



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**AZOT-KÜKÜRT ELEKTRON VERİCİ
ATOMLARI İÇEREN LİGANDLAR
KULLANARAK BAZI AĞIR METAL
İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

EBRU ÇETİNKAYA

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Adnan AYDIN

İSTANBUL, 2013

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca her konuda yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof.Dr. Adnan AYDIN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen hocalarım Arş.Gör.Dr. Oya Aydın URUCU'ya, Arş.Gör. Zeynep YURTMAN GÜNDÜZ'e, Arş.Gör.Dr. Soner ÇUBUK'a, Yrd.Doç.Dr. Sabahattin DENİZ'e, arkadaşlarım Çağla Çağlı'ya ve Nuray Şenyüz'e teşekkür ederim.

FEN-C-DRP-200611-0211 sayılı proje ile tezime maddi katkı sağlayan Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca deneysel tecrübelerini paylaşan sevgi ve desteklerini esirgemeyen aynı çalışma ortamını paylaştığım Emel EREN'e, Selin ÖZEN'e, Sevinç KARADAĞ'a, Seda DEVECİ'ye ve Ali ŞENLİKÇİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman varlıklarını hissettiğim sevgili ablam Ayşe GÜRSOY'a, eşim Uğur ÇETİNKAYA'ya ve neşe kaynağım sevgili oğlum Oğuz ÇETİNKAYA'ya gösterdikleri sabır için teşekkür ederim.

Mayıs, 2013

Ebru ÇETİNKAYA

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
YENİLİK BEYANI	viii
SEMBOLLER	ix
KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi	3
1.1.1. Elektrokimyasal yollarla zenginleştirme	5
1.1.2. Çöktürme veya birlikte çöktürme ile zenginleştirme	5
1.1.3. Uçurma ile zenginleştirme	6
1.1.4. Atom yakalama ile ön zenginleştirme	6
1.1.5. Ekstraksiyon ile zenginleştirme	6
1.1.5.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme	7
1.1.5.2. Sentetik reçinelerle katı-sıvı ekstraksiyonu	7
1.2. Katı Faz Ekstraksiyonu	9
1.2.1. Katı faz ekstraksiyonunun temel uygulama yolları	10
1.2.1.1. Çalkalama	10
1.2.1.2. Kolon tekniği	10
1.3. Eser Elementlerin Adsorban Üzerinde Tutunması	13
1.3.1. Kompleks oluşumu	13
1.3.1.1. İminodiasetik asit (IDA) reçineleri	14
1.3.1.2. Hidroksamik asit reçineleri	15
1.3.1.3. Tiyoglikolat reçineleri	15
1.4. Adsorpsiyon	15
1.4.1. Adsorpsiyon izotermi	17
1.4.1.1. Langmuir denklemi	17
1.4.1.2. Freundlich denklemi	18

1.5. İlgili Kaynak Araştırması	20
1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	30
1.6.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi	31
1.6.2. Işık kaynakları	31
1.6.3. Atomlaştırıcılar	32
1.6.3.1. Alevli atomlaştırıcılar	32
1.6.3.2. Alevsiz atomlaştırıcılar	32
1.6.4. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler	32
1.6.5. AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler	33
1.6.5.1. Duyarlık	33
1.6.5.2. Doğruluk	34
1.6.5.3. Kesinlik	34
1.6.5.4. Gözlenebilme sınırı (LOD)	34
1.6.5.5. Tayin sınırı (LOQ)	34
1.6.5.6. Seçicilik	34
1.6.6. AAS ile elementlerin kantitatif tayini	34
1.6.6.1. Analitik doğru yöntemi	35
1.6.6.2. Standart ekleme yöntemi	35
2. MATERYAL VE YÖNTEM	37
2.1. Cihazlar	37
2.1.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS)	37
2.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FT-IR)	37
2.1.3. Nükleer magnetik rezonans spektrometresi (NMR)	37
2.1.4. Elementel analiz (CHNS) Cihazları	37
2.1.5. pH metre	38
2.1.6. Manyetik karıştırıcı	38
2.1.7. Terazî	38
2.1.8. Saf su cihazı	38
2.1.9. Etüv	38
2.2. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler	38
2.2.1. Adsorban sentezlenmesinde kullanılan kimyasallar	38
2.2.2. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler	39
2.2.2.1. Standard ana çözeltiler	39
2.2.2.2. Tampon çözeltiler	39

2.2.2.3. Ara çözeltiler	39
2.2.2.4. Yabancı iyon etkisi için kullanılan çözeltiler	39
2.2.2.5. Geri kazanım için kullanılan çözeltiler	40
2.3. Yöntem	40
2.3.1. Adsorbanın (1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazid) sentezi ve karakterizasyonu	40
2.3.2. Sentezlenen adsorban kullanılarak kesikli (batch) ve kolon (sürekli) yöntemiyle Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda ve geri kazanımında optimum koşulların belirlenmesi	46
2.3.2.1. pH etkisi	48
2.3.2.2. Temas süresinin etkisi	48
2.3.2.3. Adsorban miktarının etkisi	49
2.3.2.4. Geri kazanım çözeltisinin cinsi ve miktarı	49
2.3.2.5. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin konsantrasyonunun etkisi	50
2.3.2.6. Yabancı iyon etkisi	50
2.3.2.7. Kolon çalışma ortamının hazırlanması	50
2.3.2.8. Kolon çalışmalarında örnek akış hızının etkisi	50
2.3.2.9. Sıyırma çözeltisinin akış hızının etkisi	51
2.3.2.10. Örnek hacminin adsorpsiyona etkisi ve zenginleştirme faktörleri	51
2.3.2.11. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	51
2.3.3. Geliştirilen metodun geçerliliğinin incelenmesi	52
2.3.3.1. Gözlenebilme ve tayin sınırlarının belirlenmesi	53
2.3.3.2. Sıyırma reaktiflerinin belirlenmesi ve tekrarlanabilirlik	53
2.3.3.3. Gerçek örneklerle çalışma	54
2.3.4. Örneklerin alevli atomik absorpsiyon ile analizlenmesi	54
2.3.4.1. Analitik çalışma doğrusunun elde edilmesi	54
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	58
3.1. Adsorbanın Karakterizasyonu ve Yapı Aydınlatılması	58
3.2. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonlarında ve Geri Kazanımlarında Optimum Şartların Belirlenmesi	58
3.2.1. pH etkisi	59
3.2.2. Temas süresinin etkisi	60
3.2.3. Adsorban miktarının etkisi	62
3.2.4. Geri kazanım çözeltisinin cinsi ve miktarı	64

3.2.5. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) konsantrasyonunun etkisi	67
3.2.6. Yabancı iyon etkisi	68
3.2.7. Kolon çalışmalarında örnek akış hızının etkisi	70
3.2.8. Sıyırma çözeltilisinin akış hızının sıyırma verimine etkisi	71
3.2.9. Örnek hacminin adsorpsiyona etkisi ve zenginleştirme faktörleri	72
3.2.10. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	76
3.2.10.1. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	76
3.2.10.2. Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	80
3.2.10.3. Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	82
3.2.10.4. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	86
3.3. Geliştirilen Metodun Geçerliliğinin İncelenmesi	89
3.3.1. Zenginleştirme sonrasında gözlenebilme ve tayin sınırlarının belirlenmesi	89
3.3.2. Tekrarlanabilirlik	89
3.3.3. Geri kazanım (Gerçek örneklerle çalışma)	90
4. SONUÇ	94
4.1.Önerilen Zenginleştirme Yöntemi	95
KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

AZOT-KÜKÜRT ELEKTRON VERİCİ ATOMLARI İÇEREN LİGANDLAR KULLANARAK BAZI AĞIR METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Çalışmada azot ve kükürt içeren adsorban olarak 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazid ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen adsorbanın Fourier dönüşüm kızıl ötesi (FT-IR) spektrumu, CHNS elementel analiz, ¹H (proton) nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumu ile yapı karakterizasyonu yapılmıştır. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ve geri kazanımına etki eden pH, temas süresi, adsorban miktarı, ağır metal iyonlarının derişimi, geri kazanım çözeltisinin miktarı ve cinsi, örnek hacmi, yabancı iyon etkisi incelenmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir. Adsorpsiyonun en fazla olduğu optimum pH Cu(II) için 5, Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için ise 7 olarak bulunmuştur. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirme faktörleri bulunarak gözlenebilme ve tayin sınırları belirlenmiştir. Metallerin gözlenebilme sınırları 0,09-1,11 µg L⁻¹ aralığında, tayin sınırları ise 0,19-2,17 µg L⁻¹ aralığında değişmektedir. Söz konusu metallerin adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve sentezlenen adsorbanın her bir metal için maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) metallerinin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 17,27; 10,98; 12,29 ve 11,92 mg g⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntemin musluk suyu, deniz suyu ve mineralli su örneklerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II)'nin zenginleştirilmesinde kullanabileceği uygun görülmüştür. Adsorban, çok düşük derişimlerde çeşitli ortamlardan alınan su ve gerçek örneklerden Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonunun zenginleştirilmesinde kullanılmış ve derişimler tayin sınırlarının üzerine çıkarıldıktan sonra bakır, nikel, kurşun, kadmiyum içeriği alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS) ile tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zenginleştirme, eser element, bakır, nikel, kurşun, kadmiyum, kompleks, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS)

Mayıs, 2013

Ebru ÇETİNKAYA

ABSTRACT

ENRICHMENT OF SOME HEAVY METAL IONS USING NITROGEN SULPHUR ELECTRON-DONATING LIGANDS

In this study, 1,5-bis(phenylthiocarbamoyl)thiocarbohydrazide ligand was synthesized as a nitrogen and sulfur containing adsorbent. The structure characterization of the synthesized adsorbent was made by Fourier Transform Infrared Spectrum (FT-IR), CHNS Elemental Analysis, and ^1H (proton) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectrum. pH, contact time, the amount of adsorbent, the concentration of heavy metal ions, the amount and type of eluent solution, sample volume, and the foreign ion effect that affect the adsorption and desorption of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ions were investigated and the optimum conditions were evaluated. The optimum pH value for maximum adsorption was evaluated as 5 for Cu(II), and 7 for Ni(II), Pb(II), Cd(II) ions. The detection limit of the metals varies between $0.09\text{-}1.11\ \mu\text{g L}^{-1}$, and the limit of quantitation $0.19\text{-}2.17\ \mu\text{g L}^{-1}$. The Langmuir adsorption isotherms of the respective metals were examined and the maximum adsorption capacity of the synthesized adsorbent was calculated for each metal. The adsorption capacity of Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Cd(II) metals was obtained as 17.27; 10.98; 12.29 and 11.92 mg g^{-1} , respectively.

It was deemed appropriate to use the developed methodology in enrichment of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ions in tap water, sea water and mineral water samples. The adsorbent was used in enrichment of very low concentrations of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ions, which were obtained from water and real water samples of various medias, and the copper, nickel, lead and cadmium contents were determined by flame atomic absorption spectrophotometer (F-AAS) after increasing the concentrations of those ions over the quantitation limits.

Key words: Enrichment, trace elements, copper, nickel, lead, cadmium, complex, flame atomic absorption spectrophotometer (FAAS).

May, 2013

Ebru ÇETİNKAYA

YENİLİK BEYANI

AZOT-KÜKÜRT ELEKTRON VERİCİ ATOMLARI İÇEREN LİGANDLAR KULLANARAK BAZI AĞIR METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesi için sentezlenen 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazid ligandı yeni bir adsorban olarak kullanılmıştır. Sentezlenen adsorban ile zenginleştirme yapılarak Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) metal iyonlarının derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS) ile tayin edilebilir düzeye çıkarılmıştır. Geliştirilen yöntem yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip basit, kullanışlı ve hızlı bir yöntemdir. Ayrıca geliştirilen zenginleştirme yöntemi seçiciliği yüksek olduğundan alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS)'nde gözlenen girişim etkileri azalmış ve sonuçların doğruluğu artmıştır.

Mayıs, 2013

Prof. Dr. Adnan AYDIN

Ebru ÇETİNKAYA

SEMBOLLER

- a_L** : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L mg⁻¹)
- C** : Konsantrasyon (mg L⁻¹)
- °C** : Santigrad derece
- C_o** : Analitin organik fazdaki toplam derişimi (mg L⁻¹)
- C_o** : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg L⁻¹)
- C_{aq}** : Analitin sulu fazdaki toplam derişimi (mg L⁻¹)
- C_e** : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg L⁻¹)
- d** : Yoğunluk (g ml⁻¹)
- dk** : Dakika
- dm** : Desimetre
- E** : Uyarma enerjisi
- g** : Gram
- I** : Ortamdan çıkan ısıma şiddeti
- I_o** : Ortama gelen ısıma şiddeti
- k** : Boltzman sabiti
- K** : Zenginleştirme Katsayısı
- K_L** : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L g⁻¹)
- K_F** : Freundlich denge sabiti
- L** : Litre
- M** : Molar derişim (mol L⁻¹)
- mL** : Mililitre
- mg** : Miligram
- μg** : Mikrogram
- μl** : Mikrolitre
- μmol** : Mikromol
- μm** : Mikrometre
- N_o** : Temel düzeydeki atom sayısı
- N₁** : Uyarılmış düzeydeki atom sayısı
- n** : Freundlich denge sabitleri
- n⁻¹** : Heterojenite faktör

- nm** : Nanometre
ng : Nanogram
N : Deneş sayısı
q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g⁻¹)
Q_T : Elementin zenginleştirilmeden önceki miktarı
Q_T⁰ : Elementin zenginleştirmeden sonraki miktarı
Q_{max} : Tek tabakalı adsorban kapasitesi
R : Geri kazanım
r² : Regresyon katsayısı
R_L : Dağılma
S : Standart sapma
s : Saat
sn : Saniye
T : Mutlak sıcaklık
 \bar{x} : Ortalama

KISALTMALAR

A-AAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi
AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
APDC	: Amonyum prolidinditiyokarbamat
ICP	: İndüktif eşleşmiş plazma
BA	: 2-benzotiyazolasetat
CHNS	: Karbon hidrojen azot kükürt
DMF	: Dimetilformamit
DPTH	: 1,5-bis(di-2-piridil)metilentiyo-karbohidrazit
DDTP-NH₄	: Amonyumdietiltiyofosfat
EDL	: Elektrotsuz boşalım lambaları
EDTA	: Etilendiamin tetra asetik asit
EN	: Erime noktası
ES	: Elüsyon çözücüsü
F	: Fonksiyonel grup
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi
G.K	: Geri kazanım
IAMTAH	: İzatin-3-(4'-amino-5'-merkapt-1,2,4-triazol-3-yl)-hidrazon
ICP-OES	: İndüktif olarak çiftleşmiş plazma - optik emisyon spektroskopisi
IDA	: İminodiasetik Asit
KFE	: Katı faz ekstraksiyon
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
Ma	: Molekül ağırlığı
MCEM	: Karışık selüloz ester membran
MI	: Matris iyonları
MS	: Matris çözücüsü
MWNTs	: Çok duvarlı karbon nanotüplerde
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
OKL	: Oyuk katot lambası
Purpald	: 4-amino-3-hidrazin-5-merkapt-1,2,4-triazol

PAN	: 1-2(piridazol)-2-naftol
PS-DVB	: Polysitiren-divinilbenzen
RSD	: Bağıl standart sapma
SAX	: Kuvvetli anyon değiştirici
SCX	: Kuvvetli katyon değiştirici
TAM	: 2-(2-tiyazol)-5-dimetilaminofenol
TE	: Eser element
TS-gel	: Metiltiyosalisilat silika gel
TSA	: Tayin sınırının altında
ZF	: Zenginleştirme faktörü

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 1.1. Difeniltiyokarbazon ile kurşunun verdiği kompleks	7
Şekil 1.2. Örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken KFE ayırım tekniği	10
Şekil 1.3. Katı faz ekstraksiyonu uygulama basamakları	11
Şekil 1.4. KFE mikroplakaları	12
Şekil 1.5. Çeşitli ticari KFE kolon ve diskleri	12
Şekil 1.6. Vakum manifoldu	13
Şekil 2.1. 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazidin sentezi	41
Şekil 2.2. Adsorbanın IR spektrumu	42
Şekil 2.3. Adsorbanın DMF-1 H (proton) NMR spektrumu	43
Şekil 2.4. 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazidin metiliodür ile alkollü KOH'li ortamdaki reaksiyonu	44
Şekil 2.5. 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazidin tautomer formülleri	45
Şekil 2.6. Tiyoüre birimindeki protonun kopması	45
Şekil 2.7. Adsorbanın metal adsorplama kabiliyetinin incelenmesi	47
Şekil 2.8. A-AAS' de Cu(II) için analitik çalışma doğrusu	55
Şekil 2.9. A-AAS' de Ni(II) için analitik çalışma doğrusu	56
Şekil 2.10. A-AAS' de Pb(II) için analitik çalışma doğrusu	56
Şekil 2.11. A-AAS' de Cd(II) için analitik çalışma doğrusu	57
Şekil 3.1. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	59
Şekil 3.2. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	61
Şekil 3.3. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	63
Şekil 3.4. Cu(II) iyonun adsorpsiyonuna örnek hacminin etkisi	74

Şekil 3.5. Ni(II) iyonun adsorpsiyonuna örnek hacminin etkisi	74
Şekil 3.6. Pb(II) iyonun adsorpsiyonuna örnek hacminin etkisi	75
Şekil 3.7. Cd(II) iyonun adsorpsiyonuna örnek hacminin etkisi	75
Şekil 3.8. Cu(II) elementinin Langmuir adsorpsiyon izotermi	78
Şekil 3.9. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	78
Şekil 3.10. Ni(II) elementinin adsorpsiyon izotermi	81
Şekil 3.11. Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	81
Şekil 3.12. Pb(II) elementinin adsorpsiyon izotermi	84
Şekil 3.13. Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	84
Şekil 3.14. Cd(II) elementinin adsorpsiyon izotermi	87
Şekil 3.15. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	87

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 1.1. Ön zenginleştirmenin temel terimleri	4
Tablo 1.2. İyon değiştirici reçinelerin tipleri ve özellikleri	8
Tablo 2.1. A-AAS'de elementlerin ölçüm koşulları	37
Tablo 2.2. Adsorbanın elementel analiz sonuçları	44
Tablo 2.3. Metallerin adsorpsiyonu için optimum pH değerleri	48
Tablo 2.4. Metallerin adsorpsiyonu için temas süresi değerleri	49
Tablo 2.5. Metallerin adsorpsiyonu için optimum pH, temas süresi ve kullanılan adsorban miktarı değerleri	49
Tablo 2.6. Metallerin adsorpsiyonu için optimum pH, adsorbandan geri kazanım (G.K.) çözeltilerinin cinsi ve hacimleri	51
Tablo 2.7. Sıyırma çalışmaları için Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının deneysel şartları	54
Tablo 2.8. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının analizleri için analitik çalışma doğru denklemleri	57
Tablo 3.1. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyon yüzdesine pH'ın etkisi	60
Tablo 3.2. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyon yüzdesine temas süresinin etkisi	62
Tablo 3.3. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyon yüzdesine adsorban miktarının etkisi	64
Tablo 3.4. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin geri kazanılmasında kullanılan çözeltiler ve konsantrasyonlarının geri kazanım yüzdesine etkisi	66
Tablo 3.5. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin geri kazanılmasında kullanılan çözelti hacimlerinin geri kazanım yüzdesine etkisi	67
Tablo 3.6. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi	68

Tablo 3.7. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonuna yabancı iyon etkisi	69
Tablo 3.8. Cu(II) iyonunun adsorpsiyonuna örnek akış hızının etkisi	71
Tablo 3.9. Cu(II) iyonunun geri kazanımına sıyırma çözeltisinin akış hızının etkisi	72
Tablo 3.10. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna örnek hacminin etkisi	73
Tablo 3.11. Zenginleştirme faktörleri	76
Tablo 3.12. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir verileri	77
Tablo 3.13. Cu(II) iyonunun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve verileri	79
Tablo 3.14. Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir verileri	80
Tablo 3.15. Ni(II) iyonunun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve verileri	82
Tablo 3.16. Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir verileri	83
Tablo 3.17. Pb(II) iyonunun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve verileri	85
Tablo 3.18. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir verileri	86
Tablo 3.19. Cd(II) iyonunun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve verileri	88
Tablo 3.20. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin zenginleştirme sonrasında gözlenebilme ve tayin sınırları	89
Tablo 3.21. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının tekrarlanabilirliği	90
Tablo 3.22. Musluk suyunda Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) analizi	91
Tablo 3.23. Mineralli suda Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) analizi	92
Tablo 3.24. Deniz suyunda Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) analizi	93

1. GİRİŞ

Ağır metaller sanayileşmenin hızlı büyümesi sonucu madencilik ve eritme demir cevherleri, yüzey kaplama sanayi, enerji ve yakıt üretimi, gübre ve pestisit endüstrileri ve uygulamaları, metalürji, demir-çelik endüstrisi, elektro-kaplama, elektroliz, elektro-ozmos, deri işleme, fotoğrafçılık, elektrikli ev aletleri imalatı, metal yüzey işleme, havacılık ve atom enerjisi teçhizatları vb. gibi çeşitli tipte kaynaklardan ortaya çıktığında çevre kirliliğinde artışa neden olarak insan sağlığını ve ekosistemi tehdit eder hale gelmektedir (Shirkhanloo ve ark., 2011).

Bakır, nikel, kurşun ve kadmiyum insan sağlığına zararlı olan ağır metallerdir. Doğal ekosistem zehirli ağır metallere maruz kaldığında insan vücudunda kurşun, kadmiyum, nikel ve bakır gibi metal iyonlarının birikimi doğrudan alım veya besin zinciri yoluyla gerçekleşir. Bu nedenle ağır metallerin doğal çevreye ulaşması engellenmelidir.

Bakır gerekli bir besin elementidir ve karbonhidrat ve yağ metabolizmasında önemli rol oynar. Ayrıca oksidatif zarar verebilen bir redoks geçiş metalidir. Bakırın yüksek konsantrasyonları toksik etkiye sahiptir ve DNA, proteinler ve lipitlerde oksidatif zararının artmasına neden olabilir. Diğer taraftan bakır antioksidan savunma için gereklidir ve bakır eksikliği vücudun oksidatif stres ile başa çıkma kabiliyetini azaltır. Besin elementlerin bir kısmı bakır ile etkileşir ve onun toksik etkisini değiştirir (Gaetke ve Chow,2003; Shirkhanloo ve ark., 2011).

Nikel, endüstriyel proseslerde metallerin kullanımı ve atıkların yakılmasından, nikel madenciliğinden ve rafineri işlemlerinden yayılarak atmosfere salınmaktadır. Yağ ve kömür yakarak elektrik üreten işletmeler ve çöp yakma fırınları tarafından da atmosfere nikel salınımı söz konusudur. Solunum yoluyla vücuda alınan nikel sülfat ve nikel klorür gibi çözünebilen nikel tuzları vücuttan daha hızlı atılırken, çözünmeyen nikel bileşikler akciğerde tutulur. Plazmadan çözünebilen nikel türlerin atılabilmesi için yarılanma ömrü 14-40 saat arasındadır (Schäfer, 1999). Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır. Nikelin toksikolojik etkileri temel olarak üç grupta incelenebilmektedir; 1) kanserojen etki, 2) solunum sistemine etki, 3) dermatolojik (alerjik) etki (Şener, 2012).

Kurşun canlılar ve çevre açısından en toksik metallere biridir. Kurşun miktarının çok düşük seviyesi bile canlılara zarar vermektedir. Kurşun genellikle solunum ve yiyeceklerle alınmaktadır. Kurşun, dokularda birikerek insanlarda ve hayvanlarda ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Kandaki kurşunun yarılanma ömrü ortalama 35 gündür (Cohen ve Rhydderch, 2012). Bu metal, biyosentezleri inhibe eder ve böbrekleri, beyin hücrelerini ve karaciğer zarının geçirgenliğini etkileyerek bazı fonksiyonları azaltır. Vücutta birikerek bulantı, kusma, ishal, terleme gibi şikâyetlere ve bazı durumlarda kasılmalara, koma ve ölüme yol açabilir. Su sistemlerindeki kurşun kirliliği ise özellikle gelişmekte olan ülkelerde yaşam kalitesini ciddi olarak etkilemektedir (Shirkhanloo ve ark., 2011).

Kadmiyum vücuda solunum yoluyla, yiyeceklerle ve sudan alınabilir. Tüm kadmiyum bileşikleri tehlikeli ve zararlıdır. Kadmiyum ve kadmiyum bileşiklerinin insanlarda kansere yol açtığı 1993 yılında IARC (International Agency for Cancer Research) tarafından yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir. Kadmiyum ayrıca böbrek yaralanmalarına neden olabilir ve böbreğin kalsiyum ve fosfat dengesini bozabilir. Örneğin eritildiğinde buharlaşan kadmiyum atmosfere karışır ve yüksek derişimlerde insan ölümlerine neden olan böbrek ile ilgili hastalıklara ve amfizeme yol açar (Shirkhanloo ve ark., 2011; Report on Carcinogens, 2011).

Eser metallere tayini analitik kimyanın en önemli hedeflerinden birini oluşturmaktadır. Aynı zamanda biyoloji ve tıp gibi farklı alanlarda da eser element tayinine büyük önem gösterilmiştir. Su ve biyolojik örneklerdeki ağır metallere tayini için çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS), indüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)'ne göre düşük kurulum ve işletim maliyeti, çalışma kolaylığı gibi sebeplerden ötürü rutin metal tayinleri için çok cazip bir yöntemdir. Ancak örneklerin doğrudan enstrümantal analizi, matris bileşenlerin girişim etkilerinden dolayı zordur. Ayrıca gerçek örneklerdeki eser metallere düşük seviyesi A-AAS'nin tayin alt sınırının yüksekliği nedeni ile uyumlu değildir (Daorattanachai, 2005; Shirkhanloo ve ark., 2011).

Zenginleştirme metallere çok düşük konsantrasyonlarından kaynaklanan problemleri çözebilir ve ağır metallere tayinini basitleştirebilir. Zenginleştirme ayrıca matris bileşenlerinden ayrımı sağlayabilir (Zolotov, 1978). Birlikte çöktürme, çözücü

ekstraksiyonu, membran ekstraksiyonu, elektro-biriktirme, katı faz ekstraksiyon gibi çeşitli zenginleştirme yöntemleri vardır (Daorattanachai, 2005). Bu zenginleştirme yöntemleri içinde katı faz ekstraksiyon yöntemi kolaylığı, hızlı olması ve yüksek zenginleştirme faktörü elde etme yeteneğiyle en etkili çoklu element ön zenginleştirme metodlarından biridir (Irving, 1973; Shirkhanloo ve ark., 2011).

Çalışmada yapısında azot ve kükürt gibi verilebilen elektronları içeren adsorban olarak 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazid ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen adsorban geçiş metal katyonlarını kompleks oluşumu yoluyla bağlayabilmekte olup yapısı FT –IR, CHNS elementel analiz, ¹H (proton) NMR spektrumu ile belirlenmiştir. Tiyokarbohidrazid ve fenil isotiyosiyanat arasındaki reaksiyondan faydalanarak hazırlanan kompleksleştirici adsorbanda (Guha ve De, 1924) Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH, temas süresi, adsorban miktarı, ağır metal iyonlarının derişimi ve desorpsiyonuna ise geri kazanım çözeltisinin miktarı ve türü, örnek hacminin geri kazanıma etkisi, yabancı iyon etkisi incelenerek en uygun şartlar belirlenmiştir. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirme faktörleri bulunarak zenginleşme sonrası yeni gözlenebilme ve tayin sınırları belirlenmiştir. Söz konusu metallerin katı yüzeydeki adsorpsiyon izotermeleri incelenmiş ve sentezlenen adsorbanın her bir metal için maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Adsorban, çok düşük derişimlerde çeşitli ortamlardan alınan su ve gerçek örneklerden Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonunun zenginleştirilmesinde kullanılmış ve derişimler A-AAS'in tayin sınırlarının üzerine çıkarıldıktan sonra bakır, nikel, kurşun, kadmiyum içeriği alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS) ile tayin edilmiştir.

1.1. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi

Zenginleştirme işlemi, uygulanacak analitik yöntemin tayin sınırı örnek içindeki eser elementlerin derişimlerinden yüksek ise kullanılmaktadır. Zenginleştirme çoğunlukla analiz edilecek maddenin tayininin yanlış sonuçlanmasına neden olan matrisin ortamdaki uzaklaşmasını sağlamaktadır. Zenginleştirilmiş örnekte eser elementlerin nisbi yoğunluğu, başlangıçtaki örnekteki örnekten daha yüksek olmak zorundadır.

Doğrudan analizde çok düşük tayin sınırına sahip hassas enstrümantal metodlardaki gelişmelere rağmen, zenginleştirmenin önemi azalmamıştır. Bilakis, özellikle tayin yöntemleriyle yeni kombinasyonlar sayesinde olanaklar artmaktadır. Diğer taraftan, ön

zenginleştirme analiz süresini uzatan ve analizi karmaşıklaştıran bir işlemdir. Tayin edilebilen eser elementlerin sayısı bazen doğrudan analiz ile belirlenebilenlerden daha düşüktür. Özel çalışma işlemleri, yüksek saflıkta reaktifler, özel ekipmana sahip laboratuvarlar ve ekipmanlar için özel malzemeler gereklidir. Ancak, avantajları daha ağır basmaktadır (Tolg ve ark., 1988).

Ön zenginleştirmeyi tanımlamak için üç nicel özellik kullanılmaktadır; geri kazanma, zenginleştirme katsayısı ve ayırma katsayısı. Bu özelliklerin anlamları Tablo 1.1'de verilmiştir (Tolg ve ark., 1988).

Tablo 1.1. Ön zenginleştirmenin temel terimleri

Ön Zenginleştirme Terimleri	
Geri kazanım (R)	$R = Q_T / Q_T^0$ Q_T ve Q_T^0 sırasıyla eser elementin zenginleştirilmiş örnekteki ve örnekteki miktarı veya hacmidir. Genellikle yüzde (%) olarak ifade edilir. $R = \% 100 = 1,00 = Q_T / Q_T^0 \rightarrow Q_T = Q_T^0$
Zenginleştirme Katsayısı (K)	$K = (Q_T / Q_M) / (Q_T^0 / Q_M^0)$ Q_M ve Q_M^0 sırasıyla matrisin ön zenginleştirmeden önceki ve sonraki miktarı veya hacmidir. Eğer R % 100 ise, $K = Q_M^0 / Q_M$ olur.

Eser ağır metallerin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemler tayin basamağında aşağıdaki avantajları sağlamış olur:

- Seçimlilik artar.
- Eser metallerin derişimi zenginleştirme işlemi ile arttığından dolayı, yöntemin tayin kapasitesi artmış olur.
- Eser metaller uygun ortama alındığından dolayı örnek altyapısından kaynaklanan girişim (özellikle zemin girişimi) etkileri giderilmiş olur (Soylak, 2009).

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan başlıca yöntemler; elektrokimyasal yollarla zenginleştirme, çöktürme veya birlikte çöktürme ile zenginleştirme, uçurma ile zenginleştirme, atom yakalama ile zenginleştirme ve ekstraksiyon ile zenginleştirilmedir.

1.1.1. Elektrokimyasal yollarla zenginleştirme

Bu ön zenginleştirme yöntemi, elektriksel akımın elektrotlar içeren bir sistemde elektrokimyasal hücreden geçerek kimyasal reaksiyonların meydana gelmesini sağlayan elektroliz ilkelerine dayanmaktadır. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır. Elektroliz için elektrot yapımında platin ve grafit gibi malzemeler sıkça kullanılır. Bu malzemelerin tercih edilmesi inertlik özellikleriyle açıklanabilir (Pereira ve ark., 2003).

Elektrokimyasal işlemlerin önemli özelliklerinden biri, metallerin kompleksleştirilmesi ve adsorban modifikasyonu gibi ek analitik basamaklar olmaksızın sağlanan seçiciliktir; çünkü seçiciliğin artırılması için gerekli olan tek şey uygun indirgenme potansiyelinin seçilmesidir (Pereira ve ark., 2003).

1.1.2. Çöktürme veya birlikte çöktürme ile zenginleştirme

Metal kompleksleştirici organik maddeler, iyonlaşabilen anorganik maddelerdeki metal kationlarını çöktürmek için kullanılmaktadır. Çöktürme ile zenginleştirmeyi etkileyen en önemli faktörler pH ve sıcaklıktır.

Birlikte çöktürme, gerçekte çözünebilen bileşiklerin, çökelti oluşumu sırasında çözültiden uzaklaştırılmasıdır. Çözültinin, birlikte çöken türler yönünden doymuş olmadığını anlamak önemlidir. Çökeltinin, çözünürlük çarpımı aşılmış ikinci bir madde ile kirlenmesi birlikte çöktürme olarak değerlendirilmez. Dört çeşit birlikte çöktürme olayı vardır; yüzey adsorpsiyonu, karışık kristal oluşumu, hapsetme ve mekanik sürüklenme. Yüzey adsorpsiyonu ve karışık kristal oluşumu, birer denge olayıdır. Hapsetme ve mekanik sürüklenme ise, kristal büyümesinin kinetiği dolayısıyla ortaya çıkan olaylardır (Skoog ve ark., 2004).

Anorganik veya organik bileşikler birlikte çöktürme reaktifleri olarak sınıflandırılabilirler. Anorganik bazlar kullanıldığında $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Ni(OH)_2$,

$\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Hf}(\text{OH})_4$ ve $\text{Zr}(\text{OH})_4$ gibi farklı kolloidler oluşur, metalin birlikte çökmesine olanak sağlanır. Seçilen organik reaktifler, genellikle katyonlarla nötral kompleksler oluşturabilenlerdir (Pereira ve ark., 2003).

1.1.3. Uçurma ile zenginleştirme

Yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde çözelti ortamı ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekmektedir. Uçurma ve ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir. Hem ortam hem de eser element çözültiden uçurularak ayrılabilir.

1.1.4. Atom yakalama ile ön zenginleştirme

Atom tutuklama atomun optik yolda kalma süresini arttırmak ve/veya metali atomlaştırıcıya daha derişik halde göndermek için kullanılmaktadır. Bu yönü ile sık sık ön zenginleştirme amacıyla kullanılmaktadır (Pereira ve ark., 2003).

1.1.5. Ekstraksiyon ile zenginleştirme

Ekstraksiyon, karışımdaki bir maddenin bir fazdan başka bir faza çekilmesi işlemine denilmektedir. Ekstraksiyon işleminde öncelikle ekstrakte edilecek etken maddenin kimyasal yapısına ve fiziksel özelliklerine uygun şartların sağlanması ve uygun çözücünün seçilmesi önemlidir. Ekstraksiyon işleminin gerçekleştirilmesinden sonra, ekstraktın fraksiyonlanması, kromatografik metodlarla ayrılması ve saflaştırılması gibi işlemler gerekir.

Ekstraksiyon yöntemi ile metaller ligantlarla belirli bir pH'da kompleks oluştururlar ve yine belirli bir pH'da uygun bir çözücü ile başka bir ortama alınırlar. Ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilen bu metallerle yaygın olarak kullanılan organik ligandlar; 8-hidroksikinolin ve türevleri, β -diketonlar, nitrozofenoller, ditizon ve türevleri, dialkilditiyofosforik asitler, ditiyooller ve ditiyokarbamatlardır.

Ekstraksiyon işlemi Nernst Dağılım Yasası'na dayanmaktadır. Sulu fazdan organik faza geçen madde miktarının büyüklüğü ekstraksiyon verimliliği olarak tanımlanmaktadır. Dağılım oranı, D, aşağıdaki eşitlik (Nernst denklemi) ile hesaplanmaktadır.

$$D = \frac{\sum C_o}{\sum C_{aq}} \quad (1.1)$$

Denge kurulduğunda;

ΣC_o : metalin organik fazdaki toplam derişimini

ΣC_{aq} : metalin sulu fazdaki toplam derişimini

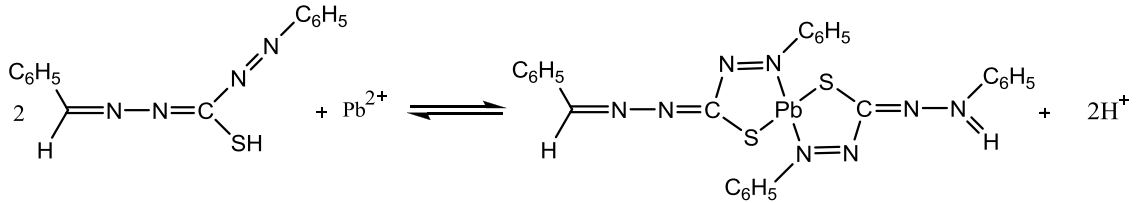
ifade etmektedir.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon yöntemleri; sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyonudur.

1.1.5.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu birbiri ile karışmayan iki farklı sıvı faz (genellikle sulu ve organik faz) arasındaki dağılımı esas almaktadır. Bu yöntemde fazlardan biri su iken diğeri ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Bu işlem anorganik ve organik bileşiklerin ayrılması ve ön zenginleştirilmesi için kullanışlıdır (Pereira ve ark., 2003).

Metallerin özel durumunda sıvı-sıvı ekstraksiyon farklı yollarla gerçekleştirilir. Genellikle, nötral kompleks bileşikleri kullanılır. Oluşturulan metal kompleksleri nötral iseler metalin sulu ortamdan organik faza ekstrakte olmasına olanak tanır. Örneğin Şekil 1.1'de, difeniltiyokarbazon ile yapılan kurşun şelatlama reaksiyonu gösterilmektedir (Pereira ve ark., 2003).



Şekil 1.1. Difeniltiyokarbazon ile kurşunun verdiği kompleks

1.1.5.2. Sentetik reçinelerle katı-sıvı ekstraksiyonu

İyon değıştirici reçineler eser metallerin zenginleştirme yöntemleri için kullanılmaktadır. Yapıları monomerlerin çapraz birimlerinden meydana geldiğ için bu reçineler geniş yüzey alanına sahiptir. Bu özellik sayesinde yüksek metalik adsorpsiyon

potansiyeline sahiptir. Reçineler, polimerik yapının ucundaki kimyasal gruba bağlı olarak anyonik ya da katyonik değiştiriciler olarak sınıflandırılmaktadır. Genellikle -SO₃H grupları (katyonik) içerenler, metal ön zenginleştirme yöntemlerinde büyük ilgi görmektedir. Günümüzde zeolitler bu amaçlar için uygundur. Bu maddeler, doğal ya da sentetik formda elde edilebilirler ve inorganik bileşimin yanı sıra mikro gözenekli bir yapı gösterirler. Zeolitler, negatif elektrik yüklü üç boyutlu yapılarından dolayı iyi katyonik değiştirici maddelerdir. (Pereira ve ark., 2003).

Literatürdeki çalışmalarda görüldüğü üzere sentetik reçineler atomik spektrofotometreye dayanan metodların hassasiyetinin ve/veya seçiciliğinin artırılmasında çokça kullanılmıştır. Daha yüksek zenginleştirme faktörleri uygun deneysel koşulları (örneğin; zenginleştirme süresi, adsorbanın miktarı vb.) sağlanarak elde edilebilir. Uygun sentetik reçinenin seçimi ise metal iyonu, örnek matrisi ve uygulanan tekniğine göre yapılmalıdır (Pereira ve ark., 2003) .

Tablo 1.2’de ağır metallerin zenginleştirilmesi ve ayrılması için katyon değiştirici, anyon değiştirici ve şelatlayıcı reçinelerin özellikleri verilmektedir (Nakahima, 2005).

Tablo 1.2. İyon değiştirici reçinelerin tipleri ve özellikleri

Tür	İyon Değiştirici Grup	pH	Değişim Kapasitesi (mek mL ⁻¹)	Örnek
<i>Katyon değiştirici reçine</i>				
		0~14	1,9	Diaion SK 1
Güçlü asidik	-SO ₃ H	0~14	1,4	Dowex 50W
		0~14	1,9	Amberlite IR 120 B
Orta asidik	-PO(OH) ₂	4 ~14	8	Duolite C-60, C-61
		5 ~14	2,8	Diaion WK 10
Zayıf asidik	-COOH	5 ~14	4,1	Dowex CCR 2
		5 ~14	3	Amberlite IRC 50

Tablo 1.2 (devam). İyon değiştirici reçinelerin tipleri ve özellikleri

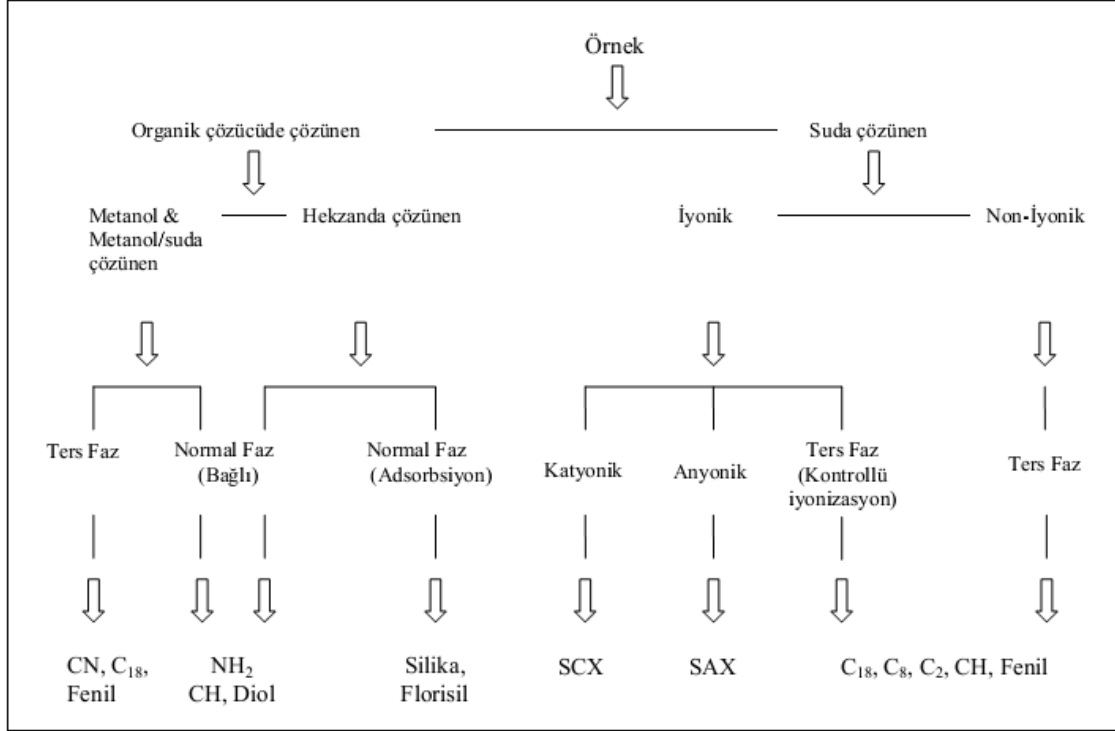
Tür	İyon Değiştirici Grup	pH	Değişim Kapasitesi (mek mL ⁻¹)	Örnek
<i>Anyon değiştirici reçine</i>				
		0~14	1,3~1,7	Diaion SA 100
Güçlü bazik	-N(CH ₃) ₃ Cl	0~14	2	Dowex 1
		0~14	1,4	Amberlite IRA 400
		0~9	2,5	Diaion W A 20
Zayıf bazik	-N(CH ₃) ₂	0~7	1,8	Dowex 66
		0 ~9	1,6	Amberlite IRA 67
<i>Şelatlayıcı reçine</i>				
		1~5	0,5	Diaion CR 10
İminodiasetat	-CH ₃ N(CH ₂ COOH) ₂	1,5~14	0,8	Amberlite IRC 718
		1,5~14	0,4	Chelex 100

1.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

Bu teknik, çözeltilerdeki metallerin bir katı faz üzerinde tutunması esasına dayanmaktadır. Katı faz üzerinde tutuklanan metaller uygun bir çözelti ile geri alınmaktadır. Böylece çözeltilerden metallerin zenginleştirilmesi ve saflaştırılması sağlanmış olmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu (KFE), sıvı-sıvı ekstraksiyon gibi iki faz arasındaki dağılımı esas almaktadır. Fakat KFE yöntemi sıvı- sıvı ekstraksiyon yöntemine göre daha fazla tercih edilmektedir. Bunun nedeni, KFE yönteminin sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre daha hızlı, örnek hazırlama süresi daha kısa, kolay uygulanabilir bir yöntem, geri kazanma oranı yüksek olmasıdır.

KFE yönteminde kullanılan katı faz sentezlenmesi kolay, yeniden kullanılabilir olması, geniş yüzey alanına sahip, asit ve bazlara karşı dayanıklı, geniş bir pH aralığında ekstraksiyon sağlayabilen, hızlı ve kantitatif adsorpsiyon sağlayan kimyasal olarak kararlı ve sulu çözeltilerde yeterince düşük çözünürlük sergilemelidir.

Analiz edilecek örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken KFE ayırma teknikleri Şekil 1.2'de verilmektedir.



Şekil 1.2. Örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken KFE ayırım tekniği (SCX: güçlü katyon değiştirici; SAX: güçlü anyon değiştirici) (Yavuz ve Aksoy, 2006).

1.2.1. Katı faz ekstraksiyonunun temel uygulama yolları

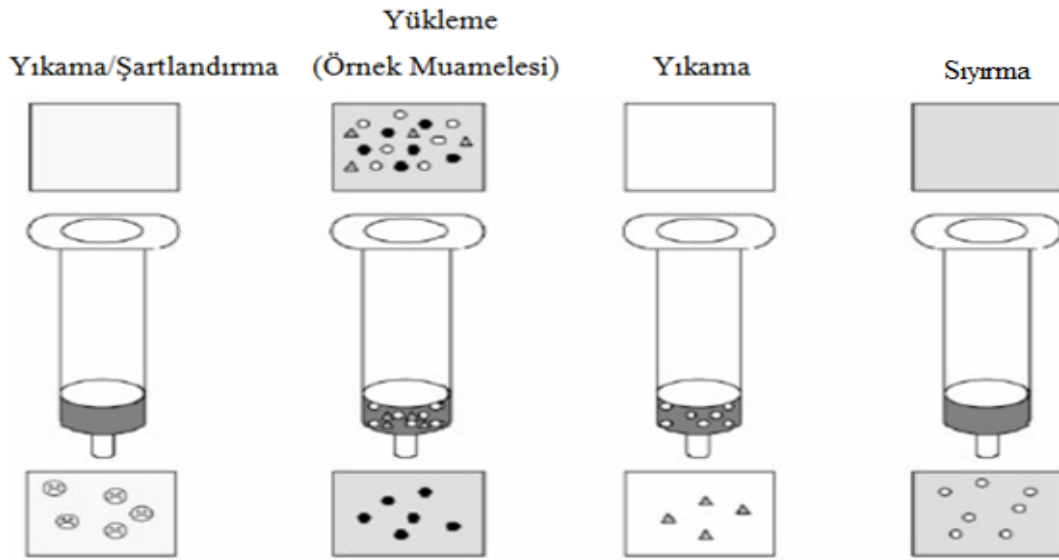
1.2.1.1. Çalkalama

Çalkalama tekniğinde, metal katyonunun içinde bulunduğu çözeltiye katı faz maddesi ilave edilerek belirli bir süre birlikte çalkalanır. Çalkalama, mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, çözülden katı faz, süzme veya santrifüjleme ve dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler, uygun çözücü ile sıyrılarak tayin gerçekleştirilir (Kim ve ark., 2006).

1.2.1.2. Kolon tekniği

Kolon tekniği; Şekil 1.3' te gösterildiği gibi birbirini takip eden 3 veya 4 basamaktan oluşur. Birinci basamak, katı adsorban örneğin çözücüsüyle tür ve özellikleri aynı olan uygun bir çözücü kullanılarak şartlandırılmasıdır. Bu basamak, dolgu materyalinin ıslanmasını ve fonksiyonel grupların solvatize olmasını sağladığından çok önemlidir. Buna ek olarak, başlangıçta adsorban üzerindeki veya dolgu maddesinin üzerinde

bulunabilecek kirlilikleri uzaklaştırır. Hatta bu basamak kolon içerisinde bulunan havayı uzaklaştırır ve boş hacimlerin çözücü ile dolmasını sağlar. Şartlandırıcının türü örnek ortamının ve katı adsorbanın türüne bağlıdır. Özellikle, ters faz adsorbanları (silika bağlı oktadesil gibi) için genellikle şartlandırma çözücüsü olarak metanol kullanılır. Ayrıca örneğe benzer iyonik şiddetteki ve pH'daki sulu tampon çözeltileri veya su da kullanılır. Şartlandırma ve örnek muamele basamakları arasında katı adsorbanın kurummasına izin verilmemelidir. Aksi takdirde, katyonlar yeterli bir şekilde adsorbe olamazlar ve düşük geri kazanımlar elde edilir. Eğer adsorban birkaç dakikadan daha uzun süre kuru kalırsa, tekrar şartlandırılmalıdır (Camel, 2003).



Şekil 1.3. Katı faz ekstraksiyonu uygulama basamakları (Camel, 2003)

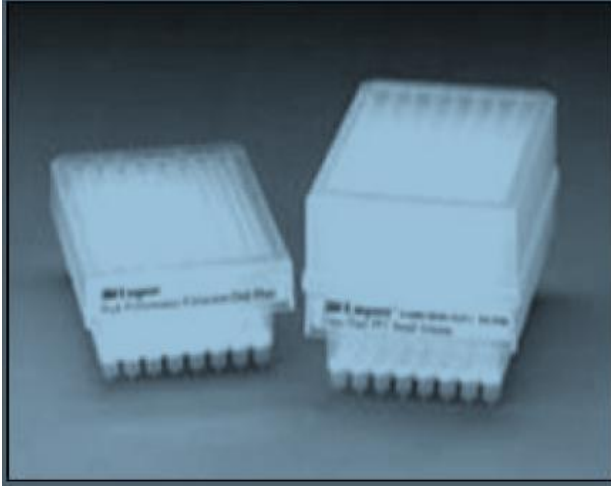
İkinci basamak, katı adsorban içerisinde örnek sızılmasıdır. Kullanılan sisteme bağlı olarak, örnek hacimleri 1 mL'den 1 L'ye veya daha büyük hacimlere kadar olabilir. Örnek, kolona yerçekimi, pompalama, vakum tarafından çektilererek ya da bir otomatik sistem tarafından verilebilir. Örneğin adsorban içerisindeki akış hızı katyonların yeterli tutunmasına imkân sağlayacak kadar yavaş ve aşırı süreden kaçınacak kadar yeterli derecede yüksek olmalıdır. Bu basamak boyunca, katyonlar katı adsorban üzerinde değiştirilir.

Üçüncü basamakta, katyonları kolondan uzaklaştırmaksızın, katı adsorban tarafından tutulmuş olan istenmeyen ortam bileşenlerini gidermek için, katı adsorban düşük

sıyırma gücüne sahip uygun bir çözücü ile yıkanabilir. Özellikle sulu ortamlar için, katı adsorbandan suyun eser miktarını uzaklaştırmada kurutma adımı da uygulanabilir. Bu basamak son ekstrakttaki suyun miktarını azaltacaktır.

Son basamak, ortam bileşenlerinin adsorban üzerinde tutunmaksızın uygun bir çözücü ile katyonların sıyırılmasından oluşmaktadır. Çözücü hacmi katyonların kantitatif geri kazanılmasını sağlayacak şekilde ayarlanmalıdır. Buna ilaveten, sıyırıcı akış hızı ise yeterli sıyırmanın sağlanması için doğru bir şekilde ayarlanmalıdır. Kullanılacak sıyırıcı miktarının iki adımda bölünerek kullanılması ve sıyırmadan önce katı adsorbana sıyırıcı emdirilmesi tavsiye edilmektedir.

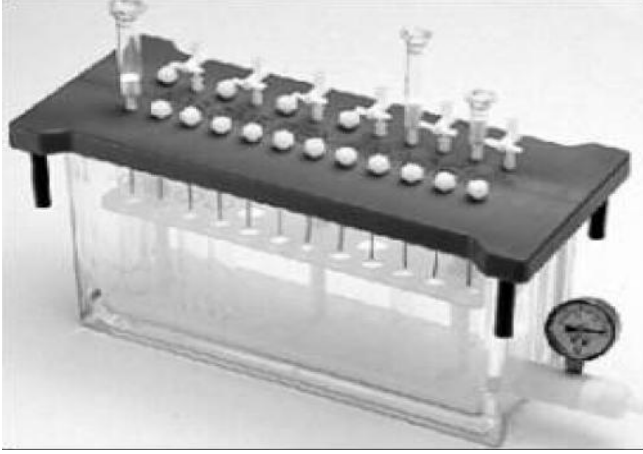
Şekil 1.4, Şekil 1.5 ve Şekil 1.6’da sırasıyla KFE mikroplakaları, çeşitli ticari KFE kolon ve diskleri ve vakum manifoldu görülmektedir.



Şekil 1.4. KFE mikroplakaları



Şekil 1.5. Çeşitli ticari KFE kolon ve diskleri



Şekil 1.6. Vakum manifoldu

1.3. Eser Elementlerin Adsorban Üzerinde Tutunması

Eser elementlerin katı adsorban üzerinde adsorpsiyonu zenginleştirme için gereklidir. Tutunma mekanizması adsorbanın türüne bağlı olmakla birlikte, basit adsorpsiyon, kompleks oluşumu ya da iyon değişimi şeklinde olabilir. Hatta eser elementler için iyon çifti katı faz ekstraksiyonu bile kullanılabilir. İlerleyen bölümde söz konusu tutunma mekanizmalarından olan kompleks oluşumu ayrıntılı olarak incelenmiştir.

1.3.1. Kompleks oluşumu

Elektron verici atomları içeren çok sayıda fonksiyonel grup element ile kompleks oluşturma yeteneğine sahiptir. Azot (örneğin; aminler, azo grupları, amidler, nitriller), oksijen (örneğin; karboksilik, hidroksil, fenolik, eter, karbonil, fosforil gruplar) ve kükürt (örneğin; tiyoller, tiyokarbamatlar, tiyoeterler) bu tür atomlardır.

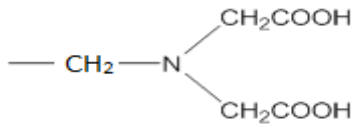
Uygulanan katyon tutuklama yöntemlerinden birisi kompleks yapıcı reaktiflerin, katyonlarla kompleks oluşturmak için doğrudan örneğe eklenmesidir. Oluşan kompleksler uygun bir adsorban üzerinde daha iyi tutunur. Diğer yöntem ise kompleksleştirici grubun adsorban içerisinde yer almasıdır. Bu amaç için üç farklı metod kullanılabilir: 1) Fonksiyonel grupları içeren yeni adsorbanların sentezi (yeni adsorban sentezi); 2) Fonksiyonel grupların adsorbanların üzerine kimyasal bağlanması (fonksiyonelleştirilmiş adsorbanlar) ve 3) fonksiyonel grupların adsorban üzerine fiziksel olarak bağlanması (kaplama). Pratikte, kullanımı en basit olanı üçüncü metoddur. Bu metodun dezavantajı, örnek muamelesi ve sıyırma süresince kompleks

yapıcının inert adsorban üzerinden zamanla ayrılması ve bunun sonucunda kaplanmış adsorbanın kullanım ömrünün azalmasıdır (Bader, 2009).

Prensipte metal iyonlarını izole etme ve ön zenginleştirmenin en ideal yolu, örneği kompleksleştirici reçine içeren küçük bir kolondan ya da membrandan geçirmektir. İstenilen metaller katı partiküllerin kompleksleştirici grupları tarafından çözüldükten uzaklaştırılır. Katı reçinedeki metal kompleksleri koparmak için reçineden asidliği yüksek çözelti geçirilmesi, metal iyonlarının hızlı çözüldüğüne alınması ile sonuçlanır. Ancak kompleksleştirici polimerlerin nispeten büyük tanecik boyutları ve polimer taneleri içindeki kütle transferinin yavaş olması, genellikle işlemlerin zor ve yavaş olmasına yol açar. İlerleyen bölümlerde, kompleksleştirici reçine kullanılarak yapılan katı-faz ekstraksiyonunun geniş olanaklarını belirtmek için birkaç özel örnek verilmiştir (Fritz, 1999).

1.3.1.1. İminodiasetik asit (IDA) reçineleri

Chelex 100 olarak da bilinen Dow-1 reçinesi, kimyasal analizlerde kullanılan kompleksleştirici reçinelerin en eski ve en yaygın olanıdır. Bu reçinenin fonksiyonel grubu Şekil 1.7'de verilmektedir.

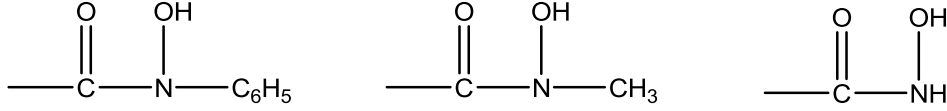


Şekil 1.7. Dow-1 reçinesinin etkin katyon tutuklama grubunun kimyasal formülü

Metal iyonlarına bağlanma azot ve iki karboksil grubunun iki oksijeni ile olmaktadır. Metal iyonlarıyla kompleks oluşturma kapasitesi yüksektir; ancak reçine tanecikleri büyüktür ve polimerik çapraz bağ oranının düşük olması yüksek pH değişimleri olduğu zaman kolondaki reçine yatağının aşırı şişmesine ya da büzülmesine neden olmaktadır. Kompleksleştirici reçinelerin yüzeyindeki IDA gruplarının derişiminin yüksek olması, çözüldükteki metal iyonlarının daha kantitatif bir şekilde kompleksleşmesini sağlar. Ancak metal iyonlarının güçlü kompleksleşmesi, kompleksi bozarak metal iyonlarını reçineden ayırmak için daha asidik bir çözeltinin kullanılmasını gerektirir. Asit fazlalığı, örnek iyonlarının iyon kromatografi ya da kapiler elektroforez ile tayinini karmaşıklaştırabilir (Fritz, 1999).

1.3.1.2. Hidroksamik asit reçineleri

Phillips ve Fritz Şekil 1.8’de verilen hidroksamik asit gruplarını XAD-4 PS-DVB reçine taneciklerindeki benzen halkalarına tutturarak sentetik yöntemler tanımlamıştır.



Şekil 1.8. Hidroksamik asit gruplarının kimyasal formülleri

Bazı kompleksler o kadar kararlıdır ki, birçok metal iyonunun kantitatif sıyırılması ancak asitliği yüksek olan çözeltilerle yapılabilmektedir. Cu(II), Al(III), Fe(II) ve U(VI) metal iyonları, pH’ı 4 olan çözeltilerden kısa reçine kolonlarıyla kantitatif olarak alınırken Th(II) ve Ti(IV) iyonları 0,1 M HCl çözeltisinden kantitatif olarak ekstrakte edilmiştir. Mo(VI), W(VI) ve Zr(IV) iyonları 2 M HCl’den alınmıştır. Bu metal iyonlarının birkaçı sıyırma için 0,1 M oksalik asit gibi kompleksleştirici sıyırıcıların kullanımını gerektirmektedir (Fritz, 1999).

1.3.1.3. Tiyoglikolat reçineleri

Tiyol grubu içeren reçineler, Ag⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ ve sülfür ilgisi olan diğer metal iyonlarıyla kompleks oluştururlar. XAD-4 polimer tanelerindeki benzen halkasına heksilkarboksilat köprüsüyle ya da basit olarak metilen köprüsüyle bağlanan tiyoglikonat (-OCOCH₂SH) grupları içeren reçineler, bu tip reçine gruplarına örnektir. Bu tip bir reçineyle yakalanan metal iyonları; Ag⁺, Au⁺³, Bi³⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Sb²⁺, Sn⁴⁺, UO₂²⁺ ve Zn²⁺’dir (Fritz, 1999).

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması ya da katı bir yüzeye hapsedilmesi şeklinde de ifade edilebilir. Tutuklanan atom, iyon ya da moleküllerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, yüzeyde tutan maddeye adsorptan, yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan denilmektedir.

Adsorpsiyon için kullanılan adsorbanın ideal özellikleri şunlar olabilir; iyi bir fiziksel kararlılık için yüksek çapraz bağ oranı, küçük küresel partiküller (yaklaşık 10 µm olabilir), hızlı kinetik için yüksek yüzey alanlı gözenekler ve metal koordinasyonunda

hacimsel engellemeden sakınmak için yüzeyde ya da yüzey çevresinde kompleksleştirici grupların varlığıdır (Fritz, 1999).

Kömürler, killer, zeolitler, aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika geller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar şeklinde sınıflandırılabilir.

Atom, iyon ya da moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak üç tip adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır. Bunlar;

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- İyonik adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda bağlanma kuvvetleri London kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleridir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde tutuklanması düşük sıcaklıkta ve hızlı meydana gelir. Adsorbe olan moleküller yüzeyde gevşek tutunduğundan moleküller kolaylıkla yerlerinden oynayabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir (dönüşümlüdür).

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olayında molekül veya atomlar genellikle kovalent bağlar ile alıkonurlar. Molekül veya atomlar yüzeyde fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli tutuklandıklarından dolayı yüzey üzerinde hareket edemezler. Adsorban yüzeyinin tamamı mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur ve tersinmezdir (geri dönüşümlüdür). Adsorbe olan maddenin adsorbanın yüzeyinden uzaklaştırılması için yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmalıdır.

İyonik adsorpsiyon adsorban ile adsorplanan yüzey arasındaki elektrostatik çekim kuvveti ile olmaktadır. Adsorban ve adsorplanan yüzeyindeki zıt elektrik yüklerine sahip bölgelerin birbirini çekmesiyle oluşmaktadır. Adsorpsiyonun seçimli oluşmasında yüklerin ve moleküllerin büyüklükleri önem kazanmaktadır. Elektrik yükü arttıkça ve molekül çapı küçüldükçe daha iyi adsorbe olurlar.

1.4.1. Adsorpsiyon izotermi

Adsorbe olan türün miktarı adsorbanın yüzeyine bağlıdır. Bu nedenle yüksek düzeyde adsorpsiyon elde etmek için adsorban yüzeyi mümkün olduğunca büyük olmalıdır. Dolayısıyla, yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözenekli ya da süngerimsi yapıdaki yüzeyler gibi son derece gelişmiş malzemelerde ya da ince partikül boyutuna bölünmüş maddelerde elde edilir (Bader, 2009).

İzoterm; sabit bir sıcaklık ve basınçta adsorplanan maddenin denge derişimine karşı adsorbanın kütle birimi başına adsorplanan madde miktarının karakteristik bir eğrisidir. Adsorpsiyon verileri adsorplanan maddelerin değişik derişim aralıkları için çeşitli adsorpsiyon modelleri kullanılarak yorumlanabilir. Bu modeller arasında adsorpsiyon yoğunluğunu (birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarı) maddenin çözelti fazındaki denge derişimiyle ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izotermi en bilinen modellerdir.

Deneyel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermi ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu denklemlerden biri veya birkaçı daha uygun olmaktadır.

1.4.1.1. Langmuir denklemi

Langmuir adsorpsiyon izotermi çoğu adsorpsiyon proseslerinde çok geniş bir şekilde uygulanmaktadır. Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorban yüzeyinde adsorplanan moleküller doymuş bir tek tabaka oluşturur. Adsorban yüzeyindeki molekül tabakasının nicel oluşumu adsorbe olan türün temas halinde olduğu sıvıdaki derişiminin fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. Langmuir denklemi 1916'da Irving Langmuir tarafından geliştirilmiştir (Langmuir, 1916).Langmuir modeli aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

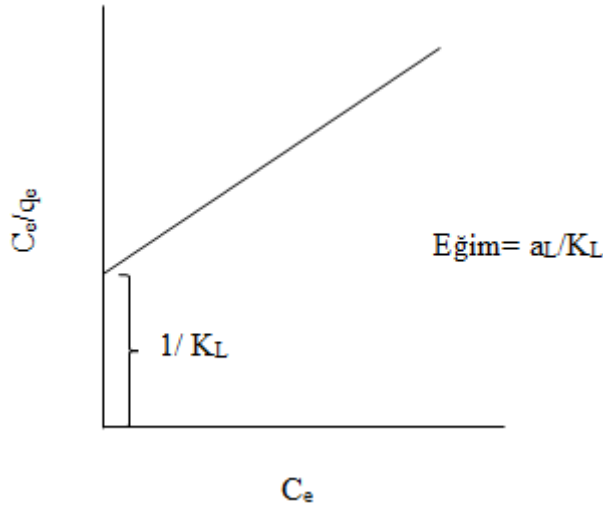
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e \quad (1.2)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide dengede kalan maddenin derişimi (mg L^{-1})

q_e : Birim adsorban miktarı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

K_L : Adsorbanın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L g^{-1})

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L mg^{-1})



Şekil 1.9. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik

Q_{\max} (K_L/a_L) tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermektedir (mg L^{-1}). C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe geçirilmesiyle meydana gelen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini vermektedir (Şekil 1.9). Q_{\max} değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini vermektedir.

1.4.1.2. Freundlich denklemi

Freundlich modeli kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir. Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünölen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.3)$$

eşitliği verilmiştir (Freundlich, 1906).

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin derişimi (mg L^{-1})

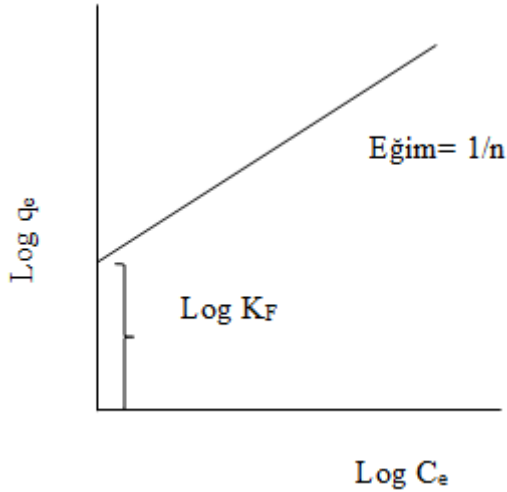
q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

K_F ve n : Freundlich denge sabitleri

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritması alınarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.4)$$

Şekil 1.10'daki grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ ' yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sifira yakın olur. $1/n$ değeri adsorbant/adsorbat sisteminin uygunluğu ve kapasitesi hakkında bilgi verir. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.



Şekil 1.10. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik

1.5. İlgili Kaynak Araştırması

Literatürde azot-kükürt elektron verici atomlarını içeren adsorbanlar kullanarak yeni kompleks bileşiklerinin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması, metal iyonlarıyla yaptıkları komplekslerinin kararlılıklarının belirlenmesi ve ağır metal iyonların zenginleştirilmesi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. 4-amino-3-hidrazin-5-merkapt-1,2,4-triazol (Purpald), tiyokarbohidrazid, ditiyokarbamat ve türevleri vb. bu amaçla kullanılan adsorbanlar arasında yer almaktadır.

Mohamed E. Mahmoud ve ark., purpaldı isatin ile türevlendirerek yeni bir adsorban sentezlemişlerdir. Sentezlenen isatin-3-(4'-amino-5'-merkapt-1,2,4-triazol-3-il)-hidrazon (IAMTAH) adsorbanı seçici ve kararlı bir katı faz ekstraktörü olarak başarıyla kullanılmıştır. Test edilen metal iyonları arasında Cu(II):IAMTAH oranı 2:1 olduğunda Cu(II) en yüksek metal adsorpsiyon(tutma) kapasitesi değerine ($6,02 \text{ mmol g}^{-1}$) sahiptir. Katı faz ekstraktör tarafından metal iyonlarının ekstraksiyonu için 2 dk'dan daha az karıştırma zamanı yeterli olmaktadır. Bakırca zengin metal alaşımlardan ve iki farklı içme suyuna eklenen $5,0 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $1,0 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ Cu(II) örneklerinden bir katı faz olan IAMTAH ile Cu(II)'nin uzaklaştırılması iyi bir geri kazanım yüzdesi (sırasıyla; $\%98,0 \pm 3,0$ ve $\%100 \pm 2,0$) verdiği bulunmuştur (Mohamed ve Maher 2001).

Ojeda ve ark., platinin elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometrik tayini için otomatik düzenek içi ayırma-ön zenginleştirme sistemi geliştirmişlerdir. Silikagelin 1,5-bis(di-2-piridil) metilentiokarbohidrazid (DPTH-gel) ile kaplanmasıyla elde edilen kolon, platinin düzenek içinde ön zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Mikrokolondan Pt(IV)'ün sıyrılması 2 M HNO_3 ile sağlanmıştır. 29 s^{-1} örnekleme frekansı boyunca $0,8 \text{ ng mL}^{-1}$ tayin limiti ve $41,7$ zenginleştirme faktörü, $2,4 \text{ mL dk}^{-1}$ 'lik bir örnek akışında, 60 sn ön zenginleştirme zamanı olarak başarıyla elde edilmiştir (Ojeda ve ark., 2003).

Ojeda ve arkadaşlarının diğer bir çalışmasında silikagelin 1,5-bis(di-2-piridil)metilen tiyokarbazid ile kaplanmış mikrokolonda Sb(III)'ün seçici adsorpsiyonu ve sonrasında Sb(III)'ün tayini yapılmıştır. Otomatik örnekleme ile bağlantılı bir mikrokolon içeren akış-enjeksiyon sistemi ön zenginleştirme için kullanılmıştır. Adsorbe olan antimon, nitrat asidi ile sıyrılarak grafit fırın AAS ile tayin edilmiştir. Antimonun optimum şartlar altında tayin sınırı $0,3 \text{ ng mL}^{-1}$ 'dir. Bu metod bitki, toprak, sertifikalı örneklerde ve doğal sulardaki antimonun tayini için kullanılmıştır (Ojeda ve ark., 2005).

Mohamed E. Mahmoud ve ark., doğal su örnekleri gibi örneklerden Hg(II) iyonunun seçici ekstraksiyonu için bir metod geliştirmiştir. Silikagele iminoditiyokarbamat türevleri tutturularak dört yeni katı faz ekstraktörü sentezlenmiştir. Araştırmacılar, Hg(II) iyonu ve diğer 12 metal iyonunun (Mg(II), Ca(II), Cr(III), Mn(II), Fe(III), CO(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) Cd(II), Ba(II), Hg(II) ve Pb(II)) seçici ekstraksiyonunu etkileyen faktörleri (çözeltinin pH'sı ve karıştırma zamanı gibi) çalışmışlar. Bütün metal iyonları için metal tutuklama kapasite değerleri tayin etmişlerdir. Denenen dört katı fazın, girişim yapan diğer metal iyonlarının varlığında bile Hg(II)'nin seçici ekstraksiyonunu sağladığı bulunmuştur. Cu(II) iyonunun girişim etkisinin az olduğu gözlenmiştir. 100,0 ve 5,0 mg L⁻¹ Hg(II) eklenen doğal su örneklerinden (içme suyu ve deniz suyu) Hg(II)'nin uzaklaştırılması için dört yeni faz kullanılmış ve Hg(II) analizleri soğuk buhar absorpsiyon tekniği ile yapılmıştır (Mahmoud, 1999).

Zougagh ve ark., silika bazlı kompleks verici tutuklayıcıları ve bu tutuklayıcıların atomik spektrofotometredeki uygulamalara katkılarını derlemişlerdir. Bu çalışma, silikagele bağlı kompleksleştirici adsorbanları ve eser metal iyonların tayini, ayrımı, ön zenginleştirmeleriyle ilgili son 20 yıldaki analitik uygulamaları kapsamaktadır. 1,5-bis(di-2-piridil)metilen tiyokarbohidrazid silikagele (DPTH-gel) ve metiltiyosalisilat silikagele (TS-gel), eser metal iyonlarının ön zenginleştirmesinde kompleksleştirici tutuklayıcı olarak kullanılmıştır. Düşük tanıma limitleri elde edilmiş ve girişim etkisi olmaksızın kompleks karışımlarından analizlenecek maddeler seçici olarak ekstrakte edilmiştir. DPTH-gel ve TS-gel diğer kompleksleştirici adsorbanlarla karşılaştırıldığında daha ucuzdur. TS-gel ve DPTH-gel ile kaplanmış kolonla elde edilen sonuçlar birbirine benzerdir. Yeni sentez edilen DPTH kullanıldığında daha iyi tayin limitleri ve zenginleştirme faktörleri elde edilmiştir. Hg, Cd, Zn ve Ni metalleri için DPTH-gel tutuklayıcıları ile elde edilen zenginleştirme faktörleri sırasıyla 99, 86, 73, 58 ve ön zenginleştirme süresi 60 sn olarak belirlenmiştir (Zougagh ve ark., 2005).

Bermejo-Barrera ve ark., nehir suyu örneklerindeki eser miktarlardaki Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin zenginleştirilmesi ve ayrılması için bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntemde, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS) ile Cu²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının tayin öncesinde 1-2(piridazol)-2-naftol (PAN) reaktifi ile yüklü Amberlit XAD-2 reçine kolonuna adsorpsiyonu esas alınmıştır. Tutuklama, Cu için 6,0-8,5, Cd için 7,5-8,5 ve Pb için 8,0-11,0 pH aralığında kantitatifdir; eş zamanlı alıkonma için

optimum pH 8,5'tir. Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} 'nin kantitatif sıyırılması sırasıyla 2–3 M HCl veya 2–3 M HNO_3 , 2-4 M HCl veya 0,5–3 M HNO_3 , 3 M HNO_3 ortamda gerekleŒmiŒtir. Kuru Amberlit PAN reçinenin Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} için tutuklama kapasitesi sırasıyla 0,1081, 0,0228 ve 0,0065 mmol g^{-1} 'dir. Üç katyonun eŒ zamanlı tayini için sıyırıcı olarak 3 M HNO_3 kullanılmıŒtır. En yüksek zenginleŒtirme faktörü 50'dir. Metodun kesinliği, yedi tekrarlı serilerin analiziyle hesaplanan bağıl standart sapmalar değerlendirilerek elde edilmiŒtir. Standart ekleme tekniği kullanılmıŒtır ve "Sentetik Kaynak Suyu IAEA W-4" standart referans maddesi ile elde edilen analitik sonuçlar sertifikalı değerler ile uyum içerisindedir. Yöntem A-AAS kullanılarak deėiŒik nehir örneklerinin analizi için nerilmiŒtir (Barrera ve ark., 2003).

Soylak ve ark., içme suyu örneklerindeki kurŒun, bakır, kadmiyum ve nikeli, aktif karbon kolonundaki 1-2(piridazol)-2-naftol (PAN) ile kompleks oluŒturarak n zenginleŒtirilmesinden sonra bu elementlerin atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile tayini için basit bir yöntem oluŒturmuŒlardır. Metal-PAN kompleksleri aktif karbonda pH 6-8 aralığında nicel olarak tutuklanmıŒtır. Aktif karbon kolonunda adsorplanan metaller aseton içindeki 2 M HCl ile tamamen sıyırılmıŒtır. Bu metod, içme suyu örneklerindeki kurŒun, bakır, kadmiyum ve nikelin tayininde kullanılmıŒtır ve iyi sonuçlar elde edilmiŒtir (Geri kazanım $>\%95$, bağıl standart sapma $<\%7$, bağıl hata $<\%3$) (Soylak ve ark., 1997).

Ghaedi ve ark., A-AAS tayin yöntemi ile sulu örneklerdeki nikel, kobalt ve bakırın eser miktarlarının zenginleŒtirilmesi ve ayrılması için katı faz ekstraksiyon metodu geliŒtirmiŒlerdir. Ditiyoksiamit (DTO) ile yüzeyi muamele edilen aktif karbon üzerinden geçirilen sulu örneklerdeki Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonları kantitatif olarak adsorbe edilmiŒtir. pH 5,5'te 500 mg katı faz ile gerekleŒtirilen adsorpsiyonda alkali, toprak alkali ve bazı metal iyonlarının bulunduğu ortamlarda metal iyonlarının geri kazanımı $\%95$ 'ten yüksektir. ZenginleŒtirme faktörü 330'dur. Bakır, nikel ve kobalt için yeni tayin sınırı sırasıyla; 0,50, 0,75 ve 0,80 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'dir. Tutuklama kapasitesi Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} için sırasıyla; 0,56, 0,50 ve 0,47 mg g^{-1} 'dir. Bu metod; musluk, nehir ve deniz suyunda, sebze, toprak ve kan numunelerinde baŒarılı sonuçlar vermiŒtir (Geri kazanım $>\%95$, bağıl standart sapma $<\%2$, $n=3$) (Ghaedi ve ark., 2007).

Sella ve ark., C18-bağlı silika ters faz tutuklayıcısına bağlı amonyumdietiltiyofosfat (DDTP-NH₄) ile kompleks oluşumunu esas alan düzenek-içi ön zenginleştirme metodunu içme suyundaki ve biyolojik örneklerdeki Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının tayininde kullanılmışlardır. Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) için ön zenginleştirme faktörleri sırasıyla 25, 38, 86 ve yeni tayin sınırları ise sırasıyla 7, 3, 7 µg L⁻¹'dir. Sistem, düşük pH aralıklarında etkilidir ve sertifikalı referans malzemelerin analiz sonuçları sertifikalı değerlerle uyum içerisindedir (Sella ve ark., 1999).

Ensafi ve ark., Pb(II)'nin ksenol turuncusuyla yüzeyi muamele edilen aktif karbon katı faz ekstraksiyonuyla düzenek-içi ayrıştırılması, ön zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayinini içeren yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Minikolondaki ksenol turuncusuyla muamele edilmiş aktif karbon, Pb(II) iyonlarının ayrılması ve ön zenginleştirilmesi için oldukça yüksek seçiciliğe sahiptir. Zenginleştirme için düzenek-içi bir sistem kullanılmıştır ve Pb(II) tayini A-AAS'de yapılmıştır. Seyreltik çözeltilerden Pb(II)'nin ön zenginleştirme ve kantitatif geri kazanımında sulu fazın pH'ı, tutuklayıcı miktarı, çözelti hacmi ve akış değişkenleri çalışılmıştır. Optimum şartlarda sulu örneklerdeki Pb(II), 200 kat zenginleştirilmiştir ve yeni tayin sınırı 0,4 ng mL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Katı fazın adsorpsiyon kapasitesi, muamele edilmiş aktif karbonun bir gram başına 0,2 mg Pb(II)'dir. Önerilen metolla nehir suyundaki, içme suyundaki, SRM 2711 Montana referans toprağındaki ve GBW-07605 referans çayındaki kurşun(II) %97-104 oranında geri kazanılmıştır (Ensafi ve Shiraz, 2008).

Kartikayan ve ark., bakır, kadmiyum ve kurşunun C18 kaplanmış mikrokolonda düzenek-içi ön zenginleştirilmesi ve AAS ile tayinine dayanan hızlı ve hassas bir yöntem geliştirmişlerdir. Akış enjeksiyon sisteminde analiz edilen ağır metaller amonyaklı çözeltideki ditizon ile kompleks oluşturarak kolonda adsorbe olmuşlardır. Tutuklanan türler, asitlendirilmiş metanol (pH≥2) ile sıyrılıp hava asetilen alevinde otomizasyon için doğrudan nebülizöre enjekte edilmişlerdir. Bakır, kadmiyum ve kurşunun tayin limitleri sırasıyla 1,2, 0,6 ve 3,0 µg L⁻¹'dir. Bu metod, deniz sedimentlerindeki bakır, kadmiyum ve kurşun analizinde uygulanmıştır (Kartikayan ve Vijayalekshmy, 1997).

Matoso ve ark., bir kolon sisteminde kurşunun ve bakırın ön zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile tayin edilmesi için zirkonyum (IV) fosfat ile kimyasal olarak modifiye edilmiş silikagel kullanarak analitik bir yöntem geliştirmişlerdir. Örnek çözeltileri, 100 mg tutuklayıcı kaplanmış bir cam kolondan geçirilmiş ve kurşun ve bakır dakikada 2,0 mL akış hızı ile 1 mol L⁻¹ HNO₃ ile elüe edilmiştir. Bakırın ekstraksiyonu Fe(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarından etkilenirken kurşun tayininde ise sadece Fe(II) girişim yapmıştır. Bu girişimler, KI veya NaF çözeltisinin ilavesiyle engellenebilmiştir. Her iki metal için de zenginleştirme faktörü 30 olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı 6,1 µg L⁻¹ Pb ve 1,1 µg L⁻¹ Cu'dır. Tayin sınırı 16,7 µg L⁻¹ Pb ve 3,3 µg L⁻¹ Cu'dır. Önerilen bu metod, referans maddelerde test edilmiş ve endüstri ve nehir suyundaki kurşun ve bakırın tayin edilmesinde uygulanmıştır (Matoso ve ark., 2003).

Cassella ve ark., su numunelerindeki eser miktardaki bakırın tayin edilmesinde katı faz ekstraksiyonuyla birleştirilen akış enjeksiyon sistemi ve detektör olarak alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS) kullanarak yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Numunelerdeki bakırın ön zenginleştirilmesi için, 2-[hidroksi-bis-(4-vinil-fenil)-metil]-prolidin-1-karboksilik asit etil esteri ile fonksiyonlaştırılan stiren-divinilbenzen reçinesi ile kaplanmış mini bir kolon kullanılmıştır. Bu kolonda pH 9,0±0,2'de Cu(II) iyonları düzenek-içi adsorplanmış ve 2 mol L⁻¹ HCl ile Cu(II) iyonları direkt olarak A-AAS nebülizörüne sıyrılmıştır. Sistem performansını etkileyebilecek bazı kimyasal (örnek pH'ı, tampon derişimi, HCl elüent derişimi ve iyonik şiddet etkisi ve akış (örneğin ve elüentin akış hızı, ön zenginleştirme süresi)) değişkenlerinin etkisi incelenmiştir. Optimize edilmiş koşullarda, 2 dakikalık ön zenginleştirme (tutuklama süresi) süresinde (13,2 mL örnek hacmi) sistemin tayin limiti 1,1 µg L⁻¹, 20 µg L⁻¹'de bağıl standart hata (RSD) %1'dir. 4 dakikalık ön zenginleştirme süresinde ise (26,4 mL numune hacmi), tayin limiti 0,93 µg L⁻¹, 5 µg L⁻¹'de bağıl standart hata (RSD) %5,3 ve örnekleme frekansı 13 s⁻¹'dir (Cassella ve ark. 2005).

Tuzen ve ark., çevresel numunelerdeki eser kadmiyum ve kurşun iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde ölçümünden önce katı faz ekstraksiyon ile zenginleştirilmesini ve ayrılmasını sağlamışlardır. Kadmiyum ve kurşun Chromosorb-106 reçinesinde 1-(2-piridazol)-2-naftol (PAN) ile kompleksler oluşturmuştur. Ön zenginleştirme işlemi kadmiyum ve kurşun içeren model çözeltiler kullanılarak

optimize edilmiştir. Çözeltilerin pH değeri, PAN miktarı, sıyırıcı türü, sıyırıcı hacmi vb. etkiler incelenmiştir. Örnek matrisinin bileşenlerinin de etkisi araştırılmıştır. Gerçek örneklerden kadmiyum ve kurşunun ayrılması kantitatif olarak gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem, mikrodalga ile parçalanmış standart referans maddeler (IAEA-336 Liken ve SRM 1515 Elma Yaprakları) analiz edilerek kontrol edilmiştir. Ön zenginleştirme işlemi kurşun ve kadmiyum içeren doğal su örneklerinde ve bazı tuzlarda başarılı sonuçlar vermiştir (geri kazanım >%95, bağıl standart hata <%8) (Tuzen ve ark., 2005).

Matos ve Arruda, termosprey alevli fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresine bağlanan akış sisteminde üzüm küspeleri kullanarak kadmiyumu düzenek içinde ön zenginleştirmiş ve tayin etmişlerdir. Düzenek-içi ön zenginleştirme işleminden sonra Cd(II) tayininde termosprey alevli fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Bu sistemde, Cd(II) iyonları üzüm küspeleriyle doldurulan minikolonda adsorbe edilmiştir. Metal iyonları 1 mol L⁻¹ HCl ile sıyrılmıştır. pH, sıyırıcı türü, derişim, hacim, akış hızı gibi ön zenginleştirmede etkili olan parametreler ve girişim yapan iyonların metal iyonlarının adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyonda optimum pH değeri 3,0'tür. Zenginleştirme faktörü 33,7'dir. Cd(II) iyonunun yeni gözlenebilme ve tayin sınırı sırasıyla 0,03 µg L⁻¹ ve 0,11 µg L⁻¹'dir. Minikolonların stabilitesi ardarda yapılan ön zenginleştirme ve sıyırmalarla denenmiştir. Önerilen metod, sertifikalı referans maddelerde kadmiyum tayininde kullanılmıştır ve %95 güven seviyesinde sertifika değerleriyle uyum sağlanmıştır (Matos ve Arruda, 2006).

Meesri ve ark., benzotiyazol esaslı kompleks verici reçineler kullanarak sulu çözeltilerden toksik metal iyonlarının ekstraksiyonu ve ön zenginleştirilmesi için yöntem geliştirmişlerdir. Polysitiren-divinilbenzen reçinesi (PS-DVB), benzotiyazol grup ile fonksiyonellendirilmiştir. Öncelikle amino gruplu PS-DVB, nitrolama ve indirgenme reaksiyonlarıyla hazırlanmış ve sonrasında amit bağılı kompleksleştirici şelatlayıcı reçine elde edebilmek için etil 2-benzotiyazolasetat (BA) ile muamele edilmiştir. Reçineler, elementel analiz ve infrared (kızılötesi) spektroskopisiyle karakterize edilmiş, sudaki Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının alevli atomik spektrofotometresinde tayin edilmesinden önce iyonların ekstraksiyonunda kullanılmışlardır. Çözelti pH'ı, ekstraksiyon süresi ve adsorpsiyon izotermi gibi ekstraksiyon koşulları optimize edilmiştir. Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının

ekstraksiyonunda optimum pH değerleri sırasıyla, 8,0; 7,0 ve 6,0, iyonların dengeye ulaşma süresi 10-20 dakika olarak belirlenmiştir. İyonların adsorpsiyon davranışları, Langmuir adsorpsiyon izotermiyle incelenmiştir. BA-PS-DVB ve azo-BA-PS-DVB kolonlarında metal tutuklanmasının optimum akış hızı sırasıyla 2,5 ve 4,0 mL dk⁻¹'dir. Kolondan 0,5 ve 2,0 M HNO₃ ile metal iyonları sıyrılmıştır. Azo-BA-PS-DVB kolonunda Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının ön zenginleştirme faktörü sırasıyla 50, 50 ve Cu(II) iyonunun BA-PS-DVB kolonunda ön zenginleştirme faktörü 20'dir. Mevcut kolon sistemi, Cd (II) ve Cu (II) iyonlarının geri kazanımında sırasıyla %71,2 ve 74,0 oranındadır. Bağlı standart hata (RSD) %10'nun altındadır (n=5). Önerilen yöntem, içme suyundaki bakırın tayin edilmesinde kullanılmıştır (Meesri ve ark., 2007).

Boysan ve ark., şelatlama için poliamin-poliüre reçinesi sentezlemiş ve kesikli sistemle sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonla gideriminde kullanmışlardır. Adsorpsiyona pH değişimi, adsorbanın miktarı, karıştırma süresi ve başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Ayrıca deney sonuçlarının Langmuir ve Freundlich denge eşitliklerine uygunluğu araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum pH 6,0 uygun reçine miktarı 0,3 g/100 mL çözelti, karıştırma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Deney verilerinin, Langmuir ve Freundlich denge eşitliklerine uygulanması sonucunda, adsorpsiyonu açıklayan Langmuir denge eşitliğine 0,998 regresyon katsayısıyla uyduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 52,356 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Sonuçlar sentezlenen reçinenin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir (Boysan ve ark., 2008).

Soylak ve Ercan, Cu(II)'nin alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayininden önce çok duvarlı karbon nanotüplerde (MWNTs) katı faz ekstraksiyonu ile seçici olarak ayrılmasını ve ön zenginleştirilmesini araştırmışlardır. pH 7,0'de MWNTs kolonunda adsorpsiyon kantitatif olarak gerçekleştirilmiş, daha sonra kolonda tutulan Cu(II), 2 M HNO₃ ile kantitatif olarak sıyrılmıştır. Çözelti pH' sı, elüent türü, numune hacmi, elüent akış hızı, matris iyonları gibi analitik parametrelerin etkileri, önerilen prosedürün optimizasyonu için incelenmiştir. Ön zenginleştirme faktörü 60'tır. Cu(II)'nin yeni tayin sınırı 1,46 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Metod, çevresel numunelerdeki bakırın tayininde uygulanmıştır ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir (Soylak ve Ercan 2009).

Ensafi ve Ghaderi, kadmiyum için seçici ve etkin düzenek-içi tutuklayıcı ekstraksiyon ön zenginleştirme sistemini geliştirmişlerdir. Metod, metil timol mavisi ile modifiye edilmiş aktif karbon üzerinde kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu esas almıştır. Daha sonra adsorbe edilen iyonlar 0,5 M HNO₃ ile sıyrılmış ve Cd(II) iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, modifiye edilmiş aktif karbonun en büyük adsorpsiyon kapasitesinin katı fazın 1,0 gramı başına 80 µg Cd (II) olduğunu göstermiştir. Kantitatif ön zenginleştirme için optimal pH değeri 9,0'dur ve tam çözeltiliye alma 0,5 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. 1000 zenginleştirme faktörüyle Cd(II)'un tayin limiti 1 ng mL⁻¹'den daha azdır. Kalibrasyon grafiği 1-2000 ng mL⁻¹ Cd(II) derişim aralığında doğrusaldır. Geliştirilen metod, su numunelerindeki ve referans maddelerdeki (arıtma çamuru (CRM144R) ve deniz suyu (CASS.4) eser Cd(II)'nin tayin edilmesinde iyi sonuçlar vermiştir. Metodun doğruluğu, geri kazanım deneyleriyle değerlendirilmiştir (Ensafi ve Ghaderi, 2007).

Tüzen ve ark., gıda örneklerindeki eser miktardaki bakır ve nikelin alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin edilmesinde katı faz ekstraksiyonu ile bir ayırma-ön zenginleştirme yöntemi önermişlerdir. Minikolondaki katı faz, Dowex Optipore SD-2 reçine üzerinde 5-metil-4-(2-tiyazol) kompleksleri şeklinde adsorbe edilmiştir. Metal katyonları 1 mol L⁻¹ nitrat asidi çözeltisiyle sıyrıldıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayin edilmiştir. Optimizasyon, iki seviyeli full faktöriyel tasarım ile yapılmıştır ve incelenen değişkenler: pH, reaktif derişimi ve kolondaki reçine miktarıdır. Optimizasyon adımında oluşturulan deney koşullarında, bakır ve nikel için yeni tayin sınırı sırasıyla 1,03 ve 1,90 µg L⁻¹'dir. Ayrıca matris iyonlarının etkisi de incelenmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu sertifikalı referans malzemelerin analiziyle test edilmiştir (NIST SRM 1515 Elma Yaprakları ve GBW 07603 Akuatik ve Karasal Biyolojik Ürünler). Geliştirilen yöntem; insan saçı, tavuk eti, siyah çay ve konserve balık gibi gerçek numunelerde bakır ve nikel tayini için başarıyla uygulanmıştır (Tuzen ve ark., 2009).

Puzio ve ark., sulu örneklerdeki Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonuyla ön zenginleştirilmesini ve ICP-OES'le tayin edilmesini açıklamışlardır. Kolondaki ön zenginleştirme işlemi, sulu çözeltilerdeki metal iyonlarının 1,10-fenantrolin ile verdiği kompleksleri silikagele bağlı siyanopropilsilan içeren bir katı fazda tutuklanmalarıyla gerçekleştirilmiştir. Zenginleştirme faktörü, %0,5-1,5 arasındaki bağıl standart sapma

ile kadmiyum iyonları için 80 ve bakır iyonları için 120'dir. Cd(II) ve Cu(II) için yeni gözlenebilir sınırları sırasıyla 0,18 ve 0,073 mg L⁻¹ ve yeni tayin sınırı sırasıyla 0,36 ve 0,15 mg L⁻¹'dir. Sonuç olarak, eşzamanlı ön zenginleştirme ile referans maddedeki ve bitki numunesindeki metallerin tespiti için basit bir yöntem oluşturulmuştur (Puzio ve ark., 2008).

Shahtaheri ve ark., AAS öncesi Amberlite XAD-4 kullanarak kadmiyumun ön zenginleştirilmesi üzerine çalışmışlardır. Su örneklerindeki kadmiyumun kantitatif analizi XAD-4 reçine ile doldurulmuş mini kolonlar kullanılarak katı faz ekstraksiyonu ile yapılmıştır. Adsorpsiyonu etkileyen örnek pH'ı, adsorban derişimi, akış hızı, örnek hacmi (500 mL), elüsyon hacmi, reçine miktarı ve örnek matris girişimleri bakımından optimize edilmiştir. Metal iyonunun geri kazanımları %92'den daha büyüktür. Optimize edilen yöntem, üç farklı idrar örneğinde doğrulanmış olup art arda altı gün boyunca günde altı deney yapılan çalışmalarda yüksek tekrarlanabilirlik gözlenmiştir (Shahtaheri ve ark., 2006).

Liu ve Huang, deniz suyundaki eser bakır ve kadmiyum tayini için ön zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Kompleksleştirme reaktifi amonyum tetrametilenditiyokarbamat amonyum [amonyum prolidinditiyokarbamat (APDC)] ve 5 mg C18 silikagel ile kaplanmış bir minikolon ön zenginleştirme için kullanılmıştır. Sadece 100-1000 µL örnek yeterlidir. Metanol sıyırıcının tüm hacmi (40 µL) doğrudan atomik absorpsiyonun grafit fırınına enjekte edilmiştir. Kalibrasyon grafiği metodu kullanılmıştır. Bu teknik basit ve hızlıdır, yüksek doğruluk ve kesinlikte sonuçlar vermiştir. Sonuçların doğruluğu çeşitli referans standart deniz suyu numunelerinin analizi ile kanıtlanmıştır (Liu ve Huang, 1992).

Taher ve ark., eser miktardaki bakırın ön zenginleştirilmesi ve ayrılması için bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntem, Cu(II) iyonlarının çözeltisinin, disodyum 1-nitroso-2-naftol-3,6-disülfonat (nitroso-R tuzu) yüklü Amberlit XAD-2 kolonunda adsorpsiyonunu temel almıştır. Bakır, kolonda 2 mL dk⁻¹ akış hızında ve pH 5,5-7,8 aralığında kantitatif olarak adsorbe olmuştur. Bakır kompleksleri, 5 mL dimetilformamid (DMF) ile sıyrılmıştır. Bakır, 324,8 nm dalga boyunda alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçülmüştür. 800 mL hacminde, bakır derişiminin 0,125 ng mL⁻¹ kadar düşük olduğu sulu numuneden kolonda zenginleştirme yapılarak 0,10 µg bakır deriştirilebilmiştir. Çok

sayıda anyon ve katyonun girişimi incelenmiştir ve geliştirilen optimum koşullar, çeşitli çevresel ve standart numunelerdeki eser miktardaki bakırın tayininde kullanılmıştır (Taher ve ark., 2005).

Shirkhanloo ve ark., basit, hassas ve doğru kolon ön zenginleştirme yöntemi ile nehir suyu, idrar ve sediment örneklerindeki Cd, Cu ve Pb iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem, tamponlanmış numunelerdeki analitlerin karışık selüloz ester membran (MCEM) kolonunda tutulması ve sonrasında nitrat asidi ile kolondan sıyırılması esasına dayanmıştır. Örnek çözeltilisinin pH'ı, sıyırıcı ve örnek hacmi, örnek akış hızı gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Çeşitli iyonların ön zenginleştirme üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Geri kazanım %95'ten büyüktür. Geliştirilen metod nehir suyu, idrar ve sediment numunelerindeki eser miktardaki metal iyonlarının tayininde kullanılmış ve tatmin edici sonuçlar vermiştir. Cu, Pb ve Cd için tayin limitleri sırasıyla 2,3 ve 0,2 $\mu\text{g dm}^{-3}$ olarak tespit edilmiştir. Sunulan yöntem, nehir suyu ve biyolojik örnekler gibi gerçek örneklerdeki bakır, kurşun ve kadmiyum içeriğinin belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır (Shirkhanloo ve ark., 2011).

Ferreira ve ark., bakırın düzenek-içi ön zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle tayini için bir sistem geliştirmişlerdir. Bu sistem 2-(2-tiyazol)-5-dimetilaminofenol (TAM) yüklü amberlit XAD-2 mini kolonunda Cu(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonunu temel almıştır. Doehlert tasarımı kullanılarak sistem optimize edilmiştir. Dört değişken (örnekleme akış hızı, elüent akış hızı, tampon derişimi ve pH) optimizasyon faktörleri olarak kabul edilmiştir. Bu çalışmada "hassasiyet etkinliği" parametresi önerilmiştir ve bu parametre 1 dakikalık ön zenginleştirme süresinde düzenek-içi zenginleştirme için elde edilen analitik sinyal olarak tanımlanıp optimizasyon işleminde kullanılmıştır. Ön zenginleştirme faktörü 62 olarak elde edilmiştir. Birkaç katyon varlığında bakırın tayini için gerçekleştirilen geri kazanım, gıda örneklerinin analizi için yeterli seçiciliğe sahiptir. Önerilen sistemin sağlamlığı da incelenmiştir. Sistemin doğruluğu sertifikalı referans malzemelerin (CRMs) (Pirinç Unu NIES 10a, Ispanak Yaprağı NIST 1570a, Elma Yaprağı NIST 1515 ve Meyve Yaprağı NBS 1571) analizi ile test edilmiştir. Bu yöntem, doğal gıda örneklerindeki bakırın tayini için uygulanmıştır (Ferreira ve ark., 2003).

1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması esasına dayanmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisiyle bir elementin analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Atomlar ışığı absorpladıktan sonra, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlı olarak değişmektedir. Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının, N_1 , temel düzeydeki atom sayısına, N_0 , oranı Boltzman eşitliği ile verilir.

$$N_1/N_0 = A^{(-\Delta E/kT)} \quad (1.5)$$

A, belirli bir sistem için uyarılma durumuna ilişkin her bir kuantum seviyesindeki eşit enerjili hallerin sayılarının oranı (P_1/P_0) olarak ifade edilen bir sabit,

E: uyarılma enerjisi,

k: Boltzman sabiti,

T: mutlak sıcaklık

Eşitliğe göre artan sıcaklıkla uyarılmış atomların uyarılmamış atomlara oranı artar. Atomik absorpsiyonda temel düzeydeki atomların sayısının fazla olması istendiğinden N_1/N_0 oranının küçük olması gerekmektedir. 3000 K'den düşük sıcaklıklarda uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Absorpsiyon işleminde atom düşük bir enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılır. Atomların dönme ve titreşim düzeyleri olmadığı için ve bütün elektronik geçişleri temel düzeyde olduğu için atomik absorpsiyon spektrumları sadece birkaç dar çizgiden (hat spektrumu) oluşmaktadır.

Günümüzde 70'in üzerinde elementin duyarlı olarak tayini AAS ile yapılabilir. Atomların ışını absorplamaları, ilk kez 1814 yılında gözlenmiştir. AAS' nin temel prensipleri 19.yy'dan bu yana bilinmesine rağmen günlük ve rutin çalışmalara uygulanabilmesi 1955 yılında Walsh ve Alkemade'nin çalışmaları sonucunda gerçekleştirilebilmiştir. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon ölçümleri ise önce L'vov ve daha sonra da Massmann'in çalışmalarıyla başlamıştır. Son yıllarda atomik

spektroskopi alanında İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP), lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) çok popüler olmasına karşın alevli teknikler analitik uygulamaları yaygın olarak kullanılabilir.

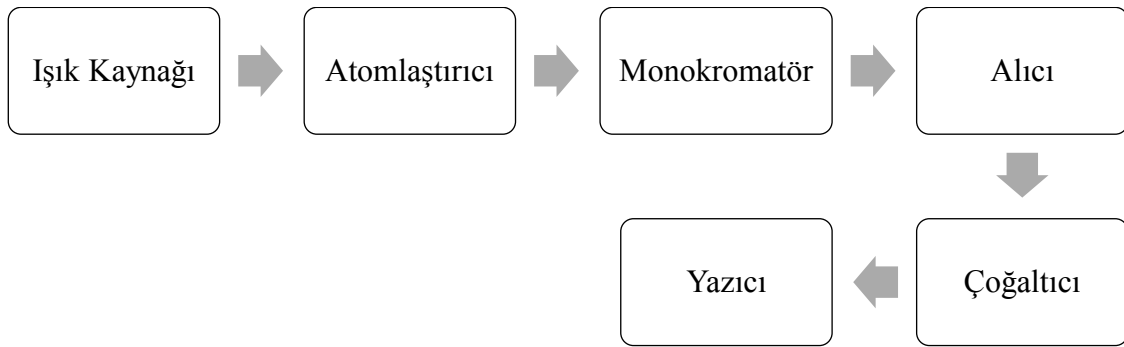
Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile Beer-Lambert esas alınarak nicel analiz yapılmaktadır. Ortama gelen ışımaya şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışımaya şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon, A , analizi yapılan elementin derişimiyle doğru orantılıdır ve Beer-Lambert,

$$A = \log(I_0/I) \quad (1.6)$$

olarak bilinir.

1.6.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli kısımları; analiz elementinin ışımını yayan ışım kaynağı (oyuk katot lambası), örneğin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışım şiddetinin ölçüldüğü bir alıcı ile elektronik devrelerdir. AAS'nin blok şeması ve şematik görünümü Şekil 1.11'de verilmiştir.



Şekil 1.11. AAS'nin blok şeması

1.6.2. Işık kaynakları

Atomik absorpsiyonu esas alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0,002-0,005 nm) sebebiyle oldukça spesifiktir. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde en yaygın kullanılan ışık kaynakları oyuk katod lambası (OKL) ve elektrodsuz boşalım lambalarıdır (EBL).

1.6.3. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

1.6.3.1. Alevli atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltilisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğünde çözücü buharlaşır. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri, ısısız ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Atomlaşma alev içinde gerçekteşirilir. Bu amaçla kullanılan sistemlere yakıcı denir.

1.6.3.2. Alevsiz atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en yaygın olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µL olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir ve sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı kurutma, kül etme, atomlaşma ve temizleme basamaklarından oluşmaktadır. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun bir süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir.

1.6.4. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler

AAS'inde girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler sinyali doğrudan etkilemektedir (Cantle J.E.,1982).

Kimyasal girişimler, zor eriyen tuzların oluşumu, moleküllerin tam olarak ayrışmaması veya serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybetmesi sonucu meydana gelmektedir. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle azaltılabilir (Skoog D.A. ve ark., 1971).

Örnek ve standart çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin farklı olmasından dolayı fiziksel girişimler ortaya çıkmaktadır. Standart ekleme yöntemi fiziksel girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir.

Elementlerin iyonlaşması sonucu oluşan iyonların spektral hatları atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından dolayı iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerler elde edilir. İyonlaşma girişimi azaltmanın en etkili yol analitten başka kolayca iyonlaşabilen elementin yüksek konsantrasyonlarının örnek çözeltilisine eklenmesidir.

Spektral girişimler analiz edilecek elementin absorpsiyonun ortamdaki diğer elementin hattı ile çakışmasından veya uygun yarık genişliğinde çalışılmadığı durumda birden fazla elementin ışığı absorplaması sonucu oluşmaktadır (Ebdon ve ark., 1988).

Atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin ölçüm yapılan dalga boyunda absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasından dolayı zemin girişimleri meydana gelmektedir. Zemin girişiminden dolayı absorpsiyonda pozitif bir sapma olur.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith–Hieftje yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde metalin dalga boyunda ve dalga boyu yakınında ölçümler alındıktan sonra her iki ölçüm arasındaki fark zemin girişimi düzeltilmiş metal absorbanı değerini vermektedir.

1.6.5. AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler

1.6.5.1. Duyarlık

Ölçülen absorbanı değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbanı değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır.

1.6.5.2. Doğruluk

Doğruluk ölçülen bir değerin gerçek bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtmektedir. Analitik işlemin çok sayıda tekrarlanarak bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır.

1.6.5.3. Kesinlik

Bir analizde elde edilen sonuçların birbirine yakınlığına veya ortalama değerle herhangi bir değer arasındaki farka kesinlik denir. Kesinlik bir metoda ya da bir cihaza has özelliktir. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır.

1.6.5.4. Gözlenebilme sınırı (LOD)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak metalin gözlenebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve $X = X_{boş} + 3S_{boş}$ ile bulunan derişimdir. $X_{boş}$, boş çözeltinin ortalama sinyali ve $S_{boş}$ de standart sapmasıdır.

1.6.5.5. Tayin sınırı (LOQ)

Bir maddenin belirli bir güven seviyesinde, tek deneyle tayin edilebildiği en düşük derişime veya miktara (g, mg gibi) o maddenin tayin sınırı denir. Tayin sınırı gözlenebilme sınırının hesaplanmasında kullanılan boş çözeltinin standart sapması olan $S_{boş}$ değerinin 5 ya da 10 katıdır.

1.6.5.6. Seçicilik

Bir analitik metodun ortamda bulunan türlerden (taneciklerden, yüklü, yüksüz) sadece birinin kantitatif tayini için kullanılabilme özelliğine seçicilik denir.

1.6.6. AAS ile elementlerin kantitatif tayini

Genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu

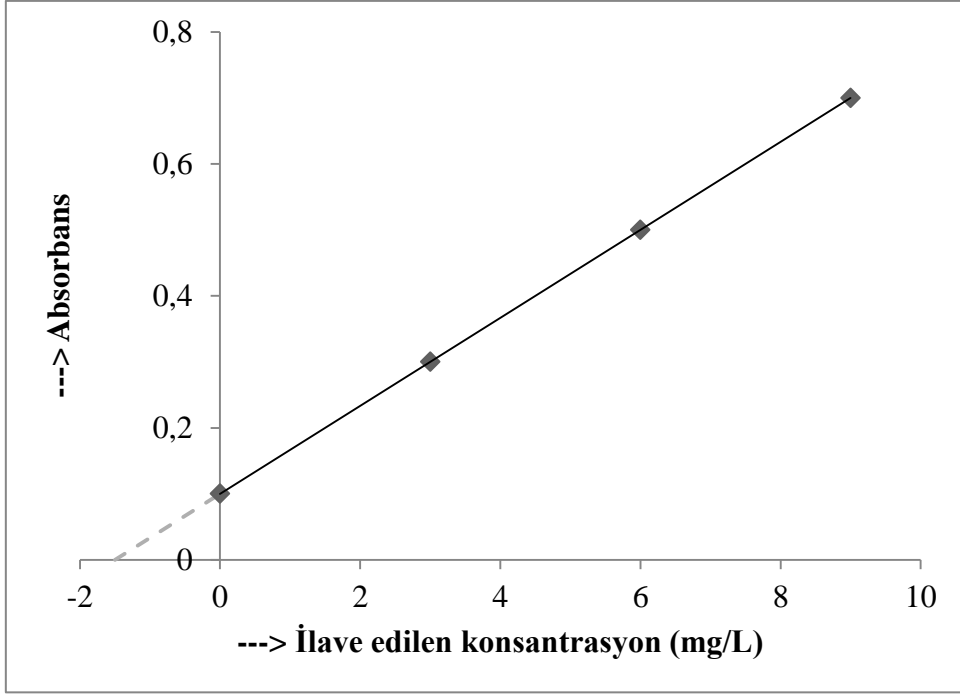
seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri ölçülebilir. AAS'de elementlerin kantitatif tayini için analitik doğru ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

1.6.6.1. Analitik doğru yöntemi

AAS'de kantitatif analiz Lambert–Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, çözeltileri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı ölçülerek analiz elementinin derişimi grafik yardımıyla bulunur.

1.6.6.2. Standart ekleme yöntemi

Örneğin bulunduğu kimyasal alt yapıdan kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki kimyasal altyapı tam olarak bilinmiyorsa standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Bu durumda standart ekleme yöntemi kullanılır. Aynı miktarda alınan örnek kısımlarına artan oranlarda standart çözeltileri ilavesi yapılır. Ölçüm yapılmadan önce tüm çözeltiler belli bir hacme seyreltilir. Örnek miktarının sınırlı olduğu durumlarda, belirli bir miktar örnek üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Orijinal ve standart ilave edilmiş örneklerde ölçüm yapılır ve eklenen element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun sıfır absorpsiyona kadar uzatılması ile yatay eksenini kestiği nokta yeni çözeltilerdeki bilinmeyen derişimini verir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Standart ekleme yöntemi

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Cihazlar

2.1.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS)

Bu çalışmada Cu, Ni, Pb ve Cd metallerinin tayini Zeenit 700 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Alev yapıcı gaz karışımı olarak hava/asetilen karışımı kullanılmıştır. A-AAS’de Cu, Ni, Pb ve Cd metallerine ait ölçüm koşulları Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. A-AAS’de elementlerin ölçüm koşulları

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)	Tayin Sınırı ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Asetilen Akış Hızı	
					Hava (L dk^{-1})	Asetilen (L dk^{-1})
Cu	324,8	0,7	30	0,002	4	2
Ni	232,0	0,2	30	0,008	4	2
Pb	283,3	0,7	15	0,015	4	2
Cd	228,8	0,2	20	0,0007	4	2

2.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FT-IR)

Sentezlenen adsorbanın karakterizasyonunda Perkin Elmer Spectrum 100 marka ATR-FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır.

2.1.3. Nükleer magnetik rezonans spektrometresi (NMR)

İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvar’ından hizmet alımı yapılmıştır. Varian Unity Inova marka 500 MHz ^1H NMR spektrofotometresi kullanılmıştır.

2.1.4. Elementel analiz (CHNS) Cihazları

CHN elementel analizi TÜBİTAK MAM’dan, S elementel analizi ise İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvar’ından hizmet alımı ile yapılmıştır. İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvar’ında Thermo Finnigan Flash EA 1112 serisi elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

2.1.5. pH metre

Çalışmada, çözeltilerin pH ölçümleri ve ayarlamaları için WTW marka (0-14 pH skalasında) pH-7310 model pH metre kullanılmıştır. pH ölçümlerinden önce pH metre, pH 4 ve pH 7 tampon çözeltileri ile kalibre edilmiştir.

2.1.6. Manyetik karıştırıcı

Adsorbanın sentezi ve sentezlenen adsorbanın Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını tutma kapasitesi çalışmalarında HANNA marka HI190M model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

2.1.7. Terazî

Çalışmada kullanılacak kimyasalların tartımları için Mettler marka AE200 model analitik terazî kullanılmıştır. Tartımlar $\pm 0,0001$ hassasiyette gerçekleştirilmiştir.

2.1.8. Saf su cihazı

Çalışmada kullanılan destile suyun elde edilmesinde ELGA marka ELGASTAT MAXIMA model saf su cihazı kullanılmıştır.

2.1.9. Etüv

Cam malzemelerin kurutulması için Heraem marka etüv kullanılmıştır.

2.2. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

2.2.1. Adsorban sentezlenmesinde kullanılan kimyasallar

Tiyokarbohidrazid %98, Aldrich ((NH₂NH)₂CS; M_A:106,15g mol⁻¹; e.n:171-174 °C)

Etanol \geq %99,8, Fluka

Fenilisotiyosiyanat \geq %98, Aldrich (C₆H₅NCS; M_A:135,19 g mol⁻¹; e.n: -21 °C)

Hidroklorik asit (HCl); % 37, Merck (d=1,19 g mL⁻¹)

2.2.2. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler

2.2.2.1. Standard ana çözeltiler

Cu(NO₃)₂ çözeltisi, Merck, Certipur (1000 mg L⁻¹ Cu; 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde)

Ni(NO₃)₂ çözeltisi, Merck, Certipur (1000 mg L⁻¹ Ni; 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde)

Pb(NO₃)₂ çözeltisi, Merck, Certipur (1000 mg L⁻¹ Pb; 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde)

Cd(NO₃)₂ çözeltisi, Merck, Certipur (1000 mg L⁻¹ Cd; 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde)

Co(NO₃)₂ çözeltisi, Merck, Certipur (1000 mg L⁻¹ Co; 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde)

Fe(NO₃)₃ çözeltisi, Merck, Certipur (1000 mg L⁻¹ Fe; 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde)

Al(NO₃)₃ çözeltisi, Merck, Certipur (1000 mg L⁻¹ Al; 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde)

Mn(NO₃)₂ çözeltisi, Merck, Certipur (1000 mg L⁻¹ Mn; 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde)

Zn(NO₃)₂ çözeltisi, Merck, Certipur (1000 mg L⁻¹ Zn; 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde)

2.2.2.2. Tampon çözeltiler

pH 2 ve pH 3: HCl-KCl

pH 4, pH 5 ve pH 6: CH₃COOH-CH₃COONa

pH 7: NaH₂PO₄·2H₂O-Na₂HPO₄·7H₂O

pH 8: NH₄Cl-NH₄OH çözeltileri karıştırılarak elde edilmiştir.

2.2.2.3. Ara çözeltiler

1000 mol L⁻¹ Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ana çözeltileri farklı oranlarda seyreltilerek ara çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan ara çözeltiler polietilen kaplarda saklanmıştır.

2.2.2.4. Yabancı iyon etkisi için kullanılan çözeltiler

Yabancı iyon etkisini incelemek amacıyla 1500, 1000 ve 500 mg L⁻¹ K⁺; 2500 ve 100 mg L⁻¹ Na⁺; 300 mg L⁻¹ CH₃COO⁻; 250 ve 500 mg L⁻¹ PO₄⁻³ çözeltilerini hazırlamak için

Merck marka KCl, NaNO₃, CH₃COONa.3H₂O, Na₃PO₄ tuzlarının uygun miktarları kullanılmıştır.

Cu(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III), Pb(II), Mn(II) ve Zn(II) iyonlarının zenginleştirme işlemine etkisini incelemek için ara çözeltiler istenilen oranlarda seyreltilerek kullanılmıştır.

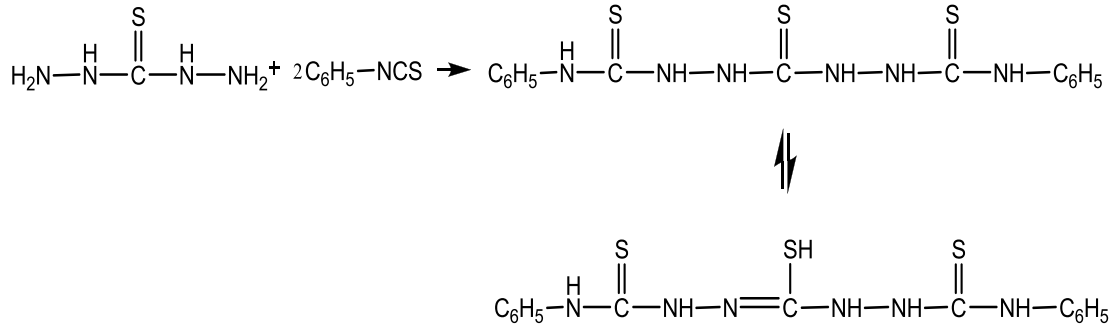
2.2.2.5. Geri kazanım için kullanılan çözeltiler

Merck marka derişik hidroklorik asit (HCl, d: 1,19 g mL⁻¹, % 37'lik), Merck marka derişik nitrik asit (HNO₃, d: 1,40 g mL⁻¹, % 65'lik) istenilen oranlarda seyreltilerek kullanılmıştır. 0,05 mol L⁻¹ Etilendiamin tetraasetik asit çözeltisi (EDTA) hazırlamak için Merck marka disodyum EDTA (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O) tuzu kullanılmıştır.

2.3. Yöntem

2.3.1. Adsorbanın (1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazid) sentezi ve karakterizasyonu

3 g tiyokarbohidrazid 30 mL 1 M HCl içerisinde ve 6,7 mL fenilizotiyosiyanat 50 mL etanol içerisinde çözülmüştür. Kuvvetli bir karıştırma yapılırken 1 M HCl içerisinde çözülmüş olan tiyokarbohidrazid çözeltisine, etanolde çözülmüş olan fenilizotiyosiyanat çözeltisi 5 dakika içerisinde yavaş yavaş ilave edilmiştir. Tepkime karışımı geri soğutucu altında 70 °C'de 2 saat karıştırılarak ısıtılmıştır. Tepkime tamamlandıktan sonra beyaz çökelti oluşmuştur. Çökelti sıvı kısımdan süzülüp etanol ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kurutma sonunda 9,38 g madde elde edilmiştir. Elde edilen saf olmayan adsorbanın bozunma noktası 180-181,7 °C'dir. Ürün, 50 mL etanol ile geri soğutucu altında 30 dakika kaynatılınca çözünmeyen kısmın bozunma noktası 188-189,1°C'dir. Literatürde 199 °C'dir (Guha ve De, 1924). Ürün, su, etanol, metanol, aseton, asetonitril, kloroform, metilen klorür ve dioksanda çözünmemekte; dimetilsülfoksizde ve 1 M NaOH de çözünmektedir.



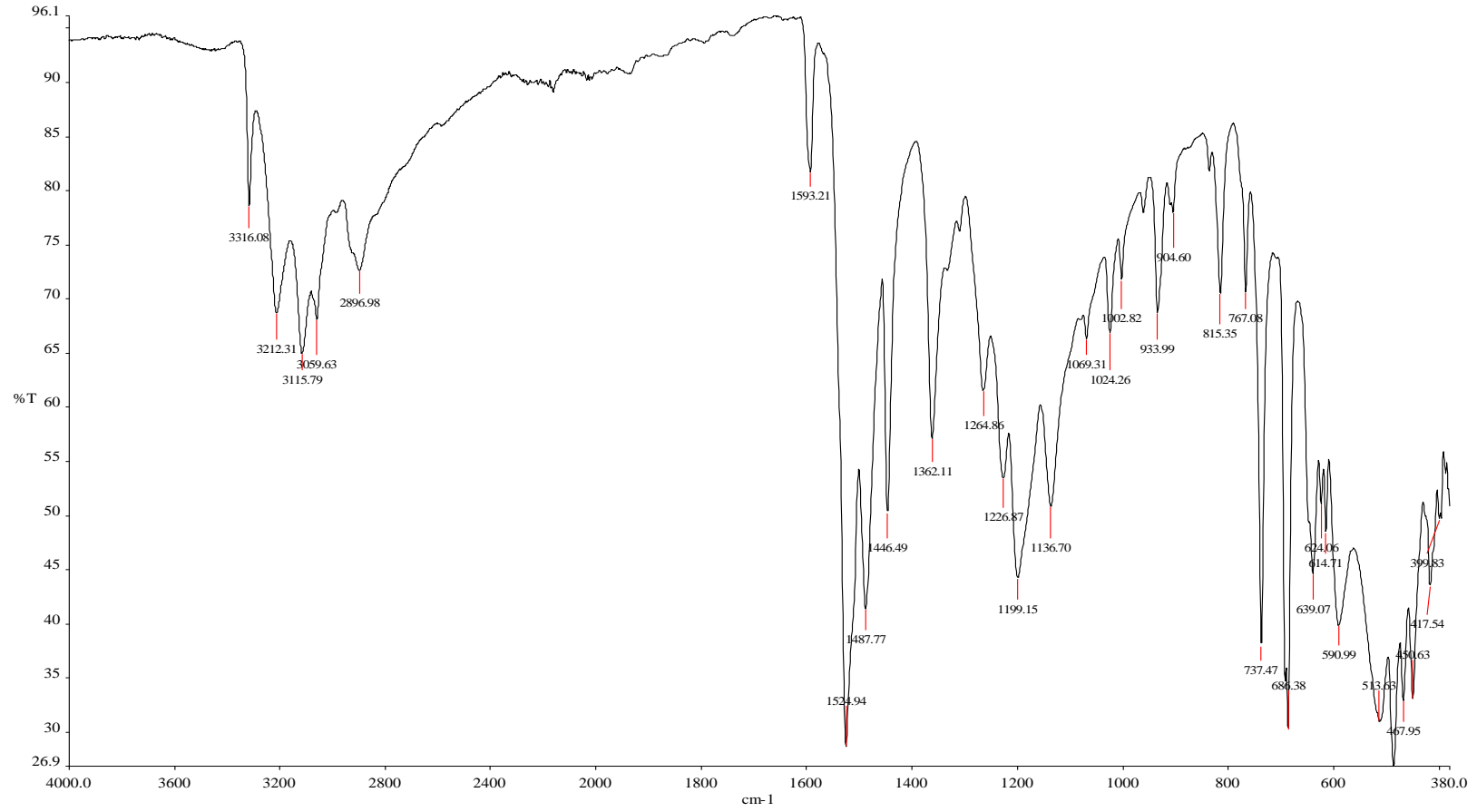
Şekil 2.1. 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazidin sentezi*

* Başlangıç maddesi olan tiyokarbohidrazid, beyaz kristalli bir katı olup, bozunma noktası 169-171 °C'dir. Bozunma artığı 203 °C de erir (Guha ve De, 1924). Sudan kristallenebilen tiyokarbohidrazid, oda sıcaklığında çoğu çözücülerde çözünmez (Siddiqi ve ark.,2006). Tiyokarbohidrazidin IR spektrumunda ana pikler olarak aşağıdaki pikler görülür.

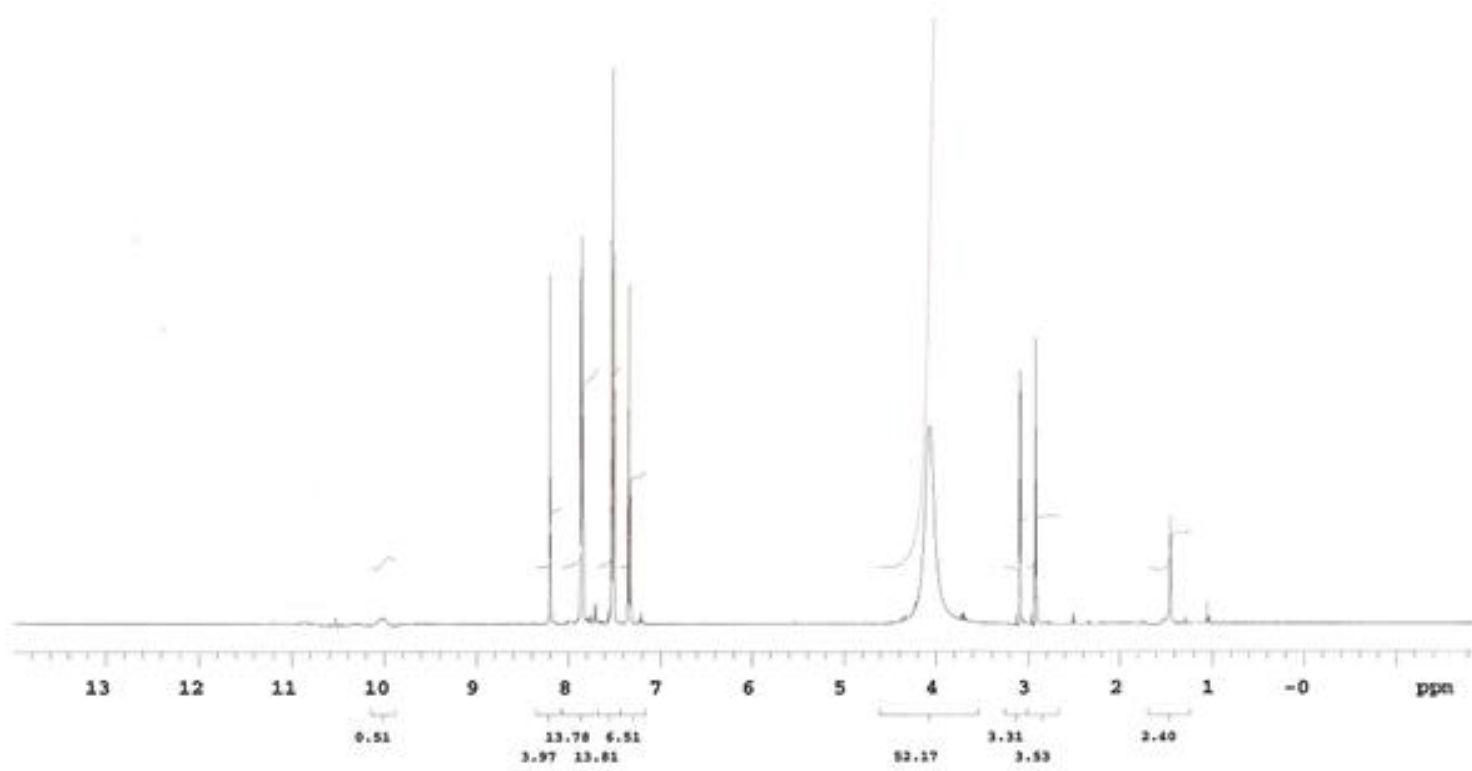
Tiyokarbohidrazid (cm^{-1}): 3142, 3160, 3180, 3270, 3300 (NH, NH_2 gerilme), 1637, 1619 (NH bükülme), 1138 (C=S gerilme).

Tiyokarbohidrazidin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3,0-5,0 ppm aralığında geniş pikler görülür (Shaha ve ark., 1992).

Sentezlenen adsorbanın yapısının aydınlatılması için FT-IR (Şekil 2.2), ^1H (proton) NMR (Şekil 2.3) spektrumu ve CHNS elementel analizleri (Tablo 2.2) yapılmıştır.



Şekil 2.2. Adsorbantın IR spektrumu



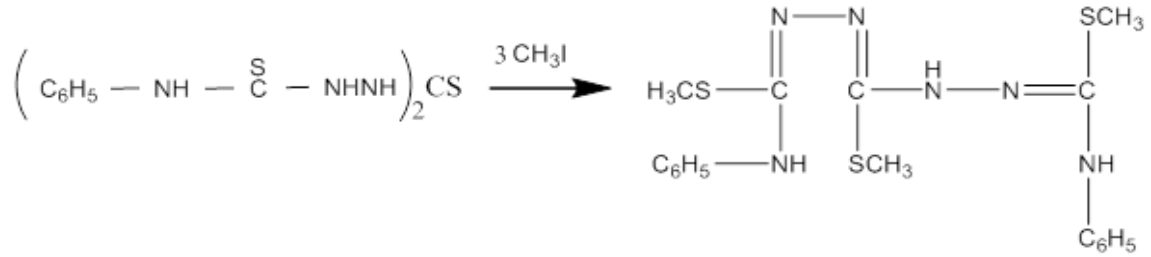
Şekil 2.3. Adsorbanın DMF-1 H (proton) NMR spektrumu

Tablo 2.2. Adsorbanın elementel analiz sonuçları*

	%C	%H	%N	%S
Teorik	47,84	4,28	22,32	25,55
Deneysel	45,84	4,42	21,48	24,7

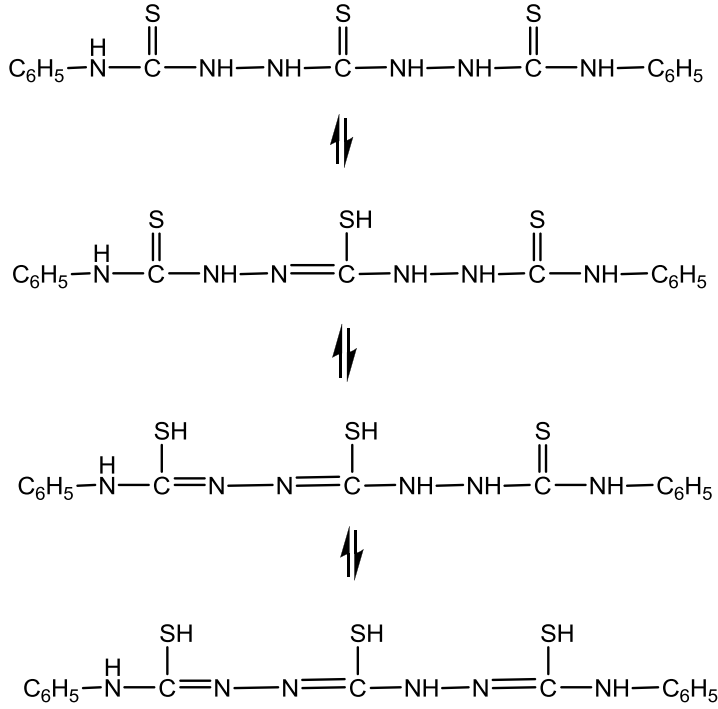
* C₁₅H₁₆N₆S₃; M_A: 376,53 g mol⁻¹

1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazid, kuvvetli bazik ortamda 3 değerli bir asid gibi davranır. Bu davranışını metil iyodür ile alkollü KOH'li ortamda her üç tiyol grubu üzerinden üç adet metil tiyoeter vermesi ile desteklemek mümkündür (Dornow ve Paucksch, 1966).



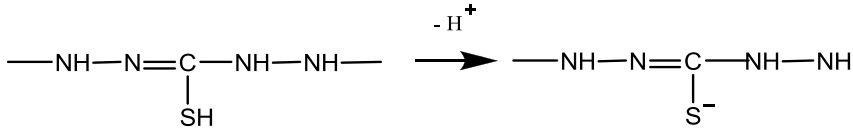
Şekil 2.4. 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazidin metiliyodür ile alkollü KOH'li ortamdaki reaksiyonu

Bu durumda tiyol (merkpto) protonlarının kopabilmesi ve geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri vermeleri mümkündür. Tautomer formülleri aşağıda verilmiştir.



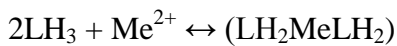
Şekil 2.5. 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazidin tautomer formülleri

Bu protonlar içinde en kolay kopan (en asidik olan) fenil halkalarının indüktif etkilerinin en az olduğu ortadaki tiyoüre birimindeki protondur.



Şekil 2.6. Tiyöüre birimindeki protonun kopması

Oluşan tiyol anyonu metal katyonunu elektronötrallite sağlamak üzere koordine ederken, diğer tiyoüre gruplarındaki azotlar 5'li halka oluşturmak üzere metal koordinasyonuna katılır. Ligand, LH_3 olarak gösterilirse oluşan metal kompleks yapıları, 4 ve 6 koordinasyonlu $2+$ değerlikli metaller için;

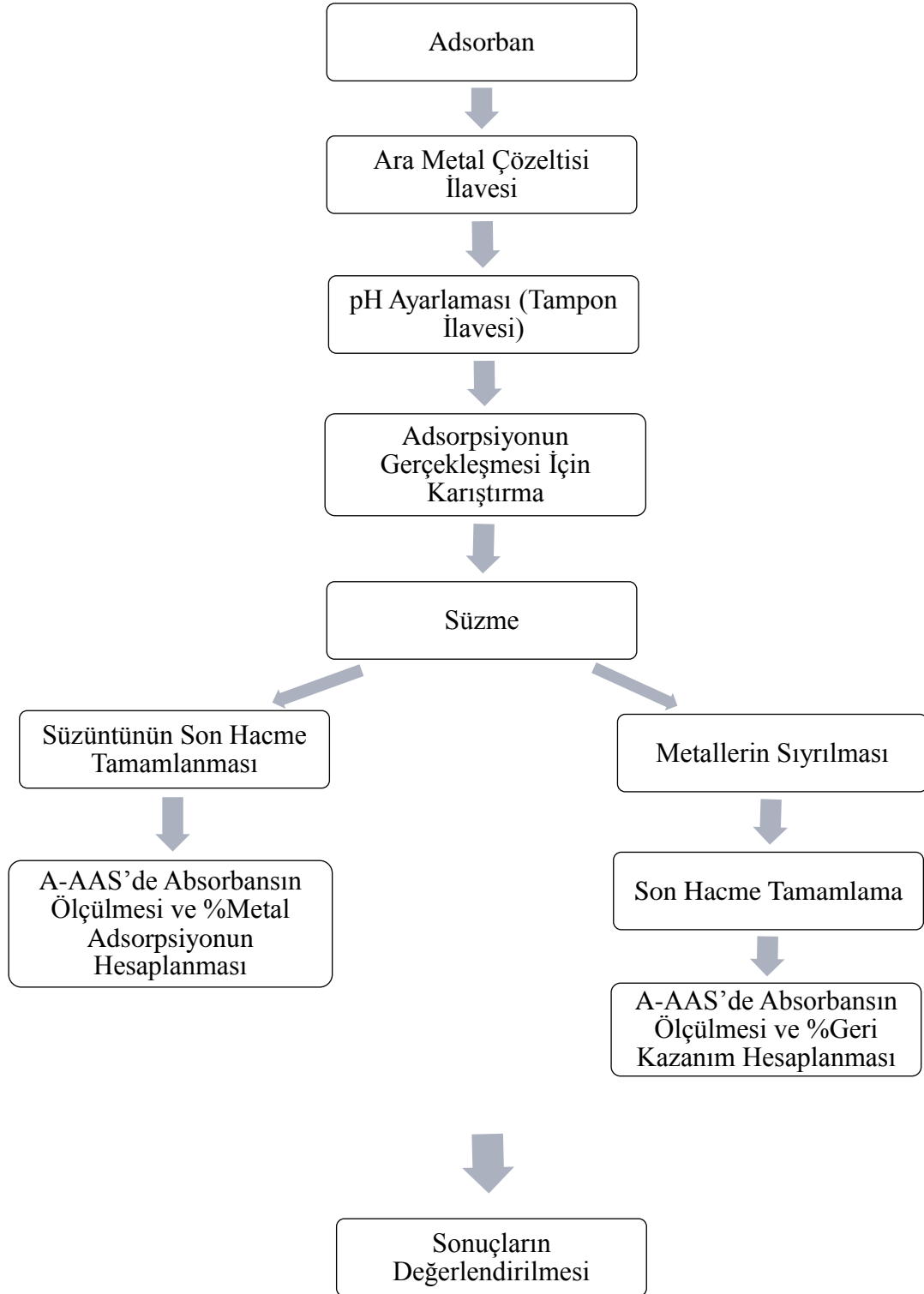


şeklindedir. Molekülde geri kalan 2 adet $-\text{SH}$ grubunun protonları da metal koordinasyonu sırasında kopabileceğinden oluşan metal kompleksi $-\text{S}-\text{Me}-\text{S}-$ bağları ile birbirine bağlanmış karmaşık yapıdaki alt birimlerden oluşmalıdır. Bu yapıda, imin azotları da koordinasyona katılmalıdır. Moleküldeki tüm $-\text{SH}$ gruplarının

kullanılmasının söz konusu olması, ancak metal türüne ve ortamın pH'sına bağımlı olacaktır. Ligandın pH 0-14 aralığında suda çözünmemesi ve ancak DMSO ve DMF gibi çözücülerde çözünmesi, metal zenginleştirilmesinin uygulayacağı sulu çözeltilerde yalnızca yüzeyde ve yüzeye yakın yer alan moleküllerle temasın geçerli olacağını göstermekte ve ligandın tüm koordine etme kapasitesinin kullanılmayacağını göstermektedir. Bu nedenle ligandın tanecik büyüklüğü de önemli olmaktadır.

2.3.2. Sentezlenen adsorban kullanılarak kesikli (batch) ve kolon (sürekli) yöntemiyle Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda ve geri kazanımında optimum koşulların belirlenmesi

Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ve geri kazanımına etki eden; pH, temas süresi, adsorban miktarı, ağır metal iyonlarının konsantrasyonu, geri kazanım çözeltilisinin miktarı ve cinsi, yabancı iyonların etkisi incelenmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir. Metallerin gözlenebilme ve tayin sınırları belirlenmiştir. Her bir metal için adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Ayrıca geliştirilen yöntem metal ile kirletilmiş gerçek örneklerle uygulanmıştır. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi Şekil 2.7'de şematize edilmiştir.



Şekil 2.7. Adsorbanın metal adsorplama kabiliyetinin incelenmesi

2.3.2.1. pH etkisi

Sentezlenen adsorban ile Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin zenginleştirilmesinde pH'ın etkisini incelemek amacıyla; 1 mL 100 mg L⁻¹ Cu(II) çözeltileri için pH'ları 2,0 ile 7,0 aralığında değişen, Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) çözeltileri için ise pH'ları 2,0 ile 8,0 aralığında değişen 10 ml tampon çözeltileri karıştırılmış ve çözelti hacimleri deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Son çözeltinin pH'sının tampon çözeltiler tarafından istenen pH'a uygun olduğu gözlenmiştir. Değişik pH'larda hazırlanan çözelti karışımlarına 0,10 g adsorban ilave edilerek oda sıcaklığında, dakikada 300 devir hızla, 60 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışımlar süzildükten sonra elde edilen süzüntülerin A-AAS'de ölçümü alınıp adsorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 3.1). Adsorbanın söz konusu metalleri adsorpsiyonunda pH'ın etkisi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Metallerin adsorpsiyonu için optimum pH değerleri*

Metaller	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
pH	5	7	7	7

*25 mL 4 mgL⁻¹ metal çözeltisi, 0,1 g adsorban

2.3.2.2. Temas süresinin etkisi

Sentezlenen adsorban ile Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin zenginleştirilmesinde temas süresinin etkisini incelemek amacıyla; 1 mL 100 mg L⁻¹ Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) çözeltileri ile optimum pH'da 10 mL tampon çözeltileri karıştırılmış ve çözelti hacimleri deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Metallerin Tablo 2.3'de belirtilen optimum pH değerlerinde hazırlanan çözeltilere 0,10 g adsorban ilave edilerek karışımlar oda sıcaklığında, dakikada 300 devir hızla 1, 5,10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışımlar süzildükten sonra elde edilen süzüntülerin A-AAS'de ölçümü alınıp adsorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 3.2). Adsorbanın söz konusu metalleri adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Metallerin adsorpsiyonu için temas süresi değerleri*

Metaller	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
Temas Süresi(dk)	30	30	45	45

*25 mL 4 mgL⁻¹ metal çözeltisi, 0,1 g adsorban

2.3.2.3. Adsorban miktarının etkisi

1 mL 100 mg L⁻¹ Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin ara çözeltilerine optimum pH'da 10 mL tampon çözeltileri eklenmiş ve çözelti hacimleri deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Tablo 2.3'te belirtilen metallerin optimum pH değerlerinde hazırlanan çözelti karışımlarına 0,05; 0,08; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 g adsorban ilave edilmiş karışımlar oda sıcaklığında, dakikada 300 devir hızla optimize edilen sürelerde karıştırılmıştır. Karışımlar süzöldükten sonra elde edilen süzüntülerin A-AAS'de ölçümü alınıp adsorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 3.3). Adsorbanın söz konusu metallerin belirli miktarının (100µg) belirli konsantrasyonu (4 mg L⁻¹) için adsorpsiyonlarına adsorban miktarının etkisi Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Metallerin adsorpsiyonu için optimum pH, temas süresi ve kullanılan adsorban miktarı değerleri

Metaller	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
pH	5	7	7	7
Temas Süresi (dk)	30	30	45	45
Adsorban Miktarı (g)*	0,10	0,15	0,10	0,10

*100 µg Me/25 mL için belirlenen miktar

2.3.2.4. Geri kazanım çözeltilisinin cinsi ve miktarı

Belirlenen uygun şartlarda Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'yi tutuklayan adsorbanlardan geri kazanım için HCl, HNO₃ ve EDTA çözeltilerinin değişik konsantrasyonları ve miktarları denenmiştir. Geri kazanım yüzdesini arttırmak için karışımlar dakikada 300 devir hızla, 45 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Geri kazanım çözeltileri süzöldükten sonra elde edilen süzüntülerin A-AAS'de ölçümü alınıp geri kazanım yüzdeleri hesaplanmış, en uygun geri kazanım çözeltileri ve miktarları seçilmiştir (Tablo 3.4, Tablo 3.5).

2.3.2.5. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin konsantrasyonun etkisi

En uygun ekstraksiyon şartlarında 25 mL 0,10; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00 mg L⁻¹ arasında değişen Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) konsantrasyonları içeren özelti, Tablo 2.5'te belirtilen optimize edilen deney şartlarında adsorban ile temas ettirilmiştir. Karışımlar süzöldükten sonra elde edilen süzöntöler A-AAS'de ölçölmüştür. Tablo 3.6'da Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi verilmiştir.

2.3.2.6. Yabancı iyon etkisi

Geliştirilen yöntemin gerçek örneklere uygulanması durumunda girişim yapabileceği düşünölen anyon ve katyonların etkisini incelemek için; Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını 4 mg L⁻¹ son konsantrasyonda içeren özelti, Tablo 3.7'de belirtilen anyon ve katyonların farklı konsantrasyonlarda bulunması halinde (son hacim 25 mL) denemeler yapılmıştır. Tablo 2.5'te belirtilen optimum şartlarda çalışılmış ve süzöntöler A-AAS'de analizlenmiştir. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin girişim yapabileceği düşünölen anyon ve katyonları tolere edebildiği miktarlar bulunmuştur.

2.3.2.7. Kolon alışma ortamının hazırlanması

Akışkan ortamda eser miktardaki ağır metallerin zenginleştirilmesi için yaklaşık 1 cm çapında 10 cm uzunluğunda kolon kullanılmıştır. Kolonun en altına cam yünü yerleştirilmiştir. 0,10 g adsorban, 0,40 g silikagel ile iyice karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Hazırlanan karışım cam yünü üzerine konulmuş ve üzerine yine cam yünü yerleştirilmiştir. Kolon deiyonize su ile yıkanmış ve söz konusu metalin optimum pH'ını ayarlamak için uygun tampon çözelti ile şartlandırılmıştır. Her bir metal için çözelti, kesikli (batch) yöntemde optimize edilen deneysel şartlarda, mikro sirkölasyon pompası ile kolondan geçirilmiştir. Kolonda adsorban tarafından adsorplanan iyonlar, uygun geri kazanım çözelti ile sıyrılmış ve A-AAS ile analizlenmiştir.

2.3.2.8. Kolon çalışmalarında örnek akış hızının etkisi

Cu(II) iyonun kolondaki adsorpsiyonuna örnek akış hızının etkisi incelenmiştir. 1 mg L⁻¹ 100 mL hacminde pH'ı 5 olan çözelti hazırlanarak kolondan değişik akış hızlarında

geçirilmiş ve A-AAS'de ölçümler alınarak % adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır. Diğer metaller için, Cu(II) için belirlenen akış hızlarında denemeler yapılmıştır. Bu çalışmaya ait veriler Tablo 3.8'de verilmiştir.

2.3.2.9. Sıyırma çözeltisinin akış hızının etkisi

1 mg L⁻¹ 100 mL hacminde pH'ı 5 olan Cu(II) çözeltileri hazırlanarak adsorbanla yüklü kolondan uygun akış hızında geçirilmişlerdir. Adsorbanın adsorpladığı Cu(II) iyonları kolondan 10 mL hacimdeki 5,0 M HNO₃ çözeltisi ile sıyrılmıştır. Geri kazanım çözeltilerindeki Cu(II) iyonlarının absorbansları A-AAS'de ölçüldükten sonra geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 3.9'da verilmiştir.

2.3.2.10. Örnek hacminin adsorpsiyona etkisi ve zenginleştirme faktörleri

1,50 mg Cu(II), 0,80 mg Ni(II), 1,30 mg Pb(II) ve 1,00 mg Cd(II) içeren 100, 250, 500, 750, 1000 mL hacimlerinde hazırlanan çözeltiler, Tablo 2.5'te belirtilen optimize edilen şartlar altında 2,5 mL dk⁻¹ akış hızı ile 0,10 g adsorban/0,4 g silikagel doldurulmuş kolondan geçirilmiştir. Tablo 2.6'da belirtilen şartlarda denemeler yapılmıştır. Kolondan geçirilen çözeltiler A-AAS'de analizlenmiş ve zenginleştirme işleminin yapılabileceği en yüksek örnek hacmi bulunarak zenginleştirme verimi artırılmıştır (Tablo 3.10). Tablo 3.11'de geliştirilen yöntemlerin zenginleştirme faktörleri verilmiştir.

Tablo 2.6. Metallerin adsorpsiyonu için optimum pH, adsorbandan geri kazanım (G.K.) çözeltilerinin cinsi ve hacimleri

Metaller	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
pH	5	7	7	7
Metallerin miktarları (g)	1,50	0,80	1,30	1,00
G.K. Çözeltisinin Hacmi (mL)	10	10	5	5

2.3.2.11. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının 20°C'deki adsorpsiyon izotermi çalışılmıştır. Metallerin ana çözeltilerinden artan konsantrasyonlarda (5, 10, 20, 30, 40,

50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350 mg L⁻¹) 25 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere 0,10 g adsorban ilave edilip metallerin zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntem Tablo 2.5'te belirtilen optimize edilen şartlarda uygulanmıştır. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının çözeltideki artan derişimine (C, mg L⁻¹) karşı 1 g adsorban başına adsorplanan metal miktarı (q_e, mg g⁻¹) grafiğe geçirilmiştir. Bu çalışmaya ait grafikler Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının için sırasıyla Şekil 3.8, Şekil 3.10, Şekil 3.12, Şekil 3.14'da gösterilmiştir.

Sentezlenen adsorbanın adsorpsiyon parametrelerini belirlemek için, artan konsantrasyonlarda çözeltide kalan maddenin konsantrasyonun (C_e), 1 g adsorbanda adsorplanan metal miktarına (q_e) bölünerek C_e/q_e değerleri(g L⁻¹) hesaplanmış ve C_e'e (mg L⁻¹)karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu çalışmaya ait grafikler Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla Şekil 3.9, Şekil 3.11, Şekil 3.13, Şekil 3.15'de gösterilmiştir. Grafiklerden elde edilen doğru denklemleri kullanılarak doğrunun düşey eksenini kesim noktası adsorbanın adsorptivitesine bağlı olan sabitleri (K_L; Lg⁻¹) ve doğrunun eğiminden Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) metalleri için adsorpsiyon kapasiteleri (a_L/K_L; g mg⁻¹) hesaplanmıştır. Bu çalışmaya ait veriler sırasıyla Tablo 3.13, Tablo 3.15, Tablo 3.17, Tablo 3.19'da verilmiştir.

Hesaplamalarda Langmiur denklemi kullanılmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e \quad (2.1)$$

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide dengede kalan maddenin konsantrasyonu (mg L⁻¹)

q_e: Birim adsorban miktarı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g⁻¹)

K_L: Adsorbanın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L g⁻¹)

a_L: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L mg⁻¹)(a_L sabiti hesapla bulunmaktadır.)
(K_L/a_L (mg g⁻¹_{adsorban}), metal katyonunun adsorbandaki doygunluk halini vermektedir.)

2.3.3. Geliştirilen metodun geçerliliğinin incelenmesi

Geliştirilen yöntemin geçerli kılınması için aşağıda belirtilen parametreler incelenmiştir.

- ✓ Gözlenebilme sınırı, LOD
- ✓ Tayin sınırı, LOQ

- ✓ Tekrarlanabilirlik
- ✓ Gerçek örneklerle çalışma

2.3.3.1. Gözlenebilme ve tayin sınırlarının belirlenmesi

Gözlenebilme ve tayin sınırını belirlemek için boş çözeltiler optimum deneysel şartlarda adsorban ile temas ettirilmiştir. Karışım süzöldükten sonra, süzüntüler A-AAS ile ölçülmüştür. Denemelerde 15 paralel boş deneme çözeltisi ile çalışılarak ölçümlerin ortalaması ve standart sapması hesaplanmıştır. Standart sapmanın üç katına karşılık gelen metal konsantrasyonu gözlenebilme sınırının değerini, on katına karşılık gelen metal konsantrasyonu ise tayin sınırının değerini vermektedir. Geliştirilen yöntemlerin zenginleştirme faktörleri (ZF) kullanılarak; gözlenebilme sınırı değeri ($X = \bar{X}_{\text{boş}} + 3S_{\text{boş}}/ZF$), tayin sınırı değeri ise ($X = \bar{X}_{\text{boş}} + 10S_{\text{boş}}/ZF$) formülü ile hesaplanmıştır. Tablo 3.20’de Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)’nin gözlenebilme ve tayin sınırı değerleri verilmiştir.

2.3.3.2. Sıyırma reaktiflerinin belirlenmesi ve tekrarlanabilirlik

1 mL 100 mg L⁻¹ Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)’nin ara çözeltilerine optimum pH’da 10 mL tampon çözeltileri eklenmiş ve çözelti hacimleri deiyonize su ile 25 mL’ye tamamlanmıştır (son metal konsantrasyonu 4 mgL⁻¹). Tablo 2.5’te belirtilen metallerin optimum pH değerlerinde hazırlanan çözelti karışımlarına belirlenen uygun miktarlarda adsorban ilave edilmiş karışımlar oda sıcaklığında, dakikada 300 devir hızla optimize edilen sürelerde karıştırılmıştır. Karışımlar süzöldükten sonra Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)’yi tutuklayan adsorbanlardan geri kazanmak için Tablo 2.7’de belirtilen HCl, HNO₃ ve EDTA çözeltilerinin konsantrasyonları ve miktarları kullanılmıştır. Geri kazanım yüzdesini arttırmak için karışımlar dakikada 300 devir hızla, 60 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Geri kazanım çözeltileri süzöldükten sonra elde edilen süzüntülerin A-AAS’de ölçümü alınıp geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Her bir metal için denemeler on kez tekrarlanmış olup ölçüm sonuçları arasındaki yakınlık derecesi incelenmiştir (Tablo 3.21).

Tablo 2.7. Sıyırma çalışmaları için Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının deneysel şartları

İyonlar	pH	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Adsorban Miktarı (g)	Karıştırma Süresi (dk)	Geri Kazanım Çözeltisi
Cu(II)	5	4	0,10	30	5 M HNO ₃ , 10 mL
Ni(II)	7	4	0,15	30	2 M HCl, 10 mL
Pb(II)	7	4	0,10	45	3 M HCl, 5 mL
Cd(II)	7	4	0,10	45	2 M HCl, 5 mL

2.3.3.3. Gerçek örneklerle çalışma

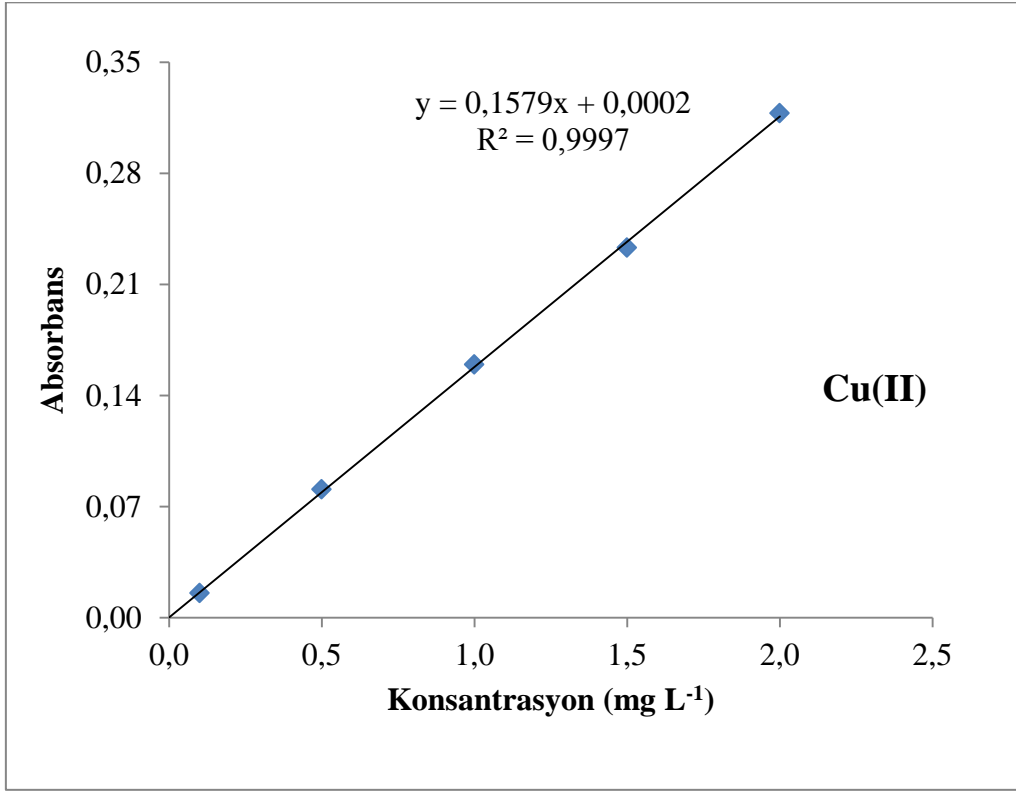
Geliştirilen zenginleştirme yönteminin gerçek örneklerle kullanılabilirliğini belirlemek için musluk suyu, mineralli su, deniz suyu gibi gerçek örneklere uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğunu belirlemek için, bilinen miktarda Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) eklenerek musluk suyu, mineralli su ve deniz suyu numunelerine tutuklama yöntemi uygulanmış ve elde edilen geri kazanım yüzdeleri sırasıyla Tablo 3.22, Tablo 3.23, Tablo 3.24'te verilmiştir. Musluk suyu örneği, İstanbul'un Esenyurt ilçesi Kırac semtindeki şebeke suyundan alınmıştır. Örnek alma işlemi, musluk suyu bir müddet akıtıldıktan sonra yapılmıştır. Mineralli su olarak ticari olarak satılan sodalar(Uludağ mineralli su, anyonlar; 1,3 mg L⁻¹ florür, 1493 mg L⁻¹ bikarbonat, 95,1 mg L⁻¹ klorür, 26,9 mg L⁻¹ sülfat, katyonlar; 223,6 mg L⁻¹ kalsiyum, 81,4 mg L⁻¹ magnezyum, 28,9 mg L⁻¹ potasyum, 189,8 mg L⁻¹ sodyum) kullanılmıştır. Deniz suyu olarak ise, Marmara Denizi Gemlik Körfezi çıkışından (yüzey suyu, 0,5 m; tuzluluk, % 21,51; pH:7,85) örnek alınmıştır.

2.3.4. Örneklerin alevli atomik absorpsiyon ile analizlenmesi

2.3.4.1. Analitik çalışma doğrusunun elde edilmesi

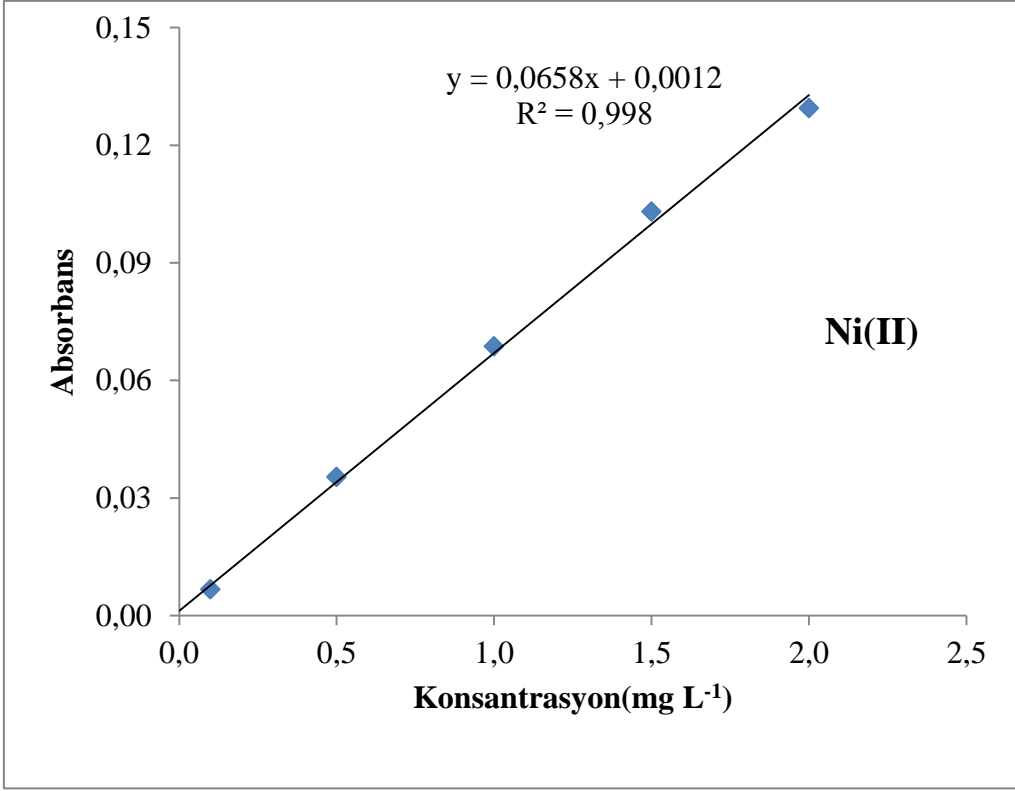
1000 mg L⁻¹ Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) ana çözeltileri seyreltilerek 10 mg L⁻¹ ara çözeltileri hazırlanmıştır. Analitik çalışma doğrularını elde etmek için 10 mg L⁻¹ ara stok çözeltilerinden 0,1 ile 2 mg L⁻¹ arasında beş adet standart Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) çözeltileri hazırlanmış ve A-AAS'de ölçümler alınmıştır. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve

Cd(II) iyonları için analitik çalışma doğruları Şekil 2.8, Şekil 2.9, Şekil 2.10, Şekil 2.11’de verilmiştir. Her bir iyonla ait analitik doğru denklemleri Tablo 2.8’de verilmiştir.

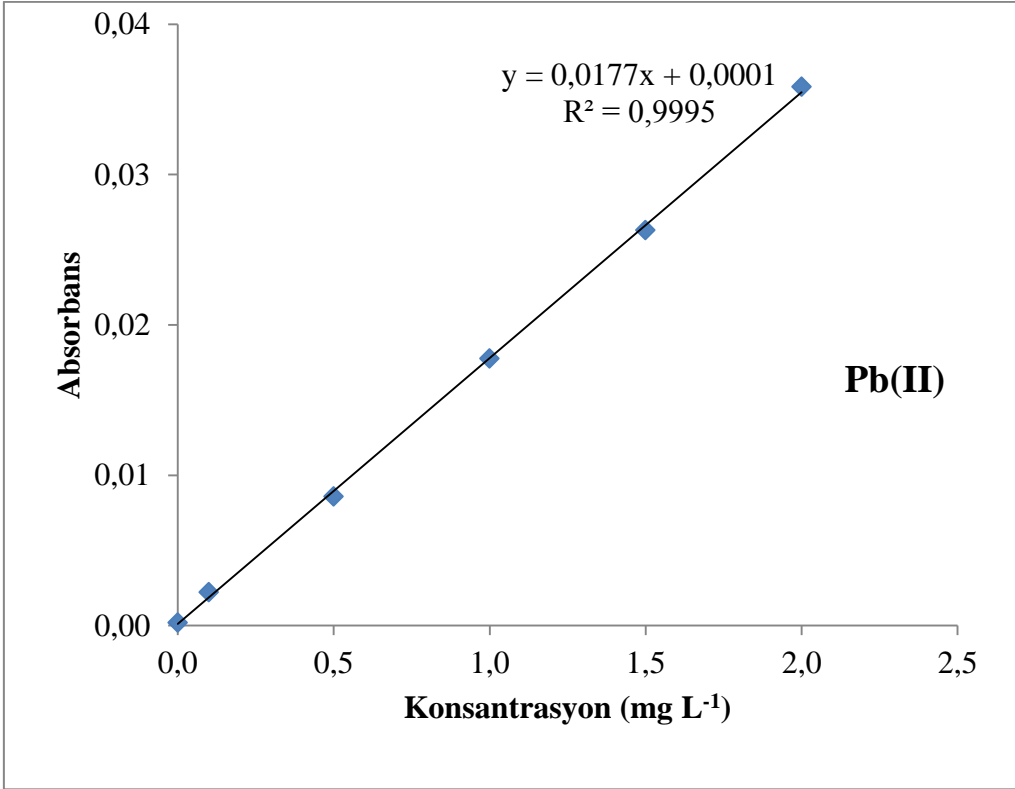


Şekil 2.8. A-AAS’ de Cu(II) için analitik çalışma doğrusu

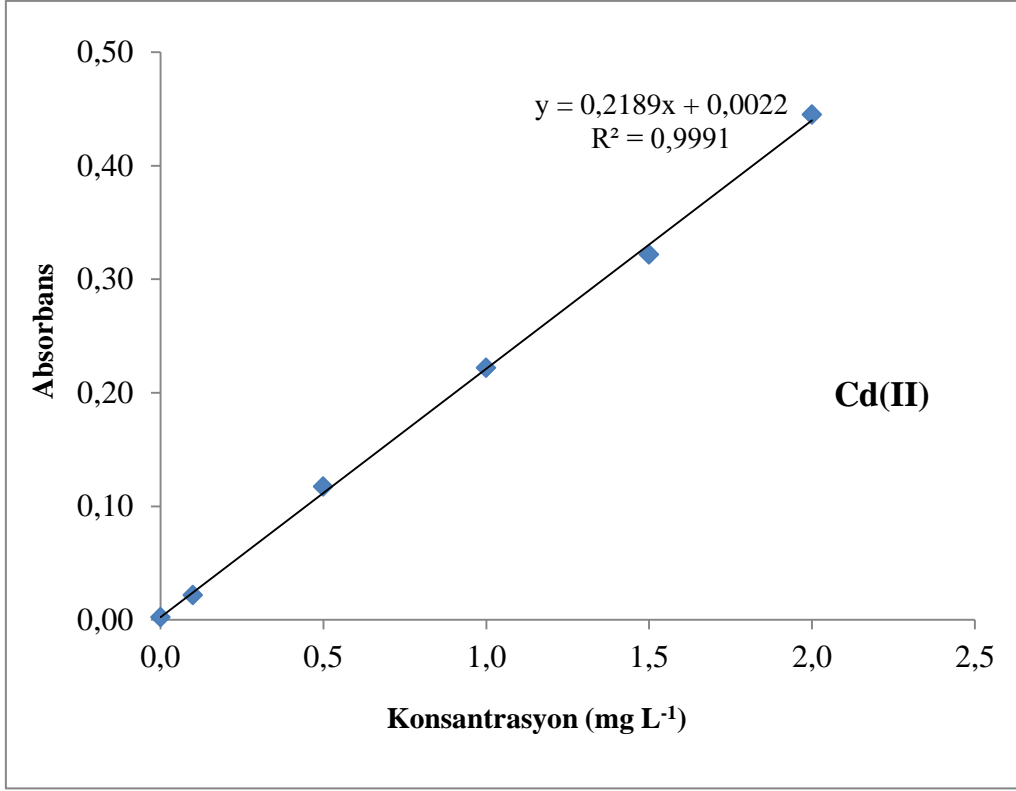
Çalışmamızda kullandığımız başlangıç çözeltilerinin, adsorbanla muamele görmüş çözeltilerin, adsorbanda tutuklanan metallerin sıyırılmasından ele geçen çözeltilerin metal analizleri her ölçüm serisi öncesinde yeniden hazırlanan analitik doğruların kullanılması ile yapılmıştır.



Şekil 2.9. A-AAS' de Ni(II) için analitik çalışma doğrusu



Şekil 2.10. A-AAS' de Pb(II) için analitik çalışma doğrusu



Şekil 2.11. A-AAS' de Cd(II) için analitik çalışma doğrusu

Tablo 2.8. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının analizleri için analitik çalışma doğru denklemleri

İyonlar	Analitik Doğru Denklemi	R ²
Cu(II)	$y = 0,1579x + 0,0002$	R ² = 0,9997
Ni(II)	$y = 0,0658x + 0,0012$	R ² = 0,9980
Pb(II)	$y = 0,0177x + 0,0001$	R ² = 0,9995
Cd(II)	$y = 0,2189x + 0,0022$	R ² = 0,9991

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Adsorbanın Karakterizasyonu ve Yapı Aydınlatılması

Bölüm 2.3.1’de anlatıldığı gibi Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazid adsorbanı sentezlenmiştir. Sentezlenen adsorbanın karakterizasyonu için ATR-FTIR, CHNS elementel analizi, ¹H proton NMR analizi yapılmıştır.

Sentezlenen maddenin Şekil 2.2’de IR spektrumu incelendiğinde; 3212 ve 3115 cm⁻¹ de N-H, 1487 cm⁻¹ de aromatik C=C, 1264 cm⁻¹ de C-N, 1199 cm⁻¹ de C=S, 1236-1126 cm⁻¹ de aromatik C-H düzlem içi eğilme ve 933-767 cm⁻¹ de aromatik C-H düzlem dışı eğilme pikleri görülmektedir.

Sentezlenen maddenin Şekil 2.3’te ¹H(proton) NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik halkaya bağlı gruplara ait pikler 7,9 ppm ve 7,3 ppm arasında, NH grubuna ait pik ise 3,70-4,40 ppm aralığında geniş bir pik halinde görülmektedir. Çözücü olarak kullanılan dimetilformamide ait pikler 2,92; 3,09 ve 8,2 ppm de görülmektedir.

¹H-NMR (DMF, δ ppm): 7,32 (Aromatik CH, 1H, t), 7,52 (Aromatik CH, 2H, t), 7,85 (Aromatik CH, 2H, d), 8,2 (DMF-CH, 1H, s), 3,70-4,40 (NH, geniş), 3,09; 2,92 (DMF-CH₃, 6H, s)

Sentezlenen adsorbanın ileri derecede saflaştırılması yoluna gidilmemiş; tek saflaştırma aşaması ile yetinilmiştir.

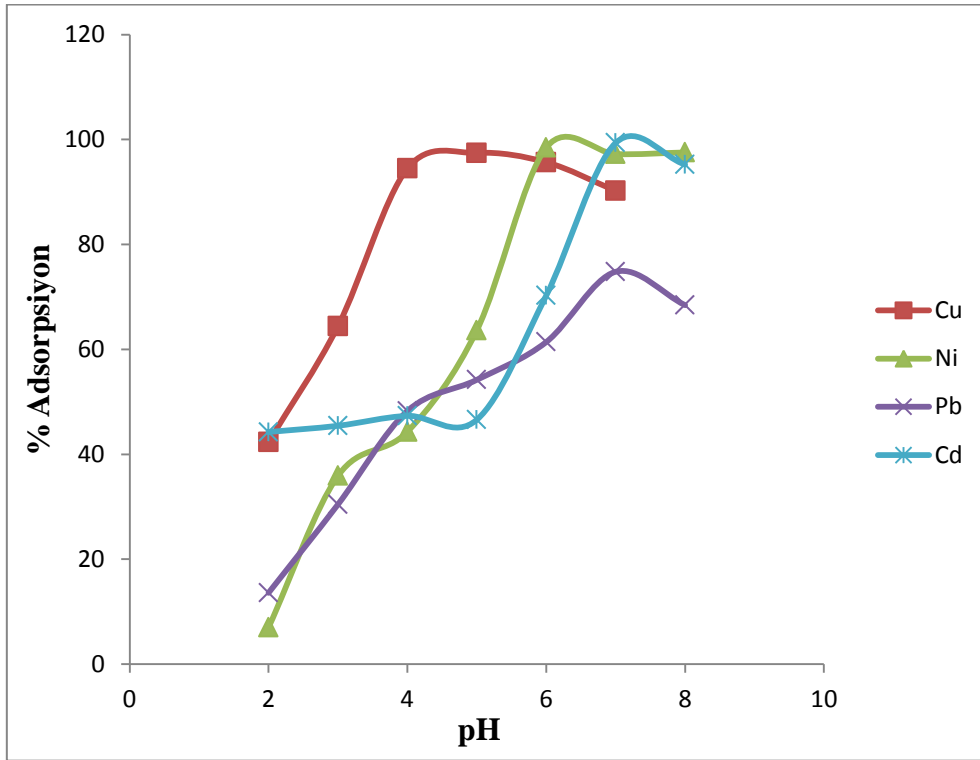
3.2. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonlarında ve Geri Kazanımlarında Optimum Şartların Belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ve geri kazanımına etki eden pH, temas süresi, adsorban miktarı, ağır metal iyonlarının konsantrasyonu, geri kazanım çözeltilisinin miktarı ve cinsi, örnek hacmi, yabancı iyon etkisi incelenmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir. Söz konusu metallerin adsorpsiyon izotermeleri incelenmiş ve her bir metal için maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Optimize edilen şartlarda Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları zenginleştirilmiş ve konsantrasyonlar tayin sınırlarının üzerine çıkarıldıktan sonra bakır içeriği A-AAS ile tayin edilmiştir.

3.2.1. pH etkisi

Sentezlenen adsorban üzerine Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için pH önemli bir parametredir. Örneğin pH'ı ayarlanarak metallerin adsorpsiyonu sağlanmıştır.

Bölüm 2.3.2.1'de anlatıldığı gibi sentezlenen adsorban ile pH'ı 2-7 arasında değişen Cu(II) çözeltileri, pH'ı 2-8 arasında değişen Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) çözeltileri hazırlanarak pH'ın adsorpsiyon yüzdesine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmaya ait pH-%adsorpsiyon değişimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir ve bu çalışmaya ait veriler Tablo 3.1'de verilmiştir. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının %adsorpsiyonun en fazla olduğu değerler sırasıyla $97,45 \pm 0,89$; $98,23 \pm 0,22$; $74,795 \pm 0,17$; $99,35 \pm 0,49$ 'dur. Cu(II) iyonu için bu değerlerin elde edildiği pH değeri 5 iken Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için 7'dir.



Şekil 3.1. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (temas süresi; 60 dk)

Tablo 3.1. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyon yüzdesine pH'ın etkisi^{*,**}

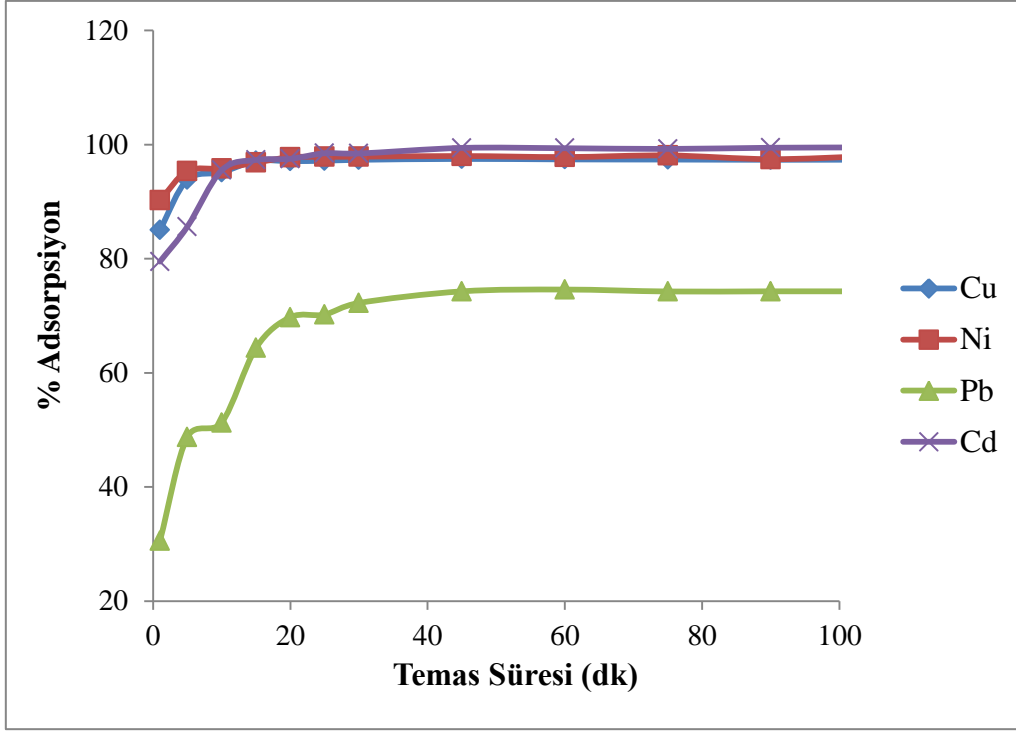
pH	% Adsorpsiyon			
	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
2	42,34±1,39	7,00±0,23	13,60±0,79	44,25±4,75
3	64,43±1,12	35,90±1,25	30,45±1,05	45,44±1,19
4	94,48±0,62	44,30±0,70	48,25±0,43	47,33±2,15
5	97,45±0,89	63,63±0,45	54,20±0,23	46,59±0,78
6	95,67±2,66	98,46±1,32	61,40±0,76	70,27±0,13
7	90,23±1,94	97,23±0,22	74,79±0,17	99,35±0,49
8	-	97,54±0,76	68,43±1,15	95,23±0,75

* Güven aralığı: $\bar{x} \mp \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 2 (3 - 1 = 2) serbestlik derecesi için t=4,30, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=3), \bar{x} : ortalama]

**25 mL 4 mg L⁻¹ Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II); tampon çözeltiler pH 2 ve pH 3 için HCl-KCl, pH 4, pH 5 ve pH 6 için CH₃COOH-CH₃COONa, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O, pH 8 için NH₄Cl-NH₄OH; temas süresi, 60 dk; adsorban miktarı 0,1 g

3.2.2. Temas süresinin etkisi

Bölüm 2.3.2.2'de anlatıldığı gibi sentezlenen adsorban ile Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesine temas süresinin etkisini incelemek için karışımlar optimum pH'larda 1-105 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu çalışmaya ait temas süresi-%adsorpsiyon değişimi Şekil 3.2'de gösterilmiştir ve bu çalışmaya ait veriler Tablo 3.2'de verilmiştir. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesinin en fazla olduğu değerler minimum temas süresi tercih edilerek sırasıyla 97,35±0,12; 97,89±1,43; 74,295±0,77; 99,43±0,26'dır. Cu(II), Ni(II) iyonları için bu değerlerin elde edildiği temas süresi 30 dk iken Pb(II) ve Cd(II) iyonları için 45 dk'dır.



Şekil 3.2. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Tablo 3.2. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyon yüzdesine temas süresinin etkisi*

Temas Süresi (dk)	% Adsorpsiyon			
	Cu(II) ¹	Ni(II) ²	Pb(II) ³	Cd(II) ⁴
1	85,07±3,05	90,25±0,56	17,55±0,28	79,51±0,75
5	93,84±1,96	95,36±2,85	48,75±0,98	85,63±1,02
10	95,16±0,72	95,81±1,65	51,29±0,47	95,52±0,45
15	97,16±0,24	96,87±0,67	64,39±1,15	97,32±0,23
20	97,11±0,22	97,79±1,23	69,76±1,08	97,52±0,12
25	97,18±0,45	97,87±0,57	70,22±0,65	98,50±0,98
30	97,35±0,12	97,89±1,43	72,26±0,46	98,45±0,75
45	97,50±0,27	98,01±0,98	74,29±0,77	99,43±0,26
60	97,42±0,10	97,83±1,07	74,61±0,15	99,38±0,89
75	97,39±0,05	98,11±0,86	74,27±0,76	99,25±0,78
90	97,35±0,12	97,46±1,76	74,30±0,18	99,46±0,36
105	97,37±0,14	98,01±0,23	74,29±0,21	99,52±0,88

* Güven aralığı: $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 2 (3 - 1 = 2) serbestlik derecesi için t=4,30, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=3), \bar{x} : ortalama]

¹ Cu(II) çözeltisi, 25 mL 4 mg L⁻¹; tampon çözelti, pH 5 için CH₃COOH-CH₃COONa; adsorban miktarı, 0,10 g

² Ni(II) çözeltisi, 25 mL 4 mg L⁻¹; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; adsorban miktarı, 0,15 g

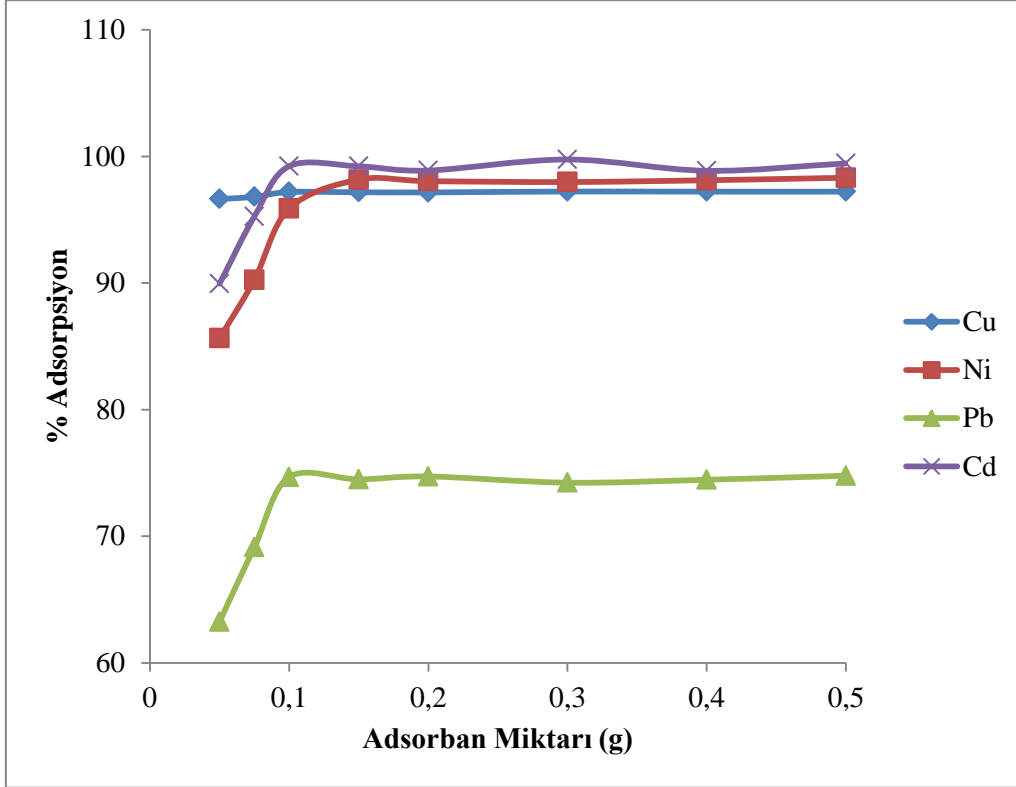
³ Pb(II) çözeltisi, 25 mL 4 mg L⁻¹; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; adsorban miktarı, 0,10 g

⁴ Cd(II) çözeltisi, 25 mL 4 mg L⁻¹; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; adsorban miktarı, 0,10 g

3.2.3. Adsorban miktarının etkisi

Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesine adsorban miktarının etkisini incelemek amacıyla, optimum pH ve temas sürelerinde, 0,05-0,50 g aralığında değişen miktarlarda Bölüm 2.3.2.3'te anlatıldığı gibi sentezlenen adsorban ile temas ettirilmiştir. Bu çalışmaya ait adsorban miktarı - %adsorpsiyon eğrileri Şekil 3.3'te

gösterilmiştir ve bu çalışmaya ait veriler Tablo 3.3'te verilmiştir. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon yüzdelerinin en fazla olduğu değerler minimum adsorban miktarı tercih edilerek sırasıyla $97,19 \pm 0,15$; $98,17 \pm 0,98$; $74,67 \pm 1,02$; $99,23 \pm 0,75$ olarak hesaplanmıştır. $1,57 \mu\text{mol}$ Cu(II), $0,48 \mu\text{mol}$ Pb(II) ve $0,89 \mu\text{mol}$ Cd(II) iyonları için adsorban miktarı $0,10 \text{ g}$ ($265,58 \mu\text{mol}$) iken $1,70 \mu\text{mol}$ Ni(II) için adsorban miktarı $0,15 \text{ g}$ ($398,37 \mu\text{mol}$) olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Tablo 3.3. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyon yüzdesine adsorban miktarının etkisi*

Adsorban Miktarı (g)	% Adsorpsiyon			
	Cu(II) ¹	Ni(II) ²	Pb(II) ³	Cd(II) ⁴
0,05	96,64±0,05	85,64±0,05	63,25±0,73	89,95±0,25
0,08	96,81±0,02	90,25±1,22	69,13±0,46	95,26±1,21
0,10	97,19±0,15	95,89±1,01	74,67±1,02	99,23±0,75
0,15	97,17±0,55	98,17±0,98	74,49±0,75	99,22±0,46
0,20	97,16±0,30	98,05±0,76	74,72±0,11	98,89±1,25
0,30	97,23±0,47	97,98±0,43	74,23±0,42	99,76±0,29
0,40	97,22±0,25	98,12±0,65	74,46±0,13	98,87±0,98
0,50	97,22±0,40	98,32±0,10	74,78±0,87	99,45±0,87

* Güven aralığı: $\bar{x} \mp \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 2 (3 - 1 = 2) serbestlik derecesi için t=4,30, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=3), \bar{x} : ortalama]

¹ Cu(II) çözeltisi, 25 mL 4 mg L⁻¹; tampon çözelti, pH 5 için CH₃COOH-CH₃COONa; temas süresi, 30 dk

² Ni(II) çözeltisi, 25 mL 4 mg L⁻¹; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; temas süresi, 30 dk

³ Pb(II) çözeltisi, 25 mL 4 mg L⁻¹; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; temas süresi, 45 dk

⁴ Cd(II) çözeltisi, 25 mL 4 mg L⁻¹; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; temas süresi, 45 dk

3.2.4. Geri kazanım çözeltisinin cinsi ve miktarı

Geliştirilen zenginleştirme yönteminde geri kazanım çözeltisinin cinsinin, metallerin geri kazanımda yüksek verimlilik sağlaması ve kullanılan yöntemle uyumlu olması gerekmektedir. Eğer metaller adsorban üzerinde zayıf tutunuyorsa, geri alım gücü düşük çözeltiler seçilmelidir. Metallerin geri alınmasında en uygun geri kazanım çözeltisinin küçük hacimli olması, geliştirilen zenginleştirme yönteminin veriminin yüksek olması anlamına gelmektedir.

Bölüm 2.3.2.4'te anlatıldığı gibi Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını adsorplayan adsorbandan geri kazanmak için HCl, HNO₃ ve EDTA çözeltilerinin değişik

konsantrasyonları ve miktarları denenmiştir. Geri kazanım verimini artırmak için çözeltiler dakikada 300 devir hızla, 60 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu çalışmaya ait veriler Tablo 3.4'te verilmiştir. Cu (II) iyonunun kantitatif geri kazanılmasında en uygun değer (% 97,47±0,73), 5 M HNO₃ geri kazanım çözeltisi kullanarak elde edilmiştir. 5 M HNO₃ geri kazanım çözeltisi kullanıldığında verim artmakta; ancak kullanılan adsorban parçalandığı için adsorbanın tekrar kullanımı mümkün olmamaktadır. Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanılmasında en uygun değerler (sırasıyla; 95,21±0,97 ve 97,25±0,48), 2 M HCl geri kazanım çözeltisi kullanarak elde edilmiştir. Pb(II) iyonunun kantitatif geri kazanılmasında en uygun değer (96,32±0,42), 3 M HCl geri kazanım çözeltisi kullanarak elde edilmiştir.

Zenginleştirme verimini arttırmak için Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanılmasında kullanılan çözeltilerden mümkün olduğunca az miktarlarda kullanılmalıdır. Bu amaçla Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanılmasında her bir iyon için sırasıyla 5 M HNO₃, 2 M HCl, 3 M HCl, 2 M HCl çözeltilerinin 5, 10, 15, 20 mL'si kullanılmıştır. Geri kazanım verimini artırmak için çözeltiler dakikada 300 devir hızla, 45 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu çalışmaya ait veriler Tablo 3.5'te verilmiştir. Cu(II) iyonu için kantitatif geri kazanılmasında en uygun değer (98,54±1,94), 5 M HNO₃'in 10 mL'si kullanılarak sağlanmıştır. Ni (II) ve Cd(II) iyonları için kantitatif geri kazanılmasında en uygun değerler sırasıyla (96,78±0,76 ve 97,15±0,49), 2 M HCl'in 10 mL'si ve 5 mL'si kullanılarak elde edilmiştir. Pb(II) iyonu için geri kazanım yüzdesinin en fazla olduğu değer (72,24±0,42), 3 M HCl'in 5 mL'si kullanılarak elde edilmiştir.

Tablo 3.4. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin geri kazanılmasında kullanılan çözeltiler ve konsantrasyonlarının geri kazanım yüzdesine etkisi^{*,**}

Geri Kazanım Çözeltilisinin Cinsi ^{**}	% Geri Kazanım			
	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
2 M HCl	18,32±0,87	96,98±1,42	68,09±0,75	97,98±0,48
3 M HCl	43,15±0,89	94,23±1,56	72,24±0,42	96,89±1,34
4 M HCl	50,75±0,14	93,75±0,98	72,22±0,23	97,45±1,98
5 M HCl	70,23±0,43	93,29±1,02	71,99±1,03	96,45±1,34
2 M HNO ₃	25,67±0,14	89,01±0,97	69,26±0,11	97,86±1,05
3 M HNO ₃	28,76±0,69	90,87±1,09	71,61±0,19	96,49±0,78
4 M HNO ₃	70,87±0,12	88,32±0,17	71,82±0,68	97,65±0,86
5 M HNO ₃	98,48±2,38	87,32±0,65	70,87±1,43	98,45±0,21
0,05 M EDTA	45,13±0,17	43,24±1,53	42,17±0,56	43,15±0,49

* Güven aralığı: $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 2 (3 - 1 = 2) serbestlik derecesi için t=4,30, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=3), \bar{x} : ortalama]

** Geri kazanım çözelti hacimleri, 20 mL; temas süresi, 45 dk

Tablo 3.5. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin geri kazanılmasında kullanılan çözelti hacimlerinin geri kazanım yüzdesine etkisi^{*,**}

Cu(II)		Ni(II)	
V _{5M HNO₃} , mL	% Geri Kazanım	V _{2M HCl} , mL	% Geri Kazanım
5	85,16±0,19	5	85,87±1,05
10	98,54±1,94	10	96,78±0,76
15	97,89±3,05	15	97,01±0,41
20	98,48±2,38	20	96,98±1,42

Pb(II)		Cd(II)	
V _{3M HCl} , mL	% Geri Kazanım	V _{2M HCl} , mL	% Geri Kazanım
5	72,49±0,25	5	97,15±0,49
10	72,21±0,48	10	97,89±1,05
15	72,57±0,12	15	98,01±0,76
20	72,24±0,42	20	97,98±0,48

* Güven aralığı: $\bar{x} \mp \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 2 (3 - 1 = 2) serbestlik derecesi için t=4,30, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=3), \bar{x} : ortalama]

** Temas Süresi, 45 dk

3.2.5. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) konsantrasyonunun etkisi

Bölüm 2.3.2.5'te anlatıldığı gibi Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi incelenmiştir. Bu çalışmaya ait veriler Tablo 3.6'da verilmiştir. 0,1 mg L⁻¹ ve 0,5 mg L⁻¹ derişimindeki Cu(II) çözeltilerinde adsorpsiyon yüzdesi azalırken ve 1 mg L⁻¹, 2 mg L⁻¹ ve 4 mg L⁻¹ derişimlerdeki Cu(II) çözeltilerinde ise adsorpsiyon yüzdesi neredeyse aynı kalmaktadır. Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için 0,1 ve 4 mg L⁻¹ aralığındaki değişen derişimlerinde Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesinde değişiklik olmazken Pb(II) ve Cd(II) için ise seyreltik olan (0,1 mg L⁻¹) çözeltilerinde adsorpsiyon yüzdesinde düşme gözlenmiştir.

Tablo 3.6. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi*

Miktar (µg)	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	% Adsorpsiyon			
		Cu(II) ¹	Ni(II) ²	Pb(II) ³	Cd(II) ⁴
2,5	0,1	88,25±3,05	98,25±0,25	73,78±0,45	98,45±0,78
12,5	0,5	93,21±0,52	98,24±1,25	74,54±0,13	98,89± 0,98
25	1	95,23±0,84	98,89±0,18	73,48±1,08	99,57± 0,47
50	2	97,23±2,61	98,46±0,14	73,46±0,48	99,11±1,05
100	4	97,65±0,62	98,29±0,76	74,68±0,23	99,79±0,69

* Güven aralığı: $\bar{x} \mp \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 2 (3 - 1 = 2) serbestlik derecesi için t=4,30, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=3), \bar{x} : ortalama]

¹ Cu(II) çözelti hacmi, 25 mL; tampon çözelti, pH 5 için CH₃COOH-CH₃COONa; temas süresi, 30 dk; adsorban miktarı, 0,10 g

² Ni(II) çözelti hacmi, 25 mL; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄·2H₂O-Na₂HPO₄·7H₂O; temas süresi, 30 dk; adsorban miktarı, 0,15 g

³ Pb(II) çözeltisi hacmi, 25 mL; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄·2H₂O-Na₂HPO₄·7H₂O; temas süresi, 45 dk; adsorban miktarı, 0,10 g

⁴ Cd(II) çözeltisi hacmi, 25 mL; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄·2H₂O-Na₂HPO₄·7H₂O; temas süresi, 45 dk; adsorban miktarı, 0,10 g

3.2.6. Yabancı iyon etkisi

Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna gerçek numunelerde geliştirilen yöntemin uygulanması durumunda girişim yapabilen anyon ve katyonların etkisi Bölüm 2.3.2.6'da belirtildiği şekilde incelenmiştir. Bu çalışmaya ait veriler Tablo 3.7'de verilmiştir. Örneklerde bulunabilecek yabancı iyonlar metal iyonlarının adsorbanla kompleks oluşumu sürecinde yarışabilirler ve böylece Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonunu azaltabilirler. Bu çalışmada çeşitli anyon ve katyonların adsorbanın söz konusu metallerin tutuklanmasına ne kadar etkilediğini belirlemek için yapılmıştır. Girişim yapabilen anyon ve katyonların konsantrasyonu arttıkça her bir metalin adsorpsiyonu daha da azalmaktadır. 500 mg L⁻¹ potasyum iyonu ve 1000 mg L⁻¹ sodyum iyonu Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda %5'in altında azalmaya sebep olurken; 1500 mg L⁻¹ potasyum iyonu ve 2500 mg L⁻¹ sodyum iyonu metallerin adsorpsiyonunda % 10'nun altında azalmaya sebep olmaktadır. 10 mg

L^{-1} Cu^{+2} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Fe^{+3} iyonlarının varlığı $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Pb(II)$ ve $Cd(II)$ adsorpsiyonunu azaltmışlardır.

Tablo 3.7. $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Pb(II)$ ve $Cd(II)$ adsorpsiyonuna yabancı iyon etkisi^{*,**}

Eklenen iyon	Son Konsantrasyon ($mg L^{-1}$)	% Adsorpsiyon			
		$Cu(II)^1$ (100 μg)	$Ni(II)^2$ (100 μg)	$Pb(II)^3$ (100 μg)	$Cd(II)^4$ (100 μg)
-	-	97,45±0,89	97,23±0,22	74,79±0,17	99,35±0,49
Cu^{2+} [$Cu(NO_3)_2$]	10	-	96,23±0,48	72,21±0,32	95,43±1,05
K^+ [KCl]	500	95,45±0,79	95,46±0,78	72,48±1,25	94,46±0,79
	1000	90,54±3,05	92,43±1,43	69,05±1,05	93,98±0,32
	1500	89,43±1,07	90,25±0,76	67,23±0,98	90,23±1,34
Na^+ [$NaNO_3$]	1000	95,87±4,69	94,25±1,05	73,26±2,46	94,76±1,01
	2500	89,28±1,94	90,21±0,46	66,42±1,27	90,48±0,67
Pb^{2+} [$Pb(NO_3)_2$]	10	93,56±1,12	95,15±1,46	-	95,76± 2,05
Ni^{2+} [$Ni(NO_3)_2$]	10	91,23±3,00	-	68,25±0,69	94,32± 0,83

Tablo 3.7 (devam). Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonuna yabancı iyon etkisi*,**

Eklenen iyon	Son Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	% Adsorpsiyon			
		Cu(II) ¹ (100 µg)	Ni(II) ² (100 µg)	Pb(II) ³ (100 µg)	Cd(II) ⁴ (100 µg)
Zn ²⁺ [Zn(NO ₃) ₂]	10	94,34±1,66	94,23±0,98	70,42±0,23	93,78±0,97
Co ²⁺ [Co(NO ₃) ₂]	10	95,01±0,84	91,46±0,67	71,46±1,43	91,04±1,45
Cd ²⁺ [Cd(NO ₃) ₂]	10	88,23±0,92	93,76±0,44	71,25±0,56	-
Fe ³⁺ [Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O]	10	90,43±2,98	92,45±1,64	68,46±1,42	91,88±0,57

* Güven aralığı: $\bar{x} \mp \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 2 (3 - 1 = 2) serbestlik derecesi için t=4,30, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=3), \bar{x} : ortalama]

** 1 mL 100 mgL⁻¹ Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin ara çözeltilerine optimum pH'da tampon çözeltiler ve tabloda belirtilen yabancı iyonların son konsantrasyonları sağlayacak şekilde uygun miktarda tuzlar eklenmiş ve çözelti hacimleri deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır.

¹ Cu(II) için; tampon çözelti, pH 5 için CH₃COOH-CH₃COONa; temas süresi, 30 dk; adsorban miktarı, 0,10 g

² Ni(II) için; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; temas süresi, 30 dk; adsorban miktarı, 0,15 g

³ Pb(II) için; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; temas süresi, 45 dk; adsorban miktarı, 0,10 g

⁴ Cd(II) için; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; temas süresi, 45 dk; adsorban miktarı, 0,10 g

3.2.7. Kolon çalışmalarında örnek akış hızının etkisi

Bölüm 2.3.2.8'de anlatıldığı gibi Cu(II) iyonunun adsorpsiyonuna akış hızının etkisi incelenmiştir. 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 mL dk⁻¹ akış hızlarında ve optimize edilen şartlar altında denemeler yapılmıştır. 1 mg L⁻¹ 100 mL hacmindeki pH'sı 5 olan Cu(II) çözeltileri kolondan geçirildikten sonra A-AAS ölçümler alınıp % adsorpsiyon yüzdeleri değerleri

Tablo 3.8’de verilmiştir. Akış hızı arttıkça Cu(II) iyonunun adsorbanla temas etme şansı azalmıştır, bu yüzden Cu(II) iyonlarının adsorban tarafından adsorpsiyonunda azalma meydana gelmiştir. 2,5 mL dk⁻¹ akış hızında adsorpsiyon yüzdesi artmıştır. Cu(II) ve diğer metallerin de zenginleştirilmesinde en uygun örnek akış hızı olarak 2,5 mL dk⁻¹ kullanılmıştır.

Tablo 3.8. Cu(II) iyonunun adsorpsiyonuna örnek akış hızının etkisi ^{*,**}

Akış Hızı (mL dk ⁻¹) ¹	% Adsorpsiyon
1,0	96,35±0,72
2,5	96,89±0,42
5,0	91,10±0,97
7,5	88,21±0,28

* Güven aralığı: $\bar{x} \mp \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 2 (3 - 1= 2) serbestlik derecesi için t=4,30, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=3), \bar{x} : ortalama]

** Tampon çözelti, pH 5 için CH₃COOH-CH₃COONa; 0,10 g adsorban/0,40 g silikagel doldurulmuş kolon

¹ Adsorpsiyonda 100 mL Cu(II) çözeltisi kullanılmıştır.

3.2.8. Sıyırma çözeltisinin akış hızının sıyırma verimine etkisi

Bölüm 2.3.2.9’da anlatıldığı gibi Cu(II) iyonunun geri kazanımına sıyırma çözeltisi akış hızının etkisi incelenmiştir. Sıyırma çözeltisinin akış hızı arttıkça geri kazanım değerlerinde düşme gözlenmiştir (Tablo 3.9). En uygun sıyırma çözeltisi akış hızı 2,5 mL dk⁻¹ olarak seçilmiştir ve diğer metaller için de 2,5 mL dk⁻¹ akış hızı kullanılmıştır.

Tablo 3.9. Cu(II) iyonunun geri kazanımına sıyırma çözeltilisinin akış hızının etkisi^{*,**}

Akış Hızı (mL dk ⁻¹) ¹	% Geri Kazanım
1,0	97,12±1,18
2,5	97,98±0,49
5,0	93,10±0,76
7,5	89,21±0,97

* Güven aralığı: $\bar{x} \mp \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 2 (3 - 1= 2) serbestlik derecesi için t=4,30, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=3), \bar{x} : ortalama]

** Örnek hacmi 100 mL, 5 M HNO₃ geri kazanım çözeltilisinin hacmi 10 mL

¹ Sıyırma işleminde 10 mL 5 M HNO₃ çözeltilisi kullanılmıştır.

3.2.9. Örnek hacminin adsorpsiyona etkisi ve zenginleştirme faktörleri

Gerçek örneklerin zenginleştirilmesinde, yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için örnek hacmi en önemli parametrelerden biridir. Bölüm 2.3.2.10'da belirtildiği gibi Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesinin yapıldığı en fazla örnek hacmini belirlemek için çalışmalar yapılmıştır. Tablo 3.10'da 100, 250, 500, 750 ve 1000 mL örnek hacimleri kullanılarak metallerin adsorpsiyon yüzdeleri verilmiştir.

Tablo 3.10. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna örnek hacminin etkisi

Örnek Hacmi** (mL)	% Adsorpsiyon			
	Cu(II) ¹	Ni(II) ²	Pb(II) ³	Cd(II) ⁴
100	98,89±0,25	98,22±0,43	75,49±0,79	99,28±0,15
250	95,58±1,95	97,56±0,39	74,65±0,43	98,11±0,47
500	93,61±2,05	96,09±0,51	72,89±1,25	94,85±0,53
750	88,75±1,83	94,13±0,86	71,79±0,43	91,82±0,93
1000	85,19±1,85	91,75±0,45	71,11±0,32	90,42±1,17

* Güven aralığı: $\bar{x} \mp \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 2 (3 - 1 = 2) serbestlik derecesi için t=4,30, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=3), \bar{x} : ortalama]

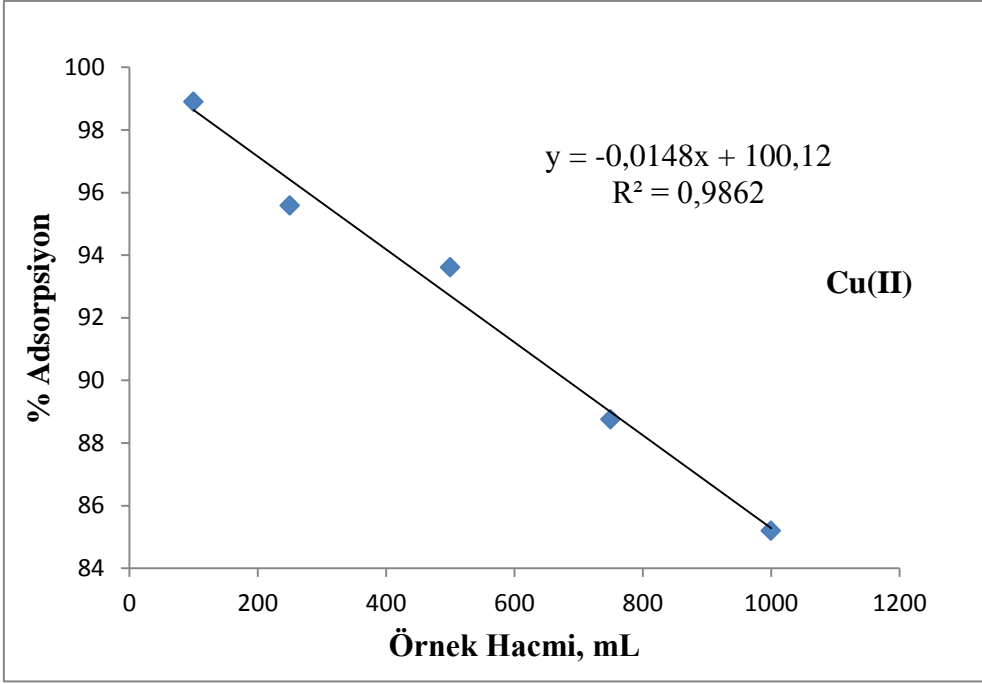
¹ 1,5 mg Cu(II); 2,5 mL dk⁻¹ akış hızı; 0,10 g adsorban/0,40 g silikagel doldurulmuş kolon

² 0,80 mg Ni(II); 2,5 mL dk⁻¹ akış hızı; 0,10 g adsorban/0,40 g silikagel doldurulmuş kolon

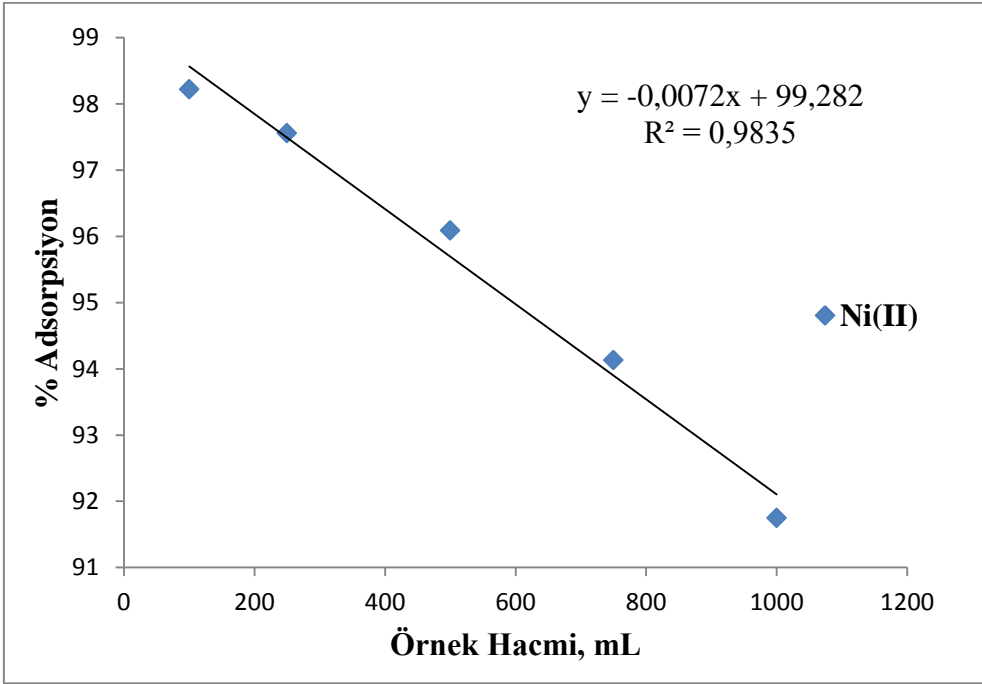
³ 1,3 mg Pb(II); 2,5 mL dk⁻¹ akış hızı; 0,10 g adsorban/0,40 g silikagel doldurulmuş kolon

⁴ 1,00 mg Cd(II); 2,5 mL dk⁻¹ akış hızı; 0,10 g adsorban/0,40 g silikagel doldurulmuş kolon

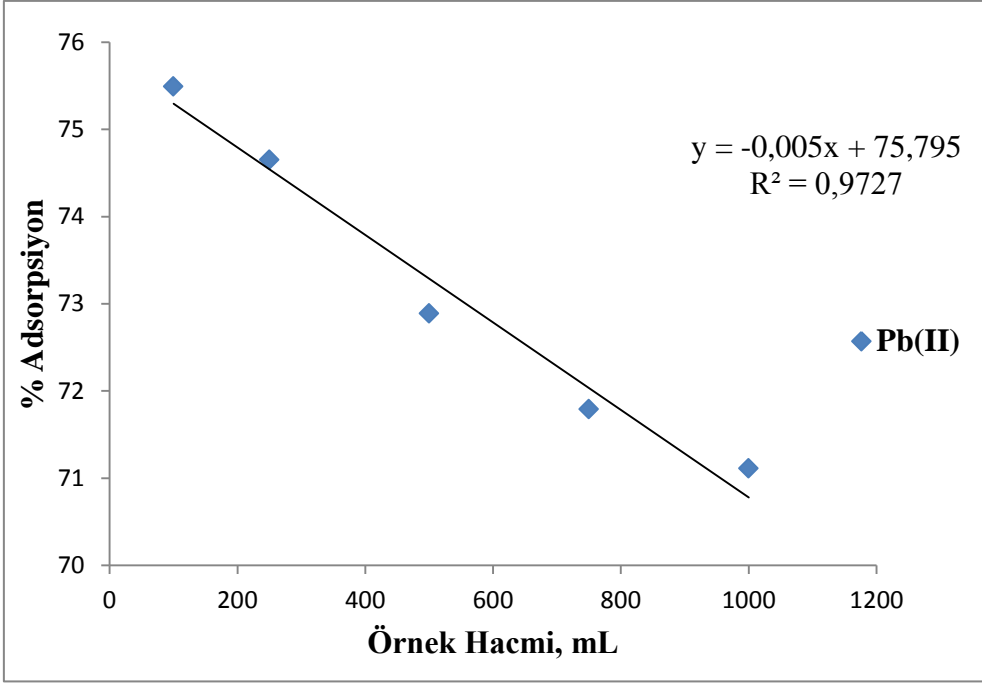
Her bir metalin örnek hacmine karşı adsorpsiyon yüzdesinin grafikleri Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7' de verilmiştir. Metallerin optimize edilen deney şartlarında elde edilen maksimum adsorpsiyon yüzdeleri dikkate alınarak (Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) için maksimum adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla % 97,19±0,15; %98,17±0,98; % 74,67±1,02; % 99,23±0,75 (Tablo 3.3)) aşağıdaki grafiklerden elde edilen denklemler kullanılarak zenginleştirme işleminin yapılabileceği en yüksek örnek hacmi bulunmuş ve zenginleştirme faktörleri hesaplanmıştır. Bu çalışmaya ait veriler Tablo 3.10 ve Tablo 3.11'de verilmiştir. Bu örnek hacimleri kullanılarak elde edilen Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için zenginleştirme faktörleri (örnek hacmi/geri kazanma çözeltisi hacmi) sırasıyla yaklaşık 19,80; 15,44; 45 ve 20,96 elde edilmiştir.



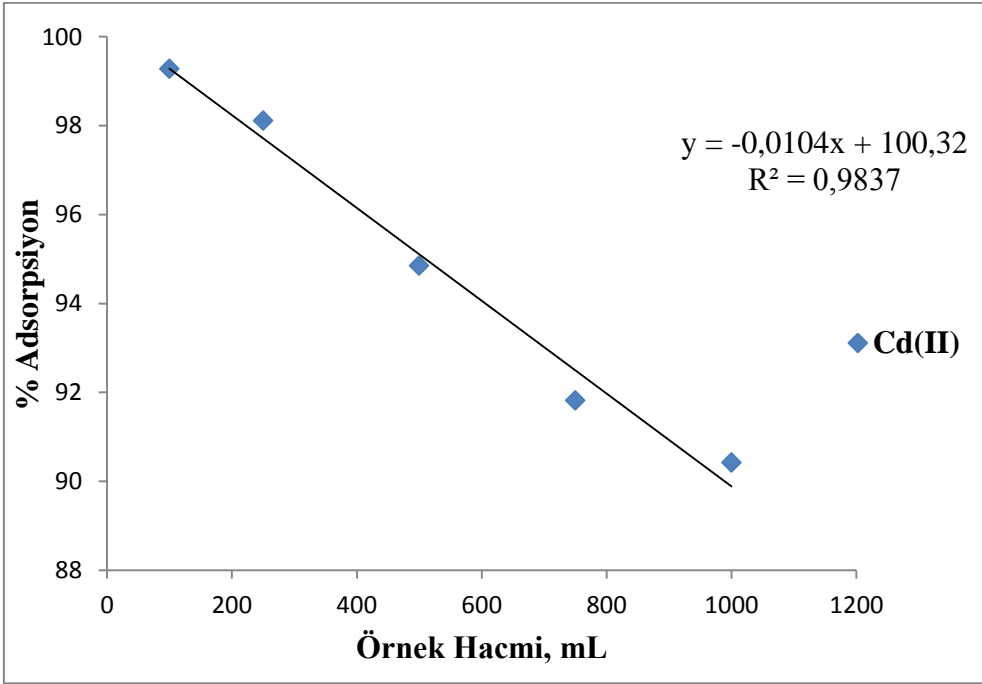
Şekil 3.4. Cu(II) iyonun adsorpsiyonuna örnek hacminin etkisi



Şekil 3.5. Ni(II) iyonun adsorpsiyonuna örnek hacminin etkisi



Şekil 3.6. Pb(II) iyonun adsorpsiyonuna örnek hacminin etkisi



Şekil 3.7. Cd(II) iyonun adsorpsiyonuna örnek hacminin etkisi

Tablo 3.11. Zenginleştirme faktörleri

Metaller	Örnek Hacmi (mL)	Geri Kazanma Çözeltilisi Hacmi (mL)	Zenginleştirme Faktörü
Cu(II)	197,97	10	19,80
Ni(II)	154,44	10	15,44
Pb(II)	225	5	45,00
Cd(II)	104,81	5	20,96

3.2.10. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izotermeleri

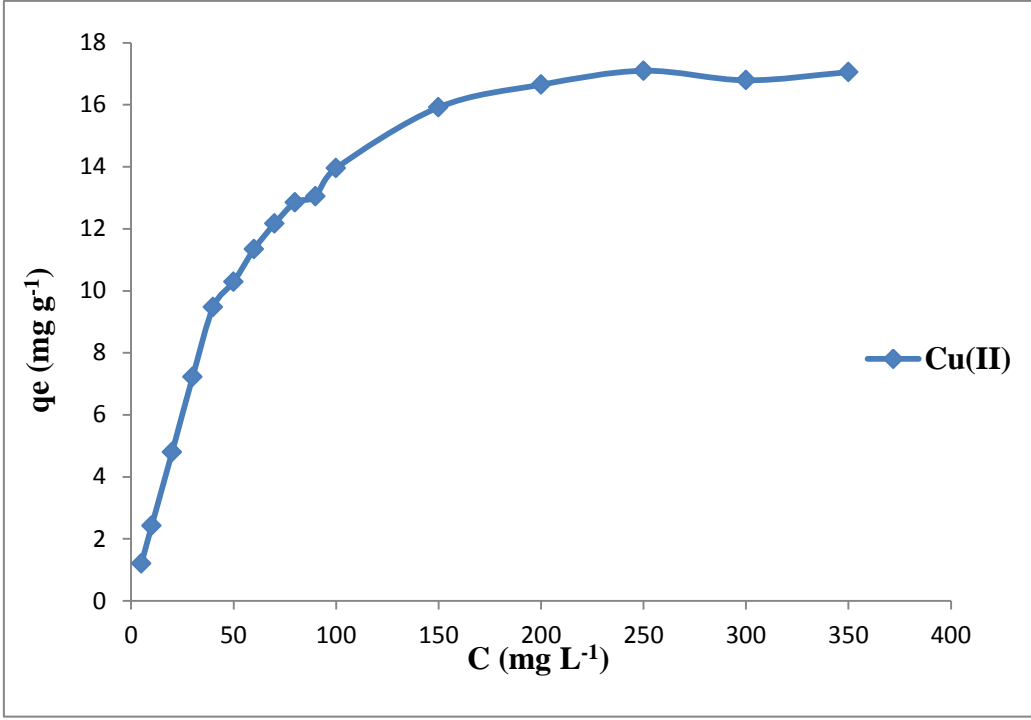
Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermeleri Bölüm 2.3.2.11’de anlatıldığı gibi çalışılmıştır. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) metallerinin adsorpsiyonu için Langmuir verileri elde edilmiştir. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının çözeltideki artan derişimine (C , mg L^{-1}) karşı 1 g adsorban başına tutunan metal miktarı (q_e , mg g^{-1}) grafiğe geçirilmiştir. Sentezlenen adsorbanın adsorpsiyon parametrelerini belirlemek için artan konsantrasyonlarda 1 g adsorbanda tutuklanan metal miktarı (q_e) kullanılarak C_e/q_e değerleri hesaplanmış ve adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonuna, C_e , karşı grafiğe geçirilmiştir.

3.2.10.1. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

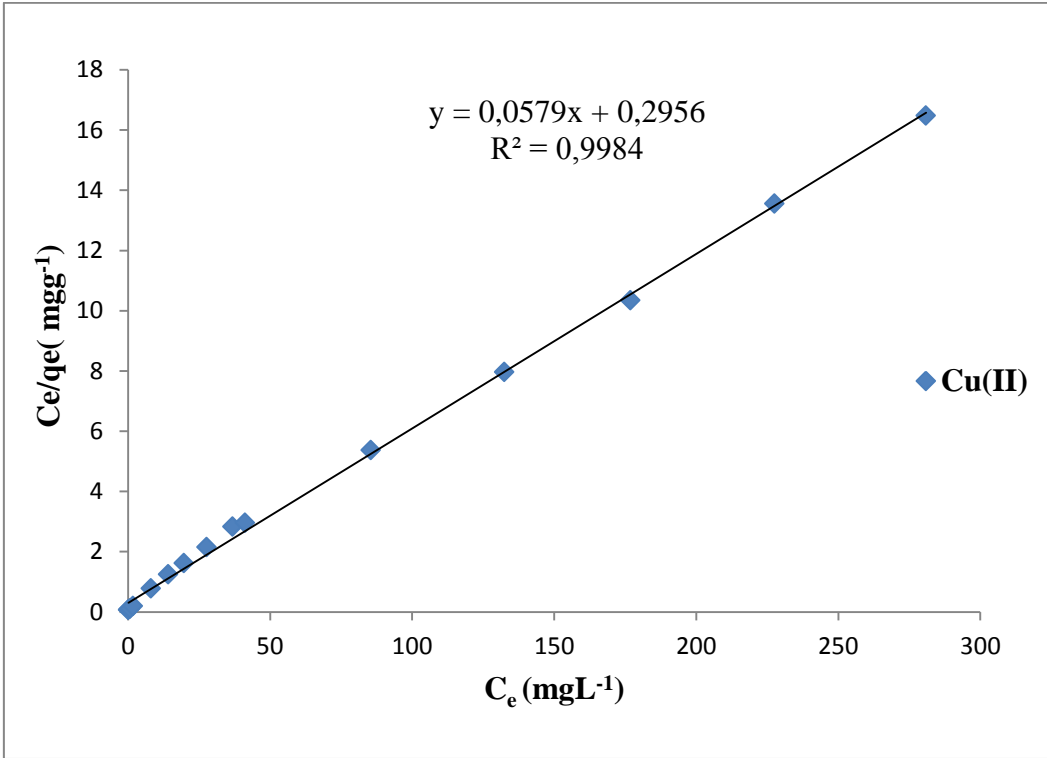
Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda elde edilen Langmuir verileri Tablo 3.12’te verilmiştir. Cu(II) elementinin Langmuir adsorpsiyon izotermi ve Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu sırasıyla Şekil 3.8 ve 3.9’da gösterilmiştir.

Tablo 3.12. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir verileri

Cu(II) İyonu Adsorpsiyonu İçin Langmuir Verileri			
C (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e (g L ⁻¹)
5,00	0,08	1,20	0,07
10,00	0,18	2,42	0,07
20,00	0,48	4,80	0,10
30,00	0,76	7,22	0,11
40,00	1,78	9,47	0,19
50,00	8,04	10,29	0,78
60,00	14,13	11,34	1,25
70,00	19,68	12,17	1,62
80,00	27,62	12,85	2,15
90,00	36,83	13,04	2,82
100,00	41,22	13,96	2,95
150,00	85,50	15,92	5,37
200,00	132,48	16,65	7,96
250,00	176,82	17,10	10,34
300,00	227,60	16,79	13,56
350,00	280,90	17,05	16,47



Şekil 3.8. Cu(II) elementinin Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.9. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

Langmuir izotermine ait sabitler Eşitlik 2.1 yardımıyla bulunmuştur. Deneysel verilerin adsorpsiyonu açıklayan Langmuir eşitliğine uygulanması sonucunda 0,9984 regresyon

katsayısı ile uyduğu gözlenmiştir. Şekil 3.5'teki doğru denkleminin eğimi (0,0579), $\frac{a_L}{K_L}$ değerine eşittir. Bu değerden doygunluk kapasitesi birim adsorban miktarı için (g) $\frac{K_L}{a_L}=17,27$ mg Cu(II)/g adsorban olarak bulunmuştur. a_L Langmuir sabitinin bulunması için, doğrunun y eksenini kestiği nokta (0,2956), $\frac{1}{K_L}$ 'ye eşit olduğundan $K_L=3,38$ L g⁻¹ olarak bulunmuştur. a_L değeri ise 0,20 L mg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Cu(II) iyonun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve veriler Tablo 3.13'te belirtilmiştir.

Bermejo-Barrera ve ark. alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS) ile Cu²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının tayin öncesinde 1-2(piridazol)-2-naftol (PAN) reaktifi ile yüklü Amberlit XAD-2 reçine kolonuna adsorpsiyonu esas alınarak geliştirdikleri zenginleştirme yönteminde Cu²⁺ iyonun tutuklama kapasitesi 6,869 mg g⁻¹ elde etmişlerdir (Barrera ve ark., 2003). Ghaedi ve ark., A-AAS ile sulu örneklerdeki nikel, kobalt ve bakırın eser miktarlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için ditiyoksiamid (DTO) ile yüzeyi muamele edilen aktif karbon üzerinde adsorplanması için geliştirdikleri yöntemde Cu²⁺ iyonun tutuklama kapasitesi 31,773 mg g⁻¹ elde etmişlerdir (Ghaedi ve ark., 2007). Boysan ve ark., şelatlama için poliamin-poliüre reçinesi sentezlemiş ve kesikli sistemle sulu çözeltilerden Cu(II) iyonunun adsorpsiyonla gideriminde kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 52,356 mg g⁻¹ bulmuşlardır (Boysan ve ark., 2008).

Sentezlenen adsorbanın Cu(II) iyonu adsorban kapasitesi literatürle kıyaslandığında uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 3.13. Cu(II) iyonunun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve verileri

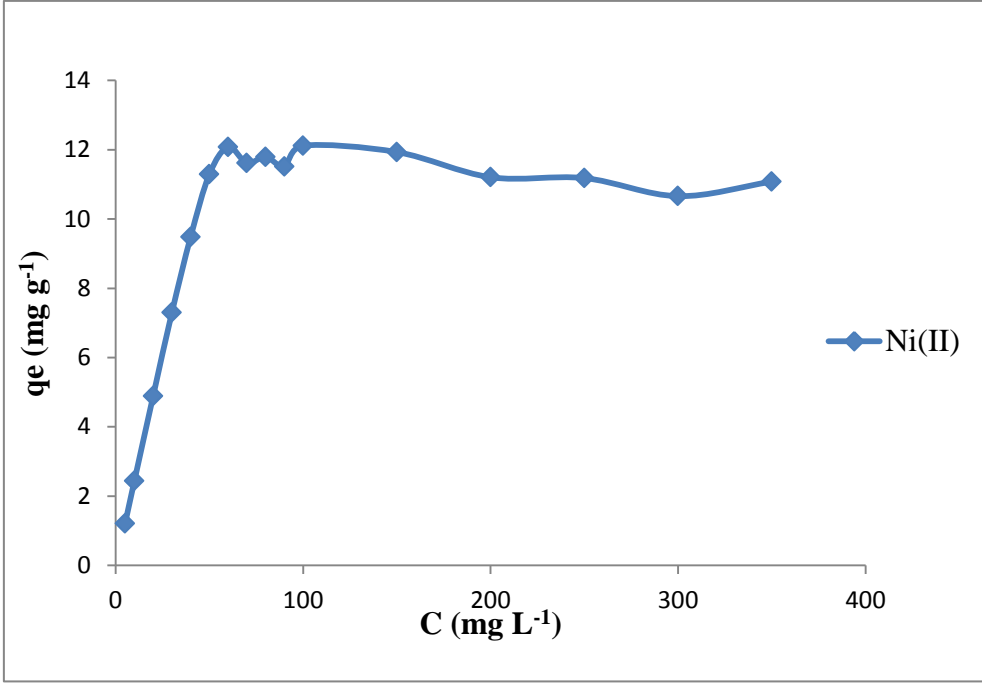
Langmuir İzotermi Verileri	
Element	Cu(II)
Doğru Denklemi	$y = 0,0579x + 0,2956$
R ²	0,9984
K _L (L g ⁻¹)	3,38
a _L (L mg ⁻¹)	0,20
Doygunluk Kapasitesi, K _L /a _L (mg/g)	17,27

3.2.10.2. Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

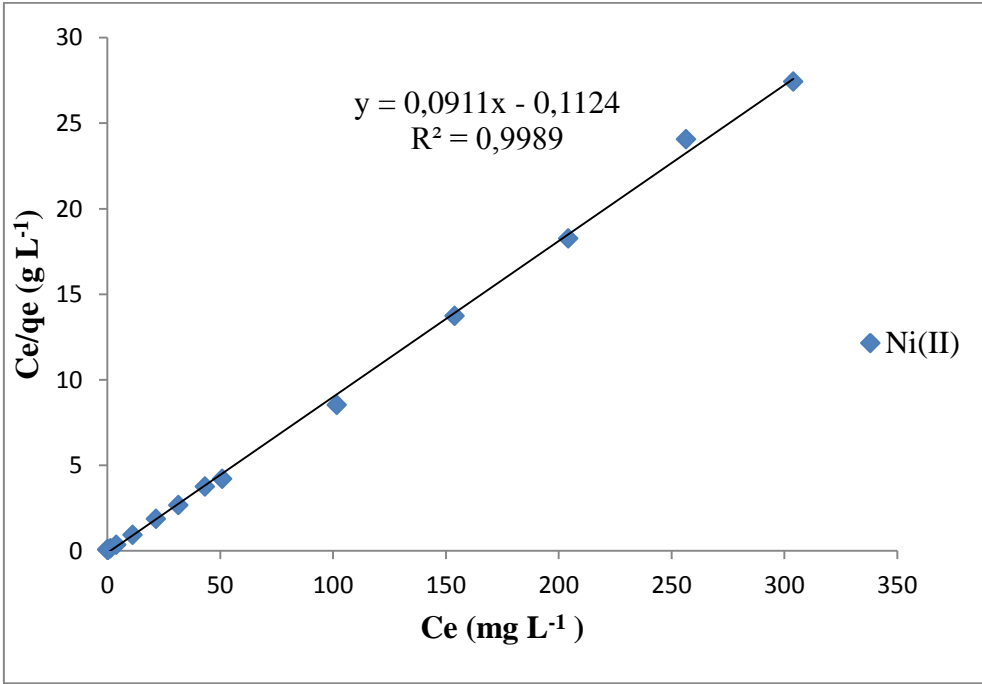
Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda elde edilen Langmuir verileri Tablo 3.14'te verilmiştir. Ni(II) elementinin Langmuir adsorpsiyon izotermi ve Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu sırasıyla Şekil 3.10 ve 3.11'de gösterilmiştir.

Tablo 3.14. Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir verileri

Ni(II) İyonu Adsorpsiyonu İçin Langmuir Verileri			
C (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e (g L ⁻¹)
5,00	0,09	1,20	0,08
10,00	0,18	2,44	0,07
20,00	0,20	4,89	0,04
30,00	0,36	7,30	0,05
40,00	1,38	9,48	0,15
50,00	3,96	11,30	0,35
60,00	11,26	12,08	0,93
70,00	21,62	11,62	1,86
80,00	31,50	11,79	2,67
90,00	43,25	11,51	3,76
100,00	50,90	12,12	4,20
150,00	101,74	11,93	8,53
200,00	153,92	11,21	13,74
250,00	204,24	11,18	18,26
300,00	256,46	10,66	24,06
350,00	304,00	11,08	27,44



Şekil 3.10. Ni(II) elementinin adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.11. Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

Langmuir izotermine ait sabitler Eşitlik 2.1 yardımıyla bulunmuştur. Deneysel verilerin adsorpsiyonu açıklayan Langmuir eşitliğine uygulanması sonucunda 0,9989 regresyon katsayısı ile uyduğu gözlenmiştir. Şekil 3.7'deki doğru denkleminin eğimi (0,0911), $\frac{a_L}{K_L}$

değerine eşittir. Bu değerden doygunluk kapasitesi birim adsorban miktarı için (g) $\frac{K_L}{a_L} = 10,98$ mg Ni(II)/g adsorban olarak bulunmuştur. a_L Langmuir sabitinin bulunması için, doğrunun y eksenini kestiği nokta (0,1124), $\frac{1}{K_L}$ 'ye eşit olduğundan $K_L=8,90$ L g⁻¹ olarak bulunmuştur. a_L değeri ise 0,81 L mg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ni(II) iyonun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve veriler Tablo 3.15'da belirtilmiştir.

Ghaedi ve ark., A-AAS ile sulu örneklerdeki nikel, kobalt ve bakırın eser miktarlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için ditiyoksiamid (DTO) ile yüzeyi muamele edilen aktif karbon üzerinde adsorplanması için geliştirdikleri yöntemde Ni(II) iyonun tutuklama kapasitesi 32,86 mg g⁻¹ elde etmişlerdir (Ghaedi ve ark., 2007)

Tablo 3.15. Ni(II) iyonunun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve verileri

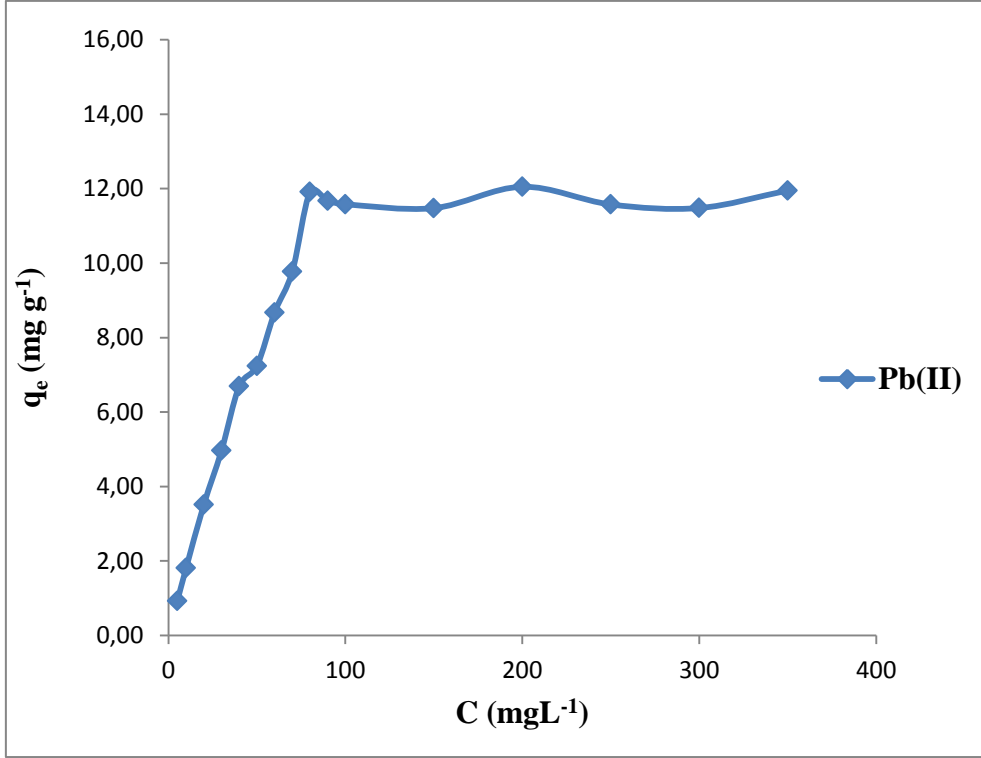
Langmuir İzotermi Verileri	
Element	Ni(II)
Doğru Denklemi	$y = 0,0911x - 0,1124$
R ²	$R^2 = 0,9989$
K_L (L g ⁻¹)	8,90
a_L (L mg ⁻¹)	0,81
Doygunluk Kapasitesi, K_L/a_L (mg g ⁻¹)	10,98

3.2.10.3. Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

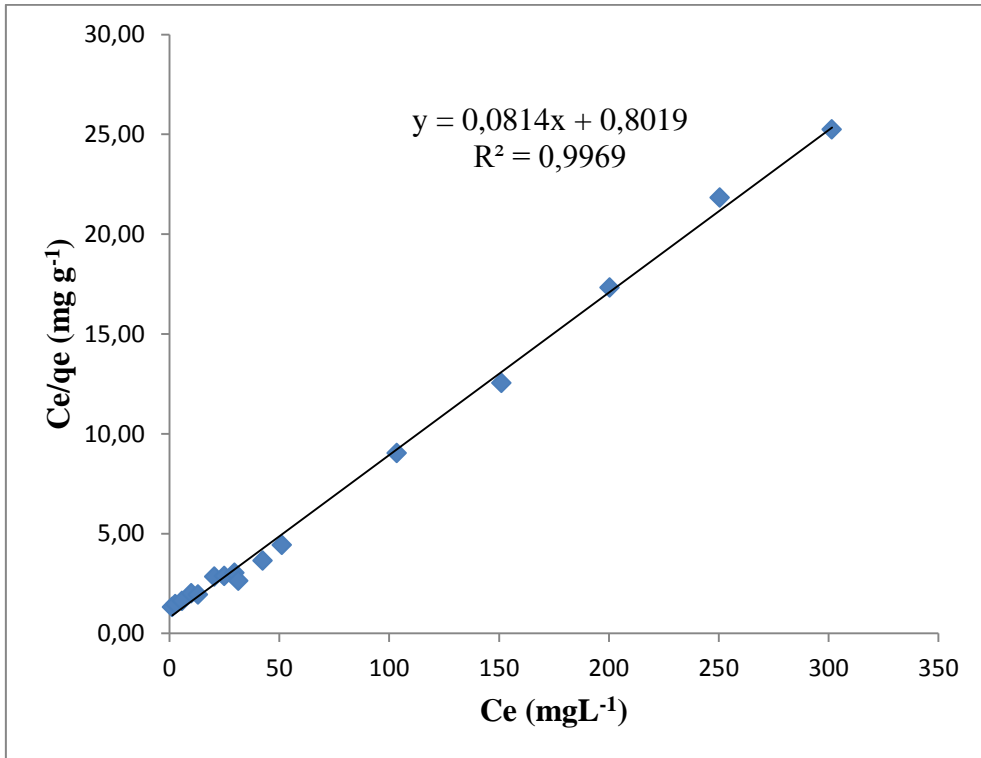
Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda elde edilen Langmuir verileri Tablo 3.16'de verilmiştir. Pb(II) elementinin Langmuir adsorpsiyon izotermi ve Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu sırasıyla Şekil 3.12 ve 3.13'te gösterilmiştir.

Tablo 3.16. Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir verileri

Pb(II) İyonu Adsorpsiyonu İçin Langmuir Verileri			
C (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e (g L ⁻¹)
5,00	1,22	0,93	1,32
10,00	2,64	1,81	1,46
20,00	5,70	3,52	1,62
30,00	9,90	4,97	1,99
40,00	12,98	6,69	1,94
50,00	20,50	7,24	2,83
60,00	24,92	8,67	2,87
70,00	29,58	9,77	3,03
80,00	31,36	11,91	2,63
90,00	42,44	11,67	3,64
100,00	51,22	11,58	4,42
150,00	103,50	11,48	9,02
200,00	151,12	12,05	12,54
250,00	200,46	11,57	17,32
300,00	250,50	11,48	21,82
350,00	301,58	11,95	25,24



Şekil 3.12. Pb(II) elementinin adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.13. Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

Langmuir izotermine ait sabitler Eşitlik 2.1 yardımıyla bulunmuştur. Deneysel verilerin adsorpsiyonu açıklayan Langmuir eşitliğine uygulanması sonucunda 0,9969 regresyon katsayısı ile uyduğu gözlenmiştir. Şekil 3.9'daki doğru denkleminin eğimi (0,0814), $\frac{a_L}{K_L}$ değerine eşittir. Bu değerden doygunluk kapasitesi birim adsorban miktarı (g) için $\frac{K_L}{a_L}=12,29$ mg Pb(II)/g adsorban olarak bulunmuştur. a_L Langmuir sabitinin bulunması için, doğrunun y eksenini kestiği nokta (0,8019), $\frac{1}{K_L}$ 'ye eşit olduğundan $K_L=1,25$ L g⁻¹ olarak bulunmuştur. a_L değeri ise 0,10 L mg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Pb(II) iyonun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve veriler Tablo 3.17'de belirtilmiştir.

Bermejo-Barrera ve ark. alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS) ile Cu²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının tayin öncesinde 1-2(piridazol)-2-naftol (PAN) reaktifi ile yüklü Amberlit XAD-2 reçine kolonuna adsorpsiyonu esas alınarak geliştirdikleri zenginleştirme yönteminde Pb(II) iyonun tutuklama kapasitesi 1,347 mg g⁻¹ elde etmişleridir (Barrera ve ark., 2003). Ensafi ve ark., Pb(II)'nin ksenol turuncusuyla yüzeyi muamele edilen aktif karbon katı faz ekstraksiyonu ile düzenek-içi ayrıştırılması, ön zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini için geliştirdikleri zenginleştirme yönteminde Pb(II) iyonun tutuklama kapasitesi 0,2 mg g⁻¹ elde etmişleridir (Ensafi ve Shiraz, 2008).

Sentezlenen adsorbanın Pb(II) iyonu adsorban kapasitesi literatürle kıyaslandığında yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 3.17. Pb(II) iyonunun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve verileri

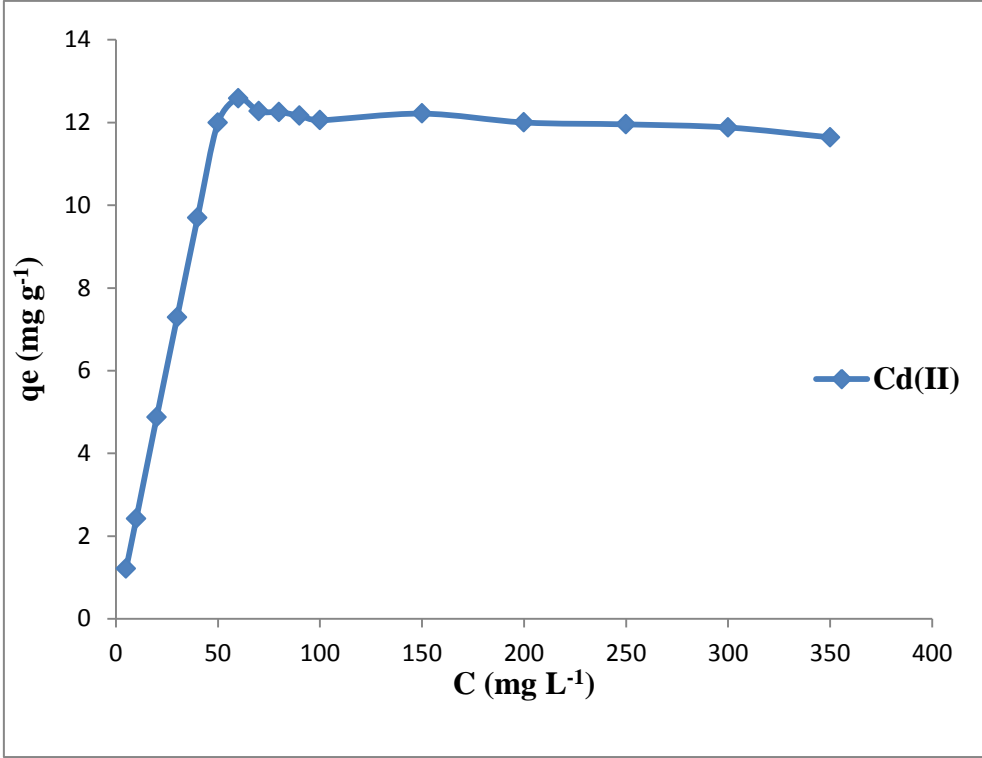
Langmuir İzotermi Verileri	
Element	Pb(II)
Doğru Denklemi	$y = 0,0814x + 0,8019$
R ²	0,9969
K _L (L g ⁻¹)	1,25
a _L (L mg ⁻¹)	0,10
Doygunluk Kapasitesi, K _L /a _L (mg g ⁻¹)	12,29

3.2.10.4. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

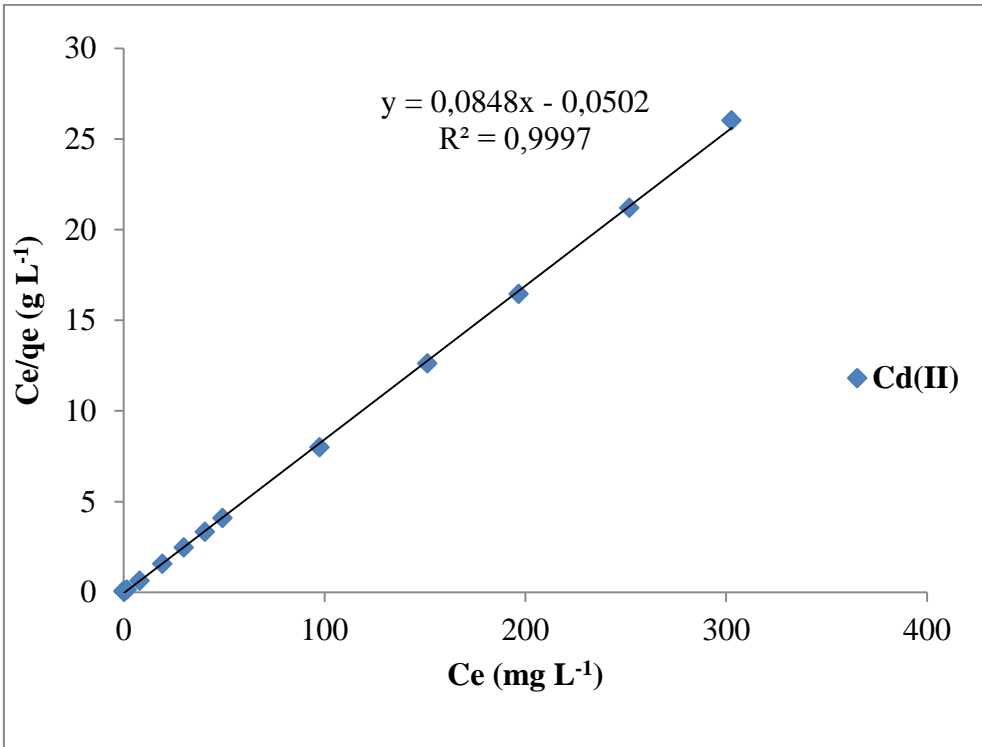
Cd(II) iyonu adsorpsiyonu için farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda elde edilen Langmuir verileri Tablo 3.18'de verilmiştir. Cd(II) elementinin Langmuir adsorpsiyon izotermi ve Cd(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu sırasıyla Şekil 3.14 ve 3.15'te gösterilmiştir.

Tablo 3.18. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir verileri

Cd(II) İyonu Adsorpsiyonu İçin Langmuir Verileri			
C (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e (g L ⁻¹)
5,00	0,08	1,21	0,03
10,00	0,12	2,42	0,02
20,00	0,2	4,87	0,02
30,00	0,36	7,29	0,02
40,00	0,76	9,69	0,04
50,00	1,6	11,99	0,07
60,00	7,96	12,77	0,31
70,00	19,24	12,27	0,78
80,00	30,06	12,25	1,06
90,00	40,56	12,17	1,48
100,00	49,22	12,06	2,46
150,00	97,5	12,96	3,53
200,00	151,32	12,00	5,39
250,00	196,64	12,63	6,62
300,00	251,86	11,94	8,58
350,00	302,78	11,14	10,89



Şekil 3.14. Cd(II) elementinin adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.15. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

Langmuir izotermine ait sabitler Eşitlik 2.1 yardımıyla bulunmuştur. Deneysel verilerin adsorpsiyonu açıklayan Langmuir eşitliğine uygulanması sonucunda 0,9984 regresyon katsayısı ile uyduğu gözlenmiştir. Şekil 3.11'deki doğru denkleminin eğimi (0,0839), $\frac{a_L}{K_L}$ değerine eşittir. Bu değerden doygunluk kapasitesi birim adsorban miktarı(g) için $\frac{K_L}{a_L}=11,92$ mg Cd(II)/g adsorban olarak bulunmuştur. a_L Langmuir sabitinin bulunması için, doğrunun y eksenini kestiği nokta (0,076), $\frac{1}{K_L}$ 'ye eşit olduğundan $K_L=13,16$ L g⁻¹ olarak bulunmuştur. a_L değeri ise 1,10 L mg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Cd(II) iyonun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve veriler Tablo 3.19'de belirtilmiştir.

Bermejo-Barrera ve ark. alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS) ile Cu²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının tayin öncesinde 1-2(piridazol)-2-naftol (PAN) reaktifi ile yüklü Amberlit XAD-2 reçine kolonuna adsorpsiyonu esas alınarak geliştirdikleri zenginleştirme yönteminde Cd(II) iyonun tutuklama kapasitesi 2,562 mg g⁻¹ elde etmişleridir (Barrera ve ark., 2003). Ensafi ve Ghaderi, metil timol mavisi ile modifiye edilmiş aktif karbon üzerinde kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu esas alınarak geliştirdikleri önzenginleştirme yönteminde Cd(II) iyonun tutuklama kapasitesi 0,08 mg g⁻¹ elde etmişleridir (Ensafi ve Ghaderi, 2007).

Sentezlenen adsorbanın Cd(II) iyonu adsorban kapasitesi literatürle kıyaslandığında yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 3.19. Cd(II) iyonunun Langmuir izotermine ait doğru denklemi ve verileri

Langmuir İzotermi Verileri	
Element	Cd(II)
Doğru Denklemi	$y = 0,0839x - 0,076$
R ²	0,9984
K _L (L g ⁻¹)	13,16
a _L (L mg ⁻¹)	1,10
Doygunluk Kapasitesi, K _L /a _L (mg g ⁻¹)	11,92

3.3. Geliştirilen Metodun Geçerliliğinin İncelenmesi

Geliştirilen metodun geçerliliğinin incelenmesi için gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), kesinlik (tekrarlanabilirlik), gerçeklik (geri kazanım) parametreleri Bölüm 2.3.3'te anlatıldığı gibi incelenmiştir.

3.3.1. Zenginleştirme sonrasında gözlenebilme ve tayin sınırlarının belirlenmesi

Bölüm 2.3.3.1'de anlatıldığı üzere Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının gözlenebilme ve tayin sınırları hesaplanmıştır. Bu çalışmaya ait veriler Tablo 3.20'de verilmiştir.

Tablo 3.20. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin zenginleştirme sonrasında gözlenebilme ve tayin sınırları

Metaller	Gözlenebilme sınırı ¹ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin Sınırı ² ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu(II)	1,11	2,17
Ni(II)	0,19	0,19
Pb(II)	0,66	0,71
Cd(II)	0,09	0,19

¹Gözlenebilme sınırı, $X = \bar{X}_{\text{boş}} + 3S_{\text{boş}}/\text{Zenginleştirme Faktörü}$

²Tayin sınırı, $X = \bar{X}_{\text{boş}} + 10S_{\text{boş}}/\text{Zenginleştirme Faktörü}$

3.3.2. Tekrarlanabilirlik

Bölüm 2.3.3.2'de belirtildiği gibi Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için her bir iyon için on kez ölçüm alınmış ve geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Bu çalışmaya ait veriler Tablo 3.21'de verilmiştir.

Tablo 3.21. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının tekrarlanabilirliği

Ölçüm Sayısı	% G.K.			
	¹ Cu(II)	² Ni(II)	³ Pb(II)	⁴ Cd(II)
1	97,56	94,88	72,64	98,43
2	96,45	95,26	71,81	98,11
3	97,35	96,23	72,17	98,76
4	97,89	95,46	72,76	97,15
5	96,33	96,67	72,11	97,92
6	95,76	95,23	72,34	97,05
7	97,90	94,23	72,67	97,88
8	96,11	94,13	71,90	98,87
9	97,01	95,01	71,84	98,39
10	97,96	94,46	68,36	98,03
ortalama	97,03	95,14	71,86	98,06
standart sapma	0,82	0,87	1,28	0,61
% RSD	0,84	0,91	1,78	0,62

¹ Cu(II) çözelti hacmi, 25 mL; tampon çözelti, pH 5 için CH₃COOH-CH₃COONa; temas süresi, 30 dk; adsorban miktarı, 0,10 g; geri kazanım çözeltisi konsantrasyonu ve hacmi 5 M HNO₃, 10 mL, 45 dk

² Ni(II) çözelti hacmi, 25 mL; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; temas süresi, 30 dk; adsorban miktarı, 0,15 g; geri kazanım çözeltisi konsantrasyonu ve hacmi 2 M HCl, 10 mL, 45 dk

³ Pb(II) çözeltisi hacmi, 25 mL; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; temas süresi, 45 dk; adsorban miktarı, 0,10 g; geri kazanım çözeltisi konsantrasyonu ve hacmi 3 M HCl, 5 mL, 45 dk

⁴ Cd(II) çözeltisi hacmi, 25 mL; tampon çözelti, pH 7 için NaH₂PO₄.2H₂O-Na₂HPO₄.7H₂O; temas süresi, 45 dk; adsorban miktarı, 0,10 g; geri kazanım çözeltisi konsantrasyonu ve hacmi 2 M HCl, 5 mL, 45 dk

3.3.3. Geri kazanım (Gerçek örneklerle çalışma)

Geliştirilen yöntemin gerçekliğini ortaya koymak için geliştirilen zenginleştirme metodu Bölüm 2.3.3.3'te anlatıldığı gibi musluk suyu, mineralli su, deniz suyu gibi gerçek örneklerle uygulanmıştır. Bu çalışmaya ait sonuçlar sırasıyla Tablo 3.22, Tablo 3.23 ve Tablo 3.24'te verilmiştir. Bu verilere göre Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) iyonlarında yüksek geri kazanım elde edilmiştir.

Tablo 3.22. Musluk suyunda Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) analizi*

Element	¹ Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% G.K
	-	1,05±0,23	-
Cu(II)	10,00	10,66±0,46	96,10±0,49
	20,00	20,76±0,34	98,55±0,23
	-	< TSA	-
Ni(II)	10,00	9,59 ±0,19	95,90±0,78
	20,00	19,42±0,28	97,10±1,23
	-	< TSA	-
Pb(II)	10,00	7,15 ±0,2	71,50±0,19
	20,00	14,5 ±0,91	72,50±1,03
	-	< TSA	-
Cd(II)	10,00	9,81±0,47	98,10±1,27
	20,00	19,91 ±0,73	99,55±1,39
	-	< TSA	-

TSA: Tayin Sınırının Altında (Zenginleştirme yapılmamıştır.)

*Güven aralığı: $\bar{x} \mp \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 5 (5 - 1= 4) serbestlik derecesi için t= 2,78, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=5), \bar{x} : ortalama]

¹ 60 mL çeşme suyu örneği, metallerin uygun tampon çözeltileri ile karıştırılıp 10 mg/L Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) çözeltilerinden 100 ve 200 μL eklendikten sonra deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiler adsorban ile metallerin optimize edilen şartlarında dakikada 300 devir hızla karıştırılmıştır. Adsorplanan metaller uygun geri kazanım çözeltileri ile alınmıştır.

Tablo 3.23. Mineralli suda Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) analizi*

Element	¹ Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% G.K
	-	< TSA	-
Cu(II)	20,00	18,90 \pm 0,98	94,50 \pm 0,39
	40,00	39,16 \pm 1,32	97,90 \pm 1,21
	-	< TSA	-
Ni(II)	20,00	19,10 \pm 0,78	95,50 \pm 0,88
	40,00	38,88 \pm 0,85	97,20 \pm 0,79
	-	< TSA	-
Pb(II)	20,00	14,20 \pm 0,23	71,00 \pm 0,72
	40,00	29,35 \pm 1,12	73,38 \pm 0,67
	-	< TSA	-
Cd(II)	20,00	19,50 \pm 0,49	97,50 \pm 0,10
	40,00	39,69 \pm 0,98	99,23 \pm 0,47

TSA: Tayin Sınırının Altında (Zenginleştirme yapılmamıştır.)

*Güven aralığı: $\bar{x} \mp \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 5 (5 - 1 = 4) serbestlik derecesi için t= 2,78, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=5), \bar{x} : ortalama]

¹ 60 mL mineralli su örneği, metallerin uygun tampon çözeltileri ile karıştırılıp 10 mg L⁻¹ Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) çözeltilerinden 200 ve 400 μL eklendikten sonra deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiler adsorban ile metallerin optimize edilen şartlarında dakikada 300 devir hızla karıştırılmıştır. Adsorplanan metaller uygun geri kazanım çözeltileri ile alınmıştır.

Tablo 3.24. Deniz suyunda Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) analizi*

Element	¹ Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% G.K
	-	1,58 \pm 0,16	-
Cu(II)	20,00	20,90 \pm 1,05	96,60 \pm 0,89
	40,00	40,76 \pm 0,98	97,95 \pm 0,59
	-	< TSA	-
Ni(II)	20,00	18,97 \pm 0,78	94,85 \pm 0,67
	40,00	38,66 \pm 1,02	96,65 \pm 0,59
	-	< TSA	-
Pb(II)	20,00	13,67 \pm 0,48	68,35 \pm 0,78
	40,00	28,53 \pm 0,56	71,33 \pm 0,19
	-	< TSA	-
Cd(II)	20,00	19,01 \pm 0,22	95,05 \pm 0,87
	40,00	39,16 \pm 0,89	97,90 \pm 0,39
	-	< TSA	-

TSA: Tayin Sınırının Altında(Zenginleştirme yapılmamıştır.)

*Güven aralığı: $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ [% 95 güven seviyesinde 5 (5 - 1 = 4) serbestlik derecesi için t= 2,78, s: standart sapma, N: deney sayısı (N=5), \bar{x} : ortalama]

¹ 60 mL deniz suyu örneği, metallerin uygun tampon çözeltileri ile karıştırılıp 10 mg L⁻¹ Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) çözeltilerinden 200 ve 400 μL eklendikten sonra deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiler adsorban ile metallerin optimize edilen şartlarında dakikada 300 devir hızla karıştırılmıştır. Adsorplanan metaller uygun geri kazanım çözeltileri ile alınmıştır.

4. SONUÇ

Eser elementlerin tayini analitik kimyanın en önemli hedeflerinden birini oluşturmaktadır. Eser elementlerin buldukları düzeyler genellikle pek çok enstrümantal tekniğin gözlenebilme sınırının altında kalmaktadır ve bunların doğrudan tayini her zaman mümkün olmamaktadır. Gerçek numunelerde eser metallerin kantitatif tayini ortamda bulunabilecek türlerden dolayı daha da zorlaşmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, sulardaki eser elementlerin tayin basamağından önce zenginleştirilmesi ve girişim yapabilecek türlerden uzaklaştırılması için ayırma ve zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu amaçla çalışmamızda ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesi için yeni bir adsorban olarak 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazid ligandı sentezlenmiş ve katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulanarak Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Sentezlenen adsorbanın ATR-FTIR, CHNS elementel analiz, ¹H (proton) NMR spektrumu ile yapı karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen adsorban geniş yüzey alanına sahip, aside karşı dayanıklı, geniş bir pH aralığında ekstraksiyon sağlayabilen, hızlı ve kantitatif tutuklanma, hızlı ve kantitatif elüsyon sağlayan, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, kimyasal olarak kararlı ve sulu çözeltide yeterince düşük çözünürlük sergilemektedir.

Tez kapsamında Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının yüzeyde tutulmasına ve geri kazanımına etki eden pH, temas süresi, adsorban miktarı, ağır metal iyonlarının konsantrasyonu, geri kazanım çözeltisinin miktarı ve cinsi, çözelti hacmi, yabancı iyon etkisi incelenmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir.

Yüzeyde tutulma yüzdesinin en fazla olduğu pH değeri Cu(II) için 5 iken Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için 7 bulunmuştur. Tutulma yüzdesinin en fazla olduğu temas süresi Cu(II) ve Ni(II) iyonları için 30 dk iken, Pb(II) ve Cd(II) iyonları için 45 dk'dır. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım yüzdelерinin en fazla olduğu çözeltiler sırasıyla; Cu(II) için 5 M HNO₃'in 10mL'si, Ni(II) için 2 M HCl'in 10 mL'si, Pb(II) için 3 M HCl'in 5 mL'si ve Cd(II) için ise 2 M HCl'in 5 mL'si kullanılarak elde edilmiştir. Metallerin kolon yöntemiyle zenginleştirilmesinin yapıldığı en fazla çözelti hacmi belirlenerek Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için zenginleştirme faktörleri sırasıyla yaklaşık 19,80; 15,44; 45,00 ve 20,96 olarak bulunmuştur.

Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının tutulmasına gerçek numunelerde geliştirilen yöntemin uygulanması durumunda girişim yapabilen anyon ve katyonların etkisi incelenmiştir. Sentezlenen adsorban Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları ile kompleks oluşturma yeteneğine sahip elektron verici gruplar içermektedir. Gerçek örneklerde bulunabilecek anyon ve katyonlar metal iyonlarının kompleks oluşumu sürecinde yarışabilirler ve böylece metallerin tutulmasına azaltabilirler. Örneğin; musluk suyu ve mineralli su örneklerinde tutulmaya etki önemli düzeyde değilken, deniz suyu örneğinde tüm metallerin tutulması ve geri kazanımı azalmıştır.

Söz konusu metallerin Langmuir izotermi incelenmiş ve her bir metal için maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) metaller için ligandın adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 17,27; 10,98; 12,29; 11,92 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Geliştirilen adsorpsiyon yöntemi ve belirlenen sıyırma çözeltilerinin cins ve hacimleri ile A-AAS kullanarak metallerin gözlenebilme ve tayin sınırları sırasıyla Cu(II) iyonu için; 1,11 µg L⁻¹ ve 2,17 µg L⁻¹, Ni(II) iyonu için; 0,19 µg L⁻¹ ve 0,19 µg L⁻¹, Pb(II) iyonu için; 0,66 µg L⁻¹ ve 0,71 µg L⁻¹, Cd(II) iyonu için; 0,09 µg L⁻¹ ve 0,19 µg L⁻¹ bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin musluk suyu, deniz suyu ve mineralli su örneklerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin zenginleştirilmesinde kullanılabileceği uygun görülmüştür. Musluk suyu ve mineralli su örneklerinde bulunan diğer iyonlar Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'in tutulmasını ve analizini etkilememektedir. Ancak deniz suyu örneğindeki bileşenler adsorpsiyonu etkilemektedir. Sulu fazdaki Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazid adsorbanı ile kompleksleştirildikten sonra uygun geri kazanım çözeltisi ile sulu fazdan ayrılması ve zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemin tekrarlanabilirliği ve geçerliliği yüksektir.

4.1.Önerilen Zenginleştirme Yöntemi

Önerilen zenginleştirme yöntemi azot ve kükürt elektronları içeren adsorban olan 5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazid ligandının sentezlenmesi, sentezlenen ligand üzerinde kompleks oluşumu yoluyla Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının tutuklanmasına ve sıyırılmasına etki eden parametrelerin optimizasyonu ile metallerin derişimleri A-AAS'in tayin sınırlarının üzerine çıkarıldıktan sonra analiz edilmesi sağlanarak yeni bir zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Önerilen yöntem basit, rutin

analizlerde rahatlıkla kullanılabilen, hızlı bir yöntemdir. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirme sağlanarak çeşitli örneklerde eser miktardaki Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının analizi ile ilgili çalışmalara katkıda bulunacağı öngörülmektedir. Her bir metal için önerilen zenginleştirme yönteminin çalışma şartları ve 1 g adsorban tarafından tutuklanan metal miktarı aşağıda verilmiştir.

Cu(II) için, pH:5; konsantrasyon 4 mgL^{-1} ; adsorban miktarı 0,10 g; karıştırma süresi 30 dk; geri kazanım çözeltisi cinsi ve miktarı 5 M HNO_3 , 10 mL; zenginleştirme faktörü 19,8; adsorpsiyon kapasitesi $17,27 \text{ mg g}^{-1}$.

Ni(II) için, pH:7; konsantrasyon 4 mgL^{-1} ; adsorban miktarı 0,15 g; karıştırma süresi 30 dk; geri kazanım çözeltisi cinsi ve miktarı 2 M HCl, 10 mL; zenginleştirme faktörü 15,44; adsorpsiyon kapasitesi $10,98 \text{ mg g}^{-1}$.

Pb(II) için, pH:7; konsantrasyon 4 mgL^{-1} ; adsorban miktarı 0,10 g; karıştırma süresi 45 dk; geri kazanım çözeltisi cinsi ve miktarı 3 M HCl, 5 mL; zenginleştirme faktörü 45,00; adsorpsiyon kapasitesi $12,29 \text{ mg g}^{-1}$.

Cd(II) için, pH:7; konsantrasyon 4 mgL^{-1} ; adsorban miktarı 0,10 g; karıştırma süresi 45 dk; geri kazanım çözeltisi cinsi ve miktarı 2 M HCl, 5 mL; zenginleştirme faktörü 20,96; adsorpsiyon kapasitesi $11,92 \text{ mg g}^{-1}$.

Katı faz ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirme işlemleri yeni adsorbanların sentezlenmesi ile yenilikler yapılarak gelişime açıktır. Ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesi için sentezlenen 1,5-bis(feniltiyokarbamoil)tiyokarbohidrazid ligandı yeni bir adsorban olarak kullanılmıştır. Tez kapsamında geliştirilen zenginleştirme yöntemi çevresel örneklerde rahatlıkla kullanılabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

Bader N.R.(2009) Schiff's Bases Complexation and Solid Phase Extraction for Improved Trace Element Analysis, Doktors These, Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen, Libyen, Benghazi, 22.

Barrera ,P.B., Nancy M.A., Cristina D.L, Adela B.B. (2003) Use of Amberlite XAD-2 Loaded with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol as a Preconcentration System for River Water Prior to Determination of Cu^{+2} , Cd^{+2} and Pb^{+2} by Flame Atomic Absorption Spectroscopy, *Microchimica Acta*,142, 101–108.

Boysan, F., Şengörür, B., Küçükislamoğlu, M. (2008) Cu(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Poliamin-Poliüre Reçinesi Kullanılarak Giderilmesi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12, 43-48.

Camel, V. (2003) Solid Phase Extraction of Trace Elements, *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1177–1233.

Cantle, J.E. (1982) *Atomic Absorption Spectrometry*, 5, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, the Netherlands.

Cassella, R.J., Magalhaes, O.I.B., Couto, M.T., Lima, E.L.S., Neves, M.A.F.S., Coutinho, F.M.B. (2005) Synthesis and Application of a Functionalized Resin for Flow Injection/F AAS Copper Determination in Waters, *Talanta*, 67, 121–128.

Cohen, D., Rhydderch M. (2012) Inorganic Lead: Action Required for Levels, *Occupational Medicine*, 62, 82–85.

Daorattanachai, P., Unob, F., Imyim, A. (2005) Multi-Element Preconcentration of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by APDC Impregnated Activated Carbon, *Talanta*, 67, 59–64.

Dornow, A., Paucksch, H. (1966) Reaktionen des 1,5-Bis-phenylthiocarbamoyl-thiocarbonyldrazides, II, *Chemische Berichte*, 99,81.

Durmaz, F. (2008) Akış Enjeksiyon–Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Türkiye, 66.

- Ebdon, L., Evans, E.H., Fisher A.S., Hill S.J. (1988) An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry, John Wiley and Sons Ltd, England.
- Ensafi, A.A., Shiraz, A.C. (2008) On-Line Separation and Preconcentration of Lead(II) by Solid-Phase Extraction Using Activated Carbon Loaded with Xylenol Orange and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*,150, 554–559.
- Ensafi, A.A., Gheder, A.D. (2007) On-Line Solid Phase Selective Separation and Preconcentration of Cd(II) by Solid Phase Extraction Using Carbon Active Modified with Methyl Thymol Blue, *Journal of Hazardous Materials*,148, 319-325.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Über Die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57 A, 385–470.
- Ferreira, S.L.C., Bezerra, M.A., dos Santos, W.N.L., Neto, B.B. (2003) Application of Doehlert Designs for Optimization of an On-Line Preconcentration System for Copper Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 61, 295-303.
- Fritz, J.S. (1999) *Analytical Solid Phase Extraction*, 98-43758, Canada, USA.
- Gaetke M.L., Chow C.K. (2003) Copper Toxicity, Oxidative Stress, and Antioxidant Nutrients, *Toxicology*, 189, 147-163.
- Garg, B.S., Sharma, R.K., Bhojak, N., Mittal, S. (1999) Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions, *Microchemical Journal*, 61, 94-114.
- Ghaedi, M., Ahmadi, F., Soylak, M. (2007) Preconcentration and Separation of Nickel, Copper and Cobalt Using Solid Phase Extraction and Their Determination in Some Real Samples, *Journal of Hazardous Materials*,147, 226–231
- Guha, P .C. and De, S.C.(1924) A New method for the Preparation of Thiocarbohydrazide: Mono-and Di-thio-p-urazine, *Journal of Chem. Soc. London*, 125, 1215-1218.
- Güneş, V. (2007) Teta Bağlı Silika Jel ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 3.
- Irving, H. (1973) Separation and Preconcentration, *Analytical Chemistry*, 263, 264-271.

- Kartikeyan, S., Vijayalekshmy, Chandramouleeswaran, S., Rao, T.P., Iyer, C.S.P (1997) Flow Injection On-Line Preconcentration and Flame AAS Determination of Copper, Cadmium and Lead in Marine Sediment Samples, *Analytica Letters*, 30(5), 1037-1050.
- Langmuir, I. (1916). The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, *Journal Analytical Chemistry Society*, 38(11), 2221-2295.
- Liu, Z.S., Huang, S.D. (1992) Determination of Copper and Cadmium in Sea Water by Preconcentration and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 267, 31-37
- Kim, Y.S., In, G., Choi, J.M. (2006) Solid Phase Extraction of Trace Cu(II), Mn(II), Pb(II) and Zn(II) in Water Samples with Pulverized Silica-salen(NEt₂)₂, *The Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27, 1557-1561
- Mahmoud, M.E. (1999) Selective Solid Phase Extraction of Mercury (II) by Silica Gel Immobilized-Dithiocarbamate Derivatives, *Analytica Chimica Acta*, 398, 297–304.
- Matos, G.D., Arruda, M.A.Z. (2006) Online Preconcentration/Determination of Cadmium Using Grape Bagasse in a Flow System Coupled to Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Spectroscopy Letters*, 39, 755–768.
- Matoso, E., Kubota, L.T, Cadore, S. (2003) Use of Silica Gel Chemically Modified with Zirconium Phosphate for Preconcentration and Determination of Lead and Copper by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 60, 1105- 1111.
- Meesri, S., Praphairaksit, N., Imyim, A. (2007) Extraction and Preconcentration of Toxic Metal Ions from Aqueous Solution Using Benzothiazole-Based Chelating Resins, *Microchemical Journal*, 87, 47–55.
- Mohamed, E. M., Maher, M.O. (2001) Metal Binding of Isatine-3-(4'-Amino-5'-Mercapto-1,2,4-Triazol-3-yl)-Hydrazone (Iamtah) and its Potential Application as a Highly Selective Solid Phase Extractor for Copper(II), *Analytical Sciences*, 17, 1093-1096.
- Nakajima, J. (2005) Studies on Sensitive and Precise Analysis of Trace Heavy Metals in Environmental Samples, Chiba University, Japanese.

Ojeda, B.C., Sánchez Rojas, F., Cano Pavón, J.M., Torres, G.,A. (2003) Automated On-Line Separation–Preconcentration System for Platinum Determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 494, 97–103

Ojeda, B. C., Sanchez Rojas, F., Cano Pavo'n, J.M., Terrer Martin, L. (2005) Use of 1,5-bis(di-2-pyridyl)methylene thiocarbohydrazide Immobilized on Silica Gel for Automated Preconcentration and Selective Determination of Antimony(III) by Flow-Injection Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 513–518.

Prat, J.M., (2003). Flame Atomic Absorption Spectroscopy, Lab Report.

Puzio, B., Mikula, B., Feist, B.(2008) Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) by Solid Phaseextraction on Cyanopropyl Modified Silica Columns Using 1,10 phenanthroline as the Complexing Agent, *Microchimica Acta*, 160, 197–201.

Sarıkaya, Y. (1993) *Fizikokimya*, 2. Baskı, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, Türkiye.

Shaha G.C, Khair K, Islam M.R, Chowdhury M.S.K. (1992) Synthesis of Thiocarbahydrazide, Some Thiocarba-Hydrazone and Their Cyclised Products As Probes for Pharmacological Studies, *Indian Journal of Chemistry*, 31B, 547-50.

Sella, S.M., Ávila, A.K., Campos, R.C. (1999) The Determination of Cd, Cu and Pb in Potable Water and Plant Material by Flame-AAS after On-Line Preconcentration of DDTPNH₄ Metal Complexes on a C18 Column, *Analytical Letters*, 32(10), 2091-2104.

Shirkhanloo, H., Mousavi, H.Z., Rouhollahi, A. (2011) Preconcentration and Determination of Heavy Metals in Water, Sediment and Biological Samples , *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76 (11), 1583–1595.

Siddiqia, K.S., Khana S., Shahab A.A. Namia, El-ajailyba M.M. (2007) Polynuclear Transition Metal Complexes with Thiocarbohydrazide and Dithiocarbamates, *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 995–1002.

Skoog, D.A., West, D., M., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2004) *Analitik Kimya*, 8. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, Türkiye.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1971) *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, Türkiye.

- Soylak, M., Narin, İ., Doğan, M. (1997) Trace Enrichment and Atomic Absorption Spectrometry Determination of Lead, Copper, Cadmium and Nickel in Drinking Water Samples by Use of an Activated Carbon Column, *Analytical Letters*, 30(15), 2801-2810
- Soylak, M., Ercan, Ö. (2009) Selective Separation and Preconcentration of Copper (II) in Environmental Samples by the Solid Phase Extraction on Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1527-1531
- Soylak, M. (2009) Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, YİBO Çalıştayı, 24. Haziran, Gebze, Türkiye.
- Şahin, A. (2006) Farklı Adsorbanların Ağır Metal İyonlarını Tutma Kapasitelerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, Türkiye, 28.
- Şener, Ş. (2012) Çevre İçin Jeoloji; Ağır Metallerin Çevresel Etkileri. *Sdugeo E-dergi*, 33-35, <http://edergi.sdu.edu.tr/index.php/sdugeo/article/viewFile/2703/2422>.
- Shahtaheri, S. J., Khadem, M., Golbabaie, F., Froushani, A.R. (2006) Preconcentration of Cadmium Using Amberlite XAD-4 Prior to Atomic Absorption Spectrometry, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 3, 345-52.
- Şirkhanloo, H., Mousavi, H.Z., Rouhollahi, A. (2011) Preconcentration and Determination of Heavy Metals in Water, Sediment and Biological Samples, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76 (11), 1583–1595.
- Taher, M.A., Mobarakeh, S.Z.M., Mohadesi, A.R. (2005) Determination of Trace Copper by FAAS after Solid Phase Extraction and Preconcentration onto Amberlite XAD-2 Loaded with Nitroso-R Salt, *Turkish journal of Chemistry*, 29, 17 – 25.
- Tolg, G., Mızıke, A., Zolotov, YU. A., Hiraide, M., Kuz'mın, N.M. (1988) Microscale Preconcentration Techniques for Trace Analysis, *Pure and Applied Chemistry*, 60, 1417-1424.
- Tuzen, M., Parlar, K, Soy lak, M. (2005) Enrichment/Separation of Cadmium (II) and Lead (II) in Environmental Samples by Solid Phase Extraction, *Journal of Hazardous Materials*, 21, 79–87.

Tuzen, M., Soylak, M., Citak, D., Ferreira, H.S., Korn, M.G.A., Bezerra, M.A. (2009) A Preconcentration System for Determination of Copper and Nickel in Water and Food Samples Employing Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1041-1045.

Report on Carcinogens (2011) U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service National Toxicology Program Twelfth Edition,.

Üngören Ş.H. (2007) Şelat Yapıcı β -dikarbonil Grubu İçeren Polimerlerin Sentezi ve Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanımının Araştırılması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye, 33.

Yavuz, O., Aksoy, A. (2006) Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu, 20(3), 259-269.

Zolotov, Y.A. (1978) Preconcentration in Inorganic Trace Analysis, *Pure and Applied Chemistry*, 50, 129-148.

Zougagh, M., Cano Pavo'n, J.M., Torres, A.G. (2005) Chelating Sorbents Based on Silica Gel and Their Application in Atomic Spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381, 1103–1113.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ebru ÇETİNKAYA
Doğum Yeri ve Tarihi : Samsun/Bafra, 19.05.1982
Yabancı Dili : İngilizce
E-Posta : ebruomu@gmail.com

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Anadolu Lisesi	Tülay Başaran Anadolu Lisesi	1999
Üniversite	Kimya	19 Mayıs Üniversitesi	2003
Y. Lisans	Analitik Kimya	19 Mayıs Üniversitesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş.	Ar-Ge Uzmanı

Bilimsel Eserler:

1. Polimer Membran Amonyak Gaz Sensörler, 6. Elektrokimya Günleri, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir, 29 Haziran-01 Temmuz 2005
2. Minyatürize Kapiler Elektroforez Sistem ve Potansiyometrik Tayin, IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Elazığ, 25 - 27 Haziran 2008
3. Pb⁺² Seçici Mikrosensörler ve Uygulamaları, IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Elazığ, 25 - 27 Haziran 2008
4. Çevre ve Biyolojik Numunelerde Anyon ve Katyonların Potansiyometrik Hibrit Sistemleri ile Tayinleri, IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Elazığ, 25 - 27 Haziran 2008
5. Biomass Dumanındaki Aerosollerde Ağır Metallerin Örneklenmesi ve Tayini, IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Elazığ, 25 - 27 Haziran 2008
6. Anyon, Katyon, Enzim, Bakteriyi Birlikte Analiz Eden Sensör Platformu, OMÜ Dergisi

7. Toprak makro bitki besin elementlerinin iyon seçici elektrotlarla eş zamanlı analizini etkileyen değişkenlerin merkezi kompozit tasarım ile modellenmesi, II.Ulusal Toprak ve Su Kaynakları Kongresi, ANKARA, 22-25 Kasım 2011
8. Azot-kükürt elektron verici atomları içeren ligand kullanılarak Cu(II) iyonunun zenginleştirilmesi, II.Ulusal Toprak ve Su Kaynakları Kongresi, ANKARA, 22-25 Kasım 2011

Projelerde Yaptığı Görevler:

1. Azot-Kükürt Elektron Verici Atomları İçeren Ligandlar Kullanarak Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Marmara Üniversitesi BAPKO Projesi.2013 (Tamamlandı)
2. Isınma ve Pişirme Amaçlı Kullanılan Biomass Dumanındaki Aerosollerde Yaygın Anyon ve Katyonların ve Ağır Metallerin Geliştirilecek Metod ile Örneklenmesi ve İncelenmesi, TÜBİTAK Projesi 106T192. Projede Görevli, 2008. (Tamamlandı)
3. Sensör Teknoloji Laboratuvarı Kurulumu: Kimyasal, Biyolojik ve İmmünolojik Sensör Teknolojileri ve Sistemlerinin Geliştirilmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Araştırma Fonu, F-433, Projede Görevli, 2008. (Tamamlandı)
4. Sahada, Hızlı Toprak Analizi ve Gübreleme/Sulama Tavsiyesi Sistemi, 1501 TÜBİTAK Projesi 3090664, Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş., Araştırmacı, 2013. (Tamamlandı)