

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Ağır metaller, son zamanlarda yer üstü ve yeraltı sularının en önemli kirleticileri arasında sayılmaktadır. Bakır birçok endüstri dalında yaygın olarak kullanılan ağır metaller arasındadır. Kısa süreli olarak, 1,3 mg/L'nin üzerinde bakıra maruz kalınırsa mide ve barsak sorunları ortaya çıkmaktadır. Uzun süreli maruz kalmalarda ise bakır, karaciğer ve böbreklere zarar verir, kansızlığa neden olur (1).

Ağır metallerin istenmeyen etkileri, atık sular su kaynaklarına boşaltılmadan önce işlemde geçirilerek ortadan kaldırılabılır. Sulu ortamlardan ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla, çeşitli arıtma işlemleri kullanılmaktadır. Bunlar arasında çözücü ekstraksiyonu, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal, biyolojik ve iyon-değiştirme işlemleri sayılabilir. Her metodun kendine has sınırlamaları vardır. Örneğin, kimyasal çöktürme işleminde metaller hidroksitleri halinde çöktürülürler; fakat çoğu ağır metalin hidroksitlerinin çözünürlük değerleri birbirine yakın olduğundan, seçici olarak çöktürülmeleri genellikle mümkün değildir (2). Metallerin seçici olarak uzaklaştırılması ve atık sulardan geri kazanılması arzu edilmektedir. Ağır metaller atık sulardan uzaklaştırılsa bile, elde edilen ağır metal atıklarının uygun bir metot ile yok edilmesi çok pahalıya mal olmakta veya toprağa gömülmesi sonucu çevreyi tehdit etmektedir.

Sanayi atık sularından ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması veya geri kazanılmasının gerekliliği seçici şelat oluşturan polimerlere olan ilginin artmasına neden olmuştur. Oldukça basit olan bu işlem sırasında, şelat yapıcı polimer metal iyonlarla yüklü atık su ile temas ettirilir ve polimerik yapı içerisindeki fonksiyonel gruplarla metal iyonlarının şelat oluşturması sağlanır. Daha sonra da bu metal iyonları, uygun bir çözücü içerisinde, uygun bir pH'da, polimerik yapıdan uzaklaştırılır. Metal iyonlarla etkileşen fonksiyonel gruplar, çözünmeyen bir polimere kovalent bir bağ ile bağlı olduğundan sulu faz içerisine karışmaz. Bu yöntemin en önemli avantajı, işlemin basit oluşu, reaksiyondan sonra metalin ve polimerin geri kazanılabilmesi ve tekrar kullanılabilmesi; böylece maliyetin düşük olmasıdır. Ayrıca, bu yöntemle, yok edilmesi oldukça pahalıya mal olan katı bir atık oluşmamaktadır. Tersine, seçici olarak atık sudan alınan metalin tekrar kullanılması ile işletmeye ekonomik olarak katkı sağlanabilmektedir.

Sunulan bu çalışmada, Cu(II)'nin sulu ortamlardan uzaklaştırılması amacıyla, etilen glikol dimetakrilat, EGDMA, ile çapraz bağlanan poli(2-hidroksietil metakrilat-ko-akrilik asit-ko-amonyum akrilat) polimeri, radikal kopolimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Akrilat-bazlı polimer adsorban, Cu(II) içeren sulu ortamlara konduğunda, iyon-değişim mekanizması ile Cu(II) ile etkileşecek ve Cu(II) iyonları polimere moleküler kuvvetlerin etkisiyle bağlanacaktır. İyon-değişimi reaksiyonunun gerçekleşeceği ortamın pH'sı 6,0'ya asetat tamponu kullanılarak sabitlenmiştir. Ayrıca, kullanılan polimer miktarının, tutturma süresinin, başlangıç Cu(II) derişiminin ve ortam pH'sının polimerin tutma kapasitesine olan etkileri incelenmiştir. Sentezlenen polimerin yarışmalı koşullar altında Ni(II) varlığında tutma kapasitesindeki değişim incelenmiş ve polimerik sistemin tutma kapasitesinde ciddi bir azalma olmadığı tespit edilmiştir. Polimerik yapı içerisine alınan Cu(II) iyonları, HCl kullanılarak yapıdan uzaklaştırılmış ve böylece adsorban yenilenerek tekrar kullanımı mümkün hale gelmiştir. Uzaklaştırma ortamının pH'ı 1,25'e ayarlandığında, %96,55 oranında bir uzaklaştırmanın sağlandığı tespit edilmiştir.

Adsorban tarafından tutulan ve bırakılan Cu(II) miktarı, yeni geliştirilen UV-Vis spektrofotometrik bir yöntem kullanılarak tayin edilmiştir. Bu amaçla, Cu(II) çözeltilerinin dimetilglioksim ile kompleks oluşturmaları sağlanmış ve asetat tamponu kullanarak çözeltinin pH'ı 4,5'e ayarlanmıştır. UV-Vis spektrofotometre ile 280 nm'de tayin gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde, Ni(II) ile birlikte bulunduğu ortamda maskeleyici ajan olarak sodyum sitrat'ın kullanılması ile Cu(II) tayin edilmiştir. Böylece Ni(II)'den kaynaklanan girişimin etkisi de ortadan kaldırılmıştır.

Geliştirilen UV-Vis spektrofotometrik yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla hem Ni(II) varlığında geri kazanım çalışmaları yapılmış hem de bileşiminde kalay (II), çinko(II) ve bakır (II) bulunan sentetik pirinç alaşımından, Cu(II) tayini önerilen spektrofotometrik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Sentetik prinç alaşımından gerçekleştirilen tayinlerde %Cu(II) geri kazanımı ve %RSD değerleri sırası ile 103,4 ve 0,59 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar geliştirilen yöntemin hem yüksek bir doğruluğa, hem de yüksek oranda kesinliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak, sentezlenen poli(2-hidroksietil metakrilat-ko-akrilik asit-ko-amonyum akrilat) polimeri ile hem yarışmalı olmayan koşullar altında, hem de Ni(II) varlığında, yarışmalı koşullarda, Cu(II) sulu ortamlardan başarı ile uzaklaştırılmıştır. Ayrıca, yeni geliştirilen UV-Vis spektrofotometrik yöntem ile sulu ortamlardan Cu(II) tayini de başarı ile gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde çevre kirliliğinin kaynaklarından olan atık sular ve atık suların temizlenmesi, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, iyon-değişimi ve iyon değiştirici reçineler, bakır'ın genel özellikleri, bakır(II) tayin yöntemleri ve UV-Vis spektrofotometrik yöntemle bakır(II) tayinleri ile ilgili bilgiler verilmektedir.

2.1. Atık Sular

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve şehir bölgelerinden, cadde, otopark ve benzeri alanlardan, ayrıca asit yağmurları sonucu ağır metal kirliliği olan topraktan yağışların, yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan ve kaynaklara karışan sular, atık su olarak adlandırılmaktadır (3).

Sulara taşınan ağır metaller, aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat veya sülfürleri şeklinde katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede birikirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da, sulardaki ağır metal derişimi sürekli olarak artar. Yeterli çevresel önlem alınmadığı ve kontrolsüz sanayileşmeye izin verildiği için ağır metal derişimi sürekli artmakta ve insan hayatını tehdit etmektedir.

Ağır metallerin, ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında, doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımlı söz konusu olduğu görülmektedir. Havaya karışan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların, içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvanlar ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurları ile uzaklaştırılırlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu

bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve orada birikirler(4).

Ağır metaller, biyolojik işlemlere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan ağır metaller olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir derişimde bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katılmalarından dolayı düzenli olarak besin yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğın bakır, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok indirgenme-yükseltgenme işleminin vazgeçilmez parçasıdır(4). Buna karşın, yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük derişimde dahi fizyolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bu gruba en iyi örnek, kükürtlü enzimlere bağlanan civadır (5). Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı, dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğın nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda eser element olarak bulunması gerekir(4).

2.2. Atık Suların Temizlenmesi

Atık su arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım yerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Atık suların temizlenmesinde şu anda kullanılmakta olan yöntemler şunlardır (2):

- Çöktürme
- Pıhtılaştırma/yüzdürme
- Durultma
- Süzme
- Elektrokimyasal işlemler
- İyon-değışimi
- Biyolojik işlemler

— Çözücü ekstraksiyonu

2.3. Atık Sulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, genel olarak kimyasal işlemlere dayanır. Çoğu sanayi kuruluşlarının atıklarında birden fazla ağır metal bulunmaktadır. Çok sayıda ağır metalin bir arada bulunması, metallerin teker teker uzaklaştırmasını engellemektedir. Metallerin seçici olarak uzaklaştırılması ve atık sulardan geri kazanılması arzu edilmektedir; çünkü geri kazanılan metal tekrar kullanılabilir veya başka kuruluşlara satılabilir (6).

Atık sulardaki ağır metaller, genel olarak çöktürme işlemi ile uzaklaştırılır. Çöktürme işleminde 3 çeşit yöntem kullanılır:

- Hidroksit çöktürmesi
- Karbonat çöktürmesi
- Sülfür çöktürmesi

Çöktürme işlemi, basit olması, maliyetin düşük olması ve otomatik pH kontrolünün kolay olmasından dolayı çok tercih edilen bir yöntemdir. Çöktürme yönteminde ağır metaller hidroksitleri, sülfürleri ve karbonatları halinde çöker; fakat çoğu ağır metalin hidroksitleri benzer çözünebilirliklere sahiptir. Dolayısıyla seçici bir çöktürme sağlanamaz. Her ne kadar bazı metaller, pH ayarlanarak seçici olarak sülfürleri şeklinde çöktürülse de, bütün metallerin birbiri yanında sıra ile çöktürülmesi genellikle mümkün değildir(6).

Çöktürme dışında kullanılan ikinci temel yöntem iyon-değişimidir. Bu yöntem, metal iyonlarının elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle, fonksiyonel gruplara bağlanıp katı bir yüzeyde tutularak, farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır (7). İyon değiştiriciler, bir elektrolit çözeltisinden pozitif veya negatif yükü taşıyan iyonları yapısına alabilen, genellikle suda çözünmeyen katı maddelerdir. Negatif veya pozitif yükü taşıyan iyonları bünyesine aldıktan sonra, aynı yükü taşıyan

iyonları çözeltiliye vererek iyon değişimi işlemi gerçekleşir. İyon değişimi, seçici olarak metalleri ayırmak için kullanılabilir; fakat genellikle her bir metal için özel iyon değiştiricinin kullanılması gerekir. Tek bir iyon değiştirici ile metallerin birbirinden ayrılması ancak pH ayarlaması ile mümkündür; fakat seçici olarak ayrılacak metallerin sayısı azdır (8).

Metalleri seçici olarak uzaklaştırmanın diğer bir yolu da, şelat veya kompleks oluşturma ile çözücü ekstraksiyonudur. Belirli metallerin şelatlarının oluşması, belirli bir pH aralığında olduğu için, bu pH aralığında tek bir metal uzaklaştırılabilir. Bu işlem pH'ı yeniden ayarlayarak, farklı bir metal için kullanılabilir. İşlem atık suyu, uygun bir çözücüde çözülmüş şelat oluşturuucu maddeyi içeren organik faz ile karıştırarak gerçekleştirilir. Atık suyun pH'ı belirli bir maddenin şelat oluşturmaları için uygun hale getirilir. Metal şelat oluşması sonucu metal organik faza taşınır. Metal uzaklaştırıldıktan sonra, iki fazın ayrılması sağlanır ve metal uygun pH'da tekrar sulu faza çekilir. Böylece metal geri kazanılmış olur. Şelat oluşturmalarının, yalnızca ayırdığımız metali içeren katı dışında katı atık oluşmaması, şelat veya kompleks oluşturan maddenin geri kazanılabilmesi, tekrar kullanılabilmesi ve solvent ekstraksiyonu basamağı esnasında fazla enerji gerektirmemesi açısından avantajları vardır. Bunların yanında, işlemde geçirilen atık suda organik çözücülerin bulunması ve benzer ekstraksiyon pH'larına sahip metallerin seçici olarak uzaklaştırılmaması gibi dezavantajları vardır (6).

2.4. İyon-Değişimi

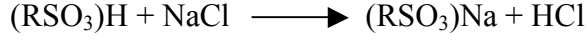
İyon-değişimi katının yapısında önemli bir değişim olmadan bir katı ve bir sıvı arasında iyonların tersinir olarak değişimi şeklinde tanımlanabilir. İyon değişimi ile ilgili ilk fikir 1623 yılında Sir Francis Bacon tarafından dile getirilmiştir(6). Sir Bacon su ile tuzu birbirinden ayırabilen hayali bir havuzu tarif etmiştir. Daha sonraları 19.yy'ın başlarında, iyon-değişimi ile ilgili çok sayıda deneysel çalışma rapor edilmiştir. Fakat, iyon-değişimi olayının kabul görmesi İngiliz tarım kimyacıları H.S.Thomson ve J.Thomas Way ile başlamıştır. Way'in çalışması ilk sistematik iyon-değişimi çalışması olarak kabul edilmektedir. Yaklaşık olarak 50 yıl

sonra alümina silikatların endüstriyel ölçekte suyun yumuşatılmasında kullanılabileceği ispatlanmıştır. İyon-değişimi ile ilgili modern dönem General Electric firmasında çalışan D'Alelio'nun 1944 yılında poli(stiren) reçinesini sentezlemesi ile başlamıştır. Bu reçineler şu anda kullanılan kapasiteleri arttırılmış kapasiteye, kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip reçinelerin öncüsü olmuşlardır. Başlangıçta, iyon-değiştiriciler büyük çoğunlukla suyun yumuşatılmasında kullanılmışlardır. Fakat, çok geçmeden birçok farklı alanda da kullanılmaya başlanmışlardır. Kimyasal analizlerde ve çeşitli teknolojik alanlarda kullanımı hızla yayılmış ve modern laboratuvarlarda karşılaşılan birçok kimyasal problemin çözülmesinde katkı sağlamışlardır.

2.4.1. İyon-Değiştirici Reçineler

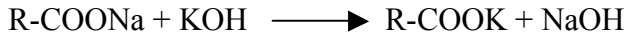
İyon-değiştirici reçineler, çözünmeyen asitler veya bazlar olarak kabul edilebilir. İyonlaşmış veya iyonlaşabilen grupların bağlandığı, çapraz-bağlı bir polimerik ağdan meydana gelmişlerdir. Hidrokarbon ağına bağlı iyonlaşabilen grupların özelliği, iyon-değiştirici reçinenin kimyasal davranışını belirler. Kimyasal bileşikler, değişik derecelerde iyonlaşma ve iyon büyüklüğü özelliklerine sahip olduklarından, hiçbir iyon-değiştirici reçine universal olarak kullanılamaz. Örneğin, yapısında büyük boşluklar bulunan iyon-değiştirici reçineler, büyük moleküller için gereklidir. Aynı şekilde, küçük iyonlar için, küçük gözenekli reçineler kullanılır. Bazı bileşikler diğerlerine göre daha az iyonlaşırlar ve iyon değiştiriciler tarafından çok iyonlaşanlar göre daha az tutulurlar. Ticari olarak piyasada mevcut dört çeşit iyon-değiştirici reçine mevcuttur. Bunlar kuvvetli ve zayıf asit reçineleri(katyon değiştirici) ile kuvvetli ve zayıf baz reçineleri (anyon değiştirici) dir. Ayrıca, kuvvetli ve zayıf asitler ile kuvvetli ve zayıf bazları bir arada bulunduran reçinelerde mevcuttur. Katyon değiştirici reçineler asidik gruplar (-SO₃H, -COOH) veya fenolik gruplar (-OH) içerirler. Anyon değiştirici reçineler ise ya kuvvetli bazik kuaterner gruplar (-N(CH₃)₃OH) veya zayıf bazik gruplar (-NH₂, -NH(CH₃)₂ veya -N(CH₃)₃) içerirler (6).

1. Kuvvetli Asit Reçineleri: Ticari olarak öneme sahip kuvvetli asit reçinelerinin tek tipi, sülfonik asit reçineleridir (Dovex[®] 50, Amberlite[®] IR 120). Bu tür reçineler, hem asit hem de tuz formunda büyük oranda iyonlaşmış olarak bulunurlar. Bu nedenle, bütün pH aralığında iyon-değişimi özelliği gösterirler. Nötr bir maddeyi, aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi karşılık gelen aside dönüştürürler.



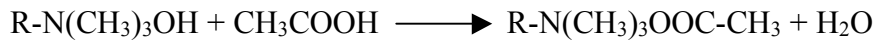
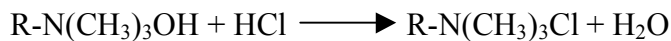
Kuvvetli asit reçineleri, su yumuşatma amacıyla evlerde ve endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Sertliğe neden olan iyonlar için (Ca^{+2} ve Mg^{+2}) yüksek oranda seçiciliğe sahiptirler. Yumuşak su eldesi amacıyla bu iyonlar sodyum ile yer değiştirirler. Reçineyi eski haline getirebilmek için, aşırı miktarda kuvvetli bir asit ile işleme tabi tutmak gerekir.

2. Zayıf Asit Reçineleri: Ticari olarak piyasada bulunan zayıf asit reçineleri (Amberlite[®] IRC 50, Amberlite[®] IRP 88) fonksiyonel grup olarak karboksil (-COOH) grupları içerirler. Kuvvetli bazları tutarlar; fakat reçinenin tuz formu hidrolize oldukça, fazla miktarda reçine bulunmasına rağmen baz tamamen absorbe edilemeyebilir. pH 7'nin üstünde çalışabilirler.

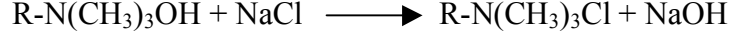


Zayıf asit reçineleri, suyu işlemde sınırlı bir kullanıma sahiptirler; fakat bazı maddelerin uzaklaştırılmasında ciddi bir öneme sahiptirler. En önemli kullanım alanlarından birisi fermantasyon ortamından antibiyotiklerin uzaklaştırılması olmaktadır.

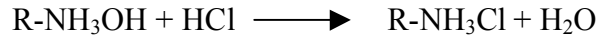
3. Kuvvetli Baz Reçineleri: Ticari kuvvetli baz reçineleri (Dowex[®] 1, Amberlite[®] IR 400) kuarterner amonyum fonksiyonel gruplarını içerirler (-N(CH₃)₃OH). Hem kuvvetli hem de zayıf asitlerin absorpsiyonunda kullanılırlar.



Kuarterner amonyum iyon değiştirici reçineleri yüksek oranda iyonlaşırlar ve her pH'da kullanılabılırler.



4. Zayıf Baz Reçineleri: Zayıf baz iyon-değiştirici reçineleri (Amberlite®IRA-93, Duolite®A-7, Dowex®MWA-1) fonksiyonel grup olarak tersiyer amin (-NH₂) içerirler. Zayıf bazik reçineler sadece tuz formunda yüksek oranda iyonlaşırlar. Bu nedenle iyon değiştirme aktiviteleri, pH 7'nin altındadır.



Eşitlikte de görüldüğü gibi, reçinenin tuz formu su tarafından kolayca hidrolize edilir.

Kuvvetli asidik ve bazik reçinelerde dengeye saniye mertebesinde ulaşılır. Diğer taraftan, zayıf asidik ve zayıf bazik reçinelerde dengeye gelme süresi birkaç saat sürer; fakat bu reçineler, tuz formlarında olduklarında reaksiyon genellikle hızlıdır (8).

2.4.2. İyon-Değiştirici Reçinelerin Fizikokimyasal Özellikleri

İyon-değiştirici reçineler katı elektrolitler olarak düşünölmektedir. Önemli özellikleri; ęapraz-bağ derecesi, kapasite, su ile etkileşim ve şişme, seçicilik, partiköl büyüklüğü ve porositedir(6).

1. Çapraz-Bağ Derecesi: Çapraz-bağ derecesi düşük olan reçineler, su içerisinde önemli derecede şişer, hatta çözünebilir. Çapraz-bağ derecesi yüksek ise, reçine daha katıdır ve daha iyi bir mekanik dirence sahiptir. Mevcut olan reçinelerin çoğu %2-16 arasında, divinil benzen, DVB, ęapraz bağlayıcısı içerirler. %2'nin altında, hacim değişimlerine karşı koyabilecek mekanik dayanımdan yoksun olurlar. %16'nın üstünde ise, reçine şişmeye karşı direnç gösterir ve kırılgaılaşır. Çapraz-bağ derecesi fiziksel özellikleri de etkiler. Çapraz-bağ yoğunluğu düşük olduğunda, yüksek şişme değerlerine ulaşır ve bu nedenle de kolayca deforme olur.

2. Kapasite: Çeşitli kapasite değerleri mevcuttur. Değişim kapasitesi (toplam kapasite), değiştirilebilir iyonların toplam miktarıdır (meq/g veya meq/mL). İyon-değiştiricinin performansı genellikle kendi hacmine ve sıvı hacmine bağlıdır. Değişim kapasitesi, sulu ortamdaki iyon-değişimi uygulamasında, reçinenin gösterebileceği teorik veya en yüksek kapasitedir. Değişim kapasitesinin belirlenmesi asit-baz titrasyonu ile gerçekleştirilir. Reçinenin belirli bir hacminde, belirli döngüde kullanılan iyonik bölgelerin net sayısı, reçinenin çalışma kapasitesi olarak bilinir.

3. Islanma ve Şişme: Kuru iyon-değiştirici reçineler, suya konduklarında bir dereceye kadar şişerler; çünkü polimer matrikse bağlı fonksiyonel gruplar su ile çevrilirler. Daha az oranda çapraz-bağlayıcı içeren reçineler, daha fazla şişerler ve hacim temelinde daha düşük iyon-değişim kapasitesine sahiptirler. Reçineler şiştikçe, reçine içerisindeki iyonların difüzyonu hızlanır, bu durum dengeye ulaşma hızını arttırır. Yüksek oranda çapraz-bağ içeren reçineler, sağlam bir yapıya kavuşacaklar ve difüzyon yolundan büyük iyonların geçişi zorlaşacaktır. Bu durum, iyonik büyüklüğe bağlı olarak, ayırma veya saflaştırma imkanı sunacaktır.

4. Seçicilik: İyonlar farklı oranlarda tutuldukları için, iyon-değiştirici reçineler iyonlar için seçicidir. Çözelti içerisindeki iyonlar, karşı iyonların reçinelerde absorbe edilmesi ile çözüldükten iyon-değişimi ile uzaklaştırılabilirler. Reçinenin bazı iyonlara karşı nispi yatkınlığı, seçicilik katsayısı ile açıklanabilir.

Bir reçinenin, bir iyonla göre seçiciliği büyük çoğunlukla iyonun büyüklüğünün bir fonksiyonu olduğu için, çapraz-bağ derecesi azalırken ve yapı daha gözenekli veya geçirgen olurken, seçicilik farkları da azalır.

5. Partikül Büyüklüğü: Partikül çapları 1-0.04 mm olan ticari iyon-değiştirici reçineler mevcuttur. En çok kullanılanlar, polimerizasyon işlemiyle sentezlenen benzer boyutlara sahip küresel boncuklardır. İyon-değiştirme reaksiyonunun hızı, tanecik boyutunu da içine alan birçok faktöre bağlıdır. Reçinenin partikül büyüklüğünü azaltmak, dengeye ulaşmak için geçen süreyi azaltır ve bu nedenle reçinenin verimliliği artar.

6. Gözeneklilik (Porosite): Gözeneklilik, çözünen maddenin, çözüldüğü reçineye geçişini etkiler. Özellikle büyük iyonların geçişinde önemlidir. Gözeneklilik, maddenin boşluklarının hacminin, kütle hacmine oranı şeklinde tarif edilir. Gözeneklilik, su içeriği ile doğru, çapraz-bağ derecesi ile ters orantılıdır. Bu nedenle, çapraz-bağ derecesi değiştirilerek, porosite değiştirilebilir. Çapraz-bağ derecesini azaltarak, yüksek porositeye sahip, düşük yoğunluklu ve fazla miktarda su ile çevrilebilen reçine elde edilebilir. Gözenek boyutu, aynı zamanda, polimer hazırlama yöntemine de bağlıdır. Gözenekli reçine hazırlamak için kullanılan, en bilinen yöntem, faz ayırımıdır. Bu işlemde Stiren-DVB monomerleri için çözücü seçilir. Polimerizasyon işleminin sonuna doğru, çökme işlemi gerçekleşir. Çözücü uzaklaştırıldığında, sentezlenen polimerde gözenekler oluşmuş olur.

2.5. Sulu Ortamlardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Polimerlerin Kullanılması

Sentetik polimerler çevreye zarar vermemeleri, maliyetlerinin makul düzeyde olması ve yüksek kapasite gibi karakteristik özelliklerinden dolayı çevre bilimcilerinin ve polimer kimyası ile uğraşan bilim adamlarının ağır metallerin uzaklaştırılması konusunda ilgi odağı olmaktadır(9). Metal uzaklaştırmada kullanılan bu polimerler adsorpsiyon, iyon-değişimi ve şelat oluşumu mekanizmalarına göre çalışmaktadırlar. Polimerik ligand sulu ortamlardan metallerin uzaklaştırılması amacıyla genellikle çözünmeyen bir reçine yapısında sentezlenir(10). Oldukça basit olan bu işlem sırasında polimer ağır metal içeren çözelti ile temas ettirilir ve metal iyonları polimer ile şelat oluşturarak ortamdan uzaklaştırılırlar (11). Sonra da uygun bir çözücü kullanılarak polimerik yapıdan uzaklaştırılırlar. Metal ile etkileşen fonksiyonel gruplar çözünmeyen polimere kovalent bağ ile bağlı olduklarından, bu işlem sırasında her hangi bir polimer kaybı söz konusu değildir. Polimer kullanılarak sulu ortamlardan metallerin uzaklaştırılmasının en önemli avantajları arasında basit oluşu, işlemden sonra polimerin geri kazanılarak tekrar kullanılabilmesi nedeniyle maliyetinin düşük olması ve işlem sırasında çevreye zararlı bir atığın veya kimyasalın oluşmaması sayılabilir. Bu çalışma kapsamında hazırlanan poli(2-hidroksietil metakrilat-ko-akrilik asit-ko-amonyum akrilat) polimeri hidrojel yapısındadır. Yapı etilen glikol dimetakrilat ile çapraz bağlandığı için çözünmezdir.

Cu(II)'nin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında kullanılan polimerik yapı hidrojel karakterine sahip olduğundan hidrojellerin genel özellikleri Bölüm 2.6'da detaylı olarak açıklanmıştır.

2.6. Hidrojeller

Sunulan çalışmada iyon-değiştirici reçine olarak pH-duyarlı hidrojel kullanıldığından hidrojeller hakkında genel bilgiler verilmesi uygun bulunmuştur.

Hidrojeller büyük miktarlarda su veya biyolojik sıvılar içerebilen üç boyutlu, hidrofilik polimerik ağlardır. Fiziksel veya kimyasal çapraz-bağlar içermelerinden dolayı çözünmezdirler. Hidrojeller yüksek oranda su içermelerinden dolayı da, vücutla olan uyumları mükemmeldir(12).

Kuru bir hidrojel su emmeye başladığında, su molekülleri önce iyonik olan (eğer varsa) gruplara ve hidrojen bağı ile bağı olan gruplara yönelir. Bu gruplar su molekülleriyle çevrildikten sonra, hidrojel zinciri genişlemeye başlar. Hidrofilik gruplardan sonra su molekülleri, hidrofobik gruplara yönelir ve onların etrafını kaplayarak hidrofobik etkinin ortaya çıkmasına neden olur. Polimerik yapı ile suyun bu kısa süreli etkileşimleri gerçekleştiğinden sonra, hidrojel bir miktar daha suyu yapısına alarak denge şişme seviyesine ulaşır.

Hidrojellerin yapılarına aldıkları suyun miktarı, hidrojele bir maddenin emilimini veya hidrojelden dışarıya difüzyonunu belirlemektedir. Özellikle ortalama gözenek büyüklüğü ve gözenek büyüklüğünün dağılımı, maddenin hidrojelden içeriye veya dışarıya geçişinde önemli olan faktörlerdir. Aynı zamanda çapraz bağın bileşimi ve yoğunluğu da bu faktörleri belirlemektedir.

Hidrojeller, bağı yan grupların özelliğine göre nötral veya iyonik olarak sınıflandırılabilirler. Hazırlama yöntemine göre de, eğer tek monomerden meydana gelmişse homopolimer, en az iki monomerden meydana gelmişse kopolimer olarak adlandırılırlar. Son olarak da, ağların fiziksel yapısına göre amorf, yarı kristal ve hidrojen-bağı yapılar olarak sınıflandırılabilirler. Hidrojeller dış ortama bağı olarak

bir şişme davranışı gösterebilirler. Bu polimerler fizyolojik olarak duyarlı (dış ortama duyarlı) hidrojellerdir.

pH, iyonik şiddet, sıcaklık ve elektromanyetik ışımaya fizyolojik olarak duyarlı hidrojellerin şişme davranışını etkileyen faktörlerden bazılarıdır.

2.6.1. pH-Duyarlı Hidrojeller

İyonik hidrojel ağları ya asidik ya da bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik şiddetdeki sulu ortamlarda bu gruplar jel üzerinde sabit yükler oluşturarak iyonlaşabilirler. Elektrostatik yüklerin birbirini itmesi sonucu, polimerik ağ gevşer ve çözücünün içeri girişi artar.

Anyonik hidrojeller karboksilik asit, primer amin, sulfonik asit ve kuaterner amonyum tuzları gibi gruplar içermektedirler. Bu jellerde, ortamın pH değeri iyonlaşabilen grubun pKa değerinin üzerinde olduğunda iyonlaşma görülür. İyonlaşma derecesi arttıkça yüklerin sayısı da artar ve bu da zincirler arasındaki elektrostatik itmelerin artmasına neden olur ve ağın hidrofilikliğinin ve şişme oranlarının artmasıyla sonuçlanır.

Diğer taraftan katyonik hidrojeller aminler gibi gruplar içerirler. Bu gruplar, pKb değerinin altında bir pH' a sahip ortamlarda iyonlaşırlar. Düşük pH ortamında iyonlaşma artar ve bu da hidrojel içerisindeki elektrostatik itmeleri arttırır. Hidrojelin hidrofilik özelliği artar ve hızla şişer(12).

2.6.2. Hidrojellerin Yapısal Karakterizasyonu

Polimerler, monomer olarak adlandırılan küçük molekül ağırlıklı birimlerin birbirlerine kovalent bağlarla ardışık olarak bağlanmaları sonucu oluştukları için yüksek molekül ağırlığına sahiptirler (13). Sentetik polimerlerde molekül ağırlığı 10 milyona kadar çıkabilirken, doğal ve biyolojik kökenli polimerlerde daha yüksek

molekül ağırlığına rastlanır. Polimerleşme tepkimeleri sırasında zincir büyümesi bir takım istatistiksel olaylarla belirlendiğinden aynı sayıda tekrarlanan birimden oluşan homojen dağılımlı bir polimer elde etmek hemen hemen imkansızdır. Bundan dolayı zincir uzunluğunun değişimi ve buna bağlı olarak molekül ağırlığı dağılımı söz konusudur. Molekül ağırlığı için tek bir değer verilemediğinden, sayıca ortalama molekül ağırlığı ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı değerleri tanımlanır. Polimerlerin erime noktası, mekanik özellikleri, camsı geçiş sıcaklığı gibi fiziksel özellikleri molekül ağırlığına bağlı olarak değiştiği için polimerlerin molekül ağırlığının saptanması son derece önemlidir. İstatistiksel ortalama molekül ağırlığı, çözünür yapıdaki polimerlerde kolligatif özelliklerin ölçülmesi ve ışık saçılması gibi yöntemlerle saptanabilir. Bakır(II)'nin sulu ortamlardan uzaklaştırılması çalışmasında kullanılan hidrojel çapraz bağlı bir polimerik yapıda olduğundan suda çözünmezdir, bu nedenle yukarıda ifade edilen yöntemlerle molekül ağırlığı tayin edilemez. Çapraz bağlı polimerin yapısal özelliğini belirleyen ana parametre *çapraz bağlar arası molekül ağırlığıdır*, M_c . Polimerik yapılarda çapraz bağlar arası molekül ağırlığının belirlenmesinde gerilim, gerinim ve germe ölçümlerinin ve denge şişme davranışının incelenmesi şeklinde iki yöntem uygulanmaktadır. Ayrıca DSC yöntemi ile de tayin mümkündür.

Flory ve Rehner tarafından geliştirilen denge şişme teorisine göre şişme davranışlarından M_c değerleri aşağıdaki eşitlik ile tayin edilebilir (14).

$$M_c = -d_p V_s (v_{2,s}^{1/3} - v_{2,s}/2) \left[\ln(1 - v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi v_{2,s}^2 \right]^{-1} \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1'deki polimerin şişmiş jeldeki hacim kesri, $v_{2,s}$, aşağıdaki Eşitlik 2.2 ile hesaplanmaktadır.

$$v_{2,s} = \left[1 + \frac{d_p}{d_s} \left(\frac{M_a}{M_b} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2'deki d_p ve d_s ifadeleri sırasıyla, polimerin ve çözücünün yoğunluklarıdır. M_b and M_a polimerin kuru haldeki ve şişme sonrası ağırlıklarıdır. V_s ise çözücünün molar hacmini ifade etmektedir. χ Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresidir.

Diğer bir önemli karakteristik parametre, çapraz bağ yoğunluğu, q , dur. Çapraz bağ yoğunluğu, aşağıdaki Eşitlik 2.3 yardımı ile tayin edilir.

$$q = \frac{M_c}{M_r} \quad (2.3)$$

Eşitlikte kullanılan M_r , polimerin tekrar eden birimlerinin molekül ağırlığını belirtmekte ve aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$M_r = \frac{m_{\text{mon1}}M_{\text{mon1}} + m_{\text{mon2}}M_{\text{mon2}} + \dots}{m_{\text{mon1}} + m_{\text{mon2}} + \dots} \quad (2.4)$$

Burada;

M_r : polimerin tekrar eden birimlerinin molekül ağırlığı

m_{mon1} : polimerin yapısındaki 1. monomerin ağırlığı

M_{mon1} : polimerin yapısındaki 1. monomerin molekül ağırlığı

m_{mon2} : polimerin yapısındaki 2. monomerin ağırlığı

M_{mon2} : polimerin yapısındaki 2. monomerin molekül ağırlığıdır.

Son parametre ise elek boyutu, ξ , dur. Elek boyutu, polimerin alabileceği çözelti miktarı, ayrıca yapıya alınacak molekül veya iyonların boyutları için önemli bir göstergedir. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\xi = v_{2,s}^{-1/3} \left(\frac{2 M_c}{M_r} \right)^{1/2} C_n^{1/2} \ell \quad (2.5)$$

Burada;

ℓ : C-C bağ uzunluğu (Å)

C_n : karakteristik oran'ı ifade etmektedir.

2.7. Sulu Ortamlardan Metallerin Uzaklaştırılması ile ilgili Yapılan alışmalar

Literatürde ağır metal uzaklaştırmasında kullanılan, birçok polimer çeşidi bulunmaktadır. Ağır metallerin uzaklaştırılmasında ucuz ve geleneksel olmayan adsorplayıcılarla ilgili araştırmalar devam etmektedir. Zeledon ve ark.ları, nikel ve bakır'ı sulu ortamlardan uzaklaştırmak için leonardite (ham kömür) kullanmışlardır(2). Leonardite, düşük maliyetli ve hümik madde içeren olgunlaşmamış kömürdür. Hümik asitlerin, metal iyonlarını bağlayabilen, esas olarak karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplara sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca Goel ve ark.ları, karbon aerojel üzerine kurşun, cıva ve nikel tutturulmasını incelemişler ve bu şekilde sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırılmasını sağlamışlardır (15).

Metal uzaklaştırmada organik polimerler de kullanılmıştır. Jouad ve ark.ları tarafından yapılan bir çalışmada, organik polimer olan poli(difenilamin) reçinesi ile sulu ortamdan nikel, bakır, çinko, kurşun ve kadmiyum uzaklaştırılması yapılmıştır (16). Molinari ve ark.larının yaptığı çalışmada, suda çözünen polietilenimin, poliakrilik asit ve poli(dimetilamin-ko-epiklorohidrin-ko-etilendiamin) polimerleri bakırla şelat oluşturmaları açısından karşılaştırılmıştır(17). Çapraz-bağlayıcı etkisiyle türevlendirilen ve doğal bir polimer olan chitin, karboksimetil kitin ve karboksimetil kitosan, Zhao ve ark.ları tarafından bakır uzaklaştırılmasında kullanılmıştır(18).

Nikel adsorpsiyonu için Akgöl ve ark., oluşturdukları poli(HEMA-EDMA) tanecikleri üzerine reaktif Red 120 boya molekülünü bağlayarak sulu ortamdan nikel adsorpsiyonunu incelemişlerdir(19). poli(GMA-ko-EGDMA) polimeri yarışmalı ve yarışmalı olmayan koşullarda sulu ortamlardan Cu(II)'nin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmıştır(11). Sulu ortamlardan, yarışmalı koşullarda, kurşun, kadmiyum ve çinkonun poli(akrilamid-ko-maleik asit) tarafından adsorplanması çalışması da İnam ve ark. tarafından geçekleştirilmiştir(20).

Sağ ve ark., biyolojik materyal kullanarak, kurşun, nikel ve bakırın, bir mantar cinsi olan *Rhizopus arrhizus* tarafından adsorplanmalarını sağlamışlardır(21). Bunların dışında, sulu ortamlardan Ni(II) ve Cu(II)'nin özenleştirilmesi amacıyla Ni(II) ve Cu(II) baskılanmış poli(etilen glikol dimetakrilat-metakriloylamidohistidin) polimerinden mikroküreler hazırlanarak kullanılmıştır(22-23).

2.8. Bakır

Kırmızımsı bir metal olan bakır, kayalarda, toprakta, suda bulunur. Çok az bir oranda doğada serbest metal halinde bulunur. Büyük bir çoğunlukla sülfürleri halinde bileşik formunda tabiatta bulunmaktadır(24). Bunlardan en önemlisi filiz halinde bulunan kalkopirit veya bakır piritlerdir, $CuFeS$. Doğal olarak bulunan diğer bileşikleri bazik karbonatları olan $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (malachite) ve $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (azurite) tir. Kolayca şekil alabilmesi ve bükülebilmesi nedeniyle bozuk paraların(bakır-nikel), elektrik tellerinin, prinç ve bronz'un ve su borularının yapımında kullanılmaktadır. Bakır ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önlemek için) olarak kullanılmaktadır.

2.8.1. Bakırın Sağlık açısından Önemi ve Etkileri

Bilinen tüm canlılar için esansiyel (gerekli) bir elementtir. Ancak çok yüksek dozda uzun süre veya bir defada alındığında sağlık açısından zararlı olur.

Sağlıklı bir yaşam için her gün bakır almak gerekir. Normalde yetişkin bir insan günde 1.000 μg bakır alabilir. İçtiğimiz sularla günde yaklaşık 150 μg bakır alırız. Bir kerede yüksek dozda bakır alınması durumunda; bulantı, ishal, mide krampları ve kusma meydana gelir. Alınan miktara bağlı olarak bu şikâyetlerin derecesi de artar. Bir yaşın altındaki bebekler bakıra daha duyarlıdır. 14 günden daha uzun süre yüksek dozda bakıra maruz kalmak, yeni doğanlarda böbrek ve karaciğer hasarına neden olabilmektedir; ancak kısa süreli de olsa yukarıda belirtilen miktarın üzerinde alındığında, mide ve barsaklarda rahatsızlık hissi, anemi, karaciğer ve böbrek hasarı gibi çeşitli sağlık problemleri ortaya çıkabilmektedir. Bu

rahatsızlıklar dışında, bakırın neden olduğu en önemli rahatsızlık 'Wilson Hastalığı'dır. Çocukluk çağı kronik karaciğer hastalıklarının önemli bir grubunu oluşturan Wilson Hastalığı karaciğer, beyin ve böbrek gibi önemli organlarda bakır birikimi sonucu ortaya çıkan ve tedavi edilmezse ölümlü sonuçlanan bir hastalıktır(25).

Bakır doğada cevher olarak bulunur ve genelde diğer elementlerle birlikte bulunur. Bakırın sağlık açısından risk taşımasının nedeni, su tesisatında kullanılan çeşitli malzemelerde bakır kullanılması ve bakır veya bakır kaplı kapların bazı toplumlarda yemek pişirme amacıyla kullanılmasıdır.

Havada bulunan bakır veya bakır bileşikleri toz parçacıklarına bağlı bulunur; dolayısı ile solunum yollarında veya sindirim sisteminde kolayca tutulurlar.

Genel olarak, kirlenmemiş kaynak sularındaki bakır miktarı 4-10 µg/L'yi geçmez (1). Ancak bazı sularda daha yüksek oranlarda saptandığı da olmuştur. Suda maksimum bakır seviyesi 1.3 ppm'in üzerinde olmamalıdır.

2.8.2. Bakır Kirliliğinin Kaynakları

Nadir olmakla birlikte bakır madeninin çıkarıldığı yerlerden geçen sularda ve bakırın işlendiği fabrikaların yakından geçen sularda bakır miktarı yüksek olabilir. Sularda bakır karışma riski bulunan diğer bir durum da, işlenmiş bakırlı bileşiklerin atıldığı/gömüldüğü topraklardır. Yağmur suları bu bakır atıklarını taşıyarak yer altı sularına ve içme suyu sağlanan göl ve ırmaklara ulaştırabilmektedir.

En çok bakır atık üreten endüstri kolları (bakır atıklar toprağa veya suya boşaltılmaktadır) sırasıyla:

1. bakır madenini işleyen ve eriten fabrikalar
2. baskılı-devre üretimi
3. metal kaplamacılığı

4. bakır maden ocakları
5. bakır alaşımları (prinç ve bronz) üreten fabrikalar
6. taşıt fabrikaları
7. petro-kimya tesisleri

2.9. Bakır Tayin Yöntemleri

Bakır'ın birçok ana yöntemle tayini mümkün olup, bu yöntemlerin birçok alt dallara ayrıldığı bilinmektedir. Kullanılan yöntemler genellikle spektrofotometrik yöntemler olmasına karşın, elektrokimyasal metotlar da bakır tayini için kullanılmaktadır.

Walas ve ark.ları, akış enjeksiyonlu sistem ile bakır'ın önzenginleştirme işlemini yapıp, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile bakır tayinini gerçekleştirmişlerdir (26). Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (27) ve indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (28) ile de bakır tayini gerçekleştirilmiştir. Cu (II)'nin kitosan ile önzenginleştirmesi ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini Minamisawa ve ark.ları tarafından yapılmıştır (29).

Ayrıca, bakır tayini X-ışını floresans yöntemi (30) ile titrimetrik yöntemle de (31) gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal bir yöntem olan, sıyırma voltametrisi ile atık sudaki kadmiyum, kurşun ve bakırın miktar tayinleri yapılmıştır (32).

Bu yöntemler dışında, bakır, kompleks oluşumu reaksiyonları ile UV-Vis spektrofotometrik yöntemle de tayin edilir.

2.9.1. UV-Vis Spektrofotometrik Yöntemle Bakır(II) Tayini

Bakır tayini için, birbirinden çok farklı spektrofotometrik tayin yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanlar aşağıda sıralanmıştır.

Ditizon (Dithizone) Metodu: Ditizon'un aşırısının eklendiği asidik bir ortamda, bakır(II), menekşe renkli bakır ditizonat, $Cu(HDz)_2$, kompleksini meydana getirir. Bu yapı, non-polar çözücülerde çözünme özelliğine sahiptir ve oluşan kompleks ekstraksiyonla organik faza alınır (33,34).

$Cu(HDz)_2$ 'nin, CCl_4 içerisindeki çözeltisinin, molar absorbtivitesi 4.52×10^4 olup, $\lambda_{max}=550$ nm'dir. Ayrıca, ditizon metodu ile, ortamda Triton X-100 ve amonyum klorür bulunduğunda, ekstraksiyon yapılmadan Cu(II) tayini gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntem çoğunlukla, biyolojik numunelerde bakır tayini için kullanılır (33).

Ditiyokarbamat (Dithiocarbamate) Metodu: Çok düşük derişime sahip bakır çözeltisine, pH 4-11 ortamında, sodyum dietilditiyokarbamat, (Na-DDTC), çözeltisi eklendiğinde, sarı-kahverengi, suda çok az çözünen, DDTC-bakır şelatı oluşur (35). Eğer DDTC-bakır, CCl_4 , $CHCl_3$ gibi organik çözücülerle ekstraksiyona tabi tutulursa, daha yüksek doğruluk ve duyarlılık elde edilir(36).

Oluşan kompleksin, karbon tetraklorür çözeltisinin, molar absorbtivite değeri, $\lambda_{max}= 438$ nm'de, $1,4 \times 10^4$ 'tür. Ortamda Fe, Bi, Mn, Ni, Cr, Mo, U varken, metodun seçiciliği, maskeleyici ajan olarak, EDTA kullanımı ile arttırılabilir. Ditiyokarbamat, bitkisel materyallerde (37), yiyeceklerde (38,39), sularda (40), çevresel numunelerde (41) ve atık sularda (42,43), bakır tayini yapmak için kullanılır.

Kuproin (Cuproine) Metodu: Kuproin ve türevleri olan neokuproin ve batokuproin, bakır(I) ile renkli katyonik kompleksler oluştururlar. Bu ajanların kullanıldığı metodlar bakır için spesifiktir; fakat duyarlılıkları oldukça düşüktür.

Kuproin ile bakır tayininde, yine ekstraksiyon işlemi kullanılır (44). İndirgeyici ajan, numune çözeltisine eklenir, pH 4–7 arasına ayarlanır ve numune kuproin'in izoamil alkol çözeltisi ile çalkalanır. Bakır-kuproin kompleksinin, izoamil alkol içerisindeki molar absorbtivite değeri, $\lambda_{\max}=546$ nm'de, $6,4 \times 10^3$ 'tür. Biyolojik materyallerde (45), deniz suyunda ve çevresel numunelerde bakır tayini, bu metotla yapılır.

Neokuproin, bakır ile pH 3–10 aralığında reaksiyona girer. Oluşan turuncu kompleksin, isoamil alkol içerisindeki molar absorbtivite değeri, $\lambda_{\max}=545$ nm'de, $7,9 \times 10^3$ 'tür. Bakırın, biyolojik numunelerde (33), yiyeceklerde (46) ve deniz suyunda analizine olanak verir.

Batokuproin metodu ile bakır tayini, diğer iki kuproin metoduyla karşılaştırıldığında, iki kat daha duyarlıdır (47). İzoamil alkol içerisinde, bakır-batokuproin kompleksinin molar absorbtivite değeri, $\lambda_{\max}=479$ nm'de, $1,42 \times 10^4$ 'tür. Bu kompleks, pH 4-8 arasında meydana gelir. Serumda bakır miktar tayini yapmak için bu yöntem kullanılabilir (48).

Kuprizon (Cuprizon) Metodu: Renksiz olan kuprizon, bakır(II) ile alkali ortamda (pH=8-9,5), mavi, suda çözünebilen bir kompleks oluşturur. Sulu fazda, bakır tayini için oldukça seçici bir metottur (49). Bu kompleks, pH 6,5 altında oluşmamakta, pH 12'nin üstünde de oluşan renk belirsiz olmaktadır. Kompleksin, 600 nm'de molar absorbtivite değeri, $1,6 \times 10^4$ 'tür.

Bakır, bu yöntemde, amonyum sitrat içerisinde tayin edilir; çünkü amonyum sitrat, birçok molekülü çözeltide tutar. Her ne kadar, ortamdaki sitrat, renk oluşumunu geciktirse de, bakır-kuprizon kompleksi oluşuktan sonra, renk bir daha kaybolmaz. Kuprizon, bakırın bitkisel (50) ve biyolojik (33) numunelerde miktar tayininde kullanılır.

Diğer Metotlar: Bu dört metot dışında başka metotlar da kullanılmıştır.

— Yapısında, ligand olarak sülfür bulunduran birçok organik molekül ile bakır tayini mümkündür (51).

—Porphyrinler ile bakırın çok duyarlı tayinleri geliştirilmiştir. Oluşan kompleksler, 400 nm civarında tayin edilir (52,53)

—Bakırın, EDTA ile oluşturduğu renkli kompleksler, bakır derişiminin yüksek olduğu durumlarda oluşur ancak bu yüksek derişimlerde bakır tayini mümkün olur. EDTA ve nitrilo triasetik asit, NTA, ile yapılan tayinlerde türev spektroskopisi kullanılır (54).

— Bakırın, hekzasiyano ferrat(III)-sitrik asit indikatör reaksiyonu ile, kinetik yöntemle, nanogram düzeyinde tayini yapılmıştır (55).

—Türev spektroskopisi ile bakır ve kobalt, PAN, 1-(2-Pyridylazo)-2-naftol ile Tween-80 çözeltisinde tayin edilmiştir (56).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Manyetik Karıştırıcı: Nüve MK 418

UV-Vis Spektrofotometre: Shimadzu UV-160A

pH Elektrot: Thermo Electron Corporation Orion 720A+

Analitik Terazî: Shimadzu AX 200

Tüp Karıştırıcı: Fırlabo

Mikropipet: Isolab

Naylon Filtre (0.45 µm): Alltech

Cam Piknometre

FT-IR Spektrofotometre: Bruker Vector 22 FT-IR

Kahve değirmeni

3.2. Kullanılan Kimyasallar

2-hidroksietil metakrilat (HEMA): Fluka

Akrilik asit (AA): Aldrich Chemical Co.

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA): Aldrich Chemical Co.

Redoks başlatıcı çifti ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$): Sigma/Fluka

Amonyak :Merck

Sodyum asetat: Merck

Bakır sülfat pentahidrat($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): Riedel-de Haën

Kalay klorür monohidrat ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): Horasan Kimya

Çinko klorür (ZnCl_2): Riedel-de Haën

Nikel nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Aldrich Chemical Co.

Dimetilgliksim: Merck

Etanol: Merck

Hidroklorik asit(%37): Merck

Heptan: Merck

Tri-Sodyum sitrat-2-hidrat: Riedel-de Haën

3.3. Akrilat-Bazlı pH-Duyarlı Polimerin Sentezi

pH-duyarlı akrilat-bazlı poli(HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) polimeri radikal kopolimerizasyon tekniği ile 2-hidroksietil metakrilat, HEMA, iyonlaşabilen bir monomer olan akrilik asit, AA, akrilik asit'in amonyum hidroksit ile nötürleştirilmesi ile elde edilen amonyum akrilat ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan etilen glikol dimetakrilat, EGDMA, varlığında, redoks başlatıcı çift olan Na₂S₂O₈/Na₂O₅S₂ kullanılarak sentezlenmiştir. Çapraz bağlı polimerik yapılar hazırlanırken, 1,250 ml HEMA, 0,375 ml AA ve 0,050 ml EGDMA bir deney tüpüne konulmuş ve tüp karıştırıcısında iyice karıştırılmıştır. 15 mg Na₂S₂O₈ ve 15 mg Na₂S₂O₅, 2,0 ml amonyum hidroksit içerisinde çözüldükten sonra monomer karışımına eklenmiştir. Elde edilen son karışım tüp karıştırıcısında iyice karıştırılmış ve oda sıcaklığında polimerleşmeye bırakılmıştır. Böylece, karışım içerisindeki AA %73 oranında nötürleştirilerek amonyum akrilata dönüştürülmüştür. Polimerizasyonun hızla gerçekleştiği ve 10 dakika içerisinde karışımın katılaştığı gözlenmiştir. Polimerizasyon işleminin tam olarak gerçekleşebilmesi için karışım ağız kapalı deney tüpünün içerisinde bir gün boyunca, oda sıcaklığında bekletilmiştir. Polimerizasyon sonrasında, elde edilen silindirik yapı distile suda yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işleminden sonra, silindirik yapı, kalınlıkları 1,6–3,0 mm olacak şekilde kesilmiş, elde edilen diskler dört parçaya bölünerek, etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi, 37°C'de yapılmıştır. Polimerler, kurutma işlemi tamamlandıktan sonra, kahve değirmeninde öğütülerek kullanıma hazır hale gelmiştir.

3.4. Akrilat-Bazlı pH-Duyarlı Polimerin Karakterizasyonu

3.4.1. FT-IR İncelemesi

Sentezlenen polimer, öğütüldükten sonra, KBr ile karıştırılarak, tablet halinde basılmış ve 4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹ aralığında FT-IR Spektrumu alınmıştır.

3.4.2. Şişme Davranışlarının İncelenmesi

Sabit tartıma getirilen polimerik disklerin sırasıyla pH 2,0, 3,0, 5,0, 7,0 ve 8,0'deki şişme çalışmaları 37°C'de termostatlı çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Şişme ortamlarının iyonik şiddeti 0,1 mol/L olacak şekilde NaCl kullanılarak ayarlanmıştır. Belli zaman aralıklarında, şişme ortamından alınan polimer diskler, kurulandıktan sonra tartılmış ve her bir örneğin % şişme değeri aşağıdaki Eşitlik 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Şişme} = \frac{\text{Yaş Ağırlık} - \text{Kuru Ağırlık}}{\text{Kuru Ağırlık}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.4.3. Sentezlenen Polimerin Yapısal Parametrelerinin (çapraz bağlar arası molekül ağırlığı, M_c ; çapraz bağ yoğunluğu, q ve elek boyutu, ξ) Belirlenmesi

Poli(HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) hidrojelinin denge şişme değerleri pH 2-8 aralığında, 37°C'de (I=0,1 mol/L) incelenmiştir. M_c , q ve ξ parametrelerinin tayin edilebilmesi amacıyla, sırasıyla Eşitlik 2.1, 2.3 ve 2.5 kullanılmıştır. Bu parametrelerin hesaplanmasında aşağıdaki değerler kullanılmıştır:

d_p : 1,30 g/ml (piknometrik yöntemle belirlenmiştir).

d_s : 1,0 g/ml (su)

V_s : 18,0 ml/mol (su)

χ : HEMA ve AA'e ait χ değerleri 0,8 ve 0,5 olarak alınmış ve ağırlıklı ortalamaları kullanılarak polimere ait χ değeri bulunmuştur.

ℓ : C-C bağ uzunluğu (1.54 Å)

C_n : HEMA ve AA'e ait C_n değerleri sırası ile 6,9 ve 6,7 olarak alınmış ve ağırlıklı ortalamaları hesaplanarak Eşitlik 2.5'de kullanılmıştır.

Sentezlenen Poli(HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) polimerine ait yapısal parametreler hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

3.5. Sulu Ortamdan Bakır(II)'nin Uzaklaştırılması

Sulu ortamdan Cu(II)'nin uzaklaştırılması çalışmaları oda sıcaklığında 50.0 ml'lik bir beher içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bütün çalışmalarda, beher içerisindeki Cu(II) çözeltisi manyetik karıştırıcıda 300 rpm hızda karıştırıldı. Çalışma ortamlarının pH değerleri sodyum asetat üzerine istenilen pH'a gelene kadar HCl ekleyerek ayarlanmıştır. Ortam pH'sının, tutturma süresinin, başlangıç Cu(II) derişiminin ve polimer miktarının sentezlenen polimerin Cu(II) tutma kapasitesine etkileri araştırılmıştır. Tutturma ortamının pH'sının tutma kapasitesine etkisini incelemek amacıyla pH'ı 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 5,5 ve 6,0 olacak şekilde 600 µg/mL'lik Cu(II) çözeltileri hazırlandı ve her bir ortama 100 mg polimer konarak manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Tutturma süresinin tutma kapasitesine etkisini incelemek amacıyla pH'ı 6,0'ya ayarlanan 600 µg/mL'lik Cu(II) çözeltisine 100 mg polimer eklenmiş ve sırasıyla 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika boyunca tutturma işlemi gerçekleştirilmiştir. Başlangıç Cu(II) derişiminin tutma kapasitesine etkisi ise sırasıyla 35, 75, 150, 300 ve 600 µg/mL'lik Cu(II) çözeltileri, pH 6,0'da, kullanılarak araştırılmıştır. Her bir çözelti ortamına 100 mg polimer eklenmiş ve tutturma süresi olarak 30 dakika kullanılmıştır. Son olarak, kullanılan polimer miktarının Cu(II)'nin uzaklaştırılmasına olan etkisi incelenmiş ve bu amaçla pH 6,0'da 600 µg/mL derişiminde beş tane Cu(II) çözeltisi hazırlanmış ve her birine sırasıyla 50, 100, 200, 300 ve 400 mg polimer eklenerek, ortamdan uzaklaştırılan Cu(II) yüzdeleri hesaplanmıştır. Tutturma işleminden önce ve sonra, reaksiyon ortamlarından belli miktarlarda çözeltiler alınarak UV-Vis spektrofotometresinde absorbans değerleri okunduktan sonra doğru denkleminde yerine konarak, Cu(II) derişimleri bulunmuştur. Tutturma ortamından miktar tayini amacıyla çözeltiler alınırken 0,45 µm gözenek boyutuna sahip naylon filtrelili şırınga kullanılmıştır. Böylece ölçüm çözeltisi polimerden temizlenmiş ve polimer partiküllerinden kaynaklanabilecek ölçüm hatalarının önüne geçilmiştir.

Polimerin tutma kapasitesi ve %tutma değerleri sırasıyla Eşitlik 3.2 ve 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Tutma kapasitesi(mg Cu(II)/g polimer)} = V (C_b - C_t) / W \quad (3.2)$$

V: çözeltili hacmi(ml)

C_b: başlangıçtaki Cu(II) derişimi (mg/ml)

C_t: tutturma sonrası Cu(II) derişimi(mg/ml)

W: polimerin ağırlığı (gr)

$$\% \text{ Cu(II) tutma} = \frac{W_b - W_t}{W_b} \times 100 \quad (3.3)$$

W_b: başlangıçta ortama konan Cu(II) miktarı

W_t: tutturma sonrası ortamda kalan Cu(II) miktarı

3.6. Cu(II)'nin Polimerden Uzaklaştırılma İşlemi

Öncelikle Cu(II) yüklenmiş polimerden Cu(II)'nin uzaklaştırılmasına pH'ın etkisi incelenmiş ve bu amaçla bıraktırma çalışmaları sırasıyla pH 1,0, 1,25, 1,75 ve 2,0'de yürütülmüştür. Ortam pH'ı gereken miktarda HCl ekleyerek ayarlanmıştır. Bıraktırma çalışmalarında derişimi 150 µg/ml olan Cu(II) çözeltileri ve 100 mg polimer kullanılmıştır. Bütün çalışmalarda karıştırma hızı 300 rpm'ye ayarlanmış ve çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Böylece polimerden Cu(II)'nin uzaklaştırılmasında en uygun pH değerinin bulunması hedeflenmiştir.

Bıraktırma işleminden önce, 100 mg polimer pH'ı 6,0'ya ayarlanmış 25 ml 150 µg/ml derişimindeki Cu(II) çözeltilisine konmuş ve 30 dakika boyunca yükleme işlemi sürdürülmüştür. Yükleme işleminin sonunda yükleme ortamı ile Cu(II) yüklenmiş polimer naylon filtreden süzülerek birbirinden ayrılmıştır. Daha sonra Cu(II) yüklü polimer 25,0 ml hacmindeki pH'ı sırasıyla 1,0, 1,25, 1,75 ve 2,0 olan HCl çözeltilerinin içerisine konmuştur. Manyetik karıştırıcıda 300 rpm karıştırma hızında 1 saat boyunca polimerik adsorbandan Cu(II) uzaklaştırma çalışması sürdürülmüştür. Bu sürenin sonunda, bıraktırma ortamından belli miktarda çözeltili

alınarak UV-Vis spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır. Bıraktırma yüzdesinin hesaplanmasında, önce polimere yüklenen Cu(II) miktarı belirlenmiştir. Daha sonra da, bırakılan miktar bulunarak buradan bıraktırma yüzdesi hesaplanmıştır.

3.7. Nikel (II) Varlığında Yarışmalı Koşullarda Bakır (II)'nin Uzaklaştırılması

Bu bölümde Ni(II) varlığının polimerin Cu(II) tutma kapasitesine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla pH 6,0'da Cu(II) derişimleri 150 µg/mL ve çözelti hacmi 25,0 ml olacak şekilde olan 4 farklı çözelti hazırlanmıştır. Bu Cu(II) çözeltilerinden birincisine hiç Ni(II) eklenmemiş fakat diğer üç çözeltiliye Ni(II) derişimleri sırasıyla 50, 150 ve 250 µg/mL olacak şekilde Ni(II) eklenmiştir. Çalışmaların hepsinde Cu(II)'nin uzaklaştırılması amacıyla 100 mg polimer kullanılmış ve karıştırma hızı 300 rpm'ye ayarlanmış, karıştırma süresi ise 30 dakika olarak alınmıştır. Ni(II) varlığında polimerin Cu(II) tutma kapasitesi Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

3.8. Tekrar Kullanılabilirlik

Bu çalışmada, tutturma-bıraktırma işlemleri arka arkaya dört kez tekrarlanarak, polimerin Cu(II) tutma kapasitesinin, bu dört işlem sonunda ne kadar değiştiği incelendi. Çalışma süresince polimer miktarı 100 mg, Cu(II) derişimi 150 µg/mL, tutturma ortamının ve bıraktırma ortamının pH'ları sırasıyla 6,0 ve 1,25 olarak ayarlandı. Tutturma ortamı olarak asetat tamponu kullanıldı. Bıraktırma ortamının pH'ı ise HCl ile 1,25'e ayarlandı. Ayrıca tutturma işlemi 30 bıraktırma işlemi ise 60 dakika boyunca ve 300 rpm karıştırma hızında yürütüldü.

3.9. Bakır(II)'nin Miktar Tayin Yöntemi

Çalışmanın bu aşamasında, tutturma ve bıraktırma ortamlarındaki Cu(II)'nin miktar tayinlerinin gerçekleştirilebilmesi için UV-Vis spektrofotometrik bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Dimetilglioksim'in, DMG, Cu(II) ile kompleks

oluşturma özelliğinden yararlanılarak UV bölgede bakır tayininin yapılabileceği tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntemle hem Cu(II) 'nin tek başına bulunduğu ortamda hem de Ni(II) ile birlikte bulunduğu ortamda bakır miktar tayini mümkün olmuştur.

Sadece Cu(II)'nin bulunduğu ortamda bakır tayin edilirken önce etanol içerisinde 0,2 mg/ml derişiminde DMG çözeltisi hazırlanmıştır. Kompleks oluşum reaksiyonu için en uygun pH'nın belirlenmesi amacıyla pH taraması yapılmıştır. Bu taramada 0,2 M CH₃COOH/CH₃COONa tamponu kullanılmıştır. Maksimum absorbansın gerçekleştiği pH değeri çalışma ortamının pH'sı olarak seçilmiştir.

Kalibrasyon çalışmalarında, 0,2 mg/ml derişimindeki Cu(II) çözeltisinden belirli miktarlarda alınmış ve 7.0 ml DMG çözeltisi eklenerek 10.0 ml'lik balonjoje içerisinde iyice karıştırılmıştır. Bu karışımın üzerine pH 4,5 asetat tamponu eklenerek hacim 10,0 ml'ye tamamlanmış ve 280 nm'de 0,25-4,0 µg/ml aralıdaki standart çözeltilerin absorbans değerleri okunarak doğru denklemi elde edilmiştir. Bu doğru denklemi kullanılarak, tutturma ve bıraktırma ortamlarında bakır miktar tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Ni(II) ve Cu(II)'nin birlikte buldukları ortamlarda bakır'ın tayini de incelenmiştir. Kompleks yapıcı ajan olarak kullanılan DMG hem bakır ile hem de nikel ile kompleks oluşturduğundan nikelin girişim yapıcı etkisinin ortadan kaldırılması gerekmektedir. Bu nedenle, ortamda bulunan nikelden kaynaklanan sinyali bastırmak amacıyla 0,26 M derişiminde sodyum sitrat kullanılmıştır. En uygun ortam pH'sının belirlenmesi amacıyla, pH 2,0-5,0 arasında tarama yapılmıştır. 0,2 mg/ml derişimindeki bakır stok çözeltisinden belirli miktarlarda alınmış ve bunun üzerine 120 µl sodyum sitrat çözeltisi eklenmiştir. Bu karışım üzerine 0,2 mg/ml derişimindeki DMG çözeltisinden 7,0 ml eklenmiş ve son olarak da pH 2,0-5,0 aralığında asetat tamponu ile hacim 10,0 ml'ye tamamlanmıştır. Kör çözeltisi hazırlanırken de 7,0 ml DMG ve 3,0 ml asetat tamponuna ilave olarak 120 µl sodyum sitrat eklenmiştir.

3.10. Geri Kazanım Çalışması

Nikel varlığında bakır tayini amacıyla geliştirilen UV-Vis spektrofotometrik yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla geri kazanım çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada 2,0 µg/ml derişimindeki Cu(II) çözeltilerine, 1,0, 2,0 ve 3,0 µg/ml derişime sahip olacak şekilde nikel çözeltileri eklenmiştir. Okunan absorbans değerleri doğru denkleminde yerine konarak bakır tayinleri gerçekleştirilmiş ve buradan da % geri kazanım ve % RSD değerleri hesaplanmıştır.

3.11. Sentetik Prinç Alaşımının Hazırlanması ve Bakır Miktar Tayini

Geliştirilen UV-Vis spektrofotometrik yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla sentetik bir Prinç alaşımı hazırlanmıştır. Prinç alaşımı %60 Cu(II), %39 Zn(II) ve %1 Sn(II) içerecek şekilde hazırlanmıştır. Bu çalışma ile sentetik karışım içerisindeki çinkonun ve kalayın bakır tayininde herhangi bir girişim yapıp yapmayacağı araştırılmıştır. Miktar tayinlerinden sonra %Cu(II) geri kazanımı ve %RSD hesaplanmıştır. Cu(II), Zn(II) ve Sn(II) çözeltileri sırası ile bakır sülfat pentahidrat(CuSO₄.5H₂O), çinko klorür (ZnCl₂) ve kalay klorür monohidrat (SnCl₂.H₂O) kullanılarak hazırlanmıştır. Ölçümler, pH 4,5 asetat tamponunun bulunduğu ortamda gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

Bu bölümde, Cu(II)'nin, polimerik sisteme tutturulması ve bırakılması, ayrıca Cu(II)'nin UV-Vis spektrofotometrik yöntemle tayini ile ilgili sonuçlar verilmiştir. Deneysel sonuçlar, ayrı ana başlıklar altında toplanmış olup, birinci bölümde, sentezlenen polimerin karakterizasyonu üzerinde durulmuştur. İkinci bölümde ise, bakır(II)'nin sulu ortamlardan uzaklaştırılması ile ilgili sonuçlar, üçüncü bölümde, polimerden bakır(II)'nin uzaklaştırılması ile ilgili sonuçlar verilmiştir. Diğer bölümlerde ise sırası ile, nikel(II) varlığında bakır (II)'nin uzaklaştırılması, polimerin tekrar kullanılabilirliği, bakır (II)'nin tayin yöntemi, nikel(II) varlığında bakır(II) tayini ve sentetik alaşımlardan bakır(II) tayini üzerinde durulmuştur.

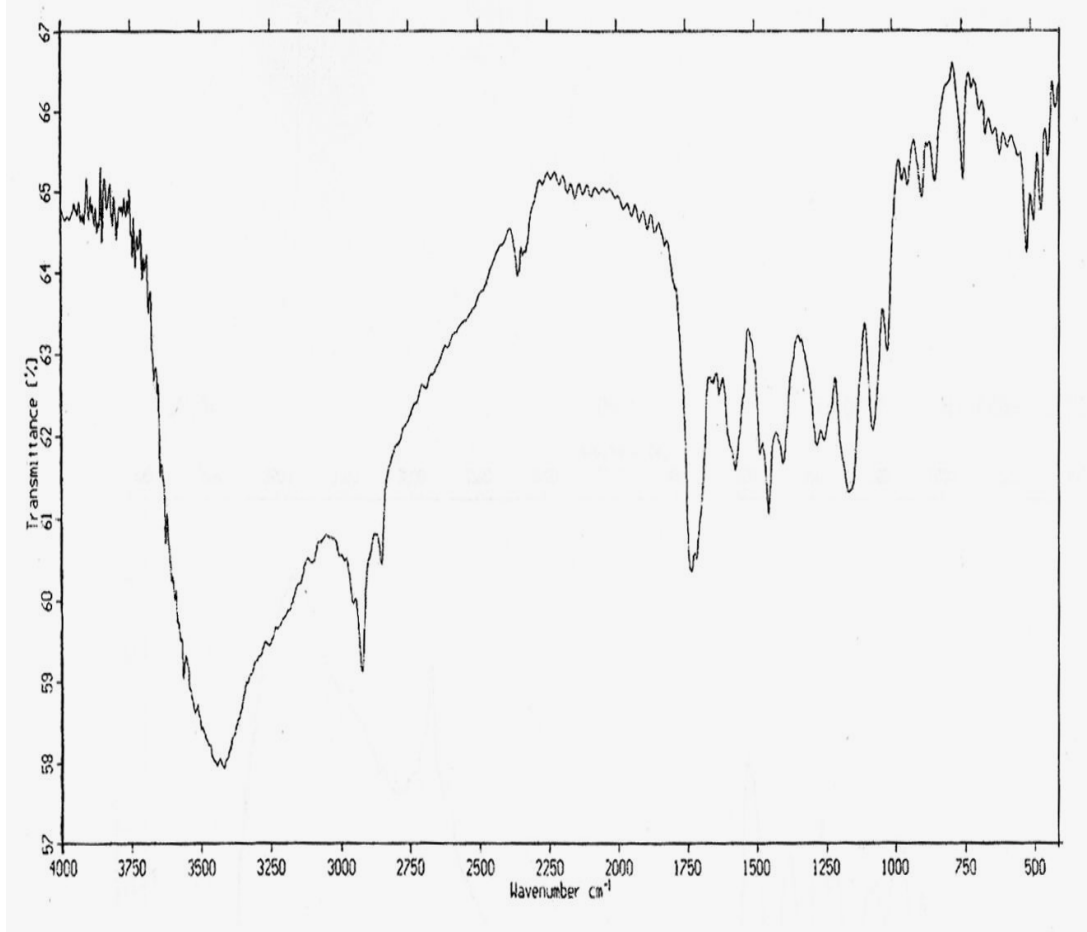
4.1. Sentezlenen Poli (HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) Polimerinin Karakterizasyonu

Bu bölümde, sentezlenen polimerin karakterizasyonu ile ilgili sonuçlara yer verilmiştir.

4.1.1. FT-IR Analizi

Çalışma kapsamında hazırlanan polimerik yapının FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 4.1'de Poli (HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) polimerinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrum polimer zincirine bağlı monomere ait fonksiyonel gruplara ait pikleri göstermektedir. 3600-3150 cm⁻¹'de görülen geniş band, akrilik asit'in amonyum tuzundan kaynaklanan N-H gerilimini ve HEMA monomerinden kaynaklanan O-H gerilimini ifade etmektedir. 2924 ve 2853 cm⁻¹'de gözlenen pikler sırası ile akrilik asit dimerinden kaynaklanan O-H gerilimini ve alifatik C-H gerilimini göstermektedir. 1733 cm⁻¹'de görülen pik ise, C=O gerilimi, ester bağının karbonil grubundan kaynaklanmaktadır. C=O geriliminden kaynaklanan 1633 cm⁻¹'de ortaya çıkan pik ise polimer ana zincirine bağlı olan akrilik ait'e aittir. Ayrıca, 1575 ve 1402 cm⁻¹'de ortaya çıkan pikler, asimetric ve simetric C-O titreşimleri, polimerik yapıdaki karboksilat anyonunun varlığını ıspatlamaktadır.

Hem EGDMA monomerinde hem de HEMA monomerinde ester bağları bulunduğundan 1164 cm^{-1} 'de, C-C(=O)-O asimetrik gerilim piki ortaya çıkmıştır.

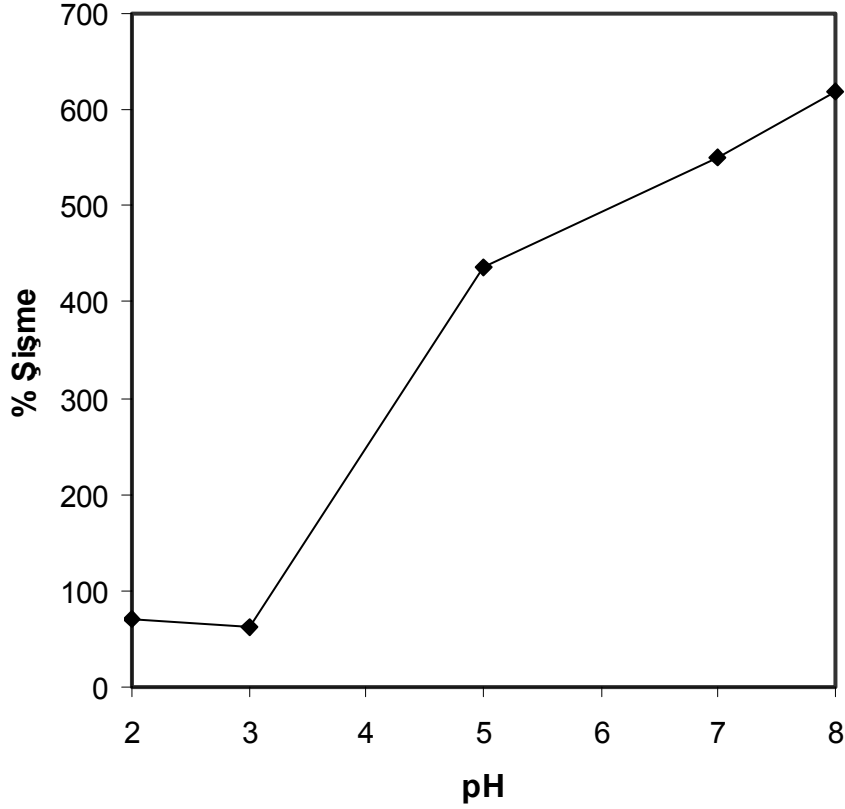


şekil 4.1. Polimerin FT-IR Spektrumu

4.1.2. Sentezlenen Polimerik Sistemin pH-Duyarlılığının Belirlenmesi

Bakır(II) tutturulması ve bıraktırılması amacıyla, HEMA, AA ve EGDMA monomerleriyle Bölüm 3.3'de açıklanan yöntemle göre sentezlenen polimerin pH-duyarlılığının belirlenmesi amacıyla, pH 2-8 aralığında hazırlanmış tampon çözeltilerdeki şişme davranışları incelenmiştir.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi polimerik yapı pH 2-3 aralığında oldukça düşük bir şişme davranışı göstermesine rağmen, pH 3,0’dan sonra hızla artarak, pH 7,0-8,0 aralığında en yüksek şişme değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.2. Polimerik Yapının Çeşitli pH’lardaki Şişme Kinetiği

4.1.3. Polimerin Yapısal Parametrelerinin Belirlenmesi ile İlgili Sonuçlar

Şişme davranışları incelenen polimerin, yapısını aydınlatmada kullanılan çapraz bağlar arası molekül ağırlığı, M_c , çapraz bağ yoğunluğu, q ve elek boyutu, ξ pH 2,0-8,0 aralığında incelenmiştir. Bu parametrelere ait deneysel sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Sentezlenen hidrojelin çeşitli pH ortamlarındaki yapısal parametreleri (37°C, I=0.1 M)

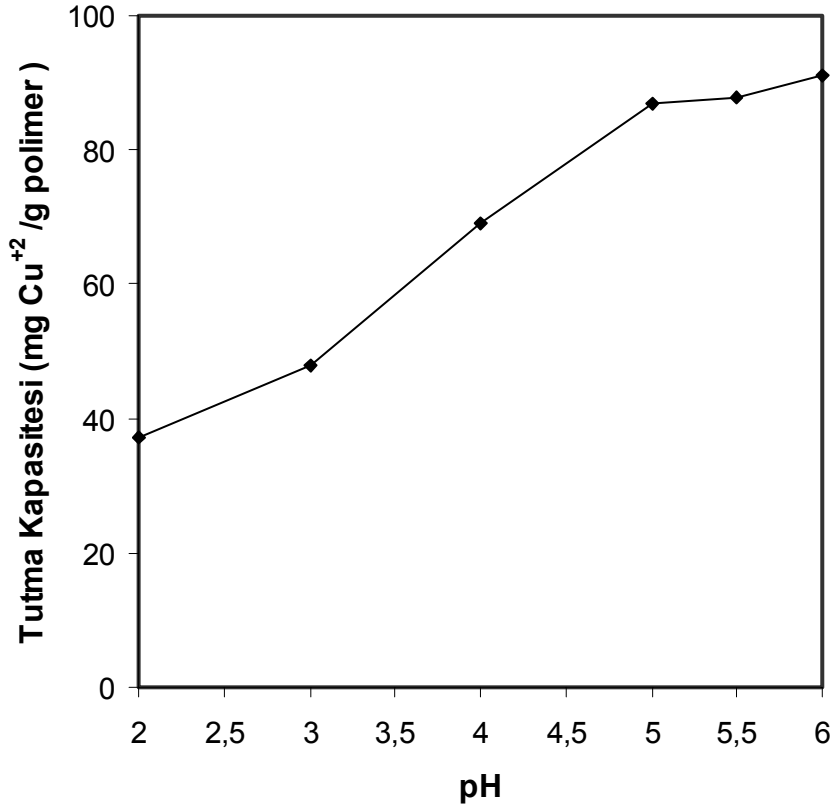
pH	Çapraz bağlar arası molekül ağırlığı, Mc (g/mol)	Çapraz bağ yoğunluğu, q	Elek boyutu, ξ (Å°)
2.0	499	0.238	14.50
3.0	324	0.366	11.40
5.0	3396	0.035	57.10
7.0	4571	0.026	71.20
8.0	5250	0.023	79.00

4.2. Bakır (II)'nin Sulu Ortamlardan Uzaklaştırılmasını Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi

Bu bölümde, polimer ile sulu ortamlardan bakır(II)'nin uzaklaştırılmasını etkileyen pH, tutturma süresi, polimer miktarı ve başlangıç bakır(II) derişimi gibi parametreler incelenmiştir.

4.2.1. Ortam pH'sının Etkisi

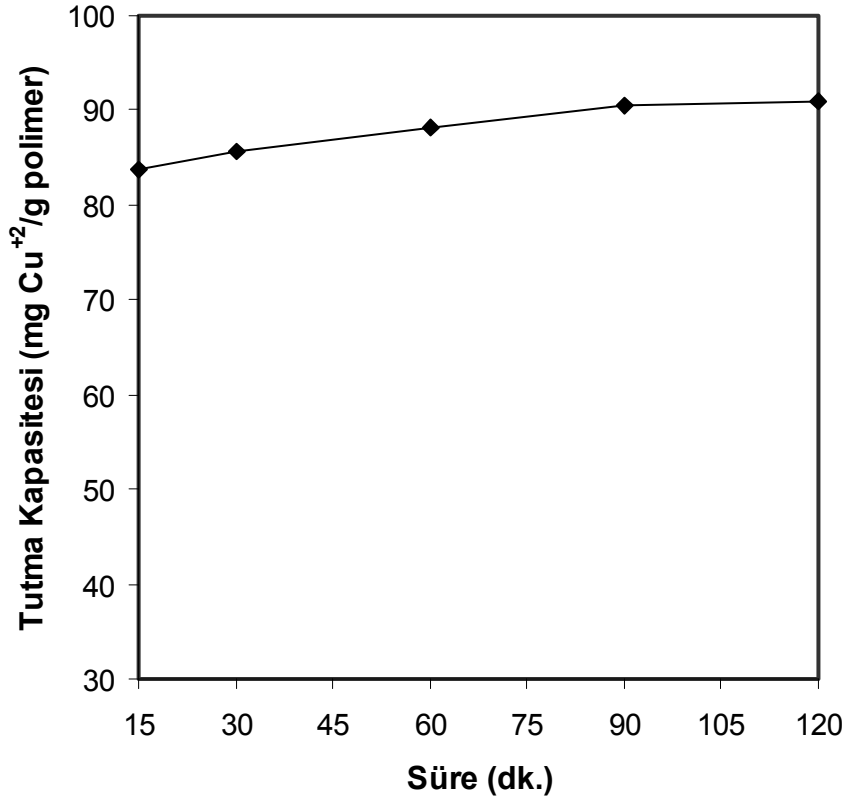
Ortam pH'sının polimerin tutma kapasitesine olan etkisi incelenmiş ve bu amaçla pH 2,0-6,0 aralığında polimerin bakır(II)'yi tutma kapasitesi incelenmiş ve bu çalışma ile ilgili sonuçlar Şekil 4.3'de sunulmuştur. Buna göre, polimer en yüksek tutma kapasitesine pH 6,0'da ulaşmıştır.



Şekil 4.3. Çeşitli pH değerlerine karşılık polimerin tutma kapasitesi (600 µg/mL Cu(II), polimer miktarı = 100 mg, karıştırma hızı=300 rpm).

4.2.2. Tutturma Süresinin Etkisi

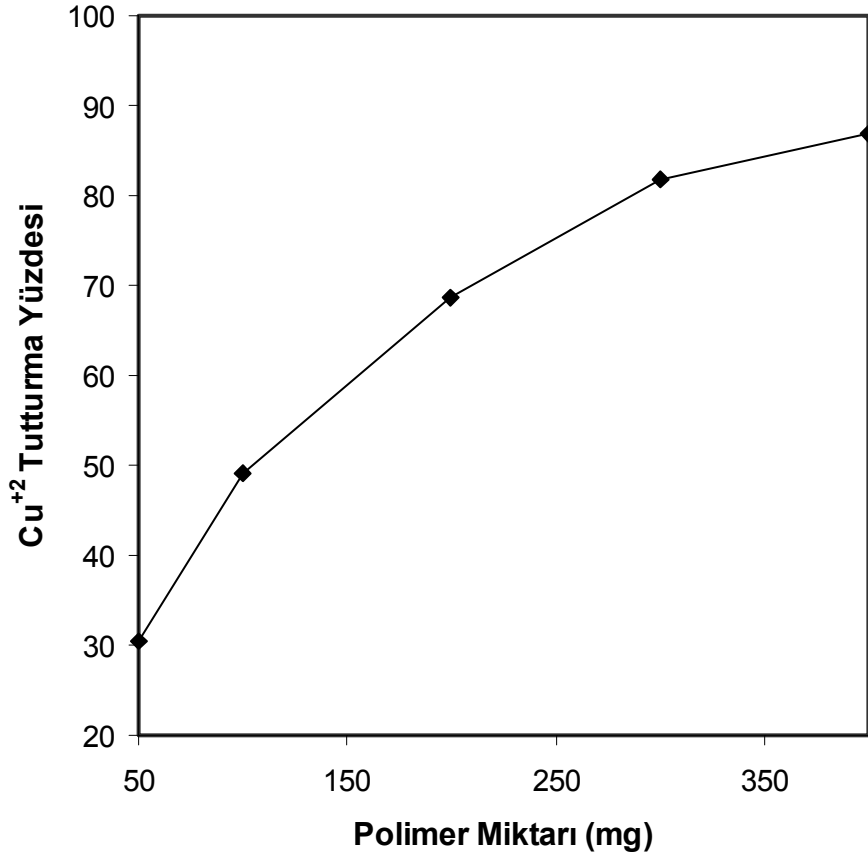
Tutturma süresinin polimerin tutma kapasitesine etkisini incelemek amacıyla tutturma çalışmaları sırası ile 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika boyunca yürütülmüştür. Şekil 4.4'de de görüldüğü tutturma süresi arttırıldıkça tutma kapasitesinde arttığı görülmektedir. Fakat, 30'uncu dakikadan sonra tutma kapasiteleri arasında anlamlı bir farkın olmadığı tespit edildiğinden bundan sonra yapılan çalışmalarda tutturma süresi olarak 30 dakika kullanılmıştır. Polimerin 30'uncu dakikadaki tutma kapasitesi, 85,63 mg Cu(II)/gr polimer olarak bulunmuştur.



Şekil 4.4. Tutturma süresinin polimerin tutma kapasitesine etkisi (600 µg/mL Cu(II), pH=6.0, polimer miktarı = 100 mg, karıştırma hızı= 300 rpm).

4.2.3. Polimer Miktarının Etkisi

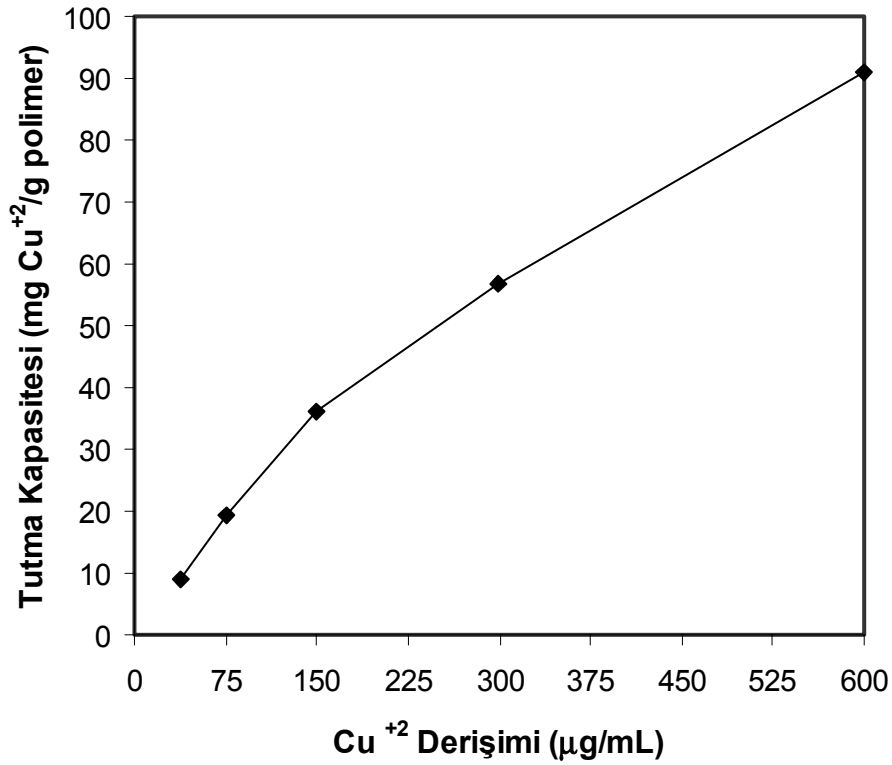
Beş paralel çalışmada sırası ile 50, 100, 200, 300 ve 400 mg polimer alınarak, Cu(II) çözeltilerine konmuştur. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi polimer miktarı arttıkça sulu ortamdan Cu(II)’nin uzaklaştırılma yüzdesinin de arttığı bulunmuştur. En yüksek tutturma yüzdesine, %86,94, 400 mg polimerin kullanıldığı çalışmada ulaşılmıştır.



Şekil 4.5. Polimer miktarının tutturma yüzdesine etkisi(600 µg/mL Cu (II) , pH=6.0, karıştırma hızı 300 rpm).

4.2.4. Başlangıç Bakır (II) Derişiminin Etkisi

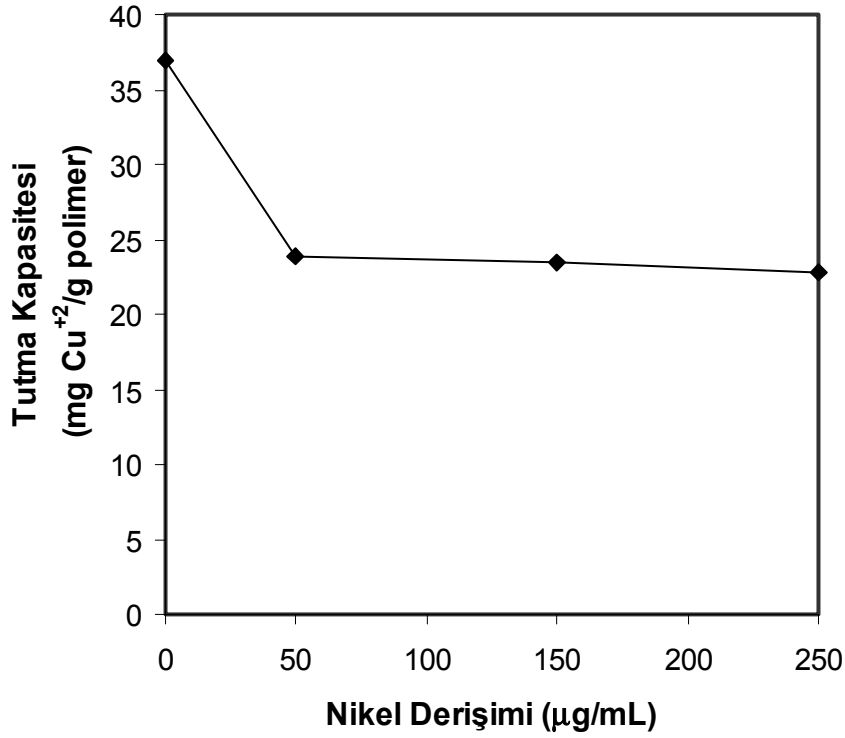
Çeşitli Cu(II) derişimlerinde hazırlanan çözeltilerde polimerin, tutma kapasiteleri incelenmiştir. Cu(II) derişimi arttıkça, tutma kapasitesinin de arttığı görülmüş, en yüksek tutma kapasitesine 600 µg/mL derişiminde Cu(II) içeren çözeltide ulaşılmıştır, 85,63 mg Cu(II) /g polimer, Şekil 4.6.



Şekil 4.6. Polimerin tutma kapasitesine Cu(II) derişiminin etkisi (Polimer miktarı=100 mg, pH=6.0, süre 30 dakika ve karıştırma hızı=300 rpm)

4.3. Nikel (II) Varlığında Bakır (II)'nin Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması

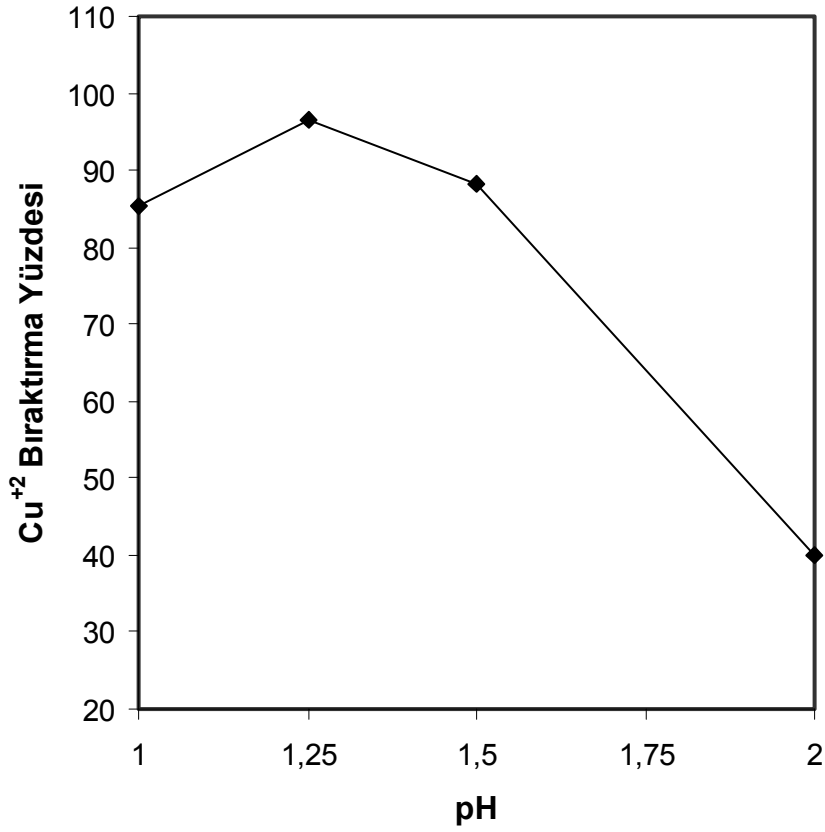
Sentezlenen polimerin Cu(II) tutma kapasitesine ortamda bulunan Ni(II) iyonlarının etkisi incelenmiş ve bu çalışma ile ilgili sonuçlar Şekil 4.7'de sunulmuştur. Ortamda 50 µg/ml derişiminde Ni(II) çözeltisi bulunduğunda polimerin tutma kapasitesinin 37 mg Cu(II)/g polimer'den 23,9 mg Cu(II)/g polimer'e düştüğü gözlenmiştir. Ni(II) derişiminin sırasıyla 150 ve 250 µg/ml olduğu ortamlarda da çalışmalar gerçekleştirilmiş. Fakat 50 µg/ml Ni(II) derişiminden sonra polimerin tutma kapasitesinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.7. Ortamda bulunan Ni(II)'nin derişiminin polimerin tutma kapasitesine etkisi (Polimer miktarı=100 mg, 150µg/mL Cu(II), pH=6.0, süre 30 dk, karıştırma hızı=300 rpm).

4.4. Polimerden Bakır (II)'nin Uzaklaştırılması

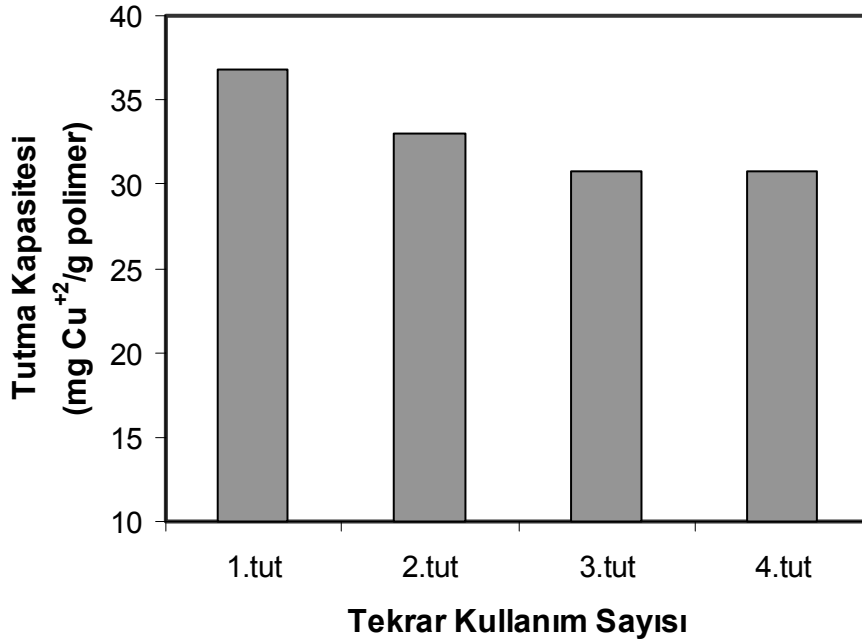
Polimer 150 µg/mL Cu(II) derişimine sahip çözeltiye konup, tutturma işlemi yapıldıktan sonra, polimerik sistemden Cu(II)'nin bıraktırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8'de de gösterildiği gibi en yüksek bıraktırma yüzdesine %96,55 ile pH 1,25'de ulaşılmıştır.



Şekil 4.8. pH'nın polimerik yapıdan Cu(II)'nin uzaklaştırılmasına etkisi (Polimer miktarı=100 mg, süre 60 dakika, karıştırma hızı 300 rpm)

4.5. Hazırlanan Polimerik Hidrojelin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Sentezlenen polimerin birden fazla kullanılmasının tutma kapasitesi üzerine etkisi birbirini izleyen 4 farklı tutturma-bıraktırma işleminden sonra belirlenmiştir, Şekil 4.9. Üçüncü ve dördüncü tutma çalışmasında polimerin tutma kapasitesindeki azalma durarak sabit hale gelmiştir. Dördüncü kullanım sonunda polimerin Cu(II) tutma kapasitesinde önemli bir kaybın olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.9. Polimerin tekrarlı kullanımlarının tutma kapasitesine etkisi (Polimer miktarı=100 mg, 150 µg/mL Cu(II), karıştırma hızı=300 rpm, tutturma ortamı pH=6.0, süre 30 dk, bıraktırma ortamı pH=1.25, süre 60 dk.).

4.6. UV-Vis Spektrofotometrik Yöntemle Bakır (II)'nin Miktar Tayini

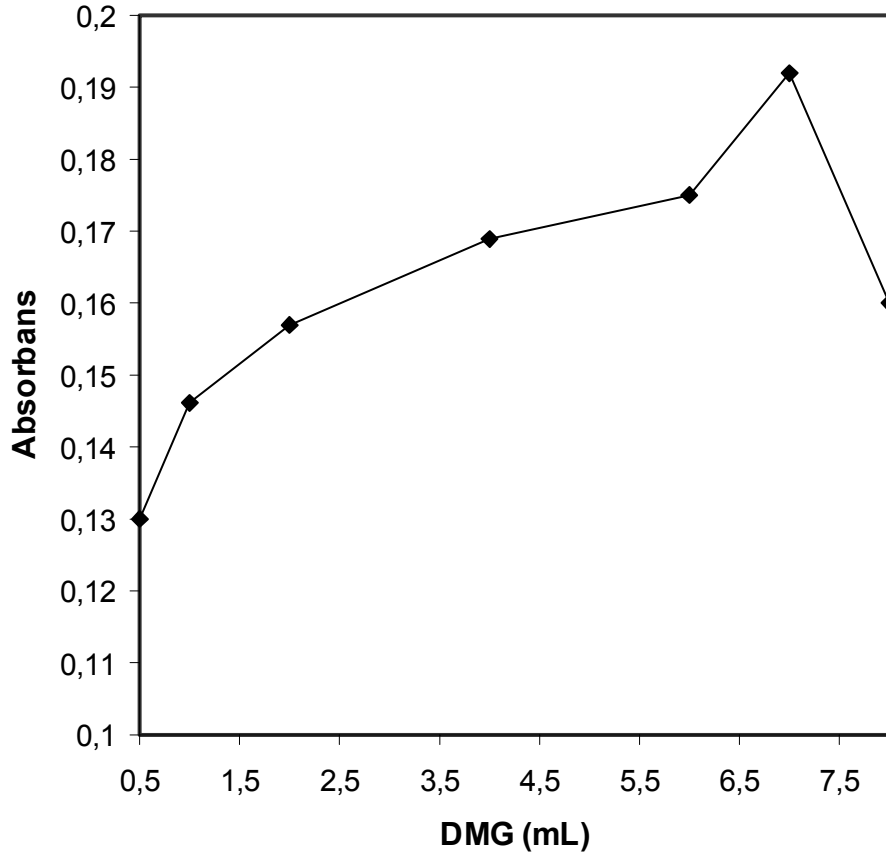
Bu bölümde, Cu(II) miktar tayini yönteminde kullanılması gereken dimetilglioksim miktarının ve ölçüm ortamının pH'sının optimizasyonu amacıyla gerçekleştirilen çalışmaların ve yöntemle ilgili analitik parametrelerin sonuçları sunulmuştur.

Kullanılacak DMG miktarının optimizasyonunda, 3-7 ml arasında DMG miktarları denenmiş ve Şekil 4.10'da da gösterildiği gibi en yüksek sinyal değerine 7,0 ml DMG kullanıldığında ulaşıldığından bütün miktar tayini çalışmalarında bu değer kullanılmıştır.

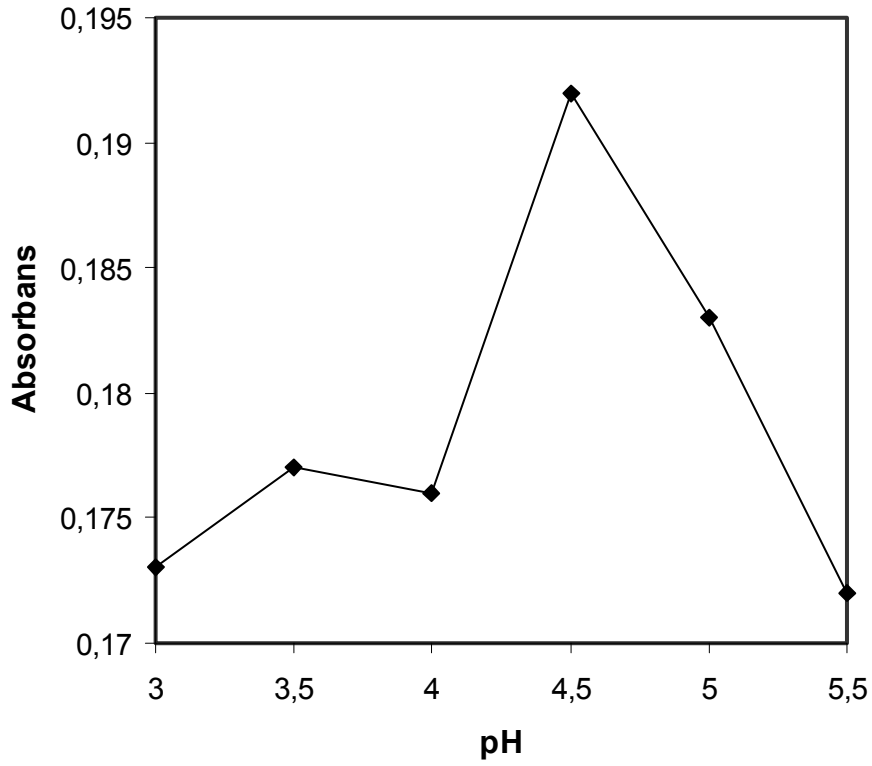
Ortam pH'sının optimizasyonu çalışmasında sırası ile pH 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0 ve 5,5 ortamlarında ölçümler yapılmış ve bulunan sonuçlar Şekil 4.11'de

sunulmuştur. En yüksek absorbands değerine pH 4,5'da ulaşılmış ve miktar tayinlerinde bu pH değeri kullanılmıştır.

UV-Vis spektrofotometrik yöntemin analitik parametreleri hesaplanmış ve Tablo 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.10. Cu(II) Miktar Tayininde Kullanılan DMG Miktar Optimizasyonu
(Cu(II) çözeltisi derişimi 1µg/mL).



Şekil 4.11. Cu(II) tayininde uygun ortam pH'sının belirlenmesi(Cu(II) derişimi, 1µg/mL)

Tablo 4.2. UV-Vis spektrofotometrik yöntemin analitik parametreleri.

Doğrusal aralık(µg/mL)	Doğru denklemi	Regresyon katsayısı, r	LOD* (µg/mL)	LOQ** (µg/mL)
0,25-4,0	$Y=0,167C+3,36 \times 10^{-3}$	0,9999	0,069	0,211

Y: Absorbans

C: Cu(II) çözeltisinin derişimi, µg/mL

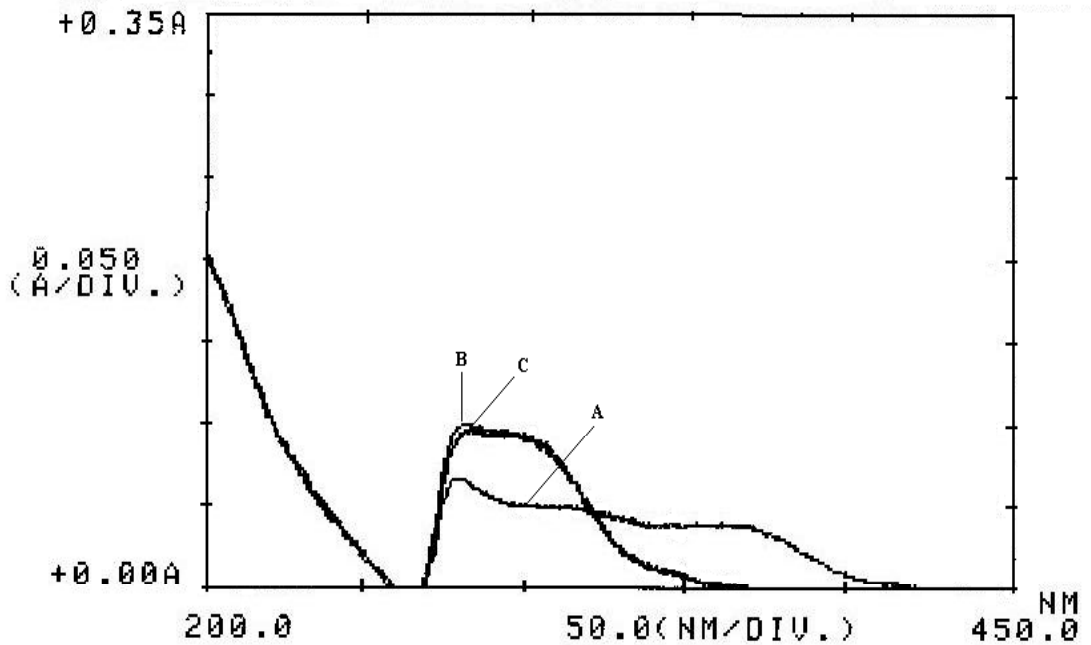
* En küçük derişime sahip standart çözelti kör çözeltiye karşı okunarak, 3SD/eğim formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

** 10 SD/eğim formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

4.7. Nikel (II) Varlığında Bakır (II)'nin UV-Vis Spektrofotometrik Yöntemle Tayini

Nikel(II) varlığında, bakır(II) tayininde herhangi bir şekilde girişim olmaması için maskeleyici ajan olarak sodyum sitrat kullanılmıştır. Sodyum sitrat kullanımı sonucunda, spektrum alınarak girişimin engellendiği görülmüştür, Şekil 4.12. Ortam pH'sının optimize edilmesi amacıyla, pH 2,0-5,0 aralığında, en yüksek Cu(II) sinyalinin elde edildiği pH araştırıldı ve bu değer pH 3,0 olduğu tespit edildi. Kalibrasyon çalışması yapılarak, 0,5-4,0 µg/mL aralığında standart çözeltiler hazırlanarak, doğru denklemi elde edildi. Kalibrasyon çalışmalarında, standart çözeltilere 120 µL sodyum sitrat eklenmiştir. Elde edilen doğru denklemi ve regresyon katsayısı sırasıyla, $y=0,051x+7,23 \times 10^{-4}$ ve $r = 0,9989$ olmuştur.

Ni(II) derişiminin Cu(II) tayininde girişim etkisinin incelenmesinde bakır derişimi sabit tutularak 3 farklı Ni(II) derişimi test edilmiştir. Her bir çalışmadaki % geri kazanım ve %RSD değerleri hesaplanarak Tablo 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Cu(II), Ni(II) ve karışımın spektrumu (A: Ni(II) , B: Karışım , C: Cu(II), pH 3,0)

Tablo 4.3. Ni(II) varlığında Cu(II) geri kazanım çalışması (pH 3,0)

Ni(II) ($\mu\text{g/mL}$)	Cu(II) ($\mu\text{g/mL}$)	%Geri Kazanım *	%RSD
1.0	2.0	98.7	1.76
2.0	2.0	104.5	3.09
3.0	2.0	99.7	3.32

* 5 farklı çalışmanın ortalaması

4.8. Sentetik Pirinç Alaşımından Bakır (II)'nin UV-VIS Spektrofotometrik Yöntemle Tayini

Sentetik pirinç alaşımından Cu(II) tayini yapılarak, Zn(II) ve Sn(II)'nin herhangi bir şekilde girişim etkisi olup olmadığına araştırılmıştır. Geri kazanım çalışması ile ilgili sonuçlar Tablo 4.4'de sunulmuştur.

Tablo 4.4. Sentetik pirinç alaşımından, Cu(II)'nin tayini (pH 4,5)

Sentetik Alaşım	Sentetik alaşımın bileşimi(%)	%Cu(II) geri kazanımı *	%RSD
SM	Cu(60), Zn(39), Sn(1)	103,4	0,59

* 5 farklı çalışmanın ortalaması

5. TARTIŞMA

5.1. Poli (HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Sulu ortamlardan Cu(II)'nin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan polimerik yapı radikal çapraz-bağlanma kopolimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Polimerik yapının Cu(II)'nin uzaklaştırılması sırasında sulu ortamda çözünmemesi için çapraz bağlayıcı bir monomer olan EGDMA kullanılmıştır. Polimerik yapının aynı zamanda Cu(II) iyonları ile kompleks oluşturabilmesi için iyonlaşabilen gruplar içermesi amaçlanmış ve bu nedenle de karboksil grubu içeren AA monomerinin kullanılması uygun bulunmuştur. AA monomerinin varlığından dolayı da yapıya aynı zamanda pH-duyarlılığı kazandırılmıştır. Sulu ortamda bulunan Cu(II) iyonları polimere iyon-değişimi mekanizması ile bağlandığından AA monomerinin yapısında bulunan karboksil grubunun iyonlaşması gerekmektedir. Fakat AA zayıf asidik bir özelliğe sahip olduğundan iyonlaşma yüzdesi düşüktür. Bu nedenle AA monomerinin %73'ü NH₄OH ile nötürleştirilerek kuvvetli bir elektrolit olan NH₄akrilat'a dönüştürülmüştür. Böylece iyon değişim hızının artırılması hedeflenmiştir.

Cu(II)'nin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan akrilat-bazlı polimere ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Polimerik yapıdaki fonksiyonel grupların varlığının tespit edilmesi yönünden elde edilen spekturum önemlidir. Örneğin, 3600-3150 cm⁻¹'de görülen geniş band (N-H gerilimi) akrilik asit'in amonyum tuzuna aittir. 1633 cm⁻¹'de elde edilen pik ise AA'den kaynaklanmaktadır (C=O gerilimi). Ayrıca, 1575 ve 1402 cm⁻¹'de görülen iki pik sulu ortamdaki Cu(II) ile kompleks oluşturan karboksilat anyonuna aittir (asimetrik ve simetrik C-O gerilimi). Sonuç olarak, elde edilen FT-IR spektrumunun incelenmesinden sonra hedeflenen polimerik sistemin, HEMA, AA, EGDMA ve NH₄Ac içeren, başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

Sentezlenen poli (HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) polimerinin karakterizasyonu amacıyla pH 2,0-8,0 aralığında şişme davranışları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar

Şekil 4.2’de sunulmuştur. pH 2,0-3,0 aralığında polimerin oldukça düşük bir şişme değerine sahip olduğu gözlenmesine rağmen pH 3,0’den sonra % Şişme değeri hızla artmaya başlamış ve pH 7,0’de %550’ye ulaşmıştır. pH 3,0’de %62 olan şişme değerinin pH 7,0’de %550’ye ulaşması sentezlenen polimere pH-duyarlılığı kazandırıldığını göstermiştir.

Sentezlenen çapraz-bağlı polimerik yapının yapısal parametrelerinin belirlenmesi amacıyla pH 2,0-8,0 aralığında elde edilen şişme verilerini kullanarak çapraz-bağlar arası molekül ağırlığı, M_c , çapraz bağ yoğunluğu, q , ve elek boyutu, ξ parametreleri bulunmuş ve sonuçlar Tablo 4.1’de sunulmuştur. Örneğin, polimerik sistemin M_c değeri pH 2,0’de 499 g/mol iken pH 8,0’de 5250 g/mol’e ulaştığı tespit edilmiştir. M_c değerindeki bu hızlı artışın nedeni pH 8,0’de hızla şişen polimerik yapının çapraz-bağları arasındaki zincirin boyunun şişmenin etkisiyle uzamasıdır. pH’nın bu etkisi çapraz-bağ yoğunluğu ve elek boyutundaki değişimlerde de kendini göstermiş ve pH artışına paralel olarak çapraz-bağ yoğunluğu pH 2,0’de 0,238 iken pH 8,0’de 0,023’e düşmüştür. Bunun tam aksine, pH artışına paralel olarak ξ 14,50Å’dan 79,0 Å’a çıkmıştır. ξ polimere ve polimerden dışarıya madde transferi amacıyla polimer ağı içerisindeki mevcut olan boşluğu tarif etmesinden dolayı önemli bir parametredir. Polimerik yapının ξ değerinden daha büyük boyuta sahip olan iyonlar veya moleküller polimerin içerisine giremezler veya polimerden dışarıya çıkamazlar.

5.2.Cu(II)’nin Sulu Ortamlardan Uzaklaştırılması ve Uzaklaştırılmayı Etkileyen Parametreler

Polimerlerin metal tutma kapasiteleri pH, polimerin partikül büyüklüğü, tutturma süresi, metalin başlangıç derişimi gibi değişkenlere bağlı olarak büyük oranda değişmektedir. Bu nedenle, bu değişkenlerin tutma kapasitesine olan etkileri incelenmelidir.

5.2.1. pH'nın Etkisi

Bu çalışmada ilk olarak pH'nın Cu(II)'nin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasına olan etkisi incelenmiştir. pH sadece sentezlenen iyon-değiştirici pH-duyarlı polimere bağlı olan karboksil gruplarının Cu(II) ile etkileşimini belirlemekle kalmaz, aynı zamanda uzaklaştırılmaya çalışılan ağır metallerin çökelek oluşturmasını da belirleyen bir parametredir. Bu nedenle, Cu(II) metalinin bulunduğu ortamın pH'sının polimerin tutma kapasitesine etkisi incelenmiş ve bu çalışma ile ilgili sonuçlar Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, sentezlenen iyon-değiştirici polimerin Cu(II) tutma kapasitesi pH 2,0-6,0 aralığında incelenmiş ve en yüksek tutma kapasitesine pH 6,0'da ulaşılmıştır. Örneğin, pH 2,0'deki tutma kapasitesi 37,10 mgCu(II)/g polimer iken bu değer pH 6,0'da 90,97'ye ulaştığı tespit edilmiştir. pH 2,0'deki düşük tutma kapasitesinin nedeni Cu(II) ile iyon değişimini gerçekleştiren karboksilat, $-\text{COO}^-$ gruplarının bu pH değerinde protonlanmasıdır. Bundan dolayı da, Cu(II) iyonları ile aralarında elektrostatik bir çekme etkileşiminin gerçekleşmemesidir. pH değerindeki artışa paralel olarak protonlanan karboksilat gruplarının sayısı azalmış ve bunun sonucu olarakta pH'daki artışa paralel olarak $-\text{COO}^-$ ile Cu(II) arasındaki çekim kuvvetinin etkisiyle polimerin tutma kapasitesi artmıştır. Ortam pH'sının etkisi incelenirken, en yüksek pH değeri olarak 6,0 kullanılmıştır; çünkü bu değer üzerindeki pH'larda Cu(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ şeklinde çökmektedir (57). Bundan sonraki Cu(II) tuturma çalışmalarında ortam pH'sı olarak 6,0 değeri kullanılmıştır.

5.2.2. Tuturma Süresinin Etkisi

Sentezlenen polimerik sistemin tutma kapasitesindeki değişim zamanın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Polimerin 15, 30, 60, 90 ve 120'inci dakikalardaki tutma kapasitesi sırasıyla 83,66, 85,63, 88,23, 90,56 ve 90,89 mg Cu(II)/g polimer olarak bulunmuştur. Bu tutma kapasiteleri göz önüne alındığında polimerin sulu ortamdan Cu(II)'yi uzaklaştırma hızının oldukça yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Aralarında önemli bir farkın olmamasından dolayı ve sistemin

ekonomik olarak çalışması için tutturma süresinin olabildiğince kısa olmasının öneminden dolayı, tutturma süresi olarak bundan sonraki çalışmalarda 30 dakika kullanılmıştır. Analizlerin hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesi açısından 30 dakika oldukça iyi bir süredir.

5.2.3. Polimer Miktarının Etkisi

Metallerin uzaklaştırılma oranını belirleyen diğer bir parametre de kullanılan polimerin miktarıdır. Eğer gereğinden az polimer kullanılırsa yeterli uzaklaştırma sağlanamamakta gereğinden fazla kullanılırsa da maliyet artmaktadır. Bu amaçla, 50-400 mg polimer kullanılarak 25 ml 600 µg/ml derişimindeki Cu(II) çözeltisinden Cu(II)'nin uzaklaştırılma yüzdesi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Şekil 4.5'den de anlaşılacağı gibi polimer miktarındaki artışla doğru orantılı olarak Cu(II) tutturma yüzdesi de artmaktadır. Bu artışın nedeni, polimer miktarına paralel olarak Cu(II) iyonlarının iyon-değişim mekanizmasına göre etkileşip tuttukları karboksilat gruplarının sayısındaki artıştır. Sonuç olarak, Cu(II) iyonlarının %86,94'ü ortamdan uzaklaştırılmıştır.

5.2.4. Cu(II)'nin Başlangıç Derişiminin Etkisi

Sentezlenen polimerik sistemin tutma kapasitesi başlangıç Cu(II) derişiminin bir fonksiyonu olarak Şekil 4.6'da verilmiştir. 100 mg öğütölmüş polimer kullanılarak sırasıyla 35, 75, 150, 300 ve 600 µg/ml derişiminde Cu(II) içeren ortamlardaki tutma kapasitesi incelenmiştir. Cu(II) derişimindeki artışa paralel olarak polimerin tutma kapasitesinin de arttığı tespit edilmiştir. Cu(II) derişiminin 35 µg/ml olduğu ortamdaki tutma kapasitesi 8,97 mg Cu(II)/g polimer iken, Cu(II) derişiminin 600 µg/ml olduğu ortamdaki tutma kapasitesinin 85,63 mgCu(II)/g polimer olduğu bulunmuştur.

5.3. Ni(II) Varlığında Cu(II)'nin Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması

Polimerik sistemin Cu(II) tutma kapasitesine ortamda bulunan Ni(II) iyonlarının etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Ortamdaki Ni(II) derişimi 50 µg/ml olduğunda polimerin Cu(II) tutma kapasitesi ani bir düşüşle 37 mg Cu(II)/g polimer'den 23,9 mg Cu(II)/g polimer'e ulaşmaktadır. Polimerin tutma kapasitesindeki bu düşüşün nedeni, ortamdaki Cu(II) iyonlarının polimere iyon-değişim mekanizması ile tutunabilmek için artık Ni(II) iyonları ile yarışmak zorunda olmasıdır. Bu nedenle, ortamdaki Ni(II) iyonlarının derişimi arttıkça Cu(II) iyonları ile yarışacak Ni(II) iyonlarının sayısı artmakta ve bu da polimere daha az miktarda Cu(II)'nin tutunabilmesine neden olmaktadır. Şekilden de anlaşılacağı gibi ortamdaki Ni(II) derişiminin 50 µg/ml'nin üzerine çıkarılmasının polimerin Cu(II) tutma kapasitesinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı sonucuna varılmıştır.

5.4. Polimerden Cu(II)'nin Uzaklaştırılması ve Polimerin Tekrar Kullanılması

Aynı polimerin metal uzaklaştırmada bir defadan fazla kullanılması uzaklaştırma işleminin ekonomik olmasını sağlayan bir parametredir. Bu çalışmada da sentezlenen polimerin Cu(II) tutma kapasitesi fazla değişmeden kaç defa kullanılabilceği araştırılmıştır. Bu amaçla, Cu(II) yüklenmiş polimerden Cu(II)'nin uzaklaştırılması için en uygun ortam pH'ı araştırılmıştır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi en yüksek bıraktırma yüzdesine %96,55 ile pH 1,25 ortamında ulaşılmıştır. Bıraktırma ajanı olarak HCl çözeltisi kullanılmıştır. Yüksek derişimde kullanılan H⁺ iyonları polimere fonksiyonel gruplarından bağlanan Cu(II) iyonları ile iyon-değişimi mekanizmasına göre yer değiştirmiştir.

Polimerin tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla tutturma-bıraktırma işlemi 4 kez tekrarlanmış ve bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Birinci tutturmada 36,8 mg Cu(II)/g polimer olan tutturma kapasitesi dördüncü tutturmanın sonunda 30,8 mg Cu(II)/g polimer'e düşmüştür. Elde edilen bu

sonuçlardan da anlaşılabilceği gibi polimerin Cu(II) tutma kapasitesinde önemli bir düşme gerçekleşmemiştir.

5.5. Cu(II)'nin UV-Vis Spektrofotometrik Yöntemle Miktar Tayini

Bakır tayininde alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (26), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (27), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (29) ve sıyırma voltametri (32) gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat, bu yöntemleri uygulamak için hem iyi eğitilmiş kullanıcılar hem de pahalı cihazlar gerekmektedir. Bu çalışmada Cu(II) tayininin hem kullanımı basit hem de ucuz olan bir yöntem olan UV-Vis spektrofotometrik bir yöntemle gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Cu(II)'nin sulu ortamdan uzaklaştırılma çalışmalarında polimerik yapıya alınan ve yapıdan uzaklaştırılan Cu(II)'nin miktar tayinlerinin gerçekleştirilebilmesi amacıyla UV-Vis spektrofotometrik bir yöntem geliştirilmiştir. Cu(II) tayininde kompleks yapıcı ajan olarak hemen hemen bütün kimya laboratuvarlarında kolaylıkla bulunabilecek olan dimetilglioksim kullanılmıştır. Literatürde Cu(II)'nin Görünür Bölgede tayini amacıyla, ditizon (33), ditiyokarbomat (35), kuproin (44) ve kuprizon gibi kompleks yapıcı ajanlar kullanılmıştır. Fakat, bu kompleks yapıcı ajanlar hem dimetilglioksime göre oldukça pahalıdır, hemde oldukça uzun olan ekstraksiyon basamağına gerek duyulmaktadır.

Geliştirilen yöntemle ilgili olarak kullanılan dimetilglioksim miktarı ve ortam pH'nın optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek sırası ile Şekil 4.10 ve 4.11'de sunulmuştur. Ölçüm ortamının pH'ı 4,5 ve dimetilglioksim miktarı da 7,0 ml olarak çalışmalarda kullanılmıştır. Sunulan yöntemle ilgili kalibrasyon çalışmaları yapılmış ve en küçük Cu(II) derişimi olan 0,25 µg/ml derişime sahip standart çözelti kullanılarak LOD ve LOQ değerleri sırası ile 0,069 ve 0,211 µg/ml olarak bulunmuştur, Tablo 4.2. Elde edilen LOD değerinden de anlaşılacağı gibi, bu yöntem ile düşük derişimlerdeki Cu(II) kolaylıkla tayin edilebilir. Oldukça yüksek bir regresyon katsayısının elde edilmesi, $r=0,9999$, yöntemin kesinliğini göstermektedir.

Ni(II) varlığının sentezlenen polimerik sistemin Cu(II)'yi tutma kapasitesine etkisi incelenmiş ve bu çalışma ile ilgili miktar tayinleri de yine geliştirilen UV-Vis spektrofotometrik yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Cu(II) ile Ni(II)'nin bir arada buldukları bir ortamda, Cu(II) uzaklaştırma ve tayini çalışmalarının yapılmasının nedeni, değişik amaçlar doğrultusunda bu iki metalin alaşımlarının kullanılmasıdır. Bu uygulamalarda bakır üstün metalik özelliklerinin yanı sıra nikelin yüksek sıcaklıklara direnç gösterebilme özelliğinden yararlanılmaktadır. Nikel olmadan bakırın yüksek sıcaklıklarda kullanımlarında istenen sonuçlar alınamamaktadır. Örneğin, Constantan isimli termokapl yapımında bakırın yanı sıra %45 oranında da nikel kullanılmaktadır. Ayrıca, otomobillerin fren ve hidrolik sistemlerinde, yüzey koruması sağlama amacıyla bakır ve nikel 90/10 oranında kullanılmaktadır. Bakır ve nikelin birlikte kullanıldıkları diğer bir uygulama da metal para ve madalya imalatıdır. Bu imalatlar sırasında bakırın yanı sıra, %25 oranında nikel ve %0,05-0,4 oranında mangan kullanılmaktadır. Yine bir alaşım türü olan bronz imalatında da, nikel alüminyum alaşımı, %81 oranında bakır ve %5 oranında nikel bulunmaktadır. İfade edilen bu gerekçelerden dolayı, bakır ve nikelin birlikte bulunduğu ortamdan Cu(II)'nin uzaklaştırılması ve miktar tayini çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Miktar tayinleri sırasında yapılan çalışmalarda Ni(II)'nin varlığının Cu(II) tayininde girişime neden olduğu görülmüştür. Şekil 4.12'de bu girişim açık bir şekilde görülmektedir. Ni(II)'den kaynaklanan girişimin giderilmesi amacıyla sodyum sitrat'ın maskeleyici ajan olarak kullanıldığı rapor edilmektedir (58). Şekil 4.12'de de görüldüğü gibi, B spektrumu, sodyum sitrat maskeleyici ajanı kullanılarak Ni(II)'den kaynaklanan sinyal bastırılmış ve Ni(II) varlığında Cu(II) tayini mümkün hale gelmiştir. Bu çalışmada pH 3,0'ün en uygun ortam pH'sı olduğu tespit edilmiş ve Ni(II) varlığında yapılan tayin çalışmalarında bu değer kullanılmıştır. Farklı derişimlerde Ni(II)'nin bulunduğu ortamlarda Cu(II) geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir, Tablo 4.3. Oldukça yüksek oranlardaki geri kazanım sonuçları, %98,7-104,5, önerilen yöntemin doğruluğunu ve oldukça düşük düzeydeki %RSD değerleri de,1,76-3,32%, kesinliğini göstermektedir.

5.6. Sentetik Alaşımda Cu(II)'nin UV-Vis Spektrofotometrik Yöntemle Tayini

Yeni geliştirilen UV-Vis spektrofotometrik yöntemin doğruluğunun test edilmesi amacıyla sentetik bir prinç alaşımı hazırlanmış ve bu alaşım içerisindeki Zn(II), %39, ve Sn(II)'nin, %1, Cu(II), %60, tayininde girişim etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Bu amaçla, 5 paralel çalışma gerçekleştirilmiş ve bu çalışma ile ilgili sonuçlar ortalama değerler olarak Tablo 4.4'de verilmiştir. Yapılan miktar tayini çalışmalarının sonuçlarına göre, sentetik prinç alaşımından Cu(II), %103,4 oranında geri kazanılmıştır. Bu yüksek orandaki geri kazanım sonucu önerilen yöntem ile sentetik prinç alaşımından Cu(II)'nin herhangi bir girişim olmadan tayin edilebileceğini göstermiştir. Ayrıca, % RSD değerinin de düşük düzeyde, %0,59, kalması da yöntemin kesinliğinin oldukça yüksek düzeyde olduğunu göstermiştir.

6. SONUÇ

Akrilat-bazlı ve pH-duyarlı polimerler ile sulu ortamlardan bakır(II)'nin uzaklaştırılması ve spektrofotometrik yöntem ile tayini isimli çalışmada, sulu ortamlardan bakır(II)'nin uzaklaştırılmasını sağlayabilecek poli(HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) polimerinin sentezlenmesi amaçlanmış ve daha sonra da tutturma ve bıraktırma ortamlarından bakır(II)'nin tayini amacıyla kompleksleştirici ajan olarak dimetilglioksim kullanılarak UV-Vis spektrofotometrik bir yöntem geliştirilmiştir. Bulgular kısmında belirtilen ve tartışma kısmında da değerlendirilen sonuçlar göz önüne alındığında sentezlenen polimerin bakır(II)'yi tutma ve bırakma kapasitesinin oldukça yüksek düzeyde olduğu görülmüştür. Yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında tutturma ve bıraktırma işlemleri 4 defa tekrarlanmış ve bu süre sonucunda polimerin tutma kapasitesinde önemli bir düşme gözlenmemiştir. Bu sonuç maliyet açısından çok önemlidir. Yarışmalı koşullarda nikel(II) varlığında yapılan bakır(II) tutma çalışmalarında polimerin tutma kapasitesinde belirli bir düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş de oldukça normal karşılanmıştır. Çünkü bakır(II) ile Nikel(II) polimerin fonksiyonel gruplarına bağlanabilmek için birbiri ile yarış halinde olduklarından daha önce bakır(II)'nin bağlandığı yerlerin bir kısmına nikel(II) bağlanmıştır. Fakat nikel(II) derişimi 50 µg/ml'nin üzerine çıkarıldığında polimerin bakır(II) tutma kapasitesinde herhangi bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bu da polimerin daha çok bakır(II)'ye karşı seçici davrandığını göstermiştir.

Geliştirilen UV-Vis spektrofotometrik yöntem ile hem bakır(II)'nin yalnız başına bulunduğu ortamdan hem de nikel(II) ile birlikte buldukları ortamdan bakır(II) tayini mümkün olmuştur. Nikel(II)' den kaynaklanan sinyal sodyum sitrat kullanılarak bastırılmış ve bakır(II) tayini başarı ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğrusal aralığı, LOD ve LOQ değerleri göz önüne alındığında oldukça düşük derişimlerde bakır(II) bulunan ortamlardan bakır(II)'nin başarı ile tayininin mümkün olduğu sonucuna varılmıştır. Geliştirilen tayin yönteminin oldukça yüksek

kesinliğe, $r=0,9999$, ve elde edilen geri kazanım sonuçlarına göre de oldukça yüksek oranda doğruluğa sahip olduğu gözlenmiştir. Yöntemin doğruluğu ayrıca sentetik bir pirinç alaşımı hazırlarak da kontrol edilmiştir. Sn(II) ve Zn(II)'den kaynaklanan herhangi bir girişim etkisi ile karşılaşılmadan bakır(II) tayini gerçekleştirilebilmiştir.

Sonuç olarak, poli(HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) polimeri ile sulu ortamlardan bakır(II) başarı ile uzaklaştırılmış ve bakır(II) tayini amacıyla geliştirilen yöntem başarı ile uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemin hızlı, basit, maliyetinin düşük, kesinliğinin ve doğruluğunun yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

7. ÖZET

pH-duyarlı akrilat-bazlı poli(HEMA-ko-AA-ko-NH₄Ac) polimeri radikal kopolimerizasyon tekniği ile 2-hidroksietil metakrilat, HEMA, iyonlaşabilen bir monomer olan akrilik asit, AA, akrilik asit'in amonyum hidroksit ile nötürleştirilmesi ile elde edilen amonyum akrilat ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan etilen glikol dimetakrilat, EGDMA, varlığında, redoks başlatıcı çift olan Na₂S₂O₈/Na₂O₅S₂ kullanılarak sentezlenmiştir.

Cu(II)'nin sulu ortamdan uzaklaştırılma çalışmaları, 25 mL'lik Cu(II) çözeltilerine, öğütülmüş polimerin belli miktarlarda konulmasıyla yapılmıştır. Sentezlenen polimer en yüksek tutma kapasitesine pH 6,0'da ulaşmıştır, 90,97 mg Cu(II)/g polimer. Cu(II) tutturma süresi olarak 30 dakika seçilmiştir; çünkü, süreler arasında 30 dakikadan sonra tutma kapasitesi açısından fark olmadığı görülmüştür. Polimer miktarının etkisinin incelendiği çalışmalarda, polimer miktarı arttıkça, polimerin Cu(II)'yi tutma yüzdesinin arttığı; Cu(II) derişiminin etkisinin incelenmesinde ise, en yüksek tutma kapasitesine, en yüksek derişim olan 600 µg/mL'de ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

Öncelikle bırakırma için pH optimizasyonu yapılmış, en yüksek bırakma yüzdesine, %96,55, pH=1,25'de ulaşıldığı belirlenmiştir. Artan Ni(II) derişimlerinde, 50 µg/mL'lik Ni(II) derişiminden sonra, tutma kapasitesinin değişmediği görülmüştür. Polimerin tekrar kullanılabilirlik çalışmasında, ilk tutma ve uzaklaştırma işleminden sonra diğer kullanımlarda tutma kapasitesinde önemli bir farkın olmadığı gözlenmiştir.

Cu(II) miktar tayininde pH 4,5 asetat tamponu ve 7,0 ml dimetilglioksim kullanılmıştır. Yöntemin doğrusal aralığı, 0,25-4,0 µg/mL, teşhis sınırı 0.069 µg/mL ve tayin sınırı ise 0,211 µg/mL olarak bulunmuştur. Ni(II) varlığında, Cu(II) tayini maskeleyici bir ajan olan sodyum sitrat varlığında gerçekleştirilmiş ve Ni(II)'nin neden olduğu girişim ortadan kaldırılmıştır.

Son olarak sentetik prinç alaşımından Cu(II) tayini yapılmış ve oldukça yüksek oranda, %103,4, geri kazanım sağlanmıştır. Yüksek oranda geri kazanım ve düşük oranda %RSD, 0,59, elde edilmesi önerilen yöntemin hem doğruluğunu hem de yüksek oranda kesinliğe sahip olduğunu göstermiştir.

8. SUMMARY

The purpose of this study was to prepare a pH-sensitive hydrogel from 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), acrylic acid (AA), and ammonium acrylate, NH_4Ac , redox initiators, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, and crosslinker, ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA. The hydrogel exhibited the highest affinity for the removal of Cu(II) at pH=6.0. In all of the sorption studies, agitation was kept constant at 30 minutes. The maximum Cu(II) sorption capacity of the hydrogel was obtained at 600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ as 90,97 mg Cu(II)/g polymer.

The extent of desorption was found as 96.55% at pH=1.25. It was seen that increasing the concentration of Ni(II) ion in the sorption medium beyond 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ did not change sorption capacity of the polymer.

In reusability studies, sorption-desorption cycle was repeated four times and the results showed that the synthesized polymer can be used repeatedly without losing its sorption capacity too much.

Amount of complexing agent dimethylglyoxime, DMG, and medium pH were optimized as 7.0 ml and 4.5, respectively. The linear range, LOD and LOQ were determined as 0.25-4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.069 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 0.211 $\mu\text{g}/\text{mL}$, respectively.

In recovery studies, relatively high percent recovery values, 98.7-104.5%, and relatively low values of %RSD, 1.76-3.32%, proved the accuracy and precision of the proposed method.

The results showed that, the acrylate-based, pH-sensitive polymeric ion-exchange resin is very suitable for sorption and desorption of Cu(II) ions present in the aqueous media and the proposed method for the determination of Cu(II) in the presence and absence of Ni(II) ions is very simple, rapid, precise and accurate.

9. KAYNAKLAR

- 1) Georgopoulos, P.G., Roy, A., Yonone-Lioy, M.J., Opiekun, R.E., Lioy, P.J., Copper: Environmental dynamics and Human Exposure Issues, EOHSI and Robert Wood Johnson Medical School and Rutgers The State University of New Jersey, Prepared for International Copper Association, 2001.
- 2) Zeledón-Torino, Z., Lao-Luque, C., Sole-Sardans, M., Nickel and copper removal from solution by an immature coal(leonardite): effect of pH, contact time and water hardness. J. Chem. Technol. Biotechnol.80:649-656, 2005.
- 3) Su kirliliği kontrol yönetmeliği, Resmi gazete 25687, 31 Aralık Cuma, 2004.
- 4) Metallerin Çevresel Etkileri 1, Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- 5) Duffus, J.H., Worth, H.G.J., Fundamental toxicology for chemists Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry Information Services, 1996.
- 6) Fletcher, M.A., Selective Removal of Chromium, Copper, Nickel and Zinc from Waste Streams, B.S. California State Polytechnic University Pomona, 1991.
- 7) Kaya A., İkili ve Üçlü Ağır Metal İyon Karışımlarının R.Arrhizus'a Çok Bileşenli Biyosorbsiyonunun İncelemesi ve Yarışmalı Adsorbsiyon Modellerinin Uygulanması, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Ankara 1998.
- 8) Sriwongjanya, M., Pharmaceutical Applications of Ion Exchange Resins, B.SC., The University of Texas, Austin 1996.

- 9) Bajpai, S.K., Johnson, S., Removal of Ni⁺² ions from aqueous solution by sorption into poly(acrylamide-co-Sodium acrylate) hydrogels, *Journal of macromolecular science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2007, 44, 285-290.
- 10) Pekel, N., Güven, O., Investigation of complex formation between poly(N-vinyl imidazole) and various metal ions using the molar ratio method, *colloid Polym Sci.* 1999, 277, 570-573.
- 11) Nastasović, A., Jovanović, S., Dordević, D., Onjia, A., Jakovljević, D., Novaković, T., Metal sorbtion on macroporous poly(GMA-co-EGDMA) modified with ethylene diamine. *Reactive & Functional Polymers* 58: 139-147, 2004.
- 12) Basan, H., pH –duyarlı Monolitik Sistemlerden Diklofenak Sodyumun Konrollü Salımı, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı, Ankara 1998.
- 13) İmren, D., Biyobozunur ve/ve ya pH- Duyarlı Dekstran Hidrojellerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kolon-spesifik İlaç salımındaki Kullanımları, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara 2003.
- 14) Flory, P.J. and Rehner, R., Statistical Mechanics of Crosslinked Polymer Networks II Swelling , *J. Chem. Phys.*, 11, 521-526, 1943.
- 15) Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., Garg, V.K., Investigation of adsorption of lead, mercury and nickel from aqueous solutions onto carbon aerogel. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*80: 469-476, 2005.
- 16) Jouad, E.M., Jourjon, F., Guillanton, G.L., Elothman, D., Removal of metal ions in aqueous solutions by organic polymers: use of a polydiphenylamine resin. *Desalination* 180: 271-276, 2005.
- 17) Molinari, R., Argurio, P., Poerio, T., Comparison of polyethylenimine, polyacrylic acid and poly(dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylenediamine) in

Cu²⁺ removal from wastewaters by polymer-assisted ultrafiltration. *Desalination* 162: 217-228, 2004.

18) Zhao, L., Mitomo, H., Yoshii, F., Kume, T., Preparation of crosslinked carboxymethylated chitin derivatives by irradiation and their sorption behavior for copper(II) ions. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.91: 556-562, 2004.

19) Akgöl, S., Kuşvuran, E., Kara, A., Şenel, S., Denizli, A., Porous dye affinity beads for nickel adsorption solutions: a kinetic study. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.100: 5056-5065, 2006.

20) İnam, R., Gümüş, Y., Çaykara, T., Competitive removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ by poly(acrylamide-co-maleic acid) hydrogels/differential pulse polarographic determination. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.94, 2401-2406, 2004.

21) Sağ, Y., Kaya, A., Kutsal, T., Bioadsorption of lead(II), nickel(II) and copper(II) on *Rhizopus arrhizus* from binary and ternary metal mixtures. *Separation Science and Technology*, 35(16): 2601-2617, 2000.

22) Say, R., Birlik, E., Ersöz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T., Denizli, A., Preparation of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads. *Analytica Chimica Acta* 480: 251-258, 2003.

23) Birlik, E., Ersöz, A., Denizli, A., Say, R., Preconcentration of copper using double-imprinted polymer via solid phase extraction. *Analytica Chimica Acta* 565:145-151, 2006.

24) Chambers, C., Holliday, A.K., *Modern Inorganic Chemistry* First Publication, Butterworth and Co. (Publishers), 1975.

25) Caprai, S., Loudianos, G., Massei, F., Gori, L., Lovicu, M., Maggaiore, G., Direct diagnosis of Wilson's Disease by molecular genetics, *The Journal of Pediatrics*, 148(1):138-140, 2006.

- 26) Walas, S., Mrowiec, H., Sazda, M., Application of a LIX 022 liquid ion-exchanger of a hydroxyoxime type immobilized onto silica gel for flow injection preconcentration and FAAS determination of copper. *Chemia Analytyczna* 51 (5): 727-737, 2006.
- 27) Saber Tehrani, M., Rastegar, F., Parchehbaf, A., Khatamian, M., Determination of Pb(II) and Cu(II) by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration by a schiff base adsorbed on surfactant coated alumina. *Chinese Journal of Chemistry* 24(6): 765-769, 2006.
- 28) Duan, X.C., Determination of copper and chromium in the cartridges of permanent marker pen and ink by ICP-AES. *Spectroscopy and Spectral Analysis* 26(7): 1342-1344, 2006.
- 29) Minamisawa, H., Hitoh, T., Minamisawa, M., Ando, M., Saitoh, K. Shibukawa, M., Arai, N., Preconcentration of trace amounts of Cu(II) into the liquid – liquid interface with chitosan and its determination by graphite furnace atomic absorption. *Bunseki Kagaku* 55(8): 573-578, 2006.
- 30) Perring, L., Andrey, D., Basic-Dvorzak, M., Hammer, D., Rapid quantification of iron, copper and zinc in food premixes using energy dispersive X-ray fluorescence. *Journal of Food Composition and Analysis* 18(7): 655-663, 2005.
- 31) Panossian, Z., Ferrari, J.V., de Ahmedia, M., Determination of copper and zinc contents in brass plating solutions by titrimetric analysis: a review. *Plating and Surface Finishing* 91(12): 38-43, 2004.
- 32) dos Santos, A.C.V., Masini, J.C., Development of a sequential injection anodic stripping voltammetry (SI-ASV) method for determination of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) in wastewater samples from coatings industry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385(8): 1538-1544, 2006.

33) Butler, E. J. and Forbes, D. H. S., A comparison of three absorptiometric methods for the determination of copper in biological materials, *Analytica Chimica Acta*, 33: 59-65, 1965

34) Cervera, J., Cela, R., Pérez-Bustamante, J. A., Analytical solvent sublation of metallic dithizonates. Part I. Solvent sublation of copper, *Analyst*, 107(1281):1425-1430, 1982

35) San Andres, M. P., Marina, M. L. , Vera S., Spectrophotometric determination of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) as complexes with sodium diethyldithiocarbamate in cationic micellar medium of hexadecyltrimethylammonium salts , *Talanta*, 41(2): 179-185, 1994

36) Shah, S.M., Paul, J., Simultaneous determination of copper and manganese with sodium diethyl dithiocarbamate, *Microchemical Journal*, 17(1): 119-124, 1972

37) Blanco,T., Maniasso, N., Liquid-liquid extraction in flow injection analysis using an open-phase separator for the spectrophotometric determination of copper in plant digests, *Analyst*,123(2):191-193, 1998

38) Silva de, M. E. M. S., A method for the determination of copper in biological materials involving the use of sodium diethyldithiocarbamate, *Analyst*, 99 (1180):408-412,1974

39)Nabrzyski, M., Spectrophotometric method for copper and mercury determination in the same food sample using dithizone and lead diethyldithiocarbamate , *Analytical Chemistry*, 47(3): 552-553, 1975

- 40) Wilson, A. L., A solvent-extraction absorptiometric method for determining copper in boiler feed-water, *Analyst*, 87(1040):884-894, 1962
- 41) Li,S.H., Li S.Q., Chen, A.J., Spectrophotometric determination of trace copper with a Cu-diethyldithiocarbamate- β -cyclodextrin colour system, *Talanta*, 40(7):1085-1090,1993
- 42) San Andres, M. P., Marina, M. L., Vera, S., Spectrophotometric determination of copper(II), nickel(II), and cobalt(II) as complexes with sodium diethyldithiocarbamate in the anionic micellar media of dodecylsulfate salts, *Analyst*, 120(2):255-259, 1995
- 43) Wang, P., Shi, S. J., Zhou, D., Sequential Determination of Nickel and Copper in Waste Waters by Reversed Flow Injection Spectrophotometry, *Microchemical Journal*,52(2):146-154,1995
- 44) Hoste, J., Eeckhout J., Gillis J., Spectrophotometric determination of copper with cuproine , *Analytica Chimica Acta*, 9: 263-274,1953
- 45) Riley, J. P., Sinhaseni, P., The determination of copper in sea water, silicate rocks and biological materials, *Analyst*, 83(986) : 299-304, 1958
- 46) Jones, P. D., Newman, E. J., The determination of copper in some foodstuffs with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, *Analyst*,46 (1037):637-642, 1962
- 47) Moffett, J. W., Zika, R.G., Petasne, R.G., Evaluation of bathocuproine for the spectro-photometric determination of copper(I) in copper redox studies with applications in studies of natural waters , *Analytica Chimica Acta*, 175, 171-179,1985

- 48) Wróbel, K., Wróbel, K., Cruz-Jiménez, G., Angulo-Romero, F., Application of internal standard for micro extraction-spectrophotometric determination of copper in serum and in natural waters, *Analytica Chimica Acta*, 387(2):217-224, 1999
- 49) Jacobsen, E., Langmyhr F. J., Selmer-Olsen, A. R., On the use of bis-cyclohexanone-oxalyldihydrazone and bis-acetaldehyde-oxalyldihydrazone in the analysis of copper, *Analytica Chimica Acta*, 24:579-588, 1961
- 50) Middleton, K.R., Colorimetric determination of copper in plants, *Analyst*, 1965, 90(1069):234-240
- 51) Rodriguez, A.M.G., de Torres, A.G., Pavon, J.M., Ojeda, C.B., Simultaneous spectrophotometric determination of cadmium, copper and zinc, *Talanta*, 40(12):1861-1866, 1993
- 52) Yoshimura, K., Nigo, S., Tarutani, T., Ion-exchanger colorimetry—VIII Microdetermination of copper in natural waters, *Talanta*, 29(3):173-176, 1982
- 53) Watanabe, H., Ohmori, H., Dual-wavelength spectrophotometric determination of copper in sea-water with α, β, γ -tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl) porphine, *Talanta*, 28(10):774-776, 1981
- 54) Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, P., Martinez, F.B., Simultaneous determination of copper and cobalt with EDTA using derivative spectrophotometry, *Analyst*, 110 (11):1313-1315, 1985
- 55) Prasad, S., Kinetic method for determination of nanogram amounts of copper (II) by its catalytic effect on hexacyanoferrate(III)-citric acid indicator reaction, *Analytica Chimica Acta*, 540: 173-180, 2005

56) Eskandari, H., Saghseloo, A.G., Chamjangali, M.A., First and second –derivative spectrophotometry for simultaneous determination of copper and cobalt by 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol in Tween-80 micellar solutions, Turk J Chem TUBITAK, 30: 49-63, 2006

57) Kendüzler, E., Türker, A. H., Optimization of a new resin, Amberlyst 36, as a solid-phase extractor and determination of copper(II) in drinking water and tea samples by flame atomic absorption spectrometry, Journal of Separation Science, 28:2344-2349, 2005

58) Rocha, F.R.P., Reis, B.F., Rohwedder, J.J.R., Flow-injection spectrophotometric multidetermination of metallic ions with a single reagent exploiting multicommutation and multidetection, Fresenius J Anal Chem, 370:22-27

10. ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Ankara'da doğdum. 2000 yılında TED Ankara Koleji'nden mezun olup, aynı sene Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nü kazandım. 2004 senesinde Ankara Üniversitesi'nden mezun oldum ve Şubat 2005'de Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimime başladım. Aralık 2005'de Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladım ve halen bu görevi sürdürmekteyim.