

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ÇEVRESEL SU NUMUNELERİNDE ESER METAL TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYSEL SOLMAZ

BOLU, ARALIK - 2017

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



ÇEVRESEL SU NUMUNELERİNDE ESER METAL TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYSEL SOLMAZ

BOLU,ARALIK - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Aysel SOLMAZ tarafından hazırlanan “ÇEVRESEL SU NUMUNELERİNDE ESER METAL TAYİNİ” adlı tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **15/12/2017** tarihinde ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Berrin TOPUZ
AİBÜ

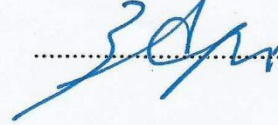
İmza



Üye
Prof. Dr. Duran KARAKAŞ
AİBÜ



Üye
Yrd. Doç. Dr. Ayşin ZÜLFİKAROĞLU
AMASYA Ü.

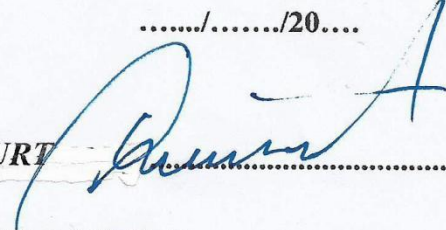


Mezuniyet tarihi:

...../...../20....

Doç. Dr. Ömer ÖZYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Eşime ve çocuklarıma,

ETİK BEYAN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

1. Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
2. Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
3. Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
4. Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
5. Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Aysel SOLMAZ

ÖZET

ÇEVRESEL SU NUMUNELERİNDE ESER METAL TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYSEL SOLMAZ

ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. BERRİN TOPUZ)

BOLU, ARALIK - 2017

Bu çalışmada çeşitli su numunelerinden eser Co(II) ve Zn(II) iyonlarının Amberlit XAD-4-N,N-bis(salisilidin)-siklohegzandiamin (SCHD) reçinesi kullanılarak katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle ön deriştirilmesi, ayrılması ve UV-VIS spektrofotometresi ile tayini için yeni bir metot önerilmiştir.

Bu amaçla Co(II) ve Zn(II) metal iyonlarının herbiri için XAD-4-SCHD reçinesi ile önderiştirme ve ayırma parametreleri (pH, elüent tipi ve konsantrasyonu, elüent hacmi, maksimum numune hacmi, numune akış hızı, elüent akış hızı) incelenmiş ve optimum önderiştirme değerleri elde edilmiştir.

Geliştirilen önderiştirme ve ayırma yöntemi ile numune ortamından zenginleştirilen ve ayrılan Co(II) ve Zn(II) iyonlarının UV-VIS spektrofotometre ile tayini yapılmıştır. Co(II) için sentezlenen potasyum 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat reaktifi (KDMMDTC), Zn(II) için ise 1,5-difeniltiyokarbazon (DTZ) reaktifi kullanılmıştır.

Bu kapsamda XAD-4-SCHD reçinesi ile Co(II) ve Zn(II) için önderiştirme faktörü 100, spektroskopik ölçümlerde, doğrusal aralıkları sırasıyla 0,06-3, 0,1-2 mg/L ve gözlenebilme limitleri 8,4 ve 46,4 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu, sertifikalı standart madde olan NW-TMDA-70.2 atıksu numunesinin analizi ile araştırılarak % 90'ın üzerinde geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Ayrıca yöntem ile farklı çevresel su numunelerinde bulunan eser miktardaki Co(II) ve Zn(II) ölçüm sonuçları ICP-MS ölçüm sonuçları ile uyumlu bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Katı faz ekstraksiyonu, Co(II), Zn(II), XAD-4-SCHD reçinesi, UV-VIS spektrofotometrik tayin

ABSTRACT

TRACE METAL ANALYSIS IN ENVIRONMENTAL WATER SAMPLES

MSC THESIS

AYSEL SOLMAZ

**ABANT IZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF
NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: YRD. DOÇ. DR. BERRİN TOPUZ)

BOLU, DECEMBER 2017

The study presents a novel method for the separation/enrichment and UV-VIS spectrophotometric determination of trace Co(II) ve Zn(II) ions from water samples using Amberlite XAD-4 modified with N,N-bis(salisilidin)-siklohegzandiamin (SCHD).

For this aim, for each of Co(II) and Zn(II) metal ions, separation and enrichment parameters (pH, eluent type and concentration, eluent volume, maximum sample volume, sample flow rate, eluent flow rate) with XAD-4-SCHD resin were analyzed and optimum preconcentration values were obtained.

Through the developed separation/enrichment method, Co (II) and Zn (II) ions enriched and separated from the environmental water samples have been determined by UV-VIS spectrophotometer. For Co(II), synthesized potassium 2,6 dimetylmorpholinedithiocarbamate reactive (KDMMDTC) was used while for Zn (II), 1,5-diphenylthiocarbazone (DTZ) reactive was used.

In this context, preconcentration factor of Co(II) and Zn(II) with XAD-4-SCHD resin was determined to be 100, linear ranges in spectroscopic measurements were found to be 0,06-3, 0,1-2 mg/L respectively and their dedection limits were determined as 8,4 and 46,4 µg/L.

The accuracy of the developed method was researched by analyzing NW-TMDA-70.2 waste water sample, the observed recovery values were higher than 90%. In addition, Co(II) and Zn(II) analysis results with proposed method were found to be consistent with ICP-MS measurement results in different environmental water samples.

KEYWORDS: Solid phase extraction, Co(II), Zn(II), XAD-4-SCHD resin, UV-VIS spectrophotometric determination

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
TABLO LİSTESİ	xii
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xiii
TEŞEKKÜR	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Genel Özellikleri	1
1.2 Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Tayin Yöntemleri	7
2. GENEL BİLGİLER	10
2.1 UV-VIS Spektrofotometresi	10
2.1.1 Tek ışın yollu spektrofotometreler.....	12
2.1.2 Çift ışın yollu spektrofotometreler.....	13
2.2 Spektrofotometrelerin Çalışma Prensibi.....	13
2.3 Spektrofotometrik Ölçümün Yapılışı	14
2.4 Önderiştirme	16
2.4.1 Ekstraksiyon yöntemiyle yapılan önderiştirmede metodları	16
2.4.1.1 Sıvı-sıvı ekstraksiyonu	16
2.4.1.2 Mikro ekstraksiyon	17
2.4.1.3 Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	17
2.4.1.4 Katı faz ekstraksiyonu (SPE)	19
2.4.1.4.1 Katı faz ekstraksiyonu (SPE)'nda katı sorbent seçimi	21
2.4.1.4.2 Amberlit XAD reçineleri	23
2.5 Schiff Bazlar	24
2.6 Ditiyokarbamat (DTC)'lar	26
2.7 1,5-Difeniltiyokarbazon (Ditizon, DTZ)	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1 Materyal.....	30
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	30
3.1.2 Kullanılan cihazlar	31
3.2 Kullanılan Reaktifler ve Standart Çözeltiler	32
3.2.1 Çözeltilerin hazırlanması	33
3.2.2 N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan (SCHD) sentezi	34
3.2.3 Amberlit XAD-4 reçinesi	35
3.2.4 Amberlit XAD-4-(N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan) reçinesinin hazırlanması ve sentezi	36
3.2.4.1 Nitrolama.....	37
3.2.4.2 İndirgeme	38

3.2.4.3	Diazolama	39
3.2.4.4	Kenetleme	39
3.2.5	2,6-Dimetilmorfolinditiyokarbamat'ın (DMMDTC reaktifinin) sentezi.....	40
3.3	Amberlit XAD-4-SCHD Reçinesi ile Kolon Hazırlanması.....	41
3.4	Amberlit XAD-4-SCHD Reçinesinin Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Önderiştirilmesinde Kullanılması.....	42
3.4.1	pH'nin etkisi	43
3.4.2	Geri kazanım çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi	43
3.4.3	Geri kazanım çözeltisinin hacminin etkisi.....	44
3.4.4	Numune hacminin etkisi	44
3.4.5	Numune akış hızının etkisi	44
3.4.6	Geri kazanım çözeltisi akış hızının etkisi	45
3.4.7	Yabancı iyon etkisi	45
3.5	Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Önderiştirilmesinde Kullanılan Amberlit XAD-4-SCHD Reçinesinin Performans Özelliklerinin Belirlenmesi	46
3.5.1	Sorpsiyon Kapasitesi.....	46
3.5.2	Reçinenin Dayanıklılığı ve Tekrar Kullanılabilirliği.....	46
3.6	Yöntem	47
3.7	Kalibrasyon Eğrisi, Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Limiti.....	48
3.8	Absorpsiyon Spektrumları.....	49
3.9	Önderiştirilen Co(II) ve Zn(II) İyonlarının UV-VIS Spektrofotometrik Ölçümü İçin Genel Prosedür	50
3.10	Metodun Geçerliliği ve Uygulamaları.....	50
3.10.1	Sertifikalı standart maddenin analizi	50
3.10.2	Çevresel su numunelerinin analizi.....	51
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	52
4.1	Amberlit XAD-4-(N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan) Reçinesinin Spektroskopik Özellikleri.....	52
4.1.1	Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrum değerleri.....	53
4.1.2	Amberlit XAD-4-NO ₂ polimerinin IR spektrum değerleri	53
4.1.3	Amberlit XAD-4-NH ₂ polimerinin IR spektrum değerleri	54
4.1.4	Amberlit XAD-4-SCHD reçinesinin IR spektrum değerleri.....	55
4.2	Potasyum 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat'ın (KDMMDTC) Spektroskopik Özellikleri.....	55
4.3	Reçinenin, Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Zenginleştirilmesinde Kullanımı.....	57
4.3.1	pH'nin etkisi	57
4.3.2	Geri kazanım çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi	59
4.3.3	Co(II) ve Zn(II) iyonlarının önderiştirilmesinde geri kazanım çözeltisi hacminin etkisi	61
4.3.4	Co(II) ve Zn(II) iyonlarının önderiştirilmesinde numune hacminin etkisi.....	63
4.3.5	Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına numune akış hızının etkisi.....	65
4.3.6	Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına elüent çözeltisi akış hızının etkisi.....	66
4.3.7	Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Absorbansında Yabancı İyon Etkisi.....	68

4.4	Co(II) ve Zn(II) İyonlarının XAD–4-SCHD Reçinesi Üzerindeki Sorpsiyon Kapasitesi	70
4.5	Kalibrasyon Eğrileri, Gözlenebilme ve Tayin Sınırları.....	70
4.5.1	Gözlenebilme sınırı (LOD).....	72
4.5.2	Tayin sınırı (LOQ)	72
4.6	Co(II) ve Zn(II) İyonlarının UV-VIS Absorpsiyon Spektrumları.....	73
4.7	Standart Referans Maddenin Analizi.....	74
4.8	Farklı Su Numunelerinde Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Tayini.....	75
4.9	Yöntemin Geçerliliği	77
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	79
6.	KAYNAKLAR.....	81
7.	ÖZGEÇMİŞ	90



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Tek ışın yollu spektrofotometrenin şematik yapısı.....	12
Şekil 2.2. Çift ışın yollu spektrofotometrenin şematik yapısı.....	13
Şekil 2.3. Absorbsiyon eğrisi.	15
Şekil 2.4. Sürfaktanların etki mekanizmasında kritik misel konsantrasyonu . .	18
Şekil 2.5. Polioksietilen 10 isooktilsikloheksileter (Triton X-100).....	19
Şekil 2.6. Katı faz ekstraksiyonu (SPE)'nın çalışma basamakları.	20
Şekil 2.7. Katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile önderiştirme yönteminde kullanılan katı tutucular.....	21
Şekil 2.8. Organik bazlı sorbentler.	22
Şekil 2.9. N,N'-bis(salisilidin)-siklohegzandiamin (SCHD, Schiff bazı)'ın açık yapısı.	24
Şekil 2.10. Schiff bazların elde ediliş reaksiyonları ve yapıları	24
Şekil 2.11. N,N'-bis-[5-X-salisilaldin]-2,2-diaminodibenzil schiff bazı ve Tetrahedral Co(II) kompleksi yapısı	26
Şekil 2.12. DTC iyonunun çözeltide proton alarak karbondisülfür ve protonlu amine dönüşmesi.	27
Şekil 2.13. Potasyum 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamatın (KDMMDTC reaktifinin) açık yapısı.....	27
Şekil 2.14. Birincil metal ditizonatın yapısı.	29
Şekil 3.1. N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan'ın sentezi.	34
Şekil 3.2. Amberlit XAD-4 reçinesinin açık yapısı.	35
Şekil 3.3. Amberlit XAD-4-(N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan) reçinesinin sentezi için reaksiyon sırasının şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.4. Nitrolama reaksiyon.	38
Şekil 3.5. İndirgeme reaksiyonu.	38
Şekil 3.6. Diazolama reaksiyon.	39
Şekil 3.7. Potasyum 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat (KDMMDTC reaktifi) sentezi.....	40
Şekil 3.8. Co(II) iyonu ile ditiyokarbamat kompleks oluşum reaksiyonu.	41
Şekil 3.9. Yöntemde kullanılan kolon.....	48
Şekil 4.1. N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan'ın IR spektrumu	52
Şekil 4.2. Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrumu.....	53
Şekil 4.3. Amberlit XAD-4-NO ₂ polimerinin IR spektrumu.	54
Şekil 4.4. Amberlit XAD-4-NH ₂ polimerinin IR spektrumu	54
Şekil 4.5. Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesinin IR spektrumu.	55
Şekil 4.6. Sentezlenen Potasyum 2,6-dimetilmorfolinditiyokarbamatın (KDMMDTC reaktifinin) kloroformda kaydedilen UV-VIS spektrumu.	56
Şekil 4.7. Potasyum 2,6-dimetilmorfolinditiyokarbamatın (KDMMDTC reaktifinin) KBr diski ile kaydedilen IR spektrumu.....	57
Şekil 4.8. Co(II) iyonunun geri kazanımına pH'nın etkisi.	58
Şekil 4.9. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine pH etkisi.	58
Şekil 4.10.Co(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözeltilisinin türü ve derişiminin etkisi.	60

Şekil 4.11. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi.	60
Şekil 4.12. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözeltisi hacminin etkisi.	62
Şekil 4.13. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözeltisi hacminin etkisi.	62
Şekil 4.14. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine numune hacminin etkisi.	64
Şekil 4.15. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine numune hacminin etkisi.	64
Şekil 4.16. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine numune akış hızının etkisi.	65
Şekil 4.17. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine numune akış hızının etkisi.	66
Şekil 4.18. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözeltisi akış hızının etkisi.	67
Şekil 4.19. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözeltisi akış hızının etkisi.	67
Şekil 4.20. Kobalt tayini için kalibrasyon grafiğı.	71
Şekil 4.21. Çinko tayini için kalibrasyon grafiğı.	71
Şekil 4.22. Kör çözelti-DMMDTC ve Co(II)-DMMDTC spektrumları.	73
Şekil 4.23. Kör çözelti-(TritonX-100-Ditizon) ve Zn(II)-(TritonX-100-Ditizon) spektrumları	74

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. Bazı jeolojik referans kayaçların ağır metal içerikleri.	1
Tablo 2.1. Bazı metal dietilditiyokarbamatların su-CCl ₄ sistemindeki ekstraksiyon sabitleri ve karakteristik renkleri.....	28
Tablo 4.1. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine yabancı iyon etkisi.	68
Tablo 4.2. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine yabancı iyon etkisi.....	69
Tablo 4.3. Metodun istatistiksel değerlendirilmesi.	72
Tablo 4.4. Sertifikalı standart su numunesi analiz sonuçları.....	75
Tablo 4.5. Farklı su numunelerinde Co(II) ve Zn(II) iyonları için ICP-MS ve önerilen metod tayini sonuçları.	76
Tablo 4.6. Farklı su numunelerinde Co(II) iyonu tayini sonuçları.....	76
Tablo 4.7. Farklı su numunelerinde Zn(II) iyonu tayini sonuçları.....	77

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
APDC	: Amonyum Pirolidin Ditiyokarbamat
BOSB	: Bolu Organize Sanayi Bölgesi
BSS	: Bağlı Standart Sapma
DI	: Deiyonize (İyonsuz)
DTC	: Ditiyokarbamat
DTZ	: 15-Difeniltiyokarbazon(Ditizon)
DVB-VP	: Divinilbenzen Vinilpiridin
EDTA	: Etilendiamintetraasetik Asit
US-EPA	: ABD Çevre Koruma Kurumu
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
IR	: Kızılötesi
KMK	: Kritik Misel Konsantrasyonu
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Tayin Sınırı
M	: molL ⁻¹
PA	: Poliakrilamid
PE	: Polietilen
PF	: Zenginleştirme Faktörü
Pip-DTC	: Piperidinditiyokarbamat
PS-DVB	: Polistiren Divinilbenzen
PUF	: Poliüretan Köpük
PV	: Pirokatekol Violetin
SCHD	: N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan
SPE	: Katı Faz Özütleme
T	: Transmittans (Geçirgenlik)
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
UV-VIS	: Ultraviyole Görünür Bölge
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
YAM	: Yüzey Aktif Madde

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince ilgi, anlayış ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Berrin Topuz'a,

Çalışmam boyunca farklı konularda yardımlarını gördüğüm tüm hocalarıma ve bölüm idari kadrosuna,

Bu çalışma için destekleri dolayısıyla Abant İzzet Baysal Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne (Proje No: 2015.09.02.911),

Hayatım boyunca her anımda yanımda olan, gösterdikleri güven ve destekleri ile bu günlere gelmemi sağlayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

1. GİRİŞ

1.1 Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Genel Özellikleri

Sanayi ve teknolojinin gelişmesi, üretimin artmasıyla kullanım alanları oldukça genişleyen kobalt, arsenik, civa, bakır, kadmiyum, çinko gibi ağır metallerin en düşük konsantrasyonları bile, insan ve diğer canlı çevre üzerinde çeşitli toksik etkiler göstermektedir. Eser miktardaki ağır metaller bir süre sonra insan vücudunda biyoakümülyasyon ile canlı iç organlarını çalışamaz hale getirmektedir. Bitki gelişimi için ise mutlak gerekli element olsun veya olmasın ekosfere ulaşan ağır metallerin doku ve organlardaki aşırı birikimi, bitkilerin vejetatif ve generatif organlarının gelişimini olumsuz yönde etkilemektedir (Gür vd., 2004). Bu problemlerin üstesinden gelmek, metal iyonlarının düşük miktarlarının doğru ve güvenilir tayinleri ile mümkün olabilmekte; ayırma ve ön deriştirme işlemleriyle eser metal tayinlerinde doğru ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir.

Bazı jeolojik referans kayaçların ağır metal içerikleri Tablo 1.1’de verilmiştir (Şener, 2010).

Tablo 1.1. Bazı jeolojik referans kayaçların ağır metal içerikleri.

	%	mgkg ⁻¹										%
	Fe	Mn	Co	Cr	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Hg	Al
Yerkabuğu	5	950	25	100		75	55	70	13	1,8	0,08	---
Şeyl (kömür tipi kayaç)	4,7	850	19	90	0,2	68	45	95	20	13	0,4	9,2
Kumtaşı	0,9	50	<1	35		2	5	16	7	1	0,3	---
Kireçtaşı	0,4	1100	<1	11	0,1	20	4	20	9	1	0,2	---
Bazalt	8,6	1500	48	---	0,2	---	---	---	---	---	---	8,8

Göl tortullarında (dip sedimanlarında, çökellerinde) metallerin incelenmesi uzun yıllar çevre etkilerini gözlemlemede kullanılmıştır (Feng ve Yang, 2008). Metallerin sucul ortama taşınması, kayaç-su etkileşim sürecine, kayaç tiplerinin metal içeriklerine ve çözünme kapasitelerine bağlıdır (Şener, 2010).

Kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından nikel elementine çok benzeyen kobalt yer kabuğunda az oranlarda bulunmaktadır. Yer kabuğunda ve mağmatik kayalarda ortalama 25 mgkg^{-1} olan kobalt, mafik kayalarda 50 mgkg^{-1} civarında bulunmaktadır. Kobalt şeyllerde 20 mgkg^{-1} , kumtaşlarında $0,3 \text{ mgkg}^{-1}$, kireçtaşlarında $< 1 \text{ mgkg}^{-1}$ kadardır (Şahinci, 1991).

Demir ve manganca zengin kayaçlar, yüksek miktarda kobalt içermekte ve ortamda fazla miktarda kobalt bulunması durumunda ise bitkiler tarafından demir ve mangan alımı azalmaktadır. Granitik kayaçlarda 4 mgkg^{-1} ve kireçtaşlarında 2 mgkg^{-1} kobalt normal değerler olarak saptanırken, ultrabazik kayaçlarda 150 mgkg^{-1} gibi bir değere ulaşabilmektedir. Ayrıca ultrabazik kayaçlarca zengin olan toprakların da bazı bitki türlerinin yaşayabilmesi için iyi ortam olabileceği belirtilmektedir (Ghaderian ve Baker, 2007).

George Brandth tarafından 1737 yılında bulunan kobalt, demir, nikel ve diğer metallerle birleştirilerek, manyetikleme gücüne sahip "Alnico" alaşımın eldesinde, paslanmaz çelik eldesinde, jet türbinlerinde ve gaz türbin jeneratörlerinde kullanılan alaşımların üretiminde kullanılmaktadır. Dayanıklı ve oksitlenmeye karşı dirençli bir metal olması nedeniyle elektrolizle kaplama işleminde ve porselen-cam sanayilerinde kalıcı ve parlak mavi rengin üretilmesinde kobalt tuzları kullanımı yaygındır (Doğan, 2002; Tayar, 2010).

Doğada yaygın haldeki kobalt, az miktarlarda toprak, bitki, su ve hayvanlarda doğal olarak bulunmaktadır (Tayar, 2010).

Günlük $5 \mu\text{g}$ kobalt ihtiyacı havayla, suyla, karaciğer, sakatat, kırmızı et, istiridye, balık gibi hayvansal ve mikrobiyolojik teknikle üretilen besinlerle karşılanabilir. Vücutta $1,1 \text{ mgkg}^{-1}$ kadar olup çoğunlukla kas, kemik ve dokularda bulunmaktadır. Vitamin B₁₂'nin yapısında merkez yapı taşı olarak % 4 oranında bulunur. Hemoglobinin sentezinde biyokatalizör olarak görev yapmaktadır.

Eksikliğinde anemi riski artar. Ayrıca kanser tedavisinde ⁶⁰Kobalt izotopu kullanılmaktadır (Dissanayake, 1991; Doğan, 2002; Akpınar, 2005; Tayar, 2010).

Kobalt elementinin fazlalığında akciğer ve kalpte hasar ve işlev bozukluğu, kan şekeri, kolesterol ve yağ düzeylerinde artış, kanser, düşük ve kısırlıklar gibi hastalıklar görülebilmektedir (Dissanayake, 1991; Akpınar, 2005). Bu gibi zararlı sağlık etkileri ve hatta buna bağlı ölümler nedeniyle eskiden buralara kalıcı köpük oluşturmak için eklenen kobalt bugün kullanılmamaktadır (Tayar, 2010).

Düşük dozlarda canlı için gerekli mikro-elementlerden Zn(II) ve Co(II) iyonları, yüksek dozlarda bitki türlerinin çoğunun büyümesini engeller ve metabolik düzensizliğe sebep olabilir (Asri ve Sönmez, 2006; Okcu vd., 2009). Elmada polen çimlenmesini ve polen tüpü uzamasını engellemektedir (Munzuroğlu ve Gür, 2000).

Topraktan Co²⁺ iyonu şeklinde alınan kobaltın fazlalığı, bitkide özellikle diğer mutlak gerekli elementlerin etkisini azaltırken, toksik etki nadir ortaya çıkarabilmektedir (Dunn, 2007; Kacar ve Katkat, 2009). Toprak çözeltisinde bitkiler için bulunabilecek ve izin verilebilecek kobalt miktarı 0,09 mgkg⁻¹ iken, kültür bitkileri için gerekli kobalt derişimi 0,1 mgkg⁻¹'den azdır. (Carrigan ve Erwin 1951; Tok, 1997).

Kobalt toprakta değişebilir (şelat oluşturan) ve değişebilir olmayan formda tutulmaktadır. Adsorbe edilen kobalt sadece bakır ve çinko gibi ağır metallerle yer değiştirebilmekte, Mn²⁺ ile yer değiştirme yoluyla toprakta manganoksitlere kuvvetli bir şekilde bağlanmaktadır. Değişir olmayan formda adsorbe olan kobalt ise kil kafesler arasında tutulmaktadır. Kanalizasyon atıklarındaki miktarı düşük olduğundan, toprakta kobalt kirliliği sorunu oluşma ihtimali azdır (Haktanır, 1983; Tok, 1997).

Bu çalışmada ele alacağımız ağır metallerden çinko, demir-bakır ve alüminyumdan sonra metal sanayide en çok kullanılan dördüncü metaldir. Galvanize çelik, pirinç gibi metal alaşımları, pil, boya, güneş kremi üretimi, otomotiv, azotlu gübre, cam, çimento, petrol, plastik-sentetik madde, termik enerji endüstrisinde geniş oranda kullanılmaktadır. En önemli alaşımları; pirinç (% 10-40 Zn, % 60-90 Cu), tunç (% 70-95 Cu, % 1-25 Zn, % 1-18 Sn), Alman gümüşü (% 50-60 Cu, % 20 Zn,

% 20-25 Ni)'dür (Yalçın ve Usta, 1989). Çinko, genellikle galvanizli (çinko kaplı) borulardan suya, kaplardan gıdalara geçer (Tayar, 2010; Çevre Sağlığı, 2011). Suda çinko miktarının fazla olması korozyon olayını hızlandırmaktadır.

Metalik kirlilikte önemli etkenlerden biri de atık sulardır. Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık suların içinde bazen eser miktarda bazen de yüksek derişimlerde ağır metaller bulunur (Kumbur vd., 2008). Bu nedenle atık sular çinko açısından incelenmelidir (Küçüköglu, 1996; Tayar, 2010). Atık suların karıştığı Musi Nehri (Endonezya/Sumatra) çevresinde yetişen yeşil yapraklı sebzeler başta olmak üzere çeşitli sebzelerde yüksek seviyede çinko birikimi olduğu bildirilmiştir (Chary vd., 2008). Türkiye'de yapılan çalışmalarda da, sanayi atıkları ile kirlenen sularda bulunan yumuşakçaların çeşitli dokularında geniş oranda potansiyel zehirli metallerin biriktiği saptanmıştır (Atabeyoğlu ve Atamanalp, 2010).

Bu şekilde metalik bakımdan kontamine olmuş bir besinin tüketilmesiyle vücuda alınan ağır metaller, maruz kalınan konsantrasyona, yağ dokusu, kemik vb. dokularda tutulma miktarına bağlı olarak vücutta çeşitli düzensizliklere ve çeşitli kanser türleri, organ yetmezlikleri, kardiyovasküler hastalıklar gibi kronik boyutlarda önemli sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Jarup vd., 2003). Metallothioneinler birçok hayvan ve bitkide bulunan proteinlerdir. Ağır metaller ile bağlanarak protein bileşikleri oluştururlar (Aksu ve Yıldız, 2004).

İnsan, gıdalarla birlikte günde 12 mg çinko almaktadır. Birçok besinde fazlasıyla bulunan çinko minerali bağışıklık sisteminde anahtar rolü oynar, zindelik sağlar, verimi artırır. Bu nedenle vücutta bol miktarda bulunması gerekse de bir litre suda 15 mg'dan fazla çinko kabızlığa (Çevre Sağlığı, 2011), öksürmeye, kas ve eklem ağrılarına, midede tahrişe, peptik ülserlere ve nefes darlığına neden olmakta (Kök, 1985; Liman, 1998), bakır ve demir gibi diğer minerallerin emilişini engelleyebilmekte; toksik etkiler gösterebilmektedir (Tayar, 2010).

Aşırı miktarda çinko DNA sentezini inhibe ederek embriyoda normalden farklı, anormal yapı oluşturabilmektedir. DNA polimeraz ve timidin kinaz gibi birçok enzimin kofaktörü olan çinko derişimindeki hafif artış DNA sentezini uyarırken, büyük eksiklik ve fazlalıklar DNA sentezinde inhibisyona neden olur (Falchuk, 1998; Brando-Neto, 1995; Cangul, 2002).

ABD Çevre Koruma Kurumu (US Environmental Protection Agency, US EPA) ise çinko için limit değeri 5 mgL^{-1} olarak belirlemiştir (Çevre Sağlığı, 2011). İnsanlarda çinko için kabul edilebilir günlük alım miktarı 15 mg olarak belirlenmiştir (Fosmire, 1990). WHO günlük çinko alımının 45 mg'ı geçmemesini tavsiye etmektedir. Gıdalardaki tolere edilebilir düzeyi $2\text{-}25 \text{ mgkg}^{-1}$ kadardır (Tayar, 2010). Çinko biyolojisi için en büyük problem çinkonun vücutta depo sisteminin olmayışıdır. Bu yüzden çinko alımı ve atımında bir denge olmalıdır. Çinkonun vücutta total içeriği 2-4 g'dır. Fakat plazma derişimi yalnız $12\text{-}16 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$ 'dir. Çinko dominant olarak albumin'e bağlanır (Sandstead, 2000; Arcasoy, 2002).

Özellikle deniz ürünleri ile et, baklagil ve tahıl gibi hayvansal ve bitkisel gıdalar düşük oranlarda da olsa çinko içerir (Tayar, 2010). Bursa yöresinde meyve ve sebze gibi ürünlerin Zn konsantrasyonu sırasıyla elma, üzüm gibi meyvelerde $4,1\text{-}6,4 \text{ mgkg}^{-1}$ ve salatalık, marul, soğan, biber, ıspanak, domates ve karpuz gibi sebzelerde $5,1\text{-}7,6 \text{ mgkg}^{-1}$ seviyeleri arasında değişmiştir (Aydınalp ve Marinova, 2012).

Bir çeşit çam ağacı türü olan *Pinus radiata* ibrelerinde çinko miktarlarının $8,473 \text{ mgkg}^{-1}$ 'lik en yüksek değeri ilkbaharda, $4,775 \text{ mgkg}^{-1}$ 'lik en düşük değeri ise yazın ölçülmüştür. İlkbahar mevsiminden yaz mevsimine doğru azalan çinko değerlerinden, bu dönemde besin elementi olarak kullanıldığı anlaşılmaktadır. (Tuğrul, 2004).

Mısır bitkisinin topraktan kaldırdığı Zn miktarını, yapraktan uygulanan hümik asidin normal koşullarda azalttığı, tuzlu koşullarda arttırdığı belirlenmiştir (Turan vd., 2012).

Bitkilerde, demir-çinko ve bakır-çinko oranı, çinko eksikliğinden daha önemlidir. Demir-çinko ve bakır-çinko'dan birinin konsantrasyonunun artması diğerininkini azaltır. Bu muhtemelen, demir-çinko ve bakır-çinko elementlerinin, bitki bünyesine alınımı sırasındaki rekabetten kaynaklanır (Çingı, 2007).

Nijerya'da, trafik yoğunluğu fazla olan bölgelerin topraklarında emisyonun etkisiyle daha yüksek oranda Zn birikiminin olduğu bildirilmiştir (Abechi vd., 2010). Çeşitli nedenler ile kirlenen toprakta yetiştirilen ürünler de kirlenmekte ve ağır metal içerikleri artış göstermektedir (Notten, vd., 2005). Bu durum, bitkilere ve

mikroorganizmalara zehir etkisi yapmaktadır. Bitkilerde çinko zehirlenmesi kök ve yaprak büyümesinin azalmasıyla sonuçlanır. Bu belirtileri kloroz (genç yaprak sararması) izler. Yüksek Zn düzeyleri bitkilerin P ve Fe alımını azaltır (Schachtschabel vd., 1993).

Wang vd. (2003), dört farklı konsantrasyonda ağır metal içeren saksı topraklarında ürünler yetiştirmişlerdir. Ürünlerin topraktan bünyelerine aldıkları ağır metallere çinkonun krom ile birlikte kökte yüksek konsantrasyonda olduğunu gözlemlemişlerdir.

Çoğu bitkiler yaklaşık 100 mgkg^{-1} 'lik bir çinko birikiminde toksisite semptomları gösterirken, en yaygın metal hiperakümülatörü olarak bilinen *Thlaspi caerulescens*'in 26000 mgkg^{-1} 'in üzerinde, bir birikimi sağlayabilmektedir (Lasat, 2000; Mulligan vd., 2001). Çinko hiperakümülatörü olarak bilinen turpgiller familyasından *Alyssum-Thlaspi-Streptanthus* ve menekşegiller familyasından *Hybanthus* cinslerine ait türlerin bir çoğu kurak Akdeniz ikliminde yetişen türlerdir (Baker vd., 2000).

Brassica (turpgiller familyası) türlerinde çinko konsantrasyonunun 2000 mgkg^{-1} olduğunu gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Clemente vd., 2005).

Bitkisel ıslah yönteminde en çok, turp gibi kolay yetistirilebilen ve hasat edilebilen Brassicaceae familyası bitkileri kullanılmaktadır. Kullanılan turp çeşitleri gövdelerinde topraktaki ağır metal kompozisyonunu yansıtmaktadır. Alınması ve bitki içerisindeki hareketi kolay olmayan Kobalt (Co)'ın akümülyasyonunu iki kültür türü arasında farklılık gösterirken, kolay hareket eden Çinko (Zn)'nin akümülyasyonunu kültür türler arası farklılık göstermemektedir (Mathe-Gaspar ve Anton, 2002).

Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre ağır metal yönünden kalite kriterlerine bakıldığında yüksek kaliteli su için bulunmasına izin verilen kobalt (Co) miktarı $10 \mu\text{gL}^{-1}$ ve çinko (Zn) miktarı $200 \mu\text{gL}^{-1}$, az kirlenmiş su için kobalt (Co) miktarı $20 \mu\text{gL}^{-1}$ ve çinko (Zn) miktarı $500 \mu\text{gL}^{-1}$, kirli su için (Co) miktarı $200 \mu\text{gL}^{-1}$ ve çinko (Zn) miktarı $2000 \mu\text{gL}^{-1}$, çok kirlenmiş su için (Co) miktarı $>200 \mu\text{gL}^{-1}$ ve çinko (Zn) miktarı $>2000 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak verilmiştir (TC Resmi Gazete, 1988). Türk

Standartları Enstitüsü (TSE) içme suyu için kabul edilebilir çinko miktarı 100-5000 μgL^{-1} aralığındadır (TSE TS 266, 1989).

Chen ve Teo (2001) tarafından, Singapur kuyu sularında 0,095 μgL^{-1} olarak tespit edilen çinko miktarının, ortalamanın altında ($198,94 \pm 10,66 \mu\text{gL}^{-1}$) olduğu belirlenmiştir. Ancak, Yamini vd. (2008)'nin Tahran kuyu su örneklerinde tespit ettiği 260 μgL^{-1} çinko miktarı, Şanlıurfa kuyu sularındaki çinko miktarıyla benzerdir (Temamoğullar ve Dinçoğlu, 2010). Bununla beraber, genel olarak, hayvanlar sudaki 25 mgL^{-1} çinko miktarını tolere edebilmektedir (Kaya ve Akar, 2002).

Lağım atıkları, genellikle yaklaşık 49000 mgkg^{-1} olmak üzere potansiyel zehirli çinko metalini yüksek konsantrasyonlarda içermektedir (Reilly, 2007; Smith, 2009). Lağım atıklarının toprağı işlerken serpmeye gübre olarak kullanılması, ürünlerde kirliliğe neden olabilmektedir. Türkiye ve pek çok ülkede sağlık sorunları oluşturan gıda kirliliğini önlemek için “Tarımda Lağım Atıkları ve Atık Suların Kullanımı”na yönelik kısıtlamalar getirilmiştir (Kukul vd., 2007).

Doğada bulunan en önemli çinko bileşikler, çinko blendi (ZnS) ve çinko spat (ZnCO_3)'dır. Çinko içeriği yüksek topraklar bazik püskürük kayalardan, çinko içeriği düşük topraklar silisyumca zengin ana materyalden oluşur (Aydemir, 1992). Bitki yetişmesi için gerekli elementlere sahip verimli toprakların metal içeriği, geniş oranda ve değişen konsantrasyonlarda olabilir (Basta vd., 2005). Toprakta bulunabilir (kabul edilebilir) çinko değeri 30 mgkg^{-1} 'dir (Kantarıcı, 1995).

1.2 Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Tayin Yöntemleri

Çevresel numuneler genellikle aranan metal dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içermektedir. Numunelerdeki düşük metal içeriği ve analit dışındaki bileşiklerin girişimleri yöntemin duyarlılığını düşürdüğünden analitik tayin yöntemlerinin çoğu, karmaşık bileşime sahip numunelerde metallerin direkt tayini için uygun olmamaktadır. Bu amaçla önderiştirme ve ayırma işlemi şarttır. Geleneksel ayırma ve ön deriştirme metotları olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu (Komjarova ve Blust, 2006), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Li ve Yang, 2015),

iyon değiştirme (Dabrowski vd., 2004), elektrodializ (Karabacakoglu, 2006) gibi ön deriştirme metotları kullanılmaktadır. Bu yöntemler genellikle geniş miktarlarda yüksek saflık içeren organik solventlerin tayininde kullanıldığı gibi bazı sağlık tehdidi içeren ve çevre için problem teşkil edebilecek ağır metallerin tayinlerinde kullanılabilir. Özellikle son zamanlarda ön deriştirme yöntemlerinden biri olan katı faz ekstraksiyonu (SPE), kullanımdaki kolay uygulanabilirliği, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesi, analiz edilen türe göre seçiciliğinin sağlanabilmesi gibi avantajları ile ilaç sektörü, sağlık sektörü, çevre ve gıda teknolojilerinde yaygın kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir.

Metal tayini için katı faz ekstraksiyonu ile birlikte atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) (Topuz ve Macit, 2011), indüktif eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) (Candir vd., 2008), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Arain vd., 2009), UV-VIS spektrofotometresi (Kara ve Tekin, 2005; Rajesh vd., 2007; Topuz vd., 2017) gibi cihazlar kullanılmaktadır. UV-VIS spektrofotometresi, diğer tekniklerle karşılaştırıldığında basit, hızlı, çok yönlü ve daha ekonomiktir.

Katı faz ekstraksiyonunda, silika jel (Sharma vd., 2014), aktif karbon (Gholivan vd., 2007), naftalin (Pancras ve Puri, 2002) ve Amberlit XAD reçineleri (Ramesh vd., 2002; Duran vd., 2007) kullanılmaktadır. Amberlit XAD reçineleri, kimyasal ve fiziksel uygunlukları, yüksek saflık ve dayanıklılık, düzgün gözenek dağılımı, büyük yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı metal iyonlarının önderiştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ditiyokarbamat (DTC) bileşikleri, içerdikleri iki adet elektron çifti vericisi kükürt atomu sayesinde birçok metalle formülü $M(DTC)_n$ olan kararlı koordinasyon bileşikleri oluştururlar (Topuz, 2004). Metal ditiyokarbamat kompleksleri yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip olduklarından dolayı genellikle UV-VIS spektrofotometresi ile ölçülebilmektedir. Bakır, nikel, kobalt, mangan gibi metallere karşı yüksek metal bağlayıcılık kapasitesi olan DTC bileşikleri, metal iyonları ile renkli kompleksler vermektedir. Farklı metallerle DTC bileşiklerinin özgül renk oluşumunun sağlanması UV-VIS spektrofotometrik ölçümlerde metal iyonuna karşı seçici analizlerde önemli avantaj sağlamaktadır.

Kobalt ve çinkonun küçük miktarlarını doğru ve güvenilir olarak tayin etmek için, bir ön deriştirme ve ayırma işlemi yapmak gereklidir. Bu çalışmada, yöntem iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, ön deriştirme işlemi uygulanmıştır. Bunun için sentezlenen Amberlit XAD-4-N,N-bis(salisilidin)-siklohegzandiamin (XAD-4-SCHD) reçinesi ile doldurulan kolon kullanılarak ön deriştirme için optimum şartlar belirlenmiştir. İkinci aşamada, Co(II) ve Zn(II) iyonlarının UV-VIS spektrofotometre ile ölçümü yapılmıştır. Bu amaçla Co(II) iyonu için sentezlenen Potasyum-2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat (KDMMDTC) ligantı, Zn(II) iyonu için ise Triton X-100 ortamında 1,5-Difeniltiyokarbazon (Ditizon, DTZ) reaktifi (Paradkar ve Williams, 1994), kullanılarak belirlenen dalga boylarında UV-VIS spektrofotometrik ölçümleri yapılmıştır.

Co(II) iyonunun ditiyokarbamat kompleksleri $\text{Co}(\text{DMMDTC})_2$ 342 nm dalga boyunda, Zn(II) iyonunun Triton X-100 ortamındaki ditizon (DTZ) kompleksleri $\text{Zn}(\text{DTZ})_2$ 521 nm dalga boyunda maksimum absorbans vermiş ve bu dalga boylarında ortamdaki diğer matriks iyonlarının girişim yapmadığı gözlenmiştir. Co(II) ve Zn(II) iyonu için belirlenen bu dalga boylarında çalışmak yöntemin seçiciliğini arttırmaktadır. Co(II) ve Zn(II) iyonunun çalışmamızda kullandığımız ligant maddeleri ile birlikte gözle görülebilir özgün bir renk vermesi kullanılan UV-VIS yönteminin uygulanabilirliği açısından oldukça önemlidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 UV-VIS Spektrofotometresi

UV-VIS spektrofotometresi moleküllerin tek bir dalga boyuna sahip ışınları absorblamasına dayanmaktadır. Görünür bölge ve mor ötesi (UV-VIS) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları konu alır ve elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. 100–200 nm aralığı vakum UV, 200–400 nm aralığı yakın UV ve 400–700 nm aralığı görünür bölge olmak üzere 100–700 nm aralığın elektronik spektrumunu kapsar. Bir bileşik görünür bölgede absorpsiyon yaparsa renklidir ve absorbladığı rengin tamamlayıcı renginde görünür. Örneğin, viyolede absorpsiyon yapan bir bileşik yeşildir. Mor ötesi ve görünür bölge spektrofotometrelerinde cam veya kuvars prizma bulunur ve kullanırken ışığın herhangi bir frekanslı UV veya görünür bölgesi seçilir. Işık örnekten (veya örnek çözeltisinden) geçtikten sonraki absorpsiyonu (soğurganlığı) veya geçirgenliği okunur (Skoog vd., 2007).

Lambert-Beer yasası; Monokromatik (tek dalga boylu ışın) ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir küvet vb. de bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti düşmekte ve bulunduğu ortamı I şiddetinde terketmektedir. Çözeltide bulunan moleküllerin belirli dalga boyundaki ışını absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir. Bir çözeltiden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ise doğru orantılıdır. Aşağıda verilen 2.1 eşitliğinde bu durum açıklanmıştır (Skoog vd., 2007).

(2.1)

$$\log I_0 I^{-1} = \epsilon bc = A$$

I_0 : Örnek kabına giren ışık şiddeti

I: Örnek kabını terk eden ışık şiddeti

ε: Molar absorpsiyon katsayısı ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

b: Örnek kabının kalınlığı (cm)

c: Çözeltinin molar derişimi (molL^{-1})

A: Absorbans

Spektrumda geçişler şöyle açıklanabilir:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$: Diğer geçişlere oranla bu geçişler için daha büyük enerji gereklidir. Örnek; CH_4 'de sadece C-H bağları vardır ve bu bağlar 125 nm'de absorpsiyon yaparlar. C_2H_5 'te C-C bağı, CH'den daha zayıf olduğundan, bu bağın uyarılması daha az enerji gerektirir. Bu nedenle bu bağlar 135 nm'de absorpsiyon yaparlar. 200 nm'nin altında havadaki N_2 ve O_2 de absorpsiyon yaptığından vakumda çalışmak gerekir. Bu da kullanışlı değildir.

$n \rightarrow \sigma^*$: Hidrojence doymuş bileşikler fonksiyonel grup taşıyorlarsa bu grupta ortaklanmamış e^- çifti bulunabilir. Bunlar 150–250 nm arasında $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi yaparlar. Bu gruplar fazla olmadığından kullanışlı değildirler.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri: 200–700 nm arası ışınları absorplar. İyi bir duyarlılık için bu absorpsiyon bandıyla birlikte büyük bir molar soğurum değeri (ϵ) de gereklidir.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin $\epsilon = 10\text{--}100 \text{ Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde ise $\epsilon = 1000\text{--}10000 \text{ Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ arasındadır.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerindeki pikler çözücünün polarlığı arttıkça kısa λ 'ya kayarlar (maviye kayma ya da hipsokromik kayma).

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde ise ters bir eğilim yani kırmızıya kayma (batokromik kayma) meydana gelir.

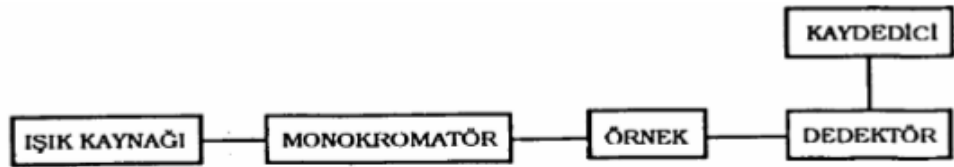
Çeşitli kromoforların (molekülde absorpsiyon yapan grubun) ışığı maximum absorpladıkları λ 'ları farklı yerde olmakla beraber; bir kromofor diğerinin

absorpsiyonunu etkileyebildiğinden, çeşitli kromoforların absorpsiyon bandları birbiri ile örtüştüğünden, absorpsiyon bandları genellikle geniş olduğundan UV-Görünür Bölge spektrofotometresi ile nitel analiz pek kullanışlı değildir (Skoog vd., 2007).

2.1.1 Tek ışın yollu spektrofotometreler

Basit olarak spektrofotometrede kaynaktan çıkan ışık, bir mercek ile toplanarak monokromatöre gönderilir. Dalga boyu seçiminden sonra bir aralıktan geçirilerek örnek üzerine düşürülmektedir. Örnek olarak bir dedektör yardımıyla ışığın absorblama miktarı ölçülür bu sinyal çoğaltılır ve daha sonra bir galvanometre (elektrik akımın şiddetini ölçen) ile okunur. Bu bileşenlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği spektrofotometreye tek ışın yollu spektrofotometre adı verilir.

Tek ışın demeti kullanılır ve sıfır ayarlarının mutlaka yapılması gerekmektedir. Bu tip aletlerin şekli ve çalışma prensibi Şekil 2.1’de verilmiştir. Tek ışın yollu spektrofotometrelerin avantajı ucuz ve basit olmaları aynı zamanda hassas ölçüm yapabilmeleridir. Kantitatif (ölçülebilen) analiz yapmak için uygun bir alternatiftir.

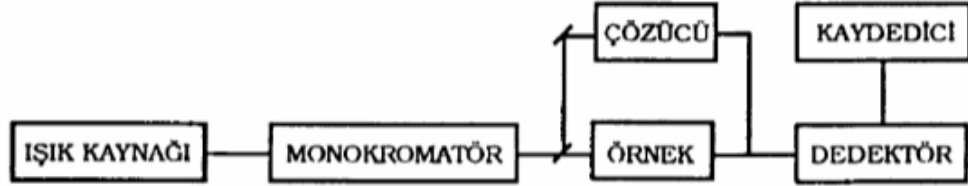


Şekil 2.1. Tek ışın yollu spektrofotometrenin şematik yapısı.

2.1.2 Çift ışın yollu spektrofotometreler

Ölçüm yapılacağı zaman her dalga boyunda tekrar tekrar '0' ayarlaması yapmak fazlaca vakit alan bir işlemdir. Spektrofotometrede yapılan; monokromatörden çıkan ışığın eşit şiddette iki demete bölünerek birinin örneğe, diğerinin ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle bu işleme gerek kalmamaktadır. İki kısma ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. İşte bunu gerçekleştiren aletlere de çift ışın yollu spektrofotometreler adı verilmektedir. Burada önemli olan iki dedektörün tam uyumlu olmasıdır.

Çift ışın yollu cihazların avantajı vakit kazandırmaları ve voltaj değişikliklerinden pek etkilenmemeleridir. Ancak, tek ışın yollu cihazlara göre daha karmaşık bir yapıya sahiptirler. Şekil 2.2'de çift ışın yollu spektrofotometrenin şematik yapısı verilmiştir.



Şekil 2.2. Çift ışın yollu spektrofotometrenin şematik yapısı.

2.2 Spektrofotometrelerin Çalışma Prensibi

Genel tanım olarak spektrofotometrelerin çalışma prensibi, belli dalga boyunda çözeltilerden ışığın geçirilmesi ve bu ışığın ne kadarının çözelti tarafından absorblandığının belirlenmesidir. Çözeltide bulunan madde miktarıyla çözelti tarafından absorblanan ışın miktarı doğru orantılıdır. Her çözelti belli bir dalga boyunda ışını absorblamaktadır. Maddelerin belli bir dalga boyundaki ışını tutması, onun fiziksel ve kimyasal yapısına bağlıdır.

2.3 Spektrofotometrik Ölçümün Yapılışı

Ölçüm yapılırken numuneye belli dalga boyunda ışın gönderilmekte ve numunenin absorbe ettiği ışın miktarı ölçülmektedir. Hangi dalga boyunda çalışılacağı ise analiz metoduyla belirlenmektedir. Metal-ligant kompleksinin kör çözeltisinden farklı olarak en yüksek absorbansının gözlemlendiği dalga boyu belirlenerek bu dalga boyunda çözeltilerin ölçümü gerçekleştirilmektedir.

Spektrofotometrik ölçüm üç şekilde yapılmaktadır:

1. **Kör (şahit, tanık) çözelti ile:** cihazda ölçüm yapılmadan önce absorbansı sıfıra veya % transmittans'ı yüze ayarlamak için kullanılan çözeltidir.
2. **Standart çözelti ile:** miktarı bilinmek istenen maddenin bilinen konsantrasyonlardaki çözeltisine denilmektedir. Bir veya birden fazla olabilmektedir ve eğer birden fazla ise grafik çizilmektedir.
3. **Numune çözeltisi ile:** içerisinde bulunan madde miktarını tespit etmek istediğimiz çözeltiye denilmektedir.

Spektrofotometrik okumalar,

1. Kinetik okuma
2. End-point okuma

olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Kinetik okumada birim zamandaki absorbans değerleri okunmaktayken, end-point okumada reaksiyon tamamlanır tamamlanmaz, ürün (renk) oluşumu meydana geldikten sonra absorbans değerleri okunmaktadır. Bunun için kör, standart ve numune olmak üzere üç tüp hazırlanır. Cihaz körle sıfırlanır ve standart ile numunenin optik dansiteleri okunur.

Spektrofotometrik ölçüm yapılırken şu aşamalardan geçilmektedir:

- Ölçümden biraz önce cihaz çalıştırılarak kalibrasyon (ayar ve/veya test, kontrol) yapması sağlanır.
- Cihaz ölçülecek dalga boyuna ayarlanır.
- Küvete kör çözelti konularak uygun şekilde cihaza yerleştirilir.
- Kör çözelti ile cihazın '0' ayarı yapılır.

tainlerinin çalışmaları son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır (Yang vd., 2002; Narin vd., 2006; Rajesh vd., 2008).

2.4 Önderiştirme

Önderiştirme ya da zenginleştirme işlemi tain yapmadan önce eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha yüksek derişimin elde edilmesine denilmektedir. Önderiştirme işleminin en çok bilinen avantajları; matriks etkisinin önlenmesi, eser elementin derişiminin arttırılması, büyük hacimlerde alışlabilmesidir.

Eser elementlerin taininde sık sık kullanılan önderiştirme işlemleri için buharlaştırma, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, elektrokimyasal önderiştirme, iyon değiştirme, biyosorpsiyon, akış enjeksiyon analizi, ekstraksiyon gibi yöntemler literatürde yaygın olarak bulunmaktadır.

2.4.1 Ekstraksiyon yöntemiyle yapılan önderiştirmede metodları

2.4.1.1 Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birbiri içerisinde karışmayan iki sıvının arasındaki yoğunluk farkından yararlanılarak gerçekleşen ayırma işlemidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yapılırken iki sıvı çalkalanarak birbirleriyle etkileşmeleri sağlanır ve bunun sonucunda istenilen bileşenin çözücü fazına aktarılması sağlanır. Uygulanması basit ve hızlı olduğu için pek çok çalışmada tercih sebebi olmuştur (El-Shahawi vd., 2007).

2.4.1.2 Mikro ekstraksiyon

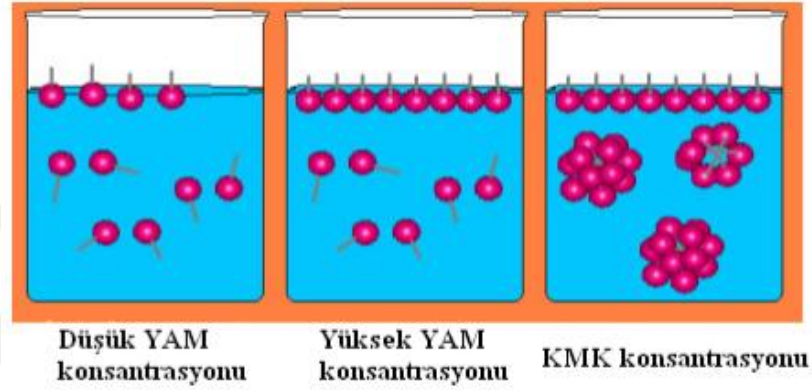
Klasik önderiştirmede yöntemleri olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu gibi klasik tekniklerinin zorluk çıkarabilmesi, vakit alıcı olması gibi nedenlerinden ötürü son yıllarda mikro ekstraksiyon tekniği geliştirilmiştir. Aksine önderiştirme işleminin hızlı, ek bir eğitim gerektirmeyen, ucuz ve birçok analiz için uygulanabilir olması gerekmektedir. Bu durumlar göz önüne alınarak organik çözücü kullanımını azalttığı ve önderiştirmeyi basitleştirdiği için bu teknik sıkça kullanılır hale gelmiştir (Sarafraz-Yazdi ve Amiri, 2010; Dadfarnia ve Shabani, 2010; Shamsipur vd., 2014). Mikro ekstraksiyonunun, katı faz mikro ekstraksiyonu, manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon, sıvı faz mikro ekstraksiyonu olmak üzere çeşitleri vardır.

2.4.1.3 Bulutlanma noktası ekstraksiyonu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun temel prensibi, önderiştirilmesi yapılacak içerisinde metal iyonu bulunan çözelti ortamına kompleksleştirici eklenerek metal iyonlarının koordinasyon bileşiği (kompleksi) oluşturulur. Daha sonra ortama surfaktan (yüzey aktif madde, YAM) eklenerek su içerisinde hidrofobik ortam oluşturulur. pH, sıcaklık vb. şartların ayarlaması yapıldıktan sonra hedef yapı miseller içerisinde hapsedilerek çözelti içerisinde bulunan surfaktanın yapısına göre bulutlanma noktası için belirlenen değere ulaşıncaya kadar çözelti ısıtılır. Çözelti bulutlanma noktasına ulaştığında iki faz gözlenmekte ve bu fazlardan biri sulu faz diğerisi ise surfaktanca zengin fazdır. Ardından santrifüj işlemine geçilir ve çözelti soğutulur. Bir süre sonra hedef yapı ortamından ayrılır ve böylece önderiştirilme işlemi gerçekteşmiş olur (Quina ve Hinze, 1999; Li vd., 2014).

Yüzey aktif madde (YAM, surfaktan)'ler, hidrofobik (suyu sevmeyen) ve hidrofilik (suyu seven) yapılardan oluşmaktadır. Sahip oldukları yapıdan ötürü sıvı/hava yüzeyine adsorblanarak yüzey gerilimini düşürürler ve çözelti içerisinde kümeleşen yapıların oluşmasını sağırlar (Zhao ve Zhu, 1995).

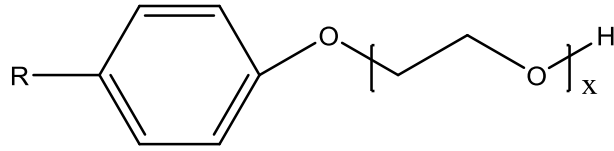
Surfaktanlar suya ilave edildiğinde hidrofobik kısım suyun dışında olacak şekilde yerleşirler. Surfaktan konsantrasyonu arttıkça ise miseller oluşmaya başlar. Kümelerin oluşumundan sonra yani kritik misel konsantrasyonuna (KMK) ulaşıldıktan sonra da bu maddeler etkisini göstermeye başlar. Şekil 2.4’de bu durum gösterilmektedir (Batıgöç, 2010).



Şekil 2.4. Surfaktanların etki mekanizmasında kritik misel konsantrasyonu.

Literatürde çokça yere sahip surfaktanlar çeşitlidir. Çalışmamızda kullanmış olduğumuz açık formülü: $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ ($n=9-10$) olan naniyonik surfaktan Triton X-100’dür.

Triton X-100 çoğunlukla proteinleri çözünür hale getirmek için biyokimyasal uygulamalarda kullanılan, % 100 aktif noniyonik bir deterjandır. Triton X-100 antimikrobiyal özellikte değildir. Triton X-100 molekül başına ortalama 9,5 etilen oksit birimi ve 625 ortalama moleküler ağırlığa sahiptir. Buna ek olarak, hücreleri parçalamak için, suda tipik olarak yaklaşık % 0,1 Triton X-100 çözeltisi yeterli olabilmektedir. Açık formülü Şekil 2.5’te verilmiştir (Sigma Product Information Sheet, 2017).



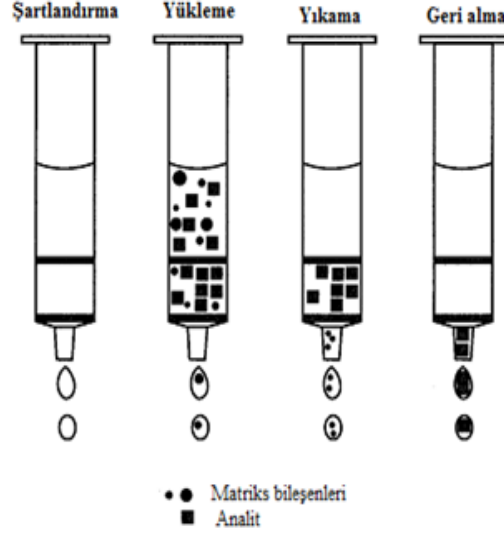
Şekil 2.5. Polioksietilen 10 isooktilsikloheksileter (Triton X-100).

2.4.1.4 Katı faz ekstraksiyonu (SPE)

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), numune ve matriks karışımının bir adsorbant madde içeren disk, kolon vb. yapılardan geçirilip, uygun bir çözelti ile geri alınmasına dayanmaktadır (Saraçoğlu vd., 2002; Baytak, 2003; Topuz ve Macit, 2010).

Katı faz ekstraksiyonu dört aşamadan oluşmaktadır. Şekil 2.6’da verildiği üzere bunlar;

1. Şartlandırma
2. Yükleme
3. Yıkama
4. Geri alma



Şekil 2.6. Katı faz ekstraksiyonu'nun (SPE) çalışma basamakları.

Şartlandırma işlemindeki amaç öncelikle yüklemeye uygun bir ortam hazırlamaktır. Bunu yaparken uygun bir çözelti (sırasıyla 10 ml 1 molL⁻¹ HNO₃, 10 ml 1 molL⁻¹ HCl ve asit uzaklaşımaya kadar deiyonize su), ilgili (kolondaki Amberlit XAD-4-SCHD reçinesinden) ortamdan geçirilerek hem ortamda bulunan katı maddenin (XAD-4) ıslanması hem de adsorban (SCHD, Schiff bazı) maddenin aktif hale gelmesi sağlanır.

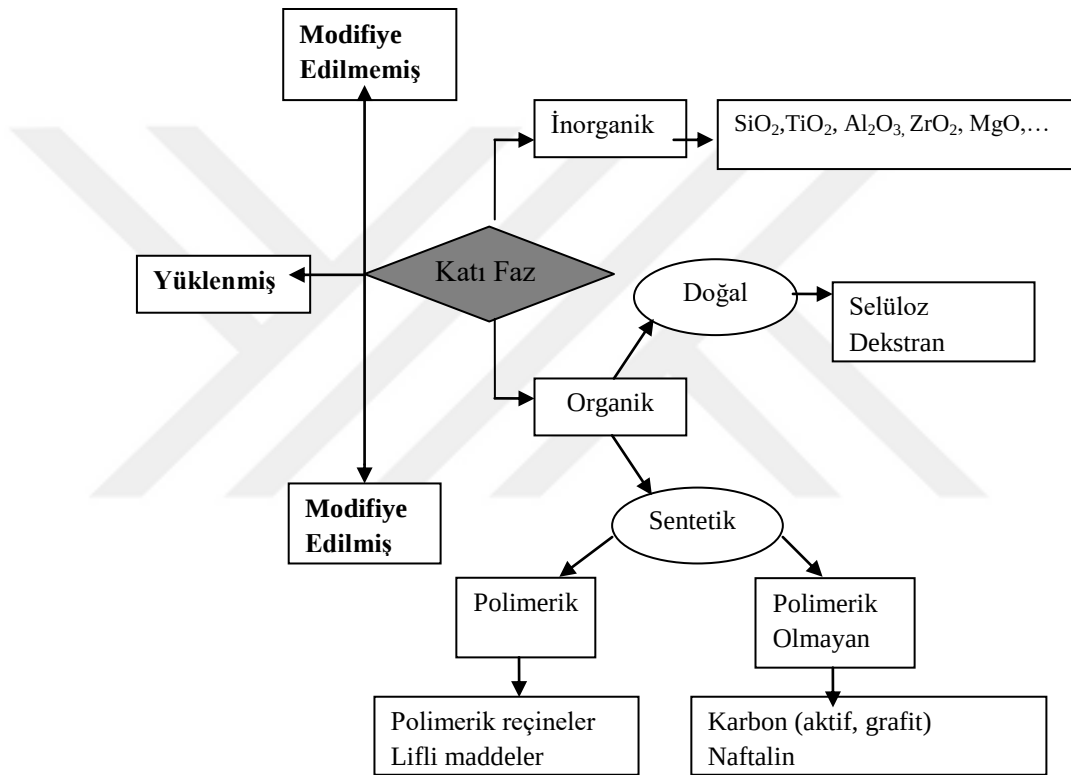
Yüklemede ise belirlenen optimum sürede numunenin akması sağlanır. Bu kısımda analit ve matriks katı faz üzerinde tutulur. Bu işlem manuel ya da pompa gibi otomatik sistemlerle gerçekleştirilebilir.

Yıkama analitin burada kalmasını sağlamak ve matriks bileşenlerinin ayrılmasını sağlamak için yapılan işlemdir.

Geri alma işlemi, kolonda tutulan analitin uygun bir çözelti (elüent) ile geri alınmasına denilir. Burada önemli olan nokta ortamda matriks bileşenlerinin olmamasıdır.

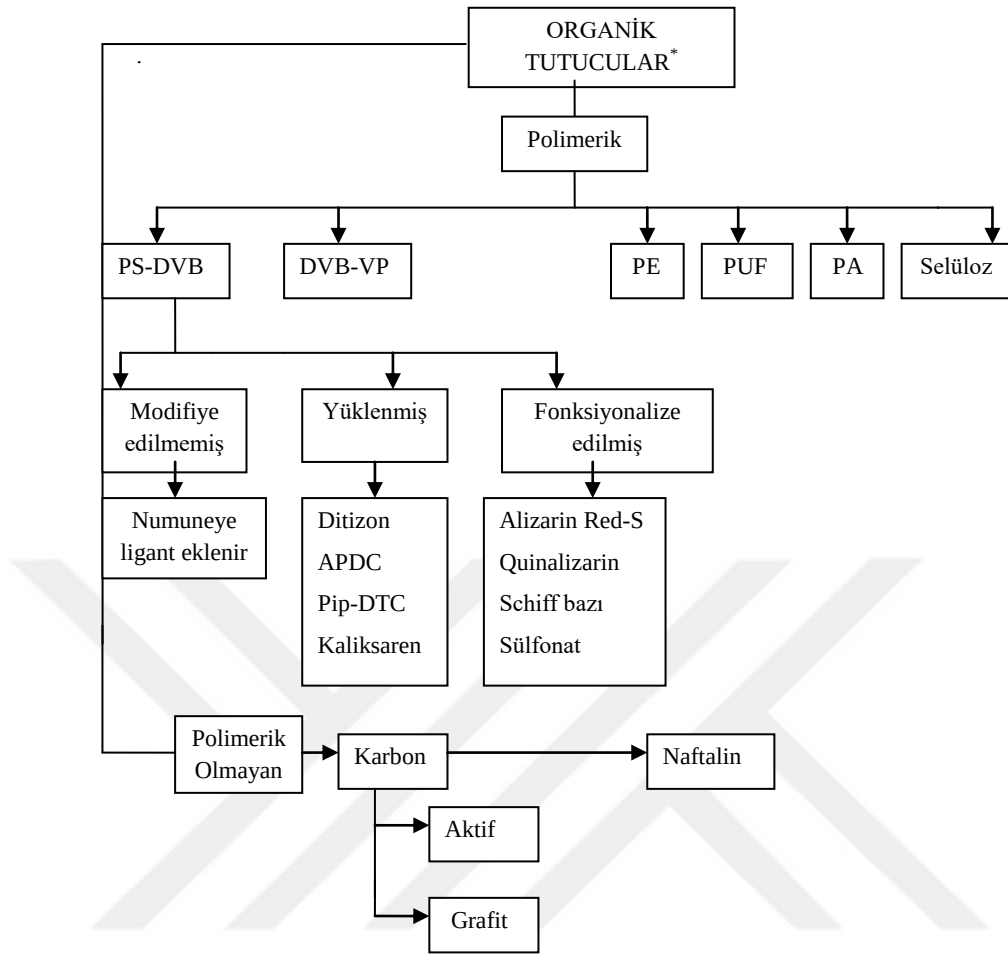
2.4.1.4.1 Katı faz ekstraksiyonu (SPE)'nda katı sorbent seçimi

Katı sorbentler hidrofobik ya da hidrofilik olabilmektedir. Ters fazlı sorbent olarak adlandırılan paketlenmiş materyaller numuneden daha hidrofobiktir ki bu sıklıkla sulu numunelerde kullanılmaktadır. Diğer bir yandan, normal fazlı sorbentler numuneden daha hidrofilik olarak adlandırılmaktadır (Camel, 2003). Şekil 2.7'de yöntemde kullanılan katı tutucular verilmiştir.



Şekil 2.7. Katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile önderiştirme yönteminde kullanılan katı tutucular.

Organik bazlı sorbentler, polimerik ve polimerik olmayan sorbentler olarak ayrılır. Polimerik sorbentler eser elementler için ön deriştirme faktörünün yüksek oluşundan ve tüm pH aralığında kullanılışından dolayı oldukça fazla kullanılmaktadır. Dezavantajları ise çok zaman kaybı yaşatmaları ve fazla temizlik gerektirmeleridir. Şekil 2.8'de organik bazlı sorbentler geniş olarak gösterilmektedir (Camel, 2003).



***PS-DVB:** Polistiren Divinilbenzen **DVB-VP:** Divinilbenzevinilpirolidin **PE:** Polietilen
PUF: Poliüretan Köpük **PA:** Poliakrilat **APDC:** Amonyum Pirolidin Ditiyokarbamat
Pip-DTC: Piperidin ditiyokarbamat

Şekil 2.8. Organik bazlı sorbentler.

Kimyasal olarak modifiye edilmiş XAD türü şelatlaştırıcı reçineler sentezlenerek sulu çözeltiden metal iyonlarının ön deriştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Saxena ve Singh, 1997; Kim vd., 2005). Amberlite XAD–2 reçinesi üzerinde, pirokatekol violetin (PV) immobilizasyonu ile şelatlaştırıcı reçine sentezlemişlerdir (Jain vd., 1997)). Rajesh vd. (2008) de Amberlit XAD–4 reçine kolonu üzerinde 1,5-difenilkarbazit komplekslerinin adsorbsiyonu aracılığıyla Cr(VI) tayini yapmışlardır.

2.4.1.4.2 Amberlit XAD reçineleri

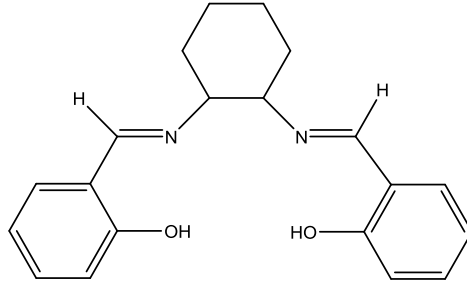
Çevresel numunelerde toksik metal iyonlarının ölçümü kompleks matriksle ilişkili ikincil eser konsantrasyonlarının varlığı yüzünden zordur. Katı faz ekstraksiyonu aracılığıyla metal iyonlarını ön deriştirme ve matriksi eş zamanlı uzaklaştırma, çalışmalara ışık tutan bir çözüm haline gelmiştir. Katı faz ekstraksiyonu (SPE)'nin işleyişi analit ve sorbentin yapısına bağlıdır. Bu yüzden katı faz ekstraksiyonu (SPE), adsorbsiyon, iyon değıştirme, şelatlaştırma gibi yöntemler aracılığıyla gerçekleşmektedir. Amberlit reçineler, gözeniklilik, geniş yüzey alanı, sağlamlılık ve saflık gibi iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduklarından şelatlaştırıcı matris tasarlamak için oldukça umut vericidir. Ayrıca Amberlit XAD reçineleri yüksek çapraz bağlı, makroetiküler, poliester, alifatik ya da fenol formaldehit ile yoğunlaşan polimerlere dayalı oldukça gözenekli küresel adsorbentlerdir. Polimerik matriksin temeli iki ana gruba ayrılmaktadır:

1. Polistiren divinilbenzen içerikli reçineler; XAD-1, XAD-2, XAD-4, XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010

2. Poliakrilik asit ester yapıli reçineler; XAD-7, XAD-8, XAD-11

Çalışmalarda XAD-4 gibi geniş yüzey alanına sahip reçineler tercih sebebi olmaktadır. Çünkü geniş yüzeyli olan reçineler özellikle ön deriştirme açısından aktif karbon gibi adsorbantlara göre daha etkilidir. Ayrıca amberlit XAD reçineleri silika jel ve alümüne'dan yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı daha yüksek adsorblama kapasitesine sahiptir (Soylak vd., 2001; Ahmad vd., 2015).

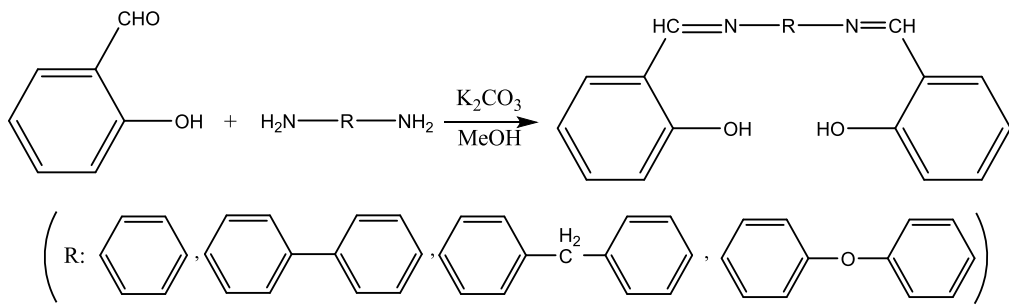
Bu tezde XAD-4 reçinesini fonksiyonalize etmek için salisilalehit türevi bir Schiff baz olan N,N'-bis(salisilidin)-siklohegzandiamin (SCHD) ligantı kullanılmıştır. SCHD, salisilaldehit ve diaminosiklohegzanın kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Lu vd., 2006). Bileşiğın açık yapısı Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. N,N'-bis(salisilidin)-siklohegzandiamin (SCHD, Schiff bazı)'in açık yapısı.

2.5 Schiff Bazlar

Birincil aminlerin keton veya aldehitlerle bir molekülü (bir mol H_2O bileşiğinin ayrılmasıyla) atarak birleşip daha büyük bir molekül oluşturduğu tepkimelerle reaksiyon vermesi sonucu oluşan ve karbon-azot çiftli bağıyla (imin bağıyla) tanımlanan bileşikler Schiff bazlar olarak adlandırılmaktadır. Literatürde birçok çalışmada, değişik özelliklere sahip Schiff bazlar elde edilmiş ve bu Schiff bazların metal komplekslerinin yapıları incelenmiştir (Uçan, 2000). Schiff bazların elde ediliş reaksiyonu ve yapıları Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Schiff bazların elde ediliş reaksiyonları ve yapıları.

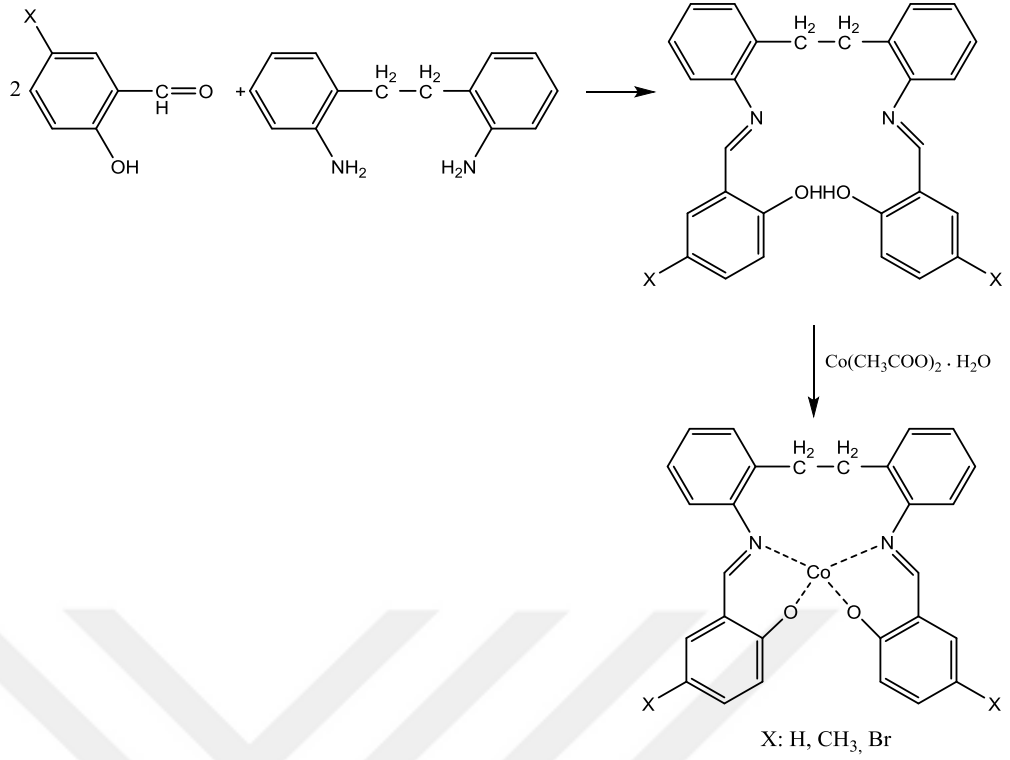
Schiff bazların yapısında bulunan azot, kükürt ve oksijen, bağlı olan fonksiyonel grupların türüne göre verici (donör) atomlar olarak bilinmektedir.

Schiff bazlar, ligant (reaktif)'ların önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bunlar, metal iyonları için yüksek seçicilik gösterir ve birçok metal Schiff bazlarla 1:1 oranında kompleks oluşturmaktadırlar. Özellikle katyon taşıyıcı olanları, birçok çalışmada kullanılmıştır (Gupta vd., 2006; Dindar vd., 2010).

N,N'-bis[4-(benzeneazo)salicylaldehyde]-o-phenylenediamine ve N,N'-bis[4-(benzeneazo) salicylaldehyde]ethylenediamine ile Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) ve Cd(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır (Liu vd., 2006).

Chandra ve Gupta (2005) bir çalışmalarında, Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının 2,9-dipropyl-3,10-dimethyl-1,4,8,11-tetraaza-5,7:12,14-dibenzocyclotetradeca-1,3,8,10-tetraen (2,9-DPMTA-DBT) Schiff bazı kompleksleriyle bakterilerin gelişimi araştırmışlar ve Co(II) komplekslerinin diğer metal komplekslerine göre bakteri gelişimini önlemede en düşük kapasitesiye sahip olduğunu bulmuşlardır.

Şekil 2.11'de Co(II) iyonunun N,N'-bis-[5-X-salisilaldin]-2,2-diaminodibenzil Schiff bazı kompleksinin yapıları verilmiştir (Thakkar ve Patil, 2000).

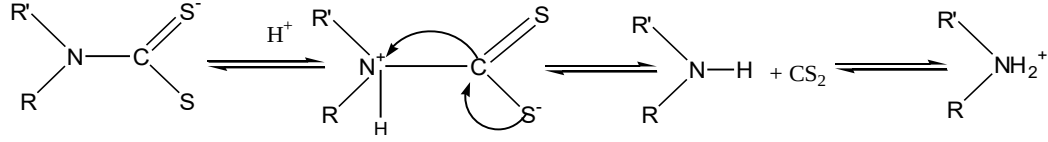


Şekil 2.11. N,N'-bis-[5-X-salisilaldin]-2,2'-diaminodibenzil Schiff bazının ve tetrahedral Co(II) kompleksinin yapısı.

2.6 Ditiyokarbamat (DTC)'lar

Ditiyokarbamatlar, 80 yıldan fazladır özellikle tarımsal endüstride kullanılmakta olan, inorganik türleri güçlü bir şekilde şelatlaştırma kapasitesine sahip olan bir grup küçük organik moleküllere denilmektedir. DTC'lerin antioksidan özellikleri onları, disodyumetilenbidityokarbamatlar (ticari adı Nabam) ve onun çinko ve mangan kompleksleri (Zineb ve Maneb) bir de çinko ve demirin ditiyokarbamik asit (Ziram ve Febram) kompleksleri arasında daha hassas hale getirmektedir. Metal tuzlarının çözülmemesi (sodyum ve diğer alkali toprak metalleri istisna) ve DTC'lerin metal-komplekslerinin daha kararlı hale getirebilme yeteneğinden ötürü bunlar üstün ligant sınıflandırmasında geniş kullanım alanına sahiptirler. Bu yüzden DTC'ler geçiş metalleriyle kararlı renkli kompleks oluşturmasıyla güçlü bağlanma özelliğine sahiptirler. Bu ligantların çoğu, eser ve ultra-eser seviyedeki toksik ağır metallerin tayininde kullanılmaktadır (Kanchi vd.,

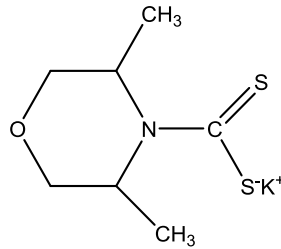
2014). DTC iyonunun çözeltide proton alarak karbondisülfür ve protonlu amine dönüşmesini Şekil 2.12’deki şu reaksiyonlarla açıklanmıştır:



Şekil 2.12. DTC iyonunun çözeltide proton alarak karbondisülfür ve protonlu amine dönüşmesi.

Bu reaksiyona göre çözeltiye asit eklenildiğinde metalin sulu çözeltiye geçmesi, ditiyokarbamat yapısının bozulmasıyla sağlanmaktadır.

Bu çalışmada çevresel su numunelerinden önderiştirilen Co(II) iyonlarının UV-VIS spektrofotometrik tayini için Co(II) iyonu ile yeşil renkli kompleks bileşiği oluşturan ve ditiyokarbamat türü bileşik olan 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat kullanılmıştır. Şekil 2.13’de Potasyum 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat’ın (KDMMDTC reaktifinin) açık yapısı verilmiştir.



Şekil 2.13. Potasyum 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat’ın (KDMMDTC reaktifinin) açık yapısı.

Su-CCl₄ sistemindeki ekstraksiyon sabitleri ve karakteristik renkleri, bazı metal dietilditiyokarbamatlar için Tablo 2.1’de görüldüğü gibidir (Topuz, 2004).

Tablo 2.1. Bazı metal dietilditiyokarbamatların su-CCl₄ sistemindeki ekstraksiyon sabitleri ve karakteristik renkleri.

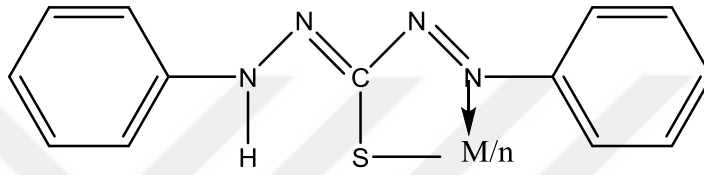
Metal iyonu	Log K_{ex}	Renkleri
Mn(II)	-4,4	açık pembe
Tl(I)	0,53	-
Fe(II)	1,20	siyah-kahverengi
Co(II)	2,33	koyu yeşil
Zn(II)	2,96	renksiz
Cd(II)	5,41	renksiz
Pb(II)	7,77	renksiz
In(II)	10,34	-
Ni(II)	11,58	açık yeşil
Ag(I)	11,90	sarı
Cu(II)	13,70	sarı-kahverengi
Bi(III)	16,79	sarı
Hg(II)	31,94	renksiz
Pd(II)	69,80	sarı
Au(III)	81,50	koyu-sarı

2.7 1,5-Difeniltiyokarbazon (Ditizon, DTZ)

Ditizon (DTZ), kükürt içeren ve kurşun ve civa gibi birçok metalle kompleks oluşturma kapasitesine sahip olan liganttır. DTZ, fenilhidrazin'in karbon disülfid ile reaksiyona sokulması ve bunu takiben potasyum hidroksit ile reaksiyona sokulması suretiyle hazırlanabilir (Paradkar ve Williams, 1994).

DTZ, tıpta diyabetli hastalara organ nakli için kullanılan insan pankreatik adacık preparatlarının saflığını değerlendirmek için kullanılır. DTZ, adacıkların beta hücrelerinde bulunan çinko iyonlarını bağlar ve bu nedenle adacıklar kırmızı renk alır (Ricordi vd., 1990). DTZ'nin geçiş metalleriyle oluşturduğu $M(DTZ)_n$ kompleksleri, birincil veya normal ditizonatlardır. (M, $n+$ yüklü bir metal iyonudur).

Kompleks oluşum reaksiyonu: $M^{n+} + nDTZ^- \rightarrow M(DTZ)_n$ şeklindedir. Ditizonun metal kompleks yapısı Şekil 2.14'de verilmiştir.



Şekil 2.14. Birincil metal ditizonatın yapısı.

DTZ, çinko ağır metalinin tayini için hassas yöntemlerin temelini sağlayan organik bir kolorimetrik reaktiftir. Kloroform ve karbon tetraklorür gibi klorlu hidrokarbonlar, hidrokarbonlar, alkoller ve ketonlar içerisinde çözünebilir zayıf bir asittir. Alkalın sulu ortamda çözünür ($>20 \text{ gL}^{-1}$), ancak pH <7 'de suda hemen hemen çözünmez. Metal iyonları, renkleri ditizondan önemli derecede farklı olan nötr (kutupsuz) renkli kompleksler üretmek için ditizon ile birleştirilir. Bu nötr kompleksler genellikle karbon tetraklorür ve kloroform gibi çözücüler içerisinde ekstrakte edilir. Bu analizin hassasiyetini artırır ve kompleksleri konsantre etmek için uygun bir yol sağlar. Ditizonu renk geliştirme reaktifi olarak kullanarak ekstraksiyon spektrofotometrisi hassasiyet kazanır. Ancak klorlu çözücülerin kullanılmasını gerektirmesi ve zaman alıcı ve sıkıcı olması gibi pek çok dezavantaja sahiptir (Paradkar ve Williams, 1994).

Bu çalışmada çevresel su numunelerinden önderiştirilen $Zn(II)$ iyonlarının UV-VIS spektrofotometrik tayini için $Zn(II)$ iyonu ile pembe renkli kompleks bileşiği oluşturan ditizon reaktifi kullanılmıştır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmada kullanılan deiyonize su Merck Direct-Q 3UV sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Deneylerde kullanılan cam malzemelerin temizlenmesi için; deterjanlı sıcak su ile yıkama yapılmış ve daha sonra sırasıyla % 10'luk HNO₃, saf su ve deiyonize su'dan geçirilmiştir. Cam malzemeler 105 °C'de etüvde kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

1. 1,5-Difeniltiyokarbazon, C₁₃H₁₂N₄S, ≥ % 99,0 (Merck)
2. Amberlit XAD-4 polimerik reçinesi (Sigma)
3. Amonyak, NH₃, %25'lik, d=0,903 g mL⁻¹ (Merck)
4. Amonyum klorür, NH₄Cl, % 99,8'lik (Merck)
5. Asetik asit, CH₃COOH, % 99,8'lik, d=1,05 g mL⁻¹ (Merck)
6. Aseton, C₃H₆O, ≥ % 99,0 (Merck)
7. Cd(II) nitrat çözeltisi, 1000 mg L⁻¹ 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde % 99,5'lik (Merck)
8. Co(II) nitrat çözeltisi, 1000 mg L⁻¹ 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde % 99,5'lik (Merck)
9. Cu(II) nitrat çözeltisi, 1000 mg L⁻¹ 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde % 99,5'lik (Merck)
10. Diaminosiklohegzan, C₆H₁₄N₂, % 90'lık, d=0,931 g mL⁻¹ (Aldrich)
11. Dietil eter, (C₂H₅)₂O, %99,8'lik, d=0,71 g mL⁻¹ (Merck)
12. Disodyum hidrojenfosfat, Na₂HPO₄, ≥ % 99,0 (Merck)
13. Fe(III) nitrat çözeltisi, 1000 mg L⁻¹ 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde % 99,5'lik (Merck)

14. Hidroklorik asit, HCl, % 37'lik, $d=1,19 \text{ g mL}^{-1}$ (Merck)
15. Karbon disülfür, CS₂, % 99,8'lik, $d=1,26 \text{ g mL}^{-1}$ (Merck)
16. Magnezyum klorür, MgCl₂.6H₂O, % 99 (Merck)
17. Magnezyum sülfat, Mg(SO₄)₂.7H₂O, % 99,5 (Merck)
18. Mn(II) nitrat çözeltisi, 1000 mgL⁻¹ 0,5 molL⁻¹ HNO₃ içerisinde % 99,5'lik (Merck)
19. NIST Sertifikalı Referans Madde (Environmental Matrix Reference Material Canada) TMDA-70.2
20. Ni(II) nitrat çözeltisi, 1000 mgL⁻¹ 0,5 molL⁻¹ HNO₃ içerisinde % 99,5'lik (Merck)
21. Nitrik asit, HNO₃, % 65'lik, $d=1,4 \text{ g mL}^{-1}$ (Merck)
22. Potasyum hidroksit, KOH, %85'lik (Merck)
23. Potasyum dihidrojen fosfat, KH₂PO₄, % 99,5'lik (Merck)
24. Potasyum iyodür, KI, $\geq$ % 99,0 (Merck)
25. Potasyum nitrat, KNO₃, % 99,5 (Merck)
26. Salisilaldehit, C₇H₆O₂, % 98'lik $d=1,17 \text{ g mL}^{-1}$ (Merck)
27. Sodyum asetat, CH₃COONa, % 98'lik (Merck)
28. Sodyum karbonat, Na₂CO₃, % 99,9 (Merck)
29. Sodyum klorür, NaCl, $\geq$ % 99,5 (Merck)
30. Sodyum sülfat, Na₂SO₄, $\geq$ % 99,0 (Merck)
31. Triton X-100, $d=1,17 \text{ g mL}^{-1}$ (Merck)
32. Zn(II) nitrat çözeltisi, 1000 mgL⁻¹ 0,5 molL⁻¹ HNO₃ içerisinde % 99,5'lik (Merck)

3.1.2 Kullanılan cihazlar

Bu çalışmada metal içeriklerinin belirlenmesinde 1 cm kuvarz küvet ile UV-VIS spektrofotometre (Spektroquant Pharo 300 Merck) kullanılmıştır. Co(II) ve Zn(II) için dalga boyu sırasıyla 342 ve 521 nm olarak belirlenmiştir. pH ölçümleri ISOLAB dijital pH-metre ile gerçekleştirilmiştir. Tartımlar RADWAG marka (0,00001 duyarlılıkta) terazi ile gerçekleştirilmiştir. Atıksu numunelerinin süzülmesi

işleminde 0,45 µm gözenekli (Merck Millipore) selüloz membran filtre kağıdı ve BLUPUMP marka AKM pompası kullanılmıştır. Batch yöntemi çalışmalarında MEDISPEC marka roller karıştırıcı kullanılmıştır. Ayrıca önerilen yöntemin analiz sonuçlarını karşılaştırmak için A PerkinElmer–SCIEX ELAN DRCE ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Reaktifler ve Standart Çözeltiler

Bu çalışmada, Co(II) ve Zn(II) ağır metallerinin katı faz ekstraksiyon tekniği ile önderiştirilmesi yapılmış ve çözelti ortamından ayrılmasında dolgu maddesi ve tutucu olarak kullanılan Amberlit XAD–4 reçinesini fonksiyonalize etmek için N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan (SCHD, Schiff bazı) reaktifi sentezlenmiştir. Bu reaktifin sentezi salisilaldehit ile diaminosiklohegzandan Bölüm 3.2.2'de verilen yönteme göre gerçekleştirilmiştir (Khorrami vd., 2004; Kim vd., 2006; Gohalivant vd., 2007).

Amberlit XAD–4 reçinesini kullanmadan önce asidik ve bazik safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla ilk olarak 2 molL⁻¹ HCl, daha sonra 2 molL⁻¹ NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Sentezlenen Amberlit XAD–4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesini her kullanımdan önce şartlandırmak ve temiz olmasını sağlamak amacıyla sırasıyla 1 molL⁻¹ HCl ve HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır. (Topuz, 2010).

Yöntemin doğruluğunun belirlenmesi amacıyla NIST Sertifikalı Referans Madde (Environmental Matrix Reference Material Canada) NW-TMDA-70.2 kullanılmıştır.

Önderiştirilen Co(II) iyonlarının UV-VIS spektrofotometrik tayini için, daha önceden belirlenen prosedüre göre potasyum 2,6-dimetilmorfolinditiyokarbamat (KDMMDTC) reaktifi sentezlenmiş ve bu reaktifin sentezi Bölüm 3.2.5'de verilmiştir. Önderiştirilen Zn(II) iyonlarının UV-VIS spektrofotometrik tayini için ise ticari olarak alınan 1,5-Difeniltiyokarbazon (Ditizon, DTZ) reaktifi ve Bölüm 3.6'da verilen literatürdeki yöntem kullanılmıştır (Paradkar veWilliams, 1994).

3.2.1 Çözeltilerin hazırlanması

Ön deriştirme parametreleri her bir metal için ayrı ayrı belirlenmiştir. Bu amaçla Co(II) ve Zn(II) iyonunun 0,5 molL⁻¹ HNO₃'te 1000 mgL⁻¹ (Merck) stok standart çözeltilerinden uygun hacimler alınarak kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır.

Sentezlenen Amberlit XAD-4-SCHD reçinesi üzerinde eser element analizine pH'nin etkisinin incelenmesi amacıyla pH ayarlamalarında asetat tamponu, 0,5 molL⁻¹ HNO₃ ve 0,5 molL⁻¹ NH₃ çözeltileri kullanılmıştır. 0,5 molL⁻¹ HNO₃ ve 0,5 molL⁻¹ NH₃ çözeltileri ile pH'yi 1-3 aralığında ayarlamak için kullanılmıştır. Asetik asit/sodyum asetat (CH₃COOH/CH₃COONa) tampon çözeltisi, 1 molL⁻¹ sodyum asetat (CH₃COONa) çözeltisine, 1 molL⁻¹ asetik asit (CH₃COOH) çözeltisinin uygun miktarının eklenmesi ile hazırlanmış olup pH'yi 4-6 aralığında ayarlamak için kullanılmıştır (Topuz, 2010). 6-8 aralığında pH'yi ayarlamak için potasyum dihidrojenfosfat (KH₂PO₄) ve di-sodyum hidrojenfosfat (Na₂HPO₄) çözeltisinden hesaplanan miktarlar alınarak fosfat tamponu, 10-12 aralığında pH'yi ayarlamak için ise amonyum klorür (NH₄Cl) ve amonyak (NH₃) çözeltisinden hesaplanan miktarlar alınarak amonyak tamponu hazırlanmıştır.

Co(II) iyonlarının UV-VIS ölçüm metodu için sentez edilen KDMMDTC'den 0,01 g tartılıp deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmak suretiyle, % 0,01'lik çözeltisi kullanılmadan önce taze olarak hazırlanmıştır.

(3.1)



(3.2)

$$K_{ex} = \frac{[M(DTC)_n]_{(org)}}{[DTC]_{(su)}^n [M^{n+}]_{(su)}}$$

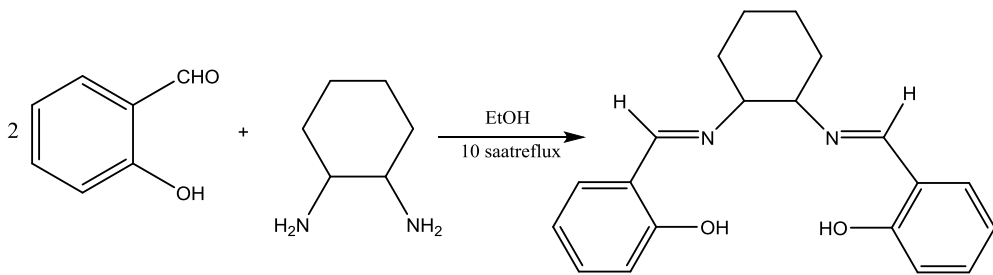
$$M=Co(II)$$

Yukarıdaki 3.1 ve 3.2 ekstraksiyon eşitliğinden de anlaşılacağı üzere M(DTC)n kompleksinin oluşumu için yeterli DTC reaktifinin belirlenmesi ekstraksiyon verimini etkilemektedir.

1,5-Difeniltiyokarbazon ($C_{13}H_{12}N_4S$) 0,005g (5mg), 1 molL⁻¹ HCl (10 mL) ve Triton X-100 çözeltisinden 10 mL alınarak deiyonize su ile hacim 100 mL'ye tamamlanarak, Zn(II) iyonunun UV-VIS ölçümü için kullanılan Ditizon çözeltisi hazırlanmıştır (Paradkar ve Williams, 1994). Çözelti karanlık ve serin ortamda bekletilmiştir. Kısa sürede bozulduğundan dolayı fazla bekletilmeden kullanılması gerekmektedir.

3.2.2 N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan (SCHD) sentezi

Şelatlaştırıcı ligant olarak kullanılan N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan, azot ve oksijen atomlarını içeren dibazık, dört dişli bir ligant olarak tanımlanır. Sentez reaksiyonu Şekil 3.1'de verilen N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan ligantı literatürde verilen yöntemle göre sentezlenmiştir (Topuz 2010).



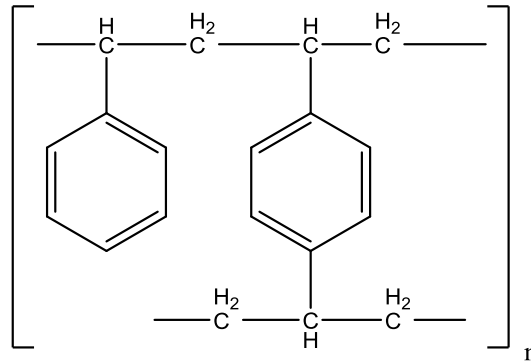
Şekil 3.1. N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan'ın sentezi.

Sentez için, 10 mL (20 mmol, 2,46 g) salisilaldehitin etil alkoldeki çözeltisi içerisine, 10 mL etil alkolde çözülen (10 mmol, 1,14 g) 1,2-diaminosiklohegzan çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak ilave edilmiştir. Çözelti 4 saat refluks edilir.

Oluşan N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosikloheksan kristalleri süzölmüş, etil alkol ve eter ile yıkanmış ve oda sıcaklığında bir süre kurutulmuştur. Erime noktası 102,5 °C ve verim % 87 olarak belirlenmiş, ürün oluşumunu doğrulamak için IR spektrumu çekilmiştir. N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosikloheksan'ın IR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir (Topuz, 2010).

3.2.3 Amberlit XAD-4 reçinesi

Amberlit XAD-4 reçinesi, beyaz yarı saydam taneler halinde bulunan, polimerik yapıda bir adsorban olmasının yanı sıra iyi fiziksel, kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. Polar çözücülerden hidrofobik molekülleri veya uçucu ortamlardan uçucu organik bileşiklerin adsorplanması için kolon ve çalkalama yöntemlerinde birkaç kez kullanılabilir. Amberlit XAD-4 reçinesi, bakteri oluşumunu engellemek için NaCl ve Na₂CO₃ tuzlarının bulunduğu ortamda saklanmaktadır. Bu nedenle kullanmadan önce yıkanması gerekmektedir. Amberlit XAD-4 reçinesinin açık yapısı ise Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Amberlit XAD-4 reçinesinin açık yapısı.

Amberlit XAD-4 reçinesi (Sigma) yüzey alanı 725 m²g⁻¹, gözenek iç çapı 40 Å⁰ ve yatak boyutu 20-60 mesh olabilen fiziksel özelliklere sahiptir. Asidik ve bazik safsızlıkları uzaklaştırmak için reçine önce 2 molL⁻¹ HCl ardından 2 molL⁻¹ NaOH

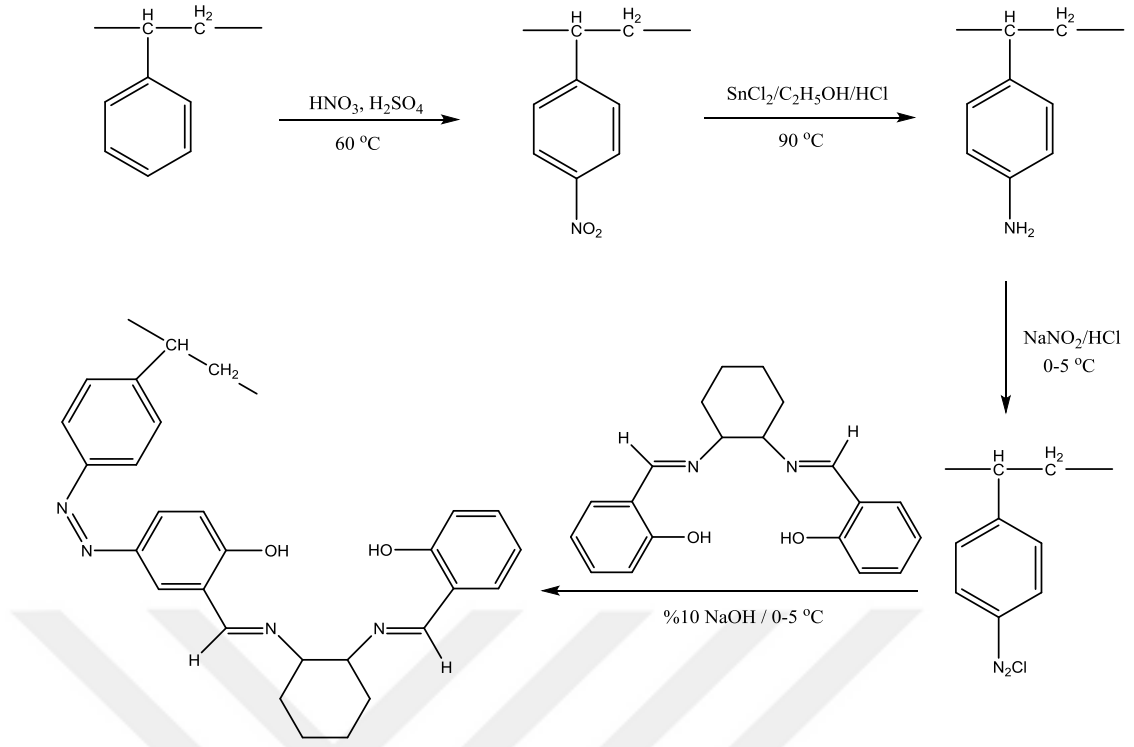
özeltisi ile yıkanmıştır. Reçine nötr pH gösterene kadar deiyonize su, sonra da etanol ile yıkanarak süzülmüştür. Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılmadan önce kurutulmuş ve IR spektrumu çekilmiştir. Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrumu şekil 4.2’de verilmiştir (Topuz,2010).

3.2.4 Amberlit XAD-4-(N,N’-bis(salisilidin)-1,2’-diaminosiklohegzan) reçinesinin hazırlanması ve sentezi

Amberlit XAD-4-N,N’-bis(salisilidin)-1,2’-diaminosiklohegzan reçinesinin hazırlanmasında literatürde olan yöntem kullanılmış (Jain vd., 1997; Çekiç vd., 2004; Kim vd., 2005) ve her aşamada IR spektrumu çekilmiştir. Reçinenin hazırlanması sırasında aşağıdaki basamaklar kullanılmıştır.

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

Amberlit XAD-4-(N,N’-bis(salisilidin)-1,2’-diaminosiklohegzan) reçinesinin sentezi için reaksiyon sırasının şematik gösterimi ise şekil 3.3’de verilmiştir.

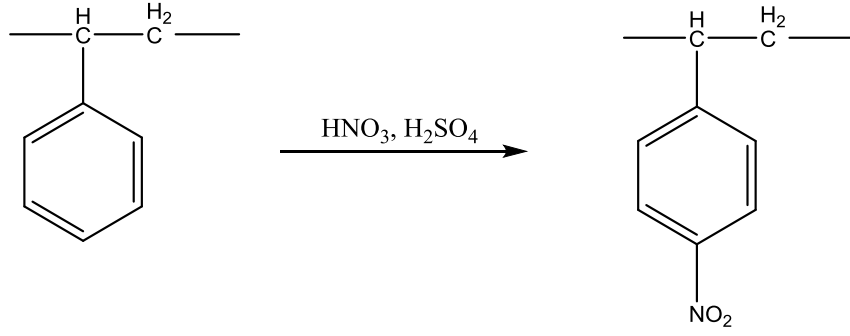


Şekil 3.3. Amberlit XAD-4-(N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan) reçinesinin sentezi için reaksiyon sırasının şematik gösterimi.

3.2.4.1 Nitrolama

Nitrolama Karışımının Hazırlanması: Nitrolama karışımı derişik H_2SO_4 üzerine, yavaş yavaş karıştırarak derişik HNO_3 , 20:50 (v/v, $HNO_3:H_2SO_4$) oranında eklenerek hazırlanmış ve oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir.

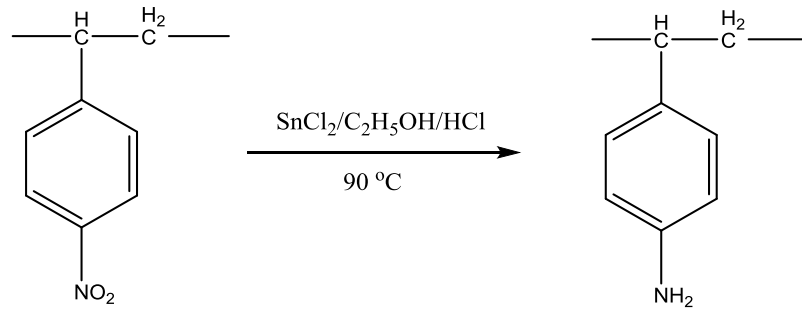
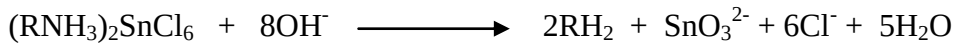
Hazırlanan nitrolama karışımı AmberlitXAD-4 reçinesi üzerine sıcaklık 60 °C'yi geçmemek şartıyla yavaş yavaş ilave edilmiştir. Sıcaklığın 60 °C'yi geçmesi durumunda ise karışım su banyosunda soğutulmuş ve sonra ilave edilmeye devam edilmiştir. Nitrolama karışımının ilavesi son bulduktan sonra balona yükseltme borusu takılarak bir saat 60 °C'deki su banyosu içinde karıştırılmıştır. Nitrolanan karışım buzlu soğuk su içine atılıp süzölmüş ve asit uzaklaşana kadar da deiyonize suyla yıkanmıştır. Amberlit XAD-4 reçinesinin nitrolama reaksiyonu Şekil 3.4'de verilmiştir. Nitrolanan reçinenin (AmberlitXAD-4- NO_2) kurutulduktan sonra IR spektrumu çekilmiş olup Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Nitrolama reaksiyonu.

3.2.4.2 İndirgeme

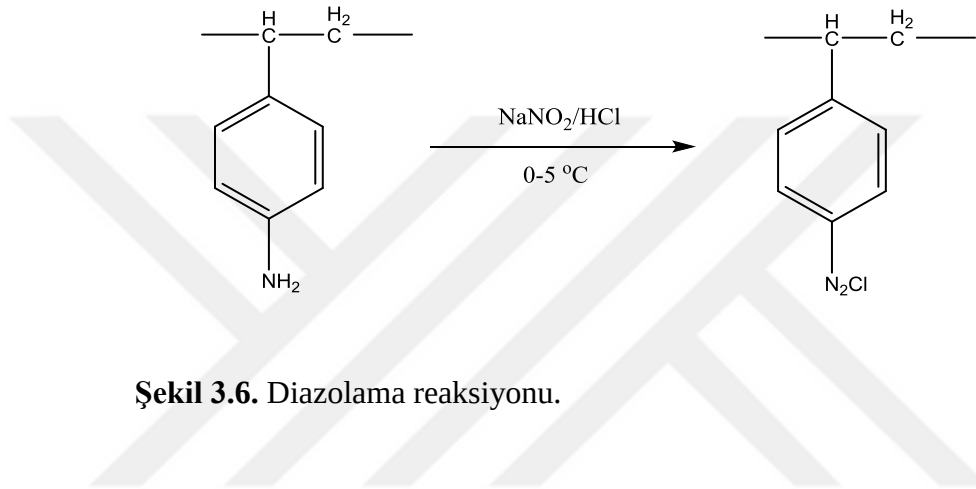
Amberlit XAD-4-NO₂ polimeri, kalay(II) klorür içeren derişik hidroklorik asit (HCl) ve etil alkol (C₂H₅OH) karışımında 12 saat 90 °C’ de refluks edilerek indirgenmiştir. Amberlit XAD-4-NO₂ polimerinin indirgeme reaksiyonu da Şekil 3.5’de verilmiştir. Oluşan amino polimeri süzölmüş daha sonra deiyonize su ve ardından serbest amino polimeri (Amberlit XAD-4-NH₂) elde etmek amacıyla NaOH ile yıkanmıştır (R=Amberlit XAD-4). Oluşan amino polimerinin de kurutulduktan sonra IR spektrumu çekilmiş ve Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 3.5. İndirgeme reaksiyonu.

3.2.4.3 Diazolama

Diazolama için Amberlit XAD-4-NH₂ polimerinin 6 molL⁻¹ HCl ile süspansiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Karışıma, sodyum nitritin deiyonize su'daki çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek yaklaşık 1 saat karıştırılmıştır. Diazolanan reçine, 0-5 °C'de süzülüp, buzlu deiyonize su'yla yıkanarak ve yine bu sıcaklıkta kenetleme reaksiyonuna geçilmiştir. Diazolama reaksiyonu Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Diazolama reaksiyonu.

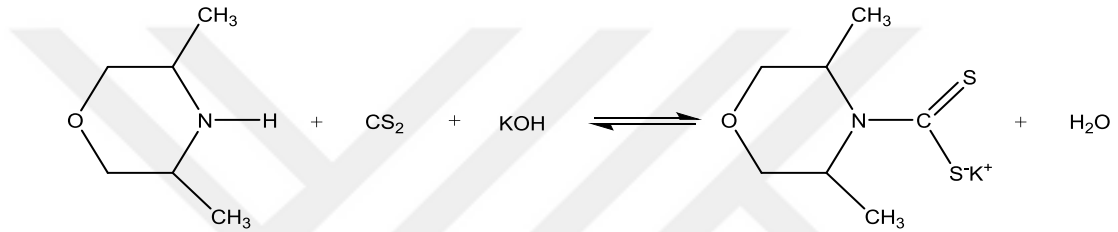
3.2.4.4 Kenetleme

Kenetleme için, sentezlenen N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosikloheksan'ın % 10 NaOH içinde çözeltisi hazırlanmış ve 0-5 °C'ye soğutulmuştur. Hazırlanan çözelti, sabit hızda karıştırılan diazolanmış reçineye damla damla ilave edilmiş ve 0-5 °C'de 40 saat karıştırılmıştır. Kahverengi taneler süzülüp, nötr pH elde edilene kadar deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Sentezlenen Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosikloheksan (Amberlit XAD-4-SCHD) reçinesinin IR spektrumu çekilmiş ve Şekil 4.5'da verilmiştir (Topuz, 2010).

3.2.5 2,6-Dimetilmorfolinditiyokarbamat'ın (DMMDTC reaktifinin) sentezi

Reaktif, bir ikincil amin olan 2,6-dimetilmorfolinin ($C_2H_5)_2O$ çözeltisi ve KOH'nin sulu fazdaki çözeltisinin karışımına $0^\circ C$ 'de buz banyosunda yavaşça CS_2 ilave edilerek hazırlanmıştır.

Amin bileşiklerinin, bazik ortamda CS_2 ile katılma reaksiyonları vererek ditiyokarbamatları oluşturması Şekil 3.7'de verilmiştir.



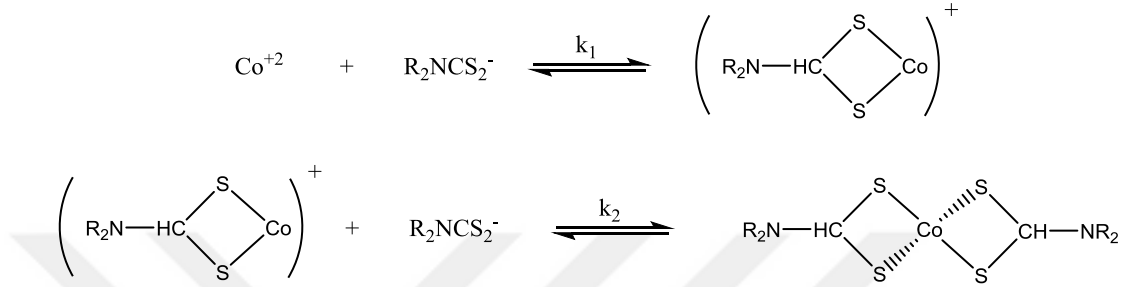
Şekil 3.7. Potasyum 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat'ın (KDMMDTC reaktifinin) sentezi.

Bunun için, bir behere 5,6 g KOH alınarak deiyonize su'da çözülme işleminin ardından çözeltiye 100 mL dietil eter'de çözülerek 11,5 g (0,1 mol) 2,6-dimetilmorfolin ilave edildi ve beher magnetik karıştırıcı üzerindeki buz banyosuna alındı. Beherdeki karışıma bir ayırma hunisinden yavaş yavaş 6,05 mL (0,1 mol) karbon sülfür eklendi. Karbon sülfür ilavesinin bitmesinin peşinden de karıştırma işlemine 1 saat daha devam edildi. Bu sürenin sonunda beherdeki karışım bir ayırma hunisine alınarak eter ve su olmak üzere 2 faza ayrılmıştır. Su fazı bir behere alınarak su banyosunda buharlaştırıldıktan sonra soğutulan kalıntı dietil eter ile birkaç defa yıkandı ve etüvde $105^\circ C$ 'de 2 saat süreyle kurutuldu. Verim % 74 olarak belirlendi. Reaktifin sentezi Şekil 3.7'de verilmiştir.

Özellikle ikincil aminlerin oluşturdukları ditiyokarbamatların geçiş metal katyonları ile kararlı kompleksler oluşturması, onların analitik amaçlarla kullanımını mümkün kılmaktadır. Ditiyokarbamatların çeşitli ağır metallerle oluşturdukları tuzlar renklidir ve metal çözeltisinin, ditiyokarbamik asitin alkali ya da amonyum tuzuna

eklenmesiyle elde edilirler. Elde edilen kompleksler kloroform, karbon tetraklorür ve dietil eter gibi organik çözücülerde çözünebilmektedir.

Co(II) ile ditiyokarbamat iyonları arasında aşağıdaki (Şekil 3.8) gibi bir dengenin gerçekleştiği önerilmiştir (Tokaloğlu ve Kartal, 2002).



Şekil 3.8. Co(II) iyonu ile ditiyokarbamat kompleks oluşum reaksiyonu.

Sentezlenen KDMMDTC reaktifinin, UV-VIS ve IR spektrumları kaydedilmiştir. Sonuçlar şekil 4.6 ve 4.7’de verilmiştir (Topuz, 2004).

3.3 Amberlit XAD-4-SCHD Reçinesi ile Kolon Hazırlanması

0,7 cm iç çapında ve 5 mL hacminde kolonun ucu cam pamuğu ile kapatılarak 0,2 g Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesi ile doldurulup, reçinenin üstü de cam pamuğu ile kapatılmıştır. Temizleme işlemi için kolona doldurulmuş olan reçine üzerinden sırasıyla deiyonize su, 1 molL⁻¹ HNO₃ ve 1 molL⁻¹ HCl çözeltileri, son olarak da asit uzaklaşana kadar deiyonize su geçirilmiştir. Her bir yıkama işleminden sonra çözeltildeki kobalt ve çinkonun önderiştirilme işlemi yapılmıştır (Topuz, 2010).

3.4 Amberlit XAD–4-SCHD Reçinesinin Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Önderiştirilmesinde Kullanılması

Bölüm 3.3'e göre hazırlanan XAD–4-SCHD kolonu, Co(II) ve Zn(II) iyonu önderiştirilmesinde kullanılmıştır. Numunedeki Co(II) ve Zn(II) metal iyonunun Amberlit XAD–4-SCHD reçinesi ile adsorpsiyonu için; numune çözeltisinin pH'sının etkisi, hacminin etkisi, akış hızının etkisi ve yabancı iyon etkisi belirlendi. Reçinede adsorplanan metalin geri kazanımı için; elüent çözeltisi türü ve derişiminin etkisi, hacminin etkisi, ile akış hızının etkisi belirlendi.

Katı faz ekstraksiyon tekniğı ile Co(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve geri kazanımını etkileyen numune ve geri kazanım çözeltisi ile ilgili optimum parametreler:

1. pH
2. Geri kazanım çözeltisi türü ve derişimi
3. Geri kazanım çözeltisi hacmi
4. Numune hacmi
5. Numune akış hızı
6. Geri kazanım çözeltisi akış hızı
7. Yabancı iyon

Co(II) ve Zn(II) iyonları için Bölüm 4.3'de ayrı ayrı incelenerek sonuçlar verilmiştir.

3.4.1 pH'nin etkisi

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesi ile Co(II) ve Zn(II) iyonunun sorpsiyonu için uygun pH değerleri kolon yöntemi ile incelenmiştir. Bu amaçla, pH'si HNO₃ ve NH₃ çözeltileriyle 0–11 aralığındaki değerlere ayarlanan 10 mL hacimli 2 mgL⁻¹ Co(II) ve 3 mgL⁻¹ Zn(II) iyonu çözeltisine Bölüm 3.6'da verilen yöntem uygulanmıştır. UV-VIS spektrofotometrede bulunan absorbans değerlerinden % geri kazanım hesaplanarak, % geri kazanım değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.

3.4.2 Geri kazanım çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesi ile sorplanan Co(II) ve Zn(II) iyonunun geri kazanımına, geri kazanım çözeltisi türü ve derişiminin etkisi incelenmiştir. 10 mL hacimli 2 mgL⁻¹ Co(II) ve 3 mgL⁻¹ Zn(II) içeren çözelti bu amaçla, kobalt için pH 6–7, çinko için ise pH 5,1–5,5 aralığında ayarlanarak yaklaşık 1 mLdak⁻¹ akış hızında 0,2 g reçine ile doldurulan kolondan geçirilmiştir. Reçine üzerinde sorplanan analit iyonlarının geri alımı için 10 mL hacimde 0,25–1,0 molL⁻¹ derişim aralığındaki çözeltiler (HNO₃, HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, EDTA ve CH₃COOH) kullanılarak, Co(II) ve Zn(II) iyonunun UV-VIS spektrofotometrede bulunan absorbans değerlerinden % geri kazanım değeri hesaplanmıştır. Geri kazanım çözeltisi türünün ve derişiminin, % geri kazanıma karşı sonuçları Şekil 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.

Şekil 4.10 ve 4.11'deki sonuçlardan en yüksek ve en uygun geri kazanımı veren nitrik asit (HNO₃)'in 10 mL hacimde ve 1 molL⁻¹ derişimdeki çözeltisi optimum önderiştirme parametresi olarak Bölüm 4.3.2'de görülmektedir.

3.4.3 Geri kazanım çözeltisinin hacminin etkisi

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesi üzerinde sorplanan kobalt ya da çinko iyonunun geri kazanımı için geri kazanım çözeltisinin en uygun hacmi kolon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla son çözeltideki derişimi 2 mgL^{-1} Co(II) olacak şekilde alınan çözeltilere (pH=6-7), son çözeltideki derişimi 3 mgL^{-1} Zn(II) olacak şekilde alınan çözeltilere (pH=5,1-5,5) Bölüm 3.6'da verilen yöntem uygulanmıştır. Reçinede tutunan Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımı için 2-25 mL hacim aralığında 1 molL^{-1} HNO₃ çözeltisi kullanılmış ve absorbanlar UV-VIS spektrofotometrede'de ölçülmüştür. Sonuçlar Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanım çözeltisinin türüne karşı % geri kazanım değişimi olarak Şekil 4.12 ve 4.13'de verilmiştir.

3.4.4 Numune hacminin etkisi

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesi ile eser elementlerin katı faz ekstraksiyonuna numune hacminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla son çözeltideki derişimi 2 mgL^{-1} Co(II) olacak şekilde alınan kobalt çözeltilerine 1 mL asetat tamponu eklenerek (pH=6-7) hacimleri deiyonize su ile 50-1600 mL hacim aralığında, son çözeltideki derişimi 3 mgL^{-1} Zn(II) olacak şekilde alınan çinko çözeltilerine 1 mL asetat tamponu eklenerek (pH=5,1-5,5), hacimleri deiyonize su ile 50-1200 mL hacim aralığına tamamlanmıştır. Bölüm 3.6'da verilen yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar % geri kazanım değişimine karşı numune çözeltisinin hacmi olarak Şekil 4.14 ve 4.15'de verilmiştir.

3.4.5 Numune akış hızının etkisi

Kolondan geçirilen numunenin akışı peristaltik pompa yardımıyla kontrol edilerek belirlenmiştir. Asetat tamponu ile pH, 6-7 aralığında ayarlanan 10 mL hacimli 2 mgL^{-1} Co(II) içeren çözelti 0,71-7,00 mLdak⁻¹ aralığında akış hızında ve

pH, 5,1–5,5 aralığında ayarlarlanan 10 mL hacimli 3 mgL⁻¹ Zn(II) içeren çözeltiler 1,06–4,72 mLdak⁻¹ aralığında akış hızında kolondan geçirilerek Bölüm 3.6’da verilen yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar % geri kazanım değişimine karşı numune çözeltisinin akış hızı olarak Şekil 4.16 ve 4.17’de verilmiştir.

3.4.6 Geri kazanım çözeltisi akış hızının etkisi

Geri kazanım çözeltisinin akış hızı Bölüm 3.6’da verilen yöntem uygulanarak belirlenmiştir. Geri kazanım çözeltisinin akış hızı peristaltik pompa yardımıyla Co(II) iyonu için yaklaşık 0,61–7,00 mLdak⁻¹ aralığında, Zn(II) iyonu için yaklaşık 1,04–4,91 mLdak⁻¹ aralığında ayarlanmış ve bu akış hızlarında elde edilen çözeltilerin absorbans değerleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüştür. Sonuçlar % geri kazanım değişimine karşı geri kazanım çözeltisinin akış hızı olarak Şekil 4.18 ve 4.19’da verilmiştir.

3.4.7 Yabancı iyon etkisi

Analit çözeltilerine değişik miktarlarda çevresel su numunelerinde bulunabilecek anyonlar (Cl⁻, NO₃⁻, K⁺, CO₃⁻, SO₄²⁻, I⁻) ve katyonlar (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺) ayrı ayrı eklenerek Bölüm 3.6’da verilen yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmiştir.

3.5 Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Önderiştirilmesinde Kullanılan Amberlit XAD-4-SCHD Reçinesinin Performans Özelliklerinin Belirlenmesi

Katı faz ekstraksiyon tekniği ile Co(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve geri kazanımını etkileyen parametrelerden Amberlit XAD-4-SCHD reçinesinin sorpsiyon kapasitesi ile dayanıklılığı ve tekrar kullanılabilirliği de belirlendi.

3.5.1 Sorpsiyon Kapasitesi

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesinin Co(II) ve Zn(II) için sorpsiyon kapasitesi batch yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. 0,2 g reçine, 50 mL hacimde 10 mg Co(II) içeren analit çözeltisine (pH=6,4) ve 0,7 g reçine, 50 mL hacimde 10 mg Zn(II) içeren analit çözeltisine (pH=5,3) eklenerek 24 saat etkileştirildi. Her bir süzüntünün absorbansı 50 kat seyreltilerek UV-VIS spektrofotometrede ölçüldü ve süzüntülerde kalan kobalt ve çinko miktarına göre reçinelerin ne kadar Co(II) ve Zn(II) sorpladığı hesaplandı. Reçinelerin sorpsiyon kapasitesi sorplanan Co(II) iyonunun ve Zn(II) iyonunun 50 mL 1 molL⁻¹ HNO₃ ile desorpsiyonu sonucu elde edilen çözeltideki Co(II) ve Zn(II) iyonu miktarına göre de hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların uyumlu olduğu gözlenmiştir. Sonuç Bölüm 4.4'de verilmiştir.

3.5.2 Reçinenin Dayanıklılığı ve Tekrar Kullanılabilirliği

Parametrelerin belirlenmesi için işlemler aynı kolonlar kullanılarak gerçekleştirilmiş ve her bir kullanımdan sonra reçinenin temizlenmesi için kolonlardan sırasıyla 10 mL hacimlerde 1 molL⁻¹ HNO₃ ve 1 molL⁻¹ HCl çözeltisi ve reçineden asit uzaklaşınca kadar da deiyonize su geçirilmiştir.

3.6 Yöntem

Reçineden, 10 mL 1 molL⁻¹ HNO₃, ardından 10 mL 1 molL⁻¹ HCl çözeltisi ve asit uzaklaşınca kadar deiyonize su geçirilerek, sentezlediğimiz reçine ile doldurulmuş kolonun temizlenmesi ve şartlandırılması amaçlanmıştır. Asetat tamponu ile Co(II) için pH'si 6–7 aralığında, Zn(II) için pH'si 5,1–5,5 aralığında ayarlarlanan 100–1000 mL hacimli çevresel su numuneleri yaklaşık 2 mLdak⁻¹ akış hızında her iki iyon için 0,2 g reçine ile doldurulan kolondan geçirilmiştir. Reçineye tutunan iyonları 3 mLdak⁻¹ akış hızında 1 molL⁻¹ HNO₃ çözeltisinden 10 mL uygulanması ile geri alınmıştır. Co(II) iyonlarının absorbansları pH 6–7 aralığında ve 2,3 dimetilmorfolinditiyokarbamat (DMMDTC) reaktifi ile 342 nm'de, Zn(II) iyonlarının absorbansları ise pH 5,1–5,5 aralığında ve DTZ reaktifi kullanılarak 521 nm'de UV-VIS spektrofotometrede ölçülmüş ve kalibrasyon grafiğinden numunedeki Co(II) ve Zn(II) derişimi hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem, çeşitli atık su, ırmak suyu, sızıntı suyu, göl suyu, çeşme suyu numunelerindeki ve seçilen standart referans maddedeki kobalt ve çinko düzeylerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kolon düzeneği Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Yöntemde kullanılan kolon sistemi.

3.7 Kalibrasyon Eğrisi, Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Limiti

Kalibrasyon eğrileri, belirli derişim ($0,06-3 \text{ mgL}^{-1}$) aralığndaki bir seri Co(II) çöztisinin 342 nm 'de, belirli derişim ($0,1-2 \text{ mgL}^{-1}$) aralığndaki bir seri Zn(II) çöztisinin 521 nm 'de absorpsanlarının UV-VIS spektrofotometrede ölçölmesi ve elde edilen absorpsan değlerlerinin grafiğge geçirilmesi ile belirlenmiştir (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21). Elde edilen doğrusal aralık, doğru denklemi ve r^2 değlerleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

20 adet kör çözeltiye Bölüm 3.6’da verilen yöntem uygulanmış ve elde edilen sonuçlardan Co(II) ve Zn(II) iyonu için gözlenebilme sınırı ve tayin limiti (sınırı) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama da kullanılan eşitlikler:

$$G.S = x_{ort} + 3 \cdot ss$$

$$T.S = x_{ort} + 10 \cdot ss$$

x_{ort} : Tanık (kör) çözeltinin ortalama absorpsiyonu

ss : Tanık (kör) çözeltinin ortalama standart sapması

N : Deney sayısı

$G.S$: Gözlenebilme Sınırı

$T.S$: Tayin Sınırı

Ayrıca yöntemin % Bağıl Standart Sapma (% BSS)’sı, 2 mgL⁻¹ Co(II) ve 3 mgL⁻¹ Zn(II) içeren 10 mL hacimli çözeltiler Bölüm 3.6’da verilen yöntemle göre analiz edilerek, tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.3’de verilmiştir.

3.8 Absorpsiyon Spektrumları

Co(DMMDTC)₂ ve Zn(DTZ)₂ komplekslerinin dalga boyuna karşı absorpsiyon spektrumları kör numunedeki absorpsiyon spektrumları ile birlikte incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.23 ve 4.24’de gösterilmiştir. Co(II) ve Zn(II) iyonu komplekslerinin maksimum absorpsiyonları 342 ve 521 nm olarak gözlenmiştir ve kör çözeltileri bu dalga boyu değerlerinde düşük absorpsiyon değeri göstermiştir (Şekil 4.23’de Spektrum 1 ve Şekil 4.24’de Spektrum 2). Co(DMMDTC)₂ ve Zn(DTZ)₂ komplekslerinin molar absorpsiyon kapasiteleri (ϵ), Co(II) iyonu için $3,8 \times 10^4$ Lmol⁻¹cm⁻¹ ve Zn(II) iyonu için $1,6 \times 10^4$ Lmol⁻¹cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

3.9 Önderiştirilen Co(II) ve Zn(II) İyonlarının UV-VIS Spektrofotometrik Ölçümü İçin Genel Prosedür

Çevresel su numuneleri (100–1000 mL) önderiştirme işleminden sonra kapaklı plastik şişelere alındı. pH'si asetat tamponu ile ayarlandı. Karışım içerisine Co(II) iyonu için 1 mL % 0,01 KDMMDTC, Zn(II) iyonu için ise ve % 10'luk Triton X-100 ortamında % 0,005'lik DTZ çözeltisinden 3 mL ilave edilerek 10 dakika kompleks oluşumunun tamamlanması (pH 6–7'de Co(DMMDTC)₂ kompleksi ve pH 5,1-5,5'de Zn(DTZ)₂ kompleksi) için bekletildi. Bu süre sonunda liganta karşı Co(II) iyonu için 342 nm, Zn(II) iyonu için 521 nm'de absorbans ölçümleri alındı. Aynı işlemler metal içermeyen kör numunelere de uygulandı ve her birinin metal içeriği, absorbans ölçümleri ile birlikte kalibrasyon grafiğinden belirlendi. Sonuçlar Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.

3.10 Metodun Geçerliliği ve Uygulamaları

Yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla standart madde (NW-TMDA-70.2) ve metal eklenmiş ve eklenmemiş su numunelerindeki kobalt ve çinko içerikleri, geliştirilen Bölüm 3.6'daki yöntemle analiz edilmiş ve bulunan değerler bilinen değerlerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca çalışmamızdaki yöntemlerle Co(II) ve Zn(II) iyonlarının bulunan konsantrasyonları ICP-MS yöntemi ile karşılaştırılmıştır.

3.10.1 Sertifikalı standart maddenin analizi

Yöntemin doğruluğunun belirlenmesi amacıyla sertifikalı referans standart madde olarak (NW-TMDA-70.2) kullanılmıştır. 0,290 mgL⁻¹ Co(II) ve 0,497 mgL⁻¹ Zn(II) içeren çözeltiden 15 mL hacimli alınarak Bölüm 3.6'da verilen yönteme göre analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

3.10.2 Çevresel su numunelerinin analizi

Çalışmamızda “çevresel su numunesi” olarak Ankara Mogan Gölü ve Bolu Gölköy Gölü, Bolu Katı Atık Depolama Sahası sızıntı suyu ve Organize Sanayi Bölgesi (metal sanayi) Arçelik atıksuyu, Bolu Karaköy Büyüksu Deresi-Doğancı Mudurnu Çayı-Gölköy Kaynak Çeşmesi-Merkez Ana Sulama Kanalı suyu ve Araştırma Laboratuvarı musluk suyu (kuyu suyu) ile İstanbul Kağıthane Deresi ve Sarıgazi Deresi suyu kullanılmıştır.

Önerilen metot ile analiz edilecek çevresel su numuneleri 0,45 µm gözenek genişliğindeki selüloz-nitrat filtreden vakumla süzölmüştür. Süzöntü, asit ve deiyonize suyla yıkanmış şişelere alınarak birkaç gün içerisinde yöntem uygulanmıştır. Çeşme suyu numuneleri ise hiçbir ön işlem yapılmadan doğrudan kullanılmıştır. 100–1000 mL hacimli su numunelerine farklı derişimlerde Co(II) ve Zn(II) iyonları ayrı ayrı eklenerek ve eklenmeden metal içerikleri Bölüm 3.6’da verilen yönteme göre belirlenmiştir. Geri kazanım çözeltilerin absorbanşı UV-VIS spektrofotometre ile ölçölmüş, geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

Ayrıca bazı çevresel su numuneleri için ICP-MS’de ölçüm sonuçları, yöntemle bulunan sonuçlarla Tablo 4.5’de karşılaştırılmıştır.

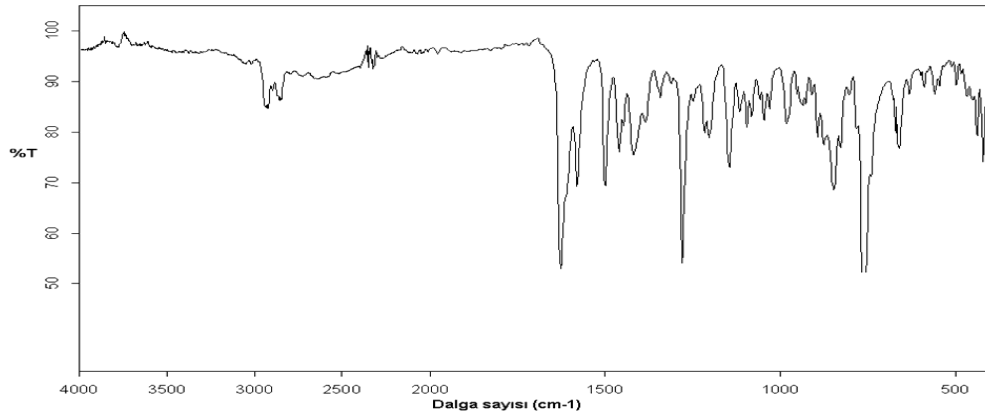
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde Co(II) ve Zn(II) için yapılan önderiştirme ve UV-VIS spektrofotometrik tayininde elde edilen bulgular verilmiştir. Bulgular kısmına geçmeden önce ön bilgi olarak, öncelikle amberlit XAD-4-SCHD reçinesinin sentezi ve özellikleri, ardından çalışmamızda kullanmış olduğumuz ligand maddesi olan KDMMDTC reaktifinin özellikleri verilmiştir.

4.1 Amberlit XAD-4-(N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan) Reçinesinin Spektroskopik Özellikleri

Sentezlenen bu Schiff bazının IR spektrumunda, 2923 cm^{-1} ve 2859 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 1498 cm^{-1} 'de alifatik C-H, 1626 cm^{-1} 'de C=C (aromatik halka) ve C=N pikleri gözlenmiştir. Sentezlenen N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan'ın IR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir.

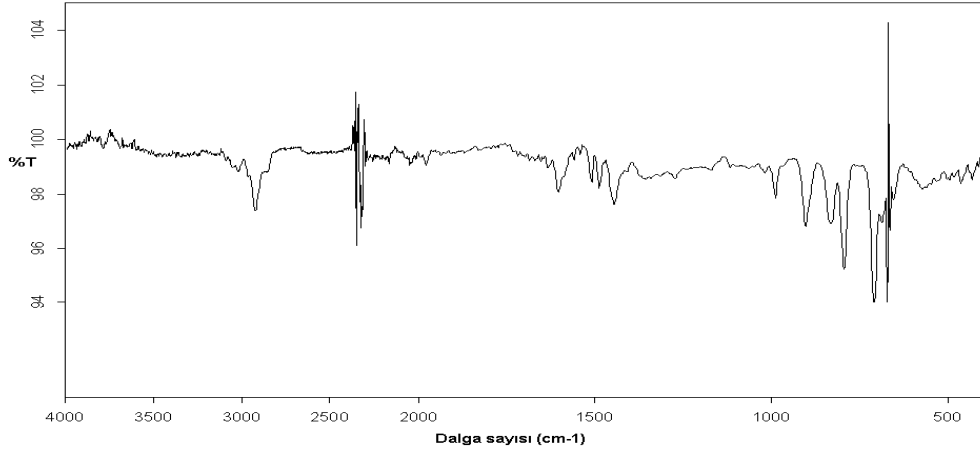
N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan'ın elementel analiz değerleri (% hesaplanan; bulunan olarak) C, 74,51; 75,09, H, 6,88; 6,94 ve N, 8,69; 8,91 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan'ın IR spektrumu.

4.1.1 Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrum değerleri

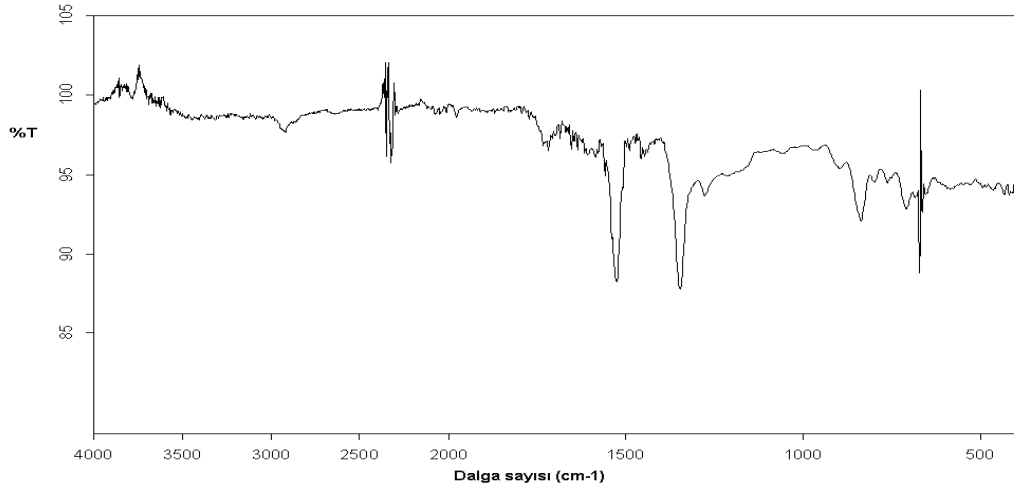
Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrumunda; 3027 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 1634 cm^{-1} 'de C=C (aromatik halka) ve 2922 cm^{-1} 'de alifatik C-H pikleri gzlenmiştir. Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrumu şekil 4.2'de verilmiştir.



şekil 4.2. Amberlit XAD-4 reçinesinin IR spektrumu.

4.1.2 Amberlit XAD-4-NO₂ polimerinin IR spektrum değerleri

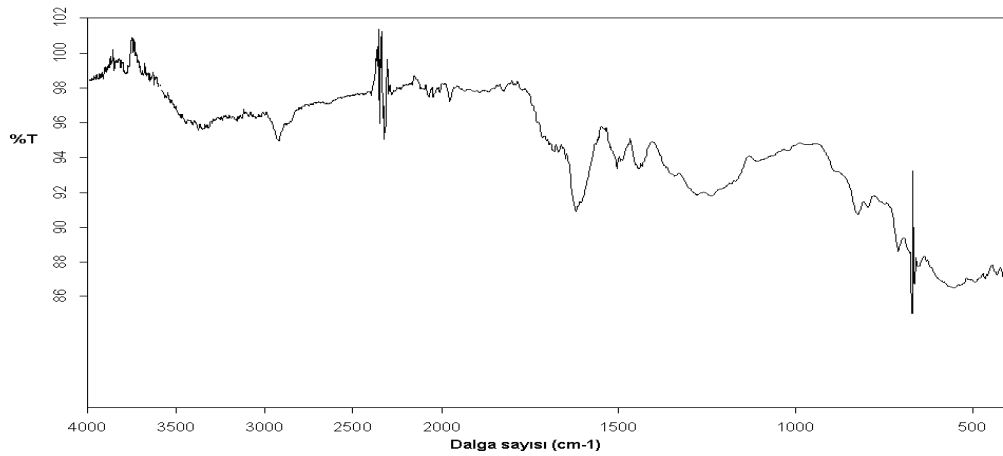
Nitrolanan Amberlit XAD-4-NO₂ polimerinin kurutulduktan sonraki IR spektrumunda 1547 ve 1358 cm^{-1} 'de gzlenen 2 keskin bant nitro gruplarının varlığını doğrulamaktadır. Ancak bu bantlar Amberlit XAD-4 reinesinin IR spektrumunda grlmemektedir. Amberlit XAD-4-NO₂ polimerinin IR spektrumu şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Amberlit XAD-4-NO₂ polimerinin IR spektrumu.

4.1.3 Amberlit XAD-4-NH₂ polimerinin IR spektrum değeri

Sentezlenen amino polimeri, kurumasının ardından IR spektrumu çekilmiştir (Şekil 4.5). 1641 cm⁻¹'de gözlenen keskin bant amin gruplarına ait absorpsiyon bandıdır. Ayrıca Amberlit XAD-4-NO₂ polimerinin IR spektrumunda 1547 ve 1358 cm⁻¹'de gözlenen nitro gruplarına ait iki keskin bant Amberlit XAD-4-NH₂ polimerinin IR spektrumunda görülmemektedir. Bu da gösteriyor ki Amberlit XAD-4'e bağlanan nitro grupları amin gruplarına indirgenmektedir. Amberlit XAD-4-NH₂ polimerinin IR spektrumu Şekil 4.4'de verilmiştir.

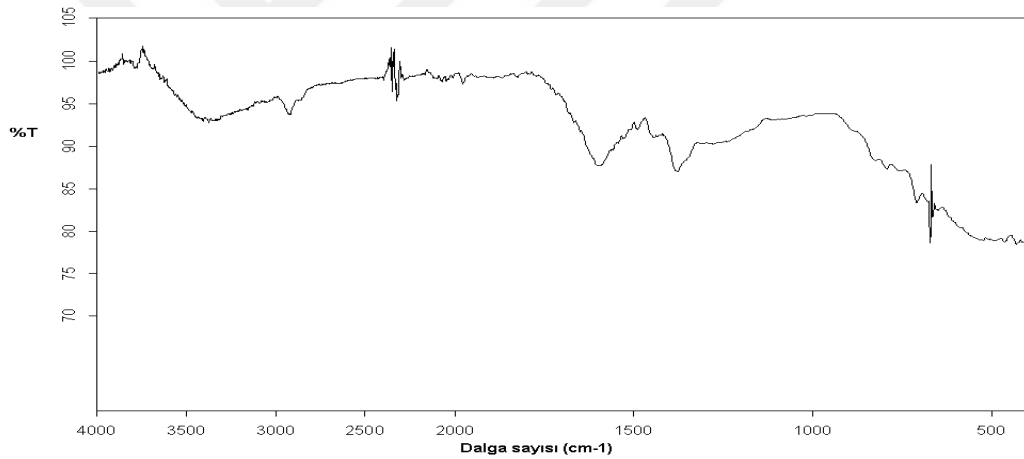


Şekil 4.4. Amberlit XAD-4-NH₂ polimerinin IR spektrumu.

4.1.4 Amberlit XAD-4-SCHD reçinesinin IR spektrum değerleri

Amberlit XAD-4-NH₂ polimerinin diazolanması ve SCHD reaktifi ile kenetlenmenin ardından elde edilen Amberlit XAD-4-SCHD reçinesinin IR spektrumu çekilmiş olup, Şekil 4.5’ de verilmektedir.

Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesinin IR spektrumunda; 3373 cm⁻¹'de O-H, 3027 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2929 cm⁻¹'de alifatik C-H, 1615 cm⁻¹'de C=C, 1472 cm⁻¹'de -N=N- pikleri gözlenmiştir. N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reaktifine özgü, karakteristik pikler olan O-H ve diazo grubuna ait -N=N- pikleri Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesinin oluşumunu doğrulamaktadır.

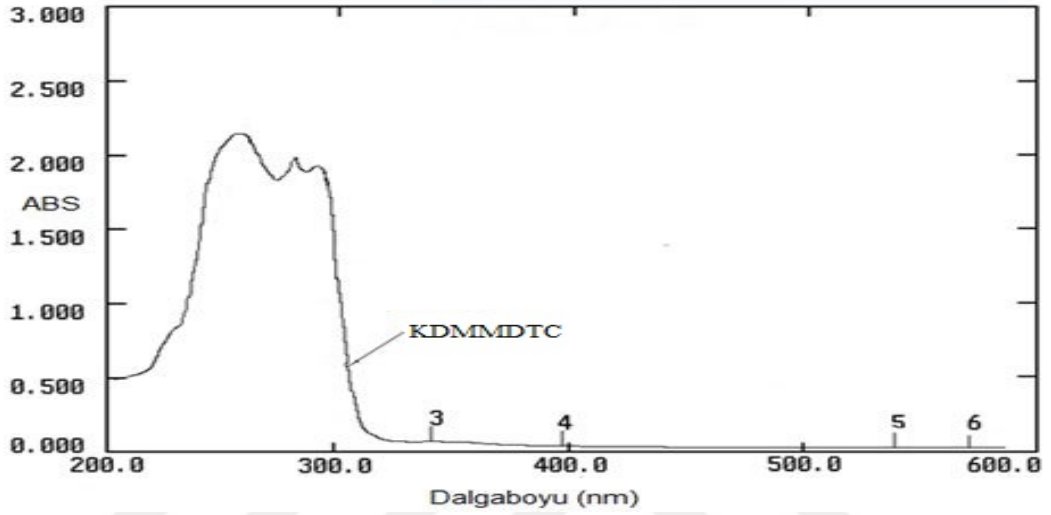


Şekil 4.5. Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesinin IR spektrumu.

4.2 Potasyum 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat'ın (KDMMDTC) Spektroskopik Özellikleri

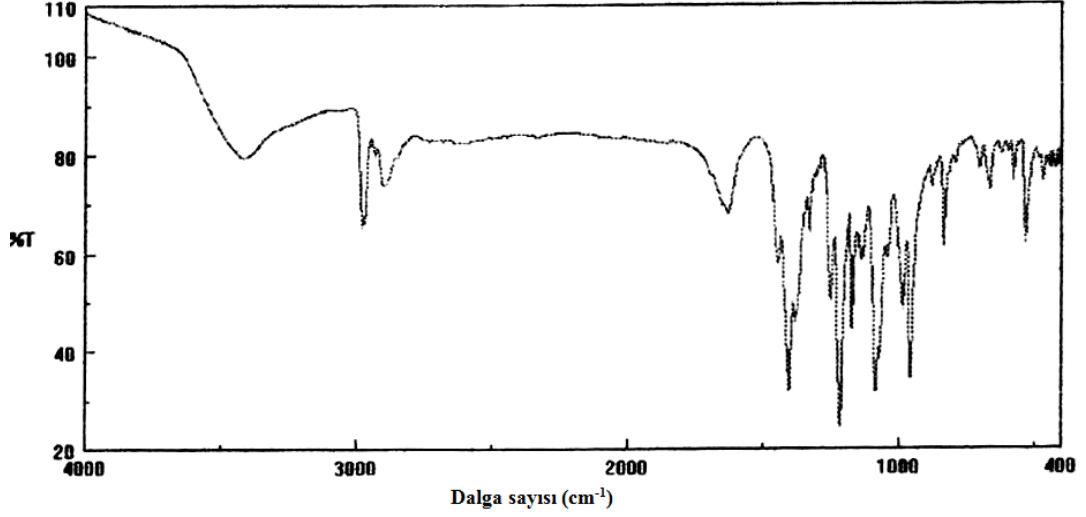
Sentezlenen yeni reaktifi doğrulamak için UV-VIS ve IR spektrum sonuçları kaydedildi.

Şekil 4.6’da verilen sentezlenen Potasyum 2,6-dimetilmorfolinditiyokarbamat’ın (KDMMDTC reaktifi) kloroformda kaydedilen UV-VIS spektrumunda, 250 nm ile 270 nm ve 300 nm dalga boylarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olmuştur. 340 nm dalga boyundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri altında kalmıştır.



Şekil 4.6. Sentezlenen Potasyum 2,6-dimetilmorfolinditiyokarbamat’ın (KDMMDTC reaktifinin) kloroformda kaydedilen UV-VIS spektrumu.

Şekil 4.7’de verilen Potasyum 2,6-dimetilmorfolinditiyokarbamat’ın (KDMMDTC reaktifi) KBr diski ile kaydedilen IR spektrumunda (Topuz, 2004), epoksi halkasında simetrik gerilme veya halka gerilme frekansı 1250 cm^{-1} ’de gözlenir. $950\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki görülen bant ise C-O bağının kısılması sırasında C-C bağının asimetric gerilmesinden ileri gelen absorpsiyon bandıdır. Halkadaki C-H gerilme titreşimleri ise $3050\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$ aralığında absorpsiyon yapar.



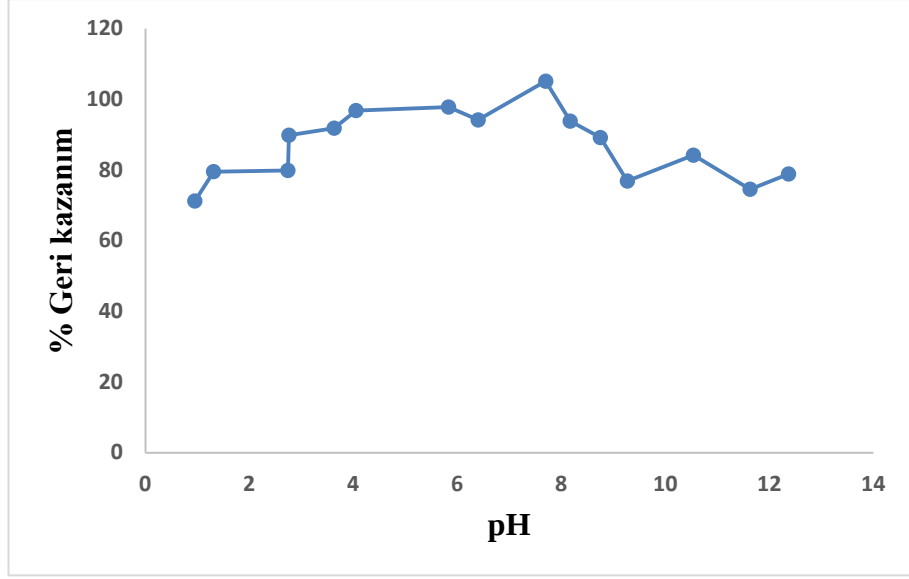
Şekil 4.7. Potasyum 2,6-dimetilmorfolinditiyokarbamat'ın (KDMMDTC reaktifinin) KBr diski ile kaydedilen IR spektrumu.

4.3 Reçinenin, Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Zenginleştirilmesinde Kullanımı

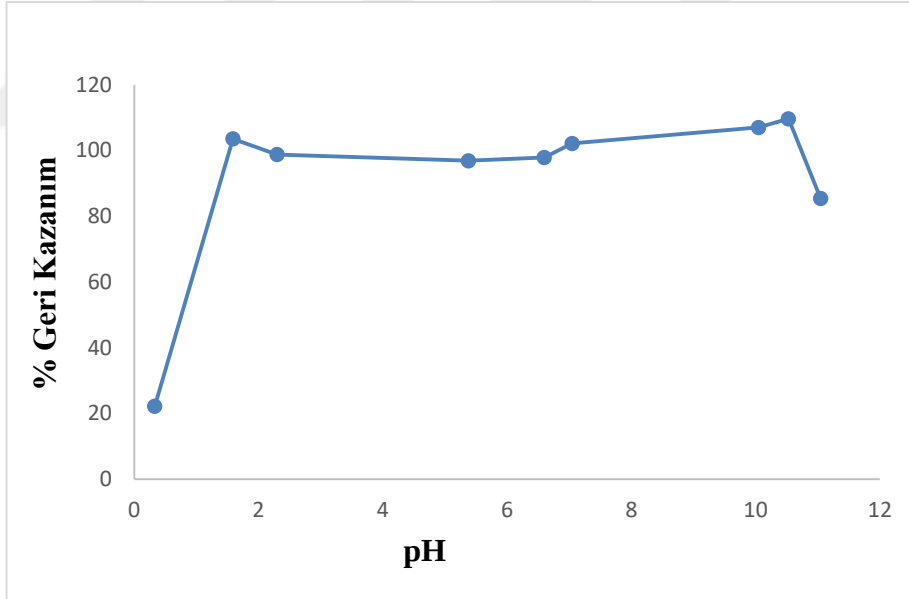
0,2 g Amberlit XAD-4-SCHD reçinesinin Co(II) ve Zn(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde (önderiştirilmesinde ve ayrılmasında) kullanımımı için belirlenen, Bölüm 3.4'de verilen parametrelerin sonuçları sırasıyla verilmiştir.

4.3.1 pH'nin etkisi

pH etkisi için Co(II) iyonunun 2 mgL^{-1} içeren sulu çözeltisinin pH'si 1–12 aralığındaki farklı değerlere, Zn(II) iyonunun 3 mgL^{-1} içeren sulu çözeltisinin pH'si 0–11 aralığındaki farklı değerlere ayarlanarak Bölüm 3.6'da verilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen çözeltilerin absorban değerleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüş ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. pH değerlerine karşı % geri kazanım değerleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Co(II) iyonunun geri kazanımına pH'nin etkisi.



Şekil 4.9. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine pH etkisi.

Bu sonuçlara dayanarak en uygun pH'nin kobalt için 4–8 aralığında, çinko için 3–10 aralığında olduğu gözlenmiştir.

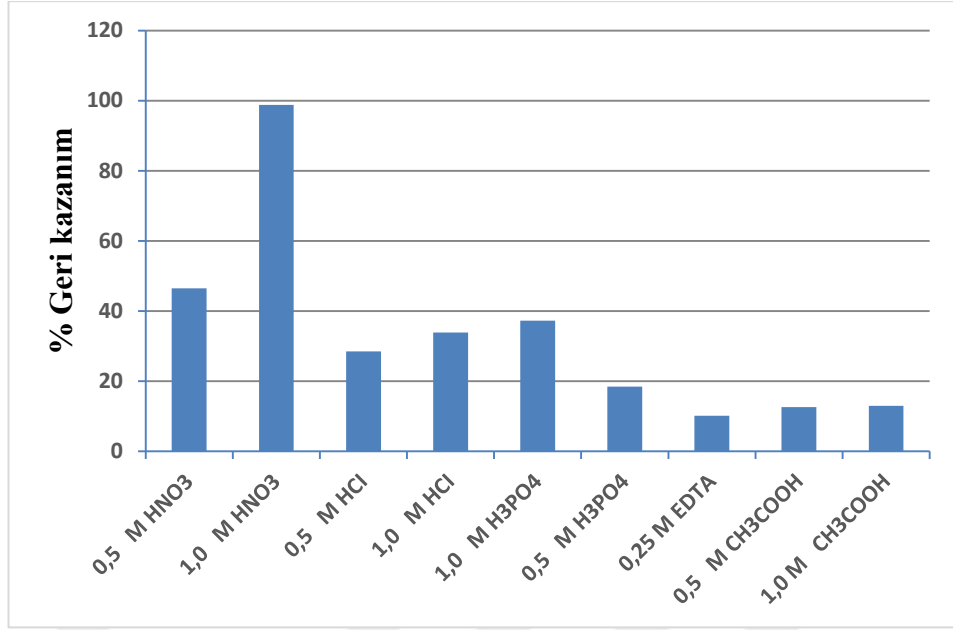
4.3.2 Geri kazanım çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi

0,2 g Amberlit XAD-4-(N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan) reçinesi ile sorplanan kobalt ve çinko iyonlarının geri kazanımına, geri kazanım çözeltisi türü ve derişiminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, 10 mL hacimli 2 mgL^{-1} Co(II) içeren çözeltiler (pH=6-7) ve 10 mL hacimli 3 mgL^{-1} Zn(II) içeren çözeltiler (pH=5,1-5,5) kolondan geçirilmiştir.

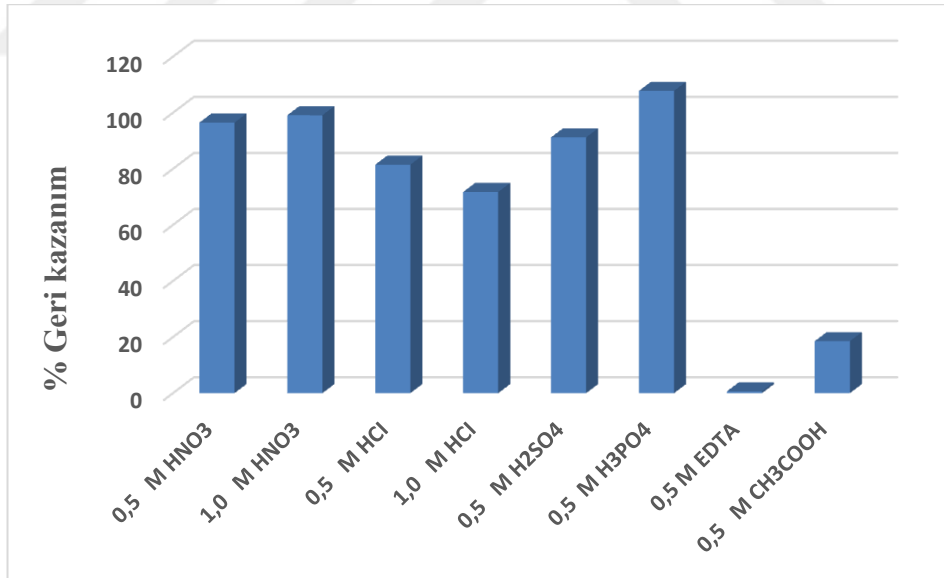
Reçine üzerinde sorplanan analit iyonlarının geri alımı için Şekil 4.11 ve 4.12'de verilen $0,5$ ve 1 molL^{-1} HNO_3 , $0,5$ ve 1 molL^{-1} HCl , $0,5$ ve 1 molL^{-1} H_3PO_4 , $0,5 \text{ molL}^{-1}$ H_2SO_4 , $0,25$ ve $0,5 \text{ molL}^{-1}$ EDTA ile $0,5$ ve 1 molL^{-1} CH_3COOH gibi farklı derişim ve türlerdeki geri kazanım çözeltileri kullanılmıştır. Bölüm 3.6'da verilen yöntem uygulanmıştır.

Elde edilen çözeltilerin absorbands değerleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüş ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanım çözeltisinin türüne karşı % geri kazanım değişimi Şekil 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

Co(II) iyonlarının kolondan en yüksek verimle geri alındığı çözelti derişimi 1 molL^{-1} HNO_3 olarak belirlenmiştir. Zn(II) iyonlarının kolondan en yüksek verimle geri alındığı çözelti türü ve derişimi $0,5 \text{ molL}^{-1}$ H_3PO_4 ve 1 molL^{-1} HNO_3 olarak belirlenmiştir. Ancak Co(II) ve Zn(II) iyonlarının her ikisinde çalışmamızda eş zamanlı olarak geri alımı için 1 molL^{-1} HNO_3 kullanılmıştır (Şekil 4.10 ve 4.11).



Şekil 4.10. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözültisinin türü ve derişiminin etkisi.



Şekil 4.11. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözültisinin türü ve derişiminin etkisi.

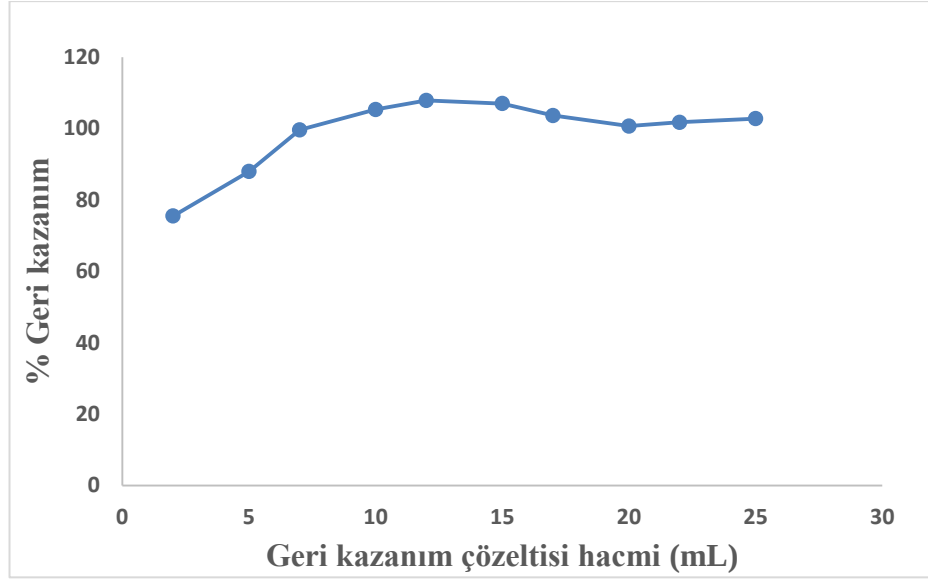
4.3.3 Co(II) ve Zn(II) iyonlarının önderiştirilmesinde geri kazanım çözeltisi hacminin etkisi

0,2 g Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesi üzerinde sorplanan Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımı için geri kazanım çözeltisinin en uygun hacmi kolon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla 10 mL hacimli 2 mgL⁻¹ Co(II) iyonu içeren çözeltilere (pH=6-7) ve 10 mL hacimli 3 mgL⁻¹ Zn(II) iyonu içeren çözeltilere (pH=5,1-5,5), Bölüm 3.6'da verilen yöntem uygulanmıştır. Reçinede tutunan Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımı için 1 molL⁻¹ HNO₃ çözeltisinin 2-25 mL hacim aralığındaki hacimler kullanılmış ve absorbanslar UV-VIS spektrofotometresinde ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan elüent (geri kazanım çözeltisi) hacmine karşı çizilen % geri kazanım değerleri Şekil 4.12 ve 4.13'de verilmiştir.

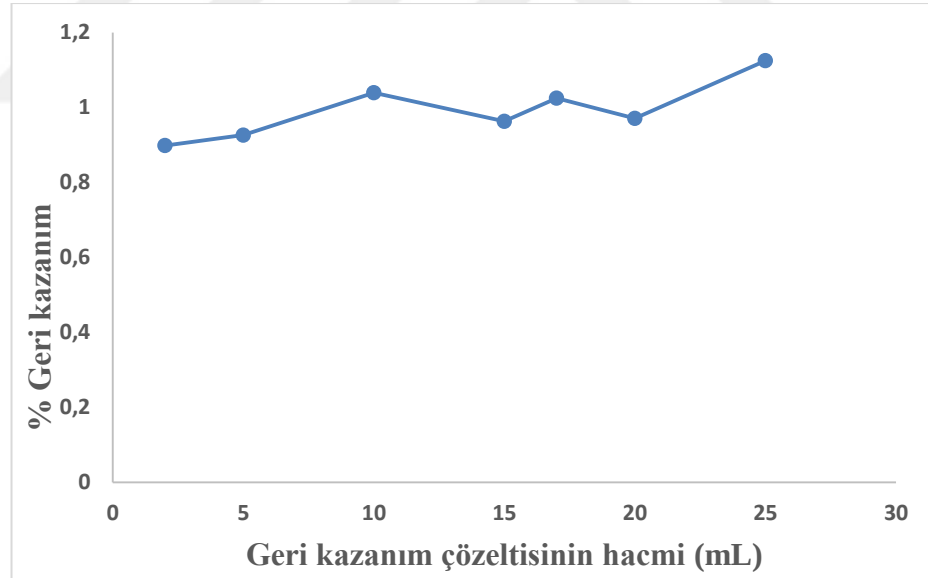
Elde edilen sonuçlara göre 10 mL geri kazanım çözeltisi hacmi ile sorplanan Co(II) ve Zn(II) iyonlarının tamamı geri kazanılmıştır.

Metal iyonlarının deriştirilmesinde geri kazanım çözeltisi hacmi önemli bir faktördür. Geri kazanım çözeltisinin hacminin düşük olması ile deriştirme faktörü yükselir. Bu amaçla çalışmada 10 mL geri kazanım çözeltisi hacmi ile 100 kat önderiştirme faktörü elde edilmiştir.

25 mL geri kazanım çözeltisi hacmi ile sorplanan Zn(II) iyonlarının % geri kazanımı yüksek, deriştirme faktörü düşük olduğundan, optimim geri kazanım çözeltisi (elüent) hacmi olarak belirlenmemiştir.



Şekil 4.12. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözeltisi hacminin etkisi.



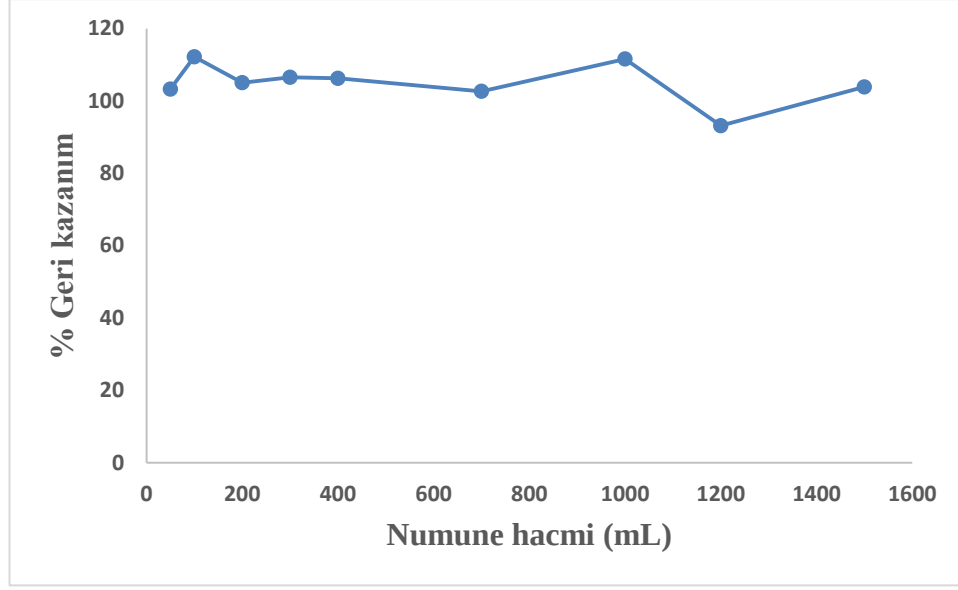
Şekil 4.13. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözeltisi hacminin etkisi.

4.3.4 Co(II) ve Zn(II) iyonlarının önderiştirilmesinde numune hacminin etkisi

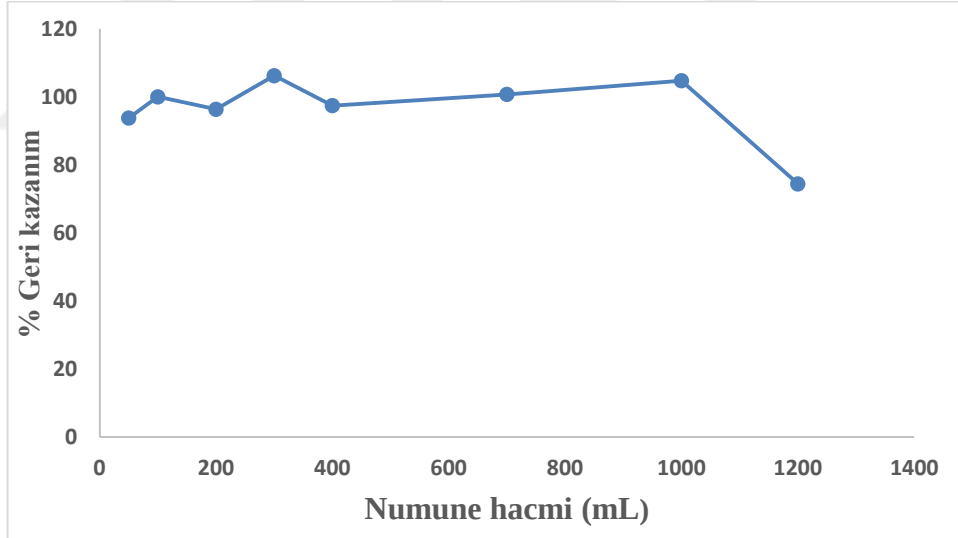
0,2 g Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesi ile Co(II) ve Zn(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonuna numune hacminin etkisi incelenmiştir.

Bu amaçla son çözeltideki derişimi 2 mgL^{-1} olacak şekilde alınan Co(II) iyonu çözeltilerine 1 mL asetat tamponu eklenerek ($\text{pH}=6-7$) hacimleri deiyonize su ile 50-1600 mL hacim aralığına tamamlanmış, yaklaşık 2 mLdak^{-1} akış hızında, 0,2 g reçine ile dolu kolandan geçirilmiştir. Son çözeltideki derişimi 3 mgL^{-1} olacak şekilde alınan Zn(II) iyonu çözeltilerine 1 mL asetat tamponu eklenerek ($\text{pH}=5$), hacimleri deiyonize su ile 50-1200 mL'ye tamamlanmış, yaklaşık 2 mLdak^{-1} akış hızında, 0,2 g reçine ile dolu kolandan geçirilmiştir.

Bölüm 3.6'da verilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen çözeltilerin absorbens değerleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüş ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.14 ve 4.15'de verilmiştir. Numune hacmi yüksek deriştirme faktörü elde etmek için önemli etkenlerden biridir. Çalışmamızda, sulu çözeltinin hacmi 1600 mL'ye kadar arttırılmış ve metallerin geri alımında 1000 mL'ye kadar önemli bir farklılık gözlenmemiştir.



Şekil 4.14. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine numune hacminin etkisi.

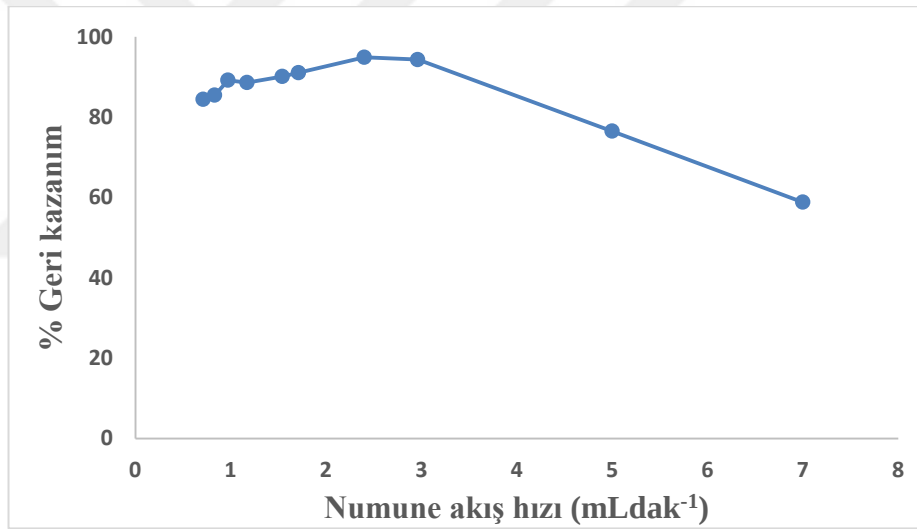


Şekil 4.15. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine numune hacminin etkisi.

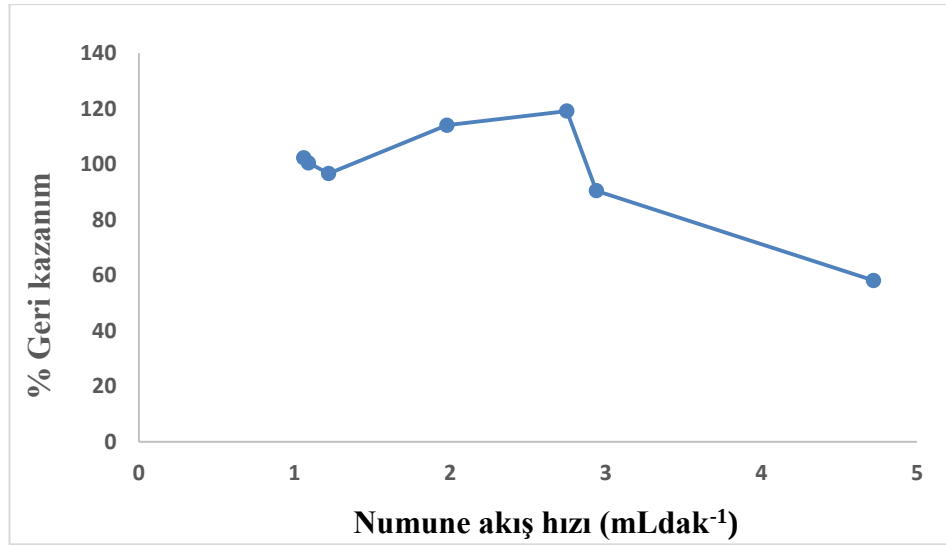
Bu sonuçlara göre numune hacminde yapılan değişikliğin sonuçlara pek bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

4.3.5 Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına numune akış hızının etkisi

Kolondan geçirilen numunenin akış hızı peristaltik pompa yardımıyla kontrol edilerek belirlenmiştir. Asetat tamponu ile pH, 6–7 aralığında ayarlanan 10 mL hacimli 2 mgL^{-1} Co(II) iyonu içeren çözeltiler $0,71\text{--}7,00 \text{ mLdak}^{-1}$ aralığında akış hızında ve pH 5,1–5,5 aralığında ayarlanan 10 mL hacimli 3 mgL^{-1} Zn(II) iyonu içeren çözeltiler $1,06\text{--}4,72 \text{ mLdak}^{-1}$ aralığında akış hızında 0,2 g reçine dolu kolondan geçirilerek Bölüm 3.6’da verilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen çözeltilerin absorbans değerleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüş ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.16 ve 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.16. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine numune akış hızının etkisi.

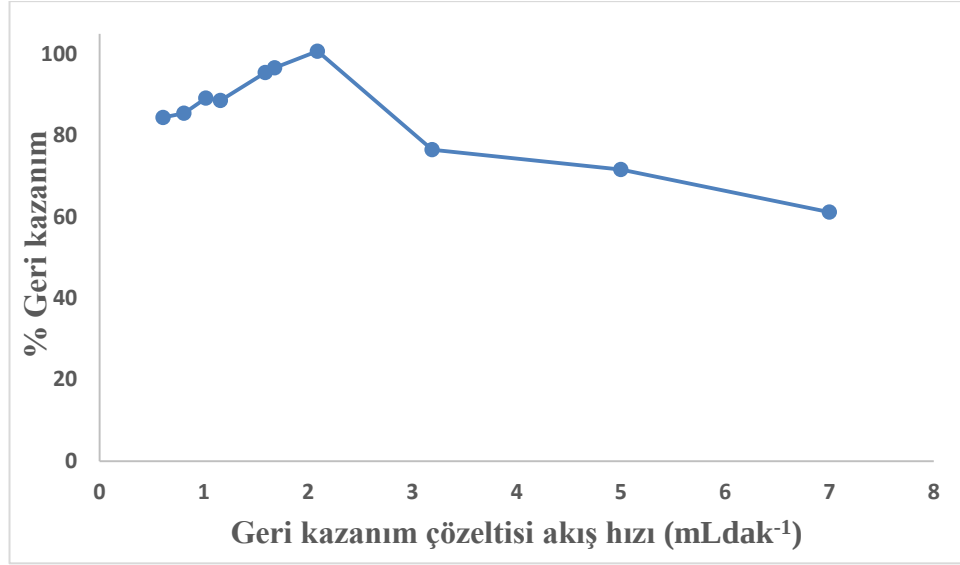


Şekil 4.17. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine numune akış hızının etkisi.

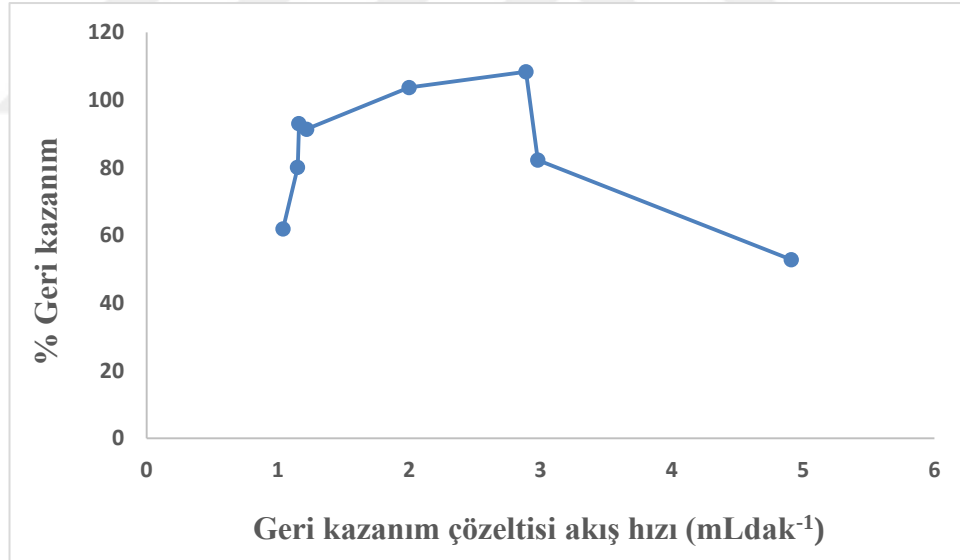
Elde edilen sonuçlara göre numuneden Co(II) ve Zn(II) iyonlarının önderiştirilmesi ve ayrılmasında optimum akış hızı 2,5 mLdak⁻¹ olarak belirlenmiştir.

4.3.6 Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına elüent çözeltisi akış hızının etkisi

Geri kazanım çözeltisinin akış hızı Bölüm 3.6'da verilen yöntem uygulanarak belirlenmiştir. Geri kazanım çözeltisinin akış hızı peristaltik pompa yardımıyla Co(II) iyonu için yaklaşık 0,61–7 mLdak⁻¹ aralığında, Zn(II) iyonu için yaklaşık 1,04–4,91 mLdak⁻¹ aralığında ayarlanmış ve bu akış hızlarında 0,2 g reçine dolu kolondan geçirilerek elde edilen çözeltilerin absorbans değerleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüş ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.18 ve 4.19'de verilmiştir.



Şekil 4.18. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözeltisi akış hızının etkisi.



Şekil 4.19. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine geri kazanım çözeltisi akış hızının etkisi.

Analiz süresinin kısa ve geri kazanımı veriminin yüksek olması açısından numune çözeltisinin akış hızının belirlenmesi önemlidir. Elde edilen sonuçlara göre elüentin dakikada 2 mL geçtiği durumda Co(II) iyonu için, elüentin dakikada 2–3 mL geçtiği durumda Zn(II) iyonu için, en iyi sonuçlar elde edilmiştir.

4.3.7 Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Absorbansında Yabancı İyon Etkisi

Analit çözeltilerine değişik miktarlarda anyonlar (Cl^- , NO_3^- , K^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , I^-) ve katyonlar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+}) ayrı ayrı eklenerek, Bölüm 3.6'da verilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen çözeltilerin absorbans değerleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüş ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, Co(II) iyonunun önderiştirilmesine yabancı iyon etkisi için Tablo 4.1'de, Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine yabancı iyon etkisi için Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Co(II) iyonunun önderiştirilmesine yabancı iyon etkisi.

İyon	Miktar (μg)	Eklenen	Co(II) iyonu için % Geri Kazanım
Cl^-	20000	NaCl	98,2
NO_3^-	20000	KNO_3	95,4
K^+	20000	KCl	90,4
CO_3^{2-}	20000	Na_2CO_3	102,6
SO_4^{2-}	20000	Na_2SO_4	96,8
I^-	20000	KI	98,2
Ca^{2+}	20000	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	103,2
Mg^{2+}	20000	MgCl_2	101,5
Na^+	20000	NaF	94,3
Mn^{2+}	500	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	101,2
Cu^{2+}	500	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	122,9
	250		104,3
Ni^{2+}	500	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	103,5
Cd^{2+}	500	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	73,43
	250		104,3
Fe^{3+}	500	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	101,2
	250		92,05

Tablo 4.2. Zn(II) iyonunun önderiştirilmesine yabancı iyon etkisi.

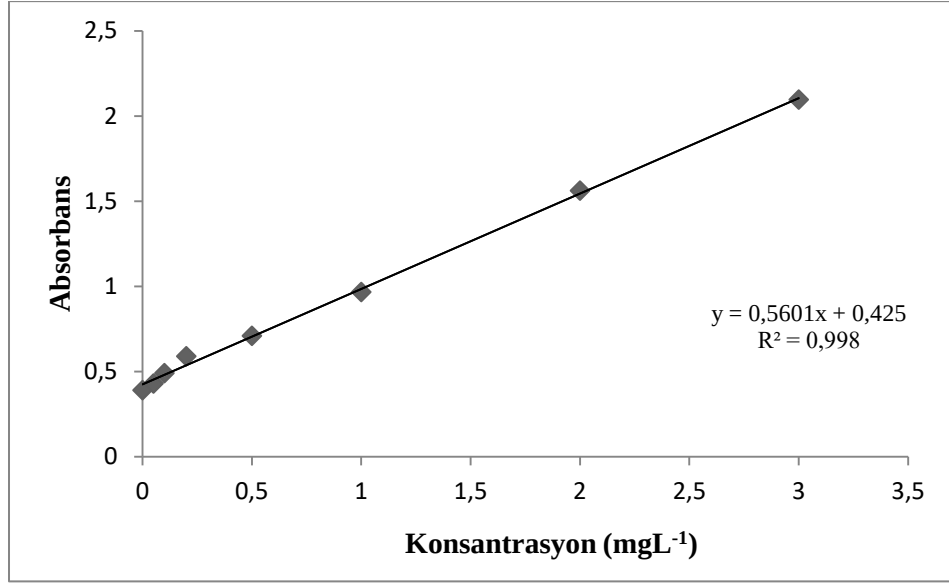
İyon	Miktar (µg)	Eklenen	Zn(II) iyonu için % Geri Kazanım
Cl ⁻	30000	NaCl	104
NO ₃ ⁻	30000	KNO ₃	101,5
K ⁺	30000	KNO ₃	104,3
CO ₃ ²⁻	30000	Na ₂ CO ₃	102,3
SO ₄ ²⁻	30000	Na ₂ SO ₄	97,9
I ⁻	30000	KI	102,3
Ca ²⁺	30000	Ca(CO ₃) ₂	92,6
Mg ²⁺	30000	Mg(SO ₄) ₂ .7H ₂ O	103
Na ⁺	30000	NaCl	93,6
Mn ²⁺	500	Mn(NO ₃) ₂	97,1
Cu ²⁺	500	Cu(NO ₃) ₂	21,1
	250		37
	100		102,3
Ni ²⁺	500	Ni(NO ₃) ₂	101,6
Cd ²⁺	500	Cd(NO ₃) ₂	34,4
	250		30,2
	50		95,3
Fe ³⁺	500	Fe(NO ₃) ₃	87
	250		104,9

4.4 Co(II) ve Zn(II) İyonlarının XAD-4-SCHD Reçinesi Üzerindeki Sorpsiyon Kapasitesi

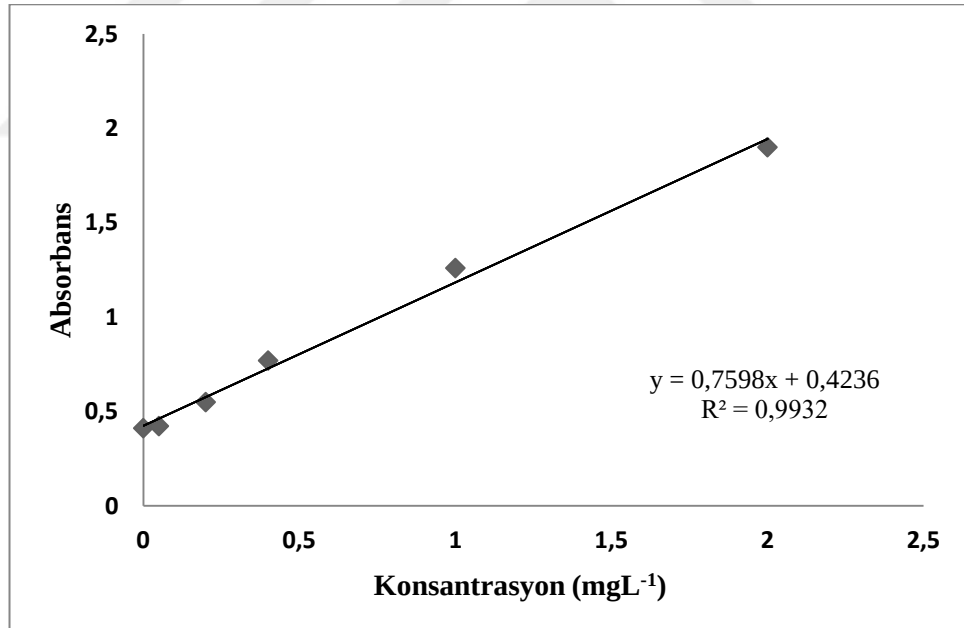
Toplam sorplama kapasitesi genel olarak, 1 gram reçinenin sorpladığı metalin miligramı olarak tanımlananmaktadır. Çalışmamızda kullandığımız reçine üzerine sorplanan metal miktarının ölçülmesi Bölüm 3.5.1'deki sorpsiyon kapasitesi deneyi sonucunda reçinemizin kobalt metalini tutma kapasitesi $38.371 \mu\text{gg}^{-1}$, çinko metalini tutma kapasitesi $16.610 \mu\text{gg}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

4.5 Kalibrasyon Eğrileri, Gözlenebilme ve Tayin Sınırları

Kalibrasyon grafikleri Co(II) iyonu için $0,06-3 \text{ mgL}^{-1}$ derişim aralığındaki bir seri metal çözeltisinin 342 nm dalga boyunda ve Zn(II) iyonu için $0,1-2 \text{ mgL}^{-1}$ derişim aralığındaki bir seri metal çözeltisinin 521 nm dalga boyunda UV-VIS'de ölçülen absorbans değerlerinin metal derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir. Kobalt tayini için kalibrasyon (absorbans-konsantrasyon) grafiği Şekil 4.20'de, çinko tayini için kalibrasyon (absorbans-konsantrasyon) grafiği Şekil 4.21'de verilmektedir.



Şekil 4.20. Kobalt tayini için kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.21. Çinko tayini için kalibrasyon grafiği.

4.5.1 Gözlenebilme sınırı (LOD)

Tanığın ortalama absorbands ve standart sapması hesaplanmıştır. Standart sapma üç ile çarpılarak (% 95 güven seviyesi) ortalama sinyal değerine eklenmiştir. Bulunan değer (absorbans), kalibrasyon eğrisinden derişime dönüştürülerek Co(II) iyonu için gözlenebilme sınırı değeri 8,4 μgL^{-1} ve Zn(II) iyonu için gözlenebilme sınırı değeri 46,4 μgL^{-1} olarak hesaplanmıştır.

4.5.2 Tayin sınırı (LOQ)

Gözlenebilme sınırı tayininde elde edilen standart sapma değeri bu defa on ile çarpılarak (% 95 güven seviyesi) tanığın ortalama sinyal değerine eklenmiştir. Bulunan değer (absorbans), kalibrasyon eğrisinden derişime dönüştürülerek Co(II) iyonu için tayin sınırı değeri 63,8 μgL^{-1} ve Zn(II) iyonu için tayin sınırı değeri 100 μgL^{-1} olarak hesaplanmıştır. Metodun istatistiksel değeriendirilmesi Tablo 4.3’de verilmektedir.

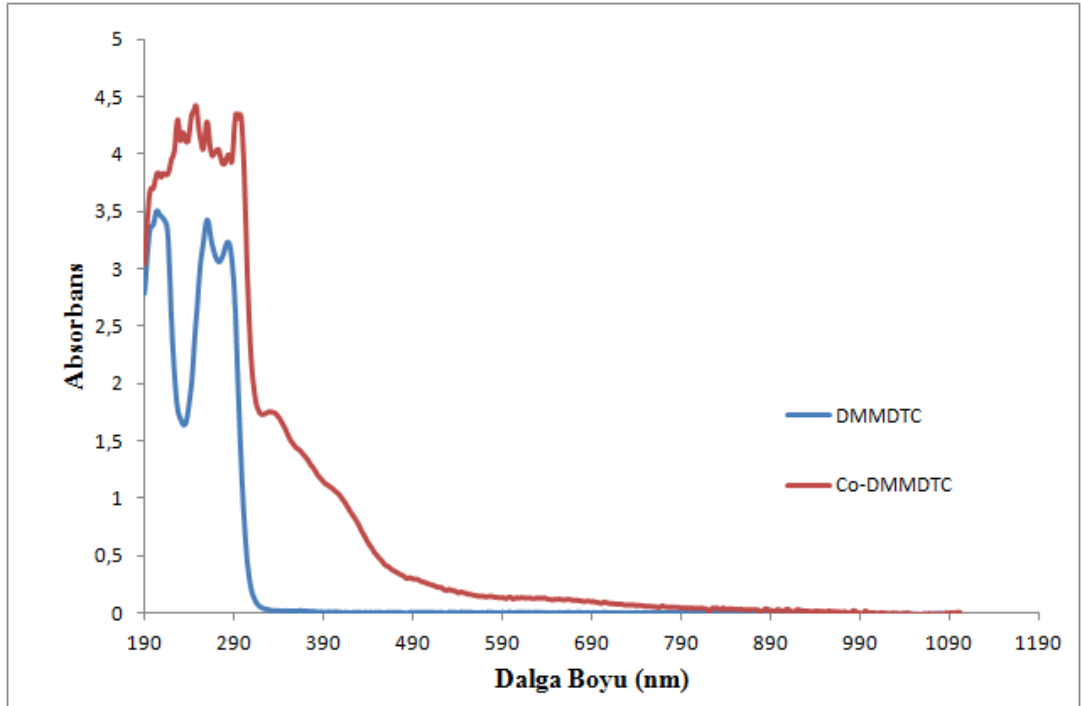
Tablo 4.3. Metodun istatistiksel değeriendirilmesi.

İstatistiksel parametreler	Co(II)	Zn(II)
Doğru denklemi	$A=0,5601C+0,425$	$A=0,7598C+0,4236$
Korelasyon katsayısı, r^2	0,998	0,9932
Gözlenebilme sınırı (mgL^{-1})	0,0084	0,0464
Tayin sınırı (mgL^{-1})	0,0638	0,100
Doğrusal aralık (mgL^{-1})	0,06–3	0,1–2
% BSS (n=4)	1,9	4,75

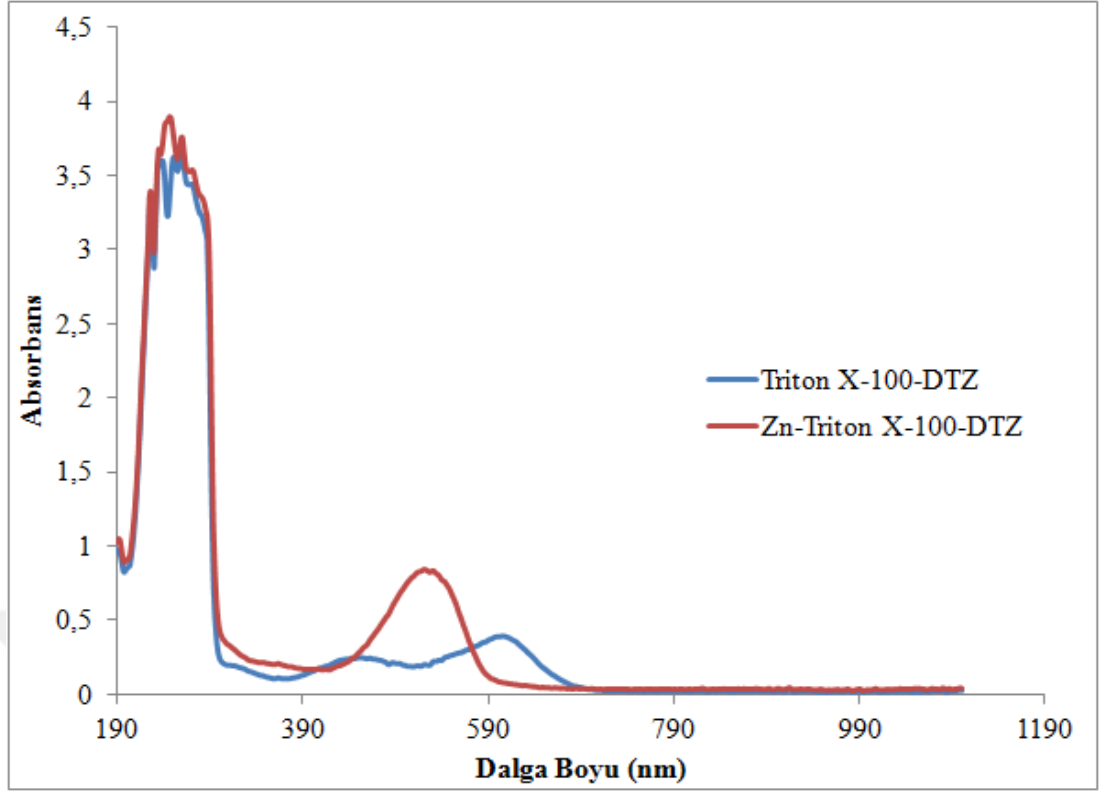
4.6 Co(II) ve Zn(II) İyonlarının UV-VIS Absorpsiyon Spektrumları

KDMMDTC ve Triton X-100 ortamında DTZ'nin kör çözeltisine karşı, sırasıyla Co(DMMDTC)₂ ve Zn(DTZ)₂ komplekslerinin absorpsiyon spektrumları elde edildi (Spektrum 1 ve 2). Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin spektrumları, 342 ve 521 nm'de maksimum absorbans değerine sahiptir. KDMMDTC ve DTZ'nin kör çözeltisi 204 nm'de maksimum bir absorpsiyon piki ürettiği, ancak Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin 342 ve de 521 nm'de absorpsiyon zirvesinin görüldüğü bölgede kör çözeltisinin absorbansı gözlemlenmemiştir. Absorbans verilerinden hesaplanan komplekslerin molar absorptivitesi ϵ , sırasıyla 342 ve 521 nm'de $3,8 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ve $1,6 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak bulundu.

Şekil 4.22'de Kör çözelti-DMMDTC ve Co(II)-DMMDTC spektrumları (Co(II) 2 mgL^{-1} , % 0,01 (w/v) KDMMDTC) ve Şekil 4.23'de Kör çözelti-(Triton X-100-Ditizon) ve Zn(II)-(Triton X-100-Ditizon) spektrumları (Zn(II) 3 mgL^{-1} , % 1 Triton X-100; $3,9 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ Ditizon çözeltisi; 1 molL^{-1} , 10 mL HCl içinde) verilmiştir.



Şekil 4.22. Kör çözelti-DMMDTC ve Co(II)-DMMDTC spektrumları (Co(II) 2 mgL^{-1} , % 0,01 (w/v) KDMMDTC).



Şekil 4.23. Kör çözelti-(Triton X-100-Ditizon) ve Zn(II)-(Triton X-100-Ditizon) spektrumları (Zn(II) 3 mgL^{-1} , % 1 Triton X-100; $3,9 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ Ditizon çözeltisi; 1 molL^{-1} , 10 mL HCl içinde).

4.7 Standart Referans Maddenin Analizi

Önerilen yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini değerlendirmek için, NIST endüstriyel atık su sertifikalı standart maddesi Bölüm 3.6'da verilen yöntemle göre analiz edilmiştir. Co(II) ve Zn(II) iyonlarının hesaplanan sonuçlarının, sertifikalı değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Sertifikalı standart su numunesi analiz sonuçları.

Adı	Elementler	
NIST-TMDA-70.2 sertifikalı su numunesi	Co(II)*	Zn(II)*
Sertifikalı değer (μgL^{-1})	290 $\pm$ 21	497 $\pm$ 44
Bulunan değer (μgL^{-1})	310 $\pm$ 6,210	467 $\pm$ 0,331
(%) Geri Kazanım	%106,8	%93,9

* : % 95 güven seviyesinde beş ölçümün ortalaması ($\bar{x} \pm ts/ N$)

4.8 Farklı Su Numunelerinde Co(II) ve Zn(II) İyonlarının Tayini

Yöntemin gerçek su numunelerinde Co(II) ve Zn(II) iyonlarının tayini için uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla Bölüm 3.10.2 de adı geçen yerlerden alınan çeşitli su numunelerindeki metal içerikleri Bölüm 3.6’da verilen yönteme göre tayin edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

Ayrıca yöntemin doğruluğunu belirlemek için, yöntem bilinen miktarda Co(II) eklenmiş su numunelerine uygulanmış ve elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir. Miktarı çok yüksek çıktığından yöntem Zn(II) eklenmeden su numunelerine uygulanmış ve elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.7’de verilmiştir. Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7’deki sonuçlar incelendiğinde, su numunelerinden her iki metal iyonunun geri kazanımının yüksek ve geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin su numunelerindeki Co(II) ve Zn(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür.

Tablo 4.5. Farklı su numunelerinde Co(II) ve Zn(II) iyonları için ICP-MS ve önerilen metod tayini sonuçları.

Numune Adı	Co(II) (μgL^{-1})*		Zn(II) (μgL^{-1})*	
	ICP-MS Metot	Önerilen Metot	ICP-MS Metot	Önerilen Metot
Doğancı Mudurnu Çayı	0,23±0,06	0,35±0,093	67±2,50	71±0,35
Kanal Suyu	---	---	107±3,43	108±0,44
Lab. Musluk Suyu	0,15±0,25	0,17±0,10	---	---
Sızıntı Suyu	66,8±3,35	71,4±1,8	909,3±10,00	1051,8±54

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

---:Analizi yapılmadı.

Tablo 4.6. Farklı su numunelerinde Co(II) iyonu tayini sonuçları.

Numune	Co(II) (μgL^{-1})*		Geri Kazanım (%)
	Eklenen	Bulunan	
Mogan Gölü	-	9±0,005	
	20	27,9±0,0015	96,2
Karaköy Büyüksu Deresi	-	26±0,020	
	20	47±0,045	102,1
Gölköy Kaynak Çeşmesi	-	18±0,010	
	40	56±0,012	96,5
Gölköy Gölü	-	< T.S.	
	100	102	102
Arçelik Atıksuyu	-	245	
	100	343	99,4

T.S. :Tayin sınırı

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

Tablo 4.7. Farklı su numunelerinde Zn(II) iyonu tayini sonuçları.

Numune	Method Sonuçları Zn(II) (μgL^{-1})*
Arçelik Atıksuyu	520 $\pm$ 0,14
Gölköy Kaynak Çeşmesi	153 $\pm$ 0,950
Lab. Musluk Suyu	170 $\pm$ 0,041
Kağıthane Deresi	656 $\pm$ 1,1
Sarıgazi Deresi	701 $\pm$ 1,94
Kanal Suyu	85,8 $\pm$ 0,205

* : %95 güven seviyesinde beş ölçümün ortalaması ($\bar{x} \pm ts/ N$)

4.9 Yöntemin Geçerliliği

Schiff bazların Co, Zn, Ni, Mn, Cu, Pb gibi belli metal iyonları için mükemmel seçici özellik göstermesi ve uygun bir yapıda kompleksleşmesi bu iyonlar için yüksek seçicilik, hassaslık ve kararlılık sağlamaktadır. Bu yüzden çalışmamızda önderiştirme ve ayırma işleminde kullanılan N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosikloheksan Schiff bazı (SCHD) geliştirilen yöntemin seçiciliğini arttırmaktadır. Ayrıca geniş yüzey alanlı ve makro gözenekli Amberlit XAD-4 reçinesinin, (SCHD) ile fonksiyonalle edilerek sentez edilen XAD-4-SCHD reçinesi, kararlı ve sağlam yapısıyla tüm çalışmamız boyunca kolon dolgu maddesi olarak tekrar tekrar kullanılmıştır. Önderiştirme ve ayırma işlemi ile, eser düzeyde metallerin önderiştirilmesi ve ortam iyonlarından ayrılması ile çalışmamızda daha doğru, seçici ve güvenilir analizler yapılmıştır.

Ditiyokarbamatlar günümüzde oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptirler. Ditiyokarbamatlar ile özellikle geçiş metalleri birçok yöntem kullanılarak metal tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Analizler yapılırken bazen tek bir yöntem bazen de birden fazla yöntem kombine yapılabilmektedir ve bu ditiyokarbamatların kararlı şelat bileşiği oluşturabilme kapasitesinden

kaynaklanmaktadır. KDMMDTC ise seçicilik özelliğiyle kendini göstermektedir. Şöyle ki üzerindeki kükürt, oksijen ve azot atomlarının metallere uygun olması bu seçici yapısını sağlamaktadır. Bu atomlar sayesinde elektron ihtiyacı olan metallerin kendine bağlamasını sağlamaktadır.

Surfaktanlar genel olarak bir çözeltide çözünerek yüzey gerilimini azaltma görevini üstlenmekte, sulu ortamda bulunan komplekslerin suyla birbirlerine yaklaşmasını sağlamaktadırlar. Çalışmamızda surfaktan olarak kullandığımız Triton X-100 maddesi yüzde geri kazanımını arttırması ve çevreye olumsuz bir etkisinin olmamasından dolayı tercih sebebidir.

Sulu fazdaki Co(II) ve Zn(II) iyonlarının Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesi üzerinde kompleksleştirildikten sonra nitrik asit ile geri alımı ile sulu fazdan ayrılması, zenginleştirilmesi ve UV-VIS spektrofotometresi ile tayini esasına dayanan bu yöntemlerin kesinliği ve doğruluğu oldukça yüksektir.

Çevresel numunelerde ağır metaller eser düzeyde bulunduğu için, bu tür analizlerde ya duyarlılığı yüksek teknikler seçilmeli ya da örnek miktarı fazla alınarak zenginleştirme yapılmalıdır. Katı faz ekstraksiyonunda numune miktarı fazla alınarak, düşük hacimli asit ile geri alındığından yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek mümkündür. Geliştirdiğimiz yöntemde 1000 mL ye kadar numune hacmi kullanılarak 10 mL hacime zenginleştirilmiş ve en yüksek 100 kat zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda gelişen teknoloji ve bilimin de etkisiyle eser elementlerin tayini için birçok spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanlar; AAS, ICP-MS ve UV-VIS spektrofotometre gibi yöntemlerdir. Bu çalışmada UV-VIS spektrofotometre ile çalışılmıştır. UV-VIS genellikle çözeltinin içerisinde bulunan inorganik ya da organik iyon komplekslerinin tayininde kullanılmaktadır. Ancak eser metal ölçümleri yapılırken tüm modern enstrümental cihazlarla yapılan eser element analizlerinde ortamdaki iyonların girişim yapabileceği bilinmektedir. Bu girişimleri en az seviyeye indirmek ve çok düşük konsantrasyondan dolayı tayini zor olan eser metalin miktarını arttırarak kör sinyalden farklı ölçüm aralığında tayin yapabilmek için bir ön deriştirme ve ayırma çalışması yapmak şarttır. Bir başka deyişle girişim ne kadar engellenirse düşük konsantrasyonlarda metal ölçümlerinde bile tekrarlanabilir, doğru sonuçlar alınacaktır. Çalışmamızda geliştirilen katı faz ekstraksiyon (SPE) tekniği ile önderiştirilen çevresel su numunelerindeki metal içerikleri, ölçüm yapılacak metale göre seçici UV-VIS spektrofometresi ile ölçülmüştür.

Bu çalışmada kullanılan Amberlit XAD-4-SCHD reçinesi ve katı faz ekstraksiyonu tekniği ile farklı su numunelerinden, Co(II) ve Zn(II)'nin zenginleştirilerek UV-VIS spektrofotometrik tayininin yapılabilceği görülmüştür. Geri kazanımın yüksek olmasını sağlamak için "optimum parametrelerin" belirlenmesi ayrıca önemlidir. Bu yüzden çalışmamızda optimum pH, yabancı iyon etkisi, numune çözeltisinin hacmi ve akış hızı, geri kazanım çözeltisinin türü, derişimi, hacmi ve akış hızı her iki metal içinde ayrı ayrı belirlenmiştir.

Katı faz ekstraksiyonunda elbette kullanılan reçinenin etkisi oldukça büyüktür. Bu yöntem ile sentezlenen reçinenin kapasitesi, dayanıklılığı ve devamlı kullanılabilirliği gözlemlendiğinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Önerilen yöntemin doğruluğunu teyit etmek için ICP-MS cihazından da ölçüm yapılmıştır ve kendi bulduğumuz sonuçlarla hemen hemen aynı sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür ve yöntemin başarılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca

sertifikalı bir madde olan NW-TMDA-70.2 sertifikalı standart su numunesi ile de yaptığımız analizler sonucunda oldukça yüksek oranda benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Bu ise yöntemin doğruluğunun yüksek olduğunu gösterir.

Yöntemin BSS değerlerinin her iki metal iyonu içinde % 5 den düşük değerlerde olması yöntemin tekrarlanabilirliğinin (kesinlik) göstergesidir.

Çalışmamızda sentezlediğimiz potasyum 2,6-dimetilmorfolinditiyokarbamat (KDMMDTC) bileşiği Co(II)'nin, Difeniltiyokarbazon (Ditizon, DTZ) bileşiği ise Zn(II) iyonunun UV-VIS Spektrofotometrik tayininde kullanılmıştır.

Kullanımı kolay, basit ve ek bir teknik bilgi gerektirmeyen UV-VIS spektrofotometre ile metale uygun DMMDTC ve DTZ ligantları kullanılarak Co(II) ve Zn(II) iyonlarının seçici, duyarlı ve doğru ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım çözeltisi olarak UV-VIS spektrofotometrede rahatça kullanılabilen düşük derişimli nitrik asit ($1 \text{ molL}^{-1} \text{ HNO}_3$) ve çevreye dost Triton X-100 çözücülerini kullanılmıştır. Böylece geliştirilen yöntemin çevreye olumsuz etkilerinin en aza indirildiği ve dolayısıyla rahatça kullanılabilir bir yöntem olduğunu söyleyebiliriz.

Sonuç olarak geliştirdiğimiz katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle su numunelerinde bulunan eser miktardaki Zn(II) ve Co(II) iyonlarının tayininin UV-VIS spektrofotometre ile ölçülebilirliği kanıtlanmış olup gelecek çalışmalara da ışık tutabileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abechi ES, Okunola OJ, Zubairul SMJ, Usman AA ve Apene E (2010) ‘‘Evaluation of Heavy Metals in Roadside Soils of Major Streets in Jos Metropolis’’, Nigeria. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2(6): 98-102.
- Ahmad A, Siddique JA, Laskar MA, Kumar R, Mohd-Setapar SH, Khatoon A ve Shiekh RA (2015) ‘‘New Generation Amberlite XAD Resin for the Removal of Metal İons: A Review’’, *Journal of Environmental Sciences*, 31, 104-123.
- Akpınar K (2005) ‘‘Dünyada ve Türkiye’de Suyun Kullanımı ve Geleceğimiz İçin Önemi’’, Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü Çalışma Yıllığı, 6- 16, Yalova.
- Aksu E ve Yıldız N (2004) ‘‘Heavy Metal Stress and Tolerance of Plants’’, *International Soil Congress on Natural Resource Management for Sustainable Development*, Erzurum.
- Arain MA, Wattoo FH, Wattoo MHS, Ghanghro AB, Tirmizi SA, Iqbal J ve Arain SA (2009) ‘‘Simultaneous Determination of Metal İons as Complexes of Pentamethylene Dithiocarbamate in Indus River Water, Pakistan’’, *Arabian Journal of Chemistry*, 2(1), 25-29.
- Arcasoy A (2002) Çinko ve Çinko Eksikliği, Ankara Talasemi Derneği Yayınları, 2. Baskı, 1-23.
- Asri F ve Sönmez S (2006) ‘‘Ağır Metal Toksisitesinin Bitki Metabolizması Üzerine Etkileri’’, *Derim Dergisi*, 2(23): 36-45.
- Atabeyoğlu K ve Atamanalp M (2010) ‘‘Yumuşakçalarda (Molluska) Yapılan Ağır Metal Çalışmaları’’, *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, 5(1): 35-42.
- Aydemir O (1992) Bitki Besleme Ve Toprak Verimliliği, Atatürk Üniversitesi Yayınları, 734, Erzurum.
- Aydınalp C ve Marinova S (2012) ‘‘Concentration of Cu and Zn in some fruits and vegetables grown in north western Turkey’’, *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 18, (5): 749-751.
- Basta NT, Ryan JA ve Chaney RL (2005) ‘‘Trace Element Chemistry in Residual-Treated Soil’’, *Journal of Environmental Quality*, 34(1), 49-63.
- Baker AJM, McGrath SP, Reeves RD ve Smith JAC (2000) ‘‘Metal Hyperaccumulator Plants: A Review of The Ecology and Physiology of A Biological Resource For Phytoremediation of Metal-Polluted Soils’’, In

Phytoremediation of Contaminated Soil and Water, Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 85-107.

Batıgöç Ç (2010) Yüzey Aktif Maddelerinin Etkileşimlerinin ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Baytak S (2003) Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) İyonlarının Mikroorganizma Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütlemeye Tekniği ile Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5.

Brando-Neto J, Stefan V, Berenice B, Mendonca MD ve Bloise W (1995) ‘‘The Essential Role of Zinc in Growth’’, *Nutricion Research*, 15(3): 335-358.

Camel V (2003) ‘‘Solid Phase Extraction of Trace Elements’’, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(7), 1177-1233.

Candır S, Narin I ve Soylak M (2008) ‘‘Ligandless Cloud Point Extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) İons İn Environmental Samples with Tween 80 and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination’’, *Talanta*, 77(1), 289-293.

Cangul H, Broday L, Salnikow K, Sutherland J, Peng W, Zhang Q, Poltaratsky V, Yee H, Zoruddo MA ve Costa M (2002) ‘‘Molecular Mechanisms of Nickel Carcinogenesis’’, *Toxicology Letters*, 127: 69-75.

Carrigan RA ve Erwin TC (1951) ‘‘Cobalt Determination in Soils by Spectrographic Analysis Following Chemical Preconcentration’’, *Proc. Soil Science Society of America*, 15: 145- 149.

Chandra S ve Gupta LK (2005) ‘‘Spectroscopic Studies on Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes with a New Macrocyclic Ligand: 2, 9-Dipropyl-3, 10-Dimethyl-1, 4, 8, 11-Tetraaza-5, 7: 12, 14-Dibenzocyclotetradeca-1, 3, 8, 10-Tetraene’’, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(6), 1181-1188.

Chary NS, Kamala CT ve Samuel Suman Raj D (2008) ‘‘Assessing Risk of Heavy Metals From Con-suming Food Grown on Sewage İrrigated Soils and Food Chain Transfer’’, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 69(3):513-524.

Clemente R, Walker DJ ve Bernal MP (2005) ‘‘Uptake of Heavy Metals and as by Brassica Juncea Grown in a Contaminated Soil in Aznalcóllar (Spain): The Effect of Soil Amendments’’, *Environmental Pollution* 138(1), 46–58.

Çevre Sağlığı (2011)

http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program.../Sularin%20Analiz%20Parametreleri.pdf, Ankara, 13 Ekim 2017.

- Çingir F (2012) "Eser Elementler", <http://www.firochromis.com/> 11 Mart 2017.
- Dadfarnia S ve Shabani AMH (2010) "Recent Development in Liquid Phase Microextraction for Determination of Trace Level Concentration of Metals—A Review", *Analytica Chimica Acta*, 658(2), 107-119.
- Dindar MH, Fathi SAM, Yaftian MR ve Noushiranzadeh N (2010) "Solid Phase Extraction of Copper (II) İons Using C18-Silica Disks Modified by Oxime Ligands", *Journal of Hazardous Materials*, 179(1), 289-294.
- Dissanayake CB (1991) "The Fluoride Problem in the Groundwater of Sri Lanka – Environmental Management and Health", *Int. J. Environ. Studies*, 19: 195-203.
- Doğan M (2002) "Sağlıklı Yaşamın Kimyası", *Popüler Bilim Dergisi* 200: 32-34.
- Dunn CE (2007) *Biogeochemistry in Mineral Exploration. Handbook of exploration and Environmental Geochemistry*, V.9, Elsevier, 462, London.
- Duran C, Senturk HB, Gundogdu A, Bulut VN, Elci L, Soylak M, ve Uygur Y (2007) "Determination of Some Trace Metals in Environmental Samples by Flame AAS Following Solid Phase Extraction with Amberlite XAD-2000 Resin after Complexing with 8-Hydroxyquinoline", *Chinese Journal of Chemistry*, 25(2), 196.
- El-Shahawi MS, Bashammakh AS ve Bahaffi SO (2007) "Chemical Speciation and Recovery of Gold (I, III) from Wastewater and Silver by Liquid-Liquid Extraction with The İon-Pair Reagent Amiloride Mono Hydrochloride and AAS Determination", *Talanta*, 72(4), 1494-1499.
- Feng B ve Yang H (2008) "Metal Pollution in Lake System and Its Reconstruction by Using Lake Sediments", *Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 2008 ICBBE, The 2nd International Conference on 16–18 May 2008, 3689–3692, Shanghai, China.
- Fosmire GJ (1990) "Zinc Toxicity", *The American Journal of Clinical Nutrition*, 51(2), 225-227.
- Mathe-Gaspar G ve Anton A. (2002) "Heavy Metal Uptake by Two Radish Varieties", *Acta Biol. Szegediensis*, 46: 113–114
- Ghaderian SM ve Baker AJM (2007) "Geobotanical and Biogeochemical Reconnaissance of The Ultramafics of Central Iran", *Journal Geo. Exploration*, 92, 34-42.
- Gholivand MB, Ahmadi F ve Rafiee E (2007) "Solid Phase Extraction and Determination of Ultra Trace Amounts of Copper Using Activated Carbon Modified by N, N'-Bis (Salicylidene)-1, 2-Phenylenediamine", *Separation Science And Technology*, 42(4), 897-910.

- Gupta VK, Singh AK, Mehtab S ve Gupta B (2006) "A Cobalt (II)-Selective PVC Membrane Based on a Schiff Base Complex of N, N'-Bis (Salicylidene)-3, 4-Diaminotoluene", *Analytica Chimica Acta*, 566(1), 5-10.
- Gür N, Topdemir A, Munzuroğlu Ö ve Çobanoğlu D (2004) "Ağır Metal İyonlarının (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2}) Clivia sp. Bitkisi Polenlerinin Çimlenmesi ve Tüp Büyümesi Üzerine Etkileri", *F.Ü. Fen ve Matematik Bilimleri Dergisi*, 16(2), 177-182.
- Haktanır K (1983) Çevre Kirliliği Ders Notu, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, 107: 82-99, Ankara.
- Jain VK, Sait SS, Shrivastav P ve Agrawal YK (1997) "Application of Chelate Forming Resin Amberlite XAD-2-O-Vanillinthiosemicarbazone to The Separation and Preconcentration of Copper (II), Zinc (II) and Lead (II)", *Talanta*, 45(2), 397-404.
- Jarup L (2003) "Hazards of Heavy Metal Contamination", *Oxford Journals Medicine British Medical Bulletin*, 68(1):167-182.
- Kacar B ve Katkat AV (2009) Bitki Besleme, 4. Baskı, Nobel Yayınları, 657, İstanbul.
- Kanchi S, Singh P ve Bisetty K (2014) Dithiocarbamates as Hazardous Remediation Agent: A Critical Review on Progress in Environmental Chemistry for İnorganic Species Studies of 20 th Century. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(1), 11-25.
- Kantarcı MD (1995) "Hava Kirliliğinin Bitkiler Üzerine Doğrudan ve Dolaylı Etkileri", II. Hava Kirlenmesi, Modellenmesi ve Kontrolü Sempozyumu, İTÜ, 234-253, İstanbul.
- Kara D ve Tekin N (2005) "Solid-Phase Extraction and Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Mercury in Natural Samples", *Microchimica Acta*, 149(3-4), 193-198.
- Kaya S ve Akar F (2002) Metaller ve Diğer Organik Maddeler ve Radyoetkin Maddeler, In, Kaya S, Pirinçci İ, Bilgili A (Eds): Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji, 2. Baskı, 207-250, Medisan Yayınları, Ankara.
- Khorrami AR, Naeimi H ve Fakhari AR (2004) "Determination of Nickel in Natural Waters by FAAS after Sorption on Octadecyl Silica Membrane Disks Modified with a Recently Synthesized Schiff's Base", *Talanta*, 64(1), 13-17.
- Kim YS, In G, Han CW ve Choi JM (2005) "Studies on Synthesis and Application of XAD-4-Salen Chelate Resin for Separation and Determination of Trace Elements by Solid Phase Extraction", *Microchemical Journal*, 80(2), 151-157.

- Kim YS, In G ve Choi JM (2006) ‘‘Solid Phase Extraction of Trace Cu(II), Mn(II), Pb(II) and Zn(II) in Water Samples with Pulverized Silica-salen (NEt₂)₂’’, Bulletin of the Korean Chemical Society, 27(10), 1557-1561.
- Kök TR (1985) ‘‘Toksikoloji (I)’’, E. Ü. Fen Bil. Dergisi, Cilt 1, 232-288.
- Kukul YS, Ayben D, Çalışkan Ü ve Anaç S (2007) ‘‘Arıtılmış Atık Suların Tarımda Kullanılması ve İnsan Sağlığı Yönünden Riskler’’, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 44 (3): 101-116.
- Kumbur H, Özsoy HD ve Özer Z (2008) ‘‘Mersin İlinde Tarımsal Alanlarda Kullanılan Kimyasalların Su Kalitesi Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi’’, Ekoloji.17(68):54-58.
- Küçüköğlu M (1996) Zebra Balığının (*Brachydanio rerio*) Embriyolojik Gelişimi Üzerine Kadmiyum Klorür ve Çinko Klorür gibi Çevre Kirleticilerinin Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, ÇÜ Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Lasat MM (2000) ‘‘Phytoextraction of Metals from Contaminated Soil: A Review of Plant/Soil/Metal Interaction and Assessment of Pertinent Agronomic Issues’’, Journal Of Hazardous Substance Research, 2 (5): 1 – 25.
- Li Y, Yang C, Ning J ve Yang Y (2014) ‘‘Cloud Point Extraction for the Determination of Bisphenol A, Bisphenol AF and Tetrabromobisphenol A in River Water Samples by High-Performance Liquid Chromatography’’, Analytical Methods, 6(10), 3285-3290.
- Liman BC (1998) ‘‘Atık Sulardan Kaynaklanan Çevre Sorunları’’, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 22-24 Haziran 1998.
- Liu J, Wu BW, Zhang B ve Liu Y (2006) ‘‘Synthesis and Characterization of Metal Complexes of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) and Cd(II) with Tetradentate Schiff Bases’’, Turkish Journal of Chemistry, 30(1), 41-48.
- Lu XH, Xia QH, Zhan HJ, Yuan HX, Ye CP, Su KX ve Xu G (2006) ‘‘Synthesis, Characterization and Catalytic Property of Tetradentate Schiff-Base Complexes for the Epoxidation of Styrene’’, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 250(1), 62-69.
- Mulligan CN, Yong RN ve Gibbs BF (2001) ‘‘Remediation Technologies For Metalcontaminated Soils and Groundwater: An Evaluation’’, Engineering Geology, 60(1), 193–207.
- Munzuroğlu Ö ve Gür N (2000) ‘‘Ağır Metallerin Elma (*Malus sylvestris* Miller cv. *Golden*)’da Polen Çimlenmesi ve Polen Tüpü Gelişimi Üzerine Etkileri’’, Türk Biyoloji Dergisi, 24(3), 677-684.
- Narin I, Surme Y, Soylak M ve Dogan M (2006) ‘‘Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in Environmental Samples by Solid Phase Extraction on Ambersorb 563 Resin’’, Journal of Hazardous Materials, 136(3), 579-584.

- Notten MJM, Oosthoek AJP, Rozema J ve Aerts R (2005) ‘‘Heavy Metal Concentrations in a Soil–plant–snail Food Chain Along a Terrestrial Soil Pollution Gradient’’, *Environmental Pollution*, 138(1), 178–190.
- Okcu M, Tozlu E, Kumlay AM ve Pehlivan M (2009) ‘‘Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri’’, *Alinteri Dergisi*, 17:14-26.
- Pancras PJ ve Puri B (2002) ‘‘Column Preconcentration and FAAS Determination of Copper, İron, Nickel and Zinc Using 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenol–Tetraphenylborate–Naphthalene Adsorbent’’, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374(7-8), 1306-1311.
- Paradkar RP ve Williams RR (1994) ‘‘Micellar Colorimetric Determination of Dithizone Metal Chelates’’, *Analytical Chemistry*, 66(17), 2752-2756.
- Quina FH ve Hinze WL (1999) ‘‘Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach’’, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(11), 4150-4168.
- Rajesh N, Agarwal V ve Aarthy S (2008) ‘‘Solid Phase Extraction of Chromium(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption of İts Diphenylcarbazide Complex on an Alumina Column’’, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86(1), 72-76.
- Ramesh A, Mohan KR ve Sessaiah K (2002) ‘‘Preconcentration of Trace Metals on Amberlite XAD-4 Resin Coated with Dithiocarbamates and Determination by İnductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry in Saline Matrices’’, *Talanta*, 57(2), 243-252.
- Reilly C (2007) ‘‘Heavy Metals’’, *Pollutants in Food-Metals and Metalloids*, Taylor&Francis Group: LLC:364-367.
- Ricordi C, Gray DW, Hering BJ, Kaufman DB, Warnock GL, Kneteman NM, ... ve Zeng Y (1990) ‘‘İslet İsolation Assessment in Man and Large Animals’’, *Acta Diabetologia Latina*, 27(3), 185-195.
- Sandstead HH (2000) ‘‘Zinc: Growth, Development, and Function’’, *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, 13:41-49.
- Saracoglu S, Soylak M ve Elci L (2002) ‘‘On-Line Solid Phase Extraction System for Chromium Determination in Water Samples by Flow İnjection-Flame Atomic Absorption Spectrometry’’, *Analytical Letters*, 35(9), 1519-1530.
- Sarafraz-Yazdi A ve Amiri A (2010) ‘‘Liquid-Phase Microextraction’’, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(1), 1-14.
- Saxena R ve Singh AK (1997) ‘‘Pyrocatechol Violet İmmobilized Amberlite XAD-2: Synthesis and Metal-ion Uptake Properties Suitable for Analytical Applications’’, *Analytica chimica acta*, 340(1-3), 285-290.

- Schachtschabel P, Blume HP, Brummer G, Hartge KH ve Schwertmann U (1993) Toprak Bilimi, 12.Baskı; ÇÜ Ziraat Fakültesi Yayın No.73, Adana.
- Shamsipur M, Fattahi N, Assadi Y, Sadeghi M ve Sharafi K (2014) ‘‘Speciation of As(III) and As(V) in water Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Solid Phase Extraction Combined with Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Based on the Solidification of Floating Organic Drop’’, Talanta, 130, 26-32.
- Sharma RK, Puri A, Kumar A, Monga Y, Gaba G ve Adholeya A (2014) ‘‘Diacetylmonoxime Functionalized Silica Gel: an Efficient and Recyclable Organic İnorganic Hybrid Material for Selective Removal of Copper from Fly Ash Ameliorated Soil Samples’’, Separation Science and Technology, 49(5), 709-720.
- Sigma Product Information Sheet, <https://www.snowpure.com/docs/triton-x-100-sigma.pdf>, 11 Mart 2017.
- Skoog DA, Holler FJ ve Crouch SR (2007) Principles of Instrumental Analysis, Thomson Brooks/Cole ABD; Çeviri Editörleri: Kılıç E ve Yılmaz H (2013) Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayınları, 6. Baskı, Ankara.
- Smith SR (2009) ‘‘A Critical Review of the Bioavailability and Impacts of Heavy Metals in Municipal Solid Waste Composts Compared To Sewage Sludge’’, Environment International, 35(1), 142-156.
- Soylak M, Elçi L ve Dogan M (2001) ‘‘Solid Phase Extraction of Trace Metal İons with Amberlite XAD Resins Prior to Atomic Absorption Spectrometric Analysis’’, Journal of Trace and Microprobe Techniques, 19(3), 329-344.
- Şahinci A (1991) Doğal Suların Jeokimyası, Reform Matbaası, 548s, İzmir.
- Şener Ş (2010) Eğirdir Göl Suyu ve Dip Sedimanlarının Hidrojeokimyasal Özellikleri, Doktora Tezi. 348:290, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Tayar M (2010) Gıda Güvenliği, T.C. Marmara Belediyeler Birliği Yayını: 90-95, İstanbul.
- T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (Sayı:19919), 4.09.1988, Başbakanlık Basımevi; Ankara, s. 13.
- Temamoğullar F ve Dinçoğlu AH (2010) ‘‘Şanlıurfa ve Çevresindeki Kuyu Sularında Çinko ve Selenyum Düzeyleri’’, Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 16(2), 199-203.
- Thakkar NV ve Patil RM (2000) ‘‘Synthesis of Mononuclear Metal Complexes with Some Tetradentate Schiff Base Ligands’’, Sythesis and Reactivity in İnorganic and Matel-Organic Chemistry, 30(6), 1159-1174.

- Tok HH (1997) Çevre Kirliliği, Anadolu Matbaa Ambalaj San. Tic. Ltd. Şti., 266-283, İstanbul.
- Tokalioglu Ş ve Kartal Ş (2002) ‘‘Chemometrical İnterpretation of Lake Waters after their Chemical Analysis by Using AAS, Flame Photometry and Titrimetric Techniques’’, International Journal of Environmental & Analytical Chemistry, 82(5), 291-305.
- Topuz B (2004) Potasyum 2,6-Dimetilmorfolin-Ditiyokarbamat Sentezi ve Bazı İçeceklerde Bakır ve Kurşunun Faas ile Tayininde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Topuz B (2010) Kompleks Yapıcı Polimer Sentezi ve Bu Polimerin Sulu Ortamda Ağır Metal Zenginleştirilmesinde Kullanımının Araştırılması, Doktora Tezi, OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Topuz B ve Macit M (2011) ‘‘Solid Phase Extraction and Preconcentration of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) in Environmental Samples on Chemically Modified Amberlite XAD-4 With a Proper Schiff Base’’, Environmental Monitoring and Assessment, 173(1), 709-722.
- Topuz B, Adanur ŞM ve Yalcuk A (2017) ‘‘A New Method for Simultaneous Determination of Trace Amounts of Cu(II) and Ni(II) İons by Preconcentration and Spectrophotometric Analysis’’ <http://journals.tubitak.gov.tr/chem/doi:10.3906/kim-1610-25>.
- Tuğrul D (2004) ‘‘The Determination of Some Heavy Elements on Needles of Pinus radiata Growing in Kerpe Research Forest’’, yayin.ogm.gov.tr, İzmit.
- Turan MA, Aşık BB, Çelik H ve Katkat AV (2012) ‘‘Tuzlu Koşullarda Yapraktan Uygulanan Hümkik Asidin Mısır Bitkisinin Gelişimi ve Kimi Besin Elementi Alımı Üzerine Etkisi’’, Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Dergisi, 14 (1): 529-539.
- TSE TS 266 (1989) İçilebilir Suların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri, Zehirli Maddeler. Türkiye’nin Çevre Sorunları Vakfı Yayını Kollektif Çalışma, s. 478, 1989.
- Uçan Hİ (2000) ‘‘Dört Dişli Schiff Baz Sentezi ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi’’, Konya SÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 17, 23-28.
- Wang CX, Mo Z, Wang H, Wang ZJ ve Cao ZH (2003) ‘‘The Transportation, Time-Dependent Distribution of Heavy Metals in Paddy Crops’’, Chemosphere, 50: 717-723.
- Yalçın RS ve Usta S (1989) ‘‘Çinko Uygulamasının Mısır Bitkisinin Gelişmesi ile Çinko, Demir, Mangan ve Bakır Kapsamları Üzerine Etkisi’’, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yıllığı. 41(1-2): 195-203.

Yamini Y, Faraji M, Shariati S, Hassani R, Ghambarian M (2008) ‘‘On-Line Metals Preconcentration and Simultaneous Determination Using Cloud Point Extraction and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry in Water Samples’’, *Anal Chim Acta*, 612 (2): 144-151.

Yang S, Fang X, Duan L, Yang S, Lei Z ve Wen X (2015) ‘‘Comparison of Ultrasound-Assisted Cloud Point Extraction and Ultrasound-Assisted Dispersive Liquid Liquid Microextraction for Copper Coupled with Spectrophotometric Determination’’, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148, 72-77.

Zhao GX ve Zhu BY (1995) ‘‘Surfactant Adsorption and Aggregation’’, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 16(5), 305-332.



7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aysel SOLMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Gerede / 1973

Lisans Üniversite : Hacettepe Üniversitesi / Biyoloji

Elektronik posta : ayselsolmaz@yahoo.com

İletişim Adresi : Bolu Anadolu Lisesi