

115732

**YÜZEYİ KİMYASAL OLARAK MODİFİYE
EDİLMİŞ CAMA KURŞUN VE KADMIYUM
İYONLARININ ADSORPSİYONU**

Yasemin ÇİMEN

Yüksek Lisans Tezi

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Ağustos-2002**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

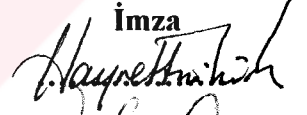
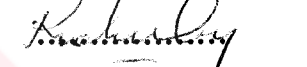
119732

**Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca
kabul edilen "00 10 62 nolu" proje kapsamında desteklenmiştir.**

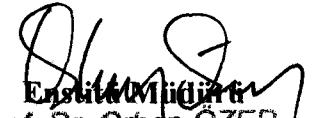
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yasemin ÇİMEN'in 'Yüzeyi Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Cama Kurşun ve Kadmiyum İyonlarının Adsorpsiyonu' başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 29-08-2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç.Dr. Hayrettin TÜRK
Üye :	Doç.Dr. Rıdvan SAY
Üye :	Yard.Doç.Dr. Asiye Safa ÖZCAN

İmza




Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
11.09.2002 tarih ve 31/6... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜZEYİ KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ CAMA KURŞUN VE KADMIYUM İYONLARININ ADSORPSİYONU

Yasemin ÇİMEN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Hayrettin TÜRK
2002, 56 sayfa

Bu çalışmada, yüzeyi kükürt içeren sistamin ve 2-aminoetantiyol ligandları ile modifiye edilmiş cam mikrokürecikler hazırlanmış ve bunların sulu ortamdan kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilirliği incelenmiştir. Çalışmanın birinci kısmında, önce cam mikroküreciklerin yüzeyine 3-aminopropiltrimetoksisilan ile amin fonksiyonelliği, ardından etilendiamintetraasetik asit ile asit fonksiyonelliği kazandırılmıştır. Daha sonra sodyum tuzuna dönüştürülen karboksilat gruplarına iyon değiştirme yöntemiyle sistamin veya 2-aminoetantiyol ligandı bağlanmıştır. Hazırlanan adsorbanların karakterizasyonu elementel analiz ve FTIR çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Elementel analiz sonuçlarındaki S değerleri temel alınarak yapılan hesaplamada camın gramı başına $2,1 \times 10^{-2}$ mek sistamin ve $4,2 \times 10^{-2}$ mek 2-aminoetantiyol bağlandığı bulunmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında, hazırlanan bu adsorbanlara kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonları pH, sıcaklık, iyon başlangıç derişimi ve adsorban miktarı parametrelerindeki değişimlere bağlı olarak incelenmiştir. Elli mg adsorban kullanıldığında 100 ppm'lik çözeltilerden adsorplanan kadmiyum miktarı, sistamin bağlanmış adsorban için 89-92 ppm, 2-aminoetantiyol bağlanmış adsorban için 80-95 ppm ve adsorplanan kurşun miktarı, sistamin bağlanmış adsorban için 80-90 ppm, 2-aminoetantiyol bağlanmış adsorban için 90-97 ppm olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Cam, Adsorpsiyon, Sistamin, 2-Aminoetantiyol, Kurşun,
Kadmiyum

ABSTRACT**Master of Science Thesis****ADSORPTION OF LEAD AND CADMIUM IONS ONTO THE
CHEMICALLY MODIFIED SURFACE OF GLASS****Yasemin ÇİMEN****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Assoc.Prof. Hayrettin Türk
2002, 56 pages**

In this study, surface modified glass microbeads with sulfur containing ligands-cystamine and 2-aminoethanethiol were prepared and their use in the removal of lead and cadmium ions from water was investigated. In the first part of the study, glass microbeads were first reacted with 3-aminopropyltrimethoxysilane to introduce amine functionality to their surfaces, next these aminated-glass microbeads were reacted with ethylenediaminetetraacetic acid to introduce acid functionalities to their structures. After converting the acid groups to the sodium salt, cystamine and 2-aminoethanethiol were bound to the carboxylate groups on the glass by ion-exchange. Chemically modified glass microbeads were characterized using elemental analysis and FTIR spectra. Based on the amount of S, each gram of glass microbeads contain $2,1 \times 10^{-2}$ meq cystamine and $4,2 \times 10^{-2}$ meq 2-aminoethanethiol. In the second part of the study, the dependence of lead and cadmium adsorptions onto the modified glass adsorbent was investigated by varying pH, temperature, initial ion concentration and the amount of adsorbent. When 50 mg adsorbent was used in 100 ppm solution of cadmium or lead, the amount of adsorbed cadmium was 89-92 ppm for cystamine containing microbeads, 80-95 ppm for 2-aminoethanethiol containing microbeads and the amount of adsorbed lead was 80-90 ppm for cystamine containing microbeads, 90-97 ppm for 2-aminoethanethiol containing microbeads.

Keywords: Glass, Adsorption, Cystamine, 2-Aminoethanethiol, Lead, Cadmium

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması esnasında beni yönlendiren, benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, karşılaştığım sorunlarda fikirleri ile bana yol gösteren, bana karşı her zaman anlayışla ve sabırla yaklaşan danışman hocam Sayın Doç.Dr. Hayrettin TÜRK'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılabilmesi için maddi destek sağlayan Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu yönetimine, bölüm imkanlarını kullanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. D.Lale ZOR'a ve bu çalışma sırasında değerli görüş, öneri ve yardımlarını esirgemeyen ve tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan Doç.Dr. Rıdvan SAY'a ve yine tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan Yrd.Doç.Dr. A.Safa ÖZCAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışması esnasında bana her zaman yardımcı ve destek olan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde görevli değerli arkadaşlarım Arş.Gör. Sibel EMİR DİLTEMİZ, Arş.Gör. Ayça ATILIR, Arş.Gör. Filiz YILMAZ ile Afyon Kocatepe Üniversitesinde görevli Arş.Gör. Levent ÖZCAN'a ve bana karşı her zaman anlayışlı ve sonsuz özverili olan sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Yasemin ÇİMEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
 1. GİRİŞ	 1
1.1. Kadmiyumun Canlılara Etkisi	1
1.2. Kurşunun Canlılara Etkisi	2
1.3. Kükürt İçeren Ligandlar ve Cd(II) ve Pb(II)'un Bu Ligandlar ile Kompleksleri	2
1.4. Sulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması	6
1.5. Kadmiyum ve Kurşunun Sulardan Uzaklaştırılması Çalışmaları	7
1.6. Silikanın Modifikasyonu ve Metal Adsorpsiyon Çalışmaları	12
1.7. Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi	15
 2. DENEYSEL KISIM	 20
2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler	20
2.2. Aletler ve Analizler	20
2.3. Cam Yüzeyinin Sistamin ve 2-Aminoetantiyol Ligandları ile Modifikasyonu	20
2.3.1. Cam Yüzeyinin Aktifleştirilmesi	20
2.3.2. Cam Yüzeyine Amin Fonksiyonelliği Kazandırılması	21
2.3.3. Amin Fonksiyonel Gruplu Camın(ND) EDTA ile Reaksiyonu	21

2.3.4. Karboksil Gruplarının Na tuzuna Dönüştürülmesi.....	22
2.3.5. NED-Na'e Sistamin Bağlanması.....	22
2.3.6. NED-Na'e 2-Aminoetantiyol Bağlanması.....	22
2.4. Sistamin veya 2-Aminoetantiyol Ligandı Bağlanmış Cam	
Mikroküreciklere Kadmiyum(II) ve Kurşunun(II) Adsorpsiyonu	23
2.4.1. Metal İyonu Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	23
2.4.2. Metal İyonu Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	23
2.4.3. Metal İyonunun Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	23
2.4.4. Metal İyonu Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi	24
3. SONUÇ VE TARTIŞMA	25
3.1. Cam Yüzeyinin Sistamin ve 2-Aminoetantiyol Ligandları ile	
Modifikasyonu.....	26
3.2. Yüzeyi Modifiye Edilmiş Cam Mikroküreciklere Kadmiyum(II)	
ve Kurşun(II) Adsorpsiyonu	32
3.2.1. Yüzeyi Sistamin ile Modifiye Edilmiş Cam	
Mikroküreciklere Cd(II) Adsorpsiyonu	32
3.2.1.1. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	32
3.2.1.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	33
3.2.1.3. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi	34
3.2.1.4. Cd(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi	35
3.2.2. Yüzeyi Sistamin ile Modifiye Edilmiş Cam	
Mikroküreciklere Pb(II) Adsorpsiyonu	36
3.2.2.1. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	36
3.2.2.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	37
3.2.2.3. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi	38
3.2.2.4. Pb(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi.....	39
3.2.3. Yüzeyi 2-Aminoetantiyol ile Modifiye Edilmiş Cam	
Mikroküreciklere Cd(II) Adsorpsiyonu	40
3.2.3.1. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	40

3.2.3.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	41
3.2.3.3. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi	42
3.2.3.4. Cd(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi	43
3.2.4. Yüzeyi 2-Aminoetantiyol ile Modifiye Edilmiş Cam	
Mikroküreciklere Pb(II) Adsorpsiyonu	44
3.2.4.1. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	44
3.2.4.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	45
3.2.4.3. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi	46
3.2.4.4. Pb(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi	47
KAYNAKLAR	49



ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Köprülü tiyolat ligandlarının stereoizomer yapıları.....	3
1.2. Kükürt içeren ligandların yapı formülleri.....	4
1.3. Tiyohidroksamat yapısı	5
1.4. C-X-X-C (a) ve C-X-C (b) yapılarının Cd(II) ile oluşturduğu halkalı sistemler.....	8
1.5. Thiolex'in Cd(II) ile oluşturduğu yapı.....	8
1.6. Thiolex oluşum reaksiyonu	9
1.7. (R)-Tiazolidin-4-karboksilik asit (a) ve formaldehit-tiyoglikolik asit (b) bağlı kitosan yapıları.....	10
1.8. Kitin yapısı	10
1.9. Polietilenimin ve etilensülfid bağlı silika yapısı.....	11
1.10. Poli-L-aspartik asit yapısı.....	11
1.11. Silika-SN oluşum reaksiyonları.....	13
1.12. 3-Aminopropiltrietoksilan yapısı	14
1.13. 8-Hidroksikinolin yapısı.....	14
1.14. İsatın (a) ve ninhidrin (b) yapıları.....	15
1.15. 2,5-Dimerkapto-1,3,4-tiyodiazol yapısı	15
1.16. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin temel bileşenleri.....	16
1.17. Oyuk katot lambası	16
1.18. Grafit fırın.....	19
3.1. Sistamin (a) ve 2-aminoetantiyol (b) ligandlarının yapısal formülleri.....	25
3.2. Cama amin fonksiyonelliği kazandırılması reaksiyonu	27
3.3. Amin fonksiyonelliği kazandırılmış cam mikroküreciklerin(ND) infrared spektrumu	27
3.4. Cama asit fonksiyonelliği kazandırılması reaksiyonu.....	28
3.5. Asit fonksiyonelliği kazandırılmış cam mikroküreciklerin(NED) infrared spektrumu	29
3.6. Sistaminin cama bağlanma reaksiyonu	30

3.7. 2-Aminoetantiyolün cama bağlanma reaksiyonu	31
3.8. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin(NEL ₁ D) infrared spektrumu	31
3.9. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin (NEL ₂ D) infrared spektrumu	32
3.10. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının pH ile değişimi	33
3.11. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının sıcaklık ile değişimi	34
3.12. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının Cd(II) başlangıç derişimi ile değişimi	35
3.13. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının destek miktarı ile değişimi	36
3.14. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının pH ile değişimi.....	37
3.15. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının sıcaklık ile değişimi.....	38
3.16. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının Pb(II) başlangıç derişimi ile değişimi	39
3.17. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının destek miktarı ile değişimi.....	40
3.18. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının pH ile değişimi.....	41
3.19. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının sıcaklık ile değişimi.....	42
3.20. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının Cd(II) başlangıç derişimi ile değişimi.....	43
3.21. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının destek miktarı ile değişimi.....	44

3.22. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının pH ile değişimi	45
3.23. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının sıcaklık ile değişimi	44
3.24. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının Pb(II) başlangıç derişimi ile değişimi.....	47
3.25. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının destek miktarı ile değişimi	48



ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Merkaptometanol ile bazı metal iyonlarının oluşum sabitleri.....	5
3.1. Yüzeyi modifiye edilmiş ND, NED, NEL ₁ D ve NEL ₂ D maddelerinin elementel analiz sonuçları	28



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BAL	: 2,3-Dimerkapto-1-propanol
DMSA	: Dimerkaptosüksinik asit
DMPS	: Sodyum 2,3-dimerkaptopropan-1-sülfonat
DDTC	: Sodyum dietilditiyokarbamat
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit
GFAAS	: Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi
AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
3-AMTMS	: 3-aminopropiltrimetoksisilan
ND	: Amin fonksiyonel gruplu cam
DCC	: N,N-disiklohegzilkarbodiimid
NED	: Asit fonksiyonel gruplu cam
NED-Na	: Karboksilik asit grupları sodyum tuzuna dönüştürülmüş cam
NEL ₁ D	: Sistamin bağlı cam
NEL ₂ D	: 2-aminoetantiyol bağlı cam
DC	: Değişim farkı

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği günümüzün önemli sorunlarından biridir ve su kirliliği bu kirliliklerin başında gelmektedir. Hızlı sanayileşme sonucunda deniz, göl, nehir gibi su kaynakları endüstriyel atıklarla her geçen gün daha fazla kirlenmektedir. Genellikle endüstriyel atıklardan kaynaklanan ve yaşam türleri için zehirli olan ağır metal iyonlarının (demir, bakır, çinko, kobalt, mangan, uranyum, kadmiyum, civa, kurşun, arsenik vb.) sulara karışması birçok yaşam türleri için önemli bir tehlike oluşturmaktadır [1]. Bu ağır metal iyonları insan vücuduna sudan doğrudan ve besinler ile dolaylı yoldan alınmaktadır. Böylece vücutta zararlı bir metal yükü oluşmakta ve bu metallerin bazıları vücutta birikerek derişimleri zamanla artmaktadır. Metallerin toksik etkileri, her metalin özelliğine, taşıdığı yüke ve suda veya yağda çözünür olmasına göre de değişmektedir. Ancak genel olarak bütün metaller vücutta birden fazla organ ve sistemi etkilemektedir [2]. Bu çalışmada ağır metallerden olan kadmiyum ve kurşunun sudan uzaklaştırılması çalışıldığından bu kısımda bu metaller, bu metallerin kompleks oluşturduğu ligandlar ve bu ligandların uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbanlar ile ilgili bilgi verilmiştir.

1.1. Kadmiyumun Canlılara Etkisi

Kadmiyum büyüme ve gelişme için gerekli olmayan bir metal olmasına rağmen vücuda alındığında, vücut için gerekli elementler olan çinko ve bakır gibi davranır. Besinlerle, sigara ve hava yoluyla günde yaklaşık 18-200 µg kadmiyum alındığı bulunmuştur [2]. Kadmiyumun iyonik formu olan Cd(II) (iyon yarıçapı 95 pm), biyolojik açıdan çok önemli olan Zn(II) (iyon yarıçapı 74 pm) ve Ca(II) (iyon yarıçapı 100 pm) iyonlarına hem iyon yarıçapı hemde kimyasal özellikleri açısından çok büyük benzerlik gösterir. Bu nedenle oldukça yumuşak ve tiyofilik metal olan kadmiyum sisteine bağlanmış çinko ve kemik dokularındaki kalsiyum ile yer değiştirebilir [3].

Kadmiyum insan vücudunda karaciğer ve böbreklerde birikir. Sistein açısından zengin proteinler Zn(II) ve Cu(I)'in yanısıra tercihen yumuşak bir metal

olan Cd(II)'yi de bağlarlar. Bu proteinler böbrek ve karaciğere ek olarak bağırsak ve pankreasta da büyük miktarda bulunur [3]. Kadmiyumun kanda 80 gün, karaciğerde 10 yıl, böbreklerde 25 yıl olan yarılanma ömrünün bir sonucu olarak birçok kronik etkisi vardır [4]. Kadmiyum genellikle kurşundan daha toksiktir [3].

Ayrıca kadmiyum, S grupları içeren metalotiyonin proteiniyle çok kararlı bir kompleks oluştur. Metalotiyoninler çok fonksiyonlu proteinlerdir ve fonksiyonları organizmaya ve proteinin çeşidine bağlıdır [5].

1.2. Kurşunun Canlılara Etkisi

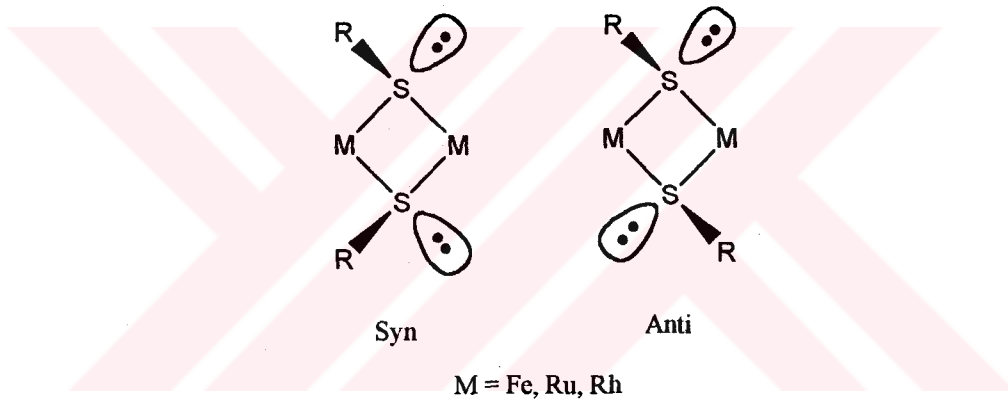
Kurşun tarihte bilinen en eski toksik metal olup insan tarafından çevreye en fazla atılandır [6]. Besin, su ve solunum yoluyla bu metal vücuda alınır, ancak en önemlisi, benzin katkısı maddesi olan tetraetil kurşun bileşiği içeren kurşunlu benzinin kullanımı sonucu havaya karışan kurşunun devamlı olarak teneffüs edilmesidir. Kana geçen kurşunun %97'si akyuvarlara geçer. Böbrek, testis, kemik, sindirim sistemi ve sinir sistemi kurşun tarafından hasara uğratılabilir [2]. Kurşun ve bileşiklerinin fizyolojik yarılanma ömrü vücuttaki yerine bağlıdır. Kanda ve karaciğer, böbrek gibi yumuşak dokularda yarılanma ömrü yaklaşık bir ay olarak gözlenir. Kurşun bileşikleri idrarla, terlemeyle veya sülfür içeren saç ve tınaklar ile atılır [6]. Saç ve tınaklardaki sülfür açısından zengin keratinle ağır metaller arasındaki güçlü bağlanma ağır metal zehirlenmesi için adli açıdan iyi birer kanıt oluşturur. Kurşun bileşiklerinin büyük bölümü, Pb(II) ve Ca(II) iyonlarının benzer çözünürlük özelliklerinden dolayı kemik dokularında depolanır [6,7]. Kurşun, vücutta çeşitli aşamalarda heme sentezine engel olur ve yeterli hemoglobin sentezlenemediğinden anemi meydana gelir.

1.3. Kükürt İçeren Ligandlar ve Cd(II) ve Pb(II)'un Bu Ligandlar ile Kompleksleri

Kükürt içeren ligandların oluşturduğu koordinasyon bileşikler oldukça yaygındır ve bu ligandlar biyolojik geçiş metal komplekslerinin önemli bileşenleridir [8]. Alkil ve aril tiyolatlar özellikle 4d ve 5d geçiş metalleri için

güçlü afiniteye sahiptirler. Kükürt aynı zamanda çok sayıda Fe/S proteininde Fe kompleksi olarak bulunur [9]. Fe/S proteinleri hem sülfür hem de sistein tiyolat ligandlarına sahiptirler. Sitokrom P-450 aksiyal ligand olarak sistein tiyolata sahip olan bir heme proteinidir [10]. Metalotiyonin, Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) ile bağlanarak metal iyonlarının toksik seviye oluşturmalarını engelleyen sisteini içeren bir proteindir [11].

Tiyolat ligandlarına sahip birçok organometalik bileşik hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Tiyolat ligandları iki metale köprü oluşturma eğilimindedirler. Bu μ -S köprüleri, tetrahedral geometri gibi S'ler üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleriyle Şekil 1.1'de gösterildiği gibi stereoizomerler oluşturabilirler [12,13].

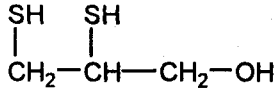


Şekil 1.1. Köprülü tiyolat ligandlarının stereoizomer yapıları

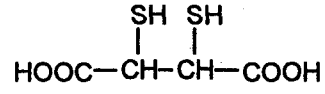
Tiyolat ligandları güçlü sigma donör ligandlardır ve oksidasyona karşı dayanıksız olan n -akseptör merkaptan ligandlarının aksine oksidasyona karşı dayanıklıdır. Tiyolat ligandları zayıf ligand olan disülfür gruplarına kolayca oksitlenirler [14].

Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) gibi metal iyonları yüksek sayıda koordine kovalent bağ yapabildiklerinden yumuşak donörler için yüksek afinite gösterirler. Dolayısıyla kükürt içeren donör gruplarına sahip ligandlar, bu metaller ile kararlı kompleksler oluştururlar. İnsan vücudundan Cd(II) ve Pb(II)'un uzaklaştırılması için RS⁻ tipi ligandlar oldukça kullanışlıdır [15]. Şekil 1.2'de Cd(II) ve Pb(II)

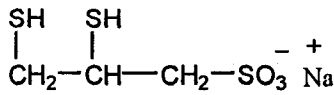
ile kompleks oluşturan ve kükürt içeren ligandlara örnekler verilmiştir. Bu ligandlar metal iyonlarına S atomu ile koordine olurlar.



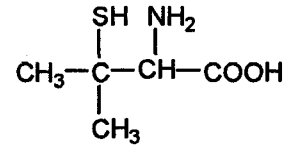
2,3-Dimerkapto-1-propanol (BAL)



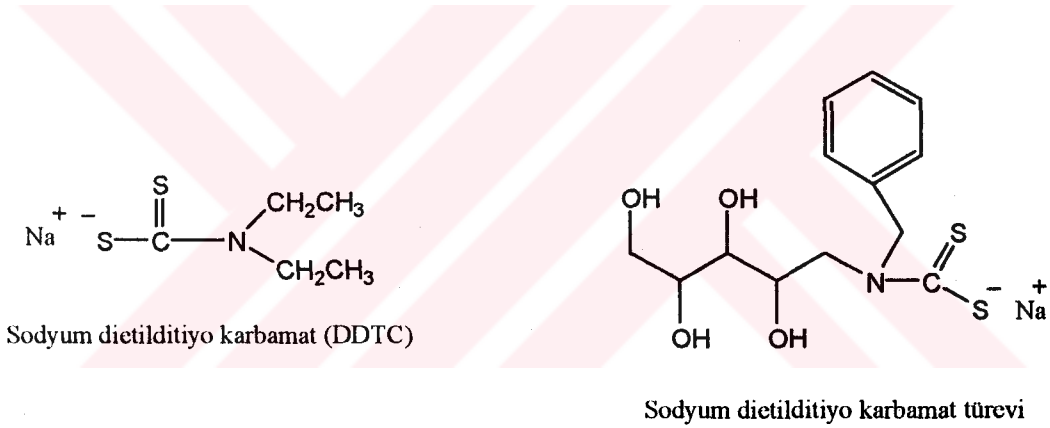
Dimerkaptosüksinik asit (DMSA)



Sodyum 2,3-dimerkapto propan-1-sülfonat (DMPS)



D-Penisilamin

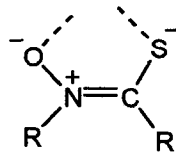


Şekil 1.2. Kükürt içeren ligandların yapı formülleri

İnsan vücudundan kadmiyumun uzaklaştırılmasında BAL'ın kullanılması ilk kez Shaikh Luas tarafından bildirilmiştir [16]. BAL'a ek olarak daha sonra kükürt içeren başka ligandlarda insan vücudundan ve hücre içindeki metalotiyoninden kadmiyumun uzaklaştırılması için kullanılmıştır [17-23]. Ayrıca, DMSA'nın esterleri gibi iki SH grubu içeren iki dişli ligandlarla ilgili dietilditiyokarbamatın ve çeşitli türevlerinin kadmiyum kompleksleri Jones ve ark. tarafından çalışılmıştır [20-22, 24].

Kurşun zehirlenmelerine karşı ilk önlemler tereyağı tüketimi ile yapılmıştır. Kurşun zehirlenmelerinin tedavisi için geliştirilen EDTA'nın disodyumkalsiyum

tuzu ile kurşunun kompleks oluşturmaya dayanan teknik ilk kez Rubin ve ark. tarafından önerilmiştir [25]. Daha sonra hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde DMSA ve DMPS'in çeşitli organlardan kurşun seviyesinin azaltılmasında EDTA'dan daha etkili oldukları bulunmuştur [26-28]. Ayrıca D-penisilamin'de vücuttan kurşunun uzaklaştırılması için tavsiye edilmektedir. Kurşun detoksifikasyonuna karşı son uygulamalar Ca(EDTA) ile 2,3-dimerkapto-1-propanol (BAL)'ın birleşimini ve spesifik tiyohidroksamat bulunduran ligandları içerir (Şekil 1.3) [29].



Şekil 1.3. Tiyohidroksamat yapısı

Çizelge 1.1'e bakıldığında merkaptometanol ligandının Pb(II) ve Cd(II) zehirlenmeleri için seçicilik yapmasının olası olmadığı görülür [30]. Ancak yinede metal iyonlarının özelliklerine göre herbiri için farklı şelat oluşturuşu ajan vardır. Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) için N,S ligandları, As(III), Hg(II), Pb(II) ve Cd(II) için S içeren poli şelat oluşturuşu ligandlar oldukça tipiktir. Bu ligandların çoğı sadece sınırlı seçicilik ve istenmeyen yan etkiler gösterir. Bu nedenle bu tip şelat özellikli ilaçların uygulanması sadece acil durumlarda yapılır [31].

Çizelge 1.1. Merkaptometanol ile bazı metal iyonlarının oluşum sabitleri

Metal İyonları	log K ₁ HOCH ₂ CH ₂ SH
Ca(II)	-0.55
Zn(II)	5.7
Cu(I)	16.7
Fe(III)	8.6
Cd(II)	6.1
Hg(II)	25.0
Cu(II)	8.1
Ni(II)	3.9
Pb(II)	6.6

1.4. Sulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması

İçme sularında, atık sularda, göl ve deniz sularında eser miktardaki ağır metallerin tayini ve bunların uzaklaştırılması büyük önem taşır. Bu sularda bulunan organik kirleticilerin biyolojik bozunma ile zararsız ürünlere dönüştürülebilmesi mümkünse de ağır metallerin bozunarak zararsız ürünlere dönüşmesi söz konusu değildir. Bu nedenle ağır metallerin çevre sularından ve atık sulardan uzaklaştırılması zorunludur [32]. Zehirli ağır metal iyonlarının kirli sulardan uzaklaştırılmasında birçok yöntem kullanılmaktadır.

Çözücü ile ekstraksiyon atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ancak bu teknoloji metal derişimlerinin 0,01 M'den aşağı olduğu derişimlerde etkili değildir [33-40].

Yüzey adsorpsiyonu da, ağır metallerin sudan uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerden biridir [41]. Çözücü ekstraksiyonuyla karşılaştırıldığında bu tekniğe ilgi, iyon şelatlaştırıcı ajanların düşük kayıplarından, mekanik dayanıklılığından, metal iyonlarının hızlı ve iyi seçicilikle adsorpsiyonlarından dolayı artmıştır [40]. Bu yöntem, metal iyonunun bir kompleksinin oluşturularak adsorbana bağlanması esasına dayanır. Bu amaç için kullanılan adsorbanlar, bir taşıyıcı matriks ve buna takılı fonksiyonel gruplardan oluşur. Matriks materyali olarak silika, cam, alüminyum oksit gibi inorganik taşıyıcılar, doğal ve sentetik polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır [42].

Ağır metal iyonları sularda genellikle hidratize olmuş iyon veya farklı anyonlarla birleşmiş kompleksler halinde bulunur. Adsorban üzerine adsorplanan metal iyonlarının, adsorbana bağlanmış ligandlar veya fonksiyonel gruplar ile kompleks oluşturması gerektiğinden, bir adsorbanın en önemli özelliği taşıdığı ligand veya fonksiyonel gruptur. Genellikle oksijen içeren gruplar kuvvetli, azot içeren gruplar orta ve kükürt içeren gruplar ise zayıf baz gibi davranırlar. Fonksiyonel grup olarak kükürt içeren adsorbanlardan bir kısmı ise zayıf asidik özellik gösterir ve değerli metallerin kazanımında kullanılır. Bir metale seçici olan ligandların takılması sonucu elde edilen adsorbanlar ile metal iyonlarının seçici olarak ayırma işlemi veya adsorpsiyonuda mümkündür [42].

Matriks materyali olarak kompleks yapıcı ajanlarla modifiye edilmiş silika sıklıkla kullanılmaktadır. İyonlar ile kompleks veya şelat oluşturuıcı ligandlar ile modifiye edilmiş silika destekler atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon teknolojisi olarak ele alınmıştır [33-40]. Modifiye edilmiş silikaya metal adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar Kısım 1.6'da daha detaylı olarak verilmiştir.

1.5. Kadmiyum ve Kurşunun Sulardan Uzaklaştırılması Çalışmaları

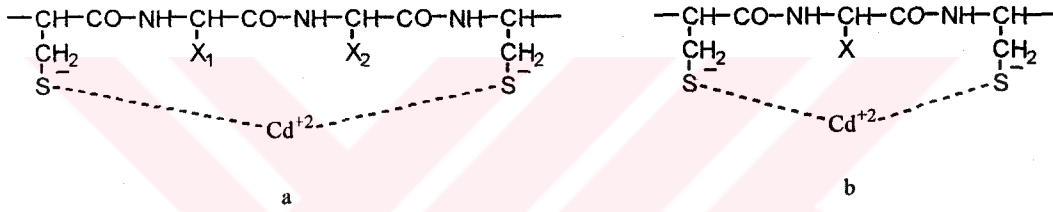
Hidroksit veya karbonat kullanılarak Cd(II) ve Pb(II) derişimini ppm seviyesine düşüren prosesler vardır. Ancak bu prosesler, atık sularda Cd(II) ve Pb(II) iyonlarıyla birlikte amonyak ve siyanür gibi iyonların bulunması halinde başarısız olmaktadır [43-44]. İyon değıştirici özelliğinden yararlanılan iyon şelatlaştırmacı reçineler Cd(II) ve Pb(II) iyon seviyesini ppb seviyesine azaltabilmektedir. Ancak bunlarda genellikle Cd(II) ve Pb(II) iyonuna seçici değildir. Bu nedenle ortamda bulunan birçok katyon potansiyel Cd(II) ve Pb(II) bağlanma alanı için rekabet etmekte ve en sonunda kadmiyum ve kurşun için reçinenin kapasitesi düşmektedir.

Bu geleneksel Cd(II) ve Pb(II) uzaklaştırma teknolojilerine alternatif olarak Cd(II) ve/veya Pb(II) iyonu için yüksek afinite ve seçiciliğ e sahip adsorbanların oluşturulması tasarlanmıştır.

Cd(II) için yüksek afinite ve seçiciliğ e sahip adsorbanın tasarımıyla ilgili bilgi protein ve peptitlerde doğal olarak bulunan kadmiyum bağlarının incelenmesiyle elde edilmiştir. Bu amaçla kadmiyuma karşı yüksek afiniteyle bağlanan metalotiyonin proteininde bulunan kadmiyum bağlarının yapısına ve kimyasal özelliklerine benzer şekilde adsorpsiyon yapabilecek ligandlar çeşitli matrikslere bağlanarak yeni adsorbanlar oluşturulmuştur [45]. Örneğ in metalotiyonin proteini metal iyonları ve tiyol grupları açısından zengindir. Bu proteinin bir molekülü 7 metal iyonu içerir ve tiyol grubu içeren sistein toplam aminoasit bileşiminin %30'unu oluşturur. Cd(II) için potansiyometrik yöntemle 10^{-22} olarak ölçülen proteinin ayrışma sabiti metal iyonları için çok yüksek bir

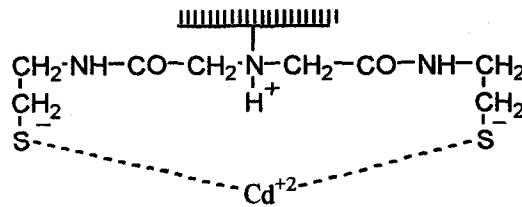
afiniteyi belirtir [46]. Buna ek olarak proteinlerin spektrofotometrik titrasyonları sonucu Zn(II)'ye göre Cd(II)'a afinitenin 3000 kat fazla olduğu görülmüştür [47].

Proteinlerin birincil yapıları ve tiyolat-metal bağlanmaları arasındaki ilişkiler polipeptit zincirleri üzerinde sık sık tekrar eden C-X-C ve C-X-X-C (C: sistein, X: sistein olmayan aminoasit) aminoasit ardışık serileri ortaya çıkarmıştır. Ayrıca bu serilerdeki visinal sisteinler genellikle aynı Cd iyonları ile birleşerek kapalı bir halka oluştururlar [48]. Sonuç olarak Cd kümeleri, aynı Cd iyonuna yakın konumdaki tiyolatların katılmasıyla oluşturulan 12-15 üyeli şelat halkalarının zincirleri olarak düşünülebilir. Şekil 1.4'te C-X-X-C ve C-X-C yapılarının Cd(II) ile oluşturduğu halkalı sistemler temsili olarak gösterilmektedir [45].

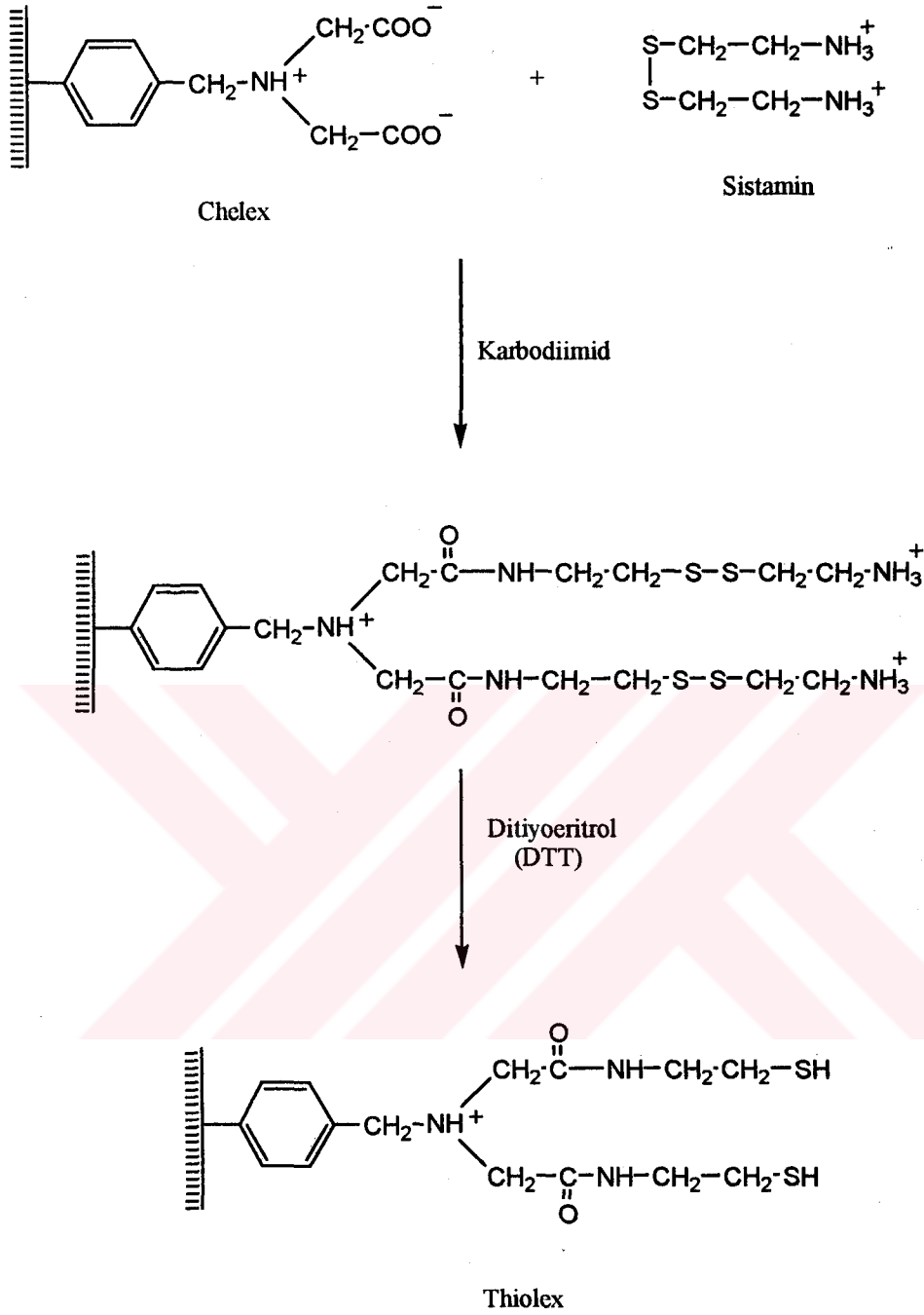


Şekil 1.4. C-X-X-C (a) ve C-X-C (b) yapılarının Cd(II) ile oluşturduğu halkalı sistemler

Kadmiyum bağlanmasını kolayca yapabilen iminodiasetat grupları içeren Chelex adı verilen iyon değiştirici reçine kullanılarak Cd(II) iyonu için yüksek afinite ve seçiciliğe sahip olan Thiolex adı verilen bir adsorban Yin ve Blanch tarafından hazırlanmıştır (Şekil 1.6) [45]. Bu çalışmada sentezlenen adsorbanın temsili yapısı Şekil 1.5'de ve sentez reaksiyonunun basamakları da Şekil 1.6'da verilmiştir.

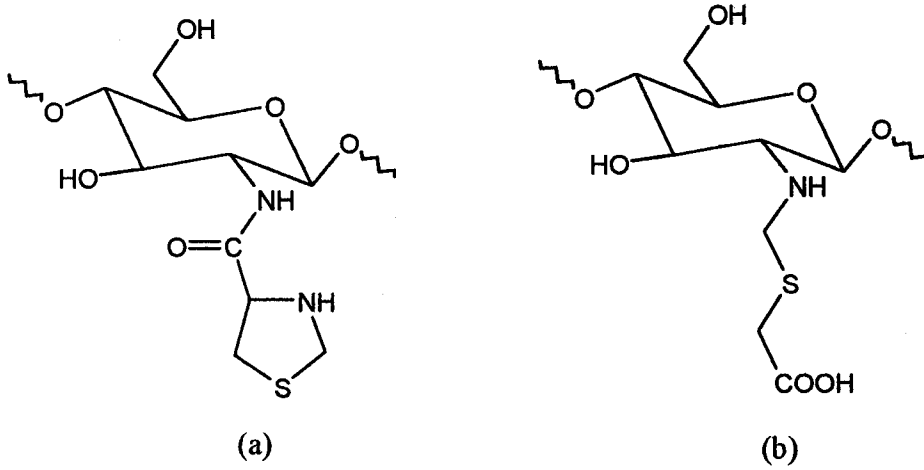


Şekil 1.5. Thiolex'in Cd(II) ile oluşturduğu yapı



Şekil 1.6. Thiolex oluşum reaksiyonu

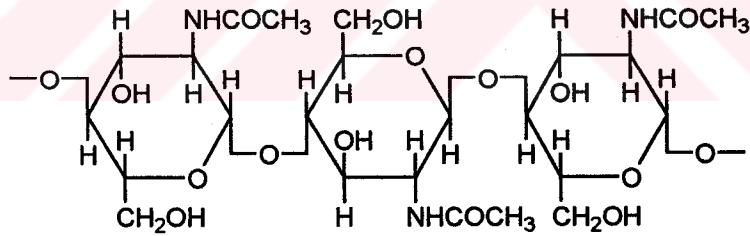
Becker ve ark. kitosan boncukları üzerine (R)-tiazolidin-4-karboksilik asit [Şekil 1.7 (a)] ve formaldehit-tiyoglikolik asit [Şekil 1.7 (b)] bağlayarak iki tane kitosan türevi hazırlamış ve bu türevlerin Zn(II), Mg(II) ve Ca(II) iyonlarını içeren bir çözeltiden Cd(II) iyonunu seçici olarak bağladığını bildirmiştir [49].



Şekil 1.7. (R)-Tiazolidin-4-karboksilik asit (a) ve formaldehit-tiyoglikolik asit (b) bağlı kitosan yapıları

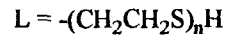
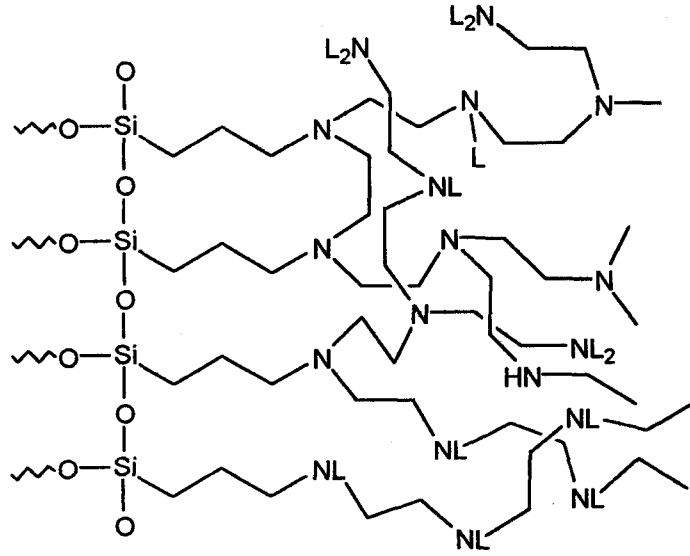
Yalçınkaya ve ark. sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarını uzaklaştırmak için üzerine *trametes versicolor* bazidyosporları immobilize edilmiş karboksimetilselüloz kullanmıştır [50].

Başka bir çalışmada Benguella ve ark. kitin ile sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasını incelemiştir [51].



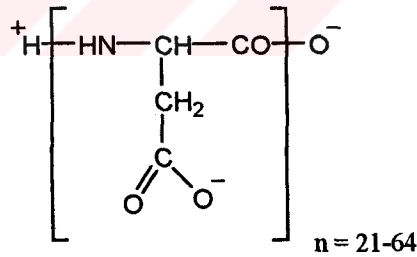
Şekil 1.8. Kitin yapısı

Yukarıda verilen çalışmalara benzer amaçla sulu çözeltilerden geçiş metal iyonlarını uzaklaştırabilmek için poliamin-silica destekleri tasarlanmıştır. Bu destekler silikajele kovalent bağlı, suda çözünen, doğrusal veya dallı poliaminlerden oluşur. Bu tip destekler üzerindeki 1° veya 2° aminlere sülfür ligandlarının bağlanmasıyla Pb(II) iyonlarına karşı etkili olan adsorbanlar oluşturulmuştur [52]. Fischer ve ark. önce silika üzerine polietilenimin, ardından etilensülfür bağlayarak Pb(II) iyonlarına karşı etkili olan bir adsorban hazırlamıştır (Şekil 1.9) [53].



Şekil 1.9. Polietilenimin ve etilensülfür bağlı silika yapısı

Gutierrez ve ark. tarafından sulu çözeltilerden kurşun iyonlarını kompleksleşme ile seçici olarak bağlayan, poli-L-aspartik asit ile immobilize edilmiş gözenekli cam destekler hazırlanmıştır [54].



Şekil 1.10. Poli-L-aspartik asit yapısı

Niu ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada cansız penisilin chrysogenum biyokütleleri ile sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bu çalışmada pH 4,5'da chrysogenum biyokütlelerinin Pb(II) için Cd(II), Cu(II), Zn(II) ve As(III) iyonlarından daha fazla seçicilik gösterdiği bildirilmiştir [55].

1.6. Silikanın Modifikasyonu ve Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

Silika üzerine organofonksiyonel molekül immobilizasyonu son 30 yılda oldukça artmıştır. Silika üzerine çeşitli silisyum içeren ligandların bağlanması mümkündür. Bu da anorganik iskelet üzerine çok sayıda takılı fonksiyonel gruplar oluşturur. Silika yüzeyine modifikasyon işlemi yüksek sayıda çapraz bağa sahip olan ve dengeye ulaşmanın uzun zaman gerektirdiği organik desteklere kıyasla daha kolaydır. Ayrıca ticari olarak kolay sağlanabilmesi, yüksek spesifik yüzey alanının olması, analiz edilebilir ve sonuçları yorumlanabilir olması nedeniyle silikajel en yaygın substrat olmaktadır. Anorganik desteklerin organik çözücüler içinde şişmemeleri, organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahip olmaları ve özellikle de silikanın yüksek termal dayanıklılığa sahip olması silikanın sayılabilecek diğer avantajlarıdır [56].

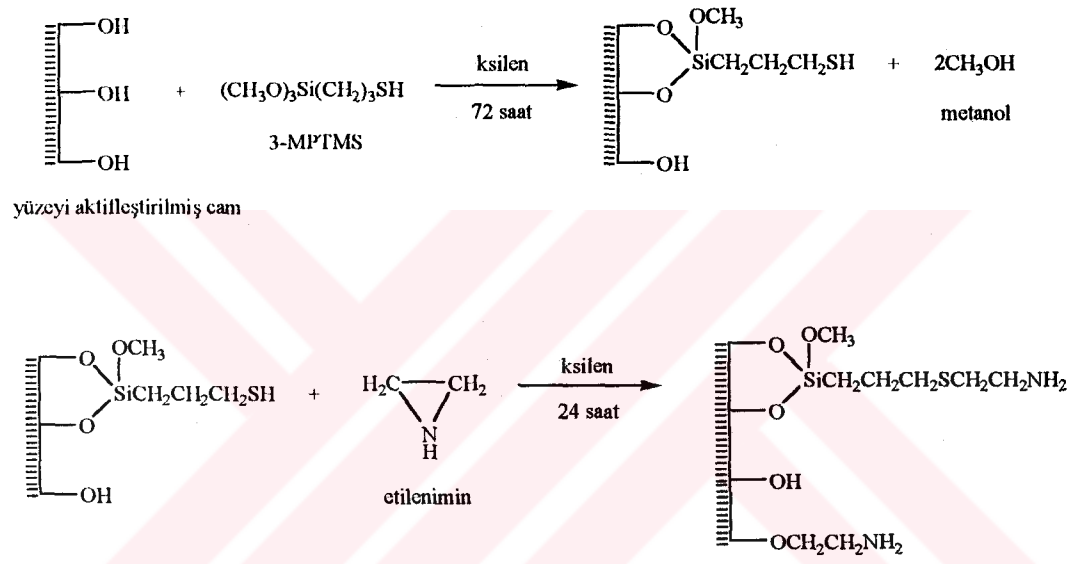
İyon değiştirme özelliğinden dolayı silikajel direkt olarak adsorban ve çeşitli şelatlaştırıcı ligandlar için destek materyali olarak kullanılabilir. Öte yandan silanol gruplarının düşük asitliğinden ve yüzey oksijenlerinin donör özelliklerinden dolayı metal iyonlarıyla silikajel yüzeyi arasındaki etkileşimler oldukça zayıftır. Bu nedenle bu amaç için modifiye edilmemiş silika kullanımı pek yaygın değildir. Ancak özel fonksiyonel gruplu organik maddelerle modifiye edilmiş silikajeller oldukça çok kullanılmıştır [57].

Silikanın diğer adsorbanlarda olduğu gibi adsorpsiyon kapasitesi birçok deneysel faktörün değeri ile ilgilidir. Bu nedenle, immobilize edilmiş ligandlardaki zincirlerin uzunluğu, kullanılan çözücü, süspansiyondaki yüzeyle katyonların temas süresi ve metal çözeltisindeki süspansiyon halindeki silikanın miktarı destek üzerine adsorplanan katyon miktarının belirlenmesinde dikkate alınması gereken özelliklerdir [58].

Birçok araştırma grubu, sulu ve susuz çözeltilerden katyonların adsorpsiyonunda kullanılan organofonksiyonel gruplu silika desteklerin kullanıldığı sistemleri araştırmışlardır [59-64].

Akakı ve ark. tarafından yapılmış bir çalışmada aktifleştirilmiş silikajel 3-merkaptopropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiştir. -SH grupları ile sonlanan ligand içeren silikajelden katyonlarla kompleks yapabilen S ve N temel

merkezlerine sahip yeni bir ligand oluşturabilmek için 3 üyeli halkalı etilenimin molekülü ile reaksiyona sokulmuştur (Şekil 1.11). Yüzeye kazandırılan bu yapı MX_2 'yi (M: Co(II), Ni(II), Cu(II) ve X: Cl^- , NO_3^-) adsorplayabilir. Adsorpsiyon süreci kesikli metotla yapıp Ni(II)>Cu(II)>Co(II) şeklinde maksimum kapasite serisi bulunmuştur. İmmobilize edilmiş grupların katyonlarla etkileşim proseslerinin ekzotermik entalpi gösterdiği bulunmuştur. Hesaplanan ΔG değeri önerilen reaksiyonun kendiliğinden olduğunu ve kompleksleşmenin entropi açısından tercih edildiğini göstermektedir [65].



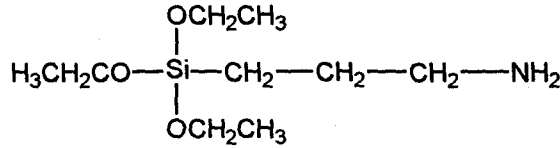
Şekil 1.11. Silika-SN oluşum reaksiyonları

Hernandez ve Rodriguez tarafından yapılan bir başka çalışmada ise sol-gel metoduyla hazırlanan silika partiküllerinin yüzeyi, metal iyonlarına karşı adsorpsiyon özelliklerini değiştirmek için tiyol grupları ile modifiye edilmiştir. Silika ve tiyol grupları ile modifiye edilmiş silika partiküllerinin yüzeyine adsorplanan metal iyonu miktarı atomik absorpsiyon kullanılarak belirlenmiştir [66].

Sol-gel metoduyla metal oksitlerin kullanımı özel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip cam ve seramikler elde etmeyi sağlamıştır [67-71]. Bu metotla, farklı atom ve molekülleri adsorplayabilen, kimyasal olarak aktif, nm boyutunda yapılar üretilebilmiştir. Son birkaç yılda, silika yüzeyindeki Si-CH₃ gibi hidrofobik gruplarla Si-OH gibi hidrofilik silanol grupların yer değiştirmesiyle

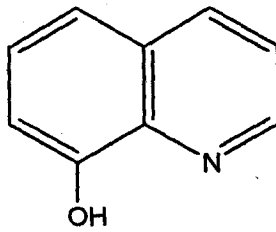
silika partiküllerinin hidrofobikliğini kontrol altında tutmak için silika yüzeyinin modifikasyonu ile ilgili çalışmalara önem verilmiştir [72-74].

Bir başka çalışmada, V, Ag, Mn ve Pb'un önderiştirme ve ayırma işlemleri için 3-aminopropiltrietoksisilan modifiye edilmiş silikajel kullanılmıştır [75].



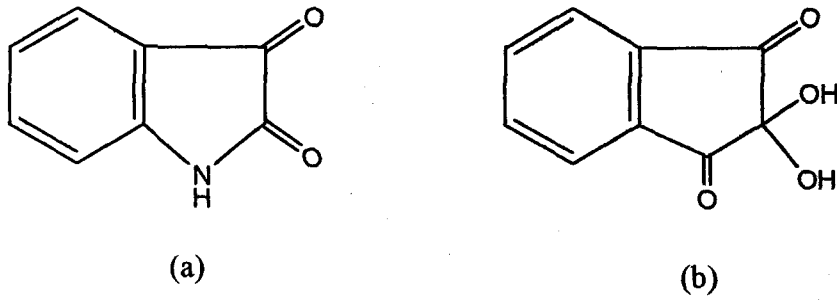
Şekil 1.12. 3-Aminopropiltrietoksisilan yapısı

Sturgeon ve ark. grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanan, basit, hızlı, doğru, duyarlı ve güvenilir bir ayırma tekniği sağlamak ve deniz suyundan Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarını önderiştirmek için 8-hidroksikinolin modifiye edilmiş silika kullanmıştır [76]. Kinolin, pH 4-6 aralığında Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Cr(VI), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) ile kompleks oluşturabilmektedir. Adsorbanın metal iyonu adsorplama kapasitesinin 0.2-0.7 mmol/g aralığında değiştiği bulunmuştur [77].



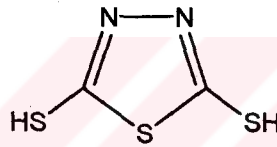
Şekil 1.13. 8-Hidroksikinolin yapısı

Soliman silikajel amin yüzeyine immobilize olmuş isatin ve ninhidrin ligandlarının sentezlerini ve Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) metal adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir [78].



Şekil 1.14. İsatın (a) ve ninhidrin (b) yapıları

Bir başka çalışmada, 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyodiazol modifiye edilmiş silikajel hem kesikli hem de kolon tekniğiyle etanolden metal iyonlarının adsorpsiyonu işleminde kullanılmıştır [79].

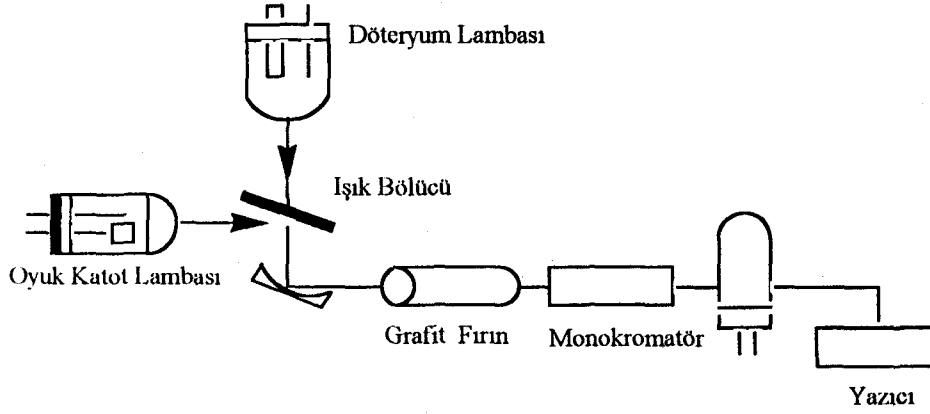


Şekil 1.15. 2,5-Dimerkapto-1,3,4-tiyodiazol yapısı

Başka bir çalışmada da, mono-, di-, tri- ve tetraamin ile silika kimyasal olarak modifiye edilip Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonları farklı pH değerlerinde kesikli denge tekniğiyle araştırılmıştır [80].

1.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

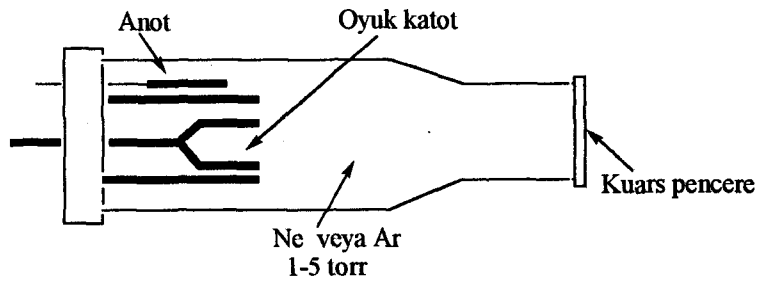
Eser elementlerin analizi için uzun yıllardan beri kullanılan grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi (GFAAS) yöntemi, adsorplanmadan geriye kalan metal iyonlarının analizi için uygun bir yöntemdir. Teorik temelleri çok uzun yıllardan beri bilinen atomik absorpsiyon spektroskopisinin eser miktardaki metallerin analizi için kullanımı, tayin edilecek elementin karakteristik dalga boyunda ışıma yapabilen ışık kaynaklarının geliştirilmesinden sonra yoğunluk kazanmıştır. Temel bileşenleri Şekil 1.16'da görülen atomik absorpsiyon spektrofotometresi, günümüzde hem rutin analiz laboratuvarlarında hem de araştırma laboratuvarlarında yoğun bir biçimde kullanılmaktadır [81].



Şekil 1.16. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin temel bileşenleri

Atomik absorpsiyon spektrokopisi(AAS) yönteminde, analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan, belli bir ışık şiddetinde sürekli spektrumlu veya çizgi spektrumlu ışık kaynakları kullanılabilir. Fakat atomik çizgilerin çok dar (0,003 nm) ve elemente özgü olması nedeniyle çizgi spektrumlu ışık kaynakları tercih edilmektedir.

Oyuk katot lambaları yukarıda da değinildiği gibi her element için ayrı ayrı üretilen lambalardır. Düşük basınçta neon ve argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindirik biçimindeki bu lambalarda katot, analiz elementinin metalinden veya saf bir tuzundan yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikel bir teldir (Şekil 1.17).

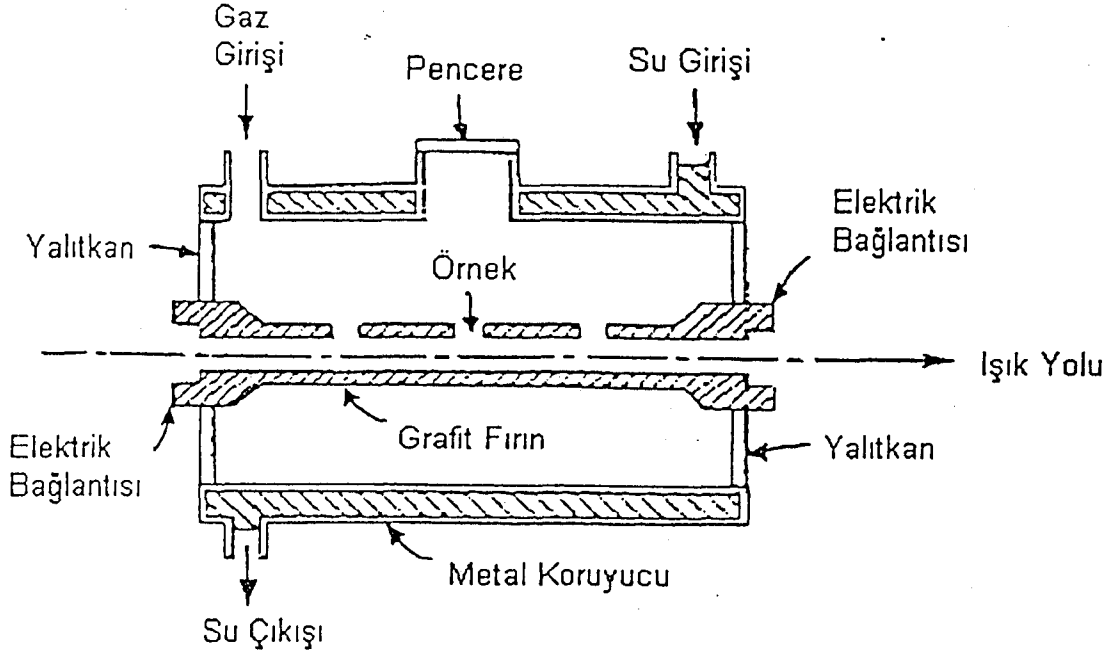


Şekil 1.17. Oyuk katot lambası

Bu iki elektrot arasına uygulanan 100-400 voltluk gerilim, lamba içindeki asal gaz atomlarını iyonlaştırır. Oluşan iyon ve elektronlar katoda çarparak

kapalı bir sistem olmasından dolayı, alevli atomlaştırmada olduğu gibi alev gazlarının örneği seyreltmesi gibi bir sorun yoktur. Duyarlılığı artıran bu durum, örnek içinde bulunan diğer maddelerinde derişimini artırdığından dolayı girişim etkilerini de artırır. Düşük gerilimde yüksek akımla ısıtılan bu fırınlarda sıcaklık programlaması yapılabilmesi, matriks etkisinden kurtulup optimum atomlaşma koşullarının sağlanmasına olanak verir. Ayrıca bu tip atomlaştırmalarda bir küçük kaşık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizi yapılabilir.

Şekil 1.18’de görülen grafit fırının ısıtılması için ayrı bir güç kaynağı gereklidir ve daha pahalı sistemlerdir. Elektrotermal atomlaştırmalara örnek çözeltisi küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır. Bu ısıtma programı genelde kurutma, külleme, atomlaştırma ve temizleme basamaklarından oluşur. Amacı çözücüyü buharlaştırmak olan kurutma basamağında fırın 30 saniye süre ile çözücünün kaynama noktasının biraz üstündeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için genellikle bu sıcaklık 110°C olarak seçilir. Çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddelerin buharlaştığı külleme basamağı sıcaklık programının en önemli basamağı olarak sayılabilir. Sıcaklık, analiz edilecek elementin kaybına neden olmayacak en yüksek değere çıkarılır. Örnek çözeltisinin özelliklerine göre bu değer 350-1200°C arasında değişir ve fırın 45 saniye süreyle bu sıcaklıkta tutulur. Atomlaşma basamağında fırın, analizi yapılan elementin gaz halinde atomlarının elde edildiği sıcaklığa ısıtılır ve yapılacak elemente göre fırın bu basamakta 5 saniye süreyle 2000-3000°C arasında tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Temizleme basamağında sıcaklık maksimum değere çıkılarak grafit fırın içindeki tüm artıkların uzaklaşması sağlanır.



Şekil 1.18. Grafir fırın

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambalarının kullanılmasından dolayı monokromatörün ayırma gücü çok önemli değildir. Burada monokromatörün görevi incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Bu yöntemde dedektör olarak, yani ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Cam (ortalama 9-13 μ m boyutunda mikrokürecik, Aldrich), sistamin dihidroklorür (Aldrich), 2-aminoetantiyol hidroklorür (Aldrich), 3-aminopropiltrimetoksisilan (Aldrich), etilendiamintetraasetik asit (Merck), N,N-disikloheksilkarbodiimid (Aldrich), etil alkol (Riedel-de Haën), sodyum hidroksit (Fluka), nitrik asit (%65, Riedel-de Haën) firmalardan sağlandıkları şekilde kullanılmıştır. Kadmiyum nitrat ve kurşun nitrat çözeltileri kadmiyum nitrat (%99, Aldrich) ve kurşun nitrattan (%99, Aldrich) uygun miktarlarda alınarak hazırlanmıştır. Deneylerde Labconco deiyonize su cihazından elde edilen deiyonize su kullanılmıştır.

2.2. Aletler ve Analizler

Adsorplanan kadmiyum ve kurşun miktarları çözeltide adsorplanmadan kalan iyonların grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS 5EA, Carl Zeiss Technology, Zeiss Analytical Systems) ile ölçümünden hesaplanmıştır. pH ölçümleri semimikro elektrotlu 420A Orion pH metre ile yapılmıştır. Elementel analizler CHNS-932 LECO cihazı ile ve IR spektrumları 420 FTIR Jasco cihazı ile TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Merkezi'nde yapılmıştır. Ayrıca laboratuvarlarda bulunan çoklu karıştırıcı, ısıtıcı karıştırıcı, terazi, etüv gibi ekipman ile çeşitli cam malzemeler kullanılmıştır.

2.3. Cam Yüzeyinin Sistamin ve 2-Aminoetantiyol Ligandları ile Modifikasyonu

2.3.1. Cam Yüzeyinin Aktifleştirilmesi

Bu reaksiyon literatürde verilmiş yöntemle göre yapılmıştır [82]. Üzerine geri soğutucu takılmış 250 ml'lik tek boyunlu balona 10 g cam ve %10'luk

100 ml HNO_3 konularak karışım kaynama noktasına kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. Karışım 30 dakika refluks edildikten sonra soğutulmuştur. Soğutulan karışım 4 nolu gooch krozesi ile vakum uygulanarak süzölmüş, krozede kalan cam deiyonize su ile yıkanmış ve 95°C de etüvde kurutulmuştur.

2.3.2. Cam Yüzeyine Amin Fonksiyonelliği Kazandırılması

Reaksiyon, literatürde verilmiş yönteme benzer yapılmıştır [81]. Nitrik asit ile aktif hale getirilen camın yüzeyine amin fonksiyonelliği kazandırmak amacıyla 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS) kullanılmıştır. Önce 25 ml 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS, 0,14 mol) 180 ml deiyonize suya ilave edilerek bir çözelti hazırlanmış ve bu çözeltinin pH'ı 3,30'a HCl ile ayarlanmıştır. 150 ml'lik bir erlene bu çözeltiden 55 ml ve 10 g aktifleştirilmiş cam ilave edilmiştir. Erlen 75°C 'deki bir etüve konup, her 15 dakikada bir elle çalkalanarak 2,5 saat süreyle tutulmuştur. Ardından karışım 4 nolu gooch krozesi ile vakum uygulanarak süzölmüş, geriye kalan modifiye edilmiş cam deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanan cam 75°C 'deki etüve konularak kurutulmuştur. Amin grubu sayısını artırmak amacıyla bu işlemler aynı madde üzerinde baştan itibaren 3 kez daha tekrarlanmıştır. Elementel analiz sonuçları: %C: 0,31; %H: 0,44 ve %N: 0,11. IR spektrumu: 3440 cm^{-1} , 1078 cm^{-1} , 792 cm^{-1} , 469 cm^{-1} .

2.3.3. Amin Fonksiyonel Gruplu Camın (ND) EDTA ile Reaksiyonu

Reaksiyon bazı değişikliklerle T. Becker ve ark. tarafından verilen yönteme göre yapılmıştır [49]. Tek boyunlu 250 ml'lik bir balona 1,0 g etilendiamintetraasetik asit (EDTA; $3,35 \times 10^{-3}$ mol), 2,0 ml trietilamin ve 100 ml etil alkol konup EDTA'nın çözünmesi için 75°C 'e kadar ısıtılmış ve çözelti daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Bu EDTA çözeltisi, içerisinde 4,0 g amin fonksiyonel gruplu cam (ND) bulunan 250 ml'lik bir erlene konup oda sıcaklığında 3 saat karıştırılmış ve ardından ortama 1,185 g N,N-disikloheksilkarbodiimid (DCC; $5,70 \times 10^{-3}$ mol) ilave edilerek 12 saat daha karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım 4 nolu gooch

krozesi ile vakum uygulanarak süzölmüş geriye kalan karboksilik asit fonksiyonel gruplu cam (NED) etil alkol ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. ND'nin EDTA ile gördüğü işlemler baştan itibaren 2 kez daha tekrarlanmıştır. Elementel analiz sonuçları: %C: 3,54; %H: 0,87 ve %N: 0,65. IR spektrumu: 3437 cm^{-1} , 1089 cm^{-1} , 793 cm^{-1} , 497 cm^{-1} , 446 cm^{-1} , 412 cm^{-1} .

2.3.4. Karboksil Gruplarının Na Tuzuna Dönüştürölmesi

250 ml'lik bir erlene karboksilik asit fonksiyonel grubu içeren cam (NED) ve 1 M'lık 100 ml NaOH çözeltisi konmuştur. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldıktan sonra 4 nolu gooch krozesi ile vakum uygulanarak süzölüp krozedeki geriye kalan karboksilik asit grupları sodyum tuzuna dönüştürölmüş cam (NED-Na) deiyonize su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur.

2.3.5. NED-Na'e Sistamin Bağlanması

Sistamin dihidroklorür (1,0 g; $4,44 \times 10^{-3}$ mol) kullanılarak 100 ml çözelti hazırlanmış ve bu çözelti 3,02 g NED-Na ile birlikte 150 ml'lik bir erlene konup karışım oda sıcaklığında 5 saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım 4 nolu gooch krozesi ile vakum uygulanarak süzölmüş, krozedeki geriye kalan sistamin ligandı bağlanmış cam deiyonize su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elementel analiz sonuçları: %C: 4,06; %H: 0,77; %N: 0,80 ve %S: 0,33. IR spektrumu: 3427 cm^{-1} , 1052 cm^{-1} , 511 cm^{-1} .

2.3.6. NED-Na'e 2-Aminoetantiyol Bağlanması

2-Aminoetantiyol hidroklorür (0,5 g; $4,40 \times 10^{-3}$ mol) kullanılarak 100 ml çözelti hazırlanmış ve bu çözelti 3,07 g NED-Na ile birlikte 150 ml'lik bir erlene konup karışım oda sıcaklığında 5 saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım 4 nolu gooch krozesi ile vakum uygulanarak süzölmüş, geriye kalan 2-aminoetantiyol ligandı bağlanmış cam deiyonize su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elementel analiz sonuçları: %C: 3,77; %H: 0,75; %N: 0,75 ve

%S: 0,33. IR spektrumu: 3327 cm^{-1} , 1051 cm^{-1} , 793 cm^{-1} , 508 cm^{-1} , 444 cm^{-1} ve 420 cm^{-1} .

2.4. Sistamin veya 2-Aminoetantiyol Ligandı Bağlanmış Cam

Mikroküreciklere Kadmiyum(II) ve Kurşun(II) Adsorpsiyonu

Sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonları kesikli sistemde incelenmiştir. Adsorpsiyon hızına ve kapasitesine başlangıç metal(II) iyon derişiminin, pH'ın, sıcaklığın ve destek miktarının etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri her koşulda iki kez tekrar edilmiştir. Ayrıca AAS her bir ölçümü otomatik olarak üç kez ölçmekte ve sonuç olarak bunların ortalamasını vermektedir.

2.4.1. Metal İyonu Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

25 ml 100 mg/L(ppm) Cd(II) veya Pb(II) iyonu içeren sulu çözeltiler, 50 mg sistamin veya 2-aminoetantiyol ligandı bağlanmış cam mikrokürecikler ile karıştırılarak adsorpsiyon ortamı olan 50 ml'lik cam beherlere aktarılmıştır. Süspansiyonlar istenen pH'a, pH 2-7 aralığına 0,1 M HNO₃ veya 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve deneyler oda sıcaklığında yürütülmüştür. Metal iyonunun adsorpsiyonunun tamamlanması için adsorpsiyon süresi boyunca ortam bir manyetik karıştırıcı aracılığıyla 600 devir/dakika hızda karıştırılmıştır. Denge adsorpsiyon süresini belirlemek amacıyla belirli zamanlarda çözeltiden örnekler alınmıştır. Alınan örneklerdeki adsorplanmadan kalmış metal iyonu miktarı grafit finnlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir.

2.4.2. Metal İyonu Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Deneyler, kısım 2.4.1'de verilen şekilde yürütülmüş ancak reaksiyon ortamının sıcaklığı 25-65°C aralığında değiştirilmiştir.

2.4.3. Metal İyonunun Başlangıç Derişiminin Etkisi

Deneyler, kısım 2.4.1’de verilen şekilde yürütölmüş ancak metal iyonunun başlangıç derişimi 50-500 mg/L aralığında değıştirilmiştir.

2.4.4. Metal İyonu Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi

Deneyler, kısım 2.4.1’de verilen şekilde yürütölmüş ancak yüzeyi modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin miktarı 25-100 mg aralığında değıştirilmiştir.



3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, cam yüzeyi kadmiyum ve kurşun iyonlarına karşı adsorpsiyon kapasitesini artırmak için sistamin ve 2-aminoetantiyol ligandları ile modifiye edilmiştir (Şekil 3.1). Daha sonra oluşturulan bu cam mikroküreciklere kadmiyum ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonları çeşitli parametrelere göre incelenmiştir.

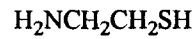
Metal-ligand komplekslerinin hazırlanması, özelliklerinin incelenmesi ve çeşitli amaçlar için kullanılmasını kapsayan metal-ligand kimyası kimyanın önemli araştırma konularından biridir. Bu çalışmaların bir kısmında kükürt içeren ligandlar üzerine yapılmış ve bu çalışmalar sonucu kadmiyum(II), kurşun(II) gibi iyonların kükürt içeren ligandlar ile oldukça kararlı kompleksler veya şelatlar oluşturdukları bulunmuştur [15].

Ayrıca metaller ile şelat oluşturan ligandların polimer, silika, kil, cam gibi organik veya anorganik desteklere bağlanarak kromatografi malzemesi, adsorpsiyon malzemesi gibi amaçlar için kullanıldıkları da sık rastlanılan bir durumdur [42].

Bu çalışmada, sistamin ve 2-aminoetantiyolün kadmiyum ve kurşun iyonlarına karşı şelat oluşturuıcı özelliklerinden yararlanarak bu ligandların bağlandığı bir destekli sistem ile bu iyonların sulu ortamdan adsorpsiyon ile uzaklaştırılması araştırılmıştır. Böyle bir sistem heterojen olduğundan metal adsorpsiyon işleminden sonra metal-adsorban sistemi süzülerek ortamdan alınabilmektedir. Destek olarak ucuzluğu ve inert olması nedeniyle cam seçilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.1. Sistamin (a) ve 2-aminoetantiyol (b) ligandlarının yapısal formülleri

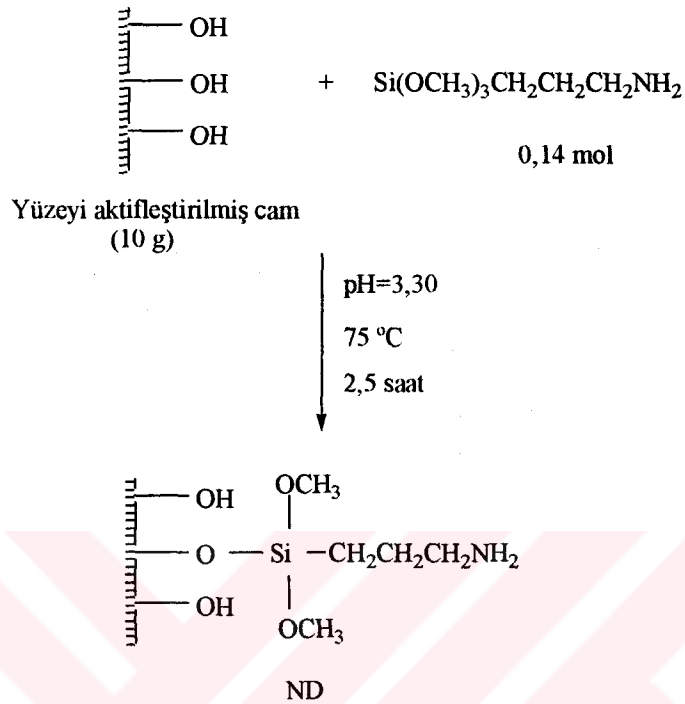
3.1. Cam Yüzeyinin Sistamin ve 2-Aminoetantiyol Lidandları ile Modifikasyonu

Cam yapısında $-OH$ grupları bulunduran silisyumlu bir anorganik malzemedir. Sistamindeki ve 2-aminoetantiyoldeki amin gruplarının cam yüzeyindeki $-OH$ gruplarına doğrudan bağlanabilmesi mümkün olmadığından yüzey bu ligandların bağlanabileceği şekilde modifiye edilmiştir. Bu işlem için iki aşamalı bir strateji şu şekilde geliştirilmiştir: Her iki liganddaki amino grupları asidik ortamda kuaternar amonyum katyonu halinde bulunacağından eğer cam yüzeyi anyonik karakterli bir yapıya dönüştürülebilirse bu ligandların katyon değiştirme yöntemiyle yüzeye elektrostatik olarak tutturulabilmesi mümkün olacaktır. Bu nedenle yüzeyin karboksilik asit (veya karboksilat) içerecek şekilde modifiye edilmesi gerekmektedir. Ancak camdaki $-OH$ gruplarıyla reaksiyona girecek ve yapıya $-COOH$ fonksiyonelliği kazandıracak bir kimyasal maddenin bulunmaması veya ticari olarak satılmaması nedeniyle ilk önce camdaki $-OH$ grupları 3-aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyona sokularak cama amin fonksiyonelliği kazandırılmış, ardından aşırı miktarda etilendiamintetraasetik asit (EDTA) kullanılarak EDTA'da bulunan 4 tane karboksilik asit fonksiyonel gruplarından birinin veya birkaçının NH_2 gruplarına kovalent olarak bağlanması sağlanmıştır. Aşırı miktarda kullanımı nedeniyle amin ile reaksiyona girmemiş EDTA'ya ait $-COOH$ grupları ile cam malzemeye aynı zamanda karboksilik asit fonksiyonelliği kazandırılmıştır.

Bu yaklaşım sonucu yapılan işlemler ile ilgili şu sonuçlar elde edilmiş ve gözlemler yapılmıştır.

Aktif cam ile 3-APTMS arasındaki reaksiyonun gerçekleştiği (Şekil 3.2), reaksiyon sonucu elde edilen cam ND'den alınan örneklerin elementel analiz ve FTIR sonuçları ile anlaşılmıştır. FTIR spektrumundaki 1630 cm^{-1} 'deki band $-NH_2$ grubunun varlığını ve 3000 cm^{-1} 'nin biraz altında değerlerde dalga sayılarına sahip küçük olan bandlar ise C-H gerilmelerini göstermektedir (Şekil 3.3). İlaveten CHN analiz sonuçları başlangıç maddesinde bulunmayan C ve N'un varlığını göstermektedir (Çizelge 3.1). N temel alınarak yapılan hesaplamada

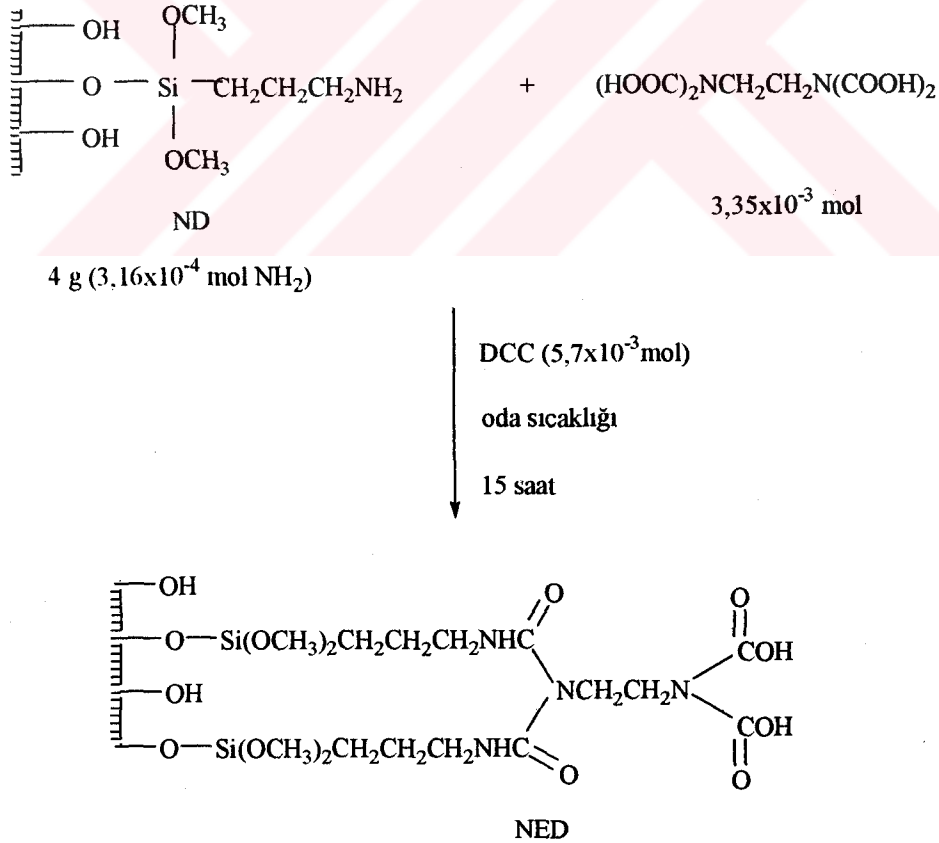
amin fonksiyonelliği kazandırılmış camın $7,9 \times 10^{-2}$ meq amino/g cam içerdiği hesaplanmıştır.



Çizelge 3.1. Yüzeyi modifiye edilmiş ND, NED, NEL₁D, NEL₂D maddelerinin elementel analiz sonuçları

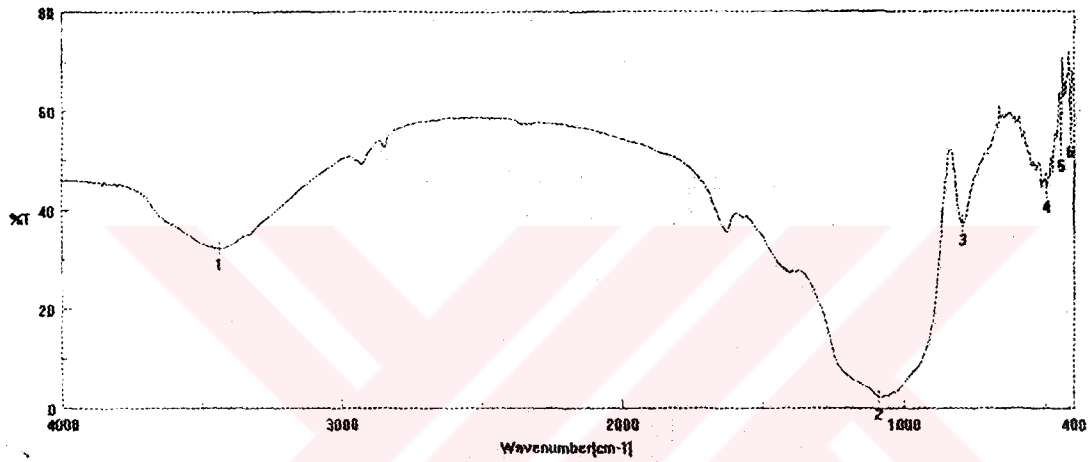
Madde	% C	% H	% N	% S
ND	0,31	0,44	0,11	-
NED	3,54	0,87	0,65	-
NEL ₁ D	4,06	0,77	0,80	0,33
NEL ₂ D	3,77	0,75	0,75	0,33

Daha sonra EDTA ile reaksiyona sokulan ND ile camın yapısına karboksilik asit grupları katılmıştır (Şekil 3.4). Bu amaç için EDTA'nın seçilmesinin nedeni her EDTA molekülünün 4 tane karboksilik asite sahip olmasıdır ve ND'deki NH₂ gruplarına göre aşırı kullanılmasının sebebi ise bu moleküldeki karboksilik asit gruplarının bir veya birkaçının ND'deki NH₂ grupları ile reaksiyona girmesini sağlamak veya NH₂ ile reaksiyona girmeden geriye bir miktar -COOH grubunun kalmasını sağlamaktır. Bu şekilde asidik ortamda sistamin veya 2-aminoetantiyolün bağlanabileceği karboksilik asit grupları yapıya katılmıştır.



Şekil 3.4. Cama asit fonksiyonelliği kazandırılması reaksiyonu

Elde edilen karboksilik asit fonksiyonelliği kazandırılmış camın (NED) CHN elementel analiz sonuçları ile başlangıç maddesi ND'nin CHN elementel analiz sonuçları karşılaştırıldığında, her üç elementinde kütle yüzdelерinin EDTA ile reaksiyondan sonra arttığı sonucu ortaya çıkmıştır (Çizelge 3.1). Buda EDTA'nın ND ile reaksiyona girdiğinin bir göstergesidir. Ayrıca NED'nin FTIR spektrumu 3000 cm^{-1} 'in altındaki CH_2 gerilme bandlarının şiddetinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.5).

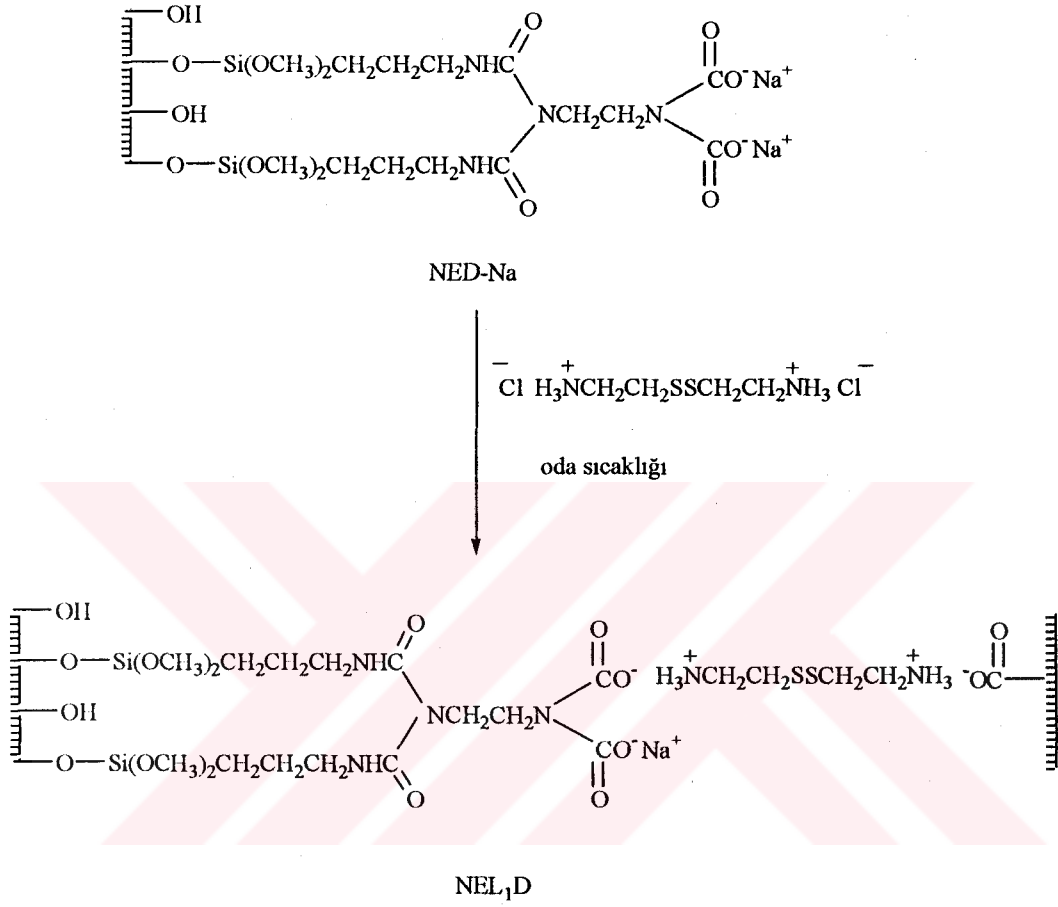


Şekil 3.5. Asit fonksiyonelliği kazandırılmış cam mikrokürecikleri (NED) infrared spektrumu

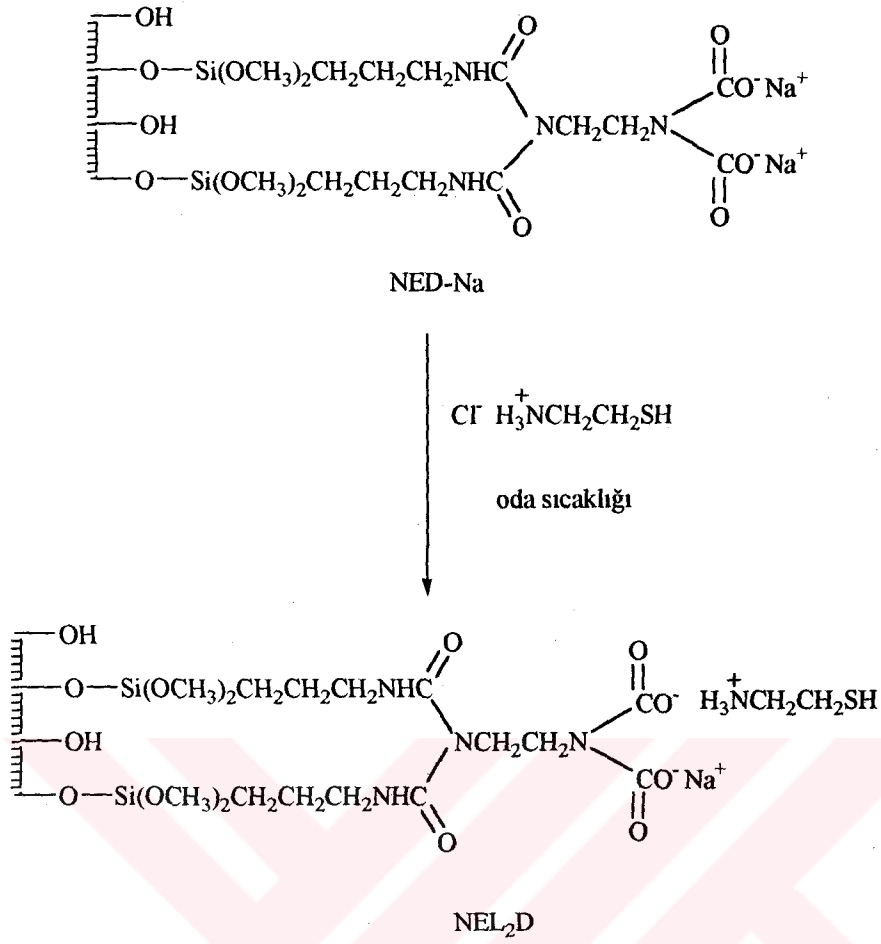
Karboksilik asit grubu taşıyan cama $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ve $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ligandlarının iyon değiştirme yöntemiyle elektrostatik olarak daha kolay bağlayabilmek için NED'deki karboksilik asit grupları NaOH ile karboksilat anyonlarına dönüştürülmüştür.

Son işlem olarak gerek sistamin dihidroklorür gerekse de 2-aminoetantiyol hidroklorürün aşırısı kullanılarak bu ligandlar katyon değiştirme yöntemiyle NED-Na'a bağlanmıştır (Şekil 3.6 ve 3.7). İki ligandın da cama bağlandığı, örneklerin CHNS elementel analizlerinden anlaşılmıştır (Çizelge 3.1). Elementel analizler her iki yapıda da ligandlardan gelen kükürtün varlığını gösterdiği gibi yine ligandlardan gelerek yapıya eklenen C'un ve N'un yüzdelерinde bu elementlerin ligandsız yapıdaki değerlerine göre bir artış olmuştur. Alınan FTIR spektrumlarında ise C-H gerilme bandlarının şiddetleri

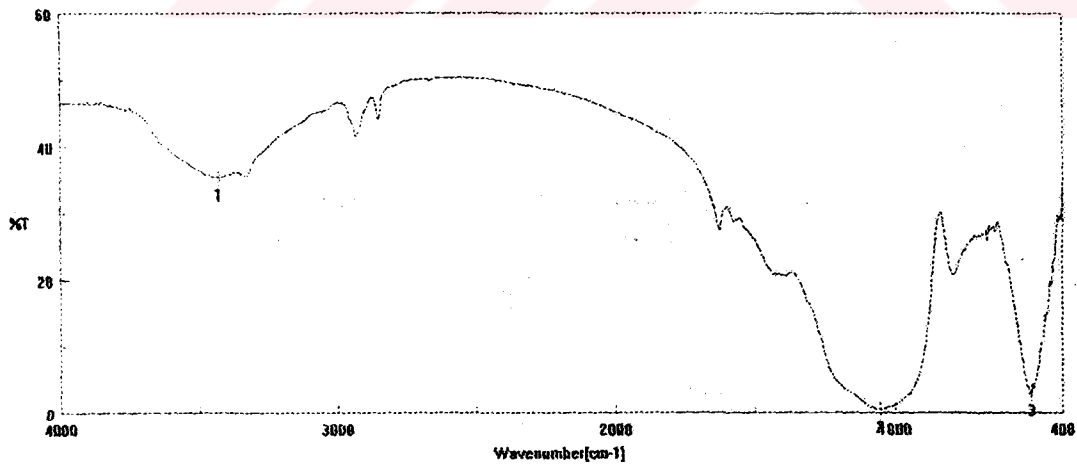
artmıştır (Şekil 3.8 ve 3.9). S temel alınarak yapılan hesaplamada camın gramı başına $2,1 \times 10^{-2}$ meq sistamin ve $4,2 \times 10^{-2}$ meq 2-aminoetantiyol bağlandığı bulunmuştur.



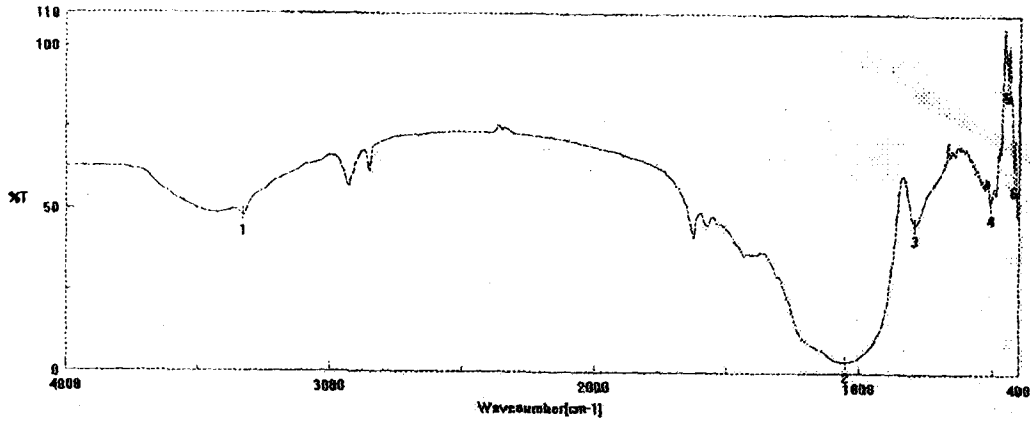
Şekil 3.6. Sistaminin cama bağlanma reaksiyonu



Şekil 3.7. 2-Aminoctantiyolün cama bağlanma reaksiyonu



Şekil 3.8. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin (NEL₁D) infrared spektrumu



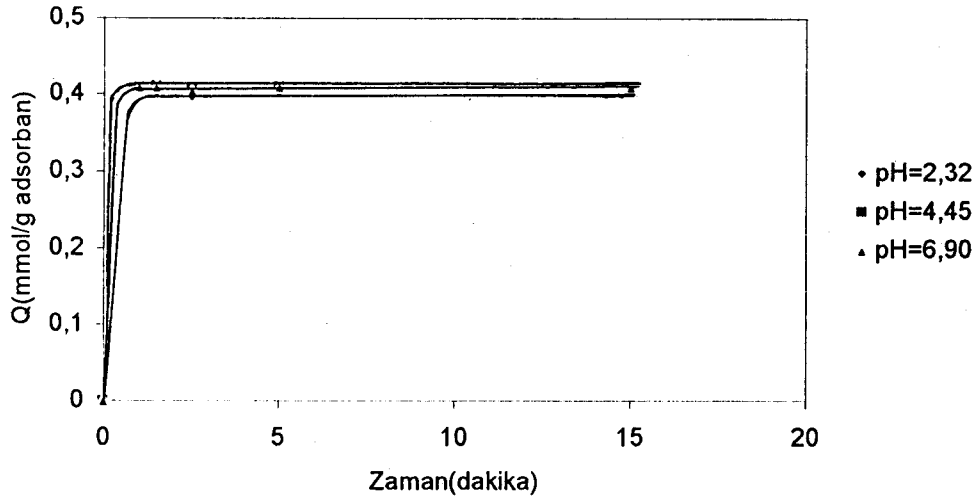
Şekil 3.9. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin (NEL₂D) infrared spektrumu

3.2. Yüzeyi Modifiye Edilmiş Cam Mikroküreciklere Kadmiyum(II) ve Kurşun(II) Adsorpsiyonu

3.2.1. Yüzeyi Sistamin ile Modifiye Edilmiş Cam Mikroküreciklere Cd(II) Adsorpsiyonu

3.2.1.1. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

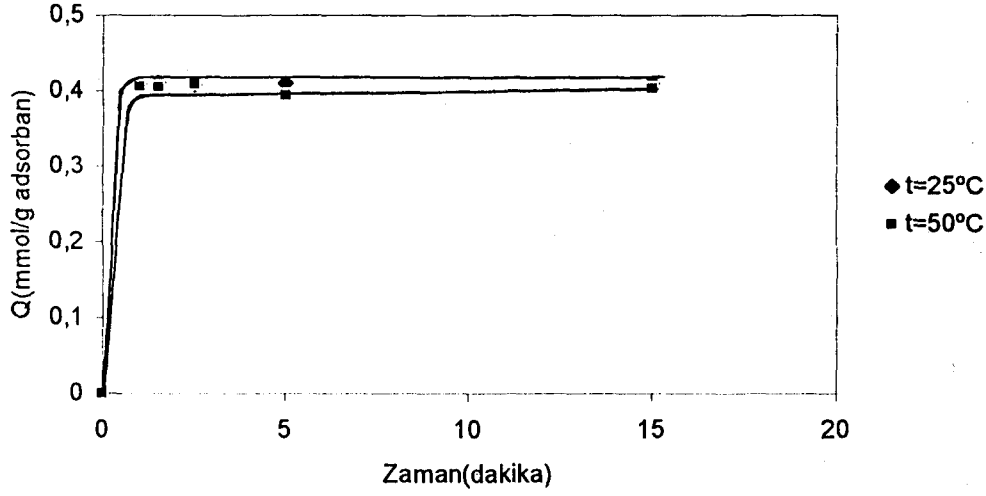
Metal iyonlarının çözünürlüğü pH'a bağlıdır. Cd(II) iyonları pH 7,0 ve üzerinde, derişime de bağlı olarak Cd(OH)₂ olarak çökmeye başlar. Bu nedenle, Cd(II) adsorpsiyon deneylerinde ortamın pH'ı 2,0-7,0 aralığında tutulmuştur. Şekil 3.10'da yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere pH 2,32; 4,45 ve 6,90'da Cd(II) adsorpsiyonu verilmiştir. Şekilden kadmiyum adsorpsiyonunun çözeltinin pH'ından bağımsız olduğu görülmüştür. Ayrıca zamana göre adsorpsiyon miktarındaki değişmeye bakıldığında da adsorpsiyonun kısa zamanda maksimum düzeye eriştiği görülmüştür. Bu da beklenildiği gibi adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğunu ve metalin cam mikroküreciğin yüzeyindeki ligand ile şelat oluşturduğunu göstermektedir. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin 50 mg'ının Cd(II) iyonlarını bağlama kapasitesi 100 ppm değerindeki Cd(II) çözeltisinde 89,0-92,4 ppm (0,396-0,411 mmol/g adsorban) arasında olmuştur.



Şekil 3.10. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının pH ile değişimi; Başlangıç derişimi : 100 ppm; T : 25°C; Cam mikrokürecik miktarı : 50 mg;

3.2.1.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

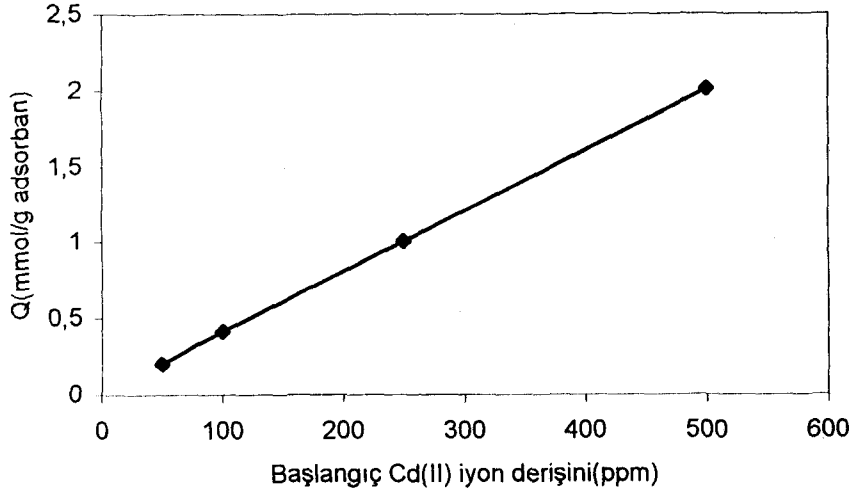
Şekil 3.11’de yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere oda sıcaklığında ve 50°C’de pH 4,45’de Cd(II) adsorpsiyonu verilmiştir. Şekilden kadmiyum adsorpsiyonunun çözeltinin sıcaklığının artmasıyla biraz azalmakla beraber çok etkilenmediği görülmüştür. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin 50 mg’ının Cd(II) iyonlarını bağlama kapasitesi 100 ppm değerindeki Cd(II) çözeltisinde oda sıcaklığında 92,1 ppm (0,409 mmol/g adsorban); 50°C’de 90,7 ppm (0,404 mmol/g adsorban) olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.11. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının sıcaklık ile değişimi; Başlangıç derişimi : 100 ppm; pH : 4,45
Cam mikrokürecik miktarı : 50 mg;

3.2.1.3. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

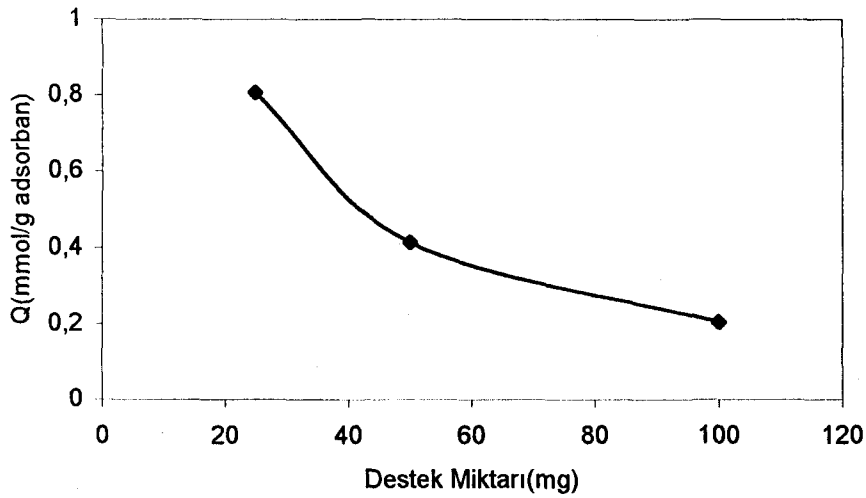
Şekil 3.12’de Cd(II) bağlanmasına Cd(II) başlangıç derişiminin etkisi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin birim kütlesi başına bağlanan Cd(II) miktarı Cd(II) başlangıç derişiminin artmasıyla artmaktadır. Derişimin artması ile adsorpsiyon için sürücü kuvvet olan derişim farkı (DC) artmaktadır. Sürücü kuvvetin artması ile de adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmektedir.



Şekil 3.12. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının Cd(II) başlangıç derişimi ile değişimi; pH : 4,41; T : 25°C; Cam mikrokürecik miktarı : 50 mg; Zaman : 15 dakika

3.2.1.4. Cd(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi

Şekil 3.13’de Cd(II) adsorpsiyonuna destek miktarının etkisi verilmiştir. Şekilden kadmiyum adsorpsiyonunun kullanılan destek miktarı arttıkça azaldığı görülmüştür. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin Cd(II) iyonlarını bağlama kapasitesi 100 ppm değerindeki Cd(II) çözeltisinde 25 mg’lık destek miktarında 90,8 ppm (0,807 mmol/g adsorban), 50 mg’lık destek miktarında 92,9 ppm (0,413 mmol/g adsorban) ve 100 mg’lık destek miktarında ise 91,0 ppm (0,202 mmol/g adsorban) olarak bulunmuştur.

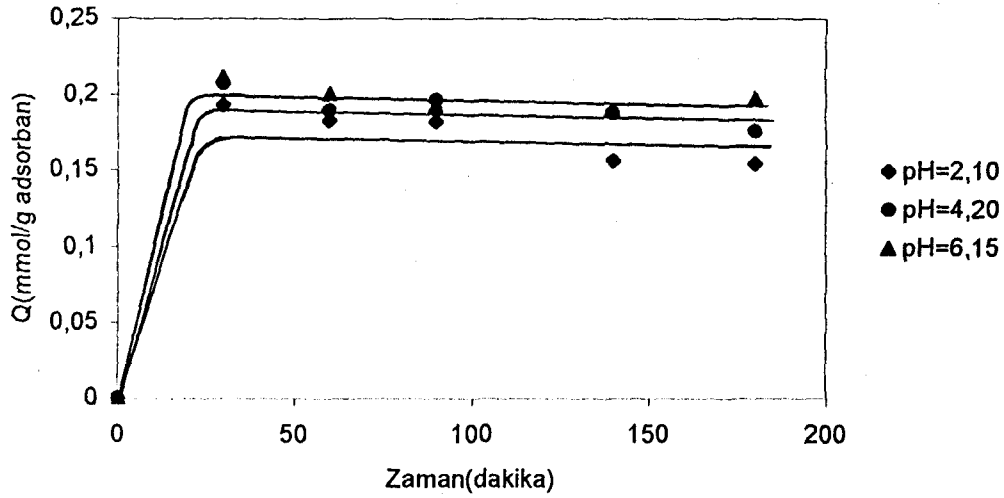


Şekil 3.13. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının destek miktarı ile değişimi; Başlangıç derişimi : 100 ppm; T : 25°C; pH : 4,41; Zaman : 15 dakika

3.2.2. Yüzeyi Sistamin ile Modifiye Edilmiş Cam Mikroküreciklere Pb(II) Adsorpsiyonu

3.2.2.1. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

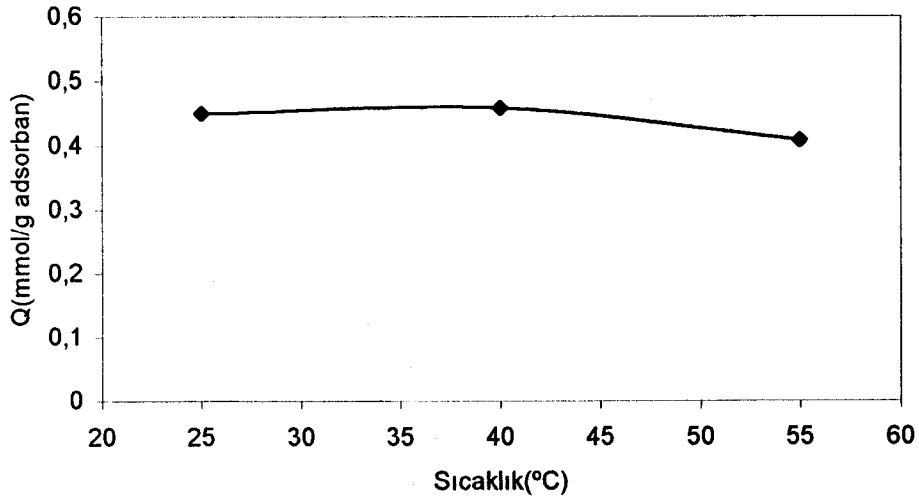
Pb(II) iyonları pH 6,50 ve üzerinde derişime de bağı olarak Pb(OH)₂ olarak çökmeye başlar. Bu nedenle, Pb(II) adsorpsiyon deneylerinde ortam pH'ı 2,0-6,50 aralığında tutulmuştur. Şekil 3.14'de yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere üç farklı pH değerinde Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kurşun adsorpsiyonunun düşük pH değerinde (pH=2,10) diğer pH değerlerinde (pH=4,20-6,15) olduğundan biraz daha az olduğu görülmüştür. Ayrıca zamana göre adsorpsiyon miktarındaki değişmeye bakıldığında da adsorpsiyonun kısa zamanda maksimum düzeye eriştiği görülmüştür. Bu da beklenildiği gibi adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğunu ve metalin cam mikroküreciğin yüzeyindeki ligand ile şelat oluşturduğunu göstermektedir. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin 50 mg'ının Pb(II) iyonlarını bağlama kapasitesi 100 ppm değerindeki Pb(II) çözeltisinde pH'a bağı olarak 63,9-87,7 ppm (0,154-0,212 mmol/g adsorban) arasında olmuştur.



Şekil 3.14. Yüzeyi sistanın ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının pH ile değişimi; Başlangıç derişimi : 100 ppm; T : 25°C
Cam mikrokürecik miktarı : 50 mg;

3.2.2.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

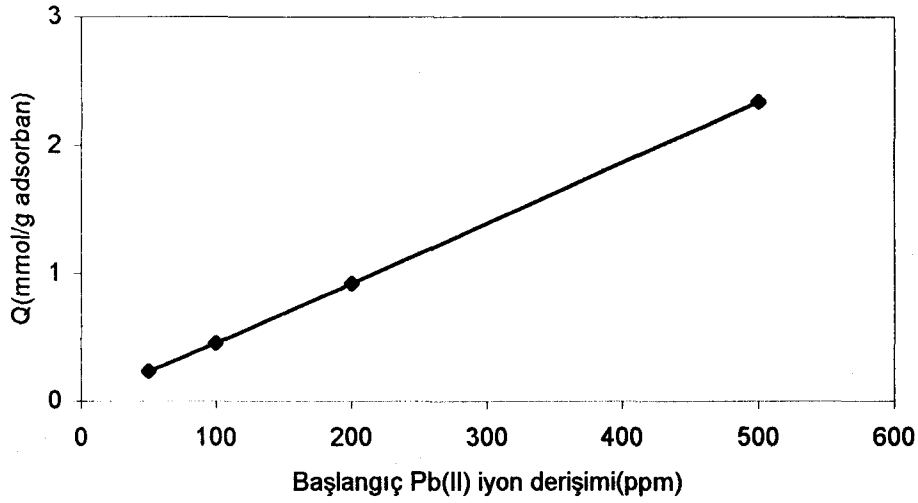
Oda sıcaklığı, 40°C ve 55°C'de yürütülen adsorpsiyon deneyleri sonucunda 100 ppm'lik çözeltiden adsorplanan kurşun miktarının 90 ppm'in (0,450 mmol/g adsorban) üzerinde ve her iki sıcaklıkta hemen hemen aynı olduğu gözlenmesine karşın 55°C'de adsorplanan Pb(II) miktarı 85 ppm'in (0,410 mmol/g adsorban) altına inmiştir. Şelasyonun ekzotermik bir süreç olması nedeniyle sıcaklık artışının şelasyon oluşumuna engel olması yüksek sıcaklıkta daha düşük adsorpsiyonun nedeni olarak verilebilir.



Şekil 3.15. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının sıcaklık ile değişimi; pH : 5,20; Başlangıç derişimi : 100 ppm; Cam mikrokürecik miktarı : 25 mg; Zaman : 15 dakika;

3.2.2.3. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

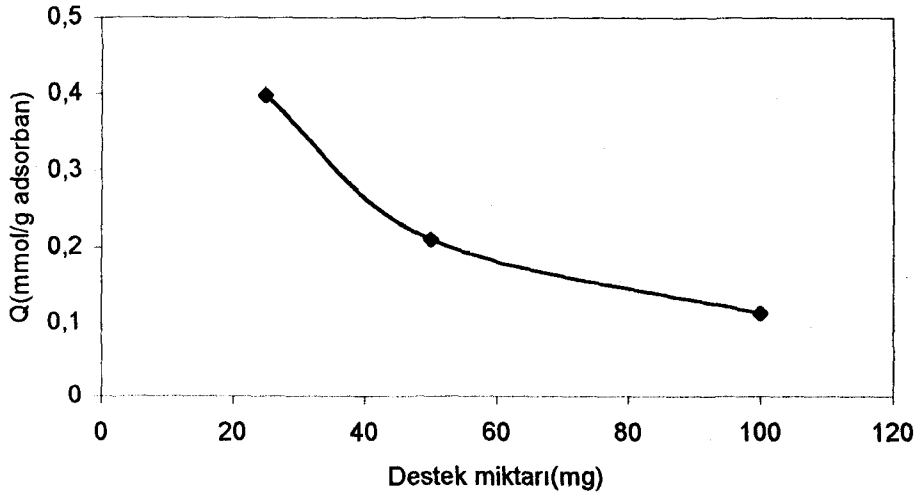
Şekil 3.16'da Pb(II) bağlanmasına Pb(II) başlangıç derişiminin etkisi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin birim kütlesi başına bağlanan Pb(II) miktarı Pb(II) başlangıç derişiminin artmasıyla artmaktadır. Derişimin artması ile adsorpsiyon için sürücü kuvvet olan derişim farkı (DC) artmaktadır. Sürücü kuvvetin artması ile de adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmektedir.



Şekil 3.16. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının başlangıç derişimi ile değişimi; Cam mikrokürecik miktarı : 25 mg; pH : 5.20; T : 25°C; Zaman : 15 dakika

3.2.2.4. Pb(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi

Şekil 3.17’de Pb (II) adsorpsiyonuna destek miktarının etkisi verilmiştir. 25 mg, 50 mg ve 100 mg’lık destek miktarlarıyla yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonucunda 100 ppm’lik çözeltiden adsorplanan kurşun miktarının destek miktarının artmasına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin Pb(II) iyonlarını bağlama kapasitesi; 100 ppm değerindeki Cd(II) çözeltisinde, 25 mg’lık destek miktarında 82,3 ppm (0,397 mmol/g adsorban), 50 mg’lık destek miktarında 86,9 ppm (0,210 mmol/g adsorban) ve 100 mg’lık destek miktarında ise 93,2 ppm (0,113 mmol/g adsorban) olarak bulunmuştur.



Şekil 3.17. Yüzeyi sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının destek miktarı ile değişimi; Başlangıç derişimi : 100 ppm; T : 25°C; pH : 5.15; Zaman : 15 dakika

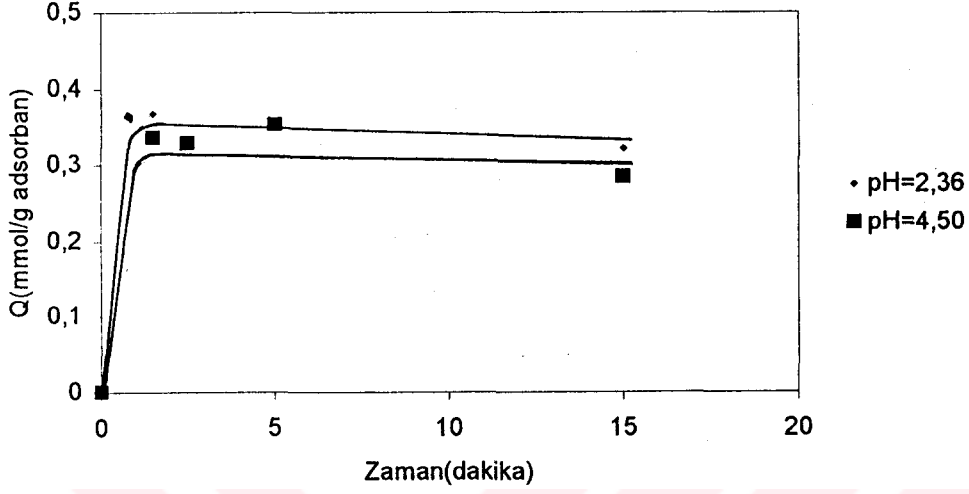
3.2.3. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile Modifiye Edilmiş Cam Mikroküreciklere Cd(II) Adsorpsiyonu

Bu adsorpsiyon deneyleri, Kısım 3.2.1’de verilen sistamin ligandı bağlanmış yapı ile yapılan deneylere benzer şekilde yapılmıştır.

3.2.3.1. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH’ın Etkisi

Şekil 3.18’de yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere Cd(II) adsorpsiyonuna pH’ın etkisinin grafiği verilmiştir. Şekilden kadmiyum adsorpsiyonunun çözeltinin pH ile pek değişmediği görülmüştür. Ayrıca zamana göre adsorpsiyon miktarındaki değişmeye bakıldığında da adsorpsiyonun kısa zamanda maksimum düzeye eriştiği görülmüştür. Bu da beklenildiği gibi adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğunu ve metalin cam mikroküreciğin yüzeyindeki ligand ile şelat oluşturduğunu göstermektedir. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin 50 mg’ının Cd(II) iyonlarını bağlama kapasitesi 100 ppm

değerindeki Cd(II) çözeltisinde 63,9-82,8 ppm (0,284-0,368 mmol/g adsorban) arasında olmuştur.

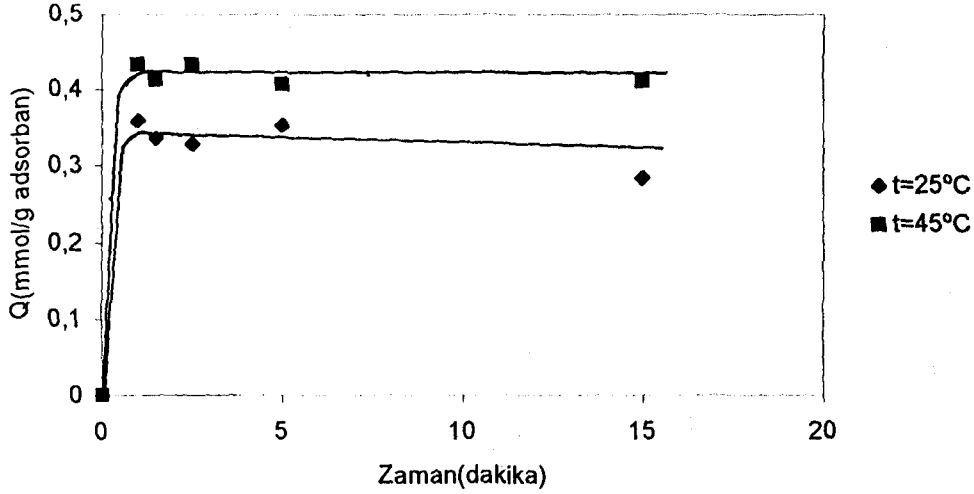


Şekil 3.18. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının pH ile değişimi; Başlangıç derişimi : 100 ppm; T : 25°C
Cam mikrokürecik miktarı : 50 mg;

Bu sonuçlara göre sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin, 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere göre daha etkin bir Cd(II) adsorpsiyon materyali olduğu görülmüştür.

3.2.3.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Şekil 3.19'da yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere oda sıcaklığı ve 45°C'de Cd(II) adsorpsiyonunun değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kadmiyum adsorpsiyonunun oda sıcaklığında 45°C'de olduğundan daha az olduğu görülmüştür. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin 50 mg'ının Cd(II) iyonlarını bağlama kapasitesi oda sıcaklığında 63,9 ppm (0,284 mmol/g adsorban); 45°C'de 92,6 ppm (0,412 mmol/g adsorban) olarak belirlenmiştir.

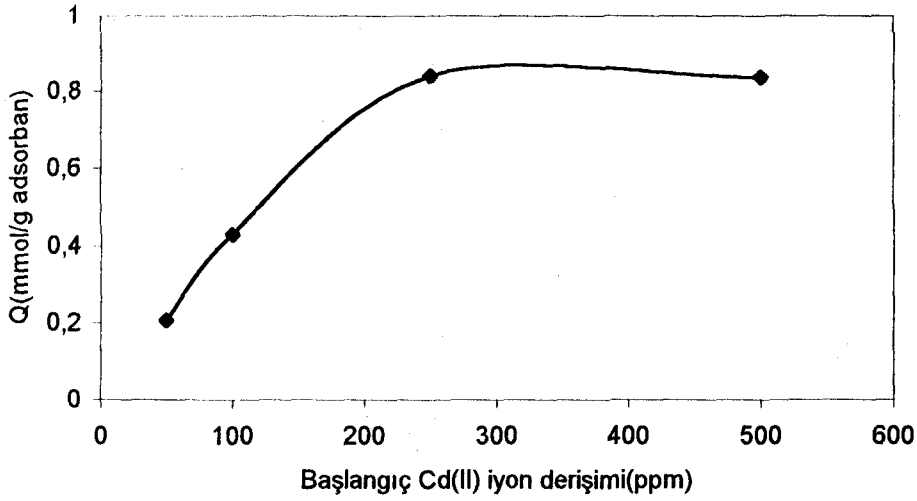


Şekil 3.19. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının sıcaklık ile değişimi; Başlangıç derişimi : 100 ppm; pH : 4,60
Cam mikrokürecik miktarı : 50 mg;

Bu sonuçlara göre sistemin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin, 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere göre oda sıcaklığında daha etkin, yüksek sıcaklıklarda ise yaklaşık aynı derecede etkin bir Cd(II) adsorpsiyon materyali olduğu görülmüştür.

3.2.3.3. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

Şekil 3.20'de Cd(II) bağlanmasına Cd(II) başlangıç derişiminin etkisi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin birim kütlesi başına bağlanan Cd(II) miktarı Cd(II) başlangıç derişiminin artmasıyla artmaktadır. Bu artış 189 ppm değerine kadar devam edip, daha sonra bir denge değerine ulaşmıştır. Bu adsorpsiyon olayından beklenen bir durumdur. Derişimin artması ile adsorpsiyon için sürücü kuvvet olan derişim farkı (DC) artmaktadır. Sürücü kuvvetin artması ile de adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmektedir. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin 50 mg'ı için Cd(II) iyonlarını maksimum bağlama kapasitesi yaklaşık 189 ppm (0,840 mmol/g adsorban) olarak belirlenmiştir.

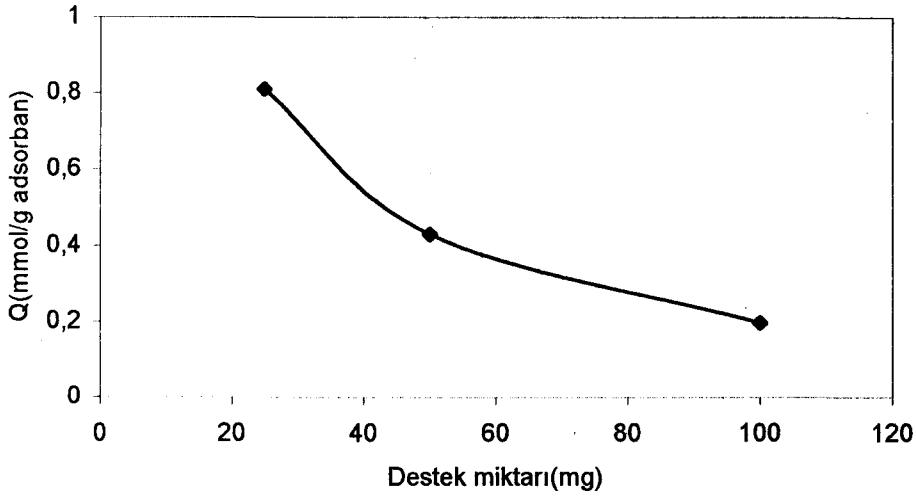


Şekil 3.20. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının başlangıç derişimi ile değışimi; pH : 4,30; T : 25°C; Cam mikrokürecik miktarı : 50 mg; Zaman : 15 dakika

500 ppm derişimindeki Cd(II) çözeltisinde 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerde maksimum bağlama kapasitesine erişilmişken sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerde adsorpsiyon kapasitesindeki artışın devam etmesinden dolayı sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere göre daha etkin bir Cd(II) adsorpsiyon materyali olduğu görülmüştür.

3.2.3.4. Cd(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi

Şekil 3.21’de Cd(II) adsorpsiyonuna destek miktarının etkisi verilmiştir. 25 mg, 50 mg ve 100 mg’lık destek miktarlarıyla yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonucunda 100 ppm’lik çözeltiden adsorplanan kadmiyum miktarının 90 ppm civarında olduğu görülmüştür. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin Cd(II) iyonlarını bağlama kapasitesi; 100 ppm değerindeki Cd(II) çözeltisinde, 25 mg’lık destek miktarında 91,1 ppm (0,810 mmol/g adsorban), 50 mg’lık destek miktarında 96,4 ppm (0,429 mmol/g adsorban) ve 100 mg’lık destek miktarında ise 88,1 ppm (0,196 mmol/g adsorban) olarak bulunmuştur.



Şekil 3.21. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Cd(II) miktarının destek miktarı ile değişimi; Başlangıç derişimi : 100 ppm; pH : 4,50; T : 25°C; Zaman : 15 dakika

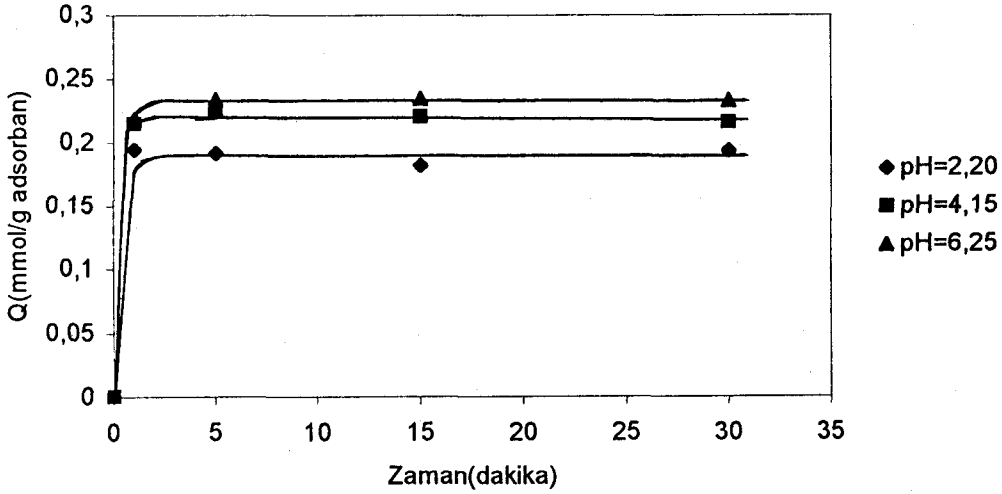
Bu sonuçlara göre sistamin ve 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin benzer etkinlikte bir Cd(II) adsorpsiyon materyali olduğu görülmüştür.

3.2.4. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile Modifiye Edilmiş Cam Mikroküreciklere Pb(II) Adsorpsiyonu

3.2.4.1. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Şekil 3.22'de yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin grafiği verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kurşun adsorpsiyonunun düşük pH değerinde (pH=2,20) diğer pH değerlerinde (pH=4,15-6,25) olduğundan biraz daha az olduğu görülmüştür. Ayrıca zamana göre adsorpsiyon miktarındaki değişmeye bakıldığında da adsorpsiyonun kısa zamanda maksimum düzeye eriştiği görülmüştür. Bu da beklenildiği gibi adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğunu ve metalin cam mikroküreciğin yüzeyindeki ligand ile şelat oluşturduğunu göstermektedir. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin 50 mg'ının Pb(II) iyonlarını bağlama kapasitesi 100 ppm

değerindeki Pb(II) çözeltisinde pH'a bağlı olarak 75,4-97,3 ppm (0,182-0,235 mmol/g adsorban) arasında olmuştur.

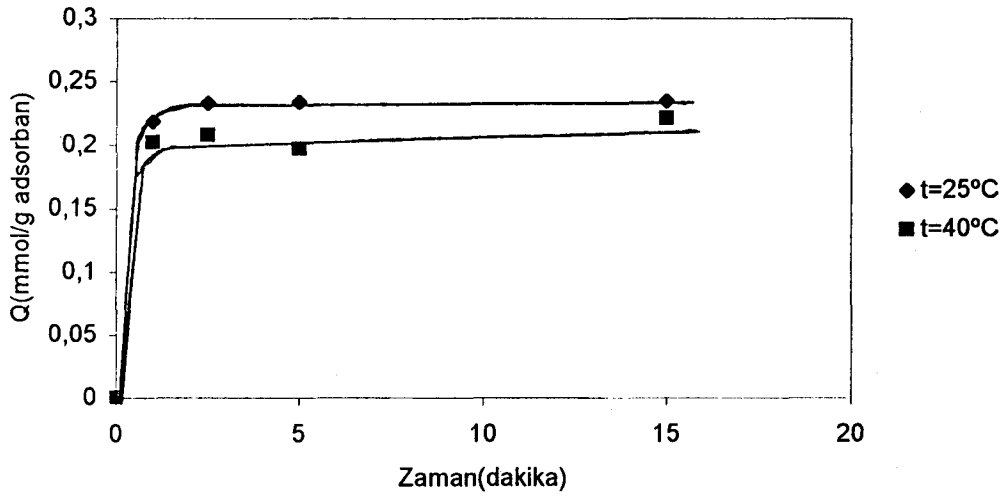


Şekil 3.22. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının pH ile değişimi; Başlangıç derişimi : 100 ppm; T : 25°C; Cam mikrokürecik miktarı : 50 mg;

Bu sonuçlara göre 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin, sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere göre daha etkin bir Pb(II) adsorpsiyon materyali olduğu görülmüştür.

3.2.4.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Şekil 3.23'de yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere oda sıcaklığında ve 40°C'de Pb(II) adsorpsiyonu verilmiştir. Şekilden kurşun adsorpsiyonunun sıcaklığın artmasıyla biraz azaldığı görülmüştür. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin 50 mg'ının Pb(II) iyonlarını bağlama kapasitesi oda sıcaklığında 96,7 ppm (0,233 mmol/g adsorban), 40°C'de 91,7 ppm (0,221 mmol/g adsorban) olarak belirlenmiştir.

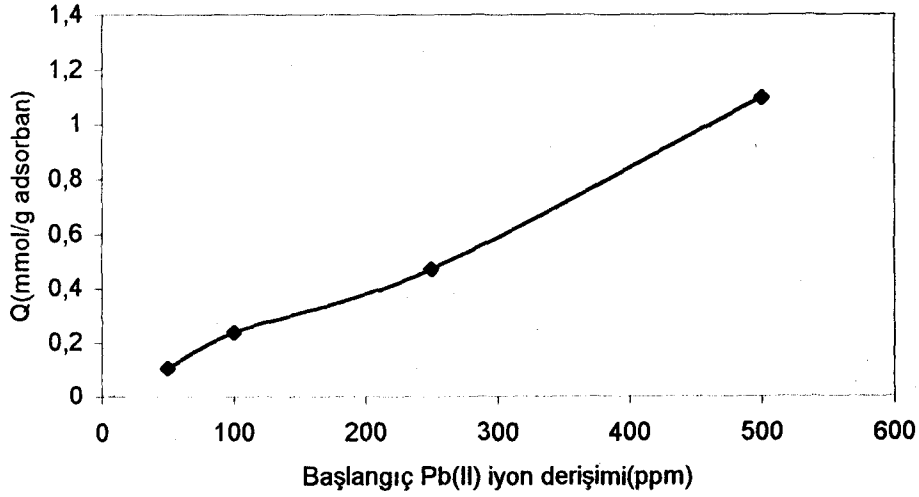


Şekil 3.23. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının sıcaklık ile değişimi; Başlangıç derişimi : 100 ppm; pH : 6,10; Cam mikrokürecik miktarı : 50 mg;

Bu sonuçlara göre sistemin ve 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin benzer etkinlikte bir Pb(II) adsorpsiyon materyali olduğu görülmüştür.

3.2.4.3. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

Şekil 3.24'de Pb(II) bağlanmasına Pb(II) başlangıç derişiminin etkisi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin birim kütlesi başına bağlanan Pb(II) miktarı Pb(II) başlangıç derişiminin artmasıyla artmaktadır. Derişimin artması ile adsorpsiyon için sürücü kuvvet olan derişim farkı (DC) artmaktadır. Sürücü kuvvetin artması ile de adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmektedir.

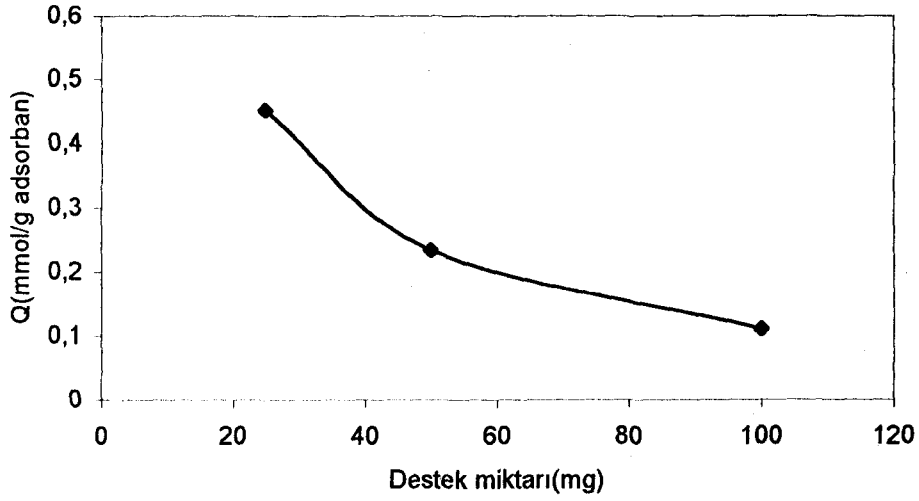


Şekil 3.24. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının başlangıç derişimi ile değişimi; pH : 6,10; T : 25°C; Cam mikrokürecik miktarı : 50 mg; Zaman : 15 dakika

Bu sonuçlara göre sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin, 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere göre daha etkin bir Pb(II) adsorpsiyon materyali olduğu görölmüştür.

3.2.4.4. Pb(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi

Şekil 3.25’de Pb (II) adsorpsiyonuna destek miktarının etkisi verilmiştir. 25 mg, 50 mg ve 100 mg’lık destek miktarlarıyla yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonucunda 100 ppm’lik çözeltiden adsorplanan kurşun miktarının 90 ppm’in üzerinde olduğu görölmüştür. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin Pb(II) iyonlarını bağlama kapasitesi; 100 ppm değerindeki Pb(II) çözeltisinde, 25 mg’lık destek miktarında 93,4 ppm (0,451 mmol/g adsorban), 50 mg’lık destek miktarında 97,3 ppm (0,235 mmol/g adsorban) ve 100 mg’lık destek miktarında ise 91,8 ppm (0,111 mmol/g adsorban) olarak bulunmuştur.



Şekil 3.25. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere adsorplanan Pb(II) miktarının destek miktarı ile değişimi; Başlangıç derişimi : 100 ppm; pH : 6,10; T : 25°C; Zaman : 15 dakika

Bu sonuçlara göre 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin, sistamin ile modifiye edilmiş cam mikroküreciklere göre daha etkin bir Pb(II) adsorpsiyon materyali olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. KANTIPULLY, C., KATRAGADDA, S., CHOW, A. ve GESSER, H.D., *Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals*, Talanta, **37**, 491-517 (1990)
2. GÜVEN, K., *Biyokimyasal ve moleküler toksikoloji*, Dicle Üniversitesi Basımevi, Diyarbakır, Türkiye (1999)
3. PRICE, N.M., ve MOREL, F.M.M., *Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom*, Nature, **344**, 658-660 (1990)
4. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, *Cadmium: Enviromental and community healt impact*, EA Report API137C (1985)
5. KAIM, W. ve SCHWEDERSKI, B., *Bioinorganic chemistry: Inorganic elements in the chemistry of life*, John Wiley and Sons Ltd., West Sussex, England (1991)
6. BOECKX, R.L., *Lead poisoning in children*, Anal. Chem., **58**, 274A (1986)
7. KOWAL, W., BEATTIE, O.B., BAADSGAARD, H. ve KRAHN, P.M., *Did solder kill Franklin's men*, Nature, **343**, 319-320 (1990)
8. COTTON, F.A. ve WILKINSON, G., *Advanced inorganic chemistry*, Wiley, New York, USA (1980)
9. LOVENBERG, W., *Iron-sulfur proteins*, Academic, New York, USA (1973)
10. COON, M.J. ve WHITE, R.E., *In metal ion activation of dioxygen*, Wiley, New York, USA (1980)
11. SYKES, A.G., *Advances in inorganic chemistry*, Academic press, San Diego, CA (1992)
12. KILLOPS, S.D. ve KNOX, S.A.R., *Organosulfur transition metal chemistry. 4. isomerism of μ -thio and μ -seleno-bis[carbonyl($\square$ -cyclopentadienyl) ruthenium]complexes*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **10**, 1260-1269 (1978)
13. CONNELLY, N.G. ve JOHNSON, G.A., *Reduction-oxidation properties of organo-transition-metal complexes. 6. izomerization, and one-electron oxidation, of syn and anti-di- μ -aryltio-bis(η -cyclopentadienyl)rhodium]*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **10**, 1375-1379 (1978)

14. KUEHN, C.G. ve TAUBE, H., *Ammineruthenium complexes of hydrogen-sulfide and related sulfur ligands*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 689-702 (1976)
15. CASAS, J.S., SANCHEZ, A., BRAVO, J., GARCIA-FONTAN, S., CASTELLANO, E.E. ve JONES, M.M., *Cadmium coordination chemistry related to chelate therapy*, Inorg. Chim. Acta, **158**, 119-126 (1989)
16. SHAIKH, Z.A. ve LUCIS, O.J., *Biological differences in cadmium and zinc turnover*, Arch. Environ. Health, **24**, 410-418 (1972)
17. CHERIAN, M.G., ONOSAKA, S., CARSON, G.K. ve DEAN, P.A.W., *Biliary-excretion of cadmium in rat. 5. effects of structurally related mercaptans on chelation of cadmium from metallothionein*, J. Toxicol. Environ. Health, **9**, 389-399 (1982)
18. RAU, W. ve PLANASBOHNE, F., *Enhancement of the kidney Cd burden by SH-containing agents*, Biol. Trace Element Res., **21**, 227-231 (1989)
19. GALE, G.R., SMITH, A.B. ve WALKER, E.M., *Diethyldithiocarbamate in treatment of acute cadmium poisoning*, Ann. Clin. Lab. Sci., **11**, 476-483 (1981)
20. JONES, S.G., JONES, M.M., BASINGER, M.A., BURKA, L.T. ve SHINOBU, L.A., *Polarity and antidotal efficacy of dithiocarbamates in acute cadmium in toxication*, Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol., **40**, 155-164 (1983)
21. GALE, G.R., ATKINS, L.M., WALKER, E.M., SMITH, A.B. ve JONES, M.M., *Mechanism of diethyldithiocarbamate, dihydroxyethylthiocarbamate and dihydroxymethylthiocarbamate action on distribution and excretion of cadmium*, Ann. Clin. Lab. Sci., **13**, 474-481 (1983)
22. JONES, S.G., SINGH, P.K. ve JONES, M.M., *Use of the topliss scheme for design of more effective chelating-agents for cadmium decorporation*, Chem. Res. Toxicol., **1**, 234-237 (1988)
23. KOJIMA, S., KAMINAKA, K., KIYOZUMI, M. ve HONDA, T., *Comparative effects of 3 chelating-agents on distribution and excretion of cadmium in rats*, Toxicol. Appl. Pharmacol., **83**, 516-524 (1986)
24. SINGH, P.K., JONES, S.G., GALE, G.R., JONES, M.M., SMITH, A.B. ve ATKINS, L.M., *Selective removal of cadmium from aged hepatic and renal*

- deposits-N-substitued talooctamine dithiocarbamates as cadmium mobilizing agents*, Chem. Biol. Interactions, **74**, 79-91 (1990)
25. RUBIN, M., GIGNAC, S., BESSMAN, S.P. ve BELKNAP, E.L., *Enhancement of lead excretion in humans with EDTA*, Science, **117**, 659-660 (1953)
 26. HOFMANN, U. ve SEGEWITZ, G., *Influence of chelation therapy on acute lead-intoxication in rats*, Arch. Toxicol., **34**, 213-225 (1975)
 27. XU, Z.F. ve JONES, M.M., *Comparative mobilization of lead by chelating-agents*, Toxicology, **53**, 277-288 (1988)
 28. CHISOLM, J.J. ve THOMAS, D.J., *Use of 2,3-dimercaptopropane-1-sulfonate in treatment of lead-poisoning in children*, J. Pharmacol. Exp. Ther., **235**, 665-669 (1985)
 29. ABUDARI, K., HAHN, F.E. ve RAYMOND, K.N., *Lead sequestering agents 1. Synthesis, physical properties, and structures of lead thiohydroxamato complexes*, J. Am. Chem. Soc., **112**, 1519-1526 (1990)
 30. MARTELL, E. ve HANCOCK, R.D., *Metal complexes in aqueous solutions*, Plenum Press, New York, USA (1996)
 31. JONES, M.M., *Newer chelating agents for in vivo toxic metal mobilization*, Comments Inorg. Chem., **13**, 91-110 (1992)
 32. REED, B.E. ve MATSUMOTO, M.R., *Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the langmuir and freundlich isotherm expressions*, Sep. Sci. Tech., **28**, 2179-2195 (1993)
 33. DEORKAR, N.V. ve TAVLARIDES, L.L., *Zinc, cadmium and lead separation from aqueous streams using solid-phase extractants*, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 399-406 (1997)
 34. FADEEVA, V.I., TIKHOMIROVA, T.I., YUFEROVA, I.B. ve KUDRYAVTSEV, G.V., *Preparation, properties and analytical application of silica with chemically grafted hydroxamic acid groups*, Anal. Chim. Acta, **219**, 201-212 (1989)
 35. TIKHOMIROVA, T.L., FADEEVA, V.I., KUDRYAVTSEV, G.V. ve NESTERANKO, P.N., *Sorption of noble-metal ions on silica with chemically bonded nitrogen-containing ligands*, Talanta, **38**, 267-274 (1991)

36. MAHMOUD, M. ve SOLIMAN. E., *Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of iron(III)*, Talanta, **44**, 15-22 (1997)
37. RITCEY, G. ve ASHBROOK, A., *Solvent extraction*, Elsevier, Amsterdam, Holland (1984)
38. WEETALL, H.H., *Covalent coupling methods for inorganic supports materials, methods in enzymology*, Academic Press, London, England (1987)
39. SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W. ve LANGFORD, C.H., *Inorganic chemistry*, Oxford Univ. Press, London, England (1994)
40. STUMN, W., *Chemistry of the solid-water interface*, Wiley, Canada (1992)
41. WATANABE, H., GOTO, K., TAGUCHI, S., MCLAREN, J.W., BERMAN, S.S. ve RUSSEL, D.S., *Preconcentration of trace-elements in seawater by complexation with 8-hydroxyquinoline and adsorption on C-18 bonded silica-gel*, Anal. Chem., **53**, 738-739 (1981)
42. ÖĞÜN ŞATIROĞLU, N., *Karmaşık matrislerde eser miktardaki metallerin şelatlaştırıcı polimerler kullanılarak değiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrokopisi ile tayini*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye (1997)
43. PATTERSON, J.W., *In industrial wastewater treatment technology*, Butterworth Publishers, Boston, USA (1985)
44. ECKENFELDER, W.W., PATOCZKA, J. ve WATKIN, A.T., *Waste-water treatment*, Chem. Eng., **92**, 60-74 (1985)
45. YIN, J. ve BLANCH, H.W., *A bio-mimetic cadmium adsorbent: Design, synthesis and characterization*, Fundamental of Adsorption, Biotechnol. Bioeng., **34**, 989-998 (1989)
46. KAGI, J.H.R. ve KOJIMA, Y., *Proceedings of the second international meeting on metallothionein and other low molecular weight metal-binding proteins*, Birkhauser, Basel, Switzerland (1987)
47. KAGI, J.H.R. ve VALLEE, B.L., *Metallothionein: a cadmium and zinc containing protein from equine renal cortex*, J. Biol. Chem., **236**, 2435 (1961)
48. FREY, M.H., WAGNER, G., VASAK, M., SORESENSEN, O.W., NEUHAUS, D., WORGOTTER, E., KAGI, J.H.R., ERNST, R.R. ve WUTHRICH, K., *Polypeptide metal cluster connectivities in metallothionein-2 by novel*

- H-1-Cd-113 heteronuclear two-dimensional NMR experiments*, J. Am. Chem. Soc., **107**, 6847-6851 (1985)
49. BECKER, T., SCHLAAK, M. ve STRASDEIT, H., *Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivates*, Reactive & Funtional Polymers, **44**, 289-298 (2000)
 50. YALÇINKAYA, Y., SOYSAL, L., DENİZLİ, A., ARICA, M.Y., BEKTAS, S. ve GENC, O., *Biosorption of cadmium aquatic systems by carboxymethylecellulose and immobilized trametes versicolor*, Hydrometallurgy, **63**, 31-40 (2002)
 51. BENGUELLA, B. ve BENAÏSSA, H., *Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies*, Water Research, **36**, 2463-2474 (2002)
 52. ROSENBERG, E., PANG, D., GAMBLE, R. ve TORP, G., *System for extracting soluble heavy metals from liquid solutions*, US Patent 5,695,882 (1997)
 53. FISCHER, R.J., PANG, D., BEATTY, S.T. ve ROSENBERG, E., *Silica-polyamine composite materials for heavy metal ion removal, recovery and recycling. II. metalion seperations from mine wastewater and soft metal ion extraction efficiency*, Sep. Sci. and Technol., **34**, 3125-3137 (1999)
 54. GUTIERREZ, E., MILLER, T.C., GONZALEZ-REDONDO, J.S. ve HOLCOMBE, J.A., *Characterization of immobilized poly-L-aspartate as a metal chelator*, Environ. Sci. Technol., **33**, 1664-1670 (1999)
 55. NIU, H., XU, X.S., WANG, J.H. ve VOLESKY, B., *Removal of lead from aqueous solutions by penicillium biomass*, Biotechnol. and Bioeng., **42**, 785-787 (1993)
 56. LYGIN, V.I., *The structure of the silica surface and its modification by thermal treatment*, Kinet. Catal., **35**, 480-486 (1994)
 57. TANAKA, K., SHINODA, S. ve TAKAI, N., *The preparation of mesoporus silicagel and the nature of the modification of its surface with organaalkoxysilane*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, 1242-1246 (1980)

58. CESTARI, A.R., BRUNS, R.E. ve AIROLDI, C., *A fractional factorial design applied to organofunctional silicas for adsorption optimization*, Colloids Surf. A, **117**, 7-13 (1996)
59. CESTARI, A.R. ve AIROLDI, C., *Chemisorption on thiol-silicas: Divalent cations as a function of pH and primary amines on thiol-mercury adsorbed*, J. Colloid Interface Sci., **195**, 338-342 (1997)
60. AIROLDI, C. ve SANTOS, M.R.M.C., *Synthesis, characterization, chemisorption and thermodynamic data of urea immobilized on silica*, J. Mater. Chem., **4**, 1479-1485 (1994)
61. ESPINOLA, J.G.P., DE FREITAS, J.M.P., DE OLIVEIRA, S.F. ve AIROLDI, C., *Immobilized dithiocarbamate groups on silica-chemisorption of some cations from ethanolic solution*, Colloids Surf. A, **87**, 33-38 (1994)
62. AIROLDI, C. ve GONCALVES, A.S., *Immobilized 3-aminopyridine on silica-adsorption of some metal(II)chlorides in non-aqueous solutions*, Colloids Surf. A, **28**, 199-208 (1987)
63. DIAS FILHO, N.L. ve GUSHIKEM, Y., *2-Mercaptoimidazole covalently bonded to a silica gel surface for the selective separation of mercury (II) from an aqueous solution*, Sep. Sci. Technol., **32**, 2535-2545 (1997)
64. DIAS FILHO, N.L., GUSHIKEM, Y., FRANCO, D.W., SCHULTZ, M.S. ve VASCONCELOS, L.C.G., *Study of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole*, Colloids Surf. A, **141**, 181-187 (1998)
65. ARAKAKI, L.N.H., NUNES, L.M., SIMONI, J.A. ve AIROLDI, C., *Ethyleneimine anchored on thiol-modified silica gel surface-adsorption of divalent cations and calorimetric data*, J. Colloid Interface Sci., **228**, 46-51 (2000)
66. HERNANDEZ, G. ve RODRIGEZ, R., *Adsorption properties of silica sols modified with thiol groups*, Journal of Non-Crystalline Solids, **246**, 209-215 (1999)
67. MCCORMICK, A. ve ATTIA, A.Y., *Sol-gel processing and applications*, Plenum, New York, USA (1994)

68. BRINKER, C.J. ve SHERER, G.W., *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, New York, USA (1990)
69. LENHARD, W., EMMERLING, A. ve FICKE, J., *Sol-gel processing and applications*, Plenum, New York, USA (1994)
70. HENCH, L.L. ve WEST, J.K., *The sol-gel process*, Chem. Rev., **90**, 33-72 (1990)
71. BRAUN, S., RAPPOPORT, S., ZUSMAN, R., AVMIR, D. ve OTTOLENGHI, M., *Biochemically active sol-gel glasses-the trapping of enzymes*, Mater. Lett., **10**, 1-5 (1990)
72. HUSING, N. ve SCHUBERT, U., *Organofunctional silica aerogels*, J. Sol-Gel Sci. Technol., **8**, 807-812 (1997)
73. YOKOGAWA, H. ve YOKOYAMA, M., *Hydrophobic silica aerogels*, J. Non-Cryst. Solids, **186**, 23-29 (1995)
74. SCHWERTFEGER, F., GLAUBITT, W. ve SCHUBERT, U., *Hydrophobic aerogels from si(ome)4-mesi(ome)3-mixtyres*, J. Non-Cryst. Solids, **145**, 85-89 (1992)
75. EKİNCİ, C. Ve KÖKLÜ, *Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane*, Spectrochimica Acta Part B, **55**, 1491-1495 (2000)
76. STURGEON, R.E., BERMAN, S.S., WILLE, S.N. ve DESAULNIERS, J.A.H., *Preconcentration of trace elements from sea-water with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline*, Anal.Chem., **53**, 2337-2340 (1981)
77. LUHRMANN, M., STELTER, N. ve KETTRUP, A., *Synthesis and properties of metal collecting phases with silica immobilized 8-hydroxyquinoline*, Anal. Chem., **322**, 47-52 (1985)
78. SOLIMAN, E.M., *Synthesis, characterization and metal sorption studies of isatin and ninhydrin reagents immobilized on silica-gel amine surface*, Anal. Lett., **31**, 299-311 (1997)
79. LESSI, P., DIAS, N.L., MOREIRA, J.C. ve COMPAS, J.T.S., *Sorption and preconcentration of metal-ions on silica-gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole*, Anal. Chim. Acta, **327**, 183-190 (1996)

80. SOLIMAN, E.M., *Synthesis and metal collecting properties of monoamine, diamine, triamine and tetraamine based on silica-gel matrix*, Anal. Lett., **30**, 1739-1751 (1997)
81. YILDIZ, A., GENÇ, Ö. ve BEKTAŞ, S., *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Basımevi, Ankara, Türkiye (1997)
82. MASOOM, M. ve TOWNSHEND, A., *Determination of glucose in blood by flow injection analysis and an immobilized glucose oxidase column*, Anal. Chim. Acta, **166**, 111-118 (1984)

