YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR İYONLARININ KARMOSİN KAPLANMIŞ XAD-16 REÇİNESİ ÜZERİNDE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Kimyager Serpil TEK

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Güzin ALPDOĞAN

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ……iv

ŞEKİL LİSTESİ……...v

ÇİZELGE LİSTESİ……vi

ÖNSÖZ……..... vii

ÖZET……viii

ABSTRACT……...ix

1. GİRİŞ……1

2. GENEL BİLGİLER……...2

2.1 Ağır Metallerin Kirliliği ve Toksikliği…….....2
2.1.1 Ağır Metallerin Canlı Organizmaya Geçişi ve Etkileri……...4
2.2 Önzenginleştirme……. 5
2.2.1 Metallerin Kompleksleri Halinde Sorpsiyon Yoluyla Zenginleştirilmesi……5
2.2.2 Ligand Kaplanmış Fazlar Üzerinde Zenginleştirme……8
2.3 XAD Reçineleri…….....15
2.3.1 XAD Reçinelerinin Özellikleri……...15
2.3.2 XAD Reçinelerinin Analitik Uygulamaları……18
2.4 Karmosin…….....20
2.4.1 Özellikleri……...20
2.4.2 Kullanım Alanları……...20
2.4.3 Karmosin ile Yapılan Çalışmalar……... 20

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR…… 22

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözücüler ve çözeltiler…….. 22
3.1.1 Kimyasal Maddeler ve Çözücüler…… 22
3.1.2 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı……22
3.1.3 Tampon Çözeltilerinin Hazırlanışı……23
3.1.4 Elüsyon Çözeltilerinin Hazırlanışı……23
3.2 Kullanılan Cihazlar ve Gereçler…… 23
3.3 Yöntemler……...23
3.3.1 Bakır (II) İyonu İle Karmosin Kompleksinin Oluşumu…….. 23
3.3.2 Kelat Reçinesinin Hazırlanması……24
3.3.2.1 Kullanılacak Adsorbanın Seçimi……24
3.3.2.2 Karmosin'in Reçineye Kaplanması İçin Uygun pH Tayini…….. 24
3.3.2.3 Reçinenin Karmosin ile Kaplanması……..24
3.3.3 Bakır (II) İyonunun Zenginleştirilmesi…….. 25

3.3.3.1 Uygun pH……...25
3.3.3.2 Elüsyon İçin Uygun Çözeltinin Seçimi……..25
3.3.3.3 Elüent Hacmi Tayini…….. 26
3.3.3.4 Zenginleştirme Faktörü Tayini……...26
3.3.3.5 Kolon Kapasitesi Tayini…….26
3.3.4 Yöntemin Musluk Suyu Örneklerine Uygulanması……...26

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA……...28

4.1 Bakır (II) İyonu ile Karmosin Kompleksinin Oluşumu…… 28
4.2 Kelat Reçinesinin Hazırlanması……32
4.2.1 Kullanılacak Adsorbanın Tayini…… 32
4.2.2 Karmosin' in Reçineye Kaplanması İçin Uygun pH Tayini…….. 32
4.2.3 Kaplama…… 33
4.3 Bakır (II) iyonunun Zenginleştirilmesi…….. 33
4.3.1 Uygun pH……... 34
4.3.2 Elüsyon İçin Uygun Çözeltinin Seçimi……..34
4.3.3 Elüent Hacmi Tayini…….. 34
4.3.4 Zenginleştirme Faktörü Tayini……...35
4.3.5 Kolon Kapasitesi Tayini……36
4.4 Yöntemin Musluk Suyu Örneklerine Uygulanması……...36
4.5 Tartışma……..37

KAYNAKLAR…….38

ÖZGEÇMİŞ……..44

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
PAA-E	Poliakrilik Asit Esteri
PS-DVB	Polistiren-Divinil Benzen
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu
UV	Ultraviyole Spektrofotometrisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Ağır metallerin toprak-su-hava-canlı organizma eko sistemindeki döngüsü 4
Şekil 2.2 Metalin kompleksleri halinde zenginleştirilmesi 6
Şekil 2.3 Polistiren-divinil benzen temelli reçinelerin kimyasal yapıları..... 16
Şekil 2.4 Poliakrilik asit esteri temelli reçinelerin kimyasal yapıları……....17
Şekil 2.5 Karmosin'in yapısı 20
Şekil 4.1 Karmosin'in pH'lardaki spektrumları 31
Şekil 4.2 Bakır (II) – Karmosin kompleksinin spektrumu 31
Şekil 4.3 Karmosin'in XAD-16 reçinesine kaplanması için uygun pH tayini 32
Şekil 4.4 Elüent hacmi tayini..... 35

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bazı ağır metaller için temel kullanım alanları……3
Çizelge 2.2 Metallerin kompleksleri halinde önzenginleştirilmesiyle ilgili çalışmalar……..7
Çizelge 2.3 Metallerin kimyasal kaplanmış fazlar üzerinde zenginleştirilmesine örnekler..... 12
Çizelge 2.4 Polistiren-divinil benzen temelli reçinelerin bazı özellikleri 17
Çizelge 2.5 PAA-E temelli reçinelerin bazı özellikleri 18
Çizelge 4. l Kullanılacak adsorbanın tayini..... 32
Çizelge 4.2 Karmosin 'in XAD-16 reçinesine kaplanması için uygun pH tayini..... 33
Çizelge 4.3 Bekletme ve karıştırma sürelerinin % adsorpsiyona etkisi 33
Çizelge 4.4 Bakır (II) iyonunun zenginleştirilmesi için uygun pH tayini 34
Çizelge 4.5 Elüsyon için uygun çözeltinin seçimi..... 34
Çizelge 4.6 Elüent hacmi tayini..... 35
Çizelge 4.7 Zenginleştirme faktörü tayini 36
Çizelge 4.8 Kolon kapasitesi tayini 36
Çizelge 4.9 Yöntemin musluk suyu örneklerine uygulanması 37

ÖNSÖZ

Tezimin tüm aşamalarında tecrübeleri ile bana yol gösteren, çalışmalarımı bilgi ve fikirleri ile destekleyen değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Güzin Alpdoğan'a, çalışmalarım sırasında bilgi ve emeğini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Sıdıka Sungur'a, maddi ve manevi her zaman yanımda olan aileme, sevgili dostlarım Nilüfer Akıncı ve Nurgül Akçin'e teşekkür ve saygılarımı içtenlikle sunarım.

ÖZET

Bakır iyonlarının, karmosin ile kaplanmış XAD-16 reçinesi üzerinde önzenginleştirilmesi incelendi.

XAD-16 reçinesi, karmosinin sulu çözeltisi ile muamele edilerek kaplandı. Kesikli ve kesiksiz teknikler, sorbent türü, pH ve kesikli teknik için karıştırma gibi parametreler incelenerek kaplama için en uygun koşullar saptandı. Maksimum adsorpsiyon pH=2' de gerçekleştirildi. Kesikli ve kesiksiz tekniklerle pH=2' de XAD-16 reçinesi üzerinde aynı miktarda karmosin adsorplandı. Kesikli teknikte optimum karıştırma süresi 2 saat olarak belirlendi.

Karmosin ile kaplanmış XAD reçinesi üzerinde bakır iyonlarının önzenginleştirilmesi için uygun koşullar araştırıldı. Bu çalışmalarda atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak elüentteki bakır konsantrasyonu tayin edildi. pH etkisini incelemek üzere 2,0-7,5 aralığında çalışmalar yapıldı ve maksimuma 7,5' de ulaşıldığı gözlendi. Elüent olarak 10 mL setonda hazırlanmış 1M HNO_3 çözeltisi kullanılarak, reçineden bakır iyonlarının % 100' e yakın geri kazanımı gerçekleştirildi.

0,5 g reçine tüketimi ile en fazla 125 µg bakır ve 1000 mL sulu çözeltide zenginleştirme faktörü 100 olarak bulundu.

Geliştirilen bu zenginleştirme yöntemi, 20 ppb bakır eklenmiş laboratuar musluk suyunun AAS ile analizine uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Karmosin, Bakır, Önzenginleştirme, AAS

ABSTRACT

Preconcentration of copper ions was investigated on the Amberlite XAD-16 resin impregnated with Carmoisine.

The resin was impregnated by contacting with aqueous solution of Carmoisine. Optimal conditions for the impregnation were studied such as batch and column technique, sorbent type, pH and equilibration time for batch technique. Maximum adsorbtion was obtained at pH=2. Equal amounts of Carmoisine were adsorbed on XAD-16 at this pH when batch and column techniques were used. For the batch technique optimum equilibration time was 2 hours.

Optimum experimental conditions were investigated for the preconcentration of copper ions on Carmoisine impregnated XAD-16 resin. In these experiments, copper concentration in the eluate was determinated by atomic absorption spectrophotometry. Effect of pH was studied between 2.0-7.5 pH values, and maximum sorption was obtained at pH=7.5. For the desorption of copper ions from impregnated resin, maximum recovery (~ 100 %) was obtained when 10 mL of 1M HNO_3 solution in acetone was used as eluent.

Using 0.5 g of resin, a preconcentration factor of 100 was obtained up to 125 µg of copper and 1000 mL of aqueous solution.

Developed preconcentration method was applied to the AAS analysis of tap water which is spiked with 20 ppb copper.

Key Words: Carmoisine, Copper, Preconcentration, AAS.

1. GİRİŞ

Geçiş metallerinin birçoğu, eser miktarlarda canlı organizmalar için gereklidir. Ancak bu miktarların biraz üstündeki konsantrasyonlarda enzim sistemini inhibe ederek toksik etki gösterirler. Bu nedenle bu metallerin sulu ortamlarda hassas ve seçimli tayinleri gereklidir.

Metal konsantrasyonunun az olması ve çok miktardaki matriks iyonlarının etkisi eser miktardaki ağır metallerin analizlerinde karşılaşılan belli başlı zorluklardır. Bu nedenle bu etkileri önlemek için birçok zenginleştirme işlemleri uygulanmaktadır.

Zenginleştirme yöntemlerinden günümüzde en yaygın olarak kullanılan teknik, metal iyonlarının katı bir faz üzerinde adsorbsiyonu ve iyon değiştirme mekanizmasıyla sorpsiyonu prensibine dayanan katı faz ekstraksiyonudur. Kelatlayıcı iyon değişimi için kullanılan reçineler metal iyonlarını büyük miktardaki sulu hacimlerden seçimli olarak uzaklaştırma yeteneğine sahiptirler ve yöntemin hassasiyetini arttırarak alevli AAS ile kolaylıkla birleştirilebilirler.

Bu çalışmada, karmosin ile XAD-16 reçinelerinin kaplanmasıyla elde edilen katı fazlar üzerinde eser miktardaki bakır (II) iyonunun zenginleştirilmesi incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 AĞIR METALLERİN KİRLİLİĞİ VE TOKSİKLİĞİ :

Toprak ve sular insanlar ve hayvanlar için zehirli olan pek çok anorganik madde ile az yada çok kirlenebilirler. Kadmiyum, arsenik, krom ve çinko son derece zehirli iken, bakır, nikel, molibden orta derecede toksik etkiye sahiptir. Çinko ise göreceli olarak daha az kirleticiler arasında sayılabilir. Bu metalik elementlerin tümü ağır metal kapsamında yer almasa da bu terim tümü için sıklıkla kullanılır.

Ağır metallerin deniz ortamına taşınmasında atmosferik olaylar önemli rol oynarlar. Metal iyonları ve kimyasal bileşikleri akarsulardan, yer altı sularından, kayaların, minerallerin, filizlerin ve toprağın aşınması ya da çözünmesi yoluyla denizlere taşınırlar. Evsel ve endüstriyel atıkların denizlere verilmesi de insan kaynaklı bir kirliliğe neden olur (Demirci, 2003).

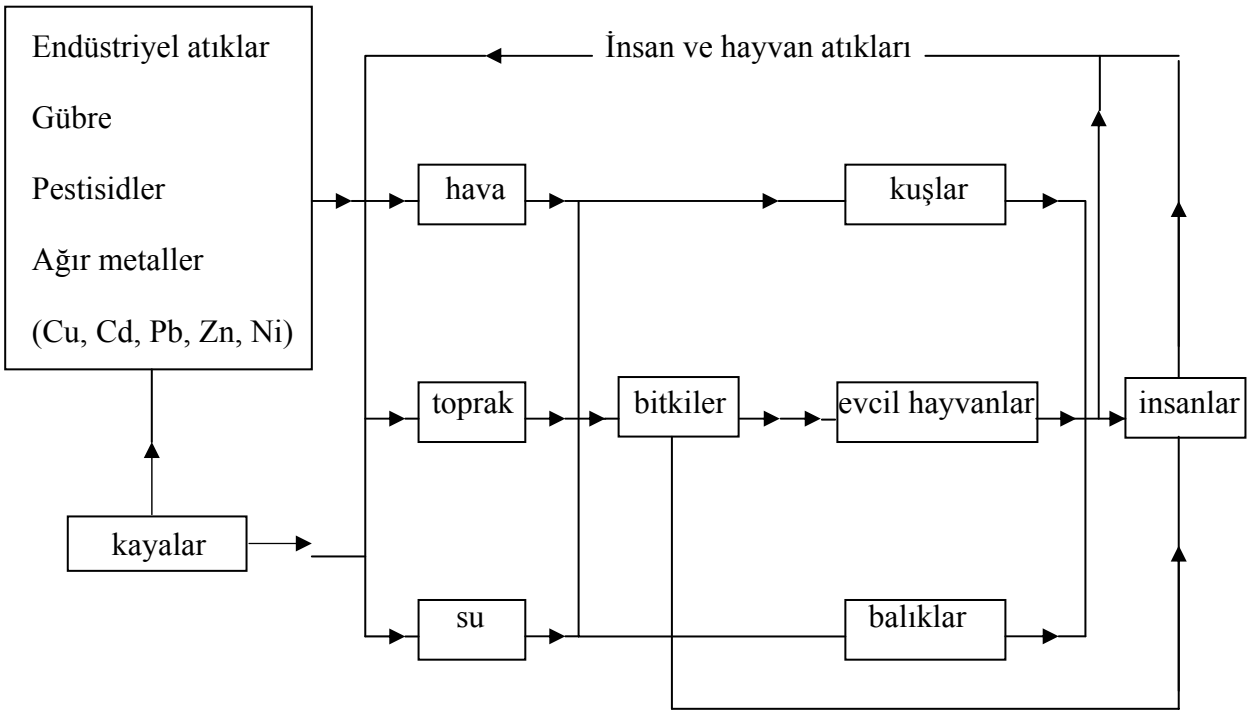
Aşağıda Çizelge 2.1'de bazı ağır metallerin kaynakları ve etkileri özetlenmiştir.

Çizelge2.1 Bazı ağır metaller için temel kullanım alanları

Kimyasal	**Temel kullanım alanı ve kirletici olarak kaynağı**	**Etkileri**
Arsenik	Pestisitler, yem katkısı, kömür ve petrol, maden işletmeciliği, deterjanlar	Toksik, olası kanserojen
Kadmiyum	Elektro kaplamacılık, boya ve plastik pigmentleri, plastik stabilizatörleri	Toksik
Krom	Paslanmaz çelik, krom kaplı metaller, pigmentler, ısıya dayanıklı tuğla üretimi	Cr (IV) olası kanserojen
Bakır	Maden işletmeciliği, uçucu kül, gübreler, rüzgar tarafından taşınan tozlar	Belirli konsantrasyonların üstünde alg ve bitkilere toksik
Kurşun	Petrol ve kömür yanma ürünleri, demir ve çelik üretimi	Toksik
Civa	Pestisitler, sentetik polimer katalizörleri, metalurji, termometreler	Akut ve kronik toksiklik
Nikel	Petrol ve kömür yanma ürünleri, alaşım üretimi, elektro kaplamacılık, piller	Toksik
Çinko	Galvanize demir, çelik, alaşımlar, piller, pirinç alaşımları, kauçuk üretimi	Yaşam için gerekli, yüksek konsantrasyonlarda fitotoksik
Kobalt	Doğal kaynaklardan,fosil yakıtların yanmasından veya kobalt alaşımlarının üretimi	Toksik
Demir	Asidik madencilik suları, suyun demir kaynakları ile teması	Düşük konsantrasyonlarda yaşam için gerekli

2.1.1 Ağır Metallerin Canlı Organizmaya Geçişi ve Etkileri :

Toksik elementler toprağa ve sulara karışmalarıyla birlikte, topraktan bitkilere oradan da hayvan ve insan organizmasına geçerler. Aşağıda Şekil 2.1 'de ağır metallerin toprak-su-hava-organizma eko sistemindeki döngüsü gösterilmiştir.(Demirci S.,2003)



Şekil 2.1 Ağır metallerin toprak-su-hava-canlı organizma eko sistemindeki döngüsü

Endüstriyel atıklar yoluyla toksik elementlerin çevreye salınımı mutlaka kontrol edilmesi, yakından izlenmesi ve kısıtlanması gereken bir konu olup, tartışmasız üzerinde önemle durulmalıdır. Çünkü, ağır metallerden Pb (II), Cd (II) ve Cu (II) çeşitli endüstriyel operasyonlar sonucunda doğal su ortamlarına girmektedirler. Bu metaller insan sağlığı açısından son derece tehlikeli maddelerdir. Bu maddelerin ağızdan alınmaları sonucu şiddetli zehirlenmeler ve zaman içinde tehlikeli hatta ölümcül hastalıklar ortaya çıkmaktadır.

Doğal sularda bulunmayan Cu (II) endüstride oksit, karbonat ve sülfit bileşikleri şeklinde kullanılır ve su ortamına geçer. Balıklarda toksisite oluşturdukları için su ortamında bulunması istenmez.

2.2 ÖNZENGİNLEŞTİRME

Spektrofotometri, atomik absorbsiyon spektrofotometrisi ve ICP-AES (indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometrisi) gibi yöntemler kullanılarak eser metallerin analizi yapılırken karşılaşılan zorluklar, metal konsantrasyonunun az olması ve matriksten gelen girişimler olarak ifade edilebilir.Bu zorlukları gidermek amacıyla zenginleştirme işlemleri yapılır. Ve sonuçta analizin duyarlılığı da arttırılmış olur.

Zenginleştirme amacıyla kullanılan teknikler:kimyasal çöktürme, koagülasyon ve flokülasyon, iyon değişimi, ekstraksiyon, kompleks oluşturarak ayırma, biyolojik işlemler, elektrokimyasal işlemler, membran işlemleri, adsorbsiyon olarak sıralanabilir. Günümüzde metallerin zenginleştirilmesinde iyon değiştirme ve adsorbsiyon en çok kullanılan tekniklerdir. Bu tekniklerde kesikli (batch) ve kesiksiz (kolon) uygulamaların ikisi de kullanılmaktadır.

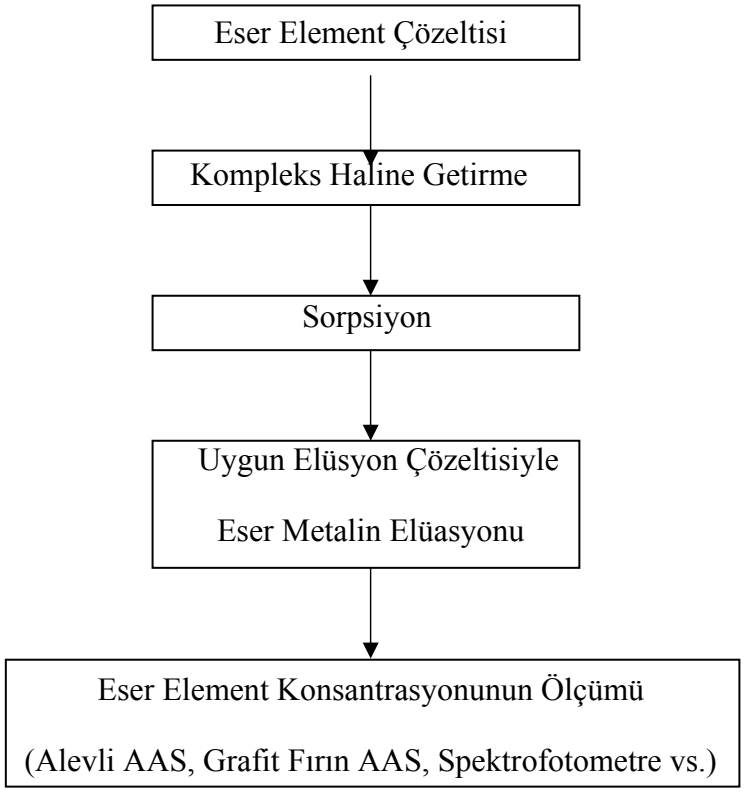
Son yirmi yıldır metallerin özellikle katı-faz ekstraksiyonu yöntemiyle önzenginleştirilmesi için kelatlayıcı reçinelerin kullanımı dikkate değer ölçüde artmıştır. Bunları avantajları: iyi bir seçimlilik, yüksek önderişiklendirme faktörü, bağlanma enerjisi, mekanik stabilite, pek çok sorpsiyon-desorpsiyon zinciri için kolay rejenerasyon ve sorpsiyon karakteristiklerinde iyi bir tekrarlanabilirlik olarak sayılabilir. Ümit vaad eden reçineler Chelex-100, foksiyonel grup içeren stiren-divinilbenzen kopolimerleri ve polistiren reçineler, poli (ditiokarbamat) reçineler, poli (akrilaminofosfonikditiokarbamat), poliüretan köpük bazlı kelatlayıcılar ve fonksiyonel grup tutturulmuş Amberlit XAD 2 - 4 – 7-16 olarak özetlenebilir.

Katı faz ekstraksiyonunda metallerin uygun ligandlarla kompleks oluşturması iki şekilde sağlanabilir. Birinci yöntem: metalin uygun ligandla kompleks haline dönüştürülüp, katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesidir. İkinci yöntem ise ligandın adsorbana kaplanması ile oluşturulan katı sabit fazın (kelat adsorbanı)üzerinde metalin zenginleştirilmesidir.

2.2.1 Metallerin Kompleksleri Halinde Sorpsiyon Yoluyla Zenginleştirilmesi

Günümüzde oldukça sık kullanılan önzenginleştirme yöntemlerinden katı faz ekstraksiyonu, metallerin çeşitli ligandlarla komplekslerini oluşturup, naftalin, aktif karbon, polietilen, selüloz nitrat ve çeşitli XAD reçineleri gibi katı faz üzerine adsorbe edilmesiyle gerçekleşir. Bu işlem sırasında metal kompleksi yukarıda belirtilen materyallerden uygun olanının üzerine sorbe edilir, daha sonra belli hacimdeki elüsyon çözeltisi ile geri kazanılır. Elüentteki zenginleştirilmiş metal konsantrasyonu spektrofotometri, atomik absorbsiyon

spektrofotometrisi, ICP-MS gibi yöntemlerle tayin edilir. Bu yöntemde uygulanan işlemler şekil 2.2 ‘de şema halinde gösterilmiştir. Çizelge 2.2 ‘de ise metallerin kompleksleri halinde önzenginleştirilmesiyle ilgili çalışmalardan örnekler sunulmuştur.



Şekil 2.2 Metalin kompleksleri halinde zenginleştirilmesi

Çizelge 2.2 Metallerin kompleksleri halinde önzenginleştirilmesiyle ilgili çalışmalar

LİGAND	METAL	ADSORBAN	ÖRNEK	KAYNAK
Kalmagit	Cr , Co , Cu , Fe , Pb	Selüloz nitrat	Mineral ve İçme Suyu	Soylak, 2002
Hexametil ditiyo karbamat	Çeşitli	XAD-16	Göl Suyu	Tokalioğlu,1997
8-hidroksi kinolin	Bi	XAD-7	İnsan Kanı	Moyano vd., 2001
Bis(2-hidroksietil) ditiyokarbamat	Ag , Bi ,Co , Cu , Hg	XAD-4	Deniz Suyu	King, Fritz, 1985
Pırokatekol Viyole	Cu , Mn , Co, Cd , Pb , Ni	Aktif karbon	Su	Narin vd., 2000
4-2 Tiyoazolilazo resorsinol	Cu , Ni , Fe	XAD-16	Endüstriyel Gübre	Soylak vd., 1997
Borat	Çeşitli	XAD-16	Göl Suyu	Tokalioğlu, 2000
Eriokrom Siyahı R	Al	Naftalen	Sertifikalı Ref.Materyal	Pourreza, Behpour, 1999
Tiyazolilazonaftol	Zn , Cu	XAD-2	Maden Suyu	Ferreira vd., 1998
Ditiyofosforik asit-0-0-dietil ester	Cu , Cd , Pb	Aktif karbon	Zn Metali	Elci, 1993
2-dipiridil keton tiyosemi karbazon	Co,Ni,Fe,Cu	XAD-16	İçme suyu	Aşçı,2004

2.2.2 Ligand Kaplanmış Fazlar Üzerinde Zenginleştirme

Metallerin zenginleştirilmesinde seçiciliği arttırmak için, kompleks oluşturup kullanılmasında bir diğer yöntem ise ligandın adsorban üzerine tutturulmasıdır (immobilize edilmesi). Bu aşama iki türlü gerçekleşir.

1) Ligandın adsorbana fiziksel olarak adsorblanması,

2) Ligandın adsorbana kovalent bağlanması (kimyasal)

1) Fiziksel Kaplama :

Fiziksel Kaplamada, ligand çözeltisi Amberlit reçineleri, agaroz, silikajel, anyon değiştirici reçineler gibi adsorbanlarla kesikli veya kesiksiz yöntemle muamele edilir. Kesiksiz yöntemde, adsorban kolona doldurulur ve ligand çözeltisi kolondan geçirilerek kaplama yapılır. Kesikli yöntemde ise adsorban ligand çözeltisi ile manyetik karıştırıcıda bir süre karıştırılır veya hareketsiz bekletilir.

Eser miktardaki metal iyonlarının ekolojik ve ekonomik nedenlerden dolayı geri kazanılmasına duyulan ilgi yeni ekstraksiyon araçları, iyon değiştiriciler ve adsorbanların sentezlenmesine yol açmıştır. Bu ürünler çözücüler ile ekstraksiyon, destekli sıvı membranlar, çöktürme gibi tekniklerin seçimliliğini ve etkinliğini arttırmıştır. Yeni ürünler arasında kelatlayıcı ligand içeren çözücü adsorplanmış reçineler (Solvent Impregnated Resins, SIR) metal ayrılması ve geri kazanılmasında önemli bir alternatif oluşturmuşlardır.

Bu tür reçinelerin eldesindeki temel kavram ligand içeren çözücünün gözenekli yapıdaki bir polimere herhangi bir kimyasal reaksiyon olmaksızın fiziksel olarak tutturulmasıdır.

Ligand grubu rijit polimere kimyasal olarak bağlandığında serbest hareket olanağı kısıtlanmış olur. Sterik engelleme de bir diğer sorundur. Ligandın ara gruplar üzerinden polimere bağlanması ile bu problem bir dereceye kadar aşılsa da, kompleksleyici reçinelerde kelat oluşumu homojen analoglarına göre daha zordur. Ligandın gözeneklere yerleşmesi ve yüzeyde fiziksel olarak tutulması ligandın daha serbest olmasını sağlar. Böylece ligand ile metal arasında kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi kolaylaşır. Ancak metal kelatlayıcı reçine üzerinde metal tutulma kinetiğinde tek belirleyici etken metal ile ligand arasındaki kimyasal reaksiyon değildir. Diğer katı sıvı heterojen reaksiyon sistemlerinde olduğu gibi reaksiyon, metal iyonların taneciğin etrafındaki sıvı filminden difüzyonu,iyonun polimerik yapıya difüzyonu ve polimere tutturulan fonksiyonel grup ile reaksiyonu gibi bir dizi ardışık basamak

üzerinden yürür. Burada reaksiyonun hızını belirleyen kuşkusuz en yavaş basamaktır. Bu da genellikle sıvı filmine ve/veya tanecik içine difüzyondur. Tanecik içine difüzlenme yüzey difüzyonu, gözenek difüzyonu yada her ikisi ile gerçekleşir. Çapraz bağlanma derecesi arttıkça reçine daha yoğun yapılı olup taneciğe difüzyon daha zorlaşır.

Ligandın polimere adsorplanmasında temel olarak Waeshawski'nin yaş ve kuru doyurma (impregnasyon) yöntemlerinden söz edilebilir. Yaş yöntemde, kuru polimerden alınan belirli bir tartım uygun bir çözücü içinde hazırlanan ligand çözeltisi içerisinde bekletilir. Metod çeşitli şekillerde modifiye edilerek de uygulanmaktadır. Ligand çözeltisinin oldukça düşük bir akış hızı ile kolondan geçirilmesi veya batch yöntemi kullanılarak reçine ile temas ettirilmesi de ligandın polimere adsorpsiyonu için uygulanan yöntemler arasındadır.

Hidrofobik çözücüler kullanılarak gerçekleştirilen kuru metod ligandın reçine tanecikleri içinde çözülmesine olanak sağlar. Tersine, su içeren çözücü karışımları kullanıldığında kelatlayıcı ajan reçine taneciklerinin yüzeyinde toplanmalıdır. Ligandın polimere tutturulmasında taneciklerin yüzeyinde ve gözeneklerde adsorplanma gerçekleşir. Polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ligandın tutulmasını önemli ölçüde etkiler. Hidrofobik yapılı reçinelerde hidrofilik özelliğe sahip metal iyonları özellikle gözeneklere yerleşmiş liganda ulaşmada hidrofobik engellenme ile karşılaşırlar. Reçine hidrofilik olduğunda bu durum kolaylaşmaktadır. Kimyasal yapısı benzer reçineler arasındaki farklar da gözenek yapılarından kaynaklanır. Küçük gözeneklerde ligand tutulması daha fazla olmaktadır. Gözenek yapısı büyüdükçe ligand tutulmasının azaldığı ve bu durumun da doğrudan metal tutulmasını olumsuz etkilediği saptanmıştır.

Adsorpsiyon ile tutturulmuş ligand taşıyan reçinelerin, polimere kimyasal reaksiyon ile bağlanan ligand içeren reçineler ile kıyaslandığında stabiliteleri daha düşüktür. Polimer üzerinde fiziksel olarak tutunan ligand işlemler sırasında zamanla polimerden ayrılır. Bu tür reçinelerin stabilizasyonunu arttırmak için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar arasında 'yaş kurutma' olarak tanımlanan reçinenin adsorpsiyon işleminin ardından birkaç saat kaynar suda tutulması ve adsorpsiyon sırasında ortama polisülfon gibi reçineyi daha sonra fiziksel yıpranmalara karşı koruyacak bir polimerin eklenmesi sayılabilir. Muraiev ve grubu polimerin ligand ile yüklenmesi işleminin ardından, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak yaptıkları incelemede taneciklerin şişmesi sırasındaki mekanik stres gibi etkenler sonucunda, kullanım sırasında stabiliteyi azaltan, taneciklerin yapısındaki deformasyonun özellikle polisülfon varlığında yapılan adsorpsiyon işlemlerinde en aza indirgendiğini görmüşlerdir.(Demirci S.,2003)

Matsunaga vd., nadir toprak elementlerinin ekstraksiyonunu gerçekleştirmek için, Amberlit XAD-2, XAD-4, XAD-16 ve XAD-7 üzerine 2-etilhekzil hidrojen 2-etilhekzil fosfatı (PC-88A) immobilize ederek hazırladığı reçinelere pH: 3,5 'da metal iyonlarını yüklemiştir (2001).

Tewari vd., Ksilenol Oranjı XAD-7 üzerine kaplayarak hazırladığı kelat reçinesiyle kurşun iyonlarını zenginleştirmiştir (2002).

1998 yılında Noressan vd. 'nin yapmış olduğu bir çalışmada adsorban olarak agaroz, ligand olarak da imminodiasetik asit kullanılmış ve bakır, kadmiyum metalleri zenginleştirilmiştir.

1987'de Japonya'da İsshiki vd. tarafından yapılan bir çalışmada deniz suyundan eser metallerin zenginleştirilmesi hedeflenmiştir. 7-dodesenil-8-kinolin ile bunun asetonda hazırlanmış HCl'li çözeltisi XAD-4 reçinesiyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kaplama yapılmıştır. ng / L düzeyinde metal içeren deniz suları ile hazırlanan analiz örnekleri bu kelat reçinesi üzerinde zenginleştirilerek, alevli yada grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile analiz edilmiştir. Sonuçta geri kazanım değerlerinin % 63 ile % 107 arasında değiştiği saptanmıştır.

Hoshi ve çalışma arkadaşları, glioksal ditiyosemi karbazon, glioksal bis (4-fenil-3-tiyosemikarbazon) ve dimetilglioksal bis (4-fenil-3-tiyosemikarbazon) ligandlarını XAD-7 reçinesi üzerine kaplayarak kelat reçinelerini hazırlamışlardır. Bu kelat reçinelerini bakır, kadmiyum, kurşun, paladyum ve civa metallerinin zenginleştirilmesinde kullanmışlardır (1994).

Aynı çalışma grubu XAD-7 reçinesine dimetilglioksal bis (4-fenil-3-tiyosemikarbazon) ligandını immobilize ederek sulu çözeltilerdeki Pd (II) ve Pt (II) metallerinin zenginleştirilmesini gerçekleştirmişlerdir. pH:2 ' de metal iyonlarını kelat reçine üzerine tutturmuşlar ve N-N-dimetil formamid kompleksleri halinde elüe edip HPLC ' yi kullanarak analizi tamamlamışlardır (1997).

Ferrarello (2001), Amberlit XAD-7 reçinesini (7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksikinolin) ile bu ligandın HCl 'in metanoldeki çözeltisiyle bir gün çalkalayarak kaplamıştır. Ve deniz suyundaki eser elementlerin tayininde kullanmıştır. Eser element ICP-MS (İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi) ile tayin edilmiştir.

XAD-16 reçinesi üzerinde bakır iyonunun zenginleştirilmesi Mürexid (Çorbacıoğlu A.,2004), Ponceau 4R (Akıncı N.,2004), Kongo red (Farsi S.,2004) ligandları kullanılarak yapılmıştır.

2) Kimyasal Kaplama:

Kimyasal kaplamada, çeşitli reçineler, silikajel, C-18, aktif karbon gibi adsorbanlar üzerine çok çeşitli ligandlar birçok kimyasal reaksiyonlarla bağlanır.

Kelatlayıcı reçinelerin çoğu iki aşamayla sentezlenir:

- Birinci aşama polimerik destek madde yüzeyine uygun bir ara grup bağlanarak yada yüzey aktive edilerek polimerin fonksiyonel grup bağlanmasına hazırlanması,
- İkinci aşama bir kondenzasyon, kenetleme yada kapling reaksiyonu ile fonksiyonel grubun polimere sabitlenmesi.

Burada temelde en yaygın olarak kullanılan ara grup vardır, diazo (-N=N-) ve klorometil (-CH_2Cl) her iki bağlayıcı grup kullanılarak reçinelerin sentezlenmesi mümkündür.

Çizelge 2.3 ‘de bu yöntemle yapılmış uygulamalara örnekler sunulmuştur.

Çizelge 2.3 Metallerin kimyasal kaplanmış fazlar üzerinde zenginleştirilmesine örnekler

METAL	LİGAND	ADSORBAN	ÖRNEK	KAYNAK
Cr (III)-Cr(VI) ayrılması	8-Hidroksi kinolin	Poliakrilonitril fiberi	Nehir suyu	Wen vd., 2002
Fe (III) (seçici)	Purpurogallin	Silikajel	Musluk suyu	Mahmoud ve Al saadi, 2001
Cu, Ni, Zn, Cd	2,4-Dikloro asetik asid	Silikajel		Prado ve Airoldi, 2001
Cu, Ni, Fe, Zn, Cd, Pb	Şif bazları	Silikajel		Soliman vd., 2001
Pb ve Hg	7-(4-etil-1-meliloktil)-8-hidroksikinolin (Kelex 100)	C 18	Deniz suyu	Bravo-Sanchez vd.,2001
Ag(I),Bi(III), Sn(IV),Cu(II), ln(III),Pb(II), Cd(II),Co(II),Ni(II)	Tiyol	Pamuk fiber		Yu vd., 2001
Ga(III),ln(III), Bi(III),Sn(IV), Cr(III),Ti(IV)	Fenil hidrazid ve fenil amidrazone	Poliakrilonitril fiberi		Chang vd., 2001
La(III),Cu(II), Ce(III),Pb(II), Th(IV),Zn(II), U(IV)	o-Vanilin semikarbazon	XAD-4, XAD-2	Jeolojik materyal, Nehir suyu	Jain vd., 2001
Hg(II),Ag	6-merkapto purin	PS-DVB (%8)	Çevre örnekleri	Mondal vd., 2001

Çizelge 2.3 devamı Metallerin kimyasal kaplanmış fazlar üzerinde zenginleştirilmesine örnekler

Toplam Hg	PAN	Polistiren	Su, süt ve idrar	Hafez vd., 2001
Cu,Co,Cd, Ni,Zn,Pb	o-Amino fenol	XAD-2	Su	Kumar vd., 2000
Cu,Cd,Zn,Ni, Co,Fe(III)	Tiyosalisilik asid	XAD-2	Nehir ve musluk suyu	Tewari ve Singh, 2000
Hg(II)	Ditiyokarbamatlar	Silikajel		Mahmoud, 1999
Fe(III) ve toplam Fe	N-Hidroksi etilen daimin	XAD-4	Standart deniz suyu	Hirata vd., 1991
Nadir toprak elementleri	Amino fosforik asid ve ditiyokarbamat	Poliakrilonitril	Deniz suyu	Zhang vd., 1998
Cu,Ni,Zn	Ditizon	Polivinilpiridin		Shah ve Surekha, 1998
Pb,U,Cu	Azobenzil fosforik asid	PS-DVB %2	Nehir ve deniz suyu	Ueda vd., 1998
Fe(III) (seçici)	5-Formil-3-arilazo-salisilik asid	Silikajel		Mahmoud ve Soliman, 1997
Zn,Mg,Ca	Eriokromsiyahı-T	Silikajel		Mahmoud, 1997
Fe,Cu,Co,Zn	3-Hidroksi-2-metil-1,4-naftakinon	Silikajel	Süt, çelik vitamin preparatları	Garg vd., 1996
Pb,Cd,Zn,Ni	Alizarin Red-s	XAD-2	Su	Saxena vd., 1994

Çizelge 2.3 devamı Metallerin kimyasal kaplanmış fazlar üzerinde zenginleştirilmesine örnekler

Al	Desferri oksamin	Porları kontrollü cam		Ljunggren vd., 1992
Pd,Au,Ag,Hg(II)	Taç eter	Silikajel		Bruening ve Tarbet, 1991
Cu,Co,Cd, Ni,Zn,Fe	İminosalisil	Silikajel		Kubota ve Moreira, 1989
Zn,Cu,Cd,Pb	Merkapto	Silikajel	Deniz suyu	Volkan ve Ataman, 1987
Fe,Co,Ni,Cu	2-Pridin karboksi aldehid fenil hidrazon	Silikajel		Watanesk ve Schilt, 1986
Cu(II)	Etilen daimin	Porları kontrollü cam		Kwitek vd., 1982
Cu,Mn,Co,Cd, Pb,Ni,Zn,Fe	8-hidroksi kinolin	Silikajel	Debniz suyu	Willie vd., 1998 Sturgeon vd., 1981
Ag(I),Bi(III), Sn(IV),Sb(III), Hg(II),Au(III)	Tiyo glikol oksiloksi metil	XAD-4	Salamura suyu	Phillips ve Fritz, 1978
Ag(I),Bi(III), Hg(II),Au(III)	Hegzil tiyoglikolat	XAD-4		Mayers ve Fritz, 1976

2.3 XAD REÇİNELERİ

2.3.1 XAD Reçinelerinin Özellikleri

XAD reçineleri kelatlayıcı ligandların immobilizasyonu için kopolimer olarak, gözeneklik, özdeş gözenek boyutu dağılımı, yüksek yüzey alanı, dayanıklılık, asitlere, bazlara ve oksidasyon ajanlarına karşı kimyasal stabilite gibi fiziksel üstünlüklere sahiptir. Pirokateşol, PAN, salisilik asit, kromotropik asit, pirokateşol viole ve tiron gibi kelatlayıcı ligand taşıyan Amberlit XAD-2 reçineleri sulu çözeltilerden metal tutmak için etkin olarak kullanılabilir. Literatürde, XAD-2, XAD-4 ve XAD-7 kopolimerlerinden sentezlenmiş pek çok kelatlayıcı iyon değiştiricinin sulu çözeltilerdeki metalleri tuttuğu bildirilmiştir. Ni, Co, Cu ve V, sırasıyla PAN, TAC, kalmagit ve 5-Br-PADAP ile fonksiyonalize edilmiş XAD reçineleri kullanılarak tutulan ve tayin edilen eser metallere yalnızca küçük birer örnektir.

Amberlit serisi reçineler kelatlayıcı polimerlerin sentezinde belki de en sık kullanılan polimerik matrikslerdir. Tanecik boyutları, gözenek yapıları ve stabiliteleri bu reçinelerin avantajlarını oluşturmaktadır.

Amberlit XAD reçinelerini iki grupta inceleyebiliriz.

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

XAD-1, XAD-2, XAD-3, XAD-4, XAD-5, XAD-16 ve XAD-1180 reçineleri bu grupta yer alan reçinelerdir. Hidrofobik nonpolar bir yüzeye sahiptirler. Polistiren-divinilbenzen kopolimeri kolayca ıslanmazlar ve az miktarda su adsorblayabilirler. XAD reçinelerinden en düşük yüzey polaritesine sahip olan gruptur. Artan yüzey alanıyla beraber reçine kapasitesi de artar.

PS-DVB kopolimerlerinin kimyasal yapıları Şekil 2.3'de, bazı özellikleri ise Çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

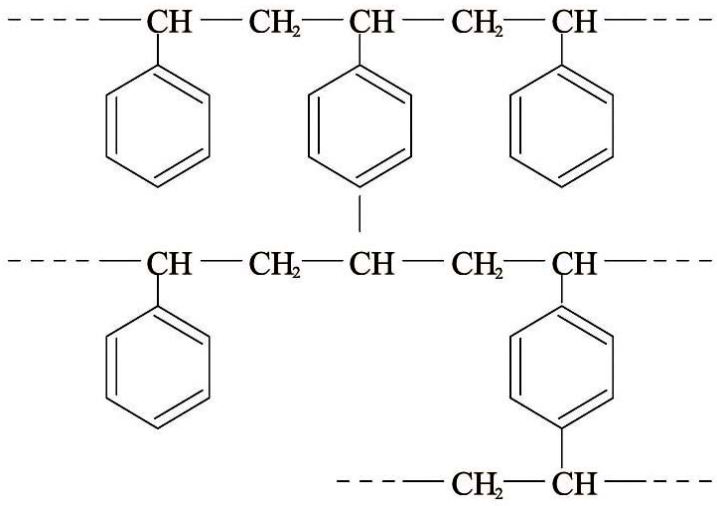
Çoğunlukla organik bir peroksit olan katalizör varlığında stirenin (vinil benzen) polimerizasyonu sonucu lineer polistiren elde edilir. Oluşan plastik yapı stiren veya toluen gibi belirli çözücülerde çözünürler. Eğer belirli bir oranda divinil benzen stirenle karıştırılırsa oluşan polimer çapraz bağlıdır ve çözünmez.

Reçine üretiminde polimerizasyon genellikle bir süspansiyon içinde gerçekleşir. Monomer damlacıkları su içinde biçimlenir ve polimerizasyon prosesinin tamamlanmasıyla sert küresel tanecikler oluşur.

Yüksek oranda divinil benzen yanında düşük miktarda stiren içeren ticari kopolimerler uzun yıllardır Rohm and Haas adlı üretici firmadan sağlanabilmektedir. Rohm and Haas 1962 yılında makro gözenekli reçinelerin üretimini duyurmuştur. Üretimde süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılmış ve reçineler anyon ve katyon değiştiriciler olarak modifiye edilmiştir. Bu firma tarafından üretilen Amberlit XAD-2 ve XAD-4 stirenik reçineleri fonksiyonel polimerlerin üretiminde solid destek olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

1967'de ilk Amberlit reçinesi ticari bir adsorban olarak kullanıma sunulmuştur. Yüksek yüzey alanlı nonpolar adsorbanlar olarak üretilen stirenik bazlı polimer ilaç sektöründe ve su iyileştirilmesinde kullanım alanı bulmuştur. Bu grupta yer alan reçineler makro gözenekli yapıdadır. Amberlit serisi reçineler ABD patentiyle üretilmektedir. % 55-80 arasında değişen oranlarda divinil benzen (DVB) içermektedirler.

Amberlit serisi reçinelerin monomer kompozisyonu tam olarak incelenmemiştir. Bu konuya değinen az sayıda çalışma vardır. United States Food and Drug Administration (FDA) Amberlit XAD-4 kopolimerinin % 79 divinil benzen, % 15-20 etilvinil benzen ve % 4 oranında da polimerize olmayan safsızlık içerdiğini bildirmiştir.



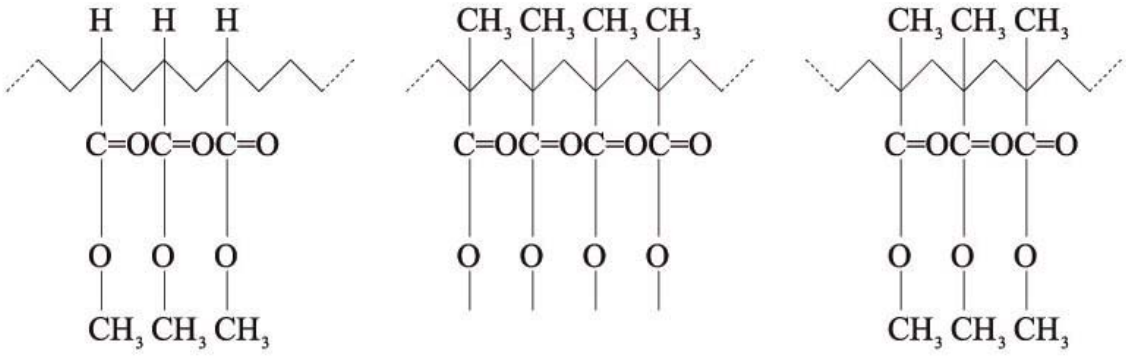
Şekil 2.3 Polistiren-divinil benzen temelli reçinelerin kimyasal yapıları

Çizelge 2.4 Polistiren-divinil benzen temelli reçinelerin bazı özellikleri

Polistiren-divinil benzen temelli reçineler	**Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)**	**Por çapı (A^o)**	**Por hacmi (mL/g %)**	**Dipol momenti (D)**
Amberlit XAD-1	100	200	35,2	0,3
Amberlit XAD-2	330	90	42	
Amberlit XAD-3	526	44	38,7	
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	

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

Bu reçineler akrilat, metakrilat veya akrilonitrilden herhengi birisinin divinil benzene çapraz bağlanmasıyla elde edilir. (Şekil 2.3)



AMBERLİT XAD-6 AMBERLİT XAD-7 AMBERLİT XAD-8

Şekil 2.4 Poliakrilik asit esteri temelli reçinelerin kimyasal yapıları

Amberlit XAD-6, XAD-7, XAD-8, XAD-9 ve XAD-11 reçineleri bu gruptadır ve hidrofilik bir yüzeye, orta derece polariteye sahiptirler. Kolaylıkla ıslanıp, daha fazla su sorbe ederler. Aromatik olmayıp, çok düşük iyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. PAA-E temelli reçinelerin bazı özellikleri Çizelge 2.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 PAA-E temelli reçinelerin bazı özellikleri

PAA-E temelli reçineler	**Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)**	**Por çapı (A^o)**	**Por hacmi (mL/g %)**	**Dipol momenti (D)**
Amberlit XAD-1	663	498	49.3	
Amberlit XAD-2	450	80	55	1.8
Amberlit XAD-3	140	250	52	1.8
Amberlit XAD-4	70	370		
Amberlit XAD-5	170	350		

2.3.2 XAD Reçinelerinin Analitik Uygulamaları

XAD reçineleri,hem organik maddelerin hem de metal katyonlarının zenginleştirilmesi amacı ile gerek doğrudan gerekse bazı ligandlar ile immobilize edilerek kullanılmaktadır.

Metal katyonlarının zenginleştirilmesi ile ilgili uygulamalar Bölüm 2.2.1 'de Çizelge 2.2 'de ve Bölüm 2.2.2 'de Çizelge 2.3 'de verilmiştir.

Su örneklerindeki organik maddelerin zenginleştirilmesi amacı ile kullanılmasına ait örnekle-re Kim ve çalışma grubu (1999), Wen-lu Song ve arkadaşları (1997), Fu ve Pocklington'un (1983) çalışmaları verilebilir.

Kim ve çalışma grubu porfirin ve kimyasal olarak modifiye ettikleri XAD reçinelerini

kullanarak sudaki fenol ve klorofenolleri zenginleştirmişlerdir (1999).

Wen-lu Song ve arkadaşları, katı faz ekstraksiyonu ile on-line akış enjeksiyon sistemini birlikte kullanarak su ve atık sulardaki fenollerin önzenginleştirilmesini sağlamışlardır.Bunun için su örneğini pH=2'de XAD-4 reçinesi ile kesiksiz yöntemle muamele etmişlerdir (1997).

Fu ve Pocklington XAD-2 ve XAD-8 reçinelerini kullanarak deniz suyundaki organik maddeleri ekstrakte ederek %40 adsorblanma sağlamışlardır.Adsorblanan organik maddelerin tümünü elüe etmişlerdir. Daha sonra XAD-2 ve aktive edilmiş karbon adsorbanlarını kombine edip, kolona doldurduktan sonra seri olarak bağlamışlardır.Böylece adsorblanmayı %90 'a çıkarmışlardır.Adsorblanan organik maddeleri 7 M NH_4OH ile %90-%100 oranında elüe etmişlerdir (1983).

XAD reçineleri, üzerine çeşitli ligandların immobilizasyonu ile metal iyonlarının kantitatif analizi için kullanılan spektrofotometrik sensörlerin yapımında da kullanılmaktadır.

Ağır metal iyonlarının tayininin de yapıldığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.Vaughan ve Narayanswamy Br-PADAP (2-(5-Bromo-2-pridilazo)-5-(dietilamino)fenol)'ın metanollü çözeltisini XAD-4 ile dört saat bekleterek immobilize etmişler ve bunu ağır metal iyonlarının tayininde kullanmışlardır (1998).

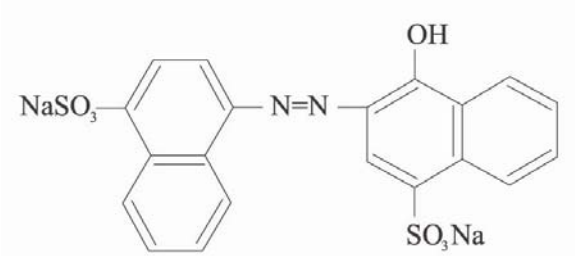
Malcık ve arkadaşları, 4-(2-pridilazo) resorsinol (PAR), 1-nitrozo-2-naftol (NN), 2,4-dinitrozoresorsinol (DNR) ve 1-(2-pridilazo)-2-naftol (PAN) ligandlarını XAD-4 ve XAD-7 üzerine immobilize ederek optik sensörler hazırlamış, bunları sudaki ağır metal iyonlarının tayininde kullanmışlardır (1998).

Mahendra vd., fast sulphon black F ligandını XAD-7 üzerine immobilize etmiş ve bunu bakır (II) iyonunun analizinde kullanmıştır (2002).

Yusof ve Ahmet, XAD-7 üzerine gallosiyanini immobilize ederek hazırladıkları spektrofotometrik sensörü eser miktardaki kurşun analizinde kullanmışlardır (2003).

2.4 KARMOSİN

2.4.1 Özellikleri



Şekil 2.5 Karmosin'in yapısı

Adlandırma : Carmoisine, C.I. Food Red 3, Acid red 14 (Disodium 4- hydroxy-3 - (4-sulfonato-1- naphthylazo) naphthalene-1- sulfonate, 4- hydroxy-3- (4- sülfo-1-naftilazo) naftalen –1- sülfo disodyum tuzu.

Molekül formülü : $C_{10}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$

Molekül Ağırlığı : 502.44 g/mol

Colour index no : 14720

Görünüşü : Kırmızı-maron renkte kokusuz granül veya toz

Çözünürlük : Suda çözünür (120 g/L)

pH : 6-8

Sulu çözeltisinin absorbsiyon yaptığı λ_{max} 516 nm 'dir.

2.4.2 Kullanım Alanları

Karmosin kozmetikte, ilaç endüstrisinde ve gıda sanayinde boyar madde olarak oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.3 Karmosin ile Yapılan Çalışmalar

Karmosinin kağıt kromotografisi ile analizi yapılmıştır. (Tripathi M., Khanna SK., DAS M., 2004)

Kapiler elektroforez yöntemi ile Diovine ve arkadaşları dondurmada karmosini tayin etmişlerdir. (L. Del Diovine ve A. Piccioli Bocca, 2003)

Gianotti ve arkadaşları (2005) , iki ayrı çalışmada HPLC ve Diferansiyel Pulse Polografi yöntemleriyle alkolsüz içeceklerdeki diğer sentetik boyalar ile birlikte karmosinin analizini

gerçekleştirmişlerdir.

Sentetik boyaların enzim aktivasyonuna etkisi incelenmiştir. (Osman My., Sharaf IA. Ahmed EI., 2004)

Türev spektrofotometrik yöntemi ile jölelerde 3 adet renklendirici ile birlikte karmosinin analizi yapılmıştır. (Özdemir Y., Akkan AA., 1999)

RP-HPLC ile 8 adet gıda boyar maddesinin analizi UV dedektör kullanılarak yapılmıştır. (Berzas-Nevado JJ., Guiberteau-Cabanillas C., 1998)

Capitan ve arkadaşları katı faz spektrofotometresini gıda, ilaç ve kozmetik ürünlerdeki karmosinin analizinde kullanmışlardır. (Capitan-Vallvey LF., Ramos MDF., Paya ID., 1998)

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözücüler Ve çözeltiler

3.1.1 Kimyasal Maddeler Ve Çözücüler

Karmosin (Warner Jenkinson), XAD-4 (Fluka), XAD-7 (Fluka), XAD-16 (Fluka), bakır (II) nitrat trihidrat (Cu $(NO_3)_2$ .3 H_2O, Merck), glasiyel asetik asit (CH_3COOH, Merck), sodyum asetat trihidrat (CH_3 $COONa.3H_2O$, Merck), amonyak (NH_3, Merck), amonyum klorür (NH_4Cl, Merck), nitrik asit (HNO_3 , Riedel-de Haön), hidroklorik asit (HCl, Merck), aseton ($(CH_3)_2O$, Merck) ve distile su.

3.1.2 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı

1. Karmosin Çözeltisi (1.10^{-3} M) : 0.011 g Karmosin hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 50 mL'ye tamamlandı.

2. Karmosin Çözeltisi (1.10^{-4} M) : 1.10^{-3} M Karmosin çözeltisinin 5 mL'si 50 mL'lik balonjo jeye alınarak tamamlandı.

3. Cu^{2+} çözeltisi (100 µg / mL) : 38.1 mg Cu $(NO_3)_2$.$3H_2O$ hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL' ye tamamlandı.

4. Cu^{2+} çözeltisi (2 µg / mL) : 100 mg / mL Cu^{2+} çözeltisinin 2 mL 'si 100 mL 'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.

5. 0.05 M potasyum klorür (KCl) çözeltisi: 0,37 g potasyum klorür tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

6. 0.05 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisi: Yoğunluğu 1.2 g/cm olan %37'lik hidroklorik asit çözeltisinin 0.44 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.

7. 0.05 M sodyum asetat ($CH_3COONa.3H_2O$) çözeltisi: 0.52 g sodyum asetat trihidrat tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

8. 0.05 M asetik asit (CH_3COOH) çözeltisi: Yoğunluğu 1.05 g/cm olan %99'luk asetik asit çözeltisinin 0,28 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.

9. 0.05 M amonyum klorür (NH_4Cl) çözeltisi: 0.27 g amonyum klorür tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100mL'ye tamamlandı.

10. 0.05 M amonyak (NH_3) çözeltisi: Yoğunluğu 0.91 g/cm olan %25'lik amonyak çözeltisinin 0.38 mL'si 100mL'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.

3.1.3 Tampon Çözeltilerinin Hazırlanışı

pH=2 tamponu: 0.2 M potasyum klorür çözeltisinin üzerine 0.2 M hidroklorik asit çözeltisi ilave edilerek pH metre ile pH=2'ye ayarlandı.

pH=4 ve pH=6 tamponu: 0.05 M sodyum asetat çözeltisinin üzerine 0.05 M asetik asit çözeltisi ilave edilerek pH metre ile istenilen pH'a ayarlandı.

pH=7-10 tamponları: 0.05 M amonyum klorür çözeltisinin üzerine 0.05 M amonyak çözeltisi ilave edilerek pH metre ile ilgili pH'a ayarlandı.

3.1.4 Elüsyon Çözeltilerinin Hazırlanışı

1 M HNO_3 (suda): Yoğunluğu 1.4 g/cm olan %65'lik nitrik asit çözeltisinin 6.9 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.

1 M HNO_3 (asetonda): Yoğunluğu 1.4 g/cm olan %65'lik nitrik asit çözeltisinin 6.9mL'si 100mL'lik balonjojeye alınarak aseton ile hacmine tamamlandı.

1 M HCl (suda): Yoğunluğu 1.2 g/cm olan %37'lik hidroklorik asit çözeltisinin 8.2 mL'si 100mL'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.

1 M HCl (asetonda): Yoğunluğu 1.2 g/cm olan %37'lik hidroklorik asit çözeltisinin 8.2mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak aseton ile hacmine tamamlandı.

3.2 Kullanılan Cihazlar Ve Gereçler

pH-metre, Metrohm Herisau Prözisions E 510 ve cam elektrot
Magnetik karıştırıcı, Chiltren Hotplate H531
Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Spectra AA Varian
UV-Visible Spektrofotometre (Unicam), kuvartz küvet
UV-Visible cihazı küveti, kuvartz küvet

3.3 Yöntemler

3.3.1 Bakır (II) İyonu İle Karmosin Kompleksinin Oluşumu

Karmosin'nin absorpsiyon spektrumunun pH 'a karşı değişimini incelemek üzere pH: 2, 4, 6, 7.5, 8, 10 tampon çözeltilerinde hazırlanan 4.10^{-5} M lık çözeltilerinin spektrumları alındı.Bu spektrumlar Şekil 4.1 'de verilmiştir.

Bakır (II) - Karmosin kompleksinin oluşumunu incelemek için, 10 mL 'lik balonjojelerde $1.58x10^{-3}$ M (100 µg / mL) Cu (II) çözeltisinin 0.5 mL 'sine $8x10^{-3}$ M lık Karmosin

çözeltisinin 0.1mL'si katılarak, pH :2-10 aralığında hazırlanan tampon çözeltilerle hacmine tamamlandı.Bu çözeltilerin absorpsiyon spektrumları, ilgili tampon çözeltilerde hazırlanan Karmosin çözeltilerine karşı alındı. Bu spektrumlar Şekil 4.2 'de verilmiştir.

3.3.2 Kelat Reçinesinin Hazırlanması

Bakırın önzenginleştirilmesi için, Karmosin ile kaplanmak üzere çeşitli XAD reçineleri ile ön çalışmalar yapıldı.

3.3.2.1 Kullanılacak Adsorbanın Seçimi

Kesikli yöntem kullanılarak en uygun adsorbanı tayin etmek için ; 1.10^{-3} M Karmosin çözeltisinin 5 mL'si 50 mL'lik balonjojelere alınarak, pH=8 tampon çözeltisiyle hacimlerine tamamlandı.Hazırlanan çözeltiler 0.5 g XAD-4, XAD-7, XAD-16 reçineleri ile 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Siyah bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntülerin spektrumları alınarak λ_{max} (513 nm) 'deki absorbans değerleri kaydedildi. Karmosin için pH=8 de hazırlanmış ölçü eğrisinden yararlanılarak bu çözeltilerdeki Karmosin konsantrasyonları ve buradan da reçineler üzerindeki % adsorpsiyonlar hesaplandı.Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2 'de belirtilmiştir.

3.3.2.2 Karmosin'in Reçineye Kaplanması İçin Uygun pH Tayini

1.10^{-3} M Karmosin çözeltisinin 5 mL'si 50 mL'lik balonjojelere alınarak pH= 2-10 tampon çözeltileri ile hacimlerine tamamlandı. 0,5 g XAD-16 reçinesi üzerine bu çözeltiler eklenerek 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.Siyah bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntülerin spektrumları alınarak λ_{max} daki absorbans değerleri kaydedildi. Süzüntülerdeki Karmosin konsantrasyonları Bölüm 3.3.2.1 'deki gibi belirlendi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2.2'de verilmiştir.

3.3.2.3 Reçinenin Karmosin ile Kaplanması

a) Kesikli yöntem

1.10^{-3} M Karmosin çözeltisinin 5 mL'si, 50 mL lik balonjojelere alınarak, , pH =2 tampon çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Bu çözeltiler, 0,5 g XAD-16 reçinesi ile manyetik karıştırıcıda 0.5-4 saat süreyle karıştırıldı ve bekletildi. Siyah bantlı süzgeç kağıdından süzülerek spektrumları alındı ve 513 nm deki absorbans değerleri kaydedildi. Elde edilen sonuçlar bölüm 4.2.3 de belirtilmiştir. Manyetik karıştırma işleminden sonra süzülen reçine 300mL su ile yıkandı. Bakır metalinin zenginleştirilmesinde kullanılacak absorban, bu şekilde hazırlandıktan sonra kuruması için 2 saat bekletildi.

b) Kesiksiz yöntem

1.10^{-3} M Karmosin çözeltisinin 5 mL'si, 50 mL lik balonjojeye alınarak, pH =2 tampon çözeltisi ile hacmine tamamlandı. 0.5 g XAD-16 reçinesi 0.7 cm çapında ve 10 cm boyundaki kolona doldurduldu. Karmosin'nin pH =2 tamponu ile hazırlanan çözeltisi kolondan 0.5 mL/dk akış hızında geçirilerek XAD-16 reçinesi üzerine kaplandı. Reçine Karmosin'nin kırmızı rengi gelmeyinceye kadar su ile (yaklaşık 300 mL) yıkandı. Kuruması için 2 saat bekletildi.

Her iki yöntemle de yapılan denemelerin sonuçları Bölüm 4.2.3 de belirtilmiştir.

3.3.3 Bakır (II) İyonunun Zenginleştirilmesi

3.3.3.1 Uygun pH

2 μg/mL Cu^{2+} çözeltisinin 10 mL'si 50mL'lik balonjojelere alınarak pH= 7, 7.5, 8, 8.5, 9 tampon çözeltileri ile hacmine tamamlandı. Bölüm 3.3.2.3 (a)'daki yöntemle hazırlanan kelat reçinesi üzerine bu çözeltileri ilave ederek 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Siyah bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Sorbe edilen bakırı elüe etmek için, asetonda hazırlanmış 10 mL 1M HNO_3 çözeltisi ile reçine 10 dk çalkalandı.Elüentler ~60°C 'de kuruluğa yakın (~0.5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojeye alındı ve suda hazırlanmış 1M HNO_3 çözeltisi ile hacmine tamamlandı. Bu çözeltideki bakır konsantrasyonu 324.8 nm'de alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile tayin edildi ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Tayin için gerekli olan ölçü eğrisinin hazırlanmasında 1-5 μg/mL Cu^{2+} içeren 1M HNO_3 standart çözeltileri kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3.1'de belirtilmiştir.

3.3.3.2 Elüsyon İçin Uygun Çözeltinin Seçimi

Bölüm 3.3.3.1'deki gibi pH=7,5' da tutulan bakır iyonlarını elüe etmek için suda ve asetonda hazırlanmış 1 M HNO_3 ve 1 M HCl çözeltilerinin 10 mL'si ile reçine 10 dk çalkalandı. Elüentler ~60°C'de kuruluğa yakın (~ 0,5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojelere alındı. Suda ve asetonda hazırlanmış 1 M HNO_3 çözeltisi ile elüe edilenler, suda 1 M HNO_3 çözeltisiyle, suda ve asetonda hazırlanmış 1M HCl çözeltisi ile elüe edilenler, suda 1 M HCl çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltideki bakır konsantrasyonu Bölüm 3.3.3.1'deki gibi FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3.2'de belirtilmiştir.

3.3.3.3 Elüent Hacmi Tayini

Bölüm 3.3.3.1'deki gibi pH=7.5'da tutulan bakır iyonlarını elüe etmek için asetonda hazırlanmış 1 M HNO_3 çözeltisinin 2, 5, 10 ve 15 mL'si ile reçine 10 dk çalkalandı. Elüentler ~60°C'de kuruluğa yakın (~ 0,5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojelere alındı. Suda hazırlanmış 1 M HNO_3 çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltideki bakır konsantrasyonu Bölüm 3.3.3.1'deki gibi FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3.3'de belirtilmiştir.

3.3.3.4 Zenginleştirme Faktörü Tayini

50, 100, 150, 200, 500, 750, 1000, 1250 ve 1500 mL'lik balonjojelere 2 μg /mL Cu^{2+} çözeltisinin 10mL'si konularak pH=7,5 tamponu ile hacimlerine tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin hacimleri farklıdır ama tümü toplam olarak 20 μg bakır içermektedir.Bu çözeltileri 3.3.2.3 (b)'deki yöntemle hazırlanan kolondan 1mL/dk akış hızında geçirilerek bakır iyonları sorbe edildi. Bakır iyonlarını elüe etmek için asetonda hazırlanmış 1 M HNO_3 çözeltisinin 10 mL'si 2 mL/dk akış hızında kolondan geçirilerek bakır iyonları elüe edildi. Elüentler ~60°C'de kuruluğa yakın (~ 0.5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojelere alındı. Suda hazırlanmış 1 M HNO_3 çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltideki bakır konsantrasyonu Bölüm 3.3.3.1'deki gibi FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3.4'dedir.

3.3.3.5 Kolon Kapasitesi Tayini

50 mL'lik balonjojelere 100 μg /mL Cu^{2+} çözeltisinden 0.2, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 2, 2.5 mL konularak pH=7.5 tamponu ile hacimlerine tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 50 mL hacimde 20 μg, 50 μg, 75 μg, 100 μg, 125 μg, 150 μg, 200 μg ve 250 μg bakır içermektedir. Bu çözeltiler Bölüm 3.3.2.3 (b)'deki hazırlanan kolondan 1mL/dk akış hızında geçirilerek bakır iyonları sorbe edildi. Elüe etmek için asetonda hazırlanmış 1 M HNO_3 çözeltisinin 10 mL'si 2 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Elüentler ~60°C'de kuruluğa yakın (~ 0,5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojelere alındı. . Suda hazırlanmış 1 M HNO_3 çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltideki bakır konsantrasyonu Bölüm 3.3.3.1'deki gibi FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3.5'dedir.

3.3.4 Yöntemin Musluk Suyu Örneklerine Uygulanması

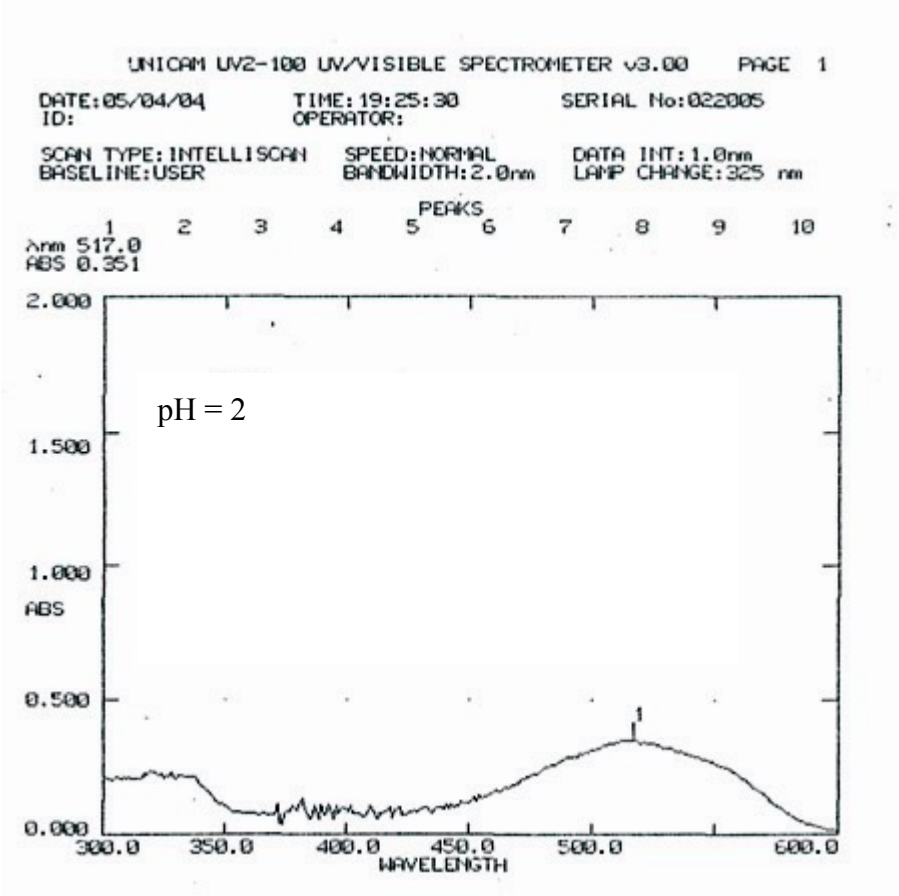
Bölüm 3.3.2.3 (b)'deki yöntemle hazırlanan kolondan bakır iyonu ile kirletilmiş musluk suyu örneklerinin 1000 mL'si 1 mL/dk akış hızında geçirildi. Asetonda hazırlanmış 1 M HNO_3

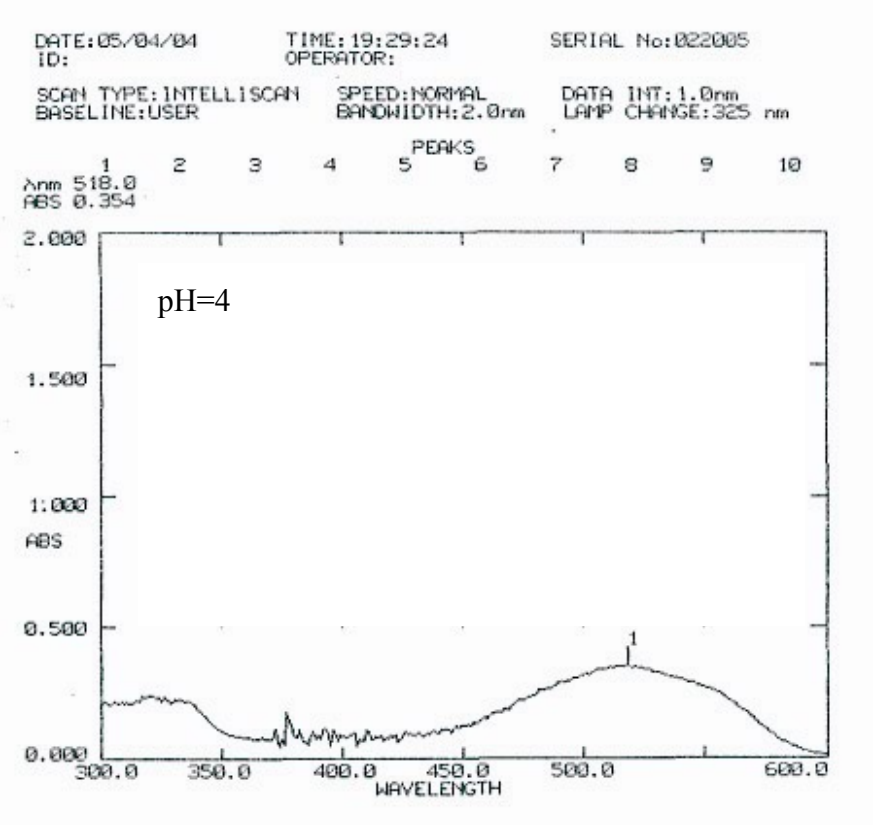
çözeltisinin 10 mL'si 2 mL/dk akış hızında kolondan geçirilerek bakır metali elüe edildi. Elüentler ~60°C'de kuruluğa yakın (~ 0,5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojelere alındı. Suda hazırlanmış 1 M HNO_3 çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltideki bakır konsantrasyonu Bölüm 3.3.3.1'deki gibi FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.4 'dedir.

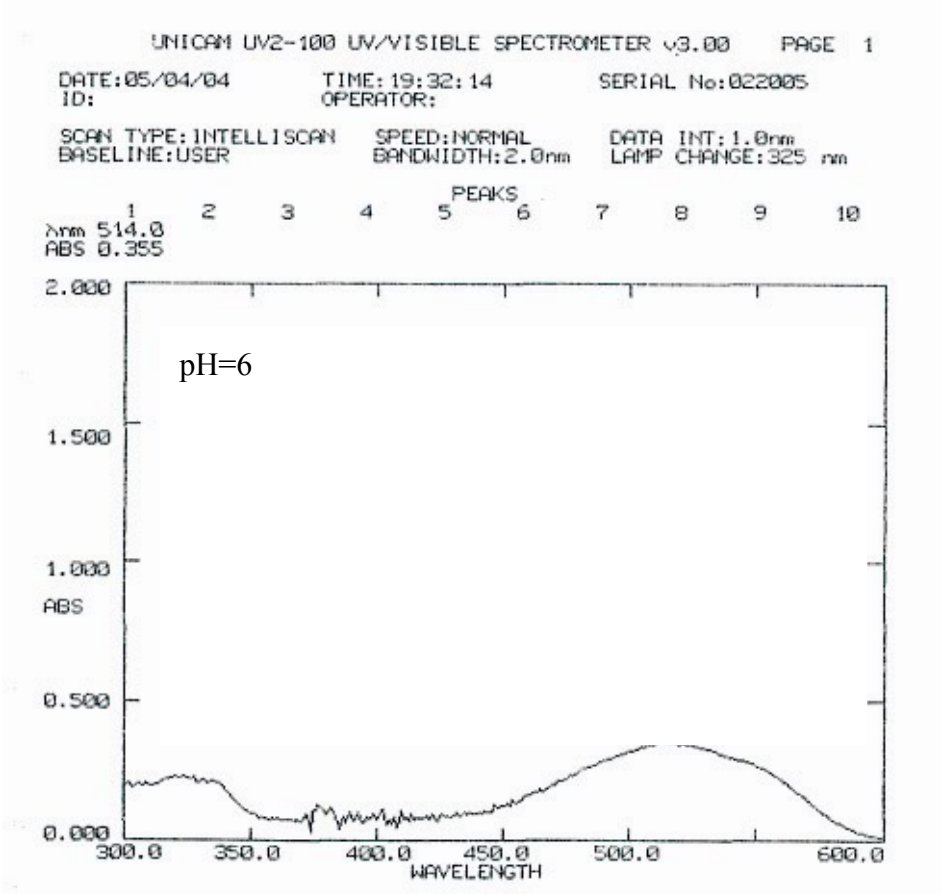
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

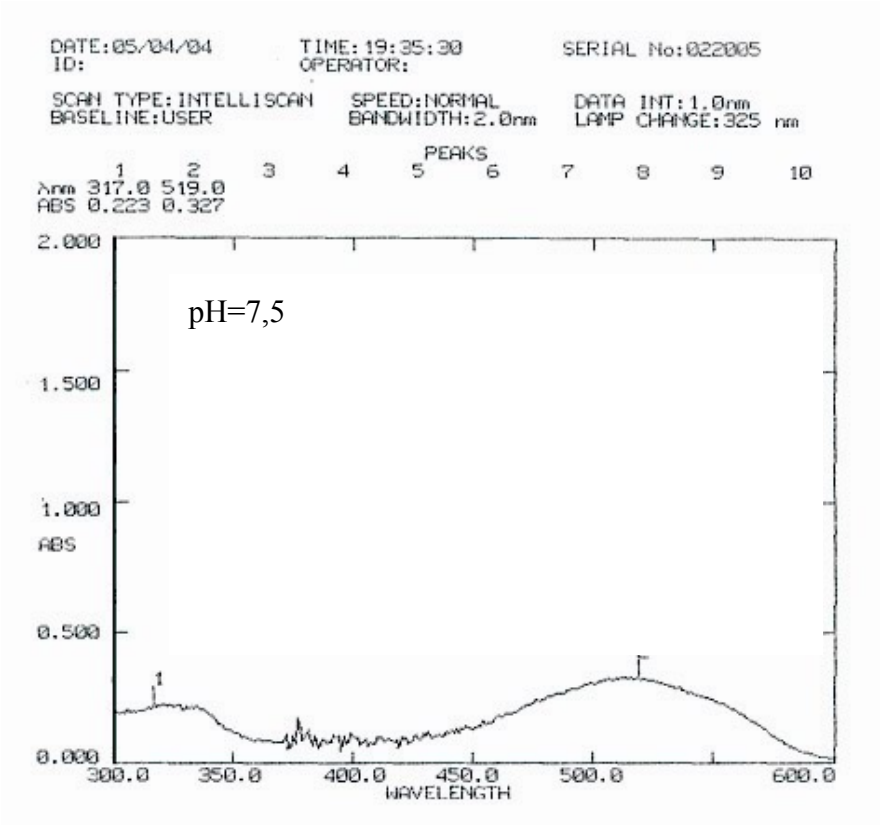
4.1 Bakır (II) İyonu ile Karmoisin Kompleksinin Oluşumu

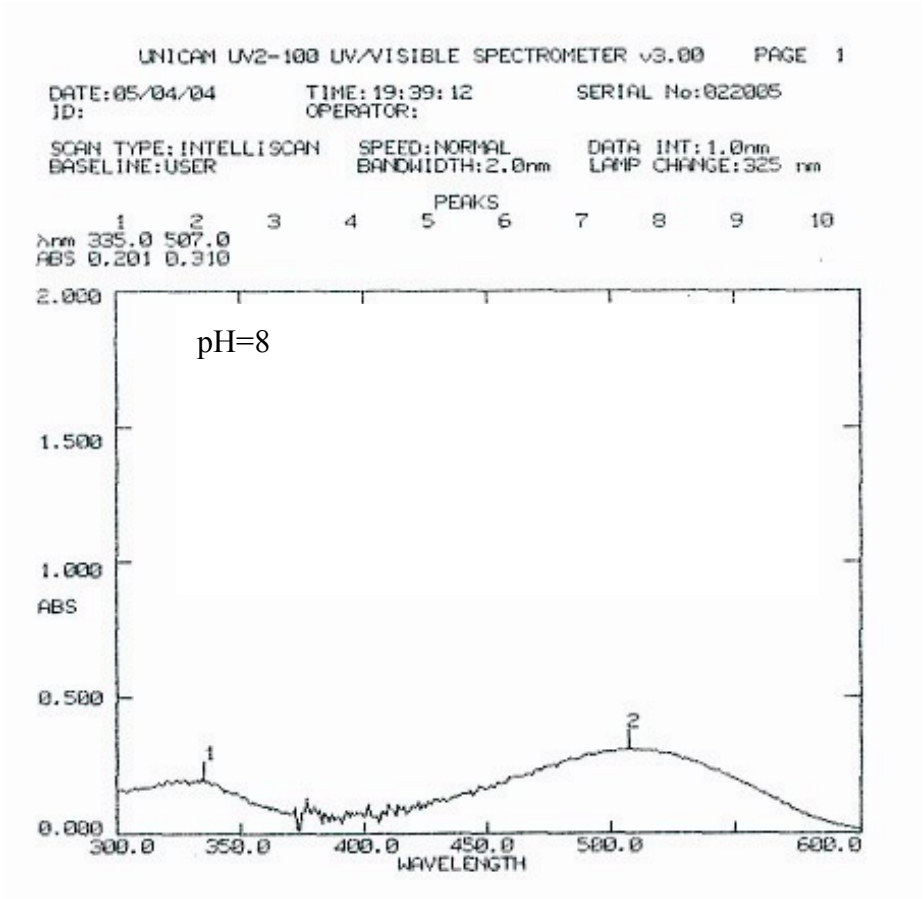
Karmosin'in Bölüm 3.3.1'de anlatıldığı gibi pH= 2-10 arasındaki tampon çözeltilerde hazırlanmış olan çözeltilerinin tümü pembe renklidir. Bu çözeltilerin absorbsiyon spektrumları Şekil 4.1'de görülmektedir. Görüldüğü gibi görünür alandaki absorpsiyon maksimumu hemen hemen sabittir (516-519 nm). Yine aynı bölümde belirtildiği gibi Cu (II) iyonu ile karmosin arasındaki kompleks oluşumunun pH= 2-10 arasında incelenmesi için yapılan denemeler sonunda kompleks oluşumunun pH= 7-8 aralığında gerçekleştiği görüldü. Bu kompleks turuncu renklidir ve λ_{max} değeri 462 nm'dir. (Şekil 4.2)

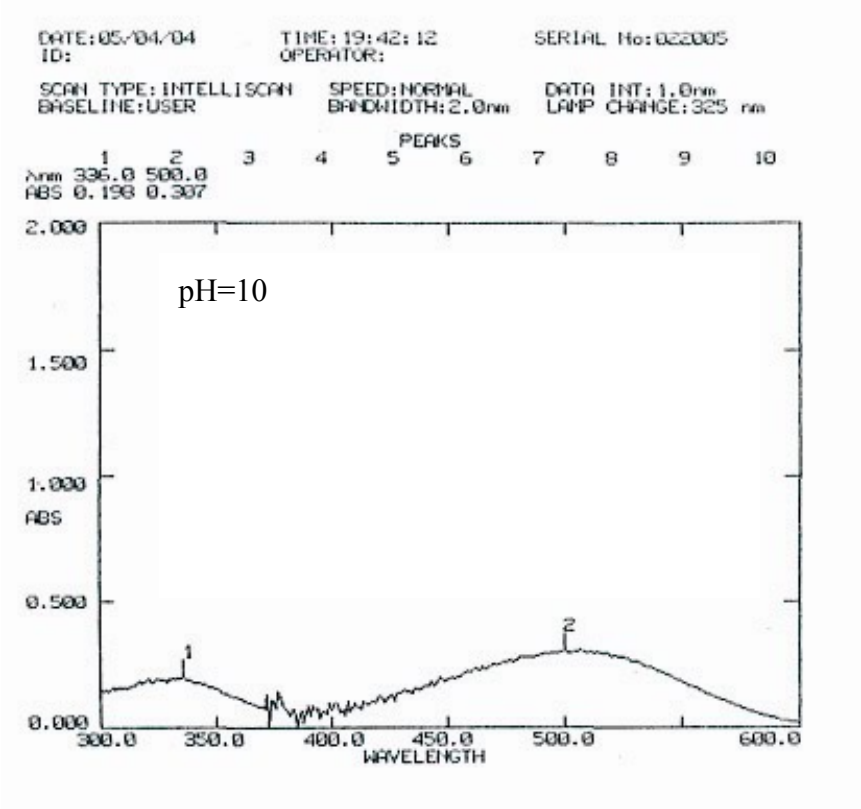



DATE:05/04/04
ID:
TIME:19:29:24
OPERATOR:
SERIAL No:022005
SCAN TYPE:INTELLISCAN
BASELINE:USER
SPEED:NORMAL
BANDWIDTH:2.0nm
DATA INT:1.0nm
LAMP CHANGE:325 nm
PEAKS
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
λnm 518.0
ABS 0.354
2.000
1.500
1.000
ABS
0.500
0.000
1
300.0 350.0 400.0 450.0 500.0 600.0
WAVELENGTH
pH=4

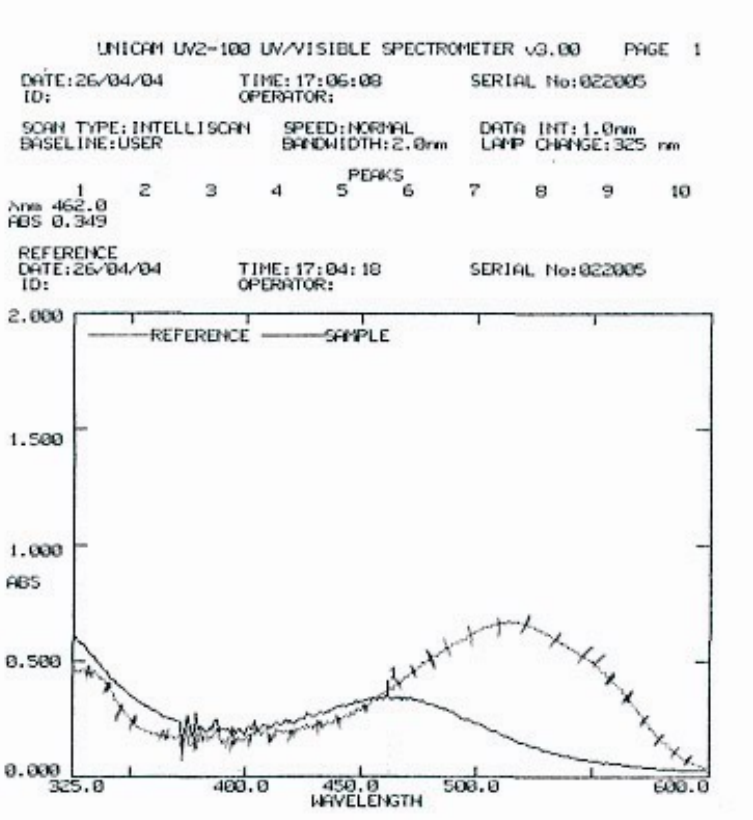

UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1
DATE:05/04/04
ID:
TIME:19:32:14
OPERATOR:
SERIAL No:022005
SCAN TYPE:INTELLISCAN
BASELINE:USER
SPEED:NORMAL
BANDWIDTH:2.0nm
DATA INT:1.0nm
LAMP CHANGE:325 nm
PEAKS
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
λnm 514.0
ABS 0.355
2.000
1.500
1.000
ABS
0.500
0.000
300.0 350.0 400.0 450.0 500.0 600.0
WAVELENGTH
pH=6


DATE:05/04/04
ID:
TIME:19:35:30
OPERATOR:
SERIAL No:022005
SCAN TYPE:INTELLISCAN
BASELINE:USER
SPEED:NORMAL
BANDWIDTH:2.0nm
DATA INT:1.0nm
LAMP CHANGE:325 nm
PEAKS
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
λnm 317.0 519.0
ABS 0.223 0.327
pH=7,5
2.000
1.500
1.000
ABS
0.500
0.000
300.0 350.0 400.0 450.0 500.0 600.0
WAVELENGTH


UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1
DATE:05/04/04
ID:
TIME:19:39:12
OPERATOR:
SERIAL No:022005
SCAN TYPE:INTELLISCAN
BASELINE:USER
SPEED:NORMAL
BANDWIDTH:2.0nm
DATA INT:1.0nm
LAMP CHANGE:325 nm
PEAKS
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
λnm 335.0 507.0
ABS 0.201 0.310
pH=8
2.000
1.500
1.000
ABS
0.500
0.000
300.0 350.0 400.0 450.0 500.0 600.0
WAVELENGTH



Şekil 4.1 Karmosin'in farklı pH'lardaki spektrumları



Şekil 4.2 Bakır (II) – Karmosin kompleksinin spektrumu

~~++++++~~ : Karmosin (pH = 7,5)
- - - - : $8x10^{-5}$ MCu(II) + $8x10^{-5}$ M Karmosin (pH = 7,5)
Referans: pH=7,5 Tampon çözeltisi

4.2 Kelat Reçinesinin Hazırlanması

4.2.1 Kullanılacak Adsorbanın Tayini

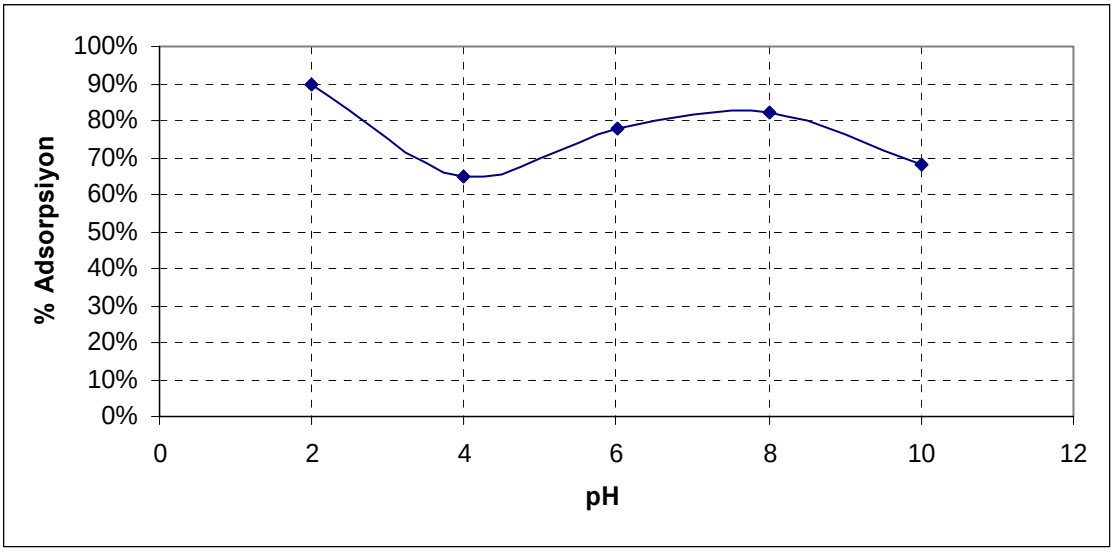
Bakır metalinin zenginleştirilmesinde kullanılacak adsorbanın tayini için Bölüm 3.3.2.1 'de anlatıldığı gibi XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri ile çalışmalar yapıldı. Yapılan çalışmaların sonuçlan Çizelge 4.1' de görülmektedir. Adsorban olarak XAD-16 reçinesinin kullanılmasına karar verildi.

Çizelge 4. l Kullanılacak adsorbanın tayini

Başlangıç Karmosin konsantrasyonu (1.10^{-4} M)		
Adsorban	**Süzüntüde kalan Karmosin Konsantrasyonu**	**% Adsorpsiyon**
XAD-4	$3{,}3.10^{-5}$ M	68
XAD-7	$4{,}5.10^{-5}$ M	55
XAD-16	$2{,}3.10^{-5}$ M	80

4.2.2 Karmosin' in Reçineye Kaplanması İçin Uygun pH Tayini

Karmosin'in XAD-16 reçinesi üzerine kaplanması için en uygun pH'ı belirlemek için Bölüm 3.3.2.3 (a)'da anlatıldığı gibi pH= 2, 4, 6, 8 ve 10 tampon çözeltileri ile hazırlanan Karmosin çözeltileri reçineyle muamele edildi. Karmosin'in reçineye kaplanması için en uygun değerin pH= 2 olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3' de ve Çizelge 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.3 Karmosin'in XAD-16 reçinesine kaplanması için uygun pH tayini

Çizelge 4.2 Karmosin 'in XAD-16 reçinesine kaplanması için uygun pH tayini

pH	Başlangıçtaki Karmosin Konsantrasyonu	Süzüntüde kalan Karmosin Konsantrasyonu	% Adsorpsiyon
2	$1,2 . 10^{-4}$ M	$1,2 . 10^{-5}$ M	% 90
4	$1,2 . 10^{-4}$ M	$4,2 . 10^{-5}$ M	% 65
6	$1,2 . 10^{-4}$ M	$2,6 . 10^{-5}$ M	% 78
8	$1,2 . 10^{-4}$ M	$2,1 . 10^{-5}$ M	% 82
10	$1,2 . 10^{-4}$ M	$3,8 . 10^{-5}$ M	% 68

4.2.3 Kaplama

Bölüm 3.3.2.3(a)'da anlatıldığı gibi farklı sürelerde manyetik karıştırıcıda karıştırılarak ve bekletilerek yapılan çalışma sonucunda; bekletilerek %50 manyetik karıştırıcıda karıştırılarak %90 tutunma sağlandı. Kesikli kaplamanın manyetik karıştırıcıda karıştırılarak yapılmasına karar verildi. Bu şekilde hazırlanan kelat reçinesi üzerinde bakır iyonunun zenginleştirilmesi için, kesikli ve kesiksiz yöntem uygulandı. Çizelge 4.3'de bekletme ve karıştırma sürelerinin % adsorpsiyona etkisi görülmektedir.

Çizelge 4.3 Bekletme ve karıştırma sürelerinin % adsorpsiyona etkisi

Süre (Saat)		0,5	1	2	4
% Adsorpsiyon	Bekletme	10	20	50	50
	Karıştırma	18	38	90	90

Bölüm 3.3.2.3 (b) de anlatıldığı gibi kesiksiz yöntem ile karmosinin reçine üzerine kaplanmasının adsorpsiyona etkisi incelendiğinde %95'e varan değerler elde edilmiştir.

4.3 Bakır (II) iyonunun Zenginleştirilmesi

Hazırlanmış olan kelat reçinesi üzerinde bakır (II) iyonunun zenginleştirilmesinde kesikli ve kesiksiz yöntemle aynı sonuçlar elde edilmiştir. En uygun koşulların saptanması için yapılan incelemelerde denemeler kesikli yöntemle yapılmıştır.

4.3.1 Uygun pH

Bölüm 4.1'de belirtildiği gibi Cu (II) ile Karmosin arasında kompleks oluşumu pH=7-9 arasında gerçekleşmektedir. Bu sebeple bakır iyonlarının Karmosin kaplı reçine üzerinde sorbsiyon işlemi bu pH aralığında incelenmiştir (Bölüm 3.3.3.1). Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Bakır (II) iyonunun zenginleştirilmesi için uygun pH tayini

pH	% GERİ KAZANIM
7,0	96
7,5	98
8,0	97
8,5	98
9,0	98

Görüldüğü gibi bu pH aralığında geri kazanım hemen hemen aynıdır. Bakırın çökme pH'ı dikkate alınarak pH = 7.5'da çalışmaya karar verilmiştir.

4.3.2 Elüsyon İçin Uygun Çözeltinin Seçimi

Karmosin ile kompleks oluşturarak adsorblanan bakır metalini elüe etmek için Bölüm 3.3.3.2'de anlatıldığı gibi denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'de gösterilmiştir. Bakır metalinin elüsyonu için en uygun çözelti l M HNO_3 çözeltisidir.

Çizelge 4.5 Elüsyon için uygun çözeltinin seçimi

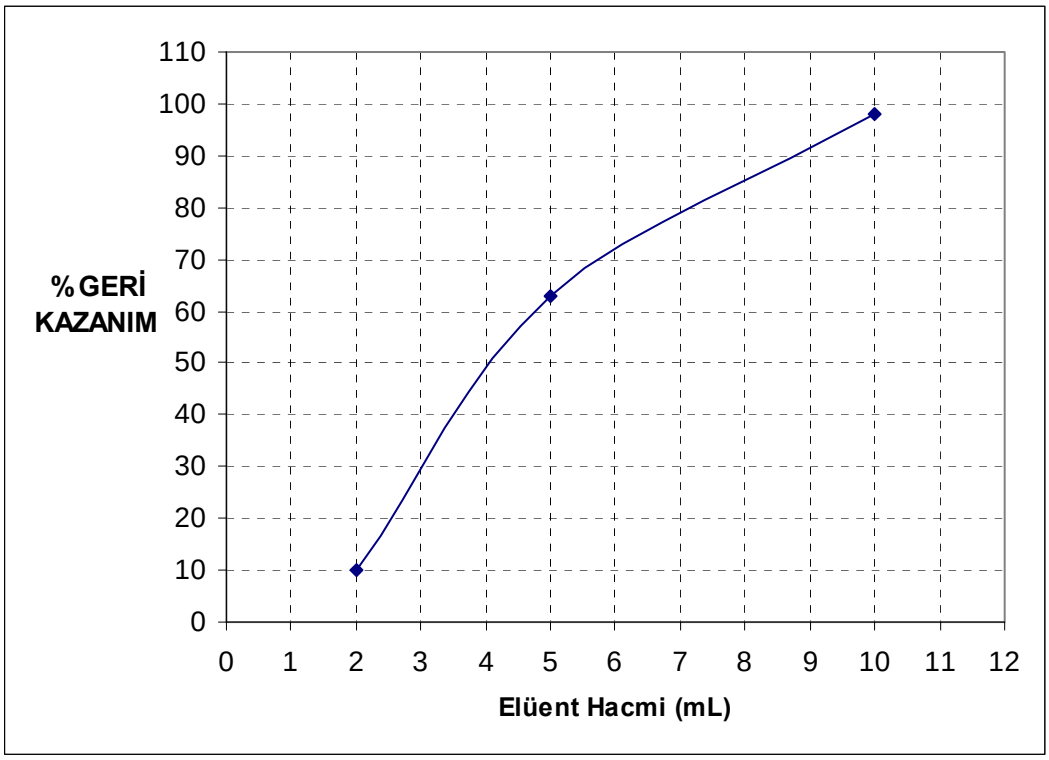
Çözelti	% GERİ KAZANIM
l M HCl (suda)	10
l M HCI(asetonda)	70
l M HNO_3(suda)	20
1 M HNO_3(asetonda)	98

4.3.3 Elüent Hacmi Tayini

Bakırın elüe edilmesi için gerekli olan asetonda hazırlanmış l M HNO_3 çözeltisinin hangi hacimde yeterli olacağını saptamak için Bölüm 3.3.3.3'de anlatıldığı gibi denemeler yapıldı. Elde edilen değerler Çizelge 4.6 ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Denemeler sonucunda asetonda hazırlanmış l M HNO_3 çözeltisinin 10 mL'sinin yeterli olduğu görüldü.

Çizelge 4.6 Elüent hacmi tayini

Elüent Hacmi (mL)	% GERİ KAZANIM
2	10
5	63
10	98
15	98



Şekil 4.4 Elüent hacmi tayini

4.3.4 Zenginleştirme Faktörü Tayini

Zenginleştirme faktörünü tayin etmek amacıyla, aynı miktarda bakır (20 μg)içeren 50, 100, 150, 200, 500, 750, 1000, 1250 ve 1500 mL'lik çözeltilerle Bölüm 3.3.3.4'de anlatıldığı gibi yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir. Sonuçta 1000 mL'den fazla hacimlerde bakırın %100 tutulamadığı görüldü. 1000 mL örnek çözeltisindeki bakır iyonları kolonda tutulduktan sonra elüe edildi. Elüent 10 mL'lik balonjojede çözeltiye alındığına göre zenginleştirme faktörü 100'dür.

Çizelge 4.7 Zenginleştirme faktörü tayini

Çözelti Hacmi (mL)	% GERİ KAZANIM
50	100
100	100
150	100
200	100
500	100
750	100
1000	100
1250	60
1500	23

4.3.5 Kolon Kapasitesi Tayini

20 µg, 50 µg, 75 µg, 100 µg, 125 µg, 150 µg, 200 µg ve 250 µg bakır içeren 50 şer mL'lik çözeltilerle Bölüm 3.3.3.5'de anlatıldığı gibi yapılan çalışma sonucunda görüldüğü gibi 500 mg reçine içeren kolonda 125 µg'dan sonra geri kazanım değerleri azalmaktadır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 Kolon kapasitesi tayini

Bakır Miktarı (µg)	% GERİ KAZANIM
20	100
50	100
75	100
100	100
125	100
150	81
200	50
250	26

4.4 Yöntemin Musluk Suyu Örneklerine Uygulanması

Musluk suyunun kirletilmesiyle hazırlanan beş adet örnek çözeltisi ile Bölüm 3.3.4'de anlatıldığı gibi çalışıldı. Elde edilen değerler Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Yöntemin musluk suyu örneklerine uygulanması

Örnek (Konsantrasyon:20 ppb Cu^{2+}	Bulunan ppb Cu^{2+}	% GERİ KAZANIM
1	19,6	98,0
2	19,7	98,5
3	19,4	97,0
4	19,6	98,0
5	19,5	97,5
$\overline{X}$	19,6	97,8
S	0,1	0,6
%RSD	0,5	0,6
Güven Aralığı (n=5, P=0.05)	$19.6 \pm 0,2$	$97,8 \pm 0,9$

4.5 Tartışma

Sonuçlar incelendiğinde, Karmosin'in XAD-16 üzerine kaplanması ile elde edilen kelat reçinesi ile bakır iyonlarının zenginleştirilmesi ve % 98 oranında geri kazanım sağlanmıştır. 0,5 g reçine ile çalışılabilen maksimum örnek hacmi 1000 mL'dir. Son çözelti hacminin 10 mL olduğu bilinerek, zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur. 0,02 ppm'ye kadar bakır iyonu zenginleştirilerek AAS ile tayin edilmesi mümkün olmuştur.Eğer daha yüksek zenginleştirme faktörü istenirse; 5 mL örnek hacmi ile atomik absorpsiyon spektrometresi analize olanak sağladığından; 10 mL asetonda hazırlanmış 1 M HNO_3 ile bakır elüe edilip, asetonun tamamen buharlaştırılmasından sonra 5 mL' ye tamamlanması ile zenginleştirme faktörü 200 değerlerine ulaşabilir. Buna göre literatür verileri incelendiğinde zenginleştirme faktörünün ortalama olarak 50 civarında olduğu düşünülürse, sonucun literatür verilerine göre iyi bir değerde olduğu söylenebilir.

Karmosin ile ilgili literatür taramasında metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıyla veya metallerin spektrofotometrik analizinde ya da titrasyonlarda metalokromik indikatör olarak kullanılmasıyla ilgili bir bilgiye rastlanmamıştır. Ancak laboratuar çalışmalarında pH=7-8'de Karmosin'in absorpsiyon spektrumu ile 1:1 mol oranında bakır iyonları katılmış çözeltinin absorpsiyon spektrumlarının farklı olduğu görülmüştür. Bu durum bakır iyonlarının Karmosin kaplanmış reçine üzerinde kompleks oluşumuyla tutulduğunu ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

Akıncı N., Yüksek Lisans Tezi, 2004, İstanbul.

Aşçı B., Doktora Tezi, 2004, İstanbul.

Bagheri H., Gholami A., Najafi A. (2000), 'Simultaneous preconcentration and speciation of iron (H) and iron (JH) in water samples by 2-mercaptobenzimidazole-silica gel sorbent and flow injection analysis system', Analytica Chimica Acta, 424, 233-242.

Bagheri H., 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 pré-concentration on a silicagel-2-mercaptobenzimidazol sorbent', Talanta, 55,1141-1150.

Brady N. C. (1990), 'Nature and properties of soil', 10.Baskı, Macmillan Publishing Company, New York.

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 adsorption spectrometry detection', Talanta, 55, 1071-1078.

Capitan-Vallvey LF, Ramos MDF, Paya ID, Castaneda RA. (1998), 'Determination of carmoisine and its unsulphonated product in mixtures by solid-phase spectrophotometry', Qaimica-Analitica 17, 29-34.

Chang X., Yang X., Wei X.,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.

De Vito I E., Masi A. N.,Olsina R. A. (1999), 'Determination of trace rare earth elements by X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration on a new chelating resin loaded with thorin', Talanta, 49, 929-935.

Del Giovine L., Bocca AP. (2003), 'Determination of synthetic dyes in ice cream by capillary electrophoresis', Food control 14, 131-135.

Demirci S., Doktora Tezi, 2003, İstanbul.

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.

Farsi S., Yüksek Lisans Tezi, 2004, İstanbul.

Ferrarello C. N., Bayon M. M., Alonso J. I. G., Sanz-Mendel M. (2001), 'Comparison of metal pre-concentration on immobilized Kelex-100 and quadruple inductively coupled plasma mass spcctrometric detection with direct double focusing inductively coupled plasma mass spectrometric measurements for ultra traca multi-element determination in sea-water' ,

Analytica Chimica Acta , 429 , 227-233.

Ferreira SLC, dos Santos HC, Ferreira JR, de Araujo NML, Costa ACS, de Jesus DS (1998), 'Preconcentration and determination of copper and zinc in natural water samples by ICP-AES after complexation and sorption on Amberlile XAD-2' , Journal of the Brazilien Chemical Society, 9, 6, 525-530.

Ferreira SLC., Lemos V.A., Moreira B.C., Costa A.C.S., Santelli R.E. (2000), 'An on-line continious flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectroscopy', Analytica Chimica Acta, 403, 259-264.

Flieger A., Przeszlakowski S. (1985), 'Extraction chromatography of palladium and platinium complexes with Nitroso-R-Salt', Talanta, 32,1141-1144.

Garg B. S., Sharma R. K., Bhpjak N. (1996), 'Solid-phase extraction of metal ions and their estimation in vitamins, steel and milk using 3-hydroxy-2-methyl-l,4-naphthoquinone-immobilised silica gel', Talanta, 43, 2093-2099.

Gianotti V., Angioi S., Gosetti F., Marengo E., Gennaro MC. (2005), 'Chemometrically assisted development of IP-RP-HPLC and spectrophotometric methods for the identification and determination of synthetic dyes in commercial soft drinks', Journal of liquid chromatography-related technologies 28, 923-937.

Hirata S.,Yoshihara H. ve Aihara M. (1991), 'Determination of iron (H) 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., Fujisava H., Nakamura K., Nakata S., Uta M. ve Akatsuka K. (1994), 'Preparation of Amberlite XAD resins coated with dithio semicarbazone compounds and preconcentration of some metal ions', Talanta, 41, 4, 503-507.

Hoshi S., Higashihara K., Suzuki M., Skurada Y., Sugawara K., Uto M. ve Akatsuka K. (1997), 'Simultaneous determination of platinium (ü) and palladium (H) by reversed phase high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection after collection on and elution from resin coated with dimethylglyoxal bis (4-phenyl-3-thisemicarbazone' , Talanta, 44, 571-576.

Isshiki K., Tsuji F., Kuwamoto T. (1987), 'Preconcentration of trace metals from sea water with 7-Dodecenyl-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), ' Pre-concentration, separation and trace determination of Lanthanum (HI), Cerium (HI), Thorium (IV) and Uranium (VI) on polymer supported o-vanilin semicarbazone ', Analytica Chimica Acta, 429,237-246.

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.

Kubota L. T., Moreira J. C. (1989), 'Adsorption of metal ions from ethanol on an imino

salicyl-modified silica gel', Analyst, 114,1385-1388.

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),Zınc(II) and Lead(II)' , Talanta, 51, 1187-1196.

Kwitek R., Evans J., Carr P. W. (1982), 'The covalent attachment reaction from aqueous solution and mechanism of reaction of bound diamine with Copper (ÏÏ)' 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.

Mahendra N., Gangaiya P., Sotheeswaran S.ve Narayanswamy R.(2002), 'Investigation of a Cu(H) fiber optic chemical sensor using Fast sulphon black F (FSBF) immobilised onto XAD-7', Sensors and Actuators, B 81, 196-201.

Mahmoud M. (1997), 'Silicagel immobilised eriochrome black-T as patential solid phase extractor for Zinc(H) and magnesium (ü) from Ca(U)' , Talanta, 45, 309-315.

Mahmoud M., Soliman E. M. (1997), ' Study of the selective extraction of iron (HI) by silica-immobilised 5-Formly-3-Arylaza-salicylic acid derivatives', Talanta,44, 1063-1071.

Mahmoud M. (1999), 'Selective solid phase extraction of mercury (H) by silica gel immobilised-dithiocarbamate derivatives', Analytica Chimica Acta, 398, 297-304.

Mahmoud M., Al Saadi M. S. M. (2001), ' Selective solid phase extraction and preconcentration of iron (III) based on silica gel-chemically immobilised purpurogallin' , Analytica Chimica Acta, 450, 239-346.

Malcik N., Oktar O., Ozser M.E., Çağlar ve arkadaşları (1998), 'Immobilised reagents for optical heavy metal ions sensing', Sensorsand Actuators, B 53, 211-222.

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.

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

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

Moyano S., Wuilloud RG., Olsina RA, Gasquez JA, Martinez LD. (2001), 'On-line preconcentration system tor bismuth determination İn urine by flow injection hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry' , Talanta, 54, 2, 211-219.

Noressan B., Hashemi P., Olin A. (1998), 'Effects ofcapacity on the preconcentration of trace metals and matrix elimination by on iminodiacetate chelating adsorbent', Talanta, 46, 1051-1063.

Özdemir Y., Akkan AA. (1999), ‘Determination of patent blue V and carmoisine in gelatine desserts by derivative spectrophotometry’, Turkısh Journal of Chemistry 23,221-229.

Öztekin N., Doktora Tezi, 1997, İstanbul

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

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

Prado A. G. S., Airoldi C. (2001), 'Adsorption , preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid' , Analytica Chimica Acta, 432, 201-211.

Riviello J. M., Chen Q., Mou S., Hou X. ve Ni Z.(1998), 'Determination of eight synthetic food colorants in drink by high-performance ion chromatography' , Journal Chromatography A, 827, 73-81.

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 (ÏÏ) and Nickel (II)' , Analytica Chimica Acta, 295,199-204.

Shah R, 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, Aghopour G. (2001), 'Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of Copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified by ll-hydroxynaphthacene-5, 12-quione and name atomic absorption spectrometry' , Talanta, 54,863-869.

Soliman E., Mahmoud M. E., Ahmed S. A. (2001), 'Synthesis, caracterization and structure effects on selectivity properties of silica gel covalently bonded diethylenetriamine Mono-and bis-salicyaldehyde and naphtaldehyde schiff 's bases towards some heavy metal ions' , Talanta, 54, 243-253.

Soylak M., Divrikli U., 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.

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

Tewari P. K., Singh A K. (2000), 'Thiosalycvlic acid-immobilised Amberlite XAD-2: Metal sorption behaviour and application in estimation of metal ions by flame atomic absorption spectrometry’ , Analyst, 125, 12, 2350-2355.

Tewari P. K., Singh A. K. (2000), 'Amberlite XAD-7 impregnated with Xylenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd (II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III) ions prior to their determination by flame AAS' , Analytical and Bioanalytical Chemistry,

367, 562-567.

Tewari P. K., Singh A. K. (2002), ' Preconcentration of Lead with Amberlite XAD-2 and XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorbtion spectrometry' Talanta, 56, 735-744.

Tokahoglu S. (1997), 'Sultan sazlığı ve sediment örneklerinde metal türlemesi ve faktör analizi' Phd., Kayseri.

Tokalioglu S., Kartal S., Elci 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.

Tripathi M., Khanna SK., Das M. (2004), ‘A novel method for the determination of synthetic colors in ice cream samples’ , Journal of aoac international 87, 657-663.

Ueda K., Sato Y., Yoshimura O. Ve Yamamoto Y. (1998), 'Separation and concentration of Lead, Uranium and Copper using polystyrene resins functionalised with azobenzylphosphonic acid ligands', Analyst, 113, 773-777.

Vaughan A A., Narayanaswamy R.(1998), 'Optical fiber reflectance sensors for the detection of heavy metal ions based on immobilised Br-PADAP", Sensors and Actuators, B 51, 368-376.

Volkan M., Ataman Y. O. (1987), 'Pro-concentration of some trace metals from sea water on a mercapto-modified silica gel', Analyst, 112,1409-1412.

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

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

Woilloud R.G., Salonia J.A., Olsina R.A., Martinez L.D. (2002), ‘On-line pre-concentration system for vanadium determination in drinking water using flow injection-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry’, Analytica Chimica Acta, 420, 73-79.

Yaman M., Gücer 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., 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’, Analytica Chimica Acta, 428, 209-218.

Yusof N.A., Ahmad M. (2003) 'A flow through optical fiber reflectance sensor for the detection of lead ion based on immobilised gallocynine', Sensors and Actuators, B 94, 201-209.

Zaporozhets O. A., Ivanko L. S., Marchcnko I. V., Orlichenko E. V., Sukhan V. V. (2001), 'Quercetin immobilised on silica gel as a solid phase reagent for Tin (IV) determination by using the sorption-spectroscopic method', Talanta, 55, 313-319.

Zhang T., Shan X., Liu R., Tang H., Zhang S. (1998), 'Preconcentration of rare earth metal elements in sea water with poly(acrylaminphosphonic dithiocarbamate) chelating fiber prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry' , Analytical Chemistry, 70, 3964-3968.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	15.05.1976	
Doğum yeri	Denizli	
Lise	1989-1992	Şehremini Lisesi
Lisans	1992-1997	İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2002-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı
Çalıştığı kurum(lar)		
	1999-2001	Ekol Dershanesi, Stajyer Kimya Öğretmeni
	2001-2005	DAF Dershanesi, Kimya Öğretmeni
	2004-2005	Tercih Dergisi Dershanesi