

**KOMPLEKS YAPICI POLİMER SENTEZİ
VE BU POLİMERİN SULU ORTAMDA
AĞIR METAL ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI
BERRİN TOPUZ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KOMPLEKS YAPICI POLİMER SENTEZİ VE BU POLİMERİN SULU
ORTAMDA AĞIR METAL ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

BERRİN TOPUZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**AKADEMİK DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Mustafa MACİT**

SAMSUN-2010

KOMPLEKS YAPICI POLİMER SENTEZİ VE BU POLİMERİN SULU ORTAMDA AĞIR METAL ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

ÖZ

Bu çalışmada, N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin (SCHD) bileşiği ile fonksiyonelleştirilmiş yeni bir Amberlit-XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin şelatlaştırıcı reçine sentez edilerek karakterize edilmiştir. Amberlit XAD-4-SCHD reçinesi su numunelerinde Cu(II), Pb(II), Ni(II) iyonlarının ayrılması, ön deriştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ile tayininde kullanılmıştır.

Önderiştirme işlemine etki eden pH, geri kazanım çözeltisinin hacmi ve derişimi, numune ve geri kazanım çözeltisinin akış hızı, numune hacmi ve yabancı iyon etkisi incelenmiştir. Bu metal iyonları 0,5 M nitrik asit çözeltisi ile geri kazanılmıştır (% 98-101). Reçinenin sorpsiyon kapasitesi değerleri $1,38 \times 10^{-1}$ ve $3,58 \times 10^{-1}$ mmol/g aralığında bulunmuştur. Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları için gözlenebilme sınır değerleri sırasıyla 0,11; 1,91 ve 0,43 µg/L, tayin sınırları da sırasıyla 0,22; 7,84 ve 2,71 µg/L olarak hesaplanmıştır.

Önerilen yöntemin doğruluğunu test etmek için sertifikalı standart referans maddeleri BCR-032 (Fosfat kayası) ve BCR-715 (Endüstriyel Atık Su) analiz edilmiştir. Yöntem atık su ve diğer su numunelerinde bakır, kurşun ve nikelin tayini için uygulanmıştır.

Anahtar Sözcükler:

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin (SCHD), Amberlit XAD-4, schiff baz, önderiştirme, FAAS,

**THE SYNTHESIS OF COMPLEX MAKER POLYMER AND
INVESTIGATION OF THIS POLYMER'S USAGE FOR THE
PRECONCENTRATION OF HEAVY METALS IN AQUEOUS MEDIA**

ABSTRACT

In this study, a new chelating resin, functionalized with N,N-bis(salicylidene)cyclohexanediamine (SCHD), Amberlite XAD-4-N,N-bis(salicylidene)cyclohexanediamine was synthesized and characterized. The resin Amberlite XAD-4-SCHD was used for selective separation, preconcentration and determination of Cu(II), Pb(II), Ni(II) ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

Effects of pH, concentration and volume of elution solution, flow rate of elution and sample solution, sample volume and interfering ions for the preconcentration procedure were investigated. These metal ions have been desorbed with 0,5 M HNO₃ (recovery, 98–101 %), The sorption capacity was found between $1,38 \times 10^{-1}$ and $3,58 \times 10^{-1}$ mmol/g. The detection limits of the method were found to be 0,11; 1,91 and 0,43 µg/L. Quantification limits of the method were found to be 0,22; 7,84 and 2,71 µg/L for Cu(II), Pb(II) and Ni(II) ions respectively.

In order to test the accuracy of the proposed procedure, the certified reference materials, BCR-032 (Moroccan Phosphate Rock) and BCR-715 (Industrial Effluent Wastewater) were analyzed. The method was applied for the determination of copper, lead and nickel in waste-water and other water samples.

Keywords: Solid phase extraction, N,N-bis(salicylidene)cyclohexanediamine (SCHD), Amberlite XAD-4, schiff base, preconcentration, FAAS.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında çok değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, her türlü desteğini esirgemeyen ve yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa MACİT' e teşekkürlerimi arz ederim.

Tezin hazırlanmasında büyük yardım ve önerilerini gördüğüm desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Bekir BATI ve Sayın Doç. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK' e teşekkürlerimi arz ederim.

Tez çalışmam boyunca maddi ve manevi desteklerini gördüğüm anlayış ve sabırlarını esirgemeyen değerli annem, babam, ablam ve enişteme teşekkür ederim. Yanında geçireceğim zamanı, çalışmalarına ayırdığım için canım oğlum Oğulcan'ıma ve tez çalışmalarım süresince her türlü yardımını ve desteğini gördüğüm değerli meslektaşım ve arkadaşım Filiz KABADAYI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu doktora tezi çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenen PYO.FEN.1901.09.07 nolu proje kapsamında gerçekleşmiş olup, projeye katkılarından dolayı ayrıca Araştırma Fonu yöneticilerine de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Eser Element Tayininde Zenginleştirmenin Önemi	8
2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi	14
2.2.1. AAS ile Metal Tayinleri	14
2.3. Geri Kazanma ve Önderiştirme Faktörleri	16
2.4. Önderiştirme Yöntemleri	16
2.4.1. Buharlaştırma	16
2.4.2. Kimyasal Çöktürme	16
2.4.3. Adsorpsiyon	17
2.4.4. Elektrokimyasal Önderiştirme	17
2.4.5. İyon Değişirme	18
2.4.6. Biyosorpsiyon	18
2.4.7. Akış Enjeksiyon Analizi	18
2.4.8. Ekstraksiyon	18
2.4.8.1. Sürfaktanlar ile Ekstraksiyon	19
2.4.8.2. Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu (LLE)	20
2.4.8.3. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu (SPE)	20
2.5. Katı Faz Ekstraksiyon Uygulamaları	20
2.5.1. Yıkama/Şartlandırma	21
2.5.2. Yükleme	22
2.5.3. Yıkama	22
2.5.4. Geri alma	22
2.6. SPE Yönteminin Avantajları	24
2.7. Katı Fazda Eser Elementlerin Tutunması	24
2.7.1. Adsorpsiyon	26
2.7.2. İyon Değişimi	26
2.7.3. Şelatlaşma	27
2.7.3.1. Doyurma	28

	Sayfa No
2.7.3.2. İmmobilizasyon	29
2.8. SPE Yönteminde Maddelerin Ayrılma Prensipleri	31
2.8.1. Normal Faz	31
2.8.2. Ters Faz	31
2.8.3. İyon Değişim	32
2.8.4. Moleküler Eleme	32
2.9. SPE Yönteminde Kullanılan Katı Tutucular	32
2.10. Amberlit XAD Reçineleri	36
2.10.1 Amberlit XAD Reçinesinde Metal Komplekslerin Adsorpsiyonu	38
2.11. Schiff Bazlar	39
2.11.1. Schiff Baz Türevleri ile Yapılan Katı Faz Ekstraksiyonu	40
2.12. SPE Yönteminde Geri Kazanıma Etki Eden Parametreler	42
2.12.1. Yıkama (Şartlandırma)	42
2.12.1.1. Yıkama Basamağı	42
2.12.1.2. Çözücü Şartlandırması	42
2.12.2. Yükleme	42
2.12.2.1. Numune Hacmi	42
2.12.2.2. Numune Akış Hızı	43
2.12.2.3. Numune pH	43
2.12.2.4. Numune Matriksi	43
2.12.3. Geri Alma	44
2.12.3.1. Geri Kazanım Çözeltisinin Yapısı	44
2.12.3.2. Geri Kazanım Çözeltisinin pH'sı	44
2.12.3.3. Geri Kazanım Çözeltisinin Akış Hızı	45
2.12.3.4. Geri Kazanım Çözeltisinin Hacmi	45
2.12.4. Diğer Parametreler	45
2.12.4.1. Kolon	45
2.12.4.2. Ligant Türü ve Derişimi	46
2.13. XAD Reçinelerini Hazırlama Yöntemleri	46
2.14. Reçinelerin Kullanım Zorlukları	46
2.15. Polimerik Reçine ve Şelatlaştırıcının Özellikleri	47

	Sayfa No
2.16. Şelatlaştırıcı Adsorplanmış İdeal Reçinenin Özellikleri	47
3. MATERYAL VE YÖNTEM	48
3.1. Materyal	48
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	48
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	49
3.2. Kullanılan Reaktifler ve Standart Çözeltiler	49
3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması	50
3.2.2. N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiaminin Sentezi	50
3.2.3. Amberlit XAD-4 Reçinesi	51
3.2.4. Amberlit-XAD-4-(N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin) Reçinesinin Hazırlanması ve Spektroskopik Özellikleri	52
3.2.4.1. Nitrolama	52
3.2.4.2. İndirgeme	53
3.2.4.3. Diazolama	54
3.2.4.4. Kenetleme	54
3.3. Amberlit XAD-4-SCHD Reçinesi ile Kolon Hazırlanması	55
3.4. Amberlit XAD-4-SCHD Reçinesinin Metallerin Önderiştirilmesinde Kullanılması	55
3.4.1. pH Etkisi	56
3.4.2. Geri Kazanım Çözeltisi Türü ve Derişiminin Etkisi	56
3.4.3. Numune Hacminin Etkisi	57
3.4.4. Geri Kazanım Çözeltisi Hacminin Etkisi	57
3.4.5. Numune Akış Hızının Etkisi	57
3.4.6. Geri Kazanım Çözeltisi Akış Hızının Etkisi	58
3.4.7. Yabancı İyon Etkisi	58
3.4.8. Metal Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	58
3.4.9. Sorpsiyon Kapasitesi	58
3.5. Yöntem	59
3.6. Kalibrasyon Eğrisi, Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Limiti	59
3.7. Reçinenin Dayanıklılığı ve Tekrar Kullanılabilirliği	60

	Sayfa No	
3.8.	Yöntemin Geçerliliği ve Uygulamaları	60
3.8.1.	Standart Referans Maddelerin Analizi	60
3.8.2.	Su Numunelerinin Analizi	61
3.8.3.	Yöntemin Metal Eklenmiş Su Numunelerine Uygulanması	61
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	62
4.1.	Amberlit XAD-4-SCHD Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri	62
4.1.1.	N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin (SCHD) Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri	62
4.1.2.	Amberlit XAD-4 Reçinesinin FT-IR Spektrum Değerleri	63
4.1.3.	Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin Reçinesinin Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri	63
4.1.3.1.	Amberlit XAD-4-NO ₂ Polimerinin FT-IR Spektrum Değerleri	64
4.1.3.2.	Amberlit XAD-4-NH ₂ Polimerinin FT-IR Spektrum Değerleri	65
4.1.3.3.	Amberlit XAD-4-SCHD Reçinesinin FT-IR Spektrum Değerleri	66
4.2.	Reçinenin Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanımı	67
4.2.1.	pH Etkisi	67
4.2.2.	Geri Kazanım Çözeltisi Türü ve Derişiminin Etkisi	68
4.2.3.	Numune Hacminin Etkisi	71
4.2.4.	Geri Kazanım Çözeltisi Hacminin Etkisi	72
4.2.5.	Numune Akış Hızının Etkisi	73
4.2.6.	Geri Kazanım Çözeltisi Akış Hızının Etkisi	74
4.2.7.	Yabancı İyon Etkisi	75
4.2.8.	Metal Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	77
4.2.9.	Sorpsiyon Kapasitesi	77
4.2.10.	Kalibrasyon Eğrileri, Gözlenebilme Sınırları ve Tayin Sınırları	78
4.2.10.1.	Gözlenebilme Sınırı	80
4.2.10.2.	Tayin Sınırı	80
4.2.11.	Reçinenin Dayanıklılığı ve Tekrar Kullanılabilirliği	81
4.3.	Standart Referans Maddelerin Analizi	81
4.4.	Sentetik Su Numunelerin Analizi	82

	Sayfa No	
4.5.	Farklı Su Numunelerinde Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) Tayini	83
4.6.	Yöntemin Benzer Çalışmalarla Karşılaştırılması.	83
4.7.	Yöntemin Geçerliliği	86
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	87
6.	KAYNAKLAR	89
	ÖZGEÇMİŞ	98

SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ

Kısaltmalar:

BCR	:Avrupa Birliği Standartlar, Ölçüm ve Test Programı
BSS	:Bağıl Standart Sapma
Cu-IIP	:Cu (II)-yüklenmiş polimer
EDTA	:Etilendiamintetraasetik asit
ET-AAS	:Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	:Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
GC	:Gaz Kromatografisi
HPLC	:Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
ICP-AES	:İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	:İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
LLE	:Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
Na-DDTC	:Sodyum dietilditiyokarbomat
SCHD	:N,N-bis(salisilidin)siklohegzandiamin
SPE	:Katı Sıvı Ekstraksiyonu
US-EPA	:Birleşik Devletler-Çevre Koruma Ajansı

Simgeler:

C	: Derişim
d	: Yoğunluk
L	: Litre
μ	: Mikro
μg	: Mikro gram
mg	: Mili gram
S	: Standart sapma
S_{LOD}	: Gözlenebilme sınırı için sinyal
S_{LOQ}	: Tayin sınırı için sinyal
σ	: Kör sinyallerinin standart sapması

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. İnsanlar tarafından günlük alınan metal miktarları	7
Çizelge 2.2. Adsorplayıcı reçinelerle yapılan çalışmalar	26
Çizelge 2.3. İyon değiştirici reçinelerle yapılan çalışmalar	27
Çizelge 2.4. Şelatlaştırıcı reçinelerle yapılan çalışmalar	28
Çizelge 2.5. SPE adsorbanları	33
Çizelge 2.6. Amberlit XAD reçinelerinin karakteristik özellikleri	36
Çizelge 2.7. Farklı schiff baz ligantlarının SPE' de kullanımları	40
Çizelge 4.1. Geri kazanım çözeltisi türünün etkisi	69
Çizelge 4.2. Yabancı iyonların Cu(II), Pb(II) ve Ni(II)'in geri kazanımına etkisi	76
Çizelge 4.3. Amberlit XAD-4-SCHD reçinesinin metal iyonlarını sorpsiyon kapasitesi	78
Çizelge 4.4. Metodun istatistiksel değerlendirmesi	80
Çizelge 4.5. Standart referans maddelerin analiz sonuçları	82
Çizelge 4.6. Sentetik Numune Analizi	82
Çizelge 4.7. Farklı su numunelerinde bakır, kurşun ve nikel analizi	84
Çizelge 4.8. FAAS ile kolon SPE yöntemi kullanılarak bazı eser elementlerin zenginleştirilmesiyle analizi için geliştirilen yöntemin benzer çalışmalarla karşılaştırılması	85

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin (SCHD)'in açık şekli	4
Şekil 2.1. Dinamik aralığın gösterilmesi	9
Şekil 2.2. Bis-(2-hidroksiasetofenon)-2,2-dimetil-1,3-propandiimin (SBTD)'nin açık yapısı	10
Şekil 2.3. N.N-bis(salisilidin)-naftilin-1,8-diamin (NBSND)'nin açık yapısı	12
Şekil 2.4. N,N'-bis(salisilidin)-3,4-diaminotolven'in açık yapısı	13
Şekil 2.5. SPE'nin çalışma basamakları	21
Şekil 2.6.a SPE kolonunun yapısı	23
Şekil 2.6.b SPE mikroplakaları	23
Şekil 2.6.c. Çeşitli ticari SPE kolon ve diskleri	23
Şekil 2.6.d. Vakum manifoldu	23
Şekil 2.7. Katı faz yüzeyinde meydana gelen etkileşimler	25
Şekil 2.8. İmmobilizasyon ile hazırlanan Amberlit XAD şelatlaştırıcı reçinelerinin açık yapıları	30
Şekil 2.9. SPE yönteminde kullanılan katı tutucular	33
Şekil 2.10. Hidroksikinolinle immobilize edilmiş silika reçinesi	34
Şekil 2.11. Organik tutucuların şematik gösterimi	35
Şekil 2.12. Amberlit XAD-1, -2, -3, -4, -5, -16, -1180 (Polistiren-divinilbenzen kopolimerleri)	37
Şekil 2.13. Poliakrilik Asit Ester (PAA-E) polimerleri	37
Şekil 2.14. Amberlit XAD reçineleriyle eser metallerin önderiştirilmesi	38
Şekil 2.15. Schiff bazların elde edilmiş reaksiyonları ve yapıları	39
Şekil 3.1. N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin'in sentezi	51
Şekil 3.2 Amberlit XAD-4 reçinesinin açık yapısı	51
Şekil 3.3. Nitrolama reaksiyonu	53
Şekil 3.4. İndirgeme reaksiyonu	53
Şekil 3.5. Diazolama reaksiyonu	54
Şekil 3.6. Kenetleme reaksiyonu	54

	Sayfa No
Şekil 4.1. N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin'in FT-IR-Spektrumu	62
Şekil 4.2. Amberlit XAD-4 Reçinesinin FT-IR-Spektrumu	63
Şekil 4.3. Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin sentezi için reaksiyon sırasının şematik gösterimi	64
Şekil 4.4. Amberlit XAD-4-NO ₂ polimerinin FT-IR-Spektrumu	65
Şekil 4.5. Amberlit XAD-4-NH ₂ Polimerinin FT-IR-Spektrumu	66
Şekil 4.6. XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin FT-IR spektrumu	67
Şekil 4.7. Metallerin ekstraksiyonunun pH ile değişimi	68
Şekil 4.8. Bakır iyonunun geri kazanım yüzdesinin asit türü ve derişimi ile değişimi	70
Şekil 4.9. Kurşun iyonunun geri kazanım yüzdesinin asit türü ve derişimi ile değişimi	70
Şekil 4.10. Nikel iyonunun geri kazanım yüzdesinin asit türü ve derişimi ile değişimi	71
Şekil 4.11. Numune hacminin geri kazanım yüzdesine etkisi	72
Şekil 4.12. Geri kazanım yüzdesinin geri kazanım çözeltisi hacmi ile değişimi	73
Şekil 4.13. Numune akış hızının sorpsiyon yüzdesi ile değişimi	74
Şekil 4.14. Geri kazanım yüzdesinin geri kazanım çözeltisinin akış hızı ile değişimi	75
Şekil 4.15. Temas süresi ile sorpsiyon yüzdesinin değişimi	77
Şekil 4.16. Bakır tayini için kalibrasyon grafiği	78
Şekil 4.17. Kurşun tayini için kalibrasyon grafiği	79
Şekil 4.18. Nikel tayini için kalibrasyon grafiği	79
Şekil 4.19. Kolon kullanım sayısı ile yüzde geri kazanımın değişimi	81

1. GİRİŞ

Günümüzün en önemli küresel ve bölgesel sorunlarından birisi çevre kirliliğidir. Bilimsel ve teknolojik gelişmeler, bir taraftan çok sayıda kimyasal maddenin faydalı amaçlar için kullanılmasına olanak verirken, diğer taraftan birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Çevre kirliliğine neden olan unsurların başında ağır metal kirliliği gelmektedir. Canlı yaşamına ağır metal kirliliğinin etkisi nedeniyle toprak, sediment ve sudaki metallerin tayin edilmesine yönelik ilgi artmaktadır. Çevremizde artan ağır metal emisyonları ile bunların bilinen zararları birleştirildiğinde, bu maddelerin hedef numunedeki varlık veya yokluğunun bilinmesine ve doğru kantitatif ölçümlerine gerek duyulmaktadır. Özellikle sudaki ağır metallerin varlığı önemli bir çevresel kaygıdır.

Dünyanın dörtte üçünün sularla kaplı olduğu, canlıların ağırlığının ise yüzde yetmiş beşini suyun oluşturduğu düşünülürse, suyun canlı varlıkların yaşamındaki işlevini anlamak kolaylaşabilir. Yeryüzündeki sular, yüzeysel ve yeraltı suları olarak gruplandırılabilir. Bunlardan yüzeysel suların % 97,6'sı tuzlu sulardır. Tatlı suların büyük bir kısmını kutuplardaki buzullar oluşturmaktadır. Su kirliliği kavramı ile su kaynaklarının kullanımını bozacak ölçüde organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin suya karışması kastedilmektedir. Doğanın işleyişi incelendiğinde, dışsal destekler olmaksızın suyun belli bir düzeydeki kirlenmenin üstesinden gelebildiği görülmektedir. Ancak kirleticilerin türü ve miktarı arttığında bu işlem etkisiz kalmakta ve kirlilik ortaya çıkmaktadır. Bu şekilde oluşan sürecin yanı sıra havada oluşan kirlenme ile toprak kirliliği de suyun doğal dolanımı nedeniyle su kaynaklarının kirlenmesine yol açar. Bu nedenle su kirliliği sadece kirleticilerin doğrudan su kaynaklarına ulaşmasından değil, hidrolojik süreçler yolu ile dolaylı bir biçimde de oluşabilmektedir.

Türkiye, su kaynakları açısından dünyanın şanslı ülkelerinden biridir. Ancak ülkemizin karşılaştığı çevre sorunları içinde su kirliliği önemli bir yer tutmaktadır. Su kirliliği, suyun doğal dolanımına insanoğlunun elektrik enerjisi elde etmek amacıyla akarsuların üzerine barajların ve sulama amaçlı göletlerin yapılması gibi müdahalelerinin ve tarımsal, kentsel ve endüstriyel etkinliklerden oluşan atıkların bir sonucudur. Su kirliliğine ilişkin önlemler, uluslararası ve ulusal düzeylerde oluşturulan kuruluşları ve standartları içermektedir. Su kirliliği; tarımsal ve sanayi kaynaklı etkinliklerle ve yerleşim yerleri ile bağlantılı olarak artmaktadır. Bunlardan ilkinde su

kirliliği, tarla verimini arttırmak için kullanılan yapay gübrelere, hayvan atıklarının, tarımsal mücadele ilaçlarının toprağa karışıp su kaynaklarına ulaşmasıyla ortaya çıkar. Toprak aşınması (erozyon) ile de toprağın en verimli ve tarıma uygun üst kısmı sürüklenerek su kaynaklarına karışmakta ve içerdiği maddeler bazı yosun türlerini çoğaltarak, çözünmüş oksijen tüketimini artırarak bitki ve hayvan türlerinin yaşaması engellenmektedir. İkinci grupta yer alan sanayi etkinliklerinin neden olduğu kirlilik türü dünyadaki pek çok gelişmekte olan ülkenin önemli sorunlarından biridir. Söz konusu etkinliklerle su kaynaklarına ulaşan sanayi kaynaklı atıklar ile kimyasal ve radyoaktif maddeler doğanın dengesini ciddi bir biçimde, kimi zaman da geriye dönülmez bir biçimde bozmaktadır.

Eser metal analizi yapılacak numune örneklerinden plazma, serum, idrar gibi biyolojik; su, toprak, hava gibi çevresel ve gıda, farmasotik ürünler gibi diğer numuneler, genellikle aranan metal dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matris içerir. Numunelerdeki düşük metal içeriği ve analit dışındaki bileşiklerin girişimleri yöntemin duyarlılığını düşürmektedir. Bu yüzden analitik tayin yöntemlerinin çoğu, karmaşık bileşime sahip numunelerde metallerin doğrudan tayini için uygun değildir. Bu nedenle önderiştirme ve ayırma işlemi, özellikle yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC), gaz kromatografi (GC), indüktif eşleşmeli plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), polarografi, akış enjeksiyonu, atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi teknikler yardımı ile yapılan analizlerden önce yapılması gereken önemli bir basamaktır. Bu tekniklerden, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (FAAS), hızlı, basit ve düşük maliyeti sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Divrikli, 2007).

Eser metal analizlerinde duyarlılığı ve tayin sınırını arttırmak ve girişim etkilerini ortadan kaldırmak için, sıvı-sıvı ekstraksiyonu (Liang ve Sang, 2008), katı-sıvı ekstraksiyonu (Mohammadhosseini ve Tehrani, 2006; Rajesh ve ark., 2008; Faraji ve ark., 2009), birlikte çöktürme (Tuzen ve ark., 2008; Tuzen ve Soylak, 2009), iyon değişimi (Kara ve ark., 2008) ve elektroanalitik yöntemler (Shamsipur ve ark., 2004) ön deriştirme ve ayırma yöntemleri olarak kullanılmaktadır.

Analiz öncesi yapılması gereken önderiştirme ve ayırma işlemleri, çoğu zaman zor, pahalı ve uzun süren bir işlemdir. Yıllardır en sık kullanılan önderiştirme yöntemi olan sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, fazla miktarda çözücü harcanması, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, ekstraksiyon sonrası gerekli saflığa sahip olmayan

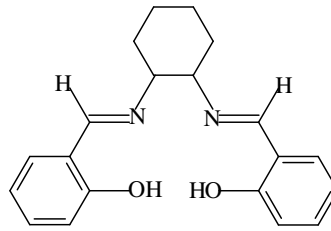
çözeltilerin elde edilmesi, çözücülerin yeterince uzaklaştırılmaması ve duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle kimyasal analiz yapan kişiler her zaman daha pratik ve basit yöntem arayışına yönelmiştir. Önderiştirme işleminin basitleştirilmesi, zaman kaybının önlenmesi ve analiz maliyetinin azaltılması amacıyla, 1970'li yılların ortalarında klasik yöntemlere alternatif olarak yeni bir teknik olan katı faz ekstraksiyon (SPE) yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde en etkili önderiştirme yöntemlerinden olan SPE, özellikle ilaç analizlerinde en fazla kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir (Yavuz ve Aksoy, 2006). SPE yöntemi, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesi, düşük matriks etkisi, daha az toksik çözelti kullanımı, süre ve materyal yönünden ekonomik, katı fazın kolayca yenilenebilir olması gibi özelliklerinden dolayı özellikle su numunelerinden metal iyonlarının ayrılması ve tayininde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Divrikli, 2007; He ve ark., 2007; Kara ve ark., 2009).

Eser elementlerin önderiştirilmesi ve ayrılması için, SPE yönteminde aktif karbon (Starvin ve Rao, 2004), poliüretan köpük (Anthemidis ve ark., 2003), Kromosorp 105 (Buke ve ark., 2009), Ambersorp-572 (Baytak and Türker, 2006), modifiye edilmiş silikalar (Shamsipur ve ark., 2000; Ganjali ve ark., 2004; Shemirani ve ark., 2004; Kim ve ark., 2006; Mohammadhosseini ve Tehrani, 2006; Mashhadizadeh ve ark., 2008), pamuk (Faraji ve ark., 2009), sülfaktant yüklü alümina (Absalan ve Goudi, 2004; Dadfarnia ve ark., 2005) gibi çeşitli katı faz maddeleri kullanılmıştır. Amberlit XAD-kopolimerlerinin kullanıldığı eser metal iyonlarının analizleri, yüksek saflık ve dayanıklılık, düzgün gözenek dağılımı, büyük yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı oldukça yaygın uygulama alanı bulmuştur (Prabhakaran ve Subramanian, 2004; Guo ve ark., 2004; Kim ve ark., 2005; Doğru ve ark., 2007; Elci ve ark., 2007; Venkatesh and Singh, 2007; Lemos ve ark., 2008a; Lemos ve ark., 2008b; Kara ve ark., 2009; Duran ve ark., 2009).

SPE yönteminde kullanılan katı fazların, seçiciliklerinin artırılması amacıyla kimyasal olarak kompleksleştirici bileşenler eklenmesiyle elde edilen yeni katı faz materyallerine fonksiyonlanmış polimerler denilmektedir. Bu polimerlerin özellikle su sistemleri, jeolojik ve biyolojik örneklerde kolayca kullanılabilir olmalarından dolayı eser elementlerin önderiştirilmesinde ve tayinlerinde kullanımı yaygınlaşmaktadır (Kantipuly, 1990). Bu amaçla özellikle polisitiren-divinilbenzen polimerik reçinesine

bağlanabilen Mn(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II) Pb(II) gibi metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturdukları bilinen ditiyokarbamat, salisilik asit, ditizon, salisilaldehit, tiyoüre, gibi ligantlar kullanılmaktadır (Garg ve ark., 1999).

Bu çalışmada XAD-4 reçinesini fonksiyonalize etmek için salisilalehit türevi bir schiff baz olan N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin (SCHD) ligantı kullanılmıştır. SCHD, salisilaldehit ve diaminosiklohegzanın kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Lu ve ark., 2006). Bileşiğin açık yapısı **Şekil 1.1** de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin (SCHD)'in açık yapısı

SCHD reaktifi ile Amberlit XAD-4 reçinesinin fonksiyonalizasyonu sonucu yöntemimizde kullandığımız yeni Amberlit XAD-4-SCHD katı fazı sentezlenerek spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada sentezlenen Amberlite XAD-4-SCHD reçinesi kullanılarak katı faz ekstraksiyonu ile Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının ayrılması zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla Cu(II), Pb(II) ve Ni(II)'nin ekstraksiyonunda pH, akış hızı, geri kazanım çözeltisi türü ve derişimi gibi çeşitli ekstraksiyon parametreleri incelenerek optimum şartlar tayin edilmiştir. Yöntemin doğruluğunu belirlemek için, yöntem standart referans maddelere uygulanarak sonuçlar incelenmiştir. Ayrıca metal eklenmiş su numuneleri analiz edilerek yöntemin güvenilirliği test edilmiştir. Geliştirilen yöntemin sentetik ve doğal numunelere uygulanabilirliği araştırılarak çevresel suların Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) içerikleri FAAS ile belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Suda en çok rastlanan ağır metal kirleticileri: kurşun, çinko, bakır, kadmiyum, nikel ve civadır. Bu metaller endüstriyel amaçlı olarak bol miktarda üretilmekte ve tüketilmektedir.

Bakır, endüstride önemli rol oynar ve çok farklı özelliklere sahip olmasından dolayı çeşitli alanlarda kullanılır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona karşı direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır. Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya dağılması açısından “Atmofil” (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır derişimi üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır “Lithofil” (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1’ i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sediment olarak çöker. Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Örneğin % 1 – 20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı “Bordo-Karışımı” olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir (Güven ve ark., 2004). Bakır, küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. İnsanlarda görme bozukluğu ve kaybı, karaciğer tahribatı ayrıca beyin, akciğer ve pankreasta birikmesi Wilson hastalığına yol açar (Güven ve ark., 2004; Quanmin ve ark., 2007).

Kurşun, doğada pek çok mineralle birlikte görülür. Elde edilen kurşunun önemli bir kısmı otomobil akümülatörlerinin yapımında, boya ve kablo endüstrisinde, porselen ve seramik sanayinde kullanılmaktadır. Benzin içerisine katılan tetra etil ve tetra metil kurşunun yanması sonucu gaz halinde kurşun meydana gelir ve egzoz gazlarıyla birlikte dışarı atılır. Benzin içerisine kurşun katılması son yıllarda durdurulmuş olmakla birlikte önceki kullanımlardan kaynaklanan çevresel tahribatın uzun bir süre devam edeceği

düşünülmektedir. Günümüzde, kurşun kirliliğine neden olan kaynakların başında fabrikalar, atık maddelerin yakılması, kurşun elde etme fırınları ile kömür ve fuel-oilin yakılması gelmektedir. Bu nedenle endüstrileşmiş bölgelerde kurşun seviyesi maksimuma varmaktadır. Hatta şehirleşmiş bölgelerde kırsal bölgelere nazaran 17 kat daha fazla kurşun belirlenmiştir. İnsanların dolaşım sistemine giren kurşunun bir kısmı kemiklerde birikmekte, diğer bir kısmı da idrarla dışarı atılmaktadır. Kurşun, hemoglobinin çok önemli bir kısmı olan heminin sentezlenmesini önleyerek kansızlığa sebep olmakta, mevcut alyuvarlarında biyolojik ömrünü azaltmaktadır (Gündüz, 1994). Kurşun ayrıca durdukça artan toksik özelliğinden dolayı çevrede önemli bir kirlilik oluşturmaktadır. İnsan vücudunda beyinde hasara, körlüğe, böbreklerde tahribata ve kansere, bellek bozukluğuna, akciğer, mide, bağırsak kanserleri gibi hastalıklara yol açar (Mondal ve Das, 2002).

Nikel, korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması, kolay işlenebilirliği ve döküm özellikleri sebebiyle daha çok alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplama ve alkali piller, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıs, elektrotlar, elektrik fişleri, makine parçaları, tıbbi protezler ve nikel-kadmiyum bataryalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Nikelin bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliğe sahiptir. Doğal yayılımı yanında insan aktivitelerine bağlı olarak doğada bulunmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir durumdur (Güven ve ark., 2004; Baytak ve Türker, 2006).

Toksik metallerin besin zincirine ve gıda yapısına girmesi sonucu metallerin gıdalardaki derişimi sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Yüksek derişimde toksik metal içeren gıdanın tüketilmesi zehirlenmelere yol açar. Ayrıca insan vücudu toksik metalleri biriktirme özelliğine sahiptir. İnsanlar tarafından günlük alınabilir metal miktarları **Çizelge 2.1** de verilmiştir (Caner, 2006).

Çizelge 2.1. İnsanlar tarafından günlük alınan metal miktarları

Metal	Besin, su (mg/kg)	Hava (mg/kg)	Zehirleyici Miktar (mg/kg)	Vücuttaki Toplam Miktar (mg/kg)	Vücuttaki Yarılanma Ömrü (gün)
Antimon	0,1	0,0017	100	7,9	38
Bakır	1,325	0,0014	250-500	72,0	80
Baryum	0,735	0,03	200	22	65
Berilyum	0,012	0,00004	-	0,03	180
Bizmut	0,02	0,00076	-	0,23	5
Civa	0,025	-	-	-	70
Çinko	14,5	0,0168	-	2300	933
Demir	15	0,084	-	4200	800
Gümüş	0,6	-	60	1	5
Kadmiyum	0,16	0,0074	3	50	200
Kalay	7,3	0,0006	2000	17	35
Kobalt	0,390	0,00012	500	1,5	9,5
Kurşun	0,3	0,046	-	12	17
Krom	0,245	0,0011	200	1,8	616
Mangan	4,4	0,0288	-	12	17
Molibden	0,335	0,006	-	9,3	5
Nikel	0,6	0,00236	-	10	667
Titan	1,375	0,0014	-	9	320
Uranyum	0,05	-	-	0,7	100
Zirkonyum	0,490	-	-	420	450

Metallerin bilinen zararlarına karşılık bazı metallerin hayati fonksiyonların tam olarak yerine getirilebilmesi için vücudumuzda önemli görevleri de vardır. Örneğin, Bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bilezikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır. Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin elmada ortalama 0,1 - 2,3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değer 3,7 - 5,0 mg/kg' a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14,3 – 19,0 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200–400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. (Güven ve

ark., 2004). Bu nedenlerden dolayı bu metallerin derişimleri insan vücudunda belli sınırlara kadar olmalıdır.

2.1. Eser Element Tayininde Zenginleştirmenin Önemi

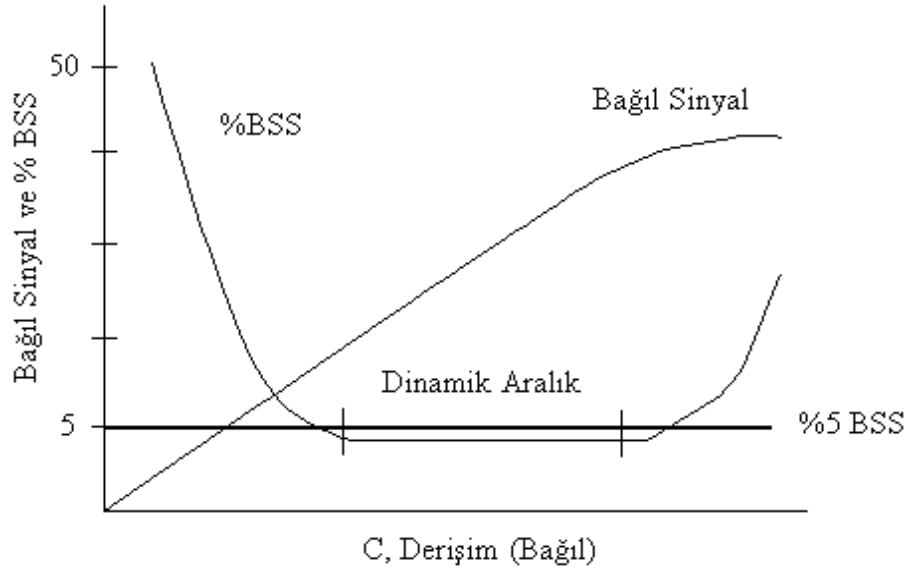
Birçok analitik yöntem, karmaşık bileşime sahip numunelerde metallerin doğrudan tayini için uygun değildir. Eser metal analizi öncesi numuneye uygulanan ayırma ve önderiştirme işlemleri başlıca iki amaç için yapılmaktadır. Bunlar sırasıyla, örneklerin istenmeyen bileşenlerden ayrılması ve analiz edilecek eser elementlerin deriştirilmesidir. Ayırma işlemi ile matriksten analizin yanlış sonuçlanmasına neden olabilecek, aranan maddenin tayinini engelleyebilecek veya analiz cihazlarının kirlenmesine neden olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanır (Aygün, 1998).

Herhangi bir tayin yöntemi ancak belli bir derişim aralığında geçerlidir. Yani kullanılan yöntemin geçerli olabilmesi için örnekte bulunan analit miktarı bu derişim aralığındaki değerden farklı ise seyreltilerek ya da deriştirilerek bu aralığa getirilmesi gerekir. Bu derişim aralığına *dinamik aralık* veya *çalışma aralığı* denir. Bir yöntemin ideal olarak kullanılabilmesi için çalışma aralığı **Şekil 2.1** deki yüzde bağıl standart sapma (% BSS)-Derişim grafiğinde görülen doğrusal aralıkla belirlenir.

Aranan madde miktarı az ise, duyarlılığı yüksek yöntemler seçilmeli ya da örnek miktarı fazla alınarak zenginleştirme işlemi yapılmalıdır. Duyarlılığı yüksek yöntemler kullanmak pahalı ve karmaşık cihazlar gerektirir ve aynı zamanda bu yöntemlerin de uygulanabileceği alt derişim sınırı vardır.

Şekil 2.1 den de görüldüğü gibi, düşük derişimde % BSS oldukça yüksektir. Bu nedenle % BSS düşük tutmak için yüksek derişimde çalışmak gerekir. Diğer taraftan yüksek derişimde, sinyal-derişim ilişkisi doğrusallıktan saptığı için % BSS tekrar artış göstermektedir.

Yüksek % BSS' dan dolayı bir örnekte belli derişimin altında olan maddeyi tayin etmek mümkün değildir. Bir maddenin kalibrasyon grafiği üzerinde tayin edilebileceği derişimin en az değerine *istatistiksel tayin limiti* denir. Tayin limiti altındaki derişimde bulunan bir örnekteki madde miktarını tayin limitinin üzerindeki değere çıkarmak için bir deriştirme işlemi gereklidir (Aygün, 1998).



Şekil 2.1. Dinamik aralığın gösterilmesi

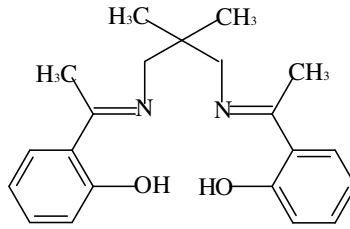
Eser elementlerin önderiştirme ve ayırma işlemleri için fonksiyonalize edilen polistirendivinilbenzen ve poliakrilikasitester esaslı Amberlit XAD reçineleri ile diğer tür reçineler kullanılarak FAAS veya diğer spektroskopik yöntemlerle eser elementlerin analizi için birçok çalışma yapılmıştır. Son çalışmalarda, Amberlit XAD reçineleri, yöntemi daha hızlı, verimli ve kullanışlı hale getirecek farklı ligantlarla kullanılmaktadır. Aşağıdaki çalışmalar, farklı fonksiyonel gruplarla sentezlenmiş bu reçinelerin metal iyonlarının ayrılması ve ön deriştirilmesinde katı destek olarak kullanımlarını içermektedir.

Faraji ve arkadaşları tarafından, Farklı su numunelerinden Cu(II)'nin önderiştirme ve ayrılması için üç parçalı Cu(II)-kromazurol S (CAS)-setiltrimetilamonyumbromit (CTAB) iyon çiftinin sentezi ve bu iyon çiftinin pamuk ile doldurdukları mini kolonda adsorpsiyonuna dayanan bir yöntem geliştirilmiştir. Analizde İndüktif Eşleşmeli Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES) kullanılmıştır. Geri alım çözeltisi olarak 0,5 mol/L HNO₃ içinde 1-propanol % 25 (v/v) kullanılarak, Cu(II) için gözlenebilme sınırını 40 ng/L, %BSS değerinin ise 1,3 olduğu belirlenmiştir (Faraji ve ark., 2009).

Baytak ve arkadaşları tarafından, su numunelerinde Amberlit XAD-4 reçinesi üzerinde şelatlaştırıcı ligant olarak piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazan (PCTSC) schiff bazı kullanılarak Cr(III) ve Fe(III)'ün önderiştirilmesi ve FAAS ile analizi yapılmıştır (Baytak ve ark., 2006).

Ganjali ve arkadaşları tarafından bis-(2-hidroksiasetofenon)-2,2-dimetil-1,3-propandiimin (SBTD) schiff bazı ile modifiye edilen oktadesil bağlı silika kullanılarak Cu(II)'nin SPE yöntemiyle önderiştirme ve ayrılması ile analizi yapılmıştır. Analiz, İndüktif Eşleşmeli Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES) kullanılmıştır. Sentezlenen schiff bazının açık yapısı **Şekil 2.2** de gösterilmiştir (Ganjali ve ark., 2004).

Ghaedi ve arkadaşları tarafından bazı gıda, su ve toprak numunelerinde Fe(III), Pb(II), Ni(II), Zn(II)'nin önderiştirme ve ayrımı için, bis(2-hidroksiasetofenon)-1,3-propandiimin (BHAPN) ile fonksiyonize edilmiş, sodyum dodesil sülfat (SDS) yüklü alümina reçinesi kullanılmıştır. Bu reçine üzerinde tutunan metallerin geri alımı için 8 mL 4 M nitrik asit çözeltisi kullanılarak metal derişimleri FAAS ile belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörü 63, gözlenebilme sınırı 1,6–2,8 µg/L olarak bulunmuştur (Ghaedi ve ark., 2009).



Şekil 2.2. Bis-(2-hidroksiasetofenon)-2,2-dimetil-1,3-propandiimin (SBTD)'nin açık yapısı (Ganjali ve ark., 2004).

Madrakian ve arkadaşları (2008), tarafından 2.4.6-trimorfolin-1.3.5-triazin ile fonksiyonize edilen silica jel kullanılarak çeşme suyu, deniz suyu, idrar ve elma yaprağında bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve analizi gerçekleştirilmiştir. Kolonda adsorplanan analitler 1 M HCl ile geri alınmış ve FAAS ile analizi yapılmıştır. Ni(II), Co(II), Cd (II) ve Zn(II) için sırasıyla gözlenebilme sınır değerleri 0,29; 0,20; 0,23 ve 0,30 ng/mL, zenginleştirme faktörü ise 50-100 olarak belirlenmiştir.

Kara ve arkadaşları (2009), tarafından üç farklı schiff bazı (4-fenilltiyosemikarbazid, 2,3-dihidroksibenzaldehit ve 2-tiyofenkarboksaldehit) ile fonksiyonize edilen Amberlit XAD reçineleri, toprak ve sediment numunelerinde Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)'nin ayrılması ve önderiştirilmesinde kullanılmıştır.

0,1 M nitrik asit çözeltisi ile elüsyon sonrası analitlerin analizleri FAAS ile gerçekleştirilmiştir.

Venkatesh ve Singh (2007), 4-[[2-hydroxyphenyl]imino]methyl}-1,2-benzendiol (HIMB) ile yüklenmiş Amberlit XAD-16 reçinesi kullanarak pH 5-8 aralığında Zn(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Fe(III) ve Co(II) iyonlarının zenginleştirme ve analizleri yapılmıştır. Toplam sorbsiyon kapasitesi 56- 415 $\mu\text{mol/g}$, zenginleştirme faktörü ise 150-300 aralığında belirlenmiştir.

Jain ve arkadaşları (2009), tarafından iki yeni azokaliks[4]pirol Amberlit XAD-2 polimerik reçinesi sentezlenmiştir. Bu şelatlaştırıcı reçineler kolon yöntemiyle Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metallere ayrılması ve önderiştirilmesinde kullanılmıştır. Analiz, UV-VIS spektroskopisi, FAAS, ICP-AES ile yapılmıştır. Adsorpsiyona pH, geri alım çözeltisinin derişimi ve akış hızı, toplam sorpsiyon kapasitesi, zenginleştirme faktörü, reçine kararlılığı gibi bazı parametrelerin etkisi incelenerek yöntem farklı su numunelerine uygulanmıştır.

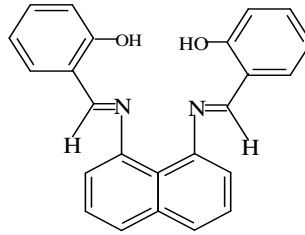
Tokalioğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen poli N-(4-bromofenil)-2metakrilamit-co-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonikasit-co-divinilbenzen (BrPMAAm/AMPS/DVB) reçinesi kullanılarak kolon yöntemi ile Cr(III)'ün Cr(VI)'dan ayrılması önderiştirilmesi ile analizi yapılmıştır. Toplam krom tayini, hidroksilamin hidroklorit ile Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Geri alım çözeltisi olarak 1M HCl kullanılmıştır. Optimum koşullarda Cr(III)'ün yüzde geri kazanımı 95 ± 3 , gözlenebilme sınırı $1,58 \mu\text{g/L}$, metodun zenginleştirme faktörü ise 100 olarak belirlenmiştir (Tokalioğlu ve ark., 2009).

Buke ve arkadaşları (2009), tarafından FAAS ile Cu(II)'nin önderiştirilmesi ve tayini için on-line bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Prokatekol yüklü Kromosorp-105 reçinesi üzerinde Cu(II) iyonunun adsorpsiyonu esasına dayanan bu yöntemde pH aralığı 3-5, geri alım çözeltisi ise 1 M HNO_3 olarak kullanılmıştır. Optimum koşullarda yüzde bağıl standart sapma değeri $0,03 \mu\text{g/L}$, gözlenebilme sınırı ise $0,02 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir. Yöntem doğal su numunelerine uygulanmıştır.

Kim ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Amberlit XAD-4' ün benzen halkasındaki $-\text{N}=\text{N}-$ grubuna N,N'-bis(salisilidin)etilendiamin (Salen)'in kovalent bağlanmasıyla şelatlaştırıcı reçine sentezlenerek eser elementlerin batch yöntemi ile analizinde kullanılmıştır (Kim ve ark., 2005).

Rouhollahi ve arkadaşları, yeni dört dişli N,N-bis(salisilidin)-naftilin-1,8-diamin (NBSND) schiff bazını kullanarak kloroformlu ortamda sodyum dodesil sülfat anyonik surfaktan ile sıvı membrana Cu(II)'nin geçişi sağlanmıştır. Sentezlenen schiff bazının açık yapısı **Şekil 2.3** de gösterilmiştir.

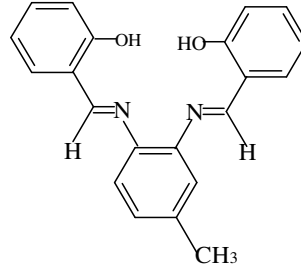
Metilda ve arkadaşları tarafından, Amberlit XAD-4 reçinesinin benzen halkası üzerinden suksinik asitin bağlanması sonucu kararlı bir reçine sentezleyerek toprak ve sediment numunelerinden Uranyum (VI)'nin ayrılma ve önderiştirilmesiyle analizi gerçekleştirilmiştir (Metilda ve ark., 2005).



Şekil 2.3. N,N-bis(salisilidin)-naftilin-1,8-diamin (NBSND)'nin açık yapısı (Rouhollahi ve ark., 2007).

Perez-Quintanilla ve arkadaşları tarafından, silica SBA-15, 5-merkaptotetraazol (MTTZ) ile fonksiyonize edilerek MTTZ-SBA-15 reçinesinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu reçinenin yapısı X-Ray diffraksiyon, N₂ adsorpsiyon, FT-IR, ¹³C-NMR spektroskopisi ve elementel analiz ile aydınlatılarak su numunelerinden Zn(II)'nin önderiştirilmesinde ve ayrılmasında kullanılmıştır (Perez-Quintanilla ve ark, 2009).

Gupta ve arkadaşları tarafından sentezlenen Co(II) iyonu için seçici N,N'-bis(salisilidin)-3,4-diaminotolven schiff bazı, PVC membran elektrot üretiminde kullanılmıştır. Bu elektrot, gerçek numunelerde Co(II) iyonu tayini ve potansiyomerik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılmıştır. Sentezlenen Schiff bazının kimyasal yapısı **Şekil 2.4** de verilmiştir.



Şekil 2.4. N,N'-bis(salisilidin)-3,4-diaminotolven'in açık yapısı (Gupta ve ark., 2006).

Duran ve arkadaşları tarafından Amberlit XAD-2000 reçinesi ile doldurulan bir mini kolon kullanılarak bazı eser metallerin (Co, Ni, Cu ve Cd) amonyumpirolidinditiyokarbamat ile önderiştirilme ve FAAS ile analizi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Reçine üzerinde biriken metal kompleksleri, aseton içinde 1 M HNO₃ çözeltisi ile geri alınmıştır. Sulu çözeltilerden metal iyonlarının geri kazanımı için numune pH'sı, kompleksleştirici madde miktarı, geri alım çözeltisinin türü, reçine miktarı, numune hacmi, numune akış hızı ve yabancı iyon etkisi gibi analitik parametreler incelenmiştir. Yöntemin % BSS<6 olarak bulunmuştur. Yöntemin geçerliliği sertifikalı standart maddelerin (CRMTMDW-500 içme suyu ve CRMSA-C kumlu toprak C) analizi ile doğrulanmıştır. Yöntem, Trabzon' dan alınan deniz ve nehir suyu ile mantar numunelerine başarıyla uygulanmıştır (Duran ve ark., 2009).

Aynı çalışma grubu tarafından benzer bir çalışmada da Amberlit XAD-2010 reçinesi ve sodyum dietilditiyokarbamat (Na-DDTC) kullanılarak bazı çevresel numunelerde Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının analizi gerçekleştirilmiştir (Duran ve ark., 2007).

Özdemir ve arkadaşları tarafından Amberlit XAD-8 reçinesi ile doldurulmuş mini kolon kullanılarak Sb(III) ve Sb(V) iyonlarının analizi gerçekleştirilmiş ve geliştirilen yöntem, deniz suyu ve atık su örneklerine uygulanmıştır (Özdemir ve ark., 2004).

Saha ve arkadaşları tarafından Amberlit XAD-7 reçinesi farklı miktarlarda Aliquat 336 içeren aseton çözeltisine daldırılarak hazırlanan çözücü emdirilmiş reçine sulu çözeltilerde Cr(VI) iyonunun tayini için kullanılmıştır (Saha ve ark., 2004).

Tewari ve arkadaşları tarafından, farklı ligantlarla fonksiyonize edilen Amberlit XAD-2 ve XAD-7 reçineleri ile musluk ve ırmak sularında kurşunun önderiştirilmesi ve tayini yapılmıştır. Çalışmada Amberlit XAD-2 için şelatlaştırıcı

madde olarak kromotropik asit, pirokatekol viyole (PV) ve tiyosalisilik asit, Amberlit XAD-7 için ise ksenol oranj kullanılmıştır (Tewari ve Singh, 2002).

2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

Genel anlamda atomik spektrometrik yöntemler elektromanyetik ışının atomlar veya iyonlarla etkileşimine dayanır. Atomlarla ilgili bilgiler elektromanyetik spektrumun iki bölgesinde elde edilir: UV-görünür bölge (200–850 nm dalga boyu aralığında) ve x-ışınları bölgesi (0,1–200 Å dalga boyu aralığında). Bu bölgelerdeki ışının atomlar tarafından absorpsiyon, emisyon ve floresansına dayanan yöntemler, buna bağlı olarak atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) atomik emisyon spektroskopisi (AES) ve atomik floresans spektroskopisi (AFS) olarak adlandırılırlar. (Aygün, 1988).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) inorganik yada organik materyallerdeki metalik ya da metalik olmayan elementlerin hem kantitatif hem de kalitatif analizi için önemli enstrumental tekniklerden biridir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışık kaynağından gönderilen fotonların atom parçacıkları tarafından absorplanması sonucu ışık şiddetindeki azalma incelenir.

$$A = \log I_0 / I_t = a.b.C.$$

Burada,

b: ışık yolu

C: derişim

A: Absorbans

I_0 : Maddeye giren ışının şiddeti

I: Maddeyi terk eden ışının şiddeti

ϵ : Molar absorptivite, şeklinde verilmektedir.

Işık enerjisinin atomlar tarafından soğurulmasını inceleyen spektroskopinin bu dalında 70 kadar elementin 10^2 – 10^{-3} mg/L derişim aralığında belirlenme imkânı vardır.

2.2.1. AAS ile Metal Tayinleri

AAS yöntemi ile analiz işleminde, aranan elementin çözeltisi (numune) ile o elemente ait standart çözeltilerin absorbanslarının karşılaştırılmasından faydalanılır. Maksimum duyarlığı sağlamak için standartların ve örneğin esas matris bileşeni cinsinden birbirine uydurulması gereklidir.

Bazı durumlarda matriks maddesinin bileşimi veya derişimindeki kontrol edilemeyen değişmeler, örneklere uyum gösteren standartların hazırlanmasını güçleştirir. Bazen örneği seyrelterek ve yeterli duyarlığı sağlamak için gösterge çizelgesinin genişletilmesi yöntemi kullanılarak da bu etkileri uzaklaştırmak mümkündür. Bununla beraber, standart ile örnekler arasında yeterince uyum sağlanamadığı zaman standart ekleme yöntemi kullanılır. İncelenen çözeltiden en az üç olmak üzere uygun sayıda ve belli hacimde örnek alınır. Bunlardan biri hariç diğerlerine bilinen çeşitli miktarlarda çalışılan element eklenir. Çözeltilerin analizleri yapılır ve orijinal örneğe eklenen element miktarına karşı ölçülen absorbans değerleri grafiğe alınır. Elde edilen eğri sıfır absorbans değerine ekstrapole edilir ve derişim eksenini kestiği nokta orijinal örnekteki element derişimi olarak alınır. Eklenen miktarlar o şekilde olmalıdır ki, birinci ekleme için elde edilen sinyal orijinal örnek sinyalinin yaklaşık iki katı olmalıdır. Yöntemin eksik noktaları vardır. Işık saçılma etkisinden veya spesifik olmayan moleküler absorpsiyondan dolayı ortaya çıkan hatalar bu yöntemin kullanılması ile düzeltilmez. Örnek içinde kimyasal engelleme yapabilecek maddelerin az miktarda bulunması bile hata oluşturabilir. Böyle durumlarda, özütleme, elektrolizle toplama, hidrüre çevirme ve soğuk buhar yöntemi gibi işlemlerle matriksten etkilenen element içinde bulunduğu ortamdan ayrılarak analizi yapılmalıdır. Bu ön işlemlerin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- a) Matriksin ayrılması ve bozucu etkilerin önlenmesi
- b) Eser madde derişimini arttırarak duyarlığın ve tayin kapasitesinin arttırılması.
- c) Büyük örnek miktarı ile çalışılarak numunenin homojen olmayışından gelecek hataların önlenmesi.
- d) Çalışma eğrisinde kullanılan standart maddelerin örnek ile aynı tür (uyumlu) olmasını sağlayarak doğruluğunun arttırılması.

Bu ön işlemlerden hangisinin seçileceği tayin elementinin cinsine ve içinde bulunduğu ortama bağlıdır (Aygün, 1988).

2.3. Geri Kazanım ve Önderiştirme Faktörleri

Ayırma işleminin esas amacı analiz maddesini girişim yapan maddelerden oldukça saf olarak ayrılarak elde edilmesidir. Ayrılması istenen “x” maddesi için geri kazanım faktörü (R_x) aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir;

$$R_x = Q_x / Q_x^o$$

Q_x : Ayrılan madde miktarı

Q_x^o : Ayrılan maddenin orjinal numunedeki miktarı

Eser miktardaki elementlerin miktarları oldukça küçük olduğundan eser elementlerin analizinde kullanılan ölçme tekniklerinin haricindeki güvenilir analiz tekniklerinde geri kazanım faktörü 1'e yakındır. Numune içerisinde bulunan girişim yapan “y” maddesinden analizi yapılacak olan “x” maddesinin ayrılması için “ayırma ve önderiştirme faktörü” ($S_{y/x}$) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir.

$$S_{y/x} = (Q_y / Q_x) / (Q_y^o / Q_x^o) = R_y / R_x$$

Burada;

Q_y ve Q_x : Geri kazanılan materyaldeki y ve x'in miktarları

Q_y^o ve Q_x^o : y ve x'in orijinal numunedeki miktarlarıdır.

2.4. Önderiştirme Yöntemleri

2.4.1. Buharlaştırma

En yaygın önderiştirme yöntemlerinden biridir. Bazı çözeltilerdeki metaller çözeltilerin kaynatılarak çözücüsünün uzaklaştırılması ile deriştirilir. Bu teknik, uçuculuğu yüksek olmayan metallere uygulanır. Yöntemin dezavantajı, metallerle birlikte ortamda bulunan diğer maddelerin de önderiştirilmiş olması ve uçucu metallere uygulanamamasıdır.

2.4.2. Kimyasal Çöktürme

Bu yöntemde analit uygun bir reaktif ile az çözünen bileşiği şekline dönüştürülür veya az çözünen bileşikler üzerine adsorplanması sağlanır.

2.4.3. Adsorpsiyon

Çeşitli çevresel numunelerde metal tayini için önerilen önderiştirme yöntemleri arasında adsorpsiyon yöntemi oldukça fazla kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Başka bir tanıma göre adsorpsiyon, yüzeye tutunma kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır.

Bu yöntemde analit uygun bir reaktifle uygun bir bileşik haline dönüştürülerek katı bir madde üzerine tutunması sağlanır. Adsorpsiyona dayalı önderiştirme işlemlerinde özellikle aktif karbon, killer, iyon değıştirici reçineler, silikajel, alümina, bitkisel ve hayvansal kökenli atık maddeler, naftalin ve çeşitli destek maddelerin (Amberlit XAD, silikajel, alümina, aktif karbon...) üzerine adsorplanmış şelat yapıcı maddeler adsorban olarak kullanılmaktadır.

Adsorbanda, adsorpsiyon 3 farklı süreçte meydana gelebilir.

I-Fiziksel Adsorpsiyon: Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir.

II-Kimyasal Adsorpsiyon: Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır.

III-Elektrostatik Adsorpsiyon: Adsorban üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır.

Metallerin sulu ortamda deriştirilmesi bu adsorpsiyonlardan biri veya birkaçı yardımıyla gerçekleştirilir.

2.4.4. Elektrokimyasal Önderiştirme

Önderiştirme amacıyla kullanılan tekniklerden biride çok etkili bir ayırma ve zenginleştirme sağlayan elektrokimyasal önderiştirmedir. Analiz çözeltisi içerisindeki metal iyonları önderiştirme işlemi süresince matriksten ayrılır ve elektrot üzerinde birikir. Elektrot üzerinde biriken metalin elektrottan çözünerek ayrılması bir analitik sinyal oluşturur. Ortamda bulunan oksijen, yüzey aktif maddeler ve inert tuzlar yöntemin analitik performansını sınırlandırır.

2.4.5. İyon Değiştirme

İyon değiştirme yönteminde çok büyük çözelti hacimlerindeki metallerin iyon değiştirici reçine yardımı ile tutularak nderiştirilmesi esasına dayanır. Belirli pH'da ayarlanan çözelti, reçine bulunan kolonlardan geçirilir. Reçine üzerinde biriken metaller daha sonra başka bir çözelti ile geri alınarak analiz edilebilir. Yüksek saflıktaki suda bulunan anyon ve katyon tayinleri için başarıyla uygulanan iyon kromatografisi, su numunelerinde eser miktarda bulunan metallerin nderiştirilmesi içinde uygun olup kirlilik bulaşma riski azdır.

2.4.6. Biyosorpsiyon

Su yosunu, mantar, eritrositler, bakteriler gibi biyolojik organizmalar sulu çözeltilerden ağır metalleri toplayabilir ya da zenginleştirebilir. Bu organizmaların karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat ve amin gibi kimyasal fonksiyonel grupları vasıtasıyla organizma yüzeyinde metallerin adsorpsiyonuna biyosorpsiyon denir.

Metaller için mikroorganizmaların biyosorbent olarak kullanılmaları, yüksek geri kazanım, kolaylık, ekonomik avantajlar ve çevreye zarar vermemesi açısından diğer önderiştirme yöntemlerine karşılık iyi bir alternatif oluşturur.

2.4.7. Akış Enjeksiyon Analizi

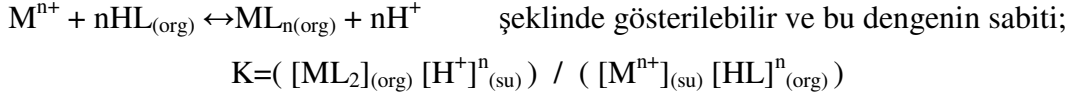
Ağır metallerin AAS ile tayini için akış enjeksiyon tekniklerinin kullanımına ilgi son yıllarda oldukça artmıştır. Bu teknikle yapılan önderiştirme işleminde reaktifler ve numune daha az tüketilir, analiz zamanı daha kısadır, numuneye kirlilik bulaşma riski ve analit kütle kaybı az, ölçüm sıklığı ise daha fazladır. Akış enjeksiyon yöntemi, iyon değişimi, sıvı-sıvı ekstraksiyon, çöktürme, birlikte çökme gibi çeşitli ayırma yöntemlerine uyarlanabilir.

2.4.8. Ekstraksiyon

Bu yöntemde metaller organik bir ligant ile kompleks oluşturularak belirli bir pH'da uygun çözücü ile başka bir ortama alınmasına dayanır. Bu amaçla kullanılan ligantlar: β -diketonlar, 8-hidroksikinolin ve türevleri, oksimler, nitrozofenoller,

nitrozoarilhidroksiaminler, difenilditiyokarbazon (ditizon) ve türevleri, ksantatlar, dialkilditiyofosforik asitler, ditiyooller ve ditiyokarbomatlardır.

M^{n+} sulu fazdaki metal iyonunu, $HA_{(org)}$ organik fazdaki ligantı göstermek üzere ekstraksiyon dengesi:



şeklinde yazılır ve ekstraksiyon sabiti adını alır. Ekstraksiyon verimi kullanılan reaktifin türü, metal şelatının kararlılığı, çözelti pH'sı, ekstraksiyon süresi gibi çok çeşitli parametrelere bağlıdır. Herhangi bir sistem için bu parametrelerin teorik olarak hesaplanması ve en ideal şartların bulunması mümkün değildir. En uygun çalışma ortamının bulunması, ancak bu konuda yapılacak deneyler sonucunda ortaya çıkabilir.

Ekstraksiyon yöntemi; hızlı, basit, kullanışlı ve seçici olması dolayısıyla eser metallerin önderiştirilmesi ve tayininde önemli rol oynar. Eser element tayinlerinde kullanılan önderiştirme yöntemlerinden biri olan ekstraksiyon yöntemi, surfaktanların (yüzey aktif maddelerinin) kullanıldığı “bulanma noktası ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı-sıvı ekstraksiyon” olmak üzere üç alt başlık altında incelenebilir.

2.4.8.1. Surfaktanlar ile Ekstraksiyon

Surfaktanlar kimyada birçok alanda kullanılan özel bir tip analitik reaktiftir. Bazı iyonik olmayan surfaktanların yüksek derişimli sulu çözeltileri homojen ve izotropiktir.

Sıcaklık, basınç, katkı maddeleri gibi şartlara bağlı olarak bu çözeltiler surfaktanın sudaki çözünürlüğü sebebiyle bulanık hale gelir. İyonik olmayan misel çözeltileri, ilave edilen tuz derişimi belirli bir değere ulaştığında ya da bulanma noktası denilen belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında çok küçük hacimli surfaktanca zengin faz ve geride kalan büyük hacimli sulu faz olmak üzere iki faza ayrılır. Miselin hidrofobik kısmında çözünen analit bu durumda ayrılacak ve surfaktanca zengin olan küçük hacimde toplanarak derişim artacaktır. Bu yöntemle, bilinen sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinde karşılaşılan birçok güçlük aşılabilmektedir. Böylece pahalı, alev alıcı, patlayıcı, uçucu ve zehirli olmaları sebebiyle organik çözücüler laboratuvarlarda ve teknolojiye sınırlı olarak kullanılmaktadır.

2.4.8.2 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (LLE)

Birbiri ile karışmayan iki sıvı faz arasındaki analitin belli oranlarda dağılması esasına dayanan bu yöntemde zaman alıcı, ETAAS'de ekstrakte edilecek metal derişiminin zamanla değişmemesi ve çözeltinin kolayca alınması önemlidir. Organik çözeltilerdeki metal kompleksleri kararsız olduğundan son çözeltinin asidik sulu çözelti olması en uygun matriks ortamını sağlar. Son çözeltinin sulu çözelti olmasını sağlayan yol ise geri ekstraksiyon tekniğidir. Metaller bir kompleksleştirici yardımı ile organik çözücüde kompleks haline getirilir ve uygun çözelti ile sulu faza ekstrakte edilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu metal iyonlarının zenginleştirilmesi için klasik bir yöntemdir. Bu yöntem, organik çözücülerin çevreye zararı, maliyet ve deney süresi uzunluğu nedeniyle pek tercih edilmez.

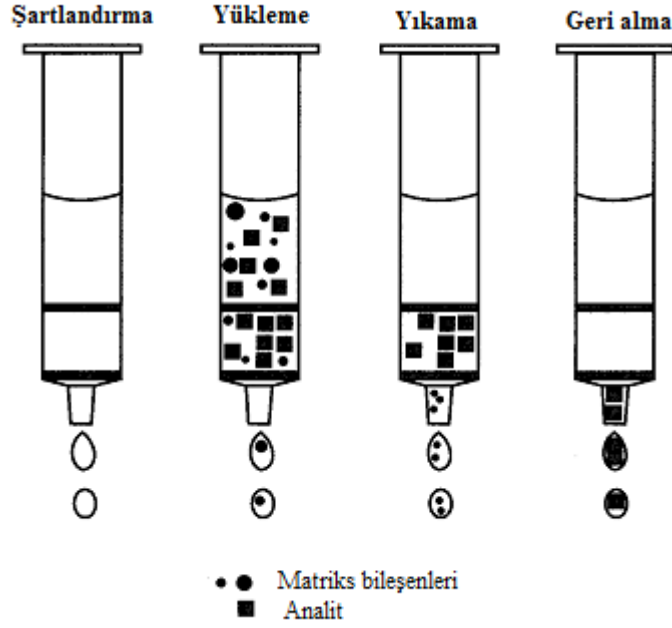
2.4.8.3. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu (SPE)

Son yıllarda özellikle su numunelerinden metal iyonlarının ayrılması ve tayini için kullanılan SPE yöntemi başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu teknik, katı faz üzerinde çözeltideki analitlerin tutunması ile çözeltiden analitin saflaştırılması ve önderiştirilmesine dayanır. Yöntem, analiti tutucu bir adsorban içeren kolon, kartuj, tüp veya disk üzerinden sıvı numunenin geçirilmesine ile uygulanır. Numune katı faz üzerinden geçirildikten sonra alıkonulan analitler uygun bir çözelti ile geri alınır. SPE yöntemi son 50 yıldır organik mikrokirliliklerin zenginleştirilmesinde özellikle suda pestisit tayininde kullanılmaktadır (Camel, 2003).

2.5. Katı Faz Ekstraksiyon Uygulamaları

SPE metodu dört basamakta gerçekleştirilir. Katı faz ekstraksiyonunun aşamaları **Şekil 2.5** de gösterilmektedir.

- 1) Yıkama/Şartlandırma
- 2) Yükleme
- 3) Yıkama
- 4) Geri alma



Şekil 2.5. SPE'nin çalışma basamakları

2.5.1. Yıkama/Şartlandırma

Katı tutucu uygun bir çözücü kullanılarak yıkanır. Bu basamak, fonksiyonel grupların solvatasyonu ve katı fazın ıslanması açısından önemlidir. Başlangıçta katı fazda hava boşlukları vardır ve kusurlu bir yapı oluşturur. Yıkama ile katı fazdan uygun bir çözücü geçirilerek bu boşluklar doldurulur ve başlangıçta katı fazdaki safsızlıklar uzaklaştırılır. Şartlandırma işlemi, kolondan uygun çözelti geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanması amacıyla yapılmaktadır. Şartlandırma çözeltisinin yapısı, katı fazın yapısına bağlıdır. Apolar tutucu maddeler, kolon hacminin 2-3 katı miktarda suyla karışabilen metanol, tetrahidrofur, isopropanol gibi polar çözücüler ile polar tutucu maddeler ise apolar çözücülerle şartlandırılmaktadır. Örneğin, oktadesil gibi ters faz adsorbanları (adsorban apolar, çözücü polar) için yıkama çözeltisi olarak metanol, ardından pH ve iyonik güç bakımından numuneye benzer su veya sulu tamponlar kullanılır. Numuneyi kolona uygulamadan önce kolon ıslak olmalıdır. Aksi halde analitin katı faz üzerinde tutunma miktarı düşer (Camel, 2003).

2.5.2. Yükleme

Katı faz üzerinden numunenin süzülmesidir. Kullanılan sisteme bağlı olarak hacim ayarlanır. Numune otomatik sistemle veya vakum ile emdirilerek pompalanır. Numune akış oranı, analitin verimli tutunmasını sağlayacak şekilde düşük, ancak aşırı süreden de kaçınarak ayarlanmalıdır. Bu basamak süresince analit ile matriks birlikte katı faz üzerinde tutunur. Bu yüzden bazı saflaştırmalar yapılmalıdır.

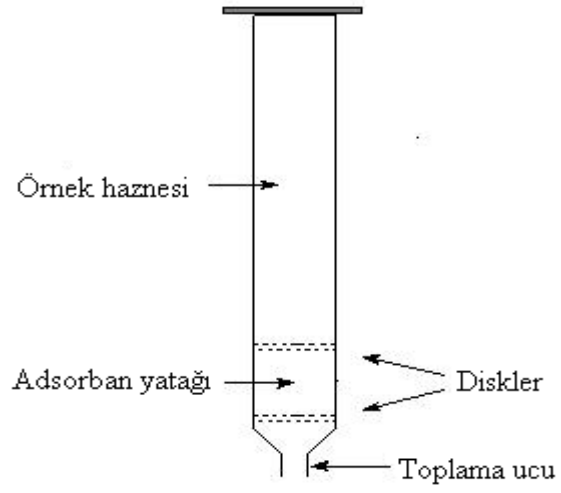
2.5.3. Yıkama

Matriks bileşiklerini ayırmak için düşük elüsyon gücüne sahip uygun bir çözücü ile yıkama işlemidir. Analit yer değiştirmeden kalır.

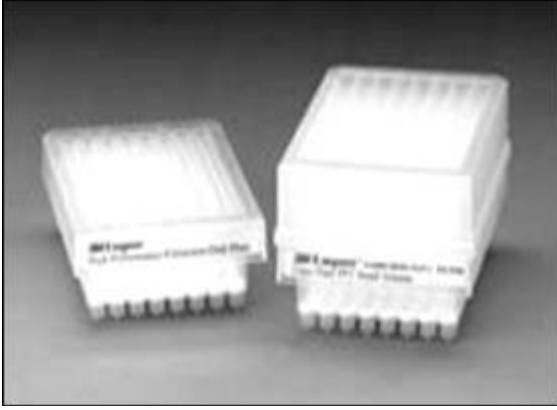
2.5.4. Geri alma

Kolonda tutulan analitin uygun bir çözücü ile matriks bileşikleri olmaksızın geri alınmasıdır. Analitin belirli miktarına göre geri kazanım çözeltisinin hacmi ve verimli bir geri alım için akış hızı da ayarlanmalıdır (Camel, 2003).

Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi yardımıyla (manual) gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum manifoldları yardımıyla da yapılabilir. Son yıllarda aynı prensiple çok daha düşük miktarda örneğin uygulandığı çok sayıda kuyucuk (genelde 96) içeren SPE plakaları da kullanılmaktadır. **Şekil 2.6.a** da klasik bir SPE kolonunun yapısı, **Şekil 2.6.b** de SPE mikroplakları, **Şekil 2.6.c** de çeşitli ticari SPE kolon, disk ve plakaları ile **Şekil 2.6.d** de vakum pompa ve manifoldlu süzme düzeneği görülmektedir (Yavuz ve Aksoy, 2006).



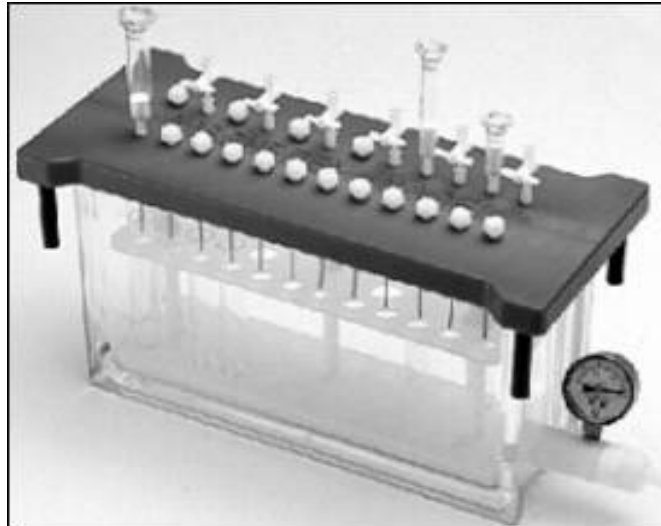
Şekil 2.6.a. SPE kolonunun yapısı



Şekil 2.6.b. SPE mikroplakaları



Şekil 2.6.c. Çeşitli ticari SPE kolon ve diskleri



Şekil 2.6.d. Vakum manifoldu

2.6. SPE Yönteminin Avantajları

SPE yönteminin diğer önderiştirme yöntemlerine, özellikle sıvı-sıvı ekstraksiyona kıyasla daha fazla tercih edilmesinin nedenleri ve önemli avantajlı yönleri şu şekilde özetlenebilir,

- a) SPE yöntemi klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre daha hızlı sonuç verir ve önderiştirme süresinin oldukça kısalmasını sağlar.
- b) SPE, çok pratik ve bütün laboratuarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir yöntemdir.
- c) Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir önderiştirme yapılabilir.
- d) Geri kazanım oranı yüksektir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanımlar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir.
- e) Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir.
- f) Düşük miktarda örnek işlendiğinden sıvı sıvı ekstraksiyondaki gibi emülsiyon oluşma problemi yoktur.
- g) SPE yönteminde en az evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir.
- h) Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır ve çevreyi kirletme riski daha düşüktür.
- i) Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir (Soylak ve ark., 2001; Preetha ve ark., 2002; Yavuz ve Aksoy, 2006; He ve ark., 2007).

Katı-sıvı ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre oldukça seçici ve kapasitelidir. Birleşik Devletler-Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) içme suyu kirlilik analizleri için çoğunlukla katı faz ekstraksiyon yöntemlerini vermektedir (Fritz, 1999).

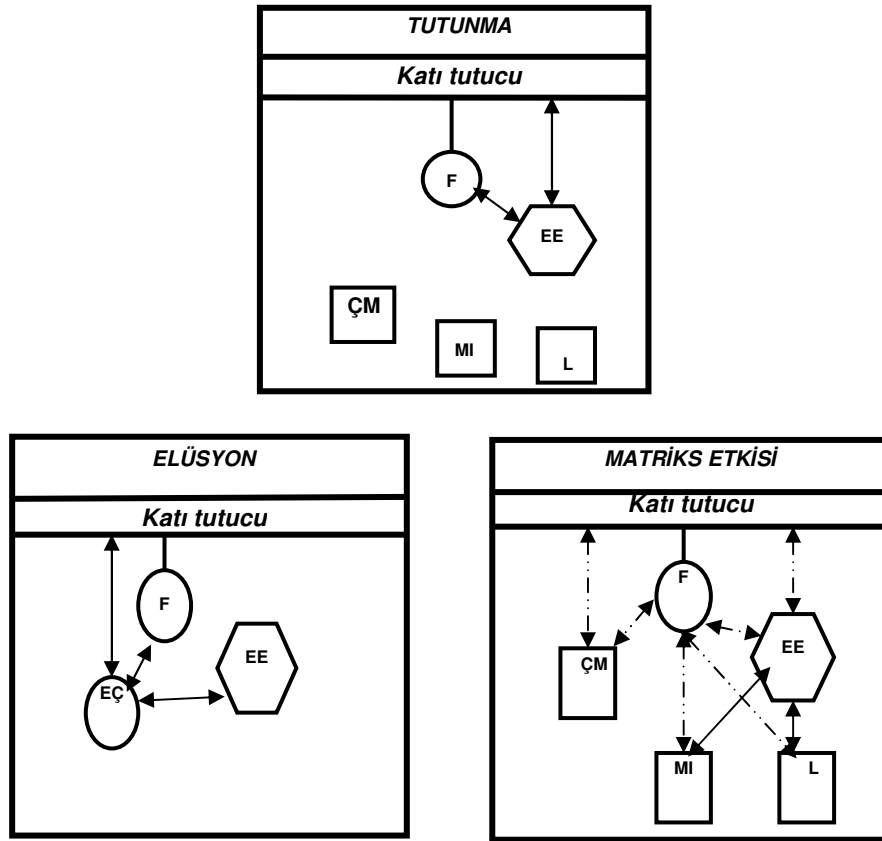
2.7. Katı Fazda Eser Elementlerin Tutunması

SPE yönteminde maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanır. Katı faz yani adsorban ile adsorplanacak madde arasında Van der

Waals etkileşimleri, hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimler veya iyon değişimi etkileşimleri olabilir. Önce katı faz ekstraksiyonu için bir adsorban seçilir. Seçilen adsorbanın analitlerin fonksiyonel grupları, bağlı safhanın karakteri, etkileşimlerin enerjileri adsorban ve analit arasında ikinci etkileşimler, adsorban ve örnek matriksin bileşimi arasındaki etkileşimler ve örnek matriks ve analit arasındaki etkileşimler gibi birkaç fizikokimyasal olaya cevap vermesi gerekir. **Şekil 2.7** de Katı faz yüzeyinde meydana gelen etkileşimler şematik olarak görülmektedir.

Analit ve sorbentin yapısına bağlı olarak tutunma mekanizması üç şekilde olabilir (Camel, 2003);

- 1) Adsorpsiyon
- 2) İyon değişimi
- 3) Şelatlaşma



Şekil 2.7. Katı faz yüzeyinde meydana gelen etkileşimler (F, fonksiyonel grup; EE, eser element; L, ligant; ÇM, çözücü matriksi; MI, matriks iyonları; EÇ, elüsyon çözeltisi).

2.7.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Bu teknikte analit uygun bir reaktifle uygun bir bileşik haline dönüştürülür ve katı bir madde üzerine tutunması sağlanır. **Çizelge 2.2** de adsorplayıcı reçinelerle ilgili çalışmalar verilmiştir.

Çizelge 2.2. Adsorplayıcı reçinelerle yapılan çalışmalar (Camel, 2003).

Ortam	Eser elementler	Uygulama	Katı Faz	Geri kazanım (%)
Çeşme suyu	Cd/Cu/Mn/Ni/Pb/Zn+8-HQ	Polipropilen kolon	XAD-2	82,3-97,2
Çeşme suyu	Cr(VI),Toplam Cr+DPC	Cam kolon (1cm iç çapı)	XAD-16	97,3-99
İçme ve deniz suyu	Bi/Cd/Co/Cu/Fe/Ni/Pb+ APDC	Cam kolon (0,9cm iç çapı)	Kromosorb-102	95-110

2.7.2. İyon Değişimi

İyon değiştirme tekniğinde, çok büyük çözelti hacimlerindeki metaller, iyon değiştirici reçine ile önderiştirilmesi esasına dayanır. Reçine olarak, anyonik ve katyonik fonksiyonel grup içeren iyon değiştirici reçineler kullanılır. Belirli pH'da ayarlanan çözelti, reçine bulunan kolonlardan geçirilir. Reçine üzerinde biriken metaller daha sonra başka bir çözelti ile geri alınarak analiz edilebilir. Saflık derecesi yüksek suda bulunan anyon ve katyon tayinleri için başarıyla uygulanan iyon kromatografisi, su numunelerinde eser miktarda bulunan metallerin önderiştirilmesi içinde uygun olup kirlilik bulaşma riski azdır. **Çizelge 2.3** de İyon değiştirici reçinelerle yapılan çalışmalar verilmiştir.

Çizelge 2.3. İyon değiştirici reçinerle yapılan çalışmalar (Camel, 2003)

Ortam	Eser Elementler	Uygulama	Sorbent	Geri Kazanım (%)
Atık sular Nehir, deniz ve musluk suları	Cr(III) Se(IV) ve Se(VI)	Kartuş (0,5 g) Kartuş	Anyon değiştirici Anyon değiştirici	80,0-98,8 91-99

2.7.3. şelatlaşma

Birçok fonksiyonel grup atomları eser elementlerle şelatlaşma yapabilir. şelat halkasının oluşumunda fonksiyonel grup atomları genellikle O, N ve S içerir. Azot; primer, sekonder ya da tersiyer amin, nitro, nitrozo, azo, diazo, nitril, amit ve diğer gruplarda olabilir. Oksijen genellikle fenol formunda, karbonil, karboksilik, hidroksil, eter ve diğer birkaç grupta bulunur. Kükürt, tiyolün formlarında bulunur. Bu gruplar, matriksin kimyasal donüşümü ya da monomerik ligantlardan sorbentlerin sentezi yardımıyla polimer içine sokulur (Kantipuly ve ark., 1990). Polimerik matrikste, uygun spesifik fonksiyonel grupların araya girmesi ile metal türleri ya da iyonların fonksiyonel gruplarla tepkimesi sonucu şelat halkaları oluşmaktadır. **Çizelge 2.4** de şelatlaştırıcı reçinelerle yapılan çalışmalar verilmiştir.

Fonksiyonel grubun yapısı eser element ile ligantın seçiciliği hakkında bir fikir vermektedir. Eser elementlerin şelatlaşması için şelatlaştırıcı maddelerin numuneye doğrudan eklenmesi ya da fonksiyonel şelatlaştırıcı grubun, sorbente tutturulması sağlanmaktadır (Camel, 2003).

Bu amaçla 2 farklı şekilde reçine hazırlanabilir.

1-Doyurma

2-İmmobilizasyon

Çizelge 2.4. Şelatlaştırıcı reçinelerle yapılan çalışmalar (Camel, 2003).

Ortam	Eser elementler	Uygulama	Sorbent	Geri kazanım (%)
Deniz suyu	Cu/Zn/Pb	İmmobilizasyon	<i>o</i> VTSC-XAD-2	97,5-99,9
Atık Su	Cu/Fe/Pb, Ni/Cd/Bi	Dozurma	Na-DDTC- XAD-4	94-107

(*o*-VTSC, orto-vanilintiyosemikarbazon; Na-DDTC, Sodyumdietilditiyokarbamat)

2.7.3.1. Dozurma

Şelatlaştırıcı ligant içeren çözeltinin katı faza fiziksel bağlanması sonucunda yüklü veya kaplanmış katı fazların elde edilmesidir (Camel, 2003). Amberlit XAD reçinelerinin ligant çözeltisi ile dozurulması sulu çözeltilerden eser metallerin ön deriştirilmesinde yaygın olarak kullanılmıştır (Saha ve ark., 2004). Ligant çözeltisi ile dozurulmuş reçineler, metal iyonlarının sulu çözeltilerden seçici olarak ayrılması ve ön deriştirilmesi için etkili bir ortamdır. Dozurma için iki farklı yol izlenir. Birincisi, reçine kolona doldurulduktan sonra reaktif çözeltisini geçirmek, ikincisi reaktif çözeltisi içinde adsorbanı ıslatmak ve daha sonra çözücüyü buharlaştırmaktır. Şelatlaştırıcı reçinelerin dozurma ile hazırlanmasında kullanılan yöntemler;

1. *Kuru yöntem:* Yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, şelatlaştırıcının polimer ile teması sağlanır ve sulu kısım vakum altında yavaşça buharlaştırılarak uzaklaştırılır.

2. *Yaş yöntem:* Şelatlayıcı madde, önceden hazırlanmış çözücü içinde çözülür (genellikle n-hekzan veya etanol). Tüm sıvı, polimer tarafından adsorplanana kadar polimer ile teması sağlanır.

3. *Modifiye Yöntem:* Polimer içine, su nüfuzunu sağlayan dibutilpolipropilen glikol gibi modifiye edici eklenir ve sonra çözücü kuru yöntemdeki gibi buharlaştırılır. Bu yöntem yaş ve kuru yöntemin bir karışımıdır.

4. *Dinamik Kolon Yöntemi:* Kromatografide olduğu gibi, polimer bir kolona doldurulduktan sonra çözücü ile tamamen dozurulur. Daha sonra şelatlaştırıcı, derişimi her tarafta eşit oluncaya kadar kolondan geçirilir ve ardından su ile yıkama yapılır. Bu yöntemde zamandan kazanılır, sadece laboratuarda değil endüstriyel amaçlı olarakta kullanılan yöntemdir (Juang, 1999).

Ligant ile doyurulmuş reçinelerin hazırlanmasında kullanılan ligantın, kimyasal olarak kararlı olması, sulu çözeltide çözünürlüklerinin düşük olması ve substratları kuvvetli bir şekilde adsorplaması istenir. Yaygın olarak kullanılan ligantlar, di(2-etilhekzil)fosforik asit (DEHPA), di(2-etilhekzil)ditiyofosforik asit (DEHTPA), 2-etilhekzilfosfonik asit (DPHPA), di(2,4,-trimetilpentil)fosfonik asit (DTMPPA), tri-n-butilfosfat (TBP), tri-n-oktilamin (TOA) gibi organofosfor bileşikleri, hidroksioksimler, krown eterler ve ditiyosemikarbazanlardır.

Bu ligantların çözeltileri ile doyurulan divinilbenzen (XAD-12, XAD-16), stiren-divinilbenzen kopolimeri (XAD-2, XAD-4), metilakrilat (XAD-7, XAD-8) gibi sağlam üç boyutlu yapıya sahip makro gözenekli polimerik reçineler, metal iyonlarının ön deriştirilmesi ve ayrılmasında yaygın olarak kullanılmıştır (Juang, 1999).

Ligant ile doyurulmuş reçineler, uygulamada çok sık kullanılmakla birlikte en büyük dezavantajı, şelatlaştırıcı maddenin, numunenin süzülmesi veya geri kazanım işlemi sırasında katı sorbent dışına akma ihtimalidir. Buda yüklü sorbentin kullanım ömrünü azaltmaktadır (Camel, 2003).

2.7.3.2. İmmobilizasyon

İmmobilizasyon, varolan katı faz üzerine fonksiyonel grupların kimyasal olarak bağlanmasıdır. Eser elementlerin ayrılması, önderiştirilmesi ve analizinde farklı ligantlarla immobilize edilmiş katı faz çalışmaları başarılı bir biçimde uygulanmaktadır. C18-silica gibi hidrofobik sorbentlerin immobilizasyonunda, difeniltiyokarbazon, 5-sülfo-8-kinolin, tiyosalisilikasit, kromotropikasit gibi hidrofobik gruplu ligantlar kullanılmaktadır (Camel, 2003).

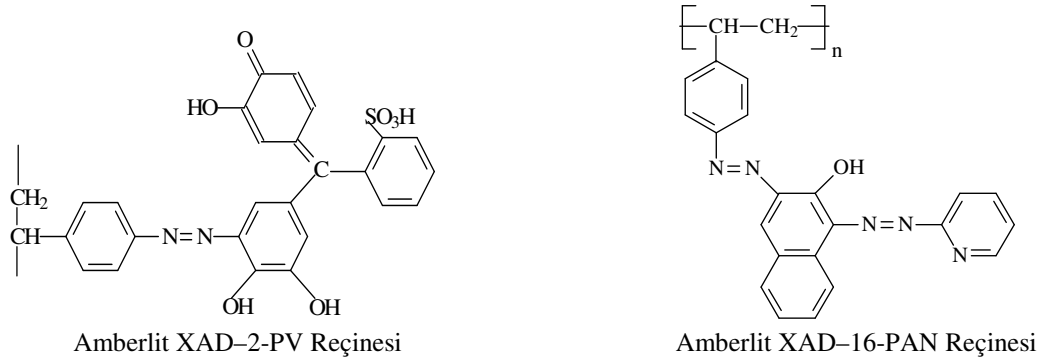
Bazı organik ligantlarla immobilize edilen Amberlit XAD reçineleri, metal iyonlarının önderiştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Saxena ve ark., 1997; Kim ve ark., 2005). Amberlit XAD ve diğer tür reçinelerin farklı fonksiyonel gruplu ligantlarla immobilize edilmesi ile fonksiyonelleştirilmiş reçineler elde edilmektedir (Soylak ve ark., 2001).

Şelatlaştırıcı reçineler üzerinde en çok araştırılan konu, çözünmeyen fonksiyonelleştirilmiş polimerlerin sentezidir. Bu reçineler, sağlamlılık ve yüksek metal iyonu kapasitesi ile birlikte daha rahat çalışma koşulları sağlar. Literatürdeki şelatlaştırıcı reçinelerin çoğu iki basamaklı sentez ile hazırlanmaktadır.

(a) Birinci basamak; polimerik destek yüzeyine uygun fonksiyonel grupların eklenmesi veya polimerik desteğin aktivasyonu ya da polimerin hazırlanmasıdır.

(b) İkinci basamak; ligantların özelliğine göre, kondenzasyon veya birleşme reaksiyonları ile immobilizasyondur (Garg ve ark., 1999).

Amberlit XAD-2 reçinesi üzerinde, pirokatekol violetin (PV) immobilizasyonu ile yeni bir şelatlaştırıcı reçine sentezlenmiştir. Benzer şekilde, Narin ve arkadaşları tarafından Amberlit XAD-16 üzerine 1-(2-pyridylazo) 2-naftol'ün (PAN) immobilizasyonu ile şelatlaştırıcı reçine sentezlenmiş ve doğal su numunelerinden bazı metal iyonlarının ön deriştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Hazırlanan şelatlaştırıcı reçinelerin kimyasal yapısı **Şekil 2.8** de verilmiştir (Narin ve ark., 2003).



Şekil 2.8. Immobilizasyon ile hazırlanan Amberlit XAD şelatlaştırıcı reçinelerinin açık yapıları

İmmobilizasyon uygulamalarında ligant ile kompleks bileşik oluşturan, kolayca oksitlenen bazı metaller dışında tüm metal iyonları bu yöntemle kolaylıkla kolondan geri alınabilir (Soylak ve ark., 2001).

2.8. SPE Yönteminde Maddelerin Ayrılma Prensipleri

SPE yönteminde maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanır.

SPE yönteminde kromatografik yöntemlere benzer şekilde, analiz edilecek madde, çözücü ve tutucu maddelerin özelliklerine göre çeşitli ayırma mekanizmaları vardır. Belli başlı ayırma mekanizmaları olarak normal faz, ters faz, iyon değişim (katyonik ve anyonik değişim) ve moleküler eleme (size exclusion) sayılabilir.

2.8.1. Normal Faz

Normal faz sorbentleri numuneden daha polardır ve organik numunelerde kullanılır. Normal faz; polar bileşiklerin polar olmayan matrikslerden ayrılması işlemidir. Bu yöntemde en fazla kullanılan tutucu madde silikadır. Karbonhidratça zengin polar örnekler için silika, alumina gibi tutucu maddelere çeşitli grupların eklenmesi ile elde edilen siyano, diol ve amino grubu tutucu maddeler tercih edilmektedir.

2.8.2. Ters Faz

Katı tutucular, apolar veya polar olabilir. Yaygın olan ters faz sorbentleri numuneden daha hidrofobiktir ve daha çok sulu numunelerde kullanılır. Ters faz, tutucu madde polaritesinin örnek çözeltisinden daha düşük olduğu sistemdir. Oktadesil (C18) bu teknik için en fazla kullanılan madde olmakla birlikte, oktil (C8), sikloheksil, bütil, fenil ve siyano da çeşitli örnekler için seçici olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Ters faz, klinik ve çevresel örneklerdeki organik kalıntıların analizinde çok yaygın şekilde kullanılan bir ayırma tekniğidir.

Hidrofobik tutucu kullanıldığı zaman iyonik metal türlerin alıkonması hidrofobik kompleks oluşumu ile gerçekleşir. Bu oluşum numuneye uygun bir ligant eklenmesi veya hidrofobik katı tutucu üzerine ligantın tutturulması ile olur.

2.8.3. İyon Değişim

İyon değişim, özellikle asit ve bazların matriksten elde edilmesi amacıyla kullanılan ve iki molekül arasındaki iyonların karşılıklı değişimi esasına dayanan bir tekniktir. İyon değişim reçineleri ise iyonik polimerlerdir. SO_3^- ve $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ gibi etkin gruplar bağlanmış aşırı polar silika benzeri tutucu maddeler iyon değişim için uygundur. Bunlar su ve atık su örneklerinde, iyonik türlerin yerini değiştirmek için sıklıkla kullanılmıştır. Örnekteki iyonik bileşenlerin bu reçinelere olan ilgileri ortamın pH değerine, iyon şiddetine, iyonların yüküne ve büyüklüğüne, reçinenin porozitesine, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlıdır. Başarılı bir iyon değişiminin sağlanabilmesi için, tutucu madde ile analiz edilecek maddenin zıt yüklerde olması ve örnek çözeltisindeki zıt iyon yoğunluğunun düşük olması gerekmektedir.

2.8.4. Moleküler Eleme

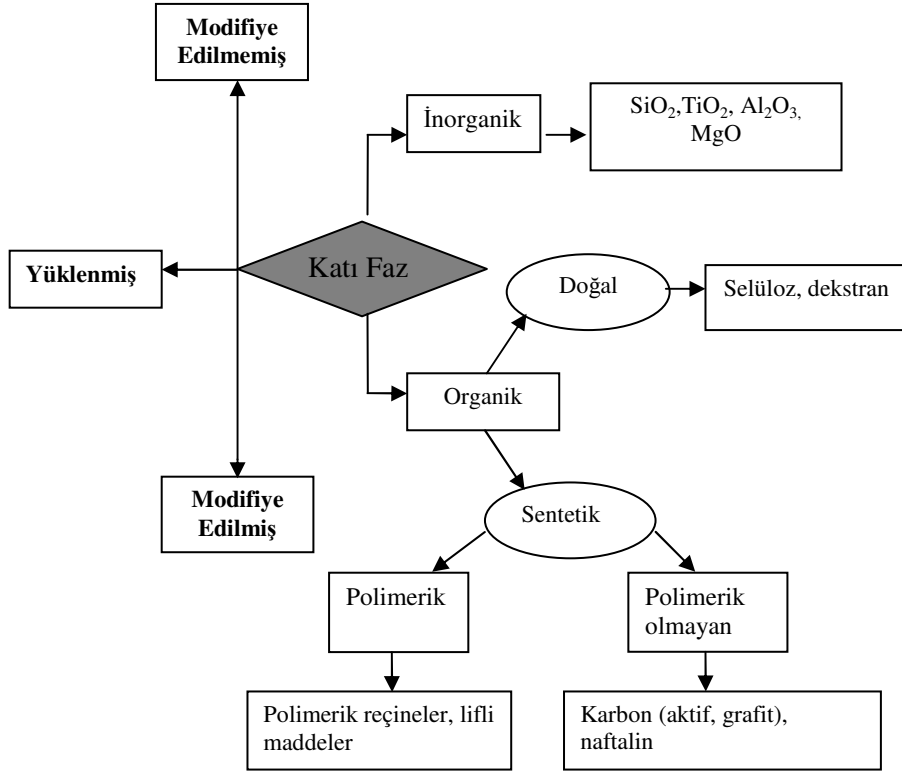
Bu teknikte ise dekstran jel gibi maddeler, içerdikleri gözenekler (porlar) sayesinde örnek çözeltisi içerisindeki maddelerin molekül büyüklüklerine göre ayrılmasını sağlar. Bu işlemde, ideal olarak maddelerin tutulması ya da diğer moleküler etkileşimlerin olmaması istenir. Moleküler eleme, genellikle protein çözeltilerinden tuzların ayrılmasında kullanılan bir yöntemdir (Yavuz ve Aksoy, 2006).

2.9. SPE Yönteminde Kullanılan Katı Tutucular

Katı tutucuların özellikleri ve yapısı metalik türlerin etkili bir biçimde alıkonması için çok önemlidir. Bu tutucuların dikkatli seçimi SPE yönteminin gelişmesi için önemlidir. **Şekil 2.9** da SPE yönteminde kullanılan katı tutucular görülmektedir.

Katı sorbentin temel özellikleri;

- a) Geniş bir pH aralığında eser elementlerin birçoğu ekstrakte edebilmeli,
- b) Hızlı olmalı, niceliksel adsorpsiyon ve elüsyon yapılabilmeli,
- c) Yüksek kapasiteli,
- d) Yenilenebilir ve kolay bulunabilir olmalıdır (Camel, 2003).



Şekil 2.9. SPE yönteminde kullanılan katı tutucular

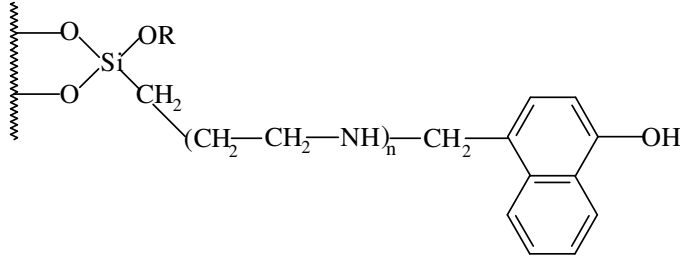
SPE yönteminde ayrılma işleminin gerçekleşmesi için tutucu madde ve çözücüler büyük önem taşımaktadır. **Çizelge 2.5** de SPE için tutucu kimyasal maddeler (adsorbanlar) görülmektedir.

Çizelge 2.5. SPE adsorbanları (Yavuz ve Aksoy, 2006).

Adsorban	Formülü
Silika jel	SiOH
Alumina	Al ₂ O ₃
Florisil	MgSiO ₃
Oktadesil (C18)	(CH ₂) ₁₇ CH ₃
Oktil (C8)	(CH ₂) ₇ CH ₃
Etil(C2)	CH ₂ CH ₃
Siyano	CN
Fenil	C ₆ H ₅
Sikloheksil	C ₆ H ₁₁
Amino	NH ₂
Diol	COHCOH
Aromatik sülfonik asit	C ₆ HSO ₃ H
Karboksilik asit	COOH

Özellikle yüksek yükleme kapasitesi ile birlikte hızlı ekstraksiyonu gerçekleştirebilen tutucular tercih edilir. Bunlar, yüksek kinetik özelliklere sahip hidrofilik polimerler, selüloz ve lifli maddelerdir.

Katı tutucular organik (doğal ve sentetik polimerler), ve inorganik (silika jel, alimüna ve diğer oksit türleri) olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Ekstraksiyonda daha yüksek seçicilik için, katı yüzey üzerinde organik bileşiklerin immobilizasyonu ile fonksiyonel gruplarla yüzeyin değiştirilmesi amaçlanmaktadır. Değiştirilen katı yüzeyin seçiciliği kullanılan organik bileşiklerin büyüklüğü, yüklü yüzey grupların aktifliği, etkileşen fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişir. **Şekil 2.10** da immobilize edilmiş silika reçinesinin kimyasal yapısı görülmektedir.



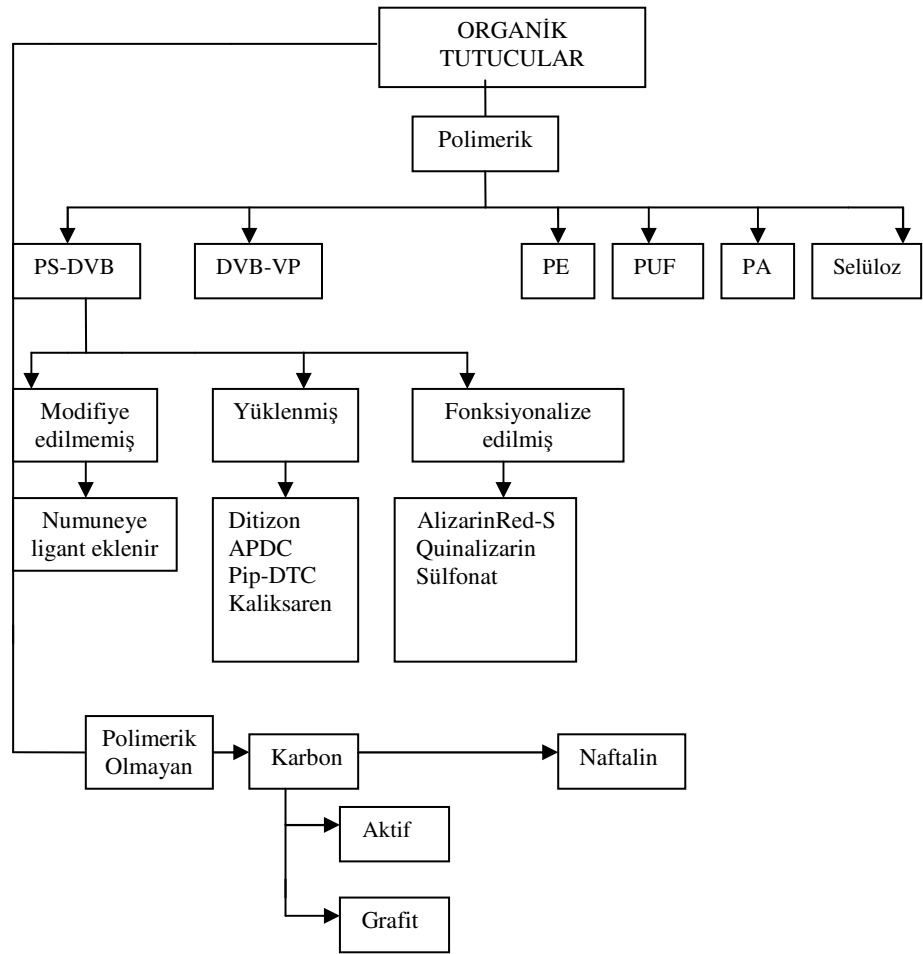
Şekil 2.10. Hidroksikinolinle immobilize edilmiş silika reçinesi

Organik sorbentler, polimerik ve polimerik olmayan sorbent olmak üzere ikiye ayrılır. Polimerik sorbentler silika bağlı tutuculardan daha avantajlıdır. Dezavantajı ise kullanmadan önce uzun süre yıkanmaları gerekmektedir. Eser elementlerin polimerik sorbentlerle tayini ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Birçok uygulamada eser elementler için seçici olan polimerik zincirli yeni sorbentler sentez edilmiştir. Eklene fonksiyonel gruplarla, polimerik sorbentlerin etkisi, parçacık büyüklüğü, yüzey alanı gözenek iç çapına bağlıdır. **Şekil 2.11** de organik tutucuların şematik gösterimi verilmiştir. Amberlit XAD serisi reçineler polimerik tür tutucuların büyük bir bölümünü oluşturmaktadır.

PS-DVB'nin hidrofobik karakterinden dolayı bu sorbent üzerinde eser elementlerin tutturulmasında numuneye ligant eklenmesi gerekir. İnorganik ligantlar da kullanılabilmesine rağmen Amonyumprolidinditiyokarbamat, 8-hidroksikinolin gibi organik ligantlar tercih edilir. Ayrıca PS-DVB' ye fiziksel adsorpsiyonla eklenebilen ditizon gibi ligantlarda bulunmaktadır. Ancak ligantların yüklenmesi ile hazırlanan reçinelerin tekrar yenilenebilmesi zor olduğundan kimyasal olarak fonksiyonize edilmiş reçineler de kullanılabilir. Son çalışmalarda fonksiyonize edilmiş reçineler

için yaygın olarak kullanılan ligantlar arasında poli(ditiyokarbamat) (PDTC), alizarin red-S, kromotropik asit (CA), tiron ve tiyosalisiklik asit (TSA) bulunmaktadır. Ayrıca sülfonlanmış PS-DVB, polar organik bileşiklerle yüksek ekstraksiyon verimi, yüksek hidrofilik özellik göstermesinden dolayı çok kullanılmaktadır.

Eser elementlerin polimerik sorbentlerle tayin ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Eser elementler için seçici olan polimerik zincirli yeni sorbentler sentez edilmiştir. Eklenen fonksiyonel gruplarla, polimerik sorbentlerin etkisi, parçacık büyüklüğü, yüzey alanı ve gözenek iç çapına bağlı olarak değişmektedir. (Camel, 2003).



Şekil 2.11. Organik tutucuların şematik gösterimi (PS-DVB, polistirendivinilbenzen; DVB-VP, Divinilbenzenvinilprolidin; PE, Polietilen; PUF, poliüretanköpük; PA, poliakrilat; APDC, Amonyumprolidinditiyokarbamat; pip-PTC, piperidin ditiyokarbamat (Camel, 2003).

2.10. Amberlit XAD Reçineleri

Amberlit XAD reçinesi iki ana gruba ayrılır:

- 1) Polistiren-divinil benzen (PS-DVB) esaslı reçineler,
- 2) Poliakrilik asit ester (PAA-E) esaslı reçineler.

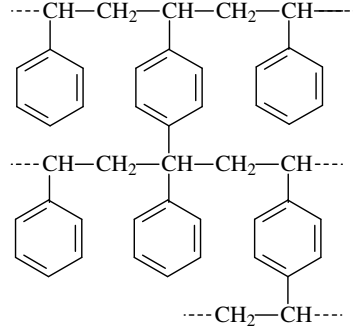
Amberlit XAD reçineleri, C₁₈, silika jel ve benzer sorbentlerle karşılaştırıldığında asidik veya bazik çözeltilerde ve bütün organik çözücülerde daha kararludur. Bunlar, makro gözenekli yapıya sahip olması nedeniyle organik maddelerin ve organik metal komplekslerin adsorplayıcısı olarak yaygın olarak kullanılmıştır. Amberlit XAD reçinelerinin bazı özellikleri **Çizelge 2.5** de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Amberlit XAD reçinelerinin karakteristik özellikleri (Soylak, 2001).

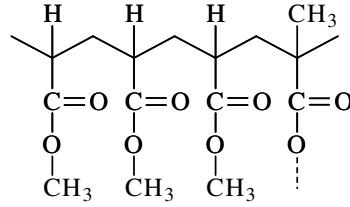
	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (Å°)	Gözenek Hacmi (% ml/g)	Dipol Moment (D)
A-Polistirendivinilbenzen				
Amberlit XAD-1	100	200	35,2	0,3
Amberlit XAD-2	330	90	42	
Amberlit XAD-3	526	44	38,2	
Amberlit XAD-4	750	50	51	0,3
Amberlit XAD-5	415	68	43,4	
Amberlit XAD-16	825	100	60	
Amberlit XAD-1180	650	140	65	
B-Poliakrilik asit ester				
Amberlit XAD-6	663	498	49,3	
Amberlit XAD-7	450	80	55	1,8
Amberlit XAD-8	140	250	52	1,8
Amberlit XAD-9	70	370		
Amberlit XAD-11	170	350		

XAD-1, -2, -3, -4, -5, -16 ve 1180 reçineleri hidrofobik apolar yüzeye sahip polistiren- divinil benzen (PS-DVB) kopolimerleridir. Bunlar, XAD reçineleri arasında yüzey alanı en düşük olanlardır. PS-DVB kopolimerleri hidrofobik yapılarından dolayı çok az su absorplarlar ve kolayca ıslanmazlar. Aromatik karakterde olup, iyon değiştirme kapasitesine sahip değildirler.

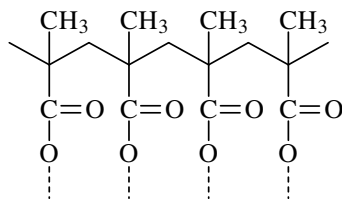
Amberlit XAD-6, -7, -8, -9 ve -11 reçineleri, hidrofilik yüzeye ve orta seviyede polariteye sahip poliakrilik asit ester (PAA-E) polimerleridir. Bunlar kolayca ıslanırlar ve daha çok su absorplarlar. Bu reçineler aromatik değildir ve çok az iyon değişim kapasitesine sahiptir. Amberlit XAD reçinelerinin açık yapıları **Şekil 2.12** ve **Şekil 2.13** de verilmiştir.



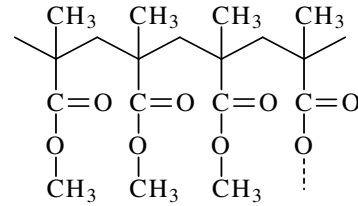
Şekil 2.12. Amberlit XAD-1, -2, -3, -4,-5, -16, -1180 (Polistiren-Divinilbenzen Kopolimerleri)



Amberlit XAD-6



Amberlit XAD-7



Amberlit XAD-8

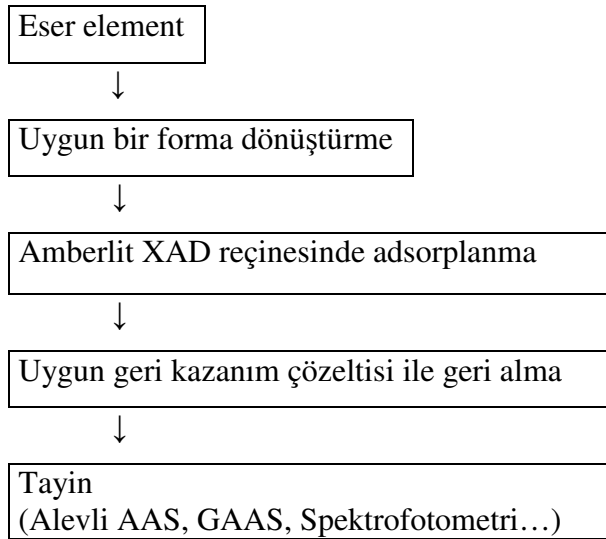
Şekil 2.13. Poliakrilik Asit Ester (PAA-E) polimerleri (Soylak ve ark., 2001)

PS-DVB ve PAA-E reçinelerinin kimyasal yapılarındaki farklılık, her reçinenin elüsyon etkinliğini ve ıslanabilirliğini etkiler. Amberlit XAD reçinelerinin bileşikleri absorplama yeteneği, spesifik yüzey alan, polarite ve spesifik gözenek hacmine bağlıdır.

Genellikle en yüksek yüzey alanına sahip reçineler tercih edilir (XAD-4, XAD-16). Geniş yüzey alanlı ve makro gözenekli Amberlit XAD reçineleri, çeşitli bileşiklerin ön deriştirilmesi, izolasyonu ve kromatografik ayrımı için aktif karbona göre daha etkilidir. Çünkü elüsyon için daha uygundur ve kirlilik riski yoktur. Ayrıca Amberlit XAD reçineleri alümina ve silika jelden daha yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir (Soylak ve ark., 2001).

2.10.1. Amberlit XAD Reçinesine Metal Komplekslerin Adsorpsiyonu

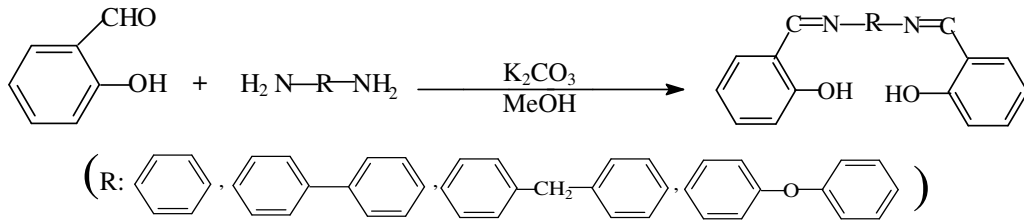
Amberlit XAD Reçineleri, fiziksel özellikleri ve yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı eser metal önderiştirilmesinde, sulu ortamlarda metal komplekslerinin adsorpsiyonunda sıklıkla kullanılır. Önderiştirme/ayırma uygulamalarının prensibi, Amberlit XAD kopolimerlerinde metal komplekslerinin adsorpsiyonu şeklindedir ve şematik olarak **Şekil 2.14** de görülmektedir.



Şekil 2.14. Amberlit XAD reçineleriyle eser metallerin önderiştirilmesi (Soylak ve ark.,2001)

2.11. Schiff Bazlar

Primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu vermesi sonucu oluşan ve karbon-azot çiftli bağıyla (imin bağıyla) tanımlanan bileşikler schiff bazlar olarak adlandırılmaktadır. Literatürde yer alan birçok çalışmada, değişik özelliklere sahip schiff bazlar elde edilmiş ve bu schiff bazların metal komplekslerinin yapıları incelenmiştir (Uçan, 2000). Schiff bazların elde edilmiş reaksiyonu ve yapıları **Şekil 2.15** de verilmiştir.



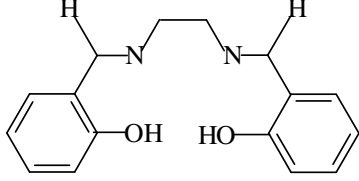
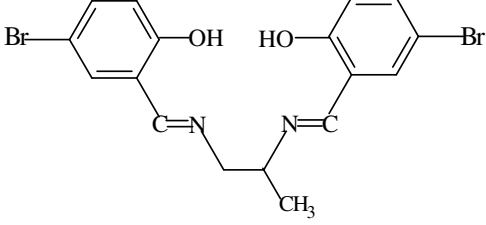
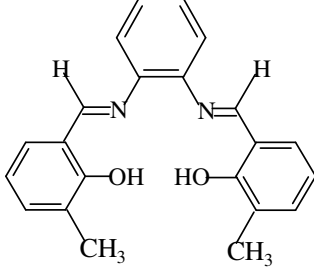
Şekil 2.15. Schiff bazların elde edilmiş reaksiyonları ve yapıları

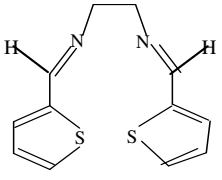
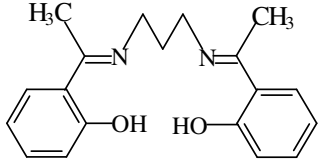
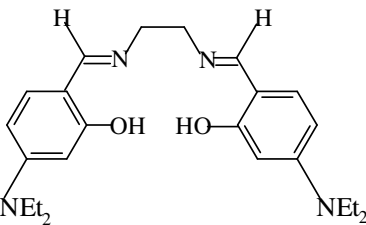
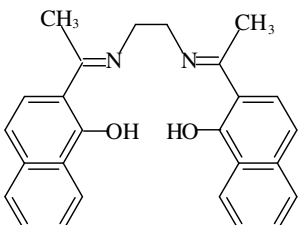
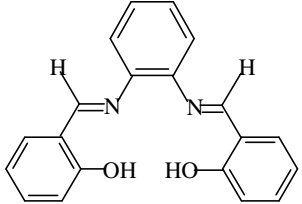
Schiff bazlar, üzerlerinde bulunan N, S, O donör atomları ile kolayca kompleks bileşikler oluşturmaktadır. Sözü edilen donör atomların türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks bileşik sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmemektedir. Ligantın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligant ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleks bileşiğin yapısı üzerinde etkili olmaktadır. Bulundurdıkları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak schiff bazlar, NO, N₂O₂, ONO, ONS, NS tipi ligand olarak tanımlanmaktadır. Bu ligantlar, tanımlandıkları türe adını veren donör atomları üzerinden metal atomlarıyla koordinasyon bağı yaparak çok dişli kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Salisilaldehit türevi schiff bazlar salen olarak isimlendirilir. Aldehitlerle aminlerin kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen schiff bazlar, ligantların önemli bir sınıfını oluşturmakta ve belli metal iyonları için mükemmel seçici özelliği göstermektedir. Hemen hemen tüm metaller, schiff bazlarla 1:1 kompleksler oluşturmaktadır. Schiff bazların yapısı belli iyonlar için uygun geometrik yapıda kompleksleşme ve belli iyonlar için yüksek seçicilik, hassaslık ve kararlılık sağlamaktadır. Katyon taşıyıcı olarak schiff bazlar, birçok çalışmada bakır(II), alimünyum(III), civa(II), nikel(II), gümüş(II), kurşun(II) gibi katyonların tayininde iyon seçici elektrot olarak kullanılmıştır (Dindar ve ark., 2010; Gupta ve ark., 2006).

2.11.1. Schiff Baz Türevleri ile Yapılan Katı Faz Ekstraksiyonu

Aldehitlerle aminlerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen schiff bazlar ligantların önemli bir sınıfını oluşturur. Schiff bazlarla fonksiyonize edilmiş polimerik yapılar, C=N bağının oluşumu ile sentez edilir ve birçok önemli çalışmada metallerin önderiştirilmesinde kullanılmıştır. **Çizelge 2.7** da farklı schiff baz ligantlarının SPE' de kullanımları görülmektedir.

Çizelge 2.7. Farklı schiff baz ligantlarının SPE' de kullanımları.

Schiff Baz	Katı Faz	Ekstrakte Edilen Element	Referans
 <p>N,N'-bis(salicylidin)etilendiamin (NNDED)</p>	XAD-4	Pb(II) ve Bi(III)	(Kim ve ark., 2005)
	C18-Silika	Pb(II)	(Mohammadhosseini ve Tehrani, 2006)
 <p>Bis(5-brom-2-hidroksibenzenalhit)-1,2 propandiimin</p>	C18-Silika	Cu(II)	(Fathi ve Yaftian, 2009)
 <p>N,N'-bis (3 metilsalicylidin) ortofenilendiamin (MSOPD)</p>	C18-Silika	Ni(II)	(Khorrami ve ark., 2004)

Çizelge 2.6. Devamı..			
Schiff Baz	Katı Faz	Ekstrakte Edilen Element	Referans
 <p>Etanamin, N,N-bis(2-thienyl methylene)</p>	C18-Silika	Pb(II)	(Hashemi ve ark., 2001)
 <p>Bis (2-hidroksiasetofenon)-1,3-propandiimin (BHAPN)</p>	(SDS) yüklü Alümina	Zn(II), Ni(II), Fe(III), Pb(II)	(Ghaedi ve ark., 2009)
 <p>Salen(NEt₂)₂</p>	Silika	Cu(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II)	(Kim ve ark., 2006)
 <p>2,2'-[1.2etandilbis(nitriloetilidin)]bis(1-naftalin)</p>	C18-silika	Cu(II)	(Shamsipur ve ark., 2000)
 <p>N,N'-bis(salisilidil)1,2'fenilendiamin</p>	Aktif karbon	Cu(II)	(Gohalivand ve ark., 2007)

2.12. SPE Yönteminde Geri Kazanıma Etki Eden Parametreler

2.12.1.Yıkama (Şartlandırma)

2.12.1.1. Yıkama Basamağı

Ultra eser element tayinlerinde yıkama işlemi tekrar tekrar yapılmalıdır. Adsorbandan kaynaklanan eser element türleri olabilir. Örneğin, kör ekstraktaki eser miktar Zn, Cu ve Fe içeriği C18-silikadan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

2.12.1.2. Çözücü Şartlandırması

Bazı sorbentler şartlandırma olmadan kullanılmasına rağmen bu durum tavsiye edilmemektedir. Bu basamakta, kalan kirlilikler ve katı faz yatağındaki hava uzaklaştırılır. Ayrıca analitin yüksek oranda tutturulması için bu basamak önemlidir. Koşullandırma çözücüsünün yapısı, fonksiyonel grupların işlevselliğini arttırmak için katı sorbentin yapısına uygun olmalıdır. Şartlandırma çözücüsünün yapısı, katı sorbentin yapısına bağlıdır. Örneğin, C18-silika veya PS-DVB gibi apolar adsorbanlar için yıkama çözücüsü olarak metanol, arkasından pH ve iyonik güç bakımından numuneye benzer su veya sulu tamponlar kullanılır.

2.12.2. Yükleme

2.12.2.1. Numune Hacmi

SPE yönteminde kontrol edilmesi gereken önemli bir parametrede sorbent üzerinden geçirilebilen numune hacmidir. Bu numune hacmi, kantitatif olmaksızın, verilen sorbent kütlesi başına süzulebilecek maksimum numune hacmidir. Sorbent miktarı ile birlikte hem eser element ve sorbentin yapısına hem de numunedeki analit konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Ayrıca katı tutucunun paketlenme şekline de bağlıdır. Örneğin, diskler de kartujlardan daha fazla numune hacmi kullanılabilir. Bu amaç doğrultusunda numunenin yapısı da dikkate alınmalıdır, Numuneye ligantların eklenmesiyle katı tutucu üzerinden geçirilebilecek numune hacmi azalır. Metal

iyonlarının zenginleştirme verimi, kolon yöntemi ve fazla miktarda örnek hacmi kullanılarak arttırılabilir.

2.12.2.2. Numune Akış Hızı

Numune akış hızı, numunenin katı tutucu üzerinden geçişi için gerekli zaman en aza indirilerek numunenin katı faz üzerinden geçiş süresi kantitatif alıkonmayı sağlamak için ayarlanmalıdır. Bu parametre, numune hacmini doğrudan etkiler ve akış hızının artmasıyla analitin kantitatif alıkonması azalır. Numune akış hızı, kartuş ve kolonda dakikada 0,5–5,5 mL iken, disklerde bu değer 10 mL 'ye kadar olabilmektedir (Camel, 2003).

2.12.2.3. Numune pH

Katı faz üzerinde eser elementlerin yüksek oranda tutunması için önemli bir parametredir. Katı fazın yapısı pH'yı etkileyen önemli bir faktördür. Numune pH'sının ayarlanması, eser elementlerin seçici olarak tutunmasını sağlamak için önemlidir. Özellikle iyon değiştirici reçinelerde numune pH sınırın doğru ayarlanması zenginleştirme için önemlidir. Örneğin, katyonik reçinelerin kullanımında düşük pH'da katı faz üzerinde tutunma, proton ve katyonik türler arasında yarıştan dolayı ekstraksiyon verimini düşürür. Amberlit XAD reçinelerinden ağır metal iyonlarının yüksek verimle geri alımı için pH önemli bir parametredir. pH'yı ayarlama genellikle tampon çözeltiler kullanılır.

2.12.2.4. Numune Matriksi

Eser elementlerin önderiştirme ve ayırma uygulamalarında örneğin matriks bileşenleri önemlidir. Metal iyonlarının birbirinden seçici olarak ayrılması, önderiştirilmesi ve yüksek metal iyon içeriğine ulaşılması, uygun maskeleyicilerin kullanılması, pH'nın değiştirilmesi, elüent tipinin değiştirilmesi ve uygun kompleks yapıcı maddelerin kullanımı ile sağlanır (Soylak ve ark., 2001). Numune matriksinde ligantların varlığı ile ligantlarla eser elementlerin kararlı kompleks oluşturması, eser elementlerin katı faz üzerinde tutunmasını sağlayarak matriks etkisini azaltır. Ligant ile

elementin güçlü bir kompleks yapı oluşturması, katı faz üzerinde metalin serbest kalmasını engeller. Ayrıca ligantların varlığı SPE tekniğine seçicilik kazandırır. Sonuç olarak, numunedeki iyonik güç, eser elementlerin tutunmasını etkileyeceğinden SPE yönteminde kontrol edilmesi gereken önemli bir parametredir.

2.12.3. Geri Alma

2.12.3.1. Geri Kazanım Çözeltisinin Yapısı

Geri kazanım çözeltisinin yapısı, geri kazanım için verimlilik, hedef türlerde seçicilik ve kullanılan yöntemle uyumluluk özellikleri taşınmalıdır. Analitin geri alınmasında geri kazanım çözeltisinin küçük hacmi ile çalışılması zenginleştirme veriminin yüksek olması açısından önemlidir. Aseton, inorganik asitler, aseton içinde çeşitli derişimlerde inorganik asit çözeltileri çalışmalarda sıklıkla kullanılan geri kazanım çözeltileridir (Madrakian ve ark., 2008; Ghaedi ve ark., 2009; Duran ve ark., 2009). Geri kazanım çözeltisi hedef türlerin verimli ve nicel olarak geri alınımını sağlamalıdır. Geri kazanım çözeltisi ile seçicilik sağlanabilmelidir. Örneğin, hedef türler sorbent üzerinde zayıf tutunuyorsa geri alım kapasitesi düşük elüsyon çözeltileri ile seçicilik sağlanabilir.

Son olarak, elüsyon çözeltisi analiz tekniği ile uyumlu olmalıdır. Özellikle FAAS ve GFAAS cihazları ile yapılan analizlerde geri alım çözeltisi olarak H_2SO_4 , HCl yerine HNO_3 çözeltisi tercih edilmelidir.

2.12.3.2. Geri Kazanım Çözeltisinin pH'sı

Katı sorbent üzerinde eser elementlerin tutunması genellikle pH' ya bağlı olduğundan geri kazanım çözeltisinin pH 'nın ayarlanması, SPE tekniğinin seçiciliğini arttırabilir. Örneğin, Eriochrom black-T(ERT)-fonksiyonel-silika jel sorbenti ile yapılan metal tayininde, Mg(II) için pH, 4 ile elüe edilirken, Zn(II) için, 5-6 pH aralığı yeterli olmaktadır (Camel, 2003).

2.12.3.3. Geri Kazanım Çözeltilisinin Akış Hızı

Geri kazanım çözeltilisinin akış hızı, hedef türlerin nicel olarak geri kazanımını sağlamak için yeterince düşük olurken aşırı duraklamadan kaçınmak içinde yeterince yüksek olarak ayarlanmalıdır. Kartujlar için geri kazanım çözeltilisinin akış hızı 0,5-5 mL/dak arasında değer alırken diskler için bu değer 1–20 mL/dak olarak ayarlanmalıdır. Geri kazanım çözeltilisinin akış hızı artarken, geri kazanımın tamamlanması için daha büyük bir geri kazanım çözeltisi hacmi gerekir.

2.12.3.4. Geri Kazanım Çözeltilisinin Hacmi

Geri kazanım çözeltilisinin hacmi zenginleştirme verimine etki eden önemli bir parametredir. SPE yönteminde kullanılan kartujlar için geri kazanım çözeltisi hacmi $2 \times (120 \mu\text{L}/100 \text{ mg sorbent})$ iken diskler için bu değer 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$ sorbent olarak belirlenmiştir. Geri Kazanım çözeltilisinin hacmi, derişimi arttıkça azalabilir ancak bu durum FAAS ile yapılan analizlerde problemlere neden olabilir.

Eser elementlerin SPE yönteminde geri kazanım basamağında geri kazanım çözeltisi hacminin 2 adımda uygulanması ekstraksiyon verimini artırır. Örneğin 10 mL olarak belirlenen geri kazanım çözeltisi hacminin, 1×10 mL yerine 2×5 mL şeklinde uygulanması tavsiye edilir (Camel, 2003).

2.12.4. Diğer Parametreler

2.12.4.1. Kolon

Tipik önderiştirme kolonu, 1cm iç çaplı ve 10 cm uzunluğundadır. Daha küçük iç çaplı kolonlarda çözeltilinin akış hızı azalır. Daha büyük iç çaplılarda ise metal iyonlarının geri alımı düzenli değildir. Amberlit XAD kopolimerleri ile doldurulan ayırma kolonları eser metallerin ayrılması ve önderiştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Soylak ve ark., 2001).

2.12.4.2. Ligant Türü ve Değişimi

Amberlit XAD kopolimerleri ile önderiştirme çalışmalarında, yapılarında hidrofobik grup bulunduran ve metallerle nötr kompleks yapılar oluşturabilen sodyum dietilditiyokarbamat (Na-DDTC), 1-nitrozo-2-naftol (NN), 1-(2-piridilazo) 2-naftol (PAN), 8-hidroksikinolin, amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC), gibi ligantlar önerilir (Soylak ve ark., 2001). Ligant değişimleri sorbent üzerinde metal komplekslerinin tutunmasını etkilemeyecek oranda hazırlanır ve bu değer toplam metal değişiminden yaklaşık 10-20 kat daha büyüktür. Ligant çözeltisi günlük olarak hazırlanmaktadır (Soylak ve ark., 2001).

2.13. XAD Reçinelerini Hazırlama Yöntemleri

Amberlit XAD kopolimerleri ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında ekstrakt içinde Amberlit XAD kopolimerlerinden kaynaklanan yabancı maddeler bulunabilir. Bu yabancı maddeler, Amberlit XAD reçinelerinin üretimi aşamasında kullanılan yapay bileşiklerden kaynaklanır. Reçinenin kendisinden oluşan bu safsızlıklara reçine artefaktı denir. Reçinenin bu safsızlıklardan arındırılması için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu amaçla organik çözücülerle (metanol, aseton, heksan, dimetilsülfoksit ve su gibi) ardı ardına yıkama işlemi yapılır. Yıkama işleminin ardından XAD reçineleri metanol içinde saklanır (Daignault ve ark.,1988).

2.14. Reçinelerin Kullanım Zorlukları

Reçineler havadan, sıcaklıktan, çözücülerden ve adsorbe edilen maddelerden etkilenir. Özellikle metanolde saklanmaları tekrarlanabilir sonuçlar alınmasını kolaylaştırmaktadır.

2.15. Polimerik Reçine ve Şelatlaştırıcının Özellikleri

- 1) Şelatlaştırıcı ya sıvı olmalı ya da sıvı bir fazda tutulmalıdır.
- 2) Şelatlaştırıcı ve çözücü sulu ortam içinde minimum çözünürlük göstermelidir.
- 3) Polimerik reçine, emdirme esnasında tamamen genişleyebilmeli ve olduğu gibi kalmalıdır.
- 4) Emdirme metodu, şelatlaştırıcı ya da polimerin özelliklerine zarar vermemelidir.

2.16. Şelatlaştırıcı Adsorplanmış İdeal Reçinenin Özellikleri

- 1) Reçine ortamı içinde şelatlaştırıcı hareketliliği ve sulu faz ve reçine ortamı arasında metal hareketliliği iyi olmalıdır.
- 2) Adsorplama kapasitesi yüksek olmalıdır.
- 3) İyon seçici faktörler yüksek olmalıdır.
- 4) Fiziksel ve kimyasal sağlamlık iyi olmalı ve şelatlaştırıcı kaybı az olmalıdır (Kantipuly, 1990).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan deiyonize su ($10 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) Elga su arıtma sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Deneylerde kullanılan cam malzemelerin temizlenmesi için; deterjanlı sıcak su ile yıkama yapılmış ve daha sonra % 10'luk HNO_3 ve deiyonize su ile durulanmıştır. Cam malzemeler $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de etüvde kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- 1) Amberlit XAD-4 polimerik reçinesi, Sigma
- 2) Salisilaldehit, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, % 98' lik $d=1,17 \text{ g/mL}$, Merck
- 3) Diaminosiklohegzan, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$, % 90'lık $d=0,931 \text{ g/mL}$, Aldrich
- 4) Nitrik asit, HNO_3 , % 65' lik $d=1,4 \text{ g/mL}$, Merck
- 5) Hidroklorik asit, HCl , % 37'lik $d=1,19 \text{ g/mL}$, Carlo Erba
- 6) Asetik asit, CH_3COOH , % 99,8'lik, $d=1,05 \text{ g/mL}$, Merck
- 7) Sodyum asetat, CH_3COONa , % 98'lik, Merck
- 8) Cu (II) nitrat çözeltisi (Merck 1000 mg/L 0,5 mol/L HNO_3 içerisinde % 99,5)
- 9) Pb (II) nitrat çözeltisi (Merck 1000 mg/L 0,5 mol/L HNO_3 içerisinde % 99,5)
- 10) Nikel (II) nitrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, % 98,5'lik, Merck
- 11) Fosfat Kayası, BCR 032 (*Moroccan Phosphate Rock*) Sertifikalı Referans Madde, (Avrupa Komisyonu Referans Materyaller ve Ölçümler Enstitüsü, Belçika - *European Commission, Institute for Reference Materials and Measurements IRMM, Belgium*)
- 12) Endüstriyel Atık Su, BCR-715 (*Industrial Effluent Wastewater*) Sertifikalı Referans Madde, (Avrupa Komisyonu Referans Materyaller ve Ölçümler Enstitüsü, Belçika - *European Commission, Institute for Reference Materials and Measurements IRMM, Belgium*)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada metal içeriklerinin belirlenmesinde UNICAM 929 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. FAAS cihazında UNICAM oyuk katot lambası, hava–asetilen alev (yanıcı gaz akış hızı 1,50 L/min), 0,5 nm spektral bant genişliği ve 7 mm alev uzunluğu kullanılmıştır. Bakır, Kurşun ve Nikel için dalga boyu sırasıyla 324,8, 217,0 ve 232 nm, lamba akımı ise sırasıyla 4, 8 and 12 mA olarak ayarlanmıştır. pH ölçümleri JENWAY 3040 dijital pH-metre ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen schiff bazının ¹H-NMR için, AC–200 Bruker marka 400 MHz’lik Avençe II NMR adlı spektrofotometre kullanılmıştır. Schiff bazı ve reçinelerin FT-IR spektrumları için, Bruker Vertex 80v spektrofotometre kullanılmıştır. Elementel analizi ise TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enstrümental Analiz Laboratuvarında yapılmıştır. Tartımlar Avery Berkel marka (0,0001 duyarlılıkta) terazi ile gerçekleştirilmiştir. Saflaştırılan Schiff bazının erime noktasını tayin etmek için Gallenkamp Elektrotermal dijital göstergeli erime noktası tayini cihazı kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Reaktifler ve Standart Çözeltiler

Bu çalışmada, bazı ağır metallerin katı sıvı ekstraksiyon tekniği ile önderiştirilmesi ve çözelti ortamından ayrılmasında, Amberlit XAD–4 reçinesini fonksiyonelize etmek için N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin (SCHD) reaktifi sentezlenmiştir. Bu reaktifin sentezi salisilaldehit ile diaminosiklohegzandan **Bölüm 3.2.2**'de verilen yönteme göre gerçekleştirilmiştir (Khorrami ve ark., 2004; Kim ve ark., 2006; Gohalivand ve ark., 2007).

Yöntemin doğruluğunun belirlenmesi amacıyla sertifikalı referans standart maddeler (BCR–715 Endüstriyel Atık su ve BCR-032 Fosfat kayası) kullanılmıştır. BCR-032 Fosfat kayasının çözünürleştirilmesi ve seyreltilmesi **Bölüm 3.2.1** de verilmiştir.

Amberlit XAD–4 reçinesini kullanmadan önce asidik ve bazik safsızlıkları uzaklaştırmak için önce 2 M HCl ve daha sonra 2 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Sentezlenen Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesini her kullanımdan önce şartlandırmak ve kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla 0,5 mol/L HCl ve HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır.

3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

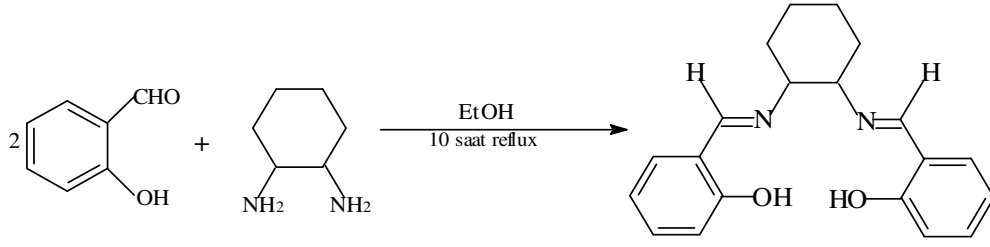
Ekstraksiyon parametreleri her bir metal için ayrı ayrı belirlenmiştir. Bu amaçla $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun hesaplanan miktarda tartılıp, çözünürlüğü arttırmak ve kap yüzeyinde tutunmayı önlemek amacıyla HNO_3 ile asitlendirilerek 1000 mg/L Nikel(II) stok çözeltisi hazırlanmıştır. (1000 mg/L derişimde asitlik 0,5 mol/L'dir). Cu(II) ve Pb(II) stok çözeltisi olarak 1000 mg/L Cu(II) ve 1000 mg/L Pb(II) standart çözeltileri kullanılmıştır. Kalibrasyon çözeltileri metal iyonlarının stok çözeltilerinden uygun hacimler alınarak hazırlanmıştır.

Sentezlenen Amberlit XAD-4-SCHD reçinesi kullanılmak suretiyle yapılan eser element analizine pH'nın etkisinin incelenmesinde 0,5 mol/L hidroklorik asit ve 0,5 mol/L amonyak çözeltileri kullanılmıştır. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tampon çözeltisi, 1 M CH_3COONa çözeltisine 1 M CH_3COOH çözeltisinin uygun miktarının eklenmesi ile hazırlanmış ve pH'yı 4-6 aralığında tutmak için kullanılmıştır.

BCR-032 (fosfat kayası) sertifikalı referans maddesine asitle parçalama işlemi uygulanmıştır (Divrikli ve ark. 2003). 1 g fosfat kayası numunesi alınarak 4 mL kral suyu (3 hacim Derişik HCl: 1 hacim derişik HNO_3) ilave edilerek 24 saat bekletilmiştir. Alüminyum blokta kuruluğa kadar ısıtılarak elde edilen kalıntı, soğutulduktan sonra 20 mL 0,5 mol/L HNO_3 asit çözeltisi eklenerek 24 saat bekletilmiştir. Çözelti süzgeç kâğıdından süzülerek 250 mL hacme deiyonize su ile tamamlanmıştır.

3.2.2. N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiaminin Sentezi

Şelatlaştırıcı ligant olarak kullanılan N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin, azot ve oksijen atomlarını içeren dibazik, dört dişli bir ligant olarak tanımlanır. Sentez reaksiyonu **Şekil 3.1**'de verilen N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin ligantı, literatürde verilen yöntemle göre sentezlenmiştir (Khorrami ve ark., 2004; Kim ve ark., 2005; Lu ve ark., 2006; Gohalivand ve ark.,2007).

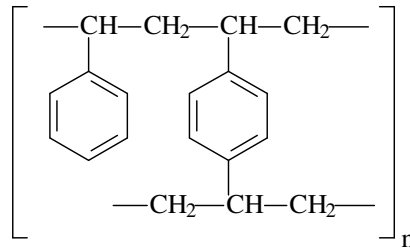


Şekil 3.1. N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin'in sentezi.

Sentez için, 10 mL (20 mmol, 2,46 g) salisilaldehitin etil alkoldeki çözeltilisine, yine 10 mL etil alkolde çözülen (10 mmol, 1,14 g) 1,2-diaminosiklohegzan çözeltilisi yavaş yavaş karıştırılarak ilave edilmiştir. Karışım geri soğutucu altında dört saat karıştırılmıştır. Oluşan N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin kristalleri süzölmüş, etil alkol ve eter ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Erime noktası 102,5 °C, Verim % 87 olarak belirlenmiş ve ürün oluşumunu doğrulamak için FT-IR Spektrumu çekilmiştir. N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin'in FT-IR spektrumu **Şekil 4.1** de verilmiştir.

3.2.3. Amberlit XAD-4 Reçinesi

Amberlit XAD-4 reçinesi, beyaz yarı saydam taneler halinde bulunan, polimerik yapıda bir adsorbandır ve mükemmel fiziksel, kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. Polar çözücülerden hidrofobik molekülleri veya uçucu ortamlardan uçucu organik bileşiklerin adsorplanması için kolon ve batch yöntemlerinde birkaç kez kullanılabilir. Amberlit XAD-4 reçinesi, bakteri oluşumunu engellemek için sodyum klorür ve sodyum karbonat tuzlarının bulunduğu ortamda saklanmaktadır. Bu nedenle kullanmadan önce mutlaka yıkanmalıdır. Amberlit XAD-4 reçinesinin açık yapısı **Şekil 3.2.** de verilmiştir.



Şekil 3.2. Amberlit XAD-4 reçinesinin açık yapısı

Amberlit XAD-4 reçinesi (Sigma) yüzey alanı $725 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, gözenek iç çapı 40 \AA ve yatak boyutu 20–60 mesh olarak değişebilen fiziksel özelliklere sahiptir. Asidik ve bazik safsızlıkları uzaklaştırmak için reçine önce 2 M HCl ve daha sonra 2 M NaOH çözeltisi ile yıkanmıştır. Reçine nötral pH gösterene kadar deiyonize su ardından etanol ile yıkanarak süzülmüştür. Amberlit XAD–4 reçinesi kullanılmadan önce kurutularak IR spektrumu çekilmiştir. Amberlit XAD–4 reçinesinin FT-IR spektrumu **Şekil 4.2** de verilmiştir.

3.2.4. Amberlit XAD–4- N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin Reçinesinin Hazırlanması ve Spektroskopik Özellikleri

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin hazırlanmasında literatürdeki yöntem kullanılmış (Jain ve ark., 1997, Kim ve ark., 2005; Çekiç ve ark., 2004) ve her basamakta FT-IR spektrumu çekilmiştir. Reçinenin hazırlanması aşamasında aşağıdaki basamaklar kullanılmıştır. Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin sentezi için reaksiyon sırasının şematik gösterimi **Şekil 4.3** de verilmiştir.

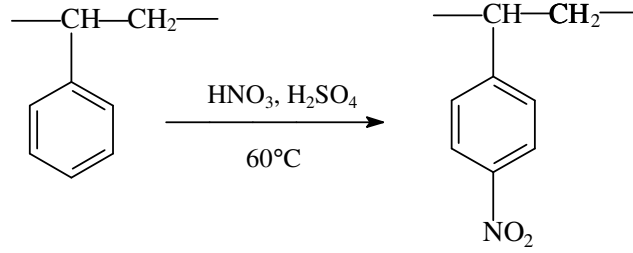
- 1) Nitrolama
- 2) İndirgeme
- 3) Diazolama
- 4) Kenetleme

3.2.4.1. Nitrolama

Nitrolama Karışımının Hazırlanması: Nitrolama karışımı, derişik sülfürik asit üzerine yavaş yavaş ve karıştırarak derişik nitrik asit ($20:50, \text{V/V HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$) eklenerek hazırlanmış ve oda sıcaklığına gelmesi için bir süre beklenmiştir.

Hazırlanan nitrolama karışımı Amberlit XAD–4 reçinesi üzerine sıcaklık $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilmiştir. Sıcaklığın $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ' yi geçmesi

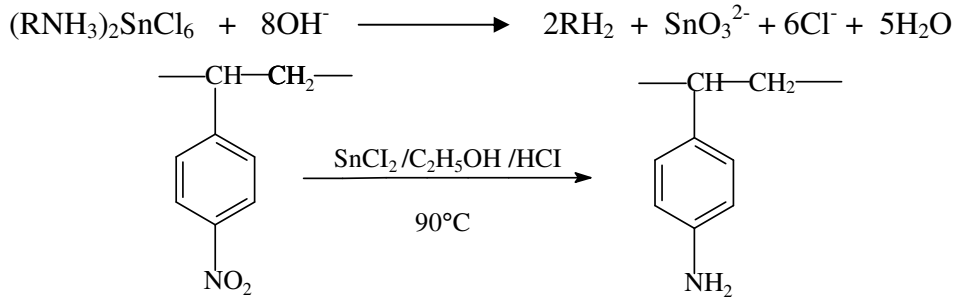
durumunda karışım su banyosunda soğutulmuş ve sonra ilaveye devam edilmiştir. Nitrolama karışımının ilavesi bittikten sonra balona yükseltme borusu takılarak bir saat 60 °C' deki su banyosu içinde karıştırılmıştır. Nitrolanan karışım buzlu soğuk su içine aktarılıp, süzülmüş ve asit uzaklaşana kadar deiyonize suyla yıkanmıştır. Amberlit XAD-4 reçinesinin nitrolama reaksiyonu **Şekil 3.3** de verilmiştir. Nitrolanan reçine (Amberlit XAD-4-NO₂) kurutulduktan sonra FT-IR spektrumu çekilmiş olup **Şekil 4.4**'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Nitrolama reaksiyonu

3.2.4.2. İndirgeme

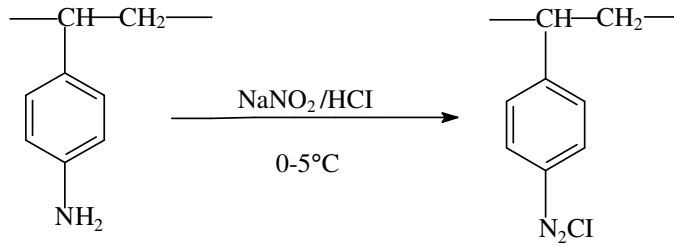
Amberlit XAD-4-NO₂ polimeri, kalay(II) klorür içeren derişik hidroklorik asit ve etanol karışımında 12 saat 90 °C' de refluks edilerek indirgenmiştir. Amberlit XAD-4-NO₂ polimerinin indirgeme reaksiyonu **Şekil 3.4** de verilmiştir. Oluşan amino polimeri süzülerek, deiyonize su ve ardından serbest amino polimeri (Amberlit XAD-4-NH₂) elde etmek için sodyum hidroksit ile yıkanmıştır (R= Amberlit XAD-4). Oluşan amino polimerinin, kurutulduktan sonra FT-IR Spektrumu çekilmiş ve **Şekil 4.5** de verilmiştir.



Şekil 3.4. İndirgeme reaksiyonu

3.2.4.3 Diazolama

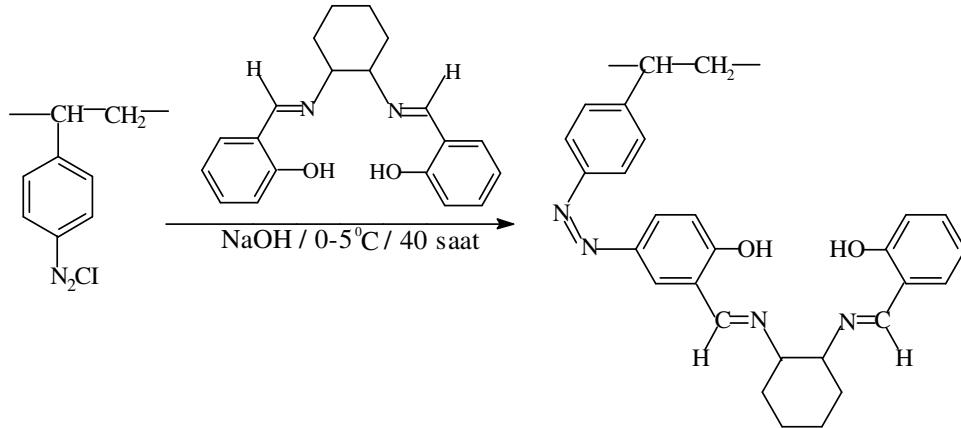
Diazolama için Amberlit XAD-4-NH₂ polimerinin 6 M HCl ile süspansiyonu hazırlanmıştır. Bu karışıma, sodyum nitritin deiyonize sudaki çözeltisi damla damla ilave edilerek bir saat karıştırılmıştır. Diazolanan reçine, 0-5°C' de süzülüp, buzlu deiyonize suyla yıkanarak ve aynı sıcaklıkta kenetleme reaksiyonuna geçilmiştir. Diazolama reaksiyonu **Şekil 3.5** de verilmiştir.



Şekil 3.5. Diazolama reaksiyonu

3.2.4.4. Kenetleme

Kenetleme için, sentezlenen N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin, %10' luk NaOH çözeltisi içinde çözülerek 0-5 °C' ye soğutulmuştur. Hazırlanan çözelti, sabit hızda karıştırılan diazolanmış reçineye damla damla ilave edilerek 0-5 °C' de 40 saat karıştırılmıştır. Kahverengi taneler süzülüp, nötral pH elde edilene kadar deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Sentezlenen Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin (Amberlit XAD-4-SCHD) reçinesinin FT-IR spektrumu çekilmiş ve **Şekil 4.6** da verilmiştir.



Şekil 3.6. Kenetleme reaksiyonu

3.3. Amberlit XAD-4-SCHD Reçinesi ile Kolon Hazırlanması

0,7 cm iç çapında ve 5 mL hacminde kolonun ucu cam pamuğu ile kapatılarak 0,2 g Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi ile doldurularak reçinenin üstü cam pamuğu ile kapatılmıştır. Kolon daha sonra sırasıyla deiyonize su, 1 M HNO₃, 1 M HCl çözeltileri ve son olarak asit uzaklaşana kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Her bir yıkama işleminden sonra çözeltideki bakır, kurşun ve nikel absorpsiyonu FAAS ile ölçülmüş ve yıkama işlemine FAAS de bakır, kurşun ve nikel absorbans vermeyinceye kadar devam edilmiştir.

3.4. Amberlit XAD-4-SCHD Reçinesinin Metallerin Önderiştirilmesinde Kullanılması

Sentezlenen Amberlit XAD-4-SCHD reçinesinin atık su ve diğer su numunelerinde Cu(II), Pb(II) ve Ni(II)'nin önderiştirilmesinde ve ayrılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Geliştirilen katı sıvı ekstraksiyon yönteminde geri kazanım verimini etkileyen parametreler aşağıdaki başlıklar altında incelenmiş olup, sonuçlar Bölüm 4 de verilmiştir.

1. pH etkisi
2. Geri kazanım çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi
3. Numune hacminin etkisi
4. Geri kazanım çözeltisinin hacminin etkisi
5. Numune akış hızının etkisi
6. Geri kazanım çözeltisinin akış hızının etkisi
7. Yabancı iyon etkisi
8. Metal sorpsiyonuna temas süresinin etkisi
9. Toplam sorpsiyon kapasitesi

Bu parametrelerle birlikte yöntemin doğruluk, kesinlik, tayin sınırı ve gözlenebilirlik sınırı gibi performans özellikleri de belirlenerek genel bir yöntem oluşturulmuştur. Ayrıca Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) için geliştirilen bu yöntemin bazı su numunelerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

3.4.1. pH Etkisi

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi ile bakır, kurşun ve nikel iyonunun sorpsiyonu için uygun pH değerleri kolon yöntemi ile incelenmiştir. Bu amaçla, pH' sı HCl ve NH₃ çözeltileriyle 3-8 aralığındaki değerlere ayarlanan 50 mL hacimli 300 µg/L Cu(II), 600 µg/L Pb(II) ve Ni(II) içeren çözeltilere Bölüm 3.5 de verilen yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar **Şekil 4.7** de verilmiştir.

3.4.2. Geri Kazanım Çözeltisi Türü ve Derişiminin Etkisi

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi ile sorplanan bakır, kurşun ve nikel iyonunun geri kazanımına, geri kazanım çözeltisi türü ve derişiminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, 50 mL hacimli 300 µg/L Cu(II), 600 µg/L Pb(II) ve Ni(II) içeren çözeltiler (pH=5,6), yaklaşık 1 mL/dak akış hızında 0,2 g reçine ile doldurulan kolondan geçirilmiştir. Reçine üzerinde sorplanan analit iyonlarının geri alımı için **Çizelge 4.1** de verilen geri kazanım çözeltileri kullanılmıştır. Bakır, kurşun ve nikel iyonlarının geri kazanım yüzdeleri hesaplanmış ve sonuçlar **Çizelge 4.1** de verilmiştir.

Çizelge 4.1 deki sonuçlardan en yüksek geri kazanımı veren hidroklorik asit ve nitrik asitin 10 mL hacimde 0,05-4,0 M derişim aralığındaki çözeltileri kullanılarak bakır, kurşun ve nikel iyonunun geri kazanım yüzdesi hesaplanmıştır. Bakır, kurşun ve nikel iyonu için, geri kazanım yüzdesinin asit türü ve derişimi ile değişimi sırasıyla **Şekil 4.8**, **Şekil 4.9** ve **Şekil 4.10** da verilmiştir.

3.4.3. Numune Hacminin Etkisi

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi ile eser elementlerin katı faz ekstraksiyonuna numune hacminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla son çözeltideki bakır derişimi 1,5 mg/L, kurşun ve nikel derişimi 3 mg/L olacak şekilde alınan bakır, kurşun ve nikel çözeltilerine 2 mL asetat tamponu eklenerek (pH=5,6) hacimleri deiyonize su ile 50-250-500-750-1000 mL'ye tamamlanarak Bölüm 3.5 de verilen yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar **Şekil 4.11** de verilmiştir.

3.4.4. Geri Kazanım Çözeltisi Hacminin Etkisi

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi üzerinde sorplanan bakır, kurşun ve nikel iyonunun geri kazanımı için, en uygun geri kazanım çözeltisi hacmi kolon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla 50 mL hacimli 300 µg/L Cu(II), 600 µg/L Pb(II) ve Ni(II) içeren çözeltilere (pH=5,6) Bölüm 3.5 de verilen yöntem uygulanmıştır. Reçinede tutunan Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı için 0,5 M HNO₃ çözeltisinin 2, 5, 10, 15, 20, 25 mL hacimleri kullanılmış ve absorbanlar FAAS de ölçülmüştür. Sonuçlar **Şekil 4.12** de verilmiştir.

3.4.5. Numune Akış Hızının Etkisi

Kolondan geçirilen numunenin akış hızı vana yardımıyla kontrol edilerek belirlenmiştir. Asetat tamponu ile pH, 5-6 aralığında ayarlarlanan 50 mL hacimli 300 µg/L Cu(II), 600 µg/L Pb(II) ve Ni(II) içeren çözeltiler 0,58, 1,5, 2,4, 3,5, 4,8, 6, 8,3 mL/dak akış hızında kolondan geçirilerek Bölüm 3.5 de verilen yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar **Şekil 4.13** de verilmiştir.

3.4.6. Geri Kazanım Çözeltisi Akış Hızının Etkisi

Geri kazanım çözeltisi akış hızı, Bölüm 3.5 de verilen yöntem uygulanarak belirlenmiştir. Geri kazanım çözeltisi akış hızı vana yardımıyla yaklaşık 1,1; 1,66; 1,92; 2,4; 3,3; 5,8; 7,5 mL/dak olarak ayarlanmış ve bu akış hızlarında elde edilen çözeltilerin absorpsiyon değerleri FAAS ile ölçülmüştür. Sonuçlar **Şekil 4.14** de verilmiştir.

3.4.7. Yabancı İyon Etkisi

Analit çözeltilerine farklı miktarlarda anyonlar ve katyonlar ayrı ayrı eklenerek Bölüm 3.5 de verilen yöntem uygulanmıştır. Tolerans limiti, yabancı iyon yokluğunda elde edilen analit sinyalini \pm % 5 etkileyen miktar olarak belirlenmiştir. Sonuçlar **Çizelge 4.2** de verilmiştir.

3.4.8. Metal Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

Metal sorpsiyonuna temas süresinin etkisi batch yöntemi ile incelenmiştir. 0,2 g reçine 1,5 mg/L Cu(II), 3 mg/L Pb(II), 3 mg/L Ni(II) içeren 50 mL çözelti ile 3, 5, 10, 15, 25, 35, 45, 60 ve 90 dakika sürelerde 50 mL' lik falkon tüplerde etkileştirilmiştir. Süzütünün absorpsiyon değeri FAAS ile ölçülerek süzüntüdeki bakır, kurşun ve nikel miktarından sorpsiyon yüzdesi hesaplanmış ve sonuçlar **Şekil 4.15** de verilmiştir.

3.4.9. Sorpsiyon Kapasitesi

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) için sorpsiyon kapasitesi batch yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. 0.2 g reçine, 50 mL hacimde 10 mg Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) içeren analit çözeltilerinin her birine ayrı ayrı eklenerek 24 saat etkileştirilmiştir (pH=5,05). Süzütünün absorpsiyon değeri 50 kat seyreltilerek FAAS de ölçülmüş ve süzüntüde kalan bakır, kurşun ve nikel miktarına göre reçinenin ne kadar Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) sorpladığı hesaplanmıştır. Reçinenin sorpsiyon kapasitesi aynı zamanda sorplanan Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) nin 50 mL 0,5 M HNO₃ ile desorpsiyonu sonucu elde edilen çözeltideki Cu(II), Pb(II), ve Ni(II) miktarına

göre de hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların uyumlu olduğu gözlenmiş ve sonuçlar **Çizelge 4.3** de verilmiştir.

3.5. Yöntem

Sentezlenen reçine ile doldurulmuş kolonun temizlenmesi ve şartlandırılması amacıyla 10 mL 0,5 mol/L HNO₃ ve ardından 10 mL 0,5 mol/L HCl çözeltisi ve reçineden asit uzaklaşınca kadar deiyonize su geçirilmiştir. Asetat tamponu ile pH sı 5-6 aralığında ayarlanan 50 mL hacimli 300 µg/L Cu(II), 600 µg/L Pb(II) ve Ni(II) içeren çözelti, yaklaşık 2 mL/dak akış hızında 0,2 g reçine ile doldurulan kolondan geçirilmiştir. Reçineye tutunan Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları 2,5 ml/dak akış hızında 0,5 mol/L HNO₃ çözeltisinin 2×5 mL şeklinde uygulanması ile geri alınmış ve absorbanlar FAAS de ölçülmüştür. Bakır, kurşun ve nikel iyonlarının miktarına göre yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

Geliştirilen yöntem, atık suyu, ırmak suyu, deniz suyu, çeşme suyu gibi çeşitli su örneklerindeki ve seçilen standart referans maddelerdeki Cu, Pb ve Ni düzeylerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.6. Kalibrasyon Eğrisi, Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Limiti

Kalibrasyon eğrileri, belirli derişim aralığındaki bir seri metal çözeltisinin Cu için 324,8 nm, Pb için 217 nm, Ni için 232 nm de absorbanlarının FAAS de ölçülmesi ile elde edilen absorban değerlerinin metal derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir (Şekil 4.16-18). Elde edilen doğrusal aralık, doğru denklemi ve r^2 değerleri **Çizelge 4.4** de verilmiştir.

Bir maddenin gözlenebilme sınırı, bir cihazın “tanık” (blank) örnek için verdiği sinyalden (y) anlamlı şekilde farklı olan sinyale karşılık gelen derişim olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca gözlenebilme sınırının, tanık örneğinin sinyali ile (y_b) tanık örneğin standart sapmasının (s_b) üç katının toplamı kadar sinyal üreten derişim olarak ifade edilir. Bu çalışmada gözlenebilme sınırı, $y_b + 3s_b$ değeri kadar sinyal üretebilen derişimin kalibrasyon grafiği denkleminde bulunmasıyla hesaplanmıştır. Benzer şekilde tayin limiti, $y_b + 10s_b$ değerine karşılık gelen analit sinyalinin, kalibrasyon grafiği denkleminde derişime çevrilmesi şeklinde elde edilmiştir. Bu amaçla, 20 adet

tanık çözeltiliye Bölüm 3.5 de verilen yöntem uygulanmış ve elde edilen sonuçlardan Cu, Pb, Ni için gözlenebilme sınırı ve tayin limiti değerleri hesaplanmıştır.

Ayrıca 300 µg/L Cu(II), 600 µg/L Pb(II) ve Ni(II) içeren 50 mL hacimli çözelti, Bölüm 3.5 de verilen yönteme göre analiz edilerek yöntemin %Bağıl Standart Sapması (% BSS) belirlenerek sonuçlar **Çizelge 4.4** de verilmiştir.

3.7. Reçinenin Dayanıklılığı ve Tekrar Kullanılabilirliği

Reçinenin dayanıklılığı ve tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi için 50 mL hacimli 300 µg/L Cu(II), 600 µg/L Pb(II) ve Ni(II) içeren çözeltiler, aynı kolon kullanılarak yönteme göre belli aralıklarla analiz edilerek bakır, kurşun ve nikelin yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Her bir kullanımından sonra reçinenin temizlenmesi için kolondan sırasıyla 10 mL hacimlerde 0,5 M HNO₃ ve 0,5 M HCl çözeltisi ve reçineden asit uzaklaşınca kadar da deiyonize su geçirilmiştir. Kolon kullanım sayısı ile yüzde geri kazanımın değişimi **Şekil 4.19** da verilmiştir.

3.8. Yöntemin Geçerliliği ve Uygulamaları

Yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla çeşitli Standart referans maddelerinde, sentetik ve metal eklenmiş su numunelerinde bakır, kurşun ve nikel içerikleri geliştirilen yöntemle analiz edilmiş ve bulunan değerler bilinen değerlerle karşılaştırılmıştır.

3.8.1. Standart Referans Maddelerin Analizi

Yöntemin doğruluğunun belirlenmesi amacıyla iki ayrı Standart referans madde (BCR-715 Endüstriyel Atık su ve BCR-032 Fosfat kayası) kullanılmıştır. BCR-032 Fosfat kayasının çözünürleştirilmesi ve seyreltilmesi Bölüm 3.2.1 de açıklandığı gibi hazırlanarak 269,6 µg/L Cu(II) ve 276,8 µg/L Ni(II) içeren 50 mL hacimli çözeltisi Bölüm 3.5 de verilen yönteme göre analiz edilmiştir. BCR-715 Endüstriyel Atık su ise doğrudan analiz edilmiştir. BCR-715 Endüstriyel Atık su numunesinin 180 µg/L Cu(II), 98 µg/L Pb(II) ve 240 µg/L Ni(II) içeren 50 mL hacimli çözeltisi Bölüm 3.5 de verilen

yönteme göre analiz edilmiştir. Her üç metal için ortalama % geri kazanım değerlerinin % 95 güven seviyesi için güven sınırları belirlenmiş ve sonuçlar **Çizelge 4.5** de verilmiştir.

3.8.2. Su Numunelerinin Analizi

Önerilen kolon yöntemi laboratuarda hazırlanan iki farklı sentetik su numunesine uygulanmıştır. Birinci sentetik su numunesindeki Cu, Pb ve Ni miktarları, BCR-715 standart referans maddesindeki Cu, Pb ve Ni miktarları ile uyumlu (50 mL sentetik numunede 180 µg/L Cu(II), 98µg/L Pb(II) ve 240 µg/L Ni(II)) olarak hazırlanmıştır. İkinci sentetik su numunesi ise hazırlanan birinci sentetik numunenin 50 mL'sinde Na⁺, Ag⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺ iyonlarının her birinden 2 mg olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik su numuneleri Bölüm 3.5 de verilen yönteme göre analiz edilmiştir. Her üç metal için ortalama % geri kazanım değerlerinin % 95 güven seviyesinde güven sınırları belirlenmiş ve sonuçlar **Çizelge 4.6** da verilmiştir.

3.8.3. Yöntemin Metal Eklenmiş Su Numunelerine Uygulanması

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi, Samsun organize sanayi bölgesinden alınan atık su, Doğupark Mert Irmağından alınan ırmak suyu, Yeşilyurt Limanı yanından alınan deniz suyu ve araştırma laboratuvarından alınan çeşme suyunda, Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının tayininde kullanılmıştır.

Önerilen yöntem ile analiz edilecek atık su, ırmak suyu ve deniz suyu numuneleri 0,45 µm gözenek genişliğindeki selüloz nitrat filtreden vakumla süzölmüştür. Süzöntü asit ve deiyonize suyla yıkanmış şişelere alınarak birkaç gün içerisinde yöntem uygulanmıştır. Çeşme suyu numuneleri ise hiçbir ön işlem yapılmadan doğrudan kullanılmıştır. 200-1000 mL hacimli su numunelerine farklı derişimlerde Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları ayrı ayrı eklenerek metal içerikleri Bölüm 3.5 de verilen yönteme göre belirlenmiştir. Geri kazanım çözeltilerin absorbanı FAAS ile ölçölmüş, geri kazanım yüzdeleri hesaplanmış ve sonuçlar **Çizelge 4.7** de verilmiştir.

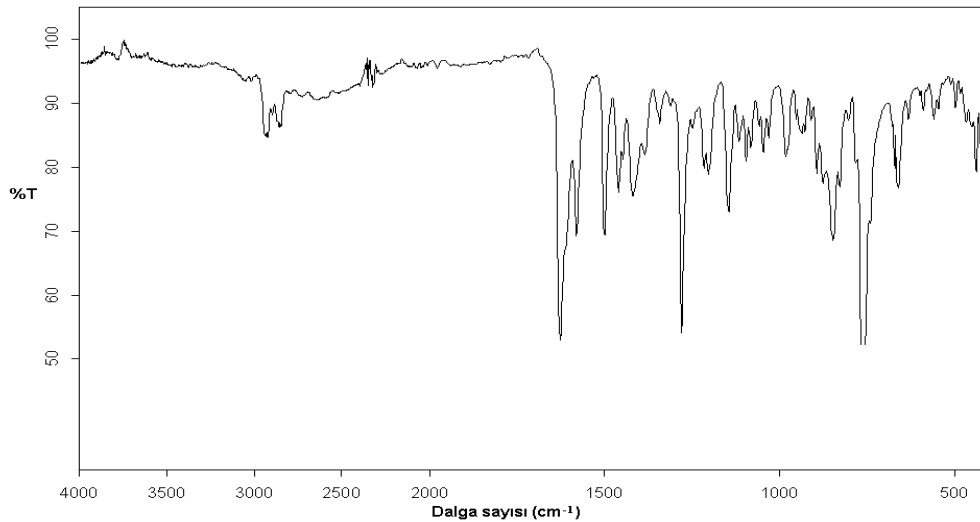
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Amberlit XAD-4-SCHD Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri

4.1.1. N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin (SCHD) Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri.

N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin schiff bazı, salisilaldehitin diaminosiklohegzan ile 2:1 molar oranda reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır. Sentezlenen schiff bazının FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ spektrum ve elementel analiz sonuçları kaydedilmiştir. FT-IR spektrumunda, 2923 cm^{-1} de aromatik C-H, 2859 cm^{-1} de alifatik C-H, 1626 cm^{-1} de C=N ve 1498 cm^{-1} de C=C (aromatik halka) pikleri gözlenmiştir. Sentezlenen N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin'in FT-IR spektrumu **Şekil 4.1.** de verilmiştir.

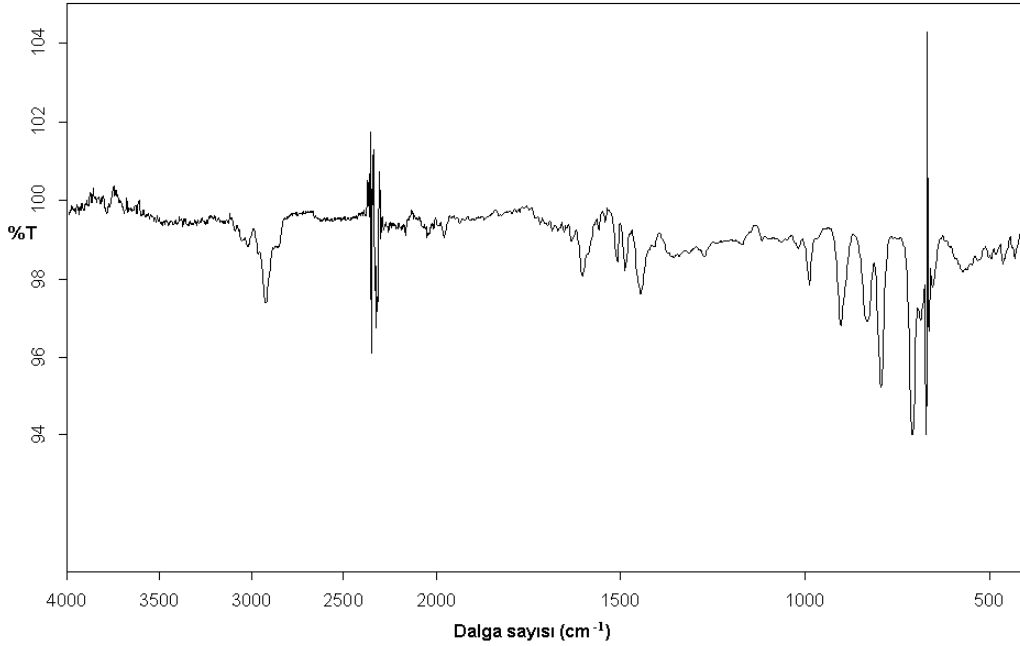
Sentezlenen N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin'in DMSO_{d6} içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen 3,4-3,7 ppm (m, 2H, çoklu pik), 6,8-7,5 ppm (8H, çoklu pik) 8,5 ppm (2H, ikili pik), 13,3 ppm (2H, ikili pik) yapıyla uyumludur. Değerler, schiff bazlarla yapılan $^1\text{H-NMR}$ çalışmalarıyla benzer sonuçlar göstermektedir (Khorrami ve ark., 2004, Mohammadhosseini ve Tehrani, 2006). N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin'in elementel analiz değerleri (% hesaplanan; bulunan olarak) C, 74.51;75.09, H, 6,88;6,94 ve N, 8,69;8,91 belirlenmiştir.



Şekil 4.1. N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin'in FT-IR Spektrumu

4.1.2. Amberlit XAD-4 Reçinesinin IR Spektrum Değerleri

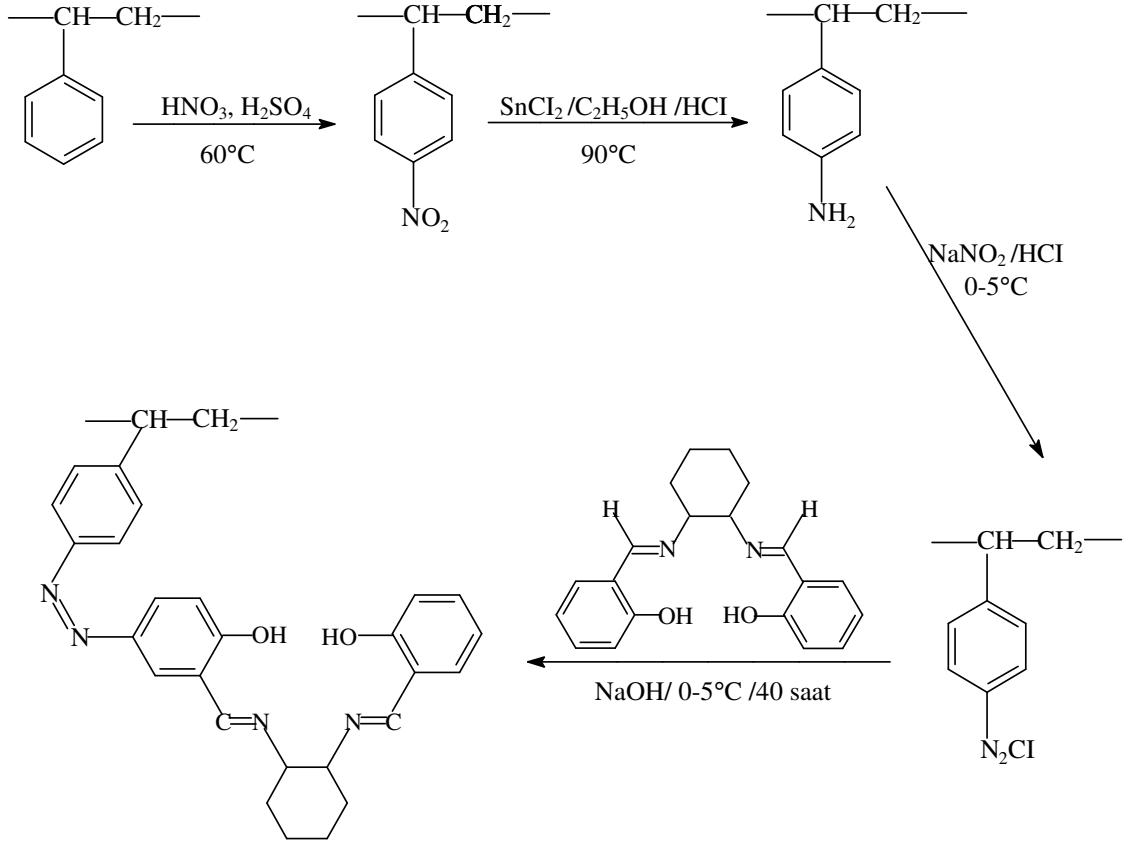
Amberlit XAD-4 reçinesinin FT-IR-spektrumunda; 3027 cm^{-1} de aromatik C-H, 2922 cm^{-1} de alifatik C-H, 1634 cm^{-1} de C=C (aromatik halka) pikleri gözlenmiştir.



Şekil 4.2. Amberlit XAD-4 reçinesinin FT-IR spektrumu

4.1.3. Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin Reçinesinin Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri

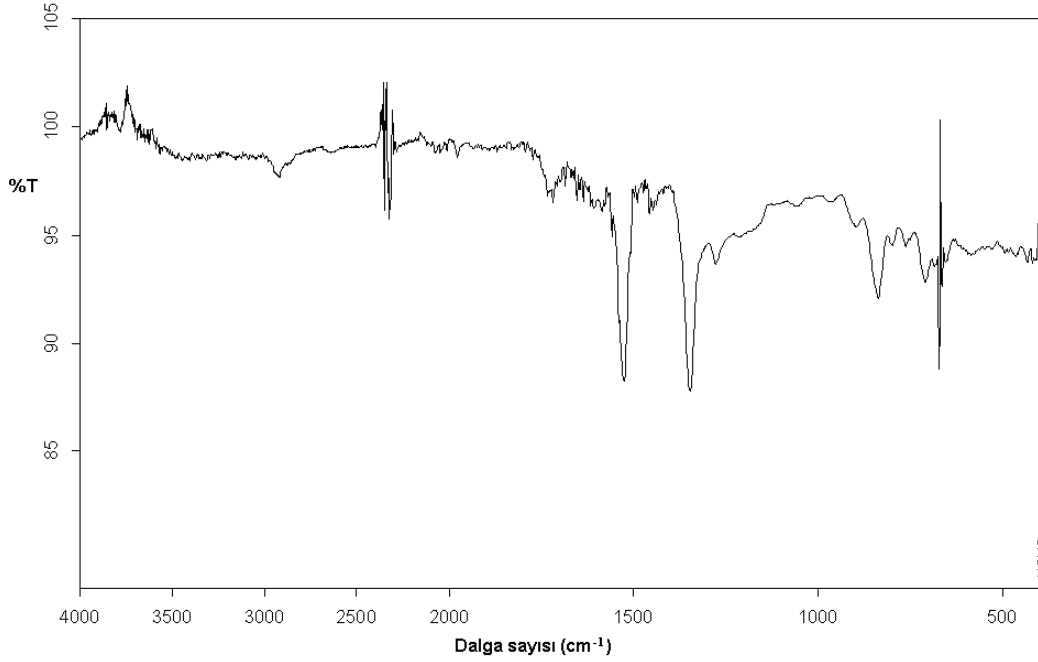
Çalışmada literatürdeki yöntemlere göre Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi hazırlanmıştır (Kim et al. 2005, Jain ve ark.,1997).



Şekil 4.3. Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin sentezi için reaksiyon sırasının şematik gösterimi.

4.1.3.1. Amberlit XAD-4- NO_2 Polimerinin FT-IR Spektrum Değerleri

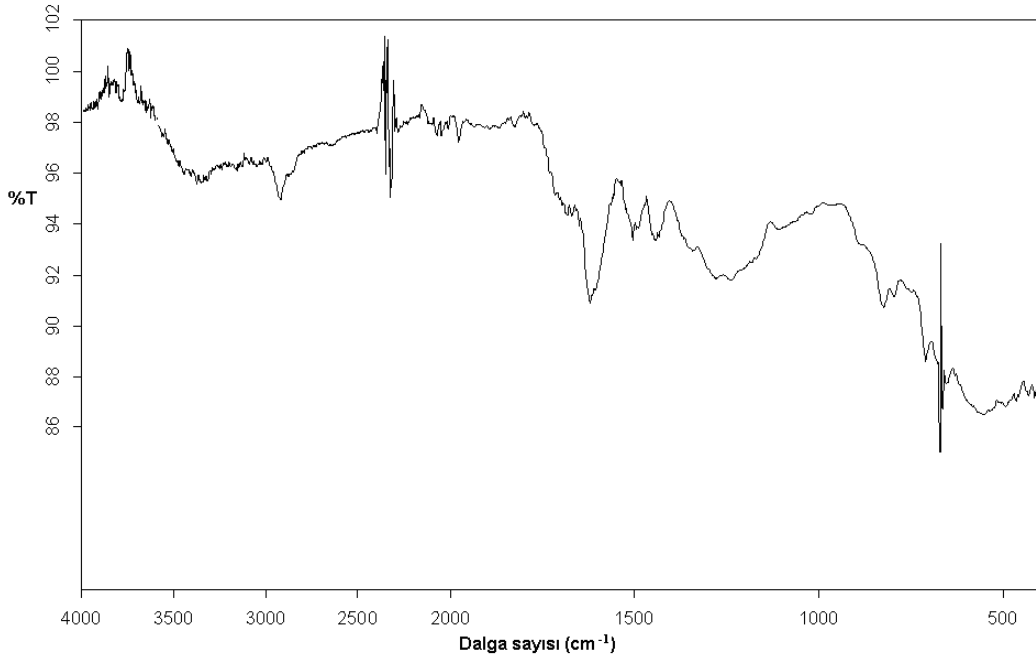
Nitrolanan Amberlit XAD-4- NO_2 polimerinin kurutulduktan sonraki FT-IR-spektrumunda 1547 ve 1358 cm^{-1} de gözlenen iki keskin bant nitro gruplarının varlığını doğrulamaktadır. Bu bantlar Amberlit XAD-4 reçinesinin FT-IR-spektrumunda görülmemektedir. Amberlit XAD-4- NO_2 polimerinin FT-IR-Spektrumu **Şekil 4.4** de verilmiştir.



Şekil 4.4. Amberlit XAD-4-NO₂ polimerinin FT-IR-Spektrumu

4.1.3.2. Amberlit XAD-4-NH₂ Polimerinin FT-IR Spektrum Değerleri

Sentezlenen amino polimeri, kurutulduktan sonra FT-IR-Spektrumu çekilmiştir (Şekil 4.5). Spektrumda, 1641 cm⁻¹ de gözlenen keskin bant amin gruplarına ait absorpsiyon bandıdır. Ayrıca Amberlit XAD-4-NO₂ polimerinin FT-IR-spektrumunda 1547 ve 1358 cm⁻¹ de gözlenen nitro gruplarına ait iki keskin bant Amberlit XAD-4-NH₂ polimerinin FT-IR-spektrumunda görülmemektedir. Bu da Amberlit XAD-4'e bağlanan nitro gruplarının amin gruplarına indirgenmiş olduğunu göstermektedir. Amberlit XAD-4-NH₂ polimerinin FT-IR-Spektrumu Şekil 4.5 de verilmiştir.

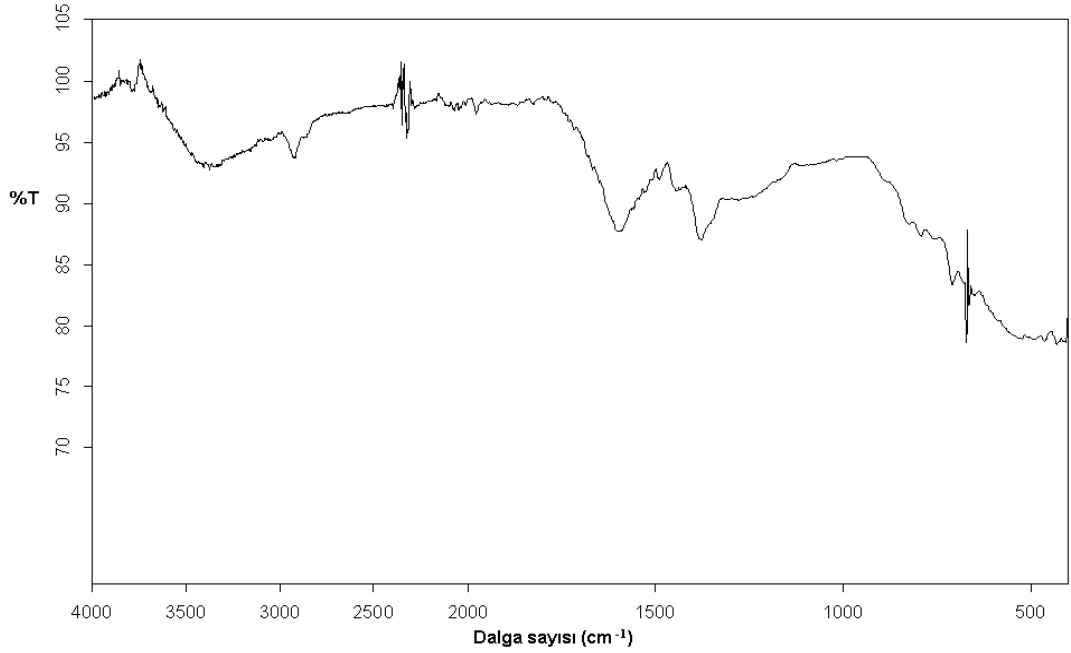


Şekil 4.5. Amberlit XAD-4-NH₂ polimerinin FT-IR-Spektrumu

4.1.3.3. Amberlit XAD-4-SCHD Reçinesinin FT-IR Spektrum Değerleri

Amberlit XAD-4-NH₂ polimerinin diazolanması ve N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin ligandı ile kenetleme reaksiyonundan sonra elde edilen Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin FT-IR-Spektrumu çekilmiş olup, **Şekil 4.6** da verilmiştir.

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin FT-IR-spektrumunda; 3373 cm⁻¹ de O-H, 2929 cm⁻¹ de alifatik C-H, 1615 cm⁻¹ de C=C, 1472 cm⁻¹ de –N=N– pikleri gözlenmiştir. N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin ligantına özgü, karakteristik pikler olan O-H ve diazo grubuna ait –N=N– pikleri Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin oluşumunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.6. Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin FT-IR spektrumu

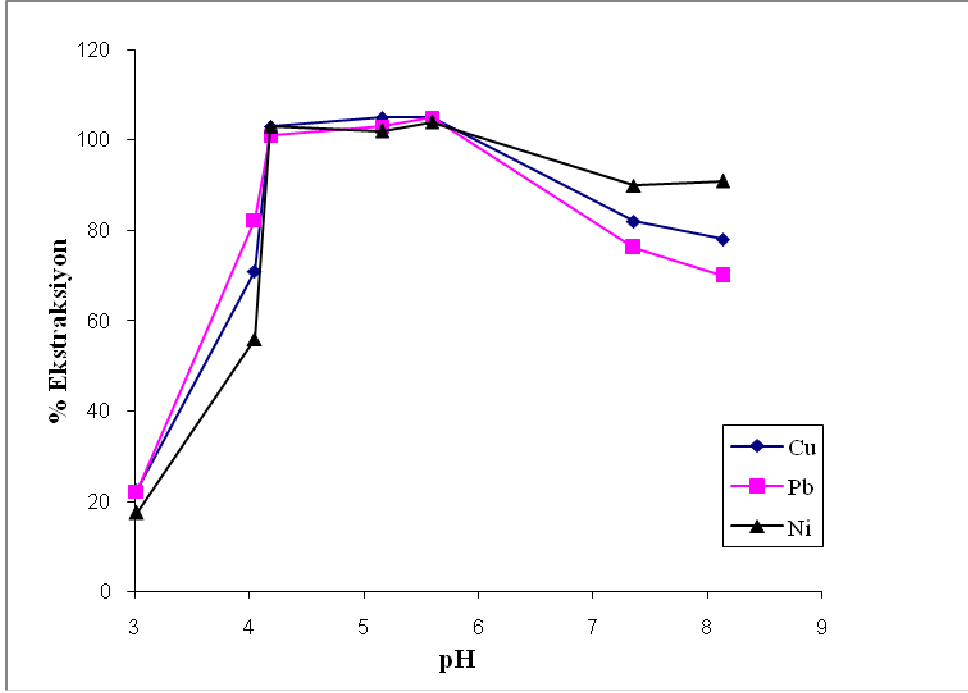
4.2. Reçinenin Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanımı

Katı sıvı ekstraksiyon yöntemi ile ayırma ve zenginleştirmede ekstraksiyon veriminin kullanılan reaktifin türünün yanında, pH, geri kazanım çözeltisinin türü, derişimi ve akış hızı, numune çözeltisinin hacmi ve akış hızı, yabancı iyon etkisi, gibi parametrelere bağlı olduğu bilinmektedir.

Bu amaçla çalışmamızda sentezlenen Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi ile su numunelerinde Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının önderiştirilmesi ve ayrılmasında en uygun parametreler belirlenmiştir.

4.2.1. pH Etkisi

Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesine ekstraksiyonunda en uygun pH aralığı 4-6 olarak belirlenmiştir. Sorplanan bakır, kurşun ve nikel iyonunun geri kazanımı sonucu elde edilen ekstraksiyon yüzdesinin pH ile değişimi Şekil 4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.7. Metallerin ekstraksiyonunun pH ile değişimi

Elde edilen sonuçlara göre bakır, kurşun ve nikelin sorpsiyonun gerçekleştiği pH aralığı 4-7, fakat geri kazanımın en yüksek olduğu pH aralığının, 4,5–6,0 olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle diğer parametreler incelenirken asetat tamponu ile çözeltinin pH'sı 5-6 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır.

Ekstraksiyon işlemi sırasında çözeltinin pH'sı sadece ekstraksiyon verimi açısından değil çözeltide meydana gelebilecek yan reaksiyonlar açısından da önemlidir. Düşük pH değerlerinde reaktifin bozunma hızının artacağı, yüksek pH değerlerinde ise hidrokso komplekslerinin oluşumu veya hidroksitleri şeklinde çökme dengelerinin etkili olacağı düşüncesi ile pH, 5–6 aralığında çalışılmıştır. Bu pH aralığı için uygun olan asetat tamponu kullanılmıştır.

4.2.2. Geri Kazanım Çözeltisi Türü ve Derişiminin Etkisi

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi ile Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı için farklı türde geri kazanım çözeltileri kullanılmıştır. Geri kazanım çözeltisi türünün etkisi **Çizelge 4.1** de verilmektedir. Bu

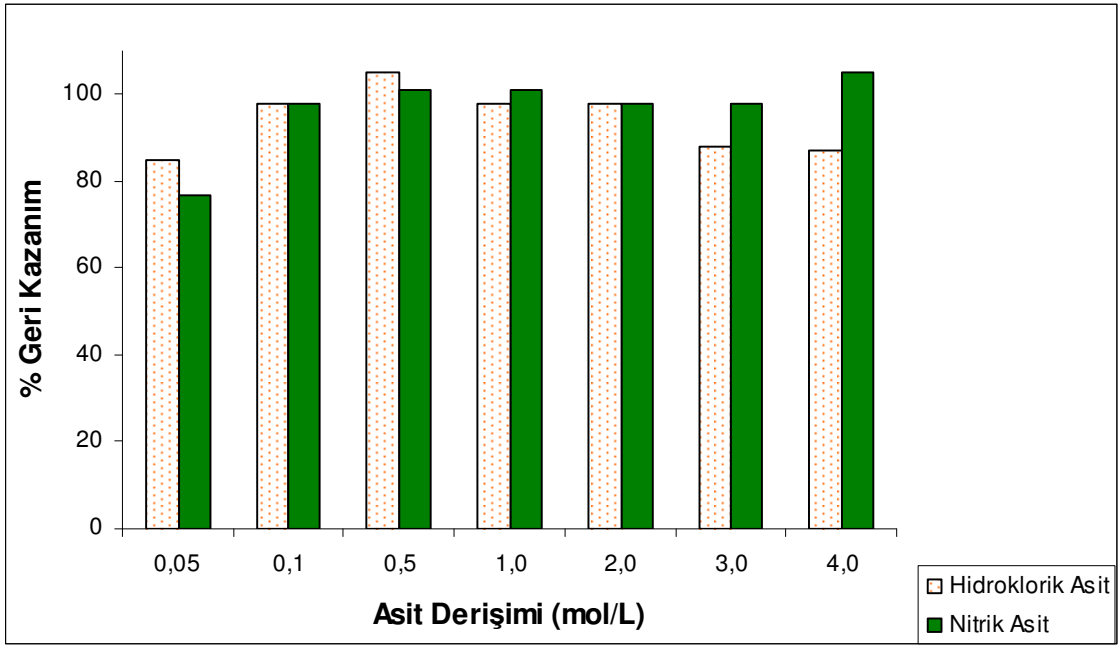
çözeltilerden en yüksek geri kazanım değerleri, hidroklorik asit ve nitrik asit çözeltileri ile elde edildiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. Geri kazanım çözeltisi türünün etkisi (Geri kazanım çözeltisi hacmi 10 mL)

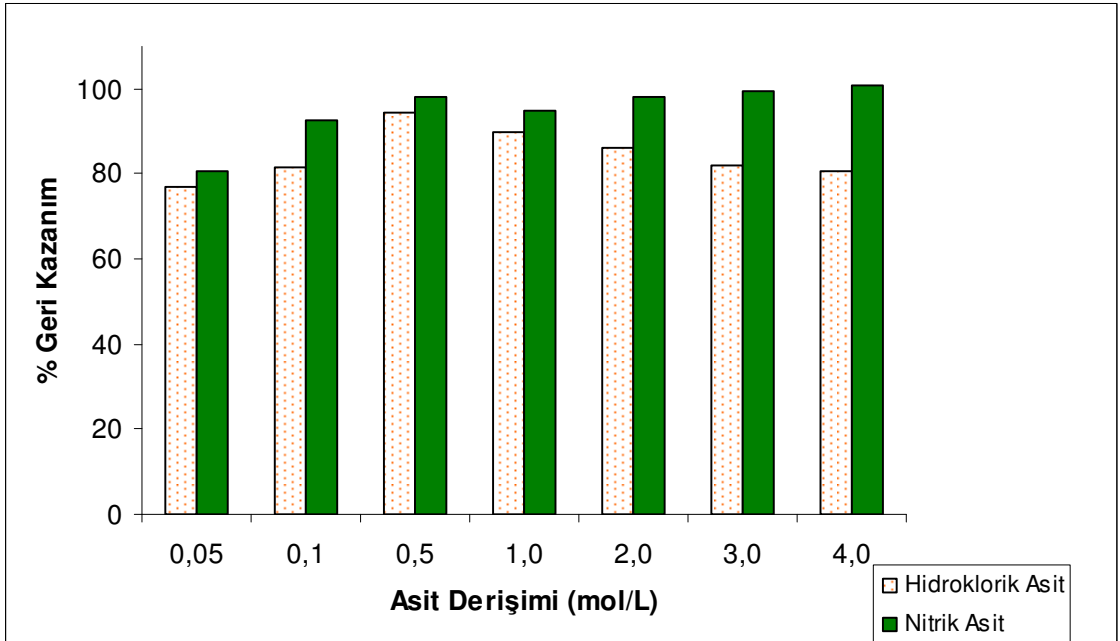
Geri kazanım çözeltisi	(% Geri Kazanım)*		
	Cu (II)	Pb(II)	Ni(II)
0,5 M HNO ₃	101 ± 1	98 ± 2	102 ± 2
1,0 M HNO ₃	101 ± 2	95 ± 3	102 ± 1
0,5 M HCl	99 ± 3	94 ± 3	100 ± 1
1,0 M HCl	99 ± 3	96 ± 4	98 ± 2
0,5 M H ₂ SO ₄	86 ± 2	88 ± 3	81 ± 5
0,5 M H ₃ PO ₄	73 ± 5	71 ± 4	70 ± 3
0,25 M EDTA	68 ± 4	65 ± 3	51 ± 3
0,5 M CH ₃ COOH	33 ± 3	42 ± 4	26 ± 2

*Üç ölçümün ortalaması ve % 95 güven sınırı (% Geri kazanım ± tS /√N).

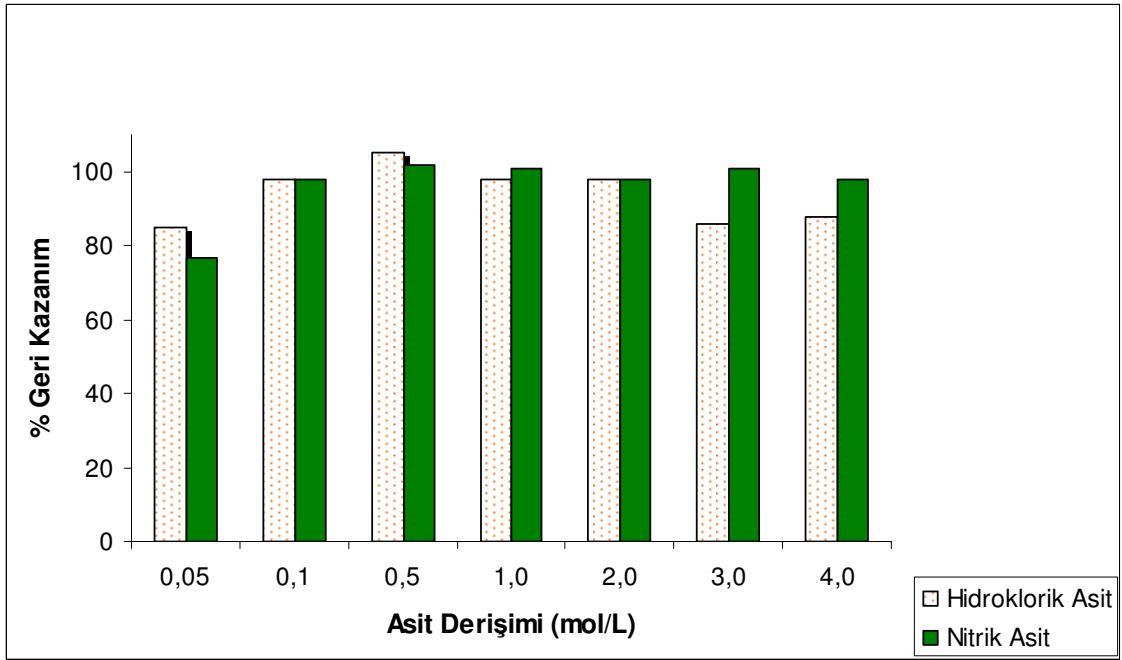
Ayrıca en yüksek geri kazanımın sağlandığı hidroklorik asit ve nitrik asit çözeltilerinin en uygun derişiminin belirlenmesi için 0,05-4,0 M derişim aralığında 10 mL HCl ve HNO₃ çözeltileri ile her metalin ayrı ayrı geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. **Şekil 4.8**, **Şekil 4.9** ve **Şekil 4.10** da Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi ile sorplanan bakır, kurşun ve nikel iyonunun geri kazanımında en uygun geri kazanım çözeltisi 0,5 M nitrik asit çözeltisi olduğu belirlenmiştir. Nitrik asit derişimi arttıkça yüzde geri kazanımın yüksek değerlerde devam ettiği gözlenmiştir. Ancak yüksek asit derişiminin çevre kirliliğine neden olması ve FAAS cihazına zarar vermesi sebebiyle düşük derişimde nitrik asit çözeltisi tercih edilmiştir.



Şekil 4.8. Bakır iyonunun geri kazanım yüzdesinin asit türü ve derişimi ile değişimi (N:3)



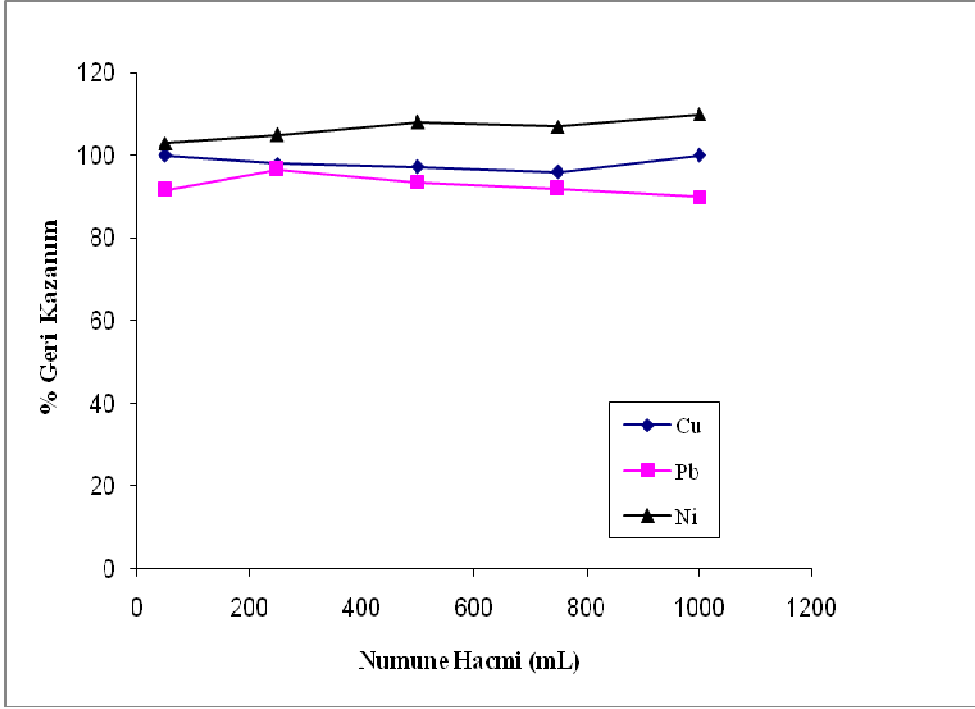
Şekil 4.9. Kurşun iyonunun geri kazanım yüzdesinin asit türü ve derişimi ile değişimi (N:3)



Şekil 4.10. Nikel iyonunun geri kazanım yüzdesinin asit türü ve derişimi ile değişimi (N:3)

4.2.3. Numune Hacminin Etkisi

Yüksek deriştirme faktörü elde etmek için önemli etkenlerden biri de numune hacmidir. Çalışmada, sulu fazın hacmi 1000 mL'ye kadar arttırılmış ve metallerin geri alımında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Bu yüzden çalışmalarda 1000 mL'ye kadar numune hacmi alınmasının her üç metalin tayinine de olumsuz etkisinin olmayacağı anlaşılmıştır. Numune hacminin yüzde geri kazanıma etkisi **Şekil 4.11** de verilmiştir.

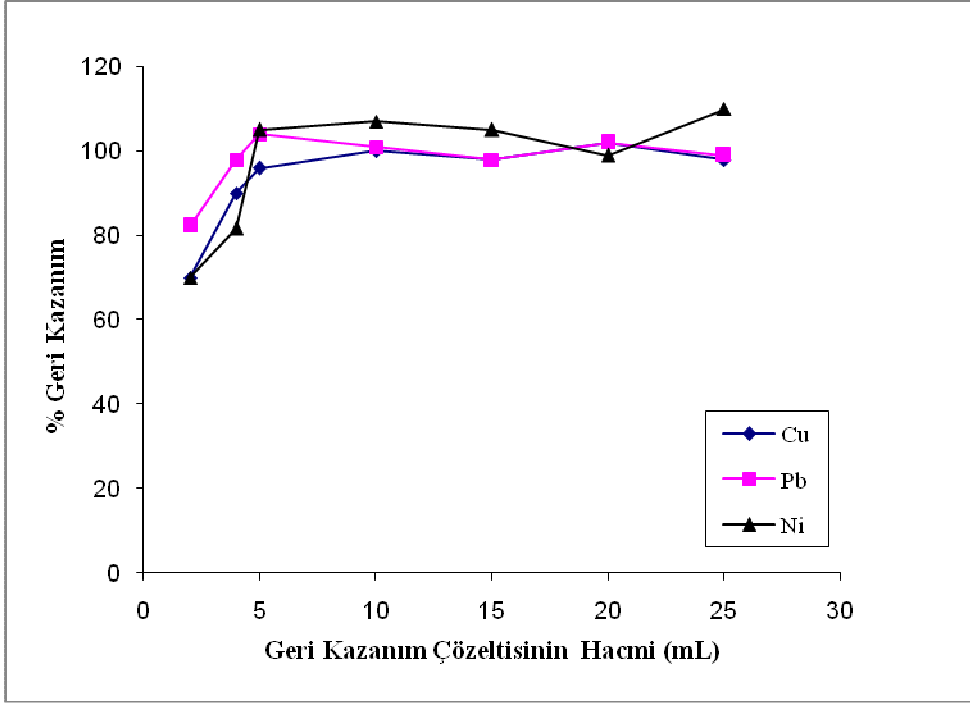


Şekil 4.11. Numune hacminin geri kazanım yüzdesine etkisi.

4.2.4. Geri Kazanım Çözeltisi Hacminin Etkisi

Metal iyonlarının deriştirilmesinde diğer bir önemli faktörde geri kazanım çözeltisi hacmidir. Deriştirme faktörünün yüksek olması kullanılan geri kazanım çözeltisi hacminin düşük olması ile sağlanır. Bu amaçla çalışmalarda geri kazanım çözeltisi olarak aseton içinde asit çözeltileri kullanılarak asetonun uçurulması ile çözelti hacmini düşürme yöntemleri uygulanmıştır (Soylak ve Elçi 2000; Duran ve ark., 2009).

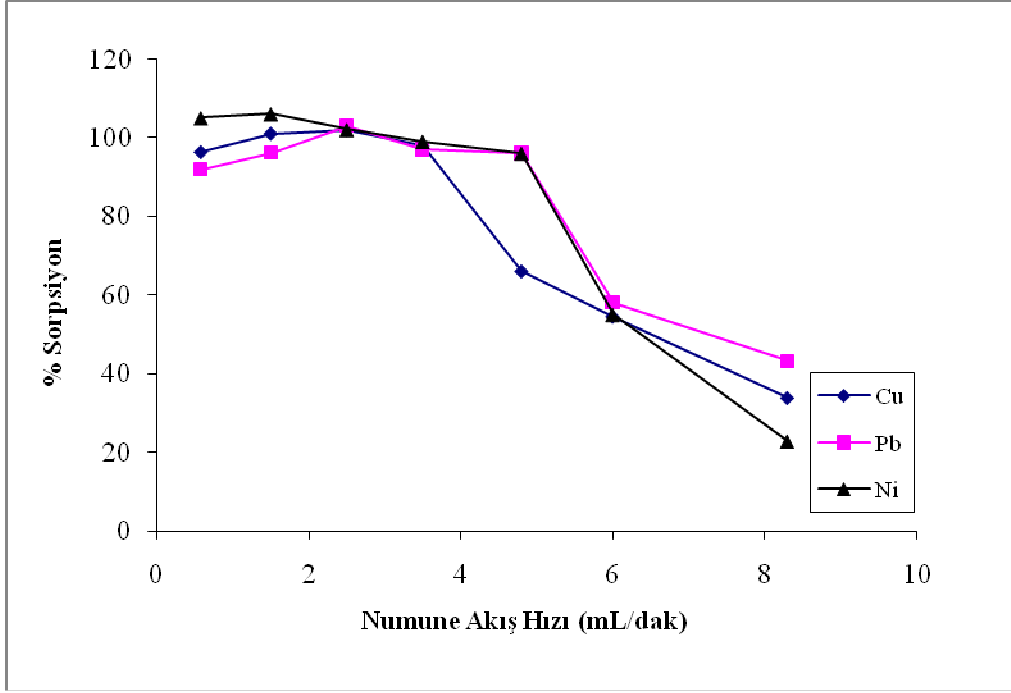
Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi ile sorplanan bakır, kurşun ve nikel iyonunun geri kazanımı için 2,0-25,0 mL hacim aralığında 0,5 M nitrik asit çözeltisi kullanılmıştır. Geri kazanım yüzdesinin geri kazanım çözeltisi hacmi ile değişimi **Şekil 4.12** de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre 5 mL geri kazanım çözeltisi hacmi ile sorplanan bakır, kurşun ve nikel iyonunun tamamına yakını geri kazanılmıştır.



Şekil 4.12. Geri kazanım yüzdesinin geri kazanım çözeltisi hacmi ile değişimi

4.2.5. Numune Akış Hızının Etkisi

Analiz süresinin kısa olması açısından önemli bir parametre de numune çözeltisinin akış hızıdır. Numune akış hızının sorpsiyon yüzdesi ile değişimi **Şekil 4.13** de verilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre akış hızının artmasıyla geri kazanım azalmıştır. Bunun nedeni yüksek akış hızında reçine ile metal çözeltisinin temas süresinin az olmasıdır. Analiz süresinin fazla uzun olmaması, ekstraksiyon veriminin yüksek olması için en uygun numune akış hızı 2,5 mL/dak. olarak belirlenmiştir.

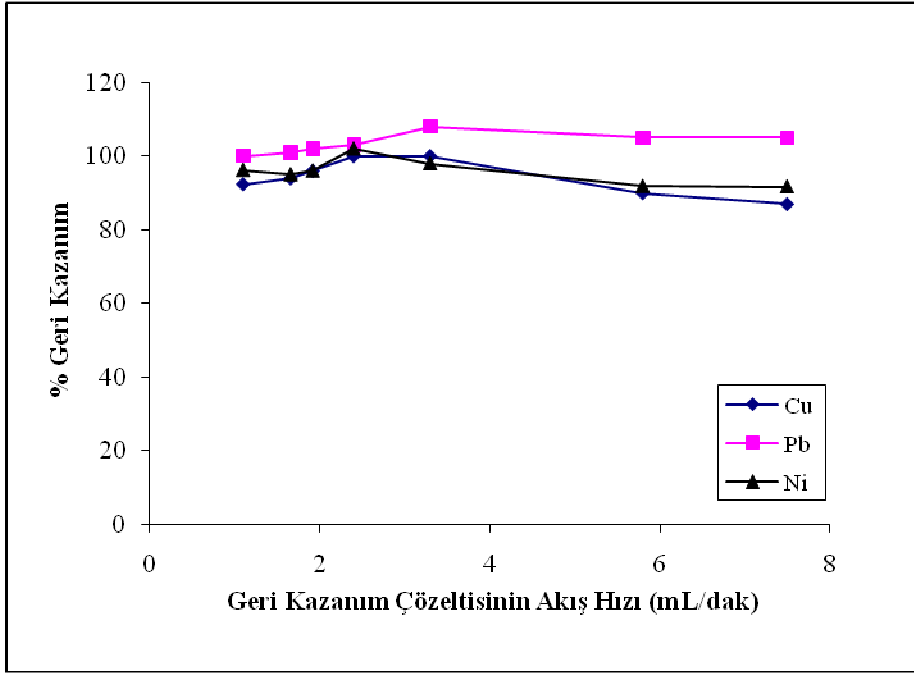


Şekil 4.13. Numune akış hızının sorpsiyon yüzdesi ile değişimi

4.2.6. Geri Kazanım Çözeltisi Akış Hızının Etkisi

Reçine üzerinde sorplanan eser elementlerin geri kazanımına etki eden parametrelerden biride geri kazanım çözeltisinin akış hızı etkisidir. Soylak ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, geri kazanım çözeltisinin akış hızı 10 mL/dak.'dan daha az değerlerde %95 den büyük geri kazanım elde edilmiştir (Soylak ve ark., 2001).

Çalışmada, elde edilen sonuçlara göre akış hızının artmasıyla yüzde geri kazanım değerleri azalmıştır. Bunun nedeni, geri kazanım çözeltisi akış hızı arttıkça reçine ile geri kazanım çözeltisinin etkileşim süresinin azalmasıdır. 3–5 mL/dak. aralığındaki akış hızı değerlerinde sorplanan bakır, kurşun ve nikel iyonun tamamı geri kazanılmıştır. Ancak analiz süresinin kısa olması amaçlandığı için optimum geri kazanım çözeltisi akış hızı olarak 2,4 mL/dak. olarak belirlenmiştir. Geri kazanım yüzdesinin geri kazanım çözeltisinin akış hızı ile değişimi **Şekil 4.14** de verilmiştir.



Şekil 4.14. Geri kazanım yüzdesinin geri kazanım çözeltisinin akış hızı ile değişimi

4.2.7. Yabancı İyon Etkisi

Amberlit XAD-4-SCHD reçinesi üzerinde sorplanan Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımında seçicilik için anyon ve katyonların etkisi incelenmiştir. Her bir anyon ve katyon, 50 mL hacimli 300 µg/L Cu(II), 600 µg/L Pb(II) ve Ni(II) içeren çözelti içinde yüksek derişimlerde olacak şekilde hazırlanmıştır. Tolerans limiti, yabancı iyon varlığında elde edilen FAAS ölçümlerinde absorbanı \pm % 5 etkileyen miktar olarak değerlendirilmiştir. Yabancı iyonların Cu(II), Pb(II) ve Ni(II)'in geri kazanımına etkisi **Çizelge 4.2** de verilmektedir. Buna göre, bakır ve kurşun tayininde incelenen iyonların girişim yapmadığı, nikel tayininde ise eklenen $1,5 \times 10^6$ µg asetat miktarı dışında **Çizelge 4.2** de verilen iyonların girişim yapmadığı belirlenmiştir. Çalışmada özellikle su numunelerinde bulunan iyonların girişim etkisi incelenmiş ve bu iyonların girişim yapmadığı anlaşılmıştır.

Çizelge 4.2. Yabancı iyonların Cu(II), Pb(II) ve Ni(II)'in geri kazanımına etkisi^a

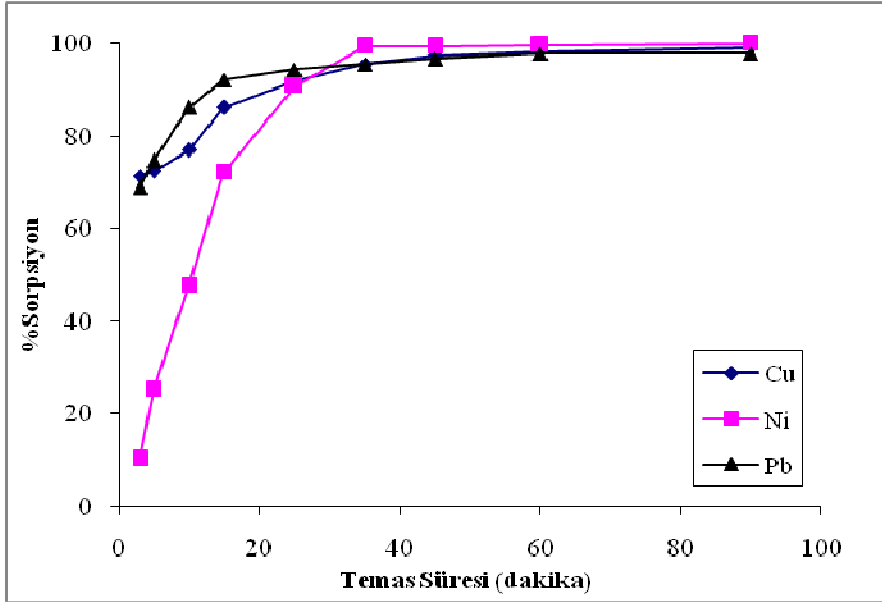
İyonlar	Miktar (µg)	Eklenen	Geri Kazanım (%)		
			Cu(II)	Pb(II)	Ni(II)
Cl ⁻	25000	NaCl	98,3±2,9 ^b	101,3± 4,5	102,1±5,7
NO ₃ ⁻	25000	KNO ₃	101,6±2,4	103,2±2,8	102,4±5,2
NO ₂ ⁻	25000	NaNO ₂	93,8 ±2,5	100,0±2,9	95,5±2,5
CH ₃ COO ⁻	1,5×10 ⁶	NaCH ₃ COO	96,1±2,0	103,4±4,2	88,6±5,6
CH ₃ COO ⁻	0,5×10 ⁵	NaCH ₃ COO	99,2±3,4	104,6±3,3	96,2±3,8
CH ₃ COO ⁻	25000	NaCH ₃ COO	100,1±6,6	98,2±5,8	101,8±6,6
CO ₃ ²⁻	12500	Na ₂ CO ₃	103,2 ±2,3	104,5±5,0	99,1±6,3
SO ₄ ²⁻	25000	Na ₂ SO ₄	97,7 ±2,5	95,2±4,5	101,5±5,7
PO ₄ ³⁻	25000	Na ₃ PO ₄ ,12H ₂ O	98,7±1,5	102,1±4,0	102,6±2,5
Ca ²⁺	25000	Ca(NO ₃) ₂ ,4H ₂ O	93,8±3,8	104,0 ±3,0	96,0±4,9
Br ⁻	25000	NaBr	94,8±4,8	95,1±2,8	102,4±4,2
Na ⁺	30000	NaF	99,6± 4,6	102,0± 2,6	95,9±4,8
Mn ²⁺	250	MnCl ₂ ,2H ₂ O	97,5±4,9	103,9±5,6	99,0±5,9
Zn ²⁺	250	Zn(NO ₃) ₂	96,6±3,7	102,6±6,3	100,8±5,1
Co ²⁺	250	Co(NO ₃) ₂	99,3±4,3	102,7±2,0	102,6±5,2
Cr ³⁺	250	CrCl ₃ ,6H ₂ O	95,9±4,1	104,6±3,6	99,0±5,9
F ⁻	250	NaF	99,5±4,9	101,6±3,1	102,9±4,8
Cd ²⁺	250	Cd(NO ₃) ₂	102,2±2,7	102,8±4,4	104,4±3,8
Fe ³⁺	250	Fe(NO ₃) ₃	96,2±3,0	100,0±3,2	95,9±4,7

^a 50 mL numune hacminde 300 µg/L Cu(II), 600 µg/L Pb(II) ve Ni(II), geri kazanım çözeltisinin hacmi: 10 mL 0.5 M nitrik asit, akış hızı: 2 mL/dak.)

^b Üç ölçümün ortalaması ve % 95 güven sınırı (% geri kazanım ± tS /√N).

4.2.8. Metal Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

Reçinenin toplam metal yükleme kapasitesinin %50 sine ulaşması için gerekli süre $t_{1/2}$ ve reçinenin % 99-100 metal sorpsiyonu için gerekli süre de denge süresi olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre Cu(II), Pb(II) için denge süresi 45 dakika Ni(II) için ise bu süre 35 dakikadır. Ni(II) nin % 50 sinin sorpsiyonu için gerekli süre 10 dakika, Cu(II) ve Pb(II) için bu süre 5 dakikadan daha azdır. Temas süresi ile sorpsiyon yüzdesinin değişimi **Şekil 4.15** de verilmiştir. Kısa sürede dengenin sağlanması Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin şelatlaştırıcı grupları ile Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) nin kolayca etkileştiğini göstermektedir.



Şekil 4.15. Temas süresi ile sorpsiyon yüzdesinin değişimi

4.2.9. Sorpsiyon Kapasitesi

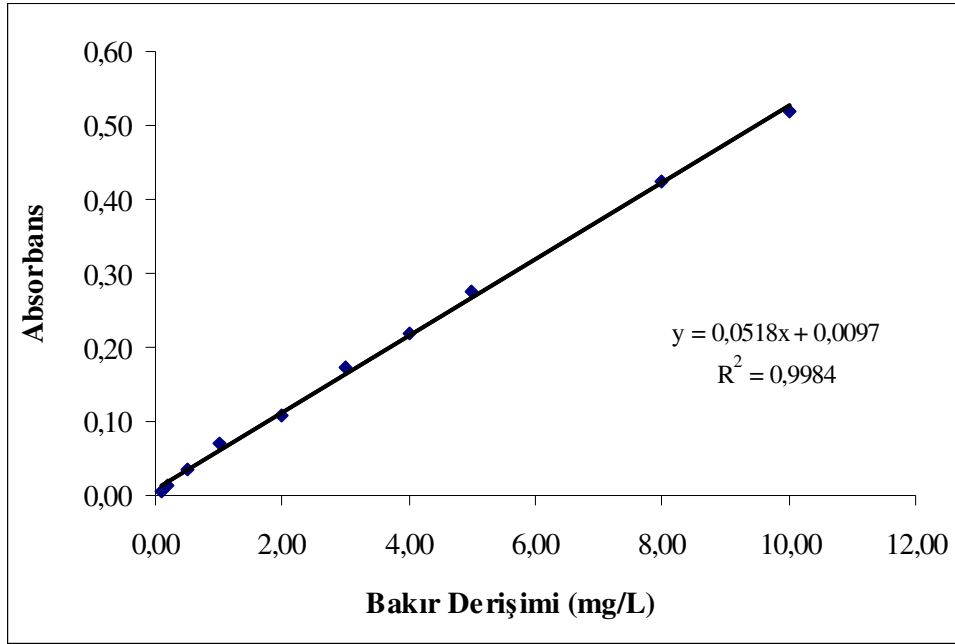
Toplam sorpsiyon kapasitesi, 1g reçinenin sorpladığı metal iyonunun milimol sayısı veya miligramı olarak ifade edilmektedir. Amberlit XAD-4-SCHD reçinesinin metal iyonlarını sorpsiyon kapasitesi **Çizelge 4.3** de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre reçinenin sorpsiyon kapasitesi benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında her üç metal iyonu içinde oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

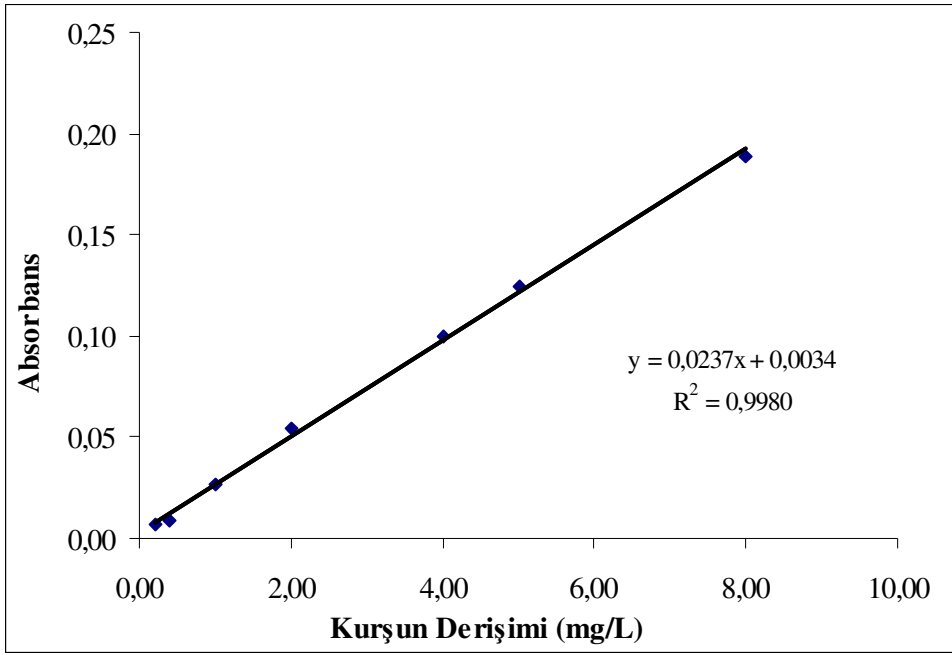
Çizelge 4.3. Amberlit XAD-4-SCHD reçinesinin metal iyonlarını sorpsiyon kapasitesi

Metal iyonu	Sorpsiyon Kapasitesi	
	$\mu\text{g/g}$ reçine	mmol/g reçine
Cu^{2+}	22743	$3,58 \times 10^{-1}$
Pb^{2+}	28776	$1,38 \times 10^{-1}$
Ni^{2+}	11938	$2,03 \times 10^{-1}$

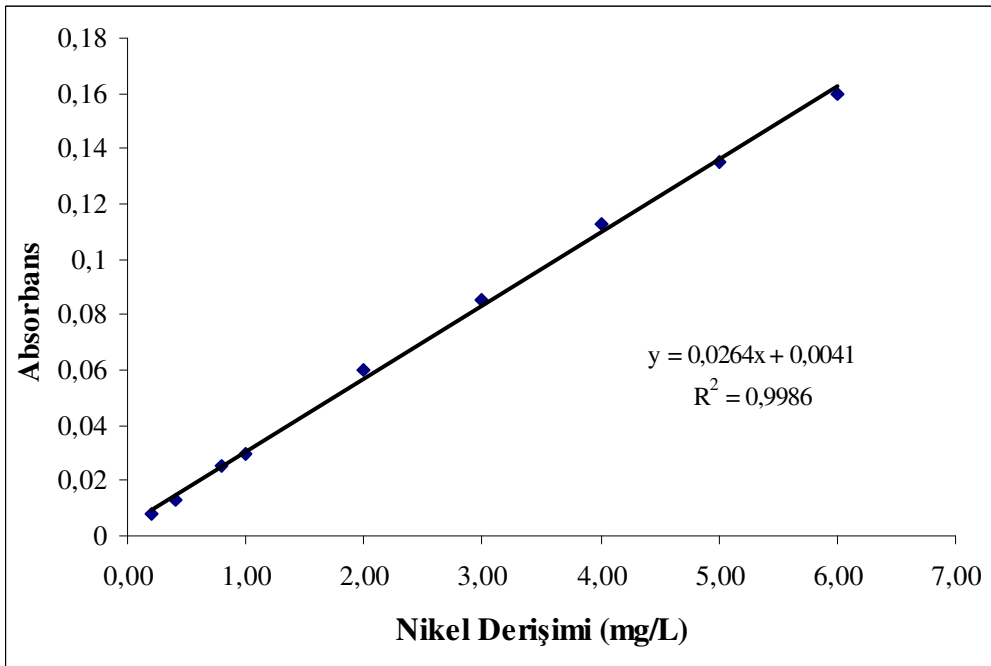
4.2.10. Kalibrasyon Eğrileri, Gözlenebilme ve Tayin Sınırları

Bakır, kurşun ve nikel için kalibrasyon grafiği sırasıyla **Şekil 4.16**, **4.17** ve **Şekil 4.18** de verilmiştir. Bu verilere göre çalışma aralıkları bakır için 0,10-10,00 mg/L, kurşun için 0,20-8,00 mg/L, nikel için ise 0,20-6,00 mg/L olarak belirlenmiştir.

**Şekil 4.16.** Bakır tayini için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.17. Kurşun tayini için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.18. Nikel tayini için kalibrasyon grafiği

4.2.10.1.Gözlenebilme Sınırı

Tanığın ortalama absorbands ve standart sapması hesaplanmıştır. Standart sapma üç ile çarpılarak (% 95 güven seviyesi) ortalama sinyal değerine eklenmiştir. Bulunan değer (absorbans) kalibrasyon eğrisinden derişime dönüştürülerek Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) için gözlenebilme sınırı değerleri sırasıyla; 0,11; 1,91 ve 0,43 µg/L olarak hesaplanmıştır.

4.2.10.2.Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırı tayininde elde edilen standart sapma değeri bu defa on ile çarpılarak (% 95 güven seviyesi) tanığın ortalama sinyal değerine eklenmiştir. Bulunan değer (absorbans) kalibrasyon eğrisinden derişime dönüştürülerek Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) için tayin sınırı değerleri sırasıyla; 0,22; 7,84 ve 2,71 µg/L olarak hesaplanmıştır. Metodun istatistiksel değerlendirilmesi **Çizelge 4.4** de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Metodun istatistiksel değerlendirilmesi

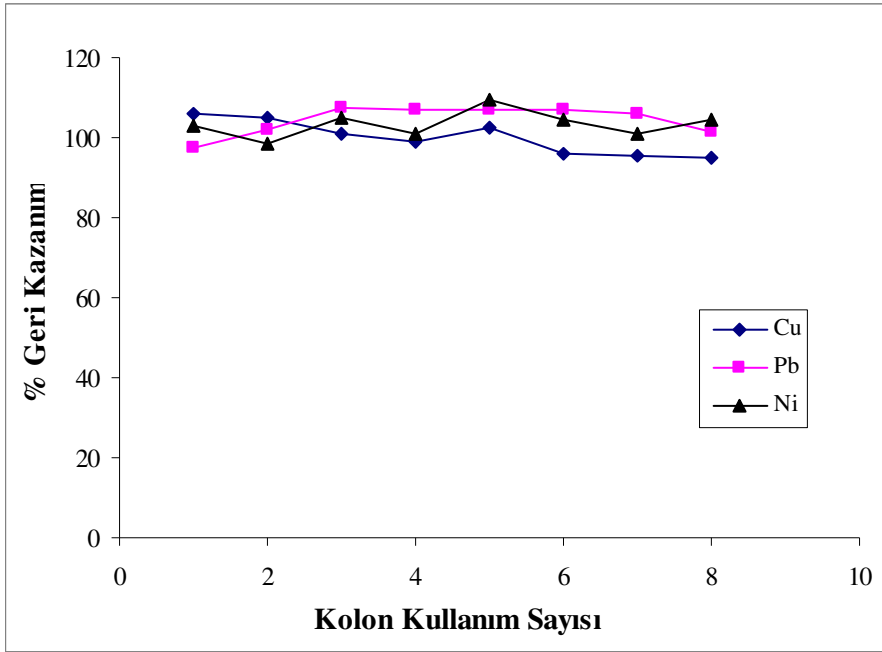
İstatistiksel Parametreler	Bakır	Kurşun	Nikel
Doğru Denklemi	$A=0,0518C+0,0097$	$A=0,0237C+0,0034$	$A=0,0264C+0,0041$
Korelasyon Katsayısı, r^2	0,9984	0,9980	0,9986
Gözlenebilme Sınırı (µg/L)	0,11	1,91	0,43
Tayin Sınırı (µg/L)	0,22	7,85	2,71
Doğrusal Aralık (µg/mL)	0,10–10,00	0,20–8,00	0,20–6,00
(%) BSS ^a	2,48	2,34	1,00
$(X \pm t.s / \sqrt{N})^b$	98,7± 1,2	100,1± 1,2	105,6±0,5

a, BSS: Bağlı Standart Sapma

b, X, Yüzde geri kazanım (N:8) A: Absorbans, C:derişim (mg/L)

4.2.11. Reçinenin Dayanıklılığı ve Tekrar Kullanılabilirliği

Önerilen yöntem ile tekrar ölçümlerle elde edilen % geri kazanımlar, kolon kullanım sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir. Kolon kullanım sayısı ile yüzde geri kazanımın değişimi Şekil 4.19 da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, reçinenin asit çözeltilerine karşı oldukça dayanıklı olduğu ve rejenere edilerek tekrar kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.19. Kolon kullanım sayısı ile yüzde geri kazanımın değişimi

4.3. Standart Referans Maddelerin Analizi

Önerilen yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini değerlendirmek için BCR-032 fosfat kayası ve BCR-715 endüstriyel atık su standart referans maddeleri Bölüm 3.5 de verilen yönteme göre analiz edilmiştir. Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının hesaplanan sonuçlarının, sertifikalı değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.5 de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Standart referans maddelerin analiz sonuçları

Referans Maddeler	Cu	Pb	Ni
BCR-032 Fosfat kayası			
Sertifikalı değer (mg kg ⁻¹)	33,7±1,4 ^a	*	34,6±1,9
Bulunan değer (mg kg ⁻¹)	32,1±3,6	-	34,1±2,8
(%) Geri Kazanım	95,2±5,5	-	98,5±4,6
BCR-715 Endüstriyel Atık su			
Setifikalı Değer (mg L ⁻¹)	0,90±0,10	0,49±0,10	1,20±0,10
Bulunan Değer (mg L ⁻¹)	0,82±0,10	0,52±0,11	1,18±0,05
% Geri Kazanım	91,1±4,0	106,0±6,5	98,3±4,4

a %95 güven seviyesinde beş ölçümün ortalaması ($x \pm ts/ N$)

* Sertifikalı değil.

4.4. Sentetik Su Numunelerin Analizi

Önerilen yöntem, hazırlanan sentetik su numunelerine de uygulanmış olup sonuçlar **Çizelge 4.6** da verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, yüzde geri kazanımın % 90 üzerinde ve BSS $\leq 4,4$ olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. Sentetik Numune Analizi^a

No	Sentetik numune bileşimi	% Geri Kazanım		
		Cu(II)	Pb(II)	Ni(II)
1	Sentetik Numune-1	96,0 (4,4) ^b	102,9 (3,1)	101,9 (1,3)
2	Sentetik Numune-2 Na ⁺ , Ag ⁺ , Ca ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ³⁺ Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , herbir katyondan 2 mg	97,7 (3,3)	100,7 (4,4)	91,3 (3,0)

a Sentetik numunelerdeki metal içeriği: 50 mL çözeltilde 180 µg/L Cu(II), 98 µg/L Pb(II) ve 240 µg/L Ni(II)

b % Geri Kazanım değerinin bağıl standart sapması (N=4)

4.5. Farklı Su Numunelerinde Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) Tayini

Yöntemin gerçek su numunelerinde Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının tayini için uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla Bölüm 3.10.3 de belirtilen yerlerden alınan çeşitli su numunelerindeki metal içerikleri yönteme göre tayin edilmiş ve sonuçlar **Çizelge 4.7** de verilmiştir.

Ayrıca yöntemin doğruluğunu belirlemek için, bilinen miktarda Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) eklenmiş aynı su numunelerine yöntem uygulanmış ve elde edilen % geri kazanım değerleri **Çizelge 4.7** de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, su numunelerinden her üç metal iyonunun geri kazanımının genel olarak % 90 ın üzerinde olduğu ve yöntemin su numunelerindeki Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür.

4.6. Yöntemin Benzer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Farklı su numunelerinden Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının zenginleştirilerek analizi için geliştirilen yöntemde bulunan zengileştirme faktörü, reçinenin sorpsiyon kapasitesi ve gözlenebilme sınır değerleri, katı faz ekstraksiyonu ve FAAS'nin kullanıldığı benzer çalışmalarla karşılaştırılarak **Çizelge 4.8** de verilmiştir. Yöntemin zenginleştirme faktörü, sorpsiyon kapasitesi ve gözlenebilme sınır değerleri, benzer çalışmalarda bulunan değerlerle karşılaştırıldığında alternatif bir yöntem olabileceği gözlenmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı su numunelerinde bakır, kurşun ve nikel analizi*.

Element	Atık Su			Irmak suyu			Deniz Suyu			Çeşme Suyu		
	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	(%) Geri Kazanım	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	(%) Geri Kazanım	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	(%) Geri Kazanım	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	(%) Geri Kazanım
Cu(II)	-	6,5±2,0	-	-	3,6±7,6	-	-	2,0±0,4	-	-	1,0±0,2	-
	50	54,0±1,5	95,8±3,0	10	12,8 ±1,2	91,9±4,4	10	11,6±0,8	96,0±3,3	5	5,8±1,4	97,6±5,6
	75	80,5±2,0	98,5±4,1	20	22,4±1,2	94,1±4,5	20	21,2±0,8	96,0±3,5	10	10,2±1,4	93,2±6,3
Pb(II)	-	20,5±0,5	-	-	23,2±5,2	-	-	<T.S	-	-	<T.S	-
	100	120,5±3,5	99,8±3,6	20	41,2±2,4	95,4±7,7	20	34,0± 2,0	96,6±6,5	10	13,8± 1,6	99,3±4,7
	150	169,0±2,5	99,0±3,7	60	75,2±2,8	90,4±4,8	40	52,8±3,2	95,6±3,3	20	22,4±1,2	93,7±7,1
Ni(II)	-	<T.S	-	-	<T.S	-	-	<T.S	-	-	<T.S	-
	100	98,5± 3,0	98,5±4,3	20	18,4±3,2	92,0±6,5	20	18,0±2,0	90,0±5,5	10	10,2±4,6	101,4±5,2
	150	153±4,5	102,0±2,8	60	56±6,4	93,3±6,8	40	36,0±3,6	90,0±4,8	20	20,4±1,2	102,0±3,8

*(Numune hacmi: 200-1000 mL, son hacim: 2×5 mL (n = 3) T.S;Tayin sınırı)

Çizelge 4.8. FAAS ile kolon SPE yöntemi kullanılarak bazı eser elementlerin zenginleştirilmesiyle analizi için geliştirilen yöntemin benzer çalışmalarla karşılaştırılması.

SPE destek/Şelatlaştırıcı reçine	Çalışılan Metaller	Zenginleştirme Faktörü	Gözlenebilme Sınırı (µg/L)	Reçine Kapasitesi (mg/g)	Referans
Ambersorb-572/ (EDTA)	Pb(II), Ni(II)	50-75	3,65 -1,42	35,2 ve 12,3	(Baytak ve Türker, 2006)
Cu-IIP/salen	Cu(II)	16	9,0	7,22	(Walas ve ark., 2008)
Amberlit XAD-2010/Na-DDTC	Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II)	100	0,08-0,26	5,7-6,3	(Duran ve ark., 2007)
Amberlit XAD-4/ 1,5-difenilkarbazit	Cr(VI)	27	6	0,85	(Rajesh ve ark., 2008)
Amberlit XAD-7/p-Xylenol blue	Fe(II), Cr(II), Pb(II)	60	3,07-18,6	-	[Divrikli ve ark., 2007]
Octadesil silica/schiff baz	Cu(II)	100	0,03	-	(Shemirani ve ark., 2004)
Silica jel /schiff baz,	Cd(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II)	200	0,003-0,0047	1,98-4,09	(Mohammadhosseini ve Tehrani, 2006)
Surfaktan yüklenmiş alümina/salen I (N,N-bis(salisilidin)etilendiamin)	Cu(II), Pb(II)	75-100	0,3-2,6	1,92-1,94	(Dadfarnia ve ark., 2005)
Amberlit XAD-4/ immobilize edilmiş basilüs subtilis	Cu(II), Cd(II)	50	-	1,88 ve 3,93	(Doğru ve ark., 2007)
Amberlit XAD-4/ 3,4-dihidroksibenzoik asit	Cd(II), Cu(II), Zn(II)	62-102	0,028-0,01	-	(Lemos ve ark., 2008a)
Dowex Optipor V-493/dibenzilditiyokarbamat	Pb(II), Cd(II)	50	0,43-0,65	7,3-8,6	(Melek ve ark., 2006)
Amberlit XAD-4 /2-aminotiyofenol	Cd(II), Ni(II)	26-99	0,3-1,1	3,2 ve 1,39	(Lemos ve ark., 2008b)
Amberlit XAD-2/ o-vanilintiyosemikarbazon	Cu(II), Zn(II), Pb(II)	90-140	-	0,85-2	(Jain ve ark., 1997)
Amberlit XAD-16/Gallik asit	Cr(III), Mn(II), Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(III)	200-400	0,01-0,02	9,9-22,5	(Sharma ve Pant, 2009)
Amberlit XAD-7/diamino-4-(4-nitro-fenilazo)-1H-pirazol (PDANP)	Ni(II)	125	0,44	7,2	(Çiftçi ve ark., 2010)
Amberlit XAD-4/ SCHD	Cu(II), Pb(II), Ni(II)	100-200	0,1-1,9	11,9-28,7	Bu çalışma (Topuz ve Macit, 2010)

4.7. Yöntemin Geçerliliği

Schiff bazlar, belli metal iyonları için mükemmel seçici özellik gösterir. Hemen hemen tüm metaller, schiff bazlarla 1:1 kompleks yapı oluşturur. Schiff bazları Co, Fe, Mn, Cu, Pb gibi iyonlarla uygun bir yapıda kompleksleşmesi bu iyonlar için yüksek seçicilik, hassaslık ve kararlılık sağlamaktadır. Amberlit XAD-4 reçinesi ile kompleksleştirici reaktif olarak ilk kez kullanılan N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin schiff bazı geliştirilen yöntemin seçiciliğini arttırmaktadır. Seçiciliğin yüksek olması, FAAS'deki kimyasal ve fiziksel girişimleri azaltacağından ölçümün doğruluğunu arttırmaktadır.

Sulu fazdaki Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesi üzerinde kompleksleştirildikten sonra nitrik asit ile ekstraksiyonu ile sulu fazdan ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini esasına dayanan bu yöntemin kesinlik ve doğruluğu oldukça yüksektir.

Çevresel numunelerde ağır metaller eser düzeyde bulunduğu için, bu tür analizlerde ya duyarlılığı yüksek teknikler seçilmeli ya da örnek miktarı fazla alınarak zenginleştirme yapılmalıdır. SPE'de numune miktarı fazla alınarak, düşük hacimli asit ile geri alındığından yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek mümkündür. Geliştirdiğimiz yöntemde 1000 mL ye kadar numune hacmi kullanılarak 5 mL hacme zenginleştirilmiş ve en yüksek 200 kat zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.

Kalibrasyon eğrileri, 0,1-10 mg/L Cu(II), 0,2-8,0 mg/L Pb(II) ve 0,2-6,0 mg/L Ni(II) çözeltileri için hazırlanmış olup, Cu, Pb ve Ni için r^2 değerleri sırasıyla, 0,9984, 0,9980 ve 0,9986 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme ve tayin sınırı değerleri, Cu, Pb ve Ni için sırasıyla 0,11, 1,91 ve 0,43 $\mu\text{g/L}$ ve 0,22, 7,84, 2,71 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Standart referans maddeleri ve hazırlanan sentetik su numuneleri geliştirilen yöntemde göre analiz edildiğinde yüzde bağıl standart sapma değerleri, 6,5 den küçük olduğu belirlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi çeşitli örneklerde eser elementlerin tayin edilmesinde kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, analiz edilecek metallerin derişiminin çok düşük olması ya da bazı örneklerdeki diğer türlerin girişim etkilerinden dolayı eser element analizleri mümkün olmamaktadır. Bu tür engellerden dolayı AAS yöntemi matriks düzenleyicilerin kullanıldığı çalışmalar dışında genellikle bir ön deriştirme ve ayırma tekniği ile birlikte kullanılır. Ön deriştirme ve ayırma işlemleri ne kadar verimli ve seçici olursa, AAS de gözlenen çeşitli girişimlerin etkisi de o derece azalacak ve elde edilen sonuçların doğruluğu o ölçüde artacaktır.

Geliştirilen yöntemin rutin analizlerde rahatlıkla kullanılabilmesi için basit ve hızlı olması, uzun zaman almaması, doğruluğunun ve kesinliğinin yüksek olması gerekmektedir. Eser element tayinlerinde, kullanılan reaktiflerden gelebilecek metal kirlilik riski de tayini etkileyen önemli bir faktördür. Diğer önemli bir nokta ise, analizi yapılacak maddenin yapısından kaynaklanan matriks etkilerinin girişimlere neden olması ve tayin sonucunu etkilemesidir.

Bu çalışmada, sentezlenen Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin katı sıvı ekstraksiyon tekniğinde kullanılarak farklı su numunelerinden bakır, kurşun ve nikel metallerinin zenginleştirilerek FAAS ile tayin edilebileceği görülmüştür. Ekstraksiyon dengesini etkileyen birçok yan reaksiyon ve değişik parametreler olması sebebiyle herhangi bir reçine ile bir metal iyonunu yüksek verimle ekstrakte edilebilecek şartların teorik olarak hesaplanması mümkün değildir. Çünkü ekstraksiyon dengesini olumlu ya da olumsuz etkileyen faktörlerden hangilerinin baskın olacağını hesaplamak ve tahmin etmek zordur. Bu yüzden zenginleştirme işleminde geri kazanımı etkileyen deneysel parametreler, çalışılan örnek matriksine göre belirlenmeli ve geri kazanım veriminin en uygun olduğu şartlar deneysel olarak bulunmalıdır. Bu nedenle, katı faz ekstraksiyonu (SPE) yönteminde geri kazanımı etkileyen, tayini yapılacak metal veya metal grupları için en uygun ekstraksiyon parametreleri belirlenmiştir. Bu parametreler pH, yabancı iyon etkisi, numune çözeltisinin hacmi ve akış hızı, geri kazanım çözeltisinin türü, derişimi, hacmi ve akış hızıdır.

SPE yönteminde geri kazanım verimi ekstraksiyon parametrelerine bağlı olduğu kadar, kullanılan katı faza da bağlıdır. Bu yöntemde iki aşamalı olarak sentezlenen Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)siklohegzandiamin reçinesinin sorpsiyon kapasitesi, dayanıklılığı ve tekrar kullanılabilirliği oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

Önerilen yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini değerlendirmek için BCR-715 Endüstriyel atık su ve BCR-032 Fosfat kayası standart referans maddesi ile hazırlanan sentetik su numunesi analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, bulunan değerlerin gerçek değerlerle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Bu değerler, yöntemin her üç metal için de kesinliğinin ve doğruluğunun yüksek olduğunu gösterir. Ayrıca yüksek zenginleştirme faktörü ile Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) derişimi tayin edilebilir düzeye çıkarılarak FAAS cihazı ile doğrudan analiz imkanı sağlanmıştır.

FAAS ile bakır, kurşun ve nikelin eş zamanlı tayini için geliştirilen yöntemin yüksek zenginleştirme faktörü, sentezlenen reçinenin kararlılığı ve yüksek sorpsiyon kapasitesi ve uygulamanın oldukça kolay olmasından dolayı basit, kullanışlı ve hızlı bir yöntem olduğunu söyleyebiliriz.

Geri kazanım çözültisi olarak özellikle FAAS de rahatça kullanılabilen düşük derişimli nitrik asit çözültisi kullanılmıştır. Böylece geliştirilen yöntemin hem cihazın kullanımına hem de çevreye olumsuz etkilerinin en az olduğu ve dolayısıyla rahatça kullanılabilir bir yöntem olduğunu söyleyebiliriz.

Herhangi bir metalin reçine üzerinden ekstraksiyonunda verimin düşük olması dezavantaj gibi görülse de, tayin edilecek metale göre seçimli ekstraksiyona imkân vermesi, onun kullanılması için bir gerekçe oluşturabilir. Bu nedenle değişik reaktiflerle farklı reçinelerin sentezi SPE çalışmalarında seçiciliği ve verimi arttırmada katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

Sonuç olarak, AAS ve diğer enstrümental yöntemler için, ön derişirme ve ayırma işlemlerinin faydaları çoktur. SPE işleminde bu amaçla kullanılacak yeni hazırlanan reçinelerin önemli bir işlevi olacaktır.

Geliştirdiğimiz SPE yönteminin çeşitli su numunelerinde eser metal tayini için yapılacak çalışmalara katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Absalan, G., Goudi, A.A., 2004.** Optimizing the immobilized dithizone on surfactant-coated alumina as a new sorbent for determination of silver. *Separation and Purification Technology*, 38, 209–214.
- Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A., Stratis, J. A., 2003.** Gallium trace on-line preconcentration/separation and determination using a polyurethane foam mini-column and flame atomic absorption spectrometry. Application in aluminum alloys, natural waters and urine. *Talanta*, 60, 929-936.
- Aygün, S., 1988.** Atomik Spektroskopi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Böl., Trabzon.
- Baytak, S., Türker, A.R., 2006.** Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Amborsorb-572 with EDTA. *Journal of Hazardous Materials B*, 129 130–136.
- Baytak, S., Balaban, A., Türker, A. R., Erk, B., 2006.** Atomic Absorption Spectrometric determination of Fe(III) and Cr(III) in various samples after preconcentration by solid-phase extraction with pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone. *Journal of Analytical Chemistry*, 61, 476–482.
- Buke, B., Divrikli, U., Soylak, M., Elçi, L., 2009.** On-line preconcentration of copper as its pyrocatechol violet complex on Chromosorb 105 for flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1298–1302.
- Camel, V., 2003.** Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1177-1233.
- Caner, B., 2006** Amberlit XAD-7-trietanolamin ile ağır metallerin önderiştirilmesi. Yüksek lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 65 s.
- Çekiç, S.D., Filik, H., Apak, R., 2004.** Use of o-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for separation and preconcentration of heavy metal (II) ions. *Analytica Chimica Acta*, 505, 15-24.

- Çiftçi, H., Yalçın, H., Eren, E., Olcucu, A., Şekerci, M., 2010.** Enrichment and determination of Ni²⁺ ions in water samples with a diamino-4-(4-nitrophenylazo)-1H-pyrazole (PDANP) by using FAAS. *Desalination*, 256, 48–53.
- Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., Tamaddon, F., Rezaei, M., 2005.** Immobilized salen (N,N-bis (salicylidene)ethylenediamine) as a complexing agent for on-line sorbent extraction/preconcentration and flow injection–flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 539, 69–75.
- Daignault, S.A., Noot, D.K., Williams, D.T., Huck, P.M., 1988.** A review of the use of XAD resins to concentrate organic compounds in water. *Water Research*, 22 (7), 803-813.
- Dindar, M. H., Fathi, S. A. M., Yaftian, M. R., Noushiranzadeh, N., 2010.** Solid phase extraction of copper (II) ions using C18-silica disks modified by oxime ligands. *Journal of Hazardous Materials*, DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.02.092.
- Divrikli, U., Soylak, M., Elci, L., Dogan, M. 2003.** Trace heavy metal levels in street dust samples from Yozgat city center, Turkey. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 21(2), 351–361.
- Divrikli, U., Akdogan, A., Soylak, M., Elçi, L., 2007.** Solid-phase extraction of Fe(III), Pb(II) and Cr(III) in environmental samples on Amberlite XAD-7 and their determinations by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 331–337.
- Doğru, M., Guven, R. G., Erdoğan, S., 2007.** The use of *Bacillus subtilis* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent in trace metal determination. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 166–173.
- Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, V. N., Soylak, M., Elci, L., Sentürk, H. B., Tüfekci, M., 2007.** Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Journal of Hazardous Materials*, 146, 347–355.
- Duran, C., Senturk H. B., Elci, L., Soylak, M., Tufekci, M. 2009.** Simultaneous preconcentration of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Cd(II) from environmental samples on Amberlit XAD-2000 column and determination by FAAS. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 292–299.

- Elci, L., Sahan, D., Basaran, A., Soylak, M., 2007.** Solid phase extraction of gold(III) on Amberlite XAD-2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Environmental Monitoring and Assessment*, 132, 331–338.
- Faraji, M., Yamini, Y., Shariati, S., 2009.** Application of cotton as a solid phase extraction sorbent for on-line preconcentration of copper in water samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1383–1388.
- Fathi, S.A.M., Yafthian, M.R., 2009.** Enrichment of trace amounts of copper(II) ions in water samples using octadecyl silica disks modified by a Schiff base ionophore prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 133–137.
- Fritz J. S., 1999.** Analytical solid-phase extraction, John Wiley & Sons. Canada, 203s.
- Ganjali, M.R., Pourjavid, M.R., Babaei, L.H., 2004.** Ultra-trace monitoring of copper in environmental and biological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after separation and preconcentration by using octadecyl silica membrane disks modified by a new schiff's base. *Quimica Nova*, 27, 213-217.
- Garg, B.S., Sharma, R.K., Bhojak, N., Mittal, S., 1999.** Chelating resins and their application in the analysis of trace metal ions. *Microchemical Journal*, 61, 94-114.
- Ghaedi, M., Tavallali, H., Shokrollahi, A., Zahedi, M., Montazerzohori, M., Soylak, 2009.** Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1,3-propanediimine chelates. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1441–1448
- Gohalivand, M.B., Ahmadi, F., Rafiee, E., 2007.** Solid phase extraction of ultra trace amounts of copper using activated carbon modified by N,N'-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine. *Separation Science and Technology*, 42, 897-910.
- Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng, S., Tian, M., 2004.** Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline-functionalized XAD-2 and their determination by flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 504, 319-324.

- Gupta, V.K., Singh, A.K., Mehtab, S, Gupta B., 2006.** A cobalt(II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of N,N'-bis(salicylidene)-3,4-diaminotoluene. *Analytica Chimica Acta*, 566, 5–10.
- Gündüz, T., 1994.** Çevre Sorunları, Bilge Yayıncılık Ankara. 200 s
- Güven A., Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Timur S., 2004.** Metallerin Çevresel Etkileri-II-III. İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, *Metalurji Dergisi*, 138, 64-71, 27s.
- Hashemi, O. R., Kargar, M.R., Raoufi, F., Moghimi, A., Aghabozorg, H., Ganjali, M. R., 2001.** Separation and preconcentration of trace amounts of lead on octadecyl silica membrane disks modified with a new S-containing Schiff's base and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 69, 1-6.
- He, C., Long, Y., Pan, J., Li, K., Liu, F. 2007.** Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70, 133–150.
- Jain, V.K., Sait, S.S., Shrivastav, P., Agrawal, Y.K., 1997.** Application of chelate forming resin Amberlite XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration of copper (II), zinc (II) and lead (II). *Talanta*, 45, 397-404.
- Jain, V.K., Mandalia, H.C., Gupte, H.S., 2009.** Azocalix[4]pyrrole Amberlite XAD-2: New polymeric chelating resins for the extraction, preconcentration and sequential separation of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) in natural water samples. *Talanta*, 79, 1331-1340.
- Juang, R., 1999.** Preparation, properties and sorption behavior of impregnated resins containing acidic organophosphorus extractants. *Proceedings of the National Science Council, Republic of China (A)*, 23, 353-364.
- Kantipuly, C., Katragadda, S., Chow, A., Gesser, H.D., 1990.** Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals, *Talanta*, 37, 491-517.
- Kara, H., Ayyildiz, H.F., Topkafa, M., 2008.** Use of aminopropyl silica-immobilized humic acid for Cu(II) ions removal from aqueous solution by using a continuously monitored solid phase extraction technique in a column arrangement. *Colloids and Surfaces A*, 312, 62–72.

- Kara, D., Fisher, A., Hill, S.J., 2009.** Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4. *Journal of Hazardous Material*, 165, 1165–1169.
- Khorrani, A.R., Naeimi, H., Fakhari, A.R., 2004.** Determination of nickel in natural waters by FAAS aftersorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff's base. *Talanta*, 64, 13-17.
- Kim, Y., In, G., Han, C., Choi, J., 2005.** Studies on synthesis and application of XAD-4-salen chelate resin for separation and determination of trace elements by solid phase extraction. *Microchemical Journal*, 80, 151-157.
- Kim, Y., In, G., Choi, J., 2006.** Solid phase extraction of trace Cu (II), Mn (II), Pb (II), and Zn (II), in Water Samples With Pulverized Silica-salen(NEt₂)₂. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27, 1557-1561.
- Lemos, V.A., Bezerra, M.A., Amorim, F.A.C., 2008a.** On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 613–619.
- Lemos, V.A., Novaes, C.G., Lima, A.S., Vieira, D.R., 2008b.** Flow injection preconcentration system using a new functionalized resin for determination of cadmium and nickel in tobacco samples. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 128–134.
- Liang, P., Sang, H., 2008.** Determination of trace lead in biological and water samples with dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration. *Analytical Biochemistry*, 380, 21–25.
- Lu, X.H., Xia, Q.H., Zhan, H.J., Yuan, H.X., Ye, C.P., Su, K.X., Xu, G., 2006.** Synthesis, characterization and catalytic property of tetradentate Schiff-base complexes for the epoxidation of styrene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 250, 62–69.
- Madrakian, T., Zolfigol, M.A., Solgi, M., 2008.** Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by ⁹⁴-trimorpholino-1,3,5-triazin. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 468–472.
- Mashhadizadeh, M.H., Pesteh, M., Talakesh, M., Sheikhshoae, I., Ardakani, M.M., Karimi, M.A., 2008.** Solid phase extraction of copper (II) by sorption on

octadecyl silica membrane disk modified with a new Schiff base and determination with atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta, Part B*, 63, 885–888.

Melek, E., Tuzen, M., Soylak, M., 2006. Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzylidithiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493. *Analytica Chimica Acta*, 578, 213–219.

Metilda, P., Sanghamitra, K., Gladis, M.J., Naidu, G.R.K., Rao, P.T., 2005. Amberlite XAD-4 functionalized with succinic acid for the solid phase extractive preconcentration and separation of uranium (VI). *Talanta*, 65, 192–200.

Mohammadhosseini, M., Tehrani, M.S., 2006. Solid phase extraction and determination of trace amounts of lead(II) using octadecyl membrane disks modified by a new Schiff's base and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 53, 1119-1128.

Mondal, B.C., Das, A.K., 2002. Microwave-assisted synthesis of a new chelating resin containing 2-aminothiophenyl S-acetic acid and its application to the determination of lead. *Reactive & Functional Polymers*, 53, 45–52.

Narin, I., Soylak, M., Kayakirilmaz, K., Elçi, L., Doğan, M., 2003. Preparation of Chelating Resin by Immobilizing 1-(2-Pyridylazo) 2-Naphtol on Amberlite XAD-16 and Its Application of Solid Phase Extraction of Ni (II), Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II), and Cr(II) in Natural Water Samples. *Analytical Letters*, 36, 641-658.

Özdemir, N., Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., 2004. Speciation analysis of inorganic Sb(III) and Sb(V) ions by using mini column filled with Amberlite XAD-8 resin. *Analytica Chimica Acta*, 505, 37-41.

Prabhakaran, D., Subramanian, M. S., 2004. Selective extraction of U(VI), Th(IV), and La(III) from acidic matrix solutions and environmental samples using chemically modified Amberlite XAD-16 resin. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379, 519–525.

Preetha, C.R., Gladis, J.M., Rao T. P., 2002. Solid phase extractive preconcentration of thorium onto 5,7- dichloroquinoline-8-ol modified benzophenone. *Talanta*, 58, 701-709.

- Perez-Quintanilla, D., Sanchez, A., Hierro, I., Fajardo, M., Sierra, I., 2009.** Preconcentration of Zn(II) in water samples using a new hybrid SBA-15-based Material. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1449–1458.
- Quanmin, L., XiaoHong, Z., Kai, J., & GuoGuang, L., 2007.** Study of spectrophotometric method for determination of trace copper after the separation and enrichment with solid phase extractant-microcrystalline phenolphthalein. *Chinese Science Bulletin*, 52, 65-70.
- Rajesh, N., Jalan, R.K., Hotwany, P., 2008.** Solid phase extraction of chromium (VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on an Amberlite XAD-4 resin column. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 723–727.
- Rouhollahi, A., Zolfonoun, E., Salavati-Niasari, M., 2007.** Effect of anionic surfactant on transport of copper(II) through liquid membrane containing a new synthesis Schiff base. *Separation and Purification Technology*, 54, 28-33.
- Saha, B., Gill, R.J., Bailey, D.G., Kabay, N., Arda, M., 2004.** Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336. *Reactive & Functional Polymers*, 60, 223-244.
- Shamsipur, M., Ghiasvand, A.R., Sharghi, H., Naeimi, H., 2000.** Solid phase extraction of ultra trace copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base. *Analytica Chimica Acta*, 408, 271–277.
- Shamsipur, M., Saeidi, M., Yari, A., Yaganeh-Faal, A., Mashhadizadeh, M. H., Azimi, G., Naeimi, H., and Sharghi, H. 2004.** UO_2^{2+} ion-selective membrane electrode based on a naphthol-derivative schiff's base 2,2'-[1,2-Ethandiyl bis(nitriloethylidene)]bis(1-naphthalene). *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 25, 629-633.
- Sharma, R.K., Pant, P., 2009.** Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 295–301.
- Shemirani, F., Alsadat, A., Masood, M., Niasari S., Kozani R.R., 2004.** Silica gel coated with schiff's base: synthesis and application as an adsorbent for cadmium, copper, zinc, and nickel determination after preconcentration by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 59, 228–233.

- Saxena, R., Singh, K.A., 1997.** Pyrocatechol Violet immobilized Amberlite XAD-2: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical applications, *Analytica Chimica Acta*, 340, 285-290.
- Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., 2001.** Solid phase extraction of trace metal ions with amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 19(3), 329-344.
- Soylak, M., Elçi, L., 2000.** Solid phase extraction of trace metal ions in drinking water samples from Kayseri-Turkey. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*. 18, 397-403.
- Starvin, A.M., Rao T.P., 2004.** Removal and recovery of mercury(II) from hazardous wastes using 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol functionalized activated carbon as solid phase extractant. *Journal of Hazardous Materials B*. 113, 75–79
- Tewari, P.K., Singh, A.K., 2002.** Preconcentration of lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 56, 735-744.
- Tokalioğlu, Ş., Arsav, S., Delibas, A., Soykan, C., 2009.** Indirect speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water samples by selective separation and preconcentration on a newly synthesized chelating resin. *Analytica Chimica Acta*, 645, 36–41.
- Topuz, B., Macit, M., 2010.** Solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Pb(II) and Ni(II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with a proper schiff-base, *Environmental Monitoring and Assessment*. DOI 10.1007/s10661-010-1417-4.
- Tuzen, M., Citak, D., Soyлак, M., 2008.** 5-Chloro-2-hydroxyaniline–copper(II) coprecipitation system for preconcentration and separation of lead(II) and chromium(III) at trace levels. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 137–141.
- Tuzen, M., Soyлак, M., 2009.** Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 724–729.
- Uçan, H.İ., 2000.** Dört dişli schiff baz sentezi ve Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin sentezi. *Selçuk. Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, Sayı 17, 23-28.

- Venkatesh, G., Singh, A. K., 2007.** 4-[[2-Hydroxyphenyl]imino]methyl}-1,2-benzenediol (HIMB) anchored Amberlite XAD-16: preparation and applications as metal extractants. *Talanta*, 71, 282–287.
- Walas, S., Tobiasz, A., Gawin, M., Trzewik, B., Strojny, M., Mrowiec, H., 2008.** Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen–Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper. *Talanta*, 76, 96–101.
- Yavuz, O., Aksoy, A., 2006,** Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyonu metodu. *Sağlık Bilimleri Dergisi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, Samsun, 20, 259-269.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Berrin TOPUZ
Doğum Yeri : Kelkit
Doğum Tarihi : 1978
Medeni Hali : Bekar
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kelkit Lisesi-Kelkit/GÜMÜŞHANE
(1994)

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Öğretmenliği-
Samsun
(1999)

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı-Samsun
(2004)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Samsun Gümrük ve Muhafaza Başmüdürlüğü-Gümrük
Muhafaza Müdürlüğü
2007-halen

İletişim Bilgileri

e-mail : btopuz@omu.edu.tr