

170714

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİM-YL-2005-0001

KATI FAZ SPEKTROFOTOMETRİ İLE
ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ÇİNKO TAYİNİ

HAZIRLAYAN: MİHRİCAN ERDEM

DANIŞMAN: Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER

AYDIN 2005

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Mihrican ERDEM'in hazırlamış olduğu Yüksek Lisans tezi aşağıda isimleri bulunan jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

<u>ADI VE SOYADI</u>	<u>ÜNİVERSİTESİ</u>	<u>İMZASI</u>
Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER	Adnan Menderes Üniversitesi	
Prof. Dr. Latif ELÇİ	Pamukkale Üniversitesi	
Prof. Dr. Mustafa DEMİR	Adnan Menderes Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ..12.09.2005../.23..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Hatice KANDAMAR
Enstitü Müdürü


ÖZ

Bu çalışmada çevre örneklerindeki Zn^{2+} , PAR ile kompleksleştirilerek oluşan kompleks, anyon değiştirici Sefadeks QAE A-25 üzerinde tutuldu ve doğrudan katı faz spektrofotometrik yöntemle tayin edildi.

Kompleksin zamanla bozunup bozunmadığı belli aralıklarla okunan absorban değerlerinden kontrol edildi.

Zn-PAR kompleksinin stokiyometrisi sulu fazda ve katı fazda olmak üzere ayrı ayrı incelendi.

Kompleksin sulu faz ve katı fazda tayin sınırları tespit edildi ve zenginleştirme faktörü hesaplandı.

Doğal sularda bulunan metal türlerinin Zn-PAR kompleksine girişim özellikleri incelendi.

Çevre örneği olarak seçilen içme sodyumdaki Zn^{2+} miktarı katı faz spektrofotometrik yöntemle tayin edildi.

ANAHTAR KELİMELE

Çinko, PAR, katı faz spektrofotometri, zenginleştirme, Sefadeks, anyon değiştirici.

ABSTRACT

In this work, zinc present in environmental samples was complexed with PAR and the complex was adsorbed on anion exchanger Sephadex QAE A-25 and determined directly by solid phase spectrophotometric method.

Whether the complex is deteriorate or not was checked by reading the absorbance with 5 minutes intervals.

Stoichiometry of Zn-PAR complex was investigated both in aqueous phase and solid phase.

The detection limits of the complex both in aqueous phase and solid phase were determined and enrichment factor was evaluated.

The interference of metal species present in natural waters with Zn-PAR complex was also investigated.

Zinc in mineral water as a representative of environmental samples was determined by solid phase spectrophotometric method.

KEY WORDS

Zinc, PAR, Solid phase spectrophotometry, enrichment, Sephadex, anion exchanger

İÇİNDEKİLER

ÖZ	İi
ABSTRACT	İii
ÇİZELGELER LİSTESİ	Viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	İx
1 İNORGANİK İZ ANALİZDE ZENGİNLEŞTİRME	1
1.1 Bilim ve Teknolojide İnorganik İz Analizi.	1
1.2 İnorganik İz Analizinde Zenginleştirme Tekniklerinin Rolü.	2
1.3 Kavramlar.	5
1.3.1 Geri kazanım (recovery)	6
1.3.2 Zenginleştirme faktörü.	7
1.4 Zenginleştirme Teknikleri.	8
1.4.1 Buharlaştırma.	8
1.4.2 Sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	8
1.4.3 Elektrolitik biriktirme.	9
2 KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	11

2.1	İlkeler.	11
2.2	Avantajları.	13
2.3	Pratik Hususlar.	13
2.3.1	Ekstraksiyonun dört adımı.	13
2.3.2	Aparatlar.	15
2.3.3	Elüsyon.	16
2.3.4	Katı örneklerin ekstraksiyonu.	17
2.4	İyon Değiştiriciler.	18
2.4.1	Doğal iyon değiştirici maddeler.	18
2.4.2	Yapay iyon değiştirici maddeler.	19
2.4.3	Anyon Değiştirici Sefadeks.	20
2.5	Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi.	24
3	SPEKTROFOTOMETRİ İLE KANTİTATİF ANALİZ	28
3.1	Spektrofotometri Çalışma İlkeleri.	28
3.2	Katı Faz Spektrofotometri.	31
3.3	Katı Faz Spektrofotometri Uygulamaları.	32

4	MATERYAL VE YÖNTEMLER	35
4.1	Kullanılan Cihazlar.	35
4.2	Kullanılan Kimyasal Malzemeler.	35
4.3	İşlemler.	36
5	BULGULAR VE TARTIŞMA	40
5.1	Bulgular.	40
5.1.1	Absorbansa KI'ün etkisinin incelenmesi.	40
5.1.2	Kompleks absorbansının zamanla değişiminin incelenmesi. ...	40
5.1.3	Kompleks stokiyometrisinin tespiti (sulu faz).	41
5.1.4	Kompleks stokiyometrisinin tespiti (katı faz).	44
5.1.5	Zn-PAR kompleksinin sulu fazdaki kalibrasyon grafiği ve tayin sınırı.	44
5.1.6	Zn-PAR kompleksinin katı fazdaki kalibrasyon grafiği ve tayin sınırı.	45
5.1.7	Farklı metal iyonlarının girişim etkisi.	47
5.1.8	İçme sodasında Zn^{2+} derişiminin tayini.	50
5.2	Tartışma.	50
5.2.1	KI'ün kompleks absorbansına etkisi.	50

5.2.2	Kompleks absorbansının zamanla değişimi.	51
5.2.3	Kompleks stokiyometrisinin incelenmesi (sıvı faz).	51
5.2.4	Kompleks stokiyometrisinin incelenmesi (katı faz).	52
5.2.5	Zn–PAR kompleksinin sulu fazdaki kalibrasyon grafiği ve tayin sınırı.	52
5.2.6	Zn–PAR kompleksinin atı fazdaki kalibrasyon grafiği ve tayin sınırı.	53
5.2.7	Farklı metal iyonlarının girişim etkisi.	54
5.2.8	İçme sodasında Zn^{2+} derişiminin tayini.	55
6	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	56
	ÖZET	60
	SUMMARY	61
	TEŞEKKÜR	
	KAYNAKLAR	
	ÖZ GEÇMİŞ	

ÇİZELGELER LİSTESİ

1.1	Duyarlılığı ve seçiciliği yüksek teknikler.	3
1.2	İnorganik iz analizlerde kullanılan numune parçalama teknikleri.	4
1.3	Numune zenginleştirme yöntemleri.	5
2.1	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve sıvı kromatografi arasındaki farklar.	12
2.2	Çeşitli bileşiklerin üç ayrı saf organik çözügen için kapasite faktörleri.	17
2.3	Katı faz ekstraksiyonu için kullanılan bazı şelatlayıcı reaktifler.	26
3.1	Katı faz spektrofotometri yöntemiyle daha önce yapılmış çalışmalar. .	33
5.1	Sabit Zn(II)* ve PAR** derişiminde KI derişiminin kompleks absorbansına etkisi.	40
5.2	Kompleks stokiyometrisi için derişim absorbans ilişkisi.	42
5.3	Kompleks derişimi-absorbans ilişkisi (sulu faz).	45
5.4	Kompleks derişimi-absorbans ilişkisi (katı faz).	46
5.5	Farklı metal iyonlarının kompleks absorbansına etkileri.	48
5.6	İçme sodasında hacim-absorbans ilişkisi.	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

1.1	İnorganik eser element analizinin genel şeması.	2
2.1	Ekstraksiyonun dört adımı.	14
2.2	Ekstraksiyon kolonunun yapısı.	16
2.3	Stiren- divinil benzen kopolimeri.	20
2.4	Dekstranın yapısı.	21
2.5	DEAE selüloz yapısı.	22
2.6	CM selüloz yapısı.	23
2.7	Sefadeks QAE anyon değiştirici.	23
5.1	Absorbansın zamanla değişim grafiği.	41
5.2	PAR/Zn oranının 2.0 olduğu spektrum.	42
5.3	PAR/Zn oranının 2.7 olduğu spektrum.	43
5.4	PAR/Zn oranının 4.0 olduğu spektrum.	43
5.5	Kompleks stokiyometrisi-absorbans.	44
5.6	Kompleks derişimi absorbans grafiği (sulu fazda).	45

5.7	Kompleks derişimi absorbands grafiği (katı fazda).	46
5.8	Al'nin Zn-PAR kompleksi üzerine girişim etkisi.	48
5.9	Fe'in Zn-PAR kompleksi üzerine girişim etkisi.	49
5.10	Cd'nin Zn-PAR kompleksi üzerine girişim etkisi.	49
6.1	Zn-PAR kompleksi için katı ve sulu fazdaki kalibrasyon çalışmalarında elde edilen kalibrasyon doğruları.	57



BÖLÜM I

İNORGANİK İZ ANALİZDE ZENGİNLEŞTİRME (Mizuike, 1983)

İnorganik ve organik numunelerde derişimi 100 $\mu\text{g/g}$ 'ın altında olan elementlerin tayini inorganik iz element analizi olarak tanımlanır. Günümüzde uygun analitik tekniklerin seçimiyle ng/g ve hatta pg/g düzeyindeki eser elementlerin tayini kabul edilebilir bir doğruluk ve kesinlikle yapılsa da bazı zorluklar söz konusudur.

1.1 Bilim ve Teknolojide İnorganik İz Analizi

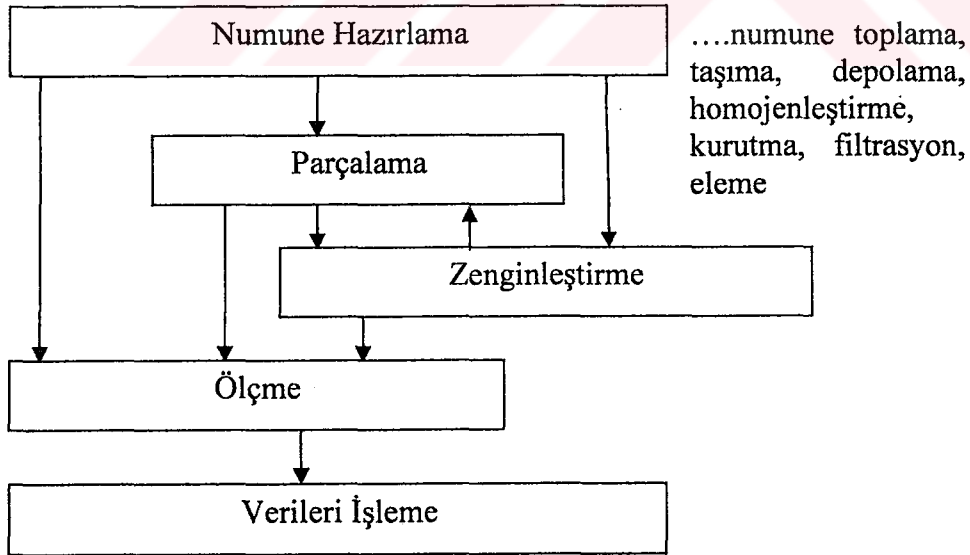
Jeokimyasal ve kozmokimyasal çalışmalar için atmosfer, çeşitli sular (yeraltı, nehir, göl ve deniz) toprak, mineraller ve kayaçlar ile meteor gibi kozmik maddelerde eser element analizleri yapılmakta ve çok değerli sonuçlar elde edilmektedir. Eser elementlerin biyolojik sistemlerdeki rolleri oldukça karmaşıktır. Bu elementler, gerekli, yararlı, zararlı hatta toksik olarak sınıflandırılır. Bitki ve hayvanlarda derişimi belli bir düzeyin altında olan elementler çeşitli hastalıklara neden olurken, fazla miktarda olmaları toksik etki oluşturur. Bazı elementler için optimum derişim aralığı oldukça dardır. Bu nedenlerle atmosfer, içme suları, toprak ve bitkiler, besin maddeleri, hayvan ve insanların kan, idrar ve doku örnekleri, biyolojik, zirai, tıbbi ve çevre problemleri gibi nedenlerle sıkça analizlenmek durumundadır.

Eser element analizleri, endüstri ve diğer fiziksel bilimler için de önemlidir. Çeşitli camlar, yarı iletkenler ve yüksek saflıktaki metallerdeki eser düzeydeki safsızlıklar elektriksel, manyetik, mekanik ve optik özellikleri etkilediği için önemlidir. Petrol veya çeşitli filizlerdeki safsızlıkların varlığı üretim sürecini etkileyebilir; örneğin, katalizörü zehirleyebilir. Endüstriyel gaz veya sıvı atıklardaki bazı eser elementler çevre kirliliğine neden olabilir. Kriminoloji ve arkeolojide de eser element analizi önemlidir.

Biyolojik ve çevre örneklerindeki eser elementlerin varlığını ve sinerjik etkisini incelemek için numunelerde sayıları pek çok olabilen eser elementlere ilişkin analitik sonuçlara ihtiyaç vardır. Bu nedenle eğer mümkünse multi element tayin teknikleri kullanmak yerinde olur; böylece, zaman, işçilik, numune ve reaktif miktarlarından tasarruf edilmiş olur. Bazı durumlarda eser elementlerin kimyasal türünü bilmek gerekli olabilir. Örneğin; doğal sularda ağır metallerin kimyasal formunu bilmek, jeokimya, çevre problemleri, eser elementlerin biyolojik etkileri ve hatta suyun arıtılması bakımından önemlidir.

1.2 İnorganik İz Analizinde Zenginleştirme Tekniklerinin Rolü

İnorganik eser element analizinin genel şeması şekil 1.1’de gösterilmektedir. Tayini arzulanan eser element kayıplarını minimumda tutmak ve numunenin toplanmasından tayin basamağına kadar olan süreçte kirlenmeyi engellemek için çok dikkatli çalışılmalıdır. Bundan başka, eser düzeyde de olsa numunedeki diğer inorganik ve organik maddelerin girişim etkisi analitik sonuçlarda sapmalara neden olur.



Şekil 1.1. İnorganik eser element analizinin genel şeması.

Derişimin düşük ve mutlak miktarların küçük olması nedeniyle eser element analizlerinde çizelge 1.1’de gösterilen duyarlılığı ve seçiciliği oldukça yüksek

teknikler kullanılır. Her bir tekniğin mutlak ve bağıl tayin sınırları ile seçiciliği, tayin edilen elemente, elementin içinde yer aldığı matrikse, kullanılan aygıta ve reaktiflere ve çeşitli deneysel koşullara bağlı olarak değişir. Çizelgedeki tekniklerin çoğunda pek çok element için tayin sınırı nanogram veya pikogram düzeyindedir.

Çizelge 1.1. Duyarlılığı ve seçiciliği yüksek teknikler.

Teknik	Yöntemler
Moleküler adsorbsiyon spektrometri	Ultraviyole, Görünür, İnfrared.
Lüminesans spektrometri	Ultraviyole (Florimetri), X-ışını
Fotoakustik spektrometri	
Atomik absorbsiyon spektrometri	Alev, Elektrotermal, Soğuk buhar
Atomik floresans spektrometri	
Optik emisyon spektrometri	Alev, DC ark, Kıvılcım, ICP, Mikrodalga Plazma
X- ışını spektrometri	Floresans, Elektron prob.
Kütle spektrometrisi	Kıvılcım Kaynağı, İyon Probu,
Aktivasyon analizi	Nötron, Yüklü Partiküller, Foton
Polarografi	DC, AC, Doğrusal Tarama, Kare-dalga, Puls
Sıyırma voltametrisi	Anodik, Katodik
Elektrotermal titrimetrik yöntemler	
İyon seçici elektrot potansiyometrisi	
Gaz analitik yöntemler	
Gaz kromatografi	
Sıvı kromatografi	
Katalitik yöntemler	

Bu tekniklerin bir analiz için doğrudan kullanılması çoğunlukla mümkün olmaz. Çünkü;

- 1) İz elementin derişimi tayin sınırının altındadır,
- 2) Numunede girişim yapan türler bulunmaktadır,

- 3) Numune toksik veya radyoaktif olabilir,
- 4) Eser elementin numunedeki dağılımı homojen değildir,
- 5) Kalibrasyon için uygun standartlar bulunmamaktadır,
- 6) Numunenin kimyasal veya fiziksel hali doğrudan tayin için elverişli değildir.

Numunenin parçalanması ve eser elementin zenginleştirilmesi yukarıdaki problemleri giderebileceği gibi ayrıca;

- a) Mutlak ve bağıl tayin sınırlarının iyileştirilmesine,
- b) Analitik sonuçların doğruluk ve kesinliğinin iyileşmesine,
- c) Tayin tekniğinin uygulanabileceği numune çeşitliliğinin artmasına olanak verir. İnorganik iz analizde kullanılan numune parçalama ve zenginleştirme yöntemleri çok genel olarak çizelge 1.2 ve çizelge 1.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. İnorganik iz analizlerde kullanılan numune parçalama teknikleri.

İnorganik Katılar İçin

- Mineral asitler, organik asitler, alkali hidroksit çözeltileri, vb. çözeltilerde çözme.
- Füzyon veya alkali karbonatlar ve hidroksitler, sodyum peroksit, alkali disülfatlar vb. ile sinterleme.
- Oksijen, klor ve hidrojen florür gibi reaktif gazlarla parçalama.
- Analitik çözme (elektrolitik çözme).

Organik örnekler için

- Havada oksijen veya oksijen plazmalarında kuru yükseltgeme (kuru külleme).
 - Mineral asitlerle yaş oksidasyon (yaş külleme).
 - Alkali nitratlarla oksidatif füzyon.
-

Çizelge 1.3. Numune zenginleştirme yöntemleri.

Örnek Hali	Ayrılan madde	Teknikler
1. Katı veya ergimiş	Partiküller	Mikroskop altında el ile eleme. Manyetik ayırma. Ağır sıvı ayırması. Yüzdürme.
	Bileşenler	Elektrolitik çözme. Yüksek sıcaklıkta metallerdeki gazların ekstraksiyonu.
2.Çözeltiler	Partiküller	Eleme. Santrifüjleme. Yüzdürme.
	Çözeltiler	Çöktürme. Elektrolitik biriktirme. Adsorbsiyon. İyon değiştirme. Sıvı-sıvı ekstraksiyon. Buharlaştırma. Yüzdürme, dondurma, elektroforez, diyaliz, ultrafiltrasyon, ultrasantrifüjleme.
3. Gaz	Partiküller	Yüzdürme. Sedimentasyon. Santrifüjleme. Termal çöktürme. Elektrostatik çöktürme.
	Bileşenler	Absorbsiyon. Adsorpsiyon. Yükleme. Yoğunlaştırma. Permeasyon.

Zenginleştirme, analizi istenen eser element miktarının, orijinal matriksteki miktarına oranının artırılmasıdır. Zenginleştirme sürecinde numuneye çoğunlukla yabancı maddeler eklenir. Böylece orijinal matriks tayin için daha uygun olan bir matrikse dönüşür. Yani zenginleştirme, iz element derişiminin her zaman artması anlamına gelmeyebilir. Zenginleştirme işleminde fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal esaslara dayalı çeşitli ayırma teknikleri kullanılır.

1.3 Kavramlar

Zenginleştirme tekniklerinin seçimi ve değerlendirilmesinde aşağıdaki kavramlar önemlidir.

1.3.1 Geri kazanım (recovery)

İz elementin geri kazanımı (R_T) eşitlik 1.1 ile tanımlanmaktadır.

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_T^0} \times 100(\%) \quad (1.1)$$

Burada,

Q_T : Eser elementin zenginleştirmeden sonraki miktarı,

Q_T^0 : Eser elementin zenginleştirmeden önceki miktarıdır.

Geri kazanım yüzdesi genellikle %100'den küçüktür. Çünkü, parçalanma ve zenginleştirme adımlarında eser element; buharlaştırma, tamamlanmamış parçalanma, tamamlanmamış ayırma ve kullanılan kapların duvarlarına adsorbsiyon nedeniyle kaybolmaktadır. Eser element derişimi ne kadar küçükse kayıp tehlikesi o kadar yüksektir. Pek çok inorganik eser element analizinde geri kazanımın en az %90, tercihen %95 olması istenir. Ancak; sonuçların tekrarlanabilir olması halinde daha düşük oranlar kabul edilebilir. İzotop seyrelme analizi gibi yöntemlerde çok daha düşük ve hatta değişken geri kazanım yüzdelerinin kullanılması mümkündür.

Eser elementin geri kazanımı ve kaybı en iyi şekilde radyoaktif izleme tekniği ile incelenir. İz elementin radyoaktif bir izotopu, zenginleştirme adımından önce numuneye izleyici olarak eklenir ve bu izleyicinin davranışı hızlı, duyarlı ve seçimli radyoaktivite ölçümleriyle takip edilir. Bu tekniğin avantajı geri kazanım ve kayıpların kirlenme tehlikelerinden bağımsız olarak ölçülebilmesidir. Eklenen radyoaktif izotopun eser elementin istenen kimyasal türünde olması gereklidir. Öte yandan, radyoaktif izleyicilerin katı numunelere eklenmesi mümkün olmamaktadır. Böyle bir durumda katı örneğin radyoaktivasyonu veya radyoaktif izotopları içeren katı numunenin sentezlenmesi düşünülebilir.

Uygun radyoaktif izleyicilerin bulunmaması halinde sertifikalı standart örnekler, daha önce dikkatlice analizlenmiş gerçek numuneler veya sentetik olarak hazırlanmış

numuneler geri kazanımı ölçmek için kullanılabilir. Standart ekleme metodu da yararlıdır. Bütün bu hallerde kirlenmenin ihmal edilebilir veya tekrarlanabilir ve doğrulukla ölçülebilir düzeyde olması gereklidir.

1.3.2 Zenginleştirme faktörü

Eser elementin zenginleştirme faktörü (F) veya ön deriştirme katsayısı eşitlik 1.2 ile verilir.

$$F = \frac{Q_T / Q_M}{Q_T^0 / Q_M^0} = \frac{R_T}{R_M} \quad (1.2)$$

Burada Q_M^0 , matriksin zenginleştirmeden önceki miktarı, Q_M matriksin zenginleştirmeden sonraki miktarı ve R_M ise matriks verimidir.

Bir analit için gerekli zenginleştirme faktörü eser elementin numunedeki derişimine olduğu kadar kullanılan tayin tekniğine bağlıdır. Bazı durumlarda 10^5 'ten daha büyük zenginleştirme faktörü gerekir; bu faktör bazı zenginleştirme teknikleriyle elde edilebilir. Öte yandan, 10^2 – 10^4 düzeyindeki zenginleştirme faktörleri yeterli olabilir. Çünkü modern analitik tekniklerin tayin sınırları oldukça düşük, seçicilikleri ise yeterince yüksektir. Eser elementin kaybı olmaksızın çok adımlı ayırma işlemlerinin kullanılmasıyla zenginleştirme faktörü artırılabilir. Matriks değişmediği sürece zenginleştirmeden sonra eser element derişiminin orijinal numunedeki derişime oranı zenginleştirme faktörüyle aynı anlamı taşır.

1.4 Zenginleştirme Teknikleri (Mizuike, 1983)

Buharlaştırma, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal çöktürme, katı faz ekstraksiyonu en yaygın olarak kullanılan zenginleştirme tekniklerindendir.

1.4.1 Buharlaştırma

Bu yöntem, kolay uçucu ve kolayca uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen elementlere uygulanır. İnorganik eser analizde metallerin uçuculaştırma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Ancak matriks ile eser element arasında uçuculuk farkı büyük olduğunda uygulamanın başarılı olmasından bahsedilir.

1.4.2 Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

Bu yöntem eser analizde, basit bir yöntem olmasının yanında yaygın olarak kullanılması ve hızlı uygulanabilen bir yöntem olması nedeniyle önemli bir zenginleştirme tekniğidir. Genellikle sulu çözeltideki eser miktardaki metaller organik çözügene şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde ekstrakte edilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde ya ana bileşen ortamdan uzaklaştırılır böylece eser elementler sulu fazda kalmış olur, ya da sulu fazdaki eser elementler şelatları veya iyonik kompleksleri şeklinde organik faza alınır. Dietil eter, benzen ve diğer hidrokarbonlar sudan hafif organik çözügenler; kloroform, diklorometan ve karbontetraklorür ise sudan ağır çözügenlerdir.

S analitinin iki faz arasındaki dağılımı, dağılım katsayısı (K) ile ifade edilir.

$$S(\text{faz 1'de}) \Leftrightarrow S(\text{faz 2'de})$$

$$K = \frac{A_{S_2}}{A_{S_1}} \approx \frac{[S]_2}{[S]_1}$$

q , ekstraksiyondan sonra başlangıç fazı olan faz 1’de kalan analit kesri olmak üzere; her defasında taze çözgen (faz 2) kullanmak koşuluyla n adımlı bir ekstraksiyondan sonra

$$q = \frac{V_1}{V_1 + KV_2}$$

başlangıç fazında kalan analit kesri;

$$q^n = \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^n$$

ile verilir.

Metal iyonları seçimli olarak organik ligandlarla kompleksleştirilerek organik çözgenlerle ekstrakte edilir. Ekstraksiyonla ayırma, çözgenin cinsinin genellikle deneme yanılma ile belirlendiği bir işlemdir.

1.4.3 Elektrolitik biriktirme

Elektrolitik biriktirme olarak da adlandırılan bu yöntem, çeşitli çözeltilerden eser miktardaki ağır metallerin ayrılması için uygun bir yöntemdir. Bu yöntem, eser miktardaki ağır metallerin katı bir çalışma elektrodu üzerinde elektrolizle birikip sonra küçük bir hacim içerisine sıyırılması esasına dayanır. Elementin elektrolitik biriktirilmesine etki eden faktörler:

–Örneğin bileşimi,

–Elektrot türü ve şekli,

–Elektroliz hücresi ve elektroliz hücresinin şeklidir.

Katı elektrotlar veya katot olarak Hg kullanılarak çözeltideki pek çok element uygun koşullar altında elektrotlar üzerinde toplanabilir. Örneğin;

Ag, Au, Bi, Cd, Co, Fe, Ni, Pd, Pb, Sb, Sn, Te ve Zn

Platin katotta metaller olarak,

Co, Mn, Ni, Pb ve Tl platin anotta oksitleri halinde,

Cl, Br, I ve S ise gümüş anotta halojenür veya sülfürleri halinde elektrolitik olarak toplanır.

Elektrot üzerinde toplanan metaller, zıt yönde bir potansiyel taraması ile elektrot yüzeyinden sıyrılarak tayin edilebilir. Bu yöntem sıyırma voltametrisi adını alır. Bu işlemde elektrot, uygun ve küçük hacimli bir elektrolit çözeltisine daldırılır. Ancak bu kez elementin biriktirildiği elektrot katot değil anot olarak bağlanır. Bu şekilde biriktirmenin yapıldığı akım voltaj değeriyle madde, elektrolit içerisinde çözünür.

Elektrot üzerinde toplanan metallerin mineral asitlerle çözülerek tayini de mümkündür.

BÖLÜM II

KATI FAZ EKSTRAKSİYONU (Fritz, 1999)

Geçmiş yıllarda sıvı-sıvı ekstraksiyonu, numunelerin temizlenmesi ve bileşenlerin deriştirilmesi için en yaygın olarak kullanılan yöntemdi. Ancak; sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile bileşenlerin tam olarak kazanılması mümkün olmadığı gibi bu işlem yavaş ve emek yoğun bir işlemdir. Üstelik büyük miktarlardaki organik çözenlerin kullanılması ve atılması çevre açısından problemler oluşturmaktadır. Katı faz ekstraksiyonunda ise bileşenler sıvı fazdan katı faza ekstrakte edilmektedir. Kesikli süreçte ekstraksiyon katı ekstraktant ile sıvının karıştırılıp çalkalanmasıyla gerçekleştirilir. Çoğu zaman ise katı, küçük bir tüpe doldurulur ve sıvı numune tüpten geçirilir.

2.1 İlkeler

Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan tanecikler yaklaşık 10–50 µm çapında olup 2800 m²/g gibi oldukça büyük yüzey alanına sahiptirler. Bu büyük yüzey alanı nedeniyle kütle transferi hızla gerçekleşir. Tanecikler büyük olduğu kadar yoğun olmalıdırlar; böylece hızlıca çökerler.

Mini kolonlara doldurularak kullanıldığında numune, kolondan aşağıya doğru ilerledikçe daima taze parçacıklarla karşılaşacak ve böylece çoklu denge ortaya çıkacaktır. Oysa kesikli operasyonda sadece bir denge söz konusudur. Bu nedenle kolon katı faz ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraksiyon yüzdesinin kesikli tip ekstraksiyon yüzdesine göre oldukça yüksek olacağı tahmin edilebilir.

Hem katı faz ekstraksiyonunda hem de sıvı kromatografide durgun faz işlevini gören gözenekli katı ile doldurulmuş kolon veya tüpler kullanılmaktadır. Analitler hareketli (sıvı) ve sabit (katı) faz arasında çok sayıda dengeye uğrar. Analitin katı faz tarafından alıkonulması kapasite faktörü (veya alıkonma faktörü) ile ifade edilir.

$$k = \frac{\text{Analitin katı (durgun) fazdaki miktarı}}{\text{Analitin sıvı (hareketli) fazdaki miktarı}}$$

Sıvı kromatografide temel amaç bileşenleri farklı göç hızlarından yararlanarak birbirinden ayırmaktır. Hareketli faz bileşimi o şekilde seçilir ki bileşenlerin kapasite faktörleri 1–10 aralığında tutulur. Küçük hacimdeki (5–50 µL) örnek, hareketli fazın sürekli olarak pompalandığı kolon tepesine enjekte edilir. Katı faz ekstraksiyonunda ise hareketli faz bizzat numunenin kendisidir. Genellikle kapasite faktörleri çok yüksektir (100-1000 veya daha büyük). Numune bileşenleri bu koşullarda tek ve dar bir bant halinde kolonda tutulurlar; kolon oldukça kısa olduğundan ekstrakte olan madde bandı kolonun %50 veya biraz daha yüksek bir uzunluğunu kaplar daha sonra kapasite faktörlerinin mümkün olduğunca küçük olacağı bir çözgenle ekstrakte olan maddeler kolondan yıkanır. Bir başka ifade ile katı faz ekstraksiyonunda analitlerin tek tek ayrılması söz konusu değildir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve sıvı kromatografi arasındaki farklar çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve sıvı kromatografi arasındaki farklar.

	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu	Katı faz ekstraksiyonu	Sıvı kromatografi
Ekstraksiyon fazı	Sıvı emülsiyon	Gözenekli katı	Gözenekli katı
Tipik örnek	H ₂ O, ≥10–100 mL	H ₂ O; ≥10–100 mL	H ₂ O–organik sıvı veya organik, 5–50 µL
Kısmi denge	Tekli	Çoklu	Çoklu
Analitlerin tek olarak ayrılması	Yok	Yok	Var
Kolay otomasyon	Yok	Var	Yok
Ekstrakte fazdan elüsyon (yıkama)	Nadiren gerekli H ₂ O, pH kontrolü	Organik sıvı	H ₂ O–organik sıvı karışımı
Ulaşılan derişim	Orta	Yüksek	Zayıf

2.2 Avantajları

Sıvı-sıvı ekstraksiyonuyla karşılaştırıldığında katı faz ekstraksiyonunun avantajları şunlardır.

1. Hızlı ve kolay işlem: Katı faz ekstraksiyon kolon veya kartuşundan bir pompa vasıtasıyla veya hafif bir emişle örnek geçirilir, daha sonra organik bir çözgen veya uygun bir eluant ile ekstrakte edilmiş maddeler yıkanarak kolondan alınır. Oysa sıvı-sıvı ekstraksiyonunda işlemler çok daha karmaşık ve vakit alıcıdır.

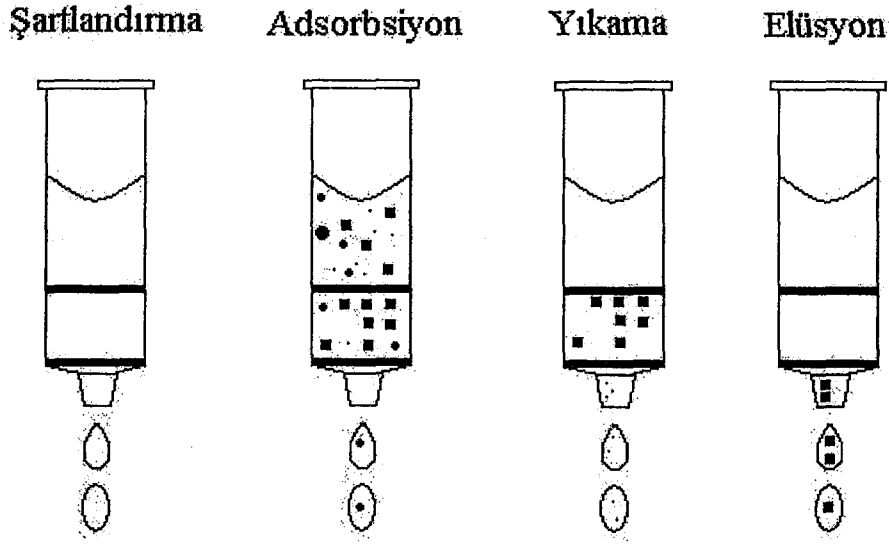
2. Daha küçük miktarlarda organik çözgenler kullanılır: Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan çözgen miktarları bir çevre problemi olarak görülmeye başlanmıştır. Bu çözgenler suları ve hatta buharıyla havayı kirletebilirler bu nedenle ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) analitik işlemlerde sıvı-sıvı ekstraksiyonu yerine katı faz ekstraksiyonunun kullanımını yerleştirmeye çalışmaktadır.

3. Daha yüksek deriştirme faktörleri: Katı faz ekstraksiyonda zenginleştirme faktörleri 1000 veya daha büyük olabilir. Sıvı-sıvı kromatografide ise bu faktör iki sıvının hacim oranlarına bağlıdır. Vortex karıştırmayla 100 mL lik bir örnek belki 1 mL'lik bir organik çözgene ekstrakte edilebilir. Bu durumda deriştirme faktörü 100 olacaktır. Bu şartlar altında tam bir ekstraksiyon için dağılma oranının 10^4 'ten büyük olması gerektiği unutulmamalıdır.

2.3 Pratik Hususlar

2.3.1 Ekstraksiyonun dört adımı

Katı faz ekstraksiyon işlemi dört temel adımdan oluşur: (1-Şartlandırma, 2-Adsorbsiyon, 3-Yıkama, 4-Elüsyon). Bu adımlar şekil 2.1'de gösterilmiştir.



- Matriks içeriği
- Analit

Şekil 2.1. Ekstraksiyonun dört adımı.

Analitik süreci tamamlayacak olan son işlem bizzat analizin kendisidir. Eluantın küçük bir kısmı gaz veya sıvı kromatografa enjekte edilerek örnek bileşenlerinin ölçümü gerçekleştirilir.

Analitlerin katı faz tarafından adsorblanmasından önce adsorbantı içeren yatak, kullanılacak sıvı çözeltiye uygun hale getirilmelidir. Böylece fazlar arasında daha iyi bir yüzey teması sağlanmış olacaktır. Örneğin pestisitlerin C-18 kolonu kullanılarak ekstraksiyonunda kolondan önce n-hekzan geçirilerek katı faz şartlandırılır. Aktive olmuş katı fazdan daha sonra metanol geçirilerek su ile yıkandıktan sonra şartlandırma sağlanmış olur.

Ekstrakte edilecek sıvı örnek hafif bir vakum veya basınç uygulanarak veya pompalanarak mümkün olduğunca sabit bir hızla kolondan geçirilerek analitlerin kolonda adsorbsiyonu sağlanır. Küçük tanecikli kolonlarda daha yüksek akış hızları kullanılabilir. En uygun akış hızı renkli bir test örneğinin kolondan değişik hızlarda geçirilmesiyle anlaşılabilir.

Yıkama basamağının amacı analitlerle birlikte adsorbe olmuş matriks türlerinin kolondan uzaklaştırılmasıdır. Katı faz ekstraksiyonun en problemli adımı bu adımdır. Örneğin; organik karakterdeki analitlerin ekstrakte edildiği bir kolonda su ile yıkama birlikte adsorbe olmuş inorganik iyonları uzaklaştıracak fakat zayıf bir şekilde adsorbe olmuş matriksteki diğer organiklerin uzaklaştırmasını gerçekleştirmeyecektir. %5–10–20 organik çözügen içeren su bu amaç için uygun olabilir. Ancak, organik çözügen içeriğinin yüksek olması analitlerin de kısmen elue olmasına neden olacaktır.

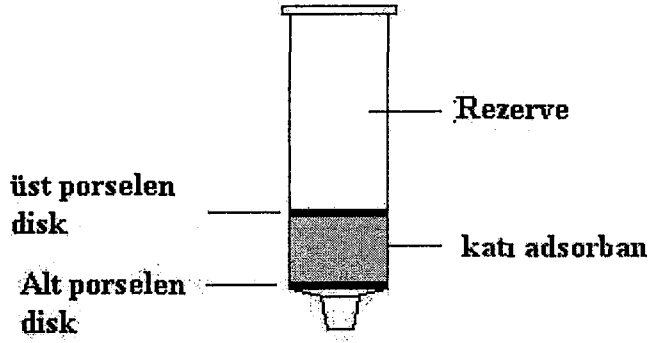
Analitler katı ekstraktanttan elüsyonla uzaklaştırılır. Eluant daha sonra analitik ölçüm için uygun olmalıdır. Elüsyon için genellikle organik sıvılar kullanılır.

2.3.2 Aparatlar

Katı faz ekstraksiyon için ticari olarak satılan kartuşlar, laboratuvarında doldurulan mini kolonlar veya reçine ile yüklü disk şeklindeki membranlar kullanılmaktadır.

Ticari kartuşlarda 300, 600 veya 900 mg adsorban bulunur. 100 mg dolgunun 1 mg maddeyi tutacağı varsayılır. Ters faz dolgular C_{18} , C_8 , C_2 ve fenil bağlı faz silika tanecikleri içerirken normal faz dolgular diol, siyano propil ve amino propil silika ile sadece silika veya florisil içerir. Kartuşun kendisi çözügene dayanıklı polipropilenden imal edilmiştir.

Polipropilen, diğer plastikler veya cam mini kolonlar laboratuvarında istenilen adsorban ile kolaylıkla doldurulabilir. Dolguyu yerinde tutmak ve akan sıvı ile dolgu taneciklerinin yerinden oynamamalarını sağlamak üzere dolgunun alt ve üst kısımlarına gözenekli diskler yerleştirilir (şekil 2.2).



Şekil 2.2. Ekstraksiyon kolonunun yapısı.

Son zamanlarda katı faz ekstraksiyonu için düzgün diskler şeklinde membranlar geliştirilmiştir. Bu membranlar reçine veya bağlı faz silika tanecikleriyle yüklenmiş durumdadır. Yüzey alanı geniş olduğu için geri-basınç düşük dolayısıyla daha yüksek akış hızları söz konusudur. Ayrıca, yatağın geniş ve aynı zamanda ince olması tıkanma olasılıklarını en aza indirmektedir.

2.3.3 Elüsyon

Katı faz ekstraksiyonun elüsyon adımımda tek bir organik çözügen kullanılabileceği gibi ikili veya üçlü karışımları da kullanılabilir. Bu amaçla en yaygın kullanılan organik çözügenler: Metanol, aseton, asetonitril, metilen klorür ve etil asetatır.

Uygun çözügen veya çözügenlerin seçimi için pratik ve aynı zamanda bilimsel yaklaşım çeşitli analitlerin saf organik çözügenler kullanıldığındaki kapasite faktörlerini (k') ölçmektir. Kapasite faktörü ne kadar küçükse organik fazın mümkün olan en küçük hacmiyle elüsyon sağlanabilir.

Polistiren-divinil benzen adsorbanında çeşitli bileşiklerin üç ayrı saf organik çözügen için kapasite faktörleri çizelge 2.2'de verilmiştir. Bu bileşiklerin bağlı faz silika adsorbanındaki k değerleri biraz daha küçük olacaktır. Çizelgeden görüldüğü gibi asetonitril, organik analitlerin elüsyonunda metanol veya etanolden daha etkindir. Metanol veya etanol ile elde edilen k' değerleri pek çok bileşik için 1'den

büyüktür. Böyle bir durumda bu tür bileşiklerin elüsyonu için büyük hacimde çözen kullanılacaktır.

Çizelge 2.2. Çeşitli bileşiklerin üç ayrı saf organik çözen için kapasite faktörleri.

Bileşik	Metanol	Etanol	Asetonitril
Brombenzen	2.57	1.85	0.77
Klorbenzen	1.99	1.24	0.60
Nitrobenzen	1.80	1.63	0.30
Benzaldehit	1.60	1.35	0.37
Benzoik asit	0.22	0.62	0.01
Anilin	0.60	0.66	0.22
Kinolin	1.71	1.42	1.19
Fenilasetaldehit	1.40	1.31	0.28
Benzilamin	4.20	3.25	1.01
Benzilbromür	2.12	1.65	0.38
Benzilasetat	1.69	1.50	0.23
Benzen	1.42	1.13	0.40
Toluen	1.86	1.42	0.50
Etilbenzen	2.15	1.45	0.57
Fenol	0.37	0.26	0.15
2-Nitrotoluen	2.04	1.87	0.33

2.3.4 Katı örneklerin ekstraksiyonu

Çeşitli yiyeceklerin veya hayvansal dokuların pestisitler veya diğer organik bileşenler için analizinde ekstraksiyondan önce numunenin işlenmesi ve/veya deriştirilmesi adımı gerekli olacaktır. Numune çoğunlukla blendırda bulamaç haline getirilir. Bu bulamaç veya katı örneğin kendisi bir organik çözen veya organik çözen-su karışımıyla ekstrakte edilir. Aseton-su veya asetonitril-su karışımı bu amaçla en yaygın kullanılan karışımlardır. Bu ekstraksiyonun amacı katı örnekten organik analitleri uzaklaştırmaktır. Ancak, numune matrisinin belli bir kısmının birlikte ekstrakte olması da söz konusudur. Daha sonra katı kısım gerekirse filtre edilerek ekstraksiyon çözeltisinden ayrılır.

Bu adımdan sonra sıvı ekstrakttaki organik analitler apolar katı faz kullanılarak katı faz ekstraksiyonu ile ayrılır ve deriştirilir. Sıvı ekstraktı katı faz ekstraksiyon kolonuna vermeden önce organik çözen yüzdesi 3–10 olacak şekilde ekstraktın su

ile seyreltilmesi önerilmektedir. Aksi halde analitler katı faz ekstraksiyon kolonunda tutulmayacaktır.

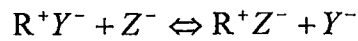
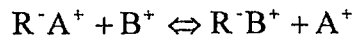
2.4 İyon Değiştiriciler (Yüksel, 2001)

İyon değiştiriciler, tersinir olarak değişebilen iyonları taşıyan ve çözünmeyen maddelerdir. Bir elektrolit çözelti ile iyon değiştirici temas ettiği zaman aynı işaretli diğer iyonlar, bu iyonlar ile stokiyometrik olarak değişebilir.

İyon değişim işlemleri, bugün su saflaştırma işlemleri dışında birçok basit kimyasal işlemlerde, kromatografik ayırmalarda, katalizde, hidrometalurjide ve metal geri kazanım işlemlerinde, şeker endüstrisinde, biyokimyada, biyoteknolojide, tıp, eczacılık, tarım ve gıda endüstrilerinde kullanılır. İyon değiştiriciler preparatif amaçlı olarak ta kullanılabilir.

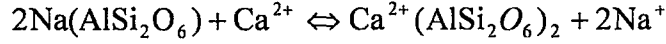
Tarihsel gelişimde, iyon değişimi önce anorganik maddelerde araştırılmıştır. Bugün ise bunların yerini hemen hemen yapay organik iyon değiştiriciler almıştır. Anorganik iyon değiştiriciler de göz ardı edilemez. Çünkü mekanik, ısı ve kimyasal özellikleri nedeniyle yeniden gündeme gelmişlerdir.

İyon değiştiriciler serbest iyonlara sahip çözünmeyen polielektrolitlerdir, anyon değiştiricilerde ise anyonlardır. Bir iyon değişim dengesi aşağıdaki gibi gösterilebilir.



2.4.1 Doğal iyon değiştirici maddeler

a) **Zeolitler** birinci ve ikinci grup metallerin üç boyutlu kristal örgüsüne sahip alümina silikatlarıdır. Silisyumdioksit örgüsündeki silisyum atomları yerine kısmen alüminyum atomlarının geçmesiyle üç boyutlu silikatlar oluşur. Sodyum zeolit gibi alkali zeolitler suyun sertliğini giderirler.



Bugün yapay zeoliter de elde edilmiştir ve daha iyi özelliklere sahiptirler. Yapay zeolitler 300 °C gibi sıcaklıklara kadar kullanılabilirler. Kimyasal kararlılıkları da yüksektir. Zeolitler iyon değiştirici özelliklerinin yanında gazlar ve sıvılar için çok iyi adsorbantlardır.

b) Kömür esaslı iyon değiştiriciler sülfolanmış kömür –SO₃H ve yükseltgenmiş kömür –COOH, –OH gruplarını içerir.

c) Kil mineralleri de iyon değiştirici özelliğe sahiptir. Bunlara talk, Mg₃(OH)₂Si₄O₁₀, kaolinit Al₂(OH)₄Si₂O₅ gibi örnekler verilebilir.

d) Nişasta, [(Nişasta)-OP₃ (H⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)] şeklinde iyon değiştiriciye dönüştürülür.

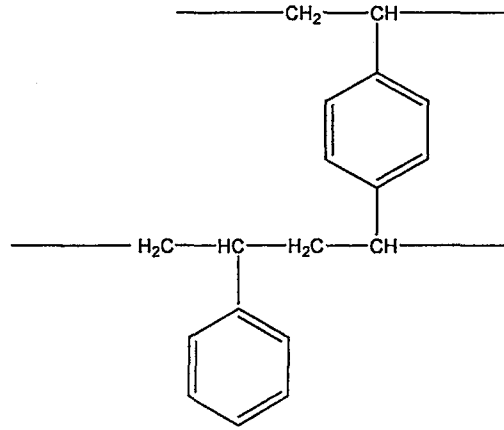
e) Selüloz de modifiye edilerek iyon değiştirici olarak kullanılır. Her ikisi de iyon değiştirici kromatografide hızlı yanıt verirler. Yün, protein, lignin, perlit gibi birçok doğal bileşik de iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır.

2.4.2 Yapay iyon değiştirici maddeler

Yapay iyon değiştiriciyi tanımlamak için üç temel özellik vardır. Bunlar, çözünmeyen iskelet, çapraz bağlanma ve iyonlaşan grupların sayısı ile cinsi şeklinde verilebilir.

Polimerizasyon ve polikondensasyon, matriksin oluşması için sentez yolu olarak kullanılır. Ancak bugün polimerizasyon reçineleri daha önemlidir. Çünkü daha yüksek kimyasal ve ısı kararlılığına sahiptir.

En önemli başlangıç maddesi stirendir. Stiren (vinilbenzen) kendi kendine ya da divinilbenzen ile polimerik yapıya dönüştürülür.



Şekil 2.3. Stiren- divinil benzen kopolimeri

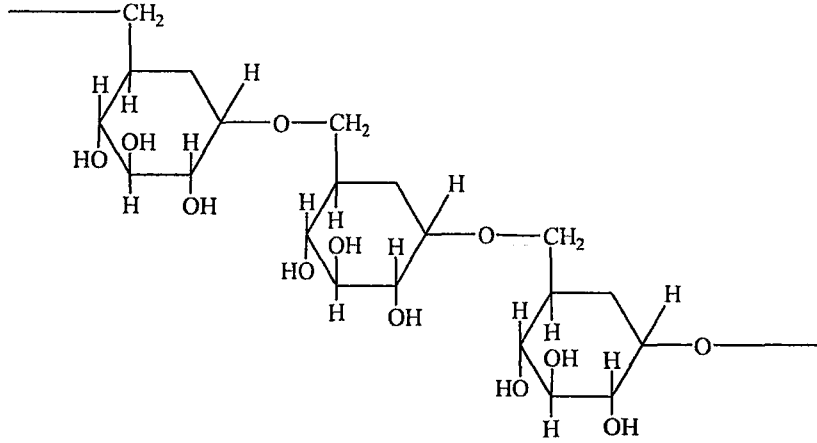
a) Katyon değiştiriciler: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}$, $-\text{HPO}_2\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ gibi gruplar içerirler. $-\text{SO}_3\text{H}$, kuvvetli asidik anyon değiştiricilere, $-\text{COOH}$ ise zayıf asidik katyon değiştiricilere örnektir.

b) Anyon değiştiriciler: $-\text{N} + \text{H}(\text{CH}_3)_2\text{OH} = \text{N}^+\text{H}_2\text{OH} \equiv \text{N}^+\text{OH} \equiv \text{SOH}$ gruplarını içerirler. $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ kuvvetli bazik anyon değiştiricilere, $-\text{NH}_3\text{OH}$ ise zayıf bazik anyon değiştirici reğinelere örnek olarak verilebilir.

c) şelatlanmış reçineler: şelatlanmış reğinelerin çoğu seçimli olarak iř yapar. Çeşitli şelatlanmış ticari reçineler vardır. En çok bilinen formülü iminodiasetik asit fonksiyonel grubu içerendir. Demir, bakır gibi metallerin uzaklaştırılmasında kullanılırlar. Bu reçineler ile geniş bir pH aralığında çalışılabilir.

2.4.3 Anyon Değiştirici Sefadeks (Flodin, 1998)

1950’li yılların başlarında elektroforez tekniği geliştirilirken ayırmayı sağlayacak destek maddesi olarak nişasta ve selüloz polimerleri denenmiştir. 1953’ün sonlarına doğru AB Pharmacia firmasında (Upsala) dekstran maddesi üzerinden yeni ürünler geliştirmek üzere bir projeye başlanmıştır. Dekstran yüksek molekül ağırlıklı bakteriyel polisakkarittir. $\alpha(1-6)$ bağlarıyla glukoz moleküllerinin bağlanmasıyla ve $\alpha(1-3)$ dallanma bağlarıyla oluşmuş bir polisakkarittir.



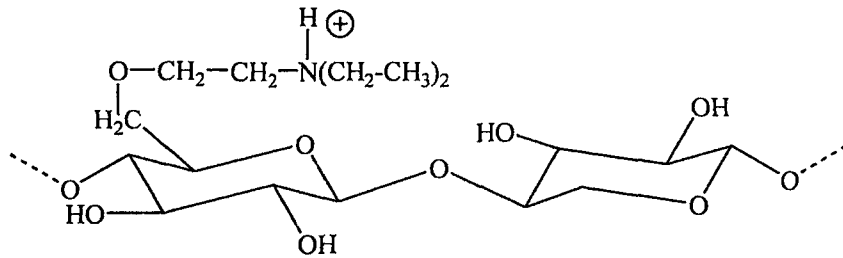
Şekil 2.4. Dekstranın yapısı.

Pharmacia laboratuvarlarında dekstranın bir ayırma/eleme ortamı olarak kullanılabilmesi için yapılan araştırmalar sırasında molekülün epiklorhidrin ile değişik oranlarda çapraz bağlanması ile gözenek büyüklüğü ayarlanabilen polimerlerin elde edilebileceği görüldü. Bu polimerler jel elektroforez çalışmalarında ayırma ortamı olarak kullanıldı ve iyi bir ayırma aracı olduğu saptandı.

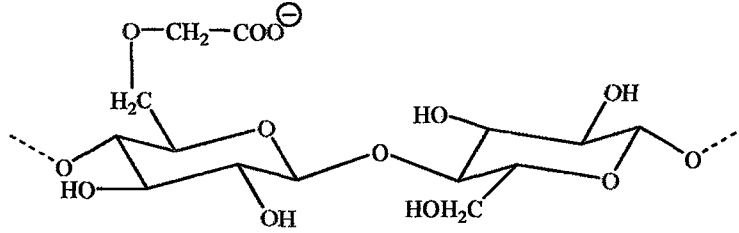
1957'de İsviçre'de sentezlenen dekstran jellerin bir ayırma aracı olarak kullanılmasıyla ilgili ilk patent alındı. Bu jelin büyük miktarlardaki üretimi laboratuvar ölçeklerinin aynı oranda artırılmasıyla gerçekleştiriliyordu. Dekstranın NaOH çözeltisi içinde çözüldükten sonra uygun miktarda epiklorhidrin ilave edilerek reaksiyon karışımının yatay reaksiyon kaplarında 50°C'ye kadar ısıtılmasıyla birkaç saat içinde reaksiyon tamamlanmış oluyordu. Daha sonra elde edilen sarımsı kahverengi jel nötralize ediliyor, öğütülüyor, etanolle suyu çekiliyor, kurutulup elenerek farklı tanecik büyüklüklerine ayrılıyordu. Elde edilen bu jele Sephadex (**S**eparation **P**harmacia **D**extran) ismi verildi. Sefadeks isminin yanına jelin hazırlanması sırasında kullanılan epiklorhidrin miktarının, dolayısıyla da jel gözeneklerinin sıklığının bir ölçüsü olan G (gel) harfi konuldu. G harfinin yanındaki rakam jelin tutabileceği su miktarının göstergesiydi. Örneğin, G-25, 1 g kuru jelin 2.5 g su tutacağını gösteriyordu. Jelin su tutması çapraz bağlanma oranının tersiyle ifade edilir.

Pharmacia laboratuvarında 1950'li yıllar boyunca gizliliğe büyük önem verilerek geliştirilen Sefadeks 1959 yılında Upsala'da biyokimya enstitüsündeki bir seminerle tanıtıldı. İlk geliştirilen Sefadeks ürünlerinden G-25 ve G-50 için dışlama limitleri sırasıyla 10000 ve 50000 idi. İlk geliştirilen Sefadeks elektroforezde kullanılmak ve protein ve polisakkarit ayırmaları yapmak için geliştirildiğinden daha yüksek dışlama limitleri gerekiyordu. 1960'lı yılların başlarında G-75 ve G-100 Sefadeksleri de üretildi. Ayrıca üretilen jelin iyon değiştirici olarak kullanılabilmesi için de paralel çalışmalar yürütülmekteydi ve 1960 yılında piyasaya CM-, SE- ve DEAE Sefadeks sürüldü. Sefadeks jelinin kullanımı ile alınan başarılı sonuçlar yeni Sefadeks jellerin üretilmesi için talep oluşturduğundan organik çözenler için de kullanılacak bir jelin geliştirilmesi için dekstran jele propilenoksit ilave edilerek LH-Sefadeks tipi üretildi. Çok geçmeden de araştırmacılar gelen talep üzerine Sefadeks G-10, G-15 ve G-150 üretildi.

Bir doğal polimerin ya da çapraz bağlanmış bir doğal polimerin iyon değiştirici olarak kullanılabilmesi için yüklü gruplar içermesi gerekmektedir. Böylece iyon, yüklü gruplara elektrostatik olarak bağlanacak ve sulu çözeltilerde bu iyonların değişimi mümkün olabilecektir. Sefadeksin de iyon değiştirici olarak kullanılabilmesi için polimere yüklü grupların bağlanması gerekir. Bu yüklü gruplardan ilk kullanılanlar anyon değiştirici olarak DEAE, katyon değiştirici olarak CM'dir.

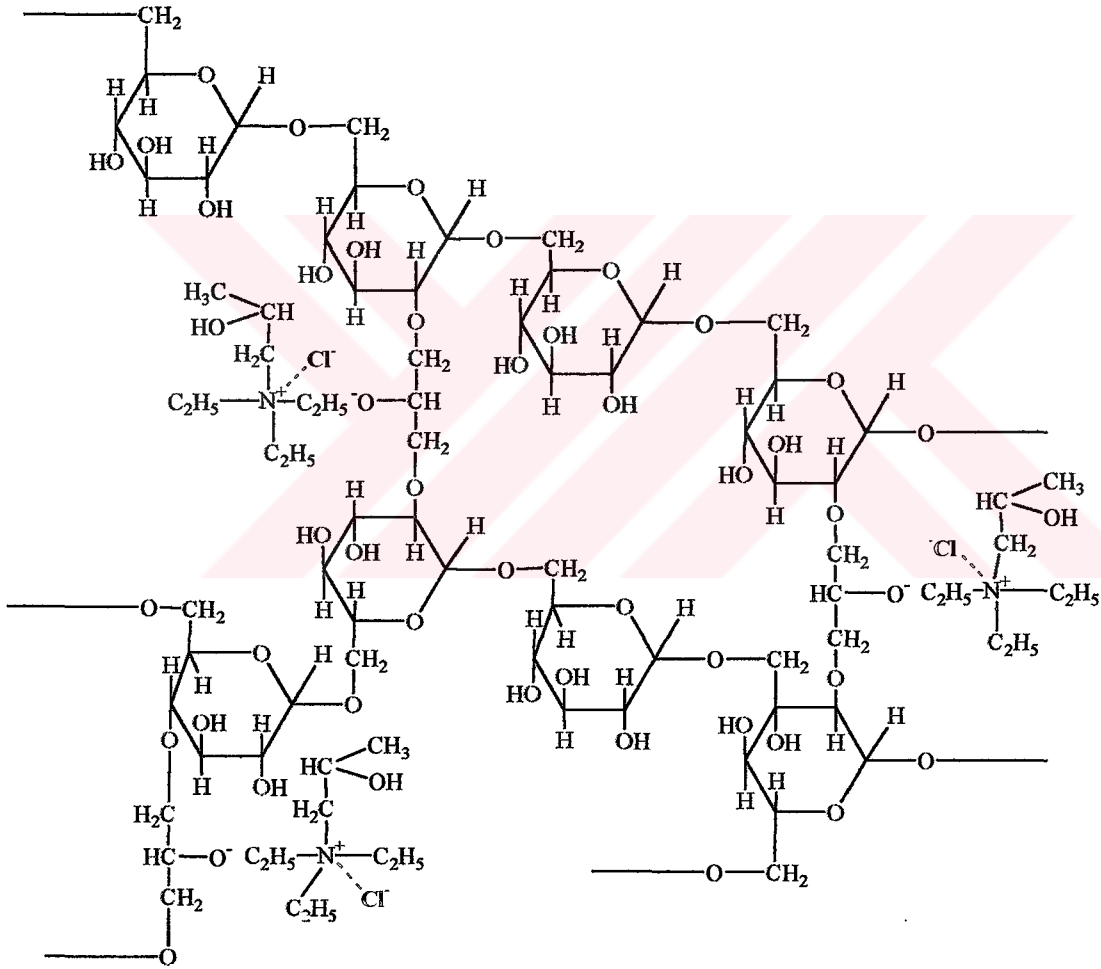


Şekil 2.5. DEAE selüloz yapısı.



Şekil 2.6. CM selüloz yapısı.

Bunların dışında polimere değişik konformasyonel özellikler kazandırmak üzere QAE gibi iyon değiştirici gruplar da bağlanabilmektedir.



Şekil 2.7.Sefadeks QAE anyon değiştirici.

2.5 Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi (Fritz, 1999)

Metal iyonlarının tayininden önce numunelerin temizlenmesi (clean-up) kimyasal analizin süregelen problemlerindendir. Analizden önce numunenin işlenmesinin iki amacı vardır. Birincisi, analizi hedeflenen metal iyonlarını büyük miktardaki tuzlardan, kirliliklerden, organik maddelerden ve ölçüm aşamasında girişim yapabilecek diğer türlerden ayırmak, ikincisi, metal iyonunu analitik tayine imkan verebilecek ölçüde deriştirmek.

Uzun yıllardan beri sıvı-sıvı ekstraksiyonu yukarıdaki amaçları gerçekleştirmek için en yaygın olarak kullanılan yöntem olmakla birlikte bu yöntem yoğun emek gerektiren bir yöntem olup başka bazı güçlükleri de içermektedir. Emülsiyon oluşumu, organik çözügenler tarafından sisteme giren safsızlıklar, organik ekstraktın buharlaştırılması ve bu esnada hava ve su kirliliği problemleri sözü edilen zorluklar olarak sıralanmaktadır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin güçlüklerinin üstesinden gelmek için uygun yol katı faz ekstraksiyonudur. Katı fazın özellikle kolonda bulunduğu hallerde, çoklu dengenin gerçekleşmesi nedeniyle, metal iyonlarının ekstrakta alınma verimi, sıvı-sıvı ekstraksiyona göre daha yüksek olmaktadır. Metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için çeşitli olasılıklar söz konusudur. Bunlar:

1. Basit iyonların veya iyonik metal komplekslerinin iyon değıştirici reçineler tarafından tutulması ve kompleksleştirici reaktifler vasıtasıyla metal iyonlarının iyon değıştiriciden seçimli elüsyonu.

2. İyon-asosiyasyon kompleksi veya nötral metal-organik kompleks oluşturmak üzere reaktif eklenmesi ve oluşan komplekslerin iyonik olmayan katı faz ile ekstraksiyonu.

3. Metal iyonlarının şelatlayıcı reçineler vasıtasıyla tutulması.

Metalik katyon veya anyonların iyon değışimi kromatografisi ile (modern şekli: iyon kromatografisi) ayrılmasına ilişkin çok hacimli bir literatür olmasına rağmen

basit metal iyonlarının, katı faz ekstraksiyonu olarak isimlendirilecek şekilde iyon değiştiricilerle ekstraksiyonuna ilişkin literatür yok gibidir.

Bir metal iyonuyla kompleksleştirici inorganik anyon (örneğin klorür) arasında oluşan kompleks anyona iyon-assosiyasyon kompleksi denir. Bazı metal katyonları, Cl^- , Br^- , I^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve SCN^- ile iyon assosiyasyon kompleksleri oluşturulur. Ekstraksiyon kromatografisi olarak bilinen teknikte gözenekli organik polimer, ekstrakte edici çözgen olarak bir organik sıvı ile ıslatıldıktan sonra kısa bir kolona doldurulmaktadır. Sulu numuneye uygun bir asit (HCl , HNO_3 , HF , vb) ilave edilerek iyon assosiyasyon kompleksleri oluşturulmaktadır. Sulu örnek kolondan geçirildiğinde metal kompleksleri immobilize organik faz tarafından kolonda dar bantlar halinde tutulmaktadır. Aynı asitle yıkamaya devam edildiğinde ekstrakte olmayan metaller kolondan uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra genellikle su kullanılarak iyon assosiyasyon kompleksi bozulmakta ve metal iyonları elue edilmektedir.

Çok çeşitli metal iyonlarıyla kompleks oluşturan çok sayıda organik reaktif mevcuttur. Bu reaktiflerin analitik kimyada uygulaması çok fazladır. Örneğin, “oksin” olarak bilinen 8-hidroksikinolin çok sayıda metal iyonu ile kompleks oluşturmaktadır. Bu kompleksleri kullanarak gerçekteştirilen çalışmaların sayısı çok fazladır. Oluşan bu komplekslere şelat denir. Verilen bir şelatlayıcı reaktif için pH ve yardımcı kompleksleştiriciler kullanılarak metal iyonları seçimli olarak komplekse alınabilir.

Metal organik komplekslerin izolasyonu için sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılabileceği gibi katı faz ekstraksiyon da tercihli olarak kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu iki şekilde uygulanabilir.

1. şelatlayıcı reaktif iyon değiştirici katı faz tanecikleri üzerine adsorbe edilir. Sulu örnek kolondan geçirildiğinde metal iyonları reçine yüzeyine derişimi oldukça yüksek olan şelatlayıcı reaktif ile yakın temas sonucu kompleks oluşur. Temas süresi kısa olduğundan şelat oluşumu hızlı olmalıdır.

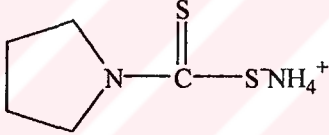
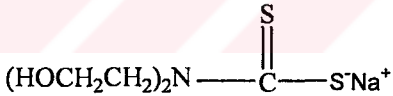
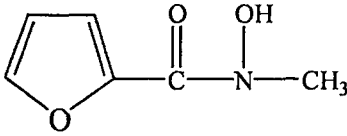
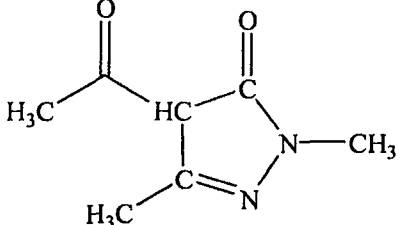
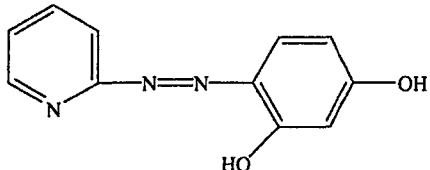
2. Şelatlayıcı reaktif sulu örneğe ilave edilir ve pH uygun değere ayarlanır. Metal iyonunun iki veya üç katı olacak şekilde şelatlayıcı eklenerek metal iyonunun tümüyle komplekse alınması sağlanır. Daha sonra bu çözelti katı faz ekstraksiyon kolonundan geçirilerek kompleks kolonda tutulur.

Ekstrakte olan kompleksler iki şekilde desorbe edilir.

1. Kolon küçük hacimde metanol veya asetonla yıkanır ve organik şelat çözülerek kolondan uzaklaştırılır.

2. Kolon yeterince asidik su ile yıkanarak metal-organik kompleksi bozundurulur; serbest metal iyonları kolonda tutulmayarak kolonu terk ederler. Çizelge 2.3’de metal iyonlarının katı faz ekstraksiyon için kullanılan bazı şelatlayıcı reaktifler gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Katı faz ekstraksiyonu için kullanılan bazı şelatlayıcı reaktifler.

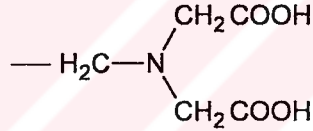
Sınıf	Örnekler	Bileşik
Ditiyokarbamat		I
Ditiyokarbamat		II
Hidroksamik asit		III
Pirazolon		IV
Pridilazorezorsinol		V

Bir metal iyonunu ayırmak ve deriştirmek için ideal yol numuneyi şelatlayıcı bir reçine içeren kısa bir kolon veya membrandan geğirmekdir. Böylece istenen metaller katı taneciklerin şelatlayıcı grupları ile çözeltiden çekilip alınacaktır. Daha sonra oldukça asidik bir çözelti kullanılarak katı reçine üzerindeki metal şelatları bozundurularak metal iyonları ele edilecektir.

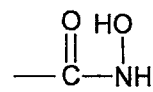
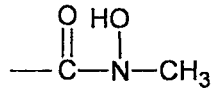
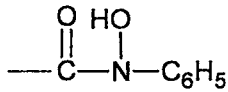
Bu yöntem ideal olarak gözükmekle birlikte şelatlayıcı polimer taneciklerinin bağlı olarak büyük olması ve polimer kreciklerdeki yavaş kötü transferi nedeniyle yaygın bir uygulama bulamamıştır. şelatlayıcı gruplar ve bunların inorganik elementlerin deriştirilmesi uygulamaları literatürde derlenmiştir (Altenbach and Giger 1995; Frost et al 1996; McLoughlin et el 1997).

Literatürde katı faz ekstraksiyon amacıyla kullanılan şelatlayıcı reçine rnekleri:

- İmmindiasetik asit reğinesi (Chelex 100) (Tomlinson et al 1997).



- Hidroksamik asit reğinesi (XAD) (Mattina and MacEachern 1994; Borgerding and Hites 1994).



- Thioglikolat reçineleri (Balinova 1996)
- Selüloz Fosfat Materyalleri

BÖLÜM III

SPEKTROFOTOMETRİ İLE KANTİTATİF ANALİZ

3.1 Spektrofotometrinin Çalışma İlkeleri (Skoog, Holler and Neiman, 1998)

Spektrofotometri, kimyasal derişimi ölçmek için ışığı kullanan yöntemlerin genel adıdır.

Işık veya ışın hem dalga hem de tanecik karakteriyle tanımlanır. Tanecik karakteri, ışının, foton olarak isimlendirilen enerji paketlerinden oluştuğunu varsayar. Her fotonun enerjisi

$$E = h \cdot \nu$$

eşitliğiyle verilir. Burada h ; ($=6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) Planck sabiti, ν ise ışının frekansdır.

Işın hızı $c = \lambda \cdot \nu$ ile verildiğinden yukarıdaki eşitlik,

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$$

burada λ , dalga boyu ve $\bar{\nu}$, $\frac{1}{\lambda}$ olup dalga sayısı olarak isimlendirilir.

Elektromagnetik spektrumun laboratuvarlarda çalışılan UV–görünür bölge kısmı genellikle 200–900 nm aralığını kapsar.

Atom veya moleküllerde elektronların bulunabileceği belli enerji düzeyleri vardır. Bir tür (atom veya molekül) üzerine düşen ışının enerjisi iki elektronik enerji seviyesi arasındaki farka tam olarak eşitse o tür ışın enerjisini soğurarak uyarılmış hale geçer. Enerjisi soğrulan ışının gücü (P) azalır. Bir numune üzerine düşen ışın

gücü P_0 , enerjisi soğrulduktan sonra numuneden geçen ışının gücü P ile gösterilecek olursa geçirgenlik:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

olarak tanımlanır.

Daha yararlı bir büyüklük absorbans olup:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T$$

eşitliğiyle verilir.

Absorbans, numunedeki tür veya türlerin derişimiyle doğru orantılı olup bu ilişki Beer-Lambert kanunu ile verilir.

$$A = \epsilon b C$$

Beer-Lambert kanunu monokromatik ışın için geçerlidir. Başka bir ifadeyle ϵ , dolayısıyla A , soğrulan dalga boyuna bağlı olarak değişir. Burada ϵ , molar absorptivite, b , ışının çözeltide aldığı yol, C ise ışın soğuran türün derişimidir.

Bir molekülde ışını soğuran gruba kromaför denir. Görünür bölgedeki ışını absorplayan maddeler göze renkli olarak görünür.

Laboratuvarda kullanılan UV-görünür bölge spektrofotometreleri tek ışın demetli veya çift ışın demetli olabilir. Tek ışın demetli aygıtlarda ışın yolu önüne önce kör çözeltiyi içeren küvet konularak geçirgenlik %100 olacak şekilde ayarlanır. Daha sonra aynı ışın yolu üzerine örnek çözeltiyi içeren küvet konularak geçirgenlik veya absorbans okunur. Kör ve numune çözeltiler için ölçümler aynı anda yapılamadığından ve bu arada ışın kaynağında veya detektör yanıtında dalgalanmalar olabileceğinden tek ışın demetli spektrofotometreler ile ölçümlerin doğruluğu yeterince güvenilir değildir. Bu nedenle daha çok çift ışın demetli

spektrofotometrelerin kullanımı tercih edilir. Bu tip aygıtlarda kaynaktan çıkan ışın, güçleri eşit olacak şekilde ikiye yarıldıktan sonra biri kör çözeltiliden (referans hücre), diğeri de numune çözeltilisinden (örnek hücre) geçirilir; geçen ışın şiddetleri detektörde elektronik olarak karşılaştırılıp sonuç % geçirgenlik ve absorpsiyon şeklinde okunur.

Çok az sayıda inorganik anyon (nitrat, nitrit, azit ve karbonat) UV bölgede soğurum yapar. İnorganik lantanit ve aktinit iyonları UV ve görünür bölgede soğurum yapar; bunların spektrumları dar, iyi tanımlanmış karakteristik absorpsiyon piklerinden oluşur ve bu pikler, metal iyonuna bağlanmış ligandın tipinden çok az etkilenir.

Periyodik tablonun ilk iki geçiş sırasındaki iyon ve kompleksleri, bu elementlerin tüm yükseltgenme basamaklarında olmasa bile, birinde görünür ışığı absorblama eğilimindedir. Ancak bunlarda absorpsiyon bantları genellikle geniştir ve kimyasal çevre faktörlerinden kuvvetle etkilenir.

Analitik araştırma için inorganik türlerin yük aktarım kompleksleri özel bir öneme sahiptir. Çünkü bunların molar absorptiviteyi çok yüksektir. Böylece bu kompleksler absorplayan türlerin çok duyarlı bir şekilde tayinine olanak verir.

Kasyonlarla renkli kompleksler oluşturan organik şelatlayıcılar renkli bileşikler oluşturdıklarından bunların görünür bölgedeki soğurumları ile bu kasyonların kantitatif analizleri mümkün olmaktadır. Örneğin bakır tayini için dietilditiyokarbamat, kurşun için difenilditiyokarbazon, demir için 1,10-fenantrolin ve nikel tayini için dimetilglioksim.

UV-görünür bölge spektrofotometrisi aşağıdaki özelliklerden dolayı kimyasal analizde en çok kullanılan yöntemlerden biridir.

1. Yaygın uygulanabilirlik: Özellikle klinik laboratuvarlarda yapılan analizlerin %90'ı bu yöntemle yapılmaktadır. Pek çok madde, kendisi soğurum yapmasa bile soğurum yapan türlere dönüştürülerek tayin edilebilmektedir.

2. Yüksek duyarlılık: Metodun tipik tayin sınırı 10^{-4} M–10 M arasındadır. Bu değer çok iyi bir değer sayılmaz. Ancak, işlemlerde bazı iyileştirmeler ile bu sınır 10^{-6} M'a hatta 10^{-7} M'a indirgenebilir.

3. Yüksek seçicilik: Soğurum pikleri oldukça geniş olduğundan çözeltideki pek çok türün aynı dalga boyunda soğurum yapması söz konusudur. Her şeye rağmen, analitin soğurum yaptığı, çözeltideki diğer türlerin soğurum yapmadığı bir dalga boyu bulunabilir veya ön işlemlerle girişim yapan türlerin çözeltiden uzaklaştırılması gerekebilir.

4. Yüksek doğruluk: Doğruluğu en yüksek yöntemlerden biridir. Derişimdeki bağıl hata %1-5 civarındadır. Özel önlemlerle bu hata binde birkaç mertebesine indirilebilir.

5. Kolaylık ve rahatlık: Spektrofotometrik ölçümler modern cihazlarla çok kolay ve hızlı bir şekilde yapılabilmektedir.

Diğer enstrümantal analitik yöntemlerde olduğu gibi kantitatif analiz için kalibrasyon gereklidir.

3.2 Katı Faz Spektrofotometri

Katı faz spektrofotometri bir ayırma, önderiştirme ve tayin yöntemidir. Analit, uygun bir reaktifle bir katı faz üzerinde kromojenik bir tür olarak tutulur ve daha sonra bu tür katı fazdan sıyrılmadan doğrudan katı fazın soğurumu ölçülerek kantitatif analiz yapılır.

İlk kez 1976'da (Yoshimura et al, 1976) tanımlanan bu yöntemin seçiciliği ve duyarlılığının çözelti spektrofotometrisine kıyasla oldukça iyi olduğu ifade edilmektedir.

Bu yöntemle katı substratın analit için oldukça yüksek seçicilik göstermesi halinde kendiliğinden renkli türlerin (Yoshimura et al, 1976), (Capitán-Vallvey 1995) veya UV bölgede soğurum yapan türlerin (Waki and Korkisch 1983),

(Capitán-Vallvey 1993) tayini yapılabilmektedir. Fakat çoğunlukla uygun reaktiflerle renkli bileşik oluşturmakta ve bunların uygun adsorbanlar üzerinde tutulması sağlanmaktadır. Bu yaklaşımla inorganik (Bosque Sendra et al, 1990), (Bosque Sendra et al 1994), (Valencia et al 1996) ve organik (Molina et al 1989), (Capitán-Vallvey et al 1987) anyon ve katyonların değişik matrikslerde analizi yapılmıştır.

Katı substrat olarak çoğunlukla iyon değiştiriciler kullanıldığı gibi diğer adsorbanlar da kullanılmaktadır. Akış sistemlerinde ise seçicilik sağlamak üzere reaktif, substrat üzerine sabitlenmektedir.

3.3 Katı Faz Spektrofotometri Uygulamaları

İnorganik iyonlar ile bazı organik türlerin katı faz spektrofotometri yöntemi kullanılarak tayinlerinin yapıldığı çalışmalar literatürden derlenerek aşağıda tablo halinde sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Katı faz spektrofotometri yöntemiyle daha önce yapılmış çalışmalar.

Tür	Eklenen Reaktif	Katı Substrat	Matriks	Kesikli İşlem Veya Akış Sistemi	Referans
Zn	4-(2-pyridylazo) resorcinol	Sefadeks QAE	Su, süt	Kesikli	Molina et al (1998)
Se(IV)	Rodamin B	Lipofilik dekstran jel	Doğal sular	Kesikli	Valvey et al (1999)
Zn	1-(2-tiazolyazo)-2-naphthol	C ₁₈ bağlı silika	Farmasotik preparatlar	Akış	Teixeira et al (1999)
Mn	2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol	β-cyclodextrin polimer	Siyah pirinç ve çay	Kesikli	Jiang et al (1999)
Cu(II)	5,10,15,20-tetraphenyl-21H, 23H-porphinetetrasulfonic acid	Zefiramin (benzyldimethyltetradcyclammonium klorür) içeren membran	Nehir ve deniz suyu	Kesikli	Shumizu et al (1999)
Cd	4-(2-pyridylazo) resorcinol	Sefadeks QAE	Sentetik örnekler	Kesikli	Nechar et al (1999)
Zn ve Ni	1-(2-tiazolyazo)-2-naphthol	C ₁₈ bağlı silika	Bakır esaslı alaşımlar	Akış	Teixeira et al (2000)
Be	Aurintricarboxylic acid	Sefadeks DEAE	Musluk, kuyu ve kaynak suları	Kesikli	Amin (2001)
Zn		4-(2-pyridylazo) resorcinol ve cetylridinyum clorur ile modifiye edilmiş SiO ₂ esaslı Xerogel	Asidik toprak ekstraktı	Kesikli	Morosanova et al (2001)
Hg(II)	1,3-di-(4-nitrodiazamino)-benzene	β-cyclodextrin polimer	Su ve toz örnekleri	Kesikli	Liu et al (2005)
Hidrazin	p-dimetil aminobenzaldehyde	Dowex katyon değiştirici	Kazan besleme suları, idrar ve isoniazid tabletleri	Kesikli	Barrales et al (1997)
Ascorbic acid	Iron(III) ve ferrozine	Sefadeks QAE	Meyve suları, konsantre sıvılar ve idrar	Kesikli	Barrales et al (1998)

Tür	Eklene Reaktif	Katı Substrat	Matriks	Kesikli İşlem Akış Sistemi	Referans
Tartrazin, ponceau 4R, sunset yellow FCF		Sefadeks DEAE	Yiyecek maddeleri	Kesikli	Vallvey et al (1998)
Diclofenac		Sefadeks QAE	Farmasotik preparatlar	Akış	Barrales et al (1999)
Paracetamol ve salicylamide		Sefadeks QAE	Farmasotik preparatlar	Akış	Medina et al (1999)
Minoxidil		Sefadeks SP	Farmasotik preparatlar	Akış	Medina et al (1999)
Nitrit ve nitrat	4-nitroanilin, 1 naphthol (griess reaksiyonu)	Poliüretan köpük	Su	Kesikli	Abbas and Mostafa (2000)
Ascorbic acid ve hidrizin		Vavele reaktif (12,18phosphomolybdic acid) reaktifi immobilize edilmiş silicic acid xerogel	Sentetik örnekler	Kesikli	Morosanova et al (2001)
Nitrit		C ₁₈ bağlı silika	Müsluk, yağmur ve akvaryum suları	Akış	Estela et al (2001)

BÖLÜM IV

MATERYAL VE YÖNTEMLER

Bu çalışmada sulu ortamlarda iz düzeyde bulunan çinkonun katı faz spektrofotometri yöntemiyle tayinini etkileyen koşullar incelenmiş, koşullar optimize edildikten sonra yöntem, maden suyunda çinko tayini için uygulanmıştır.

4.1 Kullanılan Cihazlar

Analitik hassas terazi : Çözeltilerin hazırlanmasında ve tüm Sefadeks QAE anyon değiştirici reçinenin tartılmasında bu terazi kullanıldı.

pH metre (WTW pH 315i/SET): Borik asit-borat tamponunun hazırlanmasında pH metre (WTW pH 315i/SET) kullanıldı.

Tüm hacim ölçümlerinde, (2–20, 10–100, 100–1000) μL ve 1–5 mL hacmindeki **Mikro pipetler (ISOLAB BIOHIT)** kullanıldı.

Katı fazın 1 mm ışın yollu küvete aktarılması sırasında katı fazın küvetin alt kısmına yığılması **Ultrasonic LC 30 banyo** ile sağlandı.

Absorbans okumaları Multiscan Spektrum cihazında mikro plakalarla ve 1 mm ışın yollu küvet kullanılarak UV–görünür bölge **Shimadzu UV–1601 UV–Visible Spektrofotometre** ile yapıldı.

Bütün karıştırma işlemleri **ISOLAB** karıştırıcı ile yapıldı

4.2 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çinko klorür	: Sigma 07250015
PAR	: Merck L 848 333
Demir(III) klorür 6H ₂ O	: Sigma 075K3444

Nikel klorür 6H ₂ O	: Sigma 101K3490
Krom(III) klorür 6H ₂ O	: 062K1109
Alüminyum klorür	: Merck S36965
Kadmiyum klorür 5/2H ₂ O	: Sigma 22K3667
Kobalt(II) klorür 6H ₂ O	: Sigma 092K3455
Mangan(II) klorür 4H ₂ O	: Riedel de Haen 21650
Bakır(II) klorür 2H ₂ O	: Merck K30569733 221
Potasyum iyodür	: Riedel de Haen 11450
Borik asit	: Merk K 31778965 309
Sodyum hidroksit	: J. T. Baker 0202210004

4.3 İşlemler

a) Çözeltilerin hazırlanması:

Çinko Stok Çözeltisi (184.6 mg/L): Analitik saflıktaki ZnCl₂'den 92.3 mg tartılıp 100 µL (1+11) HCl çözeltisi eklenerek çözöldü. Diğer seyreltik çinko çözeltileri deneyin yapıldığı gün taze olarak bu stoktan seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Par Çözeltisi (1x10⁻³ mol/L) :Analitik saflıktaki PAR'dan 0.01276 g tartılıp saf suda çözünmesiyle haftalık olarak hazırlandı.

Potasyum İyodür Çözeltisi (0.20 mol/L): Analitik saflıktaki KI'den 3.32 g tartılıp saf suda çözölerek hazırlandı.

Tampon Çözelti (pH= 8.7):0.20 mol/L (6.183g/500 mL) H₃BO₃ üzerine pH= 8.7'yi gösterene kadar 0.20 mol/L (2g/250 mL) NaOH eklenerek hazırlandı.

Alüminyum Çözeltisi (10, 100, 1000 ppb): Analitik saflıktaki AlCl₃ tuzundan 0.1236 g tartılıp 100 mL saf suda çözölmesiyle hazırlandı. Diğer seyreltik alüminyum çözeltileri deneyin yapıldığı gün taze olarak bu stoktan seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Mangan Çözeltisi (10, 100, 1000 ppb): Analitik saflıktaki $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0.0036 g/100 mL olacak şekilde tartılıp saf suda çözülmesiyle hazırlandı. Diğer seyreltik mangan çözeltileri deneyin yapıldığı gün taze olarak bu stoktan seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Krom Çözeltisi (10, 100, 1000 ppb): Analitik saflıktaki $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0.0269 g/10 mL olacak şekilde tartılıp saf suda çözülmesiyle hazırlandı. Diğer seyreltik krom çözeltileri deneyin yapıldığı gün taze olarak bu stoktan seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Demir Çözeltisi (10, 100, 1000 ppb): Analitik saflıktaki $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0.0050 g/10 mL olacak şekilde tartılıp saf suda çözülmesiyle hazırlandı. Diğer seyreltik demir çözeltileri deneyin yapıldığı gün taze olarak bu stoktan seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Bakır Çözeltisi (10, 100, 1000 ppb): Analitik saflıktaki $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0.0299 g/10 mL olacak şekilde tartılıp saf suda çözülmesiyle hazırlandı. Diğer seyreltik bakır çözeltileri deneyin yapıldığı gün taze olarak bu stoktan seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Kadmiyum Çözeltisi (10, 100, 1000 ppb): Analitik saflıktaki $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0.0010 g/100 mL olacak şekilde tartılıp saf suda çözülmesiyle hazırlandı. Diğer seyreltik kadmiyum çözeltileri deneyin yapıldığı gün taze olarak bu stoktan seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Kobalt Çözeltisi (10, 100, 1000 ppb): Analitik saflıktaki $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0.0020 g/100 mL olacak şekilde tartılıp saf suda çözülmesiyle hazırlandı. Diğer seyreltik kobalt çözeltileri deneyin yapıldığı gün taze olarak bu stoktan seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Nikel Çözeltisi (10, 100, 1000 ppb): Analitik saflıktaki $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0.0535 g/10 mL olacak şekilde tartılıp saf suda çözülmesiyle hazırlandı. Diğer

seyreltik nikel çözeltileri deneyin yapıldığı gün taze olarak bu stoktan seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

b) Absorbans Ölçümleri

Kompleksin oluşturulması:

PAR, tampon çözelti, potasyum iyodür, çinko çözeltisi ve gerektiğinde farklı metal çözeltileri verilen bu sırayla eklenerek çözelti hacmi 100 veya 50 mL'ye tamamlandı. Çözeltiler 250 mL'lik erlenlere boşaltıldı ve her birine 0.080 g Sefadeks QAE A-25 anyon değiştirici reçine eklendi, erlenler çalkalandı ve ağızları kapatılarak 1 saat karanlıkta bekletildi. Sonra, bu çözeltiler su trompu yardımıyla buhner hunisiyle siyah bant süzgeç kağıdından süzüldü. Üstte kalan katı, bir küçük spatül vasıtasıyla sıyrılarak bir deney tüpüne alındı. Süzüntüden çok küçük bir hacimle ıslatılan katı faz, mikro pipet yardımıyla 1 mm ışın yollu küvete aktarıldı. Ultrasonik banyoda katı fazın tamamen aşağıya inmesi sağlandı. Üstteki sıvı kısım atıldı katı tekrar çok küçük hacimde süzüntüyle ıslatıldıktan sonra mikro pipet yardımıyla küvete aktarıldı ve bu işleme küvet dolana kadar devam edildi. Sonra, 1 mm ışın yollu küvetle 800-200 nm aralığında spektrumlar alındı ve ayrıca 500 nm ve 750 nm'deki absorbans değerleri kaydedildi.

Çözelti halindeki okumalar aynı anda daha fazla okuma yapabilmek amacıyla 150 µL örnek hacmiyle mikro plakalarla multiscan spektrumda yapıldı. Burada reaktifler yukarıda anlatılan sıraya göre eklendi ve Sefadeks olmaksızın sulu fazda okuma yapıldı.

Katı faz okumaları için önce lameller denendi. Sefadeks eklenmiş çözelti süzüldükten sonra katı, sıyrılarak alındı ve bir lamel yüzeyine spatül yardımıyla sıvandı. Üzerine de yine lamel kapatıldı ve iki lamel kenarlarından bantla yapıştırıldı. Burada yaklaşık 1 mm'lik kalınlık elde edildi fakat lamellerin kalınlığının her yerinde aynı olmadığından kuşkulandığından bu yöntem (1 mm ışın yollu küvet yerine lamel kullanımı) terk edildi.

Net absorbansın hesaplanması

Anyon değiştirici üzerine tutturulmuş Zn-PAR kompleksinin ve krn absorbansı 500 nm ve 750 nm’de 1 mm ışın yollu küvetle ölçüldü. 500 nm, kompleksin maksimum absorbans verdiği dalga boyu, 750 nm ise katı faz nedeniyle okunan absorbans değeridir. Burada absorbans, örnek için;

$$A_{\text{rnek}} = A_{\text{}(500 \text{ nm})} - A_{\text{}(750 \text{ nm})}$$

eşitliği ile hesaplanır. Krn absorbansı anyon değiştirici üzerine tutturulmuş PAR’dan kaynaklanır. PAR için de 500 nm ve 750 nm dalga boylarında absorbans okundu. Buradaki absorbans, kr için;

$$A_{\text{kr}} = A_{\text{k}(500 \text{ nm})} - A_{\text{k}(750 \text{ nm})}$$

dir. Kompleksin net absorbansı;

$$A_{\text{net}} = A_{\text{}} - A_{\text{k}}$$

eşitliğiyle, daha açık ifadeyle;

$$A_{\text{net}} = (A_{\text{}(500 \text{ nm})} - A_{\text{}(750 \text{ nm})}) - (A_{\text{k}(500 \text{ nm})} - A_{\text{k}(750 \text{ nm})})$$

eşitliğiyle hesaplandı.

BÖLÜM V

BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Bulgular

5.1.1 Absorbansa KI'ün etkisinin incelenmesi

KI derişiminin kompleks absorbansı üzerine etkisinden literatürde bahsedilmekte ve Zn(II)'nin PAR ile oluşturduğu kompleksin pH=8.7'de ve KI varlığında kırmızı-portakal renginde olduğu belirtilmektedir (Molina, 1998). Bu nedenle sabit Zn ve PAR derişiminde ve sabit pH değerinde ortama eklenen KI derişimi değiştirilerek KI'ün absorbansa olan etkisi incelendi. Sonuçlar aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sabit Zn(II)*ve PAR** derişiminde KI derişiminin kompleks absorbansına etkisi .pH=8.7 toplam çözelti hacmi 100 mL.

KI derişimi (mol/L)	Absarbans (500 nm)
0.006	0.075
0.012	0.077
0.018	0.079
0.024	0.078
0.030	0.083

* 1.069×10^{-6} mol/L

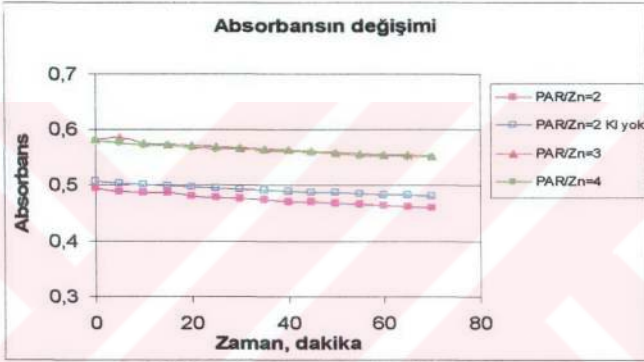
** 7.84×10^{-6} mol/L

5.1.2 Kompleks absorbansının zamanla değişiminin incelenmesi

Kompleksin absorbansının zamanla değişip değişmediğini araştırmak üzere toplam hacmin 1500 μ L olduğu ve PAR/Zn oranının 2, 3 ve 4 olduğu çözeltiler

hazırlandı. Bu çalışmada, KI derişimi 0,0060 mol/L ve kompleks derişimi $1,66 \cdot 10^{-5}$ M ve sabit olacak şekilde ayarlandı.

Çözelti absorbansları 5 dakika arayla 15 kez okundu. Bu çalışmada KI'nın kompleks absorbansına etkisi tekrar irdelenmekle birlikte KI'nın kompleks absorbansına zamanla etki edip etmediğı de araştırılmış oldu. Kompleksin kompleks absorbansının zamanla değışmediğı şekil 5.1 deki grafikten görölmektedir.



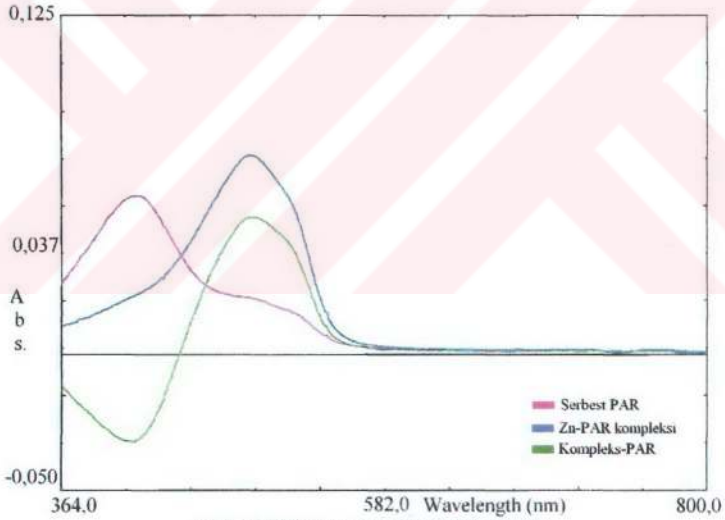
Şekil 5.1. Absorbansın zamanla değışim grafiğı.

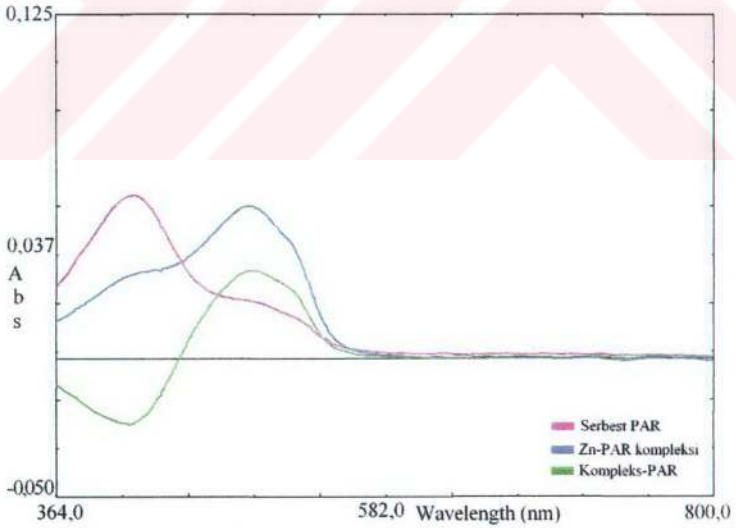
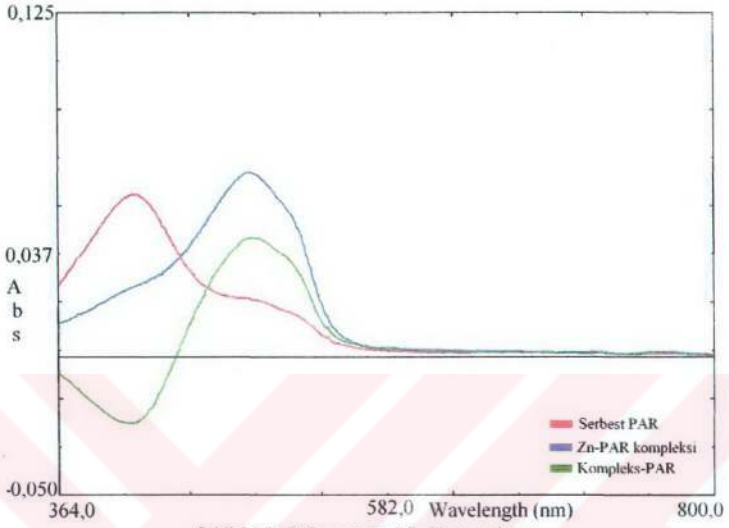
5.1.3 Kompleks stokiyometrisinin tesbiti (sulu faz)

Zn-PAR kompleksinin stokiyometrisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneyde toplam hacim, KI derişimi ve PAR derişimi sabit olmak koşuluyla 10 farklı çözelti hazırlandı ve bu çözeltilerdeki Zn derişimi $2,673 \times 10^{-7}$ mol/L'den $2,670 \times 10^{-7}$ mol/L'ye kadar artırıldı. Böylece PAR/Zn oranı 8.015'den 0.816'ya kadar düşürölmüş oldu. Yapılan spektrum taramalarından kompleksin absorbans pikinin, PAR/Zn oranı azaldıkça azaldığı göröldü. Çizelge 5.2'de PAR ve Zn derişimleri, PAR/Zn oranı ve bu derişimler (veya oran) için kompleksin absorbsiyon maksimumunda okunan absorbans değıerleri gösterölmöştür. PAR/Zn oranının 2.0, 2.7 ve 4.0 olduğı spektrumlar şekil 5.2, 5.3 ve 5.4'te gösterölmöştür.

Çizelge 5.2. Kompleks stokiyometrisi için derişim absorbens ilişkisi.

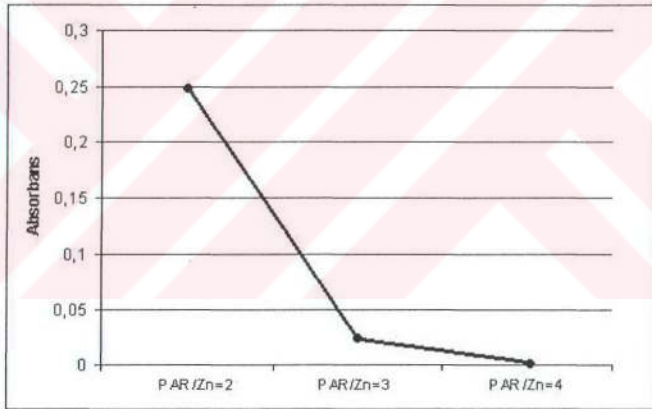
PAR derişimi	Zn ²⁺ derişimi	PAR/Zn oranı	Absorbans	Varsayılan kompleks derişimi
2.14×10^{-6}	2.673×10^{-7}	8.015	0.037	2.67×10^{-7}
2.14×10^{-6}	5.346×10^{-7}	4.078	0.055	5.346×10^{-7}
2.14×10^{-6}	8.019×10^{-7}	2.719	0.067	8.019×10^{-7}
2.14×10^{-6}	1.069×10^{-6}	2.039	0.074	1.070×10^{-6}
2.14×10^{-6}	1.396×10^{-6}	1.631	0.077	1.070×10^{-6}
2.14×10^{-6}	1.604×10^{-6}	1.359	0.077	1.070×10^{-6}
2.14×10^{-6}	1.871×10^{-6}	1.165	0.079	1.070×10^{-6}
2.14×10^{-6}	2.138×10^{-6}	1.020	0.079	1.070×10^{-6}
2.14×10^{-6}	2.406×10^{-6}	0.906	0.083	1.070×10^{-6}
2.14×10^{-6}	2.670×10^{-6}	0.813	0.083	1.070×10^{-6}





5.1.4 Kompleks stokiyometrisinin tesbiti (katı faz)

Zn-PAR kompleksinin sulu ortamdaki stokiyometrisinin, kompleks katı faz üzerine oturtulduktan sonra farklı olabileceği düşüncesiyle Zn^{2+} ve KI derişimlerinin sabit ve sırasıyla 10^{-7} M ve 0.006 mol/L olduğu 100 mL toplam hacimli sulu çözeltilere 0.080 g Sefadeks eklenerek oluşturulan katı fazın 1mm ışın yollu küvetteki absorbsansları PAR/Zn oranı 2, 3 ve 4 olan farklı çözeltiler için okundu. Aynı işlemler Zn içermeyen çözeltiler (kör çözeltiler) için de 500 nm dalga boyunda okundu. Kompleksin net absorbsansı kompleks içeren çözelti absorbsansından kör çözelti absorbsansı çıkarılarak hesaplandı. Hesaplanan bu absorbsans değerleri farklı PAR/Zn oranları için grafiğe geçirildi (şekil 5.5).



Şekil 5.5. Kompleks stokiyometrisi-absorbsans.

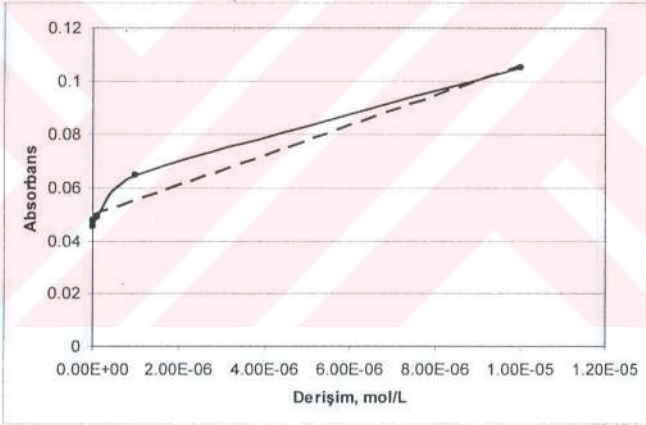
5.1.5 Zn-PAR kompleksinin sulu fazdaki kalibrasyon grafiği ve tayin sınırı

Çözelti hacmi 10 mL, KI derişimi 0,006 mol/L ve PAR/Zn oranı 2 olacak şekilde farklı Zn derişimlerinde hazırlanan beş çözeltinin spektrumları tarandı. Kompleksin

maksimum soğurumuna karşılık gelen 500 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri çizelge 5.3'te, derişim-absorbans grafiğı ise şekil 5.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 Zn-PAR kompleks derişimi-absorbans ilişkisi (sulu faz).

Derişim (mol/L)	Absorbans (500nm)
1×10^{-9}	0.0476
1×10^{-8}	0.0454
1×10^{-7}	0.049
1×10^{-6}	0.065
1×10^{-5}	0.105



Şekil 5.6. Zn-PAR kompleks derişimi absorbans grafiğı (sulu fazda) ve en küçük kareler metoduna göre çizilmiş doğru (kesikli çizgi).

5.1.6 Zn-PAR kompleksinin katı fazdaki kalibrasyon grafiğı ve tayin

sınırı

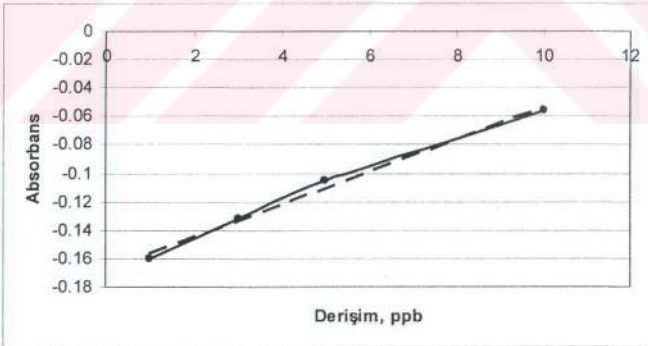
Katı faz üzerinde tutunmuş kompleksin derişim-absorbans ilişkisini görmek ve katı fazdaki tutunmanın kompleks tayin sınırını ne yönde ve ne ölçüde etkilendiğini

hesaplamak amacıyla toplam hacmin 100 mL, PAR/Zn oranının 2 ve sabit olduğu Zn^{2+} derişimi farklı dört çözelti hazırlanarak bunların ve PAR derişimi en yüksek olacak şekilde kör çözeltinin spektrumları alınarak gerek komplekse ve gerekse köre ait spektrumlardaki iki farklı (500nm ve 750nm) dalga boyundaki absorbsansları okunarak bölüm 4.3'te açıklandığı gibi komplekse ait absorbsans değerleri hesaplandı.

Kompleks derişimi, spektrumlarda okunan absorbsans değerleri çizelge 5.4'te, kompleks derişimiyle net absorbsans arasında çizilen grafik şekil 5.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.4. Zn-PAR kompleks derişimi-absorbsans ilişkisi (katı faz)

Derişim (ppb)	$A_{örnek}$ (500nm)	$A_{örnek}$ (750nm)	$A_{kör}$ (500nm)	$A_{kör}$ (750nm)	A_{net}
1	1.350	1.283	1.498	1.271	-0.16
3	1.380	1.285	1.498	1.271	-0.132
5	1.409	1.287	1.498	1.271	-0.105
10	1.458	1.287	1.498	1.271	-0.056



Şekil 5.7. Kompleks derişimi absorbsans grafiğı (katı fazda) ve en küçük kareler metoduna göre çizilmiş doğru (kesikli çizgi).

5.1.7 Farklı metal iyonlarının girişim etkisi

Gerçek sulu örneklerde bulunması muhtemel metal katyonlarının 500 nm dalga boyunda gözlenen Zn-PAR kompleksinin absorbsansına etkisini görebilmek için Zn^{2+} derişimi 25 ppb olan bir seri çözelti hazırlanarak aşağıda gösterilen metal iyonlarından derişimleri 10, 100 ve 1000 ppb olacak şekilde ayrı ayrı eklemeler yapıp spektrumları alındı. Çözelti hacmi toplam 50 mL olacak şekilde sabit tutuldu.

Spektrumlar hem absorbsanın şiddeti hem de kompleks spektrumunun nasıl etkilendiği bakımından incelendiğinde gözlenen etkiler aşağıda çizelge halinde ifade edildi. Bu çizelgede:

+: O derişimdeki türün, Zn-PAR kompleksinin 500 nm dalga boyundaki absorbsansını az da olsa artırdığını,

-: O derişimdeki türün, Zn-PAR kompleksinin 500 nm dalga boyundaki absorbsansını az da olsa düşürdüğünü,

--: O derişimdeki türün, Zn-PAR kompleksinin 500 nm dalga boyundaki absorbsansını büyük ölçüde düşürdüğünü,

~: O derişimdeki türün Zn-PAR kompleksinin 500 nm dalga boyundaki absorbsansını pratikçe etkilemediğini,

↑: İkinci veya üçüncü eklemenin absorbsansı bir öncekine göre artırdığını,

↓: İkinci veya üçüncü eklemenin absorbsansı bir öncekine göre azalttığını,

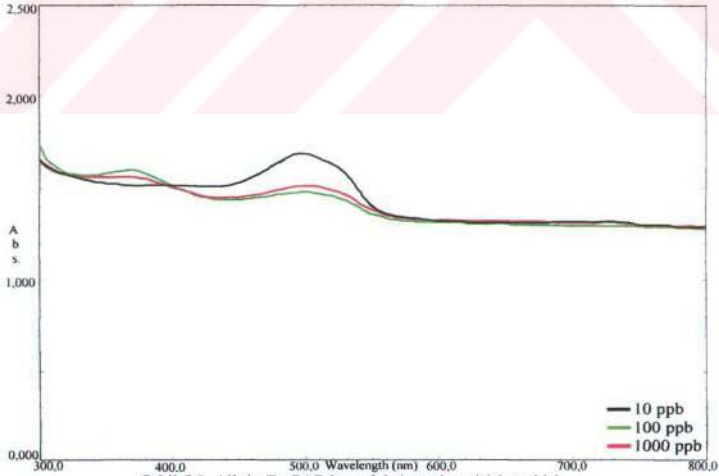
→: İkinci veya üçüncü eklemenin absorbsansı etkilemediğini,
göstermektedir.

Çizelge 5.5'te aynı zamanda eklenen türün bir başka dalga boyunda bir pike neden olup olmadığı da belirtilmiştir.

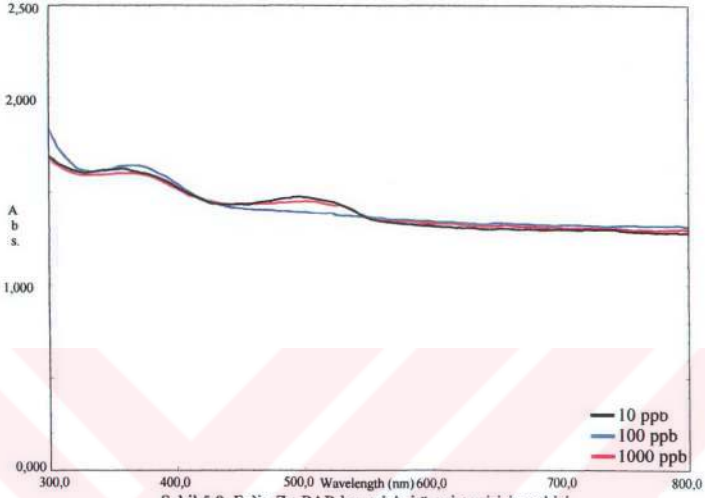
Çizelge 5.5. Farklı metal iyonlarının kompleks absorbsasına etkileri.

Derişim	Zn-PAR kompleks absorbasına etkisi					Zn-PAR kompleks spektrumuna etkisi
	10 ppb	100 ppb		1000 ppb		
Metal	Etki	Etki	Etki yönü	Etki	Etki yönü	
Al ³⁺	+	-	↓	-	→	Etki yok
Cu ²⁺	~	-	↓	-	→	Etki yok
Fe ³⁺	-	--	↓	-	↑	360-380nm'de pik
Cr ³⁺	--	--	→	--	→	360-380nm'de pik
Cd ²⁺	--	--	→	--	→	360-380nm'de pik
Mn ²⁺	--	--	→	--	→	Etki yok
Ni ²⁺	--	~	↑	~	→	Etki yok
Co ²⁺	--	-	↑	-	↑	360-380nm'de pik

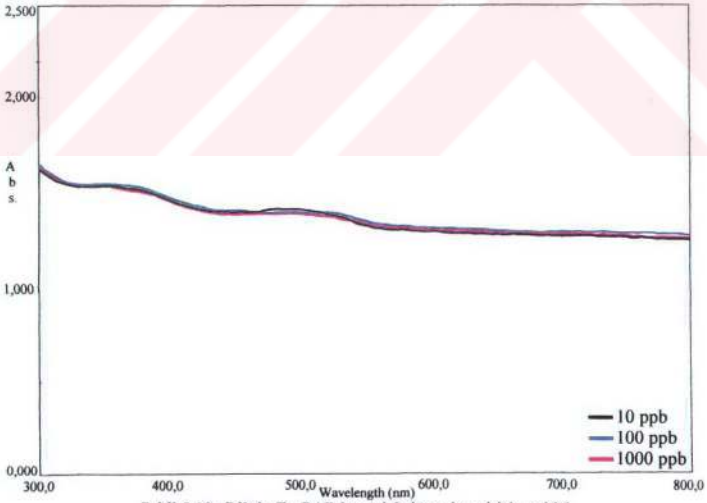
Zn-PAR kompleksine eklendiklerinde gerek absorbsan pikine gerekse spektrumun bütününe etkileri itibariyle farklı gruplarda olan metallerin spektrumlarına örnek olmak üzere Al^{3+} , Fe^{3+} ve Cd^{2+} spektrumları şekil 5.8, 5.9, ve 5.10'da gösterilmiştir.



Şekil 5.8. Al^{3+} 'nin Zn-PAR kompleksine etkisi.



Şekil 5.9. Fe'in Zn-PAR kompleksi üzerine girişim etkisi.



Şekil 5.10. Cd'nin Zn-PAR kompleksi üzerine girişim etkisi.

5.1.8 İçme sodasında Zn^{2+} derişiminin tayini

Değişik hacimlerde alınan içme sodası örneklerine, Zn derişiminin 25 ppb olduğu varsayılarak 4 katı olacak şekilde, derişimi 1×10^{-3} mol/L olan PAR çözeltisinden 76 μ L eklendikten sonra örnek hacmi 50 mL'den küçük olan çözeltiler saf su ile 50 mL'ye, hacmi 50 mL'den büyük olan örnekler saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak tüm çözeltilere 0.080 g Sefadeks eklendikten sonra oluşan katı jelin 1mm ışın yollu küvette ölçülen net absorbanları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.6. İçme sodasında hacim-absorbans ilişkisi.

Örnek Hacmi (mL)	Toplam Hacim (mL)	A _{örnek} (500nm)	A _{örnek} (750nm)	A _{kör} (500nm)	A _{kör} (750nm)	Anet
4	50	1.430	1.258	1.498	1.271	-0.055
8	50	1.423	1.270	1.498	1.271	-0.074
12	50	1.428	1.270	1.498	1.271	-0.069
16	50	1.403	1.240	1.498	1.271	-0.064
20	50	1.434	1.235	1.498	1.271	-0.028
40	50	1.441	1.266	1.498	1.271	-0.052
60	100	1.465	1.259	1.498	1.271	-0.021
80	100	1.471	1.269	1.498	1.271	-0.025

5.2 Tartışma

5.2.1 KI'ün kompleks absorbanına etkisi

KI derişimin sulu çözeltideki Zn-PAR kompleksinin absorbanı üzerine pratikçe etkisi yoktur. KI derişimi ile ölçülen absorban arasında çizilecek grafiğin doğru denklemi $y = 0.2833x + 0.0733$ dür. Görüldüğü gibi doğrunun eğimi dikkate alınmayacak kadar küçüktür. Ancak, her şeye rağmen bundan sonra yapılan tüm deneylerde KI derişimi literatürde önerildiği gibi (Molina et al, 1998) 0.0060 mol/L olacak şekilde sabit tutulmuştur.

KI derişiminin etkisi kompleksin sadece sulu çözeltisi üzerinde denenmiştir. Öte yandan KI'ün katı faz üzerindeki absorbansına veya spektrumun genel görüntüsüne etkisi olmadığı da literatürde gösterilmiştir (Molina et al, 1999).

5.2.2 Kompleks absorbansının zamanla değişimi

Analitik spektrofotometride kullanılan komplekslerin istenen özelliklerinden biri, kompleks dengesinin hızla yerleşmesidir. Bu denge hızlı olsa bile komplekslere ait ölçülen fiziksel büyüklükler (örneğin absorbans) zamanla değişebilir. Zira kompleksin oluşturulması ile ölçümün yapıldığı süre içinde kompleks bozunabilir veya kompleksin stokiyometrisi değişebilir. Zn-PAR kompleksinde de absorbansın zamanla değişip değişmediğinin incelendiği bu deneyde kompleksin oluşmasından itibaren geçen 75 dakikalık süre içinde kompleks absorbansı düzenli olarak azalmakla birlikte, azalma hızının çok düşük olması nedeniyle pratikçe değişmediği görülmektedir (şekil 5.1). Üstelik ortamda KI'ün varlığı veya yokluğu bu durumu etkilememektedir. Her şeye rağmen kompleksin hazırlanması ile gerek sulu fazda gerekse katı fazdaki absorbans ölçümleri için geçen sürenin tüm deneyler için aynı olmasına özen gösterildi. Bu süre sulu fazdaki ölçümler için 20 ± 1 dakika, katı fazdaki absorbans ölçümleri için katı faz kararlılığı için beklenen 1 saatten sonra 15 ± 1 dakika olarak uygulanmıştır.

5.2.3 Kompleks stokiyometrisinin incelenmesi (sıvı faz)

Çizelge 5.2'deki değerler incelendiğinde sabit PAR derişiminde Zn derişimi artırıldıkça çözeltinin absorbansının düzenli olarak arttığı, belli bir Zn derişiminden sonra Zn derişimi artırılrsa bile absorbansın pratikçe değişmediği görülmektedir. Absorbansın pratikçe sabitlendiği PAR/Zn oranı, çizelgeden de görüleceği üzere 2.039'dur. Bu değer bize kompleksin sulu çözeltisindeki stokiyometrisinin 1:2, bir başka ifadeyle $\text{Zn}[\text{PAR}]_2$, şeklinde olduğunu göstermektedir. Zn derişimi artırıldığı halde absorbans artmamaktadır. Zira bu bölgede sınırlayıcı reaktif PAR olduğundan kompleksin derişimi Zn tarafından değil PAR tarafından belirlenmektedir. Sözü

edilen çizelgedeki beşinci sütunda yer alan kompleks derişimi, saptanan stokiyometri uyarınca, hesaplanan kompleks derişimi olmaktadır.

L ile simgeleyeceğimiz PAR'ın sulu çözeltide ortamın pH'sına bağılı olarak H_3L^+ , H_2L , HL^- ve L^{2-} formlarında bulunduğu bilinmektedir. (Molina et al, 1999) PAR'ın Sefadeks QAE A-25 katı fazı üzerindeki UV-görünür bölge spektrumları H_2L , HL^- ve L^{2-} (metal[PAR]₂) formlarının bulunduğunu göstermiştir. Bu türlere ilişkin absorpsiyon maksimum dalga boylarının literatürde verilen değerleri ile şekil 5.2, 5.3 ve 5.4'te gösterilen spektrumlardaki maksimum absorpsiyon dalga boyları birbirine çok yakındır. Bu nedenle, gerek sulu fazda, gerekse katı fazda komplekse ait absorbans değerleri, spektrumların gösterdiği gibi 500 nm'de ölçülmüştür.

5.2.4 Kompleks stokiyometrisinin incelenmesi (katı faz)

Kompleks net absorbansının en yüksek olduğu değeri PAR/Zn oranı 2 iken elde edilmektedir. Bu sonuç, daha önce kompleksin sulu faz stokiyometrisinin tartışıldığı bölüm 5.2.3'te gösterilen sonuç ile aynıdır. Başka bir ifadeyle kompleks ister sulu faz olsun isterse katı faz üzerine oturtulmuş olsun stokiyometrisi daima aynıdır ve PAR/Zn oranı 2'dir.

5.2.5 Zn-PAR kompleksinin sulu fazdaki kalibrasyon grafiğı ve tayin sınırı

Şekil 5.6'teki grafiğı bakıldığında derişim ile absorbans arasındaki ilişkinin bir analitik çalışma için yeterince doğrusal olmadığı gibi bir izlenim doğmaktadır. Nitekim ilk bakışta 0.9760 olarak hesaplanan korelasyon katsayısı da bunu destekler mahiyette görülmektedir.

Korelasyonun anlamlılığına ilişkin test

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

eşitliği ile verilmektedir. Hesaplanan t değeri belli bir güvenirlilik düzeyinde t tablosundaki iki yönlü test için verilen kritik t değerinden büyükse korelasyonun olmadığına ilişkin Null hipotezi reddedilmektedir.

Hesaplanan t değeri 7.75, $p=0.05$ güvenirlilik düzeyinde ($n=5$) $n-2$ serbestlik derecesi için kritik t değeri ise 3.18 dir. $7.75 > 3.18$ olduğundan derişim ile absorbands arasındaki ilişkinin anlamlı olduğuna hükmedilir.

Grafiğin beş noktasından en küçük kareler metoduna göre geçirilen doğrunun denklemi;

$$y=5595.9x+0.04997$$

olup, doğrunun kesim noktasının standart sapmasının 2 katı sinyale karşılık gelen Zn derişimi tayin sınırı olarak kabul edilmiş ve bu şekilde tayin sınırı $3.38 \cdot 10^{-6}$ mol/L veya 221 ppb olarak bulunmuştur.

5.2.6 Zn-PAR kompleksinin katı fazdaki kalibrasyon grafiği ve tayin sınırı

Şekil 5.7'teki grafiğin dört noktasından geçirilen doğrunun denklemi;

$$y=0.011413x-0.16746$$

ve korelasyon katsayısı 0.9955'tir. Şekilden de görüldüğü gibi kompleks derişimi-absorbands arasındaki ilişkinin doğrusallığı yeterince tatmin edici olduğundan ve korelasyon katsayısı da 1'e oldukça yakın çıktığından bölüm 5.2.5'teki gibi bir korelasyon t testine ihtiyaç duyulmamıştır. Bu grafiğin doğrusallığı şekil 5.7'den de görülmektedir. Doğru denklemi vasıtasıyla tayin sınırı hesaplanacak olursa bu sınır $2.06 \cdot 10^{-8}$ mol/L veya 1.35 ppb olarak bulunmuştur.

5.2.7 Farklı metal iyonlarının girişim etkisi

Çizelge 5.5 incelendiğinde metal derişimlerinin 10 ppb iken kompleksin 500 nm dalga boyundaki absorbandsına etkileri açısından metalleri dört gruba ayırmak mümkündür:

- a) Absorbansı artıranlar : Al^{3+} ,
- b) Absorbansı pratikçe etkilemeyenler : Cu^{2+} ,
- c) Absorbansı çok az düşürenler : Fe^{3+} ,
- d) Absorbansı çok fazla düşürenler : Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} ve Co^{2+} .

Girişim yapan türün derişiminin 10 ppb'den 100 ppb'ye yükseltilmesi durumunda absorbandsa etkileri açısından metalleri üç gruba ayırmak mümkün olabilir:

- a) Azaltanlar : Al^{3+} , Cu^{2+} ve Fe^{3+} ,
- b) Pratikçe değiştirmeyenler : Cr^{3+} , Cd^{2+} ve Mn^{2+} ,
- c) Artıranlar : Ni^{2+} ve Co^{2+} .

Derişimi 100 ppb'den 1000 ppb'ye yükseltilmesi halinde Fe^{3+} ve Co^{2+} metalleri ile absorbanda hafif bir yükselme görölmekte, diğer metallerin ise bu derişimle bir önceki derişim kıyaslandığında, absorbandsı etkilemedikleri görölmektedir.

Eklenen metal ile Zn-PAR kompleks spektrumundaki komplekse ilişkin pikin şiddetindeki değişmeyi ve spektrumun bir başka bölgesindeki pikin nasıl etkilendiğinin elimizdeki bilgilerle tatmin edici bir şekilde açıklayabilmek pek olanaklı görölmemekle birlikte spekülatif nitelikte de olsa aşağıdaki değerlendirmeler yapılabilir.

Bir etkinin ortaya çıkabilmesi için eklenen metalin PAR ile kompleks oluşturması gereklidir. Etkinin şiddeti, oluşan kompleksin kararlılık sabitinin

büyüklüğüne ve metal-PAR kompleksinin stokiyometrisine bağlı olacaktır. Bir kompleks oluşması halinde bu kompleksin de, yapısındaki PAR'dan ötürü, maksimumu 500 nm civarında olan genişçe bir pik vermesi söz konusudur.

Girişim etkilerinde karşılaştırma spektrumu olarak dikkate alınan Zn derişiminin 25 ppb olduğu Zn-PAR kompleksinde PAR/Zn oranı 4'tür. Kompleksin stokiyometrisi PAR/Zn oranı 2 olarak daha önce bölüm 5.1.3 ve 5.1.4'te tespit edilmişti. Dolayısıyla, ortamda kompleks yapısına girmemiş bir miktar serbest PAR bulunmaktadır. Eklenecek metal ile PAR arasında oluşacak kompleksin sabitinin yeterince büyük olması halinde metal, ortamdaki serbest PAR ile kompleksleşerek, molar absorptivitesine bağlı olarak, Zn-PAR kompleksinin bulunduğu konumda bir miktar absorbans artışına neden olabilir. Bu durumda serbest PAR'ın 360-380 nm dalga boylarında gözlenen pikinde bir azalma olması kaçınılmaz gözükmektedir. Öte yandan çeşitli kompleks dengeleri arasında bir yarışma söz konusudur. Kompleks sabitinin büyüklüğüne ve eklenen metal derişimine bağlı olarak Zn-PAR kompleksinin Metal-PAR kompleksi lehine bozunması söz konusu olabilecektir. Oluşan kompleksin molar absorptivitesine bağlı olarak 500 nm dalga boyundaki pikin şiddeti azalabilir de, artabilir de. Ayrıca oluşan kompleks stokiyometrisine bağlı olarak serbest PAR'dan kaynaklandığı düşünülen pikin varlığı ve şiddetinin de etkilenmesi söz konusudur.

5.2.8 İçme sodasında Zn^{2+} derişiminin tayini

Daha önce şekil 5.7'de gösterilen kalibrasyon grafiğindeki absorbans aralığı (-0,16)-(-0.056) değerleri arasındadır. Çizelge 5.6'dan görüldüğü gibi absorbansı yukarıda verilen değerler arasına düşen ve hacmin artması durumunda artan absorbans değerine karşılık gelen numune hacmi 12 ve 16 mL'dir.

Şekil 5.7'deki kalibrasyon doğrusunun denklemi dikkate alınarak yapılan hesap sonucu seyreltilmiş çözeltideki Zn^{2+} derişimleri 8.63 ve 9.06 ppb olarak bulunmuştur. Seyrelme faktörü dikkate alındığında içme sodasındaki Zn^{2+} derişimi toplam 50 mL'lik toplam hacim için 35.96 ve 28.13 ppb'dir . Bu değerlerin aritmetik ortalaması alındığında içme sodasındaki Zn^{2+} derişimi 32.04 ppb olarak bulunmuştur.

BÖLÜM VI

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Katı faz spektrofotometrinin başlıca tercih sebebi analitin renkli bir reaktifle renklendirildikten sonra uygun bir katı faz üzerinde toplanmasıdır; yani, beklenen asıl fayda ön deriştirme.

Deriştirme veya zenginleştirme faktörünün hesaplanmasında değişik yaklaşımlar izlenebilir. Giriş bölümünde verilen zenginleştirme faktörüne ilişkin formülü uygulamaya çalışırsak:

Ortamda PAR'ın daima fazlası bulunduğu için, Zn^{2+} 'nın tümünün komplekse girdiğini ve kompleksin tümünün katı faz üzerinde tutunduğunu varsayacak olursak geri kazanım faktörü $R_1=1.00$ olacaktır. 100 mL sulu çözelti kütlesini kabaca 100 g kabul eder ve matriksin tümünün 0.08 g kütlesindeki bir başka matrikse (Sefadeks) dönüştürüldüğünü kabul ederek;

$$F = R_f \times \frac{Q_M^0}{Q_M} = 1 \times \frac{100g}{0.08g} = 1250$$

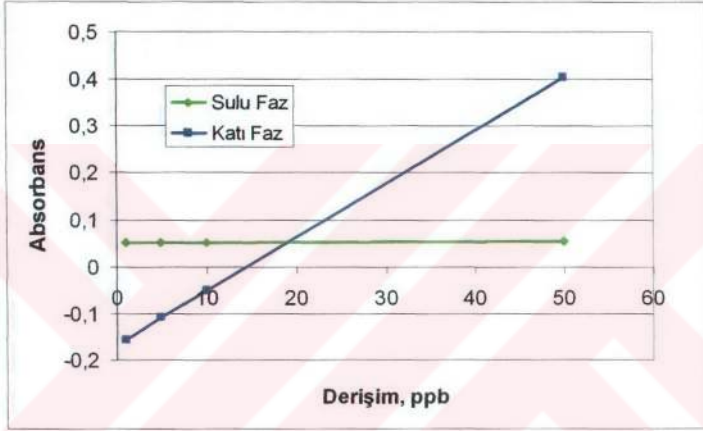
olarak hesaplanır. Yani, bu yaklaşımla analit 1250 kez zenginleştirilmiş olmaktadır.

Ancak bu yaklaşım, ölçümde kullanılan enstrümantal yöntemin fiziksel büyüklüğü (absorbans) ölçmedeki farklılıklarını dikkate almamaktadır. Örneğin sulu ve katı fazlardaki ışın yolları farklıdır. Katı faz üzerindeki kompleksin molar absorptivitesi kompleksin sulu fazdaki absorptivitesinden farklı olabilir. Bu nedenle, belki de daha anlamlı bir zenginleştirme faktörü, katı faz spektrofotometri ve sulu faz spektrofotometri ile hesaplanan tayin sınırlarını karşılaştırmaktır. Bu durumda:

$$F = \frac{\text{kati faz spektrofotometri ile elde edilen tayin sınırı}}{\text{sulu faz spektrofotometri ile elde edilen tayin sınırı}}$$

$$F = \frac{221}{1.35} = 164$$

Zn-PAR kompleksi için katı ve sulu fazdaki kalibrasyon çalışmalarında elde edilen kalibrasyon doğruları keyfi olarak alınmış derişimler itibariyle aynı bir grafik üzerinde gösterilecek olursa şekil 6.1 elde edilir.



Şekil 6.1. Zn-PAR kompleksi için katı ve sulu fazdaki kalibrasyon çalışmalarında elde edilen kalibrasyon doğruları.

Şekilden görüldüğü gibi katı faz spektrofotometrinin en büyük avantajı, doğruların eğimi ile ifade edilen duyarlıklardır. Katı faz spektrofotometri ile duyarlık çok yüksek olup, duyarlıkların, yani eğimlerin oranı zenginleştirme faktörü olarak ifade edilebilir. Bu durumda:

$$F = \frac{\text{Katı faz spektrofotometri kalibrasyon doğrusunun eğimi}}{\text{Sulu faz spektrofotometri kalibrasyon doğrusunun eğimi}}$$
$$= \frac{0.011413}{8.56 \cdot 10^{-5}} = 133$$

olarak hesaplanır.

Son iki yaklaşımla hesaplanan zenginleştirme faktörlerinin birbirine yakınlığı dikkat çekicidir.

Katı faz spektrofotometrinin yukarıda vurgulanan bu avantajı yanında deneyimlerimiz, özellikle laboratuvar işlemleri açısından bazı dezavantajları olduğunu da göstermiştir.

1) Sulu ortama katı fazın eklenmesinden sonra jelin renklenmesi, yani kompleksin tümünün jelde tutunması için en az 1 saatlik bir süre gerekmektedir.

2) Jelin filtre kağıdından süzülükten sonra 1 mm ışın yollu küvete, küvetin her tarafında aynı yoğunlukta olmak üzere yerleştirilmesi çok zahmetlidir, belki de imkansızdır. Kaldı ki bu esnada yabancı taneciklerin, örneğin, ıslak filtre kağıdının sıyrılması esnasında kağıt parçacıklarının jelle karışması olasıdır.

3) Referans veya numune küvetinin her defasında ışın yolu önüne aynı konumda yerleştirilmesinde zorluklar olabileceği hissedilmiştir. Oysa küvetin ışın yolu üzerindeki konumunun, ölçülen absorbans değerlerini etkilediği bilinmektedir.

Yukarıda sıralanan bu olumsuzluklar, yöntemin tekrarlanabilirliğini çok olumsuz olarak etkilemektedir.

Bir başka önemli husus katı fazın varlığında okunan absorbans değerinin yüksekliğidir. Kör çözelti ile dahi okunan absorbans değerleri (zemin absorbansı) 1.5–2 aralığındadır. Kompleksin varlığında bu değer bir miktar daha yükselmektedir.

Oysa spektrofotometri teorisinden bilindiği üzere çok düşük veya çok yüksek absorbans değerleri, derişimin hesaplanmasındaki bağıl hatayı çok büyük ölçüde artırmaktadır. Öte yandan, bu konuya katı faz spektrofotometri ile ilgili literatürde hiç değinilmediği de görülmüştür.

Yukarıda, işlemlerdeki zahmetine ve diğer olumsuzluklarına değinilen katı faz spektrofotometri yönteminin son ölçüm basamağının spektrofotometri olması koşulunda hala avantajlı olabileceği kabul edilebilir. Öte yandan sulu ortamlardaki

pek çok metal iyonu alevli veya grafit fırınlı atomik absorbsiyon spektrofotometrisi ile çok daha zahmetsizce tayin edilebilir. Bu iki yöntemin tayin sınırı pek çok metal iyonu için, katı faz üzerinde deriştirilmesinden sonra elde edilen tayin sınırından bile daha iyidir. Organik türlerin tayininde katı faz spektrofotometriye alternatif olabilecek zenginleştirme teknikleri, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya katı ile doldurulmuş kolonda önce adsorbsiyon ve sonra yıkama ile tekrar sıvı faza alma olabileceği gibi, organik türün elektrofonik bir grup taşıması halinde, elektrokimyasal yöntemler de olabilir.



ÖZET

Bu çalışmada çevre örneklerinde bulunan çinkonun, PAR ile oluşturduğu Zn-PAR kompleksinden yararlanılarak katı faz spektrofotometrik yöntemle tayin koşulları incelendi.

Kompleks absorbansı 75 dakikalık bir süre için 5 dakika aralıklarla ölçüldü ve Zn-PAR kompleks absorbansının pratikçe zamanla değişmediği tesbit edildi.

Zn-PAR kompleks stokiyometrisi hem sulu faz hem de katı faz için farklı oranlarda ($PAR/Zn=2$, $PAR/Zn=3$, $PAR/Zn=4$) hazırlanan çözeltilerin spektrumları okunmak suretiyle araştırıldı. Hem okunan spektrumlardan, hem de çizilen absorbans- PAR/Zn grafiğinden kompleksin $Zn(PAR)_2$ şeklinde olduğu sonucuna varıldı.

Aynı zamanda bir zenginleştirmenin de söz konusu olduğu bu çalışmada hem sulu faz tayin sınırı, hem de katı faz tayin sınırı tespit edilerek bu yöntemle ne kadar zenginleştirme sağlandığı da incelendi. Katı faz spektrofotometri ile elde edilen tayin sınırı, sulu faz spektrofotometri ile elde edilen tayin sınırına oranlandığında bulunan zenginleştirme faktörü 164'tür.

Bu çalışmada aynı zamanda doğal sularda bulunan bazı metal iyonlarının Zn^{2+} ile girişim özellikleri incelendi. Girişimleri incelenen metal iyonları: Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Mn^{2+} 'dir. Girişim özelliği incelenen türlerin oluşum sabitleri ve molar absorptivitelere bağlı olarak 500 nm'deki pikte artma veya azalma meydana getirdikleri ve ortamda bulunan serbest PAR'ın diğer metal katyonlarıyla kompleks oluşturmasının 360–380 nm'deki serbest PAR'dan kaynaklanan pikin şiddetinde bir azalmaya neden olduğu görülmüştür.

Çevre örneklerindeki çinkonun tayinini amaçlayan bu çalışmada çevre örneği olarak içme sodası seçildi. İçme sodasındaki Zn^{2+} katı faz spektrofotometrik yöntemle ölçüldü ve sonuç; 32.04 ppb olarak bulundu.

SUMMARY

In this work, the determination of Zn present in samples by solid phase spectrophotometric method utilizing Zn-PAR complex is investigated.

Complex absorbance is measured for 75 minutes with 5 minutes intervals and it is detected that absorbance of Zn-PAR complex does not appreciably with time.

The complex stoichiometry of Zn-PAR complex is investigated by reading the spectra of the solutions which were prepared in different proportions (PAR/Zn=2, 3, 4) aqueous phase and solid phase. From the spectra obtained and also from the absorbance PAR/Zn plot, it is decided that the complex is in Zn(PAR)_2 form.

In this work, which also includes an enrichment process, both aqueous phase and solid phase detection limits are determined which reflected the levels of enrichment during the process. Enrichment factor is calculated to be 164 by dividing the detection limit obtained by solid phase spectrophotometry to the detection limit obtained by aqueous phase spectrophotometry.

In this work, the interference of some metal ions present in natural waters with Zn^{2+} is also investigated. The metals which were investigated are: Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} and Mn^{2+} . It is observed that peak height at 500 nm has changed according to the formation constants and molar absorptivities. Also, a decline in the free PAR peak at 360-380 nm is observed due to the complex formation between other metal cations and PAR.

The aim of this work was to determine Zn levels in environmental samples. Therefore mineral water is chosen as environmental sample. Zn^{2+} level in mineral water is measured using solid phase spectrophotometric method and determined to be 32.04 ppb.

TEŞEKKÜR

Bu tezin konu seçiminden uygulamasına kadar yardımlarını benden esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr.A.Ersin KARAGÖZLER'e,

Tezimin yazım aşamasında, tecrübelerinden yararlanma olanağı bulduğum değerli hocam A.Alev KARAGÖZLER'e,

Çalışmalarımın bir kısmını yürüttüğüm ADÜ- BİLTEM Bilim Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana yardım edip tüm zorlukları kolaylaştıran küçük kimyagerim Merve'me,

Tüm yaşamım boyunca, her konuda beni maddi ve manevi açıdan destekleyen aileme,

Sürekli desteğini gördüğüm her an yanımda olup tüm sıkıntılarımı paylaşan sevgili eşim Yılmaz'a

Ve tabi, tez çalışmalarım sırasında en büyük fedakarlığı gösteren, sıkıntılarımı gideren, dünyamı değiştiren biricik oğlum, Ömer Meriç'ime,

sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez Adnan Menderes Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığınca FEF 2003 no'lu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Abbas, M.N. & Mostafa, G.A. (2000). *Determination of traces of nitrite and nitrate in water by solid phase spectrophotometry*. Analytica Chimica Acta 410, 185-192.

Amin, A. S. (2001). *Utilization of solid phase spectrophotometry for determination of trace amount of beryllium in natural water*. Analytica Chimica Acta 437, 265-272.

Capitán-Vallvey, L.F., Fernández, M.D., Orbe de, I. & Avidad, R. (1998). *Simultaneous determination of the colorants tartrazine, ponceau 4R and sunset yellow FCF in foodstuffs by solid phase spectrophotometry using partial least squares multivariate calibration*. Talanta 47, 861-868.

Flodin, P., (1998) *The Sephadex Story*. Polymer Engineering and Science vol.38 No:8. pp 1220-1228

Fritz, J. S., *Analytical Solid Phase Extraction*, P.63-160 Wiley-VCH, Canada, 1999

Kostenko, E. E. & Shtokalo, M. I. (2004). *Solid-Phase Spectrophotometry as an Efficient Method for the Determination of Heavy Metals in Foodstuffs*. Journal of Analytical Chemistry vol. 59, no. 12, pp 1158–1164.

Miró, M., Frenzel, W., Cerdá, V. & Estela, J.M. (2001). *Determination of ultratraces of nitrite by solid-phase preconcentration using a novel flow-through spectrophotometric optrode*. Analytica Chimica Acta 437, 55-65.

Mizuike, A., (1983). *Enrichment Techniques For Inorganic Trace Analysis*, P. 1-93 Springer Verlag, New York.

Molina Francisca M, Nechar Mounir, Bosque Juan M,-Sendra (1998) *Determination of Zinc in environmental samples by solid phase spectrometry optimization and validation study*. Analytical sciences vol.14, 791-797

Molina M. F, Bosque J. M,-Sendra, Nechar M, Bergmi R. El (1999) *Complexes of Zn(II) and Cd(II) with 4-(2-pyridylazo)resocinol sorbed on sephadex QAE: characterization and theoretical study*. Analytica Chimica Acta 389,281-290

Morosanova, E. I., Reznikova, E.A. & Velikorodnyi, A.A. (2001). *Modified Xerogel-Based Indicator Powders for Determining Ascorbic Acid and Hydrazines by Solid-Phase Spectrophotometry and Visual Tests*. Journal of Analytical Chemistry, Vol.56, pp 173-177.

Morosanova, E. I., Azarova, Zh. M. & Zolotov Yu. A. (2002). *Xerogels Modified with 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol and Cetylpyridinium Chloride: Cetermination of Zinc in Solutions by Solid-Phase Spectrophotometry*. Journal of Analytical Chemistry, Vol. 57 No.5, pp. 415-418.

Nechar, M., Molina, M. F., Bosque-Sendra, J. M. (1999). *Application of Doehlert optimization and factorial designs in developing and validating a solid-phase spectrophotometric determination of trace levels of cadmium*. Analytica Chimica Acta 382, 117-130.

Ortega Barrales, P., Molina Díaz, A., Pascual-Reguera, M., Capitán-Vallvey, L.F. (1997). *Solid-phase spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine at sub-ng ml⁻¹ level*. Analytica Chimica Acta 353, 115-122.

Ortega Barrales, P., Fernández de Córdova, M.L., Molina Díaz, A. (1998). *Indirect determination of ascorbic acid by solid-phase spectrophotometry*. Analytica Chimica Acta 360, 143-152.

Ortega-Barrales, P., Ruiz-Medina, A., Fernández-de Córdova, M.L. & Molina-Díaz, A. (1999). *Sensitive and Simple Determination of Diclofenac Sodium by Use of*

a Continuous Flow-Injection Procedure with Solid-Phase Spectroscopic Detection. Analytical Sciences, vol. 15, 985-989,

Ruiz-Medina, A., Fernández-de Córdova, M.L. & Molina-Díaz, A. (1999). *A very simple resolution of the mixture paracetamol and salicylamide by flow injection-solid phase spectrophotometry.* Analytica Chimica Acta 394, 149-158.

Ruiz-Medina, A., Fernández-de Córdova, M.L. & Molina-Díaz, A. (1999). *Integrated flow injection-solid phase spectrophotometric determination of minoxidil.* Talanta 50, 277-282.

Shimizu, T., Nukatsuka, I. & Ohzeki, K. (1999). *Extraction of Trace Amounts of Copper(II) on a Membrane Filter Using 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphinetetrasulfonic Acid for the Determination by Solid-Phase Spectrophotometry.* Analytical Sciences vol.15, 153-157.

Skoog, Holler, Meiman, *Enstümental Analiz İlkeleri*, P. 299-342 Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998

Tennichi, Y., Matsuoka, S., Yoshimuro, K. (2000). *Simultaneous determination of trace metals by solid phase absorptiometry: application to flow analysis of some rare earths.* Fresenius J. Anal. Chem. 368, 443-448.

Teixeria, L. S. G., Rocha F. R. P., Korn, M., Reis, B. F., Ferreira S. L. C. & Costa, A. C. S. (1999). *Flow-injection solid-phase spectrophotometry for the determination of zinc in pharmaceutical preparations.* Analytica Chimica Acta 383, 309-315.

Teixeria, L. S. G., Rocha, F. R. P., Korn, M., Reis, B. F., Ferreira, S. L. C., & Costa, A. C. S. (2000). *Nickel and zinc determination by flow-injection solid-phase spectrophotometry exploiting different sorption rates.* Talanta 51, 1027-1033.

Yüksel Ü, *Eser Analiz Yaz Okulu*, P. 53-58 E. Henden, İ. Gökçel, N.Ertaş, İzmir, 2001

Valencia, M. C., Nicolas, E. A. & Capitán-Vallvey, L.F. (1999). *Speciation of selenium (IV) in natural waters by solid phase spectrophotometry*. Talanta 49, 915-921.

Yongwen, L., Xijun C., Xiuqin, H., Yong, G., Shuangming, M. & Fengying, W. (2005). *Highly selective determination of total mercury(II) sub microgram per liter by β -cyclodextrin polymer solid-phase spectrophotometry using 1,3-di-(4-nitrodiazoamino)-benzene*. Analytica Chimica Acta 532, 121-128.

Zi-Tao, J., Rong, L., Jian-Bo, X. & Bu-Qing, Y. (1999). *Determination of trace amounts of manganese by β -cyclodextrinpolymer solid phase spectrophotometry using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol*. Analytica Chimica Acta 392, 247-253.



ÖZGEÇMİŞ

13/05/1977 tarihinde Almanya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Aydın’da tamamladı. 1995 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde lisans öğrenimine başladı. 1999 yılında mezun oldu. 2000 yılında Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı’nda araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 2001 yılında Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde lisansüstü öğrenimine başladı. Halen araştırma görevlisi olarak lisansüstü öğrenimine devam etmektedir.

