

170747

**ÇEVRESEL VE BİYOLOJİK NUMUNELERDE ANYON VE
KATYONLARIN İLETKENLİK-İYON,
SPEKTROFOTOMETRİK-İYON, POTANSİYOMETRİK-
İYON KROMATOĞRAFİK HİBRİT SİSTEMLERİYLE
TAYİNLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

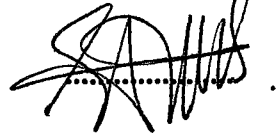
**Mutlu ŞAHİN
Doktora Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Mayıs – 2005**

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından
desteklenmiştir.
Proje no: 02 10 26**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mutlu ŞAHİN'in "Çevresel ve Biyolojik Numunelerde Anyon ve Katyonların İletkenlik-İyon, Spektrofotometrik-İyon, Potansiyometrik-İyon Kromatografik Hibrit Sistemleriyle Tayinlerinin Araştırılması" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 13./05/2005 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı): Doç. Dr. Adnan ÖZCAN	
Üye : Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY	
Üye : Doç. Dr. Arzu ERSÖZ	
Üye : Doç. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU	
Üye : Yrd. Doç. Dr. Erol AÇIKKALP	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.25.05.2005 tarih ve 19.1..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü



ÖZET**Doktora Tezi**

**ÇEVRESEL VE BİYOLOJİK NUMUNELERDE ANYON VE KATYONLARIN
İLETKENLİK-İYON, SPEKTROFOTOMETRİK-İYON, POTANSİYOMETRİK-İYON
KROMATOĞRAFİK HİBRİT SİSTEMLERİYLE TAYİNLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

MUTLU ŞAHİN

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Adnan ÖZCAN
2005, 202 sayfa**

Bu çalışmada, çevresel ve biyolojik numunelerde kirliliğe neden olan bazı inorganik anyon ve katyonlar iyon kromatografi sistemiyle belirlenmiştir. Çalışmalar sırasında iletkenlik, spektrofotometrik ve iki farklı tür potansiyometrik dedektör kullanılmıştır. İletkenlik ve spektrofotometrik dedektörler ticari olarak sağlanmış, buna karşın potansiyometrik dedektör olarak yeni geliştirilen anyon ve katyonlara duyarlı elektrotlar kullanılmıştır. Analizi hedeflenen anyon ve katyonların tamamı iletkenlik dedektörü ile tayin edilebilirken, doğrudan spektrofotometrik dedektör ile yalnızca anyonların bir kısmı belirlenmiş, katyonlar ise bu yöntem ile saptanamamıştır. Birinci tür potansiyometrik dedektör olarak kullanılan PVC membran tip elektrot ile bazı tek yüklü anyonların analizi gerçekleştirilebilmiştir. İkinci tür potansiyometrik dedektör olan polipirol iletken polimer elektrot ile bazı tek yüklü anyonların analizi ile hedeflenen tek ve iki yüklü katyonların tamamı belirlenmiştir. Her üç tip dedektör ile elde edilen sonuçların %95 güven aralığında birbirleriyle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, uygulamaya yönelik olarak gerçekleştirilen çalışmada, doğal sepiyolit ve modifiye edilmiş sepiyolit kullanılarak sulu örneklerdeki nitrat adsorpsiyonu incelenmiştir. Nitrat anyonunun sulu ortamdan uzaklaştırılması için modifiye sepiyolitın doğal sepiyolite göre daha etkili bir adsorban olduğu saptanmıştır. Adsorplanan nitrat miktarının pH=2 değerinde maksimum olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İyon kromatografisi, İyon seçici elektrot, İletken polimer, Adsorpsiyon, Sepiyolit

ABSTRACT**Ph.D. Thesis****THE INVESTIGATION OF DETERMINATION OF ANIONS AND CATIONS FROM
ENVIRONMENTAL AND BIOLOGICAL SAMPLES BY CONDUCTIVITY-ION,
SPECTROPHOTOMETRIC-ION AND POTENTIOMETRIC-ION
CHROMATOGRAPHIC HYBRID SYSTEMS****MUTLU ŞAHİN****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Adnan ÖZCAN
2005, 202 pages**

In this study, the source of contamination of some inorganic anions and cations from environmental and biological samples was determined by ion chromatographic system. During the experimental studies, conductivity, spectrophotometric and two kinds of potentiometric detectors were used. Although the new designed electrodes to be sensitive for anions and cations were used as a potentiometric detector, the conductimetric and spectrophotometric detectors were commercially provided. While the analysis targeted of anions and cations were completely determined by conductivity detector, the part of anions was only determined directly spectrophotometric detector whereas cations were not determined by this method. The analysis of some of the single charge anions were able to carried out by PVC membrane type electrode as used the first type of potentiometric detector. The analysis of all of the single and double charge target cations and some of the single charge anions were carried out by using the second type of potentiometric detector, which was constructed from a polypyrrole conducting polymer electrode. The results of each three type of detectors were observed to agree well in the 95% confidence level. In addition to, the investigation of the adsorption of nitrate from aqueous solutions by using the natural sepiolite and modified-sepiolite was carried out for the development of application of the study. The calculated results indicate that both natural and surfactant-modified sepiolite are effective sorbents for the removal of nitrate anion from aqueous solution, however, the surfactant-modified sepiolite was more effective than the unmodified sepiolite in this respect. The maximum amount of nitrate ion adsorbed occurred at a pH value of 2.0.

Keywords: Ion chromatography, Ion selective electrode, Conducting polymer, Adsorption, Sepiolite

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince ilgisi ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan, bana büyük bir hoşgörü ve anlayışla yaklaşan Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Çalışmalarım boyunca bölümümüz imkanlarından yararlanmamı sağlayan ve manevi desteğini hep yanımda hissettiğim Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Lale ZOR'a,

Deneysel çalışmalarım boyunca desteği ve yardımlarını eksik etmeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN'a,

Deneysel çalışmalarım sırasında kendi laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan ve tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübeleriyle katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK'a,

Çalışmalarım boyunca desteğini ve ilgisini eksik etmeyen Sayın Doç. Dr. Arzu ERSÖZ'e,

Deneysel çalışmalarımda kullandığım Dionex çoklu anyon ve katyon standartlarını sağlayan Sayın Doç. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU'na,

Sepiyolit kilinin XRD-EDX analizlerinin gerçekleştirmesindeki desteğinden dolayı Sayın Prof. Dr. Servet TURAN'a,

Tez çalışmam süresince hoşgörü, sabır ve yardımlarından dolayı arkadaşlarım, Filiz YILMAZ, Sibel EMİR DİLTEMİZ, Sevim ENŞEN, Bilge ERDEM, Özer GÖK, Sulhi ÖZKÜTÜK ve Berna YILMAZ'a,

Ve hayatımın her aşamasında sevgi, emek ve desteğiyle yanımda olan eşim Yücel ŞAHİN'e,

Manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan canım ANNEM'e ve BABAM'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım....

Mutlu ŞAHİN

Mayıs-2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
 1. GİRİŞ VE AMAÇ	 1
 2. KROMATOĞRAFI	 5
2.1. Kromatografinin Teorisi.....	6
2.2. Kromatografik Yöntemlerde Ayırmada Etkin Olan Mekanizmalar.....	11
2.2.1. Adsorpsiyon mekanizması	11
2.2.2. Partisyon (dağılma) mekanizması	12
2.2.3. İyon değişim mekanizması.....	12
2.2.4. Jel geçirgenliği mekanizması	13
2.3. Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması	14
2.3.1. İnce tabaka kromatografisi.....	14
2.3.2. Kağıt kromatografisi	15
2.3.3. Kolon kromatografisi	15
2.3.4. Gaz kromatografisi.....	15
2.3.4.1. Gaz-sıvı kromatografisi.....	16
2.3.4.2. Gaz-katı kromatografisi	16
2.3.5. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi.....	16
2.3.6. Süperkritik akışkan kromatografisi	19
2.3.7. İyon değişim kromatografisi	19

3. İYON KROMATOĞRAFİSİ	21
3.1. İyon Değişimi	27
3.2. Sabit Faz Türleri	28
3.2.1. Kolon malzemeleri	29
3.2.1.1. Silika-bazlı malzemeler	29
3.2.1.2. Sentetik organik polimerler	30
3.2.1.3. Hidröz oksit	31
3.2.2. Sabit fazın özellikleri	32
3.2.2.1. İyon kapasitesi	32
3.2.2.2. Şişme (swelling)	32
3.2.2.3. Seçicilik	32
3.3. İyon Kromatografisinde Kullanılan Hareketli Faz Türleri	34
3.3.1. Non-suppressed iyon değişim kromatografisi için hareketli fazlar	34
3.3.1.1. Anyonlar için eluentler	34
3.3.1.2. Katyonlar için eluentler	36
3.3.2. Suppressed iyon kromatografisi için hareketli fazlar	37
3.3.3. Hareketli fazın özellikleri	37
3.3.3.1. Dedeksiyon moduyla uygunluk (suppressed veya nonsuppressed)	38
3.3.3.2. Yarışan iyonun yapısı	38
3.3.3.3. Hareketli fazın pH'sı	39
3.3.3.4. Hareketli fazın tampon kapasitesi	39
3.3.3.5. İyonik örnek bileşenlerinin kompleks oluşturma yetenekleri	39
3.3.3.6. Organik modifiye ediciler	40
3.4. İyon Seçiciliği	40
3.5. Suppressor	41
3.6. İyon Kromatografisi Dedektörleri	44
3.6.1. İletkenlik dedektörleri	44
3.6.1.1. Suppressed iletkenlik	45
3.6.1.2. Non-suppressed iletkenlik	47

3.6.2. UV-görünür bölge dedektörleri.....	48
3.6.2.1. Doğrudan spektrofotometrik ölçüm	49
3.6.2.2. Post-kolon türevlendirmesi	50
3.6.3. Tekli-potansiyel amperometrik dedektörler	51
3.6.4. Puls amperometrik dedektörler	52
3.6.5. Optik dedektörler	52
3.6.6. Potansiyometrik dedektörler	53
3.6.7. Floresans dedektörleri	56
3.6.8. Kırılma indisi dedektörleri	56
3.6.9. Alevli atomik absorpsiyon ve atomik emisyon dedektörleri	57
3.6.10. İndüklenmiş eşleşmiş plazma (ICP).....	57
3.7. Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Olan Çalışmalar	57
4. ADSORPSİYON.....	65
4.1. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbanlar	65
4.1.1. Killer	66
4.1.1.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	67
4.1.1.2. Katyon değişim kapasitesi (KDK)	72
4.1.1.3. Killerin modifikasyonu	74
4.1.1.4. Killerle ilgili önceden yapılmış olan çalışmalar ...	78
4.1.2. Adsorpsiyon mekanizması.....	80
4.1.2.1. Yalancı-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği ...	82
4.1.2.2. Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	82
4.1.2.3. Difüzyon kinetiği	82
4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	83
4.3.1. Langmuir izotermi.....	84
4.3.2. Freundlich izotermi	86
4.3.3. Brunaur-Emmet-Teller (BET) izotermi	87
4.4. Çözeltilerden Adsorpsiyon	89
4.5. Adsorpsiyon Olayının Uygulamaları.....	90
4.6. Su Arıtımında Adsorpsiyon.....	90
4.7. Çevre Analizlerinde ve Uygulamalarında Adsorpsiyon.....	91

5. İLETKEN POLİMERLER	94
5.1. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	95
5.2. Pirolün Elektrokimyasal Polimerizasyonu	95
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	98
6.1. Anyon Analizleri	98
6.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	98
6.1.2. Kullanılan cihazlar	98
6.1.3. Stok çözeltiler.....	99
6.1.4. İyon kromatografisi koşulları.....	99
6.1.5. İletken polimer anyon seçici potansiyometrik dedektörün hazırlanışı	100
6.1.6. Anyon seçici katı hal membran tipi potansiyometrik dedektör.....	100
6.2. Katyon Analizleri	100
6.2.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	100
6.2.2. Kullanılan aletler	101
6.2.3. Stok çözeltiler.....	101
6.2.4. İyon kromatografisi koşulları.....	102
6.2.5. İletken polimer katyon seçici potansiyometrik dedektörün hazırlanışı	102
6.3. Su Örneklerinin Hazırlanışı.....	103
6.4. Serum Örneklerinin Hazırlanışı.....	103
6.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	103
6.5.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	103
6.5.2. Kullanılan cihazlar	103
6.5.3. Stok çözeltiler.....	104
6.5.4. İyon kromatografisi koşulları.....	104
6.5.5. DEDMA-modifiye sepiyolitin hazırlanması	104

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	106
7.1. Anyon Analizleri	106
7.1.1. İyon kromatografisi-iletkenlik dedektörü ile anyon analizleri	106
7.1.2. İyon kromatografisi-spektrofotometrik dedektör ile anyon analizleri	121
7.1.3. İyon kromatografisi-potansiyometrik dedektör ile anyon analizleri	131
7.1.3.1. Anyon seçici katı hal membran tipi potansiyometrik dedektör.....	131
7.1.3.2. Anyon seçici iletken polimer potansiyometrik dedektör.....	139
7.2. Katyon Analizleri	151
7.2.1. İyon kromatografisi-iletkenlik dedektörü ile katyon analizleri	151
7.2.2. İyon kromatografisi-spektrofotometrik dedektör ile katyon analizleri	164
7.2.3. İyon kromatografisi-potansiyometrik dedektör ile katyon analizleri	165
7.3. Nitrat Adsorpsiyonu	176
7.3.1. Sepiyolitın kimyasal bileşimi.....	177
7.3.2. FTIR analizi	177
7.3.3. Adsorpsiyon çalışmaları.....	177
7.3.4. Kinetik çalışmalar	181
KAYNAKLAR	189

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. İki bileşenli bir karışımdan elde edilebilecek bir kromatogram	7
2.2. H-v ilişkisinin hareketli fazın (a) sıvı ve (b) gaz olduğu durumlarda grafiksel gösterimi.....	9
2.3. Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması	14
3.1. İyon kromatografisi cihazının ana bileşenleri.....	25
3.2. Hidroksit eluenti ile bir anyonun iyon değişimi.....	27
3.3. Karboksilik asit için iyon seçiciliğinin gösterimi	41
3.4. Suppressor ile elusyon	42
3.5. A ⁻ anyonunun bir anyon ayırma kolonundan gözenekli membran suppressore doğru akışı	43
3.6. M ⁺ katyonunun bir katyon ayırma kolonundan kendiliğinden rejenere olan membrana akışı.....	44
3.7. Kolon tipi bir suppressor'da reaksiyon	46
4.1. Sepiyolitın mineral yapısı	70
4.2. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan madde miktarı.....	84
4.3. Tipik bir Langmuir izoterm grafiği.....	86
4.4. Tipik bir Freundlich izoterm grafiği	87
4.5. Tipik bir BET izoterm grafiği	88
5.1. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması (a) elektrofilik aromatik sübstütüsyon, (b) radikal birleşmesi.....	96
5.2. Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı	96
5.3. Polipirolün yükseltgenmiş yapısı (bipolaron)	97
7.1. Flor iyonu için kalibrasyon grafiği.....	107
7.2. Klor iyonu için kalibrasyon grafiği	107
7.3. Nitrit iyonu için kalibrasyon grafiği.....	108
7.4. Brom iyonu için kalibrasyon grafiği	108
7.5. Nitrat iyonu için kalibrasyon grafiği	109

7.6. Fosfat iyonu için kalibrasyon grafiği	109
7.7. Sülfat iyonu için kalibrasyon grafiği.....	110
7.8. Eskişehir şebeke suyu	112
7.9. Anadolu niversitesi şeşme suyu	113
7.10. Porsuk nehri suyu (Eskişehir girişi)	114
7.11. Porsuk nehri şehir merkezi suyu	115
7.12. Eskişehir Kalabak suyu	116
7.13. Serum rneği	118
7.14. Standart oklu anyon zeltisi	120
7.15. Nitrit iyonu için kalibrasyon grafiği.....	122
7.16. Brom iyonu için kalibrasyon grafiği	122
7.17. Nitrat iyonu için kalibrasyon grafiği.....	123
7.18. Eskişehir şebeke suyu	124
7.19. Anadolu niversitesi şeşme suyu	125
7.20. Porsuk nehri suyu (Eskişehir girişi)	126
7.21. Porsuk nehri şehir merkezi suyu	127
7.22. Eskişehir Kalabak suyu	128
7.23. Serum rneği	129
7.24. Standart oklu anyon zeltisi	130
7.25. Hareketli ortamda kullanılan potansiyometrik akış hücresi.....	132
7.26. Klor iyonu için kalibrasyon grafiği.....	133
7.27. Nitrit iyonu için kalibrasyon grafiği.....	134
7.28. Brom iyonu için kalibrasyon grafiği	134
7.29. Nitrat iyonu için kalibrasyon grafiği.....	135
7.30. Eskişehir şebeke suyu	136
7.31. (a) Porsuk nehri Eskişehir girişi, (b) Porsuk nehri şehir merkezi ..	137
7.32. Eskişehir Kalabak suyu	138
7.33. İletken polimer potansiyometrik dedektörlü iyon kromatografisi...	141
7.34. Flor iyonu için kalibrasyon grafiği.....	142
7.35. Klor iyonu için kalibrasyon grafiği.....	142
7.36. Nitrit iyonu için kalibrasyon grafiği.....	143
7.37. Brom iyonu için kalibrasyon grafiği	143

7.38. Eskişehir şebeke suyu	145
7.39. Porsuk nehri Eskişehir girişi	146
7.40. Porsuk nehri şehir merkezi.....	147
7.41. Eskişehir Kalabak suyu	148
7.42. Serum örneği	149
7.43. Standart çoklu anyon çözeltisi	150
7.44. Lityum iyonu için kalibrasyon grafiği.....	152
7.45. Sodyum iyonu için kalibrasyon grafiği	153
7.46. Amonyum iyonu için kalibrasyon grafiği	153
7.47. Potasyum iyonu için kalibrasyon grafiği	154
7.48. Magnezyum iyonu için kalibrasyon grafiği.....	154
7.49. Kalsiyum iyonu için kalibrasyon grafiği	155
7.50. Eskişehir şebeke suyu.....	156
7.51. Anadolu Üniversitesi çeşme suyu	157
7.52. Porsuk nehri Eskişehir girişi	158
7.53. Porsuk nehri şehir merkezi.....	159
7.54. Eskişehir kalabak suyu.....	160
7.55. Serum örneği	162
7.56. Standart çoklu katyon çözeltisi	163
7.57. Lityum iyonu için kalibrasyon grafiği.....	166
7.58. Sodyum iyonu için kalibrasyon grafiği	166
7.59. Amonyum iyonu için kalibrasyon grafiği	167
7.60. Potasyum iyonu için kalibrasyon grafiği	167
7.61. Magnezyum iyonu için kalibrasyon grafiği.....	168
7.62. Kalsiyum iyonu için kalibrasyon grafiği	168
7.63. Eskişehir şebeke suyu.....	170
7.64. Porsuk nehri Eskişehir girişi	171
7.65. Porsuk nehri şehir merkezi.....	172
7.66. Eskişehir kalabak suyu.....	173
7.67. Serum örneği	174
7.68. Standart çoklu katyon çözeltisi	175
7.69. a) Doğal sepiyolit ve b) DEDMA–sepiyolit FTIR spektrumu....	178

7.70. Nitrat adsorpsiyonuna pH etkisi.....	179
7.71. Nitrat adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	180
7.72. Nitrat adsorpsiyonuna etkileşim zamanının etkisi	181
7.73. Nitrat adsorpsiyonunun yalancı-birinci-dereceden kinetiği	182
7.74. Nitrat adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetiği	183
7.75. Nitrat adsorpsiyonu için partiküller arası difüzyon kinetiği	185
7.76. Nitrat adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi	185



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Bazı kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri	72
7.1. İyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları	106
7.2. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	108
7.3. Anadolu Üniversitesi çeşme suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	109
7.4. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	110
7.5. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	111
7.6. Kalabak suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	112
7.7. İnsan serumundaki anyonların sınır değerleri ve analiz sonuçları .	113
7.8. Standart ve hesaplanan anyon çözeltisi analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	115
7.9. İyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları	117
7.10. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	118
7.11. Anadolu Üniversitesi çeşme suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	119
7.12. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	120
7.13. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	121
7.14. Eskişehir Kalabak suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	122
7.15. Standart ve hesaplanan anyon çözeltisi analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	125
7.16. Anyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları.....	128
7.17. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	129

7.18. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	130
7.19. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	130
7.20. Eskişehir Kalabak suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	131
7.21. Anyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları.....	134
7.22. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	135
7.23. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	136
7.24. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	137
7.25. Eskişehir Kalabak suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	138
7.26. İnsan serumundaki anyonların sınır değerleri ve analiz sonuçları.....	139
7.27. Standart ve hesaplanan anyon çözeltisi analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	140
7.28. İyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları	142
7.29. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	143
7.30. Anadolu Üniversitesi çeşme suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	144
7.31. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	145
7.32. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	146
7.33. Eskişehir Kalabak suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	147
7.34. İnsan serumundaki katyonların sınır değerleri ve analiz sonuçları.....	149

7.35. Standart ve hesaplanan katyon çözeltisi analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	151
7.36. İyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları	153
7.37. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı).....	154
7.38. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	155
7.39. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	156
7.40. Eskişehir Kalabak suyu analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	157
7.41. İnsan serumundaki katyonların sınır değerleri ve analiz sonuçları.....	158
7.42. Standart ve hesaplanan katyon çözeltisi analiz sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	160
7.43. Doğal sepiyolit ve DEDMA-sepiyolit üzerine nitrat adsorpsiyonu için kinetik veriler.....	167
7.44. Adsorpsiyon izoterm verileri.....	170
7.45. Farklı dedeksiyon yöntemleriyle elde edilen anyon sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	187
7.46. Farklı dedeksiyon yöntemleriyle elde edilen katyon sonuçları (N=4, %95 Güven aralığı).....	188

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit
TBAP	: Tetrabütilamonyumperklorat
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
PVC	: Polivinil Klorür
TBAOH	: Tetrabütilamonyumhidroksit
MSA	: Metansülfonik asit
DEDMA	: Dodesiletildimetilamonyum
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
EPA	: Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Örgütü)
PPy	: Polipirol
XRD	: X- ışınları kırınım spektroskopisi
EDX	: Enerji ayırmalı X-ışınları spektroskopisi
q	: Adsorplanan NO_3^- miktarı (mg g^{-1})
q_t	: Farklı t zamanlarında adsorplanan NO_3^- miktarı (mg g^{-1})
$q_{maks.}$	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
t	: Süre (dk)
k_1	: Yalancı-birinci-dereceden hız sabiti (dk^{-1})
k_2	: Yalancı-ikinci-dereceden hız sabitini ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
k	: Hız sabiti
k_p	: Partiküller arası difüzyon hız sabitini
K_L	: Langmuir sabiti (g dm^{-3})
K_F	: Freundlich sabiti ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$)
r^2	: Lineer regrasyon katsayısı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çevresel ve biyolojik numunelerdeki anyon ve katyonların bir çoğu istenmeyen kirliliklere yol açmaktadır. Bu kirliliklerin giderilmesi için değişik geleneksel yöntemler uygulanabilmekte fakat uygulanan bu yöntemlerin hiçbirisi ekonomik olamamaktadır. Bu vb. yöntemlerde her bir katyon ve anyonu aynı anda değil ayrı ayrı, farklı yöntem ve farklı reaktif kullanarak tayin etme zorunluluğu vardır. Bu da oldukça uzun süre gerektirmektedir. Ayrıca çok fazla miktarda çözücü kullanılması da geleneksel yöntemlerle yapılan analizleri ekonomik kılmamaktadır. Aynı zamanda analizin kısa sürede tamamlanamamasının diğer bir sakıncası da, elde edilen analiz sonuçlarının duyarlılığının azalmasıdır. Bütün bu dezavantajlar gözönüne alındığında araştırmacılar, farklı yöntemler kullanmaya yönelmişlerdir. Bu yöntemlerden birisi olan iyon kromatografisi, son yıllarda oldukça popüler olmuştur. İyon kromatografisi sulu çözeltilerde bulunan inorganik iyonların derişimini çok düşük derişim düzeylerinde belirlemek için kullanılan önemli bir analitiksel yöntemdir. İyon kromatografisi ile su analizleri kromatografik olmayan diğer yöntemlere göre daha hızlı, kullanımı kolay, reaktiflerinin kolay bulunuşu, yüksek duyarlılığı vb. özelliklerinden dolayı daha fazla ilgi çekici hale gelmiştir (Monaghan ve ark. 1997; Stefanovic ve ark. 2001; Fernandez-Boy ve ark. 1998).

İyon kromatografisi yönteminde yaygın olarak kullanılan dedektör, iletkenlik (konduktometri) dedektörüdür. Bununla beraber yapılan çalışmalarda, iletkenlik dedektörünün bazı iyonların analizinde istenilen performansı göstermediği gözlenmiş ve yeni dedeksiyon yöntemleri üzerinde araştırmalar yoğunlaşmıştır. Bu amaçla, özellikle bir çok organik asidin anyonu için oldukça iyi dedeksiyon sağlayan spektrofotometrik dedektör iyon kromatografisi sisteminde oldukça yararlıdır. İyon kromatografisi yanında iletkenlik dedektörü yerine potansiyometrik dedektör kullanarak da hem anyonları hem de katyonları aynı anda tek basamakta analiz etmek son derece cazip hale gelmiştir.

İyon değişim ayırmalarında bir kaç nedenden dolayı seçiciliği oldukça yüksek olan spektrofotometrik dedektörler de sıklıkla kullanılmaktadır. Numunenin seçiciliği, dedektörün dalga boyunun değiştirilmesiyle

gerçekleştirilebilmektedir. İyon kromatografisinde spektrofotometrik dedektör kullanımı HPLC ile organik bileşiklerin ayırımından daha farklıdır. Bir UV-görünür bölge dedektörü Lambert-Beer yasasına göre davranmaktadır. Lambert-Beer eşitliği, iyonların ayrılması ve belirlenmesi için koşulların seçilmesinde son derece önemlidir. İyon değişim eluentlerinde, iyon; düşük absorptiviteye, numune iyonları ise yüksek absorptiviteye sahip, fakat bunun tersi de doğrudur. Belirli bir dalga boyu için bir iyonun absorptivitesi bilinmiyorsa iyonun bilinen derişiminden bir spektrofotometre aracılığıyla dalga boyu ölçülebilmektedir.

Anyonlardan oluşan bazı iyonlar ışığı absorplayan kromofor gruplar içermektedirler. Bu duruma en iyi örnek NO_2^- ve NO_3^- anyonlarıdır. Aril aminler ve organik asitler gibi bir çok organik iyonun dedeksiyonu için iyon değişim kromatografisini izleyen basamakta, absorbans da kullanılabilir. Buna karşın en yaygın iyonlar kromofor grubu içermeyenlerdir. Aynı yüklü kromofor grubu içeren bir eluent iyonu kullanılarak bazı iyonlar dolaylı olarak da belirlenebilmektedir. Bu yöntem dolaylı fotometrik dedeksiyon olarak bilinmektedir.

Ohta ve ark. (1998)'nın yaptığı bir çalışmada, dolaylı fotometrik dedektör bağlı iyon kromatografisiyle trimellitik asit-EDTA eluent olarak kullanılarak değişik su örneklerinde bulunan inorganik anyonlar (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , ve SO_4^{2-}) ve toplam karbonat (Mg^{+2} ve Ca^{+2}) belirlenmiştir.

Potansiyometrik iyon seçici elektrotların birçok tek ve çok yüklü iyonların doğrudan belirlenmesi ve iyon kromatografi gibi akışkan sistemlerde dedektör olarak kullanılması üzerine çalışmalar artarak devam etmektedir. Hızlı ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesi, tayin limitinin ve maliyetinin düşük olması ve istenilen boyutlarda üretilebilmesi bu elektrotların kullanımının yaygınlaşmasını sağlamıştır. Bu avantajlarının yanısıra, mikro akış hücreleri tasarımı ve çok küçük örnek hacimlerine uygulanabilmesi, bunların mikrokapiler sıvı kromatografisinde dedektör olarak kullanımına da olanak sağlamıştır. Bunun yanında iyon seçici elektrotlar spesifik iyonlar için yüksek seçicilik gösterdiğinden, seçici olduğu iyonlar için, iyon kromatografisi sistemine de kolayca uygulanabilmektedir (Hong ve ark. 1995). İyon seçici elektrotların aktif maddesi değiştirilerek, bunların bazı

iyonlara seçicilik, bazı iyonlara da duyarlılık gösterdiği gözlenmiştir. Bu amaçla genel kullanım için bir iyon kromatografi dedektörü tasarlanabileceği gibi, sadece tek yüklü anyon ve katyonlara duyarlı potansiyometrik dedektörler de düşünülebilir (Işıldak ve Asan 1999).

İçme suyunda bulunan yüksek miktardaki nitrat (NO_3^-) seviyesi insan sağlığı için önemli bir risk oluşturmaktadır. Bu, doğrudan “*methemoglobinemia*” veya “*blue baby*” sendromuna neden olmakta, bunun yanısıra NO_3^- , biyolojik parçalanma ile NO_2^- ’e dönüşmektedir. Oluşan NO_2^- , su veya gıdalarda bulunan ikincil amin, üçüncül amin veya amidler ile reaksiyona girerek kanser riski taşıyan N-nitrozo bileşiklerini oluşturmaktadır. İçme suyundan NO_3^- ’ın uzaklaştırılması için; iyon değişimi, ters osmoz, elektrodializ, damıtma, adsorpsiyon, kimyasal indirgeme veya biyolojik denitrifikasyon gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. İnorganik iyonların uzaklaştırılması için kullanılan bu yöntemler arasında adsorpsiyon en basit, seçici ve düşük maliyetli olanıdır (Okeke ve ark. 2002; Fanning 2000; Haugen ve ark. 2002; Gomez ve ark. 2002). Adsorpsiyon yönteminde en yaygın olarak kullanılan adsorbanlar aktif karbon ve killerdir. Aktif karbonun kile oranla maliyetinin çok da ekonomik olmaması araştırmacıları daha çok doğada bol miktarda bulunabilen ve ucuz olan kil minerallerine yöneltmiştir. Yaygın olarak bilinen doğal kil minerallerine örnek olarak zeolit, hidrotalsit, montmorillonit, smektit, bentonit, sepiyolit, kaolinit vb. verilebilir ve bunlar anyonların yarattığı kirliliklerin gideriminde sıklıkla kullanılmaktadır (Haggerty ve Bowman 1994; Toraishi ve ark. 2002; He ve ark. 1999; Kasama ve ark. 2004; Dimirkou ve ark. 2002; Özcan ve ark. 2005; Agarwal ve ark. 2002).

Bu çalışmada, çevresel ve biyolojik numunelerde kirliliğe neden olan bazı inorganik anyon ve katyonların iyon kromatografi sistemiyle belirlenmesi ve bunların derişimlerinin saptanması amaçlanmıştır. Yöntemin optimizasyonu sırasında iletkenlik, spektrofotometrik ve potansiyometrik dedektörlerin kullanılması düşünülmüştür. İletkenlik ve spektrofotometrik dedektörler ticari olarak bulunmaktadır. Bu çalışma için özel potansiyometrik akış hücrelerinin tasarımı ve bu hücrelere uygun yeni anyon ve katyon seçici elektrotların tasarımı gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, uygulamaya yönelik olarak gerçekleştirilen çalışmada,

doğal sepiyolit ve tersiyer amonyum tuzuyla modifiye edilmiş sepiyolit (organo-sepiyolit) kullanılarak sulu örneklerdeki NO_3^- adsorpsiyonu incelenmiştir.



2. KROMATOGRAFI

Kromatografi, yüzyılımızın başlarında bir Rus botanikçisi olan Michail Tsweet tarafından bulunmuştur. Tsweet, çözeltileri küçük partikül boyutunda CaCO_3 içeren bir kolondan geçirerek, klorofil ve ksantofil gibi bitki pigmentlerini ayırmak için bu yöntemi kullanmıştır. Bu işlem sonucunda ayrılmış türler, kolonda renkli bantlar halinde görüldüklerinden dolayı Yunanca renk anlamına gelen “Chroma” ve yazmak anlamına gelen “Grapheia” sözcükleri Tsweet tarafından birleştirilerek yöntem kromatografi adı verilmiştir.

Bir karışımda bulunan maddelerin iki fazlı bir sisteme ayrılarak, başlangıçta bulunduklarından farklı bölge veya fazlarda toplanmasını sağlayan analitiksel yöntem “kromatografi” denilmektedir (Yıldız ve ark. 1997). Kromatografi sözcüğü, bir çok ayırma yöntemlerini içermektedir (Erdik ve ark. 1997). Diğer ayırma yöntemlerinin hiçbirisi kromatografi kadar etkili olmayıp, uygulamada kromatografi kadar yaygın olarak kullanılmazlar.

Kromatografinin uygulandığı sistem ve yöntemler çok çeşitlidir. Bu sistem ve yöntemlerin tamamının ortak özelliği, ayırmada bir “hareketli faz” ile bir de “hareketsiz faz”ın kullanılmasıdır. Kromatografide, bir kolon içerisine veya düz bir yüzeye tutturulmuş faza, hareketsiz faz (durgun faz; sabit faz; stasyoner faz), sabit fazın üzerinden veya arasından geçen ve analiti de içeren faza ise hareketli faz (sürükleyici faz; mobil faz) adı verilmektedir (Skoog ve ark. 1996).

Kromatografik yöntemlerde karışımdaki bileşenler, hareketsiz fazın içerisinden hareketli fazın geçirilmesiyle birbirlerinden ayrılırlar. Bu ayrışma sırasında her iki faz birbiriyle etkileşime girmektedir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olan bileşenlerin her iki fazla olan etkileşimleri de farklı ölçüde olmaktadır. Böylece hareketli faz tarafından yürütülen bileşenler, sabit faz tarafından farklı ölçüde tutulduklarından, sabit fazı farklı zamanlarda terk etmektedirler. Ayırma ortamında en az tutulan bileşen ortamdan ilk önce, en fazla tutulan bileşen ise en son ayrılmaktadır. Bileşenlerin ayırma ortamı tarafından alıkonma süreleri birbirinden yeteri kadar farklı ise bileşenlerin birbirinden ayrılması gerçekleşmektedir (Erdik ve ark. 1997).

Kromatografik yöntemler, çok hızlı bir gelişme göstererek günümüze kadar gelmiş olup, son yıllarda özellikle ucuzluğu, basitliği ve güvenilirliği açısından oldukça fazla kullanım alanı bulmaktadır (Skoog ve ark. 1996).

2.1. Kromatografinin Teorisi

Kromatografik ayırmaların temeli, örnekteki bileşenlerin sabit faz ile hareketli faz arasındaki dağılım farklılığına dayanmaktadır. Bir X bileşeninin sabit faz ile hareketli faz arasındaki dağılımı,

$$X_h = X_s \quad (2.1)$$

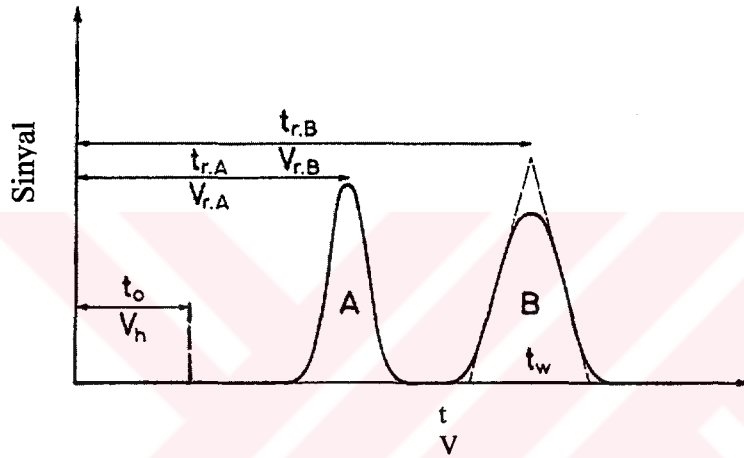
denmesine göre oluşmakta ve X bileşeninin iki fazdaki derişimlerinin oranına, dağılıma katsayısı, K_x , adı verilmektedir.

$$K_x = \frac{[X]_s}{[X]_h} \quad (2.2)$$

K' 'nin değerinin büyük olması, bileşenin sabit fazda iyi tutulduğunu ve bu yüzden kolon boyunca yavaş ilerlediğini belirtir. K' 'nin değerin küçük oluşu ise bileşenin hareketli faza olan ilgisinin fazla olduğu ve böylece kolon içinde hızlı ilerlediği anlamına gelmektedir. Bir karışımda bulunan bileşenlere ait K değerlerinin farklı oluşu, bunların kolon boyunca birbirlerine göre farklı hızlarda ilerlemesine yol açar. Böylece bileşenler, kolonun sonlarına doğru birbirlerinden ayrılmış olur ve kolonu farklı zamanlarda terk ederler. Kolondan çıkan bileşenlerin derişimlerinin, uygun bir yöntemle ölçülerek zamana veya hareketli fazın hacmine karşı çizilen grafiğine kromatogram denir.

Şekil 2.1'de, iki bileşenden oluşan bir karışıma ait kromatogram görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, bir bileşen kolondan ne kadar erken çıkarsa o bileşene ait kromatografi pikide o kadar keskin olarak elde edilmektedir. Kolondan geç çıkan maddenin piki ise genişlemektedir. Kromatografik bant genişlemesinin nedenleri olarak; numunenin kolona yeterince hızlı verilememesi,

kolon içinde derişimi yüksek bölgelerden derişimi düşük bölgelere difüzyonla madde aktarılması, kolon içinde moleküllerin farklı yollar izlemesi ve bileşenlerin hareketli ve sabit faz arasında dağılımlarının dengeye ulaşamaması sayılabilir. Karışımda başlangıçta eşit miktarlarda A ve B bileşenlerinin bulunduğu durumda bunlara ait piklerin altında kalan alanlar birbirine eşittir. t_o veya V_h olarak verilen değerler, hareketli fazın kendisinin kolondan çıkması için geçen süre ya da harcanan hacimdir.



Şekil 2.1. İki bileşenli bir karışımdan elde edilebilecek bir kromatogram

Bir bileşene ait pikin maksimumuna karşı gelen süre, t_r , alıkonma süresi; hacim, V_r , ise alıkonma hacmi adını almaktadır. Bir pike ait taban genişliği, t_w , bu pik üzerinde üçgen yardımıyla hesaplanabilmektedir. Alıkonma hacmi ile alıkonma süresi arasında,

$$V_r = vt_r \quad (2.3)$$

eşitliği ile belirlenen bir ilişki vardır. Burada v , hareketli fazın mL dk^{-1} cinsinden akış hızıdır. Hareketli fazın kolondan çıkabilmesi için harcanan hacim, V_h , ölü hacim veya kolondaki boşluk hacmi adını almakta ve bu hacim ile hareketli fazın kolondan çıkması için geçen süre, t_o , arasındaki ilişkiyi,

$$V_h = vt_0 \quad (2.4)$$

eşitliği belirlemektedir.

Bir X bileşenine ait kapasite faktörü, k_x , bu bileşenin sabit ve hareketli fazlardaki mol sayılarının oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$k_x = \frac{V_s [X]_s}{V_h [X]_h} = \frac{V_s}{V_h} K_x \quad (2.5)$$

Bu eşitlikteki V_s , kolonda kullanılan sabit fazın hacmidir. k_x 'in değeri, alıkonma sürelerinden, aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$k_x = \frac{t_r - t_0}{t_0} \quad (2.6)$$

Alıkonma hacmi ile k ve K değerleri arasında,

$$V_r = V_h(1 + k_x) = V_h + V_s K_x \quad (2.7)$$

ilişkisi yazılabilir. Elde edilen kromatografi piklerinin keskinliği bir kromatografi kolonunun verimini belirtmektedir. Verimin nicel ölçüsü ise, teorik plaka sayısı adı verilen N değeridir. N değeri, kromatogramlardan ölçülen alıkonma süresi (t_r) ile o pikin taban genişliğinden (t_w), aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{t_w} \right)^2 \quad (2.8)$$

Bir kromatografi kolonunun uzunluğu, L , ile hesaplanan N değeri kullanılarak, kolondaki bir teorik plakanın eşdeğer yüksekliği, H , hesaplanmaktadır.

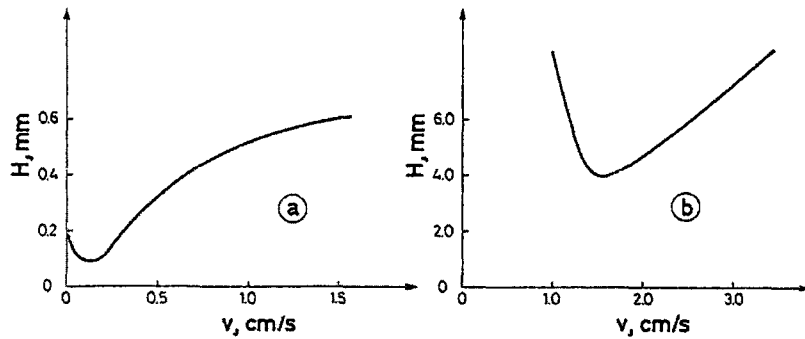
$$H = \frac{L}{N} \quad (2.9)$$

Bir kolonda N değeri ne kadar büyük ise, yani H değeri ne kadar küçük ise, kolonun verimi o kadar yüksektir. H 'ın değerini büyüten her etken, kolonun verimini düşürmekte ve pik genişlemesine neden olmaktadır. Numunenin tümünün aniden kolonun giriş kısmına verilememesi, kolonda bileşenlerin yüksek derişimli bölgelerden düşük derişimli bölgelere doğru difüzyonla dağılması, kolon içerisinde ilerleyen bir bileşene ait molekül veya iyonların farklı yollar izlemesi ve bileşenlerin sabit faz ile hareketli faz arasında dağılma dengesine ulaşmasının gecikmesi gibi nedenler, kromatografide elde edilen piklerin genişliğinin artmasına yol açmaktadır.

Hareketli fazın akış hızı ile teorik plaka eşdeğer yüksekliği arasında, aşağıdaki van Deemter eşitliği ile belirlenen ilişki vardır.

$$H = A + \frac{B}{v} + Cv \quad (2.10)$$

Şekil 2.2'de, van Deemter eşitliği, hareketli fazın sıvı veya gaz olması durumları için, grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. H-v ilişkisinin hareketli fazın (a) sıvı ve (b) gaz olduğu durumlarda grafiksel gösterimi

Bir kromatografi kolonun verimli çalışması için önce bu kolon için kullanılacak optimum akış hızının belirlenmesi gerekmektedir. Hareketli faz gaz ise, $H-v$ eğrisinin minimuma ulaştığı akış hızı değeri kullanılmakta, hareketli fazın sıvı olduğu durumda ise bu minimum değer çok küçük akış hızlarında elde edilmektedir. Bu akış hızı değerinin uygulanması ile alıkonma süreleri çok fazla artacağından daha büyük akış hızı değerlerine gereksinim duyulmaktadır. H değerini küçültmek için bir dizi önlem alınarak kolonun verimliliği artırılabilir. Yukarıdaki eşitlikteki akış hızından bağımsız olan A değeri (Eddy difüzyon terimi), bileşenlerin kolonda ilerlerken farklı yollar izlemesi nedeni ile artmaktadır. Kolon dolgu maddesinin çok küçük tanecikli olarak seçilmesi ile A 'nın değeri küçültülebilir.

Eşitlikteki ikinci terim difüzyon terimi olup, özellikle düşük akış hızlarında önem kazanmaktadır. Bu terimin katkısı, bileşenlerin hareketli faz içindeki difüzyon katsayılarının değerleri ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Hareketli fazın gaz olması durumunda bu terim çok daha önemlidir. Çünkü gazlarda çözülmüş maddelerin difüzyon katsayıları, sıvılarda çözünenlere göre yaklaşık 10^5 kat daha büyüktür. Hareketli faz olarak kullanılan gazın mol kütesinin büyük olması B 'nin değerini bir miktar küçültür. B 'nin değeri ayrıca kolon sıcaklığının azaltılması ile de küçülür. Kolona basınç uygulayarak da B 'nin değerinin küçültülmesi olasıdır.

Eşitliğin üçüncü terimi yüksek akış hızlarında önem kazanan kütle aktarımı terimidir. Akış hızı arttıkça bileşenlerin iki faz arasında dağılma dengesine ulaşabilmeleri için gereken süre azalmakta ve dolayısıyla dağılma dengesine tam olarak erişilememektedir. Bu terimdeki C değerinin küçültülebilmesi için hareketli sıvı fazın viskozitesinin az olması, kolon sıcaklığının artırılması, sabit faz ince bir sıvı filmi ile kaplı ise bu filmin kalınlığının çok küçük bir değere sahip olması gerekir. Hareketli fazın gaz olduğu durumda bazı uygulamalarda içinde dolgu maddesi olmayan ince bir kapiler boru da kolon olarak kullanılabilir. Bu durumda kapiler borunun çapının küçültülmesi ile de kolonun verimi artırılabilir (Yıldız ve ark. 1997).

2.2. Kromatografik Yöntemlerde Ayırmada Etkin Olan Mekanizmalar

Kromatografik yöntemlerle ayırmada etkin olan dört farklı mekanizma vardır. Bunlar; adsorpsiyon, partiyon (dağılma), iyon değişimi ve jel geçirgenliğidir.

2.2.1. Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon, kısaca yüzeyde tutunma anlamına gelmektedir. Sıvılardaki yüzey geriliminin nedeni, yüzeydeki sıvı moleküllerinin iç kısımdaki moleküllerin aksine ancak iki yönden çekilmeleri ve enerjilerinin iç moleküllerin enerjilerinden daha yüksek olmasıdır. Aynı nedenlerle katıların da yüzeyindeki moleküllerin enerjileri içteki moleküllerin enerjilerinden daha yüksektir. İnce toz haline getirilerek yüzeyi arttırılmış katılarda ise bu özellik daha belirgindir. Böyle katılar, yüzeylerindeki enerjilerini azaltmak için başka maddeleri çekerler. Bu özelliğe sahip katılara “adsorban”, yabancı maddelerin katı maddenin yüzeyinde tutulması olayına “adsorpsiyon”, bundan yararlanarak karışımların birbirinden ayrılması yöntemine ise “adsorpsiyon kromatografisi” denilmektedir. Adsorpsiyon kromatografisi yöntemi ile ayırma, birbirine karşı olan iki kuvvetin çarpışması sonucu gerçekleşmektedir. Bu iki kuvvet, hareketli fazdaki itici ve hareketsiz fazdaki tutucu kuvvettir.

Adsorpsiyon kromatografisinde, yüzeye çekilen maddeler katı ile aynı polar özellikte ise kuvvetli, değilse gevşek tutunurlar. Bu yöntemde, hareketli faz ilerlerken, hem çözücü hem de madde, adsorban yüzeyindeki aktif uçlar için yarışır. İki den çok madde taşıyan karışımların ayrılmasında, madde sayısı ve derişim çok büyük önem taşımaktadır, çünkü adsorban yüzeyindeki aktif uçların sayısı sınırlıdır. Aktif uçların sayısını arttırmak için adsorbanın ısıtılarak aktif hale getirilmesi gerekmektedir. Bir çok adsorban havanın nemini kolayca kaparak inaktif hale geçtiğinden bu işlem özellikle ince tabaka kromatografisi uygulamasından önce yapılmalıdır.

Adsorbanlar kendi aralarında üçe ayrılırlar. Bunlar;

- (a) **Zayıf kuvvette olanlar**: Şeker, klorofil, ksantofil gibi bitki pigmentleri, nişasta, enzimler, selüloz ve talk,
- (b) **Orta kuvvette olanlar**: CaCO_3 , Ca(OH)_2 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgCO_3 ve Mg(OH)_2 ,
- (c) **Kuvvetli olanlar**: Salisilik asit, magnezyum silikat, alumina, silikajel, aktif kömür, kaolin, bentonit ve diğer killerdir.

2.2.2. Partisyon (dağılma) mekanizması

Bir karışımdaki maddelerin birden fazla çözücü içerisinde çözünürlükleri oranında ayrışmasına “partisyon (dağılma)”, bu mekanizmadan yararlanarak karışımların birbirinden ayrılması yöntemine ise “partisyon kromatografisi” denilmektedir.

Partisyon kromatografisinde, bir madde iki fazlı bir sisteme konulmakta ve çözünürlüğü oranında iki faz arasında dağılmaktadır. Hareketsiz faz su veya sulu çözelti değil de, apolar bir organik sıvı ise sıklıkla partisyon kromatografisi kullanılmaktadır. Bu yöntemde genelde hareketsiz faz hidrofilik (suyu seven), hareketli faz ise hidrofobiktir (suyu sevmeyen). Hareketsiz faza (selüloz vb. gibi) hidrofobik bir maddenin (düşük kaynama noktasına sahip petrol eteri ile) emdirilmesi halinde hidrofobik bir hareketsiz faz elde edilmekte ve hidrofilik bir hareketli faz, yıkama çözeltisi olarak kullanılmaktadır (Erdik ve ark. 1997).

2.2.3. İyon değişim mekanizması

Benzer yüklü iyonların geri döndürülebilir şekilde yer değiştirmesine “iyon değişimi”, iyon değişimi mekanizmasının rol aldığı kromatografik yönetime ise “iyon değişim kromatografisi” denilmektedir. Bu yöntemde; hareketsiz fazı oluşturan iyon değiştiriciye kimyasal bağlarla bağlı yüklü gruplar, hareketli fazdaki benzer iyonlarla yer değiştirirler. Bu yer değiştirme istendiği anda geri döndürülebilmektedir. Böylece değiştirilebilir iyon taşıyan maddelerin (asitler, antibiyotikler, amino asitler, alkaloidler vb.) ayrılması sağlanmış olmaktadır.

İyon değişim kromatografisinde, bir karışımdaki iyonlar, bir iyon değiştirici yardımıyla elektrot potansiyellerine göre polarize olmaktadır. Bu nedenle iyonların katı-sıvı fazda dağılımı, (+) ve (-) yüklü iyonik kuvvetlerinin ayrılmasında rol oynamaktadır. İyonlaşabilen grupların reçineye bağlanış durumuna göre hareketsiz faz (reçine), katyonik veya anyonik olabilmektedir.

Örnekteki iyonik bileşenlerin bu reçinelere olan ilgileri ve kolonun seçimliliği; ortamın pH değerine, iyonik şiddete, iyonların yük ve büyüklüğüne, reçinenin porozitesine, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlıdır.

Kullanılan iyon değiştiriciler, katı reçineler olabildiği gibi, bir katı yüzeyine film halinde tutturulmuş sıvı halindeki reçineler de olabilmektedir. İyon değişimi kromatografisinde kullanılan hareketli faz, belli bir pH değerine tamponlanmış sulu çözeltidir. Bu nedenle yöntem; özellikle metal iyonlarının, anyonların, protein ve amino asitlerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Hidrojen iyonu ile doyurulmuş (asidik) bir iyon değiştirici reçineye +1 yüklü iyonların ilgisi; $Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+ < Tl^+$; +2 yüklü iyonların ilgisi ise; $Mg^{+2} < Zn^{+2} < Co^{+2} < Cu^{+2} < Cd^{+2} < Ni^{+2} < Ca^{+2} < Sr^{+2} < Pb^{+2} < Ba^{+2}$ sırası ile artmaktadır.

İyon değiştirici reçinelerle doldurulmuş kolonlarda ayrıca seyreltik çözeltilerde bulunan çok az miktardaki metal iyonları tutulup, daha sonra kolondan daha küçük hacimdeki bir çözücü ile dışarı çıkartılarak değiştirilmektedir. Bir başka yararlı uygulama ise, bir çözeltinin, içindeki istenmeyen katyonlardan arındırılmasıdır.

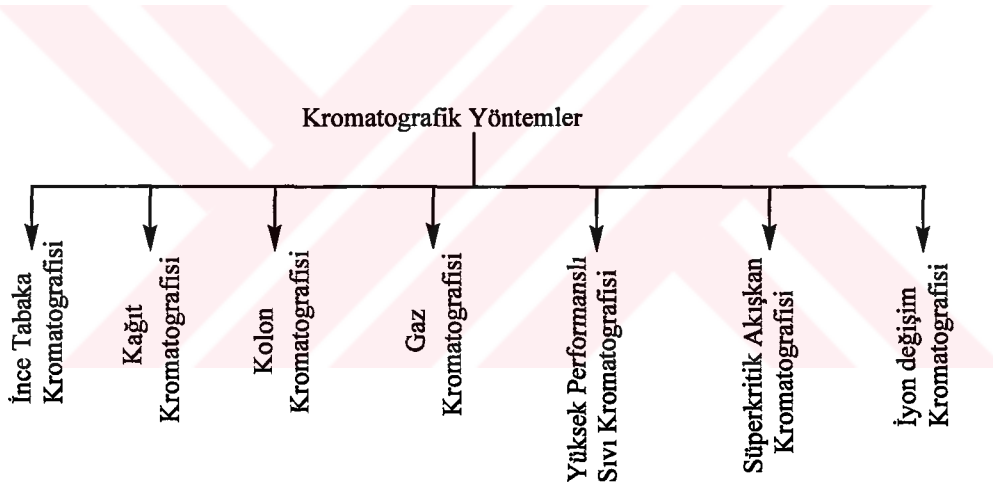
2.2.4. Jel geçirgenliği mekanizması

Bir karışımdaki maddelerin porlu (gözenekli) bir jel sisteminden geçirilerek, büyük moleküllerin küçük moleküllerden önce jelden geçmesine “jel geçirgenliği”, bu mekanizmadan yararlanarak karışımların birbirinden ayrılması yöntemine ise “jel geçirgenliği kromatografisi” denilmektedir. Bu yöntemde, maddeler molekül büyüklüklerine göre ayrılmakta ve hareketsiz faz olarak doğal (selüloz gibi) veya yapay (sefadeks gibi) bir jel sistemi, hareketli faz olarak ise ayrılması istenen karışımdaki maddeleri tamamen çözebilen bir çözücü

kullanılmaktadır. Hareketsiz faz olarak kullanılan ve katının içindeki boşluklara girebilen küçük moleküller, kolonda daha çok tutunurlar. Bu boşluklara giremeyen büyük moleküller ise kolondan hızlı bir biçimde sürüklenerek ayrılırlar. Bu yöntem, özellikle kromatografik ayırma sırasında bozunması veya değişikliğe uğraması istenmeyen protein ve enzim gibi biyolojik moleküllerin ve biyolojik sıvılardaki yüksek mol kütleli bileşenlerin ayrılması işleminde kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntem ile polimerlerin ortalama mol kütleleri ve dağılımları da belirlenmektedir (Yıldız ve ark. 1997).

2.3. Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması

Kromatografik yöntemler, hareketli ve hareketsiz fazın türüne göre Şekil 2.3'deki gibi sınıflandırılabilirler.



Şekil 2.3. Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması

2.3.1. İnce tabaka kromatografisi

İnce tabaka kromatografisinde, sabit faz; cam, alüminyum veya plastikten yapılmış düz bir destek üzerine ince tabaka halinde sürülmektedir. Hareketli faz ise bir çözücü veya bir çözücü karışımından oluşmaktadır. İnce tabaka

kromatografisinde tüm mekanizmalar geçerli olmasına karşın, genellikle adsorpsiyon mekanizması daha etkilidir.

2.3.2. Kağıt kromatografisi

Kağıt kromatografisinde sabit faz olarak, Whatman vb. gibi özel kağıtlar veya kaba süzgeç kağıdına emdirilmiş madde; hareketli faz olarak da, ince tabaka kromatografisinde olduğu gibi bir çözücü veya bir çözücü karışımı kullanılmaktadır. Jel geçirgenliği hariç diğer mekanizmaların hepsi bu tür kromatografik ayırmalarda etkin olmasına karşın, çoğunlukla partisyon mekanizması diğerlerinden daha etkilidir.

2.3.3. Kolon kromatografisi

Kolon kromatografisinde sabit faz, aktif yüzeyli katı bir madde, hareketli faz ise bir çözücü veya çözücü karışımını içermektedir. Sabit faz, cam veya metal kolona uygun şekilde doldurularak hazırlanmakta, fakat genellikle cam kolonlar daha fazla tercih edilmektedir. Kolon kromatografisi işlemi sırasında, ayırımı yapılacak karışımın uygun bir çözücüdeki çözeltisi belli bir hızla bu kolondan geçirilmektedir. Karışım, çözücü akışı ile aşağıya doğru ilerlerken polaritelerine göre bileşenlerine ayrılmaktadır. İnce tabaka kromatografisindeki gibi tüm mekanizmalar geçerli olmasına karşın, çoğunlukla adsorpsiyon mekanizması daha etkilidir.

2.3.4. Gaz kromatografisi

Gaz kromatografisi kendi arasında gaz-sıvı ve gaz-katı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İki yöntemin farkı, gaz-sıvı kromatografisinde sabit fazın sıvı, gaz-katı kromatografisinde ise katı bir adsorban olmasıdır.

2.3.4.1. Gaz-sıvı kromatografisi

Sabit faz, genellikle destek katısı üzerine hareketsiz faz (sıvı) kaplanarak hazırlanan kapiler kolonlardır. Kolon yüksek sıcaklıkta tutularak ayrılacak maddelerin gaz fazına geçmesi sağlanmaktadır. Hareketli faz ise inert (N_2 gibi) bir gazdır. Madde kolona enjekte edildikten sonra, önce gaz haline getirilmekte, daha sonra sürükleyici gaz ile kolon içerisinde hareket ettirilerek ayırım gerçekleşmektedir. Ayrılan bileşenler kolon çıkışına bağlanan uygun bir dedektörle belirlenip kaydedilmektedir. Gaz-sıvı kromatografisinde diğer kromatografik yöntemlerden farklı olarak sadece partisyon mekanizması geçerlidir.

2.3.4.2. Gaz-katı kromatografisi

Gaz-katı kromatografisinde, sabit faz, katı adsorban içeren kolondur. Gaz-sıvı kromatografisindeki gibi uygulanmakta, fakat bu yöntemde gaz-sıvı kromatografisinden farklı olarak adsorpsiyon mekanizması geçerlidir. Eğer ayrılacak bileşikler, gaz veya küçük moleküllü hidrokarbonlar ise bu yöntem kullanılmakta ve ayırma, aktif yüzeyli bir katının üzerinde adsorplanarak gerçekleşmektedir.

2.3.5. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi

Bir sıvıda çözülmüş olan ayrılacak bileşenler, bir kolonda bulunan genellikle katı bir destek maddesi üzerindeki sabit faz ile farklı etkileşime girmekte ve kolon içinde farklı hızlarda ilerleyerek, kolonu farklı alıkonma sürelerinde terk etmektedirler. Gaz kromatografisinden farklı olarak hareketli faz (sürükleyici) sıvıdır. Burada sürükleyici sıvı, pompalarla kolona pompalanarak yüksek hareketli faz akış hızı sağlanmakta, ayırma çabuk ve tam olarak gerçekleşmektedir. Ayrılan bileşikler kolon çıkışına bağlanan uygun bir dedektörle belirlenip kaydedilmektedir. Bu tip yüksek hızda gerçekleştirilen

ayırımların yapıldığı sıvı kromatografik yöntemlere “yüksek performanslı sıvı kromatografisi sistemleri (HPLC)” denilmektedir.

Geleneksel sıvı-sıvı kromatografisi oldukça yavaş ve çözücü akışı sırasında kolonun sıkışması olasıdır. Ayrıca normal kolon kromatografisinde kolondan alınan her bileşen tanımlanmak amacıyla titre edilmek zorundadır. Elde edilen fraksiyonlar çok az miktarlarda aranan bileşeni içerdiğinden yöntem pratik değildir. Ayrıca kolonda sürüklenen bileşenler renkli bantlar oluşturmadığı sürece onları görmek olanaksızdır. Dolayısıyla kolondan alınan hangi fraksiyonun titre edileceği belirgin değildir, fakat HPLC’de farklı dedektörler bu amaçla kullanılmakta ve çok hızlı bir şekilde ayırım sağlanmaktadır. Örneğin; UV-görünür bölge dedektörü, özellikle 254 nm’de absorpsiyon yapan birçok aromatik bileşiğin ayrılmasında ve tanımlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. HPLC’de en önemli değişkenlerden birisi de kolaylıkla ayarlanabilen hareketli faz akış hızıdır. Böylece teorik plaka eşdeğer yüksekliği (TPEY) değişebilir ve arzulanan minumum düzeyde tutulabilir. Çünkü bir kolonda, daha düşük TPEY, daha fazla teorik plaka sayısı, dolayısıyla, bu daha iyi ayırım anlamına gelmektedir. Geleneksel kolon kromatografisinde kolonun sürekli izlenmesi, sıkışıklığın giderilmesi gibi zorluklar vardır. Buna benzer sorunların olmadığı bir kromatografik yöntem olan yüksek performanslı sıvı kromatografisi 1960’lı yıllarda kullanılmaya başlanmış ve günümüzde de yöntem, geliştirilerek kullanılmaya devam etmektedir. HPLC’nin alet tasarımı ve uygulaması gaz-sıvı kromatografisine benzemesine karşın, aralarında bazı belirgin farklılıklar bulunmaktadır. En önemli farklılıklardan birisi gaz kromatografisinde sadece partiyon mekanizması etkili iken HPLC’de her dört mekanizma da rol oynamaktadır. Diğer bir fark ise HPLC’de hareketli faz gaz-sıvı kromatografisindeki gibi bir gaz değil sıvıdır. Ayrıca bu yöntemin uçucu olmayan bileşenlere uygulanabilmesi gibi bir başka üstünlüğü de vardır. HPLC’nin diğer sıvı kromatografik yöntemlere göre en önemli üstünlüklerinden birisi de kullanılan hareketli fazın kolon boyunca yüksek hızda pompalanabilmesidir. Yöntemin bu kadar yaygın olmasının diğer nedenleri; duyarlılığının yüksek olması, kantitatif tayinlere kolaylıkla uygulanabilir olması, uçucu olmayan türlerin veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen türlerin ayrılmasına uygun olması, doğruluk

ve kesinliğinin yüksek olması ve hepsinden de önemlisi birçok bilim dalında ve endüstride uygulanabilir olmasıdır. Yöntem ile; amino asitler, proteinler, nükleik asitler, aromatik hidrokarbonlar, karbonhidratlar, ilaçlar, terpenoidler, pestisitler, antibiyotikler, steroidler, metal-organik türler ve çeşitli inorganik bileşikler kolaylıkla analiz edilebilmektedirler.

Pratikte hareketli fazı sabit fazından daha az polar olan sıvılarla gerçekleştirilen kromatografiye normal faz-, sabit fazından daha polar sıvılarla yapılan kromatografiye ise ters faz sıvı kromatografisi denilmektedir. Mol kütlesi 10000'den daha büyük molekülleri ters-faz dağılma kromatografi ile incelemek olası ise de, bu amaçla boyut seçicilik kromatografisi daha çok tercih edilmektedir. Daha küçük mol kütleli iyonik türler için, iyon değiştirme kromatografisi uygundur. Küçük, polar, ancak iyonik olmayan türler, en iyi dağılma kromatografisi yöntemleri ile incelenebilir. Ayrıca, bu işlem, homolog serilerin ayrılması için çoğu zaman daha kullanışlıdır. Adsorpsiyon kromatografisi genellikle, polar olmayan türlerin, yapısal izomerlerin ayrılması ve alifatik hidrokarbonlar gibi bileşik sınıflarının alifatik alkollerden ayrılması için seçilmektedir.

Kullanılan kolon, yüksek basınçlara dayanıklı ve genellikle paslanmaz çelikten yapılmıştır. Kolon, normal kolon kromatografisinde olduğu gibi küre şeklindeki katı destek maddesi ile film şeklinde kaplanmış sabit sıvı bir fazı içerir ve hareketli faz ile analiz edilecek olan karışım beraberce kolon boyunca aşağıya doğru sürüklenirler. Sıvı ve küre taneciklerinin birarada bulunduğu bu durum porlu tabaka olarak adlandırılmaktadır. Taneciklerin porlu tabakası normal kolon kromatografisindeki silikajele benzemektedir. Normal kolon kromatografisinden farklı olarak HPLC'de hareketli faz için bir depo bulunmakta ve bu depodan hareketli faz kolon boyunca aşağıya doğru bir HPLC pompası ile pompalanmaktadır. Pompanın giriş basıncı 500-5000 psi arasındadır. Analiz edilecek örnek, bir şırınga ile kolonun üst tarafında bulunan enjeksiyon bölümünden enjekte edilmektedir. Partisyon mekanizması ile ilerleyen ve birbirinden ayrılan bileşenler öncelikle kolonu terk edip dedektörde sinyal olarak kaydedilmekte ve daha sonra çıkışta bir toplama kabında fraksiyonlar halinde toplanmaktadırlar.

Gaz kromatografisi ile HPLC'nin kolon verimlilikleri ve ayırma güçleri arasında farklılıklar vardır. En uygun hareketli faz akış hızları için bulunan teorik plâka eşdeğer yüksekliği (TPEY), iki kromatografik yöntem için de aynı büyüklüklerdedir; fakat teorik plaka sayısı, N , sıvı kromatografisinde 100-1000, gaz kromatografisinde ise 1000-50000 arasında değişmektedir. Hareketli faz akış hızları, örneğin; gazın akış hızı, viskozitesi çok farklı olduğundan sıvıdan çok fazladır. Ayırma hızı van Deemter eşitliğindeki "C" terimi ile orantılıdır. Bu terim, gaz için, sıvı hareketli faza göre 10^3 - 10^5 defa daha küçüktür. Bu nedenle iyi bir ayırma için sıvı kromatografisinde az teorik plaka sayısı (N) yeterli olmakta ve kolon boyları 10-100 cm arasında değişmektedir. Gaz kromatografisinde ise kolon boyları çok daha uzun, fakat kolon çapları ise HPLC'deki kolonlarla aşağı yukarı aynı boyutlardadır.

2.3.6. Süperkritik akışkan kromatografisi

Süperkritik akışkan kromatografisi, gaz ve sıvı kromatografilerinin üstün taraflarını biraraya getiren, bunların karışımı olan bir yöntemdir. Bazı uygulamalarda hem gaz-sıvı hem de yüksek performanslı sıvı kromatografisine üstünlük sağlamaktadır. Süperkritik akışkan, bir maddenin, kritik sıcaklığının üzerine ısıtıldığı zaman elde edilen fiziksel hali olarak tanımlanmaktadır. Süperkritik akışkan kromatografisinde hem dolgu hem de açık tip kolonlar kullanılabilir. En çok kullanılan hareketli faz ise CO_2 'dir. Süperkritik akışkan kromatografisinin en önemli üstünlüğü, gaz-sıvı kromatografisinde kullanılan duyarlı ve çok amaçlı dedektörlerin bu yöntemde uygulanabilmesidir. Yöntem, en çok ağır petrol fraksiyonlarının ayrılmasında kullanılmaktadır.

2.3.7. İyon değişim kromatografisi

Önceleri iyon değişim kromatografisi olarak bilinen iyon kromatografisi, sıvı kromatografisinin iyonlara uygulanan türü olarak sınıflandırılabilir. Yöntem genel olarak, iyonların ve iyonlaşan türlerin ayrılmasında, oligomerik iyon karışımlarının kalitatif dağılımlarının belirlenmesinde, karışımdaki birkaç iyonun

aynı anda (eş zamanlı) ve düşük derişimli ve özellikle girişim yapan matrikslerin bulunduğu örneklerdeki iyonik türlerin deriştirilmesinde (ön deriştirme) ve belirlenmesinde kullanılmaktadır. İyon kromatografisi ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 3’de verilmektedir.



3. İYON KROMATOĞRAFİSİ

Organik bileşiklerin yüksek performans sıvı kromatografisi ile ayrılması üzerine çalışmalar 1970'li yıllarda yoğunlaşmış fakat inorganik iyonların kromatografik yöntemle ayrılmaları bu tarihlere kadar başarılamamıştır. İyonlar için uygun dedektörlerin olmaması otomatik iyon değişim kromatografisinin gelişimini engellemiştir. 1975 yılının başlarında, ilk defa iyon kromatografisi ile iletkenlik dedeksiyonunun kullanımı Small ve ark. (1975) tarafından geliştirilmiştir. Günümüzde, iyon kromatografisi için bilinen birkaç modern dedektör türü bulunmaktadır. Bunlar renk verici reaktiflerle post-kolon reaksiyonu oluşturabilen spektrofotometrik dedektörler veya UV'de absorpsiyon yapan eluentler içeren özel elektrokimyasal dedektörler ve özellikle de iletkenlik dedektörleridir. İlk iyon değişim çalışmalarında, eser miktarda izotop ve radyokimyasal maddenin ayırımı gerçekleştirilmiştir (Ketelle ve Boyd 1947; Boyd ve Myers 1947). Daha sonra Kemula, civa damla elektrokimyasal dedektörü kullanarak bazı organik bileşikleri kantitatif olarak belirlemiştir (Kemula 1962).

Bundan sonra bulunan kırılma indisi dedektörleri ile organik iyonların ayrılmasında çok iyi sonuçlar elde edilmiştir (Rieman 1970). Pollard ve arkadaşları (Pollard ve ark. 1963) ve daha sonra Freed (Freed 1975) fotometrik dedektörleri alkali ve toprak alkali metalleri ayırmada kullanmışlardır. Başka bir çalışmada ise iletkenlik; NO_3^- , CH_3COO^- ve BO_3^{3-} iyonlarının selüloz iyon değiştirici ile ayrılmasında kullanılmıştır (Duhne 1962). Amino asitlerin ayrılması floresans (Maeda ve ark. 1973) ve spektrofotometrik dedektörün (Spackman 1958) birlikte kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fritz ve ark. (1974), iyon değişim kromatografisiyle metal iyonlarının ayrılmasında otomatik spektrofotometrik dedeksiyonun kullanılabileceğini önermişlerdir. Bu ayırma ve dedeksiyonların çoğunun duyarsız olması, analiz süresinin uzun olması, belirli sayıda iyonların belirlenebilmesi vb. sebeplerden dolayı kullanım alanları oldukça sınırlıdır. İyonların belirlenmesinde kullanılan spektrofotometre, fluorimetri, titrimetri; potansiyometri ve amperometri gibi diğer pek çok ayırma yöntemi de yeterince duyarlı değildir. Ancak 1975'de Small ve ark, alışılmışın dışında otomatik iletkenlik dedeksiyonunu iyon değişim kromatografisinde

kullanmışlardır. Bu çalışma, kromatografi alanında önemli bir kilometre taşıdır, çünkü ilk defa aynı anda birçok inorganik veya organik iyonun ölçümü ve hızlı ayırımı gerçekleştirilmiştir. “İyon kromatografisi” adı kısa sürede yaygınlaşmıştır. İyon kromatografisinde, anyon ve katyonları ayırmak için bir iyon değiştirici kolon (eluent iyonlarının çoğunun ortamdan uzaklaştırıldığı bir birim) veya ikinci bir suppressor kolon ve ayrılan iyonların kaydedildiği bir iletkenlik dedektörü kullanılmaktadır. Bu yöntem sayesinde yüzlerce sorun çözülmüştür. Daha sonra 1979’da Gjerde ve ark., tek-kolon veya non-suppressed iyon kromatografisi terimini ortaya atmışlardır. Tek-kolon kullanımıyla yapılan ayırmalar için daha detaylı başka bir çalışma da, Fritz ve arkadaşları tarafından 1980’de yayınlanmıştır. Bu çalışmalar, iyon kromatografisi sistemlerinde iyon analizinin başlangıcını oluşturmuştur.

İyon kromatografisi, sıvı kromatografisinin bir alt sınıfı olarak düşünülebilir. Sıvı kromatografisinin en önemli temel bileşeni kolondur. Kolon, çoğunlukla küresel, ince partiküller içeren bir jel veya katı ile basınç altında paketlenmiştir. Kolonun içine yerleştirilen bu materyal sıvı kromatografisinde sabit faz olarak adlandırılmaktadır. Kolondan sürekli olarak geçirilen sıvıya ise hareketli faz denilmekte ve bu faz, bir pompa aracılığıyla kolona sürekli pompalanmaktadır (Small 1989).

İyon kromatografisi genel olarak sulu örneklerle, su içerisinde çözünebilir veya sulu çözeltiye ekstrakte edilebilir katı örneklerle uygulanmaktadır. Sulu örnekler için, ön işlemler gerekmez, fakat bazen de numuneyi iyon kromatografisi sistemine vermeden önce seyreltme veya süzme işlemleri gerekebilir. Toprak veya hava filtreleri gibi çözünmeyen katı numunelerin analizi için genellikle bunların önce sulu çözelti içerisine ekstrakte edilmesi gerekmektedir. Gaz numunelerin analizleri oldukça ilginçtir ve üzerindeki araştırmalar devam etmektedir (Statler 1997).

İyon kromatografisi, sulu çözeltilerdeki bazı spesifik analitik sorunların çözümü için geliştirilmiştir. Sulu çözeltide katyonların, anyonların kantitatif olarak belirlenmesinde ve ayrılmasında klasik yöntemler, her bir iyon için farklı yöntem ve farklı reaktifler gerektirmektedir. Ayrıca matriks sorunları da bazı karışıklıklara yol açmakta ve bunlara ek olarak klasik yöntemlerle kimyasal

yönden birbirine benzer türlerin ayrılması oldukça zor olmaktadır. Böylece benzer iyonların çoğunun belirlenmesi için spesifik analitik yöntemler gerekmektedir, dolayısıyla $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb)'den daha düşük derişimlerdeki iyonları klasik yöntemlerle belirlemek oldukça zordur. Bütün bu sorunlar iyon kromatografisi kullanılmasıyla giderilebilmektedir.

İyon kromatografisinde genellikle 5 ile 200 μL hacimlerde örnekler kullanılmaktadır. Seyreltme, çözme ve süzme en çok kullanılan örnek hazırlama yöntemleridir. Örnek hazırlama işlemleri dışında analiz süresi 3 dk ile 2 saat arasında değişebilmektedir, fakat genellikle analiz 10-15 dk sürmektedir (Statler 1997).

Modern iyon kromatografisi daha önceden değinildiği gibi ilk defa (Small ve ark. 1975) tarafından ortaya atılmıştır. Bu yöntemde; Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ve PO_4^{3-} gibi anyonlar veya Na^+ , NH_4^+ , K^+ ve Ca^{+2} gibi katyonların belirlenmesi için iyon kromatografisi cihazına eş zamanlı olarak iletkenlik dedektörü bağlanmıştır. Daha sonraları hareketli fazdan veya eluentten gelebilecek iletkenlik sinyallerini azaltmak ve analit sinyalini arttırmak için suppressor kolon kullanılarak sistem geliştirilmiştir.

İyon kromatografisi diğer kromatografik yöntemlere göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir:

- Yüksek duyarlılığa sahiptir. Bilinen birçok inorganik iyon için tayin sınırı yaklaşık $1\text{-}5 \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) arasındadır. Buna karşın bu sonuç, dedektörün analite karşı verdiği cevaba, ayırma yönteminin doğasına ve büyük ölçüde numunede girişim yapan türlere bağlıdır.
- Rutin analizler için kesinlik yaklaşık % 3, fakat bir iç (internal) standart kullanılarak analizin dikkatli ve denetim altında yapılmasıyla bağlı standart sapmayı % 1'den daha düşük elde etmek olasıdır.
- Bir numunedeki çok farklı iyonlar tek basamakta kolayca belirlenebilmektedir.
- Diğer analitik yöntemlerde karışıklığa yol açan matriks sorunları ile iyon kromatografisinde karşılaşmamaktadır.

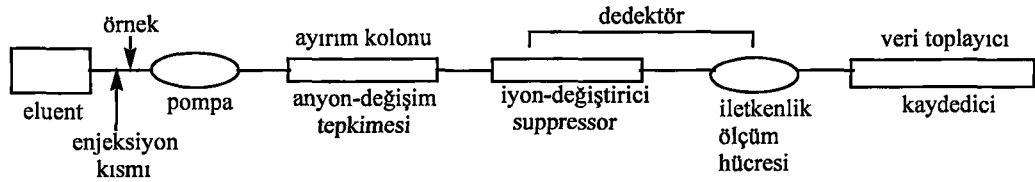
İyon kromatografisi ile iyonik türlerin ayrılmasında, iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Sentetik iyon değiştirici reçineler uzun yıllardır bilinmektedir. İdeal iyon değişim materyallerinin yükleri kalıcı ve bu yük pH ile değişmemektedir. İlk kullanılan anyon değişim reçinelerinde kuaterner alkil amonyum grupları, katyon değişim reçinelerinde ise sülfonik asit grupları bulunmaktaydı. Modern iyon kromatografisi uygulamalarında kullanılan ilk reçinelerin yüzeyi stirendivinilbenzen ile kaplanmıştır. Bir çok anyon 30 dk'da, alkali metal katyonları ise yaklaşık 25 dk'da iyon kromatografisi cihazı ile ayrılmıştır. Bugün kullanılan yüksek-verimli iyon değişim reçineleri ile analiz süreleri çok daha kısalmıştır. Anyonlar için analiz süresi 3 dk'ya, I. ve II. grup katyonlar için 10 dk dolaylarına kadar düşmüştür. Analiz hızındaki bu gelişmeler reçinenin seçiciliğine, yapısının homojenliğine ve düzenliliğine bağlıdır. İyon kromatografisinde ince bir tabaka şeklinde kullanılan reçine, iyonların reçine içerisine difüzyonunu engelleyerek band genişlemesini minimum düzeylere indirmektedir. Ayrıca analiz hızı gradient iyon kromatografilerinin kullanılmasıyla da arttırılabilmektedir. Bu yöntemle, eluent derişimi artmakta ve böylece çok zayıf ve çok kuvvetli tutunan iyonların daha kısa sürede ayrılmaları gerçekleşmektedir (Statler 1997).

İletkenlik dedektörü, iyon kromatografisinde en çok kullanılan dedektör türüdür. Hücre sıcaklığının denetimi ve elektronikteki gelişmelere paralel olarak bu tür dedektörlerde kromatogramlardaki gürültü azalmıştır. Yeni hücre tasarımları ve suppressor teknolojisinin gelişmesiyle birçok iyon için düşük derişimlerde bile analiz gerçekleştirilebilmektedir. 25 µL enjeksiyonda 0,1 ng veya 10 µg L⁻¹ (ppb)'den daha düşük derişimler belirlenebilmektedir.

Elektrokimyasal veya amperometrik dedektörler; CN⁻, SO₃⁻² ve I⁻ gibi elektroaktif iyonların analizinde sıklıkla kullanılmaktadır. Son yıllardaki gelişmeler sonucunda aminler ve indirgenmiş sülfür grupları içeren birçok elektroaktif bileşiğin analizi de bu dedektörler ile yapılabilir hale gelmiştir (Statler 1997).

Bir iyon kromatografisi cihazının ana bileşenleri beş bölümde incelenebilir (Şekil 3.1). Bunlar;

- Eluent pompası ve sıvı kapları,
- Enjeksiyon kısmı,
- İyon değıştirici ayırım kolonu,
- Suppressor kolonu ile beraber iletkenlik dedektörü ve veri toplayıcı,
- Rejenerasyon pompasıdır.



Şekil 3.1. İyon kromatografisi cihazının ana bileşenleri (Smith ve Chang 1991)

Tüm iyon kromatografisi sistemlerinde, bir eluent ve pompası, enjeksiyon kısmı, iyon ayırımlarının gerçekleştiği bir ayırma kolonu ve dedektör bulunmaktadır. Bazı iyon kromatografi sistemlerinde ayırma kolonu ile dedektör arasında, eluent iyonlarının background iletkenliğini azaltıp, örnek iyonlarının tek ve daha iletken forma dönüşmesini sağlamak amacıyla bir suppressor kolon kullanılmaktadır. Bu tür sistemlere suppressed iyon kromatografisi, buna karşın suppressorün kullanılmadığı, dolayısıyla ayırma kolonundan çıkan örnek iyonlarının doğrudan dedektöre ulaştığı sistemlere ise non-suppressed iyon kromatografisi adı verilmektedir. Non-suppressed sistemlerde background iletkenliği elektronik devreler yardımıyla düşürülse bile, eser miktardaki madde analizlerini yapmak hemen hemen olanaksızdır. Bu tek kolonlu sistemler, yüksek duyarlılık gerekmeyen veya numunelerin çok kompleks olmadığı durumlarda kullanılmaktadır. Suppressed ve non-suppressed iletkenlik ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 3.6’da verilmektedir (Smith ve Chang 1991).

İyon kromatografisi; toksikolojide, adli tıpta, içme suyu ve atıksulardaki kirliliklerin, hava kirliliğinin, endüstriyel atıkların, biyolojik çözeltilerdeki iyonik türlerin belirlenmesinde, endüstriyel proseslerdeki ara ürünlerin kalite

kontrollerinin yapılmasında, gıda ve içecek analizlerinde, kütle spektrometresi veya diğer spektroskopik yöntemlerden önce karışımlardaki bileşenlerin ayrılmasında, iyonik safsızlıkların tanımlanmasında, karışımlardaki bileşenlerin saflaştırılmasında, değişik numunelerdeki inorganik anyonların ve katyonların, organik asitlerin, aminlerin, amino asitlerin, karbonhidratların veya nükleik asitlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Statler 1997; Smith ve Chang 1991).

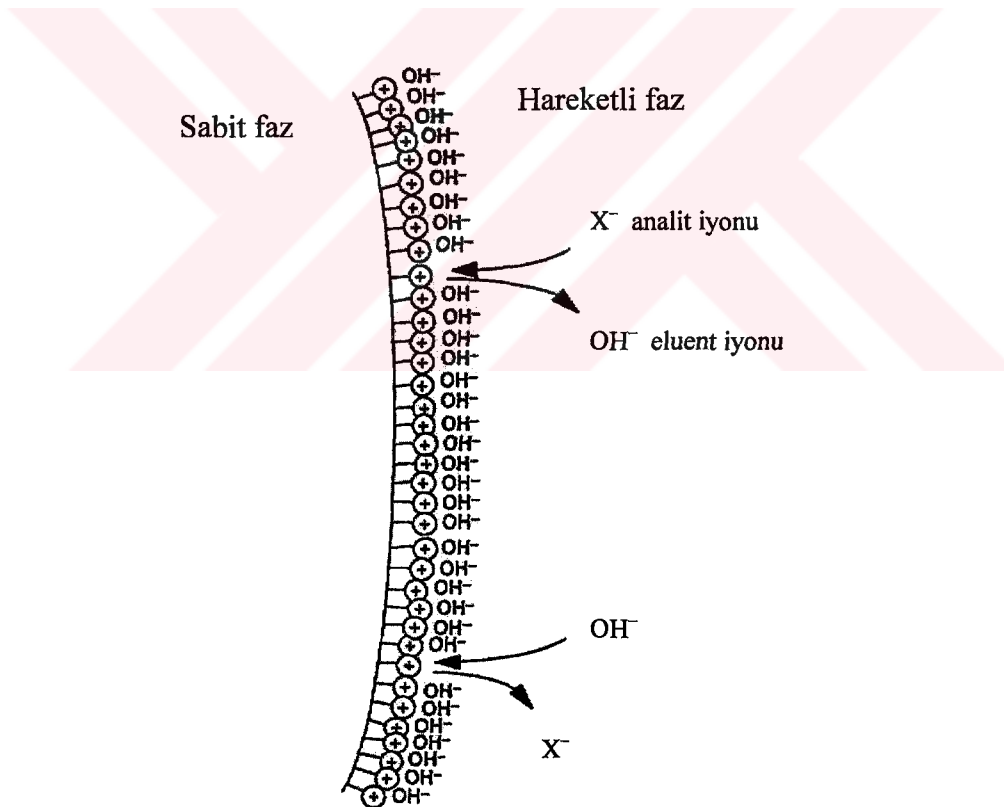
İyon kromatografisi ile bilinen inorganik anyonların dışında en çok belirlenen anyonlar; halojenürler, sülfür ve oksitleri, organik asitler, fenoller, fosfor ve metal oksitleri, boron bileşikleri ve kloro fenollerdir. İyon kromatografisi ile en çok belirlenen katyonlar ise; alkali metaller, toprak alkali metaller ve geçiş metalleridir.

Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ve PO_4^{3-} gibi anyonlar ile Li^+ , NH_4^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi katyonlar ve poliprotik zayıf asit ve zayıf bazların iyonları pH'ları ayarlanarak iyon kromatografisiyle kolaylıkla belirlenebilmektedir. Aminlerin pH'sı yaklaşık 9'un altında katyoniktir. Karboksilik asitlerin pH'sı 3'ün üzerinde anyoniktir. Amino asitler yüksek pH'larda anyonik veya düşük pH'larda katyonik olabilmektedir. Şeker ve benzeri karbonhidratlar pH 12-13'ün üzerinde çok zayıf asit olarak davranmakta ve anyon olarak kromatografik analizleri yapılabilmektedir.

İyon kromatografisi, iyonların ayrılması ve derişimlerinin belirlenmesi için kullanılan kromatografik bir yöntem olmasının yanısıra, anyon ve katyon değişiminde de oldukça sık kullanılan bir ayırma yöntemidir. Bununla beraber iyon seçicilik, iyon paylaşımı ve şelat oluşturma yöntemleri de birçok yönden avantajlar sağlamaktadır. İyonlar, seçiciliği ve özelliği farklı olan birkaç dedektör kullanılarak belirlenebilmektedir. Nötralliğe yakın olan türler için genel olarak iletkenlik dedektörü kullanılmaktadır. Bazı türler için amperometrik, optik, ICP (inductively coupled plasma) veya kütle spektrometre dedektörleri tercih edilmektedir (Statler 1997; Rouessac ve Rouessac 2000).

3.1. İyon Değişimi

İyon değişimi; yüklü bir analit, sabit bir faz ve sabit fazın zıt yüküne sahip bir eluent varlığında gerçekleşmektedir (Şekil 3.2). Zıt yüklü bölgeler fonksiyonel gruplar olarak adlandırılmaktadır. Analit iyonlarını sisteme vermeden (enjeksiyondan) önce, sabit fazdaki elektriksel nötrallığı sağlamak için eluent sisteme verilmektedir. Numune enjekte edildiğinde yeni iyonlar sabit fazın fonksiyonel gruplarıyla etkileşmek için bir yarışa girmektedir. Bu yarış tüm kromatografi kolonu boyunca iki faz arasında gerçekleşmektedir. Sabit faz iyonları ise hareket etmemektedir. İyonlar, yalnızca hareketli faz içinde kolonda hareket halindedirler. Bir iyon sabit fazla ne kadar fazla etkileşirse, kolonda o kadar yavaş ilerler.



Şekil 3.2. Hidroksit eluenti ile bir anyonun iyon değişimi

Analit iyonlarının ayrılması, farklı analit iyonlarının bir fonksiyonel gruba olan ilgilerinin farklı olmasıyla gerçekleşmektedir. Örneğin; A analitinin sabit faza olan ilgisi B analitinden fazla ise A, eluent iyonlarıyla daha iyi yarışacak ve daha uzun süre alıkonacaktır. Bu nedenle A, B'den daha sonra kolondan elue edilecektir. Analitlerin sabit faza olan bağıl ilgileri seçicilik olarak bilinmektedir. Seçicilik; içerdiği fonksiyonel grubun türüne, sabit fazın çevresine yakın fonksiyonel gruba, eluent iyonlarının özelliklerine, eluent iyonunun derişimine, çözücülere veya iyon-paylaşım ajanları gibi iyonik olmayan veya zıt yüklü eluent eklemelerine ve sıcaklık gibi birçok ayırma parametrelerine bağlıdır. İlk iki parametre, iyon-değişim kolonunun tasarımıyla belirlenmekte ve birçok inorganik anyon, organik asit veya inorganik katyonları içeren analitler için optimize edilmektedir.

Sabit fazdaki fonksiyonel grupların miktarı kapasite olarak tanımlanmaktadır. Kapasite, genellikle 1 g reçinenin eşdeğeri veya bir kolonun eşdeğer sayısı olarak bilinmektedir. Kapasitenin yüksek olması, analit iyonlarının kolonda daha uzun süre alıkonmalarına yol açmaktadır. Kapasite, seçicilik değişmeksizin artırılabilmekte veya azaltılabilmektedir (Statler 1997).

3.2. Sabit Faz Türleri

İyon değıştirciler, yüzeydeki iyonik fonksiyonel grupların ve destek olarak kullanılan matriksin yapısıyla tanımlanmaktadır. İyon kromatografisinde yaygın olarak kullanılan fonksiyonel gruplar; sülfonik, karboksilik, fosfonik, fosfinik, arsenik, selenoik asitler, fenoller gibi katyon değıştirciler ve kuaterner amonyum, tersiyer, sekonder ve primer aminler gibi anyon değıştircilerdir.

Katyon değıştircilerin fonksiyonel grupları, sanki iyonlaşıyorlarmış gibi davranabilirler. Bu nedenle kuvvetli asit ve zayıf asit tipine göre sınıflandırılırlar. Kuvvetli asidik fonksiyonel gruplar, geniş pH aralığında, bunun tersine zayıf asidik fonksiyonel gruplar, sınırlı pH aralıklarında iyonlaşırlar. Sülfonik asit gibi katyon değıştirciler kuvvetli asit türü iyon değıştircilerdir. Diğer katyon değıştircilerin çoğunun fonksiyonel grupları zayıftır. Zayıf asidik fonksiyonel gruplar pKa değerlerinden daha yüksek pH değerlerinin kullanılmasını

gerektirmektedir. Örneğin; $-\text{COOH}$ gibi bir karboksilik asit fonksiyonel grubu içeren reçine, pK_a değerinden daha büyük pH değerinde, $-\text{COO}^-$ formunda sadece kation tutabilmektedir. Benzer şekilde, anyon değiştiriciler de kuvvetli baz ve zayıf baz değiştiriciler olarak sınıflandırılabilirler. Kuaterner amonyum fonksiyonel grupları, kuvvetli anyon değiştirici gruplar olarak bilinmektedirler. Kuvvetli baz, geniş bir pH aralığında pozitif yüklü olacak ve bu nedenle zayıf anyon değiştiricilerin aksine bir anyon değiştirici olarak davranacaktır. Örneğin; $-\text{NH}_2$ gibi bir zayıf anyon değiştirici içeren reçinenin $-\text{NH}_3^+$ şeklinde protonlanması için pH değerinin olabildiğince düşük olması gerekmektedir. İyon kromatografi ayırmalarının çoğunda, kuvvetli anyon değiştirici (SAX) veya kuvvetli kation değiştirici (SCX) olarak silika veya polimerik iyon değiştiriciler kullanılmaktadır (Shulamit 2002).

3.2.1. Kolon malzemeleri

İyon kromatografisinde sabit faz için destek maddesi olarak kullanılan malzemeler; silika-bazlı, sentetik organik polimerler ve hidroz oksitler olmak üzere üç başlık altında toplanabilir.

3.2.1.1. Silika-bazlı malzemeler

Silika-bazlı malzemeler iki farklı gruba ayrılabilirler. Birinci grup, silika partiküllerine kimyasal bağ ile doğrudan bağlanan ve bir fonksiyonel grup içeren fonksiyonel silika, ikinci grup ise bir polimer tabakasıyla birinci tabaka arasında silika partiküllerinin yer aldığı, polistiren, silikon veya florokarbon gibi polimer tabakalı silikadır. Bu tabakaya daha sonra fonksiyonel gruplar bağlanmaktadır. Bu partiküllerin, polimerik olanlara göre en önemli avantajı, polimerin ince tabakası boyunca çözünenin difüzyonunun daha hızlı gerçekleşmesi ve dolayısıyla daha etkin bir ayırımın sağlanmasıdır. Fonksiyonel gruplar içeren silika-bazlı iyon değiştiriciler, kuvvetli kation değiştirici formundaki alkil sülfonatlar ve kuvvetli anyon değiştirici formundaki kuaterner amonyumlara kimyasal bağlanmayla oluşturulmaktadır. Kapasiteleri, çok yüksek değildir. UV-görünür bölge

dedeksiyonu ve suppressed iletkenlik dedeksiyonu gerektirmektedir. Polimerik tabakalı silika, düşük kapasiteye sahiptir. Bu nedenle non-suppressed iyon kromatografisi için uygundur. Silika-bazlı sabit fazın en önemli avantajları, kromatografik etkinliğinin, kararlılığının yüksek ve yüksek basınca dayanıklı olmasıdır. En önemli dezavantajı, kolonun sadece $2 < \text{pH} < 7$ aralığında çalışabilmesidir. Silika-bazlı partiküllerin diğer dezavantajı ise, geçiş metalleri gibi yüksek yük yoğunluklu metal iyonlarının yüzeydeki serbest silanoller ve silikaya olan ilgileridir. Bunlar tersinmez olarak yüzeye adsorplanmakta ve analizde girişime neden olmaktadır.

3.2.1.2. Sentetik organik polimerler

İyon değişim kromatografisinde kullanılan polimerik desteklere reçine adı verilmektedir. Bu materyaller, sentetik organik polimerlerin kimyasal olarak türevlerinin hazırlanmasıyla üretilmekte ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Bu reçinelerin eldesinde, öncelikle kimyasal ve fiziksel özellikleri uygun bir polimerin sentezlenmesi ve daha sonra uygun fonksiyonel gruplarla bu reçinenin reaksiyona sokulması gerekmektedir. Birçok iyon değişim reçinesi, stiren ve divinilbenzenin oluşturduğu kopolimerlerden üretilmekte ve bazıları divinilbenzen ve akrilik veya metakrilik asitin kopolimerlerinden oluşmaktadır. İyon kromatografisinde reçinede bulunan fonksiyonel grupların az olması, özellikle aromatik moleküller gibi nötral gruplardan oluşan polimerin yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Bu durumda, orijinal polimerin ters-faz karakteri ve yüzey adsorpsiyon etkisi organik iyonların alıkonmasına katkı sağlamaktadır. Bu etkiler, reçine ve silika-bazlı iyon değiştiriciler arasında farklılıklara neden olmakta ve polar organik çözücülerini içeren eluentler, seçiciliğin denetimi için gerekmektedir.

İki sabit faz materyali karşılaştırılırsa; reçine bazlı iyon değiştiriciler ile 0-14 arası pH değerlerinde örnek ve eluentlerle, bunun tersine silika-bazlı sabit fazda sadece 2-7 arası pH değerlerinde çalışılabilmektedir. Bu, geniş pH aralık değerleri, çok yüklü veya az iyonlaşabilen çözünenlerin seçicilik etkisini azaltmaktadır. Polimerik reçinelerle çalışırken basınç sınırlaması gerekmektedir.

Çünkü, bunlar yumuşak materyallerdir ve bu durum, kolon uzunluğunu ve akış hızını sınırlamaktadır. Makroporöz reçineler ise daha sert ve daha kararlı bir yapıya sahiptirler. Bu nedenle bunlar uzun kolonlarda ve daha yüksek akış hızlarında kullanılmaktadırlar.

3.2.1.3. Hidröz oksit

Alumina silikatlar, alümina, silika veya zirkonyum gibi mineraller iyon değiştiriciler gibi işlev görebilirler, çünkü, iskelet veya matriks materyali, hareketli karşıt iyonlar tarafından nötralleştirilen fazla yük taşımaktadır. Anyon-kasyon ayırmaları bir mixed-bed alümina-silika kolonda gerçekleştirilebilir. Metal oksit, hem asit hem de baz gibi işlev görebilir ve olası anyon-kasyon değişim davranışını belirler.



Hidröz metal oksitlerinin iyon değişim özellikleri, yüksek pH değerlerinde geçerlidir. Yukarıdaki reaksiyonların pH değerleri hidröz oksitin türüne bağlıdır. Matriks, düşük pH değerlerinde bir kasyon değiştirici ve yüksek pH değerlerinde bir anyon değiştiricidir. Bu matriks, tamponun türüne ve yüzey kimyasına bağlı olarak bir izoelektrik pH aralığına sahiptir. Örneğin; silika için izoelektrik nokta 2 ve alumina için sitrat tamponunda 3,5 ve karbonat tamponunda 9,2'dir. Bu nedenle, hidröz oksitin sabit faz olduğu durumda, pH, yüksek seçiciliği kontrol eden parametredir (Shulamit 2002).

3.2.2. Sabit fazın özellikleri

3.2.2.1. İyon kapasitesi

İyon değiştiricinin iyon kapasitesi, sabit fazın kütlesi başına düşen fonksiyonel grubun sayısıyla belirlenmektedir. En yaygın olarak kullanılan birim, yükün milieşdeğeri başına kuru yükün gramı (meq g^{-1}) veya milieşdeğeri başına ıslak yükün mililitresidir (meq mL^{-1}). İkinci durumda, sabit fazda var olan karşıt iyon tipine göre yükün şişme derecesi ve hacmi belirlenmektedir. Bir sabit fazın iyon değişim kapasitesi, elüsyon için hareketli fazda kullanılan yarışan iyonların derişimlerinin belirlenmesinde çok önemli rol oynamaktadır. Yüksek kapasiteli sabit fazlarda, genellikle daha derişik hareketli fazların kullanımı gerekmektedir. Bu durum, HPLC ile iletkenlik dedektörlerinin kullanımında sorun yaratmaktadır. İyon kromatografisinde genelde iyon değişim kapasitesi 10-100 meq g^{-1} değerleri arasındadır.

3.2.2.2. Şişme (swelling)

Organik sabit fazlar, çapraz bağlı polimerik zincirler içeren iyonik fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Bu tip materyaller suyla etkileştiğinde şişerler. Şişmeyle 300 atm basınca çıkarlar. İyonik kapasitesi ne kadar yüksek ve iyonun çapraz bağlanması ne kadar düşük ise polimer şişmeye o kadar duyarlıdır. Hareketli fazın içeriği, şişme etkisinde çok önemlidir. Yüksek çapraz bağlı makroporöz reçineler genellikle yüksek performanslı iyon kromatografisi için sabit faz olarak kullanılırlar.

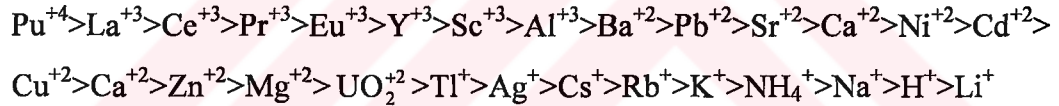
3.2.2.3. Seçicilik

Sabit faza farklı karşıt iyonların bağıl ilgisi, kullanılan koşullar ve iyon değiştiricinin türüne göre değişim göstermektedir. Basit bir iyon değişiminde tek bir alıkonma mekanizması geçerli olmayabilir. Böyle durumlarda fonksiyonel gruplardan sabit faz matriksine adsorpsiyon veya iyon-seçicilik etkisi vardır. Buna

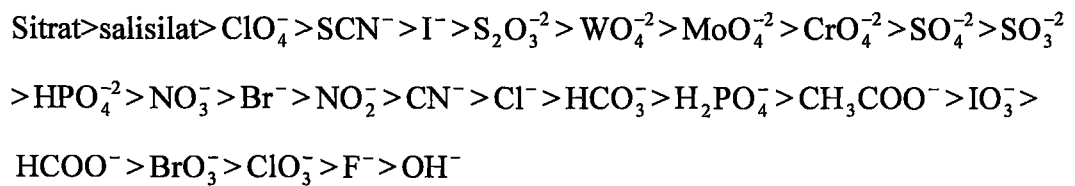
karşın, farklı iyonlar için iyon değıştircilerin yaklaşık davranışları belirlenmiştir. İyonik etkileşimleri etkileyen çözünen iyon, hareketli faz iyonu ve karşıt iyonların özellikleri aşağıda verilmiştir:

- Çözünen iyonun yükü,
- Solvatize iyonun büyüklüğü,
- İyon değışim polimerlerinin çapraz bağlanma derecesi,
- Çözünen iyonun polarlığı,
- Sabit fazın iyon değışim kapasitesi,
- Sabit faz üzerindeki fonksiyonel grupların türü,
- Desteğin sabit faz matriksiyle etkileşiminin boyutudur.

Bir kural olarak, çözünen iyonun yük yoğunluğunun artması onun sabit faza olan ilgisiyle bağıntılıdır. Daha küçük çaplı solvatize olmuş, büyük yüklü iyonlar, çok fazla elektrostatik etkileşimlerden dolayı kolonda daha uzun süre alıkonurlar. Bu durum, daha seyreltik hareketli fazlarda daha sık görülmektedir. Kuvvetli asidik katyon değışim sabit fazına katyonların bağıl ilgilerinin sıralaması genelde aşağıdaki gibidir:



Bu seriden; 0,1 M KCl'ün katyon değıştirici hareketli fazı, 0,1 M NaCl içerenden daha kuvvetlidir, sonucu çıkarılabilir. Kuvvetli bazik anyon değıştircilere anyonların bağıl ilgilerinin sıralaması ise aşağıdaki gibidir:



Sabit faz gözeneklerinden daha fazla solvatize olmuş iyonların uzaklaştırılması, iyon-seçicilik etkilerinde daha yüksek çapraz bağlanmayla sonuçlanmaktadır. Bu iyonlar sabit faza daha az tutundukları için küçük ve daha

büyük yüklü olanlardan daha hızlı elue olurlar ve bunlar daha küçük gözeneklerden geçebilirler. Daha büyük yüklü ve küçük yarıçaplı iyonlar polarize olabilirler ve daha uzun süre alıkonurlar. Yukarıdaki listede son iki özelliğin etkisini belirlemek oldukça zordur (Shulamit 2002).

3.3. İyon Kromatografisinde Kullanılan Hareketli Faz Türleri

Non-suppressed ve suppressed iyon değişim kromatografisi için birbirinden farklı hareketli fazlar kullanılmaktadır.

3.3.1. Non-suppressed iyon değişim kromatografisi için hareketli fazlar

3.3.1.1. Anyonlar için eluentler

Non-suppressed iyon değişim kromatografisinde anyonlar için en çok kullanılan hareketli fazlar (eluentler); aromatik karboksilik asitler ve tuzlar, alifatik karboksilik asitler, aromatik ve alifatik sülfonik asitler, KOH, borat kompleksleri, EDTA ve inorganik tuzlardır.

a) Aromatik karboksilik asitler ve tuzları: Aromatik karboksilik asitlerin tuzları, non-suppressed iyon kromatografisi ile anyonların ayrılmasında çok yaygın olarak kullanılan eluent türleridir. Bunlar düşük iletkenliğine sahiptirler. Seyreltik çözeltilerde düşük background iletkenliğine sahip eluentler kullanılmaktadır. Aromatik kısım yoğun bir UV kromoforudur. Bu nedenle aromatik asit tuzları dolaylı spektrofotometrik dedeksiyon için uygundur. Bu asitlerin tümü zayıftır, bu nedenle tampon özelliğine sahiptir ve bunların bir çoğu poliprotik olduğundan geniş bir pH aralığında tampon özelliği sağlayabilirler. Aromatik karboksilat tuzlarından hareketli faz hazırlamak oldukça kolaydır. Na^+ ve K^+ 'dan daha düşük iletkenliğe sahip LiOH'in uygun miktarının asit ile karıştırılmasıyla bu hareketli faz kolayca hazırlanabilir. Yüksek pH gerektiğinde LiOH'in yerine pH'yı arttırmak için BO_3^{3-} tamponu kullanılmaktadır.

b) Alifatik karboksilik asitler: Alifatik karboksilik asitlerin tuzlarından elde edilen hareketli fazlar, non-suppressed sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sitrik, tartarik, süksinik, fumarik, malik, asetik ve formik asitler bilinen eluent türleridir. Sitrat dışında bunların hepsi zayıf eluentlerdir. Oldukça iletken, UV absorpsiyonu zayıf ve iyon-değişim seçicilik katsayıları düşüktür. Zayıf alıkonan anyonların karışımlarının ayrılması için uygundurlar.

c) Aromatik ve alifatik sülfonik asitler: Sülfonik asitler non-suppressed iyon kromatografisinde, çalışılan eluent pH aralığında, sulu çözeltide tamamen iyonlaşırlar. Bu nedenle eluent pH'sı, çözünenin alıkonma zamanında kritik bir faktör olmamaktadır. Aromatik sülfonik asitler, aromatik karboksilik asitlerin üstün özelliklerinin çoğuna sahiptir. Örneğin; bunlar düşük iletkenliğe, kuvvetli UV absorpsiyonuna ve büyük iyon değişim seçicilik katsayısına sahiptirler. Bu tür gruplar, iletkenlik ve dolaylı spektrofotometrik dedeksiyon için uygun kuvvetli eluentlerdir. En büyük dezavantajları, tampon kapasitesinden yoksun olmalarıdır. Bu nedenle ayırma için pH'ın önemli olduğu durumlarda hareketli faza ek tampon eklenmesi gerekmektedir. Alifatik sülfonik asitler, daha kısa zincirli ve yüksek iletkenliğe sahiptirler. Bunların zayıf UV absorpsiyonu ve ortalama bir iyon değişim seçiciliği vardır ve doğrudan UV dedeksiyonu için uygundurlar.

d) Potasyum hidroksit: Hidroksit iyonu iyon değişiminde yarışan en zayıf iyondur ve çok yüksek iletkenliğe sahiptir. Zayıf alıkonan iyonlar (F^- , ClO_3^- , BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- ve NO_3^-) veya yüksek pH gerektiren zayıf asitler (fenol, silikat, siyanosülfid ve arsenit) için bu eluent son derece uygundur. Dedeksiyon modu genellikle dolaylı iletkenliktir.

e) Borat kompleksleri: Hem H_3BO_3 'ün hem de BO_3^{3-} 'ün, mannitol, glukoz, fruktoz, ksiloz, gliserol, sorbitol veya maltoz gibi polihidroksi bileşiklerle veya glukonik, tartarik, glukoronik ve galakturonik gibi asidik bileşiklerle oluşturduğu nötral veya anyonik kompleksler iyi bilinmektedir. Glukonik asit ile yaptığı kompleks çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

f) Etilendiamintetraasetik asit (EDTA): EDTA, anyonlar için, bir alifatik polikarboksilik asit eluenti olarak kullanılabilir. EDTA aynı zamanda, çok yüklü metalik katyonlar için de kuvvetli bir kompleksleştiricidir. EDTA'nın ikinci en önemli uygulaması da kompleksleşme kapasitesidir.

g) İnorganik tuzlar : Cl^- , SO_4^{2-} veya PO_4^{3-} gibi inorganik anyonlar güçlü eluentler olmalarına karşın, yüksek iletkenliklerinden dolayı doğrudan iletkenlik dedeksiyonunda tercih edilmezler, fakat diğer dedeksiyon yöntemlerinde (UV absorpsiyonu, kırılma indisi, elektrokimyasal ve post-kolon reaksiyonu gibi) kullanılabilirler.

3.3.1.2. Katyonlar için eluentler

Non-suppressed iyon değişim kromatografisinde katyonlar için en çok kullanılan hareketli fazlar (eluentler), inorganik asitler ve organik bazlardır.

a) İnorganik asitler: Nitrik asit gibi inorganik asitlerin seyreltik çözeltileri, non-suppressed iyon kromatografisiyle aminlerin ve alkali metal katyonlarının ayrılmasında çok kullanılan eluentlerdir. Eluentin gücü, yalnızca onun pH'sı ile belirlenmektedir. Hidronyum iyonu, bu çözünenler için yarışan etkili bir katyondur ve hareketli fazın çok yüksek iletkenliği, hassas ve dolaylı iletkenlik dedeksiyonunu olanaklı kılmaktadır.

b) Organik bazlar: Organik bazların protonlanması pH'ın azalmasıyla artmaktadır. Bundan dolayı bunlar, düşük pH'larda katyon değişim eluentleri olarak kullanılmaktadırlar. Tek yüklü protonlanmış bazlar yalnızca tek yüklü aminlerde etkin olurken, iki yüklü bazlar genellikle iki yüklü katyonların ayrılması için daha uygun olmaktadır.

3.3.2. Suppressed iyon kromatografisi için hareketli fazlar

Daha önceden de değinildiği gibi suppressor, iletkenlik dedektörü ve kromatografik kolon arasına yerleştirilen bir alettir. Amaç, eluentin background iletkenliğini azaltmak ve eğer mümkünse analit iyonlarının iletkenliğini artırmaktır. Suppressorler aşağıdaki mekanizmalara göre çalışırlar:

- Hidronyum iyonlarıyla eluent katyonları yer değiştirirler. Bu amaçla, zayıf asitlerin sodyum tuzlarını içeren hareketli fazlar (karbonat, borat) kullanılabilir.
- Hidroksit iyonlarıyla eluent anyonları yer değiştirirler. Bu amaçla Cl^- ve NO_3^- tuzları kullanılabilir.
- Eluent iyonları çöktürmeyle tamamen uzaklaştırılır. Buna bir örnek olarak Ba^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının SO_4^{-2} ile çöktürülerek ayrılması verilebilir.
- Cu^{+2} veya diğer kompleks oluşturabilen iyonlarla kompleksleşerek hareketli fazdaki yüklü iyonlar indirgenir. Bu tür suppressorler için hareketli fazlar uygun şelat içermelidir (Shulamit 2002).

3.3.3. Hareketli fazın özellikleri

Hareketli fazın elüsyon şiddeti; iyonik şiddetin, pH'ın veya anyonun türünün değiştirilmesiyle denetlenebilir. İyon kromatografisinde kullanılan hareketli fazlar, aşağıdaki gibi benzer özelliklere sahip olanların sınıflandırıldığı sulu tuz çözeltileridir. Bunlar;

- Dedeksiyon moduyla uygunluk (suppressed veya nonsuppressed),
- Yarışan iyonun yapısı,
- Yarışan iyonun derişimi,
- Hareketli fazın pH'sı,
- Hareketli fazın tampon kapasitesi,
- İyonik örnek bileşiklerinin kompleks oluşturma yeteneği,

- Organik modifiye edicilerdir.

3.3.3.1. Dedeksiyon moduyla uygunluk (suppressed veya nonsuppressed)

İstenilen ayırma için, uygun hareketli fazın belirlenmesinde kullanılan dedeksiyon modu son derece önemlidir. Elde edilen background ve dedektör sinyali çok yüksek olmamalıdır. Aksi takdirde temel çizginin (baseline) kararlılığı, geniş bir dinamik aralıkta ve elde edilen doğrusallıktan sapacaktır. Yüksek duyarlılık gerektiğinde, hareketli fazın vereceği yüksek cevap (iletkenlik dedektöründe yüksek iletkenlik, UV-görünür bölge dedektöründe yüksek absorbans) onun kullanımını olanaksız hale getirecektir. Partiküler ayırma için alternatif olarak yalnızca yüksek iletkenliğe sahip hareketli faz kullanılacaksa, kolon çıkışıyla dedektör arasında iletkenliği sağlayacak bir suppressor kullanılmalıdır (Shulamit 2002).

3.3.3.2. Yarışan iyonun yapısı

Sabit faza, hareketli faz iyonlarının ilgisi, çözünen iyonların ilgisini etkileyen benzer faktörlerden (yük yoğunluğu, hidratlaşma derecesi, polarite gibi) etkilenmektedir. Sabit faza ilgisi daha fazla olan hareketli faz iyonları daha kuvvetlidir. Bu durum sabit fazla örnek iyonlarının daha düşük etkileşimine yol açmakta, dolayısıyla alıkonma zamanı da daha düşük olmaktadır. Hareketli fazdaki karşıt iyonun derişimi, örnek iyonlarının alıkonmasını etkilemektedir. Derişim daha yüksek olduğunda sabit fazdan örnek iyonlarının yer değiştirmesi ve yarışı daha kuvvetli olmakta ve daha düşük alıkonma sürelerinde elde edilmektedir. Çözünen ve hareketli fazın iyonları arasındaki yarışa derişimin etkisi, çift yüklü iyonlara göre tek yüklü iyonlarda daha fazladır. Çünkü çift yüklü iyonlar daha kuvvetli eluenttirler. Öncelikle uygun yüklü hareketli fazın seçimi yapılmakta, daha sonraki aşamada seçiciliği etkileyen etkenler düşünülmektedir. Bunlar, istenen yüke sahip hareketli faz, tuz grupları içinde polarite ve büyüklük gibi etkenlerdir. Son aşamada ise istenen ayırımı sağlayacak hareketli fazın tuz derişimi ayarlanmaktadır.

3.3.3.3. Hareketli fazın pH'sı

Hareketli fazın pH'sı, fazın özelliklerini belirlemede önemli bir parametredir. Çünkü bu pH, hem çözünen iyonlarının hem de hareketli faz iyonlarının yükünü etkilemektedir. pH'ın etkisi özellikle anyonların ayrılmasında anyonların iyonlaşmasını etkilediğinden dolayı önem kazanmaktadır. Çünkü, asit anyonunun yükü pH ile artmakta, böylece zayıf asit eluentlerinin elüsyon gücü, asit tamamen ayrışmaya kadar pH ile artmaktadır. Hareketli fazdaki zayıf bazlar için tam tersi bir etki gözlenmektedir. pH'sının azalmasıyla, daha yüksek protonlanma derecesi oluşmakta ve hareketli faz kuvvetli bir eluent gibi davranmaktadır. Benzer şekilde, zayıf asit ya da bazlardan türetilmiş çözünen iyonların iyonlaşma derecesi pH'ya bağlıdır. Bu durumda, artan çözünen yükü, onun sabit fazdaki fonksiyonel gruplara olan ilgisiyle artmakta, böylece alıkonma süreleri de uzamaktadır. Bu etkinin görüldüğü örnekler; F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , CN^- ve aminlerdir. Bu iyonlar pH'ya bağlı olmayan diğer iyonlarla karışım halinde olduğunda, hareketli fazın pH'sının denetimi önemli olmaktadır.

3.3.3.4. Hareketli fazın tampon kapasitesi

Hem çözünen iyonlar hem de hareketli faz pH'dan etkilendiğinden, hareketli fazın tampon kapasitesi çok önemlidir ve yüksek değerde olmalıdır. Poliprotik çözünen iyonların alıkonması pH ile belirgin şekilde değişebilmekte ve tek değerlikli yükten iki veya üç değerlikli yüke kadar artmaktadır. Bu durumda, hareketli fazın pH değerinin sabit bir değerde tutulması çok önemlidir ve bu nedenle yüksek kapasiteli tamponlar kullanılmaktadır.

3.3.3.5. İyonik örnek bileşenlerinin kompleks oluşturma yetenekleri

Metalik iyon ayırmaları düşünüldüğünde, hareketli fazın tuzlarının kompleks oluşturmaya yatkınlıkları çok önemlidir. Burada, kompleksleştirici reaktifler metal iyonlarıyla kompleks oluştururlar. Yeni oluşan türler farklı alıkonma zamanlarına sahip olmakta ve bundan dolayı da ayırma işlemi

etkilenmektedir. Kompleksleşme derecesi, hareketli fazın pH'sı kadar kompleksleştiricinin derişimine de bağıdır.

3.3.3.6. Organik modifiye ediciler

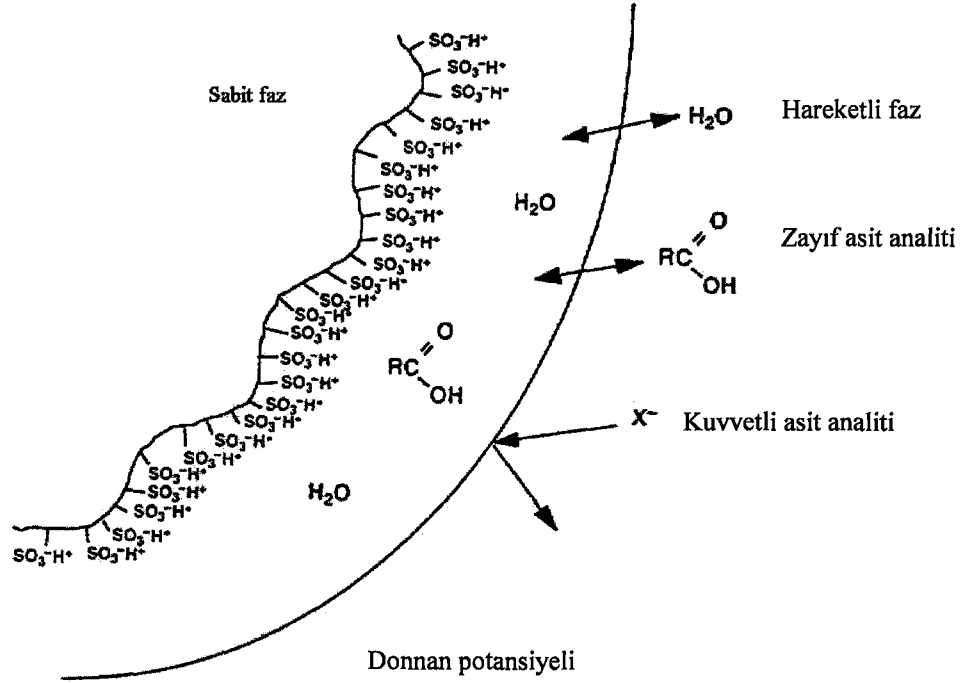
Suyla karışabilen organik çözücüler; CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, gliserol, CH_3CN ve $(\text{CH}_3)\text{CO}$ iyon değışim ayırmaları için hareketli faza bazen modifiye edici olarak eklenmektedirler. Organik çözücülerdeki alkali metallerin iyon kromatografik ayırımında bu çözücüler, ayırma işlemiyle ilgili parametrelerin değışimini etkileyebilmektedir. Örneğın; sabit faza organik iyonların ilgisinin, dolayısıyla kompleksleşme derecesinin değışimi, örnekte veya sabit fazda ya da hareketli fazdaki zayıf asit ve bazların iyonlaşma derecelerinin değışimine yol açmaktadır (Shulamit 2002).

3.4. İyon Seçiciliğı

İyon seçiciliğı, birçok yönden iyon değışiminin bir tamamlayıcısıdır. İyon değışim reçinesi, analit iyonlarıyla genelde aynı yüke ve yüksek iyon değışim kapasitesine sahip olmasına karşın, iyon değışiminde olduğı gibi, sabit faz, bir iyon değışim reçinesidir.

İyon seçiciliğı işlemi (Şekil 3.3), yüksek derişimli iyon değışim bölgesi içeren bir sabit faz ve seyreltik bir hareketli faz arasında bir elektriksel potansiyelin kurulması prensibine dayanmaktadır.

Reçinedeki iyon değışimi bölgelerinin yüksek derişimi, elektriksel nötrallığı sağlamak için, sabit fazdaki karşıt yüklü iyonların yüksek derişimde olmasını gerektirmektedir. Difüzyon kuvvetleri, hareketli ve sabit fazlardaki karşıt iyonların derişimini eşitlemeye çalışmasına karşın, bu sırada sabit fazla aynı yüklü olan analit iyonları ayrılmaktadır. Bu yüksek potansiyel enerjisine Donnan potansiyeli denilmektedir. Donnan potansiyeli, nötral moleküllerin sabit faza geçmesine izin verirken, analit iyonlarını ise itmektedir.



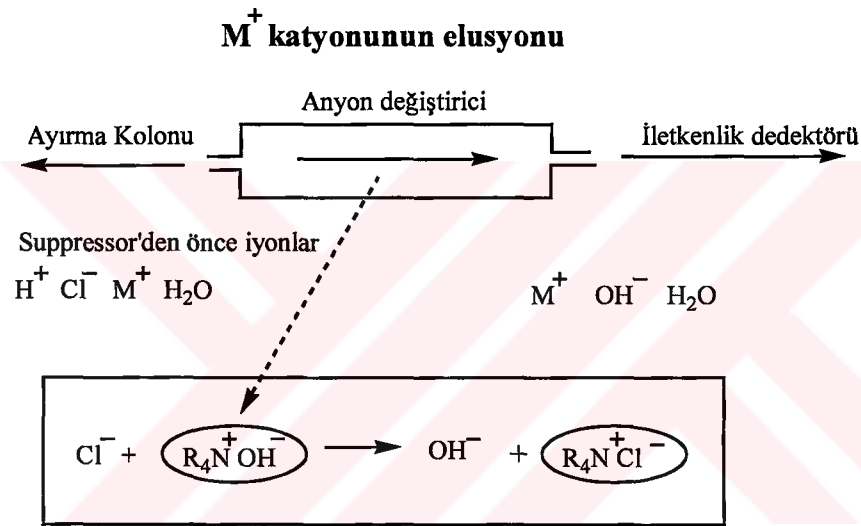
Şekil 3.3. Karboksilik asit için iyon seçiciliğinin gösterimi

İyon seçiciliği yönteminin en yaygın uygulaması H_3O^+ formunda sülfolanmış makroporöz katyon değişim reçinesiyle organik asitlerin ayrılmasıdır. Makroporöz anyon değişim reçinesi kullanılarak zayıf bazların ayrılması da olasıdır, fakat çok yaygın değildir (Statler 1997).

3.5. Suppressor

Suppressor'ler, hareketli fazın oldukça iyonik olması durumunda kullanılmakta ve iletkenliği azaltmaktadırlar. Suppressor olmadığında çok yüksek iletkenliğe sahip tayin edilemeyen türler, suppressor kullanımıyla belirlenebilmektedir. Ayırma kolonlarında karışık yüklü fonksiyonel gruplar içeren iyon değişim tipi kolonlar suppressor olarak kullanılmaktadır. Örneğin; Na^+ ve K^+ katyonlarını içeren bir karışımın ayrımında, katyon değiştirici reçine ve HCl 'den oluşmuş bir hareketli faz kullanıldığında, kolonun sonundaki asidik ortam içinde,

Na^+ ve K^+ katyonları, Cl^- anyonlarına eşlik edecekler ve böylece elektronötrallik korunacaktır. Ayırma kolonundan sonra hareketli faz, hareketli iyonları OH^- olan bir anyon değiştiricinin yer aldığı ikinci bir kolona doğru akacaktır. Klorür iyonları bu kolonda tutunacak ve böylece yer değiştirdiği OH^- iyonları ile H^+ iyonları reaksiyona girerek suyu oluşturacaktır. Suppressor'den sonra sadece Na^+OH^- ve K^+OH^- türleri ortamda bulunacaktır ve bunların iletkenlikleri NaCl ve KCl 'den daha yüksektir. H^+ ve Cl^- türleri ise gözden kaybolacaktır. Bu durum, Na^+ ve K^+ türlerinin analizini kolaylaştıracaktır (Şekil 3.4).

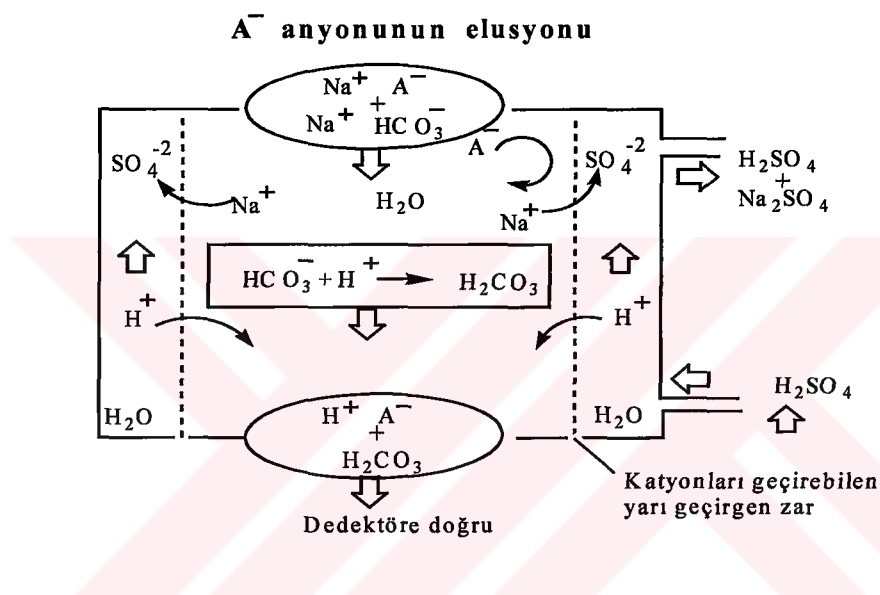


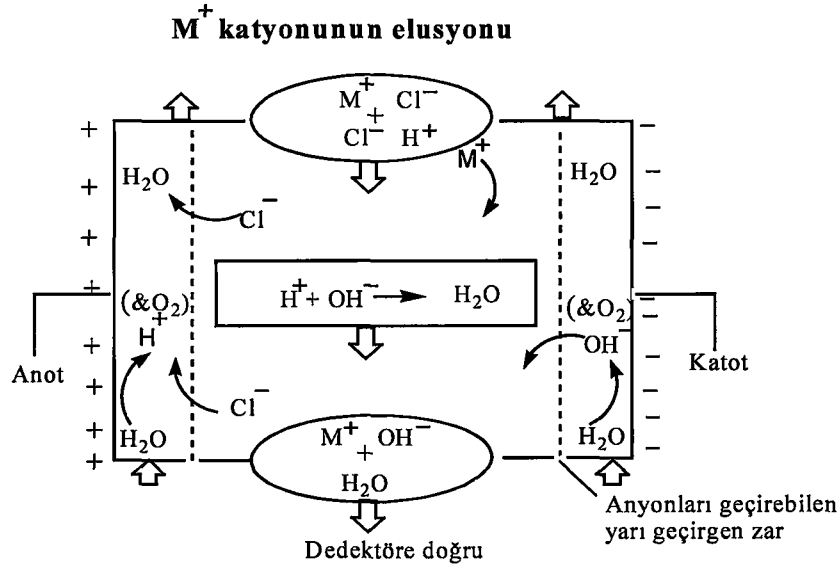
Şekil 3.4. Suppressor ile elusyon

Özet olarak; bir suppressor içeren anyonik reçine $[\text{ArCH}_2(\text{NR})_3\text{OH}]$ hareketli fazı nötralleştirmek amacıyla bir katyonik ayırma kolonuyla (ArSO_3H) etkileşecektir.

Yüksek iyonik kapasiteli fibre veya mikromembran suppressor'ler şu anda klasik suppressor'lerin yerini almıştır. Şekil 3.5, anyonik kolonlarda kullanılan tipik bir elektrolit çözeltisindeki A^- anyonunun membran suppressor'e doğru geçişini göstermektedir.

Son zamanlarda, elektrolitik reaksiyonlar için otorejenerasyon (autoregenerating) suppressor'ler kullanılmaktadır. Bunlar hem elektroliz ile rejenere edilebilen reçinenin yer aldığı özel bir kolon hem de suyun elektrolizi ile rejenere iyonların üretildiği bir membran suppressordan oluşmaktadır (Şekil 3.6). Burada HCl çözeltisi içindeki bir katyonun suppressor'e doğru geçişi gösterilmiş ve suppressor olarak da anyon geçişine izin veren bir membran kullanılmıştır (Rouessac ve Rouessac 2000).





Şekil 3.6. M⁺ katyonunun bir katyon ayırma kolonundan kendiliğinden rejenere olan membrana akışı

3.6. İyon Kromatografisi Dedektörleri

3.6.1. İletkenlik dedektörleri

İletkenlik ölçümlerinde; L , iki elektrot arasında ölçülen iletkenliği, A elektrotların alanını ve R iletken alandaki karşılıklı direnci gösterir [$L=1/R$ (Siemens)]. Verilen iyonlar için çözeltilerin iletkenlikleri elektrolitin derişimine bağılı olarak değişecektir. Bu ilişki, birçok seyreltik çözelti için doğrusaldır.

Spesifik iletkenlik κ ($S \text{ mol}^{-1}$), hücre sabiti K_{cell} 'in ölçülmesine izin vermektedir.

$$\kappa = LK_{cell} \quad (3.1)$$

Buradaki K_{cell} ,

$$K_{cell} = d/A \quad (3.2)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte d , elektrotlar arasındaki uzaklıktır

Eşdeğer iyonik iletkenlik (A_o) ise, 25°C'de ve molar derişim sıfıra giderken iyonların iletkenliğini göstermektedir.

$$A_o = 1000\kappa/Cz \quad (3.3)$$

Burada C, molar derişim

z ise çözeltideki iyonun yüküdür.

Çözeltilinin iletkenliğindeki değişiklik (ΔA), ΔA 'ya bağlıdır. ΔA , X^- iyonunun eşdeğer iletkenliği ile elue edilen iyonun (E' 'nin) eşdeğer iletkenliği arasındaki farkın derişimle çarpımına eşittir.

$$\Delta A = C_x(A_x - A_E) \quad (3.4)$$

Dedektör hücresi kolonun sonunda yer alır ve küçük bir hacime sahiptir. Dedeksiyon yönteminin duyarlılığını arttırmak için kolon ve dedektör arasına elektrolitteki iyonları nötralize eden bir alet yerleştirilir. Bu alet, suppressor olarak adlandırılır ve ilk defa 1975'de kullanılmaya başlanmıştır (Rouessac ve Rouessac 2000).

İletkenlik dedektörleri kendi arasında suppressed ve non-suppressed olarak ikiye ayrılırlar:

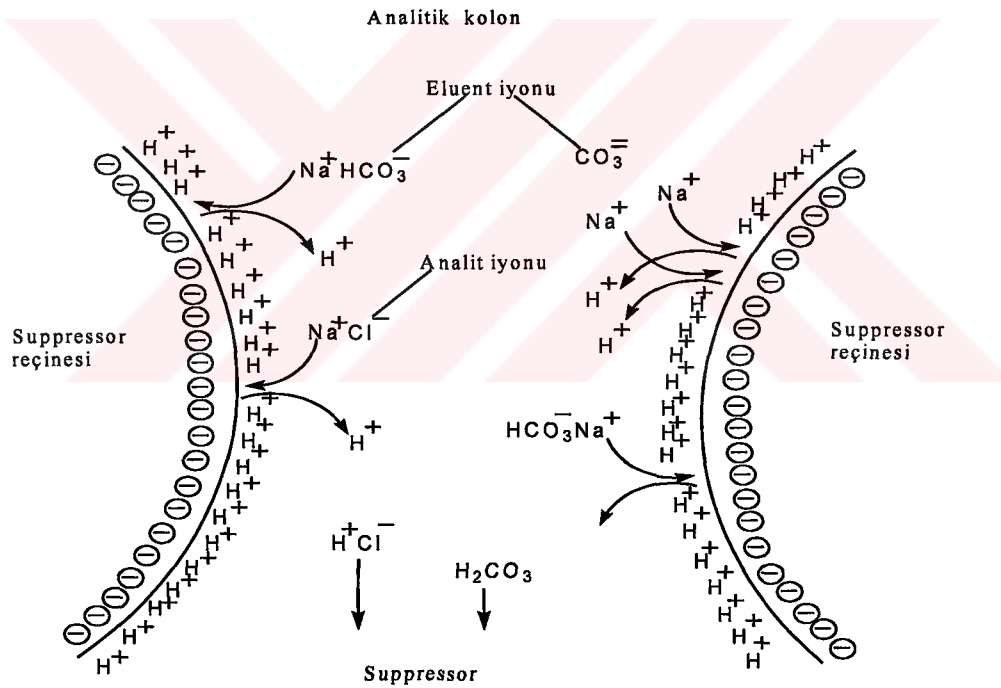
3.6.1.1. Suppressed iletkenlik

1970'li yılların ortalarında Small ve arkadaşları iyon değişim kromatografisi için analit iyonu ile yer değiştiren bir eluent iyonunun gerekli olduğunu öne sürmüşlerdir. İletkenlik, hemen hemen bütün iyonlar için uygun bir dedeksiyon yöntemidir, fakat eluentin background iletkenliği yöntemin duyarlılığını azaltmaktadır. Bu sorunu gidermek için analitik kolon ile dedektör arasına analitik kolonla zıt özellik gösteren ikinci bir kolon (suppressor kolon) yerleştirilmektedir.

Anyonların belirlenmesinde suppressor, H_3O^+ formunda bir katyon değiştirici ve katyonların belirlenmesinde ise, OH^- formunda bir anyon

değiştiricidir. Bir zayıf asit veya bazın tuzu eluent olarak kullanıldığında, suppressor, eluentten gelen iletkenlik sinyalini azaltır. Örneğin; içinde $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ın eluent olarak kullanıldığı bir suppressor Şekil 3.7'de gösterilmektedir. Karbonat ve bikarbonat anyonları, ayırma sırasında analit anyonları ile (Cl^- vb.) yer değiştirirler. Eluent daha sonra H_3O^+ formunda bir kation değişim kolonu boyunca hareket eder. Sodyum iyonu H_3O^+ iyonu ile yer değiştirir ve oldukça zayıf iletkenlik sinyaline sahip bir zayıf asit olan H_2CO_3 'i oluşturur. Benzer reaksiyon katyonlar için de gerçekleşir.

Suppressor'un diğer bir avantajı da suppressor kullanılmasıyla analit iyonlarına karşı verilen cevabın artmasıdır. Kohlrausch Yasası'na göre; bir iyonik bileşiğin ölçülen iletkenliği, anyon ve katyonun eşdeğer iletkenliklerinin toplamına eşittir.



Şekil 3.7. Kolon tipi bir suppressor'da reaksiyon

H_3O^+ iyonunun eşdeğer iletkenliği diğer tüm katyonlar içinde en yüksektir, dolayısıyla her iyonun ölçülen iletkenliği suppressor'den sonra artar. Çünkü H_3O^+

karşıt iyonları toplam iletkenliğin daha fazla artmasına yardımcı olur. Benzer şekilde OH^- iyonları tüm anyonlar içerisinde en yüksek eşdeğer iletkenliğe sahiptir, dolayısıyla iyonların toplam iletkenliği suppressor'den sonra artar. Suppressor kolon kullanmanın başlıca dezavantajı bunun dedeksiyondan önce analitin dispersiyonuna neden olmasıdır.

3.6.1.2. Non-suppressed iletkenlik

Non-suppressed iyon kromatografisi, bazen single kolon iyon kromatografisi olarak da adlandırılmaktadır. Yöntem, daha yüksek background iletkenliklerinde kullanılmaktadır. Yüksek background'da sıcaklığın dikkatlice denetimi zorunludur. Bu nedenle non-suppressed sistemlerdeki iletkenlik dedektörleri bir termostatl hücre içermeli ve bazen de analitik kolon ve dedektör hücresinin bulunduğu bölge izole edilmelidir. Non-suppressed iyon kromatografisinde kullanılan analitik kolonlar genellikle daha düşük kapasitelidir. Bunun doğal bir sonucu olarak da daha seyreltik eluentler kullanılabilir ve daha düşük background iletkenliği elde edilebilir. Dedektör ile analitin geçişi sırasındaki iletkenlik değişimi kaydedilir. Bu değişim artış ve azalı   şeklinde olabilir. Zayıf eluent iletkenliğinden dolayı eluent anyonlarının eşdeğer iletkenliği analit iyonlarından daha düşüktür.

En çok kullanılan non-suppressed eluent sistemleri benzoat, fitalat ve borat/glikonat'tır. Çok az da olsa bazen de yüksek iletkenliğe sahip NaOH de non-suppressed sistemde anyonların belirlenmesinde eluent olarak kullanılmaktadır. Bu durumda analitin elusyonu sırasında iletkenlikte bir azalma gözlenmekte, bu azalışın nedeni, çoğu anyonun OH^- anyonundan daha düşük eşdeğer iletkenliğe sahip olmasıdır.

Çoğu non-suppressed katyon sistemlerinde HCl veya HNO_3 gibi çok yüksek iletkenliğe sahip eluentler kullanılmaktadır. Bu durumda, analit katyonunun iletkenlik ölçümünde azalma gözlenmektedir. Analit katyonunun eşdeğer iletkenliği, çok yüksek iletkenliğe sahip H_3O^+ iyonunun iletkenliğiyle karşılaştırıldığında daha düşüktür.

Suppressed ve non-suppressed iletkenlik dedektörleri karşılaştırılırsa, non-suppressed yöntemin zayıf asit anyonlarını ve zayıf baz katyonlarını kolaylıkla belirleyebilme gibi bir üstünlüğü vardır. Örneğin; pK_b 'si 9 olan bir katyon suppressorlú dedeksiyondan ($pH=7$) sonra sadece % 1 iyonik karakter gösterir, fakat non-suppresorlú iletkenlik dedektöründe aynı katyon, 1 mM HCl içinde ($pH=3$) yaklaşık % 99 iyoniktir (Statler 1997; Smith ve Chang 1991).

3.6.2. UV-görünür bölge dedektörleri

İyon değişim ayırmalarında, seçiciliği oldukça yüksek olan spektrofotometrik dedektörler sıklıkla kullanılmaktadır. İyon kromatografisinde spektrofotometrik dedektör kullanımı HPLC'deki organik bileşiklerin ayırımından daha farklıdır. Bir UV-görünür bölge dedektörü Lambert-Beer yasasına göre davranır.

$$A = \epsilon b C \quad (3.5)$$

Burada; A , absorbansı

C , türlerin derişimini

ϵ , absorptivite katsayısını

b , hücrenin kalınlığını göstermektedir.

Lambert-Beer eşitliği, iyonların ayrılması ve belirlenmesi için koşulların seçilmesinde son derece önemlidir. İyon değişim eluentlerinde, iyon düşük absorptiviteye, örnek iyonları ise yüksek absorptiviteye sahip, fakat bunun tersi de doğrudur. Belirli bir dalga boyu için bir iyonun absorptivitesi bilinmiyorsa iyonun bilinen derişiminden bir spektrofotometre aracılığıyla dalga boyu ölçülebilir.

Anyonlardan oluşan bazı iyonlar ışığı absorplayan kromofor gruplar içerirler. Bu duruma en iyi örnek, NO_2^- ve NO_3^- anyonlarıdır. Bunlar, Cl^- gibi kromofor içermeyen anyonlar kaydedilmeksizin ultraviyole bölgede 215 nm'de absorbans değeriyle kaydedilirler. Aril aminler ve organik asitler gibi birçok organik iyonun dedeksiyonu için iyon değişim kromatografisini izleyen

basamakta absorbans da kullanılabilir. Buna rağmen en yaygın iyonlar kromofor grubu içermeyenlerdir, fakat yine de aynı yüklü bir kromoforik eluent iyonu kullanılarak da dolaylı tayin yapılabilir. Bu yöntem dolaylı fotometrik dedeksiyon olarak bilinmektedir.

İyon kromatografisinde kullanılan UV dedektörleri iki bölümde incelenebilir. Bunlar;

- a) Örnek iyonlarının absorbansının veya eluent iyonlarının absorbansındaki düşüşün ölçülmesi (doğrudan spektrofotometrik ölçüm),
- b) Post-kolon türevlendirmesidir.

3.6.2.1. Doğrudan spektrofotometrik ölçüm

UV-görünür bölge dedektörleri genelde 254 nm’de kullanılır ve bunlar çoğu inorganik iyon bu dalga boyunda cevap vermezler. Bununla beraber çoğu iyon, daha düşük dalga boylarında yoğun bir şekilde ışığı absorplar ve doğrudan spektrofotometrik olarak ölçülebilirler. Örneğin; 190-210 nm dalga boyu aralığında UV-görünür bölge dedektörü ile N_3^- , Cl^- , Br^- , BrO_3^- , I^- , IO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , SeO_3^{2-} ve $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ vb. anyonlar kolaylıkla belirlenebilir. 210-220 nm dalgaboyu aralığında ise UV-görünür bölge dedektörü ile yukarıda değinilen anyonlar belirlenebildiği gibi ayrıca tritiyonat, tetratiyonat ve pentatiyonat da ng düzeyinde tayin edilebilmektedir. UV-görünür bölge dedeksiyonu özellikle daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapan I^- ve NO_3^- gibi anyonların tanınmasında oldukça yararlı, fakat bu tip dedektörlerle SO_4^{2-} doğrudan belirlenemez. Çünkü SO_4^{2-} , 190-210 nm aralığında absorpsiyon yapmamaktadır. 210-220 nm aralığında ise ne SO_4^{2-} ne de Cl^- belirlenememektedir. Ayrıca UV-görünür bölgede metal-klorür kompleksinin absorpsiyonu sıvı kromatografisinde metal iyonlarının belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Diğer önemli bir yöntem olan dolaylı dedeksiyonda, UV-görünür bölgede kuvvetli absorpsiyon yapan bir element ve örnek iyonlarını absorplamayan fakat eluenti absorplayan bir dalga boyu seçilmektedir. Özetle, bir iyon değişimini içeren bu işlemde, örnek iyonu eluent iyonlarıyla yer değiştirerek elue edilmektedir. Örnek iyon piki elue edildiğinde, sinyalde bir düşme gözlenmektedir. Bu dedeksiyonda eluent ışığı kuvvetlice absorplamakta, dolayısıyla fotoçoğaltıcı tüpe veya fotodiyota çok az ışık ulaşmaktadır. Kaynağın dışından saçılan ışık bu koşullarda gürültüye neden olmaktadır. Ayrıca yüksek absorbans aralıklarında çalışan bir dedektör doğrusal sonuçlar vermemekte, fakat yine de yöntem eğer yüksek duyarlılıkta bir dedektör varsa birçok türün ayrılmasında kullanılabilir. Bir spesifik ayırmayı gerçekleştirmek için, eluent derişimi, istenen elusyon sürelerine bağlı olarak artabilir veya azalabilir. Eluent derişiminin değişmesiyle background sinyali de değişecektir. Dalga boyu ayarlanmasıyla spektrofotometrik dedektörün absorbans aralığı sabit tutulmakta ve genel olarak yüksek eluent derişimlerinde duyarlılık azalmaktadır.

3.6.2.2. Post-kolon türevlendirmesi

Post-kolon türevlendirmesinde iyon değişim kolonuna eluent olarak renk verici bir reaktif konulmakta ve analiz, hücre boyunca akış dedeksiyonuyla gerçekleştirilmektedir. Renk oluşturma reaksiyonu oldukça hızlıdır. Bu süre yaklaşık olarak 1-100 milisaniyedir. Renk oluşturunca reaktifin absorpsiyon background'u düşük olmalı, bunun tersine istenilen duyarlılığa bağlı olarak metal reaktif kompleksinin absorbansı yüksek olmalıdır. Reaktifin ve kolon eluentinin hızlı ve etkili karışabilmesi için ve pik genişlemesini minimuma indirmek amacıyla karıştırma bölümü olabildiğince küçük olmalıdır. Bu kriterleri sağlayan bir renk oluşturma reaktifi birçok metal iyonu ile reaksiyona girmektedir. Bu tip reaktiflere örnek olarak; arsenazo (III), arsenazo (I), 4-(2-piridilazorezorsinol) (PAR) vb. verilebilir. Bunlardan arsenazo (I), Mg^{+2} ve Ca^{+2} ; arsenazo (III), Th^{+4} , Zr^{+4} , Hf^{+4} , Al^{+3} , Cr^{+3} , lantanitler (III), Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} ; PAR, Th^{+4} , Zr^{+4} , Hf^{+4} , lantanitler (III), Bi^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , V^{+4} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Hg^{+2} ile kolaylıkla kompleksleşebilir. Bu kompleksleşmeler

sırasında % 0,0125 PAR çözeltisi, 5 M NH_4OH içerisinde; % 0,00375 arsenazo (III) çözeltisi 2 M NH_4OH ve 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ içerisinde ve arsenazo (I) çözeltisi ise 3 M NH_4OH içerisinde hazırlanmaktadır. Birçok inorganik anyon spektrofotometrik olarak bir post-kolon reaktifi kullanılmasıyla belirlenebilir. Örneğin; demir perklorat buharları kolon eluentiyle karıştığında renksizdir. Çünkü ClO_4^- zayıf bir kompleksleştirici anyondur, fakat çoğu anyon demir ile kompleksleştğinde 330-340 nm'de belirlenebilen bir renkli kompleks oluşturur. Benzer dedeksiyon yöntemi; ortafosfat, pirofosfat, nitriloasetik asit, EDTA vb. iyonlara da uygulanabilir. Bu dedeksiyon yönteminde, iyon ayırmalarında, sınırlı sayıda eluent kullanılmaktadır. Eluent, demir reaktifiyle kompleks oluşturmamalıdır. Bu nedenle çoğu eluent çözeltisi NO_3^- ve ClO_4^- tuzlarından hazırlanmaktadır. Ayrıca amino asitler de ninhidrin reaktifiyle post-kolon reaksiyonundan sonra belirlenmektedir.

UV-görünür bölgede tekli kolonla yapılan dedeksiyonda çoğunlukla 190-370 nm dalga boyu aralığı kullanılmakta, fakat UV-görünür bölgede post-kolon reaktifleri tercih edilmektedir. Örneğin; PAR ile metallerin oluşturduğu kompleksin dedeksiyonu sırasında 520-535 nm dalga boyu aralığı, arsenazo (III) ile metallerin dedeksiyonunda ise 653 nm dalgaboyu kullanılmaktadır (Small 1989; Gjerde ve Fritz 1986).

İyon kromatografisinde en yaygın olarak kullanılan absorbands dedeksiyonu, bir iyon değişim ayırımını izleyen bir analitin kromoforik veya kromoforik karakterinin artmasını sağlayan bir türevlendirme reaksiyonudur. Genelde post-kolon reaksiyonları hızlıdır ve analitlerin yokluğunda girişim olmaz. Bu yöntem geçiş metalleri ve amino asitlerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Statler 1997).

3.6.3. Tekli-potansiyel amperometrik dedektörler

İndirgenebilen veya yükseltgenebilen herhangi bir analit amperometrik dedeksiyon ile belirlenebilir. Amperometrik dedeksiyonun en basit formu tekli-potansiyel veya doğru akım (DC) amperometresidir. İşlem sırasında kolon dışındaki iki elektrot arasına bir potansiyel uygulanmakta ve elektroaktif analitin

anotta yükseltgenmesi veya katotta indirgenmesi sırasındaki akım değişimi ölçülmektedir. İletkenlik dedektörüyle tayinleri zor olan CN^- ve S^{-2} gibi zayıf asit anyonlarının tekli-potansiyel amperometri ile tayinleri bu tip dedektörlerle kolaylıkla yapılabilmektedir.

Uygulanan potansiyel, girişim yapan analitlerin cevabını en aza indirirken, ilgilenilen analitin cevabını maksimuma çıkaracak şekilde ayarlanmaktadır (Statler 1997).

3.6.4. Puls amperometrik dedektörler

Puls amperometrik dedeksiyonda, bir çift elektrot, örnek çözeltisine daldırılarak elektrotlar arasına bir gerilim uygulanmaktadır. Örnek içerisinde bulunan elektroaktif türün miktarına bağlı olarak bir akım ölçülmektedir. Uygulanan gerilim sabit veya puls şeklinde olabilir. Puls amperometrik dedektörde (PAD), çok kısa süreyle (genelde 100 ms) bir çalışma gerilimi uygulanmakta ve çalışma potansiyeli uygulanırken akım ölçülmektedir. PAD, anyon değişim ayırımından başka karbonhidratların tayininde de sıklıkla kullanılmaktadır. Yöntem, son yıllarda aminler, indirgenmiş sülfür türleri ve diğer elektroaktif bileşiklerin belirlenmesinde de kullanılmaktadır (Statler 1997; Buchberger 2000).

3.6.5. Optik dedektörler

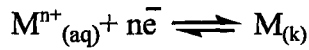
En yaygın olarak kullanılan optik dedektörler, absorbands ve floresans dedektörleridir. Floresans dedektörleri iyon kromatografisinde nadir olarak kullanılırken, absorbands dedektörlerinin kullanımı oldukça yaygındır. Absorbans dedeksiyonunda, post-kolon türevlendirmesinden sonra fotometrik dedeksiyon ve dolaylı fotometrik dedeksiyon kullanılabilmektedir.

İyon değişim işlemi sırasında, sabit fazdaki fonksiyonel grupların iyonik derişimi sabit kalmaktadır. Analit iyonlarının dedektörde belirlenebilmesi için eluent iyonlarının kromofor grup içermemesi gerekmektedir.

3.6.6. Potansiyometrik dedektörler

İyon seçici elektrotlar, iyon kromatografisinde elue edilen iyonların doğrudan ve dolaylı dedeksiyonunda kullanılmaktadır. Doğrudan dedeksiyon yönteminde, elektrot belli iyonlara karşı seçicidir. Örneğin; NO_2^- 'in dedeksiyonunda bir membran elektrot, halojenürlerin dedeksiyonunda ise $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ elektrot kullanılmaktadır. Anyonların dedeksiyonu için iyon kromatografisinde potansiyometrik dedektör olarak çeşitli iyon seçici membran elektrotlar kullanılmakta, fakat bu elektrotlar belirli iyonlara yüksek seçicilik gösterdiklerinden iyon kromatografisi ile ayrılan birçok anyonu kaydedememektedirler. Buna karşın, dolaylı dedeksiyonda örnekten farklı derişimlerde elue edilen bir eluent iyonunu belirleyen elektrot (çoğunlukla bakır tel) kullanılmaktadır (Chen ve Hibbert 1997).

Potansiyometrik yöntemler, analit iyonlarının (genellikle anyon ve katyon) iç elektrolit çözeltisine difüzlenererek oluşturduğu potansiyel (mV) değışikliklerinin ölçümünü içermektedir. Referans elektrodu ile indikatör (çalışma) elektrodu arasında ölçülen bu potansiyel farkı analit iyon derişimi ile orantılı olmaktadır. Referans elektrodun bulunduğu hücrenin derişimi ve potansiyeli bilindiği için ölçülen potansiyel farkından analitin derişimi hesaplanmaktadır. Bu yöntemde analit iyonu hiçbir değışikliğe (bozunmaya, kompleksleşme vb.) uğramadan dedektörün içerisine difüzlenermekte ve aynı şekilde tekrar dışarı çıkmaktadır. Genel olarak referans elektrodunun yanında iyon seçici elektrotlar (ISE) kullanılmaktadır. Yöntemin temeli Nernst eşitliğine dayanmaktadır.



$$E_{\text{ind.}} = E_0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{M^{+n}} \quad (3.6)$$

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref.}} \quad (3.7)$$

Yöntemin duyarlılığı genel olarak 10^{-3} - 10^{-5} M arasında değişir ve tayin sınırı amperometrik dedektörden daha düşüktür. Çok küçük derişimlere inmek için duyarlılığı arttıran özel sistemler gerekmektedir. Potansiyometrik dedektörler iyon kromatografisine bağlandığında akışkan (flow) sisteme benzerler. Akış hızı sistemin duyarlılığına göre ayarlanmaktadır. Elde edilen pikin yüksekliği ve alanı kullanılarak derişimi bilinmeyen iyonun derişimi bulunmaktadır. Burada y ekseninde potansiyel (mV) bulunmaktadır. Bu değer, referans elektrodu ile indik特or elektrot arasındaki potansiyel farkıdır. Bu potansiyel farkı iyon derişimiyle ilgili olduğu için nicel analizde kullanılabilir (Ngila 1998).

Potansiyometrik iyon seçici elektrotların birçok tek ve çok yüklü iyonların doğrudan belirlenmesi ve iyon kromatografi gibi akışkan sistemlerde dedektör olarak kullanılması üzerine çalışmalar artarak devam etmektedir. Bu elektrotların, hızlı ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesi, tayin sınırının düşük olması, maliyetinin uygun olması ve istenilen boyutlarda üretilmesi bunların kullanımının yaygınlaşmasını sağlamıştır. Bu avantajlarının yanısıra, mikro akış hücreleri tasarımı ve çok küçük örnek hacimlerine uygulanabilmesi, bunların mikrokapiler sıvı kromatografisinde dedektör olarak kullanımına da olanak sağlamıştır. Bunun yanında iyon seçici elektrotlar spesifik iyonlar için yüksek seçicilik gösterdiğinden, seçici olduğu iyonlar için, iyon kromatografisi sistemine de kolayca uygulanabilirler (Hong ve ark. 1995).

İyon seçici elektrotların aktif maddesi değiştirilerek, bunların bazı iyonlara seçicilik, bazı iyonlara da duyarlılık gösterdiği gözlenmiştir. Bu amaçla genel kullanım için bir iyon kromatografi dedektörü tasarlanabileceği gibi, sadece tek yüklü anyon ve katyonlara duyarlı potansiyometrik dedektörler de düşünülebilir (İşıldak ve Asan 1999). Watanabe ve arkadaşları (1991), dört farklı katyon seçici iyonofor kullanarak hazırladıkları potansiyometrik dedektörü, iyon kromatografisinde tek yüklü katyon seçici dedektör olarak kullanmışlardır. Kwon ve arkadaşları (1994) ile Lee ve grubunun (1994) gerçekleştirdikleri diğer çalışmalarda ise, çoklu iyon seçici potansiyometrik iyon kromatografisi dedektörü tasarlayarak, bunu kullanmışlardır. Hong ve ark.'da (1995) tek ve iki yüklü katyonların aynı anda iyon kromatografisinde belirlenebilmesi için uygun bir potansiyometrik dedektör önermişlerdir.

Anyon ve katyonların eşzamanlı olarak tayinleri birkaç yolla gerçekleştirilebilmektedir. Bunlar aşağıdaki başlıklar altında özetlenebilir.

1) Analitik kolon veya kolonlarda, bütün anyon ve katyonlar eşzamanlı olarak tek tek ayrılabilir ve uygun bir dedektör sistemiyle ayrılan iyonlar tanımlanabilir. Bu işlem, aşağıda belirtilen farklı yaklaşımlarla başarılabilmektedir.

a) “Dual-channel” (çift kanallı) sisteminde, kanallardan birisi anyonların diğeri ise katyonların tayininde kullanılmaktadır (Cheam ve Chau 1987; Ding ve ark. 1995). Bu yöntem iki iyon kromatografisi cihazının birarada bulunduğu sadece tek bir enjeksiyon vanası aracılığı ile çalışan bir sisteme benzer olup, çok yaygın ve ekonomik değildir.

b) “Single-channel” sistemi; anyon ve katyonların ayırımını sağlamak için anyon ve katyon değişim kolonlarının ard arda kullanıldığı bir sistemdir. Başarılı bir tayin için hem anyonların hem de katyonların birbirinden tamamıyla ayrılması gerekmektedir. Sistem farklı dedeksiyon yöntemlerinin birlikte kullanımına izin vermektedir. Bu durumda ise bütün iyonların birbirinden ayırımı gerekmebilir. Bu yöntem ile anyon ve katyonların eşzamanlı tayinleri başarıyla yapılabilmektedir (Tarter 1989; Gun ve Tarter 1987; Jones ve ark. 1985; Iskandarani ve Miller 1985; Frenzel ve ark. 1993).

c) Mixed-bed kolonların kullanımını içermektedir. Bunun için, okzalik asit eluenti, ICS-A23 anyon ve CH1 katyon değiştiricilerle hazırlanan mixed-bed kolon ile anyonların ve alkali metallerin eşzamanlı tayinleri gerçekleştirilmektedir (Ding ve ark. 1995). Benzer bir tayin, silika bazlı shim-pack WAX-1 kolon kullanılarak da başarılabılır (Legras 1993).

d) Kimyasal türevlendirme yardımıyla ayırım öncesi katyonlar anyonlara dönüştürülerek yaygın anyonlarla birlikte bir anyon değişim kolonunda tayin edilebilmektedir (Christopher 1993).

2) Anyonların kendi içinde, katyonların da kendi içinde bağımsız olarak ayrılmasını ve anyonların anyon-duyarlı dedektör, katyonların da katyon-duyarlı dedektör aracılığı ile tayinini içermektedir. Bu yöntem

ilk defa Işıldak ve Covington (1993) tarafından geliştirilmiştir. Yöntemde ard arda anyon ve katyon değişim kolonları kullanılarak tek yüklü anyon ve katyonların analizi çok kısa bir sürede ppb düzeylerinde gerçekleştirilmiştir. Anyon ve katyonların ayırımı için anyon ve katyon değişim kolonları ard arda kullanılırken, bunların tayinleri için, kolonların hemen arkasına yerleştirilmiş anyon ve katyonlara duyarlı elektrotlar kullanılmıştır.

3.6.7. Floresans dedektörleri

Floresans dedeksiyonu yüksek duyarlılığa sahiptir. Birçok iyonik türün iyon kromatografisiyle analizinde floresans özelliği gözlenmediği için, doğrudan dedeksiyon modu sadece sınırlı alanda kullanılmaktadır. Genelde hareketli faz, floresans dedektöründe bir sinyal üreten iyonlarla bir tür oluşturan iyon çifti reaktifi veya bir şelat içermektedir.

3.6.8. Kırılma indisi dedektörleri

İyon kromatografisiyle, çözünenlerin çoğu kırılma indisi dedektörüyle doğrudan belirlenemezler, fakat polikarboksilik asitler, polifosfonatlar veya sülfonyum iyonları gibi büyük moleküller ve bazı inorganik iyonlar bu tip dedektörlerle belirlenebilirler. Kırılma indisi dedektörüyle doğrudan dedeksiyonu yapılamayan iyonlar için dolaylı dedeksiyon modu kullanılmaktadır. Buna karşın kırılma indisi dedektörü ile yapılan çalışmalarda bu dedektörün duyarlı olduğu fakat biraz karışıklığa neden olduğu bulunmuştur. Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi bazı anyonların minimum belirlenebilen miktarları bu tip dedektörler kullanıldığında 20-50 ng arasında değişmektedir. Bu değerler iletkenlik dedeksiyonlarında 1-5 ng arasındadır. Son yıllarda ise kırılma indisi dedektörlerinin kararlılığı artırılmıştır. Böylece hücre sıcaklığı denetlenebilmektedir. Yeni tip dedektörler oda sıcaklığındaki değişimlere karşı çok daha az duyarlıdır (Gjerde ve Fritz 1986).

3.6.9. Alevli atomik absorpsiyon ve atomik emisyon dedektörleri

Bir HPLC sistemiyle atomik absorpsiyon spektroskopisinin doğrudan birleştirilmesi iki yöntemin akış hızlarının karşılaştırılmasını gerektirmektedir. İyon kromatografisi sisteminin çıkışına atomik absorpsiyon veya atomik emisyon cihazı bağlanmaktadır. Bu nedenle bazen saf su, çözücü olarak kullanılmaktadır.

3.6.10. İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma (ICP) dedektörü

Emisyon spektroskopisiyle ICP veya kütle spektrometresiyle ICP, son yıllarda iyon kromatografisi için dedektör olarak ve alev emisyon spektrometresiyle yer değiştirme olarak ortaya çıkmıştır. HPLC'nin, ICP-MS ile doğrudan birleştirilmesiyle uygun özellikteki türlerin analizi yapılabilmektedir. İyon kromatografisiyle ICP-MS'in birleştirilmesi bir anyonik forma dönüştürülebilen durumlarda matriksin gram miktarının eliminasyonuna olanak tanımaktadır. Bu nedenle eser miktardaki katyonik safsızlıklar belirlenebilmektedir. Bu tür analizler Mo, W, Re, As ve P matriksleri üzerinde uygulanmaktadır (Shulamit 2002).

3.7. Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Olan Çalışmalar

Yue ve ark. (2004), akış hücreli katalitik spektrofotometrik yöntemle NO_2^- ve NO_3^- 'ı eşzamanlı olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada, NO_2^- 'in H_3PO_4 ortamında kristal viyoletiler ile KBrO_3 arasında gerçekleşen redoks tepkimesi üzerindeki katalitik etki ve NO_3^- 'in, çinko kaplanmış Cd indirgenme kolonu ile NO_2^- 'e indirgenmesi incelenmiştir. Redoks tepkimesi, spektrofotometrik yöntem ile kristal viyoletilerin 600 nm dalga boyundaki absorpsiyon pikindeki azalmanın ölçülmesiyle aydınlatılmıştır. NO_2^- için tayin sınırı $0,3 \text{ ng mL}^{-1}$ ve NO_3^- için 1 ng mL^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu yöntem, doğal su kaynaklarında NO_2^- ve NO_3^- 'in aynı anda tayininde başarıyla kullanılmıştır.

Xu ve ark. (2004), hidrojen iyonu ve yaygın olarak bilinen tek ve iki yüklü katyonları ayırabilmek için iyon kromatografisini kullanmışlardır. Bu çalışmada, C₃₀ kolonu ilk olarak dodesilsülfat ve daha sonra 18-crown eter ile kaplanarak iyon değişim mekanizmasıyla katyonların ayrılması gerçekleştirilmiştir. pH=2'de lityumdodesil sülfatın eluent olarak kullanıldığı çok küçük derişimlerde 18-crown-6 eter içeren etilendiamin çözeltisi kullanıldığında gözlenen katyonların sırası $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{H}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{+2} < \text{Ca}^{+2}$ şeklindedir. Yöntemin tayin sınırının 0,6 μM 'dan daha küçük olduğu belirlenmiştir.

Kapinus ve ark. (2004), iletkenlik dedektörü bağlı iyon kromatografisi kullanarak sulu çözeltilerde F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{-2} ve SO_4^{-2} iyonlarını 10^{-8} – 10^{-9} düzeyinde belirlemişlerdir. Bu çalışmada örneğe, Metrosep A PCC 1 HC kolonu kullanılarak önderiştirme işlemi uygulanmıştır. Eluent olarak 3,6 mM NaHCO_3 /3,75 mM Na_2CO_3 çözeltisi ve 0,5 mL dk^{-1} akış hızı kullanılmıştır. Bu yöntemle sudaki ultra eser düzeydeki F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{-2} ve SO_4^{-2} iyonları önderiştirilerek iyon kromatografisi ile eşzamanlı olarak belirlenmiştir.

Sulu çevrede anorganik azot formunun en yaygın olan iyonik hali NH_4^+ , NO_2^- ve NO_3^- 'dir. Bu iyonlar sulu ekosistem içerisinde, atmosferik depolama, yüzey ve yeraltı sularında, azotça zengin jeolojik örneklerin bozunmasında azot gazı döngüsünden organik maddelerin biyolojik parçalanmaları sonucu doğada oluşmaktadır. NH_4^+ aerobik (oksijenli) kemoototropik bakteri ile (Nitrosomonas) iki basamaklı bir proses sonucunda yükseltgenerek NO_3^- 'a dönüşmektedir ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$). Bunun sonucu olarak da taze su ve deniz ekosistemlerinde NO_3^- derişimi genel olarak NH_4^+ ve NO_2^- 'den daha yüksektir. İnorganik azot, doğal kaynakların yanında, tarım, kentsel yaşam, hayvan çiftliklerinde, endüstriyel atık ve kanalizasyon atıklarında bulunmaktadır. Son zamanlarda azotlu gübrelerin kullanımındaki artış ve fosil yakıtlarının yanmasıyla depolanan inorganik azot belirgin şekilde artmıştır. Bunun sonucu olarak, yeraltı ve yüzey sularındaki NO_3^- derişiminin artması, su kalitesinin düşmesine ve

dolayısıyla önemli bir çevre sorununa yol açmaktadır. Suda yaşayan hayvanlar üzerine NO_3^- 'ın başlıca toksik etkisi, oksijen taşıyan pigmentlerin (hemoglobin, hemosiyanin), oksijen taşıyamayan formuna (methemoglobin) dönüşmesidir (Cheng ve Chen 2002; Scott ve Crunkilton 2000).

İçme sularındaki NO_3^- derişiminin artması insan sağlığı açısından ciddi riskler oluşturmaktadır. NO_3^- 'ın NO_2^- 'e dönüşmesi, bebeklerde “*methemoglobinemia*” ya neden olabilmekte ve böylece hemoglobinin oksijen taşıma kapasitesi engellenmektedir. NO_3^- memelilerde kanserojen etkisi olan nitroz aminlere dönüşmektedir. İnsan sağlığı üzerinde NO_3^- 'ın bu olumsuz etkisinden korunmak için içme suyu kalite kriterleri geliştirilmiştir. Amerikan Çevre Koruma Örgütü maksimum kirlilik düzeyini 10 mg L^{-1} olarak belirlemiştir (Camargo ve ark. 2005).

García-Fernández ve ark. (2004), suppressed iletkenlik dedektörlü iyon kromatografisi ile yaygın olarak bilinen anyonlar ile Ca^{+2} ve Mg^{+2} 'un belirlenmesi ve ayrılmasını araştırmışlardır. Bu çalışmada, eluent olarak Na_2CO_3 -EDTA kullanılmıştır. Anyonik Ca^{+2} -EDTA ve Mg^{+2} -EDTA komplekslerinin oluşumu, bunların diğer inorganik iyonlardan ayrılmasına ve eşzamanlı olarak belirlenmesine yol açmaktadır. Bu yöntem Ca^{+2} ve Mg^{+2} 'un belirlenmesi için yüksek duyarlılık ve tekrarlanabilir sonuçlar vermiştir. Tayin sınırı ppb düzeyindedir.

Cassidy ve ark. (2004), farmasotik maddelerde anyonik bileşiklerin miktarlarını belirlemek için iyon kromatografisi kullanarak yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem, farmasotik maddelerin hızlı karakterizasyonuna olanak sağlamaktadır. Burada tek, iki ve üç yüklü inorganik iyonların yanında tek ve iki yüklü karboksilik asitlerin miktarları da belirlenmiştir.

Kumar ve ark. (2004), iletken dedektörlü iyon kromatografisi kullanarak Mg metali içerisindeki Cl^- iyonlarını belirlemek için basit, hızlı ve doğruluğu yüksek bir yöntem geliştirmişlerdir. Eluent olarak $1,3 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ ve 2 mM NaHCO_3 kullanmışlardır. Metrosep Anion Dual 2 analitik kolonu, Metrosep RP emniyet

kolonuna seri bağlanarak Cl^- ayırmaları gerçekleştirilmiştir. Tayin sınırı Cl^- için 50 mg kg^{-1} ve bağıl standart sapma %5 bulunmuştur. Cl^- ayrılmasında eluentten gelen sistem piki veya NO_3^- pikinin herhangi bir girişim yaptığı gözlenmemiştir.

İyon kromatografisi ayrıca Stealth lipozom ilaç dağıtım sistemindeki SO_4^{2-} miktarını belirlemek için uygulanmıştır. Bu yöntem iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada toplam SO_4^{2-} içeriği, ikinci aşamada ise dışarıdaki SO_4^{2-} iyonları belirlenmiştir. Toplam SO_4^{2-} iyonu analizinde, lipozomun yapısındaki, içindeki ve dışındaki SO_4^{2-} iyon içeriği, dış SO_4^{2-} analizinde ise, lipozom dışındaki SO_4^{2-} iyonları ölçülmüştür. SO_4^{2-} iyonu anyon değişim kolonunda ayrılarak iletkenlik dedektörü ile belirlenmiştir. Bu yöntem ile standart ve örneğin kararlılığı, kesinliği, doğruluğu, geri kazanımı, spesifikliği ve doğrusallığı incelenmiştir (Wang ve ark. 2004).

Bose ve ark. (2004), su analizlerinde etkin olarak kullanılabilecek yeni bir suppressor teknolojisini incelemişlerdir. Alltech DS-Plus suppressörü ile içme sularındaki iyon analizlerini gerçekleştirmişler ve basitleştirmişlerdir. Yeraltı sularındaki anyon tayinlerinde duyarlılık artmış ve daha düşük tayin sınırları gözlenmiştir. Bu yöntem ile F^- , Cl^- , BrO_3^- , ClO_2^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , ClO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} iyonları incelenmiştir. AS9HC kolon, iletkenlik dedektörü ve 9 mM Na_2CO_3 eluenti kullanılarak bu iyonların birbirinden ayrıldıkları gözlenmiştir. Yeni geliştirilen bu DS-Plus suppressörü rejenerant kullanılmaksızın sürekli olarak çalışabilmektedir.

Lee ve ark. (2000), tek yüklü katyonlara karşı seçicilik gösteren katı hal iyon seçici elektrodu iyon kromatografisinde dedektör olarak kullanmışlardır. Bu dedektör sadece ayrılan iyonik türlerin bütün kromatogramını sağlamakla kalmayıp, iyonlara karşı spesifik ilgisiyle kromatogramın gelişmesine de neden olmuştur. Li^+ , Na^+ , NH_4^+ ve K^+ iyonları için yüksek kantitatif analiz olanağı ve düşük tayin sınırı sağlamıştır. Ayrıca dedektörün maliyeti düşük ve istenilen

boyuta ayarlanarak iyon kromatografisinde kullanımı önemli avantajlar sağlamaktadır.

Poels ve ark. (1998), iletken oligomer elektrot kullanarak organik asitleri (tartarik, malik, laktik, sitrik ve fumarik asit) potansiyometrik olarak belirlemişlerdir. İletken materyal; fenilen vinilen trimer, polikarbonat ve iyotun karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Camsı karbon, elektrot yüzeyine CHCl_3 çözeltisinden buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır. 1 mM H_3PO_4 'in eluent olarak kullanıldığı analizlerde ng düzeyinde sonuçlar elde edilmiştir. Potansiyometrik elektrotlar, duyarlılığı kaybedilmeksizin istendiği gibi minyatürize edilebilirken, amperometrik dedektörler akışa bağımlı ve UV dedektörler de hücre boyutuna (ışık yoluna) bağımlı olarak cevap vermişlerdir.

Bou-Raad ve ark. (2000), altı farklı kömür örneğinden katyon ve anyon ekstraksiyonu yaparak iletkenlik dedektörü içeren iyon kromatografisiyle iyonların tayinini araştırmışlardır. Ekstrakt içerisinde, F^- , Cl^- ve SO_4^{2-} gibi inorganik anyonların yanında CH_3COO^- , CO_3^{2-} ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi organik anyonların da bulunduğu belirlenmiştir. Ayrıca bunlara ek olarak Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} ve Fe^{+3} gibi katyonların da ekstrakt içerisinde olduğu gözlenmiştir. Çalışmada, kolon olarak AS1038 ve AS1038.6.3.1 ve eluent olarak da $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ (0,0022/0,0028) eluenti kullanılmıştır.

Kaiser ve ark. (1996), yüksek-hacim doğrudan enjeksiyon iyon kromatografisi yöntemiyle eser miktarda anyon ve katyon analizi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen kromatografik sinyal, pik veriminde herhangi bir kayıp olmaksızın örnek hacminin artmasıyla güçlenmiştir. AS10 ve AS11 gibi farklı anyonik kolonlar kullanılarak F^- , CH_3COO^- , HCOO^- , Cl^- , SO_4^{2-} ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ anyonlarının; CS12 A katyonik kolonu ile ise Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} katyonlarının birbirinden ayrılması ve eser miktarlarda belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca eluent, suppressor ve iletkenlik sıcaklığı gibi parametreler de değiştirilerek optimum analiz koşulları araştırılmıştır. Toplam analiz süresinin 30 dk'dan daha kısa ve birçok iyon için yöntemin tayin sınırının $10\text{-}400 \text{ ng L}^{-1}$ (ppt) olduğu belirlenmiştir.

HPLC sisteminde, suppressor teknolojisinde ve iyon-değişim kolonlarındaki gelişmeler anyon analizleri için iyon kromatografisi yöntemini popüler hale getirmiştir. Donanım konfigürasyonu, sıcaklık etkisi, kolon türü ve suppressor sistemi gibi parametreler bir iyon kromatografisinin performansını optimize edebilmek için Jackson ve ark. (1995) tarafından incelenmiştir. Farklı kolonlar (Waters IC Pak Anion HR, Sarasep AN 300, AS4A-SC), eluentler ve suppressorler kullanılarak F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} iyonlarının birbirinden ayrılması için optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Tüm analizlerde iletkenlik dedektörü kullanılmış ve yöntemin iyi bir analitik performansa sahip olduğu belirlenmiştir.

Gros ve Gorenc (1997), farklı bileşim içeren doğal mineral sularındaki anyon ve katyonların belirlenmesinde iyon kromatografisinin performansını incelemişlerdir. Genel olarak 20 iyon içerisinde 12 dolaylarında iyonun analizini başarıyla gerçekleştirmişlerdir. İyon kromatografisiyle belirlenen toplam anyon ve katyon yüzdeleri %98,60 ile %99,96 arasında bulunmuştur. Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi katyonlar ile F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve HPO_4^{2-} gibi anyonlar için tayin sınırı 0,012 ile 676 mg L⁻¹ arasında değişmiştir. En düşük tayin sınırının NO_2^- ve NO_3^- için <0,012 mg L⁻¹, en yüksek tayin sınırının ise Na^+ iyonuna (676 mg L⁻¹) ait olduğu belirlenmiştir. Çalışmalarda iletkenlik dedektörü, AS4A ve CS12 kolonları ve $NaHCO_3/Na_2CO_3$ (1,7 mM/1,8 mM) eluenti kullanılmıştır.

Novič ve ark. (1998), ağır mineralize örneklerde iyon kromatografisi kullanılarak NO_2^- ve NO_3^- analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Deniz suyu, mineral suyu, vücut sıvıları ve mineral asitleri gibi örneklerde bazı anyonların iyon kromatografik olarak belirlenmesinin doğruluğu üzerine çalışmışlardır. Çalışmada AS4A-SC ayırma kolonu, ASRS-I anyonik suppressor, iletkenlik ve UV-görünür bölge dedektörü, $NaHCO_3/Na_2CO_3$ eluent olarak kullanılmıştır. NO_2^- ve NO_3^- çalışmalarında mineral asitlerin (HCl , H_2SO_4) ve zayıf bir asitin (CH_3COOH) etkileri incelenmiştir.

Huang ve ark. (2000), kolon denetimli iyon kromatografisi ile deniz suyunda NH_4^+ belirlenmesi üzerinde çalışmışlar ve kolon denetim ve derişim parametrelerini geliştirmişlerdir. İkili eluent mekanizması kullanılarak yüksek derişimli matriks etkisi yapan bileşenlerin eser analit alıkonma zamanlarını değiştirmesi incelenmiştir. Eluent olarak $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, kolon olarak yüksek kapasiteli H_3O^+ iyonu seçici CS12 kullanılmıştır. NH_4^+ için tayin sınırı $12,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ve Na^+ için 1000 mg L^{-1} bulunmuştur. Çalışmada iletkenlik dedektörü kullanılmıştır.

Kadnar ve Rieder (1995), petrol bölgesi sularındaki anyonları iyon kromatografisi kullanarak analiz etmişlerdir. Petrol bölgesi sularında genel olarak Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} ve HCO_3^- anyonları bulunmaktadır. Bu tür su örneklerinin Cl^- içeriği genel olarak %1'den (10000 ppm) daha yüksektir. Düşük ve yüksek derişimli anyonik bileşikler IonPac AS9-SC analitik kolonu, Na_2CO_3 eluenti kullanılarak ayrıştırılmış ve iletkenlik dedektörüyle bunların miktarları belirlenmiştir. Klorür iyonu, yüksek derişiminden dolayı titre edilmiştir. Tayin sınırı; Br^- ve SO_4^{2-} için 0,1 ppm; I^- için 0,2 ppm olarak bulunmuştur. Klorür iyonunun aşırısı, SO_4^{2-} ve I^- analizinde herhangi bir sorun yaratmamıştır. Bunların yanında ayrıca, NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ftalat, SCN^- ve $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ gibi anyonlar da belirlenmiştir.

Jakmunee ve ark. (2005), Cl^- iyonunun potansiyometrik belirlenmesini ardışık enjeksiyon yaklaşımı ile gerçekleştirmişlerdir. Sistem, iki adet Ag/AgCl elektrot içermektedir. Birincisi, polimer membran ile kaplı küçük bir tüp içinde bulunan sabit derişimdeki Cl^- iyon çözeltisine yüzeyi AgCl ile kaplanmış Ag tel daldırılarak referans elektrodu olarak kullanılmıştır. Bu yöntem Cl^- tayini için, basit, hızlı, kesin, duyarlı, otomatik ve ekonomiktir. Yöntem, mineral içme sularına ve yüzey sularına başarıyla uygulanmıştır. Sonuçların iletkenlik dedektörünün kullanıldığı iyon kromatografi ve titrimetrik yöntemler ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Hu ve ark. (2004), yeni bir iyon kromatografisi yöntemi ile 3-(N,N-dimetilmeristilamonyum) propansülfonat yüklü ters faz dolgulu kolon kullanarak inorganik anyonların iletkenlik dedektörüyle tayinlerini araştırmışlardır. Sulu $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisi bu sistem için tercih edilen en uygun eluenttir. Tek yüklü inorganik anyonların hızlı ve tam olarak birbirinden ayrılması başlangıçta yüksek BO_3^{-3} derişimi ile sağlanmış ve daha sonra BO_3^{-3} derişimi azaltılmıştır. 7 mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ eluent olarak kullanıldığında; NO_2^- , NO_3^- , Br^- ve ClO_3^- iyonları için tayin sınırı sırasıyla 0,85; 0,88; 0,95 ve 4,8 μM olarak bulunmuştur. Bunlara ek olarak yüksek derişimde SO_4^{-2} ve Cl^- iyonları içeren örneklerden bu tek yüklü anyonların doğrudan belirlenebilmesi bu yöntemin üstünlüğüdür.

Saari-Nordhaus ve Anderson (2004), iyon kromatografisi ile katyon analizlerinde seçiciliği artıracak yeni bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Çalışmada, iki dolgulu kolon seri olarak bağlanmıştır. Kolonlardan biri karboksilat katyon değıştirici ve diğer kolon da bir taç eteri ile doldurulmuştur. Na^+ ile NH_4^+ ve NH_4^+ ile K^+ arasındaki ayırıcılık belirgin şekilde artmıştır. İki sabit faz karıştırılmış ve tek bir kolona doldurulmuştur. Katyonların seçiciliği karboksilat ve taç eteri kolonlarının boyutlarının değıştirilmesiyle kolayca ayarlanmıştır. Na^+ derişimi, NH_4^+ derişiminden 5000 kat daha büyük olsa da NH_4^+ ile Na^+ birbirinden ayrılmıştır. Bu yöntemde, dedektör olarak iletkenlik dedektörü, eluent olarak 3 mM metansülfonik asit ve 1 mL dk^{-1} akış hızı kullanılmıştır.

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde derişiminin artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, etkileştikleri yüzeydeki çekim kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanmaktadır.

Diğer bir tanıma göre ise, gaz, buhar ya da sıvı fazında veya herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların, katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilmektedir. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayıcı veya adsorban, adsorbe edilen maddeye adsorplanan, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına da desorpsiyon denilmektedir (Pekin 1986). Adsorpsiyon olayında, bir katı veya sıvının sınır yüzeyindeki derişimi değişmektedir. Adsorpsiyon, derişimin artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon adını almaktadır. Örneğin; amonyak gazının veya boyarmaddenin kömür üzerine adsorpsiyonu pozitif adsorpsiyondur. Çözücünün adsorplandığı durumlarda ise negatif adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işlemi, fazlardan birindeki bir maddenin (çözültideki molekül) diğer fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde birikerek ayrılması şeklinde olmaktadır. Bu şekliyle adsorpsiyon, absorpsiyondan ayrılmaktadır. Absorpsiyonda ise, madde bir fazdan diğerine dağılarak transfer olmaktadır.

4.1. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbanlar

Bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon olayı tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atıksuların arıtılmasında adsorban olarak en çok aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonun, çok pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları olmasına karşın, yüksek yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbanı adsorpsiyon çalışmalarında hala cazip kılmaktadır (Ho ve McKay 1999). Son yıllarda aktif karbonun yerini alabilecek ucuz, doğal, kolayca bulunabilen ve etkili alternatif adsorban arayışları

sürmektedir. Örneğin; killler, yüksek yüzey alanı, kimyasal ve mekanik kararlılığı, yüzey ve yapısal özellikleri ve çeşitliliği nedeniyle geniş uygulama alanı bulmaktadır (Bergaya ve Lagaly 2001; Bonczek ve ark. 2002).

4.1.1. Killer

Genel olarak killer, belirli bir kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan malzemelerdir. Son zamanlarda geliştirilen yeni yöntemler ve yapılan yoğun araştırmalar sonucunda killerin, bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük kristal yapısına sahip parçacıklarından oluştuğu anlaşılmıştır.

Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum hidrosilikatlarıdır. Bazı kil minerallerinde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg almaktadır. Alkali mineraller veya alkali metaller, kil minerallerinin temel bileşenleri olarak bilinmektedirler. Bazı killer tek bir kil mineralinden, fakat çoğu birkaç mineralin karışımından oluşmaktadır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemeleri, organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içermektedir.

Killerin oluşumunu ve hangi koşullar altında oluştuklarını öğrenmek için bazı sentezler gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlerden bazıları şunlardır:

- Yüksek sıcaklık ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler;
- Kristalin mineraller ve kimyasal ayıraçlarla yapılan sentezler;
- Normal sıcaklık ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezlerdir.

Düşük sıcaklık ve basınç altında ve asidik ortamda kaolinit tipi mineral oluşmakta, alkali iyonu olarak potasyum varlığında ve bunun derişimi belli bir miktarın üzerinde ise montmorillonit veya mika meydana gelmektedir. Magnezyumun varlığı montmorillonitin oluşumuna yol açmaktadır. 350°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ve orta dereceli basınç altında kaolinit yerine pirofillit,

Al_2O_3 oranı biraz artarsa, böhmit oluşmaktadır. Daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda diğer alüminyum fazları meydana gelmektedir. Metalik cevherlerin hidrotermal hareketlilik sonucu kilimsi ayrışma ürünleri de oluşmaktadır (Akıncı 1968).

Kil partiküllerinin çapı ortalama 100 nm, kalınlığı ise sadece 1 nm dolaylarındadır. Bu değerler çok büyük bir yüzey alanı oluşturmakta ve böylece adsorpsiyon için kullanımı çok büyük bir önem kazanmaktadır. Ayrıca kil mineralleri kolayca ve bol miktarlarda doğada bulunmaktadırlar. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibi bazen de sentetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadırlar (Holzheu ve ark. 2002).

Kil minerallerinin uygulama alanlarındaki çeşitlilik sürekli olarak artmaktadır. Bunun nedeni, kil ve kil minerallerinin ilginç fizikokimyasal özellikleri (yüksek yüzey alanı, yüksek kation değişim kapasitesi) ve kolay modifiye edilebilmeleridir. Killerin şişme davranışları, adsorpsiyon özellikleri, kolloidal ve reolojik şekilleri kullanım alanına göre ayarlanabilmektedir. Killerin uygulamaları uzun süredir bilinmekle birlikte, son yıllarda yeni kullanım alanları bulunmuş ve killer kullanılarak yeni malzemeler geliştirilmektedir. Kil mineralleri ve killer, malzeme bilimi çalışmalarında ve organik, inorganik kompozit malzemelerinde önemli roller oynamaktadırlar. Kullanımındaki itici kuvvet; zehirli bileşiklerin, ağır metallerin ve organik kirleticilerin toprak, su ve havaya yayılmalarını gidermesi veya azaltmasıdır. Ayrıca kil minerallerinin, seramiklerin üretiminde, renk giderme işlemlerinde ve petrol rafinerizasyonunda katalizör gibi kullanım alanları da bulunmaktadır.

4.1.1.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Kil mineralleri yapısal özelliklerine göre; amorf olanlar (allofan grubu), kristal yapılı olanlar (iki tabakalı ve üç tabakalı gruplar), karışık tabakalı olanlar (klorit grubu) ve zincirli yapıda olanlar (atabuljit ve sepiyolit) şeklinde sınıflandırılırlar.

(A) **Amorf yapılı kil mineralleri:** Amorf yapılı olan kil minerallerine örnek olarak kimyasal bileşimi $x\text{Al}_2\text{O}_3.y\text{SiO}_2.z\text{H}_2\text{O}$ şeklinde gösterilen allofan grubu verilebilir. Allofanın bileşimindeki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0,5-1,8 arasında olup, bu oranla ters orantılı olarak yapısındaki gipsit miktarı artmaktadır. Saf olduğu zaman renksiz ve saydam, yabancı madde karıştığında ise rengi; mavi, yeşil, sarı ve kahverengidir.

(B) **Kristal yapılı kil mineralleri:**

(a) **İki tabakalı olanlar :** En çok bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinitir. Kaolinitin kristal yapısı tabakalarının üst üste dizilmesinden oluşmakta ve her tabaka biri tetrahedral, diğeri oktahedral olmak üzere iki farklı yaprağın bileşimi ile oluşmaktadır. Kaolinitin yapısal formülü $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ şeklinde olup kuramsal bileşimi %46,54 SiO_2 ; %39,50 Al_2O_3 ve %13,96 H_2O şeklindedir. Kaolinitin kristal yapısına, çok az süstitüye grup bağlanabilmekte ve bu da alüminyumun yerine çok az miktarda demir veya titanın geçmesiyle olmaktadır (Grim, 1968).

(b) **Üç tabakalı olanlar:** Üç tabakalı kil mineralleri kendi aralarında genişleyen (bentonit, montmorillonit) ve genişlemeyen (illit vb.) kristal yapıları olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Genişleyen kristal yapıları kil minerallerinden birisi olan montmorillonit kristali, alt ve üstten iki silika tabakasıyla kuşatılmış bir gipsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin (2:1) üst üste gelmesiyle oluşmuştur. Silis ve gipsit tabakaları oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır. Montmorillonit yapısındaki kristal üniteleri birbirine H_2O ve katyonlarla bağlanmış olup kristallerin çapları 0,01-2 μm arasında değişmektedir. Kristal üniteleri arasındaki uzaklık kolayca genişleyebildiğinden katyonlar ve su molekülleri üniteler arasına girebilmektedir.

Genişleyen kristal yapıları kil minerallerinden bir diğeri olan ve büyük ölçüde montmorillonit ve montmorillonitden izomorfik iyon değişimleriyle türemiş olan beidelit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içeren maddelere çoğunlukla bentonit adı verilmektedir. Bentonitler içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine göre az veya çok su ile şişerler. Bentonitlerin suya karşı oldukça duyarlı olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce büyük ölçüde

genişlemeleri ve oluşturdıkları süspansiyonların bazik olması karakteristik özellikleridir.

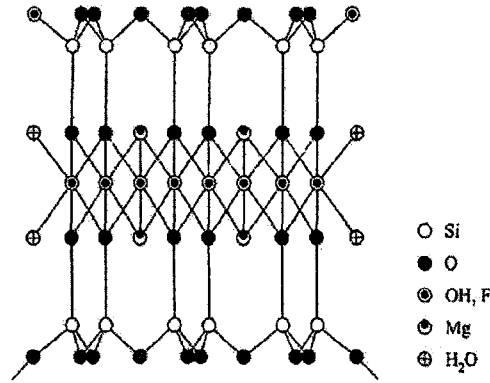
Genişlemeyen kristal yapılı kil minerallerinin en yaygın olanı mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir. İllitin yapısal formülü $K_{1,6}Al_4(Si_{6,4}Al_{1,6})O_{20}(OH)_4$ şeklinde olup yapısı trioktahedral, 2:1 (T:O:T) olarak düzenlenmiştir. İllitin kimyasal ayrışmasında tetrahedral tabakadaki beş Si'dan birinin yerine Al geçmiştir. Oktahedral tabakadaki Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonları, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları ile yer değiştirirler. İllitler ince taneli mikalara bağlı olarak bulunmakta ve silikat tabakaları arasındaki eksik olan K'ların yerini ise su doldurmaktadır. İllitler doğada en yaygın olarak bulunan kil mineralleridir (Grim, 1968).

(c) **Karışık tabakalı olanlar** : Karışık tabakalı kil minerallerinin en yaygın olanı yeşil renkli, demirce zengin olan kloritlerdir. Bunlar yapısal özelliklerinden dolayı kolayca yer değiştirebildikleri için bir çok klorit türü oluşmuştur. Kloritin yapısı, trioktahedral mika tabakaların brunit yapısında bir bağlayıcı ile bağlanarak yinelenmesinden oluşmaktadır. Kloritin formülü $[(Mg_{10} Al_{12})(SiAl_2)O_{20}(OH)_{16}]$, dioktahedral, 2:1 (T:O:T) + brunit şeklindedir (Grim, 1968).

(d) **Zincirli yapıda olanlar** : Zincirli yapıdaki kil minerallerinin en yaygın olanı sepiyolitir. Formülü $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ şeklinde olan sepiyolit, yapısında magnezyum hidrosilikat içeren doğal bir kil mineralidir (Grim, 1968).

Sepiyolit, diğer silikat mineraller gibi iki boyutlu tetrahedral T_2O_5 (T=Si, Al, Be,...) ve oktahedral tabakalardan oluşmuş olup (2: 1), bu liflerin istiflenmesi sonucu lifsi bir yapı kazanmıştır (Şekil 4.1) (Bilgiç 2005). Serpantinlerin ayrışması sonucu oluşan ikincil bir mineral olan sepiyolit oluşması için uygun pH değeri 8-8,5 dolaylarındadır. Sepiyolit son derece yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olup, kendi kütlesinin 200-250 katı kadar su tutabilmektedir. 300°C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin bozunmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Sepiyolit genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikler, daha az miktarlarda da metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup, tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır (Sabah ve Çelik 1998). Sepiyolit, organik ve

inorganik iyonların yapısına girmesine izin vermekte ve bu özelliği ile endüstriyel açıdan çok önemli bir adsorban olmakta ve endüstriyel katalitik uygulamalarda kullanılmaktadır.



Şekil 4.1. Sepiyolit mineral yapısı

Katyonik yüzey aktif maddeler; pigmentlerin, boyarmaddelerin, kauçuk ürünlerin ve tarım kimyasallarının üretiminde kullanılırlar. Bu nedenle atık sulardan katyonik yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılması toplum sağlığını korumak için önemlidir. Son yıllarda bu safsızlıkların uzaklaştırılması önem kazanmıştır. Bu organik kirliliklerin uzaklaştırılması için kullanılan klasik yöntemler; çöktürme, iyon değişimi, süzme ve elektrokimyasal işlemleri içermektedir. Çözücü ekstraksiyonu, biyosorpsiyon ve ultrafiltrasyon gibi daha sofistike yöntemler hem daha pahalı, hem de yüksek derişimdeki kirlilikleri uzaklaştıramazlar. Bütün bu yöntemlerle iyon uzaklaştırmadaki güçlük, yüksek enerji gereksinimi ve zehirli çamur üretimi vb. nedenlerdir. Sepiyolit gibi doğal kil mineralleri bu kirlilikleri gidermek için bir alternatif olabilir. Birçok araştırmacı, değişik katyonik organik reaktif içeren sepiyolit adsorban özelliği üzerine çalışmaktadır (Sabah ve ark. 2002; Gonzalez-Pradas ve ark. 1987; Shuali ve ark. 1989; Gonzalez-Pradas ve ark. 1990).

Sepiyolit genel yapısı, fiber yönünde (C eksen) bloklar ve tünellerden oluşmaktadır. Her blok merkezde bir magnezyum tabaka içeren iki tetrahedral silika tabakadan oluşmuştur. İç bloklarda, silika tetrahedral tabakanın bütün köşeleri ayarlı bloklara, fakat dış bloklarda bazı köşeler hidroksil gruplarına bağlı

silisyum atomlarına bağlıdır (Si-OH). Silikatın dış yüzeyindeki bu silanol grupları genellikle nötral adsorpsiyon uçları gibi davranarak organik bileşikleri adsorplamaktadır. Buna ek olarak mineral örgünün tetrahedral tabakalarında bazı izomorfik yer değiştirmeler (Si^{+4} yerine Al^{+3} gibi) negatif adsorpsiyon uçları oluşturmaktadır (Grim 1968). Sepiyolit bu özellikleri, sepiyoliti nötral organik moleküller ve organik katyonlar için kuvvetli bir adsorban haline getirmektedir (Akçay ve ark. 2005).

Sepiyolit yapısındaki silanol grupları (yapısal blokların sınırında magnezyum iyonlarına koordine olan su molekülleriyle birlikte), adsorpsiyon için ana aktif merkezleri oluşturmaktadır. Sepiyolit, özellikle ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması ve atıksu işlemleri için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ortamda ligandların bulunması, kompleks oluşumu, çözelti pH'sı ve tuz derişimi gibi birçok faktör killer üzerine iyonların adsorplanmasını etkilemektedir (Bilgiç 2005).

Sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi, dış yüzeyini kimyasal ve ısıl işlemlerle (zeolitik su kaybı) değiştirilerek artırılabilir. Sepiyolit değişen yüzey alanı, literatürde $263\text{-}350\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ aralıklarında verilmektedir (Bektaş ve ark. 2004).

Sepiyolit üç çeşit aktif yüzey merkezine sahiptir. Bunlar;

- Oksijen atomları,
- Su molekülleri,
- Si-OH gruplarıdır.

Bu uçların mineral boyunca dağılımı ile yüzey oluşmaktadır. Yüzey düzensizlikleri aktif uç sayısının artmasına neden olmaktadır. Sepiyolit hafif ve çok gözenekli adsorbanlardan birisidir. Doğal bir süzgeç olarak kullanılabilir. Sepiyolit, adsorban, katalizör, roketlerde izolasyon, hayvan yemi, hafif inşaat malzemeleri vb. kullanım alanlarına sahiptir (Öztürk ve ark. 2004).

Sepiyolit yapısı ideal olarak nötral olduğundan kanallarındaki zeolitik su, asidik özellik göstermemektedir. Kenarlarda koordine olmuş yapısal su da asidik değildir. Doğal sepiyolit katalitik özelliği sınırlı olan bazik bir yüzeye sahiptir (Aramendía ve ark. 1997).

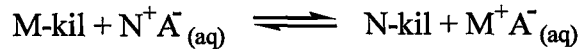
4.1.1.2. Katyon değişim kapasitesi (KDK)

Bir katyonun yerini diğer katyonun alması, katyon değişimi olarak bilinmektedir. Bu yolla adsorplanacak veya değişecek katyonun miktarı katyon değişim kapasitesi (KDK) olarak adlandırılmaktadır. KDK, 100 g mineralin adsorpladığı katyonun miliequivalent miktarı (meq/100 g) olarak ifade edilmektedir. Bazı kil minerallerinin KDK değerleri Çizelge 4.1'de verilmektedir. Buna göre montmorillonit, vermikulit ve zeolit en yüksek KDK'ne sahip kil mineralleridir (Kayıkçı 1989).

İzomorfik yer değiştirmeler düşük değerlikli bir katyonun, daha büyük değerlikli bir katyon ile yer değiştirmesini gerektirmektedir. Burada yapı negatif yüklüdür ve bu yük eksikliği, bazı M^+ katyonlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu ile karşılanmaktadır. M^+ tipi katyonları adsorplamış kil, M-kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda aşağıdaki gibi bir miktar iyonlaşmaktadır.

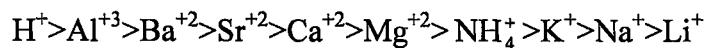


M^+ katyonunun, N^+ gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi olasıdır. Kilin, NA gibi bir tuz çözeltisi ile reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



N^+ ile yer değiştiren M^+ 'nın miktarı kullanılan NA çözeltisinin derişimine, M^+ ve N^+ katyonlarının boyutlarına, her iki katyonun değerliğine ve MA ürününün çözünürlüğüne bağlıdır.

Değişim tepkimeleri tersinir, stokiyometrik ve difüzyon denetimlidir. Hemen hemen bütün iyon değişim süreçleri adsorpsiyon veya desorpsiyonun eşliğinde yürümektedir. Her katyon aynı oranda yer değiştirme özelliğine sahip değildir ve tek bir yer değiştirme dizisi verilmesi de olanaksızdır. Bu sıra; deney koşullarına, katyona ve kilin özelliklerine bağlıdır. Katyonların adsorpsiyonunda yaklaşık bir sıralama aşağıdaki gibi verilebilir.



Çizelge 4.1. Bazı kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri

Kil mineralleri	Kasyon değişim kapasitesi sınırları (meq/100 g kil)
Montmorillonit	80-150
Vermikülit	100-150
Zeolit	170-260
Sepiyolit-Atapulgit	20-30
Haloysit.2H ₂ O	5-10
Haloysit.4H ₂ O	10-40
İllit	10-40
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

Buna göre; H⁺ veya Ca⁺², Na⁺ ile kolayca yer değiştirebilir, ancak bunun tersi kolayca gerçekleşemez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış Ca⁺²'nin NaCl çözeltisi kullanılarak Na⁺ ile yer değiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl çözeltisi kullanılması gerekmektedir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde Na⁺ adsorplanmışsa, seyreltik bir CaCl₂ kullanılarak Na⁺'nın Ca⁺² ile yer değiştirmesi sağlanabilir. Killerde en yaygın değişebilir kasyonlar; Ca⁺², Mg⁺², H⁺, K⁺, NH₄⁺ ve Na⁺, anyonlar ise; SO₄⁻², Cl⁻, PO₄⁻³ ve NO₃⁻ 'dır (Albayrak 1990).

Killerde kasyon değişiminin nedenleri şöyle özetlenebilir:

- Silika-alumina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir kasyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak KDK artacaktır.
- Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış kasyonlarla dengelenmiştir.
- Açığıtaki hidroksillerin hidrojeni, değişebilir kasyonlarla yer değiştirebilir (Sabah ve Çelik 1998).

Kasyon değişimi; kilin doğasına, kasyonların özellik ve derişimine, ortamda bulunan anyonların özellik ve derişimlerine, tanecik boyutuna, sıcaklığa ve ortamın pH'sına bağlıdır.

İyonun değeriği arttıkça yer değiştirme gücü de artmaktadır. Örneğin; hidrojen iyonunun, +2 veya +3 değeriikli iyonlarla, iyon yarıçapı büyüdüğüce yer

değiştirmesi kolaylaşmaktadır. Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değiştirmesini etkilemektedir. Eğer anyon kil tarafından kolayca tutulursa, katyonun da kil tarafından tutulmasının artacağı beklenebilir.

Katyon değişiminin büyük kısmı, kırık bağlardan kaynaklanan kaolinit ve illit gibi minerallerde, doğal olarak tanecik boyutunun küçülmesiyle KDK'da bir artma gözlenecektir. Smektit türü killerde ise tanecik boyutunun değişmesi KDK'yı fazla etkilememektedir. Sıcaklığın KDK üzerine etkisi genelde azdır. Sıcaklık arttıkça genel olarak KDK azalmakta, fakat bu azalma tek düze olmamaktadır. Ortam pH'sının azalması ile KDK'nın arttığı bulunmuştur (Sabah ve Çelik 1998).

Katyon değişim kapasitesi, Si^{+4} iyonunun üç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışan elektriksel yükün telafi edilmesi gereksinimine ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayanmaktadır.

KDK belirleme yöntemleri : Killerin KDK'larının belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntemler; sodyum asetat, amonyum asetat ve metilen mavisi adsorpsiyonudur. İnel ve Aşkın (1996), bentonit, sepiyolit ve zeolit KDK'larının bulunmasında Kjeldhal distilasyonunu kullanarak amonyum asetat yöntemini uygulamışlardır. Yörükoğulları ve arkadaşları (1990), doğal zeolit ve bazı yöresel killerin KDK'larını sodyum asetat ve metilen mavisi yöntemiyle belirlemişlerdir. Rytwo ve ark. (1991), montmorillonitteki değişebilir katyonların belirlenmesi için metilen mavisi ve kristal violet kullanmışlardır. Neumann ve arkadaşları (2002), bazı killerin KDK'larını belirlemek amacıyla KCl yöntemini kullanmışlardır.

KDK belirlemek için kullanılan diğer yöntemler; asitle doyurulmuş killerin kuvvetli bazlarla titrasyonu, kolorimetrik mangan, baryumla doyurma, Grillman, EDTA, reçine, triklorohekzaminkobalt, gümüş-tiyoüre ve stronsiyum klorür yöntemleridir.

4.1.1.3. Killerin modifikasyonu

Kil mineralleri, kolloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir spesifik yüzey alanına sahiptir ve

bunların modifikasyon ile adsorpsiyon özelliği önemli ölçüde artmaktadır. Doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbanlar değildir. Doğal killerin değişebilen inorganik katyonları (örneğin; Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi) suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırır. İnorganik katyonların uzun hidrokarbon zincirli alkil amonyum tuzlarıyla yer değiştirmesi, organofilik karakterli organo-killeri oluşturmaktadır. Bu işlem sırasında, organik katyonun alkil grupları tabakalar arasına bağlanmaktadır. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur (Jaynes ve Vance 1999).

Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

- Adsorpsiyon,
- İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değişimi,
- Organik katyonlarla iyon değişimi,
- İnorganik ve organik anyonların birleşmesi,
- Organik bileşiklerin aşılınması,
- Asitler ile reaksiyon,
- Değişik poli(hidroksimetal) katyonlar ile işlemler,
- Partikül içi polimerizasyon,
- Dehidroksilleme ve kalsinasyon,
- Kil minerallerinin işlenmesi,
- Lipofilizasyon, ultrasound ve plazma gibi fiziksel işlemlerdir.

Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir. Genel olarak iyon değişimi ile modifikasyon, iki temele dayanmaktadır. Bunlar;

- Birinci kategori organo-kil olarak tanımlanmakta ve doğal iç tabaka katyonlarının tetrametil amonyum (Lee ve ark. 1990), dodesiltrimetil amonyum (Pal ve ark. 2001), hekzadesiltrimetil amonyum (Wibulswas ve ark. 1999) gibi organo-katyonlar ile yer değiştirmesiyle elde

edilmektedir.

- İkinci kategori metal oksit bazlı killeri içermekte olup, bunlar iç tabaka katyonlarının büyük yüklü polimerik metal türleriyle yer değiştirmesiyle sentezlenmektedir. Bu amaçla farklı poliokzokatyonlar (Al^{+3} , Ni^{+2} , Mg^{+2} vb.) ve çoklu metalik türler kullanılmaktadır (Montarges ve ark. 1995; Frini ve ark. 1997 ve Bergaoui ve ark. 1999).

Alkil amonyum iyonlarıyla iyon değişimi, kil minerallerini ve killeri organik çözücüler içerisinde dağılabilir hale getiren ve bunların bazı işlemlerde hidrofobik malzemelerle yarışabilir hale gelmesine yardımcı olan ve iyi bilinen bir yöntemdir. Moraru (2001) bazı hidrofobikleştirilmiş kil minerallerinin organik çözücülerle etkileşim sonuçlarını veren bir derleme yayınlamıştır. Bors (1990) ve Bergaya ve ark. (2001) alkil amonyum türevleriyle modifiye edilmiş 2:1 kil mineralleri üzerine iyodür gibi büyük ve polarize olabilen anyonların adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

Kil mineralleri polar organik bileşikler iç tabakalarında adsorplayabilirler. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin sulu çözeltisi iki faza ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi yüzey aktif maddece zengin, diğeri ise su yönünden zengindir. Eğer killer iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ile etkileşirse, yüzey aktif maddece zengin hale gelmektedirler (Ito ve ark. 2003).

Modifiye kil bazlı adsorbanların sulu ortam işlemlerinde kullanımıyla ilgili bir çok çalışma bulunmaktadır (Fogler ve Srinivasan 1988; Boyd 1993). Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip düşük maliyetli adsorbanların geliştirilmesi, zararlı bileşiklerin uzaklaştırılması işlemlerinde avantajlı duruma gelmektedir.

Organik modifikasyon ile killerin yüzey özelliği hidrofilikten hidrofobiğe kadar değişmektedir. Bu da fenoller (Shen 2002) ve klorofenoller (Mortland ve ark. 1986; Lee ve ark. 1989) gibi organik kirleticilere karşı kilin ilgisini belirgin bir şekilde arttırmaktadır. Organokillerin adsorpsiyon performansı iç tabakadaki yüksek yük yoğunluğu ve özel fonksiyonel gruplar (tersiyer alkil amonyum) ile artırılabilir (Bors ve ark. 1998; Krishna ve ark. 2001 ve Socias-Viciano ve ark. 1998). Diğer yandan polimerik Al/Fe türleri içme suyu işlemlerinde değişik safsızlıkları uzaklaştırmak için pıhtılaştırma (koagülasyon)/adsorpsiyon reaktifi

olarak etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Jiang ve Graham 1996; Jiang ve Graham 1998). Her iki modifikasyon işleminin birleştirilmesiyle yeni bir tür kil adsorbanı elde edilmektedir. Jiang ve ark. (2002, 2003)'nın bu konuda yapmış oldukları çalışmalarda, organo-katyonların ortamda bulunmasıyla polimerik metal türlerinin hidroliz olabilme kararlılığının arttığını gözlemişlerdir.

Endüstride özellikle boyarmadde içeren atıksuların arıtılmasında asitle aktive edilmiş killerin kullanımı oldukça yaygındır. Bunların, anyonik boyaları, adsorplama gücü son derece yüksektir. Seyreltik boya çözeltisindeki boya moleküllerinin asit-bentonit yüzeyine ilgisi yüksek olduğu için yüzeyde tamamen adsorplanırlar (Özcan ve Özcan 2004). Sülfürik asit ile aktivasyon sırasında boya molekülleri sülfat grupları ile olabildiğince yakın bir şekilde tek tabaka oluştururlar. Aynı zamanda ortamdaki fazla protonlar da asit aktivasyonu sırasında uzaklaştırılmaktadır (Espantaleón ve ark. 2003). Kayıkçı (1989), yağ endüstrisinde ağartma toprağı olarak bentonitin kullanılabilirliğini araştırmış, bu amaçla yağ ve kuru aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle aktive edilen bentonit örneklerinin yağ ağartma kapasitelerini belirlemeye çalışmıştır.

Jiang ve Zeng (2003)'in kil türlerinin ve modifikasyon koşullarının adsorpsiyona etkisini inceledikleri bir başka çalışmada, modifikasyon amacıyla organik maddelerin kullanıldığı durumlarda, organik maddenin, killerin yüzey özelliklerini hidrofilikten hidrofobiğe dönüştürdüğünü ve dolayısıyla fenol gibi organik bileşiklere karşı ilgilerini dikkate değer bir biçimde arttırdığını belirtmişlerdir. Bors ve arkadaşları (1998) ise organo-killerin bazı fonksiyonel gruplara (örneğin; kuaterneralkil amonyum) ve yüksek yük yoğunluğuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Lothenbach (1997) polimerlerle modifiye edilen killerin inorganik bileşiklerin adsorpsiyonunda oldukça yararlı olduğunu öne sürmüştür.

Smith ve ark. (1990) büyük alkil katyonları ve küçük aromatik katyonlarla hazırlanan organo-killerin dikkate değer şekilde farklı tetrakloro metan adsorpsiyon izotermi verdiğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde Boyd ve ark. (1991) benziltrimetil amonyum gibi organik katyonlardaki alkil gruplarının büyüklüğü arttıkça, etil benzen adsorpsiyonunun arttığını göstermişlerdir.

Jaynes ve Boyd (1991) organo-killeri, büyük alkil gruplarından oluşan

organofilik organo-killer ve küçük alkil gruplarından oluşan adsorplayıcı organo-killer olmak üzere iki gruba ayırmıştır. Park ve arkadaşları (2002) montmorillonitin yüzey modifikasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, modifikasyon sonucu kilin iç yüzeyinin hidrofilik karakterinin hidrofobik karaktere dönüşmesiyle kilin iç yüzeyindeki fiziksel ve elektriksel bağlanma kuvvetlerinin azaldığını belirtmişler; bunun nedenini de nanobileşiklerin oluşumuna bağlamışlardır.

4.1.1.4. Killerle ilgili önceden yapılmış olan çalışmalar

Jiang ve Zeng (2003), killerin türünün ve modifikasyon koşullarının kilin adsorpsiyon davranışı ve yapısı üzerinde etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada, ham killer polimerik Al/Fe türleri, hekzadesiltrimetil amonyum (HDTMA) ve bunların kompleksleriyle modifiye edilmiştir. Modifikasyon koşulları ve kil türüne göre killerin yüzeylerinin değiştiği gözlenmiştir. Genel olarak inorganik kirleticilerin (Cu gibi) polimerik Al/Fe modifiye kile ve organik kirleticilerin (fenol vb.) HDTMA modifiye kile ilgilerinin daha fazla olduğu bulunmuştur. Kompleks modifiye killerin ise her iki tür kirleticileri de adsorplama eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Kil ve modifikasyon türlerinin oranları değiştirilerek killerin adsorplama kapasiteleri değiştirilmiştir.

Öztürk ve Bektaş (2004), farklı killer üzerine NO_3^- adsorpsiyonu konusunda incelemeler yapmışlardır. Bu amaçla farklı boyutlarda sepiyolit, HCl ile aktifleştirilmiş sepiyolit, cüruf ve toz aktif karbon adsorban olarak kullanılmıştır. Çalışmada, cürufun NO_3^- adsorpsiyonuna hiçbir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Etkileşim süresinin sepiyolit için 30 dk, aktif karbon için 45 dk ve modifiye sepiyolit için 5 dk olduğu gözlenmiştir. Aktif karbon için NO_3^- uzaklaştırılmasında en etkin pH değerinin 2 olduğu, bununla beraber adsorbanlar için belirgin bir etkinin olmadığı belirlenmiştir. Adsorban miktarı artırıldığında NO_3^- uzaklaştırma yüzdesinin de arttığı gözlenmiştir. Ayrıca yapılan kinetik çalışma sonucunda adsorpsiyonun ikinci-dereceden hız kinetiğine uyduğu bulunmuştur. Buradaki deneysel sonuçlara göre, NO_3^- uzaklaştırılması için en

uygun adsorbanın HCl ile aktifleştirilmiş sepiyolit olduğu sonucuna varılmıştır.

Akçay ve arkadaşları (2005) organofilik sepiyoliti su içerisinde zehirli organik bileşikler uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Bu çalışmada, kil yüzeyi dodesilamonyum ile modifiye edilmiştir. 2,4-diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) için modifiye sepiyolitın uygun bir adsorban olduğu termodinamik ve kinetik hesaplamalarla gösterilmiştir. Organofilik sepiyolit üzerine bu maddelerin adsorpsiyon miktarının adsorban-(2,4-D), (2,4-D)-çözücü ve (2,4-D)-(2,4-D) etkileşiminin bağlı enerjilerine bağlı olduğu saptanmıştır.

Bektaş ve grubu (2004) sulu çözeltiden Pb^{+2} iyonlarını uzaklaştırmak için sepiyolitın adsorpsiyon kapasitesini incelemişlerdir. Optimum deney koşullarında maksimum adsorpsiyon kapasitesi $93,4 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Pb^{+2} adsorpsiyonu için kinetik parametreler de incelenmiş ve hız sabitinin yalancı-ikinci-dereceden kinetiğe uyduğu belirlenmiştir.

Bilgiç (2005), bentonit ve sepiyolit örneklerine organik katyon adsorpsiyonunun etkisini araştırmıştır. Bentonitin ve sepiyolitın katyon değişim kapasiteleri sırasıyla $32,35 \text{ meq/100 g}$ ve $6,62 \text{ meq/100 g}$ olarak bulunmuştur. Metilen mavisi adsorpsiyonunda pH değişiminin önemli bir değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir. Metilen mavisi (MB) üzerinde bulunan büyük pozitif yük kil, ile tersinmez bir tepkimeyle MB-kil haline dönüşmüştür. Örneklerin adsorpsiyon kapasitelerinin katyon derişimiyle arttığı, iyon derişiminin yükselmesiyle ise azaldığı bulunmuştur.

Sabah ve arkadaşları (2002), doğal ve modifiye sepiyolite tersiyer ve birincil amin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Tersiyer amin olarak dodesiltrimetilamonyum bromür ve hekzadesiltrimetilamonyum bromür, birincil amin olarak da dodesilaminhidro klorür kullanmışlardır. Sepiyolitın yüzey alanını arttırmak ve yapısında fizikokimyasal değişiklikler yapmak için ısı ve asit aktivasyon testleri uygulanmıştır. Yüzey alanının artmasına karşın, adsorpsiyonda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Krishna ve grubu (2001), yüzeyi modifiye kil ile CrO_4^{-2} adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Killerin negatif yüklü olması ve modifiye edilmemiş killerin CrO_4^{-2} için herhangi bir ilgi göstermemesi CrO_4^{-2} adsorpsiyonu için cazip değildir. Katyonik yüzey aktif maddeler ile kilin modifikasyonu sonrasında

adsorplanan CrO_4^{-2} miktarının belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Yüzey aktif madde olarak hegzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromür kullanılmıştır. pH=1 ve 1'den küçük olduğunda adsorplanan CrO_4^{-2} miktarının maksimum olduğu belirlenmiştir. pH 8'den daha büyük olduğunda ise adsorpsiyonun ihmal edilecek kadar küçük olduğu gözlenmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

Özcan ve ark. (2005), sepiyolit ve modifiye-sepiyolit üzerine NO_3^- adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Killerin yüzeyi negatif yüklü olup, sepiyolit yüzeyi katyonik bir yüzey aktif maddeyle [dodesiletildimetilamonyum (DEDMA) bromür] modifiye edildiğinde yüzeydeki pozitif yük miktarının arttığı bulunmuştur. Adsorplanan NO_3^- miktarı pH=2 değerinde maksimuma ulaşmıştır. Sonuçlar doğal ve modifiye sepiyolit, anyonik türlerin ortamdan uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir. Bunun yanında NO_3^- gideriminde, modifiye sepiyolit (450 mmol kg^{-1}), modifiye edilmemiş sepiyolitten (375 mmol kg^{-1}) daha etkilidir. Bu adsorbanlara NO_3^- adsorpsiyonu, iyon kromatografisi ile tayin edilmiştir. Yalancı-birinci-dereceden ve yalancı ikinci-dereceden hız sabitleri ve partiküller arası difüzyon hız sabitleri gibi adsorpsiyonun kinetik parametreleri belirlenmiştir. Her iki sepiyolit örneği için de reaksiyon kinetiğinin 0,999 korelasyon sabiti ile yalancı-ikinci-dereceden kinetik ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Elde edilen adsorpsiyon verilerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi ile iyi bir korelasyon sağladığı gözlenmiştir.

Adsorpsiyon işlemini daha iyi kavrayabilmek için, adsorpsiyon mekanizmasını, adsorpsiyon izotermelerini ve bunların uygulamalarını ayrıntılı olarak incelemek gerekmektedir.

4.1.2. Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon mekanizması temelde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki bölüme ayrılmaktadır. Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar aşağıda sıralanmıştır;

- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal koşullar değişmedikçe tersinmez bir reaksiyondur.
- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde ve adsorban molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkin olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorplanan moleküller arasında karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısı $41,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerinin altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda $167,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha büyüktür.
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlı olarak gerçekleşmektedir. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutunmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorplanan moleküller, yüzeyin tamamı üzerinde hareket etmektedir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanları ölçülebilmekte, fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri adsorban noktalarda kalarak kimyasal bağ oluşturmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için fazladan bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda bu enerji gerekmektedir.
- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır.

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, yalancı-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir.

4.1.2.1. Yalancı-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Yalancı-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_{maks}} \right) \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{q_{maks}} \quad (4.1)$$

Burada; q_t , farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1})

q_{maks} , adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

k_1 , adsorpsiyon için yalancı-birinci-dereceden hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir (Ho ve ark. 1998).

Yalancı-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliğindeki $1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ grafiği çizildiğinde, eğimi k_1/q_{maks} ve ordinatı kesim noktası $1/q_{maks}$ olan bir doğru elde edilir.

4.1.2.2. Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{maks}^2} + \frac{1}{q_{maks}} t \quad (4.2)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada; k_2 yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)'dir (Ho ve ark. 1996). Eşitlik 4.2'deki t 'ye karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, eğimi $\frac{1}{q_{maks}}$ ve ordinatı kesim noktası $\frac{1}{k_2 q_{maks}^2}$ olan bir doğru elde edilir.

4.1.2.3. Difüzyon kinetiği

Difüzyon işlemi derişime bağlı olarak iki şekilde gerçekleşmektedir;

- **Film difüzyonu**: Adsorban (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi

içinde bulunan adsorplanan maddenin (sıvı fazdaki moleküller) adsorban yüzeyine difüzyonu,

- **Por difüzyonu:** Adsorplanan molekülün doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak adsorbanın yüzeyindeki gözeneklerin içerisine doğru difüzyonudur (Sarıkaya 1997).

Difüzyon kinetiği için en çok kullanılan

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (4.3)$$

eşitliği, partiküller arası difüzyon için geçerlidir.

Burada; k_p partiküller arası difüzyon hız sabitini göstermektedir ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$) göstermektedir (Weber ve ark. 1963). Eşitlik 4.3'deki $t^{1/2}$ değerlerine karşı q_t grafiği çizildiğinde eğimi k_p olan bir doğru elde edilir.

Difüzyon olayından başka, adhezyon olayı ile de moleküller katı maddenin yüzeyine gelerek yapışmaktadırlar. Böylece moleküllerin difüzyon mekanizması ile adsorpsiyonu temel olarak; film difüzyonu, por difüzyonu ve adhezyon olayları olmak üzere üç şekilde gerçekleşmektedir.

Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması; por sayısı, toplam por alanı ve por çapları dağılımına bağlıdır. Polar adsorbanlar hidrofilik karakterdedirler. Zeolit, poröz alumina, silikajel ve alumino silikatlar bunlara örnek olarak verilebilir. Polar olmayan adsorbanlar ise genelde hidrofobik özellik gösterirler. Bunlar arasında karbon esaslı adsorbanlar, polimerik adsorbanlar ve silika içeren bileşikler sayılabilir (Beyhan 2003).

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltilerden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlı olacaktır. Bu durumda bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözeltideki derişimiyle bağıntısını

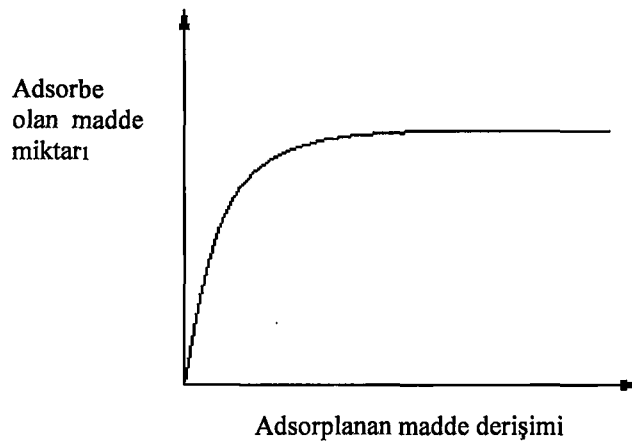
gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denilmektedir (Sarıkaya 1997).

Uygulamada en çok karşılaşılan izotermier Langmuir, Freundlich ve Brunaur-Emmet- Teller (BET) izotermieridir.

4.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterm modeli adsorbanın yüzeyinde aktif bölgelerin olduğunu kabul etmektedir. Burada her bölgenin sadece bir molekülü adsorplayacağı düşünülmektedir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olmaktadır. Bunun yanında, Langmuir izoterminde, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygulamakta ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşime girmemektedir. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında gerçekleşen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermiere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ile birlikte doğrusal olarak artmaktadır. Maksimum doyma noktasında, yüzey, tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olan madde miktarı sabit kalmaktadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan madde miktarı (<http://www.andrew.cmu.edu>)

Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı; adsorplanan madde derişimi ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile, desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Buna göre Langmuir izoterm eşitliği (Langmuir 1918);

$$\frac{x}{m} = \frac{abC}{(1 + aC)} \quad (4.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada a ve b = Langmuir izoterm sabitlerini

C = Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde derişimini (mg L^{-1})

x = Adsorbe olan madde miktarını (mg veya g)

m = Adsorbanın kütlesini (mg veya g) göstermektedir.

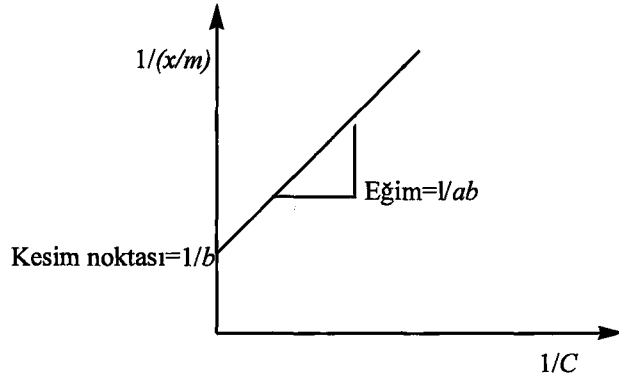
Eşitlik (4.4) aşağıdaki gibi yeniden düzenlenirse,

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{(1 + aC)}{abC} \quad (4.5)$$

elde edilir veya bu eşitliğin doğrusal formu

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{b} + \frac{1}{(abC)} \quad (4.6)$$

şeklinde yazılabilir. Bir adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/C$ değerlerine karşı $1/(x/m)$ değerlerinin grafiği çizildiğinde Şekil 4.3'deki gibi bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $1/ab$ ve ordinatı kesim noktası ise $1/b$ 'dir. Buradan da Langmuir sabitleri a ve b bulunabilir.



Şekil 4.3. Tipik bir Langmuir izoterm grafiği

Sonuç olarak Langmuir modelinde;

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından uniformdur.
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim veya rekabet bulunmamaktadır.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşmekte ve her adsorbe edilen molekülün aynı yapıya sahip olduğu kabul edilmektedir.
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki bir monomoleküler tabakadan daha büyük olmamaktadır.

4.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich 1906 yılında adsorpsiyon işlemini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre, bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojen yapıdadır. Freundlich izoterm denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n} \quad (4.7)$$

Burada x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

m = Adsorbanın kütlesi (mg veya g)

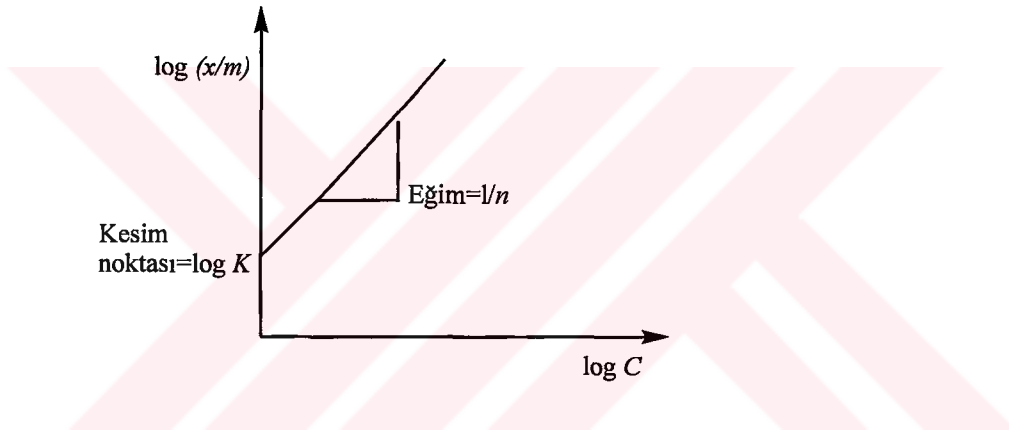
K ve n = Freundlich izoterm sabitleri

C = Denge halinde, çözeltideki adsorbanın derişimidir (mg L^{-1} veya mol L^{-1}).

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınır, denklem;

$$\log (x/m) = \log K + (1/n) \log C \quad (4.8)$$

şeklini alır. Böylece, $\log C$ 'ye karşı $\log (x/m)$ grafiğı çizildiğinde Şekil 4.4'deki gibi bir doğru elde edilecektir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ ve ordinatı kesim noktası ise $\log K$ olur. Buradan da Freundlich sabitleri K ve n hesaplanabilir.



Şekil 4.4. Tipik bir Freundlich izoterm grafiğı

4.3.3. Brunaur-Emmet-Teller (BET) izotermi

1938 yılında Brunaur ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre, moleküller, adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olmaktadır. BET denklemi, Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorban yüzeyinin uniform olduğunu kabul etmektedir. Bir bölgedeki adsorpsiyon, komşu bölgedeki adsorpsiyona etki etmemektedir. Buna ek olarak, adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğı kabul edilmiş, fakat adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ek yeni tabakaların oluşmasına olanak tanımaktadır. Genel olarak, BET denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\frac{x}{m} = \frac{ACx_m}{(C_s - C)[1 + (A - 1)C / C_s]} \quad (4.9)$$

Burada x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

m = Adsorbanın kütlesi (mg veya g)

A = Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

C = Denge halindeki çözeltide adsorban derişimi (mg L⁻¹ veya mol L⁻¹)

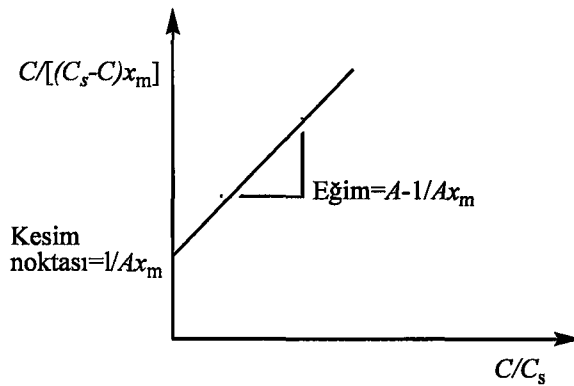
X_m = Birinci tabakayı tamamen oluşturmak için adsorbe olan çözelti miktarı
(mg g⁻¹ veya mol g⁻¹)

C_s = Çözeltideki adsorbanın doygunluk derişimidir (mg L⁻¹ veya mol L⁻¹).

Eşitlik (4.9) yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C}{[(C_s - C)x / m]} = \left[\frac{1}{A(x_m)} \right] - \left[\frac{A - 1}{Ax_m} \right] \quad (4.10)$$

elde edilir. Buradan hareketle $C/[(C_s - C)x/m]$ değerlerine karşı C/C_s değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.5'de görüldüğü gibi eğimi $A - 1/Ax_m$ ve kesim noktası $1/A(x_m)$ olan bir doğru elde edilir.



Şekil 4.5. Tipik bir BET izoterm grafiği

Langmuir, Freundlich ve BET izoterm modelleri atıksu uygulamalarında adsorpsiyon verilerini analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Beyhan 2003).

4.4. Çözültiden Adsorpsiyon

Katı maddeler, çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Örneğin; asetik asit çözeltisi aktif karbonla çalkalanırsa, bir kısım asetik asit karbon tarafından adsorplanacak ve çözeltinin derişimi azalacaktır. Çünkü, aktif karbon elektrolit olmayan maddeleri, elektrolit maddelerden daha fazla adsorbe edecektir. Elektrolit olmayan maddenin mol kütlesi ne kadar büyükse adsorpsiyon o kadar kuvvetli olacaktır. Diğer yandan inorganik katı maddeler, elektrolitleri daha çok adsorbe etmektedir. Bazı maddelerin tercihen adsorbe edilmesi negatif adsorpsiyona sebep olmakta ve maddenin çözeltideki derişimi artmaktadır. Örneğin; seyreltik KCl çözeltisi aktif karbon ile çalkalanırsa KCl derişimi artacaktır. Aktif karbon tercihen suyu adsorbe etmekte ve böylece KCl derişimi artmaktadır. Olay negatif adsorpsiyon gibi görünecektir. Gerçekte katı madde elektroliti değil çözücüü adsorplamaktadır. KCl çözeltisi derişik ise durum tersine dönecektir. Çünkü, aktif karbon bu durumda elektroliti adsorbe edecek ve pozitif adsorpsiyon gerçekleşecektir. Adsorpsiyon derecesi derişime bağlıdır ve burada denge söz konusudur. Çözeltiden yapılan çözünen madde adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi uymaktadır. Freundlich denklemi çözültüler için basınç yerine derişim alınarak yeniden düzenlenirse;

$$y = kC^{1/n} \quad (4.11)$$

elde edilir.

Burada y , katı maddenin birim kütlesi tarafından adsorbe edilen maddenin kütlesi C , çözeltinin derişimi k ve n ise Freundlich sabitleridir.

Eşitlik 4.11'in her iki tarafının da logaritması alınır;

$$\log y = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (4.12)$$

elde edilir. Eşitlik (4.12)'deki, $\log C$, $\log y$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse bir doğru oluşur. Doğrunun eğimi $1/n$ değerini ve ordinat eksenini kesim noktası ise $\log k$ değerini verir.

4.5. Adsorpsiyon Olayının Uygulamaları

Adsorpsiyon gaz reaksiyonlarının katalizlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Katı yüzeyinde oluşan gaz adsorpsiyonu ve bu şekilde gerçekleştirilen reaksiyonlar bugün endüstride çok önemli bir yer tutmaktadır. Gaz maskelerinde zehirli gazları adsorbe eden bir veya birkaç katı madde bulunmaktadır. Böylece hava temizlenmiş olmaktadır. Adsorpsiyon olayı endüstrinin değişik alanlarında ve araştırma laboratuvarlarında çok fazla kullanılmaktadır. Örneğin; yüksek vakumun korunmasında (Dewar veya termos kaplarıyla) gazların katılar üzerindeki adsorpsiyonundan yararlanılmaktadır. Dewar veya termos kaplarında iki yüzey arasında iyi vakum olması gerekmektedir. Camın hataları yüzünden bu vakum bölgesine sızabilen çok az orandaki gazlar orada bulunan bir katı tarafından adsorplanmaktadır. Böylece vakum korunabilmektedir.

Çözeltiden adsorpsiyon ise, şeker endüstrisinde şekerin beyazlatılması ve tekstil endüstrisi atıksularındaki tekstil boyalarından kaynaklanan birçok renkli bileşiğin arıtılmasında kullanılmaktadır. Adsorpsiyon ayrıca kromatografik analizlerde de sıklıkla kullanılmaktadır. Bir çözeltideki veya gaz ortamındaki bazı bileşenlerin seçimli adsorpsiyon ile birbirinden ayrılması; saflaştırılması, nitel ve nicel analizi mümkün olmaktadır (Şenvar 1977).

4.6. Su Arıtımında Adsorpsiyon

Su arıtımlarının çoğunda sıvı faz adsorpsiyonu için aktif karbon ve killerin kullanımı oldukça yaygındır. Son yıllarda şebeke (kullanım) suyu kaynaklarındaki

sentetik organik maddelerin miktarında büyük artış gözlenmektedir. Pestisit, herbisit, deterjanlar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, nitröz aminler, fenolik bileşikler, trihalometanlar gibi yüzlerce sentetik organik madde, içme suyu kaynaklarında da bulunmuştur. Diğer yandan doğal organik bileşikler, tüm doğal su kaynaklarında çeşitli derişimlerde bulunmaktadır. Bunlar, doğadaki hayvan ve bitki materyallerinin bozunması sonucu oluşan bileşiklerin bir karışımıdır. Birçok doğal organik bileşik, düşük mol kütleli hidrofobik asitlerden, protein ve amino asitten humik ve fulvik asite kadar geniş bir aralığı kapsamaktadır. Bu organik bileşiklerin çoğu kanserojendir.

Organik bileşiklerce kirlenen suyun denetimi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu amaçla aktif karbonun ve killerin kullanımı günümüzde oldukça yaygındır. Bu adsorbanlarla adsorpsiyon, içme sularının tat ve kokularının iyileştirilmesinde ve organik maddeleri uzaklaştırmak için etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında adsorpsiyon, sulardan Cd, Cr, Hg, Cu, Fe, V, Zn ve Ni gibi eser miktarlardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

4.7. Çevre Analizlerinde ve Uygulamalarında Adsorpsiyon

Çevre analizleri, değişik yöntemlerin kullanıldığı analitik kimyanın önemli bir dalıdır. Burada uygulanan yöntemler; adsorpsiyon/kromatografik, adsorpsiyon/elektrokimyasal, spektroskopik ve spektrofotometriktir. Çevre analizleri aynı zamanda eser ve ultra-eser niceliklerin analizinde de kullanılmaktadır. Böylece, küçük miktarlardaki kirleticiler kısa sürede ve yüksek duyarlılıkta belirlenebilmektedir.

Adsorpsiyon işlemlerinde en çok hava, yüzey suyu ve atıksu kullanılmaktadır. Örnekleme, analitin önderiştirilmesiyle beraber başlamaktadır. Adsorpsiyonun seçiciliği ilgilenilen kirleticiye göre seçilmekte ve gerçek örnek içerisinden önderiştirme işlemiyle ayrılmaktadır. Temizleme işleminden sonra gaz, sıvı veya diğer kromatografik yöntemler (GC, HPLC vb.) ile saf halde bileşenlerine ayrılarak analizleri gerçekleştirilmektedir.

Adsorpsiyon yöntemleri arasında sıvı örneklerden analiti izole etmek ve

önderiştirmek için pratik açıdan önemi bulunan katı-faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde, büyük örnek hacimleri küçük adsorban kolonlarından geçirilirken, analitin adsorban yüzeyine tutunması ve daha sonra bu analitin küçük hacimli bir çözücüyle alınma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin başarısı uygun bir adsorban ve çözücü seçimine bağlıdır (Dabrowski 2001).

Su, çevremizdeki en önemli bileşenlerden birisidir ve suya olan gereksinim günden güne artmaktadır. Yüzey sularındaki en önemli sorun, NO_3^- , SO_4^{2-} vb. iyonların düzeyindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Bu iyonların varlığı birçok nehir, göl ve diğer kaynakların su kalitesinde ciddi bozulmalara neden olmaktadır. Bu nedenle, iyon-değişimi, biyoteknolojik yöntemler ve adsorpsiyon yöntemleriyle gübreler ve kanalizasyon sularından bu iyonların uzaklaştırılma çalışmaları gerçekleştirilmektedir. Fosfor ve türevleri yeraltı sularında çözünerek tehlikeli boyutlara ulaşabilmektedir. Özellikle göl gibi kapalı su havzalarında bu durum daha büyük bir sorundur.

Hava kirliliğinin nedenlerinden birisi de endüstriyel üretim maliyetini düşürmek için kullanılan ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmayan kömür vb. gibi hammaddelerdir. Kömürün desülfürizasyonu hava ve su kirliliğine neden olmaktadır. Oksijen ve azot kaynağı olarak hava kullanıldığında atmosferdeki diğer safsızlıklar da etkisini göstermektedir. Toz ve duman, havanın diğer kirletici bileşenleridir. Modern adsorpsiyon teknolojilerinde, CO_2 'i denetim altına alarak atmosfer sıcaklığının yükselmesini önlemek en önemli hedeflerden birisi olarak görülmektedir. Sıcaklık yükselmesi, iklim değişikliklerine dolayısıyla sera etkisine yol açmaktadır. Diğer bir temel sorun ise, yeraltı sularından ve klorofloro hidrokarbonlardan kaynaklanan uçucu organik klor bileşiklerinin neden olduğu kirliliklerdir.

Değişik kirleticilerin çevreye atılmasını azaltmak için son yıllarda dünyada ve ülkemizde son derece etkili yasal yaptırımlar uygulanmaya başlamıştır. Doğal, tarımsal, yerleşim yerlerinden ve diğer kirleticilerden kurtulmak ve bu kirlilikleri denetim altına almak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon çok önemli bir yer tutmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi, çevre ve insan sağlığı açısından olduğu kadar, global ısınma ve ozon tabakasını korumak için de

önemli bir rol oynamaktadır. Adsorpsiyon prosesleri birçok güvenli enerji teknolojilerinin kalbidir. Otomobil havalandırma sistemlerinde ve kamyonlarla taşımacılıkta gıda korunması amacıyla adsorpsiyondan yararlanılmaktadır. Adsorpsiyon işlemlerinde uygun adsorbanlar kullanılmalıdır. Adsorpsiyon işlemlerinden uzay araştırmalarında ayırma ve saflaştırma işlemlerinde de yararlanılmaktadır. Başka bir önemli çevre sorunu da, kirliliğe yol açan SO_x ve NO_x gibi sıcak yanma gazlarının ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Global çevre sorunları ozon tabakasını etkileyen faktörler olarak kabul edilebildiği gibi, lokal çevre sorunları olarak da SO_x ve NO_x gazları, çözücü buharları, atıksu arıtımı ve içme suyu üretimi kabul edilmektedir.

Endüstriyel katı atıklar da çevreye zarar veren ürünler arasında yer almaktadır. Özellikle tam yanmanın gerçekleşmediği ürünlerin yüzeyi birçok zehirli organik maddeyi adsorplamaktadır. Bunların yeraltı ve yerüstü sularına karışmasıyla hem insan hem de çevre sağlığı önemli bir tehdit altında kalmaktadır. Uygun bir adsorpsiyon işlemi ile bu zararlı etkiler ortadan kaldırılabılır.

5. İLETKEN POLİMERLER

Bilim ve teknolojideki hızlı gelişmeler, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olan yeni malzemeler üzerinde araştırmalar yapılması gereksinimi doğurmuştur. Bu çalışmalarda, doğal olarak yalıtkan olan polimerik malzemelere veya bazı sentetik organik maddelere metalik ya da yarı iletken özelliği kazandırılmaya çalışılmaktadır. Daha sonra ise bu malzemelerin elektriksel iletkenliğini artırıcı çalışmalar yapılmaktadır.

İletken polimer alanında ilk önemli çalışmalar en basit konjuge polimerlerden birisi olan poliasetilen ile başlamıştır (Ito ve ark. 1974; Shirakawa ve ark. 1977). Poliasetilen ilk sentezlendiğinde iletkenliği çok düşük iken, daha sonra kısmi yükseltgenme (pozitif katkılama) ile polimer zincirindeki konjuge çift bağların üzerinde hata merkezleri oluşturularak iletkenliği 10^7 – 10^8 kat artırılmıştır. İletkenlikteki bu değişiklik diğer tüm iletken konjuge polimerlerde de gözlenmiştir.

Farklı özelliklere sahip iletken polimerler genel olarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilirler. Kimyasal sentezde monomer uygun sıcaklık ve basınç aralığında yükseltgeyici özelliği olan reaktifler (H_2SO_4 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ vb.) ile çözelti içerisinde polimerleştirilmektedir. Polimerin elde edildiği çözelti ortamı polimerin yapısını doğrudan etkilemektedir. Elektrokimyasal yöntemlerde ise iletken polimerler doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulmakta ve buradan sıyrılarak alınmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon üç yöntemle gerçekleştirilebilir.

- Dönüşümlü voltametri,
- Gerilim denetimli (Potantiyostatik),
- Akım denetimli (Galvanostatik).

İletken polimer elde etmek için kullanılan elektrokimyasal polimerleşmenin kimyasal senteze göre bazı avantajları vardır. Bunlar;

- Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşmektedir.
- Uygulanan gerilim veya akım değiştirilerek film kalınlığı denetlenebilmektedir.
- Polimer ile filmler doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulmaktadır.

- Homojen filmler elde edilmektedir.
- İstenen iyon ile polimer katkılanması, film oluşumu ile eşzamanlı olarak gerçekleştirilebilir.
- Kopolimer ve aşırı kopolimerleri elde edilebilir.
- Saflaştırma işlemlerine gerek duyulmamaktadır.

5.1. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerlerin en önemli uygulama alanları; doldurulabilir piller, fotoelektrokimyasal hücreler, nem ve gaz sensörleri, radyasyon dedektörleri, iyon-seçici elektrotlar, biyosensörler, güneş pilleri, elektrokromik devreler, mikroelektronik sistemler, modifiye edilmiş elektrotlar vb. dir.

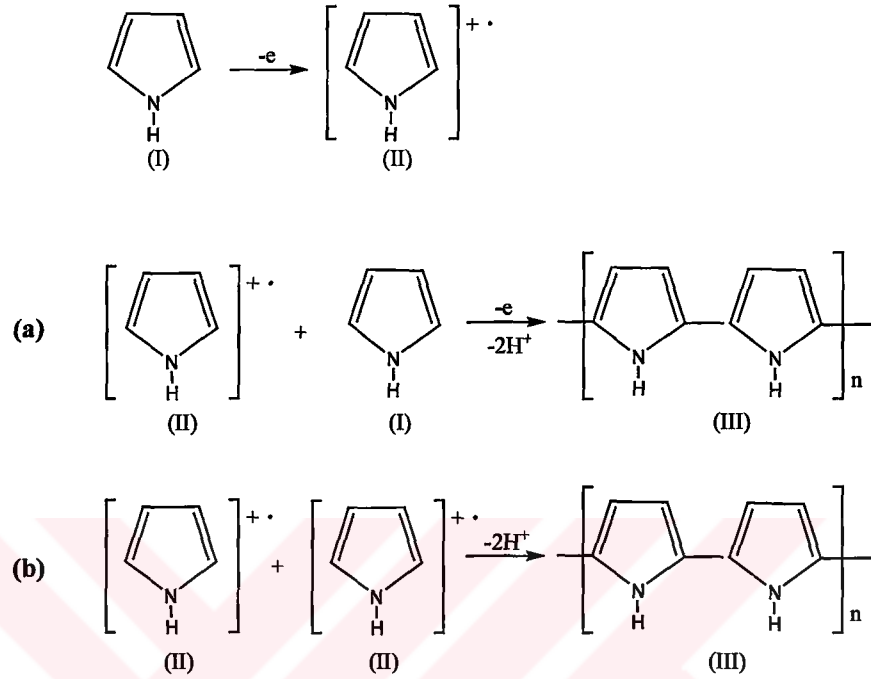
Son yıllarda, konjuge çift bağ içeren iletken polimerler, en az metaller kadar ilgi çekmektedir. Bu iletken polimerlerden, özellikle polipirolün çevre açısından kararlı olması, kolay sentezlenebilmesi ve iletkenliğinin diğer polimerlerden daha yüksek olması, ticari uygulamalar için araştırmaları daha çok bu polimer üzerine yoğunlaştırmıştır.

5.2. Pirolün Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu, ilk kez Diaz ve arkadaşları (1981) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu alandaki araştırmalar genellikle aprotik ortamda, asetonitril, propilen karbonat vb. gibi organik çözücülerde, elektrokimyasal yoldan gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında pirolün protik ortamlardaki polimerizasyonu da bilinmektedir (Takakubo 1987).

Genies ve Bidan (1983) ile Imanishi ve ark. (1988)'nın önerdikleri polimerizasyon mekanizmasına göre (Şekil 5.1), pirol monomeri, (I), bir elektron vererek katyon radikali (II)'ye, yükseltgenmektedir. Daha sonra, elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu ile [(Şekil 5.1.(a)], veya radikal birleşmesi (coupling) [Şekil 5.1.(b)] ile oluşan yapıdan iki protonun uzaklaştırılması sonucu bir dimer, (III), oluşmaktadır. Aromatik dimer ve daha büyük mol kütesine sahip oligomerler, aynı reaksiyon mekanizması gereğince polimeri oluşturmaktadır. Her

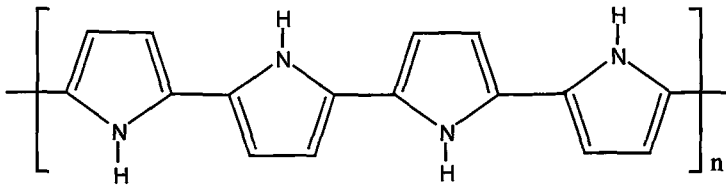
iki polimerizasyon mekanizması da radikal katyonu ara ürünü üzerinden gerçekleşmektedir. Sonuçta, pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile polipirol (PPy) oluşmaktadır.



Şekil 5.1. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması

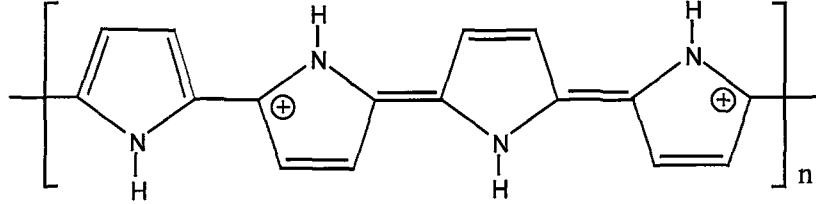
(a) elektrofilik aromatik sübtütüsyon, (b) radikal birleşmesi

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu oluşan nötral polimerin yapısı Şekil 5.2’de gösterilmektedir (Mizoguchi ve ark. 1997).



Şekil 5.2. Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı

Polipirol filmi nötral halde yalıtkandır. Ancak film yükseltgendikten sonra ortaya çıkan yapı yüksek iletkenlik göstermektedir (Czerwinski ve ark. 1987). Polipirol'ün elektronik olarak iletken hali Şekil 5.3'de verilmektedir (Samuelson ve Druy 1986).



Şekil 5.3. Polipirolün yükseltgenmiş yapısı (bipolaron)

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Anyon Analizleri

Bu çalışmada; çevresel ve biyolojik örneklerdeki F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} gibi anyonların iletkenlik-iyon, spektrofotometrik-iyon ve potansiyometrik-iyon kromatografik hibrit sistemleriyle tayinleri gerçekleştirilmiştir.

6.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Anyon analizlerinde eluent çözeltisi olarak kullanılan Na_2CO_3 (% 99,5, Aldrich), $NaHCO_3$ (%99, Aldrich), trimellitik asit (1,2,4-benzentrikarboksilik asit) (%99, Aldrich) ve etilendiamintetraasetikasit (EDTA) disodyum dihidrat tuzu (%99, Aldrich) katılarından doğrudan, rejenerant çözeltisi ise %98'lik derişik H_2SO_4 'den (Aldrich) hazırlanmıştır.

Kalibrasyon doğrularını oluşturmak için kullanılan standart çözeltiler $NaNO_3$ (%99,99, Aldrich), $NaNO_2$ (%99,99, Aldrich), $NaCl$ (%99,99, Aldrich), NaF (%99, Aldrich), $NaBr$ (%99,99, Aldrich), Na_2SO_4 (%99, Aldrich) ve Na_3PO_4 (%96, Aldrich)'ın analitik saflıktaki tuzlarından hazırlanmıştır.

Elektropolimerizasyon için, pirol (%98, Aldrich) N_2 atmosferinde distillenerek, tetrabütilamonyumperklorat (TBAP) (%98, Fluka, elektroanalitiksel saflıkta), $NaNO_3$ (%99,99, Aldrich), $LiClO_4$ (%99,99, Aldrich) ve asetonitril (%99,99, Aldrich) ise önişlem uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

Yöntemleri test etmek için Dionex marka çoklu anyon (Seven Anion Standards) standart çözeltisi kullanılmıştır.

6.1.2. Kullanılan cihazlar

Kromatografik çalışmalar Dionex marka DX-100 model iyon kromatografisi cihazıyla gerçekleştirilmiştir. İletkenlik dedektörü, cihazın sabit dedektörü olup, tüm çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. UV-görünür bölge dedektörü

olarak Shimadzu SPD-10A model dedektör kullanılmıştır. Bu dedektör, cihazın sabit dedektörü olmayıp sonradan cihaza modifiye edilmiştir.

6.1.3. Stok çözeltiler

Tüm anyon stok çözeltileri anyonların tuzlarından 100 ppm olarak hazırlanmıştır. Bu amaçla, değişik miktarlarda NaNO_3 , NaBr , Na_3PO_4 , NaCl , NaF , NaNO_2 ve Na_2SO_4 tuzları ayrı ayrı beherlere tartılarak bir miktar deiyonize suyla çözülmüş ve 100 mL'lik çözeltileri hacmi belli olan balonjojede hazırlanmıştır.

Deneyisel çalışmaların tamamında direnci 18 M Ω cm olan deiyonize su kullanılmıştır.

6.1.4. İyon kromatografisi koşulları

Kromatografik çalışmalarda anyon analizleri için; 4 mm çapında ve 30 cm uzunluğunda, %55 divinilbenzen çapraz bağlı etilvinilbenzen içeren mikro gözenekli reçine kaplı Dionex marka IonPac AS9-SC analitik kolon kullanılmıştır. Kolonun anyon değiştirme özelliği, reçine yüzeyinde bulunan kuaterner amonyum grupları tarafından sağlanmaktadır. İletkenlik dedektörü ile yapılan çalışmalarda, anyon analizleri için Dionex marka ASRS suppressor sistemi kullanılmıştır. Bu çalışmada 1,8 mM Na_2CO_3 ile 1,7 mM NaHCO_3 karışımından oluşan tampon çözelti eluent olarak ve 50 mM H_2SO_4 rejenerant olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda optimum eluent akış hızının 1 ml dk⁻¹ olduğu saptanmıştır. İyon kromatografi cihazının enjeksiyon loop hacmi 25 μ l'dir.

Ayrıca deneyisel çalışmaların bir kısmı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sensör Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiş ve çalışmaların bu bölümünde, bir HPLC pompa, bir X-Y yazıcı, bir Dionex IonPac AS9-SC analitik kolon ve bir Ag/AgCl referans elektrot içeren iyon kromatografisi sistemi kullanılmıştır. Anyona duyarlı katı hal PVC membran tipi elektrodun potansiyometrik dedektör olduğu bu sistemde eluent olarak 4,5

mM Na₂CO₃ kullanılmıştır. Eluent akış hızı 1 mL dk⁻¹ ve enjeksiyon loop hacmi 20 µL'dir.

6.1.5. İletken polimer anyon seçici potansiyometrik dedektörün hazırlanışı

Bu çalışmada, elektrokimyasal olarak hazırlanan polipirol filmi potansiyometrik dedektör olarak kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon işlemi üç elektrotlu hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt, karşılaştırma elektrodu olarak da Ag/AgCl kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon çözeltisi, 0,1 M distillenmiş pirol monomeri ve 0,2 M NaNO₃ destek elektrolitinden oluşmuştur. Polipirol filmi Pt elektrot yüzeyinde +0,80 V sabit gerilimde 8 dakika bekletilerek (3 mA) hazırlanmıştır. Polimer elektrot, analizlerde kullanılmadan önce 1x10⁻³ M NaNO₃ çözeltisi içerisinde en az 24 saat koşullandırılmıştır.

6.1.6. Anyon seçici katı hal membran tipi potansiyometrik dedektör

Anyon seçici katı hal PVC membran tipi elektrot Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sensör Araştırma Grubu tarafından hazırlanmıştır.

6.2. Katyon Analizleri

Bu çalışmada; çevresel ve biyolojik örneklerde Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg⁺² ve Ca⁺² gibi katyonların iletkenlik-iyon, spektrofotometrik-iyon ve potansiyometrik-iyon kromatografik hibrit sistemleriyle tayinleri gerçekleştirilmiştir.

6.2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Katyon analizlerinde eluent olarak kullanılan HCl çözeltisi, derişik HCl'den (%37, Aldrich) ve metansülfonik asit (MSA), %70'lik (Aldrich) çözeltisinden,

tetrabütilamonyum hidroksit (TBAOH) rejenerant çözeltisi ise %40'lık TBAOH (Aldrich) sulu çözeltisinden hazırlanmıştır. UV-görünür bölge dedektör sistemi için kullanılan eluentler CuSO_4 (%98, Aldrich), L-histidin (%98, Aldrich), metansülfonik asit (%99,5, Aldrich), 4-amino fenol (%98, Aldrich), okzalik asit (%98, Aldrich) ve 18-crown-6 (1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklooktadekan) (%99, Aldrich) hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

Kalibrasyon doğrularını oluşturmak için kullanılan standart çözeltiler; LiClO_4 (%99,99, Aldrich), NaNO_3 (%99,99, Aldrich), NH_4NO_3 (%99,99, Aldrich), KNO_3 (%99,99, Aldrich), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (%99,99, Aldrich) ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (%99,99, Aldrich)'ın analitik saflıktaki tuzlarından hazırlanmıştır.

Elektropolimerizasyon için, pirol (%98, Aldrich) N_2 atmosferinde distillenerek, tetrabütilamonyum perklorat (TBAP) (%98, Fluka, elektroanalitiksel saflıkta), NaNO_3 (%99,99, Aldrich), NaOH (%98, Fluka), LiClO_4 (%99,99, Aldrich) ve asetonitril (%99,99, Aldrich) ise ön işlem uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

Yöntemleri test etmek için Dionex marka çoklu katyon (Six Cation-II Standarts) standart çözeltisi kullanılmıştır.

6.2.2. Kullanılan aletler

Kromatografik çalışmalar Dionex marka DX-100 model iyon kromatografisi cihazıyla gerçekleştirilmiştir. İletkenlik dedektörü, cihazın sabit dedektörü olup, tüm çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. UV-görünür bölge dedektörü olarak Shimadzu SPD-10A model dedektör kullanılmıştır. Bu dedektör cihazın sabit dedektörü olmayıp, cihaza sonradan modifiye edilmiştir.

6.2.3. Stok çözeltiler

Tüm katyon stok çözeltileri 100 ppm olacak şekilde LiClO_4 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , NH_4NO_3 ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarından hazırlanmıştır.

Deneyisel çalışmaların tamamında direnci 18 M Ω cm olan deiyonize su kullanılmıştır.

6.2.4. İyon kromatografisi koşulları

Kasyon analizleri için; 4 mm çapında ve 25 cm uzunluğunda, poli(etilvinilbenzen/divinilbenzen) mikro gözenekli, zayıf karboksilik asit gruplarıyla aktive edilmiş Dionex marka IonPac CS12 analitik kolon ve Dionex marka CSRS suppressor kullanılmıştır. İletkenlik ve potansiyometrik dedektör kullanılarak yapılan kasyon analizlerinde, 20 mM HCl çözeltisi, UV-görünür bölge dedektörü ile yapılan kasyon analizlerinde ise 0,5 mM CuSO₄, 1 mM H₂SO₄ + 0,1 mM L-histidin, 10-20 mM metansülfonik asit, 1,2 mM 4-amino fenol + 0,2 mM okzalik asit + 0,5 mM 18-crown-6 (1,4,7,10,13,16-hekzaokzasiklooktadekan) eluent olarak kullanılmıştır. Her üç dedektör ile yapılan kasyon analizlerinde 100 mM tetrabütilamonyum hidroksit (TBAOH) çözeltisi rejenerant olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda optimum eluent akış hızının 1 mL dk⁻¹ olduğu saptanmıştır. İyon kromatografi cihazının enjeksiyon loop hacmi 25 µL'dir.

6.2.5. İletken polimer kasyon seçici potansiyometrik dedektörün hazırlanışı

Bu çalışmada, elektrokimyasal olarak hazırlanan polipirol filmi potansiyometrik dedektör olarak kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon işlemi üç elektrotlu hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt, karşılaştırma elektrodu olarak da Ag/AgCl kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon çözeltisi, 0,1 M distillenmiş pirol monomeri ve 0,2 M NaNO₃ destek elektrolitinden oluşmuştur. Polipirol filmi Pt elektrot yüzeyinde +0,80 V sabit gerilimde 8 dakika bekletilerek (3 mA) hazırlanmıştır. Daha sonra polimer elektrodun yüzeyi 0.1 M NaOH çözeltisinde negatif hale getirilmiştir. Polimer elektrot, analizlerde kullanılmadan önce 1x10⁻³ M NaNO₃ çözeltisi içerisinde en az 24 saat koşullandırılmıştır.

6.3. Su Örneklerinin Hazırlanışı

Bu çalışma sırasında su örneklerinden sadece Porsuk nehri ESKİ girişi (pH=6,4) ve Porsuk nehri şehir merkezi (pH=5,8) bölgelerinden alınan sulara süzme işlemi uygulanmıştır. Su örnekleri önce mavi bant süzgeç kağıdı ile daha sonra da gözenek boyutu 0,45 µm olan şırınga filtresiyle süzülmüştür. Diğer su örneklerine ise hiçbir ön işlem uygulanmadan, bunların analizleri doğrudan gerçekleştirilmiştir.

6.4. Serum Örneklerinin Hazırlanışı

Bu çalışmada, biyolojik örnek olarak insan kanı kullanılmıştır. Anadolu Üniversitesi Hastanesi'nden sağlanan kan örnekleri özel santrifüj tüpleri içerisinde Labofuge 200 marka santrifüj cihazında 5300 rpm hızla 10 dakika süreyle santrifüjlenerek serum kısımları ayrılmıştır.

6.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

6.5.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan sepiyolit örneği Eskişehir'den sağlanmıştır. Sepiyolit örnekleri analizden önce kırılıp, öğütülerek 63 µm gözenekli elekten elenmiştir. Daha sonra 110 °C'deki etüvde iki saat kurutulmuştur.

Katyonik yüzey aktif madde olarak dodesiletildimetil amonyum (DEDMA) bromür (%99, Aldrich), pH ayarı için HCl (%37, Aldrich) ve NaOH (%98, Fluka) ve ayrıca NaCl (%99,5, Merck), H₂SO₄ (%98, Aldrich), AgNO₃ (%99,99, Aldrich) ve KBr (IR grade, Merck) de deneylerde kullanılmıştır.

6.5.2. Kullanılan cihazlar

Analizlerde, Jasco FT/IR-300 E model Fourier Transform Infrared Spektrometresi, InoLab marka pH metre, IKA marka 15'li karıştırıcı, Dionex

marka DX-100 model iyon kromatografisi cihazları kullanılmıştır. Ayrıca EDX-LINK ISIS 300 marka enerji saçılmalı X-ışınları spektrometresi, SEM-Cam Scan S4 marka taramalı elektron mikroskobu, XRD- Rigaku Rint 2000 marka CuK_α ışıklı X-ışınları difraktometre cihazı da deneylerde kullanılmıştır.

6.5.3. Stok çözeltiler

Nitrat stok çözeltisi 100 ppm olacak şekilde NaNO_3 tuzundan hazırlanmıştır. Deneysel çalışmaların tamamında direnci 18 $\text{M}\Omega$ cm olan deiyonize su kullanılmıştır.

6.5.4. İyon kromatografisi koşulları

Tüm nitrat analizleri; bir izokratik pompa, bir anyon değiştirici kolon (Dionex AS11, 4 mm), anyonik suppressor (ASRS-I, 4 mm), iletkenlik dedektörü ve bilgisayar içeren Dionex DX-100 model iyon kromatografi cihazıyla gerçekleştirilmiştir. 21 mM NaOH çözeltisi eluent olarak, 50 mN H_2SO_4 çözeltisi de rejenerant olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum eluent akış hızının $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ olduğu bulunmuştur. Örnek enjeksiyon loop hacmi ise 25 μL 'dir.

6.5.5. DEDMA-modifiye sepiyolitın hazırlanması

Kilin Na^+ ile yer değiştirmiş formu 1 M NaCl içerisinde 24 saat karıştırılarak elde edilmiştir. Bu işlemin ardından kil örneği birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak NaCl'in aşırısı ve diğer katyonlar ortamdan uzaklaştırılmıştır. Kil 0,1 M AgNO_3 ile klorür testine negatif cevap verene kadar süzölmüştür.

Na^+ ile doyurulmuş kilden 30 g, 0,5 L distile su içerisine konulmuştur. DEDMA-sepiyolit, sepiyolitın katyon değişim kapasitesinin iki katına eşit bromür tuzunun eklenmesiyle hazırlanmıştır. Bu işlemlerden sonra, kil bromür testine

negatif cevap verene kadar yıkanmış ve daha sonra NO_3^- adsorpsiyonu çalışmalarında (Li ve Bowman 2001) kullanılmıştır.

Sepiyolitın kimyasal analizi Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme ve Malzeme Bilimleri Mühendisliği Bölümü'nde varolan taramalı elektron mikroskobuna bağlı enerji saçılmalı X-ışınları spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sepiyolitte bulunan kristalin fazları CuK_α ışıklı X-ışınları difraktometresi ile gözlenmiştir.

Yüzey modifikasyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini anlayabilmek için doğal ve organo-sepiyolitın FTIR spektrumları KBr ile alınmıştır.



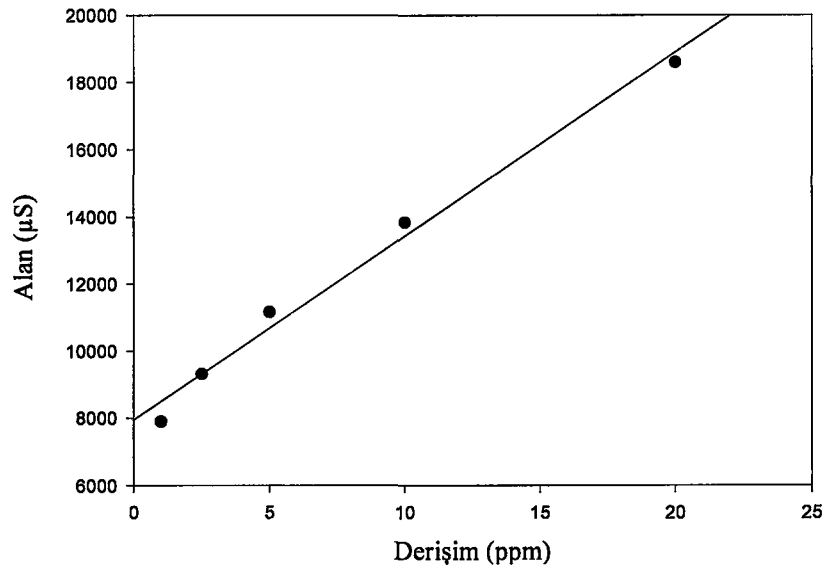
7. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

7.1. Anyon Analizleri

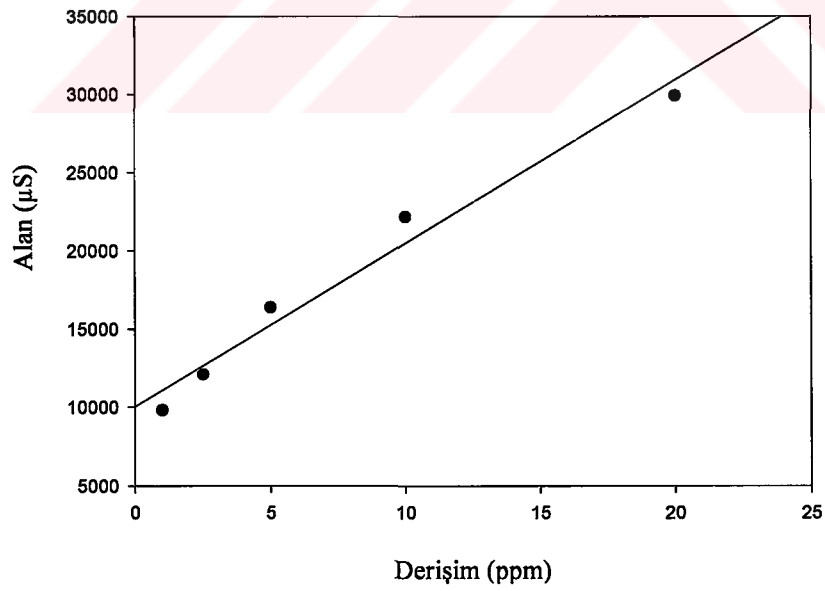
7.1.1. İyon kromatografisi-iletkenlik dedektörü ile anyon analizleri

İyon kromatografik çalışmalarda, uygun eluent seçimi oldukça önemlidir. İyi bir eluent, ayrılması istenen iyonların analitik kolon boyunca ilerlemesini sağlamalı ve bu iyonların dedektör tarafından, girişim olmaksızın tanınmasına imkan vermelidir. Bu çalışmada kullanılan analitik kolon için en uygun eluentin, 1,8 mM Na_2CO_3 /1,7 mM NaHCO_3 tampon (pH=10,41) çözeltisi olduğu belirlenmiştir. Düşük eluent derişimlerinde ayrılacak iyonların alıkonma zamanlarının arttığı gözlenmiştir. Uygun eluent çözeltisi belirlendikten sonra, eluent akış hızı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Eluent akış hızı belirlenirken anyonların birbirleriyle girişim yapmadan, yüksek ayırıcılığın sağlanması ve aynı zamanda da analiz süresinin mümkün olduğunca kısaltılması hedeflenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda eluent akış hızının 1 mL dk⁻¹ olduğu durumlarda en iyi kromatogramlar ve dolayısıyla ayırımlar elde edilmiştir.

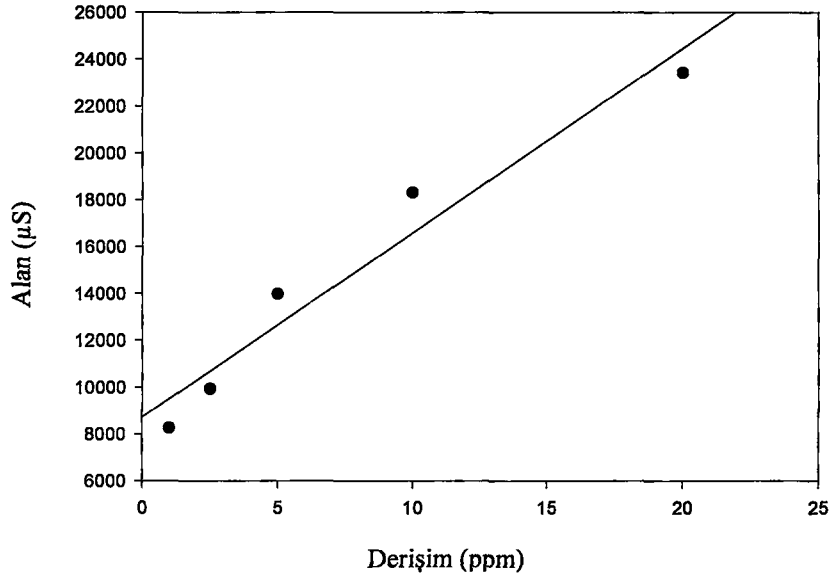
İletkenlik dedektörü ile öncelikle F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} anyonlarının belirli derişimlerde standart çözeltileri hazırlanmış ve bir önceki bölümde açıklanan parametreler kullanılarak herbir anyonun alıkonma zamanı bulunmuştur. Alıkonma zamanları bulunan anyonların örnek içerisindeki miktarlarının belirlenmesi için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 7.7). Kalibrasyon grafiği için seçilen anyon derişimleri, özellikle çevresel ve biyolojik örnekler içerisinde bulunma sınırları gözönüne alınarak hazırlanmıştır. Bu sınır değerleri için, TSE ve EPA gibi ulusal ve uluslararası standart kurumlarının belirlediği değerlerden yararlanılmıştır.



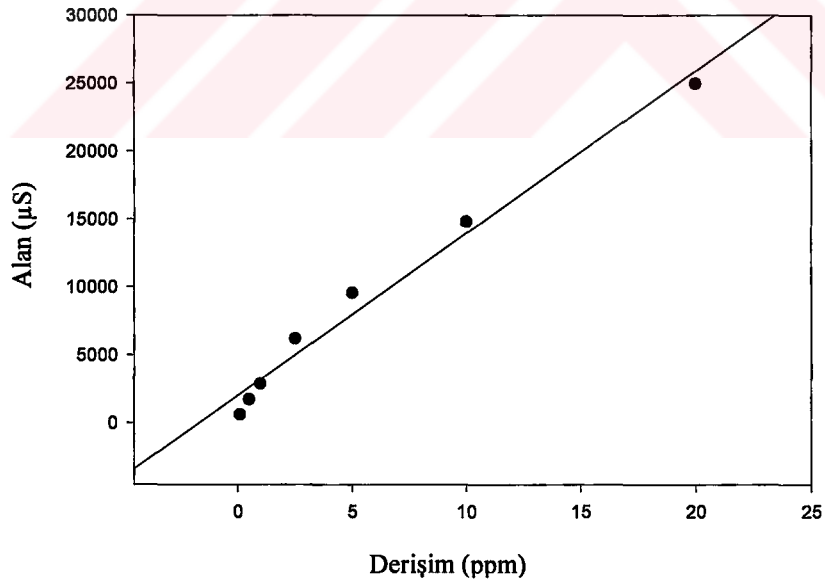
Şekil 7.1. Florür iyonu için kalibrasyon grafiği



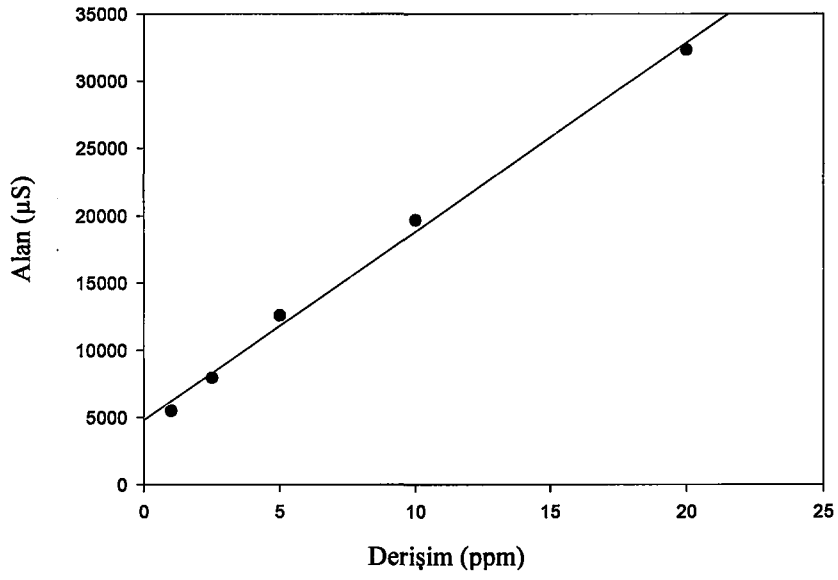
Şekil 7.2. Klorür iyonu için kalibrasyon grafiği



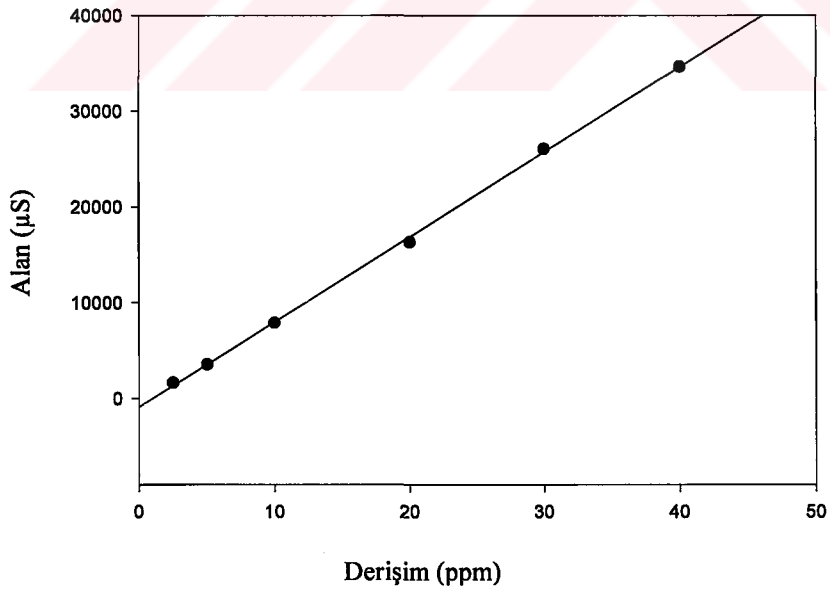
Şekil 7.3. Nitrit iyonu için kalibrasyon grafiği



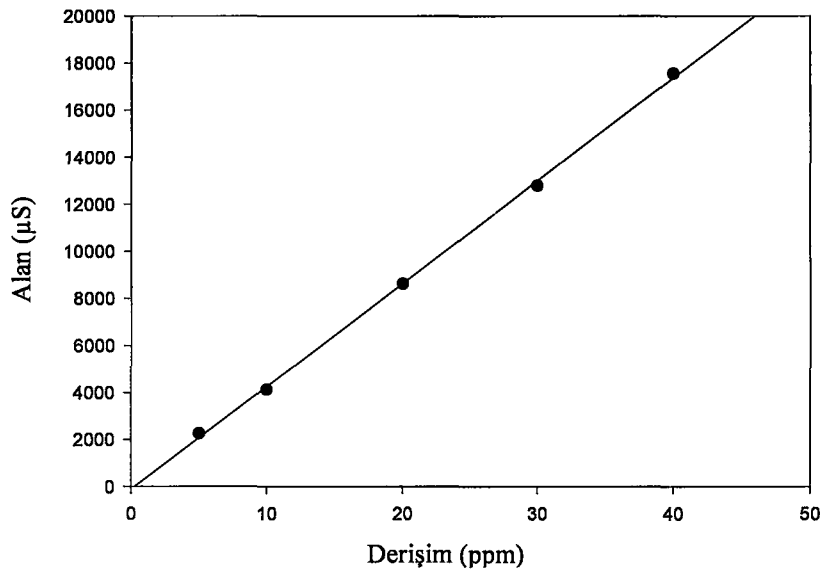
Şekil 7.4. Brom iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.5. Nitrat iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.6. Fosfat iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.7. Sülfat iyonu için kalibrasyon grafiği

Standart iyon çözeltilerine ait kalibrasyon grafiklerinden yararlanarak her bir iyon için elde edilen alıkonma zamanı ve lineer regrasyon katsayısı (r^2) değerleri Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1. İyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları

İyon	Alıkonma zamanı (dk)	Lineer regrasyon katsayısı (r^2)
F ⁻	1,25	0,988
Cl ⁻	2,54	0,973
NO ₂ ⁻	3,54	0,950
Br ⁻	5,50	0,981
NO ₃ ⁻	7,14	0,995
PO ₄ ⁻³	14,43	0,999
SO ₄ ⁻²	28,47	0,999

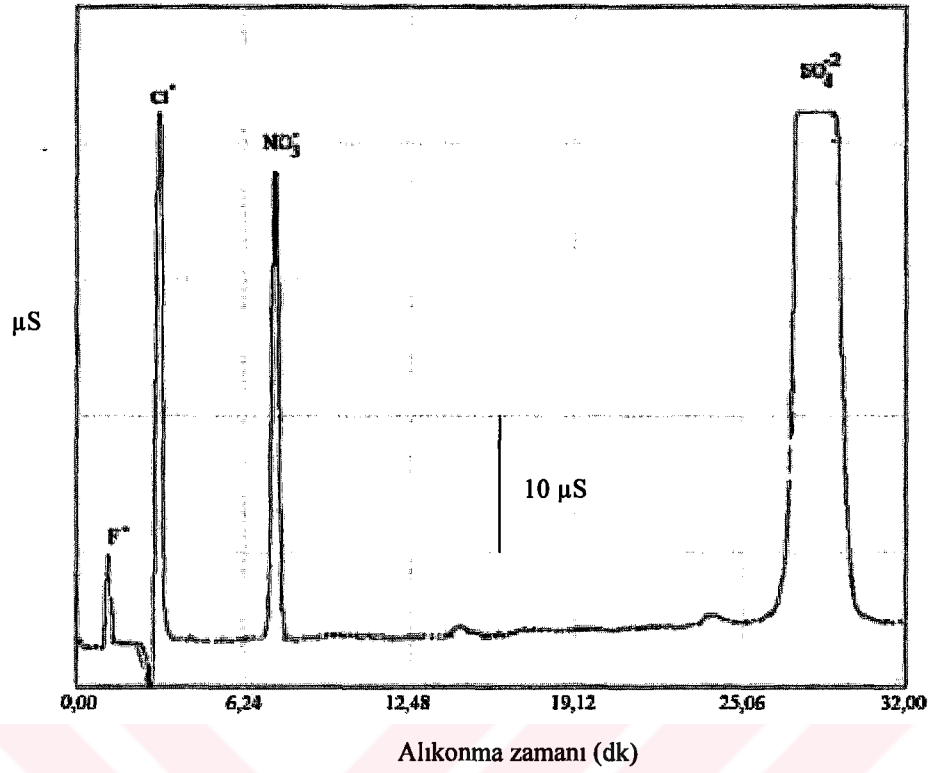
Buradan bulunan alıkonma zamanları, anyonların nitel analizlerinde kullanılmıştır. Standart iyonların alıkonma zamanlarıyla örnek içerisinde bulunan iyonların alıkonma zamanları karşılaştırılarak örnek içerisindeki iyonlar belirlenmiştir. Çizelge 7.1'den görüldüğü gibi alıkonma zamanı en küçük olan yani kolonu ilk önce terkeden anyonun F^- , alıkonma zamanı en büyük olan anyonun ise SO_4^{2-} olduğu saptanmıştır. İyonların alıkonma zamanlarını etkileyen en önemli faktör, analiz anyonlarıyla sabit faz anyonlarının yer değiştirme hızıdır. Anyonlar ne kadar hızlı yer değiştirirse analiz süresi de o kadar kısa olur. Analiz süresinin kısa olması özellikle rutin analizler için büyük önem taşımaktadır.

Kromatografide elde edilen piklere ait alıkonma zamanları maddelerin nitel analizinde, piklerin yüksekliği veya altındaki alan değerleri ise nicel analiz amacıyla kullanılmaktadır.

Lineer regrasyon katsayısı (r^2), doğrunun denel noktalara uyumunun bir ölçüsüdür. r^2 'nin değeri 1,000'e ne kadar yakınsa noktalarda o derece lineer fonksiyona uyarlar veya bir başka deyişle, o derece regrasyon doğrusunun üzerinde bulunurlar. Noktaların doğrudan ayrılığı ile de r^2 'nin değeri sıfıra doğru gider. Şu halde $0 < r^2 \leq 1$ eşitsizlikleri yazılabilir.

Standart anyon çözeltileri ile kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra, örneklerin bir önceki bölümde belirtilen iyon kromatografi koşullarında iletkenlik dedektörü ile kromatogramları iyi bir ayırıcılıkla elde edilmiştir [Şekil (7.8-7.12)].

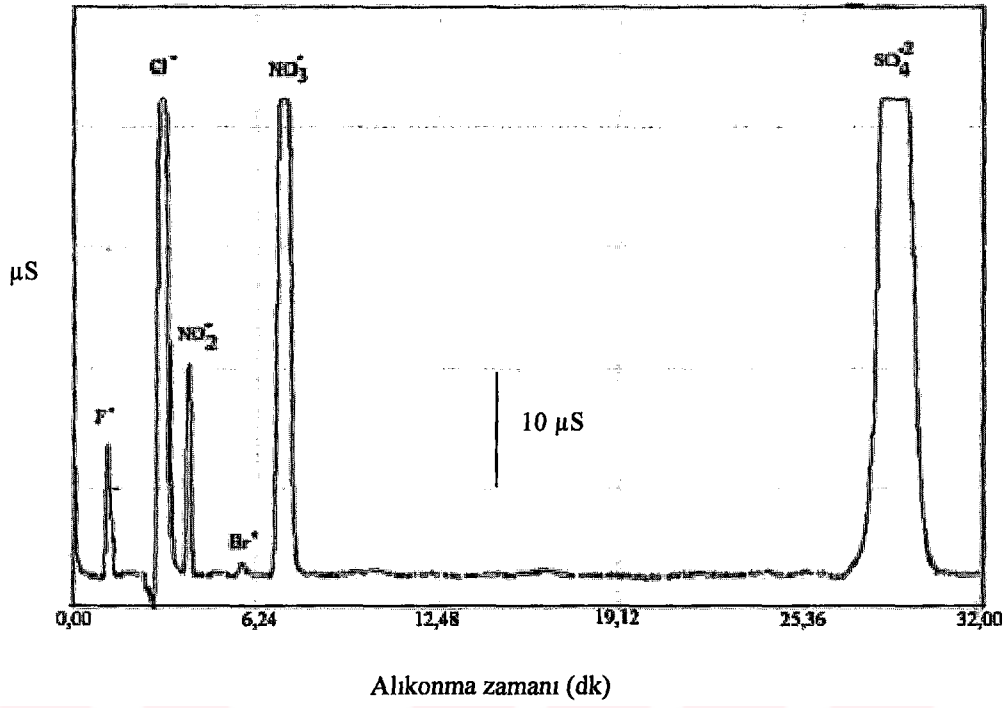
Standart anyonlar için bulunan alıkonma zamanlarından yararlanarak örnekler içerisindeki bilinmeyen anyonlar tayin edilmiştir. Bu anyonların miktarları ise kalibrasyon grafiklerinden bulunmuş ve sonuçlar Çizelge 7.2-7.7'de verilmektedir.



Şekil 7.8. Eskişehir şebeke suyu

Çizelge 7.2. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

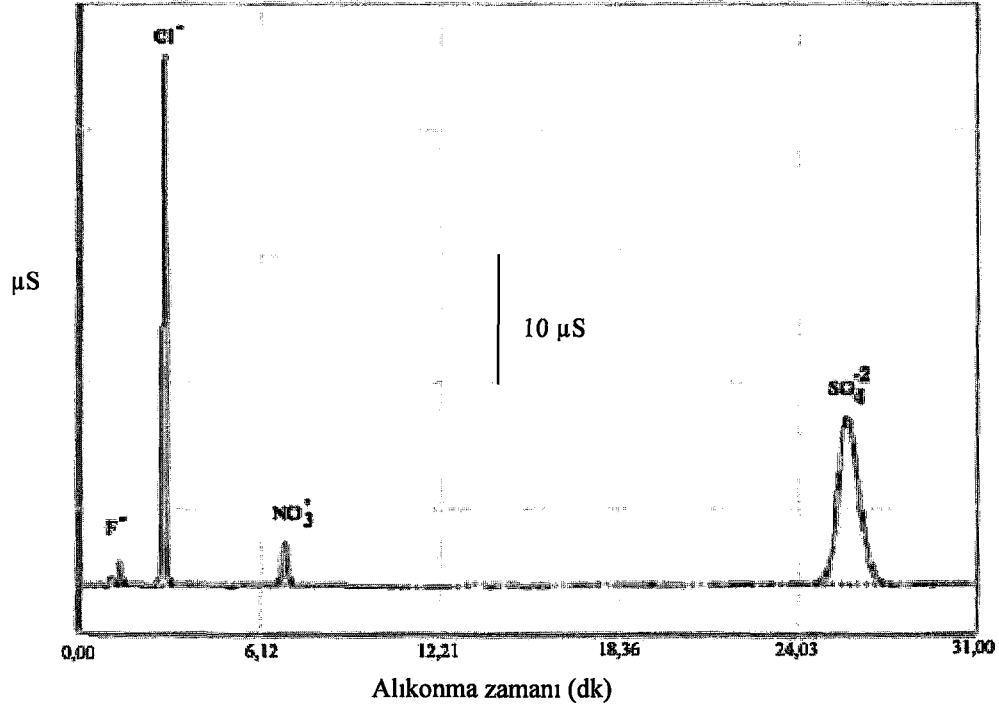
İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
F^-	0,10	0,003	2,58	$0,10 \pm 0,004$
Cl^-	11,78	0,096	0,81	$11,78 \pm 0,15$
NO_2^-	—	—	—	—
Br^-	—	—	—	—
NO_3^-	9,86	0,175	1,77	$9,86 \pm 0,28$
PO_4^{3-}	—	—	—	—
SO_4^{2-}	22,44	0,041	0,18	$22,44 \pm 0,07$



Şekil 7.9. Anadolu Üniversitesi çeşme suyu

Çizelge 7.3. Anadolu Üniversitesi çeşme suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

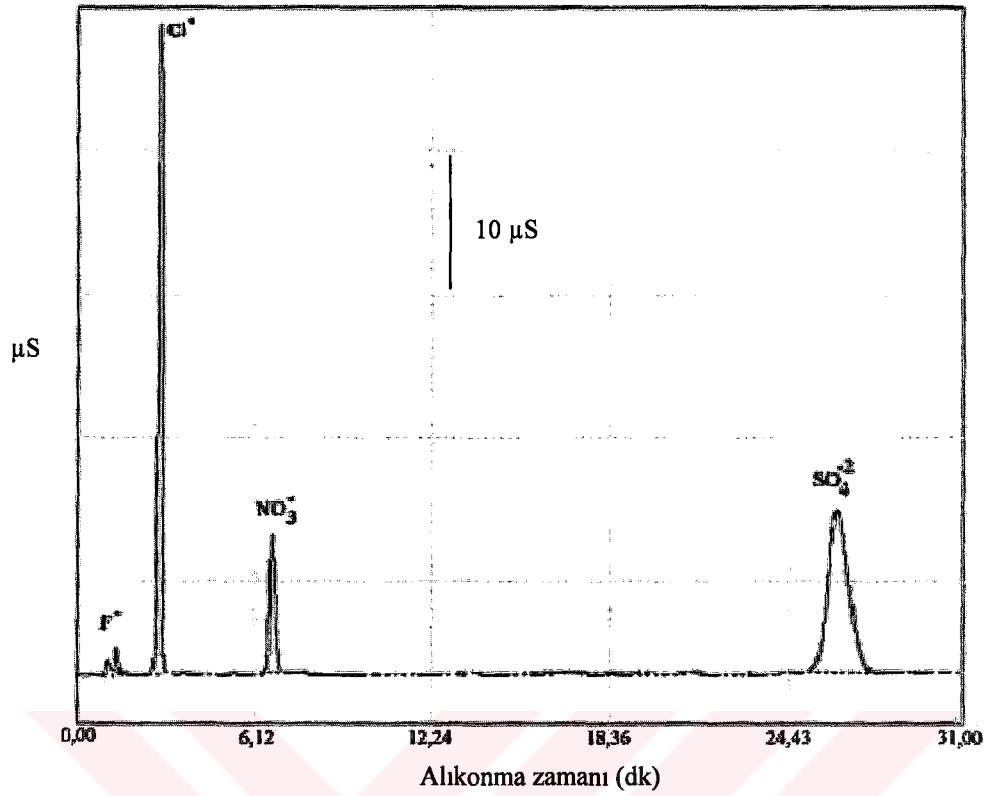
İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
F ⁻	0,10	0,002	2,08	0,10±0,003
Cl ⁻	24,63	0,155	0,63	24,63±0,25
NO ₂ ⁻	0,10	0,002	2,38	0,10±0,004
Br ⁻	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	24,99	0,231	0,92	24,99±0,37
PO ₄ ⁻³	—	—	—	—
SO ₄ ⁻²	27,12	0,132	0,49	27,12±0,21



Şekil 7.10. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu

Çizelge 7.4. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

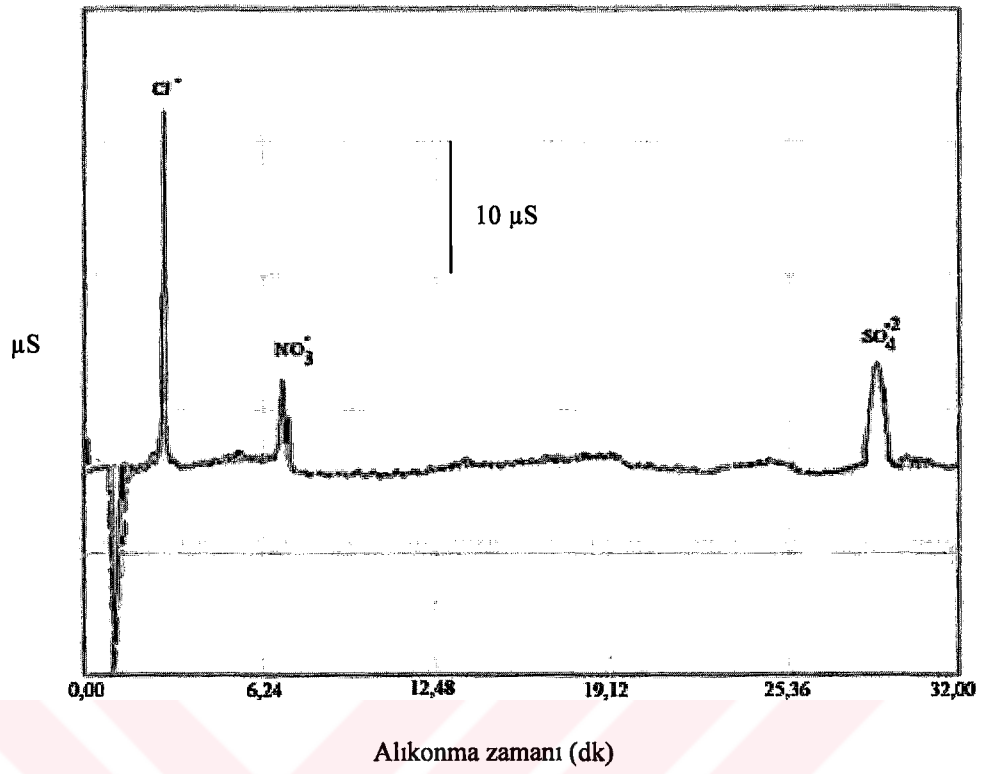
İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
F ⁻	0,10	0,003	3,51	0,10±0,01
Cl ⁻	7,64	0,155	2,03	7,64±0,25
NO ₂ ⁻	—	—	—	—
Br ⁻	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	4,09	0,041	1,00	4,09±0,06
PO ₄ ⁻³	—	—	—	—
SO ₄ ⁻²	40,67	0,227	0,56	40,67±0,36



Şekil 7.11. Porsuk nehri şehir merkezi

Çizelge 7.5. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
F ⁻	0,10	0,001	1,29	0,10±0,002
Cl ⁻	34,86	0,210	0,60	34,86±0,33
NO ₂ ⁻	—	—	—	—
Br ⁻	0,10	0,005	5,16	0,10±0,08
NO ₃ ⁻	13,64	0,370	2,71	13,64±0,59
PO ₄ ⁻³	—	—	—	—
SO ₄ ⁻²	41,17	0,168	0,41	41,17±0,27



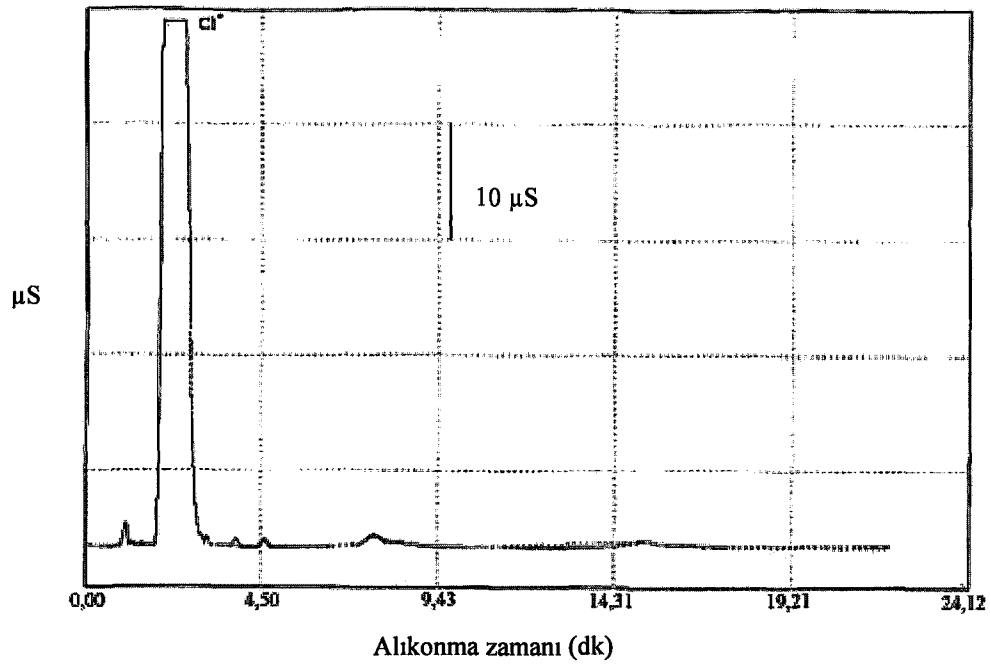
Şekil 7.12. Eskişehir Kalabak suyu

Çizelge 7.6. Eskişehir Kalabak suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
F ⁻	—	—	—	—
Cl ⁻	3,38	0,080	2,38	3,38±0,13
NO ₂ ⁻	—	—	—	—
Br ⁻	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	1,52	0,066	4,33	1,52±0,10
PO ₄ ⁻³	—	—	—	—
SO ₄ ⁻²	2,43	0,073	3,00	2,43±0,12

İletkenlik dedektörüyle yapılan çalışmanın bu bölümünde, analizi hedeflenen 7 anyon toplam 28 dakikada girişim yapmaksızın yüksek ayırtıcılıkla tayin edilmiştir. Bu tayin sisteminin tekrarlanabilirliğini gösterebilmek için, aynı çözeltiden ard arda 4 enjeksiyon yapılmış ve elde edilen pikler istatistiksel olarak incelenmiştir. Çizelge 7.2-7.7'den de görülebileceği gibi sistem oldukça kararlı ve tekrarlanabilir sonuçlar vermektedir ve standart sapma değerleri de oldukça küçüktür. Standart sapma ne kadar küçük olursa ölçülen değerler o kadar doğru değer etrafında yığılırlar. Standart sapma ölçümün duyarlılığının bir ölçüsüdür. Buna göre iletkenlik dedektörü ile yapılan çalışmanın duyarlılığının yüksek olduğu söylenebilir.

Analizi yapılan su örneklerinden Eskişehir şebeke, Anadolu Üniversitesi çeşme ve Porsuk nehri sularındaki SO_4^{-2} derişiminin EPA standartlarına göre yüksek olduğu, diğer iyon derişimlerinin ise EPA standartlarına uygun olduğu saptanmıştır. Derişimi izin verilen limit değerlerden daha yüksek olan SO_4^{-2} 'ın insan ve hayvan sağlığı üzerinde zararlı etkileri bulunmaktadır. Özellikle kuvvetli asidik ortamda SO_4^{-2} solunum yoluyla alınması durumunda, akciğerlere ciddi zarar vererek fonksiyonunun bozulmasına neden olmakta, zayıf asidik ortamda ise SO_4^{-2} 'ın bu etkisi gözlenmemektedir (Hazi, 2003). Bundan başka, analizi yapılan gerçek su örneklerinden Anadolu Üniversitesi çeşme suyu, Porsuk nehri şehir merkezi suyunda NO_3^- değerleri izin verilen sınırın üzerinde ve Eskişehir şebeke suyunda ise sınır değerde bulunmuştur. İçme sularında bulunan yüksek seviyedeki NO_3^- da, insan sağlığı açısından büyük bir risk taşımaktadır. Yüksek seviyedeki NO_3^- *methemoglobinemia* veya *blue baby* sendromuna neden olmaktadır. Environmental Protection Agency (EPA) (Çevre Koruma Örgütü) verilerine göre içilebilir sulardaki NO_3^- 'ın maksimum miktarı 10 mg L^{-1} olarak belirlenmiştir (Okeke, 2002; Fanning, 2000; Haugen, 2002; Gomez, 2002).



Şekil 7.13. Serum örneği

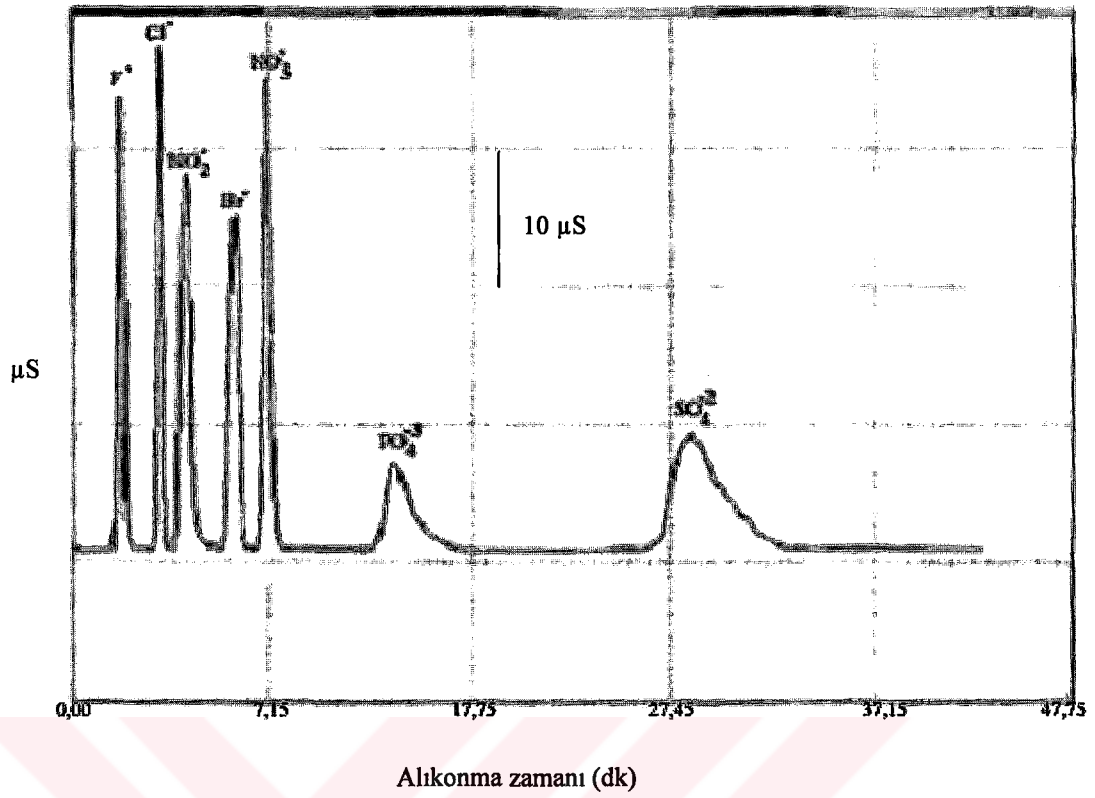
Çizelge 7.7. İnsan serumundaki anyonların sınır değerleri ve analiz sonuçları

İyon	Sınır değeri (ppm)	Analiz sonucu (ppm) (1/100 seyreltilerek)
Cl ⁻	3479-3798,5	35,60

İyon kromatografisiyle yapılan çalışmalarda, çevre örneklerinin yanı sıra biyolojik örneğin de analizi gerçekleştirilmiştir. Biyolojik örnek olarak insan kanından elde edilen serum kullanılmıştır. İletkenlik dedektörü kullanılarak yapılan kan serumu analizlerinde sadece Cl⁻ anyonu gözlenmiştir. Serum içerisindeki Cl⁻ miktarı çok fazla olduğundan dolayı kromatogramdaki (Şekil 7.13) diğer piklere göre yüksekliği ve alanı büyüktür. Cl⁻ dışındaki diğer anyonları görebilmek için kromatogramın Y skalası (iletkenlik) küçültülerek kromatogram alındığında Cl⁻'a ait pik tepesi gözlenmezken bazı küçük pikler

saptanmıştır. Bu piklere ait alıkonma zamanları standart iyon alıkonma zamanlarıyla karşılaştırıldığında, bu piklerin analizi yapılan iyonlara ait olmadığı, kan serumunda bulunan organik anyonlara ait olabileceği düşünülmüştür. Kan serumunda bulunan Cl^- iyon miktarının hesaplanabilmesi için serum örneği 1/100 oranında seyreltilerek kromatogram alınmış ve Cl^- 'a ait kalibrasyon grafiği kullanılarak Cl^- miktarı hesaplanmıştır. Bu kromatogramdan Cl^- iyonunun miktarı yaklaşık olarak 35,6 ppm olarak bulunmuştur. Gerçek serum örneğinde bulunan Cl^- miktarı bu verilere göre normal sınırlar içerisinde kalmaktadır (Çizelge 7.7). Kan serumunda bulunan Cl^- , içme suyundan, kullanılan sofratuzundan ve alınan gıdalardan kaynaklanmaktadır.

İletkenlik dedektörüyle su ve serum örneklerinde anyon analizlerinden sonra yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla Dionex çoklu anyon standardının aynı analiz koşullarında elde edilen kromatogramı Şekil 7.14'de gösterilmektedir. Dionex çoklu anyon standardının içerdiği her bir anyonun miktarı, elde edilen kalibrasyon grafiklerinden hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 7.8'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi hesaplanan sonuçlar ile standart çözeltideki anyonların belirtilen değerleri karşılaştırıldığında; sonuçların %95 güven sınırı içerisinde birbirleriyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.14. Standart çoklu anyon çözeltisi

Çizelge 7.8. Standart ve hesaplanan anyon çözeltisi analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Standart anyon derişimleri (ppm) [1/10 seyreltilerek]	Hesaplanan anyonlara ait Güven aralığı
F ⁻	2,0	1,80±0,47
Cl ⁻	3,0	2,72±0,58
NO ₂ ⁻	10,0	9,75±0,47
Br ⁻	10,0	8,91±0,53
NO ₃ ⁻	10,0	9,23±0,68
PO ₄ ⁻³	15,0	14,81±0,56
SO ₄ ⁻²	15,0	14,95±0,68

7.1.2. İyon kromatografisi-spektrofotometrik dedektör ile anyon analizleri

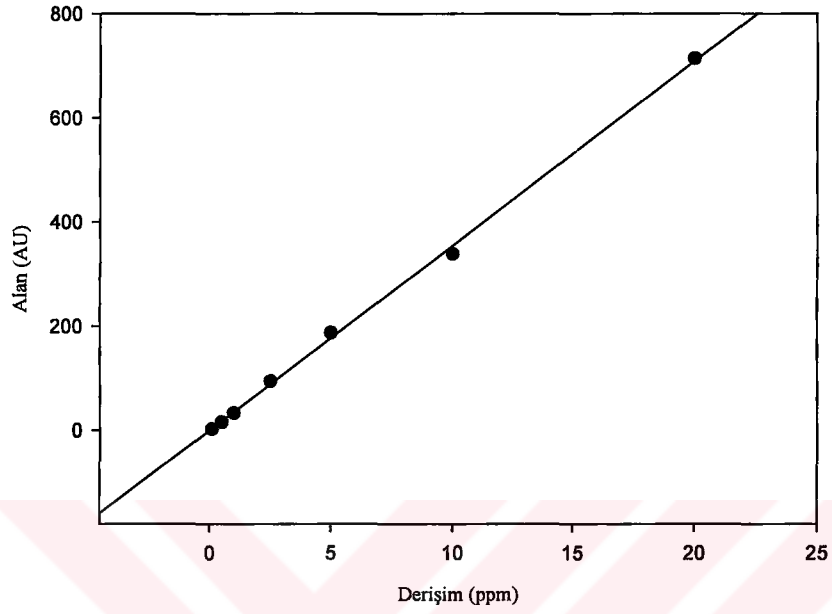
Spektrofotometrik dedektör ile anyon analizlerinde öncelikle uygun eluentin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Bunun için ilk olarak literatürde bu amaçla kullanılan (Ohta ve Tanaka 1998) 0,5 mM trimellitik asit ile 0,25 mM EDTA karışımı farklı dalga boylarında (210 nm, 225 nm ve 270 nm) denenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlara göre; 210 nm ve 270 nm dalga boylarında hiçbir anyonun absorpsiyon piki gözlenmezken, 225 nm dalga boyunda sadece NO_3^- iyonuna ait çok küçük bir pik gözlenmiştir. Daha sonra eluent derişimi iki katına çıkarılarak aynı dalga boylarında analiz yapılmış ve yine hedeflenen anyonlara ait herhangi bir absorpsiyon pikine rastlanmamıştır. Daha sonra, iletkenlik dedektöründe kullanılan 1,8 mM Na_2CO_3 /1,7 mM NaHCO_3 tampon eluenti 210 nm, 225 nm ve 270 nm dalga boyu değerlerinde denenmiştir. Bu çalışma sonucunda, Br^- , NO_3^- ve NO_2^- iyonlarına ait 210 nm dalga boyunda absorpsiyon pikleri 4 dakika gibi kısa bir sürede ve yüksek bir ayıricılıkla elde edilmiş fakat diğer anyonlara ait hiçbir pik elde edilememiştir.

Spektrofotometrik dedektör ile doğrudan belirlenemeyen anyonlar için post kolon türevlendirmesi veya ikincil bir işlem yapılmamıştır. Çünkü, post kolon türevlendirme işleminde, iyon değişim kolonuna eluent olarak renk verici bir reaktif konulmakta ve analiz, hücre boyunca akış dedeksiyonuyla gerçekleştirilmektedir. Çalışmada kullanılan her üç dedektör ile elde edilen sonuçların karşılaştırılabilmesi için ortak bir eluent olan Na_2CO_3 / NaHCO_3 tampon eluentinin kullanılması tercih edilmiştir. Bu eluent kullanılarak, akış hızı çalışmaları yapılmış ve 1 mL dk⁻¹ eluent akış hızında yüksek pik ayıricılığı ve kısa analiz süresi elde edilmiştir.

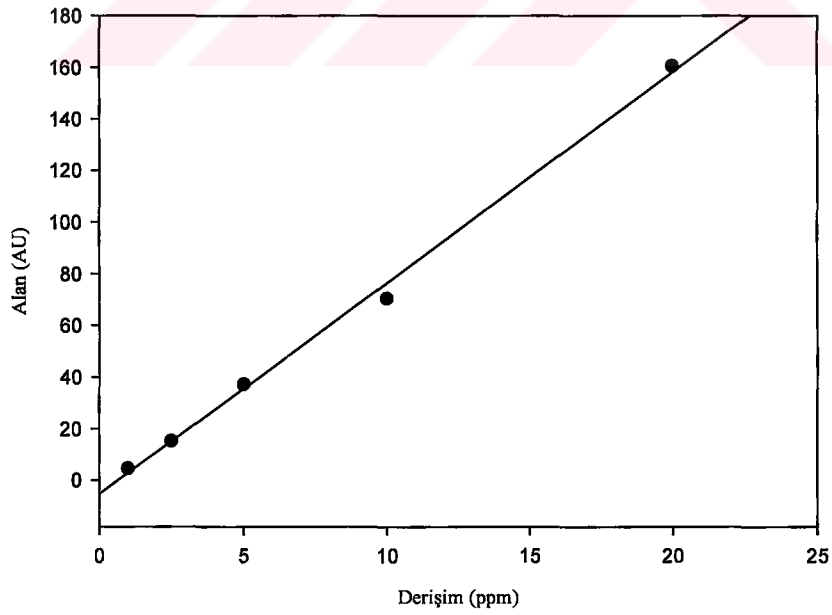
Spektrofotometrik dedektör ile analizlerde öncelikle F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} anyonlarının belirli derişimlerde standart çözeltileri hazırlanmış ve yukarıda açıklanan parametreler kullanılarak her bir anyonun 210 nm dalga boyunda doğrudan spektrofotometrik analizleri gerçekleştirilmiştir.

210 nm dalga boyunda gerçekleştirilen spektrofotometrik dedeksiyon sonucunda, NO_2^- , Br^- ve NO_3^- iyonlarına ait absorpsiyon sinyallerinden

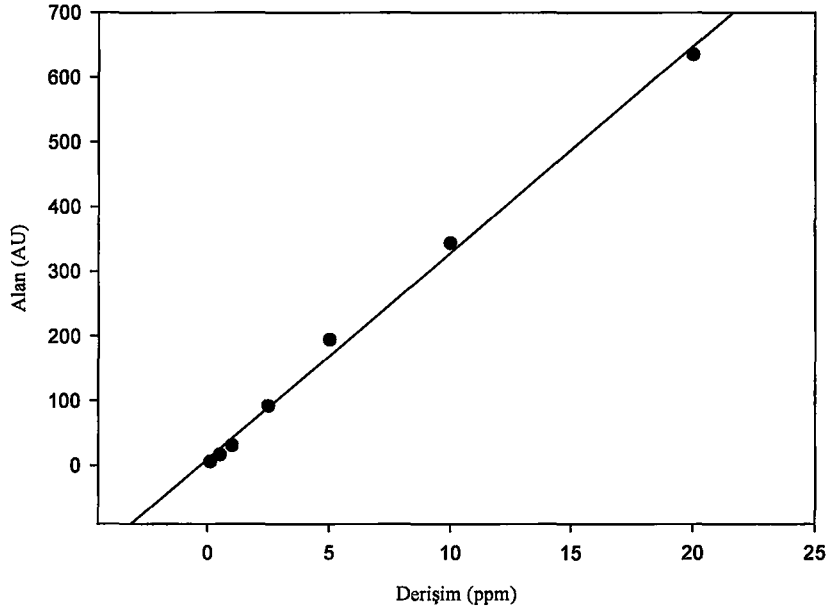
yararlanarak bu anyonlara ait alıkonma zamanları bulunmuş ve kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 7.15-7.17).



Şekil 7.15. Nitrit iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.16. Brom iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.17. Nitrat iyonu için kalibrasyon grafiği

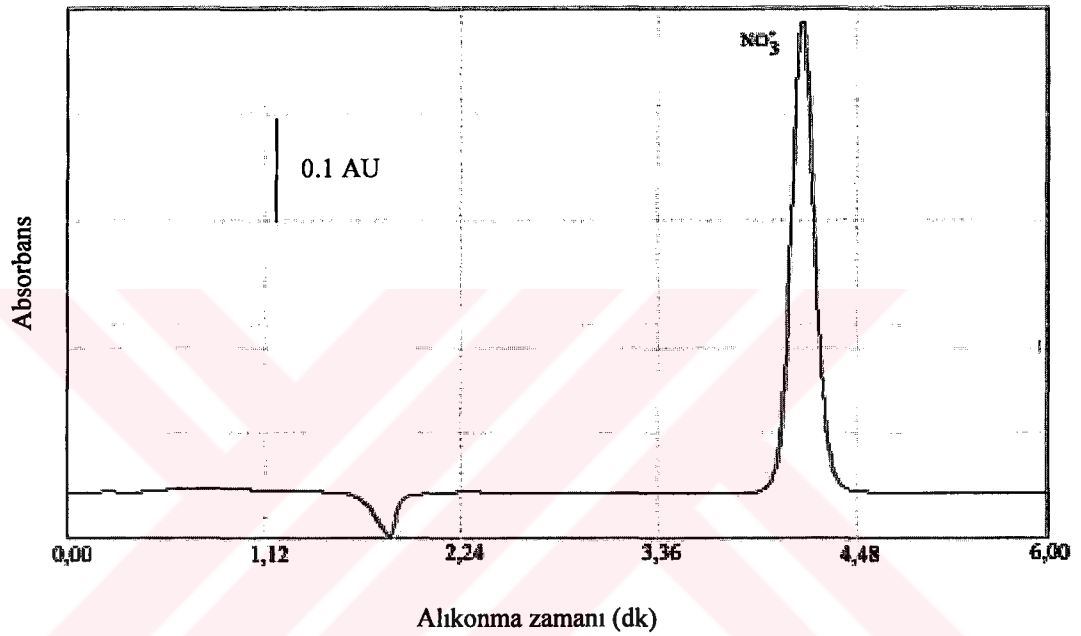
Kalibrasyon grafiği için seçilen anyon derişimleri, özellikle çevresel ve biyolojik örnekler içerisinde bulunma sınırları gözönüne alınarak hazırlanmıştır. Bu sınır değerleri için, TSE ve EPA gibi ulusal ve uluslararası standart kurumlarının belirlediği değerlerden yararlanılmıştır.

Standart iyon çözeltilerine ait kalibrasyon grafiklerinden yararlanarak bulunan her bir iyonun alıkonma zamanı ve lineer regrasyon katsayısı (r^2) değerleri Çizelge 7.9’da verilmektedir.

Çizelge 7.9. İyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları

İyon	Alıkonma zamanı (dk)	Lineer regrasyon katsayısı (r^2)
NO_2^-	2,35	0,999
Br^-	3,42	0,997
NO_3^-	4,20	0,996

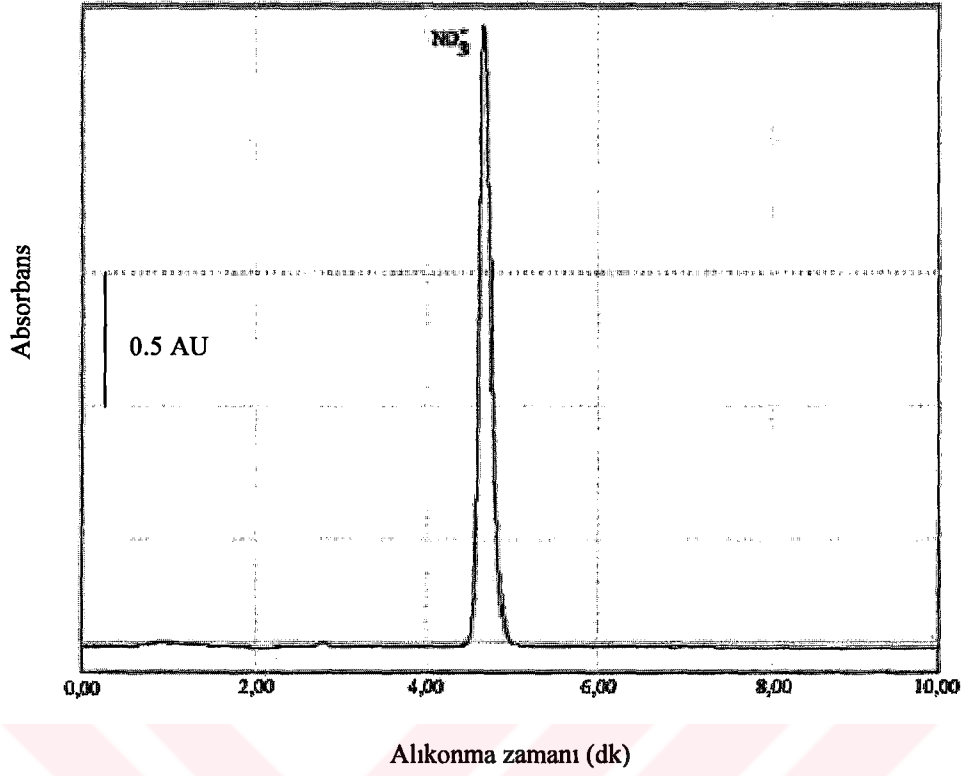
Standart anyon çözeltileri ile kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra, örnekler içerisindeki bilinmeyen anyonların miktarları, aynı analiz koşullarında doğrudan spektrofotometrik dedeksiyon ile tespit edilmiştir. İyi bir ayırıcılıkla elde edilen kromatogramlar Şekil (7.18-7.22)'de görülmektedir. Bu anyonların hesaplanan miktarları ise istatistiksel değerlendirmelerle Çizelge 7.10-7.15'de verilmektedir.



Şekil 7.18. Eskişehir şebeke suyu

Çizelge 7.10. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

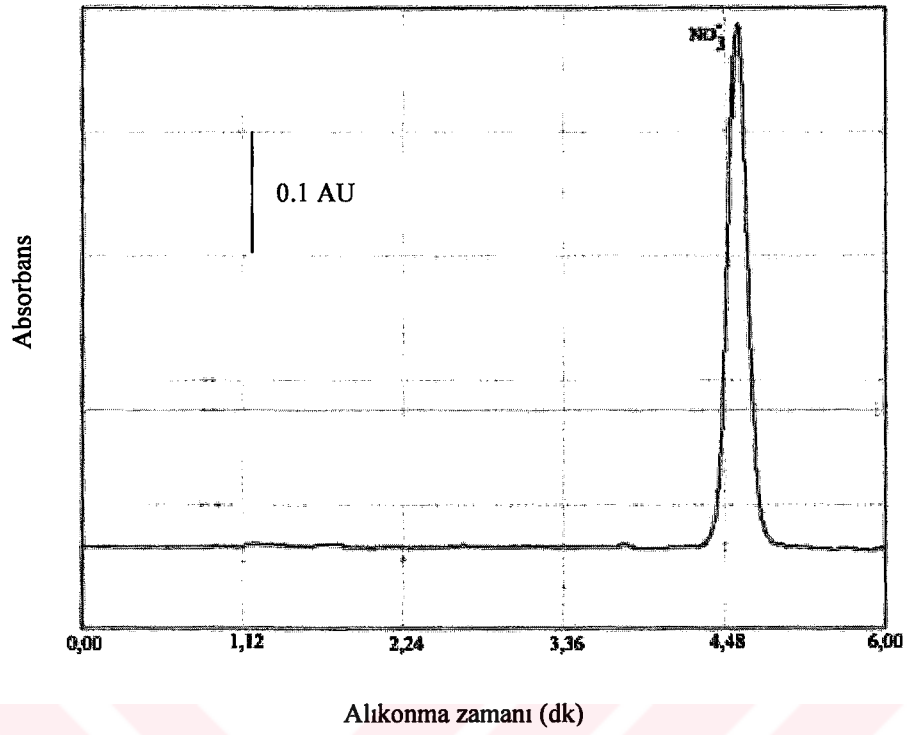
İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
NO_2^-	—	—	—	—
Br^-	—	—	—	—
NO_3^-	7,48	0,275	3,68	7,48±0,44



Şekil 7.19. Anadolu Üniversitesi çeşme suyu

Çizelge 7.11. Anadolu Üniversitesi çeşme suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

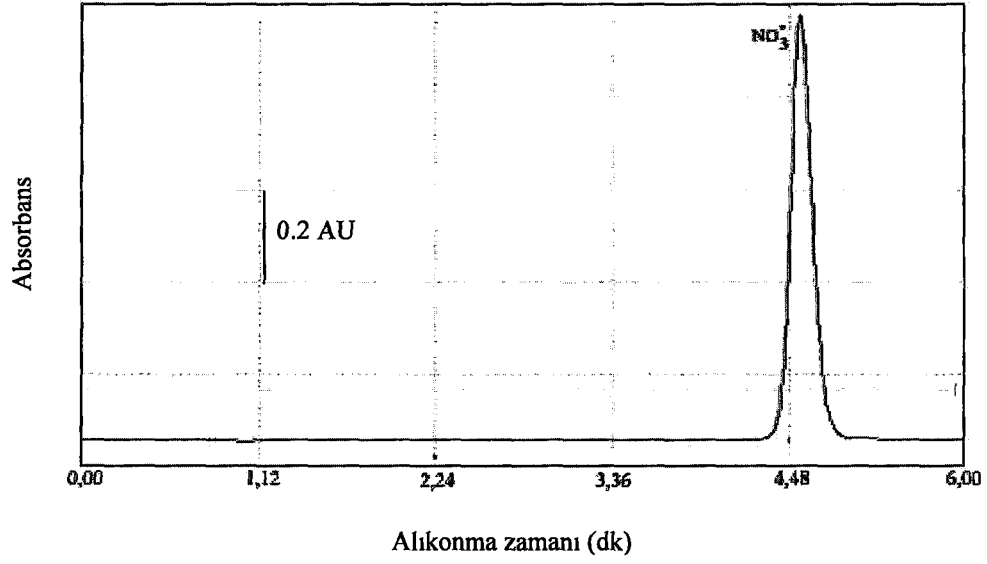
İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
NO_2^-	—	—	—	—
Br^-	—	—	—	—
NO_3^-	63,38	0,323	0,51	63,38±0,51



Şekil 7.20. Porsuk nehri suyu (Eskişehir girişi)

Çizelge 7.12. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

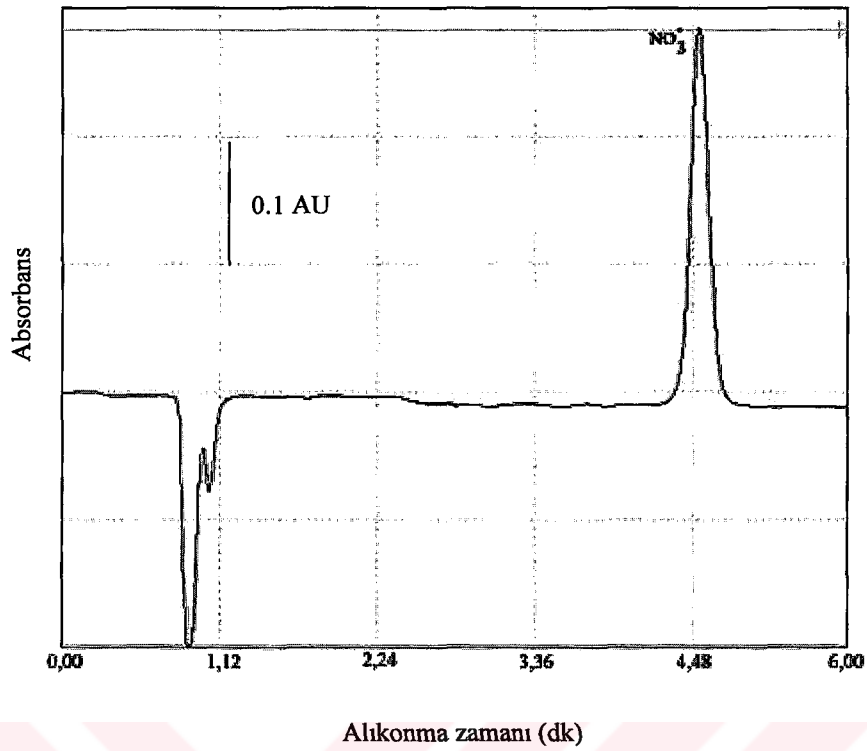
İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
NO_2^-	—	—	—	—
Br^-	—	—	—	—
NO_3^-	7,27	0,138	1,89	7,27±0,22



Şekil 7.21. Porsuk nehri şehir merkezi suyu

Çizelge 7.13. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
NO_2^-	—	—	—	—
Br^-	—	—	—	—
NO_3^-	17,52	0,256	1,46	17,52±0,41



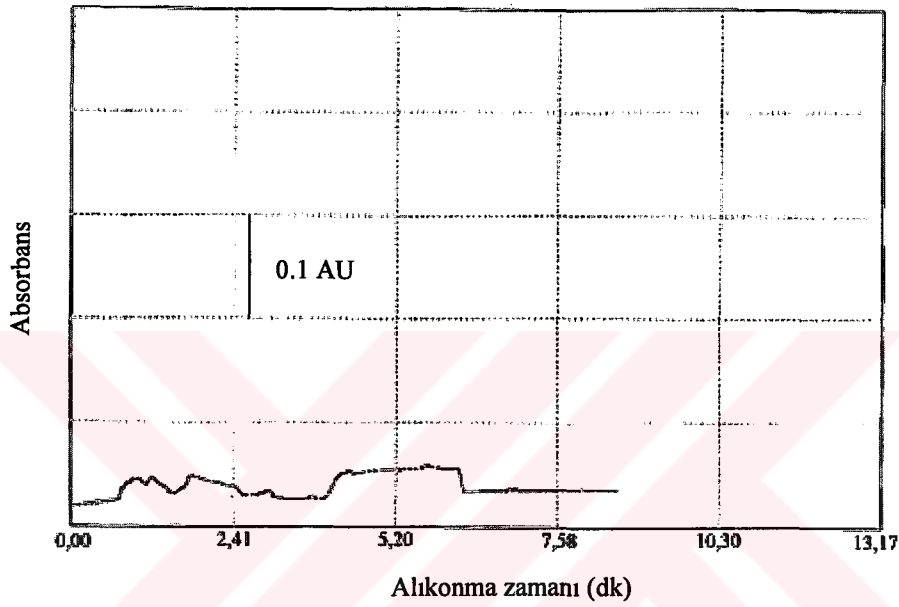
Şekil 7.22. Eskişehir Kalabak suyu

Çizelge 7.14. Eskişehir Kalabak suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
NO_2^-	—	—	—	—
Br^-	—	—	—	—
NO_3^-	1,54	0,073	4,74	1,54±0,12

Spektrofotometrik dedektör ile analiz edilen su örneklerinin tümünde sadece NO_3^- iyonuna ait absorpsiyon piki elde edilmiştir. İletkenlik dedektörüyle yapılan çalışmalarda olduğu gibi burada da spektrofotometrik dedeksiyonun tekrarlanabilirliğini göstermek amacıyla aynı çözeltiliden ard arda 4 enjeksiyon

yapılmış ve elde edilen pikler istatistiksel olarak incelenmiştir. Çizelge 7.10-7.15'den de görülebileceği gibi yöntem kararlı ve tekrarlanabilir sonuçlar vermektedir. Bu yöntemde de çizelgelere bakıldığında, standart sapma değerleri oldukça küçüktür. Dolayısıyla spektrofotometrik ölçümün duyarlılığı da analizi gerçekleştirilebilen anyonlar için yüksektir.

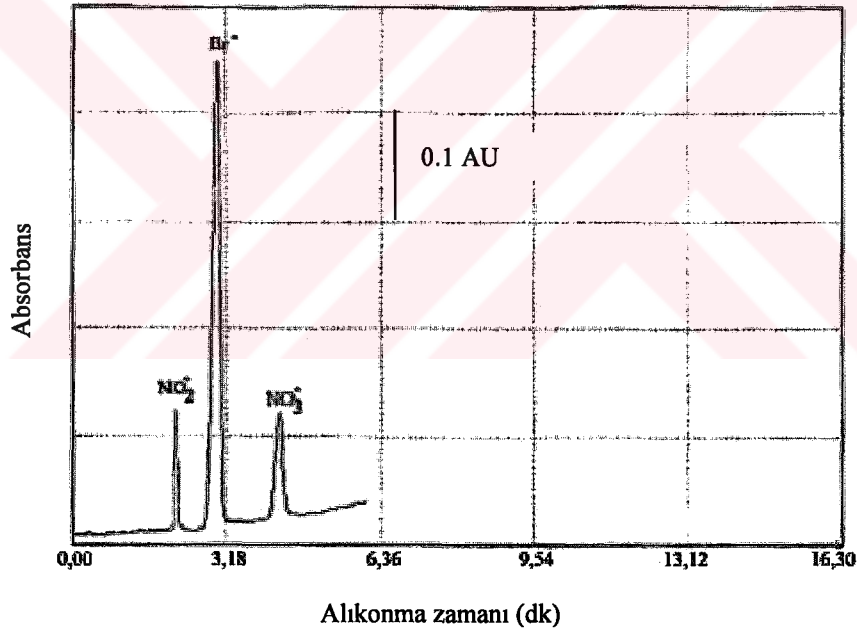


Şekil 7.23. Serum örneği

Bir önceki bölümde açıklandığı gibi iletkenlik dedektörü kullanılarak yapılan kan serumu analizi, spektrofotometrik dedektör kullanılarak da tekrarlanmıştır. Kan serumundaki anyonların tayini için yapılan spektrofotometrik analiz sonucunda, anyonlara ait net bir absorpsiyon pikine rastlanmamıştır. Standart çözelti analizlerinde değinildiği gibi çalışma koşullarında sadece NO_2^- , Br^- ve NO_3^- iyonlarına ait absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. İletkenlik dedektörü kullanılarak yapılan kan serumu analizinden de görülebileceği gibi kan serumunda bulunan anyonlar içerisinde bu üç iyon bulunmazken yalnızca Cl^- iyonu bulunmaktadır. Fakat spektrofotometrik dedektör ile Cl^- iyonuna ait bir pik elde edilememiştir. Bununla beraber Şekil 7.23'deki kromatogramdan da

görülebileceği gibi çok küçük de olsa bazı absorpsiyon pikleri elde edilmiştir. Bu piklerin, çalışılan 210 nm dalga boyundaki organik kökenli anyonlara ait olduğu düşünülmektedir.

Spektrofotometrik dedektör ile su ve serum örneklerinde anyon analizlerinden sonra yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla Dionex çoklu anyon standardının aynı analiz koşullarında elde edilen kromatogramı Şekil 7.24’de gösterilmiştir. Dionex çoklu anyon standardının içerdiği her bir anyonun miktarı, elde edilen kalibrasyon grafiklerinden hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 7.15’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi hesaplanan sonuçlar ile standart çözeltideki anyonların belirtilen değerleri karşılaştırıldığında; sonuçların %95 güven sınırı içerisinde birbirleriyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.24. Standart çoklu anyon çözeltisi

Çizelge 7.15. Standart ve hesaplanan anyon çözeltisi analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

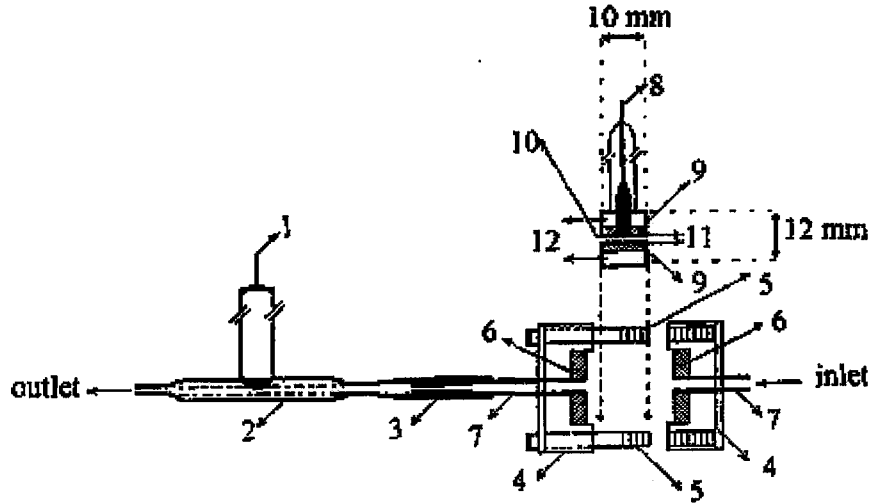
İyon	Standart anyon derişimleri (ppm) [1/10 seyreltilerek]	Hesaplanan anyonlara ait Güven aralığı
F ⁻	2,00	—
Cl ⁻	3,00	—
NO ₂ ⁻	10,00	9,36±0,24
Br ⁻	10,00	8,24±0,17
NO ₃ ⁻	10,00	9,61±0,11
PO ₄ ⁻³	15,00	—
SO ₄ ⁻²	15,00	—

7.1.3. İyon kromatografisi-potansiyometrik dedektör ile anyon analizleri

Bu çalışmada, iki farklı potansiyometrik dedektör kullanılarak anyonların analizi gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisi, anyon seçici katı hal PVC membran tipi potansiyometrik dedektör, diğeri ise polipirrol (PPy) iletken polimerinin kullanılmasıyla hazırlanan potansiyometrik dedektördür.

7.1.3.1. Anyon seçici katı hal membran tipi potansiyometrik dedektör

İçerisinde anyona duyarlı bir ligand bulunan katı hal PVC membran tipi elektrot potansiyometrik akış hücresine yerleştirilmiş ve bu hücre analitik ayırım kolonunun eluent çıkışına bağlanarak dedektör olarak kullanılmıştır (Işıldak ve Asan, 1999) (Şekil 7.25). Analitik kolonda ayırımı sağlanan anyonların dedeksiyonu, anyona duyarlı PVC membran elektrotlarda, anyonların neden oldukları gerilim değişiminden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.



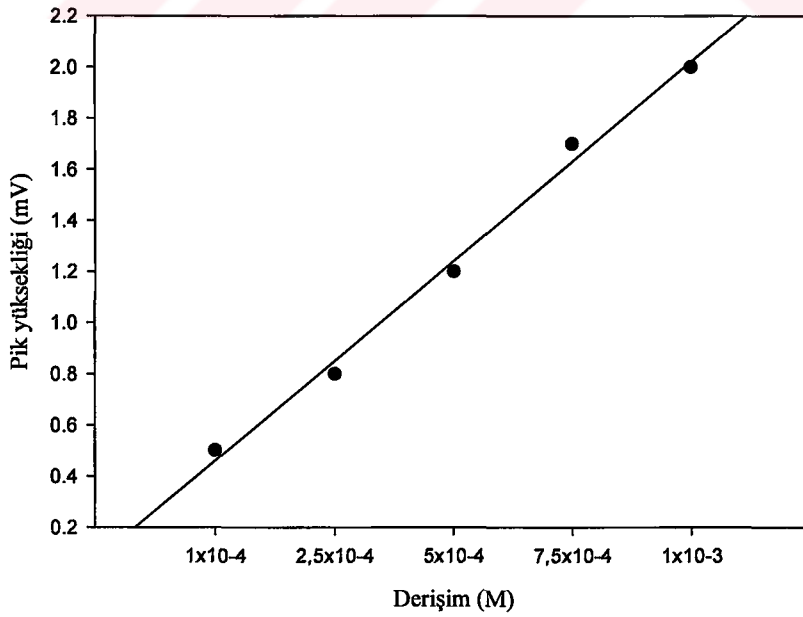
Şekil 7.25. Hareketli ortamlarda kullanılan potansiyometrik akış hücresi 1. Referans elektrot, 2. Cam gövde, 3. Adaptör, 4. Yalıtkan gövde, 5. Vidalar, 6. O-halkaları, 7. Teflon boru tubing, 8. Metalik bağlantı, 9. Katı-hal kontakt, 10. Kanal, 11. PVC-membran, 12. Silindirik yalıtkan gövde

İyon seçici sensörler, iyonoforun bir membran içerisine yerleştirilmesiyle hazırlanmaktadır. Membran içerisindeki iyonofor moleküller, anyon seçici ve tersinir olarak tutma özelliğine sahiptir. Bugüne kadar hazırlanan iyon seçici sensörlerin (algılayıcıların) büyük bir çoğunluğunu katyon seçici sensörler oluşturmaktadır. Anyon seçici sensörlerle ilgili çalışmalar son on yıl içinde artmıştır. Anyon seçici sensörlerin geri kalmasının en önemli sebebi; anyonların moleküllere tutunma gücünün katyonlara göre daha zayıf olması ve anyonların etkileşebileceği sınırlı sayıda molekülün bulunmasıdır. Bu nedenle anyon seçici sensörler üzerine yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu mevcut iyonoforlar kullanılarak hazırlanan anyon sensörlerin performanslarını artırma üzerine olmuştur. Anyon seçici membran sensör hazırlamada yaygın olarak kullanılan iyonoforlar, kuaterner amonyum ve fosfonyum tuzlarıdır (Andaç ve Işıldak, 2004). PVC membran tipi elektrot kullanılarak yapılan dedeksiyon çalışmalarında, anyonların ayrılarak tayin prensibi elektrot içerisinde kullanılan anyon duyarlı ligandlar sayesinde gerçekleşmektedir. Analize başlamadan önce bu elektrot, koşullandırılmak üzere ligandın içerdiği anyonun belirli derişimdeki çözeltisinde ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) bekletilmektedir.

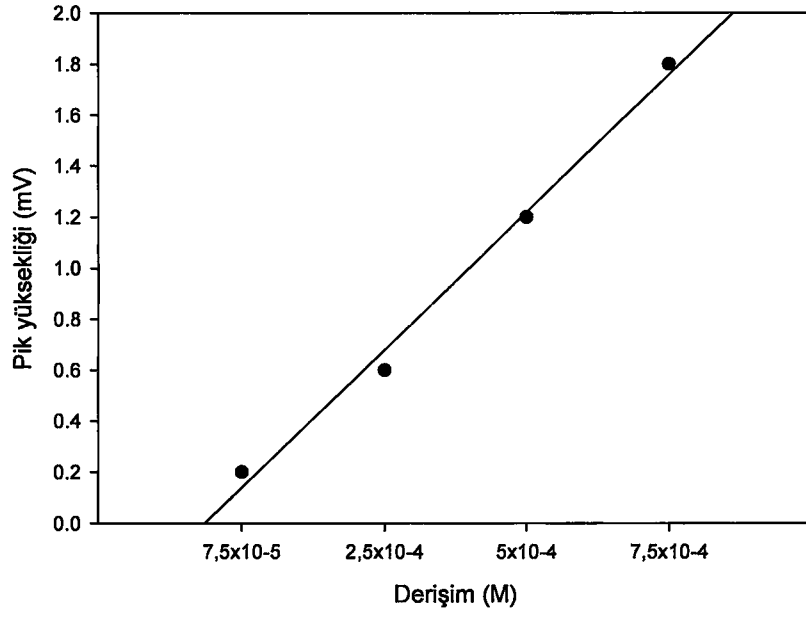
Bu çalışmada, anyon duyarlı bir iyonofor kullanarak bütünüyle katı hal kompozit tek yüklü anyon duyarlı sensör hazırlanmıştır. Bu sensör iç referans elektrot ve iç referans çözelti içermemekte, ayrıca kolaylıkla istenilen boyutta ve tipte hazırlanabilmektedir. Bu yolla dış çevre koşullarına karşı daha dayanıklı, daha basit ve kullanışlı iyon seçici sensörler hazırlamak mümkün olmaktadır (Andaç ve Işıldak, 2004).

F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} anyonlarının belirli derişimlerde standart çözeltileri hazırlanmış ve bir önceki bölümde açıklanan parametreler kullanılarak her bir anyonun analizi bu dedektör ile gerçekleştirilmiştir. Belirtilen analiz koşullarında Cl^- , NO_2^- , Br^- ve NO_3^- iyonlarına ait potansiyometrik sinyaller gözlenirken diğer anyonlara ait sinyaller tespit edilememiştir. PVC membran tipi potansiyometrik dedektörün saptanabilen anyonlara ait ayırıcılığının oldukça iyi olduğu gözlenmiştir.

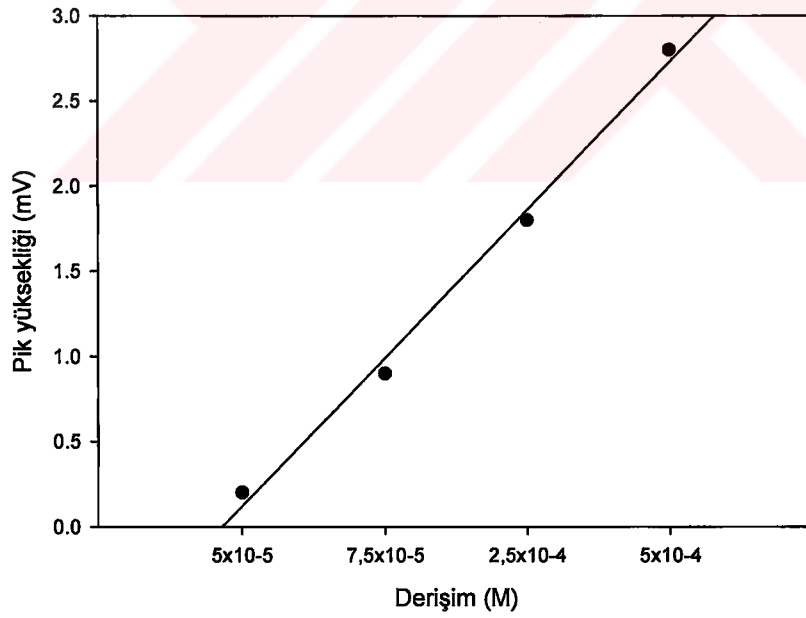
Potansiyometrik dedeksiyon sonucunda, Cl^- , NO_2^- , Br^- ve NO_3^- iyonlarına ait sinyallerden yararlanarak bu anyonlara ait alıkonma zamanları bulunmuş ve kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 7.26-7.29).



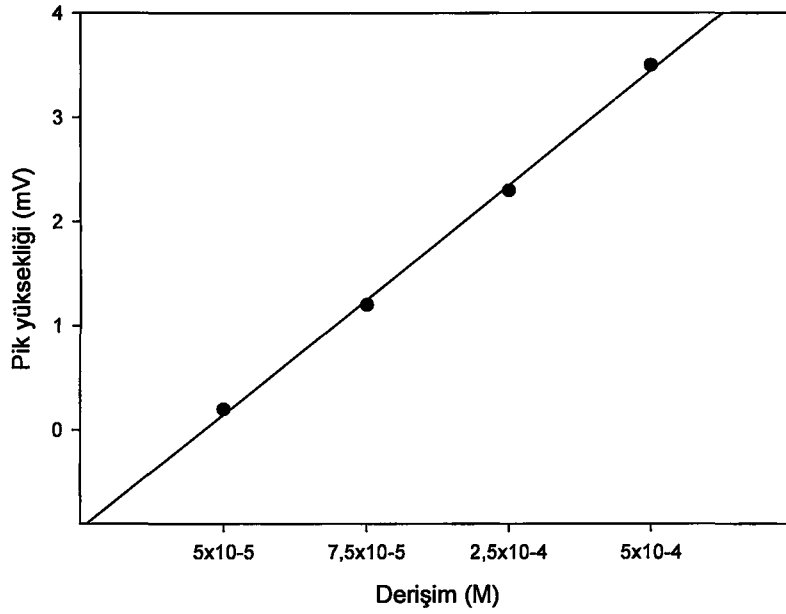
Şekil 7.26. Klor iyonu için kalibrasyon grafiğı



Şekil 7.27. Nitrit iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.28. Brom iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.29. Nitrat iyonu için kalibrasyon grafiği

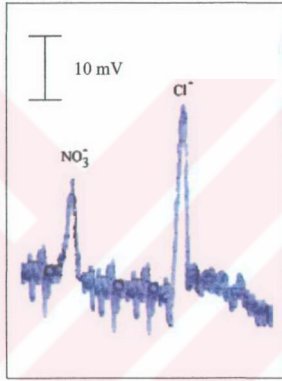
Kalibrasyon grafiği için seçilen anyon derişimleri, özellikle çevresel ve biyolojik örnekler içerisinde bulunma sınırları gözönüne alınarak hazırlanmıştır. Bu sınır değerleri için, TSE ve EPA gibi ulusal ve uluslararası standart kurumlarının önerdiği değerler dikkate alınmıştır.

Standart iyon çözeltilerine ait kalibrasyon grafiklerinden yararlanarak bulunan her bir iyonun alıkonma zamanı ve lineer regrasyon katsayısı (r^2) değerleri Çizelge 7.16’da verilmektedir.

Çizelge 7.16. Anyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları

İyon	Alıkonma zamanı (dk)	Lineer regrasyon katsayısı (r^2)
Cl^-	2,90	0,993
NO_2^-	3,58	0,992
Br^-	4,50	0,994
NO_3^-	6,00	0,998

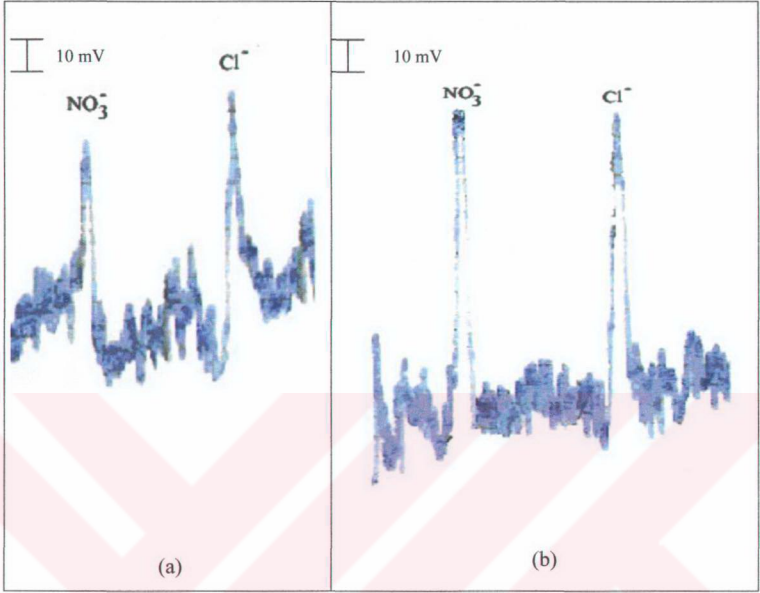
Standart anyon çözeltileri ile kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra, örnekler içerisindeki bilinmeyen anyonların miktarları aynı analiz koşullarında potansiyometrik dedektör ile tespit edilmiştir. İyi bir ayırıcılıkla elde edilen kromatogramlar Şekil (7.30-7.32)'de gösterilmektedir. Bu anyonların hesaplanan miktarları ise (istatistiksel değerlendirmelerle) Çizelge 7.17-7.20'de verilmektedir.



Şekil 7.30. Eskişehir şebeke suyu

Çizelge 7.17. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{x}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Cl^-	8,55	0,252	2,95	$8,55 \pm 0,40$
NO_2^-	—	—	—	—
Br^-	—	—	—	—
NO_3^-	3,10	0,100	3,22	$3,10 \pm 0,16$



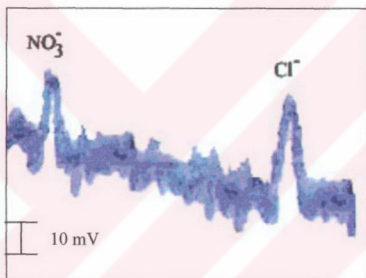
Şekil 7.31. (a) Porsuk nehri Eskişehir girişi, (b) Porsuk nehri şehir merkezi

Çizelge 7.18. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Cl^-	4,90	0,182	3,71	$4,90 \pm 0,29$
NO_2^-	—	—	—	—
Br^-	—	—	—	—
NO_3^-	3,10	0,129	4,16	$3,10 \pm 0,21$

Çizelge 7.19. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{x}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Cl^-	17,64	0,132	0,75	$17,64 \pm 0,21$
NO_2^-	—	—	—	—
Br^-	—	—	—	—
NO_3^-	10,97	0,250	2,28	$10,97 \pm 0,40$

**Şekil 7.32.** Eskişehir Kalabak suyu**Çizelge 7.20.** Eskişehir Kalabak suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{x}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Cl^-	0,10	0,003	3,51	$0,10 \pm 0,01$
NO_2^-	—	—	—	—
Br^-	—	—	—	—
NO_3^-	0,28	0,018	6,52	$0,28 \pm 0,03$

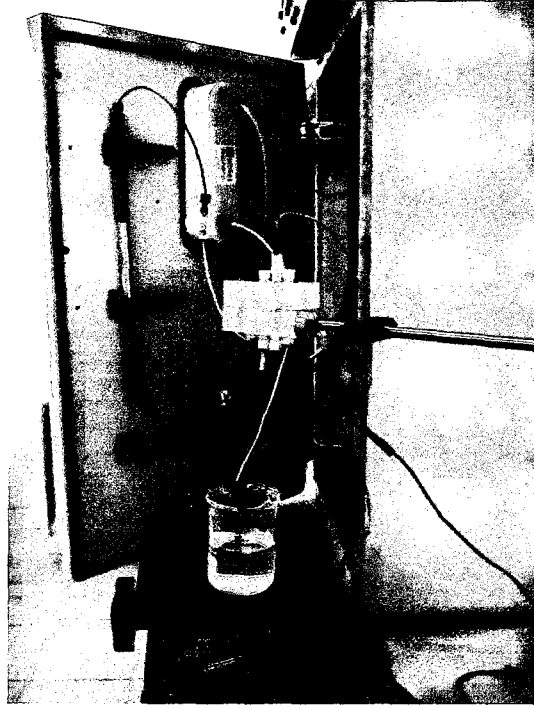
Bu çalışmada, potansiyometrik dedektör olarak hazırlanan katı hal PVC membran tipi elektrot tek yüklü anyonlara karşı duyarlılık göstermiştir. Bununla beraber elektrodun F^- iyonuna karşı herhangi bir cevap vermediği gözlenmiştir. Potansiyometrik dedektörün diğer tek yüklü anyonlar için tayin sınırının yaklaşık 1×10^{-5} M olduğu, iletkenlik dedektörünün kullanıldığı analizlerde ise tayin sınırının daha düşük değerlerde olduğu gözlenmiştir. Fakat bu tayin sınırı, iyon seçici elektrotlarda kullanılan aktif maddenin özelliğine, kullanım süresine, saklanma koşullarına vb. bağlıdır. Örneğin, Işıldak ve Asan (1999) tarafından gerçekleştirilen ve iyon seçici elektrotların potansiyometrik dedektör olarak kullanıldığı bir çalışmada tayin sınırları ppb düzeyine kadar inmiştir.

7.1.3.2. Anyon seçici iletken polimer potansiyometrik dedektör

Elektrokimyasal olarak hazırlanan iletken polimer elektrot, iyon kromatografisinde potansiyometrik dedektör olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, mekanik özellikleri, kimyasal kararlılığı ve yüksek iletkenliğinden dolayı iletken polimer olarak polipirrol (PPy) tercih edilmiştir. PPy'nin sentezi için dönüşümlü voltametri, potansiyostatik ve galvanostatik gibi çeşitli elektrokimyasal yöntemler denenmiş ve iyon kromatografisinde anyon analizleri için en uygun yöntemin potansiyostatik (sabit gerilimli elektroliz) yöntemi olduğu belirlenmiştir. Sentez aşamasında, çeşitli elektropolimerizasyon çözelti ortamları araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak, organik bir çözücü olan asetonitril ve bu çözücüye uygun bir destek elektrolit olan tetrabütilamonyum perklorat kullanılmıştır. Buradan elde edilen PPy filmlerinin SEM fotoğrafları alındığında yüzeyinin düzgün fiber (lif) yapısında olduğu, sulu çözelti ortamında sentezlenen PPy filmlerinin ise gözenekli yapıda olduğu gözlenmiştir (Şahin ve ark. 2004). Daha sonra elde edilen her iki PPy elektrot da sırasıyla iyon kromatografisinde potansiyometrik dedektör olarak denenmiş ve yapılan anyon analizleri sonucunda; asetonitril ortamında hazırlanan fiber yapılu PPy elektrot ile herhangi bir sinyal elde edilemezken, sulu ortamda hazırlanan gözenekli yapıdaki PPy elektrot ile F^- , Cl^- , NO_2^- ve Br^- iyonlarına ait pikler elde edilmiştir. İyon kromatografisi ile anyon analizleri için kullanılan PPy'nin sentezinde sulu çözelti ortamının uygun olduğu tespit edildikten sonra

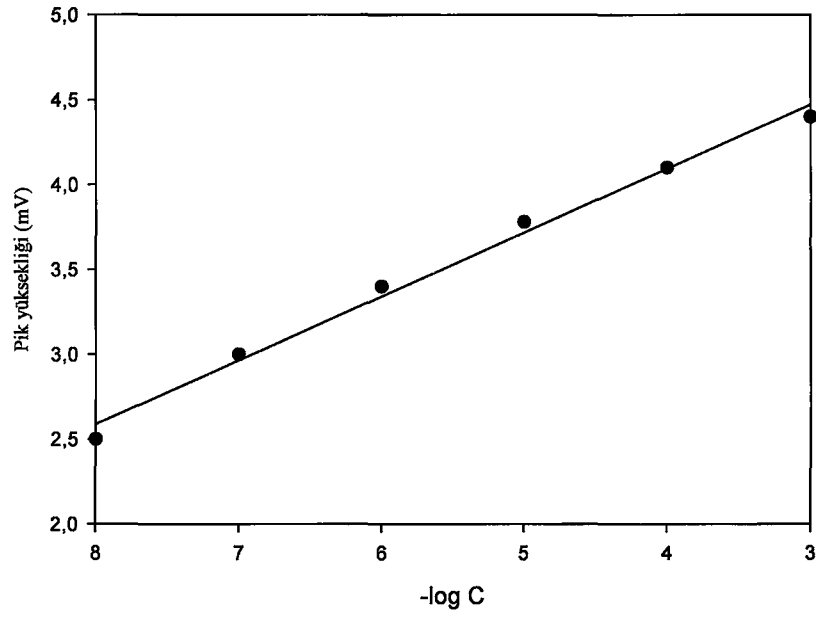
anyonların en etkin şekilde ayrılması için NaNO_3 ve LiClO_4 gibi farklı destek elektrolitler denenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, NaNO_3 'ün kullanılmasıyla elde edilen PPy elektrotların anyonlara karşı duyarlılığının daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeninin, NO_3^- iyonunun analizi yapılacak anyonlarla daha hızlı ve kolay yer değiştirmesi olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle çalışmalar süresince monomer olarak pirol, destek elektrolit olarak NaNO_3 ve çözücü olarak da su kullanılmıştır. Bölüm 6.2.5.'de açıklandığı gibi hazırlanan PPy iletken polimer dedektörü +0,8 V'da (Ag/AgCl 'e karşı) pozitif yüklüdür (PPy^+). Pozitif yüklenen PPy'nün dışarıya karşı nötral hale gelebilmesi için destek elektrolitten gelen NO_3^- , polimer yapısına karşı iyon olarak bağlanır. Bu bağlanma elektrostatik olarak gerçekleşmektedir. Hazırlanan PPy anyon duyarlı elektrotlar analizden önce 1 mM NaNO_3 çözeltisinde koşullandırılmıştır. Daha sonra, potansiyometrik dedektör hücresi Şekil 7.33'de görüldüğü gibi iyon kromatografisi sistemindeki analitik kolon çıkışına bağlanarak anyonların tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Potansiyometrik dedektör ile yapılan analizlerde öncelikle F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} anyonlarının belirli derişimlerde standart çözeltileri hazırlanmış ve deneysel bölümde açıklanan iyon kromatografi koşulları ile yukarıda belirtildiği şekilde hazırlanan elektrotlar kullanılarak herbir anyonun analizi gerçekleştirilmiştir. Belirtilen analiz koşullarında F^- , Cl^- , NO_2^- ve Br^- iyonlarına ait potansiyometrik sinyaller gözlenirken, diğer anyonlara ait herhangi bir sinyal tespit edilememiştir. İletken polimer potansiyometrik dedektörün, saptanabilen anyonlara ait ayırıcılığının oldukça iyi olduğu gözlenmiştir.

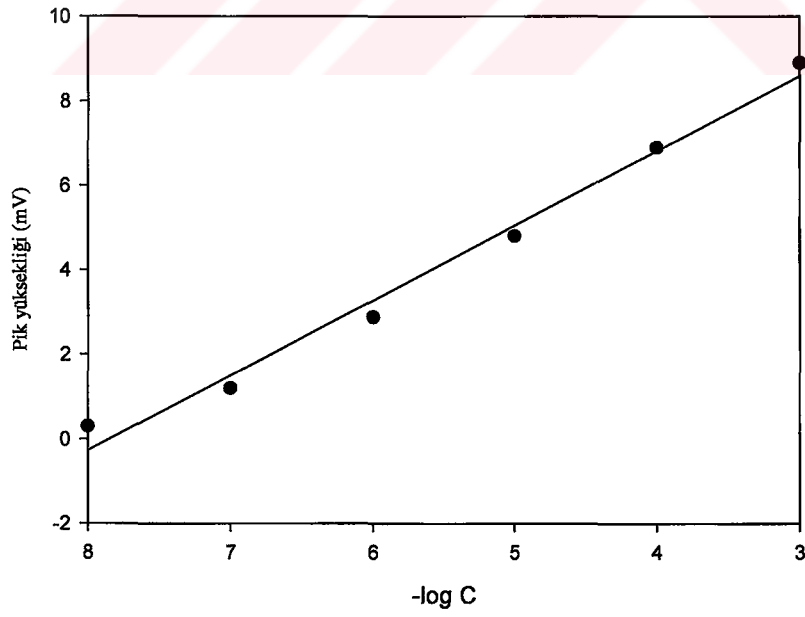


Şekil 7.33. İletken polimer potansiyometrik dedektörlü iyon kromatografisi

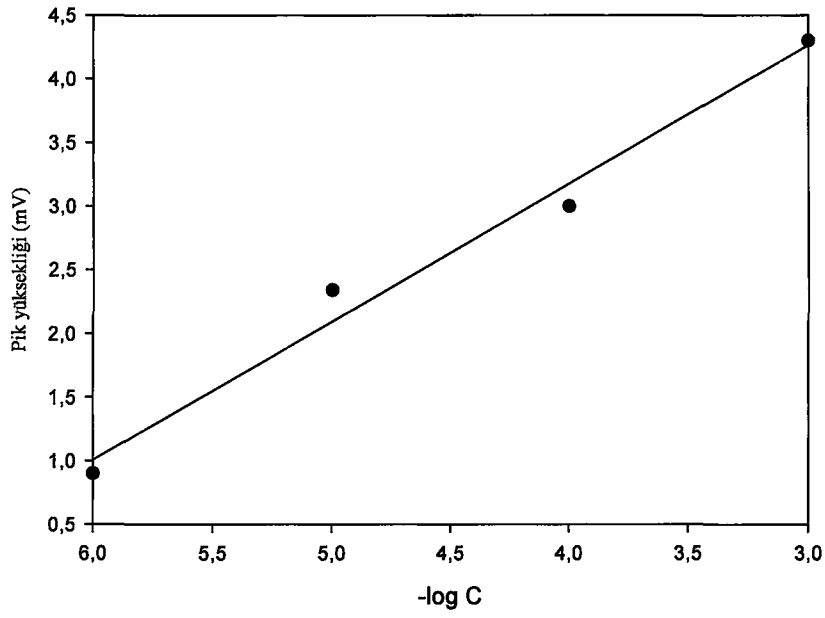
Örnek çözeltilerindeki anyonların tanınması, kromatogramda gözlenen her bir pikin alıkonma zamanının standart çözeltilerden elde edilen piklerle karşılaştırılması ile yapılmıştır. Bu işlem için farklı derişimlerdeki anyon çözeltileri analiz edilerek her bir anyonun alıkonma zamanları bulunmuş ve bunlara ait kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 7.34-7.37).



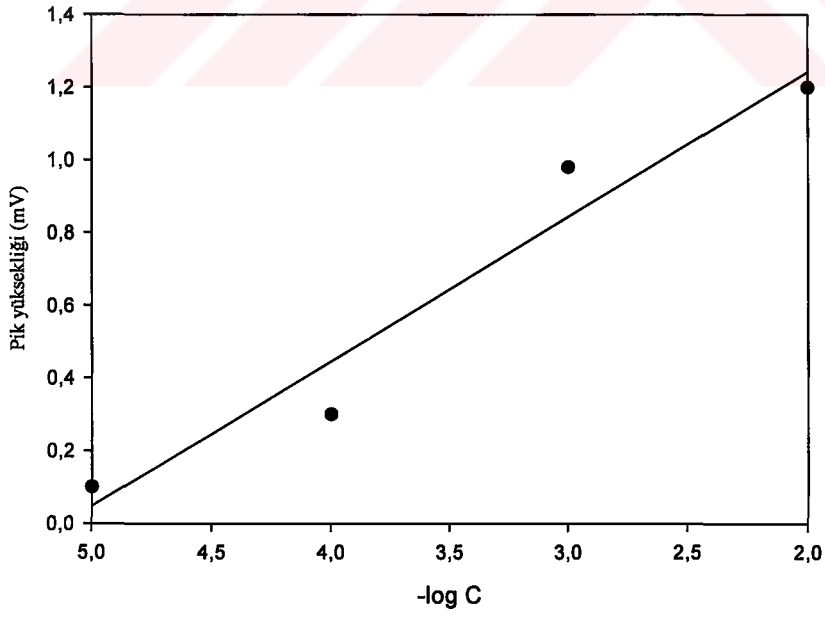
Şekil 7.34. Flor iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.35. Klor iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.36. Nitrit iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.37. Brom iyonu için kalibrasyon grafiği

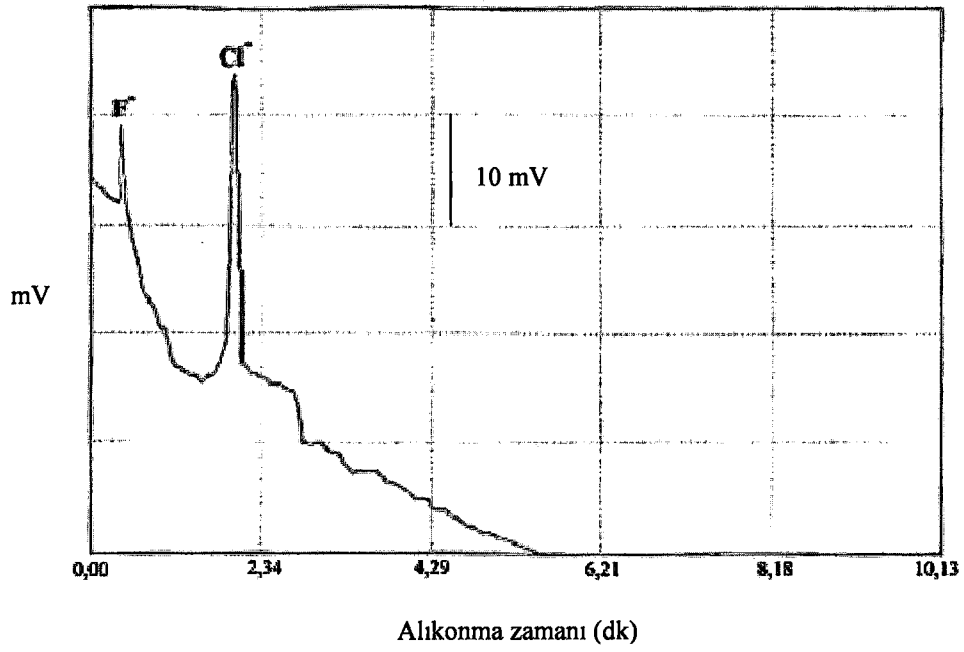
Kalibrasyon grafiği için seilen anyon derişimleri, özellikle evre ve biyolojik örnekler içerisinde bulunma sınırları gözönüne alınarak hazırlanmıştır. Bu sınır değerleri için, TSE ve EPA gibi ulusal ve uluslararası standart kurumlarının değerlerinden yararlanılmıştır.

Standart iyon zltilerine ait kalibrasyon grafiklerinden yararlanarak bulunan her bir iyonla ilgili alıkonma zamanı ve lineer regrasyon katsayısı (r^2) değerleri izelge 7.21’de verilmektedir.

Çizelge 7.21. Anyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları

İyon	Alıkonma zamanı (dk)	Lineer regrasyon katsayısı (r^2)
F ⁻	1,02	0,991
Cl ⁻	2,20	0,987
NO ₂ ⁻	3,17	0,982
Br ⁻	4,50	0,947

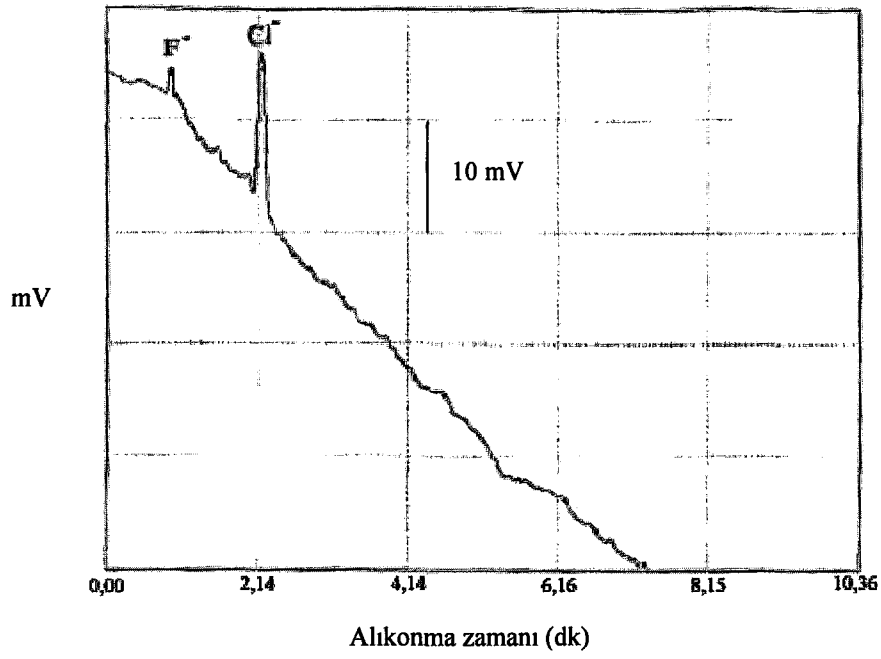
Standart anyon zltileri ile kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra, örnekler içerisindeki bilinmeyen anyonların miktarları aynı analiz koşullarında potansiyometrik dedektör ile tespit edilmiştir. İyi bir ayırıcılıkla elde edilen kromatogramlar şekil (7.38-7.42)’de gösterilmektedir. Bu anyonların hesaplanan miktarları ise (istatistiksel değerlendirmelerle) izelge 7.22-7.26’da verilmektedir.



Şekil 7.38. Eskişehir şebeke suyu

Çizelge 7.22. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

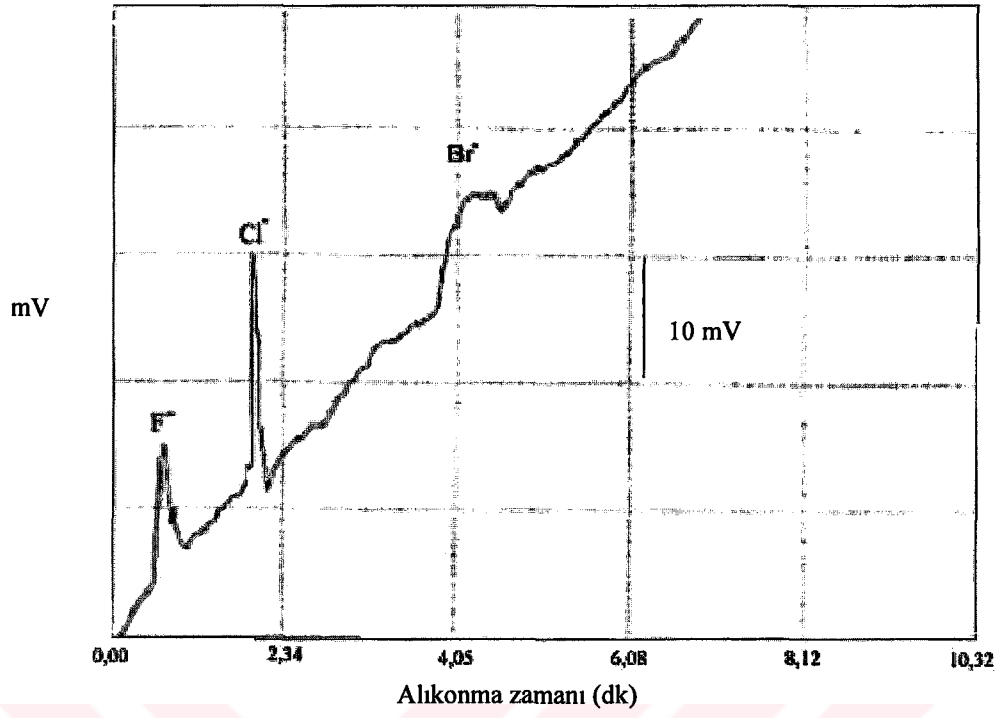
İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
F ⁻	0,20	0,016	8,16	0,20±0,03
Cl ⁻	10,97	0,296	2,69	10,97±0,47
NO ₂ ⁻	—	—	—	—
Br ⁻	—	—	—	—



Şekil 7.39. Porsuk nehri Eskişehir girişi

Çizelge 7.23. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

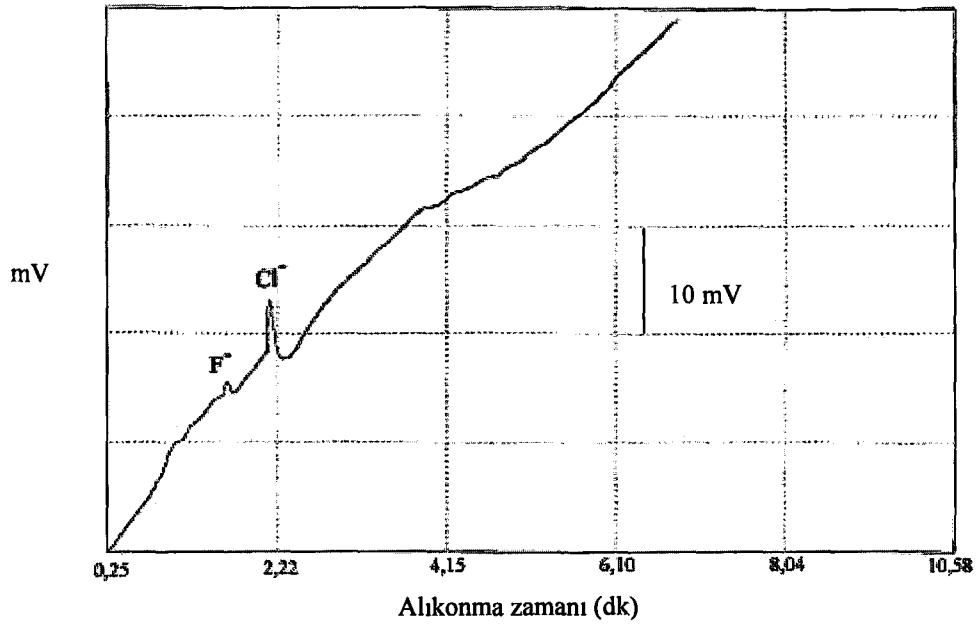
İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
F ⁻	0,13	0,008	6,28	0,13±0,01
Cl ⁻	6,62	0,121	1,83	6,62±0,19
NO ₂ ⁻	—	—	—	—
Br ⁻	—	—	—	—



Şekil 7.40. Porsuk nehri şehir merkezi suyu

Çizelge 7.24. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{x}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
F ⁻	0,35	0,018	5,22	0,35±0,03
Cl ⁻	28,59	0,730	2,50	28,59±1,61
NO ₂ ⁻	—	—	—	—
Br ⁻	0,12	0,008	6,83	0,12±0,01



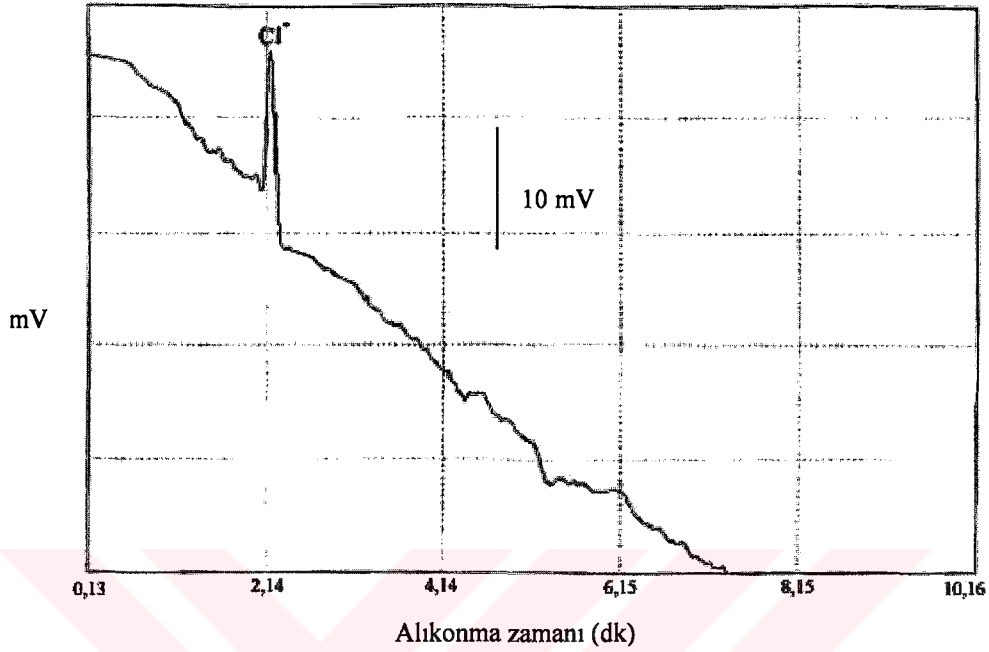
Şekil 7.41. Eskişehir Kalabak suyu

Çizelge 7.25. Eskişehir Kalabak suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{x}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
F ⁻	0,4	0,029	7,36	0,40±0,04
Cl ⁻	2,98	0,034	1,15	2,98±0,05
NO ₂ ⁻	—	—	—	—
Br ⁻	—	—	—	—

PPy iletken polimer potansiyometrik dedeksiyonun tekrarlanabilirliğini göstermek amacıyla aynı çözeltiden ard arda 4 enjeksiyon yapılmış ve elde edilen pikler istatistiksel olarak incelenmiştir. Çizelge 7.22-7.25'den de görüleceği gibi yöntem kararlı ve tekrarlanabilir sonuçlar vermektedir. Çizelgelere bakıldığında, standart sapma değerleri oldukça küçüktür. Dolayısıyla iletken polimer

potansiyometrik ölçümün duyarlılığı da analizi gerçekleştirilebilen anyonlar için yüksektir.



Şekil 7.42. Serum örneği

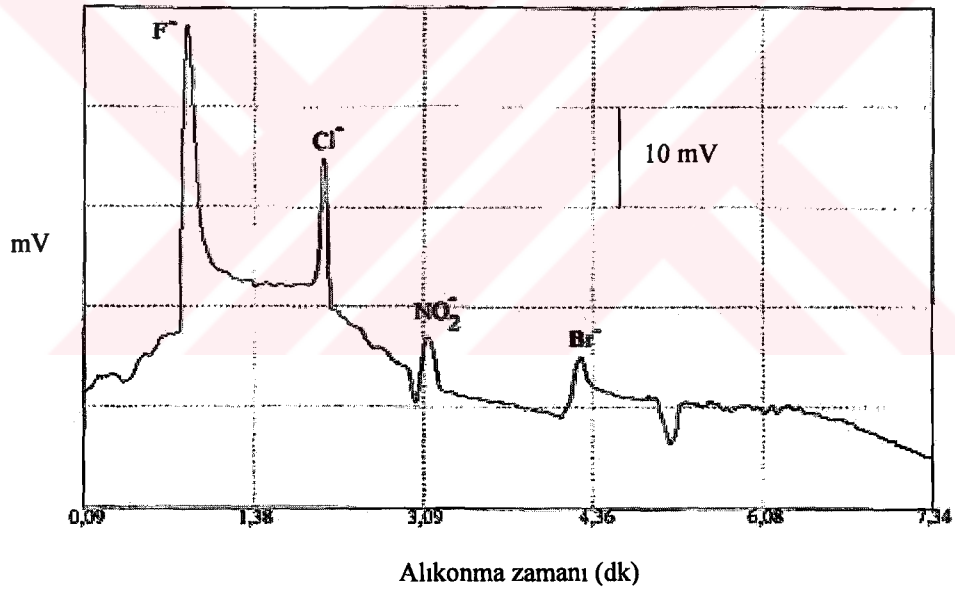
Çizelge 7.26. İnsan serumundaki anyonların sınır değerleri ve analiz sonuçları

İyon	Sınır değeri (ppm)	Analiz sonucu (ppm) (1/100 seyreltilerek)
Cl ⁻	3479-3798,5	36,25

PPy iletken polimer elektrot kullanılarak yapılan potansiyometrik dedeksiyonda, kan serumu içerisinde yalnızca Cl⁻ iyonuna ait bir pik gözlenirken diğer iyonlara ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Bu sonuç iletkenlik dedektörüyle anyon analizlerinden elde edilen sonuç ile uyum içerisinde. Orijinal kan serumu örneği 1/100 oranında seyreltilerek potansiyometrik dedektör

ile analizi gerçekleştirildiğinde Cl^- iyonu derişiminin 36,25 ppm olduğu belirlenmiştir. Bu değ er insan kanı serumunda bulunması gereken Cl^- derişim sınırlarına yakındır.

İletken polimer potansiyometrik dedektör ile su örneklerinde anyon analizlerinden sonra yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla Dionex çoklu anyon standardının aynı analiz koşullarında elde edilen kromatogramı Şekil 7.43’de gösterilmiştir. Dionex çoklu anyon standardının iç erdiği her bir anyonun miktarı, elde edilen kalibrasyon grafiklerinden hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 7.27’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi hesaplanan sonuçlar ile standart çözeltideki anyonların belirtilen değ erleri karşılaştırıldığında; sonuçların %95 güven sınırı iç erisinde birbirleriyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.43. Standart çoklu anyon çözeltisi

Çizelge 7.27. Standart ve hesaplanan anyon çözeltisi analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Standart anyon derişimleri (ppm) [1/10 seyreltilerek]	Hesaplanan anyonlara ait Güven aralığı
F ⁻	2,00	2,18±0,24
Cl ⁻	3,00	2,40±0,56
NO ₂ ⁻	10,00	8,74±0,76
Br ⁻	10,00	8,62±1,05
NO ₃ ⁻	10,00	—
PO ₄ ⁻³	15,00	—
SO ₄ ⁻²	15,00	—

Bu çalışmada kullanılan PPy iletken polimer potansiyometrik dedektör tek yüklü anyonlara karşı duyarlılık göstermiştir. Bununla beraber elektrot, NO₃⁻ iyonuna karşı herhangi bir cevap vermemiştir. PPy potansiyometrik dedektörde, özellikle F⁻ ve Cl⁻ iyonları için tayin sınırının çok düşük olduğu gözlenmiştir. F⁻ iyonu için gözlenebilen derişim değeri 10⁻⁸ M iken Cl⁻ iyonu için bu değeri 10⁻⁷ M'dır. Diğer tek yüklü anyonlar için ise tayin sınırı yaklaşık 10⁻⁵ M olarak tespit edilmiştir. Elektrotlar 45 gün süreyle potansiyometrik davranışlarında bozulma olmaksızın aynı performansı sergilemiştir.

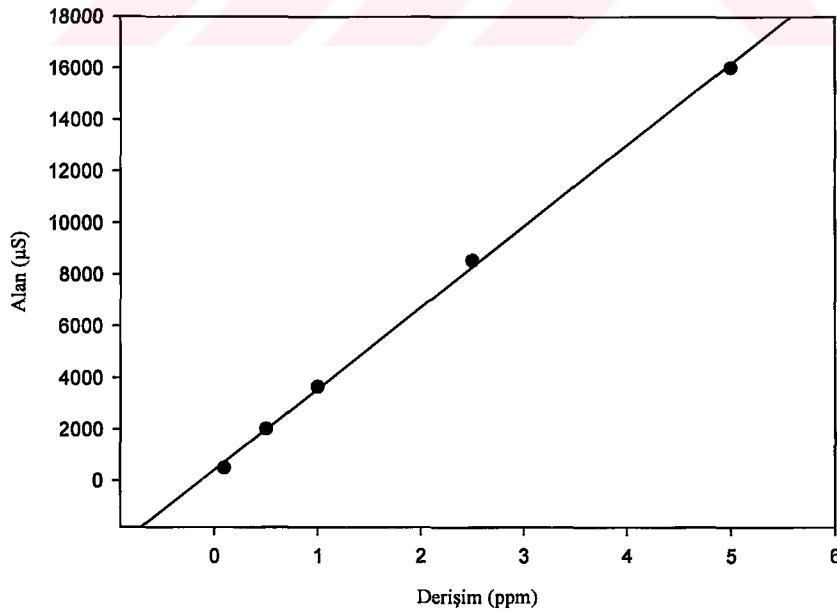
7.2. Katyon Analizleri

7.2.1. İyon kromatografisi-iletkenlik dedektörü ile katyon analizleri

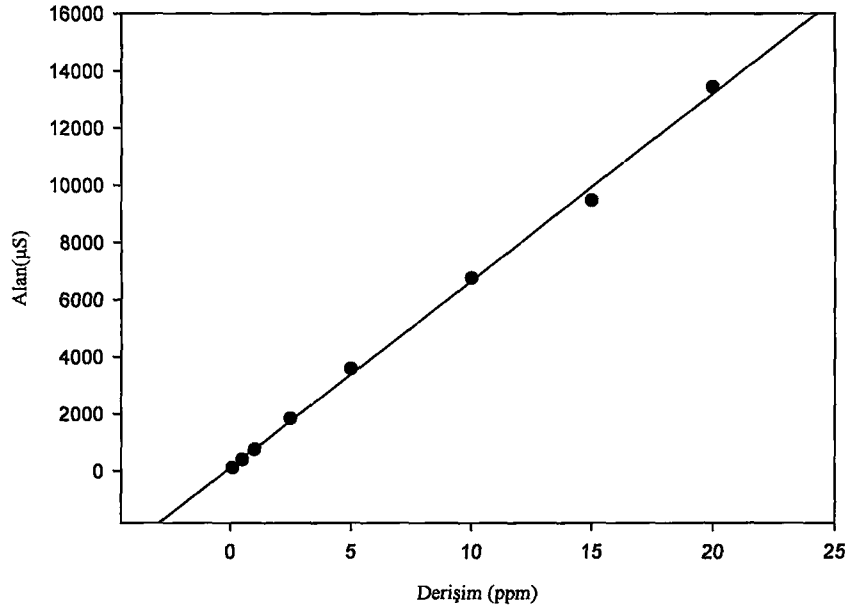
İyon kromatografisi ile katyon analizi çalışmalarında da katyonların birbirlerinden kolayca ayrılabilmesi ve dedektör tarafından girişim olmaksızın tanınabilmesi için uygun bir eluente gereksinim duyulmaktadır. Bu çalışmada metansülfonik asit (MSA) ve HCl çözeltileri eluent olarak denenmiştir. Her iki eluntle yapılan analizler sonucunda elde edilen kromatogramların ayırıcılığı

birbirine çok yakındır. Bununla beraber MSA'in kuvvetli nem çekici özelliği, pahalı olması ve yaygın olarak kullanılmaması sebebiyle MSA eluent olarak tercih edilmemiştir. Bunun yerine kimyasal olarak daha kararlı ve kolaylıkla temin edilebilen HCl (20 mM) eluent olarak kullanılmıştır. Uygun eluent çözeltisi belirlendikten sonra, eluent akış hızı çalışmaları yapılmıştır. Eluent akış hızı, katyonların yüksek ayırıcılıkla ve birbirleriyle girişim yapmadan ayrılmasını sağlaması açısından önemlidir. Diğer yandan eluent akış hızının denetimiyle analiz süresinin olabildiğince kısaltılması hedeflenmektedir. Bu çalışmalar sonucunda eluent akış hızının 1 mL dk⁻¹ olduğu belirlenmiştir.

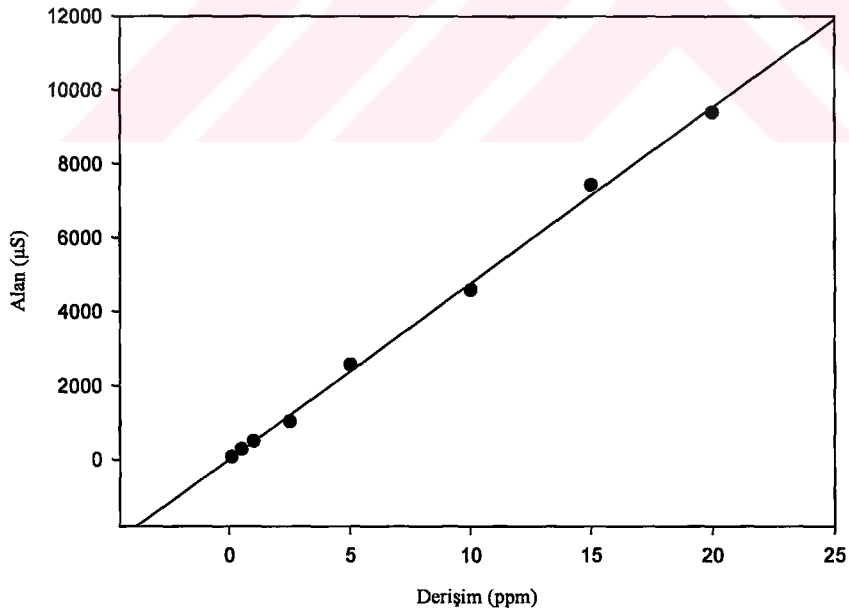
Tez çalışmasının bu kısmında Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg⁺² ve Ca⁺² iyonlarının analizi iletkenlik dedektörü bağlı iyon kromatografisi sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yukarıdaki katyonların belirli derişimlerde standart çözeltileri hazırlanmış ve yukarıda belirtilen parametreler ve deneysel kısımda açıklanan iyon kromatografisi koşulları kullanılarak her bir katyonun alıkonma zamanı bulunmuştur. Alıkonma zamanları bulunan katyonların örnek içerisindeki miktarlarının belirlenmesi için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 7.44-7.49).



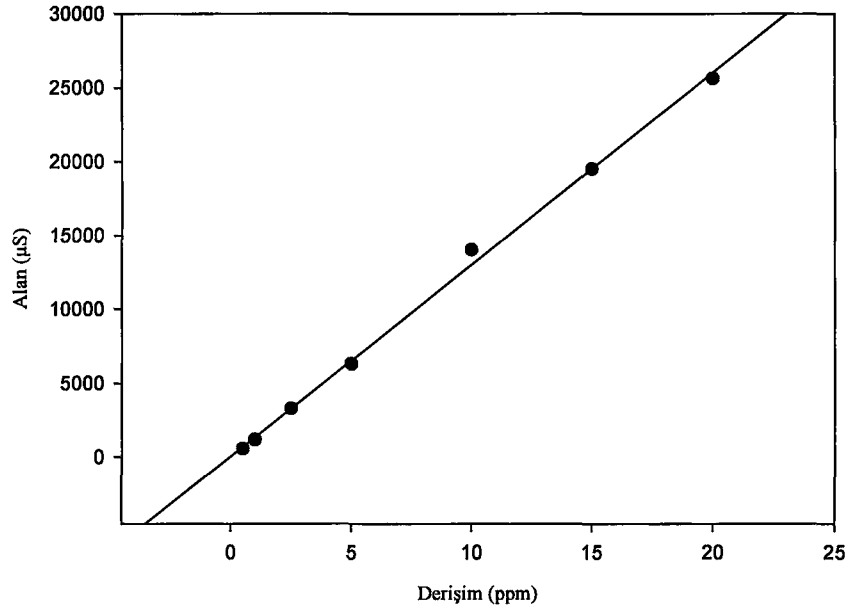
Şekil 7.44. Lityum iyonu için kalibrasyon grafiği



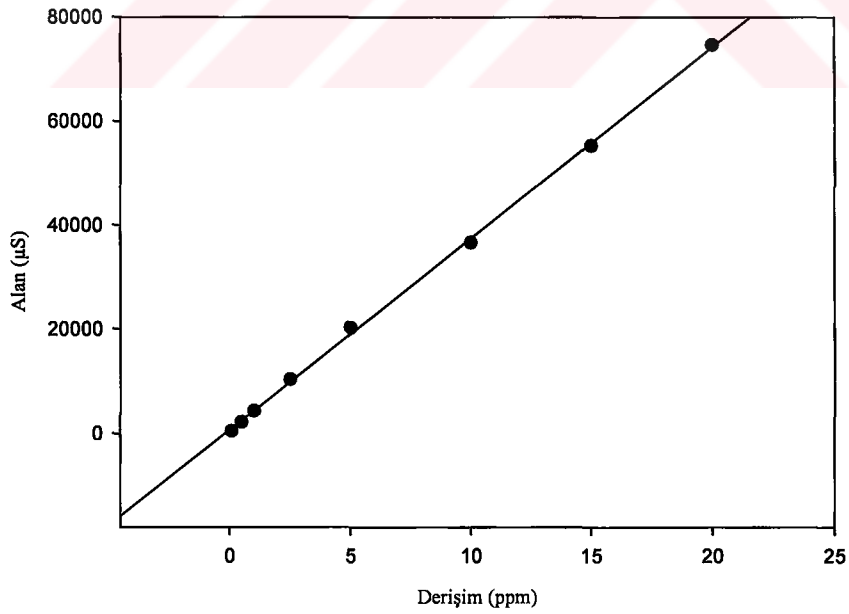
Şekil 7.45. Sodyum iyonu için kalibrasyon grafiği



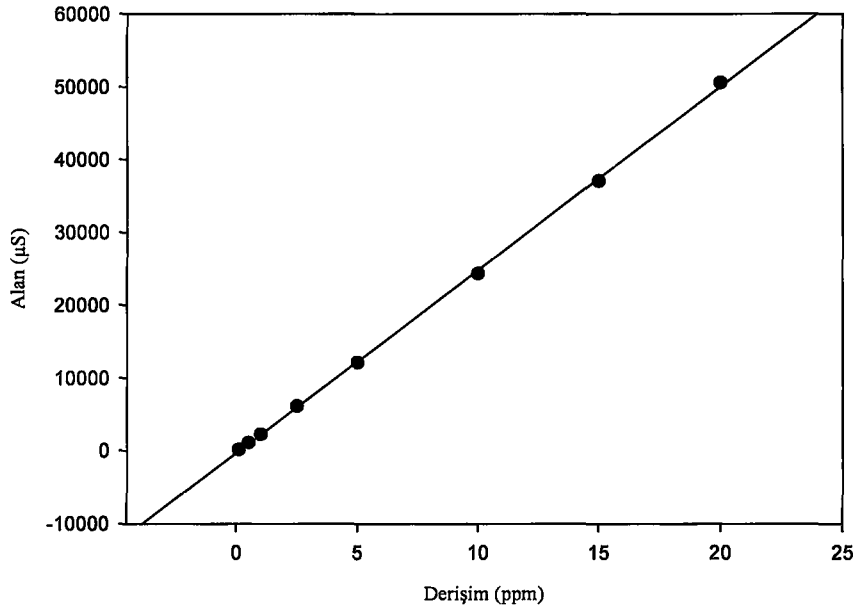
Şekil 7.46. Amonyum iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.47. Potasyum iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.48. Magnezyum iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.49. Kalsiyum iyonu için kalibrasyon grafiği

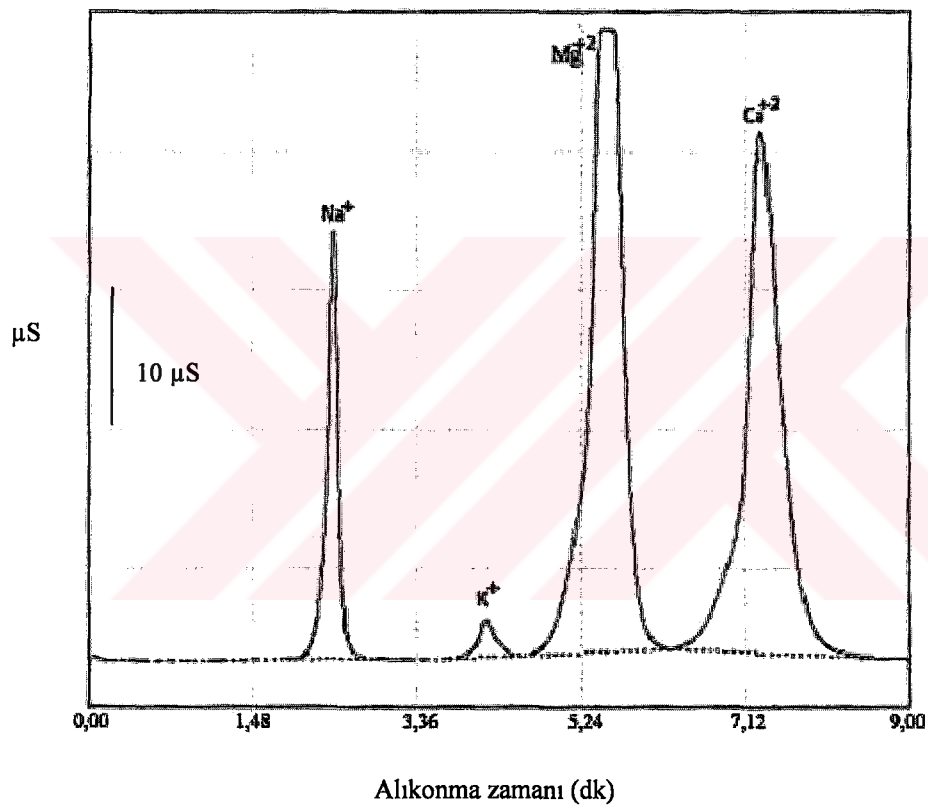
Kalibrasyon grafiği için seçilen katyon derişimleri, özellikle çevre ve biyolojik örnekler içerisinde bulunma sınırları gözönüne alınarak hazırlanmıştır. Bu sınır değerleri için, TSE ve EPA gibi ulusal ve uluslararası standart kurumlarının değerlerinden yararlanılmıştır.

Standart iyon çözeltilerine ait kalibrasyon grafiklerinden yararlanarak bulunan her bir iyonun alıkonma zamanı ve lineer regrasyon katsayısı (r^2) değerleri Çizelge 7.28’de verilmektedir.

Çizelge 7.28. İyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları

İyon	Alıkonma zamanı (dk)	Lineer regrasyon katsayısı (r^2)
Li ⁺	2,13	0,999
Na ⁺	2,40	0,998
NH ₄ ⁺	3,12	0,998
K ⁺	4,33	0,998
Mg ⁺²	5,49	0,999
Ca ⁺²	7,34	0,999

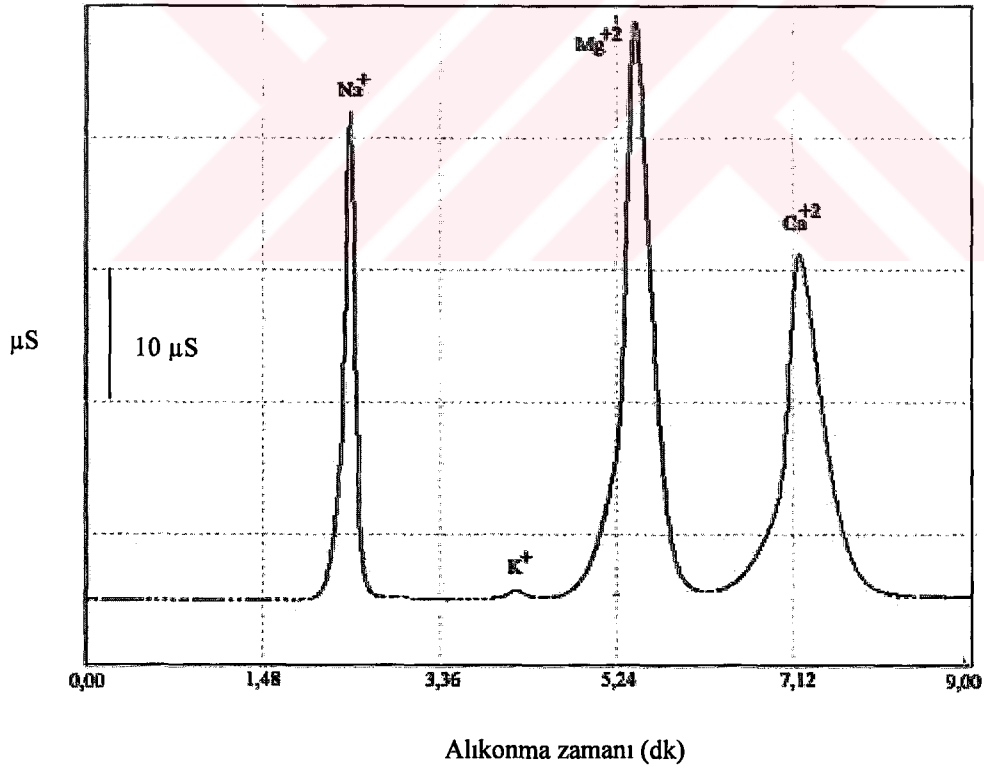
Standart katyon çözeltileri ile kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra, örneklerin bir önceki bölümde belirtilen iyon kromatografi koşullarında iletkenlik dedektörü ile kromatogramları iyi bir ayırıcılıkla elde edilmiştir [Şekil (7.50-7.55)]. Standart katyonlar için bulunan alıkonma zamanlarından yararlanarak örnekler içerisindeki bilinmeyen katyonlar tayin edilmiştir. Bu katyonların miktarları ise kalibrasyon grafiklerinden bulunmuş ve sonuçlar Çizelge 7.29-7.33'de verilmektedir.



Şekil 7.50. Eskişehir şebeke suyu

Çizelge 7.29. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

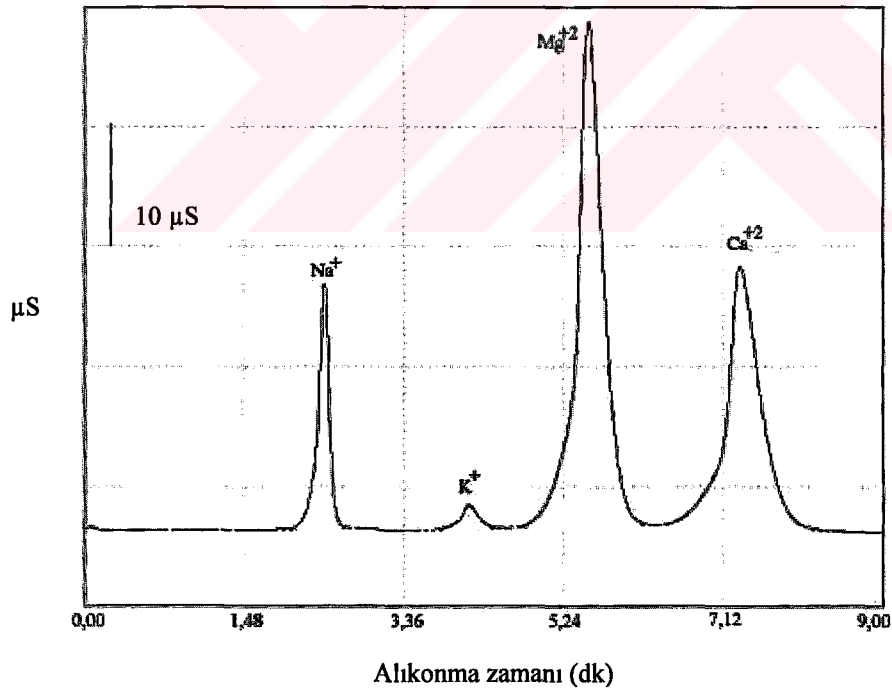
İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Li ⁺	—	—	—	—
Na ⁺	13,07	0,058	0,44	13,07±0,09
NH ₄ ⁺	—	—	—	—
K ⁺	3,30	0,115	3,48	3,30±0,18
Mg ⁺²	33,71	0,515	1,52	33,71±0,82
Ca ⁺²	42,44	0,147	0,35	42,44±0,23



Şekil 7.51. Anadolu Üniversitesi çeşme suyu

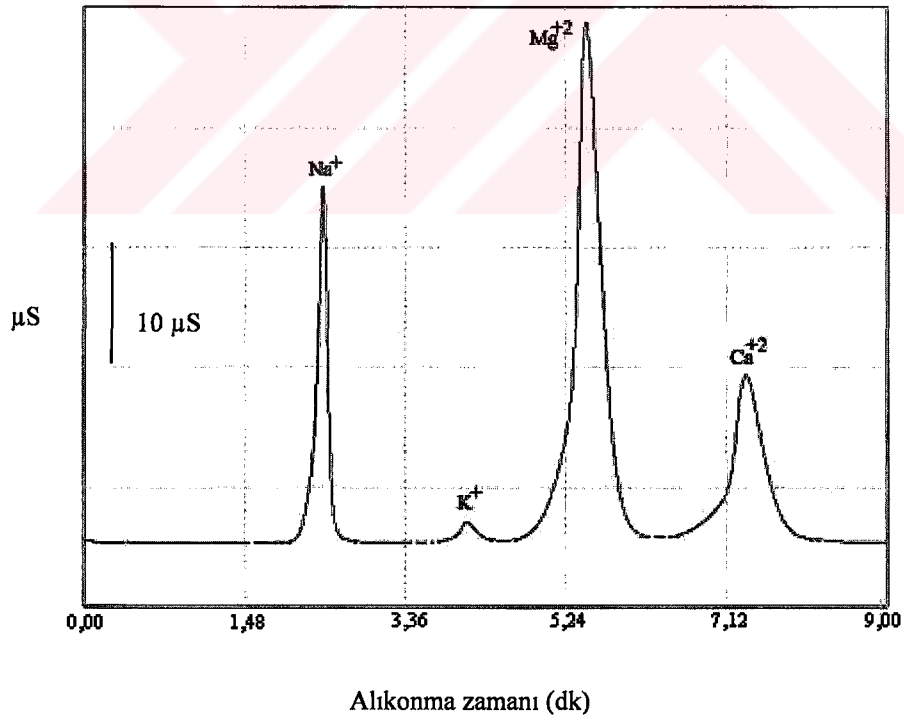
Çizelge 7.30. Anadolu Üniversitesi çeşme suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Li ⁺	—	—	—	—
Na ⁺	24,49	0,346	1,41	24,49±0,55
NH ₄ ⁺	—	—	—	—
K ⁺	0,32	0,018	5,68	0,317±0,03
Mg ⁺²	15,06	0,335	2,22	15,06±0,53
Ca ⁺²	17,75	0,183	1,03	17,75±0,29

**Şekil 7.52.** Porsuk nehri suyu (Eskişehir girişi)

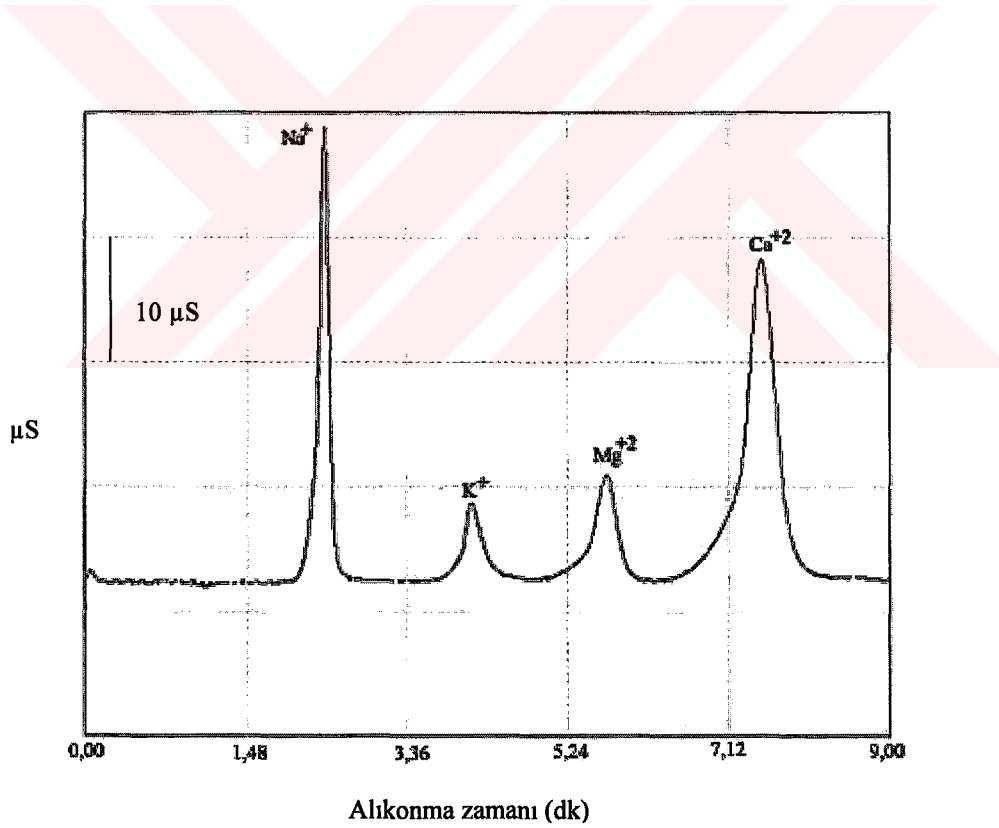
Çizelge 7.31. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağlı standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Li ⁺	—	—	—	—
Na ⁺	11,85	0,153	1,29	11,85±0,24
NH ₄ ⁺	—	—	—	—
K ⁺	3,49	0,250	7,16	3,49±0,40
Mg ⁺²	33,75	0,404	1,19	33,75±0,64
Ca ⁺²	36,96	0,793	2,14	36,96±1,26

**Şekil 7.53.** Porsuk nehri şehir merkezi suyu

Çizelge 7.32. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Li ⁺	—	—	—	—
Na ⁺	22,17	0,178	0,80	22,17±0,28
NH ₄ ⁺	—	—	—	—
K ⁺	3,26	0,153	4,69	3,26±0,24
Mg ⁺²	45,34	0,150	0,33	45,34±0,24
Ca ⁺²	26,42	0,297	1,12	26,42±0,47

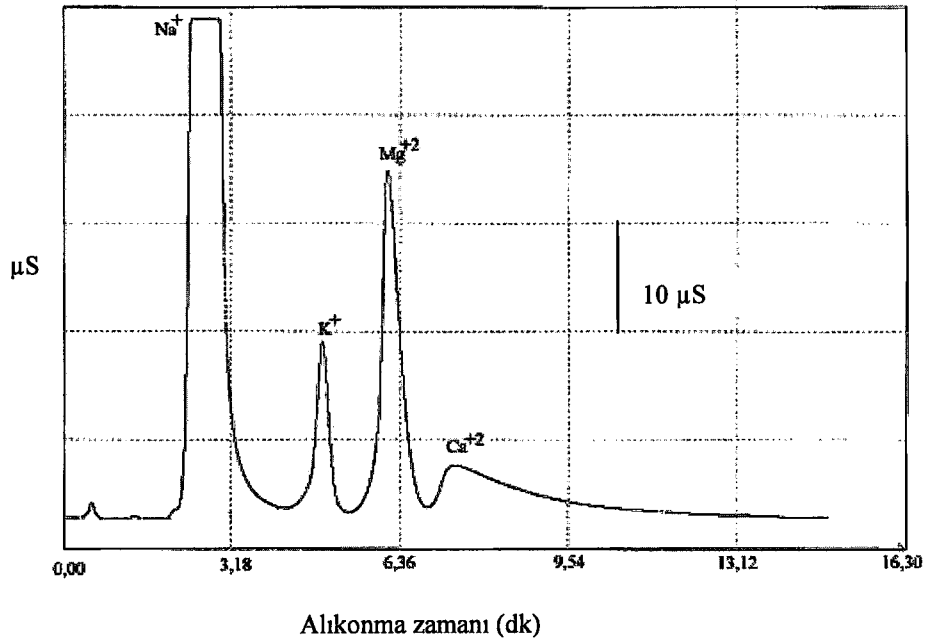


Şekil 7.54. Eskişehir Kalabak suyu

Çizelge 7.33. Eskişehir Kalabak suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Li ⁺	—	—	—	—
Na ⁺	3,88	0,312	8,04	3,88±0,50
NH ₄ ⁺	—	—	—	—
K ⁺	1,83	0,041	2,24	1,83±0,06
Mg ⁺²	1,14	0,064	5,61	1,14±0,10
Ca ⁺²	6,89	0,132	1,91	6,89±0,21

İletkenlik dedektörüyle yapılan çalışmanın bu bölümünde, analizi hedeflenen 6 katyon 7,5 dakika gibi kısa bir sürede girişim yapmaksızın yüksek ayıricılıkta tayin edilmiştir. Bu tayin sisteminin tekrarlanabilirliğini göstermek için aynı çözeltiden ard arda 4 enjeksiyon yapılmış ve elde edilen pikler istatistiksel olarak incelenmiştir. Çizelge 7.30-7.35'den de görülebileceği gibi sistem oldukça kararlı ve tekrarlanabilen sonuçlar vermektedir. Çizelgeler incelendiğinde, standart sapma değerlerinin oldukça küçük olduğu görülmektedir. Standart sapma ölçüm duyarlılığının bir göstergesi olduğu için iletkenlik dedektörüyle yapılan katyon analizleri çalışmasının duyarlılığının yüksek olduğu söylenebilir.



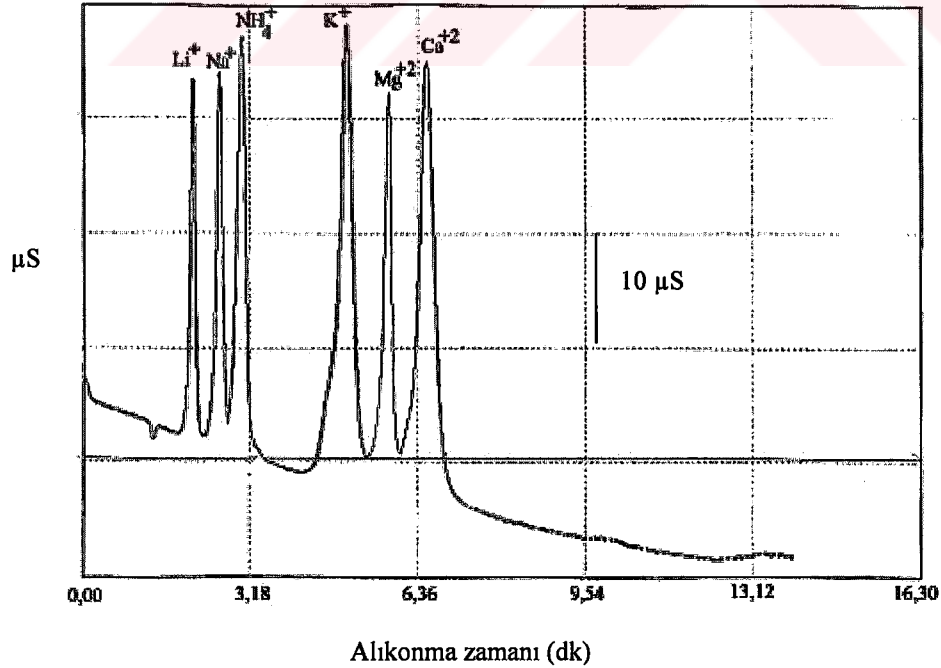
Şekil 7.55. Serum örneği

İletkenlik dedektörüyle kan serumundaki katyon analizinde Na^+ , K^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} ’a ait pikler gözlenmiştir. Bu katyonlar içerisinde kan serumundaki miktarı en fazla olan iyon Na^+ ’dır. Y skalası küçültülerek alınan kromatogram sonucunda, Na^+ ’a ait pik tepesi net olarak gözlenemezken diğer iyonlara ait pikler belirgin olarak gözlenmiştir. Daha sonra, bu iyonların miktarlarını bulabilmek için serum örneği 1/10 oranında seyreltilerek analiz tekrarlanmıştır. İnsan kan serumunda bulunması gereken bazı katyonların sınır değerleri ve serum örneğinden elde edilen sonuçlar Çizelge 7.34’de verilmektedir. Buna göre, Ca^{+2} iyonunun sınır değerden düşük olduğu, diğer iyonların ise verilen aralık içerisinde bulunduğu gözlenmiştir.

Çizelge 7.34. İnsan serumundaki katyonların sınır değerleri ve analiz sonuçları

İyon	Sınır değerler (ppm)	Analiz sonuçları (ppm) (1/10 seyreltilerek)
Na ⁺	3128-3335	327,21
K ⁺	136,8-199	14,57
Mg ⁺²	12,15-29,16	2,04
Ca ⁺²	353,5-410	31,13

İletkenlik dedektörüyle su ve serum örneklerinde katyon analizlerinden sonra yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla Dionex çoklu katyon standardının aynı analiz koşullarında elde edilen kromatogramı Şekil 7.56'da gösterilmiştir. Dionex çoklu katyon standardının içerdiği her bir katyonun miktarı, elde edilen kalibrasyon grafiklerinden hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 7.35'de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi hesaplanan sonuçlar ile standart çözeltideki katyonların belirtilen değerleri karşılaştırıldığında; sonuçların %95 güven sınırı içerisinde birbirleriyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.56. Standart çoklu katyon çözeltisi

Çizelge 7.35. Standart ve hesaplanan katyon çözeltisi analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Standart katyon derişimleri (ppm) [1/10 seyreltilerek]	Hesaplanan katyonlara ait Güven aralığı
Li ⁺	5,00	4,82±0,11
Na ⁺	20,00	19,23±1,28
NH ₄ ⁺	25,00	24,38±1,23
K ⁺	50,00	49,34±0,66
Mg ⁺²	25,00	24,41±1,16
Ca ⁺²	50,00	49,26±1,57

7.2.2. İyon kromatografisi-spektrofotometrik dedektör ile katyon analizleri

Spektrofotometrik dedektör ile Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg⁺² ve Ca⁺² katyonlarının analizlerinde öncelikle uygun eluent belirleme çalışması yapılmıştır. Literatürde bu amaçla kullanılan;

- i) 0,5 mM CuSO₄
- ii) 1 mM H₂SO₄ + 0,1 mM L-histidin
- iii) 10-20 mM metansülfonik asit
- iv) 1,2 mM 4-amino fenol + 0,2 mM okzalik asit + 0,5 mM 18-crown-6 (1,4,7,10,13,16- hekzaoksasiklooktadekan)

gibi çeşitli eluentler farklı dalga boylarında (210 nm, 225 nm ve 270 nm) denenmiştir. Fakat bu koşullarda katyonlara ait herhangi bir absorpsiyon piki gözlenmemiştir. Daha sonra diğer dedektörlerle katyon analizi için kullanılan 20 mM HCl eluenti aynı dalga boylarında denenmiş fakat yine bu katyonlara ait herhangi bir absorpsiyon pikine rastlanmamıştır. Spektrofotometrik dedektör ile doğrudan belirlenemeyen katyonlar için post kolon türevlendirmesi yapılmamıştır. Çünkü, post kolon türevlendirme işleminde iyon değişim kolonuna eluent olarak katyon ile kolayca kompleks oluşturabilen uygun bir ligand eklenmekte ve analiz, hücre boyunca akış dedeksiyonuyla gerçekleştirilmektedir.

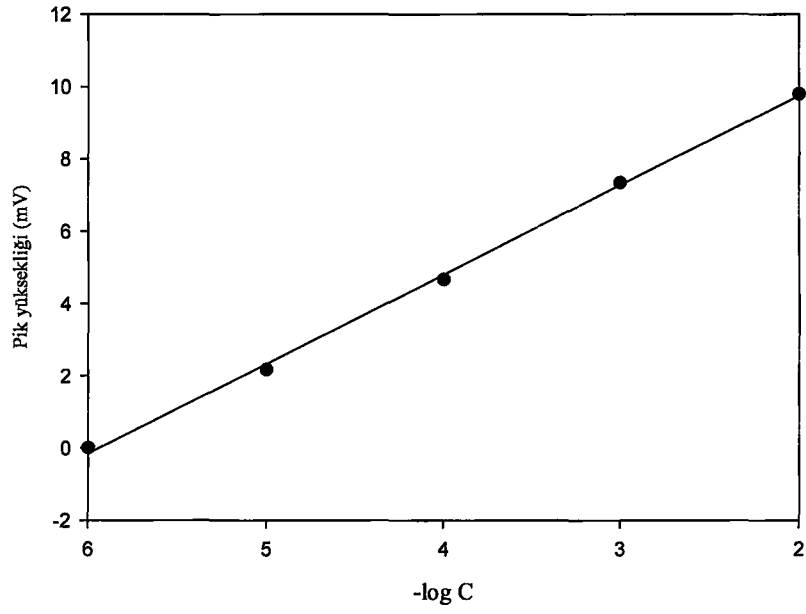
Sonuç olarak spektrofotometrik dedektör ile yukarıda açıklanan koşullarda katyonlara ait herhangi bir absorpsiyon sinyali gözlenmemiştir.

7.2.3. İyon kromatografisi-potansiyometrik dedektör ile katyon analizleri

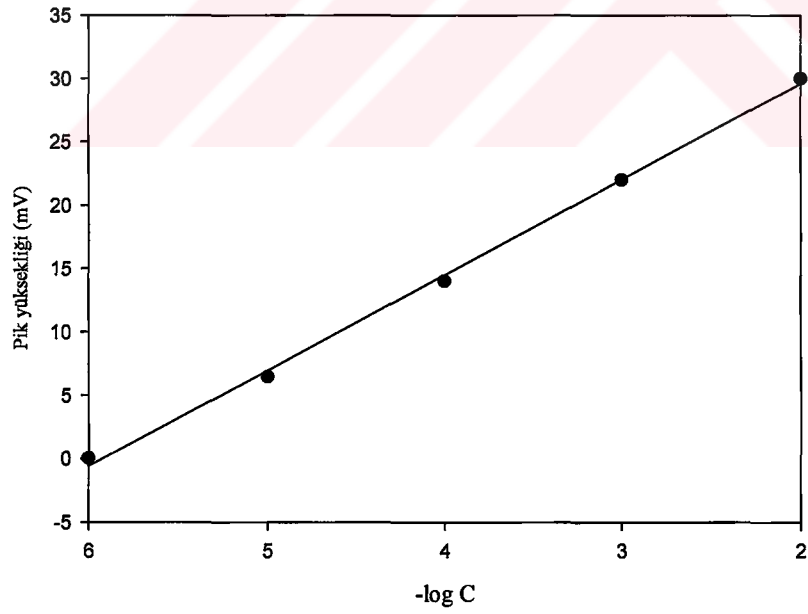
Bir önceki bölümde anlatıldığı gibi hazırlanan iletken polipirol (PPy) elektrot modifiye edilerek iyon kromatografisinde katyona duyarlı potansiyometrik dedektör olarak kullanılmıştır. +0,80 V (Ag/AgCl'e karşı) sabit gerilimde elektrokimyasal olarak sentezlenen pozitif yüklü PPy⁺ filmi anyonlara karşı duyarlıyken aynı film bazik çözeltide modifiye edilerek katyonlara karşı duyarlı hale gelmektedir. PPy filmi bazik çözelti içinde elektrokimyasal olarak modifiye edildiğinde yüzeyinde, hidroksil (OH⁻) ve karbonat (CO₃⁻²) gibi negatif yüklü gruplar oluşmaktadır. Yüzeyindeki negatif yükten (PPy⁻) dolayı yeni elektrot katyonlara karşı duyarlı davranmaktadır. Hazırlanan PPy katyon duyarlı elektrotlar analizden önce 1 mM NaNO₃ çözeltisinde koşullandırılmıştır. Daha sonra, potansiyometrik dedektör hücresi Şekil 7.33'de görüldüğü gibi iyon kromatografisi sistemindeki analitik kolon çıkışına bağlanarak katyonların tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Potansiyometrik dedektör ile yapılan analizlerde öncelikle Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg⁺² ve Ca⁺² iyonlarının belirli derişimlerde standart çözeltileri hazırlanmış ve deneysel bölümde açıklanan iyon koşulları kullanılarak herbir katyonun analizi gerçekleştirilmiştir.

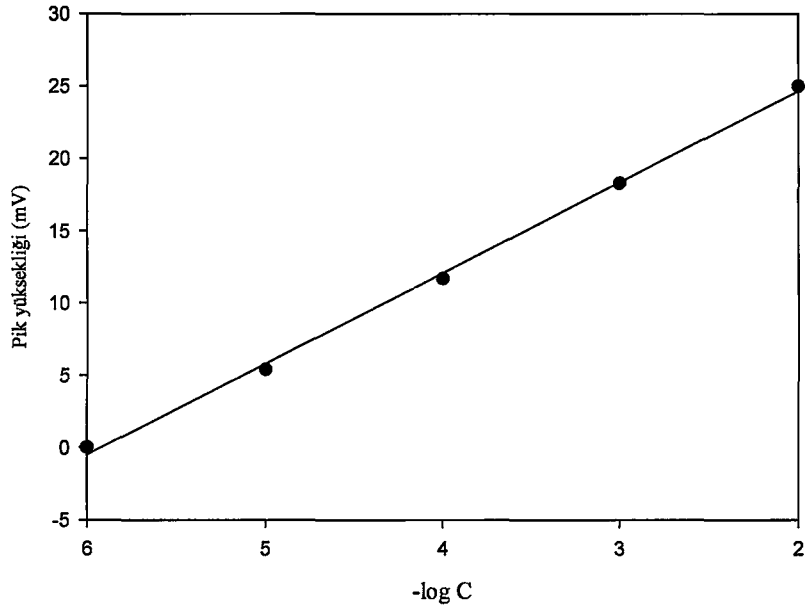
Su örneklerindeki katyonların tanınması, kromatogramda gözlenen her bir pikin alıkonma zamanının standart çözeltilerden elde edilen piklerle karşılaştırılması ile yapılmıştır. Bu işlem için farklı derişimlerdeki katyon çözeltileri analiz edilerek her bir katyonun alıkonma zamanları bulunmuş ve bunlara ait kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 7.57-7.62).



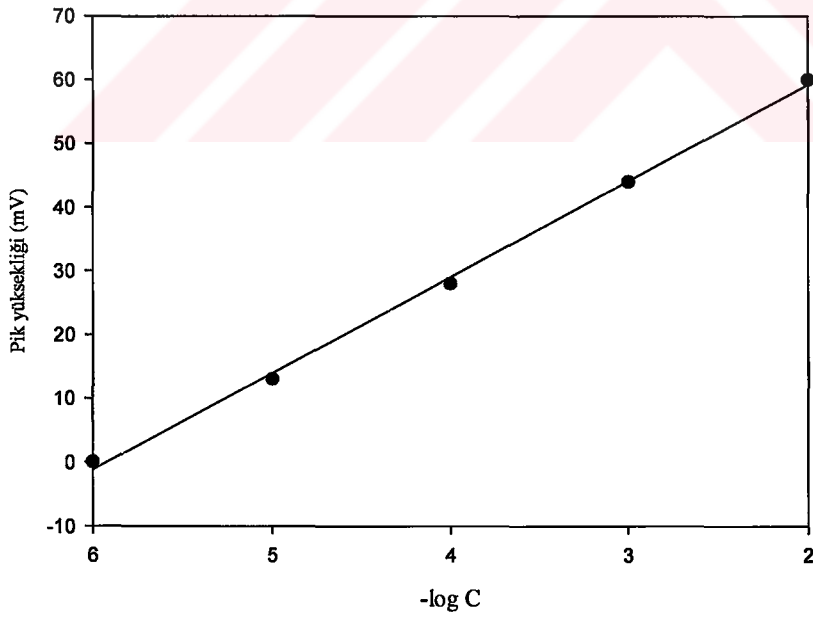
Şekil 7.57. Lityum iyonu için kalibrasyon grafiği



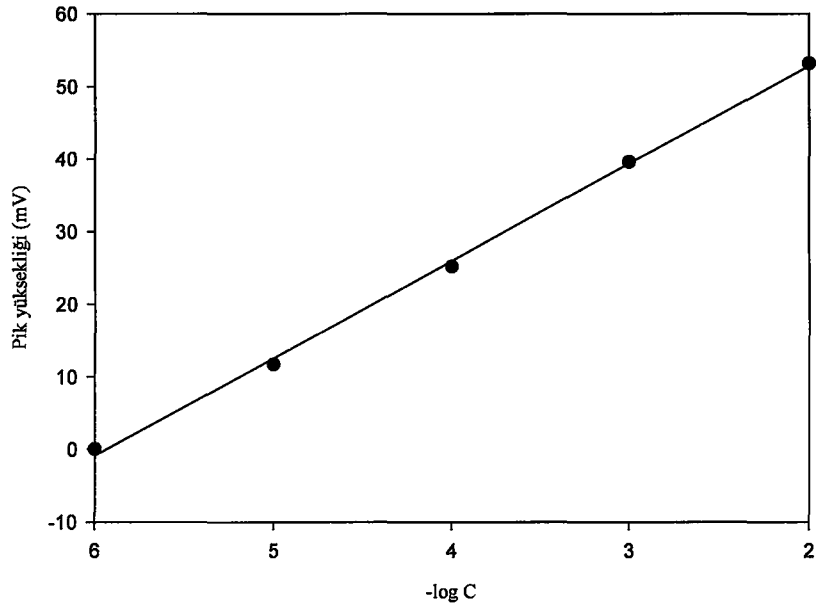
Şekil 7.58. Sodyum iyonu için kalibrasyon grafiği



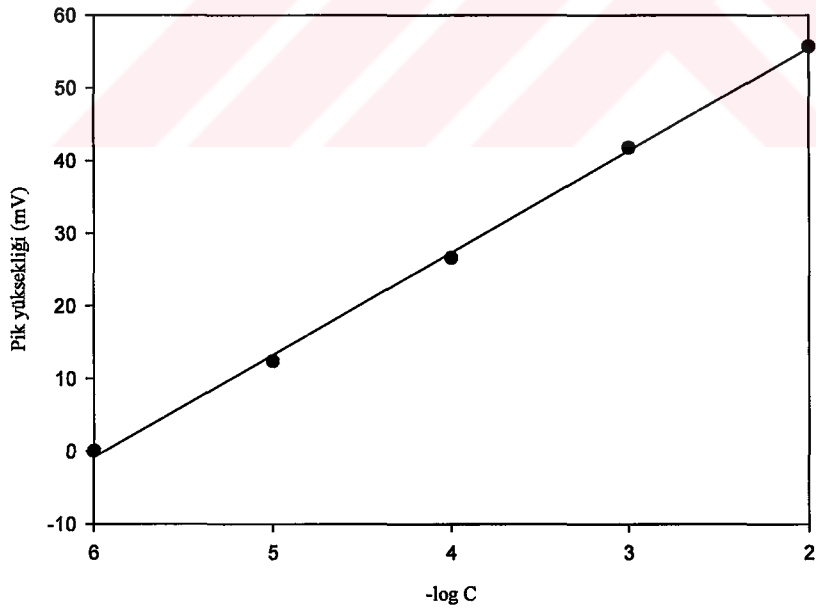
Şekil 7.59. Amonyum iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.60. Potasyum iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.61. Magnezyum iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 7.62. Kalsiyum iyonu için kalibrasyon grafiği

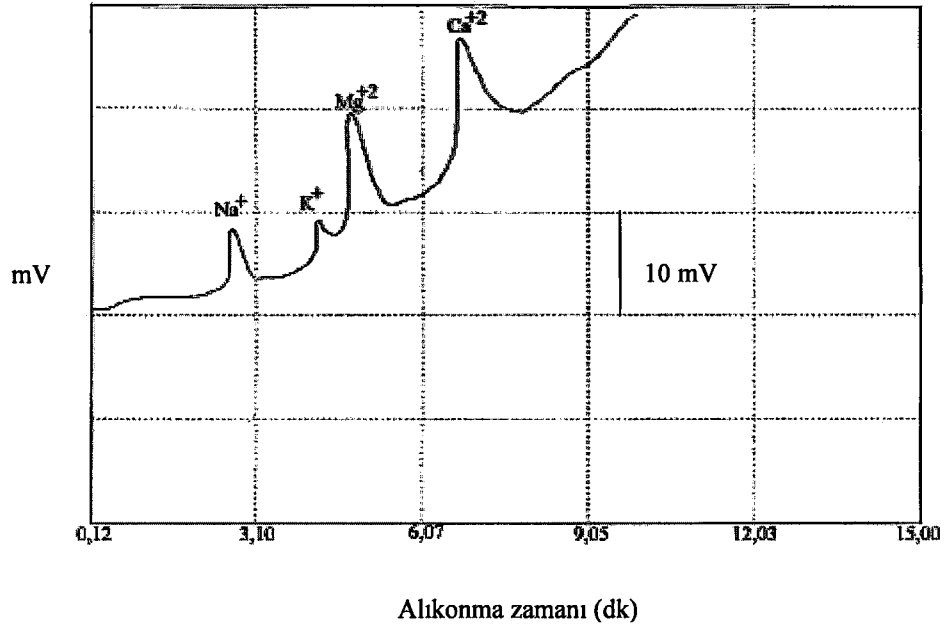
Kalibrasyon grafiği için seçilen katyon derişimleri, özellikle çevresel ve biyolojik örnekler içerisinde bulunma sınırları gözönüne alınarak hazırlanmıştır. Bu sınır değerleri için, TSE ve EPA gibi ulusal ve uluslararası standart kurumlarının verilerinden yararlanılmıştır.

Standart iyon çözeltilerine ait kalibrasyon grafiklerinden yararlanarak bulunan her bir iyonla ait alıkonma zamanı ve lineer regrasyon katsayısı (r^2) değerleri Çizelge 7.36'da verilmektedir.

Çizelge 7.36. İyonların alıkonma zamanları ve regrasyon katsayıları

İyon	Alıkonma zamanı (dk)	Lineer regrasyon katsayısı (r^2)
Li ⁺	1,41	0,999
Na ⁺	2,29	0,998
NH ₄ ⁺	2,55	0,998
K ⁺	4,04	0,998
Mg ⁺²	5,24	0,999
Ca ⁺²	6,50	0,999

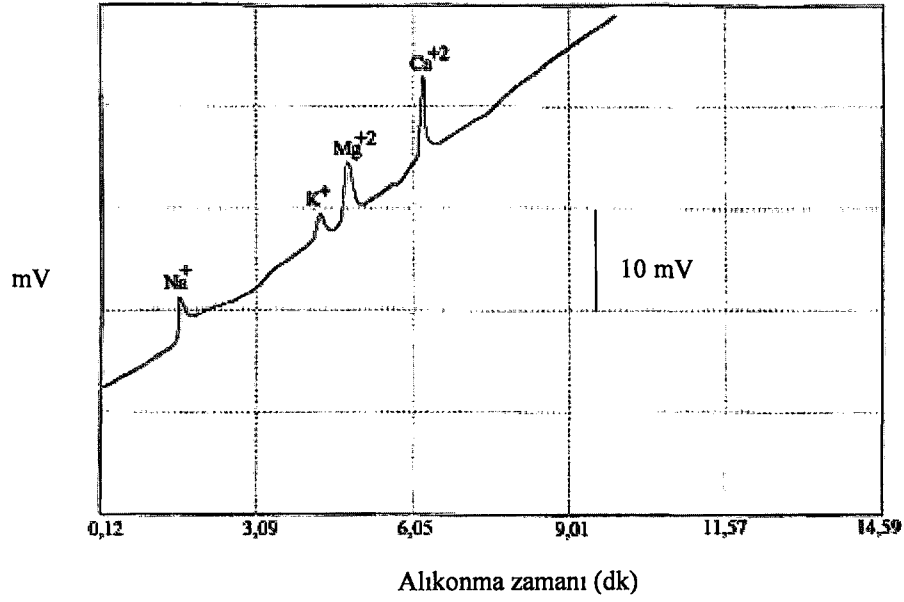
Standart katyon çözeltileri ile kalibrasyon grafikleri oluşturulduktan sonra, örnekler içerisindeki bilinmeyen katyonların miktarları aynı analiz koşullarında potansiyometrik dedektör ile tespit edilmiştir. İyi bir ayırıcılıkla elde edilen kromatogramlar Şekil (7.63-7.66)'da verilmektedir. Bu katyonların hesaplanan miktarları ise (istatistiksel değerlendirmelerle) Çizelge 7.37-7.40'da görölmektedir.



Şekil 7.63. Eskişehir şebeke suyu

Çizelge 7.37. Eskişehir şebeke suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

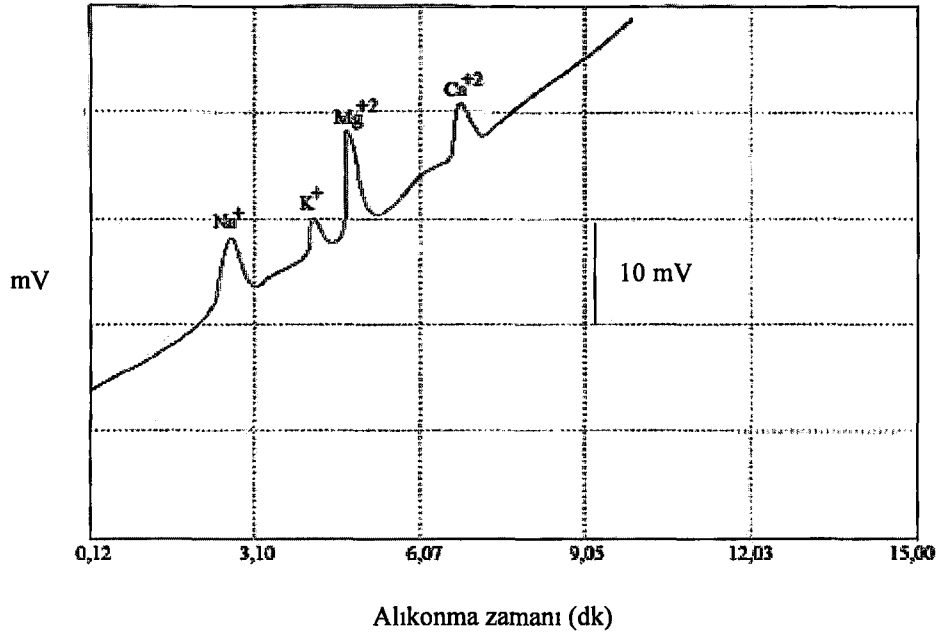
İyon	Ortalama değer ($\bar{x}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Li ⁺	—	—	—	—
Na ⁺	15,26	0,591	3,87	15,26±0,94
NH ₄ ⁺	—	—	—	—
K ⁺	5,84	0,237	4,06	5,84±0,38
Mg ⁺²	31,42	0,578	1,84	31,42±0,92
Ca ⁺²	39,58	0,806	2,03	39,58±1,28



Şekil 7.64. Porsuk nehri Eskişehir girişi

Çizelge 7.38. Porsuk nehri (Eskişehir girişi) suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

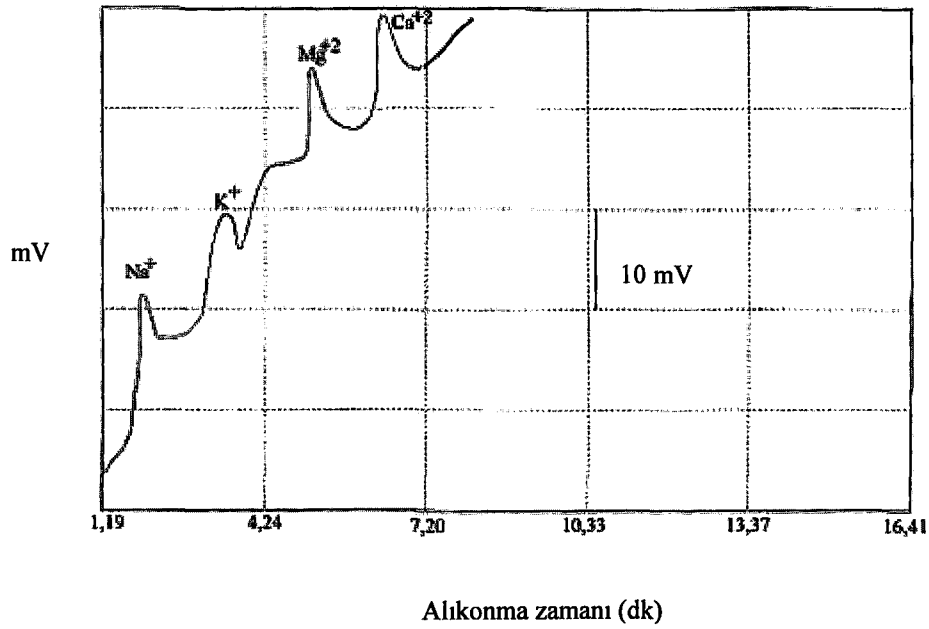
İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Li^+	—	—	—	—
Na^+	12,91	1,107	8,60	12,91±1,76
NH_4^+	—	—	—	—
K^+	5,42	0,170	3,13	5,42±0,27
Mg^{+2}	29,16	1,022	3,50	29,16±1,62
Ca^{+2}	31,23	1,172	3,75	31,23±1,86



Şekil 7.65. Porsuk nehri şehir merkezi suyu

Çizelge 7.39. Porsuk nehri şehir merkezi suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Li ⁺	—	—	—	—
Na ⁺	24,31	0,904	3,72	24,31±1,44
NH ₄ ⁺	—	—	—	—
K ⁺	5,92	0,524	8,85	5,92±0,83
Mg ⁺²	42,57	0,924	2,17	42,57±1,47
Ca ⁺²	23,18	0,437	1,88	23,18±0,69



Şekil 7.66. Eskişehir Kalabak suyu

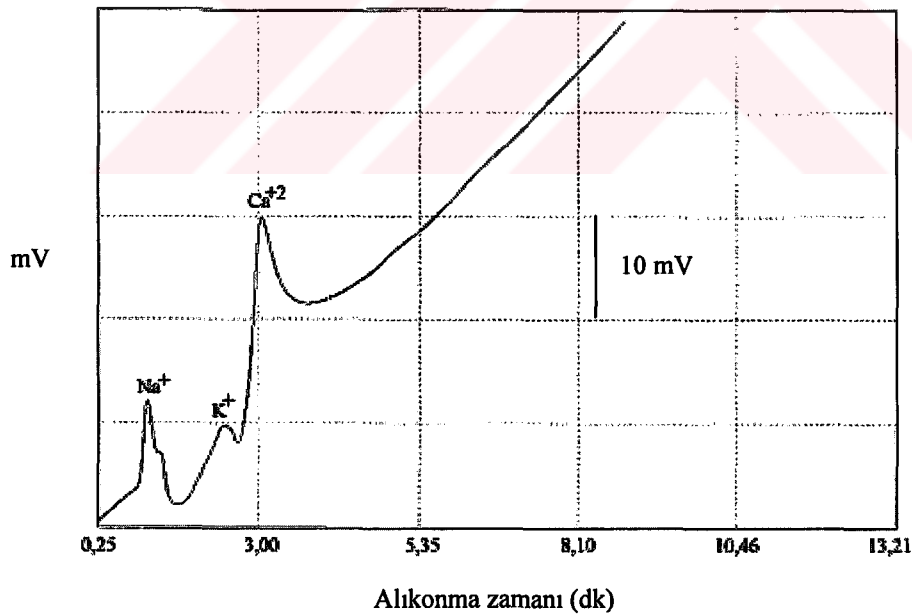
Çizelge 7.40. Eskişehir Kalabak suyu analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Ortalama değer ($\bar{X}$) (ppm)	Standart sapma (s)	% Bağıl standart sapma (BSS)	Güven aralığı
Li ⁺	—	—	—	—
Na ⁺	4,12	0,315	7,65	4,12±0,50
NH ₄ ⁺	—	—	—	—
K ⁺	3,08	0,188	6,10	3,08±0,30
Mg ⁺²	3,22	0,273	8,47	3,22±0,43
Ca ⁺²	5,31	0,179	3,37	5,31±0,28

PPy iletken polimer potansiyometrik dedeksiyonun tekrarlanabilirliğini göstermek amacıyla aynı çözeltiden ard arda 4 enjeksiyon yapılmış ve elde edilen pikler istatistiksel olarak incelenmiştir. Çizelge 7.37-7.40'dan da görüleceği gibi

yöntem kararlı ve tekrarlanabilir sonuçlar vermektedir. Çizelgelere bakıldığında, standart sapma değerleri oldukça küçüktür. Dolayısıyla iletken polimer potansiyometrik ölçümün duyarlılığı da analizi gerçekleştirilebilen katyonlar için yüksektir.

İnsan kan serumundaki katyonları belirlemek için PPy iletken polimer elektrot kullanılarak potansiyometrik dedeksiyon gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda, Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} iyonlarına ait pikler gözlenirken, Mg^{+2} iyonuna ait herhangi bir sinyal tespit edilmemiştir (Şekil 7.67). Serum örneği 1/10 oranında seyreltilerek analizi yapılmış ve sonuçlar, insan serumunda bulunması gereken katyon sınır değerleriyle birlikte Çizelge 7.41’de verilmektedir. Elde edilen sonuçlar iletkenlik dedektörlü iyon kromatografisi ile karşılaştırıldığında, iletkenlik dedektörünün kullanılan potansiyometrik dedektöre göre daha duyarlı olduğunu göstermektedir. Mg^{+2} dışındaki diğer iyonlara ait değerler iletkenlik dedektörüyle elde edilen değerler ile uyum içindedir.

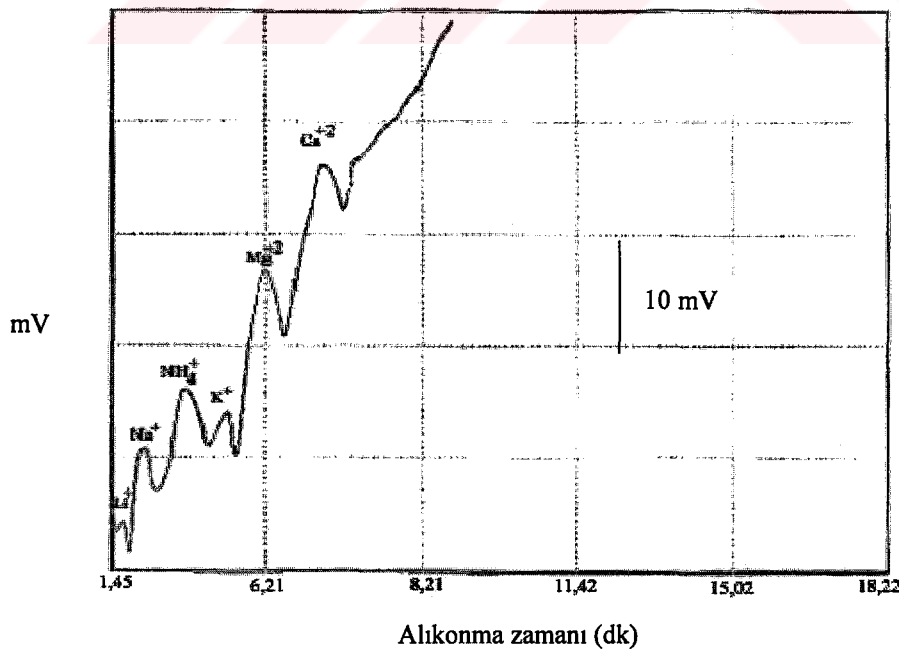


Şekil 7.67. Serum örneği

Çizelge 7.41. İnsan serumundaki katyonların sınır değerleri ve analiz sonuçları

İyon	Sınır değerler (ppm)	Analiz sonuçları (ppm) (1/10 seyreltilerek)
Na ⁺	3128-3335	324,8
K ⁺	136,8-199	14,20
Mg ⁺²	12,15-29,16	—
Ca ⁺²	353,5-410	30,64

İletken polimer potansiyometrik dedektör ile su ve serum örneklerinde katyon analizlerinden sonra yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla Dionex çoklu katyon standardının aynı analiz koşullarında elde edilen kromatogramı Şekil 7.68’de gösterilmiştir. Dionex çoklu katyon standardının içerdiği her bir katyonun miktarı, elde edilen kalibrasyon grafiklerinden hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 7.42’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi hesaplanan sonuçlar ile standart çözeltideki katyonların belirtilen değerleri karşılaştırıldığında; sonuçların %95 güven aralığı içerisinde birbirleriyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.68. Standart çoklu katyon çözeltisi

Çizelge 7.42. Standart ve hesaplanan katyon çözeltisi analiz sonuçları, (N=4, %95 Güven aralığı)

İyon	Standart katyon derişimleri (ppm) [1/10 seyreltilerek]	Hesaplanan katyonlara ait Güven aralığı
Li ⁺	5,00	4,20±0,27
Na ⁺	20,00	18,91±0,71
NH ₄ ⁺	25,00	23,54±1,05
K ⁺	50,00	47,82±1,10
Mg ⁺²	25,00	26,45±0,87
Ca ⁺²	50,00	48,91±1,60

Bu çalışmada kullanılan PPy iletken polimer potansiyometrik dedektörü Li⁺, Na⁺, NH₄⁺ ve K⁺ gibi tek yüklü katyonlara cevap verebildiği gibi aynı zamanda Mg⁺² ve Ca⁺² gibi iki yüklü katyonlara da iyi bir ayırıcılık ve kısa analiz süresinde cevap verebilmektedir. Bu elektrot ile yapılan çalışma sonucunda tüm katyonlar için gözlenebilme sınırının yaklaşık 10⁻⁵ M olduğu tespit edilmiştir. Elektrotlar 30 gün süreyle potansiyometrik davranışlarında bozulma olmaksızın aynı performansı sergilemiştir.

7.3. Nitrat Adsorpsiyonu

DeneySEL çalışmaların bu kısmında ise uygulamaya yönelik olarak bir kil türü olan sepiyolit ve modifiye edilmiş sepiyolit üzerine NO₃⁻ adsorpsiyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri, 50 ml 20 ppm NO₃⁻ çözeltisi içerisine 0,01 g adsorban ekleyerek seyreltik HCl ile çözeltinin pH'sı 1'den 8'e kadar değerlerde dikkatlice ayarlanarak ve 60 dk karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum pH değeri belirlendikten sonra bu pH'da kinetik çalışmalar yapılmıştır. Çözelti

dengeye ulaştıktan sonra örnek süzülerek NO_3^- derişimi iyon kromatografisiyle belirlenmiştir. Standart NO_3^- derişimine karşı kromatogramdan elde edilen pik alanı kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Buradan da bilinmeyen çözeltideki NO_3^- miktarı kantitatif olarak hesaplanmıştır.

7.3.1. Sepiyolit kimyasal bileşimi

X-ışınları kırınımı (XRD)-EDX ile elde edilen kimyasal analiz (%51,17 SiO_2 ve %25,50 MgO) sonucunda kalsit ve dolamitin başlıca safsızlıklar olduğu belirlenmiştir. Ayrıca XRD sonuçları, sepiyolit içerisinde serbest kuartzın bulunduğunu da göstermiştir. Beklendiği gibi ana yapı çoğunlukla SiO_2 ve/veya MgO 'den oluşmaktadır.

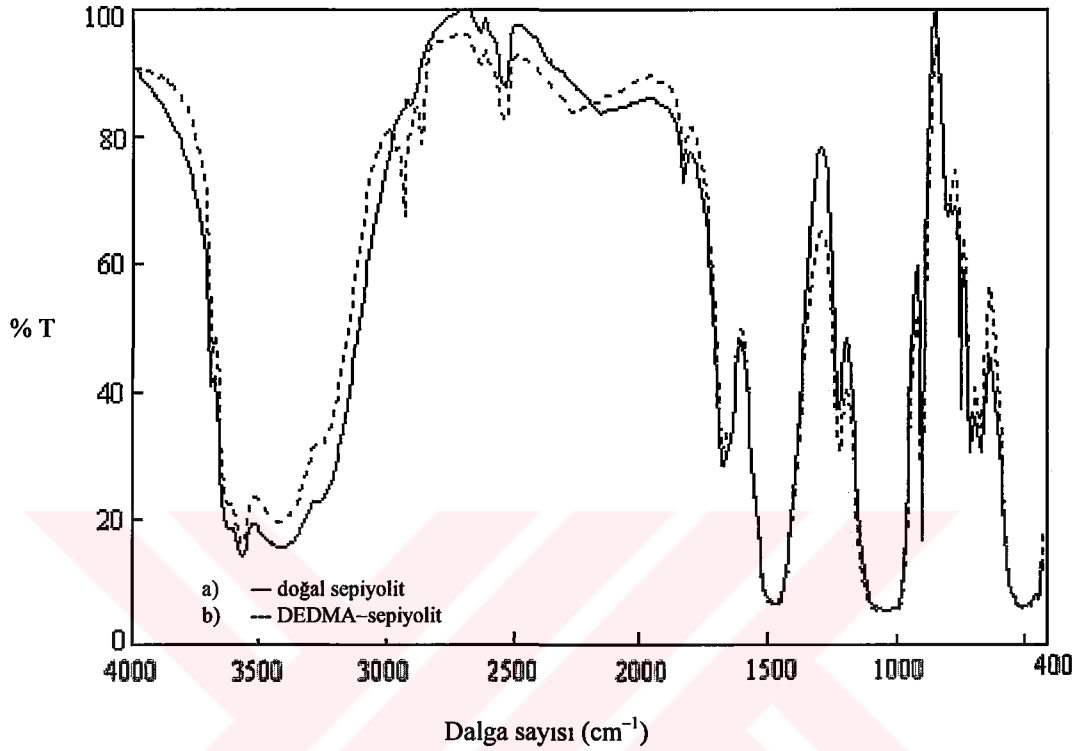
7.3.2. FTIR analizi

Silikat örgü içerisine tersiyer alkil amonyum katyonlarının girip girmediğini belirleyebilmek için $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında doğal ve modifiye sepiyolit FTIR spektrumları alınmıştır. Sadece modifiye sepiyolit spektrumunda metilen grubunun (ν_{CH_2}) simetrik ve asimetrik gerilmesine ait 2856 ve 2929 cm^{-1} 'de iki kuvvetli bandın gözlenmesi silika tabakaları arasında yüzey aktif maddesinin bulunduğunu göstermiştir. Bu bantlar doğal sepiyolit FTIR spektrumunda gözlenmemiştir (Madejova 2003) (Şekil 7.69).

7.3.3. Adsorpsiyon çalışmaları

Sepiyolit üzerine NO_3^- adsorpsiyonu Şekil 7.70'den de kolayca görülebileceği gibi pH'a sıkı sıkıya bağlıdır. Magnezyum ve silisyum metal oksitleri sepiyolit ana bileşenleridir ve bunlar sepiyolit yüzeyinde pozitif veya negatif yükler oluştururlar. Bu durum oksit partikülleri çevresindeki çözeltinin pH'sı ile orantılıdır. Metal oksitlere ek olarak sulu çözeltideki metal hidroksit

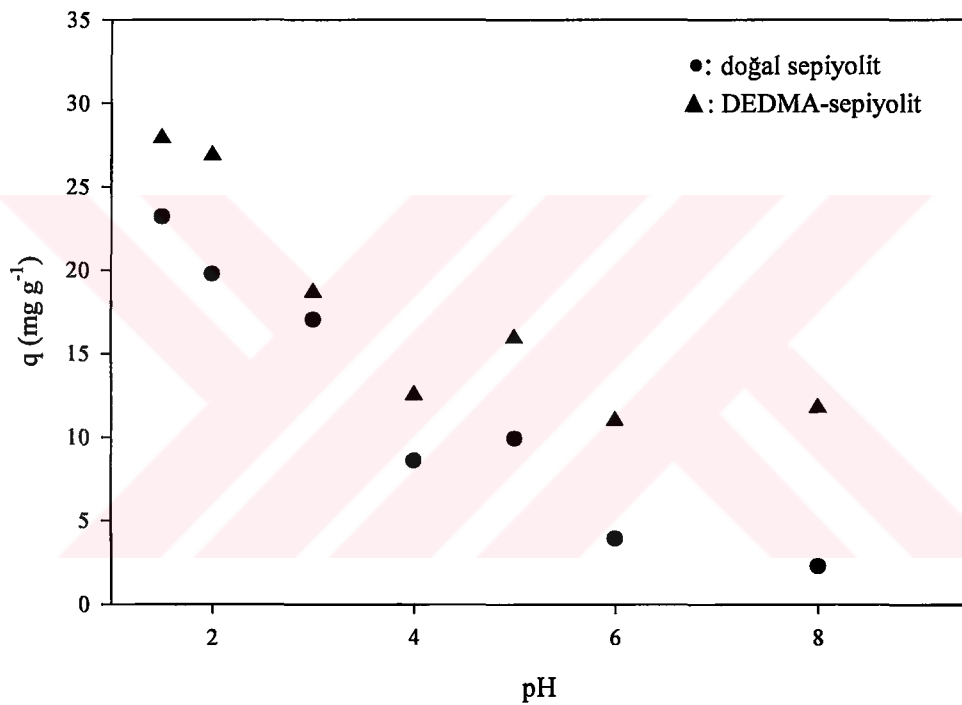
kompleksleri ve bu komplekslerin asidik veya bazik ayrışmaları da yüzeyde pozitif veya negatif yük oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil 7.69. a) Doğal sepiyolit ve b) DEDMA-sepiyolitın FTIR spektrumu

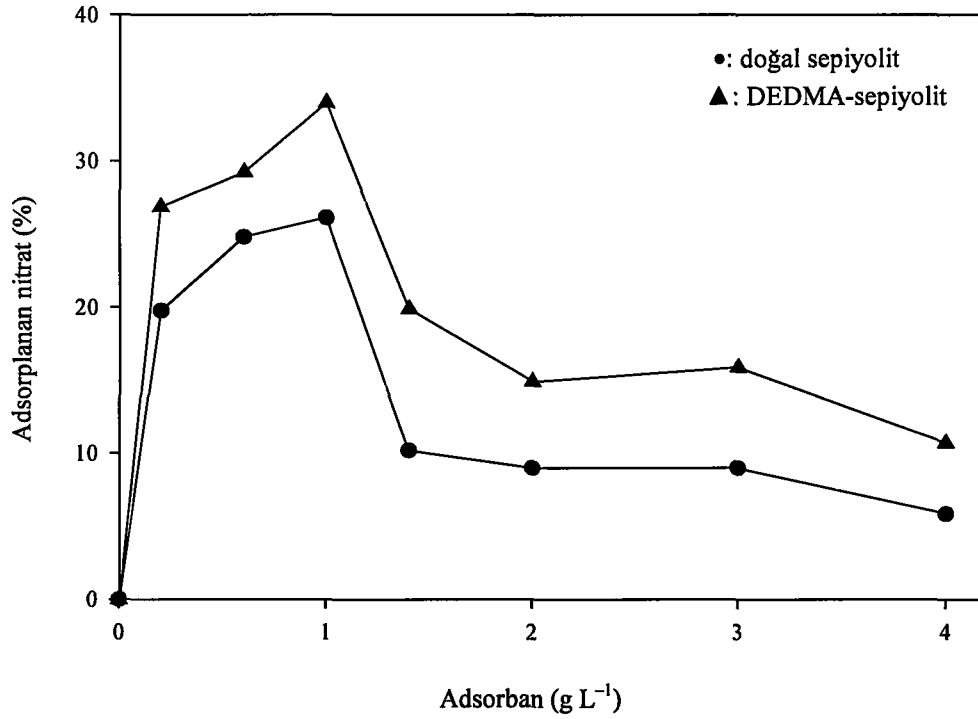
Düşük pH değerlerinde yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edilmesi adsorban yüzeyinde oluşan pozitif yük ile NO_3^- üzerindeki negatif yük arasında elektrostatik bir çekimin bulunmasından dolayıdır. Maksimum NO_3^- uzaklaştırılması pH=2’de gerçekleşmiştir. Doğal sepiyolit için bu değer 375 mmol kg^{-1} %23,22 iken yüzeyi modifiye edilmiş sepiyolit için ise 450 mmol kg^{-1} %27,91’dir. Li ve Bowman (2001)’ın, organo-kaolinit üzerine NO_3^- adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışma ise maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 24 mmol kg^{-1} bulunması ve bu değer yukarıda değinilen değerlerden düşük olması sepiyolitın NO_3^- adsorpsiyonu için kaolinitten yaklaşık

20 kat daha iyi adsorban olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan ortam pH'sının artmasıyla negatif yüklü kısımların sayısı artarken pozitif yüklü kısımların sayısı azalmaktadır. Böylece pH arttıkça, adsorban üzerindeki negatif yük elektrostatik itme yüzünden NO_3^- adsorpsiyonu için uygun olmamaktadır. Yüksek pH'larda ortamda bulunan OH^- iyonlarının aşırısından dolayı daha düşük NO_3^- adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. pH=8'de doğal sepiyolit için nitrat adsorpsiyonu $2,29 \text{ mg g}^{-1}$ iken yüzeyi modifiye sepiyolit için bu değer $12,78 \text{ mg g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir.



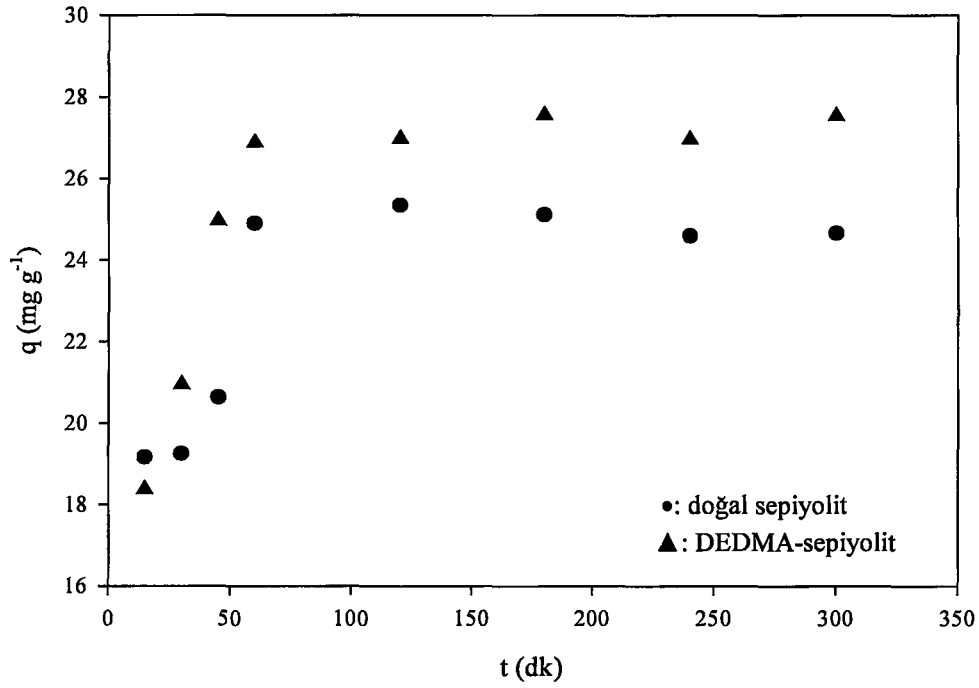
Şekil 7.70. Nitrat adsorpsiyonuna pH etkisi

Şekil 7.71, adsorban miktarının 1 g L^{-1} 'ye çıkarılmasıyla hem doğal sepiyolit (%26,13) hem de modifiye sepiyolit (%33,98) NO_3^- adsorpsiyonundaki artışını göstermektedir. Bu adsorban miktarının arttırılmasıyla alkaliniteden dolayı adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır.



Şekil 7.71. Nitrat adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Ayrıca adsorplanan NO_3^- miktarı (q) üzerine etkileşim zamanının etkisi optimum başlangıç NO_3^- derişiminde incelenmiştir (Şekil 7.72). Şekilden de kolayca görülebileceği gibi denge zamanının artmasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Maksimum adsorpsiyona 60 dk'da ulaşılmış ve bunun altındaki ve üzerindeki sürelerde adsorpsiyonda bir artış gerçekleşmemiştir. Böylece deneylerde optimum etkileşim süresi olarak 60 dk kullanılmıştır. Sadece doğal sepiyolit için 120 dk'dan daha yüksek zamanlarda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir. Bu düşüşün nedeni, desorpsiyon işlemi olabilir.



Şekil 7.72. Nitrat adsorpsiyonuna etkileşim zamanının etkisi

7.3.4. Kinetik çalışmalar

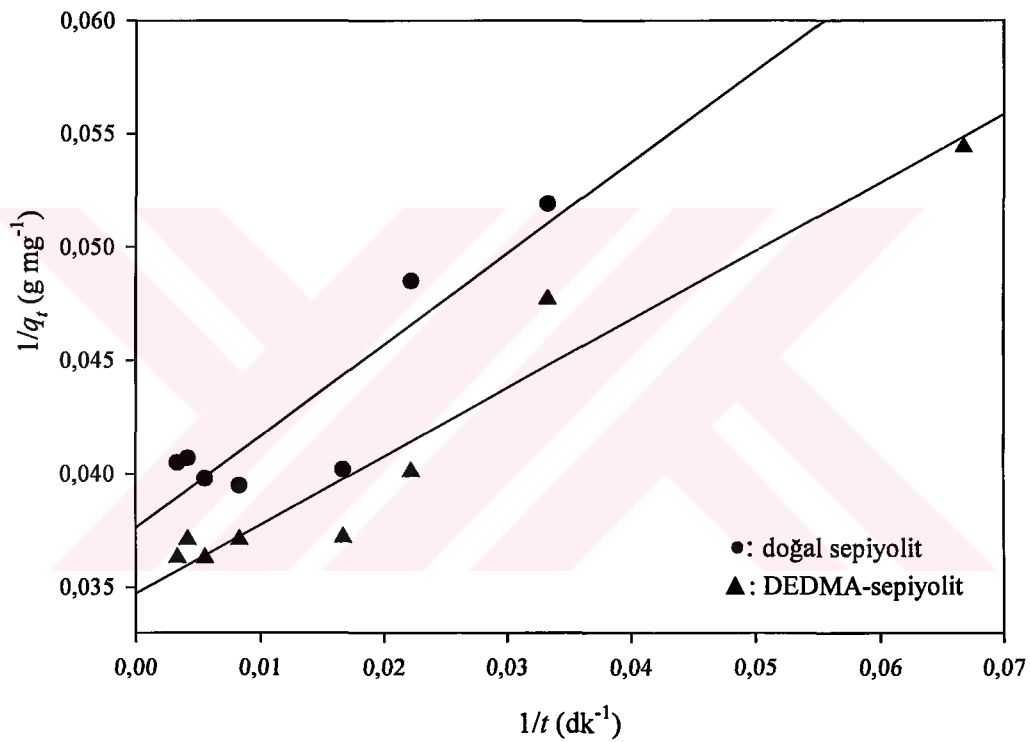
Yalancı-birinci-dereceden (Eşitlik 7.1) (Kannan ve ark. 2001), yalancı-ikinci-dereceden (Eşitlik 7.2) (Ho ve ark. 1996) ve partiküller arası difüzyon (Eşitlik 7.3) (Weber ve ark. 1963) gibi üç kinetik model deneysel verilerin değerlendirilmesi için kullanılmıştır.

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_{maks}} \right) \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{q_{maks}} \quad (7.1)$$

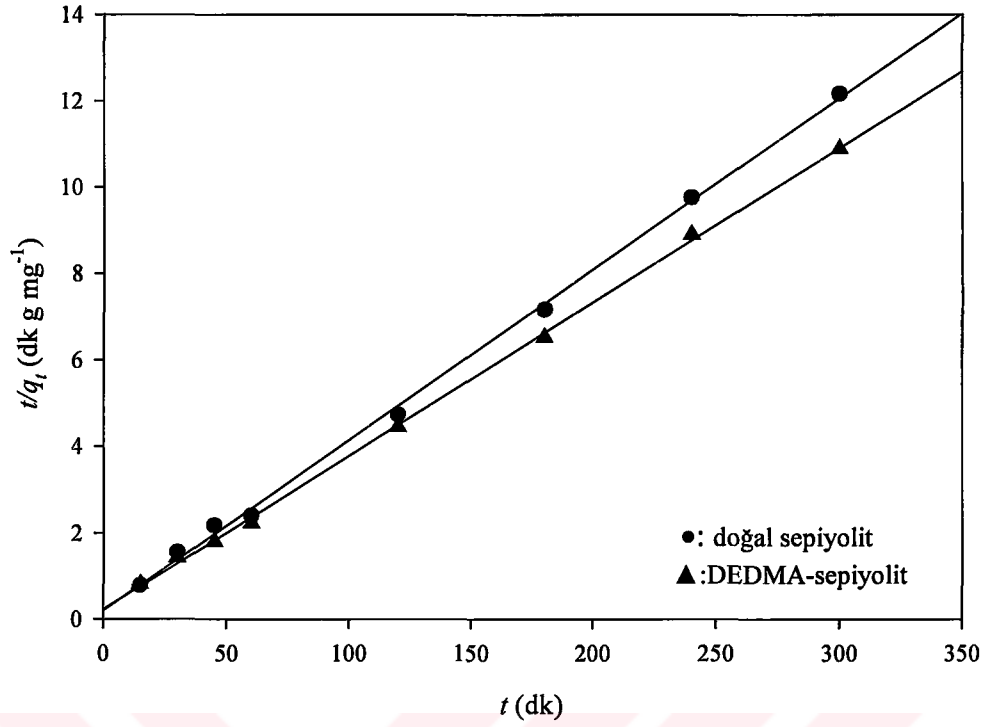
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{maks}^2} + \frac{1}{q_{maks}} t \quad (7.2)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (7.3)$$

Buradaki q_t , farklı t zamanlarda adsorplanan NO_3^- miktarını (mg g^{-1}); q_{maks} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}), k_1 adsorpsiyon için yalancı-birinci-dereceden hız sabitini (dk^{-1}), k_2 yalancı-ikinci dereceden hız sabitini ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$) ve k_p partiküller arası difüzyon hız sabitini göstermektedir. $1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ grafiğinden yalancı-birinci-dereceden reaksiyon için (Şekil 7.73) ve t 'ye karşı t/q_t grafiğinden de yalancı-ikinci-dereceden reaksiyon için (Şekil 7.74) hız parametreleri çıkartılmıştır.



Şekil 7.73. Nitrat adsorpsiyonunun yalancı-birinci-dereceden kinetiği



Şekil 7.74. Nitrat adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetiği

Nitrat için farklı koşullardaki k_1 , k_2 , q_{maks} ve r_1^2 ve r_2^2 korelasyon sabitleri bu grafiklerden hesaplanmış ve Çizelge 7.43’de verilmiştir.

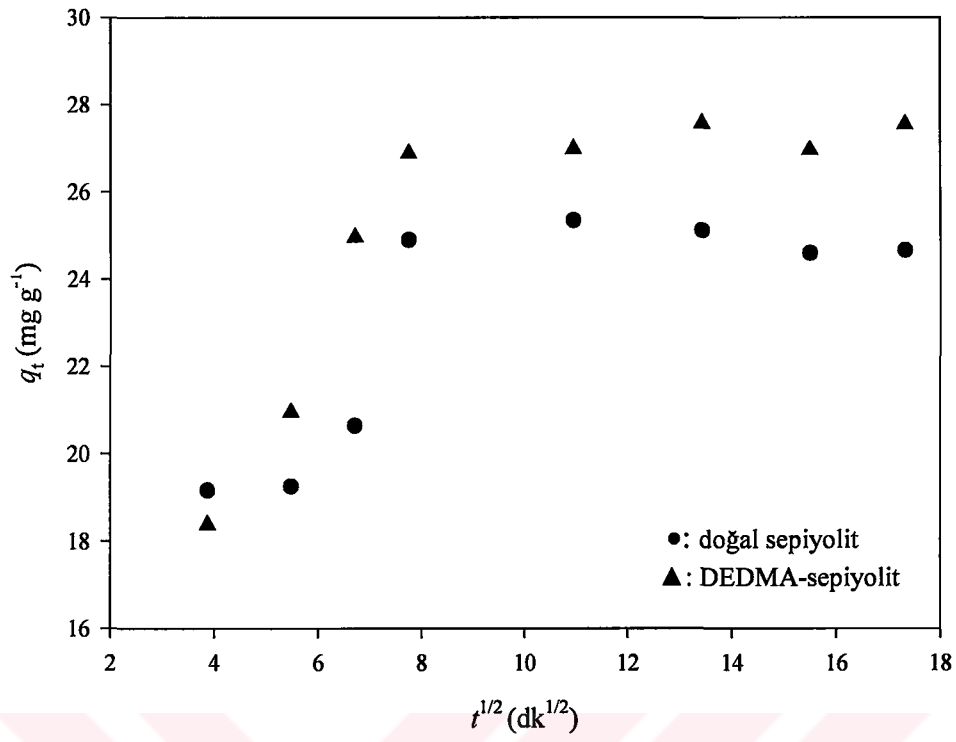
Çizelge 7.43. Doğal sepiyolit ve DEDMA-sepiyolit üzerine nitrat adsorpsiyonu için kinetik veriler

Adsorban	k_1 (dk ⁻¹)	q_{maks}	r_1^2	k_2 (x10 ³) (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_{maks}	r_2^2	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{1/2})	r_p^2
Doğal sepiyolit	10,71	26,58	0,814	7,62	25,32	0,999	1,36	0,710
DEDMA sepiyolit	8,69	28,82	0,940	5,54	28,11	0,999	2,28	0,980

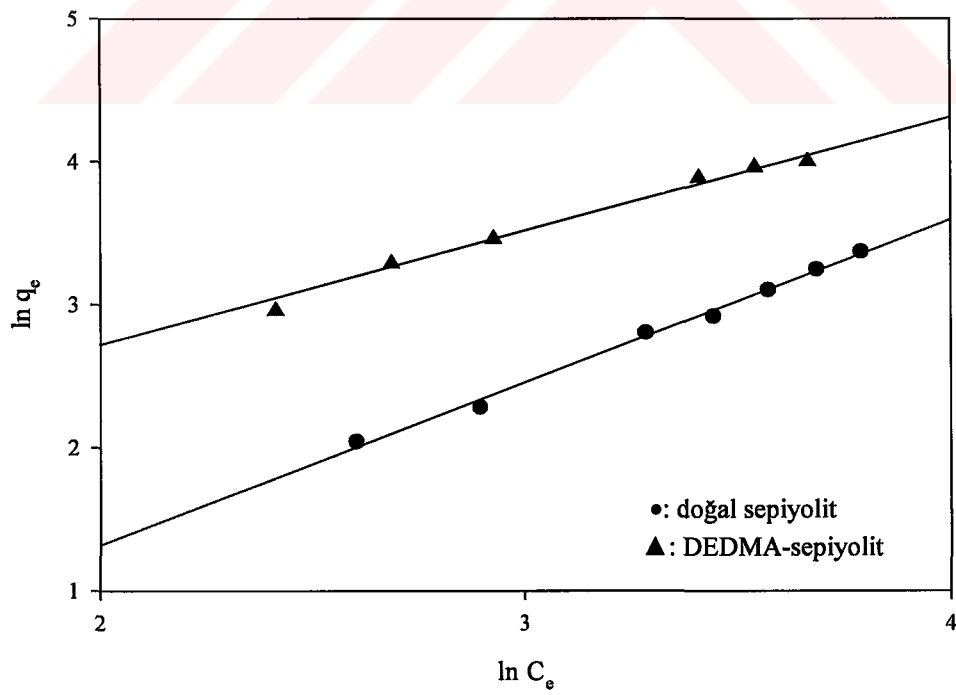
Doğal ve modifiye sepiyolitın yalancı-birinci-dereceden kinetik model için hesaplanan korelasyon katsayıları (r_1^2) sırasıyla 0,814 ve 0,940'dır. Bu veriler sepiyolit üzerine NO_3^- adsorpsiyonunun yalancı-birinci-dereceden olmadığını göstermektedir. Buna karşın her iki sepiyolit örneğinin yalancı-ikinci derece kinetik modeli için hesaplanan korelasyon sabitlerinin her ikisi de 0,999'dur. Buna göre adsorpsiyon sisteminin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha uygun olduğu sonucuna varılabilir.

Ayrıca, hız belirleyen basamak partiküller arası difüzyondan kaynaklanıyor olabilir. Partiküller arası difüzyon gerçekleşiyor ise $t^{1/2}$ 'e karşı q_t grafiği doğrusal ve orijinden geçerse partiküller arası difüzyondan bahsedilebilir. Modifiye sepiyolit için bu grafik başlangıçta doğrusal ve 60 dk'ya kadar bir plato içermektedir (Şekil 7.75). Bununla beraber doğal sepiyolit için bu durum gerçekleşmez. Başlangıçtaki eğri kısım adsorpsiyon eğri sınır tabakasından, doğrusal kısım partiküller arası difüzyondan ve plato denge durumundan kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda, bunlar orijinden geçmezler. Bu, adsorpsiyon işleminin partiküller arası difüzyonu içerdiğini, fakat bunun hız denetleyen basamak olmadığını göstermektedir. Doğal sepiyolit için doğrusal çizginin eğiminden hesaplanan k_p değeri $1,36 \text{ mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1/2}$ iken modifiye sepiyolit için $2,28 \text{ mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1/2}$ değerindedir. Partiküller arası difüzyon modeli için korelasyon sabitleri (r_p^2) doğal sepiyolit için 0,710 ve modifiye sepiyolit için 0,980'dir. Bu sonuçlar, modifiye sepiyolit üzerine NO_3^- adsorpsiyonunun 60 dk'ya kadar partiküller arası difüzyon modeline uyduğunu göstermektedir.

Şekil 7.76, doğal ve yüzeyi modifiye sepiyolit üzerine NO_3^- adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermini göstermektedir. Elde edilen izoterm sabitleri Çizelge 7.44'de verilmektedir.



Şekil 7.75. Nitrat adsorpsiyonu için partiküller arası difüzyon kinetiği



Şekil 7.76. Nitrat adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 7.44'deki regrasyon katsayıları dikkatle incelendiğinde her iki sepiyolit örneği üzerine NO_3^- adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uymadığı ($r_L^2=0,920-0,949$) fakat Freundlich izotermi (0,991-0,995) ile son derece uyumlu olduğu sonucu çıkartılabilir.

Çizelge 7.44. Adsorpsiyon izoterm verileri

Adsorban	Langmuir			Freundlich		
	$K_L (\times 10^3) (\text{L mg}^{-1})$	q_{maks}	r_L^2	$K_F (\text{g L}^{-1})$	n	r_F^2
Doğal sepiyolit	8,85	46,95	0,920	0,39	1,14	0,995
DEDMA-sepiyolit	15,85	145,7	0,949	3,10	0,80	0,991

Sonuç olarak, bu çalışmanın ilk aşamasında iyon kromatografisi ile farklı dedektör türleri kullanılarak sularda kirlilik yaratan anyon ve katyonların analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlardan bu kirliliklerin iyon kromatografisi sisteminde farklı dedektörler kullanılarak çok kısa sürede analiz edilebileceği deneysel verilerle gösterilmiştir. Yöntemin, klasik yöntemlerle kıyaslandığında son derece pratik, tekrarlanabilir, ucuz, matriks etkisine yol açmayan, çok düşük derişim düzeylerinde kirlilik yaratan anyon ve katyonların tayinine imkan vermesi ile son derece popüler olduğu söylenebilir. Dedeksiyon yöntemlerinin hepsinin de bu tür kirliliklerin analizinde uygun olduğu deneysel verilere göre düşünülebilir. Farklı dedeksiyon yöntemleriyle elde edilen anyon ve katyon analiz sonuçları toplu halde Çizelge 7.45 ve 7.46'da verilmektedir.

Çizelge 7.45. Farklı dedeksiyon yöntemleriyle elde edilen anyon sonuçları
(N=4, %95 Güven aralığı)

İLETKENLİK DEDEKTÖRÜ					
	Eskişehir şebeke suyu	Anadolu Üniv. Çeşme suyu	Porsuk nehri Eskişehir girişi	Porsuk nehri şehir merkezi	Kalabak Suyu
F ⁻	0,10±0,004	0,10±0,003	0,10±0,01	0,10±0,002	—
Cl ⁻	11,78±0,15	24,63±0,25	7,64±0,25	34,86±0,33	3,38±0,13
NO ₂ ⁻	—	0,10±0,004	—	—	—
Br ⁻	—	—	—	0,10±0,08	—
NO ₃ ⁻	9,86±0,28	24,99±0,37	4,09±0,06	13,64±0,59	1,52±0,10
SO ₄ ⁻²	22,44±0,07	27,12±0,21	40,67±0,36	41,17±0,27	2,43±0,12

SPEKTROFOTOMETRİK DEDEKTÖR					
	Eskişehir şebeke suyu	Anadolu Üniv. Çeşme suyu	Porsuk nehri Eskişehir girişi	Porsuk nehri şehir merkezi	Kalabak Suyu
NO ₃ ⁻	7,48±0,44	63,38±0,51	7,27±0,22	17,52±0,41	1,54±0,12

KATI HAL MEMBRAN TİPİ POTANSİYOMETRİK DEDEKTÖR				
	Eskişehir şebeke suyu	Porsuk nehri Eskişehir girişi	Porsuk nehri şehir merkezi	Kalabak Suyu
Cl ⁻	8,55±0,40	4,90±0,29	17,64±0,21	0,10±0,01
NO ₂ ⁻	—	—	—	—
Br ⁻	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	3,10±0,16	3,10±0,21	10,97±0,40	0,28±0,03

İLETKEN POLİMER POTANSİYOMETRİK DEDEKTÖR				
	Eskişehir şebeke suyu	Porsuk nehri Eskişehir girişi	Porsuk nehri şehir merkezi	Kalabak Suyu
F ⁻	0,20±0,03	0,13±0,01	0,35±0,03	0,40±0,04
Cl ⁻	10,97±0,47	6,62±0,19	28,59±1,61	2,98±0,05
NO ₂ ⁻	—	—	—	—
Br ⁻	—	—	0,12±0,01	—

Çizelge 7.46. Farklı dedeksiyon yöntemleriyle elde edilen katyon sonuçları

(N=4, %95 Güven aralığı)

	İLETKENLİK DEDEKTÖRÜ				
	Eskişehir şebeke suyu	Anadolu Üniv. Çeşme suyu	Porsuk nehri Eskişehir girişi	Porsuk nehri şehir merkezi	Kalabak Suyu
Na ⁺	13,07±0,09	24,49±0,55	11,85±0,24	22,17±0,28	3,88±0,50
K ⁺	3,30±0,18	0,317±0,03	3,49±0,40	3,26±0,24	1,83±0,06
Mg ⁺²	33,71±0,82	15,06±0,53	33,75±0,64	45,34±0,24	1,14±0,10
Ca ⁺²	42,44±0,23	17,75±0,29	36,96±1,26	26,42±0,47	6,89±0,21

	İLETKEN POLİMER POTANSİYOMETRİK DEDEKTÖR			
	Eskişehir şebeke suyu	Porsuk nehri Eskişehir girişi	Porsuk nehri şehir merkezi	Kalabak Suyu
Na ⁺	15,26±0,94	12,91±1,76	24,31±1,44	4,12±0,50
K ⁺	5,84±0,38	5,42±0,27	5,92±0,83	3,08±0,30
Mg ⁺²	31,42±0,92	29,16±1,62	42,57±1,47	3,22±0,43
Ca ⁺²	39,58±1,28	31,23±1,86	23,18±0,69	5,31±0,28

Deneylerin ikinci aşamasında ise bir uygulama çalışması olarak, sularda bu tür kirlilik yaratan iyonlardan birisi olan NO₃⁻’ın, doğal ve doğada (özellikle de Eskişehir yöresinde) bol miktarda bulunabilen ve bir kil minerali olan sepiyolit üzerine adsorpsiyon yöntemiyle giderimi çalışılmıştır. Sepiyolit özellikle yüzey aktif bir madde ile modifiye edildiğinde NO₃⁻’ı adsorplama yeteneğinin arttığı fakat yine de deneysel verilerden doğal halde de sepiyolit NO₃⁻ adsorpsiyonunda doğrudan kullanılabileceği de gözardı edilmemelidir.

KAYNAKLAR

- AGARWAL, M., RAI, K. ve SHRIVASTAV, R., *A study on fluoride sorption by montmorillonite and kaolinite*, Water Air Soil Poll., **141** (1-4), 247-261 (2002).
- AKÇAY, G., AKÇAY, M. ve YURDAKOÇ, K., *Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by partially characterized organophilic sepiolite: Thermodynamic and kinetic calculations*, J. Colloid Interface Sci., **281**, 27-32 (2005).
- AKINCI, Ö., *Seramik killeri ve jeolojisi*, M.T.A. Dergisi, **71**, 63-72 (1968).
- ALBAYRAK, F., *Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözümlerden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1990).
- ANDAÇ, M. ve İŞILDAK, İ., *Tek yüklü anyon seçici potansiyometrik sensörler ve uygulamaları*, V. Ulusal Elektrokimya Günleri Bildiriler Kitabı (Ed. ONAR, A.N. ve MENEK, N.), Samsun, Türkiye, 59-62 (2004).
- ARAMENDÍA, M.A., BORAU, V., JIMÉNEZ, C., MARINAS, J.M. ve RUIZ, J.R., *Characterization of Spanish sepiolites by high-resolution solid-state NMR*, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, **8**, 251-256 (1997).
- BEKTAŞ, N., AKMAN AĞIM, B. ve KARA, S., *Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite*, J. Hazard. Mater. B, **112**, 115-122 (2004).
- BERGAOUI, L., MRAD, I., LAMBERT, J.-F. ve GHORBEL, A., *A comparative study of the acidity toward the aqueous phase and adsorptive properties of Al13-pillared montmorillonite and Al13-pillared saponite*, J. Phys. Chem., **103**, 2897-2902 (1999).
- BERGAYA, F. ve LAGALY, G., *Surface modification of clay minerals*, Appl. Clay Sci., **19**, 1-3 (2001).
- BEYHAN, M., *Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (2003).
- BİLGİÇ, C., *Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals*, J. Colloid Interface Sci., **281**, 33-38 (2005).

- BONCZEK, J.L., HARRIS, W.G. ve NKEDI-KIZZA, P., *Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite*, Clay Clay Miner., **50**, 11-17 (2002).
- BORS, J., *Sorption of radioiodide in organo-clays and soils*, Radiochim. Acta, **51**, 139-143 (1990).
- BORS, J., DULTZ, S. ve GOMY, A., *Sorption of iodide, cesium and strontium on organophilic bentonite*, Radiochim. Acta, **82**, 269-274 (1998).
- BOSE, R., SAARI-NORDHAUS, R., SONAIKE, A. ve SETHI, D.S., *New suppressor technology improves the ion chromatographic determination of inorganic anions and disinfection by-products in drinking water*, J. Chromatogr. A, **1039**, 45-49 (2004).
- BOU-RAAD, M., HOBDAI, M.D. ve RIX, C.J., *Aqueous extraction of oxalate and other anions from coal*, Fuel, **79**, 1185-1193 (2000).
- BOYD, G.E., MYERS, L.S. ve ADAMSON, A.W., *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. III. Performance of deep adsorbent beds under non-equilibrium conditions*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2849-2859 (1947).
- BOYD, S.A., *Method of removing hydrocarbon contaminants from air and water with organophilic, quaternary ammonium ion-exchanged smectite clay*, U.S. Patent No: 5268109 (1993).
- BOYD, S.A., MORTLAND, M.M. ve CHIOU, C.T., *Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite*, Soil Sci. Soc. Am. J., **52**, 652-657 (1991).
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. ve TELLER, E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 309-319 (1938).
- BUCHBERGER, W.W., *Detection techniques in ion analysis: What are our choices?*, J. Chromatogr. A, **884**, 3-22 (2000).
- CAMARGO, J.A., ALANSO, A. ve SALAMANCA, A., *Nitrate toxicity to aquatic animals: A review with new data for freshwater invertebrates*, Chemosphere, **58**, 1255-1267 (2005).
- CASSIDY, S.A., DEMAREST, C.W., WRIGHT, P.B. ve ZIMMERMAN, J.B., *Development and application of a universal method for quantitation of anionic*

constituents in active pharmaceutical ingredients during early development using suppressed conductivity ion chromatography, J. Pharmaceut. Biomed., **34**, 255-264 (2004).

CHEAM, V. ve CHAU, A.S., *Automated simultaneous analysis of anions and monovalent and divalent cations*, Analyst, **112**, 993-997 (1987).

CHEN, Z. ve HIBBERT, D.B., *Simultaneous amperometric and potentiometric detection of inorganic anions in flow systems using platinum and silver/silver chloride electrodes*, Anal. Chim. Acta, **350**, 1-6 (1997).

CHENG, S.-Y. ve CHEN, J.-C., *Study on the oxyhemocyanin, deoxyhemocyanin, oxygen affinity and acid-base balance of Marsupinaeus Japonicus following exposure to combined elevated nitrite and nitrate*, Aquat. Toxicol., **61**, 181-193 (2002).

CHRISTOPHER, A.A.I., *Simultaneous determination of anions divalent cations using ion chromatography with ethylenediaminetetraacetic acid as eluent*, Analyst, **118**, 1035-1041 (1993).

CZERWINSKI, A., CUNNINGHAM, D.D., AMER, A., SCHRADER, J.R., PHAM, C.V., ZIMMER, H., MARK JR, H.B. ve PONS, S., *The electrochemical behavior in aqueous media of conducting polymers*, J. Electrochem. Soc., **134**, 1158-1164 (1987).

DABROWSKI, A., *Adsorption-from theory to practice*, Adv. Colloid Interface Sci., **93**, 135-224 (2001).

DIAZ, A.F., CASTILLO, J.I., LOGAN, J.A. ve LEE, W.Y., *Electrochemistry of conducting polypyrrole films*, J. Electroanal. Chem., **129**, 115-132 (1981).

DIMIRKOU, A., IOANNOU, A. ve DOULA, M., *Preparation characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite-hematite systems*, Adv. Colloid Interface, **97** (1-3), 37-61 (2002).

DING, M.Y., SUZUKI, Y. ve KOIZUMI, H., *Simultaneous determination of organic acids, inorganic anions and cations in beverages by ion chromatography with a mixed-bed stationary phase of anion and cation exchangers*, Analyst, **120**, 1773-1777 (1995).

DUHNE, C. ve ITA, O.S., *Use of a four-cell conductivity bridge as a continuous detector for ion exchange chromatography*, Anal. Chem., **34**, 1074-1076 (1962).

- ERDİK, E., OBALI, M., YÜKSEKİŞİK, N., ÖKTEMER, A., PEKEL, T. ve İHSANOĞLU, E., *Denel organik kimya*, A.Ü.F.F. Yayınları, Ankara (1997).
- ESPANTALEÓN, A.G., NIETO, J.A., FERNÁNDEZ, M. ve MARSAL, A., *Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters*, Appl. Clay Sci., **24**, 105-110 (2003).
- FANNING, J.C., *The chemical reduction of nitrate in aqueous solution*, Coor. Chem. Reviews, **199** (1), 159-179 (2000).
- FERNANDEZ-BOY, M.E., CABRERA, F. ve MORENO, F., *Analysis of inorganic anions in drainage water and soil solution by single-column ion chromatography*, J. Chromatogr. A, **823** (1-2), 285-290 (1998).
- FOGLER, H.S. ve SRINIVASAN, K.R., *Modifed clay sorbents*, U.S. Patent No: 4740488 (1988).
- FREED, D.J., *Flame photometric detector for liquid chromatography*, Anal. Chem., **47**, 186-187 (1975).
- FRENZEL, W., SCHEPERS, D. ve SCHULZE, G., *Simultaneous ion chromatographic determination of anions and cations by series conductivity and flame photometric detection*, Anal. Chim. Acta, **277**, 103-111 (1993).
- FREUNDLICH, H.M.F., *Über die adsorption in Lösungen*, Z. Phy. Chem., **57**, 385-470 (1906).
- FRINI, F., CRESPI, M., MESSAD, D., VAN DAMME, H. ve BERGAYA, F., *Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions*, Appl. Clay Sci., **12**, 281-292 (1997).
- FRITZ, J.S., GJERDE, D.T. ve BECKER, R.M., *Cation chromatography with a conductivity detector*, Anal. Chem., **52**, 1519-1522 (1980).
- FRITZ, J.S. ve STORY, J.N., *Chromatographic separation of metal ions on low capacity, macroreticular resins*, Anal. Chem., **46**, 825-829 (1974).
- GARCÍA-FERNÁNDEZ, R., GARCÍA-ALONSO, J.I. ve SANZ-MEDEL, A., *Simultaneous determination of inorganic anions, calcium and magnesium by suppressed ion chromatography*, J. Chromatogr. A, **1033**, 127-133 (2004).
- GENIES, E.M. ve BIDAN, G., *Spectroelectrochemical study of polypyrrole films*, J. Electroanal. Chem., **149**, 101-113 (1983).

- GJERDE, D.T. ve FRITZ, J.S., *Ion chromatography*, 2nd Edi., Chromatographic Methods (Eds.: Bertsch, W., Jennings, W.G. ve Kaiser, R.E.), Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, Germany, 24-30 (1986).
- GJERDE, D.T., FRITZ, J.S. ve SCHMUCKLER, G., *Anion chromatography with low-conductivity eluents*, J. Chromatogr., **186**, 509-519 (1979).
- GOMEZ, M.A., HONTORIA, E. ve GONZALEZ-LOPEZ, J., *Effect of dissolved oxygen concentration on nitrate removal from groundwater using a denitrifying submerged filter*, J. Hazard. Materials B, **90** (3), 267-278 (2002).
- GONZALEZ-PRADAS, E., VALVERDE-GARCIA, A. ve VILLAFRANCA-SANCHEZ, M., *Removal of aromatic amines from aqueous solution by activated sepiolite*, J. Chem. Tech. Biotechnol., **47**, 15-22 (1990).
- GONZALEZ-PRADAS, E., VILLAFRANCA-SANCHEZ, M. ve SOCIAS-VICIANA, M., *Adsorption of thiram from aqueous solution on activated carbon and sepiolite*, J. Chem. Tech. Biotechnol., **39**, 19-27 (1987).
- GRIM, R.E., *Clay mineralogy*, Mc Graw Hill Company, New York, USA (1968).
- GROS, N. ve GORENC, B., *Performance of ion chromatography in the determination of anions and cations in various natural waters with elevated mineralization*, J. Chromatogr. A, **770**, 119-124 (1997).
- GUN, D.C. ve TARTER, J.G., *Simultaneous determination of sodium and chloride by ion chromatography at the µg/l level*, J. Chromatogr., **404**, 285-291 (1987).
- HAGGERTY, G.M. ve BOWMAN, R.S., *Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite*, Environ. Sci. Technol., **28** (3), 452-458 (1994).
- HAUGEN, K.S., SEMMENS, M.J. ve NOVAK, P.J.A., *Novel in situ technology for the treatment of nitrate contaminated groundwater*, Water Res., **36** (14), 3497-3506 (2002).
- HAZI, Y., HEIKKIEN, M.S.A. ve COHEN, B.S., *Size distribution of acidic sulfate ions in fine ambient particulate matter and assessment of source region effect*, Atmospheric Environment **37**, 5403-5413 (2003).

- HE, J.Z., DE CRISTOFARO, A. ve VIOLANTE, A., *Comparison of adsorption of phosphate, tartarate, and oxalate on hydroxy aluminum montmorillonite complexes*, Clay Clay Miner., **47** (2), 226-233 (1999).
- HO, Y.S. ve McKAY, G., *Sorption of dye from aqueous solution by peat*, Chem. Eng. J., **70**, 115-124 (1998).
- HO, Y.S. ve McKAY, G., *Pseudo-second-order model for sorption processes*, Process Biochem., **34**, 451-465 (1999).
- HO, Y.S., WASE, D.A.J. ve FORSTER, C.F., *Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat*, Environ. Technol., **17**(1), 71-77 (1996).
- HOLZHEU, S. ve HOFFMANN, H., *Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods*, J. Colloid Interface Sci., **245**, 16-23 (2002).
- HONG, U.S., KWON, H.K., NAM, H., CHA, G.S., KWON, K.H. ve PAENG, K.J., *Simultaneous determination of alkali and alkaline earth metals by ion chromatography with neutral carrier-based ion-selective electrode detector*, Anal. Chim. Acta, **315**, 303-310 (1995).
- [http://www.hnu.com/Introduction to Electrochemistry/ProcessAnalyzers](http://www.hnu.com/Introduction%20to%20Electrochemistry/ProcessAnalyzers), 2001,1.
- http-1: [http:// www.andrew.cmu.edu/search/adsorption](http://www.andrew.cmu.edu/search/adsorption)
- HU, W., HADDAD, P.R., TANAKA, K., SATO, S., MORI, M., XU, Q., IKEDO, M. ve TANAKA, S., *Determination of monovalent inorganic anions in high-ionic-strength samples by electrostatic ion chromatography with suppressed conductometric detection*, J. Chromatogr. A, **1039**, 59-62 (2004).
- HUANG, Y., MOU, S.-F. ve RIVIELLO, J.M., *Determination of ammonium in seawater by column-switching ion chromatography*, J. Chromatogr. A, **868**, 209-216 (2000).
- IMANISHI, K., SATOH, M., YASUDA, Y., TSUSHIMA, R. ve AOKI, S., *Solvent effect on electrochemical polymerization of aromatic compounds*, J. Electroanal. Chem., **242**, 203-208 (1988).
- ISILDAK, I. ve ASAN, A., *Simultaneous detection of monovalent anions and cations using all solid-state contact PVC membrane anion and cation-selective*

electrodes as detectors in single column ion chromatography, Talanta, **48**, 967-978 (1999).

ISILDAK, I. ve COVINGTON, A.K., *Ion selective electrode potentiometric detection in ion chromatography*, Electroanalysis, **5**, 815-824 (1993).

ISKANDARANI, Z. ve MILLER, T.E., *Simultaneous independent analysis of anions and cations using indirect photometric chromatography*, Anal. Chem., **57**, 1591-1594 (1985).

ITO, A., NII, S., KAWAIZUMI, F. ve TAKAHASHI, K., *Separation of clay minerals based on phase transition of surfactant followed by cooling*, Sep. Purif. Technol, **30**, 139-146 (2003).

ITO, T., SHIRAKAWA, H. ve IKEDA, S., *Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of a concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **12**, 11-20 (1974).

İNEL, O. ve AŞKIN (BÖREKÇİ), A., *Adsorpsiyon of monovalent cations dyes on some silicates*, Tr. J. Chem., **20**, 276-282 (1996).

JACKSON, P.E., *Ion chromatography in environmental analysis*, Encyclopedia of Anal. Chem. (Ed.: Meyers, R.A.), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2779-2801 (2000).

JACKSON, P.E., ROMANO, J.P. ve WILDMAN, B.J., *Studies on system performance and sensitivity in ion chromatography*, J. Chromatogr. A, **706**, 3-12 (1995).

JAKMUNEE, J., PATIMAPORNERT, L., SUTEERAPATARANON, S., LENGHOR, N. ve GRUDPAN, K., *Sequential with lab-at-valve (LAV) approach for potentiometric determination of chloride*, Talanta, **65**, 789-793 (2005).

JAYNES, W.F. ve BOYD, S.A., *Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays*, Soil Sci. Soc. Am. J., **55**, 43-48 (1991).

JAYNES, W.F. ve VANCE, G.F., *Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations*, Clay Clay Miner., **47**, 358-365 (1999).

- JIANG, J.Q., COOPER, C. ve OUKI, S., *Comparison of modified montmorillonite absorbents, Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption*, Chemosphere, **47**, 711-716 (2002).
- JIANG, J.Q. ve GRAHAM, N.J.D., *Enhanced coagulation using Al/Fe(III) coagulants: effect of coagulant chemistry on the removal of colour-causing NOM*, Environ. Technol., **17**, 937-950 (1996).
- JIANG, J.Q. ve GRAHAM, N.J.D., *Preparation and characterization of an optimal polyferric sulphate (PFS) as a coagulant for water treatment*, J. Chem. Technol. Biotechnol., **73**, 351-358 (1998).
- JIANG, J.Q. ve ZENG, Z., *Comparison of modified montmorillonite adsorbents, Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance*, Chemosphere, **53**, 53-62 (2003).
- JONES, V.K., FROST, S.A. ve TOUTER, J.G., *Simultaneous ion chromatographic analysis of anions and mono or divalent cations*, J. Chromatogr. Sci., **23**, 442-445 (1985).
- KADNAR, R. ve RIEDER, J., *Determination of anions in oilfield waters by ion chromatography*, J. Chromatogr. A, **706**, 301-305 (1995).
- KAISER, E., RIVIELLO, J., REY, M., STATLER, J. ve HEBERLING, S., *Determination of trace level ions by high-volume direct-injection ion chromatography*, J. Chromatogr. A, **739**, 71-79 (1996).
- KANNAN, N., SUNDARAM, M.M., *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-A comparative study*, Dyes Pigments, **51**(1), 25-40 (2001).
- KAPINUS, E.N., REVELSKY, I.A., ULOGOV, V.O. ve LYALIKOV, Y.A., *Simultaneous determination of fluoride, chloride, nitrite, bromide, nitrate, phosphate and sulfate in aqueous solutions at 10^{-9} to 10^{-8} % level by ion chromatography*, J. Chromatogr. B, **800**, 321-323 (2004).
- KASAMA, T., WATANABE, Y., YAMADA, H. ve MURAKAMI, T., *Sorption of phosphates on al-pillared smectites and mica at acidic to neutral pH*, Appl. Clay Sci., **25**, 167-177 (2004).

- KAYIKÇI, N., *Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1989).
- KEMULA, W., *Progress in polarography*, Wiley Interscience, New York USA (1962).
- KETELLE, B.H. ve BOYD, G.E., *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, IV. The separation of the yttrium group rare earths*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2800-2812 (1947).
- KRISHNA, B.S., MURTY, D.S.R. ve JAI PRAKASH, B.S., *Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate*, Appl. Clay Sci., **20**, 65-71 (2001).
- KUMAR, S.D., TRIPATHI, V.S., SHENDY, N. ve MAITI, B., *Chloride analysis in magnesium metal using ion chromatography with conductometric detection*, J. Chromatogr. A, **1046**, 155-158 (2004).
- KWON, K.-H., PAENG, K.-J., LEE, D. K., LEE, I.C., HONG, U. S. ve CHA, G.S., *Neutral carrier-based ion-selective electrode with similar sensitivity to different monovalent cations as a detector in ion chromatography*, J. Chromatogr. A, **688**, 350-356 (1994).
- LANGMUIR, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1361-1403 (1918).
- LEE, D.K., LEE, H.J., CHA, G.S., NAM, H. ve PAENG, K.J., *Ion chromatography detector based on solid-state ion-selective electrode array*, J. Chromatogr. A, **902**, 337-343 (2000).
- LEE, J.F., MORTLAND, M.M. ve BOYD, S.A., *Shape selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1**, 2953-2962 (1989).
- LEE, J.F., MORTLAND, M.M., CHIOU, C.T., LKILE, D.E. ve BOYD, S.A., *Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities*, Clay Clay Miner. **38**, 113-120 (1990).
- LEE, K. S., SHIN, J. H., CHA, M. J., CHA, G. S., TROJANOWICZ, M., LIU, D., GOLDBERG, H. D., HOWER, R. W. ve BROWN, R. B., *Multiionophore-based solid-state potentiometric ion sensor as a cation detector for ion chromatography*, Sensors and Actuators B: Chemical, **20**, 239-246 (1994).

- LEGRAS, C.A.A., *Simultaneous determination of anions and divalent cations using ion chromatography with ethylenediaminetetraacetic acid as eluent*, Analyst, **118**, 1035-1041 (1993).
- LI, Z.H. ve BOWMAN, R.S., *Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite*, Water Res., **35** (16), 3771-3776 (2001).
- LOTHENBACH, B., FURRER, G. ve SCHULIN, R., *Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds*, Environ. Sci. Technol., **31**, 1452-1462 (1997).
- MADEJOVÁ, J., *FTIR techniques in clay mineral studies*, Vib. Spectrosc., **31** (1), 1-10 (2003).
- MAEDA, M., TSUJI, A., GANNO, S. ve ONISHI, Y., *Fluorophotometric assay of amino acids by using automated ligand-exchange chromatography and pyridoxal-zinc(II) reagent*, J. Chromatogr., **77**, 434-438 (1973).
- MIZOGUCHI, K., KACHI, N., SAKAMOTO, H., KUME, K., YOSHIOKA, K., MASUBUCHI, S. ve KAZAMA, S., *Magnetic properties in polypyrrole doped by series of dopants*, Synth. Met., **84**, 695-698 (1997).
- MONAGHAN, J.M., COOK, K., GARA, D. ve CROWTHER, D., *Determination of nitrite and nitrate in human serum*, J. Chromatogr. A, **770** (1-2), 143-149 (1997).
- MONTARGES, E., MICHOT, L.J., LHOTE, K., FABIEN, T. ve VILLIERAS, F., *Intercalation of ^{13}Al -polyethyleneoxide complexes into montmorillonite clay*, Clay Clay Miner., **43**, 417-426 (1995).
- MORARU, V.N., *Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media*, Appl. Clay Sci., **19**, 11-26 (2001).
- MORTLAND, M.M., SHAOBAI, S. ve BOYD, S.A., *Clay-organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols*, Clay Clay Miner., **34**, 581-585 (1986).
- NEUMANN, M.G., GESSNER, F., SCHMITT, C.C. ve SARTORI, R., *Influence of the layer charge and clay particle size on the interactions between the cationic dye methylene blue and clays in an aqueous suspension*, J. Colloid Interface Sci., **255**, 254-259 (2002).
- NGILA, J.C., *Flow injection potentiometric analysis with PowerLab*, Phys. Sci., **AN101A**, 1-4 (1998).

- NOVIČ, M., DIVJAK, B. ve PIHLAR, B., *On-column processes in ion chromatographic determination of nitrite and nitrate in heavy mineralized samples*, J. Chromatogr. A, **827**, 83-89 (1998).
- OHTA, K. ve TANAKA, K., *Simultaneous determination of common inorganic anions, magnesium and calcium ions in various environmental waters by indirect uv-photometric detection ion chromatography using trimellitic acid-edta as eluent*, Anal. Chim. Acta, **373**, 189-195 (1998).
- OKEKE, B.C., GIBLIN, T. ve FRANKENBERGER JR., W.T., *Reduction of perchlorate and nitrate by salt tolerant bacteria*, Environ. Pollut., **118** (3), 357-363 (2002).
- ÖZCAN, A., ŞAHİN, M. ve ÖZCAN, A.S., *Adsorption of nitrate onto sepiolite and surfactant-modified sepiolite*, Ads. Sci. Technol., (2005) *Baskıda*.
- ÖZCAN, A.S. ve ÖZCAN, A., *Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite*, J. Colloid Interface Sci., **276**, 39-46 (2004).
- ÖZTÜRK, N. ve BEKTAŞ, T.E., *Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials*, J. Hazard. Mat. B, **112**, 155-162 (2004).
- PAL, O.R. ve VANJARA, A.K., *Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays*, Sep. Purif. Technol., **24**, 167-172 (2001).
- PARK, S.J., SEO, D.I. ve LEE, J.R., *Surface modification of montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites*, J. Colloid Interface Sci., **251**, 160-165 (2002).
- PEKİN, B., *Fizikokimya II*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, Türkiye (1986).
- POELS, I., NAGELS, L.J., VERREYDT, G. ve GEISE, H.J., *Potentiometric detection of organic acids in liquid chromatography using conducting oligomer electrodes*, Anal. Chim. Acta, **370**, 105-113 (1998).
- POLLARD, F.H., NICKLESS, G. ve SPINCER, D., *Quantitative inorganic chromatography, Part X. The chromatographic separation and automatic flame spectrophotometric determination of the alkaline-earth metals*, J. Chromatogr., **11**, 542-548 (1963).
- RIEMAN, W. ve WALTON, F., *Ion exchange in analytical chemistry*, Pergamon, Oxford, UK (1970).

- ROUESSAC, F. ve ROUESSAC, A., *Chemical analysis-modern instrumental methods and techniques*, 4th Edi., John Wiley & Sons, Ltd., New York, USA (2000).
- RYTWO, G., SERBAN, C., NIR, S. ve MARGULIES, L., *Use of methylene blue and crystal violet for determination of exchangeable cations in montmorillonite*, Clay Clay Miner., **39**, 551-555 (1991).
- SAARI-NORDHAUS, R. ve ANDERSON, J.M., *Alternative approach to enhancing cation selectivity in ion chromatography*, J. Chromatogr. A, **1039**, 123-127 (2004).
- SABAH, E. ve ÇELİK, S., *Sepiyolit, oluşumu, özellikleri, kullanım alanları*, Afyon, Türkiye (1998).
- SABAH, E., TURAN, M. ve ÇELİK, M.S., *Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid-heat-activated sepiolites*, Water Res., **36**, 3957-3964 (2002).
- SAMUELSON, L.A. ve DRUY, M.A., *Kinetics of the degradation of electrical conductivity in polypyrrole*, Am. Chem. Soc., **19**, 824-828 (1986).
- SARIKAYA, Y., *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye (1997).
- SCOTT, G. ve CRUNKILTON, R.L., *Acute and chronic toxicity of nitrate to fathead minnows (Pimephales Promelas), Ceriodaphnia Dubia and Daphnia Magna*, Environ. Toxicol. Chem., **19**, 2918-2922 (2000).
- SHEN, Y.-H., *Removal of phenol from water by adsorption-occulation using organobentonite*, Water Res., **36**, 1107-1114 (2002).
- SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., MACDIARMID, A.G., CHIANG, C.K. ve HEEGER, A.J., *Electrical conductivity in doped polyacetylene*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **474**, 578-580 (1977).
- SHUALI, U., BRAM, L., STEINBERG, M. ve YARIV, S., *Infrared study of the thermal treatment of sepiolite and palygorskite saturated with organic acids*, Thermochem. Acta, **148**, 445-456 (1989).
- SHULAMIT, L., *Analysis of ions using high performance liquid chromatography, Ion chromatography*, Articles, Procedures, Tutorials, Presentations and Educational Materials (2002).
- SKOOG, D.A., WEST, D.M. ve HOLLER, F.J., *Fundamentals of analytical chemistry*, 7th Edi., Saunders College Publishing, New York, USA (1996).

- SMALL, H., *Ion chromatography*, Plenum Press, New York, USA (1989).
- SMALL, H., STEVENS, T.S. ve BAUMAN, W.S., *Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection*, Anal. Chem., **47**, 1801-1809 (1975).
- SMITH, F.C. ve CHANG, R.C., *The practice ion chromatography*, Krieger Publishing Company, Florida, USA (1991).
- SMITH, J.A., JAFEE, P.R. ve CHIOU, C.T., *Effect on ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water*, Environ. Sci. Technol., **24**, 1167-1172 (1990).
- SOCIAS-VICIANA, M.M., HERMOSIN, M.C. ve CORNEJO, J., *Removing prometrone from water by clays and organic clays*, Chemosphere, **37**, 289-300 (1998).
- SPACKMAN, D.H., STEIN, W.H. ve MOORE, S., *Automatic recording apparatus for use in chromatography of amino acids*, Anal. Chem., **30**, 1190-1206 (1958).
- STATLER, J., *Ion chromatography*, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry (Ed.: Settle, F.A.), Prentice Hall, USA, 199-210 (1997).
- STEFANOVIC, S.C., BOLANEA, T. ve CURKOVIC, L., *Simultaneous determination of six inorganic anions in drinking water by non-suppressed ion chromatography*, J. Chromatogr. A, **918** (2), 325-334 (2001).
- ŞAHİN, Y., AYDIN, A., ARSLAN UDUM, Y., PEKMEZ, K. ve YILDIZ, A., *Electrochemical synthesis of sulfonated polypyrrole in FSO₃H/acetonitrile solution*, J. Appl. Poly. Sci., **93**, 526-533 (2004).
- ŞENVAR, C., *Fizikokimya, Kimyasal kinetik ve makromoleküller*, Cilt IV, Ankara, Türkiye (1977).
- TAKAKUBO, M., *Electrochemical polymerization of pyrrole in aqueous solutions*, Synth. Met., **18**, 53-58 (1987).
- TARTER, J.G., *Eluent selection criteria for the simultaneous determination of anions and cations*, J. Chromatogr. Sci., **27**, 462-467 (1989).
- TORAISHI, T., NAGASAKI, S. ve TANAKA, S., *Adsorption behavior of IO₃⁻ by CO₃²⁻ and NO₃⁻ – hydrotalcite*, Appl. Clay Sci., **22** (1-2), 17-23 (2002).

- WANG, S.H., RAPTIS, E. ve YEH, J., *Ion chromatography for the determination of sulfate in STEALTH liposomes*, J. Chromatogr. A, **1039**, 51-58 (2004).
- WATANABE, K., TOHDA, K., SUGIMOTO, H., EITOKU, F., INOUE, H., SUZUKI, K. ve NAKAMURA, S., *Ion-sensitive field effect transistor as a monovalent cation detector for ion chromatography and its application to the measurement of Na⁺ and K⁺ concentrations in serum*, J. Chromatogr. Biomed. App., **566**, 109-116 (1991).
- WEBER, Jr., W.J. ve MORRIS, J.C., *Kinetics of adsorption on carbon from solution*, J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., **89**, 31-60 (1963).
- WIBULSWAS, R., WHITE, D.A., ve RAUTIU, R., *Adsorption of phenolic compounds from water by surfactant-modified pillared clays*, Environ. Protect., **77** (B2), 88-92 (1999).
- XU, Q., MORI, M., TANAKA, K., HU, W. ve HADDAD, P.R., *Ion chromatographic separation of hydrogen ion and other common-and divalent cations*, J. Chromatogr. A, **1023**, 239-245 (2004).
- YILDIZ, A., GENÇ, Ö. ve BEKTAŞ, S., *Enstrümantal analiz yöntemleri*, H.Ü. Yayınları, Ankara (1997).
- YÖRÜKOĞULLARI, E., ORHUN, Ö., İNEL, O. ve KAYIKÇI, N., *Doğal zeolit ve bazı yöresel killerin ıslanma ısıları ve katyon değişim kapasitelerinin tayini*, Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, **6**, 63-74 (1990).
- YUE, X.-F., ZHANG, Z.-Q. ve YAN, H.-T., *Flow injection catalytic spectrophotometric simultaneous determination of nitrite and nitrate*, Talanta, **62**, 97-101 (2004).