

168320

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ESER BAKIR VE DEMİR İYONLARININ MORİN KELATI
HALİNDE REÇİNE ÜZERİNDE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

Kimyager Burcu ERGÜVEN

FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sıdika SUNGUR

Prof. Dr. Sıdika Sungur

Prof. Dr. Ayşel Öztuna

Yrd. Doç. Dr. Güzin Alpdoğan

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTIMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Metal Kompleksleri	2
2.2 Özenleştirme	3
2.2.1 Metallerin Kompleksleri Halinde Sorpsiyon Yoluyla Zenginleştirilmesi	4
2.2.2 Ligand Tutturulmuş Fazlar Üzerinde Zenginleştirme	8
2.3 XAD Reçineleri	13
2.3.1 XAD Reçinelerinin Özellikleri	13
2.3.2 Analitik Uygulamaları	17
2.4 Morin	18
2.4.1 Özellikleri	18
2.4.2 Morin ile Yapılan Çalışmalar	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	20
3.1 Kullanılan Malzemeler	20
3.2 Çözeltiler.....	20
3.3 Araç ve Gereçler	22
3.4 Morin-Metal Kompleksleri.....	22
3.5 Özenleştirme	23
3.5.1 Teknik	23
3.5.1.1 Ligand Kaplanmasından Sonra Metal Yükleme	23
3.5.1.2 Kompleks Halinde Yükleme.....	24
3.5.2 Adsorban Cinsi	24
3.5.3 Adsorban Miktarı.....	24
3.5.4 pH Etkisi	25
3.5.5 Morin Miktarı	25
3.5.6 Geri Kazanım Çözeltisi ve Miktarı.....	25
3.5.7 Örnek Hacmi.....	26
3.5.8 Kolon Kapasitesi.....	26
3.5.9 Yabancı İyon Etkisi	26
3.5.9.1 Kompleks Oluşturan İyonların Etkisi	26

3.5.9.2	Kompleks Oluşturmayan İyonların Etkisi	27
3.5.10	Tanıma ve Tayin Sınırı (LOD, LOQ) Belirlenmesi	27
3.5.11	Örnek Uygulamaları	28
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	29
4.1	Morin-Metal Komplekslerinin Oluşumu	29
4.2	Özenginleştirme	29
4.2.1	Teknik	29
4.2.2	Adsorban Cinsi	32
4.2.3	Adsorban Miktarı	32
4.2.4	pH Etkisi	34
4.2.5	Morin Miktarı	36
4.2.6	Geri Kazanım Çözeltisi ve Miktarı	38
4.2.7	Örnek Hacmi	40
4.2.8	Kolon Kapasitesi	42
4.2.9	Yabancı İyon Etkisi	44
4.2.10	Tanıma ve Tayin Sınırı (LOD, LOQ) Belirlenmesi	45
4.2.11	Örnek Uygulamaları	45
4.3	Tartışma	47
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	54

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
ETA-AAS	Elektrotermal Atomlaştırıcı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
H-1 NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi
IR	Kızılötesi Spektrofotometrisi
PAA-E	Poliakrilik Asit Esteri
PS-DVB	Polistiren- Divinil Benzen
TG-DTA	Termal Gravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
UV-VIS	Morötesi-Görünür Bölge Spektrofotometrisi



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Katı faz ekstraksiyonu ile eser metal iyon zenginleştirmesinin şeması	6
Şekil 2.2 Bazı Amberlite XAD reçinelerinin kimyasal yapıları	15
Şekil 2.3 Morin'in molekül yapısı	18
Şekil 4.1 (-*-) Morin, (—) Cu ²⁺ -morin ve (- - -) Fe ²⁺ -morin komplekslerine ait absorpsiyon spektrumları	29
Şekil 4.2 AAS için ölçü eğrisi	31
Şekil 4.3 Metallerin adsorban miktarına göre geri kazanım yüzdeleri	33
Şekil 4.4 pH etkisi	35
Şekil 4.5 Morin miktarının geri kazanım yüzdelerine etkisi	37
Şekil 4.6 1 M HNO ₃ miktarına göre geri kazanım yüzdeleri	39
Şekil 4.7 Zenginleştirme faktörü tayini	41
Şekil 4.8 Metal miktarlarının etkisi	43

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Metallerin kompleksleri halinde zenginleştirilmesi ile ilgili uygulamalar.....	7
Çizelge 2.2 Fiziksel kaplama ile yapılan çalışmalar.....	9
Çizelge 2.3 Kimyasal kaplama ile yapılan çalışmalar.....	11
Çizelge 2.4 Amberlite XAD reçinelerinin karakteristik özellikleri.....	16
Çizelge 4.1 Metallerin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemlerde yüzde geri kazanım değerleri	30
Çizelge 4.2 Adsorban cinsine göre geri kazanım yüzdeleri	32
Çizelge 4.3 Adsorban miktarının geri kazanım yüzdelerine etkisi.....	32
Çizelge 4.4 pH etkisi	34
Çizelge 4.5 Ligand miktarının metallerin geri kazanım yüzdelerine etkisi.....	36
Çizelge 4.6 Metallerin elüsyon çözeltisinin cinsine göre geri kazanım yüzdeleri	38
Çizelge 4.7 1 M HNO ₃ miktarına göre geri kazanım yüzdeleri	38
Çizelge 4.8 Örnek hacmine göre geri kazanım yüzdesi	40
Çizelge 4.9 Metal miktarlarına göre geri kazanım yüzdesi	42
Çizelge 4.10 Morin ile kompleks oluşturan metal iyonlarının varlığında geri kazanım yüzdeleri.....	44
Çizelge 4.11 İçme suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini.....	45
Çizelge 4.12 Musluk suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini... 46	
Çizelge 4.13 Maden suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini....	46

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının oluşturulmasında bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, yıllardır eğitimim için emek veren ve daima yanımda olan kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Sıdıka Sungur'a, laboratuvar çalışmalarında vaktini ve emeğini esirgemeyen sayın Dr. Bürge Aşçı'ya, kaynak araştırmalarımındaki yardımı için sayın Yard. Doç Dr. Güzin Alpdoğan'a, her zaman yanımda oldukları ve beni destekledikleri için aileme, nişanlım Ulaş Başaran'a ve sevgili dostum Esra Çelik'e en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Ağır metaller çeşitli endüstriyel işlemlerle doğaya karışmakta ve çok düşük konsantrasyonlarda bile canlı organizmalar için ciddi toksik etkilere neden olmaktadır. Bu nedenle bu metallerin izlenmesi ve sulardan uzaklaştırılması önem taşımaktadır.

Son yıllarda, sulu çözeltilerden metal iyonlarının seçimli olarak adsorpsiyonunda kompleks oluşumu sıkça kullanılmaktadır.

Bu çalışmada Fe(II) ve Cu(II) iyonlarının morin kompleksleri halinde Amberlite XAD-16 reçinesi üzerinde sorbe edilerek uzaklaştırılması ve zenginleştirilmesi çalışılmıştır. Metal iyonlarının reçine üzerindeki sorpsiyonu için kompleks oluşum tekniği, reçine cinsi ve miktarı, pH ve ligand miktarı gibi optimum koşullar incelenmiştir.

Fe(II) ve Cu(II) için pH=6'da XAD-16 reçinesi üzerinde sırasıyla 11 kat ve 13 kat morin kullanılarak %100 ve %99'luk maksimum geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Metal iyonlarının reçine üzerinden geri kazanımı için en uygun elüent çözeltisi olarak asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ seçilmiştir.

Bu deneylerde Fe(II) ve Cu(II) konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. 0,3 g reçine kullanılarak her iki metal iyonu için de zenginleştirme faktörü 25 ve kolon kapasitesi 100 µg olarak hesaplanmıştır.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, değişik oranlarda Fe(II) ve Cu(II) katılmış musluk suyu, içme suyu ve maden suyunun AAS ile analizine uygulandı.

Anahtar kelimeler: Morin, Bakır, Demir, Kelat, Reçine, Önzenginleştirme, AAS.

ABSTRACT

Heavy metals enter the environment from various industrial processes and cause serious toxic effects on living organisms even at very low concentrations. For this reason, monitoring and removal of these metals in waters are very important.

In recent years, complex formations are very popular for the selective adsorption of metal ions from aqueous solutions.

In this study, preconcentration and removal of iron(II) and copper(II) ions were studied by means of the sorption on Amberlite XAD-16 resin as their morin complexes. Optimum conditions for the sorption of the metal ions on the resins were studied in terms of the technique of the complex formation, the type and the amount of the resin, pH and the amount of the ligand.

Maximum recoveries (100% for iron and 99% for copper) were obtained at pH=6 on XAD-16, using 11 and 13 fold excess of morin for iron and copper respectively. For the desorption of the metal ions from the resin, 1 M HNO₃ in acetone was chosen as the best eluant.

In these experiments, iron and copper concentrations were determined by atomic absorption spectrophotometry. Using 0.3 g of the resin, preconcentration factor and column capacity were calculated as 25 and 100 µg of metal ions respectively.

Developed preconcentration method was applied to the AAS analysis of tap water, drinking water and mineral water spiked with various ratio of iron and copper.

Keywords: Morin, Copper, Iron, Chelate, Resin, Preconcentration, AAS.

1. GİRİŞ

Endüstriyel atıklarla çevreye yayılan ağır metaller doğada birikip, su kaynakları ve besinler yoluyla çeşitli organizmalara alınmakta ve canlı türlerinin sağlığı açısından tehdit oluşturmaktadırlar. Bu yüzden çeşitli ortamlardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasına uygun olan daha seçici adsorbanlar geliştirilmektedir. Bunlar arasında metal katyonlarıyla seçici kompleksler oluşturan kelat reçineleri ile ilgili çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır.

Ağır metallerin analizinde, hem çözeltideki metal konsantrasyonunu arttırmak hem de matriks etkisini azaltmak amacıyla çeşitli zenginleştirme teknikleri uygulanması gerekir. Çözücünün buharlaştırılması, çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu, anodik sıyırma ve elektroliz bu tekniklerden başlıcalarıdır. Katı faz ekstraksiyonu ile yapılan zenginleştirme işlemlerinde seçiciliği arttırmak üzere kompleks oluşumundan yararlanılmaktadır. Bu amaçla ya metaller uygun bir ligand ile kompleksi haline dönüştürüldükten sonra uygun bir adsorban üzerinde adsorpsiyona uğratılmakta ya da ligandın kaplanmasıyla hazırlanan kelat adsorbanları kullanılmaktadır.

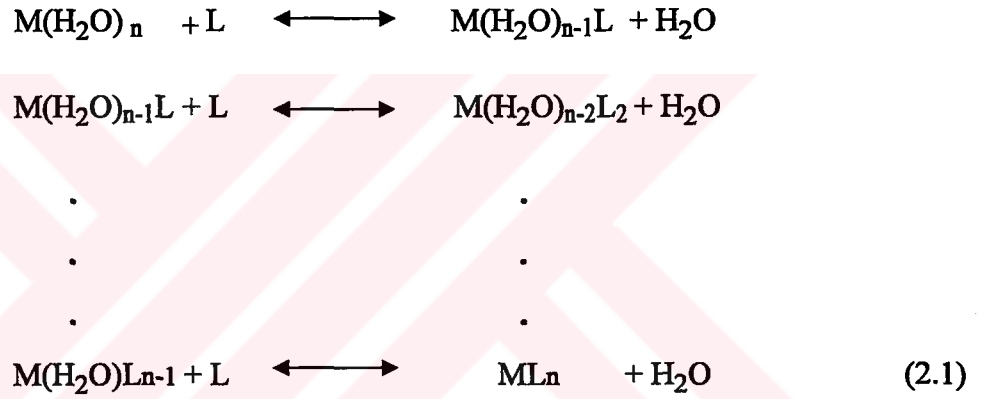
Bu çalışmada bakır ve demir iyonlarının morin ligandı ile oluşturdukları kelat komplekslerinden yararlanılarak bu metal katyonlarının sulardan giderilmesi ve eser konsantrasyonda buldukları analiz örneklerinde zenginleştirilmesi incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Metal Kompleksleri

Kompleksler, elektron kabul edici (Lewis asidi) bir merkez atom veya iyonunun, ligand olarak isimlendirilen birkaç elektron verici grup (Lewis bazları) tarafından çevrilmesi ile oluşan bileşiklerdir. Kompleks bileşiklerin büyük çoğunluğunu, merkez atom veya iyonu bir metal olan, metal kompleksleri oluşturur.

Metal iyonları sulu çözeltide $M(H_2O)_n$ şeklinde hidrate halde bulunduğundan, sulu çözeltide kompleks oluşum reaksiyonları (2.1), su moleküllerinin ligandlarla yer değiştirmesi şeklinde yürür.



Burada M, merkez iyonunu, L, ligandı göstermektedir. Kompleks oluşum reaksiyonu esnasında, merkez iyonunu çevreleyen çözücü molekülleri, ligand iyonları veya molekülleri ile ardışık olarak yer değiştirirler ve sonunda ML_n kompleksi oluşur. Burada n, kompleksin koordinasyon sayısına eşittir.

Merkez iyona bir çift elektron ile bağlanan ligandlar tek dişli olarak adlandırılırlar. Merkez iyonuna iki veya daha fazla elektron çiftiyle bağlanan ligandlar çok dişli ligandlardır ve bunların oluşturduğu komplekslere kelat adı verilir.

Her kompleks biriminde sadece tek bir metal iyonunun olduğu, ML , ML_2 ve ML_n türündeki kompleksler tek çekirdekli komplekslerdir. Buna karşılık birden fazla merkez iyonu içeren M_mL_n ($m > 1$) tipindeki kompleksler çok çekirdekli kompleks olarak adlandırılır. (Öztek, 1997)

Metal komplekslerinin oluşumundan gerek metal katyonlarının analizinde gerekse sulardan giderilmesi ve geri kazanılmasında geniş ölçüde yararlanılmaktadır.

Kompleks oluşumu, klasik analiz yöntemlerinde suda çözünmeyen metal komplekslerinin oluşturulmasına dayanan gravimetrik analizlerde, kararlı komplekslerin oluşumuna dayanan kompleksometrik titrasyonlarda hem titrant hem de maskeleyici ajanı olarak önemli bir yere sahiptir. Aletli analiz tekniklerinde ise, metal katyonlarının spektrometrik ve kromatografik analizlerinde ve türlendirme çalışmalarında renkli veya floresan metal kompleksleri üzerinden spektrofotometrik ve florimetrik analizler, HPLC ile kromatografik ve/veya dedeksiyon özelliklerini iyileştirmek amacıyla kolon öncesi veya kolon sonrası türlendirmeler gibi çok geniş uygulamaları söz konusudur.

Eser metal analizlerinde kompleks oluşumunun diğer bir uygulaması da analiz öncesi zenginleştirme işlemleridir.

Metal komplekslerinden yararlanılan diğer bir alan ise, çeşitli metal endüstrilerinin atık sularında bulunan ağır metal katyonlarının çevreye yayılarak canlı organizmalar üzerine zarar vermelerini önlemek için bu metallerin bu sulardan uzaklaştırılmasıdır. Konvansiyonel adsorbanlar veya iyon değiştiriciler yerine, uzaklaştırılacak olan metal katyonları ile kararlı kelat kompleksleri oluşturan seçici ligandların immobilize edilmesiyle hazırlanan kelat reçineleri ve membranların kullanılmasıyla çok daha iyi sonuçlar alınmaktadır. (Klein, 2000; Kaliyappan, 2000; Beauvais, 1998)

2.2 Önzenginleştirme

Eser metallerin spektrofotometri, atomik absorpsiyon spektrometrisi ve ICP-AES (indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometrisi) gibi yöntemlerle analizinde başlıca zorluklar, düşük metal konsantrasyonu ve fazla miktardaki matriks iyonlarıdır. Bu sebeple hem matriks etkisini azaltmak hem de çözeltideki metal konsantrasyonunu arttırmak ve dolayısıyla duyarlılığı iyileştirmek için önzenginleştirme işlemi veya seçici bir ayırma kademesi uygulanır. Zenginleştirme yöntemleri eser metal iyonlarının rutin analizinde değişik alanlarda basit, hızlı ve ucuz bir şekilde kullanılabilir.

Zenginleştirme amacı ile uzun yıllardan beri çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bunlardan çözücünün buharlaştırılması tekniği, buharlaştırma için uygulanan ısı nedeniyle kararsız bileşiklerin bozunması ya da uçucu bileşiklerin kaybı gibi önemli sakıncaları olmakla beraber

eski bir tekniktir. Aynı şekilde, analitin uygun bir çöktürme belirteci ile reaksiyona sokularak çözünmeyen bir bileşiği halinde çöktürülmesine dayalı çöktürme tekniği de günümüzde kullanımı azalmış olan eski bir tekniktir. Metallerin genellikle civa katot üzerinde amalgam oluşturarak toplanmasına dayalı elektroliz yönteminde ise daha sonra ya uygun bir çözme işleminin ardından analiz yöntemi uygulanmakta ya da sıyırma voltametri yöntemi ile kantitatif analiz yapılmaktadır.

Günümüzde metallerin zenginleştirilmesinde seçiciliği arttırmak amacı ile kompleks oluşumundan yararlanılmaktadır. Metallerin kompleksleri halinde önzenginleştirilmesi için iki yöntem kullanılmaktadır; sıvı-sıvı ekstraksiyonu (solvent ekstraksiyonu) ve katı-sıvı ekstraksiyonu (sorbent ekstraksiyonu).

Ekstraksiyon ve sorpsiyon olaylarında metaller arasındaki seçicilik metal kompleksinin oluşum sabiti, pH, çözücü cinsi gibi faktörlerin değişmesi ile artmaktadır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda ya metal katyonunun uygun ligandla sulu çözeltide kompleksi oluşturulup organik faza ekstraksiyonu yapılmakta ya da sulu çözeltideki metal katyonunun ligand içeren organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirilmektedir.

Katı-sıvı ekstraksiyonu iki şekilde gerçekleştirilmektedir:

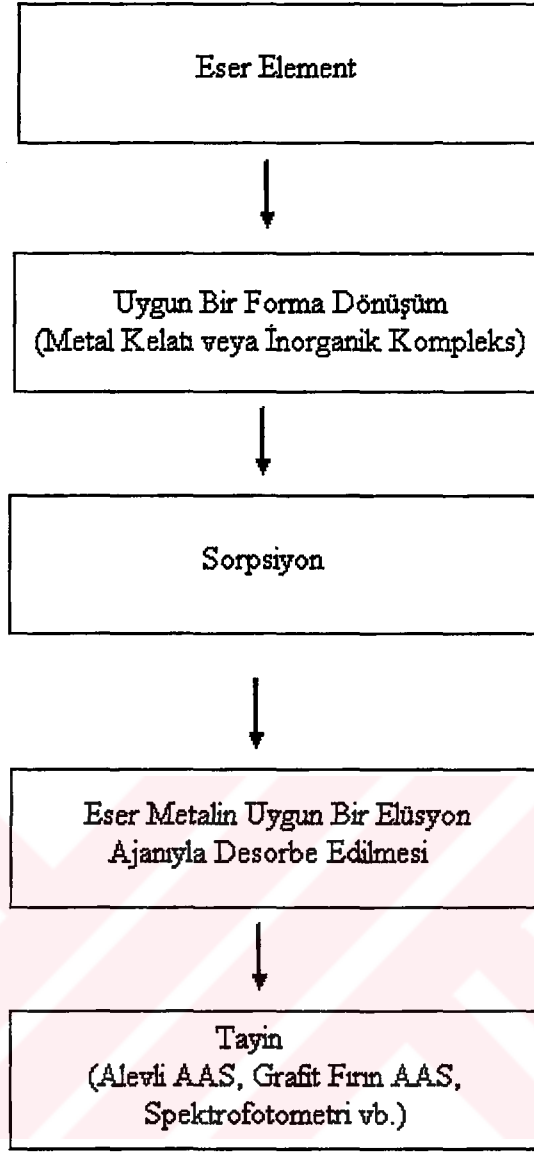
- a) Metallerin uygun ligandlarla uygun koşullarda kompleksleri haline dönüştürüldükten sonra adsorban ile muamele edilerek zenginleştirilmesi.
- b) Ligandın adsorban üzerine kaplanması ile kelat adsorbanlarının hazırlanması ve metal katyonlarının bu fazlar üzerinde zenginleştirilmesi.

2.2.1 Metallerin Kompleksleri Halinde Sorpsiyon Yoluyla Zenginleştirilmesi

Katı faz ekstraksiyonunda çeşitli metal katyonları uygun ligandlarla kompleksleri haline dönüştürüldükten sonra, aktive edilmiş karbon, silikajel, polietilen, naftalin, oktadesil silika (C-18), selüloz nitrat, polimerik adsorbanlar, kelat reçineleri ve Amberlite XAD reçineleri gibi materyaller üzerine sorbe ettirilirlir. Amberlite XAD reçinelerinin fiziksel özellikleri ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle bu reçinelerin sulu çözeltilerdeki metal komplekslerini adsorplamasından eser metal zenginleştirmelerinde geniş çapta yararlanılmıştır. Metal komplekslerinin adsorpsiyonunda bu reçinelerin kullanımı giderek artmaktadır.

Amberlite XAD kopolimerlerinde metal komplekslerinin adsorpsiyonunu içeren zenginleştirme/ ayırma işlemlerinin prensibi Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Bu prosedürde eser metal iyonları bir metal kelata ya da sulu çözeltideki bir inorganik komplekse dönüşmektedir. Metal kompleksi Amberlite XAD reçinelerinde sorbe edilmekte, daha sonra küçük bir hacimde uygun bir elüsyon çözeltisi ile geri kazanılmaktadır. Elüentteki metal konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrometrisi, spektrofotometri, ICP-MS gibi yöntemlerle tayin edilmektedir. Çizelge 2.1’de bu konuda yapılmış çalışmalar görülmektedir.





Şekil 2.1 Katı faz ekstraksiyonu ile eser metal iyon zenginleştirmesinin şeması

Çizelge 2.1 Metallerin kompleksleri halinde zenginleştirilmesi ile ilgili uygulamalar

ADSORBAN	METAL	LİGAND	ÖRNEK	KAYNAK
Naftalen	Al	Eriokrom Siyahı R	Sertifikalı ref.madde	Pourreza ve Behpour, 1999
XAD-7	Bi	8-hidroksi kinolin	İnsan kanı	Moyano vd, 2001
Aktif Karbon	Sb	Pirogallol	Maden suyu	Kubota vd, 2001
XAD-2	Cu, Zn	Tiyazolilazo naftol	Maden suyu	Ferreria vd, 1998
XAD-16	Cu, Ni, Fe	4-2-tiyozolilazo rezorsinol	Endüstriyel gübre	Soylak vd, 1997
Aktif Karbon	Cu, Cd, Pb	Ditiyofosforik asit-0-0-dietil ester	Zn metali	Elçi, 1993
Aktif Karbon	Cu, Mn, Co, Cd, Pb, Ni	Pirokatekol viyole	Su	Narin vd, 2000
XAD-4	Cu, Co, Hg, Bi, Ag	Bis (2-hidroksietil) ditiyokarbamat	Deniz suyu	King ve Fritz, 1985
Selüloz Nitrat	Cr, Co, Cu, Fe, Pb	Kalmagit	Mineral ve içme suyu	Soylak vd, 2002
XAD-16	Çeşitli	Borat	Göl suyu	Tokaloğlu, 2000
XAD-8	Sb Türlendirme	Amonyum pirolidin ditiyokarbonat		Saraçoğlu vd, 2000
Aktif Karbon	Cd, Pb	8-Hidroksikinolin veya cupferron	Sebze	Yaman ve Güçer, 1995
Polietilen Tozu	Be	Krom Azurol S		Do Nascimento ve Schwedt, 1993
Aktif Karbon	Cu	2,2'-Bikinolin		Carrera vd, 1991

Çizelge 2.1'in devamı

ADSORBAN	METAL	LİGAND	ÖRNEK	KAYNAK
Chitin	Cu (II)	Nitrazonaftol disülfonat		Minamisawa, 1993
XAD-2000	Çeşitli	1,2-piridilazol-2-naftol		Narin vd, 2001
XAD-4	Cu, Co, Ni, Fe	Di-2-piridilketon tiyosemikarbazon	İçme suyu	Aşçı, 2004

2.2.2 Ligand Tutturulmuş Fazlar Üzerinde Zenginleştirme

Metal katyonlarının katı faz ekstraksiyonu yoluyla zenginleştirilmesi için çeşitli ligandların farklı reçineler üzerine tutturulmasıyla seçici sabit fazlar oluşturularak da çalışılmaktadır. Bu kaplama işlemi iki türlü gerçekleştirilmektedir:

- Ligandın uygun bir çözücüdeki çözeltisi ile adsorbana kesikli (batch) ya da kesiksiz (kolon) tekniği ile muamele edilerek fiziksel adsorplanması. (Emprenye yöntemi)
- Ligandın adsorban üzerine kimyasal bir reaksiyon ile bağlanması.

a) Fiziksel Kaplama

Silikajel, aktif karbon, Amberlite reçineleri, agaroz, anyon değiştirici reçineler, C18 membran ya da kartuş gibi destek katısı olarak kullanılan materyallere, ligandın uygun konsantrasyondaki çözeltisi kesikli veya kesiksiz yöntemlerle kaplanmıştır. Kesikli yöntemde, ligand çözeltisi sorbent ile manyetik karıştırıcıda karıştırılır veya çalkalayıcıda çalkalanır ya da hareketsiz bekletilir. Kesiksiz yöntemde ise, ligand çözeltisi destek katısının içinde bulunduğu kolondan geçirilerek kaplama işlemi gerçekleştirilir. Çizelge 2.2'de bu tür uygulamalardan örnekler verilmiştir.

b) Kimyasal Kaplama

Kimyasal kaplama, ligandların çeşitli destek katılar üzerine kimyasal reaksiyonlar yoluyla bağlanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Çizelge 2.3'de bu tür uygulamalardan örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.2 Fiziksel kaplama ile yapılan çalışmalar

ADSORBAN	LİGAND	METAL	ÖRNEK	KAYNAK
Silikajel	Nitrozo-R-tuzu ve Alikat 336	Pd, Pt		Flieger ve Przeszlakowski, 1985
XAD-4	7-dodesenil-8-kinolinol	Bi(III),Cd(II), Cu(II),Fe(III), Mn(II),Pb(II)	Deniz suyu	Isshiki vd, 1987
XAD-7 ve diğer Amberlite XAD reçineleri	Ditiyosemikarbazon	Çeşitli metal iyonları		Hoshi vd, 1993
XAD-4, XAD-7	[2-(2-(5-kloro piridilazo)-5-dimetilamino)-fenol]	Ce,La,Pr		Masi ve Olsina, 1993
XAD-4	Kaliksaren tetrahidroksamat	Fe(II),Co(II), Pb(II),Cd(II), Mn(II),Ni(II), Zn(II),Cu(II)		Hutchinson vd, 1994
XAD-7	Dimetilglioksalbis(4-fenil-3-tiyosemikarbazon)	Pt(II), Pd(II)		Hoshi vd, 1997
Agaroz	İminodiasetik asit	Cu(II), Cd(II)		Noresson vd, 1998
XAD-7	[2-(5-Bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol]	V	İçme suyu	Wuilloud vd, 2000
Silikajel	2-merkaptobenzimidazol	Hg(II) ve metil civa	Nehir suyu	Bagheri ve Gholami, 2001
Silikajel	Kersetin	Sn(IV)		Zaporozhets vd, 2001
Oktadesil silika	11-hidroksinaftasen-5,12-kinon	Cu(II)		Shamsipur vd, 2001
XAD-7	Kelex-100	Çeşitli eser metallere	Deniz suyu	Ferrarello vd, 2001

Çizelge 2.2'nin devamı

ADSORBAN	LİGAND	METAL	ÖRNEK	KAYNAK
Poli(hidroksietil metakrilat) (PHEMA)	Tiazolidin	Pb(II), Cd(II)		Denizli ve Sağlam, 2001
XAD-16	N,N-dibütil-N'-benzoil tiyoüre	U(VI)		Merdivan vd, 2001
XAD-2	2-(2-benzotiazolilazo)-2-p-kresol (BTAC)	Ni(II)	Gıda örnekleri	Ferreira vd, 2001
XAD-2, XAD-4, XAD-16, XAD-7	2-etilhekzilhidrojen-2-etilhekzilfosfonat	Nadir toprak elementleri		Matsunaga vd, 2001
Oktadesil silika	Kinolizarin	Be(II)		Yamini vd, 2002
Polimerik destek katısı	Oktakarboksimetil-C-metilkaliks[4] rezorsinaren	Th(IV), U(VI)		Merdivan ve Demirel, 2003
XAD-16	Ponceau 4R	Cu(II)	Musluk suyu	Akıncı, 2004
XAD-16, XAD-4	Kinolin sarısı ve Müreksid	Cu(II)		Çorbacıoğlu, 2004

Çizelge 2.3 Kimyasal kaplama ile yapılan çalışmalar

ADSORBAN	LİGAND	METAL	ÖRNEK	KAYNAK
XAD-4, XAD-2	o-Vanilin semikarbazon	La(III), Cu(II), Ce(III), Pb(II), Th(IV), Zn(II), U(VI)	Jeolojik materyal, nehir suyu	Jain vd, 2001
C 18	7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksikinolin (Kelex 100)	Pb ve Hg	Deniz suyu	Bravo-Sanchez vd, 2001
XAD-2	0-Amino fenol	Cu, Co, Cd, Ni, Zn, Pb	Su	Kumar vd, 2000
Polistiren	PAN	Toplam Hg	Su, süt ve idrar	Hafez vd, 2001
Silikajel	İminosalisil	Cu, Co, Cd, Ni, Zn, Fe		Kubota ve Moreira, 1989
XAD-4	Hegzil tiyoglikolat	Ag(I), Bi(III), Hg(II), Au(III)		Mayers ve Fritz, 1976
Silikajel	3-Hidroksi-2-metil-1,4-naftakinon	Fe, Cu, Co, Zn	Süt, çelik, vitamin preparatları	Garg vd, 1996
Poliakrilonitril fiberi	8-Hidroksi kinolin	Cr(III)-Cr(VI) ayrılması	Nehir suyu	Wen vd, 2002
Silikajel	8-Hidroksi kinolin	Cu, Mn, Co, Cd, Pb, Ni, Zn, Fe	Deniz suyu	Willie vd, 1998; Sturgeon vd, 1981
Pamuk fiber	Tiyol	Ag(I), Bi(III), Sn(IV), Cu(II), In(III), Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II)		Yu vd, 2001
Silikajel	5-Formil-3-arilazo-salisilik asit	Fe(III) (seçici)		Mahmoud ve Soliman, 1997

Çizelge 2.3'ün devamı

ADSORBAN	LİGAND	METAL	ÖRNEK	KAYNAK
Poliakrilonitril	Amino fosforik asit ve ditiyokarbamat	Nadir toprak elementleri	Deniz suyu	Zhang vd, 1998
Silikajel	2-Piridin karboksi aldehit fenil hidrazon	Fe, Co, Ni, Cu		Watanesk ve Schilt, 1986
Silikajel	Purpurogallin	Fe(III) (seçici)	Musluk suyu	Mahmoud ve Al Saadi, 2001
Porları kontrollü cam	Etilen diamin	Cu(II)		Kwitek vd, 1982
XAD-2	Alizarin Red-s	Pb, Cd, Zn, Ni	Su	Saxena vd, 1994
Silikajel	Taç eter	Pd, Au, Ag, Hg(II)		Bruening ve Tarbet, 1991
PS-DVB (%8)	6-Merkapto purin	Hg(II), Ag	Çevre örnekleri	Mondal vd, 2001
Silikajel	Ditiyokarbamatlar	Hg (II)		Mahmoud, 1999
Porları kontrollü cam	Desferri oksamin	Al		Ljunggren vd, 1992
Silikajel	Şif bazları	Cu, Ni, Fe, Zn, Cd, Pb		Soliman vd, 2001
Polivinilpiridin	Ditizon	Cu, Ni, Zn		Shah ve Surekha, 1998
XAD-2	Tiyosalisilik asit	Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Fe(III)	Nehir ve musluk suyu	Tewari ve Singh, 2000
Silikajel	Eriokromsiyahı-T	Zn, Mg, Ca		Mahmoud, 1997
Poliakrilonitril fiberi	Fenil hidrazid ve fenil amidrazon	Ga(III), In(III), Bi(III), Sn(IV), Cr(III), Ti(IV)		Chang vd, 2001

Çizelge 2.3'ün devamı

ADSORBAN	LİGAND	METAL	ÖRNEK	KAYNAK
PS-DVB (%2)	Azobenzil fosforik asit	Pb, U, Cu	Nehir ve deniz suyu	Ueda vd, 1998
Silikajel	Merkapto	Zn, Cu, Cd, Pb	Deniz suyu	Volkan ve Ataman, 1987
Silikajel	2,4-Dikloro asetik asit	Cu, Ni, Zn, Cd		Prado ve Airoidi, 2001
XAD-4	N-Hidroksi etilen diamin	Fe(III) ve toplam Fe	Standart deniz suyu	Hirata vd, 1991
XAD-4	Tiyo glikol oksiloksi metil	Ag(I),Bi(III), Sn(IV),Sb(III), Hg(II),Au(III)	Salamura suyu	Phillips ve Fritz, 1978

2.3 XAD Reçineleri

2.3.1 XAD Reçinelerinin Özellikleri

Amberlite XAD reçineleri asidik ve alkali çözeltilerde ve tüm organik çözücülerde C18, silikajel ve benzer sorbentlere göre daha karardır. Ayrıca bu reçineler yüksek saflıkları, dayanıklılık, homojen gözenek dağılımı, yüksek yüzey alanı gibi iyi sorpsiyon özellikleri nedeni ile eser metal iyonlarının zenginleştirilmesinde diğer sorbentlere oranla daha geniş bir uygulama alanı vardır. Amberlite XAD reçinelerinin bazı özellikleri Çizelge 2.4'te, kimyasal bileşimleri ise Şekil 2.2'de verilmiştir.

Amberlite XAD adsorpsiyon reçine ailesi iki ana gruba ayrılır: Polistiren-divinil benzen (PS-DVB) temelli reçineler ve poliakrilik asit esteri (PAA-E) temelli reçineler.

PS-DVB reçineleri ve PAA-E reçinelerinin kimyasal bileşimindeki farklılıklar reçinelerin ıslanabilirliğini ve elüsyon verimini etkiler. Amberlite XAD reçinelerinin adsorplanabilen bileşiklere karşı affinitesi; spesifik yüzey alanları, polariteleri ve spesifik gözenek hacimleri ile ilişkilidir. Genellikle aynı yapıdaki reçinelerden XAD-4, XAD-16 gibi geniş yüzey alanına sahip olanlar tercih edilir.

Geniş yüzey alanları ve makro gözenek yapıları dolayısıyla önzenginleştirme, izolasyon ve

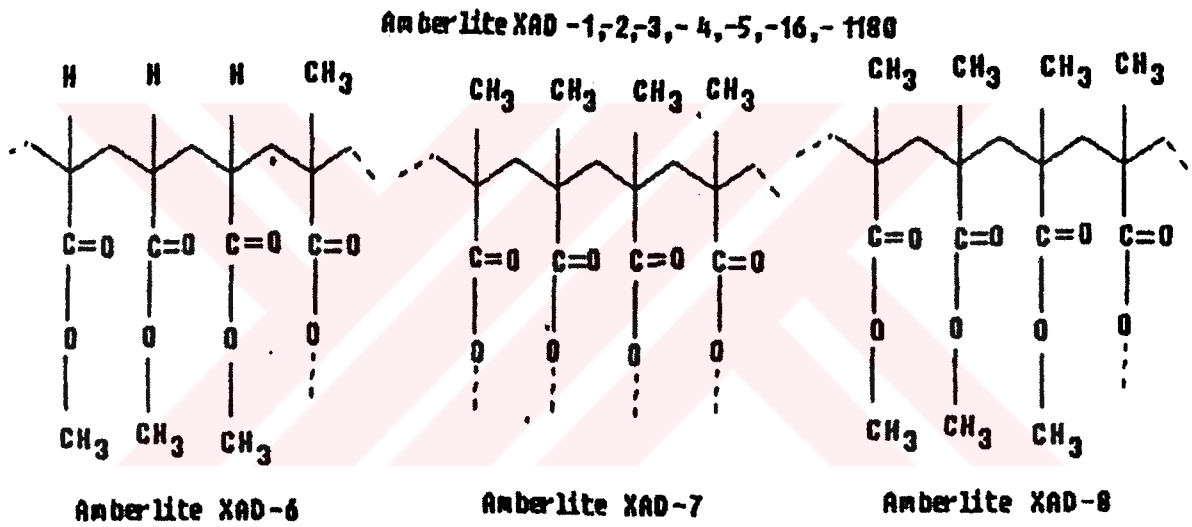
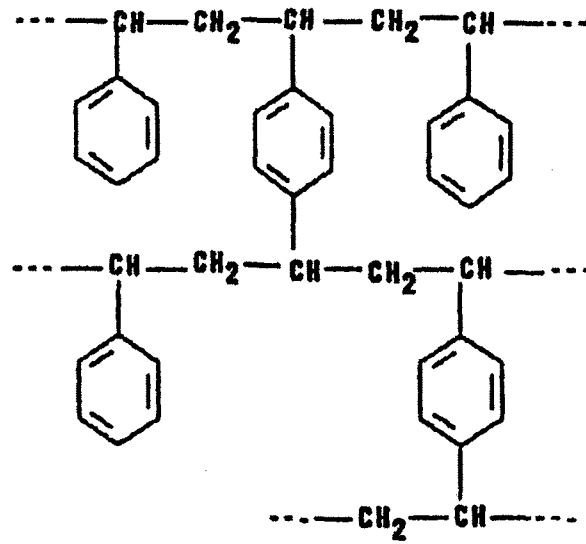
çeşitli bileşiklerin kromatografik ayrılması için uygun olan Amberlite XAD reçinelerinin kullanımı aktif karbon kullanımına karşı üstündür. Çünkü bu reçineler elüsyon için daha uygundur ve kontaminasyon riski taşımazlar. Ayrıca XAD reçineleri daha büyük adsorbsiyon kapasitesine sahiptirler ve elüsyon alümina, silikajel vb.den daha kolaydır.

a) Polistiren-divinil benzen (PS-DVB) temelli reçineler

XAD-1, -2, -3, -4, -5, -16 ve -1180 reçineleri hidrofobik nonpolar bir yüzeye sahip polistiren-divinil benzen kopolimerleridir (PS-DVB). Bunlar XAD reçineleri arasında en düşük yüzey polaritesine sahiptir. Bu seri içerisinde artan yüzey alanıyla birlikte reçine kapasitesinde de göze çarpan bir yükselme görülür. PS-DVB kopolimerleri kolayca ıslanmazlar ve hidrofobik yapıları nedeniyle ancak az miktarda su absorblayabilirler. Aromatik bir karaktere sahiptirler ve iyon değiştirme kapasiteleri yoktur.

b) Poliakrilik asit esteri (PAA-E) temelli reçineler

Amberlite XAD-6, -7, -8, -9 ve -11 reçineleri hidrofilik bir yüzeye ve orta derece polariteye sahip poliakrilik asit ester polimerleridir (PAA-E). Daha kolay ıslanırlar ve daha çok su absorplarlar. Bu reçineler aromatik değildir ve çok düşük iyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. (Amberlite XAD-8 için gram başına yaklaşık 10^{-2} milieşdeğergram.)



Şekil 2.2 Bazı Amberlite XAD reçinelerinin kimyasal yapıları (Soylak, 2001)

Çizelge 2.4 Amberlite XAD reçinelerinin karakteristik özellikleri (Soylak, 2001)

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

2.3.2 Analitik Uygulamaları

XAD reçineleri ya doğrudan ya da ligand kaplanmış şekilde organik bileşiklerin ve metal katyonlarının özenginleştirilmesinde kullanılmaktadır.

Metal katyonlarının zenginleştirilmesi ile ilgili çalışmalar Bölüm 2.2.1'de Çizelge 2.1'de ve Bölüm 2.2.2'de Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

Organik maddelerin zenginleştirilmesi ile ilgili olarak, Kim ve çalışma grubu tarafından porfirinin çeşitli Amberlite reçinelerine kimyasal olarak bağlanması sonucu sudaki fenol ve klorofenollerin zenginleştirilmesi örnek verilebilir. (Kim vd., 1999)

Ayrıca Wen-Lu Song ve çalışma grubu su ve atık sulardaki fenolün zenginleştirilmesinde katı faz ekstraksiyon ile kesiksiz akış enjeksiyon sistemini birarada kullanmışlardır. Fenollerin zenginleştirilmesi amacıyla örneği pH=2'de Amberlite XAD-4 reçinesi ile kesiksiz yöntemle muamele etmişlerdir. (Wen-Lu vd., 1997)

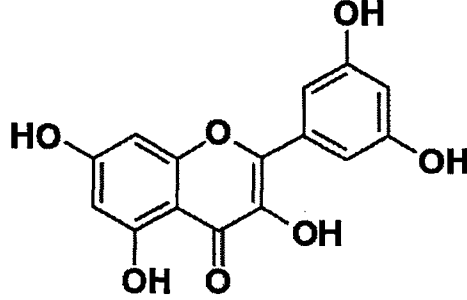
XAD reçineleri çeşitli ligandların bağlanmasından sonra metal iyonlarının nicel analizi için kullanmak üzere spektrofotometrik sensör yapımında kullanılmaktadır.

Yusof ve Ahmad tarafından 2003 yılında yapılan bir çalışmada kurşunun tayini amacıyla XAD-7 reçinesi Gallosiyanın ile kaplanarak spektrofotometrik sensör oluşturulmuştur. (Yusof ve Ahmad, 2003)

Servi ve Ölçücü'nün yaptığı çalışmada ise, pH ölçümlerinde kullanmak amacıyla fiber optik sensör yapımı için, bromtimol mavisi (BTM), brom fenol mavisi (BFM) ve fenol kırmızısı (FK) ligandlarını PAA-E temelli bir reçine olan XAD-7 üzerine kaplamışlardır. (Servi ve Ölçücü, 1998)

2.4 Morin

2.4.1 Özellikleri



Şekil 2.3 Morin'in molekül yapısı

Adlandırma: Morin

2', 3, 4', 5, 7-Pentahidroksiflavon

Moleküler Formülü: $C_{15}H_{10}O_7 \cdot (H_2O)_2$

Molekül Ağırlığı: 302,23 g/ mol

Elementel Analizi: C (%59,61) H (%3,34) O (%37,06)

Çözünürlük: Metanolde çözünür. Suda daha zor çözünür.

Görünüşü: Sütü kahve renginde.

2.4.2 Morin ile Yapılan Çalışmalar

Morinin silikajele kimyasal olarak kaplanması ile hazırlanan kelat reçinesi bazı metal katyonlarının sorpsiyonunun incelenmesinde kullanılmıştır. Bu kelat reçinesi, berilyumun ETA-AAS tekniği ile tayininden önce, doğal su örneklerinden uzaklaştırılmasında ve zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. (Szczeponiak ve Szymanski, 1996)

Chang-li Zhou ve arkadaşları, Sb(III) tayini için yeni bir yöntem geliştirmişler ve antimonun morin ile oluşturduğu kompleksin civa damla elektrot üzerinde katodik sıyırma voltametri

ile tayinini yapmışlardır. (Zhou vd., 1998)

Morinin La(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) ve Er(III) iyonları ile oluşturduğu kompleks bileşikleri incelenmiş, elementel analiz, termogravimetrik çalışmalar ve spektrofotometrik tayin ile bu metal kompleksleri karakterize edilmiştir. (Kopacz ve Woznicka, 2004)

Diğer bir çalışmada ise, morinin Mn, Co, Ni, Cu, Cd ve Zn ile kompleksleri oluşturulup, elementel analiz, molar iletkenlik, IR, H-1 NMR, TG-DTA ve UV-VIS spektroskopik teknikler yardımıyla ve de floresans özelliklerinin incelenmesiyle karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca morinin ve Cu ve Zn ile oluşturduğu iki kompleksinin antitümör aktiviteleri karşılaştırılarak test edilmiştir. (Zhang vd., 1996)

Hindistan'da yapılmış bir çalışmada, hava, su, toprak gibi çeşitli çevre örneklerindeki berilyum konsantrasyonunu tayin etmek amacıyla berilyumun morin ile oluşturduğu kompleksin floresans şiddeti ölçülerek ve grafit fırınlı AAS kullanılarak çalışılmıştır. (Bhat ve Pillai, 1997)

Saarl ve Seltz'in 1983 yılında yapmış olduğu çalışmada ise, Al(II)'un tayini için morinin selüloza kaplanmasıyla oluşturulan floresans sensörler kullanılmıştır. (Saarl ve Seltz, 1983)

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Malzemeler

Morin hidrat, aktif karbon, Amberlite XAD-4, -7, -16 (Fluka), silikajel, bakır (II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), amonyum demir (II) sülfat heksahidrat ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), alüminyumklorür heksahidrat ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), çinkoasetat dihidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), krom (III) klorür heksahidrat ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mangan (II) sülfat monohidrat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnezyum asetat monohidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$), L (+) tartarik asit ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), amonyum klorür (NH_4Cl), sodyum asetat trihidrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), amonyak (NH_3), potasyum klorür (KCl , Merck), potasyum bromür (Labor Teknik), hidroklorik asit (HCl), glasiyel asetik asit (CH_3COOH), nitrik asit (HNO_3), aseton ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$), metanol (CH_3OH , Riedel-de Haën), musluk suyu, içme suyu, maden suyu ve destile su.

3.2 Çözeltiler

Morin çözeltisi (4×10^{-3} M) : 0,012 g morin hidrat tartılarak, bir miktar metanol çözeltisi ile çözülüp hacmi metanol ile 10 mL'ye tamamlandı.

Cu^{2+} çözeltisi (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : 0,026 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Fe^{2+} çözeltisi (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : 0,070 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Al^{3+} çözeltisi (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : 0,089 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Cr^{3+} çözeltisi (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : 0,051 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Zn^{2+} çözeltisi (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : 0,033 g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4×10^{-3} M Mn^{2+} çözeltisi : 0,0676 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4×10^{-3} M Mg^{2+} çözeltisi : 0,06332 g $(CH_3COO)_2Mg \cdot H_2O$ tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4×10^{-3} M tartarat ($C_4H_6O_6$) çözeltisi: 0,060 g $C_4H_6O_6$ tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4×10^{-3} M potasyum bromür (KBr) çözeltisi: 0,0476 g KBr tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M potasyum klorür (KCl) çözeltisi: 0,745 g KCl tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisi: Yoğunluğu $1,19 \text{ g/cm}^3$ olan %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 0,82 mL alınarak hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M sodyum asetat ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) çözeltisi: 1,36 g sodyum asetat trihidrat tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M asetik asit (CH_3COOH) çözeltisi: Yoğunluğu $1,05 \text{ g/cm}^3$ olan asetik asit çözeltisinden 0,57 mL alınarak hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M amonyum klorür (NH_4Cl) çözeltisi: 0,535 g amonyum klorür tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M amonyak (NH_3) çözeltisi: Yoğunluğu $0,91 \text{ g/cm}^3$ olan %26'lık amonyak çözeltisinden 0,72 mL alınarak hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH=2 tamponu : 0,1 M potasyum klorür çözeltisinin üzerine 0,1 M hidroklorik asit çözeltisi ilave edilerek pH-metre ile pH=2.0'a ayarlandı.

pH=4-7 tamponları : 0,1 M sodyum asetat çözeltisinin üzerine 0,1 M asetik asit çözeltisi ilave edilerek pH-metre ile ilgili pH'a ayarlandı.

pH=8-10 tamponları : 0,1 M amonyum klorür çözeltisinin üzerine 0,1 M amonyak çözeltisi ilave edilerek pH-metre ile ilgili pH'a ayarlandı.

0,1 M HNO_3 (suda) : Yoğunluğu $1,4 \text{ g/cm}^3$ olan %65'lik nitrik asit çözeltisinden 0,7 mL alınarak hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

1 M HNO_3 (asetonda) : Yoğunluğu $1,4 \text{ g/cm}^3$ olan %65'lik nitrik asit çözeltisinden 7 mL alınarak hacmi aseton ile 100 mL'ye tamamlandı.

3 M HNO₃ (asetonda): Yoğunluğu 1,4 g/cm³ olan %65'lik nitrik asit çözeltisinden 21 mL alınarak hacmi aseton ile 100 mL'ye tamamlandı.

1 M HCl (asetonda): Yoğunluğu 1,19 g/cm³ olan %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 8,28 mL alınarak hacmi aseton ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3 Araç ve Gereçler

pH-metre, Metrohm Herisau Präzisions E 510 ve cam elektrot

Atomik absorpsiyon spektrometresi, Analytikjena

UV-Visible spektrofotometre, Agilent

UV-Visible cihazı küveti, kuvarz küvet

Analitik terazi, Sartorius Analytic

Destile su cihazı, Nüve NS 278

Magnetik karıştırıcı, Chiltren Hotplate H 531

Çalkalayıcı Nüve SL 350 (50-250 rpm)

Mikser, Fisons WhirliMixer

3.4 Morin-Metal Kompleksleri

Cu(II) ve Fe(II)'nin morin ile en uygun koşullarda komplekslerinin oluşumu için 100 ppm'lik metal çözeltilerinden 0,1 mL alındı. Üzerine 0,3 mL 4×10^{-3} M morin çözeltisi ve 1 mL pH=6 tamponu eklendi ve destile su ile hacmi 10 mL'ye tamamlandı. Oluşturulan bu çözeltilerin 300-500 nm arasındaki spektrumları alındı. Sonuçlar Bölüm 4.1'de verilmiştir.

3.5 Önzenginleştirme

3.5.1 Teknik

Cu(II) ve Fe(II)'nin morin ile oluşturdukları komplekslerden yararlanılarak katı faz ekstraksiyonu ile önzenginleştirilmesi için en uygun tekniğin bulunması amacı ile Bölüm 2.2'de anlatılan iki teknik de uygulandı. Her iki teknikte de çözeltideki Cu(II) ve Fe(II) konsantrasyonlarının belirlenmesi için absorbanları AAS'de sırası ile 324,8 ve 248,3 nm'de ölçüldü. Karşılıklı olan konsantrasyonların hesaplanması için ölçü eğrileri hazırlandı. Bu amaçla 100 ppm'lik metal çözeltilerinden 0,5-2,5 mL alınarak 50 mL'lik balonjojelerde 0,1 N HNO₃ ile hacmine tamamlandı ve AAS'de Cu(II) ve Fe(II) için sırası ile 324,8 ve 248,3 nm'de absorbanları ölçüldü. Ölçü eğrisine ait regresyon analizleri yapıldıktan sonra metallerin önzenginleştirmeden sonraki konsantrasyonları ve geri kazanımları bu ölçü eğrileri kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.1'de verilmiştir.

3.5.1.1 Ligand Kaplanması Sonra Metal Yükleme

Bu teknikte öncelikle ligand reçine üzerine kaplandı. Bu amaçla 4×10^{-3} M morin çözeltisinin 1 mL'si 50 mL'lik balonjojeye alındıktan sonra pH=6 tamponu ile hacminde tamamlandı. Hazırlanan ligand çözeltisinin, 1 g XAD reçinesi üzerine kaplanması gerek 2 saat çalkalanmak suretiyle kesikli yöntem kullanılarak, gerekse 1 cm çapında 10 cm uzunluğundaki kolondan 1 mL/dakika akış hızı ile geçirilmek suretiyle kolon yöntemi kullanılarak iki ayrı şekilde yapıldı. Her iki yöntemde de ligandın kaplanma yüzdesi süzüntüde kalan ligandın spektrofotometrik yöntemle tayini ile belirlendi. Metalin, ligand ile kaplanmış XAD reçinesi üzerinde adsorpsiyonu için 100 ppm'lik metal çözeltisinden 0,2 mL alınarak 50 mL'lik balonjojede pH=6 tamponu ile hacmine tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin kesikli yöntem ve kolon yöntemi kullanılarak adsorpsiyonu sağlandı.

Adsorbe edilen metaller kolon yönteminde asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin 10 mL'sinin kolondan geçirilmesi ile geri kazanıldı. Kesikli yöntemde ise bu geri kazanım, siyah bantlı süzgeç kağıdından süzülerek ayrılan adsorbanın geri kazanım çözeltisi ile 10 dakika çalkalanıp daha sonra yine aynı cins kağıttan süzülmesiyle sağlandı. Çözeltilerin asetonu buharlaştırıldıktan sonra 10 mL'lik balonjojede 0,1 N HNO₃ ile hacmine tamamlandı. Elde edilen çözeltilerdeki metal miktarı Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde tayin edildi. Sonuçlar Çizge 4.1'de verilmiştir.

3.5.1.2 Kompleks Halinde Yükleme

Cu(II) ve Fe(II)'nin morin kompleksi halinde önzenginleştirilmesi için 100 ppm'lik metal çözeltilisinin 0,2 mL'si üzerine 1 mL 4×10^{-3} M morin çözeltisi ilave edildikten sonra 50 mL'lik balonjojede pH=6 tampon çözeltisi ile hacmine tamamlanarak morin-metal kompleksleri oluşturuldu. Oluşturulan komplekslerin, 1 g XAD reçinesi üzerinde adsorpsiyonu gerek 2 saat çalkalamak suretiyle kesikli yöntem kullanılarak, gerekse 1 cm çapında 10 cm uzunluğundaki kolonda 1 mL/dakika akış hızı ile geçirilmek suretiyle kolon yöntemi kullanılarak iki ayrı şekilde sağlandı.

Adsorbe edilen metaller Bölüm 3.5.1.1'de anlatıldığı şekilde geri kazanıldıktan sonra elde edilen çözeltilerdeki metal miktarı Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde tayin edildi. Sonuçlar Çizlege 4.1'de verilmiştir.

3.5.2 Adsorban Cinsi

Metallerin morin kompleksi halinde adsorpsiyonu yoluyla önzenginleştirilmesi için kullanılacak adsorban olarak silikajel, aktif karbon ve XAD reçineleri ile çalışıldı. Silikajel ve aktif karbonla yapılan çalışmalarda XAD reçinelerine göre daha düşük geri kazanımlar elde edildi. Bu yüzden çalışmalara XAD reçineleri ile devam edildi ve en uygun XAD türünün belirlenmesi amacıyla Bölüm 3.5.1.2'de anlatıldığı şekilde metallerin morin kompleksi oluşturuldu. Oluşturulan komplekslerin 0,6 g XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 ile kolon yöntemi kullanılarak adsorpsiyonu sağlandı. Reçineler üzerinde adsorplanan Cu(II) ve Fe(II) asetonunda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin 10 mL'si ile geri kazanıldıktan sonra Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS'de absorbansları ölçülerek geri kazanımları ilgili ölçü eğrileri yardımı ile hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.2'de verilmiştir.

3.5.3 Adsorban Miktarı

Önzenginleştirmede adsorpsiyon için gerekli adsorban miktarının belirlenmesi amacı ile Bölüm 3.5.1.2'de anlatıldığı şekilde oluşturulan metal komplekslerinin 50 mL'lik çözeltilerinin 0,1-0,5 g XAD-16 reçinesi üzerinde adsorpsiyonu kolon yöntemi kullanılarak sağlandı. XAD-16 üzerinde adsorplanan Cu(II) ve Fe(II) asetonunda hazırlanmış 1 M HNO₃

çözeltisinin 10 mL'si ile geri kazanıldıktan sonra Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS'de absorbansları ölçülerek geri kazanımları ilgili ölçü eğrileri yardımı ile hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.3'te verilmiştir.

3.5.4 pH Etkisi

Özenginleştirmede pH etkisinin incelenmesi amacı ile Bölüm 3.5.1.2'de anlatıldığı şekilde metal-morin kompleksleri oluşturuldu. Kompleks oluşumu için pH=2-10 değerlerine sahip farklı tampon çözeltiler kullanıldı. Bu kompleksler 0,3 g XAD-16 reçinesi üzerinde kolon yöntemi ile adsorplandıktan sonra Cu(II) ve Fe(II) asetonunda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin 10 mL'si ile geri kazanılıp Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS'de absorbansları ölçülerek geri kazanımları ilgili ölçü eğrileri yardımı ile hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.4'te verilmiştir.

3.5.5 Morin Miktarı

Özenginleştirmede kompleks oluşumu için gerekli ligand miktarının bulunması amacı ile 100 ppm'lik metal çözeltisinin 0,2 mL'sine 4×10^{-3} M morin çözeltisinden 0,2-1,5 mL alınarak kompleksler oluşturuldu. Oluşturulan komplekslerin hacmi pH=6 tamponu ile 50 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin Bölüm 3.5.1.2'de anlatıldığı şekilde çalışılarak kolon yöntemi ile özenginleştirmesi yapıldı. Daha sonra Cu(II) ve Fe(II) asetonunda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin 10 mL'si ile geri kazanılıp Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS ile absorbansları ölçülerek ilgili ölçü eğrisi yardımı ile geri kazanımları hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.5'te verilmiştir.

3.5.6 Geri Kazanım Çözeltisi ve Miktarı

Metallerin 3.5.1.2'de anlatıldığı şekilde oluşturulan morin kompleksleri halinde 0,3 g XAD-16 üzerinde kolon yöntemiyle adsorplanmasından sonra geri kazanımı için en uygun çözelti cinsinin ve miktarının belirlenebilmesi için, asetonunda hazırlanmış 1 M HNO₃, 3 M HNO₃ ve 1 M HCl'ün farklı miktarları kullanılarak Bölüm 3.5.1.1'de anlatıldığı şekilde geri kazanılan

Cu(II) ve Fe(II)'nin absorbans değerleri Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS ile ölçülerek geri kazanımları hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.6'da verilmiştir.

3.5.7 Örnek Hacmi

Özenginleştirme işleminin yapılabilineceği en yüksek örnek hacmini saptamak amacı ile 100 ppm'lik metal çözeltisinden 0,2 mL alındıktan sonra üzerine 1 mL 4×10^{-3} M morin çözeltisi ve pH=6 tamponları eklenerek oluşturulan metal-morin komplekslerinin 50-350 mL arasındaki farklı hacimleri 0,3 g XAD-16 reçinesi içeren 1 cm çapında 10 cm uzunluğunda kolondan 1 mL/dakika akış hızında geçirilerek adsorpsiyonu sağlandı. Asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin 10 mL'si kolondan geçirilerek geri kazanılan metallerin asetonu uçurularak Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS'de absorbansları ölçülerek geri kazanımları hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.7'de verilmiştir.

3.5.8 Kolon Kapasitesi

Özenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek metal konsantrasyonunun saptanması amacı ile 100 ppm'lik metal çözeltisinden 0,2-2 mL alınıp üzerine 10 mL 4×10^{-3} M morin çözeltisi katıldıktan sonra çözelti hacmi tamponla 50 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltiler 0,3 g XAD-16 içeren 1 cm genişliğinde 10 cm uzunluğundaki kolondan 1 mL/dakika akış hızı ile geçirilerek adsorpsiyonu sağlandı. 1 M HNO₃ çözeltisinin 10 mL'si kolondan geçirilerek geri kazanılan metallerin Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS'de absorbansları ölçülerek geri kazanımları hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.8'de verilmiştir.

3.5.9 Yabancı İyon Etkisi

3.5.9.1 Kompleks Oluşturan İyonların Etkisi

Metallerin özenginleştirilmesinde, morin ile kompleks oluşturan diğer metallerin etkisini incelemek amacı ile 100 ppm'lik Cu(II) ve Fe(II) çözeltilerinden ayrı balonjojelere 0,2'şer mL ve bunların üzerine 100 ppm'lik diğer metal çözeltilerinden 0,2'şer mL konularak hazırlanan farklı ikili kombinasyonlarının üzerine 2 mL 4×10^{-3} M morin çözeltisi eklenip pH=6

tamponuyla hacimleri 50 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltiler 0,3 g XAD-16 içeren 1 cm çapında 10 cm uzunluğundaki kolondan 1 mL/dakika akış hızı ile geçirilerek metallerin adsorpsiyonu sağlandı. 1 M HNO₃ çözeltisinin 10 mL'si kolondan geçirilerek geri kazanılan metallerin Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS ile uygun dalga boylarında absorbansları ölçüldükten sonra geri kazanımlar hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.9'da verilmiştir.

3.5.9.2 Kompleks Oluşturmayan İyonların Etkisi

Morin ile kompleks oluşturmayan fakat Mg, K, Ca, Na gibi suda çok bulunan metallerin ve tartarat, okzalat, sitrat gibi, metallere kompleks oluşturan organik maddelerin Cu(II) ve Fe(II)'nin özenleştirilmesindeki etkisini incelemek amacı ile 100 ppm'lik Cu(II) ve Fe(II) çözeltilerinden aynı balonjojeye 0,2'şer mL alınarak üzerine 4×10^{-3} M'lık morin çözeltisinden 2 mL ve pH=6 tampon çözeltisinden 10 mL eklendikten sonra hazırlanan çözeltilere bahsi geçen metal ve organik maddelerin çözeltilerinden katılarak 50 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltiler 0,3 g XAD-16 içeren 1 cm çapında 10 cm uzunluğundaki kolondan 1 mL/dakika akış hızı ile geçirilerek metallerin adsorpsiyonu sağlandı. 1 M HNO₃ çözeltisinin 10 mL'si kolondan geçirilerek geri kazanılan metallerin Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS ile uygun dalga boylarında absorbansları ölçüldükten sonra geri kazanımlar hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.9'da verilmiştir.

3.5.10 Tanıma ve Tayin Sınırı (LOD, LOQ) Belirlenmesi

Yöntemin tanıma ve tayin sınırlarının belirlenmesi için, boş deneme çözeltisinin Cu(II) için 324,8 nm, Fe(II) için 248,3 nm dalga boyundaki absorbans değerleri 10 kez okunarak standart sapması hesaplandı. Standart sapmanın, tanıma sınırı için 3 katına, tayin sınırı için 10 katına karşılık gelen metal konsantrasyonları hesaplandı. Bu konsantrasyonlar zenginleştirme faktörü olan 25 rakamına bölünerek zenginleştirmeden önceki konsantrasyonlar hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.10'da verilmiştir.

3.5.11 Örnek Uygulamaları

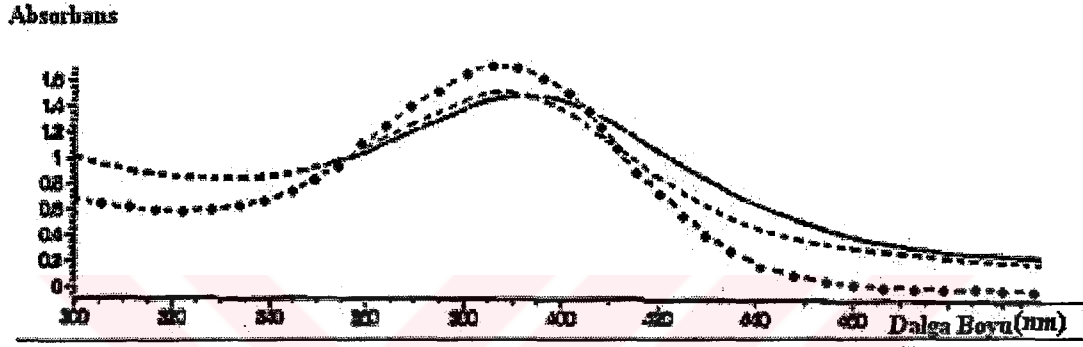
100 ppm'lik Cu(II) ve Fe(II) çözeltilerinden çeşitli miktarlarda konularak hazırlanan farklı ikili kombinasyonlarının üzerine 2 mL 4×10^{-3} M morin çözeltisi ve 5 mL pH=6 tamponu eklenip içme suyu, musluk suyu ve maden suyu örnekleriyle hacimleri 250 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan bu örnekler 0,3 g XAD-16 içeren 1 cm çapında 10 cm uzunluğundaki kolondan 1 mL/dakika akış hızı ile geçirilerek metallerin adsorpsiyonu sağlandı. Adsorbe edilen metaller asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin 10 mL'si ile geri kazanıldıktan sonra çözeltilerin asetonu buharlaştırıldı. Çözeltiler 0,1 M HNO₃ ile 10 mL'ye tamamlandı. Uygun dalga boylarında absorbanları ölçüldü. Ölçü eğrileri kullanılarak metal miktarları ve yüzde geri kazanımları hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.11'de verilmiştir.



4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Morin-Metal Komplekslerinin Oluşumu

Bölüm 3.4’de anlatıldığı şekilde yapılan çalışmalar sonucunda Şekil 4.1’deki spektrumlar elde edildi.



Şekil 4.1 (---) Morin, (—) Cu²⁺-morin ve (- - -) Fe²⁺-morin komplekslerine ait absorpsiyon spektrumları

4.2 Önzenginleştirme

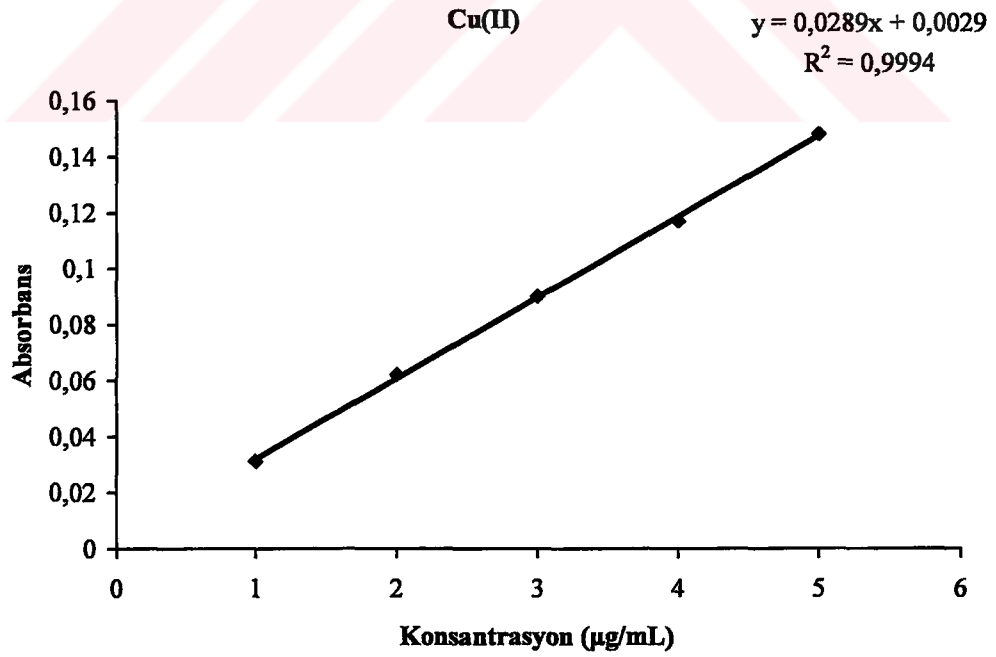
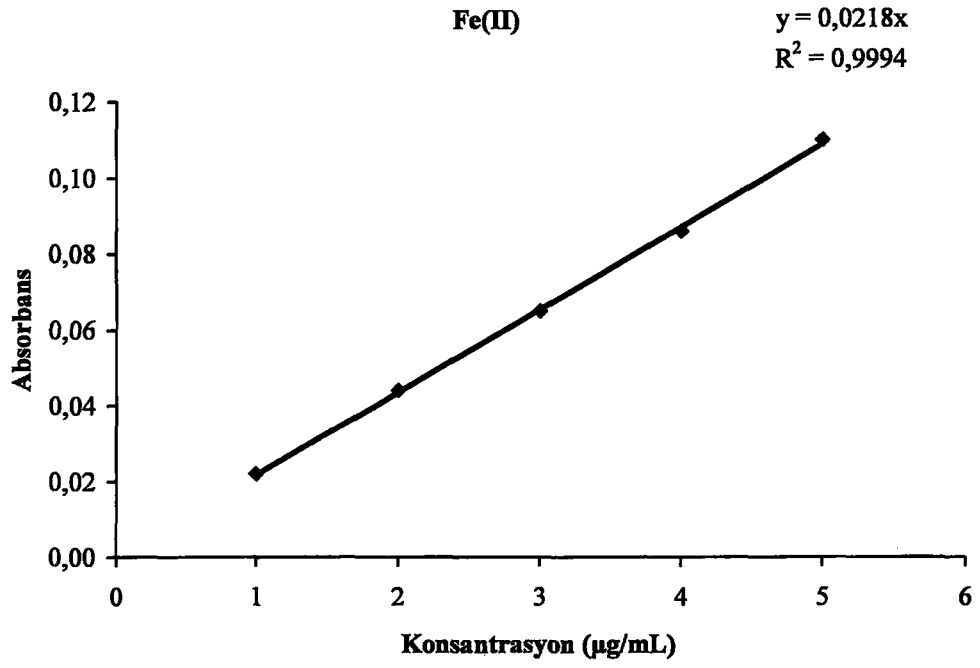
4.2.1 Teknik

Cu(II) ve Fe(II)'nin morin ile oluşturdukları komplekslerden yararlanılarak katı faz ekstraksiyonu ile önzenginleştirilmesi için en uygun tekniğin bulunması amacı ile Bölüm 3.5.1’de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.1’deki yüzde geri kazanım değerleri elde edildi. Bu değerler doğrultusunda, kolon yöntemiyle yapılan çalışmalarda kesikli yöntemle göre daha iyi geri kazanımlar elde edilmiştir. Bu nedenle kolon yöntemiyle çalışılmaya karar verilmiştir. Ligandın XAD-16 üzerine kaplanması ile oluşturulan kelat reçineleri ile %80-90 geri kazanım elde edilmiştir. Bu değerler oluşturduğumuz kelat reçinelerinin, metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermektedir. Metallerin kompleksleri halinde XAD üzerinde zenginleştirilmesinde ise daha yüksek geri kazanımlar elde edilmiştir. Bu nedenle analitik bir

çalışma için bu ikinci tekniğin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Metallerin önzenginleştirme işleminden sonra AAS ile miktar tayininde kullanılmak üzere Bölüm 3.5.1’de anlatıldığı şekilde çalışılarak elde edilen Cu(II) ve Fe(II)’ye ait ölçü eğrileri ve regrasyon değerleri Şekil 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Metallerin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemlerde yüzde geri kazanım değerleri

Metal	Morin Kaplanmış Reçine Üzerinde Metal Tutulması		XAD Reçinesi Üzerinde Metal Kompleksinin Tutulması	
	Kesikli	Kolon	Kesikli	Kolon
Fe	70	91	75	100
Cu	65	80	70	99



Şekil 4.2 AAS için ölçü eğrisi

4.2.2 Adsorban Cinsi

Metallerin morin kompleksi halinde adsorpsiyonu için en uygun adsorbanın seçilmesi amacı ile Bölüm 3.5.2’de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.2’deki değerler elde edildi. Bu değerlere göre en uygun adsorbanın XAD-16 olduğu sonucuna varıldı.

Çizelge 4.2 Adsorban cinsine göre geri kazanım yüzdeleri

Adsorban Cinsi	% Geri Kazanım	
	Fe	Cu
XAD-4	98	96
XAD-7	96	93
XAD-16	100	99

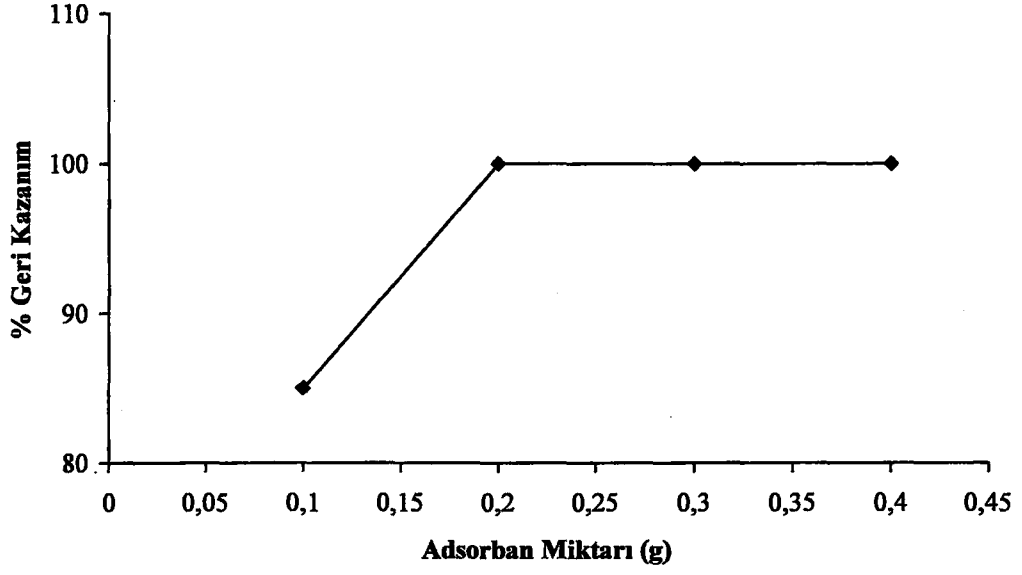
4.2.3 Adsorban Miktarı

Metallerin morin kompleksi halinde adsorpsiyonu için yeterli adsorban miktarının belirlenmesi amacı ile Bölüm 3.5.3’de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.3’teki değerler elde edildi. Şekil 4.3’te metallerin adsorban miktarına göre geri kazanım yüzdelerini gösteren grafikler bulunmaktadır. Bu değerlere göre yeterli adsorban miktarının 0,3 g olduğu sonucuna varıldı.

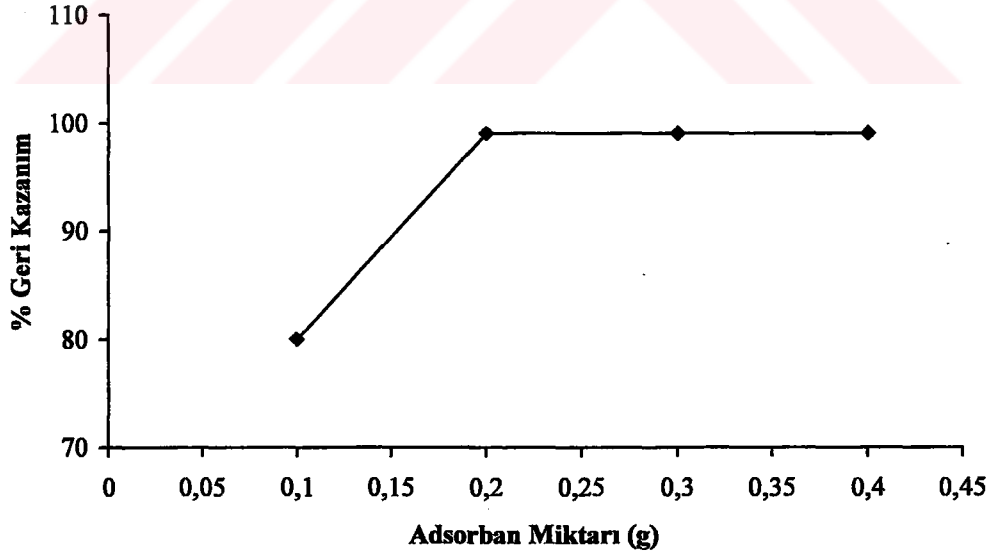
Çizelge 4.3 Adsorban miktarının geri kazanım yüzdelerine etkisi

Adsorban Miktarı (g)	% Geri Kazanım	
	Fe	Cu
0,1	85	80
0,2	100	99
0,3	100	99
0,4	100	99

Fe (II)



Cu (II)



Şekil 4.3 Metallerin adsorban miktarına göre geri kazanım yüzdeleri

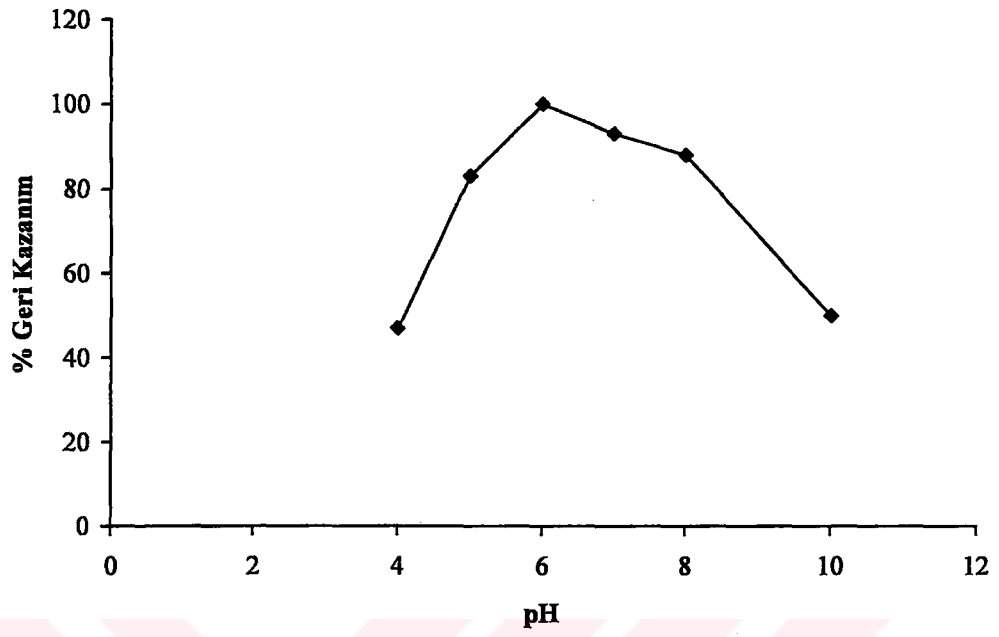
4.2.4 pH Etkisi

Metallerin morin kompleksleri halinde adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek amacı ile komplekslerin dayanıklı olduğu pH=2-10 aralığında Bölüm 3.5.4'te anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.4'te verilen değerler elde edilmiştir. Şekil 4.4'te pH'a göre geri kazanım yüzdeleri verilmiştir. En yüksek geri kazanımın elde edildiği pH=6'nın en uygun pH olduğu görülmektedir.

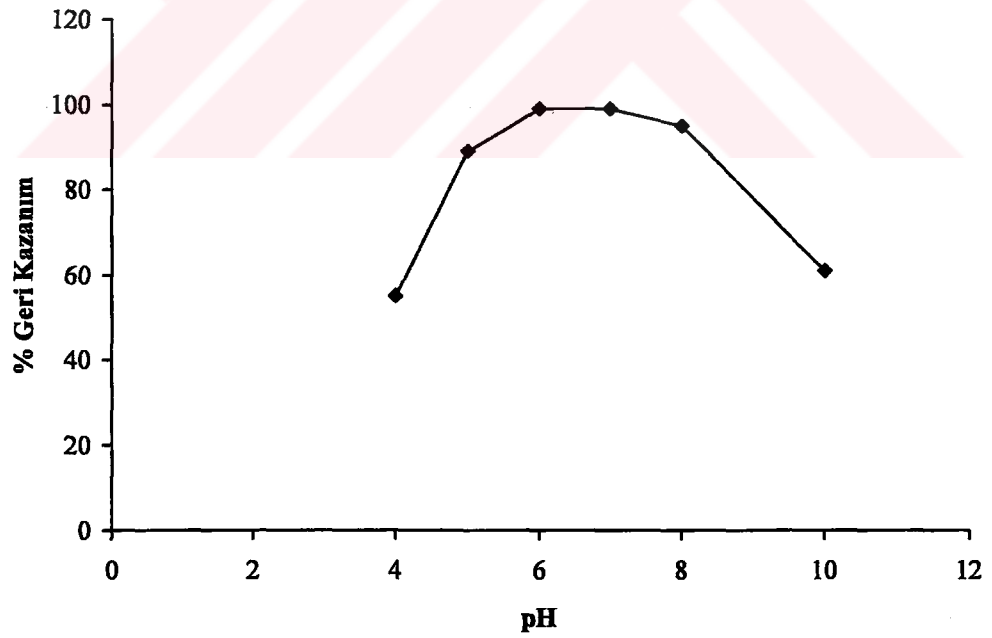
Çizelge 4.4 pH etkisi

pH	% Geri Kazanım	
	Fe	Cu
4	47	55
5	83	89
6	100	99
7	93	99
8	88	95
10	50	61

Fe (II)



Cu (II)



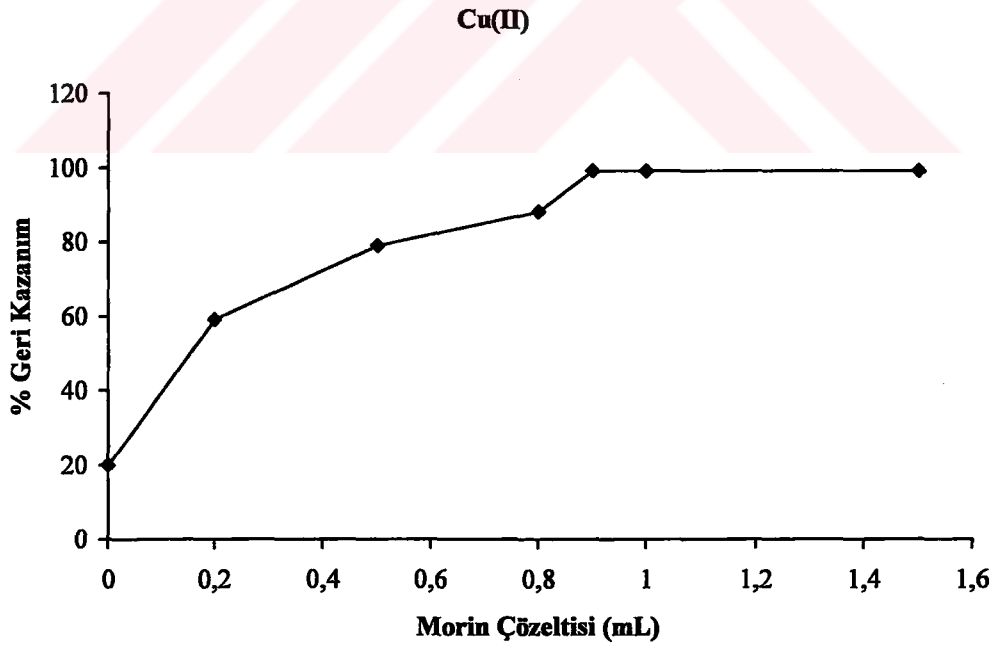
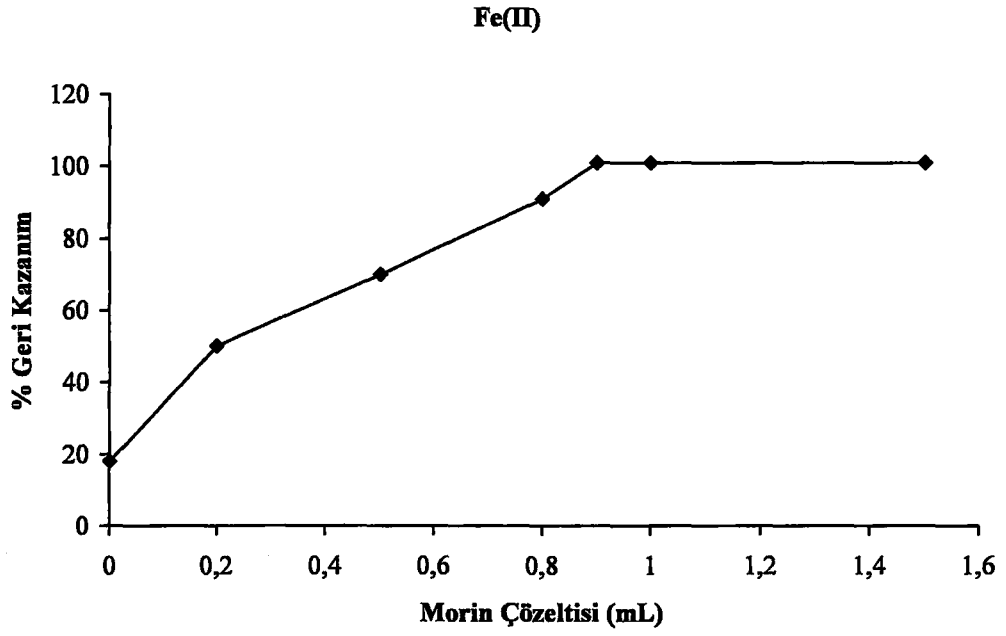
Şekil 4.4 pH etkisi

4.2.5 Morin Miktarı

Metallerin morin kompleksleri halinde adsorpsiyonu için gerekli ligand miktarının bulunması amacı ile Bölüm 3.5.5'te anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.5'te verilen değerler elde edilmiştir. Bu değerlere göre, 20 µg Cu(II) ve Fe(II) için 4×10^{-6} mol morinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Ligand/ Metal oranı sırası ile 13 kat ve 11 kattır. Şekil 4.5'te bu sonuçlara ait grafikler verilmektedir.

Çizelge 4.5 Ligand miktarının metallerin geri kazanım yüzdelerine etkisi

Morin (4×10^{-3} M) miktarı (mL)	% Geri Kazanım	
	Fe	Cu
0,0	18	20
0,2	50	59
0,5	70	79
0,8	91	88
0,9	101	99
1	101	99
1,5	101	99



Şekil 4.5 Morin miktarının geri kazanım yüzdelerine etkisi (Morin: 4×10^{-3} M; Metal: 20 μ g)

4.2.6 Geri Kazanım Çözeltisi ve Miktarı

En uygun koşullarda adsorplanmış metallerin geri kazanımı için uygun çözeltinin saptanması için Bölüm 3.5.6'da anlatıldığı şekilde çalışıldı. Çizelge 4.6'da geri kazanım çözeltisinin cinsine, Çizelge 4.7'de ve Şekil 4.6'da geri kazanım çözeltisinin miktarına göre geri kazanım yüzdeleri görülmektedir. Görüldüğü gibi Çizelge 4.6'daki değerlerden geri kazanım için 1 M HNO₃'ün en uygun çözelti olduğu, Şekil 4.6'dan da 1 M HNO₃'ün 10 mL'sinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

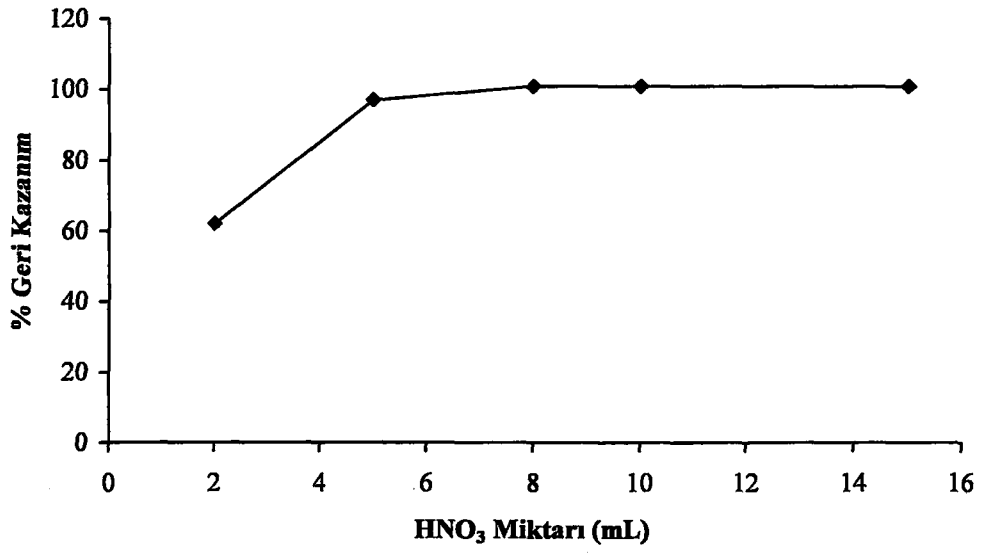
Çizelge 4.6 Metallerin elüsyon çözeltisinin cinsine göre geri kazanım yüzdeleri

Elüsyon Çözeltisi	% Geri Kazanım	
	Fe	Cu
1 M HNO ₃ (aseton)	101	99
1 M HCl (aseton)	90	85
3 M HNO ₃ (aseton)	102	99

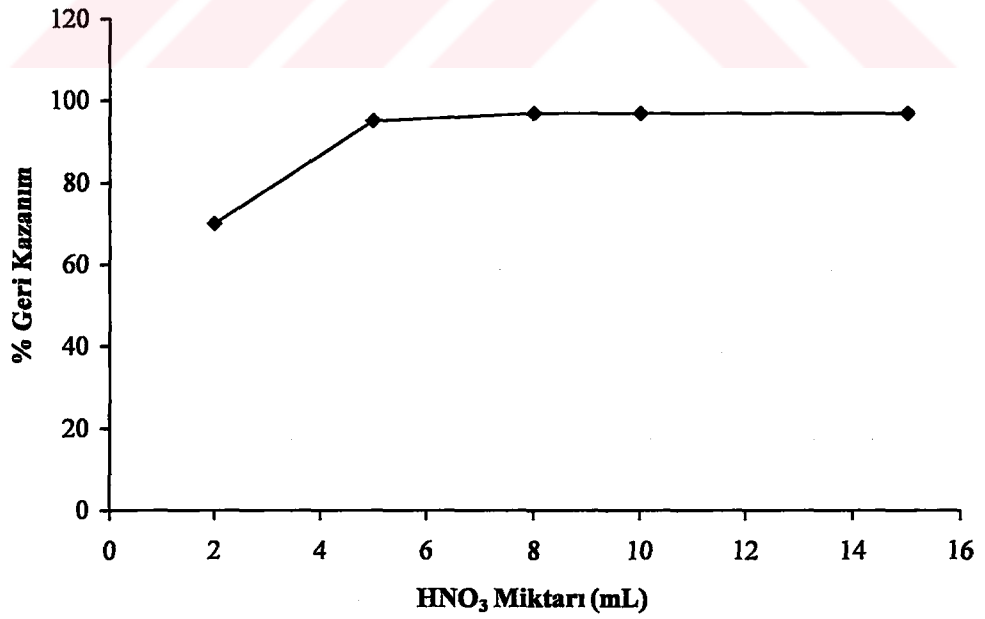
Çizelge 4.7 1 M HNO₃ miktarına göre geri kazanım yüzdeleri

1 M HNO ₃ (mL)	% Geri Kazanım	
	Fe	Cu
2	62	70
5	97	95
8	101	97
10	101	97
15	101	97

Fe (II)



Cu (II)



Şekil 4.6 1 M HNO₃ miktarına göre geri kazanım yüzdeleri

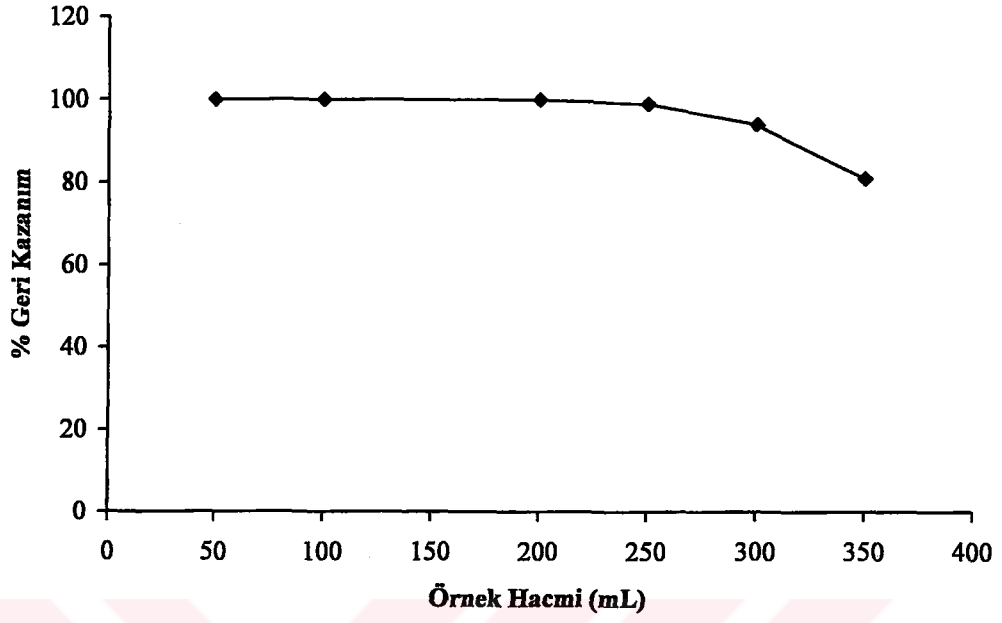
4.2.7 Örnek Hacmi

Özenginleştirmenin yapılabilineceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesi amacı ile Bölüm 3.5.7'de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.8'de verilen değerler elde edilmiştir. Bu değerler doğrultusunda Şekil 4.7'deki grafikler elde edilmiştir. Grafiklerden hem Cu(II) hem de Fe(II) için 250 mL'ye kadar örneğin kolon tekniği kullanılarak özenginleştirilmesinin yapılabilineceği görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda, elüent 10 mL'lik balonjojede çözeltiye alındığından zenginleştirme faktörü Cu(II) ve Fe(II) için 25 olarak saptanmıştır.

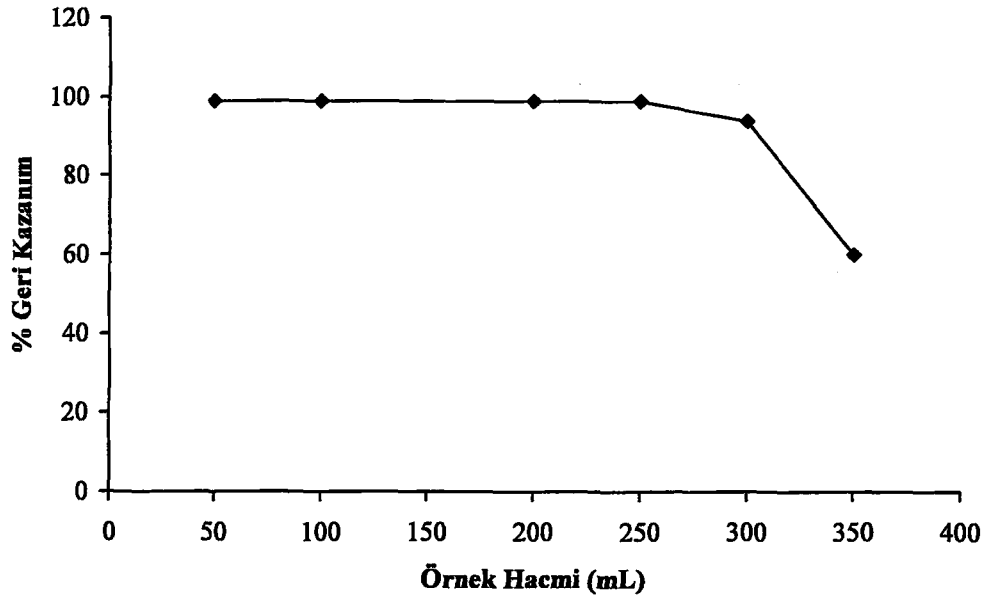
Çizelge 4.8 Örnek hacmine göre geri kazanım yüzdesi

Örnek Hacmi (mL)	% Geri Kazanım	
	Fe	Cu
50	100	99
100	100	99
200	100	99
250	99	99
300	94	94
350	81	60

Fe(II)



Cu(II)



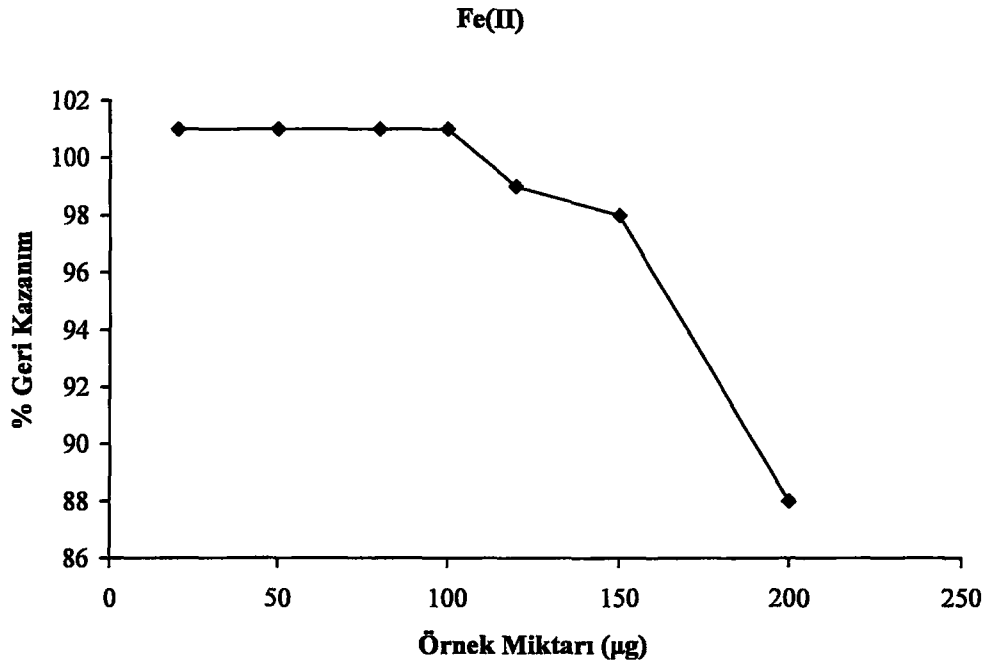
Şekil 4.7 Zenginleştirme faktörü tayini

4.2.8 Kolon Kapasitesi

Özenginleştirmenin yapılacağı kolonun kapasitesinin belirlenmesi amacı ile Bölüm 3.5.8’de anlatıldığı şekilde yapılan çalışmalar sonucunda Çizelge 4.9’da verilen değerler elde edilmiştir. Bu değerler doğrultusunda Şekil 4.8’deki grafikler elde edilmiştir. Şekil 4.8’den de görüldüğü gibi 100 µg’dan sonra geri kazanımlarda düşme görülmektedir. Buna göre 300 mg XAD-16 içeren kolonun kapasitesi Fe(II) ve Cu(II)’nin her ikisi için de 100 µg’dır.

Çizelge 4.9 Metal miktarlarına göre geri kazanım yüzdesi

Örnek Miktarı (µg)	% Geri Kazanım	
	Fe	Cu
20	101	99
50	101	99
80	101	99
100	101	99
120	99	97
150	98	95
200	88	88



Şekil 4.8 Metal miktarlarının etkisi

4.2.9 Yabancı İyon Etkisi

Metallerin özenleştirilmesine morin ile kompleks oluşturan diğer metal iyonlarının etkisinin incelenmesi amacı ile Bölüm 3.5.9.1’de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.10’da verilen değerler elde edildi. Çizelgedeki değerlerden de görüldüğü gibi morin ile kompleks oluşturan metal iyonların geri kazanıma etkisi fazla değildir. En fazla %5’lik bir azalma görülmektedir. Bunun nedeni morin miktarının yeterli olmaması ya da kolon kapasitesinin aşılması olabilir. Buna karşı, morin miktarı ve kolondaki adsorban miktarının artırılması yeterli olacaktır. Morin ile kompleks oluşturmayan fakat Mg, K, Ca, Na gibi suda çok bulunan metallerin ve tartarat, okzalit, sitrat gibi metallerle kompleks oluşturan organik maddelerin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla Bölüm 3.5.9.2’de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda, bu maddelerin metalin 1000 katı kadar miktarının geri kazanıma olumsuz etkisi olmadığı gözlemlendi.

Çizelge 4.10 Morin ile kompleks oluşturan metal iyonlarının varlığında geri kazanım yüzdeleri

Kompleks Oluşturan Metaller	% Geri Kazanım	
	Fe	Cu
Cu	95	–
Fe	–	95
Al	96	100
Cr	98	97
Zn	99	100

4.2.10 Tanıma ve Tayin Sınırı (LOD, LOQ) Belirlenmesi

Tanıma ve tayin sınırlarının belirlenmesi için Bölüm 3.5.10'da anlatıldığı şekilde yapılan çalışmalar sonucunda, Cu(II) ve Fe(II) iyonlarının her ikisi için tanıma sınırları 0,01 ppm, tayin sınırları ise 0,03 ppm olarak hesaplanmıştır.

4.2.11 Örnek Uygulamaları

Önzenginleştirmeden sonra metal karışımlarının AAS ile analizi Bölüm 3.5.11'de anlatıldığı şekilde çalışılarak yapıldı. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11'de, Çizelge 4.12'te ve Çizelge 4.13'te verilmiştir. (n=4) Görüldüğü gibi geliştirilmiş olan zenginleştirme yöntemi çeşitli su örneklerindeki Fe(II) ve Cu(II) iyonlarının önzenginleştirilmesi için uygun olmaktadır.

Çizelge 4.11 İçme suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini

Konulan ($\mu\text{g/mL}$)		Fe				Cu			
Fe	Cu	Bulunan ($\mu\text{g/mL}$)	% Geri kazanım	Standart sapma	% RSD	Bulunan ($\mu\text{g/mL}$)	% Geri kazanım	Standart sapma	% RSD
0,0400	0,0400	0,0408	102	0,00116	2,8537	0,0404	101	0,00121	3,0110
0,0400	0,0800	0,0404	101	0,00122	3,0291	0,0800	100	0,00220	2,7570
0,0400	0,1200	0,0408	102	0,00108	2,6578	0,1188	99	0,00256	2,1626
0,0800	0,0400	0,0800	100	0,00204	2,5521	0,0392	98	0,00110	2,8124
0,1200	0,0400	0,1176	98	0,00257	2,1926	0,0384	96	0,00119	3,1106
0,0800	0,1200	0,0776	97	0,00183	2,3604	0,1200	100	0,00251	2,0981
0,1200	0,1200	0,1188	99	0,00281	2,3680	0,1164	97	0,00267	2,2961
0,1200	0,0800	0,1212	101	0,00254	2,0988	0,0792	99	0,00206	2,6106

Çizelge 4.12 Musluk suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini

Konulan ($\mu\text{g/mL}$)		Fe				Cu			
Fe	Cu	Bulunan ($\mu\text{g/mL}$)	% Geri kazanım	Standart sapma	% RSD	Bulunan ($\mu\text{g/mL}$)	% Geri kazanım	Standart sapma	% RSD
0,0400	0,0400	0,0420	105	0,00122	2,9245	0,0396	99	0,00110	2,8004
0,0400	0,0800	0,0416	104	0,00118	2,8469	0,0792	99	0,00195	2,4678
0,0400	0,1200	0,0380	95	0,00112	2,9677	0,1224	102	0,00236	1,9347
0,0800	0,0400	0,0816	102	0,00213	2,6141	0,0396	99	0,00117	2,9642
0,1200	0,0400	0,1188	99	0,00236	1,9915	0,0392	98	0,00116	2,9843
0,0800	0,1200	0,0776	97	0,00206	2,6604	0,1104	92	0,00228	2,0682
0,1200	0,1200	0,1188	99	0,00227	1,9146	0,1104	92	0,00224	2,0372
0,1200	0,0800	0,1212	101	0,00230	1,8977	0,0784	98	0,00218	2,7848

Çizelge 4.13 Maden suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini

Konulan ($\mu\text{g/mL}$)		Fe				Cu			
Fe	Cu	Bulunan ($\mu\text{g/mL}$)	% Geri kazanım	Standart sapma	% RSD	Bulunan ($\mu\text{g/mL}$)	% Geri kazanım	Standart sapma	% RSD
0,0400	0,0400	0,0400	100	0,00116	2,9051	0,0400	100	0,00112	2,8064
0,0400	0,0800	0,0396	99	0,00116	2,9316	0,0792	99	0,00195	2,4652
0,0400	0,1200	0,0400	100	0,00117	2,9440	0,1176	98	0,00224	1,9098
0,0800	0,0400	0,0784	98	0,00197	2,5128	0,0380	95	0,00114	3,0112
0,1200	0,0400	0,1212	101	0,00254	2,0964	0,0400	100	0,00113	2,8344
0,0800	0,1200	0,0816	102	0,00215	2,6364	0,1188	99	0,00245	2,0642
0,1200	0,1200	0,1224	102	0,00238	1,9455	0,1224	102	0,00124	1,0164
0,1200	0,0800	0,1224	102	0,00255	2,0891	0,0808	101	0,00205	2,5426

4.3 Tartışma

Bu tez çalışmasında yapılan incelemeler bakır ve demir iyonlarının XAD reçinesi üzerinde tutulmasında bu metal iyonlarının morin ile oluşturdukları komplekslerin seçicilik sağladığını göstermiştir. Bu durum, bu iyonların morin kompleksi halinde hem sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına hem de eser analiz için özenleştirilmesine imkan verecektir.

Yapılan çalışmalarda iki teknik incelenmiştir. Birinde metal iyonlarının morinin fiziksel olarak XAD reçinesi üzerine kaplanmasıyla hazırlanan kelat reçinesi üzerine tutulması, diğerinde ise metal kompleksleri oluşturularak reçine üzerinde tutulması incelenmiştir. Her iki teknik için hem kesikli hem de kolon yöntemi ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar ikinci teknik ile ve kolon yöntemiyle daha yüksek geri kazanım değerlerinin elde edildiğini göstermiştir. (Çizelge 4.1) Bu durumda, uzaklaştırma için birinci teknik, özenleştirme için ise ikinci teknik uygun olmaktadır. Bundan sonraki çalışmalara, morinin reçine üzerine kimyasal olarak kaplanması için incelemelerle devam edilecektir.

KAYNAKLAR

Akıncı, N., Yüksek lisans tezi, 2004, İstanbul.

Aşçı, B., Doktora tezi, 2004, İstanbul.

Bagheri, H. ve Gholami, A., (2001), "Determination of very low levels of dissolved mercury(II) and methylmercury in river waters by continuous flow with on-line UV decomposition and cold-vapour atomic fluorescence spectrometry after preconcentration on a silicagel-2-mercaptobenzimidazol sorbent", *Talanta*, 55, 1141-1150.

Beauvais, R.A. ve Alexandratos, S.D., (1998), "Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: an overview", *Reactive and Functional Polymers*, 36, 113-123.

Bhat, P.N. ve Pillai, K.C., (1997), "Beryllium in environmental air, water and soil", *Water Air and Soil Pollution*, 95, 1-4, 133-146.

Bravo-Sanchez, L.R., Vicente de la Riva, B., Costa-Fernandez, J.M., Pereiro, R. ve Sanz-Mendel, A., (2001), "Determination of lead and mercury in sea water by preconcentration in a flow injection system followed by atomic absorption spectrometry detection", *Talanta*, 55, 1071-1078.

Bruening, R.L. ve Tarbet, B.J., (1991), "Quantitation of cation binding by silicagel bound thiamocrocycles and the design of highly selective concentration and purification column for palladium(II), gold(III), silver(I) and mercury(II)", *Analytica Chemistry*, 63, 1014-1017.

Carrera, M., Momberg, A., Taral, M. ve Richter, P., (1991), "Determination of Cu after enrichment by adsorption of the 2,2'-biquinoline complex on activated carbon", *Analytical Letters*, 24, 1, 83-93.

Chang, X., Yang, X., Wei, X. ve Wu, K., (2001), "Efficiency and mechanism of new poly(acryl-phenylamidrazone phenylhydrazide) chelating fiber for adsorbing trace Ga, In, Bi, V and Ti from solution", *Analytica Chimica Acta*, 450, 231-238.

Çorbacıoğlu, A., Yüksek lisans tezi, 2004, İstanbul.

Denizli, A., Sağlam, A., Bektaş, S., Patır, S. ve Genç, Ö., (2001), "Novel metal complexing ligand: thiazlidine carrying poly(hydroxyethylmethacrylate) microbeads for removal of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions", *Reactive & Functional Polymers*, 47, 185-192.

Do Nascimento, D.B. ve Schwedt, G., (1993), "Off-line and on-line preconcentration of trace levels of beryllium using complexing agents with atomic absorption spectrometry", *Analytical Chimica Acta*, 283, 2, 909-915.

Elçi, L., (1993), "Determination of copper, cadmium and lead in zinc metal by preconcentration onto activated carbon combined with direct-current Arc Atomic-Emission Spectrography", *Analytical Letters*, 26, 12, 2667-2677.

Ferrarello, C.N., Bayon, M.M., Alonso, J.I.G. ve Sanz-Mendel, M., (2001), "Comparison of metal preconcentration on immobilized Kelex-100 and quadruple inductively coupled plasma mass spectrometric detection with direct double focusing inductively coupled plasma mass spectrometric measurements for ultra trace multi-element determination in sea-water", *Analytica Chimica Acta*, 429, 227-233.

Ferreira, S.L.C., dos Santos, H.C., Ferreira, J.R., de Araujo, N.M.L., Costa A.C.S. ve de Jesus, D.S., (1998), "Preconcentration and determination of copper and zinc in natural water samples by ICP-AES after complexation and sorption on Amberlite XAD-2", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9, 6, 525-530.

Ferreira, S.L.C., dos Santos, W.N.L. ve Lemos, V.A., (2001), "On-line preconcentration system for nickel determination in food samples by flame absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 445, 145-151.

Flieger, A. ve Przeszlakowski, S., (1985), "Extraction chromatography of palladium and platinum complexes with nitroso-R-salt", *Talanta*, 32, 1141-1144.

Garg, B.S., Sharma, R.K. ve Bhojak, N., (1996), "Solid-phase extractions of metal ions and their estimation in vitamins, steel and milk using 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone-immobilized silicagel", *Talanta*, 43, 2093-2099.

Hafez, M.A.H., Kenawy, I.M.M. ve Lashein, R.R., (2001), "Preconcentration and separation of total mercury in environmental samples using chemically modified chloromethylated polystyrene-PAN (ion-exchanger) and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 53, 749-760.

Hirata, S., Yoshihara, H. ve Aihara, M., (1991), "Determination of iron(II) and total iron in environmental water samples by flow injection analysis with column preconcentration of chelating resin functionalized with N-hydroxyethylenediamine ligands and chemiluminescence detection", *Talanta*, 49, 1059-1067.

Hoshi, S., Fujisawa, H., Nakamura, K., Nakata, S., Uto, M. ve Akatsuka, K., (1993), "Preparation of Amberlite XAD resins coated with dithiosemicarbazone compounds and preconcentrations of some metal ions", *Talanta*, 41, 4, 503-507.

Hoshi, S., Higashihara, K., Suzuki, M., Sakurada, Y., Sugawara, K., Uto, M. ve Akatsuka, K., (1997), "Simultaneous determination of platinum(II) and palladium(II) by reversed phase high-performance liquid chromatograph with spectrophotometric detection after collection on and elution from resin coated with dimethylglyoxal bis(4-phenyl-3-thiosemicarbazone)", *Talanta*, 44, 571-576.

Hutchinson, S., Kearney, G.A., Horne, E., Lynch, B., Glennon, J.D., McKerney, M.A. ve Harris, S.J., (1994), "Solid phase extraction of metal ions using immobilized chelating calixarene tetrahydroxamates", *Analytica Chimica Acta*, 291, 269-275.

Isshiki, K., Tsuji, F. ve Kuwamoto, T., (1987), "Preconcentration of trace metals from sea water with 7-dodecyl-8-quinolinol impregnated macroporous resin", *Analytical Chemistry*, 59, 20, 2491-2495.

Jain, V.K., Honda, A., Sait, S.S., Shrivastav, P. ve Agrawl, Y.K., (2001), "Preconcentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanillin semicarbazone", *Analytica Chimica Acta*, 429, 237-246.

Kaliyappan, T. Ve Kannan, P., (2000), "Coordination polymers", *Progress in Polymer Science*, 25, 343-370.

Kim, D., Jung, M., Paeng, I.R., Rhee, J. ve Paeng, K., (1999), "Solid-phase extraction of phenol and chlorophenols in water with a chemically modified polymer-supported tetrakis-(p-carboxyphenyl)porphyrin (H₂TCPP)", *Microchemical Journal*, 63, 131-139.

- King, J.N. ve Fritz, J.S., (1985), "Concentration of metal ions by complexation with sodium bis (2-hydroxyethyl)dithiocarbamate and sorption on XAD-4 resin", *Analytical Chemistry*, 57, 1016-1020.
- Klein, E., (2000), "Affinity membranes: a 10-year review", *Journal of Membran Science*, 179, 1-27.
- Kopacz, M. ve Woznicka, E., (2004), "Complexes of La(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) and Er(III) ions with morin", *Polish Journal of Chemistry*, 78, 4, 521-528.
- Kubota, L.T. ve Moreira, J.C., (1989), "Absorption of metal ions from ethanol on an imino salicyl-modified silicagel", *Analyst*, 114, 1385-1388.
- Kubota, L.T., Kawakami, A., Sagara, T., Ookubo, N. ve Okutani, T., (2001), "Determination of antimony content in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after collection as antimony (III)-pyrogallol complex on activated carbon", *Talanta*, 53, 1117-1126.
- Kumar, M., Rathore, D.P.S. ve Singh, A.K., (2000), "Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II)", *Talanta*, 51, 1187-1196.
- Kwitek, R., Evans, J. ve Carr, P.W., (1982), "The covalent attachment reaction from aqueous solution and mechanism of reaction of bound diamine with copper(II)", *Analytica Chimica Acta*, 144, 93-106.
- Ljunggren, L., Altrell, I., Risinger, L. ve Johansson, G., (1992), "Trace enrichment of aluminium ions on immobilized desferrioxamine", *Analytica Chimica Acta*, 256, 75-80.
- Mahmoud, M. (1997), "Silicagel immobilized eriochrome black-T as potential solid phase extractor for zinc(II) and magnesium(II) from Ca(II)", *Talanta*, 45, 309-315.
- Mahmoud, M. ve Al Saadi, M.S.M., (2001), "Selective solid phase extraction and preconcentration of iron(III) based on silicagel-chemically immobilized purpurogallin", *Analytica Chimica Acta*, 450, 239-246.
- Mahmoud, M. ve Soliman, E.M., (1997), "Study of the selective extraction of iron(III) by silica-immobilized 5-formly-3-arylaza-salicylic acid derivatives", *Talanta*, 44, 1063-1071.
- Mahmoud, M., (1999), "Selective solid phase extraction of mercury(II) by silicagel immobilized-dithiocarbamate derivatives", *Analytica Chimica Acta*, 398, 297-304.
- Masi, A.N. ve Olsina, R.A., (1993), "Preconcentration and determination of Ce, La and Pr by X-Ray fluorescence analysis, using Amberlite XAD resins loaded with 8-quinolinol and 2-(2-(5-chloropyridylazo)-5-dimethylamino)-phenol", *Talanta*, 40, 6, 931-934.
- Matsunaga, H., Ismail, A.A., Wakui, Y. ve Yokoyama, T., (2001), "Extraction of rare earth elements with 2-ethylhexyl hydrogen-2-ethylhexylphosphanate impregnated resins having different morphology and reagent content", *Reactive & Functional Polymers*, 49, 189-195.
- Mayers, E.M. ve Fritz, J.S., (1976), "Separations of metal ions using a hexylthioglycolate resin", *Analytical Chemistry*, 48, 8, 1117-1120.
- Merdivan, M., Demirel, N., Pirinçcioğlu, N. ve Hamamcı, C., (2003), "Thorium(IV) and uranium(VI) sorption studies on octacarboxymethyl-C-methylcalix[4]resorcinarene impregnated on a polymeric support", *Analytica Chimica Acta*, 485, 213-219.

Merdivan, M., Düz, M.Z. ve Hamamcı, C., (2001), "Sorption behaviour of uranium(VI) with N,N-dibutyl-N'-benzothiourea impregnated in Amberlite XAD-16", *Talanta*, 55, 639-645.

Minamisawa, H., Arai, N. ve Okutani, T., (1993), "Preconcentration of Cu-nitrosonaphtholdisulfate complex on the chitin/metal atomic absorption spectrometry", *Bunseki Kagaku*, 42, 11, 767-771.

Mondal, B., Das, D. ve Das, A.K., (2001), "Application of a new resin functionalised with 6-mercaptopurine for mercury and silver determination in environmental samples by atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 450, 223-230.

Moyano, S., Wuilloud, R.G., Olsina, R.A., Gasquez, J.A. ve Martinez, L.D., (2001), "On-line preconcentration system for bismuth determination in urine by flow injection hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Talanta*, 54, 2, 211-219.

Narin, I., Soylak, M., Elçi, L. ve Doğan, M., (2000), "Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on activated carbon column", *Talanta*, 52, 1041-1046.

Narin, I., Soylak, M., Elçi, L. ve Doğan, M., (2001), "Chromatographic separation and enrichment of chromium, copper, nickel and lead in surface seawater samples on a column filled with Amberlite XAD-2000", Submitted to *Analytical Letters*.

Noresson, B., Hashemi, P. ve Olin, A. (1998), "Effects of capacity on the preconcentration of trace metals and matrix elimination by an iminodiacetate chelating adsorbent", *Talanta*, 46, 1051-1063.

Öztekın, N., Doktora tezi, 1997, İstanbul.

Phillips, R.J. ve Fritz, J.S., (1978), "Chromatography of metal ions with a thioglycolate chelating resin", *Analytical Chemistry*, 50, 11, 1504-1508.

Pourreza, N. ve Behpour, M., (1999), "Column preconcentration of aluminum using eriochrome cyanine R and methyltrioctylammonium chloride adsorbent supported on naphthalene with subsequent spectrophotometric determination", *Microchemical Journal*, 63, 2, 250-256.

Prado, A.G.S. ve Airoidi, C., (2001), "Adsorption, preconcentration and separation of cations on silicagel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid", *Analytica Chimica Acta*, 432, 201-211.

Saarl, L. ve Seltz, R., (1983), "Immobilized morin as fluorescence sensor of determination of aluminum(III)", *Analytical Chemistry*, 55, 4, 667-670.

Saraçoğlu, S., Soylak, M. ve Elçi, L., (2000), Book of Abstracts, 3rd Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry, Antalya-Turkey, 4-9 June, 174.

Saxena, R., Singh, A.K. ve Sambi, S.S., (1994), "Synthesis of a chelating polymer matrix by immobilising alizerin red-S on Amberlite XAD-2 and its application to the preconcentration of lead(II), cadmium(II), zinc(II) and nickel(II)", *Analytica Chimica Acta*, 295, 199-204.

Servi, S. ve Ölçücü, A., (1998), "The optimization of parameters related to the physical immobilization of pH indicator-dyes on XAD-7", *F. Ü. Fen ve Müh. Bilimler Dergisi*, 10, 2, 129-137.

Shah, R. ve Surekha, D., (1998), "Chelating resin containing s-bonded dithizone for the separation of copper(II), Ni(II) and zinc(II)", *Talanta*, 45, 1089-1096.

Shamsipur, M., Avanes, A., Rofouei, K., Sharghi, H. ve Aghopour, G., (2001), "Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of copper(II) using octadecyl silica membrane discs modified by 11-hydroxynaphthacene-5, 12-quinone and name atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 54, 863-869.

Soliman, E., Mahmoud, M.E. ve Ahmed, S.A., (2001), "Synthesis, characterization and structure effects on selectivity properties of silicagel covalently bonded diethylenetriamine mono- and bis-salicylaldehyde and naphthaldehyde schiff's bases towards some heavy metal ions", *Talanta*, 54, 243-253.

Soylak, M., Divrikli, U. ve Doğan, M., (1997), "Column separation and enrichment of trace amounts of Cu, Ni and Fe on XAD-16 resin in industrial fertilisers after complexation with 4-(2-thiazolylazo) resorcinol", *J. Trace Microprobe Tech*, 15, 197-204.

Soylak, M., Divrikli, U., Elçi, L. ve Doğan, M., (2002), "Preconcentration of Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III) and Pb(II) as calmagite chelates or cellulose nitrate membrane filter prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations", *Talanta*, 56, 565-570.

Soylak, M., Elçi, L. ve Doğan, M., (2001), "Solid phase extraction of trace metal ions with Amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis", *J. Trace and Microprobe Techniques*, 19, 3, 329-344.

Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Willie, S.N. ve Desoulniers, J.A.H., (1981), "Preconcentration of trace elements from sea water with silica immobilized 8-hydroxyquinoline", *Analytical Chemistry*, 53, 2337-2340.

Szczepaniak, W. ve Szymanski, A., (1996), "Sorption and preconcentration of trace amounts of beryllium from natural waters on silica gel with immobilized morin prior to its determination by ETA-AAS method", *Chemia Analityczna*, 41, 2, 193-196.

Tewari, P.K. ve Singh, A.K., (2000), "Thiosalicyclic acid-immobilized Amberlite XAD-2; metal sorption behaviour and application in estimation of metal ions by flame atomic absorption spectrometry", *Analyst*, 125, 12, 2350-2355.

Tokaloğlu, S., Kartal, S. ve Elçi, L., (2000), "Speciation and determination of heavy metals in lake water by atomic absorption spectrometry after sorption on Amberlite XAD-16 resin", *Analytical Science*, 16, 1169-1173.

Ueda, K., Sato, Y., Yoshimura, O. ve Yamamoto, Y., (1998), "Separation and concentration of lead, uranium and copper using polystyrene resins functionalized with azobenzylphosphonic acid ligands", *Analyst*, 113, 773-777.

Volkan, M. ve Ataman, Y.O., (1987), "Preconcentration of some trace metals from sea water on a mercapto-modified silicagel", *Analyst*, 112, 1409-1412.

Watanesk, S. ve Schilt, A.A., (1986), "Separation of some transition-metal ions on silica-immobilized 2-pyridine carboxyaldehyde phenylhydrazone", *Talanta*, 33, 11, 895-899.

Wen, B., Shan, X.Q. ve Lian, J., (2002), "Separation of Cr(III) and Cr(VI) in river and reservoir water with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylnitrile fiber for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry", *Talanta*, 56, 681-687.

Wen-Lu, S., Zheng-Liang, Z. ve Lion-Sheng, W., (1997), "Amberlite XAD resin solid-phase

extraction complexed on-line to a flow injection approach for the rapid enrichment and determination of phenols in water and waste waters", *Talanta*, 44, 1423-1433.

Willie, S.N., Tekgül, H. ve Sturgeon, R.E., (1998), "Immobilization of 8-hydroxyquinoline onto silicone tubing for the determination of trace elements in sea water using flow injection ICP-MS", *Talanta*, 47, 439-445.

Wuilloud, R.G., Salonia, J.A., Gásques, J.A., Olsina, R.A. ve Martinez, L.D., (2000), "On-line preconcentration system for Vanadium determination in drinking water using flow-injection inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 420, 73-79.

Yaman, M. ve Güçer, S., (1995), "Determination of cadmium and lead in vegetables after activated carbon enrichment by atomic absorption spectrometry", *Analyst*, 120, 101-105.

Yamini, Y., Massan, J., Mohandesi, R. ve Bahramifar, N., (2002), "Preconcentration of trace amounts of beryllium in water samples on octadecyl silica cartridges modified by quinolizarine and its determination with atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 56, 375-381.

Yu, M., Tian, W., Sun, D., Shen, W., Wang, G. ve Xu, N., (2001), "Systematic studies on adsorption of trace heavy metals on thiol cotton fiber", *Analytical Chimica Acta*, 428, 209-218.

Yusof, N.A. ve Ahmad, M., (2003), "A flow through optical fiber reflectance sensor for the detection of lead ion based on immobilized gallocyanine", *Sensors and Actuators B:Chemical*, 94, 201-209.

Zaporozhets, O.A., Ivanko, L.S., Marchenco, I.V., Orlichenco, E.V. ve Sukhan, V.V., (2001), "Quercetin immobilized on silicagel as a solid phase reagent for tin(IV) determination by using the sorption-spectroscopic method", *Talanta*, 55, 313-319.

Zhang, Q., Wang, L.F., Liu, X., Li, S.B. ve He, F.Y., (1996), "Synthesis, characterization and antitumour properties of metal(II) solid complexes with morin", *Transition Metal Chemistry*, 21, 1, 23-27.

Zhang, T., Shan, X., Liu, R., Tang, H. ve Zhang, S., (1998), "Preconcentration of rare earth metal elements in sea water with poly(acrylamino phosphonic dithiocarbamate) chelating fiber prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry", *Analytical Chemistry*, 70, 3964-3968.

Zhou, C., Lu, Y., Li, X., Luo, C., Zhang, Z. ve You, J., (1998), "Adsorptive stripping voltammetric determination of antimony", *Talanta*, 46, 6, 1531-1536.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	08.08.1979	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1990-1996	Erenköy Kız Lisesi
Lisans	1999-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

