal iyonlarının tayini Analytic Jena marka ContrAA 300 ve Shimadzu 1700 marka UV-Visible Spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. pH ölçümleri için "Denver Instrument" marka pH–metre kullanılırken, tartımlar için AND marka GR-200 model analitik hassas terazi kullanılmıştır.

2.2 Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

2.2.1 Kimyasal Maddeler

Yapılan çalışmada kullanılan sporopollenin (Lycopodium Clavatum) (Fluka), etilendiamin ve dietilentriamin (Sigma-Aldrich) ve diğer kimyasallar (bromo asetik asit, asetik asit, toluen, nitrik asit, hidroklorik asit, 1000 ppm'lik bakır ve kobalt standart çözeltileri, 4-(2-Piridilazo) rezorsinol monosodyum monohidrat (PAR) vb.) (Merck) firmasından satın alınarak kullanılmıştır.

2.2.2 Çözeltiler

2.2.2.1 Stok ve Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan tampon çözeltiler, öncelikle hazırlanan stok çözeltiler kullanılarak birbirleri ile belirli oranlarda karıştırılarak hazırlanmıştır.

Stok çözelti 1: 0,1 M HCl çözeltisi hazırlamak için 8,1 mL derişik HCl çözeltisinden alınıp 1L' ye tamamlandı.

Stok çözelti 2: 0,1 M $NaH_2C_6H_5O_7$ çözeltisi hazırlamak için 21,014 g sitrik asit monohidrat ve 200mL 0,1 M NaOH çözeltisinden alınıp 1 L'ye tamamlandı.

Stok çözelti 3: 0,1 M NaOH çözeltisi hazırlamak için 0,4 g NaOH tartılarak 1L'ye tamamlandı.

Stok çözelti 4: 0,067 M KH_2PO_4 çözeltisi hazırlamak için 9,073g KH_2PO_4 tartılarak 1L'ye tamamlandı.

Stok çözelti 5: 0,067 M $NaHPO_4$ çözeltisi hazırlamak için 11,866 g $NaHPO_4$ tartılarak 1L'ye tamamlandı.

Stok çözelti 6: 0,05 M $Na_2B_4O_7$çözeltisi hazırlamak için 12,367 g H_3BO_3 ve 100 mL 0,1 M NaOH çözeltisinden alınarak 1L'ye tamamlandı.

pH 2 tamponu: Stok çözelti 2'den 30,6 mL alınarak üzerine stok çözelti 1'den 69,4 ml ilave edildi.

pH 3 tamponu: Stok çözelti'den 40,3 mL alınarak üzerine stok çözelti 1'den 59,7 mL ilave edildi.

pH 4 tamponu: Stok çözelti 2'den 56,0 mL alınıp üzerine stok çözelti 1'den 44,0 mL ilave edildi.

pH 5 tamponu: Stok çözelti 5'ten 0,95 mL alındı üzerine stok çözelti 4'ten 99,05 mL ilave edildi.

pH 6 tamponu: Stok çözelti 5'ten 12,1 mL alınarak üzerine stok çözelti 4'ten 87,9 mL ilave edildi.

pH 7 tamponu: Stok çözelti 5'ten 61,2 mL alınarak üzerine stok çözelti 4'ten 38,8 mL ilave edildi.

pH 8 tamponu: 80 mL fosforik asit, 80 mL borik asit, 80mL asetik asit 1 L'lik erlene konur ve hacim damıtılmış su ile 1 L'ye tamamlanır. Hazırlanan bu çözeltinin pH'sı stok çözelti 3 ile 8'e ayarlanır (Britton Robinson tamponu).

pH 9 tamponu: Stok çözelti 6'dan 85,6 mL alınarak üzerine stok çözelti 1'den 14,4 mL ilave edildi.

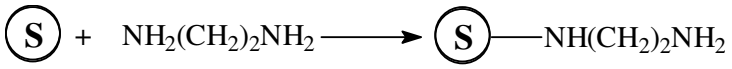
pH 10 tamponu: Stok çözelti 3'ten 41,0 mL alınarak üzerine stok çözelti 6'dan 59,0 mL ilave edilerek hazırlandı (Wiley ve Sons, 1974).

2.2.2.2 Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan metal çözeltileri, 1000 ppm'lik bakır ve kobalt standart çözeltilerinden saf su ile seyreltilerek istenilen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır.

2.3 Karboksimetil diaminoetan Sporopollenin'in Sentezi

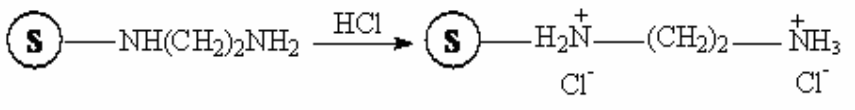
Karboksimetil diaminoetan-sporopollenin elde etmek için öncelikle 1,2-diaminoetanın sporopollenine bağlanması gereklidir. Bu amaçla Lycopodium clavatum bitki sporlarından hazırlanan 54 g'lık bir örnek 450 mL'lik susuz toluen ile karıştırılır. Daha sonra süspansiyona 150 mL 1,2-diaminoetan eklenir. Bu süspansiyon 20 saat kadar üzerine bir geri soğutucu takılmış balon içerisinde ısıtıcı ile ısıtılır ve 1,2-diaminoetan sporopolleninin sentezlenmiş olur. 1,2 diaminoetanın, sporopollenine bağlanma reaksiyonu Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Ayar 1997).



Şekil 2.1 1,2-diaminoetan'ın sporopollenin'e bağlanması

Daha sonra süspansiyon soğumaya bırakılır. Soğuyan süspansiyon süzülür ve toluenle yıkanır. Böylece diaminoetan sporopollenin katı olarak elde edilir.

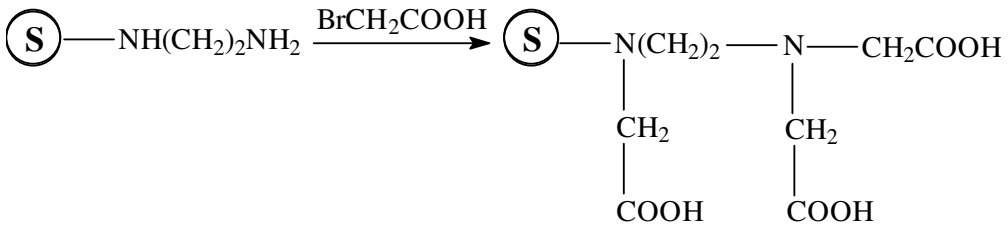
Depolanması gereken diaminoetan-sporopollenine hidroklorik asit ilave edilmesi gerekir. Aksi halde diaminoetan–sporopollenin hava atmosferinde bulunan CO_2 ile reaksiyona girerek yapısındaki aminleri karbonatlarına çevirir. Sporopolleninin HCl ile reaksiyonu için 2 M'lık HCl kullanılır ve daha sonra su ile yıkanır. Son olarak etanol ve eter ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakılır. Diaminoetan-sporopolleninin HCl ile olan reaksiyonu Şekil 2.2'de verilmiştir (Ayar 1997).



Şekil 2.2 Diaminoetan- sporopolleninin HCl ile olan reaksiyonu

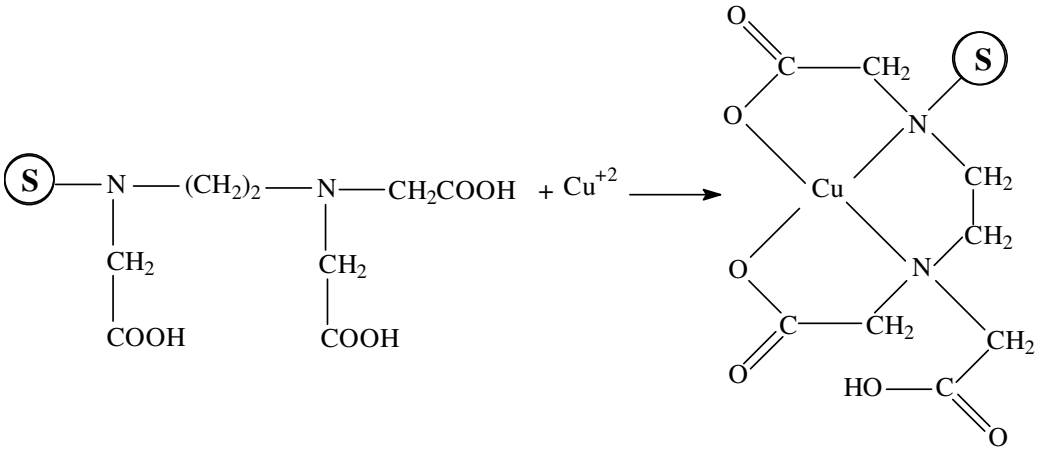
HCl formundaki diaminoetan-sporopollenin kullanılmak istendiği zaman alkollü NaOH ile muamele edilir ve sonrasında sırasıyla su, etanol ve dikolorometan ile yıkanır.

Karboksimetil diaminoetan sporopollenin (CDAE-S) elde etmek için; bir reaksiyon kabına 48 g diaminoetan-sporopollenin katısından alınır. Daha sonra 32 mL 2M NaOH ve 32 mL 1 M $NaHCO_3$ ile nötralleştirilen bromasetik asit reaksiyon kabına eklenir. İlgili reaksiyon Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Oda sıcaklığında bu süspansiyon bir gece boyunca karıştırılır, karboksimetil diaminoetan sporopollenin (CDAE-S) elde edilir. Karboksimetil diaminoetan sporopollenin kurutularak saklanacaksa sırasıyla su, sulu asetik asit çözeltisi ve tekrar su ile yıkanır ve kurutulur (Pehlivan, 1991).

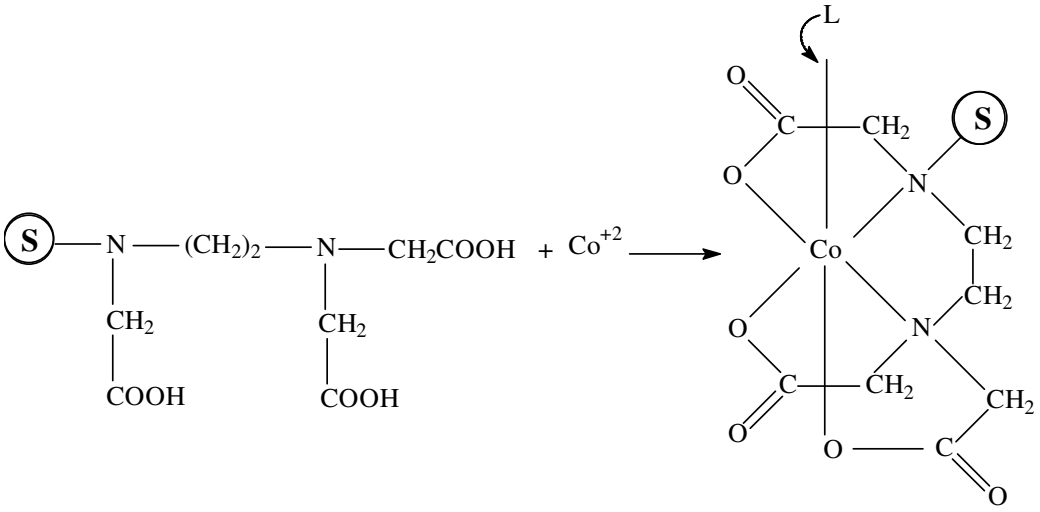


Şekil 2.3 1,2-diaminoetan sporopolleninden, karboksimetil diaminoetan sporopollenin'in elde edilmesi

Karboksimetil diaminoetan sporopollenin'in Cu^{+2} ve Co^{+2} iyonları ile verdiği komplekse ait oluşum reaksiyonları Şekil 2.4 ve 2.5'de gösterilmiştir. Şekil 2.5'de, L, ligandı göstermektedir.



Şekil 2.4 Karboksimetil diaminoetan-sporopollenin'in, Cu^{+2} iyonu ile reaksiyonu

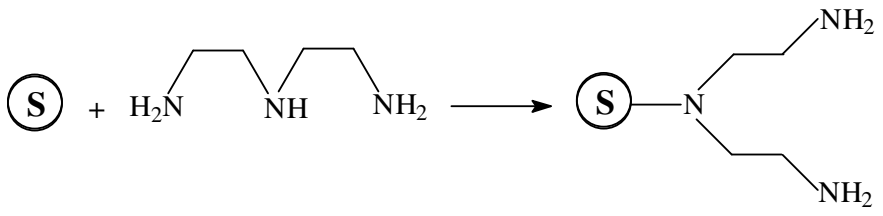


Şekil 2.5 Karboksimetil diaminoetan-sporopollenin'in, Co^{+2} iyonu ile reaksiyonu

2.4 Karboksimetil triaminodietan-sporopollenin'in Sentezlenmesi

Karboksimetil triaminodietan sporopollenin (CTAE-S) elde etmek için öncelikle, 8.5 g sporopollenin 75 mL susuz toluen ile karıştırılır. Bu süspansiyona 40.25 mL dietilen triamin ilave edilerek 24 saat reflaks edilir. Elde edilen

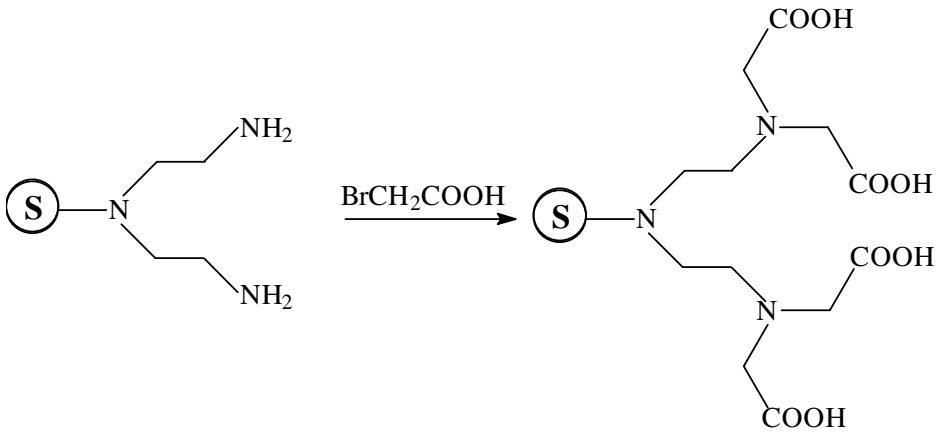
süspansiyon bir süre soğumaya bırakılır, süzülür ve toluen ile yıkanır. 1,2-triaminoetan'ın sporopollenin'e bağlanmasına ait reaksiyon Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.6 1,2-triaminoetan'ın sporopollenin'e bağlanması

2 M NaOH ve 1 M $NaHCO_3$ ile nötralleştirilen bromoasetikasit bir reaksiyon kabındaki triaminoetan sporopollenin (TAE-S) üzerine ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır, CTAE-S elde edilir (Demir Mülazımoğlu ve ark. 2008) süzülür, sırasıyla su, sulu asetik asit, tekrar su ve etanol ile yıkanır ve kurutulur.

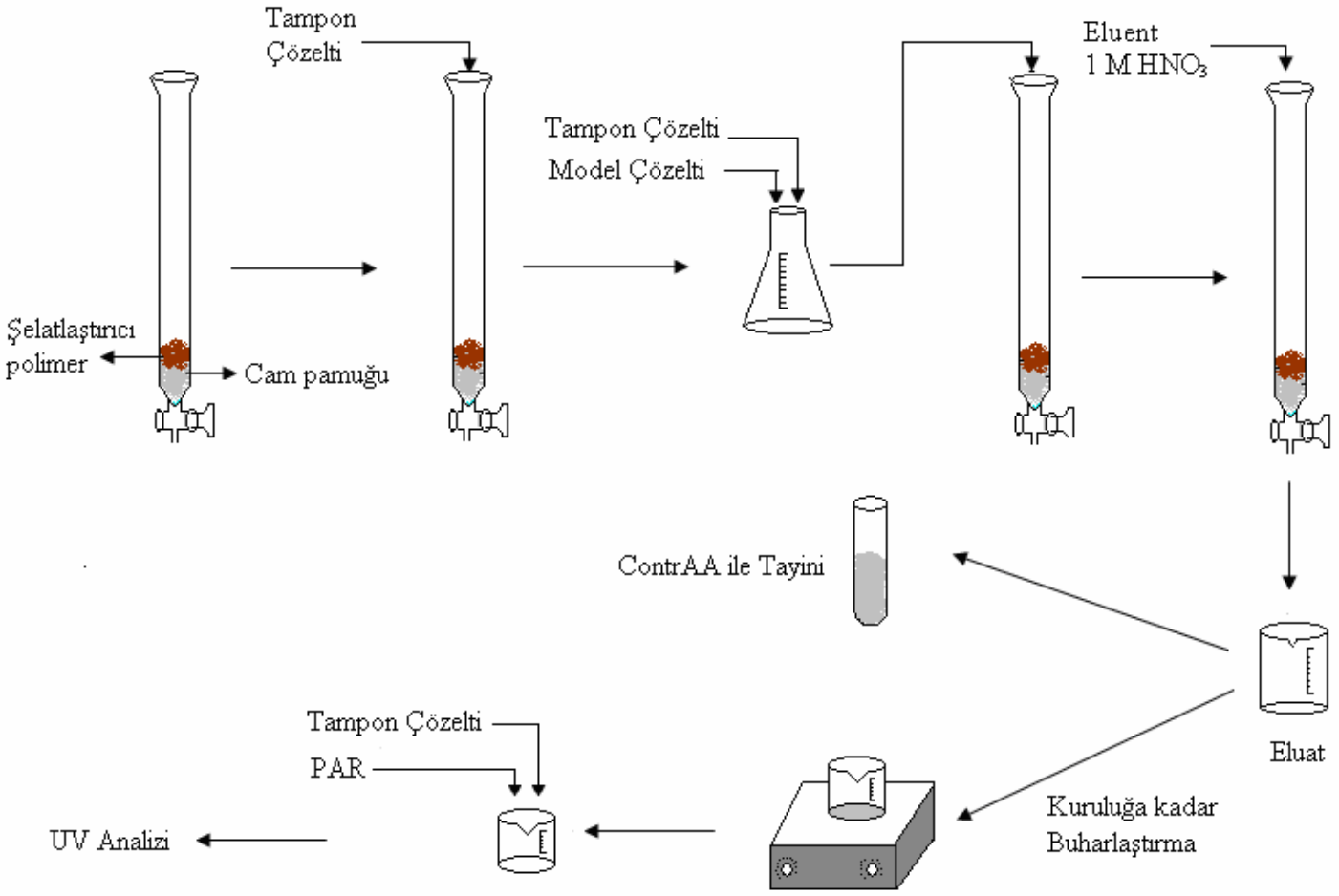
Triaminoetan-sporopolleninin bromoasetik asit ile verdiği reaksiyon Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Triaminodietan sporopollenin'in bromoasetik asit ile reaksiyonu sonucu karboksimetil triaminodietan-sporopollenin sentez mekanizması

2.5 Eser Miktardaki Metal İyonlarının Tayinleri İçin Önderiştirme İşlemi

Çalışmada, Cu(II) ve Co(II) iyonlarının 0,5 ppm 100 mL model çözeltileri hazırlandı ve üzerlerine 10 mL tampon çözelti ilave edildi. 0.05 g tartılarak 2 gün saf suda bekletilen şelatlaştırıcı polimer kolona yerleştirildi. Deneye başlamadan önce, kullanılan pH'da 10 mL tampon çözelti kolondan geçirildi. Hazırlanan model çözeltiler kolondan 5 mL/dk hızla geçirildi. Daha sonra kolon 10 mL saf su ile 2 kez yıkandı ve kolonda tutulan metal iyonları, 1 M HNO_3 ile elue edildi. Bu işlemler tamamlandıktan sonra kolon saf su ile yıkandı, sonrasında kolon 1 M HNO_3'de bekletilip saf su ile yıkanarak tekrar kullanıma hazır hale getirildi. Elue edilen metal iyonları ContrAA ile tayin edildi.



Şekil 2.8 Kolonda zenginleştirme işlemi

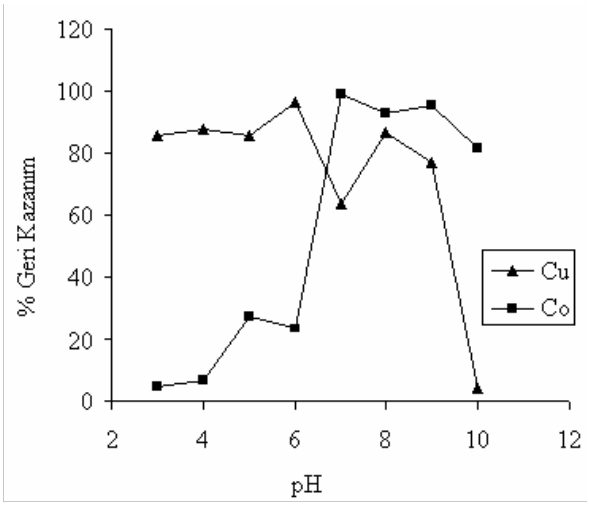
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

3.1 Analizler İçin Optimum Şartların Belirlenmesi

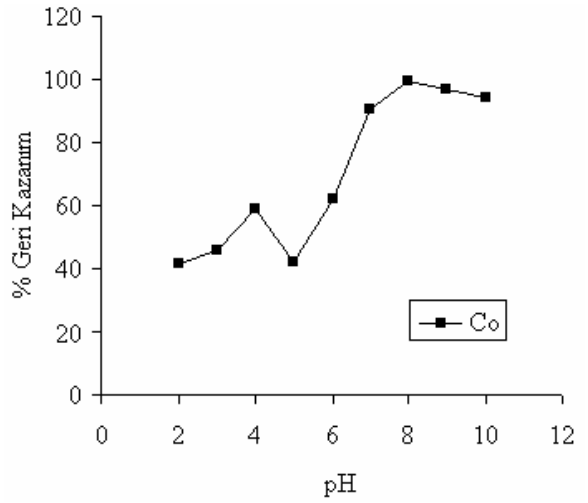
Şelatlaştırıcı polimer haline getirilen modifiye sporopollenin ile yapılan önderiştirme (zenginleştirme) işleminde optimum şartların belirlenmesi için; pH, şelatlaştırıcı polimer miktarı, eluent türü, eluent hacmi, numune hacmi, akış hızı ve matriks iyonların etkisi gibi çeşitli parametreler incelenmiştir.

3.1.1 Analitlerin Kolonda Alıkonmalarına pH'nın Etkisi

Eser miktarda bakır ve kobalt iyonlarının şelatlaştırıcı polimer ile doldurulan kolonda alıkonmalarına pH'nın etkisi incelendi. Bunun için 0.5 ppm 100 mL model çözeltiler hazırlandı. Üzerlerine farklı pH'larda 10 mL tampon çözelti eklenerek kolondan 5 mL/dk akış hızıyla geçirildi. Daha sonra kolon 10 mL saf su ile 2 defa yıkandı. Şelatlaştırıcı polimerde tutulan metal iyonları 1 M HNO_3 ile elue edildi. Elue edilen metal iyonları ContrAA ile tayin edildi. Şekil 3.1'de verilen analiz sonuçlarına göre katı dolgu maddesi olarak CDAE-S kullanıldığı zaman Cu için optimum pH 6.00 (fosfat tamponu), Co için pH 7.00 (fosfat tamponu) olarak belirlenmiştir. Şekil 3.2'de verilen analiz sonuçlarına göre katı dolgu maddesi olarak CTAE-S kullanıldığı zaman Co için optimum pH 8.00 (Borat tamponu) olarak belirlenmiştir.



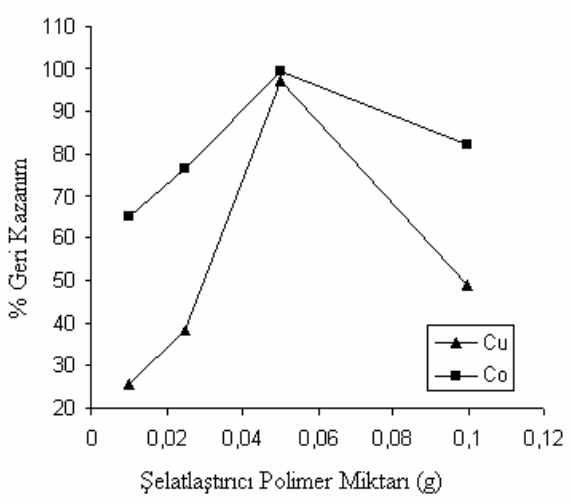
Şekil 3.1 İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasına pH'nın etkisi



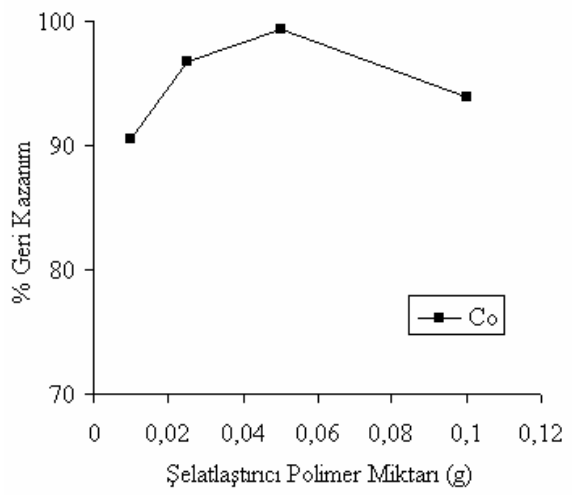
Şekil 3.2 İncelenen analitin CTAE-S'de geri kazanılmasına pH'nın etkisi

3.1.2 Polimer Miktarının Analitlerin Kolonda Alıkonmalarına Etkisi

Çalışmada polimer miktarları değiştirilerek metal iyonlarının geri kazanılma değerleri incelendi. Belirlenen pH'larda optimum polimer miktarlarını tayin etmek için 0.01; 0.025; 0.05; 0.1 g polimer kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Şekil 3.3 ve 3.4'de verilen sonuçlara göre optimum polimer miktarı 0.05 g olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3 İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasında polimer miktarının etkisi



Şekil 3.4 İncelenen analitin CTAE-S'de geri kazanılmasında polimer miktarının etkisi

3.1.3 Eluent Türünün Belirlenmesi

Metal iyonlarının geri kazanılmasında eluent türünün etkisi incelendi. CDAE-S ve CTAE-S ile yapılan çalışmalarda metaller için daha önce belirlenen optimum pH'larda ve 0.05 g şelatlaştırıcı polimer kullanılarak çalışılmıştır. Eluent türünün belirlenmesinde eluent olarak; 1 M HNO_3, 1 M HNO_3/aseton, saf aseton, 1 M HCl ve 1M NH_3 kullanılmıştır. En iyi sonuçların 1 M HNO_3 ile elde edildiği görülmüştür. Kullanılan eluent türleri ve % geri kazanımlar Çizelge 3.1 ve 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasında eluent türünün etkisi

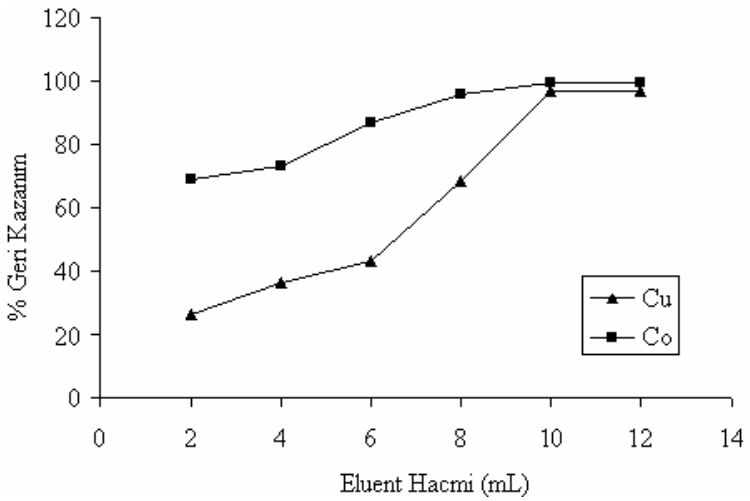
Eluent Türü	% Geri Kazanım (Cu)	% Geri Kazanım (Co)
1M HNO_3	96,67	99,33
1M HCl	87,06	80,8
1M HNO_3/ Aseton	69,97	88,24
Aseton	<5	26,46
1 M NH_3	<5	<5

Çizelge 3.2 İncelenen analitin CTAE-S'de geri kazanılmasında eluent türünün etkisi

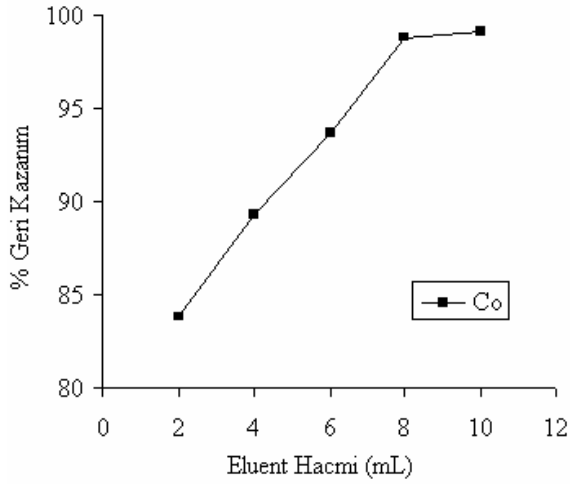
Eluent Türü	% Geri Kazanım (Co)
1M HNO_3	99,13
1M HCl	95,86
1M HNO_3/ Aseton	40,6
Aseton	28,45
1 M NH_3	<5

3.1.4 Eluent Hacminin Belirlenmesi

Optimum pH, polimer miktarı ve eluent türü belirlendikten sonra, eluent hacminin belirlenmesi için sonuçları Şekil 3.5 ve 3.6'da verilen çalışmalar yapılmıştır. Çizilen grafiklerden görüldüğü gibi eluent hacmi her iki tür içinde 10 mL olarak belirlenmiştir.



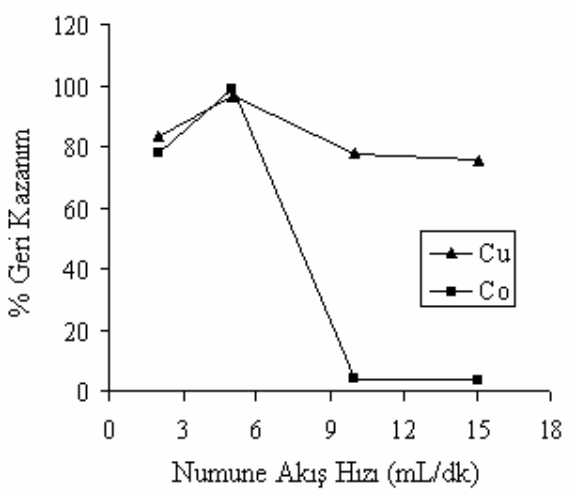
Şekil 3.5 İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasında eluent hacminin etkisi



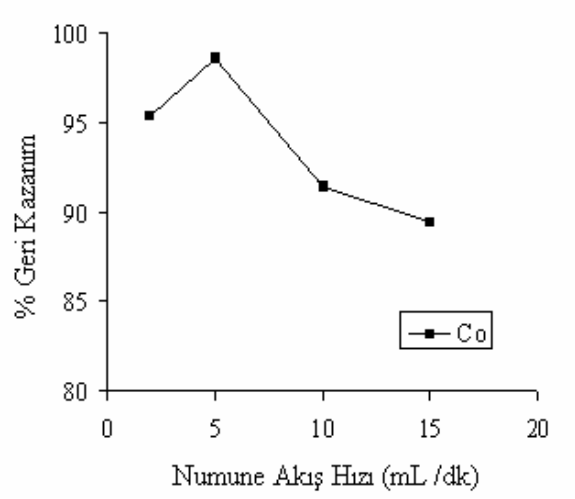
Şekil 3.6 İncelenen analitin CTAE-S'de geri kazanılmasında eluent hacminin etkisi

3.1.5 Optimum Akış Hızının Belirlenmesi

Metallerin geri kazanılmasında akış hızının etkisi önemli bir parametredir ve bu amaçla, belirlenen optimum pH'larda ve reçine miktarında, hazırlanan 0.5 ppm ve 100 mL'lik model çözeltiler 2; 5; 10 ve 15 mL/dk hızla kolondan geçirildi. Elde dilen sonuçlara göre çizilen Şekil 3.7 ve 3.8' deki grafiklerden anlaşılabileceği gibi optimum akış hızının CDAE-S ve CTAE-S'de 5mL/dk olduğu gözlenmiştir.



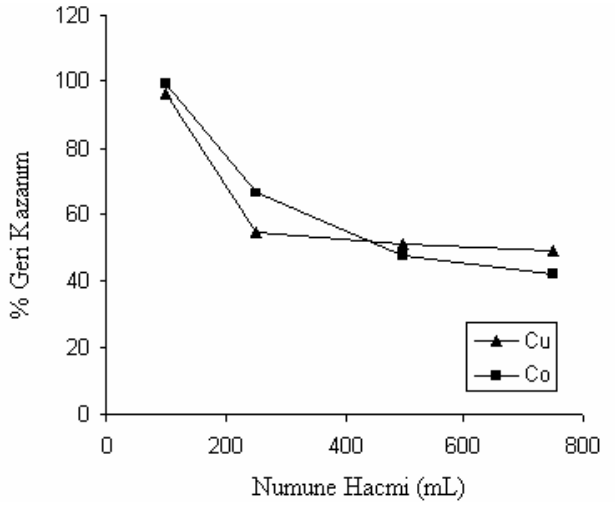
Şekil 3.7 İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasında akış hızının etkisi



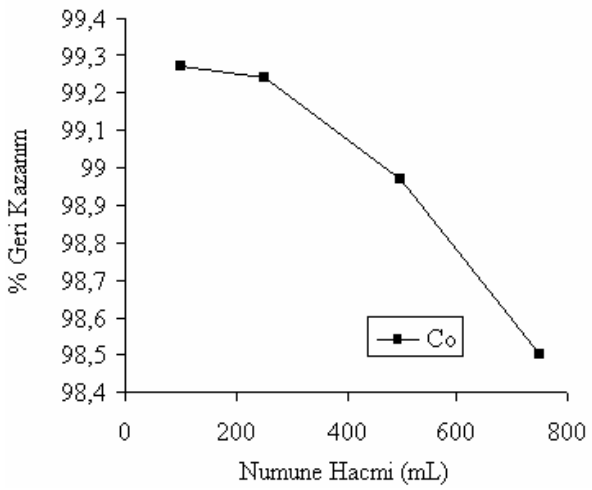
Şekil 3.8 İncelenen analitin CTAE-S'de geri kazanılmasında akış hızının etkisi

3.1.6 Numune Hacminin Belirlenmesi

Optimum şartların belirlenmesi için incelenen son parametre numune hacminin belirlenmesidir. Bu amaçla hazırlanan kolonlardan, belirlenen optimum şartlarda (pH, şelatlaştırıcı polimer miktarı ve akış hızı) 0.5 ppm 100; 250; 500; 750 mL model çözeltiler geçirildi. Elde edilen sonuçlar numune hacmine karşı % geri kazanım olarak Şekil 3.9 ve 3.10'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre optimum numune hacmi hem CDAE-S'de Cu ve Co için, hemde CTAE-S'de Co için 100 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.9 İncelenen analitlerin CDAE-S'de geri kazanılmasında numune hacminin etkisi



Şekil 3.10 İncelenen analitin CTAE-S'de geri kazanılmasında, numune hacminin etkisi

3.1.7 Matriks İyonların Etkisi

Çalışma için tüm optimum şartlar birbirlerine bağlı olarak belirlendikten sonra Cu ve Co metallerinin herhangi bir ortamdaki (su,toprak vs.) çözeltilerinde bulunabilecek diğer metal iyonlarının değişik konsantrasyonlardaki miktarlarından ne derece etkilendiğinin tespiti için matriks iyonların etkisi incelenmiştir. Bunun için; Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2} iyonlarına ait çözeltiler kullanılmıştır. Bu iyonların farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri 100 mL'lik model çözeltilere ayrı ayrı ilave edilip daha önce belirlenen optimum şartlarda kolondan geçirilmiştir, ContrAA ile analizleri yapılmış, sonuçlar Çizelge 3.3 ve 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 CDAE-S Üzerinde, Cu ve Co'nun Geri Kazanım Verimine Matriks İyonların Etkisi

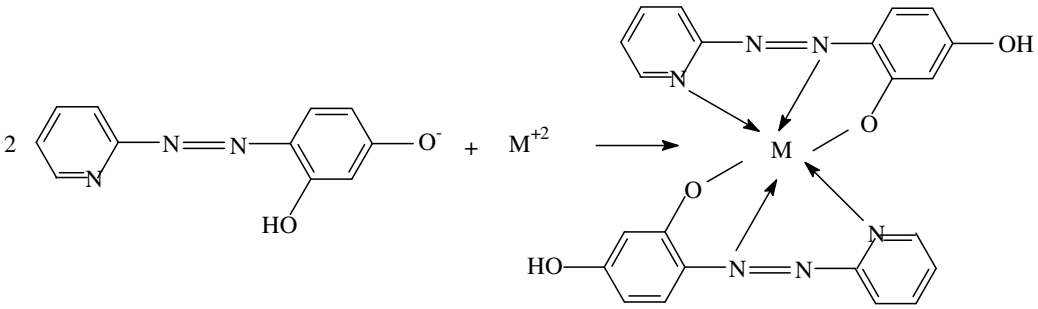
İyon	İlave edilen iyon, ppm	Cu(II) için (0,5 ppm) % Geri Kazanım	Co(II) için (0,5 ppm) % Geri Kazanım
Na^+ ($NaCl$)	50	97	99
	250	95	98
	500	95	95
K^+ (KNO_3)	50	97	98
	250	95	96
	500	95	96
Ca^{+2} $Ca(NO_3)_2$	50	98	94
	250	98	94
	500	98	93
Mg^{+2} $Mg(NO_3)_2$	50	97	98
	250	96	97
	500	94	97
Fe^{+2} $FeCl_2$	0.5	96	99
	1.0	93	98
Pb^{+2} $Pb(NO_3)_2$	0.5	97	96
	1.0	95	95
Zn^{+2} $Zn(NO_3)_2$	0.5	99	98
	1.0	101	97

Çizelge 3.4 CTAE-S üzerinde Co'nun geri kazanım verimine matriks iyonların etkisi

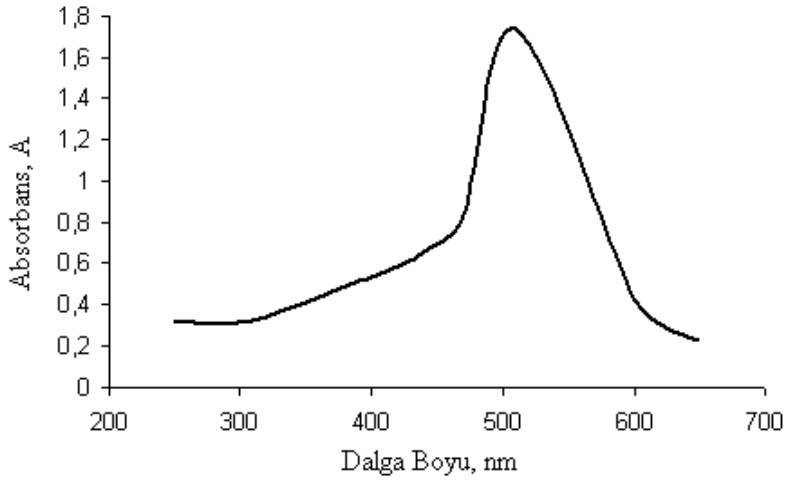
İyon	İlave edilen iyon, ppm	Co (II) için % Geri Kazanım
Na^+ ($NaCl$)	50	99
	250	99
	500	97
K^+ (KNO_3)	50	99
	250	98
	500	98
Ca^{+2} $Ca(NO_3)_2$	50	98
	250	98
	500	97
Mg^{+2} $Mg(NO_3)_2$	50	97
	250	96
	500	96
Fe^{+2} $FeCl_2$	0.5	98
	1.0	98
Pb^{+2} $Pb(NO_3)_2$	0.5	99
	1.0	97
Zn^{+2} $Zn(NO_3)_2$	0.5	98
	1.0	95

3.2 UV-Spektrofotometre ile Yapılan Analizler

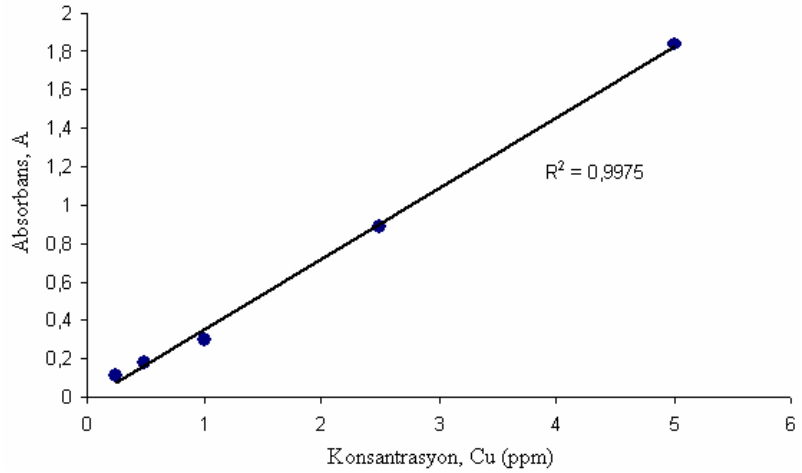
Reçineden metaller elue edildikten sonra ContrAA analizleri yapılmış ve ContrAA'da belirlenen optimum şartlara UV'de de bakılmıştır. UV analizi için eluatın 3 mL'si bir behere alınarak kuruluğa kadar buharlaştırılmış daha sonra behere tampon çözelti (pH 9 tamponu) ve (1:2 oranında, M:PAR) PAR ilave edilmiştir. Spektrum taraması ile çalışılacak dalga boyu 510 nm olarak belirlenmiş ve analizler belirlenen dalga boyunda yapılmıştır. PAR'ın metalle reaksiyonu ve oluşturduğu şelat Şekil 3.11'de gösterilmiştir. UV analizi için çizilen kalibrasyon eğrileri Şekil 3.12 ve 3.13'de gösterilmiştir.



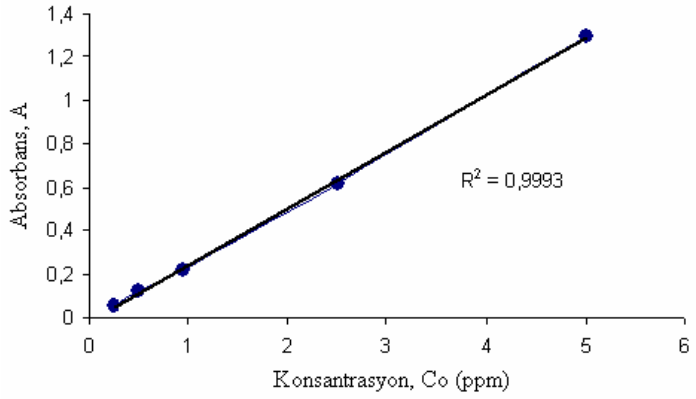
Şekil 3.11 PAR'ın metal iyonu ile reaksiyonu



Şekil 3.12 Çalışma dalga boyunun belirlenmesi



Şekil 3.13 Cu'nun UV analizi için çizilen kalibrasyon grafiği



Şekil 3.14 Co'nun UV analizi için çizilen kalibrasyon grafiği

Her iki kalibrasyon grafiğinden de görüldüğü gibi deneyler oldukça yüksek bir güvenilirlikte yapılmıştır. Bu sonuçlara göre aynı çalışma UV- spektrofotometre ile de yapılabilir. Çalışmanın hem ContrAA hem de UV-spektrofotometre ile yapılmış olması ve sonuçların uyumlu bulunması oldukça önemlidir. Çizelge 3.5 ve 3.6'da UV-spektrofotometre ile yapılan analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar optimum olarak belirlenen şartlara ait sonuçlardır.

Çizelge 3.5 CDAE-S dolgulu kolonda yapılan zenginleştirme işleminin UV-spektrofotometrede analizi sonucu elde edilen % geri kazanımları

	Cu	**Co**
İncelenen optimum şartlar	UV-spektrofotometrede elde edilen % geri kazanımlar	UV-spektrofotometrede elde edilen % geri kazanımlar
pH	96.8	98.7
Reçine Miktarı	97	99.1
Eluent türü	96.9	98.8
Eluent hacmi	97.2	98.5
Akış Hızı	97.4	99.4
Numune hacmi	97.5	99

Çizelge 3.6 CTAE-S dolgulu kolonda yapılan zenginleştirme işleminin UV-spektrofotometrede analizi sonucu elde edilen % geri kazanımları

Co	
İncelenen optimum şartlar	UV-spektrofotometrede elde edilen % geri kazanımlar
pH	98.5
Reçine Miktarı	99.1
Eluent Türü	98.7
Eluent Hacmi	99.3
Akış Hızı	99
Numune Hacmi	98.8

3.3 Çalışmanın İstatistiksel Değerlendirmesi

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra analiti içeren model çözeltilerle metodun geçerliliği incelendi. Bunun için yapılan tanık deneyler sonucu elde edilen veriler kullanılarak %95 güven seviyesinde % BSS ve tayin sınırı hesaplandı (N = 8). Çizelge 3.7' de sonuçlar gösterilmiştir.

Çizelge 3.7 Elementlerin geri kazanılmasının istatistiksel değerlendirmesi

	CDAE-S		**CTAE-S**
	Cu	Co	Co
% Geri kazanım	96.6 ± 0.7	98.72 ± 1.3	98.81 ± 0.5
% Bağıl standart sapma	0.75	1.3	0.51
Tayin sınırı, mg/L	0.05916	0.01103	0.04839

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; nüfus artışı ve hızlı sanayileşme ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından biri haline gelen, canlı organizmayı tehdit eden ağır metal kirliliğinin giderilmesi ve tayini için bir metot geliştirilmeye çalışılmıştır. Buna yönelik çalışmalar artan bir şekilde devam etmektedir.

Çalışmada son zamanlarda eser miktardaki ağır metallerin tayin edilmesinde sıkça tercih edilen metotlardan, "şelatlaştırıcı polimerle zenginleştirme" metodu kullanılarak, Cu ve Co'nun zenginleştirilmesi için gerekli optimum şartlardan pH, şelatlaştırıcı polimer miktarı, eluent türü, eluent hacmi, numune akış hızı ve numune hacmi belirlenmiştir.

Çevresel numunelerde cihazların tayin sınırları altında bulunan eser elementlerin, önce güvenilir metotlarla tayin edilebilecek sınırlara çıkarılması gerekir. Önerilen metodun standart sapmasının küçük olması, güvenilirliğinin ve çalışılan metal iyonlarında % geri kazanım değerlerinin yüksek olması bu metodun doğal (su, toprak, vs.) numunelere de rahatlıkla uygulanabilirliğini göstermektedir. Yapılan analizler sonucunda, ContrAA'dan elde edilen sonuçlarla UV spektrofotometreden elde edilen sonuçlar arasında tatmin edici bir uyum olduğu tesbit edilmiştir. Buna göre optimum şartların belirlenmesinde ContrAA yerine daha ucuz ve basit bir teknik olan UV-spektrofotometrenin de kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Çalışmada kullanılan biyopolimerin (Sporopollenin) Türkiye'de yetişen bir bitkiden elde edilmesi ve ucuz olması da metodun avantajları arasında sayılabilir. Teklif edilen metot, oldukça basit ve sonuçlarının güvenilir olması nedeni ile, ayrıca özellikle UV-spektrofotometrenin günümüzde hemen her kurumda bulunduğu düşünüldüğünde, eser miktardaki ağır metallerin tayininde rahatlıkla kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Afzali D., Mostafavi A., Taher M. A, Moradian A., 2007, "Flame atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of copper after separation and preconcentration onto TDMBAC-treated analcime pyrocatecholimmobilized" , Talanta, 71, 971–975

Aktaş M., 1995, "Bitki Besleme ve Toprak Verimliliği". A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları No: 1429 Ders Kitabı

Alfassi, Z. B., Wai, C.M., 1992, "Preconcentration Techniques for Trace Elements", CRC Pres Inc., Boca Raton, Florida

Asc B, Alpdogan G, Sungur S, 2006, "Preconcentration of some trace metal ions from drinking and tap water samples by sorption on amberlite XAD-4 after complexation with di-2-pyridyl ketone thiosemicarbazone", Analytıcal Letters 39 (5): 997-1007

Ayar A., 1997 "Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi", S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1997

Bağ H., Türker A. R., Lale M., 2000, "Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by Escherichia coli immobilized on sepiolite" Talanta 51, 1035–1043

Bakırcıoğlu Y., Seren G., Akman S., 2001, " Determination of cadmium, copper, and zinc by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration using a DETA (diethylenetriamine) polymer", Analytıcal Letters 34 (3): 439-447

Balasubramanian S., Pugalenthi V., 1999, "Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma- atomic emission

spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrofotometry methods", Talanta 50, 457-467

Burham N., Abdel-Azeem S.M., El-Shahat M.F., 2006, "Separation and determination of trace amounts of zinc, lead, cadmium and mercury in tap and Qaroun lake water using polyurethane foam functionalized with 4-hydroxytoluene and 4-hydroxyacetophenone", Analytica Chimica Acta 579, 193–201

Cantle, J. E., 1982, Atomic absorption spectrometry, Elsevier science publishing Company., Amsterdam.

Chakrapani G. , Murty D.S.R., Mohanta P.L., Rangaswamy R., 1998, "Sorption of PAR–metal complexes on activated carbon as a rapid preconcentration method for the determination of Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and V in ground water", Journal of Geochemical Exploration 63, 145–152

Cresser, M.S., 1994, "Flame Spectrometry in Enviromental Chemical Analysis", The Royal Society of Chemistry, Cambridge

Demir Mülazımoğlu A., Yaşar Y. ve Mercimek B., 2008, "Eser Miktardaki Bakır(II)'nin CTAE-Sporopollenin ile Önderiştirildikten Sonra ContrAA ile Tayini", S. Ü. Eğitim Fakültesi Dergisi, 23

Doğan C. E., Koklu U., 2006, "Sorption and preconcentration of vanadium, chromium, manganese, and lead on silica gel modified with (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane",Instrumentatıon Scıence & Technology 34 (3): 359-366 May-Jun

Dökmeci İ., 1994, "Toksikoloji (Akut Zehirenmelerde Tanı ve Tedavi)", Nobel Tıp Kitabevleri

Ebdon, L., 1982, "An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy", Heyden , London,

Fereira S. L. C., Brito C. F.,Dantas A. F., Araujo N. M. L., Costa A. C. S., 1999, "Nickel determinationin saline matrices by ICP-AES after sorption on Amberlite XAD -2 loaded with PAN", Talanta, 48, 1173-1177

Fereira S. L. C., Ferreira J. R., Dantas A. F., Lemos V. A., Araujo N. M. L., Costa A.C. S., 2000 "Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlite XAD-2 loaded with calmagite", Talanta 50 1253–1259

Gaballah, I., Kilbertus, G., 1998. "Recovery of Heavy Metal Ions Through Deccontamination of Synthetic Solutions and Industrial Effluents Using Modified Barks." Journal of Geochemical Exploration, 62, 241-286

Gama E. M., Lima A. S., Lemos V. A, 2006, "Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC", Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 757–762

Ghaedi M. , Ahmadi F., Shokrollahi A., 2007, "Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry", journal of hazardous materials, Volume 142, 2007, Pages 272-278

Gode F., Pehlivan E., 2007, "Sorption of Cr(III) onto chelating b-DAEG–sporopollenin and CEP–sporopollenin resins", , Bioresource Technology 98, 904–911

Gündüz, T., 1993.,"İnstrümental analiz", Bilge Yayıncılık, Ankara,.

Hallivell, B., and Gutteridge, 1989 J.M.C., " Free Radicals in Biology and Medicine", 2 nd Ed. Oxford.

Haswell, S.J., (Editör),1991, "Atomic Absorption Spectrometry", Elsevier, the Netherlands

Hosseini M. S., Raissi H., Madarshahian S., 2006, "Synthesis and application of a new chelating resin functionalized with 2,3-dihydroxy benzoic acid for Fe(III) determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry", Reactive & Functional Polymers 66, 1539–1545

Jamali M.R., Assadi Y., Shemirani F., Hosseini M. R. M., Kozani R. R., Masteri-Farahani M., Salavati-Niasari M., 2006, "Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for seperation, preconcentration and determination of uraniyum by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", Analtica Chima Acta, 579, 68-73

Kantipuly, G., Katragadda, S., Chow, A., Gesser, H.D., 1990 "Chelating Polymers and Related Supports for Seperation and Preconcentration of Trace Metals", Talanta, 37(S),491.

Kendüzler E., Türker A. R., Yalçınkaya Ö., 2006, "Seperation and preconcentration of trace manganese from various samples with amberlyst 36 column and determination by flame atomic absorption spectrometry", Talanta 69, 835-840

Kiran K., Kumar K. S., Suvardhan K., Janardhanam K. , Chiranjeevi P., 2007, "Preconcentration and solid phase extraction method for the determination of Co, Cu, Ni, Zn and Cd in environmental and biological samples using activated carbon by FAAS", Journal of Hazardous Materials 147, 15–20

Lemos V. A., Silva D. G., Carvalho A. L., Santana D. A., Novaes G. S., Passos A. S.,2006, "Synthesis of amberlite XAD-2-PC resin for preconcentration and determination of trace elements in food samples by flame atomic absorption spectrometry", Microchemical Journal 84, 14–21

Li Q., Zhao X., Lv Q., Liu G., 2007, "The determination of zinc in water by flame atomic absorption spectrometry after its separation and preconcentration by malachite green loaded microcrystalline triphenylmethane", Separation and Purification Technology 55, 76–81

Martin, J.T and Juniper, B.E., 1970 “The cuticles of Plants”, R. And R. Clark Ltd., Printed in Great Britain Edinburgh

Martins A. O., Silva E. L., Carasek E., Gonçalves N. S., Laranjeira M. C. M., Fávere V. T., 2004, “Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ions on line preconcentration system”, Analytica Chimica Acta 521, 157–162

Memon S. Q., Bhanger M. I., Hasany S.M., Khuhawar M.Y.,2007, “The efficacy of nitrosonaphthol functionalized XAD-16 resin for the preconcentration/sorption of Ni(II) and Cu(II) ions”, Talanta 72, 1738–1745

Meesri S., Praphairaksit N., Imyim A., 2007, “Extraction and preconcentration of toxic metal ions from aqueous solution using benzothiazole-based chelating resins” Microchemical Journal, Volume 87, Pages 47-55

Mıessler G.L., Tarr D. A., 2002, “İnorganik Kimya”, Palme Yayıncılık, Ankara

Minczewski J., Chuastowska J. and Dybczynski, R., 1982. “Seperation and Preconcentration Methods in inorganic Trace Analysis”, John Wiley and Sons, New York.

Nachod F. C., Schubert J., (Edited by), 1956, “Ion Exchange Technology”, Academic pres inc., publishers, New York,

Narin İ., Soylak M., 2000, “Determination Of Trace Metal İons By AAS İn Natural Water Samples After Preconcentration of Pyrocatechol Violet Complexes On An Activated Carbon Column” , Talanta 52, 1041-1046

Narin İ., Sürme Y., Bercin E., Soylak M., 2007, “SP70-α-benzoin oxime chelating resin for preconcentration- separation of Pb(II), Cd(II), Co(II) and Cr(III) in enviromental samples”, Journal of Hazardous Materials, Volume 145, Pages 113-119

Pehlivan, E., 1991, "Lycopodium Clavatum' dan Elde Edilen Ligand Değiştirici Reçinelerin Hazırlanması ve Sıvı Kolon Kromatografisinde Kullanılarak Nükleosid, Nükleik Asit Bazları, Aminlerin Ayrılması ve Kınetiginin İncelenmesi", Doktora Tezi, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 1991

Purohit R., Devi S.,1997 "Determination of nanogram levels of zirconium by chelating ion exchange and on-line preconcentration in flow injection UV-visible spectrophotometry" Talanta 44, 319 -326

Rao GPC, Rao MM, Veni SS, Seshaiah K, Ramesh A, Murthy KS, 2006, "Determination of bismuth in natural water samples by ICP-AES after preconcentration on dithiocarbamates-kaplı amberlite XAD-7", Internatıonal Journal of Envıronmental Analytıcal Chemıstry 86 (6): 443-452

Roldan P. S., Alkantara İ. L., Padilha C. C.F., Padilha P. M., 2004, "Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorptio and preconcentration on silica modified with 2-aminothiazole groups", Eclictica, 29, 2

Sivani C. , Naidu G. R., Narasimhulu J., Rekha D., Kumarc J. D., Chiranjeevi P., 2007, "Determination of Co(II) in water and soil samples using spectrophotometry coupled with preconcentration on, 4-amino methyl pyridine anchored silica gel column" Journal of Hazardous Materials 146, 137–141

Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., 1999 "Analitik Kimya", Bilim Yayıncılık, Ankara, I. cilt

Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., 1999 "Analitik Kimya", Bilim Yayıncılık, Ankara, II. Cilt

Slavin, M., 1978, "Atomic absorption spectroscopy", 2nd.ed., Elving, PJ., Winefordner J. D., John Wiley and Sons, New York.

Soylak M., Saraçoglu S., Elçi L., Dogan M., 2001, "Determination of Trace Metal İons in Seawater By Atomic Absorption Spectrometry After

Separation/Preconcentration With Calmagite on Amberlite XAD-1180", 225-231

Tahera M. A., Dehzoeia A. M., Purib B. K., Purib S., 1998, "Derivative UV-visible spectrophotometric determination of nickel in alloys and biological samples after preconcentration with the ion pair of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and tetradecyldimethylbenzylammonium chloride onto microcrystalline naphthalene or by a column method", Analytica Chimica Acta 367, 55±61

Tayyebeh M., Afkhami A., Zolfigol M. A., Solgi M., 2006, "Separation, preconcentration and determination of silver ion from water samples using silica gel modified with 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin" Journal of Hazardous Materials B128, 67–72, 2005

Welz B., Sperling M., 1999, "Atomic Absorption Spectrometry", Third Ed., Wiley-VCH, federal Republic of Germany, 1999.

Wiley J and Sons, 1974, "Buffers for pH and Metal Ion Control", John Wiley and Sons, New York.

Willard Hobard H.,Merritt Lynne L., Dean John A., Setle Frank A., 1988, "Instrumental Methods of Analysıs", 7th Edition, Wadsworth Publishing Company.

Wilmesmeier S., Steuernagel S., Wiermann R., 1993. "Comperative FTIR and 13C CP/MAS NMR spectroscopic Investigations on Sporopollenin for Different Systematic Origins", Zeitschrift für Naturforschung, 48, 697

Woehlecke H., Lerche D., Ehwald R., 2002. Sporopollenin Microcapsules Application for Chromatography and Encapsulation, Proceedings of the X. International BRG Workshop on Bioencapsulation "Cell Physiology and Interactions of Biomaterials and Matrices", pp 183-186, 26-28 April, Prague, Czech Republic Poster P-19, 183-186

Zolotov Y. A., Kuzmın N.M., 1990, “ Preconcentration of Trace Elements”, Elsevier Science Publisher B.V., Netherland.

http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136

http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137

http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm.

http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/fe473396242072e_ek.pdf

ÖZGEÇMİŞ

14. 09. 1982 Konya doğumluyum. İlköğrenimimi Konya Mehmet Nuri Küçük Köylü ilkokulunda tamamladıktan sonra, ortaöğrenimimi Şükriye Onsun Ortaokulu ve Selçuklu Endüstri Meslek Lisesi ve Teknik Lise Kimya bölümünde tamamladım. 2000 yılında başladığım Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği'nden 2005 yılında mezun oldum. Aynı yıl Eylül döneminde yüksek lisansa başladım.