

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI ESER ELEMENTLERİN ÖNDERİŞTİRİLMESİNDE
POLİPİROL DOLGULU KOLON KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GİZEM TEKDEMİR

DENİZLİ, OCAK - 2023

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BAZI ESER ELEMENTLERİN ÖNDERİŞTİRİLMESİNDE
POLİPİROL DOLGULU KOLON KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GİZEM TEKDEMİR

DENİZLİ, OCAK - 2023

**Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
(PAÜ-BAP) tarafından 2020 FEBE 011 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

GİZEM TEKDEMİR

ÖZET

**BAZI ESER ELEMENTLERİN ÖNDERİŞTİRİLMESİNDE POLİPİROL
DOLGULU KOLON KULLANIMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GİZEM TEKDEMİR
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. AYŞEN HÖL)**

DENİZLİ, OCAK - 2023

Bu tezde, bakır, kurşun, nikel ve çinkonun alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayinleri öncesi katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle önderiştirilmesi için yeni bir adsorban olarak klorür katkılı polipirolün kullanılabilirliği araştırıldı. Adsorban, pH 6,5'ta calmagite ligandına yüksek seçicilik gösterdi. Bakır, kurşun, nikel ve çinko, calmagite ile 0,5 g polipirol klorür dolgulu kolonda alıkonuldu ve 10 mL 1 M HNO₃ ile kantitatif olarak elüe edildi. Geliştirilen yöntem, Keloğlan Mağarası suyu, Kaklık Mağarası suyu ve Beşoluk kaynak suyunda bakır, nikel, kurşun ve çinko tayinine uygulandı.

ANAHTAR KELİMELE: Klorür Katkılı Polipirol, Eser Element, Katı Faz Ekstraksiyonu, Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

ABSTRACT

USE OF POLYPYRROLE-FILLED COLUMN IN PRECONCENTRATION OF SOME TRACE ELEMENTS

MSC THESIS

GİZEM TEKDEMİR

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. AYŞEN HÖL)

DENİZLİ, JANUARY 2023

In this thesis, the use of chloride-doped polypyrrole as a new adsorbent was studied for the preconcentration of copper, lead, nickel and zinc by solid phase extraction before the determination by flame atomic absorption spectrometry. The newly used adsorbent showed high selectivity to calmagite ligand at pH 6.5. Copper, lead, nickel and zinc were retained with calmagite on a 0.5 g PPyCl column and eluted quantitatively with 10 mL of 1 M HNO₃. The developed method was applied to the determinations of copper, nickel, lead and zinc in the water of Keloğlan Cave water, Kaklık Cave water and Beşoluk spring water.

KEYWORDS: Polypyrrole-chloride, Trace Element, Solid Phase Extraction, Atomic Absorption Spectrometry

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ESER ELEMENT VE ÖNDERİŞTİRME.....	3
2.1 Eser Element.....	3
2.2 Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	4
2.2.1 Geri Kazanma Verimi.....	4
2.2.2 Zenginleştirme Katsayısı	5
2.3 Eser Element Analizlerinde Zenginleştirme Teknikleri	5
2.3.1 Katı Faz Özütleme Yöntemi (SPE)	6
2.3.1.1 Kolon Tekniği.....	6
3. İLETKEN POLİMERLER VE POLİPİROL	8
3.1 İletken Polimerlerin Kısa Tarihçesi	8
3.2 Polipirol (PPy)	8
3.2.1 Polipirol Sentez Yöntemleri.....	10
3.2.1.1 Polipirolün Kimyasal Yolla Sentezi	11
3.2.1.2 Polipirolün Elektrokimyasal Yolla Sentezi	12
3.2.2 Polipirolün İletkenliğini Etkileyen Faktörler	13
3.2.2.1 pH Etkisi.....	13
4. METALLER.....	14
4.1 Bakır.....	14
4.2 Nikel.....	14
4.3 Kurşun.....	15
4.4 Çinko.....	16
5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	17
5.1 Giriş	17
5.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	17
5.2.1 Işın Kaynakları.....	18
5.2.1.1 Oyuk Katot Lambası (OKL).....	19
5.2.1.2 Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL)	19
5.2.2 Atomlaştırıcılar	20
5.2.3 Monokromatörler	20
5.2.4 Dedektörler	21
5.2.5 Girişimler	21
6. DENEL BÖLÜM.....	22
6.1 Ölçüm Sistemleri	22
6.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	22
6.1.2 pH Metre.....	22
6.1.3 Analitik Terazı	22
6.2 Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması	23
6.3 Klorür Katkılı Polipirol (PPyCl) Sentezi	23

6.4	Klorür Katkılı Polipirol Dolgulu Kolon Kullanımıyla Bazı Metallerin Önderiştirilmesi.....	25
6.5	Deneysel Bulgular	25
6.5.1	pH Etkisi	26
6.5.2	Elüent Derişiminin Etkisi	27
6.5.3	Elüent Hacminin Etkisi.....	28
6.5.4	Adsorplayıcı Miktarının Etkisi.....	30
6.5.5	Ligand Hacminin Etkisi.....	31
6.5.6	Örnek Hacminin Etkisi	32
6.5.7	Yabancı İyon Etkisi	35
6.6	Yöntemin Analitik Değerlendirmesi.....	36
6.7	Gerçek Örnek Analizi	41
7.	SONUÇLAR.....	43
8.	KAYNAKLAR	45



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Bazı İletken Polimerlerin Kimyasal Yapıları (Sönmez, 2010)	8
Şekil 3.2: Polipirolün Genel Yapısının Gösterimi	9
Şekil 3.3: PiroI İçin alfa, beta pozisyonlarında gerçekleşen polimerleşme	10
Şekil 3.4: Polipirolün Kimyasal Polimerizasyonu (Aydın, 2007)	11
Şekil 5.5: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Doğan, 2009)	18
Şekil 5.6: Oyuk Katot Lambası (Doğan, 2009)	19
Şekil 5.7: Elektrotsuz Boşalım Lambası	20
Şekil 6.8: Hazırlanan Metal Çözeltileri	23
Şekil 6.9: FeCl ₃ çözeltisinin ilk hali	24
Şekil 6.10: FeCl ₃ çözeltisine pirol ilavesi	24
Şekil 6.11: Polipirolün etüvde kurutulmuş hali	24
Şekil 6.12: Klorür katkılı polipirol dolgulu kartuş	24
Şekil 6.13: Analitlerin Geri Kazanımına pH Etkisi	27
Şekil 6.14: Analitlerin Geri Kazanımına Elüent Derişiminin Etkisi	28
Şekil 6.15: Analitlerin Geri Kazanımına Elüent Hacminin Etkisi	29
Şekil 6.16: Analitlerin Geri Kazanımına Adsorplayıcı Miktarının Etkisi	30
Şekil 6.17: Analitlerin Geri Kazanımına Ligand Hacminin Etkisi	32
Şekil 6.18: 0,3 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi	33
Şekil 6.19: 0,5 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi	34
Şekil 6.20: 0,75 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi	35
Şekil 6.21: Zn(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon grafiğı	37
Şekil 6.22: Zn(II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon grafiğı	37
Şekil 6.23: Cu(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon grafiğı	38
Şekil 6.24: Cu(II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon grafiğı	38
Şekil 6.25: Pb(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon grafiğı	39
Şekil 6.26: Pb(II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon grafiğı	39
Şekil 6.27: Ni(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon grafiğı	40
Şekil 6.28: Ni(II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon grafiğı	40

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 6-1: FAAS Parametreleri.....	22
Tablo 6-2: Ni, Cu, Pb, Zn Geri Kazanımına Elüent Hacmi Etkisi	26
Tablo 6-3: Analitlerin Geri Kazanımına pH Etkisi.....	26
Tablo 6-4: Analitlerin Geri Kazanımına Elüent Derişiminin Etkisi	28
Tablo 6-5: Analitlerin Geri Kazanımına Elüent Hacminin Etkisi	29
Tablo 6-6: 0,75 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Metallerin Geri Kazanımına Elüent Hacmi Etkisi	30
Tablo 6-7: Analitlerin Geri Kazanımına Adsorplayıcı Miktarının Etkisi	30
Tablo 6-8: Analitlerin Geri Kazanımına Ligand Hacminin Etkisi	31
Tablo 6-9: 0,3 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacmi Etkisi	32
Tablo 6-10: 0,5 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi	33
Tablo 6-11: 0,75 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi	34
Tablo 6-12: Pb, Ni, Zn Elementleri İçin Tolere Edilebilen Yabancı İyon Miktarı (mg/L).....	35
Tablo 6-13: Yöntemin Analitik Verileri	41
Tablo 6-14: Gerçek Örneklerde Metallerin Geri Kazanım Değerleri.....	42
Tablo 6-15: Geliştirilen Yöntemin Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması	42

ÖNSÖZ

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ayşen HÖL danışmanlığında tamamlanarak, Pamukkale Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalına Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tezimi yöneten, tüm süreç boyunca desteğini esirgemeyen, bilgisiyle yoluma ışık tutan Sayın Doç. Dr. Ayşen HÖL'e sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince her daim yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Eser elementlerin vücudumuz için gereken miktarları belirli analizlerle saptanır. Bunlardan biri spektroskopik yöntemlerdir. İnsan vücudu 40-50 kadar elementi barındırır ve bunlardan en az 20'si önem taşımaktadır. Bununla beraber bazılarının alerjik ve kanserojen etki gösterdiği kanıtlanmıştır. Genel olarak hayati önem taşıyan elementlerden fazla miktarda almak toksik etki yaratırken az miktarda olması da beraberinde hastalıklar getirebilir. Buna en iyi örnekler, anemi (kansızlık) hastalığına neden olan demir elementi eksikliği ve krom elementi fazlalığında meydana gelen kanserojen etkidir. Tüm bu nedenlerden dolayı canlıların hayatında eser element analizleri oldukça ciddi öneme sahiptir ve maksimum duyarlılık gösterebilen analiz teknikler kullanılmalıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) bu yöntemlerin uygulanmasında oldukça önemlidir.

Polimerler, sahip olduğu kimyasal formu neticesinde, birçok amaç için kullanılabilen, doğada kendiliğinden de oluşabilen iletken yapılardır. Organik bileşik olan selülozdan polistirene kadar olan yapıları bünyesinde barındırır.

İletken polimerler; yalıtkanlar ile metaller arasında iletkenliğe sahip polimerlerdir ve bu polimerleri diğerlerinden ayıran başlıca özellik, uzun zincir yapıları gereği iletken özelliğe sahip olmalarıdır (Aydın 2007).

İletken polimerlere örnek olarak;

- Polipirol (PPy)
- Poliinden (PIn)
- Polifuran (PFu)
- Polipara-fenilen (PPP) verilebilir.

Bu tezin amacı, eser düzeydeki bakır, nikel, kurşun, çinko elementlerinin AAS ile tayin öncesi, klorür katkılı polipirol (PPyCl) kullanılarak katı faz ekstraksiyonu ile ön deriştirilmesi için yöntem geliştirmektir. Günümüzde hala SPE'de katı faz materyali arayışları devam etmektedir. Bu bağlamda polipirol-esaslı adsorbentler bu

alanda kullanımlarının olmaması nedeniyle değerdendirilmeleri ilginç olacaktır. Bu konuda polipirol ile sulu ortamlarda organik ve biyolojik türlerin çıkarılmasıyla sınırlı birkaç çalışma vardır. Literatür araştırmalarımıza göre eser element çalışmalarında kullanımı yok denecek kadar azdır ve bu çalışmalarda polipirol daha çok kaplama materyali olarak kullanılmıştır



2. ESER ELEMENT VE ÖNDERİŞTİRME

2.1 Eser Element

Genel anlamı ile yüksek ölçüdeki bileşen veya bileşenlerin kısaca matrikslerin yanında, çok daha az ölçüdeki bileşenlere eser bileşenler denir ve bunlar elementlerden oluşması durumunda ise bunlar eser element olarak adlandırılır (Mizuike, 1983). Günümüzde kullanma biçimine göre 10^{-2} - 10^{-6} konsantrasyon aralığı eser element olarak adlandırılırken 10^{-6} 'nın altındaki konsantrasyonlar ise ultra eser olarak adlandırılır.

Genel olarak eser konsantrasyondaki element ve bileşenlerin analizini kapsayan analizlere eser element analizi adı verilmektedir. Bu tanıma göre inorganik veya organik elementlerin eser analizleri analitik kimyanın tanımı altındadır. Konsantrasyonu 100 µg/g'dan daha düşük olan elementlerin, uygun teknik yöntemler seçilerek ng/l ve pg/g seviyelerinde doğru ve kesin olarak tayin edilmesine eser element analizi denir. Büyük ölçüdeki komponentlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktardaki elementlerin analizi yapılmaktadır. Çoğu durumlarda matriks eser element analizini olumsuz yönde etkiler ve bu olumsuzluk durumunda ortaya çıkan etkiye matriks etkisi denir. Tayinler için kullanılan yöntemler bağıl yöntemler olduğundan dolayı kalibrasyon için kullanılan standart çözeltiler ile analizi yapılacak numunenin özellikleri mümkün olduğunca birbirine benzetilmelidir.

Eser element analizi temel olarak, örnek hazırlama, çözme, zenginleştirme, analiz, veri işleme aşamalarını içerir.

Analitik kesinlik ve analitik doğruluk sağlanabilmesi tayin edilecek elementin uçmaması, kontamine olmaması gerekmektedir (Baysal 2005). Bu kadar hassas olması sebebiyle eser element tayinleri, kromatografik, elektroanalitik ve spektroskopik yöntemler gibi aletsel yöntemler gerekir. Eser element tayinlerinde karşılaşılabilen problemleri gidermek aletsel tayin öncesi işlemlerle mümkündür.

2.2 Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Analizi yapılacak elementi, tayin edilebilmesi için, uygun koşulların sağlandığı ortama almak veya deriştirme amacıyla ayırma ve zenginleştirme yöntemleri adı verilen birçok ön analiz yöntemleri geliştirilmiş olup bu analiz yöntemlerine genel bir ifade ile zenginleştirme yöntemleri adı verilmiştir. Eser element türlerini barındıran ortamın bozucu etki göstermesi veya seçilen tayin yöntemine uygun olmaması durumunda zenginleştirme yöntemleri kapsamında işleme tabi tutulur. Bu zenginleştirme işlemleri ile analizi yapılacak madde hem seçilen analiz metoduna uygun olan bir ortama alınıp bu sayede ortamın gösterebileceği bozucu etki durumundan kaçınılmış olunur hem de çok daha küçük hacimde toplanarak deriştirilmesi sağlanmış olur. Bu işlem boyunca genellikle ilk örnekteki bazı yabancı maddeler uzaklaştırıldığından analiz için daha uygun bir matrikse dönüştürülmüş olur.

Kısaca zenginleştirme, eser elementin büyük hacimden daha küçük hacme alınması esasına, ayırma işlemi de analitin temas ettiği fazlar arasında farklı miktarlarda dağılması esasına dayanır. Ayırma yöntemleri sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz olabileceği gibi katı-sıvı olarak iki ayrı fazda da bulunabilmektedir.

Zenginleştirme yöntemlerinin en büyük faydası seçimliliği ve duyarlılığı arttırırken zemin girişimlerini azaltmasıdır. Ayrıca tayin elementi ile örnek çözeltinin benzetilmesi işlemi de kolaylaştırılmış olur.

Bir analitin tayin edilememesi sebebi düşük derişim veya girişim tesirleri ise zenginleştirme yöntemi kullanılarak tayin edilebilir. Tayin yöntemlerinde zenginleştirme adımının başlıca maksadı girişimleri en az seviyeye indirgeyerek analiz edilecek elementin konsantrasyonunu arttırmaktır (Türker 2009).

Aşağıda zenginleştirme yöntemlerinde kullanılan bazı ölçütler verilmiştir.

2.2.1 Geri Kazanma Verimi

İstenilen eser elementin birinci ortamdan ayrılmasının ölçüsüdür. Geri kazanma verimi,

$$\%R = (Q/Q_0).100$$

Q_0 : Numunede bulunan analizi yapılacak elementin miktarı,

Q : Zenginleştirmeden sonra ikinci ortamdaki analizi yapılacak elementin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada geri kazanım %100 olmalıdır ama uygulamada her zaman geri kazanım verimini %99'dan daha büyük tutabilmek mümkün değildir. Düşük konsantrasyonlarda çalışıldığı zaman %90-%95'lik geri kazanımlar analiz için yeterli geri kazanım değerleridir (Jerome 1999).

2.2.2 Zenginleştirme Katsayısı

Analizi yapılacak eser elementin zenginleştirme katsayısı veya bir diğer anlamıyla zenginleştirme katsayısı,

$$KT/M = (CT/CM)/(QT/QM)$$

eşitliği ile verilir. M matriks, T ise analizi yapılacak eser element olmak üzere

QT ve QM : Numunedeki T ve M'nin miktarı,

CT ve CM : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M'nin miktarıdır.

Zenginleştirme faktörü, kullanılan tayin tekniklerinin yanı sıra, eser elementin konsantrasyonuna da bağlıdır (Çiftçi 2013).

2.3 Eser Element Analizlerinde Zenginleştirme Teknikleri

Günümüzde $\mu\text{g/kg}$ ve ng/kg düzeyinde olan eser elementlerin bile analizi önem taşımaktadır. İnorganik eser elementlerin zenginleştirilmesi için kullanılan metotlar oldukça fazla olup katı faz özütleme yöntemi en sık kullanılan metotlardan biridir.

2.3.1 Katı Faz Özütleme Yöntemi (SPE)

Bir diğer adı katı faz ekstraksiyonu olan katı faz özütleme yöntemi iki fazdan oluşur. Bunların biri sıvı faz bir diğeri ise katı fazdır. Sıvı faz numune ve matriks iken katı faz adsorplayıcı maddedir. Yani matriks içindeki analitin sorbent üzerinde adsorplanması esasına dayanır. Katı faz özütleme yönteminin en büyük avantajı örnekleri hazırlama basamağının oldukça kolay olmasıdır. Bununla beraber zaman tasarrufu ve yüksek zenginleştirme faktörü sağlanabilmesi de avantajları arasındadır. Bu nedenle en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir ve şartlandırma, süzme, yıkama ve elüasyon olmak üzere dört basamaktan oluşur.

Katı faz özütleme yönteminde, fazlardan katı olan seçilirken dikkat edilmesi gereken en önemli kriter absorblama kapasitesi yüksek absorbanlar kullanılmasıdır.

Katı faz ekstraksiyon yöntemi üç ayrı şekilde uygulanabilir. Bunlar çalkalama (batch), kolon yöntemi ve süzme (membran) yöntemidir (Saygı 2010).

2.3.1.1 Kolon Tekniği

Katı faz ekstraksiyonunda yaygın kullanılan teknik olan kolon tekniği, 35 mg ile 5 g adsorplayıcı bulunduracak şekilde farklılık gösterebilir. Ancak eser analizlerde en çok tercih edilen 100 mg ile 500 mg adsorplayıcı bulunduran kolonlardır. Örnek hacmi, örnek akış hızına ve analitin derişimine bağlıdır (Sönmez 2010).

Bu yöntemde; ortam şartları optimize edilmiş kolona yerleştirilen katı fazın üstünden sabit hızda örnek geçirilir. Kolondan geçirilmiş olan örnekte mevcut olan analit ve matriks, analitin kolona tutunması sayesinde ayrılmış olur. Daha sonra kolonun yıkanmasıyla üzerinde kalmış olabilecek matrikslerin uzaklaştırılması sağlanır. Elüasyon işleminde ise çoğunlukla seyreltik asit çözeltileri kullanılmasıyla analit geri alınır. Zenginleştirme, elüe edilen analit çözeltisi hacminin örnek çözeltisi hacminden daha az olduğu durumlarda gerçekleşmiş olur (Sönmez 2010)

Katı faz ekstraksiyonu farklı reçine ve yöntemler kullanılarak yapılabilir. Bu reçineler 4 başlıkta sınıflandırılabilir;

- Modifiye edilmemiş reçineler
- Doyurulmuş reçineler
- İmmobilize (kimyasal bağlı) reçineler
- Baskılı (imprinted) reçineler

Günümüzde hala SPE’de katı faz materyali arayışları devam etmektedir. Polipirol-esaslı adsorbentlerin eser elementlerin tayini çalışmalarında kullanımları çok azdır ve bu konu ilgi çekicidir. Polipirol, yüksek iletkenlik, kolay sentezlenme ve yükseltgenmiş formunun kararlı olması gibi özelliklerinden dolayı iletken polimerler arasında adsorban olarak kullanılan polimerlerden biridir.

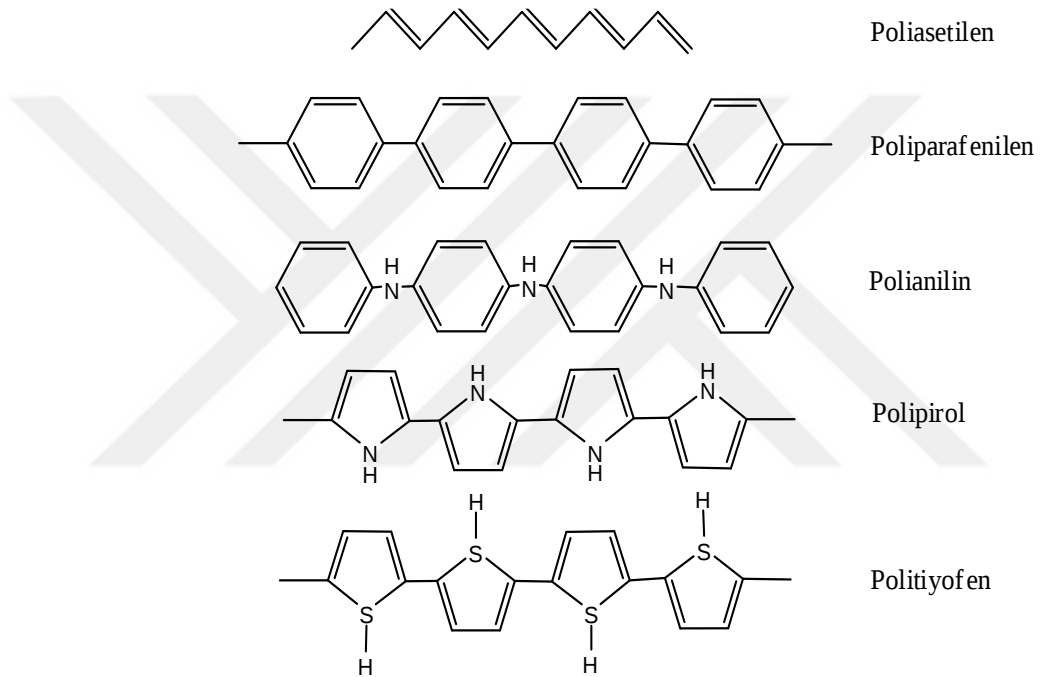
Günümüzde hala SPE’de katı faz materyali arayışları devam etmektedir. Bu bağlamda polipirol-esaslı adsorbentler bu alanda kullanımlarının olmaması nedeniyle değerlendirilmeleri ilginç olacaktır. Bu konuda polipirol ile sulu ortamlarda organik ve biyolojik türlerin çıkarılmasıyla sınırlı birkaç çalışma vardır. Literatür araştırmalarımıza göre göre eser element çalışmalarında kullanımı yok denecek kadar azdır ve bu çalışmalarda polipirol daha çok kaplama materyali olarak kullanılmıştır (Ansari ve Fahim 2007).

Polipirol hem kimyasal hemde elektrokimyasal olarak sentezlenebilen bir polimerdir (Diaz ve diğ. 2008). Polipirolun polimerleşmesi sırasında çeşitli iyonlarla katkılanmasıyla polipirolün kimyasal ve fiziksel özellikleri değişmektedir. Örneğin Fe (III) klorür ile polimerizasyonunda polimer matriksine klorür karşıt iyon olarak katkılanmaktadır (Zhang ve diğ. 2006). Klorür katkılı polipirol(PPy-Cl) anyon değiştirici özelliği nedeniyle sulu ortamlardan anyonik türlerin alınmasında kullanılmaktadır (Ansari ve Fahim. 2008). Bu bilgiler anyonik forma getirilen eser elementlerin katı faz ekstraksiyonu için PPy-Cl’ün kullanılabilir olacağını göstermektedir.

3. İLETKEN POLİMERLER VE POLİPİROL

3.1 İletken Polimerlerin Kısa Tarihçesi

İletken polimerlerin çoğunun, karakteristik özellikleri ve iletkenlikleri ortaya çıkmadan önce yalıtkan oldukları düşünülüyordu. Buna rağmen bazıları için iletkenlik özellikleri bilinmesine rağmen bu çok dikkat çekmediği için tam anlamıyla karakterize edilmemişlerdi (Chandrasekhar 1999).



Şekil 3.1: Bazı İletken Polimerlerin Kimyasal Yapıları (Sönmez 2010)

3.2 Polipirol (PPy)

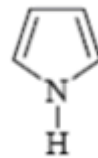
Pirol kısaca havada kararan; suda az, organik çözücülerde çok çözünen; kendine özgü ve hoş olmayan bir kokuya sahip olan bir yapıdır. Kaynama noktası 131 °C'dir. İlk kez kemiklerin havasız ortam koşullarında damıtılmasıyla meydana gelen kırmızı renge sahip olan katrandan yalıtılmıştır. Buharının, mineral asitleri ile ıslatılan çam yongalarını kırmızıya boyaması pirolün kemik yağındaki varlığını kanıtlamaktadır (Aydın 2007).

PPy, iletken polimerler arasında ticari uygulamalarda en fazla tercih edilen polimerdir. Potansiyel kullanımları çoğunlukla teller, antistatik kaplamalar, katı elektrolit kondansatörlerde, gaz sensörlerinde gibi birçok yerde kullanılır (Liu ve diğ. 2004).

1937’de ilk kez pirolün kimyasal yükseltgenmesiyle siyah renkli bir bileşik oluşturan Pratsi, yapısını tam olarak tanımlayamadığı bu bileşiğe pirol siyahı adını vermiştir. 1968’de ise elektrokimyasal yol ile sülfürik asit ortamında pirolü yükseltgeyerek 8 S/cm iletkenliği olan Polipirolü (PPy) elde eden Dall’olio olmuştur. İletkenliği 10-100 S/cm arasında değişkenlik gösteren PPy filmi ilk kez 1979 yılında Diaz ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir (Diaz ve diğ. 2008). Daha sonrasında pirolün polimerleşmesinde optimum koşulların araştırılması için fazlaca çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazı parametreler elektrolit anyon ve çözücüleri, çözeltinin pH’ı, polimerizasyon ısısı ve potansiyel akım miktarları şeklindedir.

Fazlaca çeşitliliği bulunan heterosiklik bileşikler içinde sulu ortamda 3-9 gibi geniş pH aralığında polimerleşebilen tek madde piroldür. Yükseltgenme potansiyeli nispeten düşük olmasına rağmen yükseltgenmiş halde oldukça dayanıklı bir yapıya sahiptir. Bu dayanıklı yapısı başka bir malzeme üzerinde daha kolay birikmesine imkan tanır (Asan 2002).

İki yöntemle de sentezlenen (elektrokimyasal ya da kimyasal polimerizasyon) PPy, çözücü molekülleriyle zayıf etkileşiminden dolayı erimez ve eritilemez. Bu özelliği uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Bununla ilgili çalışmalar hala devam etmektedir (Li ve diğ. 1996).



Şekil 3.2: Polipirolün Genel Yapısının Gösterimi

Pirol siyahı olarak da bilinen pirolün kimyasal yükseltgenmesi sonucunda oluşan polimerik maddenin özellikleri tam olarak tanımlanmamıştır. Buna rağmen,

iletken olmadığı ve bol miktarda oksijen içerdiği bilinmektedir. Polipirolün elektrokimyasal sentezi ilk olarak 1968 yılında gerçekleştirilmiştir.

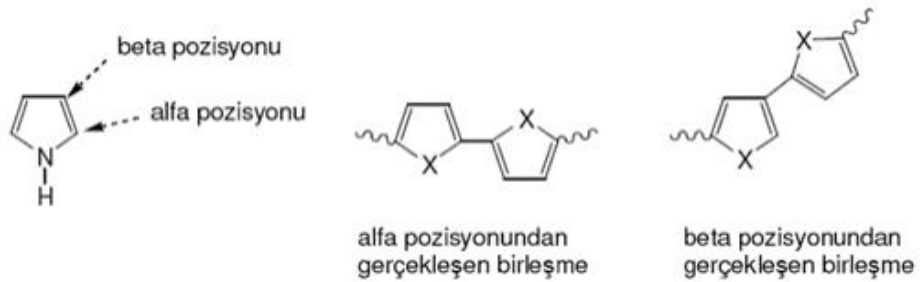
Elektrokimyasal sentez ile oluşturulan polipirolün elektrot yüzeyinde çözünmeyen bir çökelti vermesi, polimerin molekül kütlesini sınırlamaz. Bu özelliği diğer polimerlerle olan farklılığını açıklamaktadır. Polipirol filmindeki elektronik ve iyonik yük taşıma özellikleri yapısı ile belirlenir ve polipirol yapısı aşağıdaki özelliklere bağlıdır;

- Çözücü,
- Elektrolitin doğası,
- Elektrolit konsantrasyonu,
- Akım yoğunluğu.

Genel olarak polipirol film yoğunluğunun $1,48 \text{ g/cm}^3$ olduğu kabul edilir. Sentezlenmiş bir polipirolün yükseltgenabilirliği pirole göre daha düşüktür.

Pirol, üç yerinden proton bağlayabilir. Bunlar; N-, 2-, 3- yerleridir. Her üç bağlanma olasılığında da pozitif yük "N" üzerinde bulunur (Aydın 2007).

Pirolün polimerleşme yöntemlerinden iki tanesi, ısıtılması ya da derişik asitlerle muamele edilmesidir.



Şekil 3.3: Pirol için alfa, beta pozisyonlarında gerçekleşen polimerleşme

3.2.1 Polipirol Sentez Yöntemleri

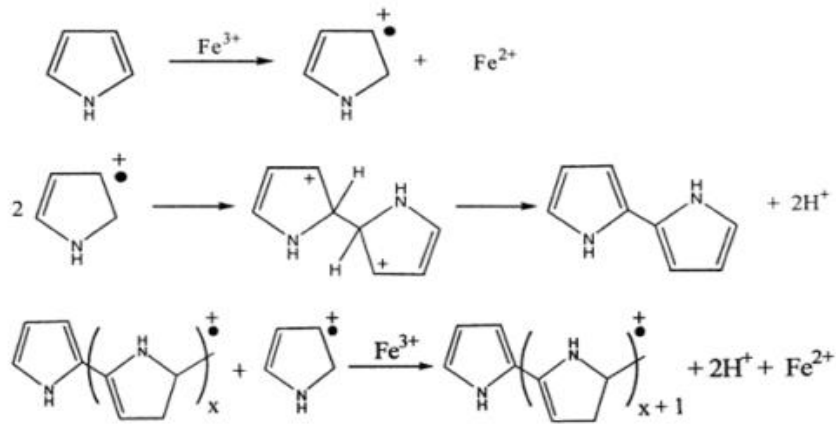
PPy, hem elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle hem de oksidatif kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenebilir (Han ve diğ. 2001). Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminin kimyasal polimerizasyona göre başlıca

avantajı iletkenliğinin ve iletkenlik özelliğinin kararlılığının daha uzun süre iyi olmasıdır (Liu ve diğ. 2004).

3.2.1.1 Polipirolün Kimyasal Yolla Sentezi

Son yıllarda, iletken kompozitlerin kimyasal oksidatif polimerizasyon ile elde edilmelerinin sebebi daha kolay ve daha etkin olmasıdır. PPy kompoziti hazırlanırken polimer çözeltisi içerisinde pirol monomeri FeCl_3 kullanılarak kimyasal oksidatif polimerizasyon ile polimerleştirilmiştir (Lee ve diğ. 2001).

Kimyasal polimerizasyon ile polipirol sentezinde radikal katyon oluşturmak ilk basamaktır. Bunun için de yükseltgenme yapılır. Yükseltgenme basamağını izleyen adımda bağlanma reaksiyonları sırasında proton ayrılması gerçekleşir. Oluşan bu aromatik yapıdaki sistemden elektron kopmasıyla ortaya çıkan yapı ile polimer zincirleri oluşur (Khan ve Alam 2004). Reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Şekil 3.4: Polipirolün Kimyasal Polimerizasyonu (Aydın 2007)

Tipik kimyasal polimerizasyon yönteminin her yükseltgenme çeşidinde ve polimerizasyon sıcaklığında çözeltinin ve monomerin konsantrasyonunun değiştirilmesi yolu izlenir. Elektriksel iletken olan PET/PPy kompoziti PPy ve PET'in kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu sonucunda üretilir (Kim ve diğ. 2002).

PE/PPy, PP/PPy, PMMA(polimetilakrilat)/PPy iletken kompozitleri kimyasal polimerizasyon yöntemiyle hazırlanabilmekte olup, elektriksel iletkenlikleri polipirolün derişimine bağıdır ve iletkenlikleri 1×10^{-11} S/cm ile 1 S/cm arasında değışen kompozitler hazırlanmıştır (Omastova ve diğ. 1996).

PPy, 2001 yılında $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün sulu çözeltisinde Wanga ve arkadaşları tarafından kimyasal polimerizasyon ile hazırlandığı çalışmada içerisinde sodyum dodesil benzen sülfonat (NADBS), sodyum alkil naftalen sülfonat (NaANS) ve sodyum alkil sülfonat (NaAS)'ın da yer aldığı bazı yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Bu yüzey aktif maddelerin kimyasal polimerizasyonda kullanılmasının nedeni iletkenliği ve PPy'nin verimini yükseltmesi olarak raporlanmıştır (Wanga ve diğ. 2001).

Kimyasal polimerizasyon yöntemiyle yapılan son çalışmalarda dodesilbenzen sülfonikası (DBSA), naftalin sülfonikası (NSA) gibi birçok dopant ve organik çözücüler kullanılarak PPy zincirlerinin birbirleriyle etkileşiminin azaltılması sonucu çözünebilen PPy oluşumu sağlanmıştır (Han ve diğ. 2001).

3.2.1.2 Polipirolün Elektrokimyasal Yolla Sentezi

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu iki içerikten oluşur. Bunlardan birincisi bir elektronun serbest bırakılması, ikincisi ise monomerin yükseltgenmesidir. Pirol yükseltgenmesinde iki radikal katyon birleşmesiyle dimer oluşumu sağlanır. Pirol halkasının 2,5- konumundan 2 hidrojen iyonu ayrılması sonucunda radikal katyon dimerizasyona uğrar. İleri yükseltgenmede monomer yerine dimerin tercih edilmesinin sebebi, monomerden daha düşük yarı-dalga potansiyeline sahip olmasıdır.

PPy'nin ileri yükseltgenmesiyle pirol halkasında kısmi pozitif yük oluşumu sonucunda nötral yükleri korumak için polimer, anyonik yüklerle birleşir (Wood ve Iroh 1996).

Başka bir çalışmada, PPy/PI kompozitinin PI matrisinde elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesi sonucunda yüksek düzeyde homojen, daha iyi işlenebilirlik

özelliğine sahip, yüksek kararlılıklı ve mekanik özelliği daha iyi olan kompozitler üretilmiştir (Iroh ve Levine 2002).

3.2.2 Polipirolün İletkenliğini Etkileyen Faktörler

3.2.2.1 pH Etkisi

PPy'nin sentezlenmesi sulu ve susuz çözeltilerde de mümkündür. PPy'nin morfolojisi ve fiziksel özellikleri birkaç etmene bağlıdır; elektrolit pH'ı, uygulanan potansiyel ve destek elektrolit. pH'ın 11 ve daha yüksek olduğu durumlar PPy molekülünün deprotonasyonuna sebep olmakla birlikte elektronik yapısında da hafif değişikliğe neden olduğu ve polimerden dopantın uzaklaştırılmasıyla birlikte iletkenliğinin düştüğü raporlanmıştır.

4. METALLER

4.1 Bakır

Bakır, sembolü Cu, atom numarası 29 ve mol kütlesi 63.546 olan IB grubunun birinci elementidir. Çok yüksek termal ve elektrik iletkenliği olan yumuşak, dövülebilir, korozyona ve çekmeye karşı dayanıklı geçiş metalidir. Kırmızı ve kahverengi renge sahip olan bakır, altından sonra kendine has renge sahip olan tek metaldir. Diğer metallere oranla daha fazla bulunması, kolayca alaşım yaparak sert bir maddeye dönüşmesi, dövülerek işlenebilmesi gibi özellikleri bakır metaline önem kazandırmaktadır.

Bakır elementi, genelde sülfürlü, oksitli ve kompleks yapıda bulunur. Kararlı izotoplarının kütle numaraları 63 ve 65 iken radyoaktif izotoplarının ise 58, 59, 60, 61, 62, 64, 66, 67 ve 68'dir. 1083°C ergime noktası ve 2300°C'de kaynama noktasıdır. Hidrojene nazaran daha pasif, civa, gümüş, altın ve platin elementlerine nazaran daha aktif bir elementtir. Bakıra oksijensiz asitler etki etmezken, oksijenli asitler ise yükseltgen olarak etki eder.

Bakır, memelilerde organ ve dokularda yüksek derişimlerde biriken ve bu derişimler kritik seviyeye ulaştığında zehirli etkiler gösteren bir metaldir. İnsan vücudunda en çok karaciğer, mide, kalp ve bağırsakta bulunur. Bakır ile zehirlenmeler en çok oral yolla olur ve buna maruz kaldığında karaciğer, böbrek gibi organlarda yapısal değişikler olduğu görölmüştür. İnsan sağlığını çok ciddi derecede tehdit eden bakırın tespiti önem taşımaktadır (Özbolat 2016).

4.2 Nikel

Nikel, atom numarası 28 olan, periyodik tablonun onuncu sütununun ilk elementidir. Oda sıcaklığında katı halde bulunan nikel, dövülebilir ve sert, çoğu bileşiği mavi veya yeşil olan gümüşü beyaz bir metaldir. Ferromanyetik bir ısı ve elektrik iletkenidir. Bileşiklerinde -1, 0, +1, +2, +3 ve +4 oksidasyon durumları sergiler ancak bunlardan en yaygın olanı +2 değerliğidir.

Nikel, kaplama ve döküm sektörleri için en önemli metaller listesinde yer almaktadır. Bakır, krom, alüminyum, kurşun, kobalt, altın ve gümüş gibi metaller ile birlikte alaşımlarda kullanılır. Oksitlenme direnci göstermesi alaşımların üretiminde yaygın olarak kullanılmasını beraberinde getirerek değerini her geçen gün daha da artırmaktadır.

Hem solunum sistemiyle hem de sindirim sistemiyle vücuda alınabilen nikelin vücuttan atılma şekli ile ilgili kesin bilgi mevcut olmamakla beraber kontakt dermatitis nikel ile ilgili iyi bilenen reaksiyonlardan yaygın olandır. Nikel kullanımı mevcut olan sanayilerde çalışan işçiler üzerinde yapılan çalışmalarda, akciğer ve burun kanseri olma insidanslarının normalden daha yüksek olduğu görülmüştür. Farklı hayvan türlerinde yapılan çalışmalar sonucunda, nikel bileşiklerinin verilmesinin sonucunda nikelin kanserojen olduğu tespit edilmiştir (Kara ve Kara 2018). Bunun yanı sıra havada bulunan nikel uzun zaman maruz kalmanın sağlık üzerindeki etkileri henüz kanıtlanamamış olsa da, nikel ile çalışan insanlarda astım, burun, gırtlak kanserlerine sebep olduğu saptanmıştır (Boğa 2018).

4.3 Kurşun

Kurşun elementi, periyodik cetvelin en metalik elementi olup 4A grubunda yer alır. Yapı kaplamaları, kablo ve tel imalatında saf metal olarak kullanılmaktadır. En sık ve yaygın olan bileşikler ise kurşun dioksit (patlayıcı fitili olarak), kurşun klorür (boya imalatında) tetraetil ve tetrametildir (motorlarda patlama önleyici) (Dündar ve Aslan 2005).

Kuzey yarım kürede endüstrideki kullanımı nedeniyle havada 1000 ton civarında kurşun sirkülasyonunun olduğu belirtilmektedir (Grandjean 1992). Kurşunun başlıca kaynakları vinil güneşlikler, kurşun içeren kap ve cam ürünleri, kurşunlu otomobil yakıtları, sırlı porselenler, kurşun-asit bataryaları, kurşun lehimli ambalajlardaki konserveler, mamalar ve diğer gıdalar şeklinde sıralanabilir (Dündar ve Aslan 2005).

Kurşun, insan sağlığı için ciddi derecede tehdit unsurudur. Biyokimyasal reaksiyonlarda bulunmazken organik ve inorganik yapılarda bulunan bir ağır metaldir.

Organik kurşuna genelde uçucu özelliğinden dolayı gıdada ve içme sularında rastlanırken inorganik kurşun, partiküller halinde bulunur. Bu sebeple de canlı hayatını en çok etkileyen organik yapıda olan kurşundur ve maruziyet en çok çevresel ve endüstriyel yollarla gerçekleşir (Özbolat 2016). Kurşunun vücutta birikimi belirli değerlerin üzerine çıkarsa zehirli etki göstermeye başlar. Bu değerler, çocuklarda belirtilerin başladığı 40-80 µg Pb/ 100 mL olup zehirlenmeler 80 µg Pb/ 100 mL'dir (Çağlarırnak ve Hepçimen 2010).

4.4 Çinko

Çinko, kullanım açısından en önemli metaller olan alüminyum ve bakırdan sonra demir dışı metaller içerisinde en önemli bir diğer metaldir. Alüminyum, bakır ve çinko döküm sanayisinde kullanılan özel alaşımlar ile pirinç alaşımların yapılmasında ve demir ile çeliğin korozyona olan direncinin artırılmasında kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra çinko plakalarının yapımında, lastik sanayinde ve çatı kaplama malzemelerinde de kullanım alanları bulunmaktadır (Cengiş 2007).

Çinkonun üretilme yöntemi birincil ve ikincil olmak üzere ikiye ayrılır. Birincil yöntemin kaynağı cevher iken ikinci yöntemin kaynağı ise pres döküm atıkları, köpük veya çinko külü, çinko oksit tozu, galvaniz atığı, kimyasal atıklar, alaşım tozları ve diğer çinko malzeme atıklarıdır (Cengiş 2007).

Çinko birçok enzim sisteminde yer alır. Biyolojik olarak önemli bir elementtir. Beslenme ile vücuda alınan çinkonun zehirlenme belirtileri mide krampları ve ishaldir. Yapılan deneylerde, hayvanlar üzerinde kanserojen tesirinin olduğu kanıtlanmıştır (Kara ve Kara 2018).

5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

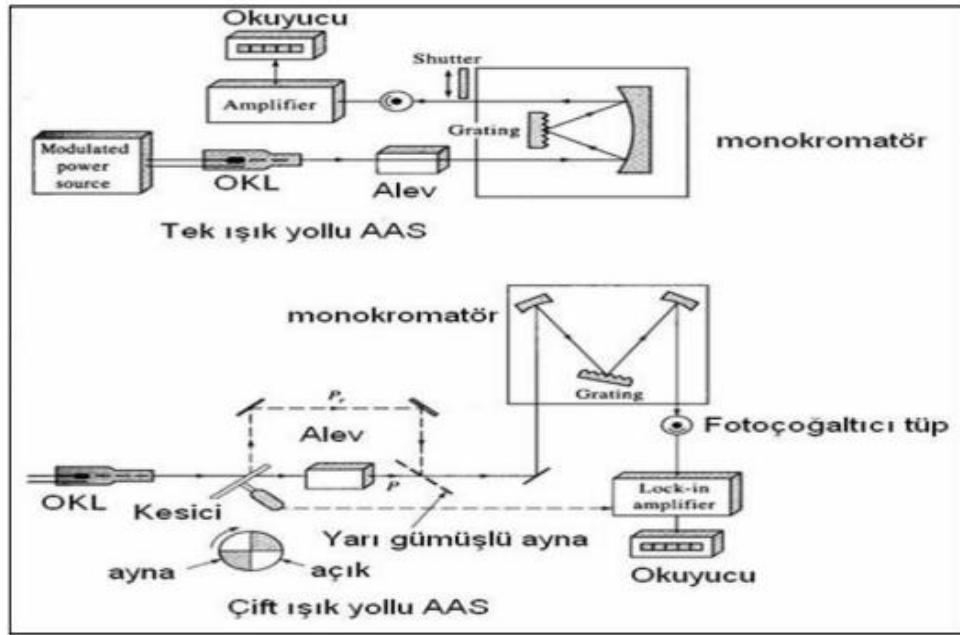
5.1 Giriş

Spektrum kelimesinin literatüre girişı 1686 yılında güneş ışığının dalga boylarına göre sıralanışını fark eden Newton ile olmuştur. Spektroskopinin başlangıcı ise Wolaston ve Fraunhofer'in 1802'de güneş ışığı spektrumunda karanlık çizgiler gözlemleri ile olmuştur. 1859 ve 1860 yıllarında Kirschoff tarafından yapılan alev denemeleri de bu çalışmaları desteklemiştir (Lajunen 1992).

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi tekniğı en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olup elementlerin belirlenmesi amacıyla kullanılır (Skoog 1997).

5.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometreleri mor ötesi-görünür bölge ışınlarını kullandıklarından molekölse UV-Görünür spektrofotometrelerine benzemektedir. Farklılıkları ise atomlaştırmalarının varlığı ve monokromatörlerin numuneye sonra yerleşmesidir (Ören 2014).



Şekil 5.5: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Doğan 2009)

AAS cihazlarında, atomlaştırılacak analiz elementi üzerine absorplayacağı ışın gönderilir, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Temelde bu işlemler için kullanılan tüm atomik absorpsiyon spektrometreleri aynı bileşenlere sahiptir.

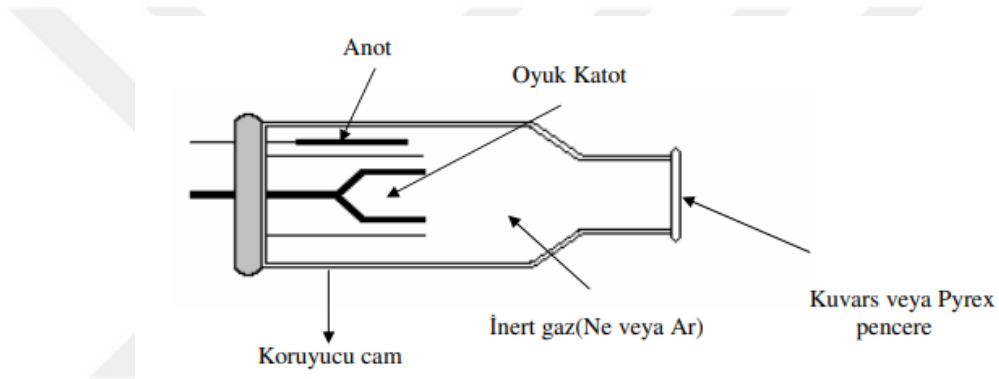
5.2.1 Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ışın kaynakları, örnekteki atomların absorplayacağı dalga boyundaki ışınları yaymaktan sorumludur. Dar çizgilerin tercih edilme sebeplerinden biri de absorpsiyonda ve emisyonunda spektrumların örtüşmesinden kaynaklı girişimleri azaltmasıdır. Hidrojen ve tungsten lambası gibi sürekli ışın kaynağı kullanılmasıyla ölçülen absorpsiyonun çok küçük olmasının nedeni belli bir aralıkta her dalga boyundan ışın yaymalarıdır ve bu ışınların çoğu dar absorpsiyon hatlı atom tarafından absorplanamaz (Skoog 1998).

5.2.1.1 Oyuk Katot Lambası (OKL)

İlk kez 1916'da Paschen tarafından dizayn edilen oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyonda kullanılmaya başlandıktan sonra geliştirilmiş ve basitleştirilmiştir.

Bir oyuk katot lambasının argon veya neon doldurulmuş cam tüp içinde bir tungsten anot spektrumu istenen metal ya da farklı bir metalden yapılmış olması mümkündür. Elektrotlar arasına 100-500 volt civarında potansiyel uygulanması inert gaz atomlarının iyonlaşmasına ve sonucunda akım oluşturmaya neden olur. Oluşan bu akım etkisiyle atomların bir kısmı katyonların katoda çarpması sonucu gaz fazına geçer. Uyarılmış durumdaki atomlar temel hale geçerken ışın yayarlar (Skoog 1998).



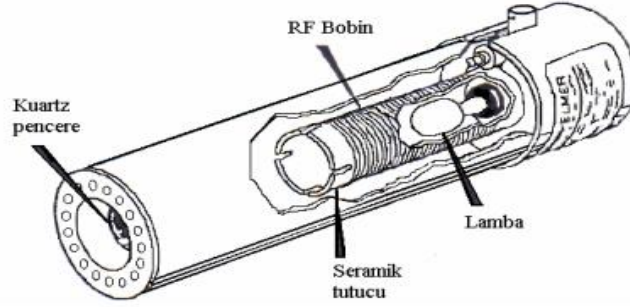
Şekil 5.6: Oyuk Katot Lambası (Doğan, 2009)

AAS tekniğinin dezavantajı olan bir özelliği, her elemente özgü oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekmesidir. Bu dezavantaja çözüm olarak birden fazla elementi ihtiva eden oyuk katot lambaları yapılmıştır yalnız bu çözüm pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli olan lambalara göre daha zayıftır. Bu durum neticesinde de sinyal/gürültü oranı artarak duyarlılığı etkiler.

5.2.1.2 Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL)

Atomik absorpsiyon spektrometresinde ışın kaynağı olarak çok kullanılan elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), çok dar hat genişliği ve yüksek ışık şiddetine sahiptirler. Oyuk katot lambalarıyla kıyaslandığında öne çıkan en büyük avantajı ışık şiddetinin artırılmasıdır ve üretiminin ucuz bir şekilde sağlanmasıdır. Birkaç yüz

pascal basınçlı argonla doldurulmuş kapalı bir kuartz tüpten oluşmaktadır. Tüp jeneratörün sarımları arasına yerleştirilir ve güç uygulanır (Höl 2005).



Şekil 5.7: Elektrotsuz Boşalım Lambası

5.2.2 Atomlaştırıcılar

Işık kaynağından yayılan analit ışınları absorpsiyon ortamından geçerken bir kısmı termal ayrışmadan ötürü ortaya çıkan atomlar tarafından absorplanır. Bu sebeple bu ortamın en önemli görevi örnekteki iyon ve moleküllerden tayin edilecek elementin atomlarını oluşturmasıdır. Yapılan analizin başarılı olup olmaması iki sebeple doğrudan ilişkilidir. Bunlardan birincisi atomlaşmanın etkinliği, ikincisi ise örnekteki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesidir (Höl 2005).

5.2.3 Monokromatörler

Atomik absorpsiyon spektrometresinde monokromatör işlevini görmesi için prizmalar kullanılır ve bu sayede tayin edilecek dalga boyunun diğer ışıklardan ayrılması sağlanır. Prizmalarda dalga boyu, farklı dalga boyundaki ışınların prizmaya girişinde ve çıkışında farklı miktarda kırılması prensibine dayanır. Prizmanın ışın kaynağına döndürülmesiyle farklı dalga boylarına sahip olan ışınların bir aralıktan geçirilerek madde ile etkileşimi sağlanır (Bozdağ 2020).

5.2.4 Dedektörler

Işık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için dedektörler kullanılmaktadır ve atomik absorpsiyon spektrometresinde bu görevi sağlayan fotoçoğaltıcılar kullanılır. Dedektörlerde, fırlatılan elektronlar, dinot adı verilen yüzeylere doğru hızlandırılır ve yüzeye çarpan elektronlar, bu yüzeyden elektron koparır. Giderek sayıları artan elektronların anotta toplanmasıyla elektrik akımı oluşur (Höl 2005).

5.2.5 Girişimler

Bileşik veya elementlerin diğer elementin sinyalini bozmasına girişim adı verilir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde girişimler birkaç nedenle değişiklik gösterir. Bunlardan bazıları atomlaştırıcı, örnek ve analittir. Örnek verilirken meydana gelen değişiklikler, zemin sinyalleri fiziksel girişim etkilerini arttıran nedenlere örnek olarak verilirken, tayin edilecek elementin matriks bileşeni, inert gazla reaksiyona girmesi kimyasal girişimlere örnek olarak verilebilir (Höl 2005).

6. DENEL BÖLÜM

6.1 Ölçüm Sistemleri

6.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada bakır, nikel, kurşun ve çinko tayini için Perkin Elmer Model AAS 700 atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Aşağıda kullanılan FAAS parametreleri verilmiştir.

Tablo 6-1: FAAS Parametreleri

Lamba	Cu Oyuk Katot Lambası	Pb Oyuk Katot Lambası	Ni Oyuk Katot Lambası	Zn Oyuk Katot Lambası
Alev Çeşiti	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Dalga Boyu	324,75 nm	283,48 nm	232 nm	213,86 nm
Slit Genişliği	2,7/0,8 nm	1,8/0,6 nm	1,8/1,35 nm	2,7/1,8 nm
Lamba Akımı	30 mA	30 mA	30 mA	25 mA

6.1.2 pH Metre

Hazırlanan çözeltilerin pH'ı Crison GLP 22 ve WTW 720 marka pH metre kullanılarak ölçülmüştür.

6.1.3 Analitik Terazı

Tartım işlemlerinde OHAUS marka $\pm 0,0001$ duyarlılıktaki analitik terazı kullanılmıştır.

6.2 Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması

Tez çalışması boyunca yapılan tüm deneylerde daima deiyonize ve ters ozmos ile elde edilen direnci en az 18 M Ω olan deiyonize-saf su kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan metal tuzları, HNO₃ (nitrik asit), CH₃COOH (asetik asit), CH₃COONH₄ (amonyum asetat), NH₃ (amonyak) ve NH₄Cl (amonyum klorür) analitik saflıktadır.

Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ stok çözeltileri, 1000 g/mL'lik standart stok çözeltilerinden seyreltme yolu ile alınmıştır. Seyreltik HNO₃ (nitrik asit) çözeltisi 250 mL %65 (m/m)'lik (d=1,44 g/cm³) derişik HNO₃ (nitrik asit) çözeltisinden seyreltilerek alınmıştır. Model çözeltinin pH'ı, pH 8-9-10'a ayarlanırken NH₃/NH₄Cl tamponu, pH 4-6,5'a ayarlanırken CH₃COOH (asetik asit)-CH₃COONH₄ (amonyum asetat) tamponu kullanılmıştır.



Şekil 6.8: Hazırlanan Metal Çözeltileri

6.3 Klorür Katkılı Polipirol (PPyCl) Sentezi

Çalışmada klorür katkı polipirol kimyasal oksidasyon polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Polimerizasyon işlemi sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. 150 mL FeCl₃.6H₂O (0,05 mol, 8,1105 g) çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltinin üzerine 1,75 mL ($\approx$ 2 damla, 0,025 mol, monomer) pirol çözeltisi ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile üzerinde 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Polimerizasyon sonrasında oluşan siyah tanecikler süzölmüş ve sırasıyla saf su, metanol ve tekrar saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün 40°C ile 18 saat süre ile etüvde kurutulmuştur.

Oluşan PPyCl istenilen miktarda tartılarak (0,5 g) boş katı faz ekstraksiyon tüplerine doldurulmuştur (3 adet, 6 mL).



şekil 6.9: FeCl₃ çözeltisinin ilk hali



şekil 6.10: FeCl₃ çözeltisine pirol ilavesi



şekil 6.11: Polipirolün etüvde kurutulmuş hali



şekil 6.12: Klorür katkılı polipirol dolgulu kartuş

6.4 Klorür Katkılı Polipirol Dolgulu Kolon Kullanımıyla Bazı Metallerin Önderiştirilmesi

Analit iyonlarının önderiştirilme çalışmaları ilk olarak model çözeltilerle yapıldı. Bu amaçla model çözeltiler istenilen tampon ortamında, derişimi 4 ppm Pb(II), 2 ppm Cu(II), 2 ppm Ni(II), 2 ppm Cr(II), 2 ppm Co(III), 1 ppm Cd(II), 1 ppm Zn(II) ve 1 ppm Mn(II) içerecek şekilde hazırlanmıştır. Model çözeltilere şelatlaştırıcı reaktif olarak kullanılan calmagite (%0,1'lik 50 mL) çözeltisinden 1 mL eklenmiştir. Üzerine istenen mL'ye tamamlamak için saf su eklenir (son hacim 10 mL). Vakum altında kolondan önce saf su ve tampon çözelti (2 mL) ile şartlandırma yapılır. Daha sonra hazırlanan model çözelti kolondan geçirilir. Oluşan metal-calmagite kompleksi kolonda tutulduktan sonra elüasyon için 10 mL 1M HNO₃ çözeltisi geçirilir. Elde edilen elüent çözeltisi Alevli AAS'de tayin edilir. Her elüasyon işlemi sonrasında kolon 5 mL 1M HNO₃ ve saf su geçirilmek suretiyle yıkanır. Çalışma boyunca üç adet paralel kolon ile çalışılmıştır.

6.5 DeneySEL Bulgular

Model çözeltilerde bulunan Cu, Pb, Ni ve Zn elementlerinin tayini için sentezi yapılan klorür katkılı polipirol adsorban olarak kullanılmıştır. Katı faz ekstraksiyon yönteminde analit iyonlarının geri kazanımına etki eden pH, adsorplayıcı miktarı, elüent hacmi, örnek hacmi, yabancı iyon gibi parametreler optimize edilmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak 0,5 gram reçine kullanılarak elüent hacmi 10 mL ve elüent derişimi 1M olacak şekilde çalışılmış, PPyCl ile kompleks yapan Cu, Cd, Cr, Pb, Ni, Co, Zn ve Mn metallerinin geri kazanımları incelenmiştir. Ni, Cu, Pb ve Zn'nun veriminin diğerlerine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Böylelikle tekrar çalışılmaya karar verilmiştir. Sonuçlar Tablo 6.2 de verilmiştir.

Tablo 6-2: Ni, Cu, Pb, Zn Geri Kazanımına Elüent Hacmi Etkisi

Geri Kazanım, %			
Ni	Cu	Pb	Zn
91 ± 2	98 ± 1	101 ± 1	91 ± 2

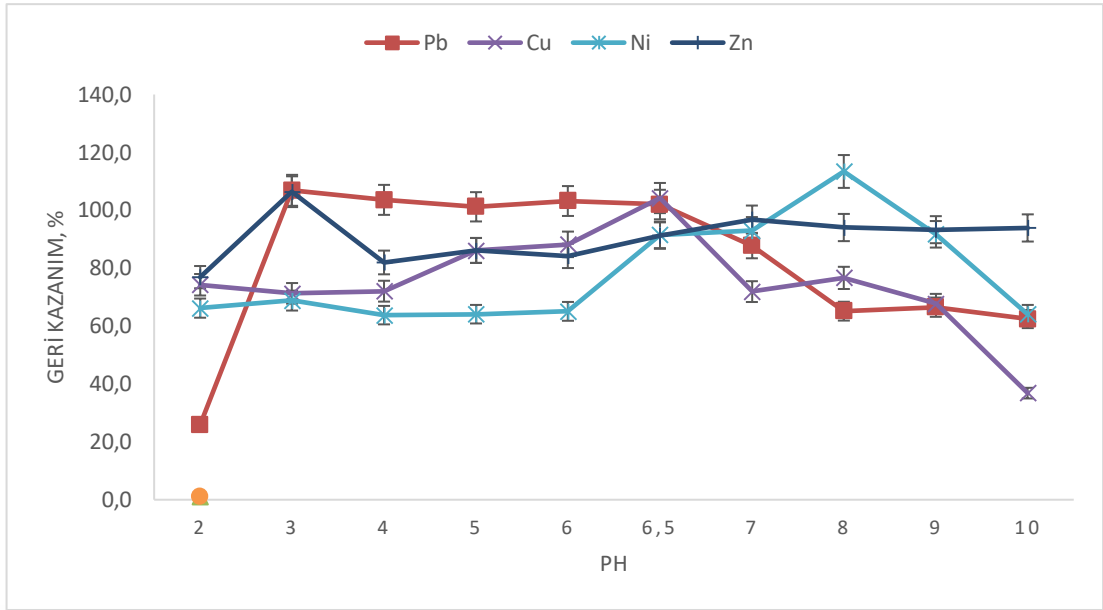
Çıkan sonuçlar neticesinde Pb, Ni, Cu ve Zn metalleriyle çalışılmaya devam edilmiştir.

6.5.1 pH Etkisi

Katı faz ekstraksiyonunda en önemli parametrelerden biri, absorbanın fonksiyonel gruplarının farklı yüklerde bulunmasından dolayı çözelti pH'ıdır. Bunun yanı sıra metal-şelat kompleks oluşumuna sebep olur. Bu çalışmada 0,5 gram reçine kullanılarak PPyCl ile kompleks yapan Pb, Ni, Cu ve Zn metallerinin, pH 2-10 arasında geri kazanımları incelenmiştir. Her bir pH'da üç paralel çalışma yapılmıştır. Geri kazanma değerleri bu üç paralel ortalaması olarak verilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Tablo 6-3: Analitlerin Geri Kazanımına pH Etkisi

Geri Kazanım, %				
pH	Pb	Cu	Ni	Zn
2	25 ± 2	74 ± 1	66 ± 1	76 ± 1
3	106 ± 1	71 ± 1	68 ± 1	106 ± 1
4	103 ± 1	72 ± 1	63 ± 1	82 ± 1
5	101 ± 2	86 ± 1	64 ± 1	86 ± 1
6	103 ± 1	88 ± 1	65 ± 1	84 ± 1
6,5	102 ± 1	104 ± 1	91 ± 1	91 ± 1
7	87 ± 2	71 ± 1	93 ± 2	96 ± 1
8	65 ± 1	76 ± 1	113 ± 1	94 ± 1
9	66 ± 2	67 ± 1	91 ± 1	93 ± 1
10	62 ± 1	36 ± 2	64 ± 1	93 ± 1



Şekil 6.13: Analitlerin Geri Kazanımına pH Etkisi

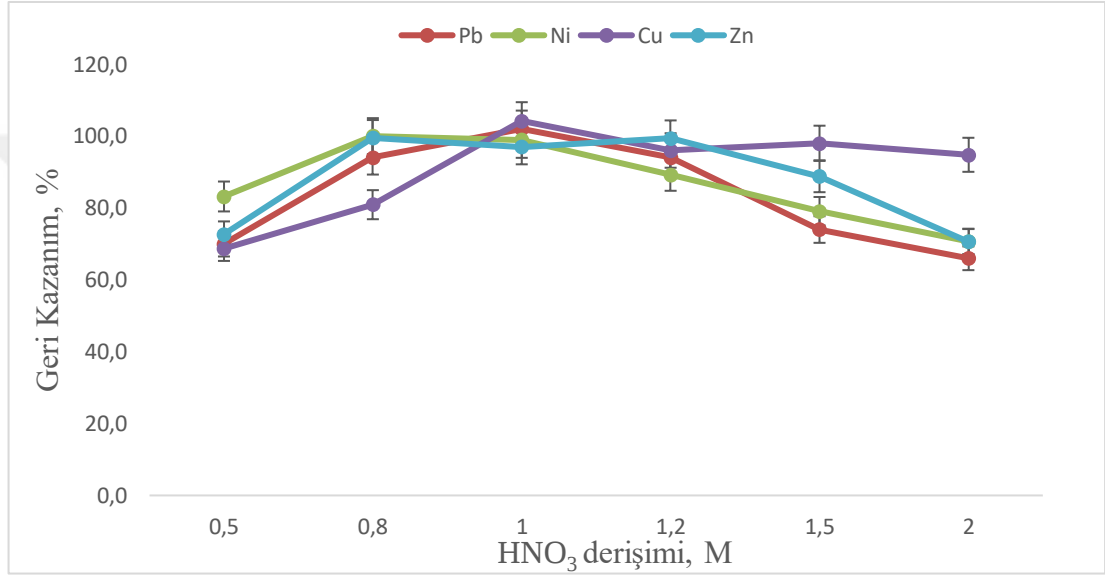
Çalışılan metallerin geri kazanımına pH değişkeninin etkisi araştırıldığında, Pb(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metallerinin çözelti pH ı 6,5 olduğunda kantitatif şekilde geri alındığı gözlemlenmiştir. Çalışmada optimum pH 6.5 olarak belirlenmiştir.

6.5.2 Elüent Derişiminin Etkisi

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde metallerin veya metal komplekslerinin geri kazanımında birçok asit çözeltisi kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında elüent olarak HNO₃ kullanılmıştır. Nitrik asit, AAS’de interfere etki oluşturmadığı için elüent olarak seçilmiştir. Bu çalışmada 0,5 gram reçine kullanılarak elüent derişimi 0,5-2 M aralığında değiştirilmiştir (Tablo 6.4).

Tablo 6-4: Analitlerin Geri Kazanımına Elüent Derişiminin Etkisi

HNO ₃ derişimi, M	Geri Kazanım, %			
	Pb	Ni	Cu	Zn
0,5	70 ± 2	83 ± 1	68 ± 2	72 ± 1
0,8	94 ± 1	100 ± 1	80 ± 1	99 ± 1
1	102 ± 1	98 ± 1	104 ± 1	97 ± 1
1,2	94 ± 1	89 ± 1	96 ± 1	99 ± 1
1,5	74 ± 1	79 ± 1	98 ± 1	88 ± 1
2	66 ± 2	70 ± 2	94 ± 1	70 ± 1

**Şekil 6.14:** Analitlerin Geri Kazanımına Elüent Derişiminin Etkisi

Yukarıdaki metaller üzerinde elüent derişiminin metallerin geri kazanımına etkisi incelendiğinde 1 M HNO₃ kullanıldığında Pb(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metallerinin kantitatif şekilde geri alındığı gözlemlenmiştir. Deneylerde elüent olarak 1 M HNO₃ kullanılmasına karar verilmiştir.

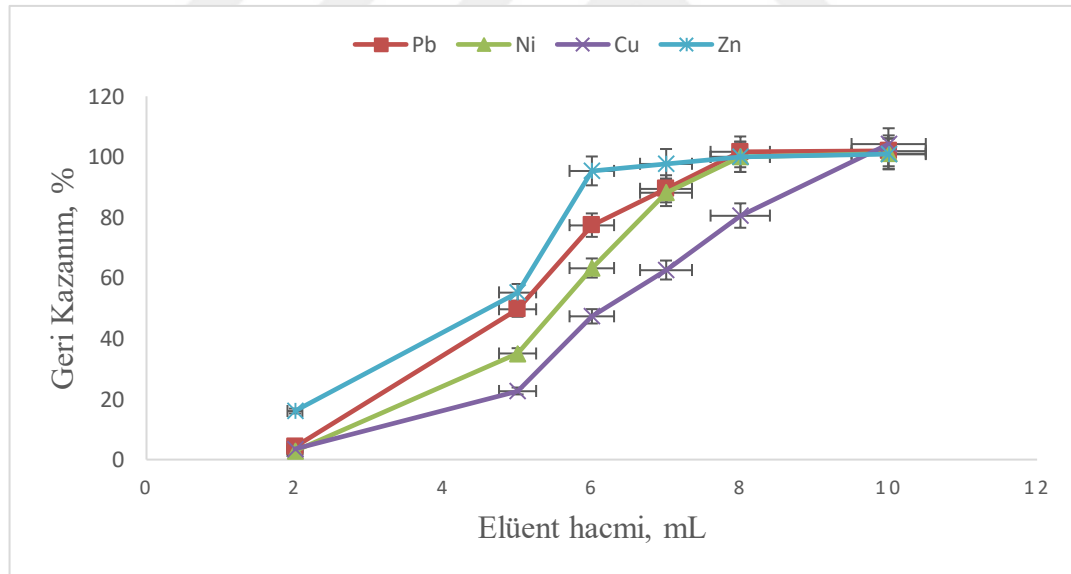
6.5.3 Elüent Hacminin Etkisi

Yüksek zenginleştirme faktörü sağlaması için örnek hacminin olabildiğince yüksek, elüent hacminin olabildiğince küçük olması gerekmektedir. Bundan dolayı iki farklı miktarda reçine içeren kolonlarda ayrı ayrı elüent hacmi taranmıştır.

0,5 gram reçine kullanılarak elüent hacmi 2-10 mL aralığı tarandı. Aşağıdaki tabloda da görüldüğü gibi 0,5 gram reçine kullanıldığında Zn için 6 mL, Pb, Ni için 8 mL ve Cu için 10 mL elüent kullanıldığında analit iyonlarının kantitatif geri alınabildiği görülmüştür.

Tablo 6-5: Analitlerin Geri Kazanımına Elüent Hacminin Etkisi

HNO ₃ hacmi, mL	Geri Kazanım, %			
	Pb	Ni	Cu	Zn
2	4 ± 1	2 ± 1	3 ± 1	16 ± 1
5	49 ± 1	35 ± 1	22 ± 1	55 ± 1
6	77 ± 1	63 ± 1	47 ± 2	95 ± 1
7	89 ± 2	88 ± 1	62 ± 1	97 ± 1
8	101 ± 1	100 ± 1	8 ± 1	100 ± 1
10	101 ± 1	101 ± 1	104 ± 1	10 ± 1



Şekil 6.15: Analitlerin Geri Kazanımına Elüent Hacminin Etkisi

0,75 gram reçine kullanılarak elüent hacmi 5 ve 10 mL olacak şekilde tarama yapılmıştır. Tablo 6.6'da görüldüğü gibi elüent hacmi 10 mL olduğunda geri kazanım daha yüksek ve kantitatifdir.

Tablo 6-6: 0,75 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Metallerin Geri Kazanımına Elüent Hacmi Etkisi

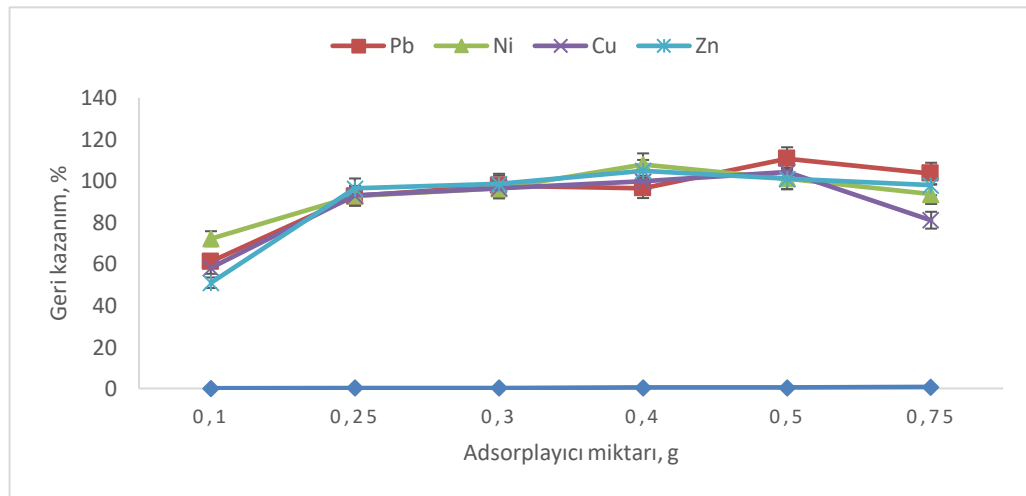
HNO ₃ hacmi, mL	Geri Kazanım, %			
	Pb	Ni	Cu	Zn
5	60 ± 1	51 ± 1	38 ± 1	66 ± 2
10	103 ± 1	95 ± 1	96 ± 1	97 ± 1

6.5.4 Adsorplayıcı Miktarının Etkisi

Adsorplayıcı miktarı, çözeltide bulunan analitin alınması için ne kadar adsorban gerektiğinin belirlenmesi için önemli bir faktördür. Bundan dolayı 0,1-0,75 gram aralığında PPyCl miktarı değiştirilmiş ve Pb, Ni, Cu ve Zn iyonlarının geri kazanımlarına etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 6-8’de verilmiştir.

Tablo 6-7: Analitlerin Geri Kazanımına Adsorplayıcı Miktarının Etkisi

PPyCl miktarı, g	Geri Kazanım, %			
	Pb	Ni	Cu	Zn
0,1	61 ± 2	72 ± 1	58 ± 1	50 ± 2
0,25	92 ± 1	92 ± 2	92 ± 1	96 ± 2
0,3	97 ± 1	96 ± 1	96 ± 1	98 ± 1
0,4	96 ± 2	107 ± 1	99 ± 2	104 ± 1
0,5	110 ± 1	101 ± 1	104 ± 1	100 ± 1
0,75	103 ± 1	93 ± 1	81 ± 1	89 ± 1

**Şekil 6.16:** Analitlerin Geri Kazanımına Adsorplayıcı Miktarının Etkisi

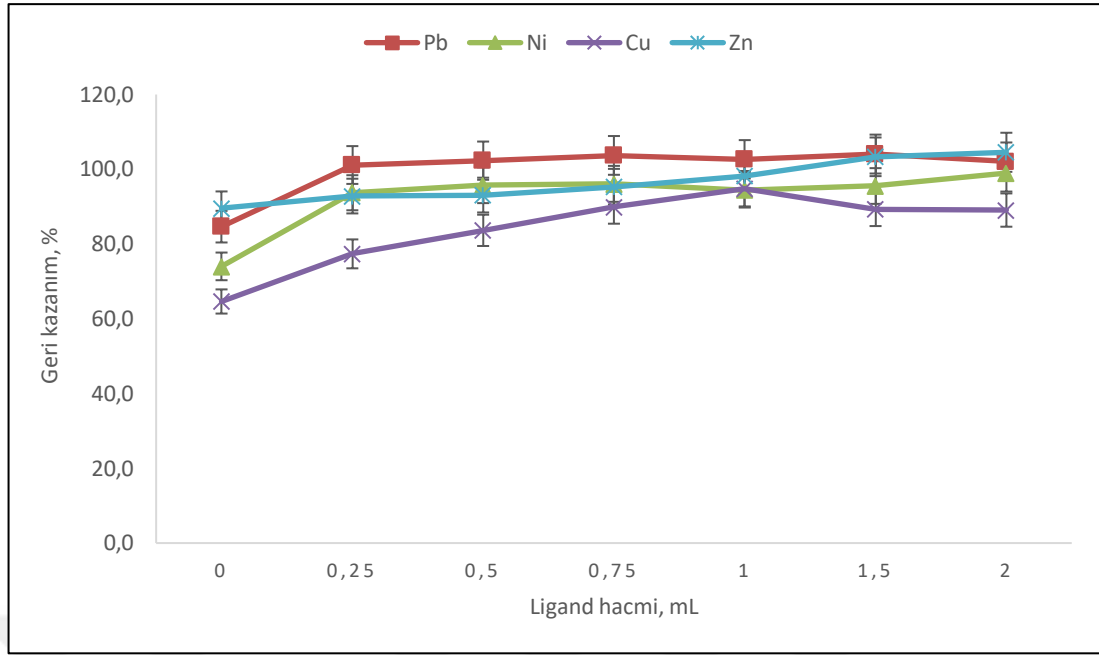
Analit iyonlarının geri kazanımına adsorplayıcı miktarının etkisi incelendiğinde (Şekil 6.9) reçine miktarı arttıkça geri kazanım değerlerinin de arttığı görülmüştür. 0,5 ve 0,75 gram reçine miktarlarında, geri kazanım değerlerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Optimum adsorplayıcı miktarı 0,5 g olarak belirlenmiştir.

6.5.5 Ligand Hacminin Etkisi

Pb, Ni, Cu ve Zn metallerinin geri kazandırılmasında ligant miktarının etkisi incelendi. Model çözelti içerisine 0-2 mL arasında 0,05 mol calmagite eklenerek analit iyonlarının geri kazanma değerleri incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 6.8 ve Şekil 6.10 da verilmiştir.

Tablo 6-8: Analitlerin Geri Kazanımına Ligand Hacminin Etkisi

Calmagite, mL	Geri Kazanım, %			
	Pb	Ni	Cu	Zn
0	84 ± 2	74 ± 1	64 ± 1	89 ± 1
0,25	101 ± 1	93 ± 2	77 ± 2	92 ± 2
0,5	102 ± 2	95 ± 2	83 ± 2	93 ± 1
0,75	103 ± 1	96 ± 1	89 ± 1	95 ± 1
1	102 ± 1	94 ± 1	94 ± 1	98 ± 1
1,5	104 ± 1	95 ± 1	89 ± 1	103 ± 2
2	102 ± 2	99 ± 1	89 ± 2	104 ± 1



Şekil 6.17: Analitlerin Geri Kazanımına Ligand Hacminin Etkisi

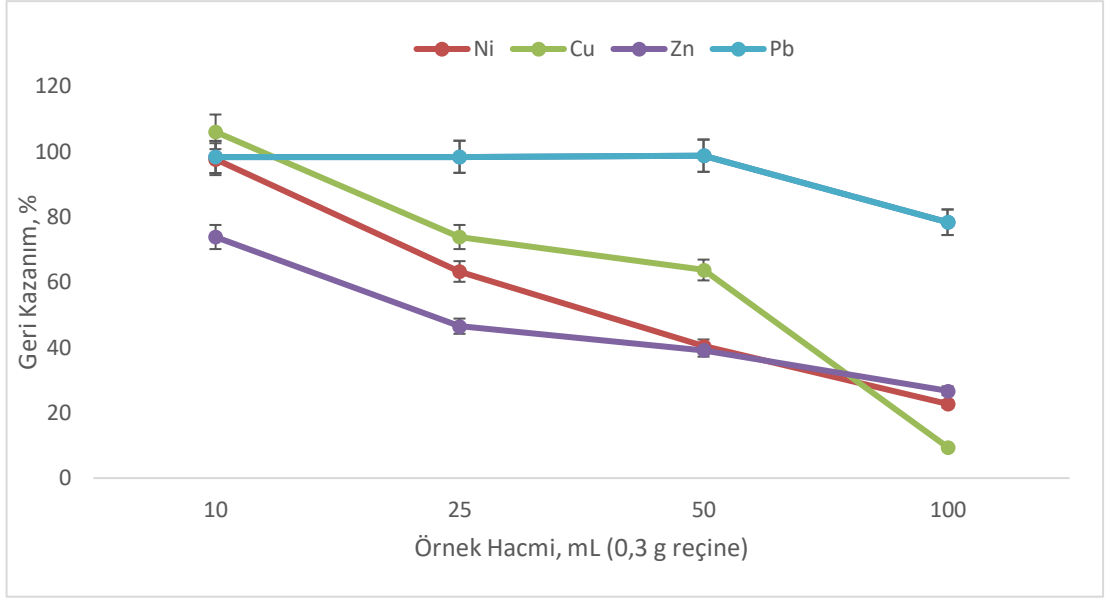
Yukarıda da görüldüğü gibi metallerin geri kazanım değerleri 0.25-1 mL aralığında ligand kullanıldığında kantitatif olarak bulunmuştur. 1 mL'den fazla ligand kullanıldığında Cu metalinin geri kazanım değerinde azalma olduğu görülmüştür. Bu nedenle optimum ligand miktarı 1 mL olarak belirlenmiştir.

6.5.6 Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacmi katı faz ekstraksiyonunda önemli bir parametredir. Örnek hacmi ne kadar büyükse zenginleştirme de o kadar büyük olacaktır. Bundan dolayı 0,3 gram reçine için 10-100 mL; 0,5 gram için 10-600 mL; 0,75 gram reçine için de 10-1000 mL arası tarandı.

Tablo 6-9: 0,3 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacmi Etkisi

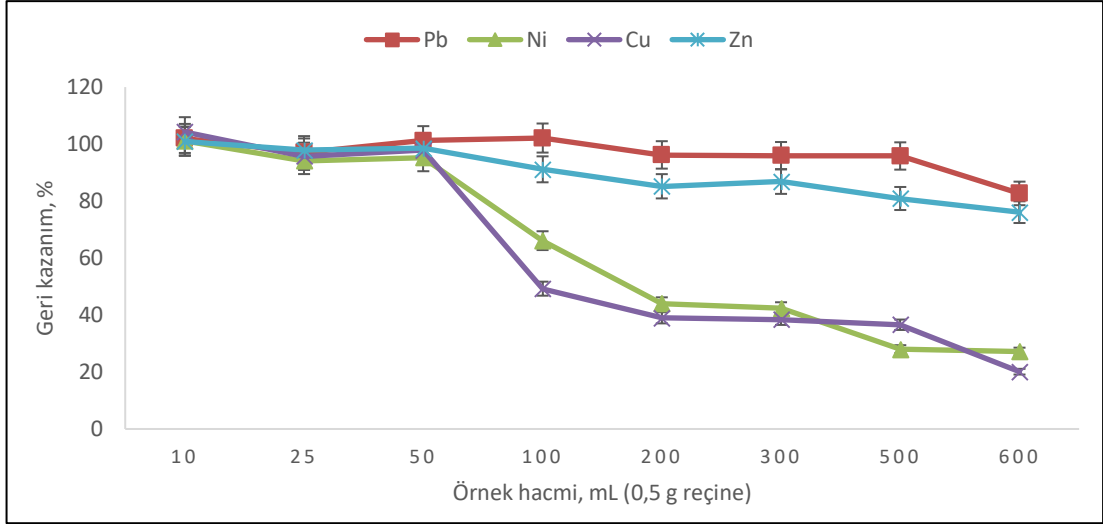
mL, 0,3 g	Geri Kazanım, %			
	Pb	Ni	Cu	Zn
10	98 ± 1	97 ± 1	106 ± 2	73 ± 2
25	98 ± 2	63 ± 2	73 ± 1	46 ± 2
50	98 ± 2	40 ± 1	63 ± 2	39 ± 2
100	78 ± 1	22 ± 1	9 ± 1	26 ± 1



Şekil 6.18: 0,3 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi

Tablo 6-10: 0,5 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi

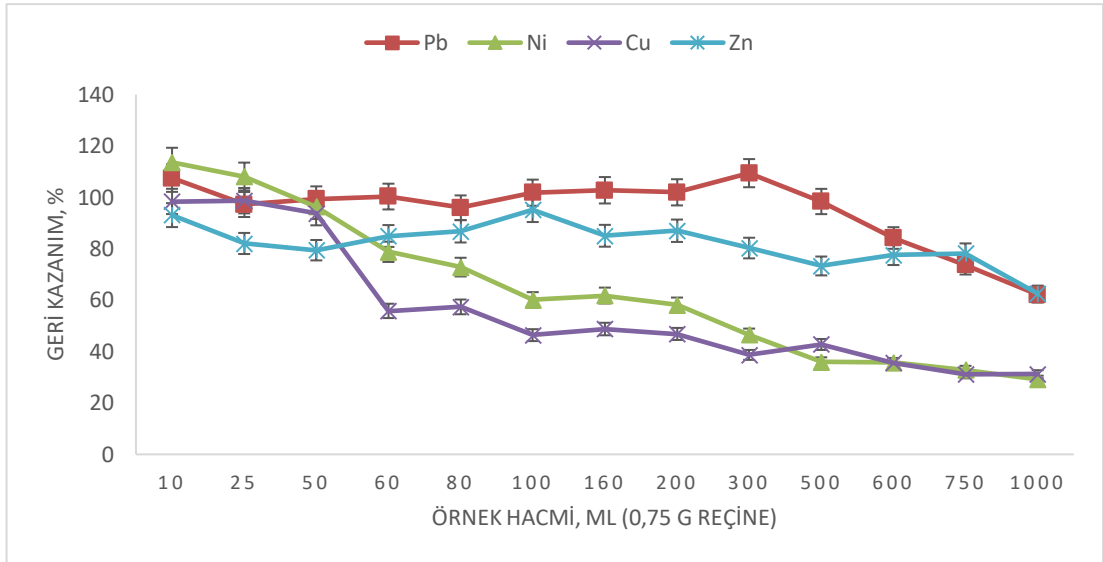
mL, 0,5 g	Geri Kazanım, %			
	Pb	Ni	Cu	Zn
10	101 ± 1	101 ± 2	104 ± 1	100 ± 1
25	97 ± 1	94 ± 2	95 ± 1	97 ± 1
50	101 ± 2	95 ± 1	97 ± 2	98 ± 1
100	102 ± 1	66 ± 1	49 ± 2	95 ± 2
200	96 ± 2	44 ± 1	39 ± 2	85 ± 2
300	95 ± 1	42 ± 2	38 ± 1	86 ± 1
500	95 ± 1	28 ± 1	36 ± 1	80 ± 1
600	82 ± 1	27 ± 1	20 ± 1	76 ± 1



Şekil 6.19: 0,5 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi

Tablo 6-11: 0,75 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacmi, mL	Geri Kazanım, %			
	Pb	Ni	Cu	Zn
10	107 ± 1	113 ± 2	98 ± 1	93 ± 1
25	97 ± 1	108 ± 2	98 ± 1	82 ± 2
50	99 ± 1	96 ± 3	95 ± 1	79 ± 2
60	100 ± 1	78 ± 2	55 ± 2	84 ± 2
80	95 ± 1	72 ± 1	57 ± 2	86 ± 1
100	101 ± 2	60 ± 1	46 ± 1	95 ± 3
160	102 ± 2	61 ± 1	48 ± 3	85 ± 1
200	101 ± 2	58 ± 1	46 ± 1	87 ± 1
300	109 ± 3	46 ± 2	38 ± 1	80 ± 1
500	98 ± 1	35 ± 1	42 ± 1	73 ± 2
600	84 ± 2	35 ± 1	35 ± 1	77 ± 1
750	73 ± 1	32 ± 1	31 ± 1	78 ± 1
1000	62 ± 1	29 ± 1	31 ± 1	62 ± 1



Şekil 6.20: 0,75 g Adsorplayıcı Kullanıldığında Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi

Yukarıdaki tablolarda da görüldüğü üzere 0.5 ve 0,75 gram adsorplayıcı kullanıldığında örnek hacimleri Pb için 500 mL, Zn için 100 mL, Ni ve Cu için 50 mL den fazla olduğunda analit iyonlarının geri kazanım değerleri düşmektedir. Bu değerler optimum örnek hacimleri olarak belirlenmiştir.

6.5.7 Yabancı İyon Etkisi

Tablo 6-12: Pb, Ni, Zn Elementleri İçin Tolere Edilebilen Yabancı İyon Miktarı (mg/L)

	Pb	Ni	Zn
Na ²⁺	1500	1500	5000
K ⁺	1500	1500	5000
Mg ²⁺	1500	500	1500
Ca ²⁺	1500	3000	3000
Ba ²⁺	1500	1000	1500
Cd ²⁺	-	2	20
Cr ³⁺	20	2	10
Co ³⁺	5	2	50
Fe ²⁺	2	2	50
Mn ²⁺	30	2	10

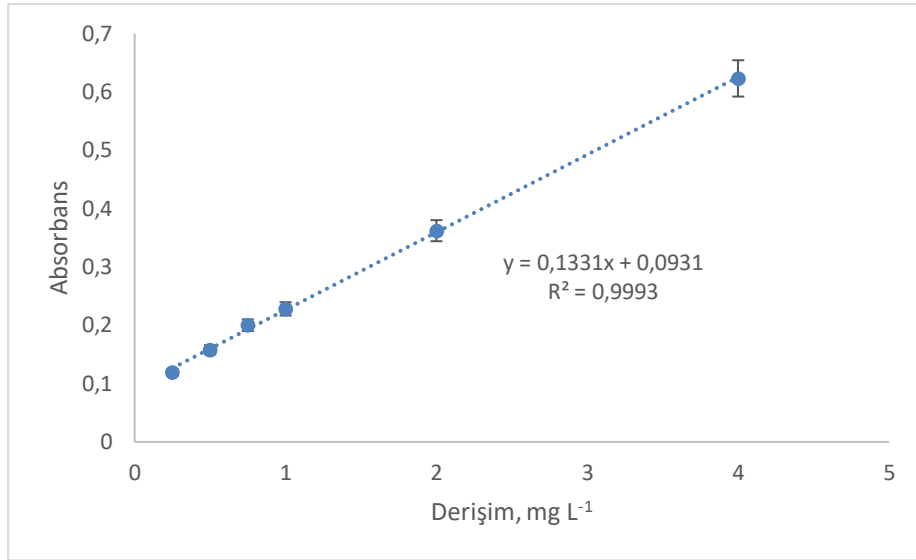
6.6 Yöntemin Analitik Değerlendirmesi

Kurşun, nikel, bakır ve çinko metallerinin deriştirilmesi ve tayini için optimize edilen SPE-AAS yöntemi, lineerlik, gözlenebilme sınırı, geri kazanım, kesinlik ve doğruluk gibi önemli parametreler dikkate alınarak analitik açıdan değerlendirilmiştir.

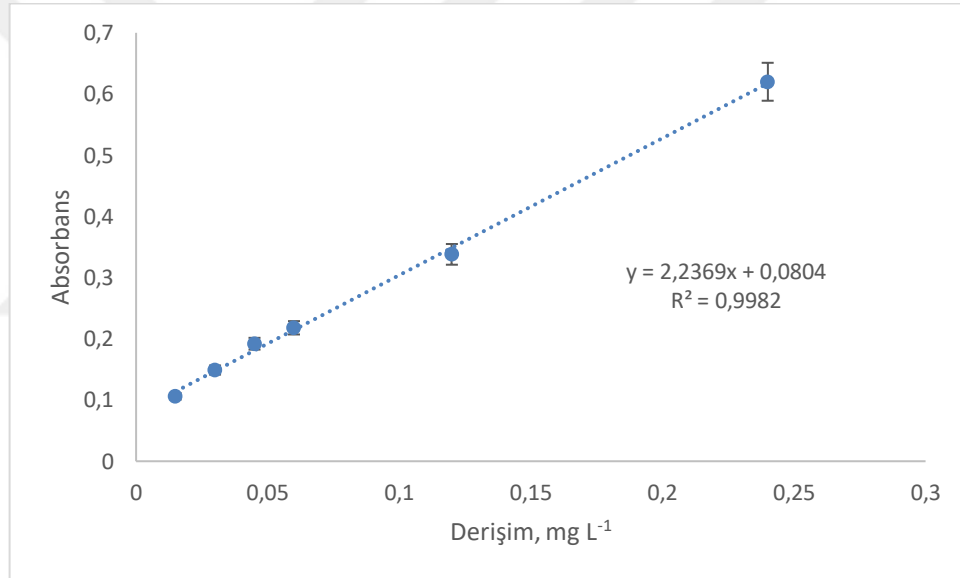
Analizlerin yapıldığı AAS cihazında çalışma aralığını belirlemek amacıyla Pb için 1-20 mg L⁻¹, Ni ve Cu için 0,25-10 mg L⁻¹, Zn için 0,25-4 mg L⁻¹ derişim aralıklarında çözeltiler hazırlandı ve doğrusal kalibrasyon aralığını belirlemek için analit iyonları AAS ile tayin edildi. Doğrusal çalışma aralığında kullanılan çözeltilere karşılık gelen seyreltik metal kalibrasyon çözeltilerine SPE yöntemi uygulanarak önderiştirmeli kalibrasyon grafikleri çizildi. Şekil 6.14 ve 6.15 te sırasıyla Zn iyonu için çizilen önderiştirmesiz ve önderiştirilmeli kalibrasyon grafikleri verilmiştir.

Deneysel zenginleştirme faktörü önderiştirmeli ve önderiştirmesiz oluşturulan kalibrasyon doğrularının eğimlerinin oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Buna göre, deneysel zenginleştirme faktörü; Zn iyonları için $2.2369/0.1331 = 16,8$ (17) olarak hesaplanmıştır.

Teorik zenginleştirme faktörü ise, örnek hacminin, deristirme sonrası elde edilen çözelti hacmine oranlanmasıyla bulunur. Deneyde 0.5 gram adsorplayıcı kullanılmış ve örnek hacmi 100 mL, son çözelti hacmi 6 mL olduğu için teorik zenginleştirme faktörü $100/6 = 16,7$ (17) olarak hesaplanmıştır.

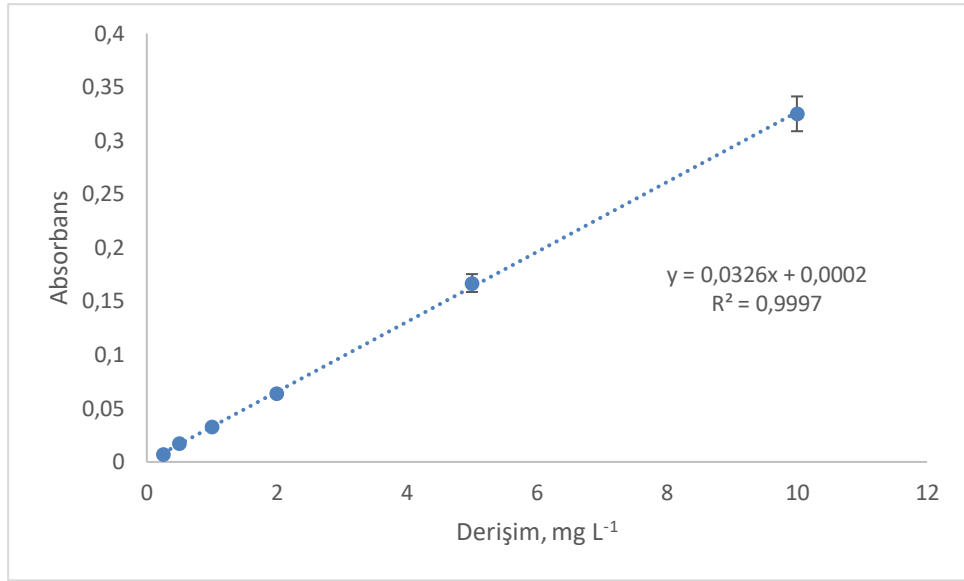


Şekil 6.21: Zn(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon grafiği

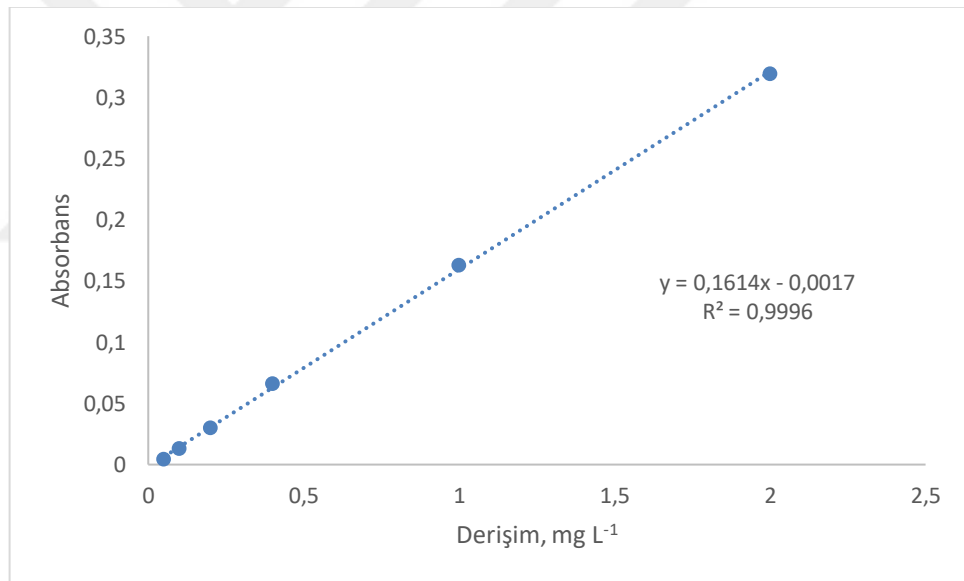


Şekil 6.22: Zn(II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon grafiği

Zn(II) iyonu için teorik zenginleştirme faktörü 16,67 ve deneysel zenginleştirme faktörü 16,59'tir. Tüm analit iyonları için aynı işlemler yapılmıştır.

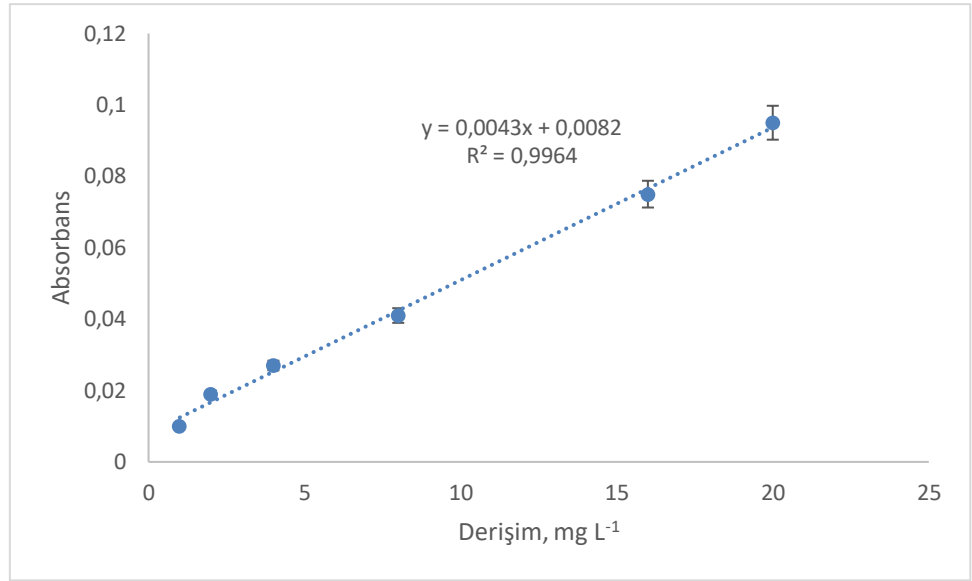


Şekil 6.23: Cu(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon grafiği

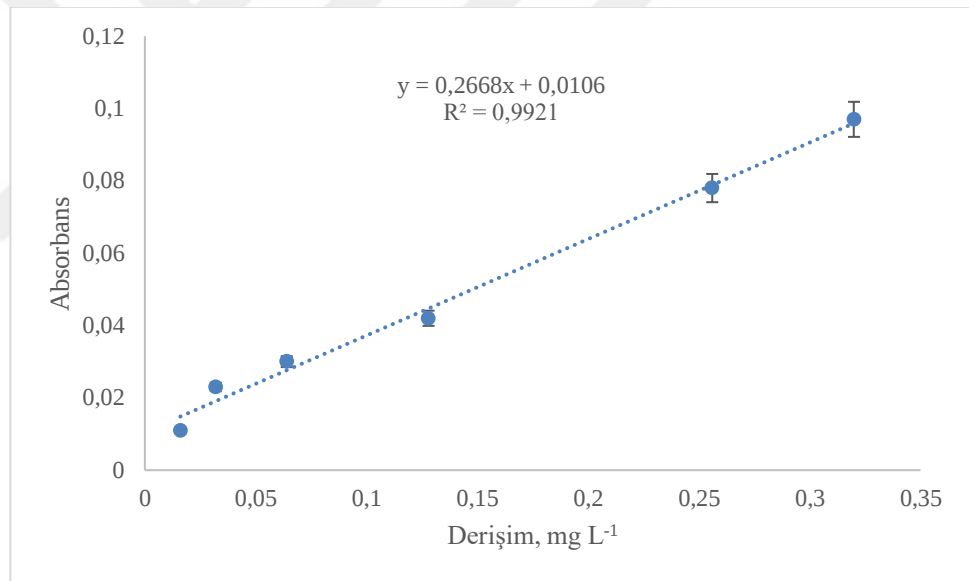


Şekil 6.24: Cu(II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon grafiği

Cu(II) iyonu için teorik zenginleştirme faktörü 5 ve deneysel zenginleştirme faktörü 4,95'tir.

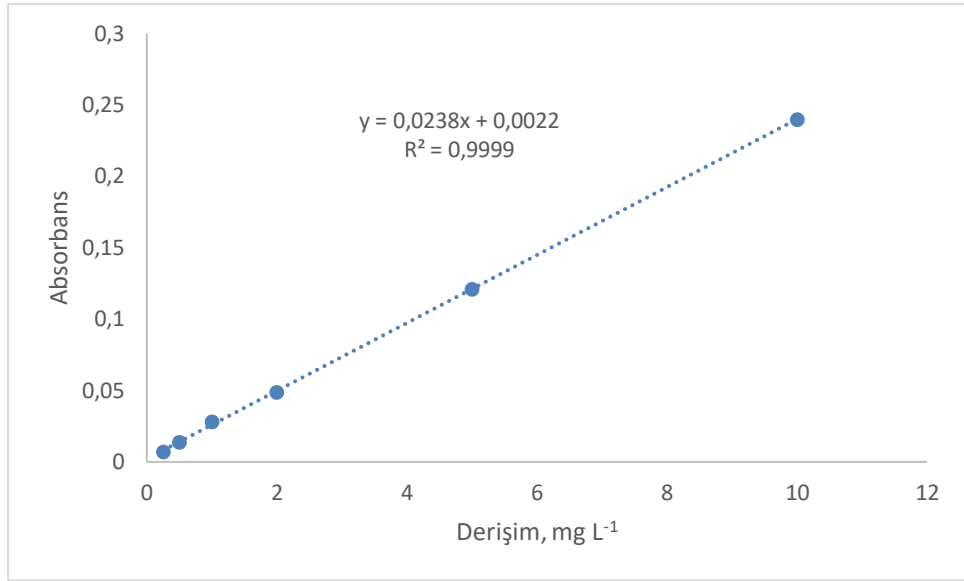


Şekil 6.25: Pb(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon grafiği

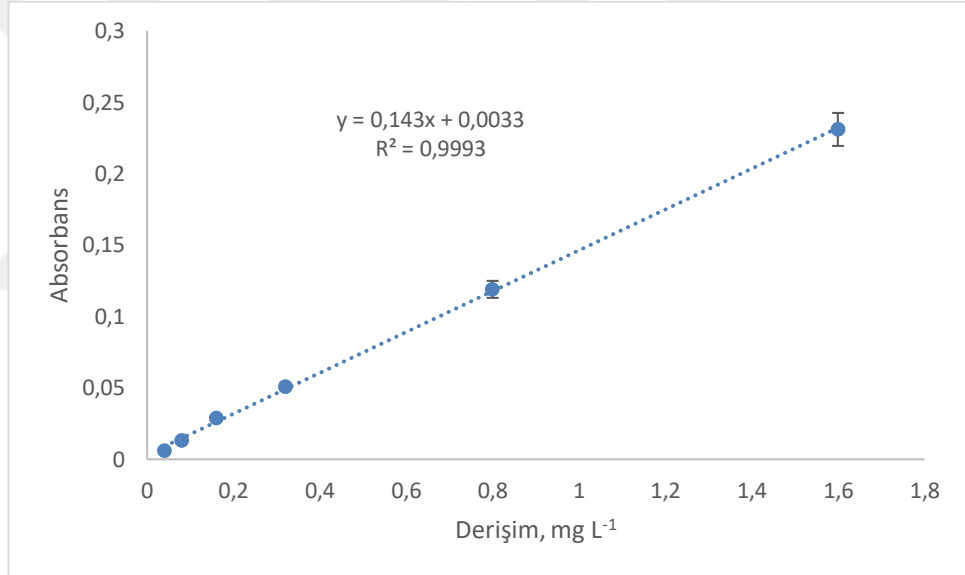


Şekil 6.26: Pb(II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon grafiği

Pb(II) iyonu için teorik zenginleştirme faktörü 62,5 ve deneysel zenginleştirme faktörü 62,05'tir.



Şekil 6.27: Ni(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon grafiği



Şekil 6.28: Ni(II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon grafiği

Ni(II) iyonu için teorik zenginleştirme faktörü 6,25 ve deneysel zenginleştirme faktörü 6,0'dır.

Tablo 6-13: Yöntemin Analitik Verileri

Analitik Ölçütler	Metal İyonları			
	Pb	Ni	Cu	Zn
Önderiştirmeli Çalışma Aralığı (mg L ⁻¹)	0,016-0,32	0,04-1,6	0,05-2	0,015-0,24
Önderiştirmesiz Çalışma Aralığı (mg L ⁻¹)	1-20	0,25-10	0,25-10	0,25-4
Önderiştirmeli Kalibrasyon Eğrisi	y=0,2668x+0,0106	y=0,143x+0,0033	y=0,1614x - 0,0017	y= 2,2088x + 0,0804
Önderiştirmeli R ²	0,9921	0,9993	0,9996	0,9982
Önderiştirmesiz Kalibrasyon Eğrisi	y= 0,0043x +0,0082	y= 0,0238x +0,0022	y= 0,0326x +0,0002	y = 0,1331x + 0,0931
Önderiştirmesiz R ²	R ² = 0,9964	R ² = 0,9999	R ² = 0,9997	R ² = 0,9993
Deneyisel Zenginleştirme Faktörü	62,05	6,0	4,95	16,59
Teorik Zenginleştirme Faktörü	62,5	6,25	5	16,67
Zenginleştirme Faktörü Hatası (%)	0,72	4	1	0,48
Teorik Gözlenebilme Sınırı (LOD, mg L ⁻¹) (3α n=20)	0,005	0,003	0,006	0,001
Teorik Tayin Sınırı (LOQ, µg L ⁻¹) (10α n=20)	0,017	0,010	0,020	0,003
Örnek Hacmi (mL)	500	50	50	100
Elüent Hacmi (mL)	8	8	10	6
Tüketim İndeksi (mL)	8,06	8,33	10,10	6,03

6.7 Gerçek Örnek Analizi

Geliştirilen yöntem Kaklık Mağarası suyu, Keloğlan Mağarası suyu ve Beşoluk kaynak suyundan örnekler alınarak analiz edilmiştir. Alınan örnekler HNO₃ ile asitlendirilerek buzdolabında +4 derecede saklanmıştır. Nikel ve bakır iyonları derişimleri gözlenebilme sınırının altında kalmıştır (Tablo 6-14).

Tablo 6-14: Gerçek Örneklerde Metallerin Geri Kazanım Değerleri

Örnek	Derişim, mg L ⁻¹ (x _{ort} ± s)			
	Pb	Ni	Cu	Zn
Kaklık Mağarası suyu	0,200 ± 0,030	< LOQ	<LOQ	0,047 ± 0,004
Keloğlan Mağarası suyu	0,064 ± 0,006	<LOQ	<LOQ	0,140 ± 0,020
Beşoluk Kaynak Suyu	0,037 ± 0,014	<LOQ	<LOQ	0,054 ± 0,012

Geliştirilen yöntem, literatürde yer alan diğer yöntemlerle karşılaştırılmıştır (Tablo 6.15).

Tablo 6-15: Geliştirilen Yöntemin Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması

Metal iyonu	Adsorban	Sistem	pH	LOD, µg L ⁻¹	Zenginleştirme Faktörü	Referans
Cu(II)	Aktif karbon (Co(II)-BAK)	HR-CS-AAS	5	0,068	40	Turan 2016
Pb(II)	Garcinia Mangostana	FAAS	4	10,1	5	Dağcı 2016
Cu(II)P b(II) Ni(II)	Chromosorb-102/APDC	FAAS ve GFAAS	6	Cu: 0,44 Pb: 10 Ni: 3,6	-	Saraçoğlu, 2001
Cu(II) Pb(II) Ni(II)	Chromosorb-105	FAAS	8	Cu: 5,0 Pb: 2,9 Ni: 35,7	250	Karatepe 2006
Cu(II)P b(II) Ni(II) Zn(II)	Klorür katkılı polipirol (PPyCl)	FAAS	6.5	Cu: 6,0 Pb: 5,0 Ni: 3,0 Zn: 1,0	Cu: 5 Pb: 62,5 Ni: 6,25 Zn: 16,67	Bu çalışma

*HR-CS-AAS: Yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı atomik absorpsiyon spektroskopisi
 *FAAS : Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
 *GFAAS : Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında eser düzeydeki Cu(II), Pb(II), Zn(II) ve Ni(II) elementlerinin polipirrol (PPyCl) dolgulu kolon ile zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Bu metallerin kalma jüt kompleksi halinde kolonda tutulması sağlanarak 1 M HNO₃ ile elüasyonu sağlanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki gibidir;

İlk olarak hangi metallerin geri kazanılabildiğini belirlemek amacıyla Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(III), Cr(II), Mn(II), Cd(II) ve Zn(II) elementlerinin geri kazanımı incelenmiştir. Co(II), Cr(II), Mn(II) ve Cd(II) metal elementlerinde kantitatif olarak geri kazanımı sağlanamadığı için çalışmaya Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) elementleri ile devam edilip, bu elementlerin polipirrol dolgulu kolonla kantitatif tutunmasını sağlamak için şartlar optimize edilmiştir.

Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımının %95'ten yüksek olduğu görülmüştür. Optimum çalışma pH'ını belirleyebilmek için ortam pH'ı 2-10 aralığında tutularak, eser elementlerin geri kazanımları incelenmiştir. Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) elementlerin geri kazanımı için optimum pH'ın 6,5 olduğu görülmüştür. Çalışmanın devamında elüent olarak belirlenen HNO₃ hacmi ve derişiminin etkisi incelenmiştir. Hem zenginleştirme faktörünü yükseltmek hem de daha düşük miktarda adsorplayıcı ile çalışabilmek için 0,3 g, 0,5 g ve 0,75 g reçine dolgulu kolonlarda alıkonulan analitler 10 mL, 1M HNO₃ ile geri alınmıştır.

Daha sonra calmagite miktarı 2-10 mL arasında eklenerek sonuçları değerlendirilmiştir. Çalışılan tüm metallerde 1 mL ligand ilavesine kadar geri kazanım artarken 1 mL'den sonra Cu(II) metalinin geri kazanımı düşerken diğerlerinin belirli değerler arasında kaldığı görülmüştür.

Geri kazanım değerine etki eden diğer parametreler olan örnek hacmi ve reçine miktarı da taranmıştır. Örnek hacmi 0,3 g, 0,5 g, 0,75 g reçine miktarlarında 10-1000 mL arasında çalışılmıştır. 0,5 ve 0,75 gram adsorplayıcı kullanıldığında maksimum örnek hacimleri Pb için 500 mL, Zn için 100 mL, Ni ve Cu için 50 mL olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın devamında yabancı iyon etkisi ve Kaklık mağarası suyu, Keloğlan mağarası suyu ve Beşoluk kaynak suyu örnekleri alınarak geliştirilen yöntem uygulanmıştır.

Bu çalışma sonucunda Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) elementlerinin geri kazanımı için calmagite ligandı kullanılarak polipirrol (PPyCl) üzerinde zenginleştirilmesi geliştirilmiştir. Polipirrolün iyon değiştirme özelliğinin olduğu ve belirlenen metallerle kompleks oluşturduğu görülmüştür. Bununla beraber aynı kolona çok fazla zenginleştirme yöntemi uygulanmasına rağmen kolon kararlılığı bozulmamıştır.



8. KAYNAKLAR

- Ansari, R., “Khoshbakht Fahim, N. Application of polypyrrole coated on wood sawdust for removal of Cr(VI) ion from aqueous solutions” *Reactive & Functional Polymers*, 67, 367–374, (2007).
- Aydın, Z., “İletken Poli(Etilen Teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara , (2007).
- Asan, A., “Yumuşak Çelikler Üzerine Polipirol Kaplama Koşullarının Araştırılması ve Korozyondan Koruma Etkinliğinin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, Ankara, (2002).
- Baysal, A., “Slurry Tekniği İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, (2005).
- Boğa, A., “Ağır Metallerin Özellikleri ve Etki Yolları”, *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 16 (3), 222-224, (2018).
- Bozdağ, A., “Çeşitli Ortamlarda Bulunan Bazı Eser Element İyonlarının Ayrılması”, Doktora Tezi, Kayseri, (2020).
- Çağlarırnak, N., Hepçimen, A. Z. “Ağır Metal Toprak Kirliliğinin Gıda Zinciri ve İnsan Sağlığına Etkisi”, *Akademik Gıda*, 8 (2), 31-35, Manisa, (2010).
- Cengiç, S., “Çinkolu Atıkların Hidrometalurjik Yöntemlerle Kazanılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, (2007).
- Chandrasekhar, P., *Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach*. Kluwer academic publishers. pp. 9-15, 26-36, 86,102, Boston, (1999).
- Çiftçi, H., “Gıdalarda Eser Alüminyum Tayini İçin Katı Faz Özütleme Yöntemi Geliştirilmesi ve Ticari Katı Faz Kartuşu Üretilmesi”, TÜBİTAK-TBAG, 110T11, Kırşehir, (2013).
- Dağcı, M., *Garcinia Mangostana* Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, (2016).
- Diaz, A. F., Bargon, J., Skotheim, T. A., “Handbook of Conducting Polymers”, Vol. 1, Eds., Marcel Dekker, New York, p. 82, (1986).
- Doğan, S., “Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Saçta Eser Element Tayininde Farklı Örnek Hazırlama Yöntemlerinin Karşılaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, (2009).
- Dündar, Y., Aslan R. , “Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri”, *Kocatepe Tıp Dergisi*, 6 (2), 1-5, Afyonkarahisar, (2005).

Grandjean, P., “Health Significance Of Metals-Lead. Maxcy-Rosenau-Last Buc-Blic Health and Preventive Medicine Ed”, Last JM, Wallace RB, 13. Baskı: 389- 391, (1992).

Han, J. S., Lee, J. Y. and Lee, D. S., “A Novel Thermosensitive Soluble Polypyrrole Composite”, Synthetic Metals, 124; 301-306., (2001).

Höl, A., “İnorganik Arsenik Deriştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, (2005).

Iroh, J. O., and Levine, K. “Electrochemical Synthesis Of Polypyrrole/Polyimide Conducting Composite Using a Polyamic Acid Precursor. European Polym”, Journal, 38; 1547-1550. (2002).

Jerome. C., Labaye, D., Bodart I., Jerome, R., “Electrosyntheses of Polyacrylic/Polypyrrole Composites: Formation of Polypyrrole Wires”, Synthetic Metals, Vol. 10, No. 1-3, pp. 3-4, (1999).

Kara, E. E., Kara E., “Toprakta Ağır Metal Kirliliğinin İnsan Sağlığına Etkileri ve Çözüm Önerileri”, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 11 (1), 56-62, Adana, (2018).

Karatepe, A., Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Kayseri, (2006).

Kim, M. S., Kim, H. K., Byun, S. W., Jeong, S. H., Hong, Y. K. Joo., J. S., Song, K. T., Kim, J. K., Lee, C. J. and Lee, J. Y., “PET Fabric/Polypyrrole Composite With High Electrical Conductivity For EMI Shielding”, Synthetic Metals, 126; 233-239, (2002).

Khan, A. A., and Alam, M. M., “New and Novel Organic–İnorganic Type Crystalline ‘Polypyrrole/Polyantimonic Acid’ Composite System: Preparation, Characterization and Analytical Applications as a Cation-Exchange Material and Hg(II) İon-Selective Membrane Electrode”, *Analytica Chimica Acta*, 504; 253- 264., (2004).

Lajunen, L. H. J., “Spectrochemical Analysis by Atomik Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry”, p.1, 55:72-116, British, (1992).

Lee, W. J., Kim, Y. J., Jung, M.K., Kim, D. H., Cho D. L. and Kaang, S., “Preparation and Properties of Conducting Polypyrrole-Sulfonated Polycarbonate Composites”, Synthetic Metals, 123; 327-333, (2001).

Li, H., Shi, G., Ye, W., Li, C. and Liang, Y., “Polypyrrole-Carbon Fiber Composite Film Prepared By Chemical Oxidative Polymerization Of Pyrrole”, *J Appl Polym Sci*, 64(11); 2149-2154, (1996).

Liu, Y. C., Huang, J.M., Tsai, C.E., Chuang, T. C. and Wang, C. C., “Effect of TiO₂ Nanoparticles On The Electropolymerization Of Polypyrrole. Chemical Physics Letters”, 387; 155-159. (2004).

Mizuike, A., “Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis”, Springer-Verlag, Berlin, (1983).

Omastova, M., Pionteck J. and Kosina, S., “Preparation and Characterization of Electrically Conductive Polypropylene/Polypyrrole Composites. Eur. Polym”, J., 32(6); 681-689, (1996).

Ören, T., “Bazı Gıda Numunelerindeki Cıvanın Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Muğla, (2014).

Özbolat, G, Tuli, A., “Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri”, *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25 (4), 502-521, Adana, (2016).

Saraçoğlu, S., Chromosorb-102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayini, Doktora Tezi, Kayseri, (2001).

Saygı, K. S., “Katı Faz Ekstraksiyonu ve Birlikte Çöktürme İle Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve Türleştirilmesi”, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, (2010).

Sönmez, S., “Klorür Katkılı Polipirrolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, (2010).

Skoog, D. A., Holler, F. J., Neiman, A. T., Bölüm 9, *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, 5. Baskı, Ankara, Bilim Yayıncılık, Sayfa No 214–216, (1998).

Skoog, D. A., Holler, F. J., Neiman, A. T., *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Ankara/Türkiye, Birinci Baskı, Bilim Yayıncılık, 850s. (1997).

Turan, K., Yüzey Baskılanmış Adsorban Madde Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve HR-CS-AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, (2016).

Türker, A. R., “Nano Boyuttaki Maddelerin Sentezi ve Bunların Katı Faz Özütleme Tekniği ile Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılması”, TÜBİTAK-TBAG, 106T668, Ankara, (2009).

Zhang, X., Bai, R., Tong, Y. W. “Selective adsorption behaviors of proteins on polypyrrole-based adsorbents”, *Separation and Purification Technology* 52, 161–169, (2006).

Wanga, L. X., Lia, X. G. and Yang, Y. L., “Preparation, Properties And Applications Of Polypyrroles”, *Reactive & Functional Polymers*, 47; 125-139, (2001).

Wood, G. A., and Iroh, J. O., “Effience Of Electropolymerization Of Pyrrole Onto Carbon Fibers”, *Synthetic Metals*, 80; 73-82, (1996).