

**KLORÜR KATKILI POLİPİROLÜN ESER DÜZEYDEKİ BAKIRIN
KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDA KULLANIMI**

**Pamukkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Saygın SÖNMEZ

Danışman: Prof. Dr. Latif ELÇİ

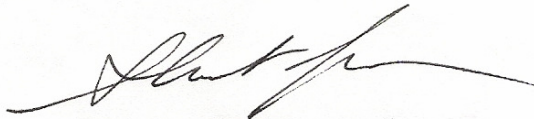
**Temmuz, 2010
DENİZLİ**

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Saygın SÖNMEZ tarafından Prof. DR. Latif ELÇİ yönetiminde hazırlanan ‘**Klorür Katkılı Polipirolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı**’ başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Latif ELÇİ
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Ahmet E. EROĞLU
Jüri Üyesi



Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ
Jüri Üyesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
09/06/2010 tarih ve 15/10. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Halil KARAHAN
Müdür

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, benden ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum hocam Sayın Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

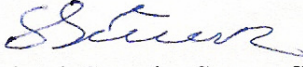
Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm hocam Sayın Doç. Dr. Ümit DiVRİKLİ'ye teşekkür ederim.

Ars. Gör. Aslıhan KARTAL, Ars. Gör. Ayşen HÖL ve Uzman Abdullah AKDOĞAN başta olmak üzere her zaman bana yardımcı olan ve moral desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümündeki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her konuda beni destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından bu tez 2009FBE014 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Pamukkale Üniversitesi Rektörlüğüne bu desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırılmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza : 
Öğrenci Adı Soyadı : Saygın SÖNMEZ

ÖZET

KLORÜR KATKILI POLİPİROLÜN ESER DÜZEYDEKİ BAKIRIN KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDA KULLANIMI

Sönmez, Saygın
Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD
Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Latif Elçi

Temmuz 2010, 55 Sayfa

Bu tezde, bakırın alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayininden önce katı faz ekstraksiyonuyla önderiştirilmesi için yeni bir adsorban olarak klorür katkı polipirol kullanımı çalışıldı. Yeni kullanılan adsorban, pH 4-7 aralığında bakırın anyonik şelatı olan $\text{Cu}(\text{pirokateşol viyole})_2^{2-}$ kompleksine yüksek seçicilik gösterdi. Bakır(II), $\text{Cu}(\text{pirokateşol viyole})_2^{2-}$ anyonik şelatı olarak, 1.0 g PPyCl kolonunda alkonuldu ve 3 mL 2 M HNO_3 ile kantitatif olarak elüe edildi. Kalibrasyon grafiği, gözlenebilme sınırının yakınından en az 50 $\mu\text{g/L}$ 'e kadar ($r^2=0,999$) doğrusaldır. Yöntem, çeşme suyu, atık su ve Karahayıt kaplıca suyuna uygulanmasıyla yüksek kesinlik (bağlı standart sapma $< \% 4$) ve düşük gözlenebilme sınırıyla (0.87 $\mu\text{g/L}$) sırasıyla % 96, % 101, % 95 geri kazanım elde edildi. Yöntemin doğruluğunun sağlanması için, yöntem standart referans madde BCR 715 atık su-SRM'e uygulandı. Bağlı hata $\%+3.33$ bulundu. Geliştirilen yöntem çeşme suyu, atık su ve Karahayıt kaplıca suyunda bakırın tayinine başarı ile uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Su örnekleri, Klorür katkı polipirol, pirokateşol viyole, katı faz ekstraksiyon

Prof. Dr. Latif ELÇİ
Prof. Dr. Ahmet EROĞLU
Doç. Dr. Ümit DİVRİKLİ

ABSTRACT**USE OF CHLORIDE DOPED POLYPYRROLE IN THE SOLID PHASE
EXTRACTION OF AT TRCE LEVEL COPPER**

Sönmez, Saygın
M. Sc. Thesis Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Latif Elçi

July 2010, 55 Pages

In this thesis, polypyrrole-chloride was studied as a new sorbent for preconcentration of copper(II) using solid-phase extraction prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. The sorbent showed an extremely high selectivity towards copper(II) as an anionic chelate, i.e $\text{Cu}(\text{pyrocatechol violet})_2^{2-}$ in the pH range of 4–7. Copper(II) as $\text{Cu}(\text{pyrocatechol violet})_2^{2-}$ was selectively retained on a column containing 1.0g of polypyrrole-chloride and quantitatively eluted by 3 mL of 2.0 mol L^{-1} nitric acid. The calibration graph was linear with a correlation coefficient of 0.999 at levels near the detection limit and up to at least $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. When applied for preconcentration and determination of copper in tap water, waste water and hot spring water, the recoveries were found to be 96, 101 and 95%, respectively, with high precision (% relative standard deviation < 4%) and low detection limit ($0.87 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Verification of the accuracy was carried out by the analysis of a standard reference material (BCR 715 wastewater-SRM). The relative error was +3.33%. The proposed method was successfully applied to the determination of copper in tap water, waste water and hot spring water samples.

Keywords: Copper, Water samples, Polypyrrole-chloride, Pyrocatechol violet, Solid phase extraction

Prof. Dr. Latif ELÇİ
Prof. Dr. Ahmet EROĞLU
Assoc. Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İçindekiler.....	VII
Şekiller Dizini.....	IX
Tablolar Dizini.....	X
Simge ve Kısaltmalar.....	XI
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2.ESER ELEMENT VE ÖNDERİŞTİRME.....	4
2.1. Eser Element.....	4
2.2. Önderiştirme Yöntemi olarak Katı Faz Özütleme Yöntemi.....	5
2.2.1 Kolon Tekniği.....	7
2.2.2 İyon Değişirme Yöntemi.....	9
2.3 Önderiştirme ve Analitik Değerlendirme.....	10
3.İLETKEN POLİMERLER VE POLİPİROL.....	12
3.1 İletken Polimerler.....	12
3.2 İletken Polimerlerin Sentezleri.....	13
3.3 İletken Polimerlerin Katkılanması.....	14
3.4 Polipirol.....	15
3.5 Polipirolün Kullanımı.....	18
4.BAKIR.....	21
4.1 Genel Bilgi.....	21
4.2 Bakırın İnsan Vücudundaki Rolü.....	22
4.3 Bakır Tayini ve Yapılan Çalışmalar.....	23
5.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	26
5.1 Giriş.....	26
5.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	26
5.2.1 Işın Kaynakları.....	27
5.2.2. Atomlaştırıcılar.....	28
5.2.3 Monokromatör.....	30

5.2.4 Dedektör.....	31
5.2.5 Kayıt Sistemi.....	31
5.3 AAS’de Girişimler.....	31
6. DENEL BÖLÜM.....	33
6.1 Ölçüm Sistemi.....	33
6.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	33
6.1.2 pH metre	34
6.1.3 Analitik Terazî.....	34
6.1.4 Zenginleştirme Kolonu.....	34
6.2 Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması.....	34
6.3 Klorür Katkılı Polipirol Sentezi.....	35
6.4 Klorür Katkılı Polipirol Yüklü Kolon ile Önderiştirme.....	36
6.5 Su Analizleri.....	36
6.6 Deneysel Bulgular.....	36
6.6.1 pH Etkisi.....	37
6.6.2 Örnek ve Elüent Akış Hızı Etkisi.....	39
6.6.3 PPyCl miktarı ve Örnek Hacminin Etkisi.....	39
6.6.4 Ligant Miktarının Etkisi.....	41
6.6.5 Elüent Türü, Hacmi ve Derişimi Etkisi.....	41
6.6.6 Yabancı İyon Etkisi.....	43
6.6.7 Klorür Katkılı Polipirolün Adsorpsiyon Kapasitesi.....	44
6.7 Analitik Uygulama.....	45
6.8 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi.....	45
6.9 Yöntemin Litaratürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması.....	46
7.SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
8.KAYNAKLAR.....	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Katı faz ekstraksiyonun genel işlem basamaklar.....	8
Şekil 3.1 Bazı İletken Polimerlerin Kimyasal Yapıları.....	13
Şekil 3.2 Pirolün Kimyasal Polimerizasyon.....	16
Şekil 3.3 Nötral Polipirol Yapısı.....	17
Şekil 3.4 Yükseltgenmiş Polipirol Yapısı.....	17
Şekil 5.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları.....	26
Şekil 5.2 Oyuk Katot Lambası.....	27
Şekil 5.3 Oyuk Katot Lambasının Emisyon Süreci.....	27
Şekil 5.4 Elektrotsuz Boşalım Lambası.....	28
Şekil 5.5 Bir Laminar Akışlı yakıcı.....	29
Şekil 6.1 Pirokateşol Viyoletin Yapısı ve pKa değerleri.....	35
Şekil 6.2 Bakırın Geri Kazanılmasına pH Etkisi.....	38
Şekil 6.3 PPy ⁺ Cl ⁻ - Cu(PV) ₂ ²⁻ etkileşimi.....	38
Şekil 6.4 Örnek Akış Hızının Bakır Geri Kazanılmasına Etkisi.....	39
Şekil 6.5 Bakırın Geri Kazanılmasında PPyCl Miktarının Etkisi.....	40
Şekil 6.6 Bakırın Geri Kazanılmasında Örnek hacmi Etkisi.....	40
Şekil 6.7 Bakırın Geri Kazanılmasında PV Miktarının Etkisi.....	41
Şekil 6.8 PPyCl Üzerinde Bakırın Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	45

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 3.1 Bazı İletken Polimerlerin Maksimum Katkılama Seviyeleri.....	15
Tablo 4.1 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	22
Tablo 5.1 Alev Türleri ve Sıcaklıkları.....	29
Tablo 6.1 FAAS Parametreleri.....	33
Tablo 6.2 Bazı Metallerin Geri Kazanılmasına pH Etkisi.....	37
Tablo 6.3 Bakırın Geri Kazanımında 2 mL Elüent hacmi ile Nitrik Asit Derişim Taraması.....	42
Tablo 6.4 Bakırın Geri Kazanımında 2 M HNO ₃ Kullanılarak Elüent Hacmi Taraması.....	42
Tablo 6.5 Bakırın Geri Kazanılmasına Matriks İyon Etkisi.....	43
Tablo 6.6 Bazı Su Örneklerine Yöntemin Uygulanması.....	45
Tablo 6.7 Bazı Su Örneklerinde Bulunan Bakır Konsantrasyonu.....	45
Tablo 6.8 Sertifikalı Referans Örnek Analizi.....	46
Tablo 6.9 Geliştirilen Yöntem ve Litaratür Karşılaştırılması.....	49

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

SPE	Katı Faz Ekstraksiyon
PV	Pirokateşol Viyolet
PPyCl	Klorir Katkılı Polipirol
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre
PTFE	Politetrafloroetilen
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometre
UV	Ultraviyole
OKL	Oyuk Katot Lambası
EDL	Elektrotsuz Boşalım Lamba
LLE	Sıvı Sıvı Ekstraksiyon
IC	İyon Değişimi
CPE	Bulutlanma noktası Ekstraksiyonu

1.GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Eser elementler yaşam fonksiyonları için önemli rollere sahiptir. Bazı elementler canlılar için oldukça toksik, bazıları ise temel elementtir. Örneğin Cu(II) vücutta ki birçok enzimin bileşimine girer fakat çok fazla düzeylerde alındığında toksik etkisi vardır. Alüminyumun çok fazla vücut da birikmesi ise Parkinson ve Alzhemier hastalıklarına yol açmaktadır (Narin,2003). Demir canlılar için gerekli bir elementtir. Diğer yandan aşırı demir, vücutta serbest Fe(II) iyonu haline geçer ve serbest radikal oluşumuna yol açarak hücre bileşenlerine, DNA, protein ve yağlara zarar verir. Alüminyum toksik etki gösterir. Elementlerin bu ilginç davranışları ve canlılar üzerindeki etkileri nedeniyle numunedeki bir elementin toplam derişiminin tayinin yanı sıra onun kimyasal formlarının tayini daha da önemli hale gelmiştir.

Eser elementler genellikle ppm ($\mu\text{g/mL}$) ve ppb ($\mu\text{g/L}$) düzeyinde derişime sahip elementlere denir. Düşük derişimleri nedeniyle eser element tayinleri her aletli yöntem ile doğrudan tayin edilemez. Bu yüzden çoğu eser element tayininde bir ön-derişirme ve ayırma yöntemine gereksinim duyulur. Eser analizde en çok AAS, ICP-AES, AFS, XRF, MS, ICP-MS ve NAA kullanılmaktadır. Bunlar arasında alevli AAS ucuz ve kolay kullanımı nedeniyle çok fazla tercih edilir.

Eser elementlerin ve eser türlerin ayrılmasında ve deriştirilmesinde yaygın olarak birlikte çöktürme, sıvı-sıvı (LLE), katı faz (SPE), iyon değişimi(IC) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu önderişirme yöntemlerin hepsinin temel prensibi sulu fazdan ikinci bir faza analitin geçirilmesini esas alır. Bu yöntemler arasında en çok kullanılan SPE'dir. SPE yönteminin diğer yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar; hızlı, kolay kullanım, katı fazın kolay

rejenerasyonu, düşük reaktif gereksimi ve büyük zenginleştirme faktörü elde edilmesidir. SPE yönteminde katı faz olarak birçok farklı reçineler kullanılmaktadır. Örnek olarak Chelex-100, Amberlite XAD-2, XAD-4, C18, reçineleri eser metal analiz zenginleştirilmesinde çok fazla kullanılırlar.

Polimer küçük basit moleküllerin devamlı olarak birbirini takip etmesi sonucu oluşan makro bileşiklerdir. Polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramama gibi özelliklere sahiptir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacılarına değil, makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

İletken polimerler konjuge π -elektron iskeletine sahiptirler. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik, düşük enerjili optik geçiş, düşük iyonlaşma potansiyeli ve yüksek elektron affinitesi gibi elektronik özelliklere sahiptirler. Yüksek iletkenlik özelliğine sahip olan bu malzemeler sentetik metal olarak da adlandırılırlar.

İlk konjuge polimer, 1975 yılında sentezlenen politiiazildir. O zamandan bu yana π -elektron konjuge yapısına sahip polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PT), polifuran (Pfu), polifenilen ve polikarbazol gibi iletken polimerler birçok uygulamada kullanılmak üzere sentezlenmiştir.

Polipirol yüksek iletkenliği, kolay sentezi ve yükseltgenmiş formunun kararlılığı gibi özelliklere sahip olduğu için iletken polimerler arasında en çok çalışılan bir polimerdir. Polipirol ilk kez 1916 'da Angeli tarafından hidrojen peroksit kullanılarak sentezlenmiştir ve o günden bugüne birçok alanda kullanılmıştır. Bunlara örnek olarak kompozit materyaller, mikroelektronik cihazlar, biosensörler ve adsorban olarak kullanımları örnek verilebilir.

Bu tezin amacı iletken bir polimer olan polipirolun, eser elementlerin deriştirilmesinde kullanım olanaklarının araştırılması ve eser düzeydeki bakırın katı faz ekstraksiyonuyla önderiştirilmesinde klorür katkılı polipirolün (PPyCl) kullanıldığı bir yöntem geliştirilmesidir. Şimdiye kadar bu amaçla polipirol doğrudan kullanımı literatür

araştırmamıza göre yoktur. PPyCl pozitif yüklü polimer iskeletine bağlı klorür iyonu içermekte ve bu ucunda iyon değiştirici gibi davranabilmektedir. Bu nedenle eser element deriştirilmesinde analitin anyonik formda olması gerekmektedir. Diğer yandan literatür de konjuge π -elektron sistemine sahip polimerlerin (örneğin Amberlite serisi polimerik reçineler) adsorban özellik taşıdığı bilinir. PPyCl yapısında da konjuge π -elektron sisteminin bulunması ve π - π etkileşimini sağlamak için analitin kimyasal yapısında da π -elektronu içermesi analitin polimer üzerinde tutunmasında katkı yapacağı literatür araştırmasından anlaşılmıştır. İyi bir spektrofotometrik / kromojenik reaktif olarak pek çok metal iyonu ile suda çözünebilen anyonik, renkli ve kararlı kompleksler oluşturan pirokateşol viyole (PV) reaktifinin metal iyonlarıyla anyonik kompleksler oluşturması bizim amacımız için yararlı olacağı öngörüldü. Üstelik PV'nin yapısında, metal-PV kompleksinin adsorplanmasına katkı yapacak halka yapısı bulunmaktadır.

Yukarıda açıklamalar bazında bu çalışmada, eser metallerin sulu çözeltilerden SPE ile ekstraksiyonunda katı faz materyali olarak PPyCl ve metal iyonların tutunması için de anyonik metal-PV şelatını hazırlamak için ligant olarak pirokateşol viyole (PV) seçildi. PPyCl kimyasal olarak sentezlendi.

Sulu ortamlardaki eser metal iyonlarını deriştirmek için SPE kolon tekniği seçildi. Bu amaçla PPyCl dolgulu kolon hazırlandı. Pirokateşol viyole (PV) reaktifi ile çeşitli metal iyonlarının kompleksleri oluşturularak kolondan belirli hızda geçirildi. İncelenen metal iyonları arasında bakır ile daha iyi sonuçlar elde edildi. Bu bağlamda Cu(II) iyonu için zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bakır iyonlarının PV ile kompleksi PPyCl reçinesi üzerinde tutunmuş ve 2 M HNO₃ ile elüe edilerek geri kazanılmıştır. Elüatta ki bakır, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edilmiştir. Numune çözeltisi mikroenjeksiyon tekniği 75-100 μ L olarak AAS sisleştircisine verilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde pH etkisi, reaktif miktarı, örnek hacmi, örnek ve elüent akış hızı, yabancı iyonların etkisi ve PPyCl'ün adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Yöntem istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve yöntemin doğruluğu standart referans madde ile belirlenmiştir. Yöntem su örneklerine uygulanmıştır.

2.ESER ELEMENT VE ÖNDERİŞTİRME

2.1. Eser Element

Genel anlamda büyük miktardaki bir bileşen veya bileşenlerin (matriks) yanında, çok daha küçük miktardaki bileşenlere eser bileşenler denir. Eser bileşen eğer bir element ise buna eser element denir. Eser elementler uzun yıllardan bu yana pekçok bilim alanının ilgisini çekmektedir. Hızlı endüstrileşme ve teknolojinin gelişmesi ile yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması eser element tayinlerinin önemini arttırmaktadır (Mizuike 1983).

Eser element için “Eser Derişimi” olarak kabul edilen derişim aralığı, eser analiz tekniklerinin gelişmesiyle farklılık göstermiştir. İkinci dünya savaşından önce 10^{-1} - 10^{-2} , nadiren 10^{-3} 'lük kısım olarak eser tanımı yapılmıştır. 1965'lerde bu değer 10^{-6} - 10^{-8} kadar düşük derişimler eser olarak belirtilmiştir. Bugün ise 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} - 10^{-8} derişim aralığı ultra eser olarak bilinmektedir. Eser Analizde ilk adlandırma Kaiser tarafından önerilmiş, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. İlk yapılan kantitatif eser element analizi, 1879'da Gutzeit'in kalitatif Marsh deneyini esas alarak yaptığı arsenik tayinidir (Minczewki 1982).

Eser analizler, eser derişimdeki element ve bileşenlerin analizini kapsamaktadır. Bu bağlamda hem organik hem de inorganik eser analiz analitik kimyanın ilgi alanıdır. Bu yüzden eser analiz spektroskopik, kromatografik, elektroanalitik, aktivasyon ve kütle spektrometrik teknikler gibi çok farklı aletsel teknikleri gerektirmektedir.

Bu tez çalışmasında eser element deriştirilmesi ve tayinini amaçlandığından bu bölümde bu konulara kısaca değinilecektir. Eser element matriks olarak adlandırılan

örneğin ana bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Bu ortamlara örnek olarak metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, organik ve biyolojik maddeler belirtilebilir. Matriks adı verilen ortam eser element analizlerinde olumsuz etki yaratabilir. Bu olumsuzluklar girişim olarak ifade edilir. Bu olumsuzluk matriksten matrikse, aletten alete farklılıklar gösterir. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin yapmak imkansızdır. Çünkü eser element derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır (Büke, 2006). Eser element analizinde karşılaşılabilen problemlerin giderilmesi aletsel ve önışlemlerle mümkündür. Önışlemler arasında ayırma ve zenginleştirme yöntemleri önemli bir yer tutar. Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı özütlemesi, iyon değiştirme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, flotasyon, adsorpsiyon ve elektrobiriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Minczewski 1982, Mizuike 1983, Elçi 2001).

2.2. Önderiştirme Yöntemi olarak Katı Faz Özütleme Yöntemi

Bu tez kapsamında katı faz özütleme yöntemi kullanılması nedeniyle katı faz özütleme yöntemi ve kullanımı hakkında bilgi verilmiştir.

Katı faz özütleme yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasını esas alır. Matriks basitleştirme veya eser zenginleştirme tekniği olarak en çok kullanılan yöntem olmaya devam etmektedir. Çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı, en etkili çoklu element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem birçok önemli avantaja sahiptir (Höl, 2005). Bunlar:

- Daha hızlıdır. Bir örnek katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca geçebilir. Tutunan analitler bir organik çözücü veya bir başka uygun eluentin küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır.

- Katı faz özütlemeye eluent olarak sıvı organik çözücünün çok küçük miktarı kullanılır. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması, önemli çevresel sorunlar doğurur. Su kaynakları, organik çözücüler ve havaya yayılan

organik buharlar ile kirlenir. Ayrıca katı faz özütlemenin en önemli üstünlüğü katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesidir.

- Katı faz özütleme yönteminin zenginleştirme faktörü yüksektir. Zenginleştirme faktörü, bir analitin orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür. Katı faz özütlemeye zenginleştirme faktörü 1000 olabilmektedir.

- Ayrıca katı faz özütleme işlemleri akışa enjeksiyon tekniğı ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir. Bu nedenle hat – üstü zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın, tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptir. Kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar olarak belirtilebilir. Yapay katılar arasında ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller, metal oksitleri veya tuzları ve özel polimerler sayılabilir. Adsorban maddeler polar (alumina, silikajel, cam, zeolitler vb.) ve apolar (kömür, parafin, plastik, grafit vb.) karakterli olabilir. Bu özellikler adsorplamada etkindir. Diğer bir faktör adsorban içinde bulunan safsızlıklardır. Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi, adsorban maddelerin uğradıkları ön işlemlere de bağlıdır. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektrik yükü, polar karakteri, iyon ve molekül çapları, adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri, çözücü – adsorplanan madde etkileşimleri diğer önemli faktörlerdir. Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı faz karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi, genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. Katyon ve anyon değiştirici reçineler kullanıldığı gibi şelat yapıcı iyon değiştiriciler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex-100, C-18 bağlı silikajel, selülozik iyon değiştiriciler sayılabilir (Liu ve Huang 1993, Lossi vd 1996). Şelatlaştırıcı içermeyen iyon değiştiricilerin seçimliliğı çok azdır. Şelatlaştırıcı iyon değiştiricilerde seçimlilik fazla olmasına karşılık kapasiteleri düşüktür. Kolonda temas zamanı kısa olduğundan düşük dağılım katsayısına sahip element/reçine sistemlerinde dezavantaj oluşturur.

Kolon işlemlerinde yukarıda değinilen iyon değıştiricilerin kısıtlayıcı özellikleri sebebiyle polar olmayan veya orta polariteli adsorbanlar tercih edilir. Özellikle geniş yüzey alanlı adsorbanlarla yüksek kapasiteye ulaşılabilirdiği gibi hızla tutunma dengesine ulaşılır. Seçimlilik farklı kompleksleştiricilerin kullanımı, pH kontrolü ve maskeleye ile sağlanır. Böylece analitler, istenmeyen türlerden ayrılabilir. Bu amaçla C-18, aktif karbon ve selüloz kullanılmıştır. Son zamanlarda ise polimerik esaslı adsorbanlar tercih edilmektedir. Polimerik esaslı reçinelerden yaygın olanı Amberlit XAD serisi reçinelerdir. Katı faz özütleme yönteminde yaygın kullanılan Amberlit XAD serisi reçineleriyle laboratuvarımızda çok sayıda çalışma yapılmış olup, bu çalışmalarda genelde uygun pH'da analitin inorganik veya organik kompleksi oluşturularak Amberlit XAD reçinesi ile dolgulu kolonda elementlerin tutunması sağlanmıştır. XAD-2000 dolgulu kolonda APDC yardımıyla Co, Ni, Cu, Cd tayini, XAD-4 reçinesi ve dietilditiyokarbomat yardımıyla Cu, Fe, Pb, Ni, Cd, Bi tayini ve XAD-7 reçinesi p-ksenol kompleksleştiricisi ile Fe, Pb, Cr tayini yapılmıştır (Elçi ve Ark, 2001,2007,2008).

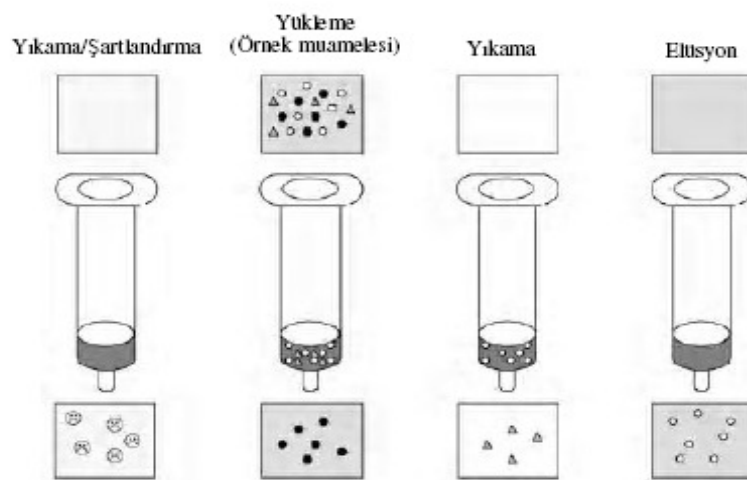
Katı faz özütleme yöntemi çalkalama tekniği, yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği ve kolon tekniği olmak üzere üç şekilde uygulanır (Mizuike,1983). Çalkalama tekniği katı faz maddesi numuneye ilave edilerek ilave edilerek belirli süre birlikte çalkalanırlar. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözültiden katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile desorbe edilerek çözülti analizine uygun tekniklerle tayin edilir. Katı fazdaki eser elementler, desorbe edilmeden doğrudan katı faz teknikleriyle de tayin edilebilir.

Süzme tekniğinde analit çözülti ve gerekli reaktifler karıştırıldıktan sonra, çözültisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür veya hazırlanan membran filitre üzerinden süzülür. Tutunan analitler ya bir elüent vasıtasıyla ya da mekanik olarak alınabilir. Kolon tekniği izleyen bölümde incelenmiştir.

2.2.1.Kolon Tekniği

Katı faz özütleme yönteminde yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. 35 mg - 5 g adsorplayıcı içerecek şekilde farklı boyutta kolonlar kullanılabilir. Ancak eser analizde 100–500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar çok kullanılır. Örnek hacmi, analitin derişimine ve örnek akış hızına bağlıdır.

Yöntemin temeli kısaca su şekildedir; bir kolona yerleştirilmiş ve pH gibi ortam şartları ayarlanmış katı faz üzerinden belli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılmış olur. Kolonda kalabilecek matriks bileşenleri, kolonun yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözeltisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözeltileri) kullanılarak elüe edilir. Elüe edilmiş analit çözeltisi hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur.



Şekil 2.1 Katı faz ekstraksiyonun genel işlem basamakları

Günümüzde farklı reçineler ve teknikler kullanılarak birçok katı faz ekstraksiyonu yapılmaktadır. Bu reçinelerin kullanımları 4 ana başlık da toplanılabilir.

Modifiye Edilmemiş Reçineler : Bu yöntemde reçine herhangi bir modifikasyona tutulmamıştır. Reçine üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar veya adsorban özelliği ile ayırma işlemi gerçekleştirilir.

Doymulmuş Reçineler:Yöntem, katı adsorbanın şelat yapıcı bir reaktif çözeltisinin içinde bir süre çalkalanması veya çözeltinin kolona doldurulmuş adsorban üzerinden geçirilmesi sonucu adsorban yüzeyinin şelatlayıcı hale getirilmesiyle uygulama alanı bulur. Adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında adsorpsiyona dayalı fiziksel bir kuvvet mevcuttur. Yöntem pratik olmakla birlikte kullanım ömrü sınırlıdır.

İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçineler: İmmobilizasyon prosesi, katı adsorbanın yüzeyine şelat yapıcı grupların kimyasal işlemle bağlanması temeline dayanır. Şelat yapıcı reaktif ile reksiyona hazır hale getirilmiş katı adsorban reaksiyona sokulur. Böylece adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında kimyasal bir bağ oluşarak yeni bir şelatlayıcı yüzey elde edilmiş olur. Elde edilen adsorban kullanım ömrü açısından oldukça avantajlıdır.

Baskılı (imprinted) Reçineler: Bu yöntemde polimerizasyona uğrayacak monomerler herhangi bir ağır metalle şelat kompleksi oluşturduktan sonra polimerleşerek katı adsorbanı oluşturur. Bu adsorban uygun bir elüentle isleme sokularak üzerindeki ağır metal elüe edilir. Böylece adsorban üzerinde o ağır metale ait boşluklar oluşturularak katı fazın belirli bir ağır metal için spesifik olması sağlanır. Diğer reçinelere göre matriks etkisi daha az görülür

2.2.2 İyon Değiştirme Yöntemi

İyon değiştirme uygun fonksiyonel grupları olan bir maddenin temasta bulunduğu ortam arasındaki karşılıklı iyon değişimi esasına dayanır. İstisnalar hariç iyon değişimi tersinir olarak gerçekleşir (Duran, 2000). İyon değiştiricilerin tersinir olarak kullanılabilirlik özelliği zenginleştirme yöntemlerinde ve diğer alanlarda yaygın kullanılmasına sebep olmuştur. İyon değiştirme yönteminde en önemli ve belirgin özellik iyon değişimi esnasında iyon değiştiricinin yapısının değişmemesidir.

İyon değiştiriciler yapı açısından inorganik ve organik esaslı olmak üzere ikiye gruba ayrılırlar. İnorganik iyon değiştiriciler de doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Doğal inorganik iyon değiştiricilere örnek olarak zeolitler verilebilir. Zeolitler $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ formülündedir Zeolitler yapılarında bulundurdukları sodyum iyonu ile Fe^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} , Mg^{+2} gibi metallerle yer değiştirebilme özelliğine sahiptir. Sentetik iyon değiştiriciler ise ana yapısı çözünmeyen çapraz bağlı organik esaslı polimerik maddelerdir. Bu tür maddeler reçine olarak da bilinir. Yapılarında iyon değişimine uygun fonksiyonel gruplar bulunur. İyon değişimi, bu fonksiyonel gruplara bağlı iyonlarla sağlanır. İçerdikleri fonksiyonel gruplara göre iyon değiştiriciler anyon ve katyon değiştiriciler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar.

Anyon değişimi reğinedeki bazik gruplar tarafından geręekleřtirilir. Bunlara anyonik veya bazik reçineler denir. Bu reçineler genelde hidroksil (OH⁻) veya klorür (Cl⁻) formundadır. Katyon değişimi reğinedeki asidik gruplar üzerinden geręekleřir. Bunlara kationik veya asidik reçineler denilir. Genelde iyonlar H⁺ ile yer değiştirirler. Fakat sodyum formunda olan turleri de vardır. Bu iki grubun arasında amfoter ozellik goşteren iyon değiştiricilerde vardır.

İyon değiştirici seğiminde fonksiyonel grupların seğimliliği, değişirme kapasitesi, değişirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilmesi gereken hususlardır.

2.3. Önderiştirme ve Analitik Değerlendirme

Eser element analizinde kullanılan deriştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde bazı önemli ölçütler kullanılır. Birincisi, geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir (Mizuike, 1983).

$$\% R = \frac{Q}{Q_0} \times 100$$

Burada:

Q_0 = Numunede bulunan analiz *elementinin* miktarı

Q = Önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırma için R, %100 olmalıdır. Pratikte %99'dan büyük bir geri kazanma, değerine ulaşmak mümkün değildir. %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir. Amaca göre ve sonuçların hesabında dikkate alınmak koşulu ile daha düşük geri kazanma değerleri de zaman zaman kullanılmaktadır.

Önderiştirme yöntemlerinde deneysel ve teorik deriştirme faktörleri de önemli faktörlerdir. Deneysel deriştirme faktörü(EF: enhancement factor) önderiştirmeli ve önderiştirmesiz kalibrasyon doğrularının eğimleri oranı olarak tanımlanır. Teorik deriştirme faktörü(PF: preconcentration factor) önderiştirme öncesi örnek hacminin, önderiştirme sonrası ulaşılan analiz çözeltisi hacmine oranı olarak tanımlanır. Bu iki

değerin birbirine yakınlığı hem kantitatif geri kazanım göstergesidir hem de iyi bir performans ölçütüdür.

Analitik yöntemlerin değerlendirilmesinde önemli olan duyarlık, gözlenebilme sınırı, kesinlik ve doğruluk ölçütleri de önderiştirme yöntemlerinde en önemli ölçütler olarak dikkate alınır.

3.İLETKEN POLİMERLER VE POLİPİROL

3.1 İletken Polimerler

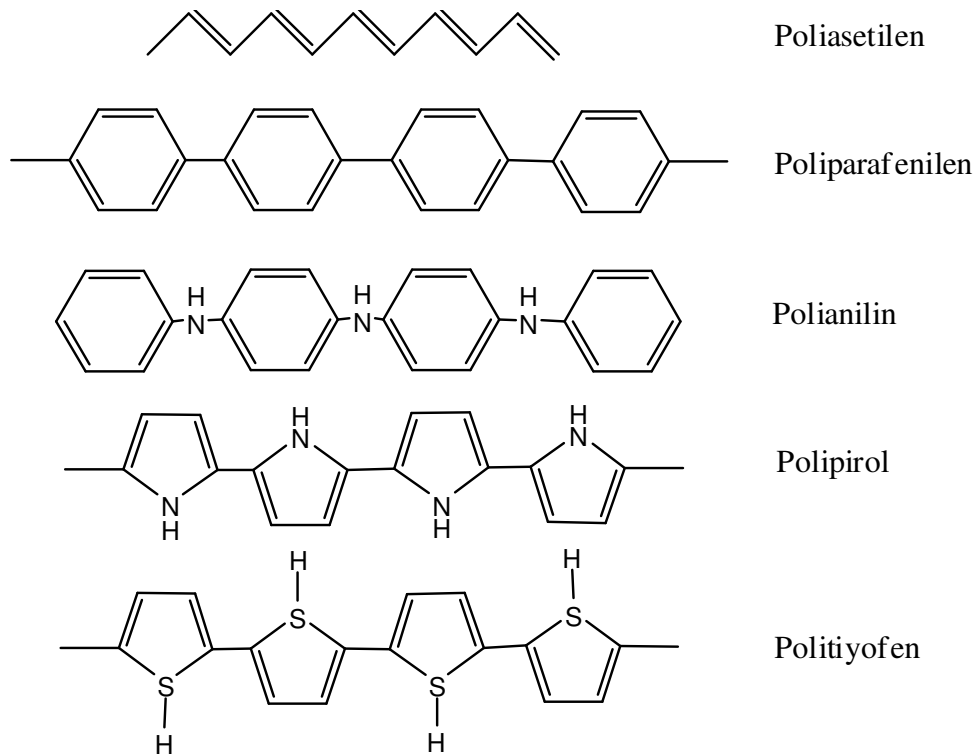
Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır.

Organik kimyacılar 19. yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding'dir. Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bundan sonra polimer konusu çok daha fazla araştırılmaya başlayan bir konu haline gelmiştir.

Polimerler, ilk zamanlarda elektriksel yalıtkan olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardı. Fakat daha sonra polimerlere iletken özellik sağlayan çalışmalar yapılmaya başlandı ve iletken polimerlerin metallerin yerine kullanılabilmesi düşünülmüştür. Bu amaçla ilk çalışmalar, polimerin uygun iletken maddelerle karışımların hazırlanması olmuştur. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliği polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Bu yaklaşım ile polimer kendi yalıtkanlığını korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı işlev yapmaktadır (Kiremitçi, 2004).

İletken polimerler ilk kez 1973 yılında Walatka, Labes ve Peristein'in polisülfür nitrit (SN)_x polimerinin iletken olduğunu göstermesiyle ilgi çekmeye başladılar. 1973 yılında poliasetilen (CH)_x filmlerinin bazı maddelerle katkılanarak metalik ve yarı iletken özellikler gösterebileceğinin bulunması ile bu alandaki çalışmaları oldukça arttırdı. 1979 yılında iki yeni iletken polimer türü, polipirol ve poliparafenilen bulundu (Arca, 1986).

Günümüzde polipirol, politiyofen, polianilin, poliasetilen, poliparafenilen gibi birçok polimerin iletken olduğu bilinmekte ve bunlarla ilgili çalışmalar devam etmektedir. Şekil 5.1 de bazı iletken polimerlerin yapıları görünmektedir.



Şekil 3.1 Bazı İletken Polimerlerin Kimyasal Yapıları

3.2 İletken Polimerlerin Sentezleri

İletken polimerler çeşitli yöntemlerle sentezlenebilirler. Sentez şekline elde edilen polimer farklı kimyasal ve fiziksel özellikler gösterirler. İletken polimer sentezinde kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, metatez, plazma ve piroliz kullanılır. Bu yöntemler arasında en çok kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyondur.

Kimyasal polimerizasyon monomerlerin kation radikallerine yükseltgendikten sonra diğer kation radikalleri ile dikasyon oluşturmaları ile gerçekleşir. Tüm konjuge polimerler bu yöntemle sentezlenebilir.

Elektrokimyasal polimerizasyon üçlü elektrot sistemi ve destek elektrolit içeren tek ya da çift bölmeli hücrede gerçekleştirilir. Uygun bir akım-gerilim kaynağı kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon işlemi potansiyometrik olarak gerçekleştirilebilir. Elektrokimyasal yöntem basit olması ve elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleşmesi nedeniyle diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilir. Bunun yanında katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve kation seçeneği ortaya koymaktadır. Bu yöntem kullanılarak polipirol, politiyofen, polianilin, polifenilen oksit pirol ve polianilin/polimerik asit kompozitleri sentezlenebilir (Kumar ve Scharma 1998).

3.3 İletken Polimerlerin Katkılanması

İletken polimerler, elektron uzaklaştırma ve katılmaya izin vermesi gibi özellikleri iletken polimerlere ilgiyi arttırmıştır. Kimyasal veya diğer yükseltgenmeler ile polimerde yükler oluşur ve bu yükler polimerdeki birçok monomer birimine delokalize olur. Bu yükler aynı zamanda geometrinin daha enerjik konformasyonlara dönüşerek rahatlamasını sağlarlar (Ercan, 2006).

Yükseltgenme, iletken polimerin pozitif yükseltgenmesine ve yapıya bir anyonun katılmasına neden olur. İndirgenme ise aynı şekilde iletken polimerin negatif yüklenmesine ve yapıya bir kation katılmasına neden olur.

İndirgenme ve yükseltgenme işlemi iletken polimerlere iletkenlik özelliği katmaktadır. İletken polimerlerin anyonlarla kimyasal olarak yükseltgenmesine veya kationlarla indirgenmesine katkılama işlemi, polimer yapısına katılan anyon veya kationa da katkılama maddesi denir.

Katkılama maddeleri iletken polimere sentez sırasında immobilize olabildikleri gibi aynı zamanda sentezden sonra kimyasal veya elektrokimyasal olarak da yapıya katılabilirler. Katkı maddeleri Cl, ClO₄⁻² veya Na⁺ gibi küçük anyonlar oldukları gibi

polielektrolit olarak adlandırılan poli(stiren sülfonik asit) ve poli(vinil sülfonik asit) gibi büyük polimerik türler de olabilir.

Katkılama işlemi yapılmayan nötr polimerler pristin olarak adlandırılırlar. Yükseltgenme ve indirgenmenin büyüklüğüne katkılama seviyesi denir. Katkılama seviyesi bir birim monomere katkılanan katkılama iyonu oranının hesaplanmasıyla bulunur ve kesir ile veya mol yüzdesi olarak ifade edilir. Örneğin dört monomer birimine ve bir katkılama iyonuna sahip bir iletken polimerin katkılama seviyesi 0,25 veya %25 dır. Polimer üzerindeki çeşitli baskılardan dolayı polimerin 1:1 katkılama seviyesine sahip olması imkansızdır, katkılama seviyesinin artması iletkenliği artırır ve daha fazla hareketli yükün oluşmasına neden olur. Maksimum katkılama seviyesi iletken polimer ve katkı maddesine göre değişir (Ercan 2006).Tablo 5.1’de bazı iletken polimerlerin maksimum katkılama seviyeleri görülmektedir.

Tablo 3.1 Bazı İletken Polimerlerin Maksimum Katkılama Seviyeleri

Polimer	Maksimum katkılama seviyesi
Polipirol	%33 ClO_4^-
Politiyofen	%30 ClO_4^- ; %6 PF_6^-
Polianiline	%42 Cl^-
Poli p-fenilen	%44 Li^+

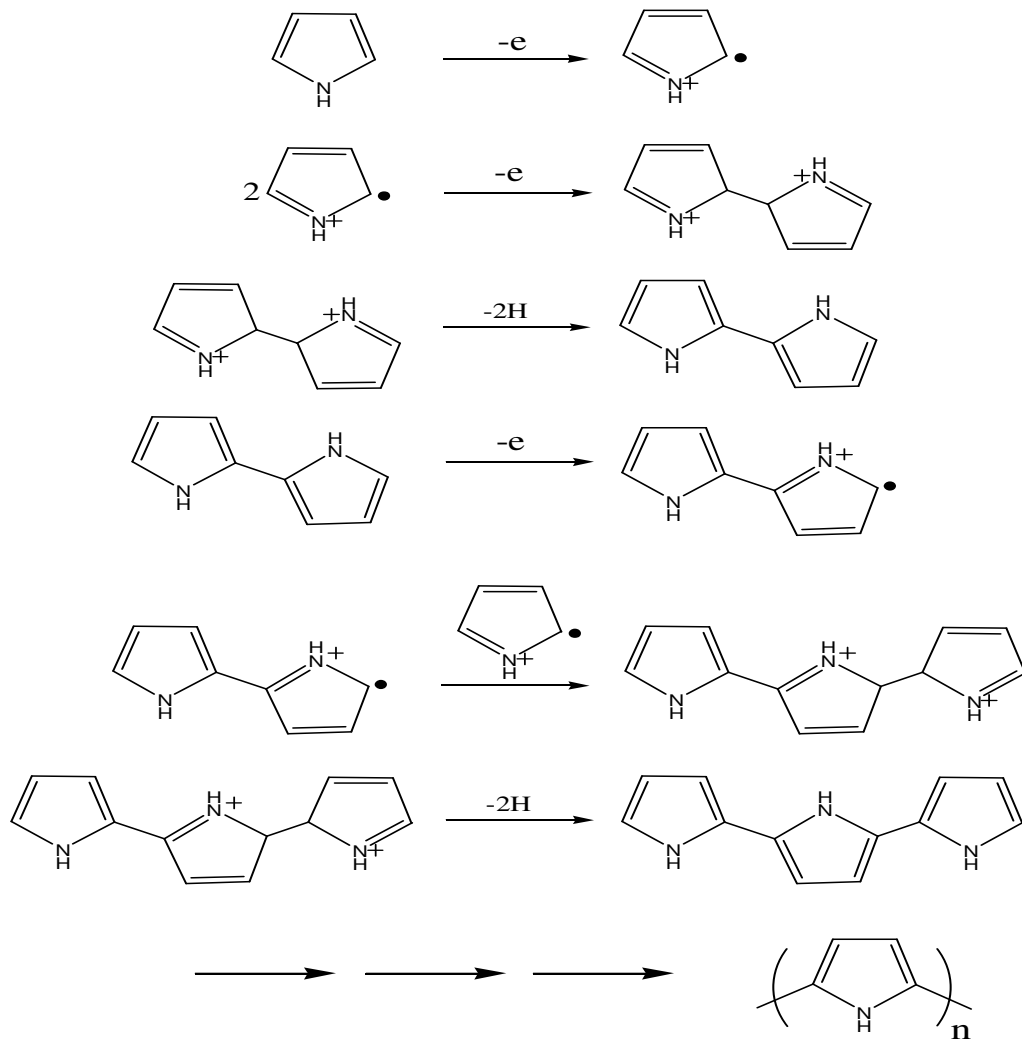
3.4 Polipirol

Polipirol, pirolün elektrokimyasal, kimyasal veya başka bir yöntemle polimerleşmesiyle elde edilir. Pirol beş üyeli hetero halkalı aromatik bir bileşiktir. Ortaklanmamış elektron çiftinin halkaya delokalize olması nedeniyle elektrofilik reaksiyonları benzenden çok daha hızlı gerçekleşmektedir (Kiremitçi, 2004)

Polipirol en çok araştırılan iletken polimerlerden birisidir. Bunun en önemli nedenlerinden biri kolay sentezlenebilmesidir. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonunda toz filmler elde edilirken, kimyasal polimerizasyonunda çökelek halinde, toz, jel, koloidal halde dağılmış veya bir materyel üzerine kaplanmış halde polimer elde edilebilir (Kiremitçi, 2004)

Polipirol ilk kez 1916 'da Angeli tarafından hidrojen peroksit kullanılarak kimyasal yolla sentezlenmiştir. Polipirol aynı zamanda pirol siyahı olarak da bilinmektedir. Şekil 5.2'de pirolün kimyasal polimerizasyonu gösterilmiştir.

Kimyasal polimerizasyonda $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 ve Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} , Mn^{7+} gibi geçiş metalleri içeren tuzlar kullanılır. Sadece $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ yükseltgeyici kullanılması durumunda polimerizasyon hızı artar ancak iletkenlikte azalma görülür. Ayrıca polimerizasyon işleminde kullanılan çözücünün de polimerin iletkenliğine etkisi büyüktür. Aynı polimerizasyon koşullarında çözücü olarak dimetilformamit ve aseton kullanıldığında çok düşük iletkenliğe sahip polipirol elde edilirken; benzen, tetrahidrofuran, kloroform ve asetonitrilde iletkenliğin 20 S/cm den küçük, su, metanol, etanol, pentanolde ise 90 S/cm den büyük olduğu görülmüştür (Özcan, 2008).

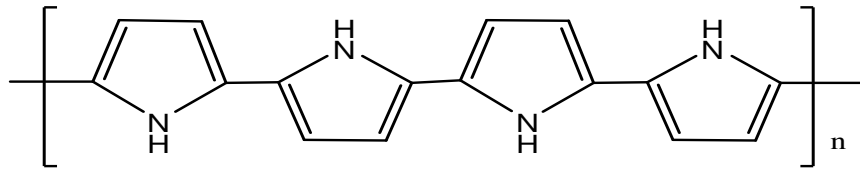


Şekil 3.2 Pirolün Kimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal olarak polipirol ilk defa 1979 yılında Diaz ve çalışma grubu tarafından asetonitril çözeltisi içinde polimerizasyonu gerçekleştirildi. Elektrokimyasal yolla elde edilen filmlerin oda koşullarında $10\text{--}100 \text{ Scm}^{-1}$ iletkenlik gösterdiğini, iletkenliğin soğuma ile azaldığını ve $-193 \text{ }^\circ\text{C}$ de 30 Scm^{-1} olduğunu bildirmişlerdir.

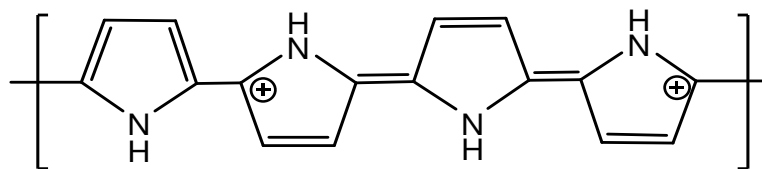
Polipirol farklı formlarda bulunabilir. Örneğin kimyasal katılma yoluyla sentezlenen polipirol yalıtkan halde bulunmaktadır. Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken polimerler ise iki formda bulunabilirler. Bunlar kısmen yükseltgenmiş form ve tamamen yükseltgenmiş formdur. Düşük potansiyel uygulamaları kısmen yükseltgenmiş ve iletkenliği düşük, yeniden sentezlenmesi güç polipirol filmlerinin oluşmasına neden olur. Yüksek gerilim uygulamaları ise tamamen yükseltgenmiş ve elektrokimyasal özellikleri farklı filmler elde edilebilir (Ercan, 2006).

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu meydana gelen nötral polimerin yapısı Şekil 3.3'de gösterilmiştir (Mizoguchi,1997).



Şekil 3.3 Nötral Polipirol Yapısı

Polipirol filmi nötral halde yalıtandır. Ancak film yükselgindikden sonra ortaya çıkan yapı yüksek iletkenlik gösterir. Polipirolün yükseltgenmiş hali şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Yükseltgenmiş Polipirol Yapısı

3.5 Polipirolün Kullanımı

Polipirol çevresel kararlılığı, kolay sentezlenebilmesi ve yüksek iletkenliğe sahip olması nedeniyle yaygın bir ilgi görmektedir ve günümüzdeki teknoloji ile birlikte bir çok uygulama alanında kullanılmaktadır. Polipirolün biosensörler, katı faz olarak, teller, antielektrostatik kaplamalar, elektrokromik pencereler, polimerik piller, korozyon önleyiciler gibi bir çok uygulama alanı bulunmaktadır (Kiremitçi, 2004). Aşağıda polipirolün katı faz olarak kullanılması ile yapılan bazı çalışmaları verilmiştir.

Mohammadi ve arkadaşları, elektrokimyasal fiber kaplama tekniği kullanarak polipirol yüklenmiş dodesil sülfat hazırlamışlar ve hazırladıkları yeni fiberi katı faz mikroekstraksiyon prosedüründe kullanmışlardır. İlk olarak siklik voltametri kullanarak pirol ve sodyum dodesilsülfat içeren çözelti içerisine platin tel daldırılarak elektro kimyasal olarak telin yüzeyi polipirol yüklenmiş dodesil sülfat ile kaplanmış ve bu tel üzerinde bazı polisiklik hidrokarbonların katı faz mikroekstraksiyon tekniği ile GC-MS yardımıyla tayinlerini gerçekleştirmişlerdir (2004).

Wu ve çalışma grubu, bazı organoarsenik bileşiklerinin silika üzerine kaplı polipirol üzerinde türlemelerini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem olarak katı faz mikroekstraksiyon tekniği kullanılmış ve buna eşleşmiş olarak sıvı kromatografi / electrospray iyonizasyon kütle spektrometresi (LC-ESI-MS) ile tayinler gerçekleştirilmiştir. Tayin edilen organoarsenik bileşikleri; monometilarsenik asit, dimetil arsenik asit, arsenobetain ve arsenokilinlerdir (2000).

Mollahosseini ve arkadaşları, katı faz mikroekstraksiyon tekniği ile organoklorür pestisitlerin tayini için çelik fiber üzerine polifosfat yüklü polipirol kaplayarak yeni bir metot geliştirmişlerdir. Kaplama işleminde üçlü elektrot elektrokimyasal tekniğini kullanmışlardır. Numuneler gaz kromatografisi - elektron yakalama dedektörü (GC-ECD) kullanılarak tayin edilmiştir (2009).

Baghari ve arkadaşları, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) eşleşmiş katı faz ekstraksiyonu ile kesintisiz (on-line) bir şekilde su içindeki eser düzeydeki fenolik bileşiklerin zenginleştirilmesine çalışmışlardır. Katı faz olarak kimyasal

oksidasyon ile elde edilen polipirol kullanmışlardır. Çalışmada polipirol yüklü ön deriştirme kolonu hazırlanmış burada zenginleştirme işlemi yapıldıktan sonra analitik kolonunda tayinlerini gerçekleştirilmişlerdir (2004).

Melove çalışma grubu, plazma içindeki antidepresanların polimetilsiloksan/polipirol kaplı karıştırıcı çubuk (stir bar) yardımıyla önce zenginleştirmişler daha sonra sıvı kromatografisi ile analizlerini gerçekleştirmişlerdir (2008).

Zhang ve arkadaşları, polipirol merkezli adsorbanlar üzerinde bazı proteinlerin seçici adsorpsiyon davranışlarını incelemiştir. Farklı yüklenmiş polipiroler kullanmışlardır. Bunlar klorür yüklü polipirol (PPyCl), dodesil sülfat yüklü polipirol (PPyDs), oktadesil sülfat yüklü polipirol (PPyOS) ve aminopropil-trietoksi-silane ile aminlenmiş polipiroldür (N-PPy). Çalışmada BSA ve LSZ proteinleri için polipirol merkezli adsorbenlerin çok iyi birer seçici olduklarını ve bunu adsorpsiyon mekanizmalarından elektrostatik etkileşim, hidrofobik etkileşim ve yüzey kompleks oluşumu ile açıklamışlardır (2006).

Asadollahzadeh ve arkadaşları, çelik tel üzerine elektrokimyasal olarak çok duvarlı karbon nanotüp - polipirol kompositi depo etmişler ve su örnekleri içindeki fatalat esterlerinin katı faz mikroekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Tayinler gaz kromatografisinde yapılmıştır. Deneyde katı faz mikroekstraksiyon verimine etkileyen etmenler incelenmiştir. Gözlenebilme sınırını fatalat esterleri için 0,05 ng/mL – 0,1 ng/mL arasında bulmuşlardır (2010).

Ercan ve arkadaşları, polipirol kullanarak bazı anyon ve katyonların elektrokimyasal katı faz ekstraksiyonunda ekstraksiyon kolonu olarak kullanmışlardır. Kullanılan polipirol elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Klorür, nitrit ve nitrat anyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonu için polipirol, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının elektrokimyasal ekstraksiyonu için aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol kullanmışlardır. Ekstrakte edilen iyonların analizleriiletken dedektörlü iyon kromatografisi sistemiyle gerçekleştirilmişlerdir (2006).

Çelikkan ve arkadaşları, elektrokimyasal olarak karbon destek elektrodu üzerine polipirol kaplıyarak, anodik sıyırma voltametri tekniği ile ağır metal iyonlarından kurşun ve bakırın tayinlerini gerçekleştirmişlerdir (2001).

Tamer ve arkadaşları, elektrokimyasal olarak aşırı yükseltgenmiş polipirol sülfonat sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimer filmi, katı faz mikroekstraksiyon tekniği ile kadmiyum ve nikel iyonlarının eser düzeydeki tayinlerinde kullanılmıştır. Pozitif potansiyelde nikel ve kadmiyum iyonları katı fazda tutunmuş, negatif potansiyelde ise desorpsiyon olmuşlardır. Desorbe olan iyonlar elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edilmişlerdir (2005).

M. Karthikeyan ve arkadaşları, kimyasal polimerizasyonla klorür yüklenmiş polipirol sentezlemişler ve bu polimeri sulu çözeltiler içerisindeki florür iyonlarının gideriminde kullanmışlardır. Deneylerde batch yöntemi kullanmış ve pH, sıcaklık adsorban miktarı, çalkalama zamanı gibi etmenlere bakılmıştır. Elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermi çizilmiştir (2008).

4.BAKIR

4.1 Genel Bilgi

Bakır periyodik tabloda IB grubunun birinci elementi olup gümüş ve altın ile aynı grupta bulunmaktadır. Atom numarası 29 ve mol kütlesi 63.546 olan bakır elementi parlak, dövülebilen, korozyona ve çekmeye karşı dayanıklı, ısı ve elektriği iyi ileten bir geçiş elementidir. Kırmızı bir renkte olan bakır metali altınla beraber kendine has rengi olan tek metaldir. Diğer metallere oranla daha fazla bulunması,, dövülerek işlenebilmesi ve kolayca alaşım yaparak sert bir maddeye dönüşmesi bakırı kullanım açısından önem kazandırmıştır. Tarih boyunca demirden sonra en çok kullanılan ikinci metaldir. Bir çok izotopu bulunan bakırın iki izotopu ^{63}Cu ve ^{65}Cu radyoaktif olmayıp, radyoaktif izotopların kütle numarası ise, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 67 ve 68'dir. Elektron dizilişi genellikle alkali metallereinkinden oldukça farklıdır. Çünkü alkali metallerde dış elektronun çekirdek tarafından çekilmesi bakırdan daha güçlüdür. Tablo 4.1 de bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir. Doğada bakır elementi sülfür ve oksit filizleri halinde bulunmaktadır. Başlıca sülfür filizleri kalkosit (Cu_2S), kalkopirit (CuFeS_2), kovellit (CuS), bornit (Cu_5FeS_4) ve tetrahedrit (Cu_3SbS_3) şeklindedir. Oksit filizleri ise kuprit (Cu_2O), melahit ($[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$), tenorit (CuO), azurit [$2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$] ve turkuaz ($\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8$) şeklindedir. Bakır daha çok sülfür bileşiklerinden %97-%99 saflıkta elde edilmektedir. Bundan daha saf bakır elektrolizle elde edilir(Ayvaz, 2003).

Bakır, bileşiklerinde +1 ve +2 Değerliklerde bulunur (Garret, 1959). Özel durumlarda +3 değerlikli bileşiklerde oluşturabilir. Fakat sulu çözeltilerinde bu değerini yalnızca birkaç saniye koruyabilir. +1 değerlikli bakır iyonu (Cu^+) kendi kendine yükseltgenip indirgendiğinden sulu ortamda serbest halde bulunamaz.

Disproporsiyonasyon denilen bu reaksiyonda bir yandan Cu^{2+} iyonu diğer yandan metalik bakır meydana gelir (Charles, 1987).

Tablo 4.1 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sembölü	Cu
Atom Numarası	29
Atom Kütlesi	63.546
Görünüş	Metalik Kahverengi
Element Serisi	Geçiş Metali
Kristal Şekli	Kübik
Elektron Dizilimi	Ar 3d ¹⁰ 4s ¹
Birinci İyonlaşma Potansiyeli	7.6 eV
Elektronegatifliği	1.9 eV
Yoğunluğu (20 °C' de)	8.93 g/cm ³
Özgül Isısı	0.0919 cal/g ⁰ C)
Özgül Direnci	1.682 mikroohm-cm
Değerlikleri	+1, +2, +3
İzotopları	58-68 arası
Kararlı İzotopları	63 ve 65
Erime Sıcaklığı	1083.4 °C
Kaynama Sıcaklığı	2595 °C
Isı İletkenliği	0.934 W/mK
Sertliği	3.0 Mohs Ölçeği

4.2 Bakırın İnsan Vücudundaki Rolü

Bakırın vücuttaki rolü 19. yüzyıldan beri bilinmektedir. Bakırın vücudumuzdaki miktarı çok düşük de olsa, bu değer normal vücut işlevleri için son derece önemlidir. Organizmaya, bakır birçok yönden gereklidir. Öncelikle bu element birçok önemli enzimin bileşimine girmektedir. Bu sayede kanın, damarların, kırıların ve kemiklerin yapımında görev almaktadır. Bakırdan yoksun bir beslenme, zayıflık ve kan damarları ile kemiklerde narinliğe yol açar. Sinirleri saran koruyucu kılıfın oluşumu da vücuttaki bakır miktarına bağlıdır. Bakır eksikliği halinde, sinir sisteminde sinir impulslarının gereği şekilde iletilmemesine yol açan bozukluklar ortaya çıkar. Diğer bir taraftan,

bakır elementi vücudumuzu güneşin zarar verici morötesi ışınlarından korumaktadır. Çünkü rengini koyulaştırarak deriyi mor ötesi ışınlardan koruyan melanin pigmentinin oluşmasını sağlayan enzimin bir parçasını da bakır elementi oluşturur. Bakır hemoglobinin oluşumunda da önemli bir rolü bulunmaktadır. Yiyeceklerin lezzetini tadabilme duyumuzun da vücutta bakır varlığına bağlıdır.

Bakırın yüksek konsantrasyonu (≥ 3 mg/kg ;vücut ağırlığına göre) ise vücuda zarar vermektedir. Örneğin DNA'ya zarar vererek ur büyümesi ve dolayısıyla kanser gibi tehlikeli hastalıklara sebep olur. Yine bakır elementinin yüksek konsantrasyonu hücre tahribatına neden olur. Kandaki iyonik bakır fazlalığı zehirlenmelere kadar yol açabilmektedir (Ayvaz,2003).

Bakır elementi hemen hemen tüm gıdalarda ve içme sularında bulunduğundan, vücudumuzda bakırın emilim ve atılımı belirli bir düzen içinde yürür. Vücuttaki bakır düzeyi, günlük beslenmedeki bakır, molibden ve sülfat dengesine bağlıdır. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme sularındaki bakır derişimini 0.05-1.5 mg/L olarak belirlemiştir.

4.3 Bakır Tayini ve Yapılan Çalışmalar

İnsan sağlığı açısından büyük öneme sahip olan bakır normal seviyelerin altında veya üstünde olması organizmaya zarar vermektedir. Bundan dolayı insanların kullandığı çeşitli materyallerde, içecek ve besinlerde, çevresel örneklerde ve ilaç örneklerinde bakır konsantrasyonlarının bilinmesi gerekir.

Günümüzde çok sayıda bakır tayin metodu bulunmaktadır. Metot seçerken metodun pratikliği, analiz süresi, uygulanabilirliği ve maliyeti önemlidir. Bundan dolayı katı faz yönteminin AAS ile kombinasyonu bakır derişimi tayininde kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Aşağıda çeşitli numunelerde bu kombine yöntem kullanılarak yapılan bazı bakır tayini çalışmaları verilmiştir.

Soylak ve arkadaşları, katı faz olarak aktif karbon kullanarak bazı eser metallerin pirokateşol violet kompleksleri halinde deriştirilmesini çalışmışlardır. Bakır için pH 4-8

arasında, elüent olarak aseton içinde 1M HNO₃ kullanarak zenginleştirme faktörü 100 ve gözlenebilme sınırı 25 ng L⁻¹ olarak bulmuşlardır (2000).

Ghaedi ve arkadaşları, gül suyu ve süt örnekleri içindeki bakırı tayin edebilmek için Sepabeads SP70'e yüklenmiş N1,N2-bis(4-florobenziladin) ethan-1,2-diamin kullanmışlardır. Okumaları alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle gerçekleştirmişlerdir. Gül suyu ve süt içinde sırasıyla 0.152 µg L⁻¹ ve 0.081 µg L⁻¹ bakır(II) tayin edilmiştir (2009).

Elçi ve Saraçoğlu, kompleksleştirici pirolidin ditiyokarbamat kullanarak Chromosorb-102 reçinesinde bazı eser metallerin tayinini yapmışlardır ve geri kazanım değerleri ≥%95 olarak bulmuşlardır. İçilebilir sulara ve deniz suyu örneklerine bu prosedürü uygulamışlar ve sırasıyla Cu(II) miktarları 1.96 µg/l⁻¹, 1.13µg/l⁻¹ olarak bulunmuştur (2001).

Pourreza ve arkadaşları, adsorbent olarak naphthalene kullanarak bakır demir ve kurşunun metil tiamol kompleksleri şeklinde zenginleştirilmesine çalışmışlardır. Zenginleştirme faktörünü 100 olarak gözlenebilme sınırlarını ise sırasıyla 0.51 µg L⁻¹, 3.1µg L⁻¹, 4.5 µg L⁻¹ olarak bulmuşlardır (2005).

Xiang ve arkadaşları, soya fasülyesi kabuğunu sitrik asitle kimyasal modifiye ederek bakırın tayininde adsorbent olarak kullanmışlardır. pH 8 de ve elüent olarak 1M HCl kullanarak geri kazanımı ≥%95 bulmuşlardır. Çalışmayı göl suyu, süt tozu ve patates örneklerine uygulamışlardır (2009).

Duran ve arkadaşları, Amberlit –XAD2010 ticari reçinesini kullanarak çoklu element tayini yapmışlardır. İlk olarak elementleri sodyum dietil ditiyokarbamat ile kompleksleştirip daha sonra tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Bakır için zenginleştirme faktörünü 100 ve gözlenebilme sınırını 0.12 µg L⁻¹ olarak bulmuşlardır (2006).

Buke ve arkadaşları, Chromosorb 105 dolgulu mini kolon kullanarak pirokateşol violet bakır kompleksini online bir şekilde alevli AAS de tayin etmişlerdir. Yöntem içilebilir su örneklerine uygulanmıştır (2008).

Xie ve çalışma grubu, yeni olarak sentezledikleri gözenekli silika jele modifiye edilmiş gallik asit ile Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) zenginleştirilmesine çalışmışlardır. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) için sırasıyla 15.38, 12.63, 6.09 ve 4.62 mg/g olarak bulunmuştur (2007).

Fathi ve arkadaşları, oktadesil silika diske modifiye edilmiş bis(5-bromo-2-hidroksibenzeldahit)-1-2-propanediimine kullanarak eser düzeydeki Cu (II) tayinini gerçekleştirmişlerdir. Gözlenebilme sınırı 2.4 ng L^{-1} ve reçine ömrü 400 olarak bulunmuştur (2008).

Dindar ve arkadaşları, bazı oksim ligantları (5-Tert-butil-2-hidroksi-benzeldahit oksim ve 3,5- di-tert-butil-2-hidroksi-benzeldahit oksim) ile modifiye edilmiş C18-silika diskleri ile bakır(II) tayini gerçekleştirmişlerdir. Zenginleştirme faktörü her iki ligant kullanımında da 400 olarak bulunmuştur. Çalışma çeşme, nehir ve deniz suyuna uygulanmıştır (2010).

Tuzen ve çalışma arkadaşları, bacillus thuringiensis israelensis bakterisini Dowex optipore V-493 üzerine yükleyerek bakır demir ve çinko tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Geri kazanım değerleri $\geq 95\%$ bulmuşlardır. Yöntemin geçerliliğini NIST SRM elma yaprağı referans maddesi ile karşılaştırarak yapmışlardır. Multi-vitamin tabletleri dializ suları ve bazı yiyecek örneklerine çalışmayı uygulamışlardır.

5.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

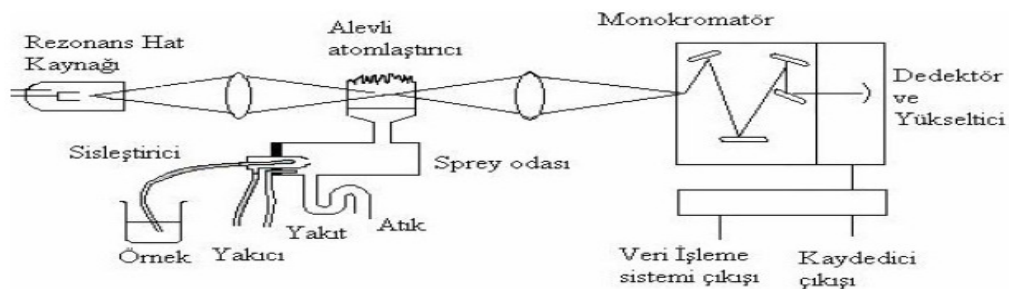
5.1 Giriş

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplamasını esas alan bir yöntemdir. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra atomik buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetiyle etkilemesi gerekir.

Atomik spektroskopi teknikleri içerisinde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), 1950'lerden beri seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. AAS jeolojik, biyolojik, metalurjik, cam, çimento, yağ, sediment, farmakolojik ve atmosferik örnekler gibi çok geniş bir örnek spektrumunda eser metal tayininde sıklıkla kullanılmaktadır.

5.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

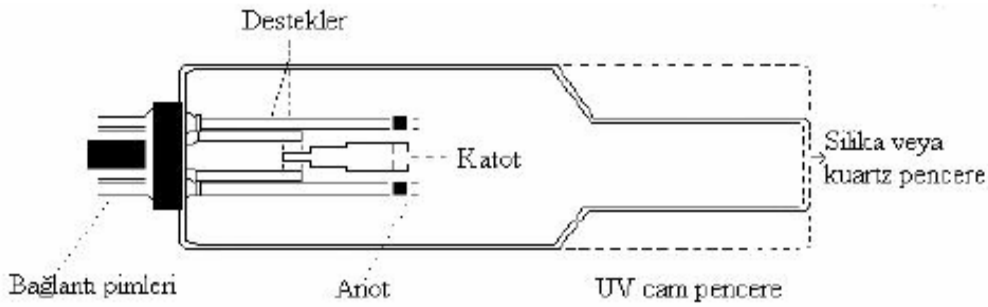
Atomik absorpsiyon spektrometresi ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kayıt sisteminden oluşmaktadır. Şekil 3.1 de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.1 Atomik absorpsiyon spektrometresinin kısımları

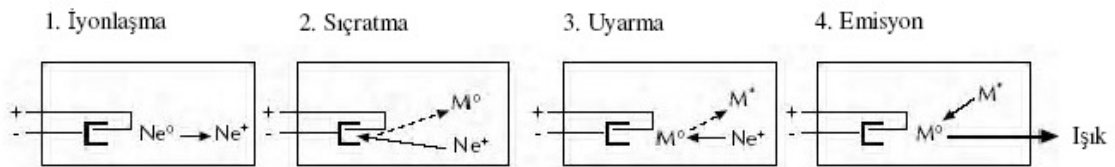
5.2.1 Işın Kaynakları

AAS’de kullanılan ışın kaynakları, oyuk katot lambaları (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), sürekli ışık kaynakları, buhar boşalım lambaları olarak sınıflandırılabilir. Bunlar arasında oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambaları AAS’de daha yaygın kullanılmaktadır. AAS’de en yaygın olarak kullanılan ışın kaynağıdır. Titan tungsten veya tantal gibi elementlerden yapılmış bir anot, silindir veya hilal şeklinde analiz elementinden yapılmış bir oyuk katot vardır. Elementin cinsine göre lambaların katodu analiz edilecek element ile kaplı veya bir alaşımdan yapılmış olabilir. Lamba cam çerper içerisinde düşük basınçta iner gaz (Ar veya Ne) içerir. Şekil 3.2’de, oyuk katot lambasının bir şeması görünmektedir.



Şekil 5.2 Oyuk katot lambası

Oyuk katot lambası, elektrotlar arasında 100-400 volt’luk bir gerilim ve 1-50 mA k bir akımda çalışır. Önce inert gaz atomları iyonlaşır. Bu iyonlar yüksek hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu olaya tozlaşma denir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar. Bu basamaklar şekil 3.3’de verilmiştir(Livkebabcı, 2007).



Şekil 5.3 Oyuk katot lambasının emisyon süreci

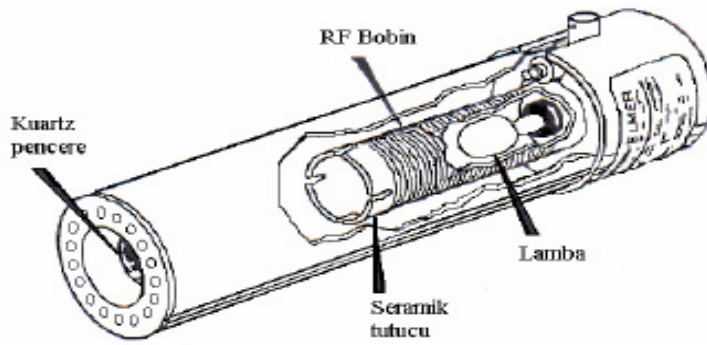
Ne^0 temel düzeydeki neon atomu

Ne^+ pozitif yüklü neon iyonu

Me^0 temel düzeydeki metal atomu

Me^+ Uyarılmış düzeydeki metal iyonu

Elektrotsuz boşalım lambaları, spektrumu ilgilenen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılıır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo frekansı veya mikro dalga ısının sağladığı alanla atomlar uyarılır (Şekil 3.4). Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır. Hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar (Kılıç 1998). Elektrotsuz boşalım lambaları vakum UV bölgede tayin edilen elementler için uygun ışık kaynakları bulunmaması nedeniyle özellikle bu bölgede büyük bir avantaja sahiptir. Ayrıca yine vakum UV bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ısıma siddeti oldukça önemlidir. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir (Höl, 2005)

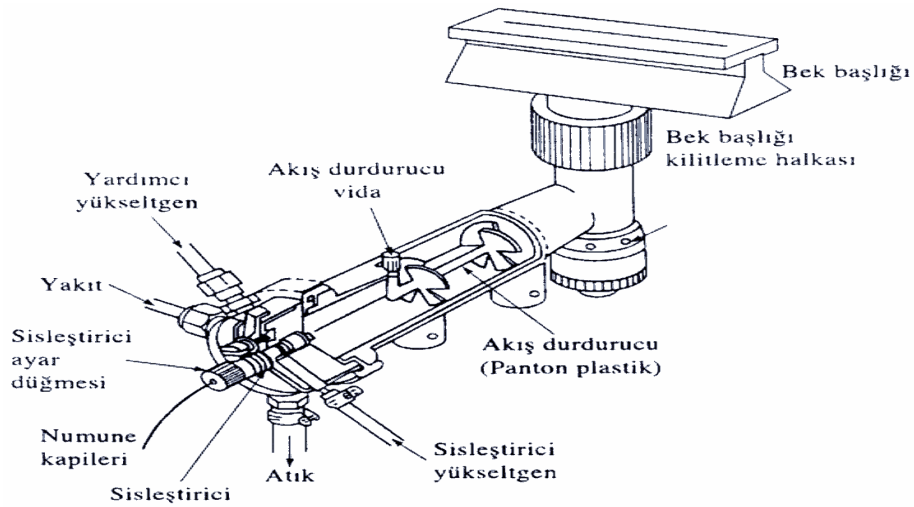


Şekil 5.4 Elektrotsuz Boşalım Lambası

5.2.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının görevi örnekteki iyon yada moleküllerin gaz fazında temel düzeyde atom haline getirmektir. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaştırıcının performansına bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcı alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır (Büyükbaş, 2004). Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karışır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir. İki çeşit yakıcı bulunmaktadır. Bunlar türbülent ve laminar yakıcılar olarak üzere iki yakıcı türü vardır. AAS de kullanılan Laminar yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölmesine havalı sisleştirici ile

püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır (Şekil 3.5).



Şekil 5.5 Bir Laminar Akışlı yakıcı

Alevli atomlaştırıcılarda alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımlarına göre değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımı Hava/Asetilendir. Bu karışımda hem çalışmak kolaydır hem de alevi kararlıdır. Diğer kullanılan gaz karışımları ve oluşan sıcaklıklar aşağıda Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 5.1 Alev Türleri ve Sıcaklıkları

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Diazotoksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Doğal Gaz	Hava	1800

Alevdeki atomlaşmada yanıcı ve yakıcı gazlar kadar bunların oranları da etkilidir. Uygun karışım oranları deneysel olarak belirlenir (Cantle, 1982). Alevli atomlaştırıcılar ucuz ve pratik olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır.

Alevli atomlaştırıcıların ucuz pratik kullanımı olmasına rağmen bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar; sınırlı sayıda element analizi, vakum UV bölgede çalışmaya uygun olmaması, az miktardaki örnekleri analiz edememesi, daha iyi gözlenebilme sınırı ve duyarlılıklarda yetersiz kalmasıdır. Bu yüzden alevsiz atomlaştırıcıların geliştirilmesi bu tür problemlerin ortadan kalkmasını sağlamıştır. Alevsiz atomlaştırmalar soğuk buhar atomlaştırma tekniği, hidrür atomlaştırma tekniği ve elektrotermal atomlaştırma teknikleri olmak üzere alevsiz atomlaştırıcılar vardır. İlk ikisi spesifik elementler için kullanılmaktadır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar daha geneldir. İlk defa 1959 yılında L'vov tarafından geliştirilen iç çapı 0.5 cm uzunluğu 5 cm olan silindirik boru şeklindeki grafit tüp içerisinde elektiriksel akımla atomlaştırma yapılmıştır. Örnek 5–10 µl olarak mikropipet yardımı ile grafit tüpe enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Grafit tüp içinde bulunan platform grafitten yapılmıştır ve örnek giriş deliğinin altına yerleştirilir. Örnek de bu platform üzerine enjekte edilir. Örneğin buharlaştırılması sırasında tüp sıcaklığı hızla yükseldiğinde, atomlaşma doğrudan tüp duvarında değil, platform üzerinde olacağı için atomlaşma gecikir. Sonuç olarak atomlaşma sıcaklığın hızlı değişmediği bir çevre içinde olur ve tekrarlanabilir pikler elde edilir (Livkebabcı, 2007). Sıcaklık programı 4 basamaklıdır. Bunlar sırasıyla, Kurutma Basamağı, Kül Etme Basamağı, Atomlaşma Basamağı ve Temizleme Basamağıdır. Elektrotermal atomlaştırıcıların alev göre birçok üstünlük vardır (Livkebabcı, 2007).

5.2.3 Monokromatör

Monokromatör, analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlardan ayıran optik düzendir. Atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması AAS yöntemine büyük bir avantaj getirir. AAS'de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır (Höl, 2005). Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir, ayırıcılığının büyük olması gerekmez (Özcan, 2001).

5.2.4 Dedektör

Dedektör, monokromatörden çıkan ışını elektrik sinyaline dönüştürür. AAS'de ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürmek de fotoçoğaltıcılar kullanılır. Dedektörler de fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar “dinot” denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir (Özcan, 2001).

5.2.5 Kayıt Sistemi

Sinyal olarak alınan verileri işlemek ve kontrol etmek için cihaz genelde bir bilgisayara sistemine bağlıdır. Verilerin dış ortama iletilmesi monitör veya bir yazıcı ile sağlanır.

5.3 AAS'de Girişimler

Element yada başka bileşiklerin başka bir elementin sinyaline bozmasına girişim denir. Bu bölümde kısaca AAS'de girişimlere değinilecektir.

Kimyasal girişimler; atomlaştırıcıda oluşan kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir. Alevli AAS'de analiz edilecek elementin oksijenle kararlı bileşikler oluşturması sonucu atom derişimi azalır ve dolayısıyla absorpsiyon değeri de olması gerekenden daha küçük elde edilir. GFAAS'de ise kimyasal girişimler başlıca atomlaşma sıcaklığına ulaşılmadan, analitin uçucu bileşikler oluşturarak kısmen veya tamamen grafit tüpten uzaklaşması; normal atomlaşma sıcaklığında veya daha önce analit ve atomlaşmadan kalan (veya kısmen atomlaşmış) matris bileşenlerinin kararlı bileşikler oluşturarak atomlaşmayı geciktirmesi veya önlemesinden kaynaklanır.

Kimyasal girişimler alev veya grafit fırın sıcaklığını arttırarak veya kimyasal çevre değiştirilerek yok edilebilir. Analiti maskeleyen ya da girişim yapan türleri engelleyen reaktifler örneğe eklenerek de kimyasal girişimler engellenir.

İyonlaşma Girişimleri, atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilirler. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalır ve tayin

elementinin sinyali küçülür. Atomlaştırıcı sıcaklığını ayarlayarak veya iyonlaşmayı engelleyici analitten daha kolay iyonlaşan reaktif ilavesi yapılarak bu girişim engellenebilir.

Spektral Girişimler, iki element atomunun veya bir element atomu ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması (pozitif hataya) veya yaymasıyla (negatif hataya) bu girişim oluşur. Bu girişimi önlemek için analiz edilecek elementin diğer hattı seçilir.

Fiziksel Girişimler, kalibrasyon grafiğinin elde edilmesinde kullanılan standart çözeltilerin yoğunluk, viskozite, yüzey gerilim ve benzeri fiziksel özelliklerinin analit çözeltilerinin fiziksel özelliklerinden farklı olmasından kaynaklanır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir.

Zemin Girişimleri, zemin girişimleri çözeltideki çok atomlu türlerin (molekül veya radikaller) ışığı absorplamasıyla meydana gelmektedir. Ayrıca küçük parçacıkların ışığı saçması da çok önemli bir hata kaynağı olmaktadır. Bu girişimleri önlemek için özel yöntemler gerekmektedir. Bunlar; çift hat yöntemi, sürekli ışın kaynağı yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir.

6. DENEL BÖLÜM

6.1 Ölçüm Sistemi

6.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada bakır tayini için Perkin Elmer Model AAS 700 atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Tablo 6.1 de kullanılan FAAS parametreleri verilmiştir.

Tablo 6.1 FAAS Parametreleri

Lamba	Cu Oyuk Katot Lambası
Alev Çeşiti	Hava-Asetilen
Dalga Boyu	324,8 nm
Slit Genişliği	0,7 nm
Lamba Akımı	30 mA
Hava Akış Hızı	17 L dk ⁻¹
Asetilen Akış Hızı	2 L dk ⁻¹

Ölçümler mikroenjeksiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bunun için sisleştirciye bağlı kapiler ucuna yerleştirilen bir mikropipet ucunun içine 75 µL örnek çözeltisi hızlı ve kesiksiz olarak mikropipet yardımıyla enjekte edilir. Belirtilen miktardaki enjeksiyonlarla elde edilen geçişli sinyal yükseklikleri, sürekli sinyallerle aynı yüksekliktedir (Berndt ve Ark, 1978 ; Elçi ve Ark, 1990)

6.1.2 pH metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için Crison GLP 22 ve WTW 720 marka pH metreler kullanılmıştır.

6.1.3 Analitik Terazı

Tartımlar OHAUS marka $\pm 0,0001$ duyarlılıktaki analitik terazide yapılmıştır.

6.1.4 Zenginleştirme Kolonu

Bakır iyonlarının zenginleştirilmesi için boş katı faz ekstraksiyon tüpleri (6 mL) kullanılmıştır. Boş polipropilen katı faz ekstraksiyon tüpleri Supelco firmasından sağlanmıştır. Tüplerin alt kısmına PTFE'den yapılmış diskler yerleştirilmiştir.

6.2 Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde daima deiyonizer ve ters ozmozla elde edilen direnci en az 18 M Ω olan deiyonize-saf su kullanılmıştır. Çalışma boyunca kullanılan gerekli metal tuzları, nitrik asit, asetik asit, sodyum asetat, amonyak ve amonyum klorür analitik saflıktadır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler, polietilen şişelerde muhafaza edilmiştir.

Bakır(II) stok çözeltisi 1000 $\mu\text{g/mL}$ 'lik standart stok çözeltilerinden seyreltme yoluyla hazırlanmıştır.

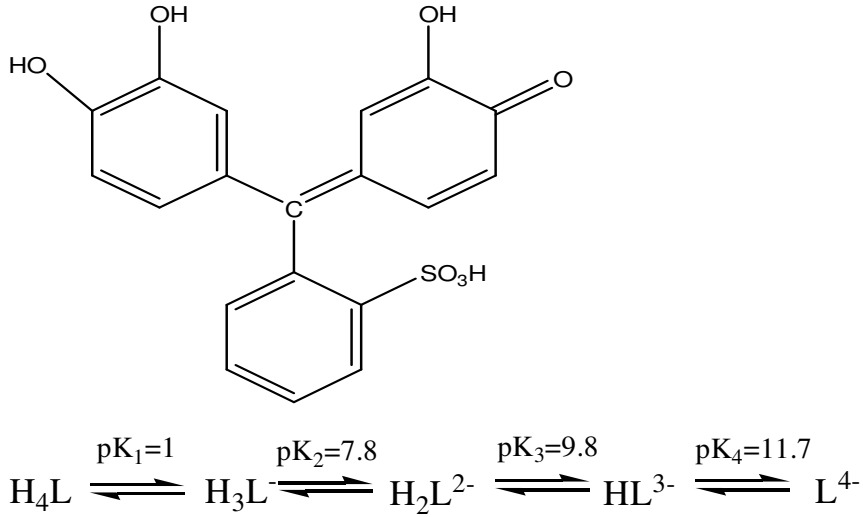
Seyreltik nitrik asit çözeltileri, % 65 (m/m)'lik (d=1,4 g/mL) derişik nitrik asit çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

Model çözeltinin pH'ı, pH 2-3 fosfat tamponu, pH 4-6 asetik asit –amonyum asetat, pH 8-10 amonyak-amonyum tamponu ile sağlanmıştır.

Pirokateşol viyole (PV) çözeltisi, Merck'den alınan reaktiften %0,05 (w/v)'lik olarak su ile hazırlanmıştır. Çözelti günlük taze olarak hazırlanmış ve kullanılmıştır.

Pirokateşol viyolel bir çok metalle (Be, Al, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Pb, V, Zn) kompleks yapan bir ligandır. İyi bir indikatördür. Suda çok kolay şekilde çözünür.

PV'nin yapısı ve pKa değerleri şekil 6.1 de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Pirokateşol Viyolelin Yapısı ve pKa değerleri

Klorür katkılı polipirol sentezi için pirol (%99) Merck firmasından, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%97) Aldrich firmasından sağlanmıştır.

6.3 Klorür Katkılı Polipirol Sentezi

Klorür katkılı polipirol (PPyCl) kimyasal oksidasyon polimerizasyon metodu ile sentezlenmiştir. Polimerizasyon sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. 150 ml $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13.5 g, 0.05 mol) çözeltisi hazırlanarak bu çözelti üzerine damla damla 1.75 mL (0.025 mol) pirol (monomer) çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcı üzerinde 3 saat karıştırıldı. Polimerizasyon bittikten sonra oluşan siyah tanecikler süzülerek önce su daha sonra metanol ve tekrar su ile yıkanarak 18 saat süre ile 40 °C'de etüvde kurutuldu (X. Hang, 2005).

Oluşan PPyCl istenilen miktarlarda tartılarak, boş katı faz ekstraksiyon tüplerine doldurulmuştur.

6.4 Klorür Katkılı Polipirol Yüklü Kolon ile Önderiştirme

Zenginleştirme çalışmaları öncelikle model çözeltilerde gerçekleştirildi. Bu amaçla 5 µg Cu içeren 25 mL'lik model çözeltiler istenilen pH'lara 2 mL tampon çözelti eklenerek tamponlandılar. Model çözeltilere, şelatlaştırıcı reaktif olarak kullanılan %0.05'lik PV çözeltisinden 2 mL eklendi. Vakum altında kolondan önce saf su ve düşünülen tampon çözelti geçirilerek kolon şartlandırıldı. Bu işlem her deriştirme öncesi tekrarlandı. Şartlandırılan kolondan model çözelti 2 mL/dk akış hızıyla geçirildi. Oluşan bakır-PV kompleksi kolonda tutulduktan sonra elüasyon için 2 mL/dk akış hızıyla 3 mL 2 M HNO₃ çözeltisi geçirildi. Zenginleştirilmiş model çözelti (3mL) buharlaştırma işlemine tabi tutularak 1 mL olana kadar buharlaştırıldı ve mikro-enjeksiyon tekniği ile FAAS'de tayin edildi.

Her elüasyon işleminden sonra kolonun temizlenmesi için 5 mL 2M HNO₃ çözeltisi geçirildi. Kolon her kullanımda önce saf su daha sonra tampon çözelti ile şartlandırıldı. Çalışma boyunca iki tane paralel kolon kullanıldı. Kolonlar 500 defadan fazla kullanıldı.

6.5 Su Analizleri

Çalışmada 3 tane farklı su analizi yapıldı. Bunlar çeşme suyu (Pamukkale Üniversitesi Laboratuvarı), atık su (Denizli Atık Su Toplama Merkezi) ve Karahayıt sıcak suyudur. Her üç suda kullanılmadan önce 0.45 µm selüloz asetat membrandan vakum altında filtre edilerek, pH 5 'e tamponlandı. Kullanılmak üzere buzdolabında saklandı.

6.6 Deneysel Bulgular

Model çözeltilerde bulunan bakır elementinin tayini için PPyCl reçinesi ile dolgululu kolonda zenginleştirme işlemi yapıldı. Zenginleştirme işlemi, çözelti pH'ı, örnek hacmi, eluent hacmi, akış hızı ve matriks iyonlarının etkisi parametreleri yönünden optimize edildi.

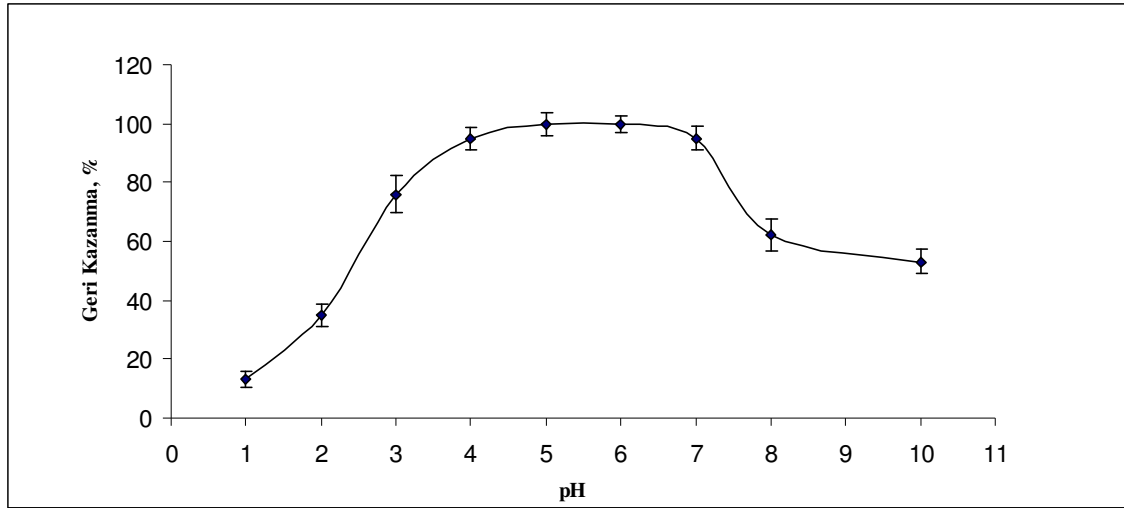
6.6.1 pH Etkisi

Katı faz ekstraksiyonunda çözeltinin pH'ı anahtar bir rol oynamaktadır. Bunun nedeni hem adsorbanın fonksiyonel gruplarının farklı yüklerde bulunmasına hem de metal-şelat kompleks oluşumuna ve oluşan komplekslerin farklı değerlikte bulunmasına neden olmaktadır. Çalışmada ilk olarak pH 2-10 arasında PV ile kompleks yapan Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, Mn, Zn metallerinin geri kazanılmaları incelendi. Her bir pH da dört paralel çalışma yapıldı. Geri kazanma değerleri bu dört paralel ortalaması olarak verildi. Sonuçlar Tablo 6.2'de gösterilmiştir.

Tablo 6.2 Bazı Metallerin Geri Kazanılmasına pH Etkisi

Geri Kazanma, %							
pH	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd	Mn	Zn
2	34	7	7	11	5	5	21
4	95	18	27	23	11	10	43
6	100	34	32	28	23	15	31
8	62	52	17	4	42	2	54
10	53	88	56	44	64	80	92

Yukarıdaki metaller üzerinde pH'ın geri kazanma değerleri incelendiğinde Cu(II) metalinin kantitatif şekilde geri alındığı görüldü. Bakırın daha geniş şekilde pH taraması yapıldı. Şekil 6.2'de bakırın geri kazanılmasına pH etkisi gösterilmiştir. Görüldüğü gibi pH 4-7 arasında Cu(II) iyonları kantitatif şekilde geri kazanılmıştır. Deneylerimiz boyunca pH 5 de çalışılmaya karar verildi.

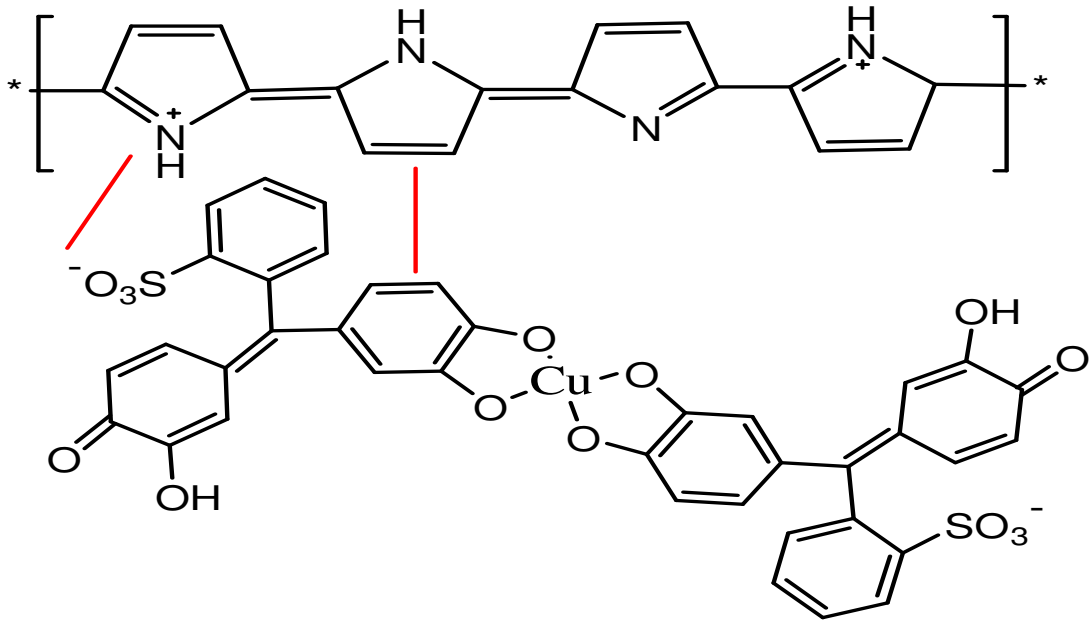


Şekil 6.2 Bakırın Geri Kazanılmasına pH Etkisi (N=4)

pH'ın Cu-PV/PPyCl etkileşimine etkisi şu şekilde açıklanabilir;

- Cu-PV kompleksi en kararlı kompleksini pH 4-6 arasında oluşturmaktadır (Marczenko,1986).

- PV'nin pKa değerleri sırasıyla 1; 7.82; 9.76; 11.79'dur. Bu değerlere göre Cu-PV kompleksinin kantitatif geri kazanımında ki kompleks şekli $\text{Cu}(\text{PV})_2^{2-}$ 'dir. PV monoanyonik şekildedir ve katı faz olarak bulunan PPy^+Cl^- 'deki Cl^- iyonuyla yer değiştirebilir. Bununla beraber π - π etkileşimi de geri kazanımda azda olsa etki edebilmektedir. Şekil 6.3'de PPy^+Cl^- - $\text{Cu}(\text{PV})_2^{2-}$ etkileşimi görülmektedir.



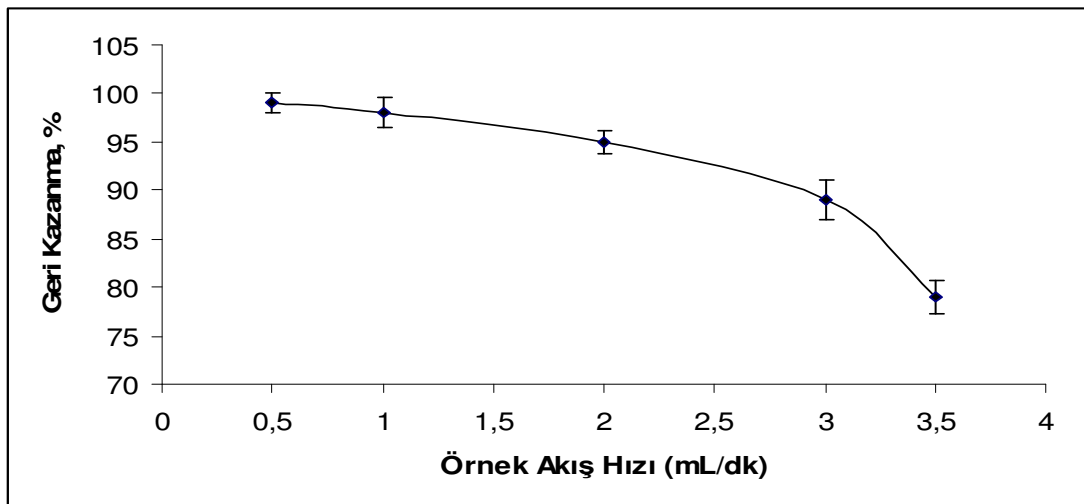
Şekil 6.3 PPy^+Cl^- - $\text{Cu}(\text{PV})_2^{2-}$ etkileşimi

- $\text{Cu}(\text{PV})_2^{2-}$ kompleksinde ki SO_3^- fonksiyonel grubu pH azaldıkça sülfonik asit şekline dönmektedir. Buda kompleksin anyonik formunu azaltmakta ve Cl^- iyonuyla yer değiştirmesini engellemektedir.

- Bazık ortama gidildikçe geri kazanmanın düşmesi ise PPy^+Cl^- 'ün deprotonazisyonudur. PPy^+ 'ün kationik özelliği azalmakta ve bu da komplekse ilgisini azaltmaktadır.

6.6.2 Örnek ve Elüent Akış Hızı Etkisi

Geri kazanma verimine örnek ve elüent akış hızının etkisini incelemek amacıyla optimize edilen şartlarda 0.5 ile 3.5 mL/dk arasında değişen hızlarda örnek çözelti ve elüent kolondan geçirildi. Sonuçlar Şekil 6.4'de verilmiştir. Örnek akış hızı olarak 1-2 mL/dk seçildi.

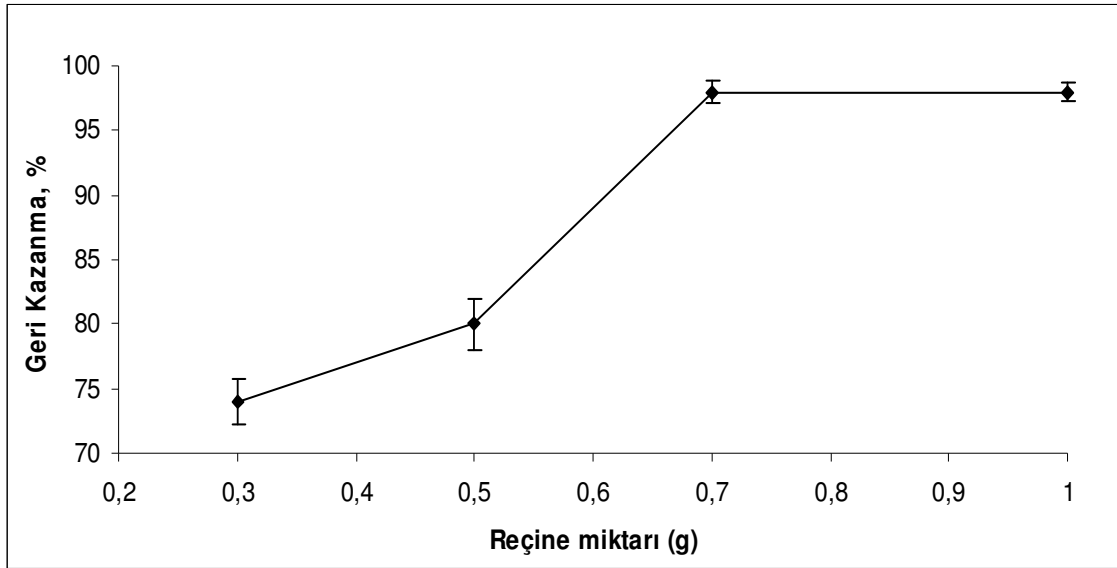


Şekil 6.4 Örnek Akış Hızının Bakır Geri Kazanılmasına Etkisi (N=4)

Aynı hız aralığında elüent akış hızıda tarandı ve en uygun akış hızı olarak 2 mL/dk seçildi.

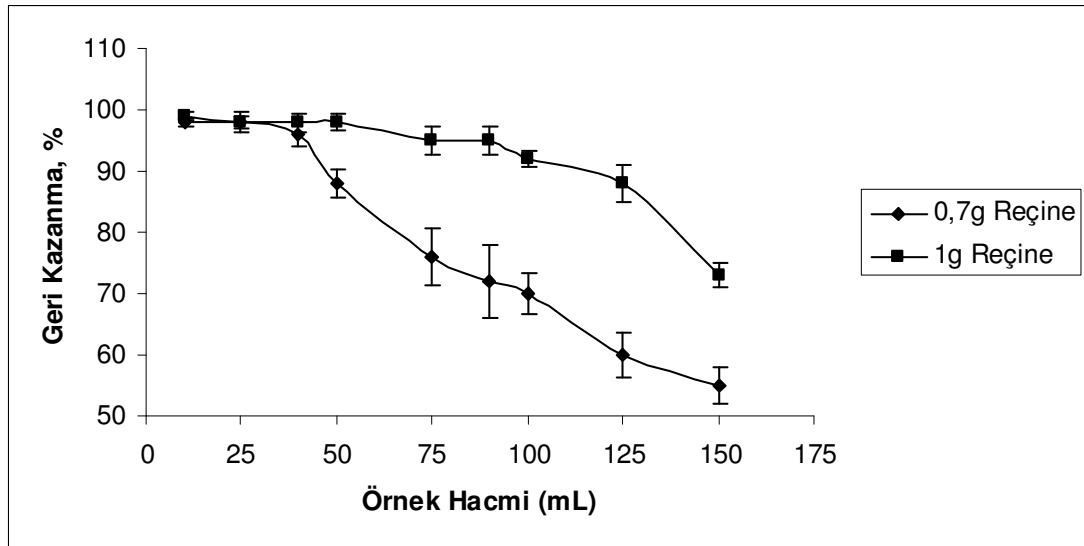
6.6.3 PPyCl miktarı ve Örnek Hacminin Etkisi

Adsorban miktarı katı faz ekstraksiyonunda önemli bir parametredir. Bundan dolayı model çözeltiler kullanılarak PPyCl'ün miktarı 0.3-1.0g arası tarandı. Sonuçlar Şekil 6.5'de gösterilmiştir.



Şekil 6.5 Bakırın Geri Kazanılmasında PPyCl Miktarının Etkisi

Şekilde görüldüğü gibi reçine miktarı arttıkça geri kazanım artmıştır. 700 mg PPyCl'den sonra kantitatif olarak bakırı geri kazanımı sağlanmıştır. Örnek hacmi ile reçine miktarı arasında önemli bir ilişki vardır. Bundan dolayı kantitatif olarak geri kazanma sağladığımız 0.7g ve 1.0g reçine içeren iki farklı kolonda, 10-150 mL aralığında örnek hacmi tarandı. Sonuçlar Şekil 6.6'de gösterilmiştir.



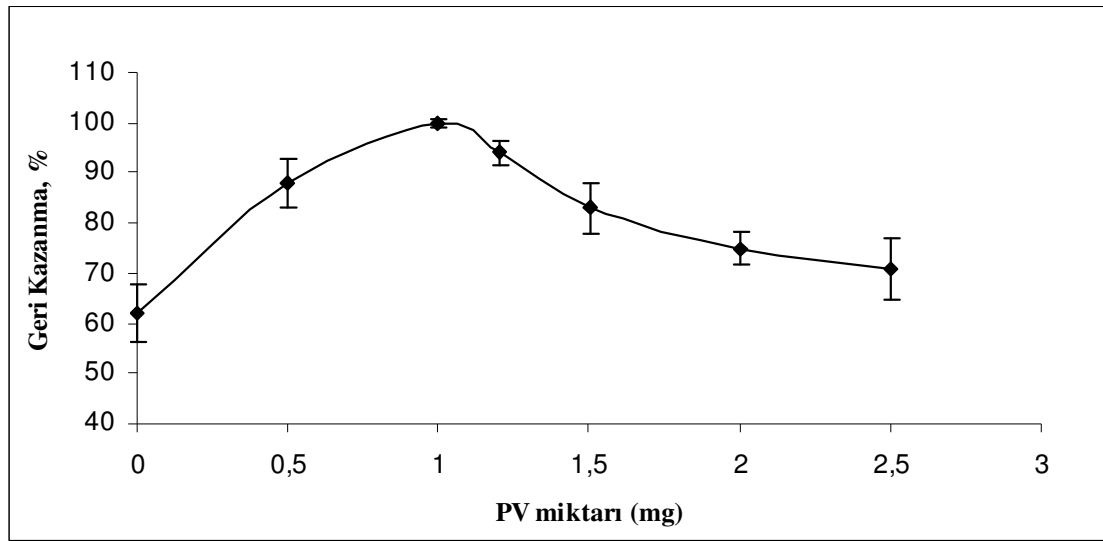
Şekil 6.6 Bakırın Geri Kazanılmasında Örnek hacmi Etkisi

Sonuçlarda görüldüğü gibi 0.7 g reçine ile 40 ml örnek hacminden sonra bakırın geri kazanımı kantitatif değer altına inerken, 1 g reçine kullanılarak 90 mL'ye kadar

ulaşmıştır. Bakırın geri kazanımında 0.7 g reçinede elüent olarak 2 mL 1 M HNO₃, 1.0 g reçinede 3 mL 2 M HNO₃ yeterli olmuştur.

6.6.4 Ligant Miktarının Etkisi

Bakır(II) iyonlarının geri kazanımında ligant miktarının etkisi incelendi. Model çözelti içerisine 0 ile 2.5mg arasında PV eklenecek geri kazanma değerlerine bakıldı. Şekil 6.7’de bakırın geri kazanılmasında PV miktarının etkisi görülmektedir.



Şekil 6.7 Bakırın Geri Kazanılmasında PV Miktarının Etkisi

Yukarıda da görüldüğü gibi 1mg’a kadar PV miktarı arttıkça geri kazanma artmıştır. 1 mg PV miktarından sonra geri kazanma düşmektedir. Bunun nedeni Cu-PV şelatının yanında kompleks oluşturmayan PV iyonları ile yarışmalı hale gelmesi olarak açıklanabilir. Optimum ligant miktarı 1 mg olarak seçildi.

6.6.5 Elüent Türü, Hacmi ve Derişimi Etkisi

Katı faz ekstraksiyonunda metallerin veya metal-şelat komplekslerinin geri kazanılmasında birçok asit çözeltisi kullanılmaktadır. Bu çalışmada elüent olarak HNO₃ kullanılmıştır. Nitrik asidin FAAS’de interferans etkisi olmaması da bir avantaj sağlamıştır.

Yüksek zenginleştirme faktörü sağlamamız için örnek hacmimizin olabildiğince yüksek, elüent hacmimizin olabildiğince küçük olması gerekmektedir. Bundan dolayı iki farklı miktarda reçine içeren kolonda ayrı ayrı elüent derişimi ve hacmi tarandı.

0.7 g reçine kullanılarak elüent hacmi 1-10 mL aralığı tarandı ve 2 mL altında kantitatif olarak bakırın alınmadığı görüldü. Bunun üzerine 1 mL elüent hacmi ile 1-4 M HNO₃ derişimi tarandı fakat kantitatif olarak bakırın geri kazanımı sağlanamadı.

1 g reçinede ilk olarak 2 mL elüent hacmi ile HNO₃ derişimi taranmıştır. Sonuçlar Tablo 6.3 de gösterilmiştir.

Tablo 6.3 Bakırın Geri Kazanımında 2 mL Elüent hacmi ile Nitrik Asit Derişim Taraması

Nitrik Asit Derişimi (mol/L)	Geri Kazanma Değerleri, %
1	15
2	48
4	66

Tabloda görüldüğü gibi kantitatif olarak geri kazanılma sağlanılamamıştır. Bu sebepten dolayı elüent olarak 2 M HNO₃ seçilerek elüent hacmi taranmıştır. Sonuçlar Tablo 6.4’de gösterilmiştir.

Tablo 6.4 Bakırın Geri Kazanımında 2 M HNO₃ Kullanılarak Elüent Hacmi Taraması

Elüent Hacmi (mL)	Geri Kazanma Değerleri, %
2	48
2.5	88
3	97

Yukarıda görüldüğü gibi 1.0 g reçine kullanılarak 3 mL 2 M HNO₃ ile bakırın geri kazanılması mümkündür.

Sonuç olarak 90 mL örnek hacmine sahip bakır içeren bir çözeltilerden 1.0 g reçine kullanılarak 3 mL 2 M HNO₃ ile bakırın kantitatif alımı sağlanmıştır. Zenginleştirme faktörü bu şekilde 30 bulunmuştur. Çalışmada 3 mL analiti 1 mL'ye buharlaştırarak FAAS'de mikroenjeksiyon tekniğiyle okuma yapılmış ve zenginleştirme faktörü 30'dan 90'a çıkarılmıştır.

6.6.6 Yabancı İyon Etkisi

Yöntemin gerçek numunelere uygulanma aşamasında ortamda bulunabilecek bazı alkali ve toprak alkali katyonları ile anyonların ve bazı eser metallerin geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilen analit iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. İncelenen örneklerde olabilecek iyonlardan Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, HPO₄⁻, Cl⁻, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Cr³⁺ ve Fe³⁺ etkisi incelendi. Bunların yanında deneylerde tampon olarak kullanılan CH₃COO⁻ iyonu da incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 6.5'de verilmiştir.

Tablo 6.5 Bakırın Geri Kazanılmasına Matriks İyon Etkisi

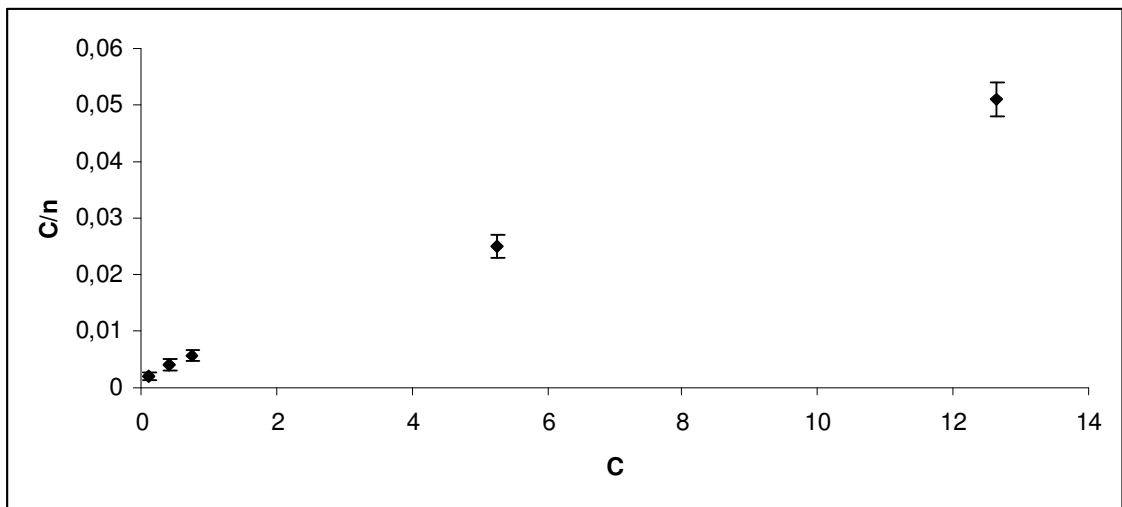
İyonlar	Eklenen	Tolere edilebilen Miktar (mg/L)
Na ⁺	NaNO ₃	40000
K ⁺	KNO ₃	40000
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	20000
Mg ²⁺	MgSO ₄ ·7H ₂ O	20000
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	5000
SO ₄ ²⁺	(NH ₄) ₂ SO ₄	30000
HPO ₄ ⁻	NaHPO ₄ ⁻	30000
Cl ⁻	NaCl	1200
CH ₃ COO ⁻	NH ₄ CH ₃ COO	4000
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	700
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	700
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	700
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	700
Mn ²⁺	MnSO ₄ ·H ₂ O	700
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	75

Fe ²⁺	FeSO ₄ ·7H ₂ O	75
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	700
Hg ²⁺	HgCl ₂	700

Çalışmada tampon olarak kullanılan CH₃COO⁻ iyonlarının tolere edilebilen miktarı 4000 mg/L olarak bulunmuş ve bu miktar üstüne çıkılmamıştır. Ayrıca ortamda 1200 mg/L üstünde Cl⁻ iyonu bakırın geri kazanımına olumsuz etkisi görülmüştür. Bunun nedeni Cl⁻ iyonları ile Cu-PV komplekslerinin bir yarış haline girmesi olarak düşünüldü. Çalışılan su örneklerinde klorür iyonu tolere edilebilen değer in altındadır.

6.6.7 Klorür Katkılı Polipirolün Adsorpsiyon Kapasitesi

Adsorpsiyon kapasitesi, çözeltide bulunan analitin alınması için ne kadar adsorban gerektiğinin belirlenmesi için önemli bir faktördür. Bundan dolayı kullanılan PPyCl reçinesinin bakır iyonu için adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. 40-400 µg arasında bakır içeren çözeltiler PV şelatları şeklinde 0.7 g PPyCl reçinesine önce yüklendi daha sonra elüe edilerek geri kazanımlar, her farklı miktardaki bakır çözeltisi için belirlendi. Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanıldı. Langmuir adsorpsiyon izotermi $C/n=1/n_m k + C/n_m$ şeklindedir. Burada 'n' birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), 'C' adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu, 'k' adsorpsiyon sabiti ve 'n_m' adsorpsiyon kapasitesidir. Sonuçlara göre çizilen adsorpsiyon grafiği Şekil 6.8'de gösterilmiştir. PPyCl' ün bakır için adsorpsiyon kapasitesi (n_m) 388 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 6.8 PPyCl Üzerinde Bakırın Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

6.7 Analitik Uygulama

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi çeşme suyu, atık su, Karahayıt sıcak su örneklerinde ki Cu(II) içeriklerinin belirlenmesinde kullanıldı. Bütün örnekler 1 g PPyCl içeren kolonlarda çalışıldı. 90 mL örnek alınarak zenginleştirme prosedürü uygulandı. Sonuçlar Tablo 6.6 ve 6.7’de gösterilmiştir

Tablo 6.6 Bazı Su Örneklerine Yöntemin Uygulanması

Örnek	Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	Geri Kazanma (%)
	0	Gözlenemedi	Gözlenemedi
Çeşme Suyu	0.5	0.50	100
	2	1.95	98
	4	3.92	98
Atık Su	0	0.27	-
	0.5	0.74	94
	1	1.24	97
	2	2.15	94
Karahayıt Sıcak Suyu	0	0.22	-
	0.25	0.45	92
	1	1.16	94
	2	2.30	104

Tablo 6.7 Bazı Su Örneklerinde Bulunan Bakır Konsantrasyonu

Örnek	Bakır Konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)
Çeşme Suyu	<Tayin Sınırı
Atık Su	2.29 ± 0.21 (n=5)
Karahayıt Sıcak Suyu	2.80 ± 0.18 (n=6)

6.8 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

PPyCl adsorbantı kullanılarak geliştirilen zenginleştirme metodu ile Cu(II)’nin belirlenmesinde 0-0.004 $\mu\text{g/mL}$ derişim aralığında kalibrasyon doğrusu çizildi. Kalibrasyon denklemi $A=1.3322 \times C [\text{Cu}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 8.5 \times 10^{-3}$ ($r = 0.9987$) olarak bulundu. Zenginleştirme yöntemi uygulanmadan , 0-4 $\mu\text{g/mL}$ Cu(II) derişim aralığında bulunan kalibrasyon denklemi $A=0.0153 \times C [\text{Cu}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 1.87 \times 10^{-3}$ ($r = 0.9992$)’dir.

Denklemlerde 'A' absorbans 'C' derişimidir. Deneysel zenginleştirme faktörü kalibrasyon denklemlerin eğimlerinin oranı ile 87 olarak hesaplandı. Teorik olarak zenginleştirme faktörü, örnek hacminin(90 mL) son hacime (1mL) oranı ile 90 olarak bulundu.

PPyCl reçinesi ile dolgulu kolonda geliştirilen ayırma-zenginleştirme metodunun doğruluğunu belirlemek amacıyla sertifikalı referans BCR 715 Atık Su-SRM örneğinin analizi yapıldı. Sonuçlar Tablo 6.8 de verilmiştir.

Tablo 6.8 Sertifikalı Referans Örnek Analizi

Sertifikalı Değer µg/L	Bulunan µg/L ($x \pm t s/\sqrt{n}$, n=4)	Bağıl Hata, %
0.90	0.93±0.06	+3.33

Sonuçlara göre referans madde ile yapılan çalışmada sertifikalı değer ile bulunan değer arasında önemli bir fark olmadığı görüldü. Bağıl hata % +3.33 olarak bulundu.

Yöntemin gözlenebilme sınırı tayininde 20 tane kör numune okunarak bu değerlerin ortalaması ve standart sapmasının 3 katı ile toplanarak kalibrasyon denkleminde yerine konuldu. Bulunan derişim zenginleştirme faktörüne bölündü ve gözlenebilme sınırı 0.87 µg/L olarak bulundu.

Bağıl standart sapma, farklı günlerde 20 tane model çözeltiye yöntemin uygulanmasıyla %3.4 olarak bulundu.

6.9 Yöntemin Litaratürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Yöntem son zamanlarda anyon değiştirici adsorbanlar kullanılarak yapılan katı faz ekstraksiyon çalışmaları ile karşılaştırıldı. Tablo 6.9'da karşılaştırmaları görünmektedir.

Tablo 6.9 Geliştirilen Yöntem ve Litaratür Karşılaştırılması

Ekstraksiyon yöntemi	Ekstraksiyon Sistemi	Analit	EF	LOD (µg/L)	RSD (%)	E _r (%)
Katı faz ekstraksiyonu (Narin, 2000)	Activated carbon/ pyrocatechol violet	Cu	100	0.025	<8	-
Katı faz ekstraksiyonu (Afzali, 2006)	Tetradesildimetil-enzillamonyumklorür-analcime zeolit/ pirokateşol violet muamele edilmiş	Cu	200	0.05	5.4	-7.5
Katı faz ekstraksiyonu (Tuzen, 2009)	Dowex Optipore SD-2/5-metil-4-(2-thiazolylazo) resorsinol	Cu	50	1.03	7	+3.3
Katı faz ekstraksiyonu (Ngeontae, 2009)	Amidoamidooksim silika	Cu	20	9	<4	(-4)-(+1)
Katı faz ekstraksiyonu (Poureza, 2005)	Naftalen metiltrioktil amonyumklorür/ metil timol mavisi	Cu	100	0.54	1.4	-
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Liang, 2010)	Amino asit	Cu	22	5	2.8	-
Dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (Mohammadi, 2007)	1,2-diklorobenzen-ethanol	Cu	-	0.5	1.4	-
Elektrokimyasal (Baca, 2005)	Civa film elektrot	Cd, Tl, Pb	-	13	-	7.5
Elektrokimyasal yükleme ve boşaltma (Pretty, 1998)	Cam karbon elektrot	Cu	30	1.4	2.3	-
Birlikte çöktürme (Soylak, 2005)	Erbiyum hidroksit	Cu, Mn, Co, Cr, Fe, Pb	25	0.04-0.87	1-9	1.9-8
Katı faz ekstraksiyonu	PPyCl/ pirokateşol viyolet	Cu	90	0.87	3.4	+3.3

*EF: Zenginleştirme faktörü *LOD: Gözlenebilme sınırı *LOD: Gözlenebilme sınırı *E_r: Bağlı hata

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi geliştirilen yöntem zenginleştirme faktörü gözlenebilme sınırı, bağlı standart sapma ve bağlı hata yönünden birçok yönteme göre daha iyidir.

7.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada eser düzeydeki Cu(II) elementinin PPyCl ile dolgulu kolonda zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Cu(II)'nin pirokateşol viyoleto kompleksinde PPyCl üzerinde tutunması sağlanmış ve 1-2M HNO₃ ile elüasyonu yapılmıştır. Sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Bakır(II) elementinin kolonda kantitatif tutunması için optimum şartları belirlemek amacıyla çalışmalar yapıldı. İlk olarak optimum örnek pH'ını belirlemek amacıyla gerekli tampon çözeltiler kullanılarak, model çözelti ortamı pH 1-10 aralığında ayarlanarak, eser düzeydeki elementlerin geri kazanım verimleri incelendi (Tablo 6.2). Fakat diğer metallerle kantitatif geri kazanım sağlanamadığı için sadece Cu(II) iyon önderiştirilmesi için değişkenler optimize edildi (Şekil 6.2). Cu(II) iyonun kantitatif geri kazanımı (R > %95) için en iyi pH'ın 5 olduğu bulundu.

Bakır(II)'nin geri kazanımına örnek ve elüent akış hızının etkisini incelemek için model çözeltiler 0.5-3.5 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Örnek akış hızı 1-2 mL/dk, elüent akış hızı 2 mL/dk olarak belirlendi (Şekil 6.4).

Zenginleştirme faktörünü etkileyecek parametrelerden olan örnek hacmi ve bununla paralel olarak reçine miktarı incelendi. 0.3-1 g PPyCl içeren kolonlardan model çözeltiler geçirildi. 0.7 g'dan sonra kantitatif bakırın geri kazanımı sağlandı (Şekil 6.5). Örnek hacmi kantitatif olarak geri kazanım sağlanan 0.7 g ve 1.0 g reçine dolgulu iki farklı kolonda 10-150 mL aralığında incelendi. 0.7 g reçine ile 40 ml örnek hacminden sonra bakırın geri kazanımı kantitatif değer altına inerken, 1.0 g reçine kullanılarak 90 mL'ye kadar çıkıldı (Şekil 6.6). Bakırın geri kazanımında 0.7 g reçinede elüent olarak 2

mL 1 M HNO₃, 1.0 g reçinede 3 mL 2 M HNO₃ yeterli oldu. 1.0 g reçine kullanılarak 3 mL'ye alınan analit 1 mL'ye buharlaştırılarak FAAS'de mikroenjeksiyonla okundu.

Optimum ligant miktarını belirlemek amacıyla model çözeltilerin pH'ı 5'e ayarlanıp ortama 0-2.5 mg aralığında ligant eklenerek Cu(II)'nin kantitatif geri kazanımına bakıldı (Şekil 6.7). Optimum ligant miktarı 1 mg olarak bulundu.

Diğer taraftan bakırın geri kazanımında elüent türü, hacmi ve derişiminin etkisi incelendi. Elüent olarak HNO₃ seçildi. Zenginleştirme faktörünü yüksek sağlamak hem de daha düşük asit derişiminde çalışabilmek için iki farklı miktarda PPyCl içeren kolonda HNO₃ derişimi ve hacmi tarandı. Sonuç olarak 0.7 g reçine içeren kolondan bakırın geri kazanılması için 1mL 1M HNO₃ yeterli olurken, 1.0 g reçine içeren kolon için 3mL 2M HNO₃ gerekli oldu.

Cu(II) iyonlarının geri kazanma değerine yabancı iyonlarının etkisini araştırmak için farklı derişimlerde Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², CO₃²⁻, SO₄²⁻, HPO₄⁻, Cl⁻, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd⁺², Mn⁺², Fe²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Cr³⁺ ve Fe³⁺ iyonlarını içeren 25 mL'lik örnek çözeltileri pH'ı 5 e ayarlanarak üzerine 2 ml % 0.05'lik PV eklendi ve örnekler kolondan geçirildi. Elde edilen verilerden Cl⁻, Fe²⁺, Fe³⁺, CH₃COO⁻ iyonlarının fazla olduğu ortamlarda yöntemin olumsuz etkileneceği görüldü (Tablo 6.5).

PPyCl reçinesinin bakır iyonu için adsorpsiyon kapasitesi hesaplanması için 40-400 µg arasında bakır içeren çözeltiler PV şelatları şeklinde 0.7 g PPyCl reçinesine önce yüklendi. Sonra elüasyon gerçekleştirilerek geri kazanımlar her farklı miktardaki bakır çözeltisi için belirlendi. Adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için elde edilen sonuçlar, Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak hesaplandı (Şekil 6.8). PPyCl' ün bakır için adsorpsiyon kapasitesi 388 mg/g olarak bulundu.

Bu çalışmada geliştirilen ayırma-zenginleştirme metodu, çeşme suyu, atık su ve Karahayıt sıcak su örneklerinde bulunan Cu(II) iyonunun tayini için uygulandı. Çeşme suyunda tayin sınırı altında, atık suda 2.29 µg/L, Karahayıt sıcak suyunda 2.80 µg/L olarak bulundu. Yapılan analit eklemeli çalışmalarda geri kazanma değerleri < %95'tir (Tablo 6.7).

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek için BCR 715 Atık Su-SRM standart referans maddesi ile Cu(II) tayini gerçekleştirildi. Bulunan değer (0.93) ile sertifikalı (0.9) değer arasında oldukça iyi bir uyum olduğu görüldü. Bağlı hata % +3.33 olarak bulundu (Tablo 6.8).

Zenginleştirme faktörü hem teorik hem deneysel olarak hesaplandı. Deneysel olarak bulunan zenginleştirme faktörü (87) ile teorik olarak hesaplanan (90) zenginleştirme faktörü birbirine yakın bulundu.

Yöntemin gözlenebilirlik sınırı tayininde 20 tane kör numune okunarak bu değerlerin ortalaması ve standart sapmasının 3 katı ile toplanarak kalibrasyon denkleminde yerine konuldu. Bulunan derişim zenginleştirme faktörüne bölündü ve gözlenebilirlik sınırı 0.87 µg/L olarak bulundu.

Bağılı standart sapma, farklı günlerde 20 tane model çözeltiye yöntemin uygulanmasıyla % 3,4 olarak bulundu.

Sonuç olarak, bakır tayini için PV ligandı kullanılarak PPyCl üzerinde zenginleştirme işlemi geliştirildi. Çeşitli su örneklerindeki bakır(II) zenginleştirilerek mikroenjeksiyon yöntemi ile FAAS'de tayin edildi. Bu çalışmada PPyCl'ün iyon değiştirme özelliğinin olduğunu ve Cu-PV kompleksi ile Cl⁻ iyonunun yer değiştirildiği görüldü. Ayrıca kolona 500 defadan fazla zenginleştirme yöntemi uygulanmasına rağmen kolonun kararlılığı bozulmadı.

8. KAYNAKLAR

- Arca, M., (1986) Polipirol Yapısının Elektrokimyasal ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi ve Polipirole Gama Işınlının Etkisi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Afzali, D., (2006) Flame atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of copper after separation and preconcentration onto TDMBAC-treated analcime pyrocatechol-immobilized, *Talanta* 71:971975.
- Asadollahzadeh, H., (2010) Solid-phase microextraction of phthalate esters from aqueous media by electrochemically deposited carbon nanotube/polypyrrole composite on stainless steel fiber *Analytica Chimica Acta* , 669:32-36.
- Baca, A., (2005) Electrochemistry combined on-line with atomic mass spectrometry and related techniques for trace-metal analysis and electrode-reaction studies, *Trends in Analytical Chemistry*, 24:3-8
- Bagheri, H., (2004) On-line trace enrichment of phenolic compounds from water using a pyrrole-based polymer as the solid-phase extraction sorbent coupled with high-performance liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta* 513: 445–449.
- Blinova, N., (2007) Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation, *European Polymer Journal* 43: 2331–2341.
- Büke, B. (2006) Akışa Enjeksiyonlu Katı Faz özütleme Yöntemiyle Bakırın Deriştirilmesi, Yüksek Lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli
- Büyükbaz, H. (2004) Amberlite XAD 1180-PAN Selat Yapıcı Reçine Kullanarak Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
- Cantle, J.E., (1982) *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam
- Çelikkan, H. , (2001) Polipirol ile modifiye edilmiş karbon elektrot kullanarak ASV yöntemi ile Pb ve Cu Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 83s
- Charles, E.M., (1987) *Chemistry*, Sixth Edition, Wadsworth Publishing Company, Belmont California USA
- Dindar, M., (2010) Solid phase extraction of copper(II) ions using C18-silica disks modified by oxime ligands, *Journal of Hazardous Materials*, 179:289-294.

- Duran, C., (2007) Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS), *Journal of Hazardous Materials*, 146: 347–355.
- Elçi, L. (2001), Eser Element Ders Notları, Pamukkale Üniversitesi, Denizli
- Elçi, L., (2007), Solid-phase extraction of Fe(III), Pb(II) and Cr(III) in environmental samples on amberlite XAD-7 and their determinations by flame atomic absorption spectrometry , *Journal of Hazardous Materials*, 149:331-337
- Elçi,L., (2009) Simultaneous preconcentration of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Cd(II) from environmental samples on Amberlite XAD-2000 column and determination by FAAS *Journal of Hazardous Materials*, 162:292-299
- Ercan, B. (2006) Polipirolün Elektrokimyasal Katı Faz Ekstraksiyon Kolonu Olarak Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Fathi,S.A.M., (2009) Enrichment of trace amounts of copper(II) ions in water samples using octadecyl silica disks modified by a Schiff base ionophore prior to flame atomic absorption spectrometric determination, *Journal of Hazardous Materials* 164:133–137.
- Garret, A.B., Hakins J.F., Sisler, H.H., (1959) *Essential of Chemistry*, Second Edition, Ginn and Company USA
- Ghaedi, M., (2009) Preconcentration and separation of trace amount of copper (II) on N1,N2-bis(4-fluorobenzylidene)ethane-1,2-diamine loaded on Sepabeads SP70, *Journal of Hazardous Materials* 170: 169–174.
- Ghaedi,M., (2008) Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead *Journal of Hazardous Materials* 152: 1248–1255.
- Höl, A. (2005) İnorganik Arsenik Deriştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi,Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Denizli, 94s
- Karthikeyan, M., (2009) Removal of fluoride ions from aqueous solution by conducting polypyrrole, *Journal of Hazardous Materials*, 167:300-305
- Kiremitçi, H.(2004) Polianyonlarla katılanmış polipirol filmlerinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 67s
- Kumar, D., Sharma,R.C., (1998) *Advances in Conducting Polymers*,*European Journal Polymer*,34: 1053-1060

- Liang, P., (2010) Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent, *Journal of Food Composition and Analysis*, 23:95-99
- Liu, Z. S., and Huang, S.D., (1993) Automatic On-Line Preconcentration System for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Trace Metals in Sea Water, *Analytica Chimica Acta*, 281:185-190.
- Livkebabcı. A. (2007) N-benzoil-N-fenilhidroksilamin Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cu ve Fe İyonlarının FAAS ile tayini, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 72s
- Lossi, P., Filho, J. C. M. and Compos, J. T. S., (1996) Sorption and Preconcentration of metal Ions on Silca-gel Modified with 2,5 Dimercapto-1,3,4-Thiazole, *Analytica Chimica Acta*, 327:183-190.
- Melo, L.P., (2009) Polydimethylsiloxane/polypyrrole stir bar sorptive extraction and liquid chromatography (SBSE/LC-UV) analysis of antidepressants in plasma samples, *Analytica Chimica Acta* 633:57–64
- Marczenko, Z., (1986) Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, Wiley, Chichester, 700s
- Mizoguchi, K., (1997) , “Magnetic properties in polypyrrole doped by series of dopants”, *Synthetic Metal*, 84:695-698
- Mizuike, A., (1983) Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, Berlin
- Minczevki, J., Chwastowska, J. and Dybezynski, R., (1982) Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, John Wiley and Sons, New York
- Mohammadi, A., (2005) Dodecylsulfate-doped polypyrrole film prepared by electrochemical fiber coating technique for headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Chromatography A*, 1063:1–8
- Mohammadi, Z., (2009) Ligandless-dispersive liquid–liquid microextraction of trace amount of copper ions, *Analytica Chimica Acta*, 653 173-177
- Mollahosseini, A., (2009) Polyphosphate-doped polypyrrole coated on steel fiber for the solid-phase microextraction of organochlorine pesticides in water, *Analytica Chimica Acta*, 638:169–174
- Narin, İ., (2000) Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column *Talanta* 52:1041–1046.

- Narin, İ., (2000) Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column, *Talanta* 52:1041-1046
- Ngeontae, W..., (2009) Highly selective preconcentration of Cu(II) from seawater and water samples using amidoamidoxime silica, *Talanta* 78 1004-1010
- Özcan, L. (2008) Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 112s
- Pourreza, N., (2005) Simultaneous preconcentration of Cu, Fe and Pb as methylthymol, blue complexes on naphthalene adsorbent and flame atomic absorption determination, *Analytica Chimica Acta* 549:124–128.
- Pretty, J., (1998) Electrochemical sample pretreatment coupled on-line with electrospray mass spectrometry for enhanced elemental analysis *Rapid Communication in Mass Spectrometry* 12:1644-1652
- Saraçoğlu, S., (2002) Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 452:77–83.
- Soylak, M., (2005) Coprecipitation of heavy metals with erbium hydroxide for their flame atomic absorption spectrometric determinations in environmental samples, *Talanta*, 66 1098-1102
- Tamer, U., (2005) Electrochemically controlled solid-phase microextraction (EC-SPME) based on overoxidized sulfonated polypyrrole, *Talanta* 67:245–251
- Tuzen, M., (2008) Solid-phase extraction of copper, iron and zinc ions on *Bacillus thuringiensis israelensis* loaded on Dowex optipore V-493, *Journal of Hazardous Materials* 159:335–341.
- Tuzen, M., (2009) A preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous*, 162 1041-1045
- Tuzen, M., (2005) Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108, *Analytica Chimica Acta* 548:101–108
- Xiang, G., (2010) Determination of trace copper in food samples by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on modified soybean hull, *Journal of Hazardous Materials* 143: 7-12
- Xe, F., (2008) Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 74:836–843.

- Wu, J., (2000) Speciation of organoarsenic compounds by polypyrrole-coated capillary in-tube solid phase microextraction coupled with liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 424:211–222
- Wu, J., (2001) Preparation and applications of polypyrrole films in solid-phase microextraction, *Journal of Chromatography A*, 909:37–52
- Wu. J., (2004) Solid-phase microextraction based on polypyrrole films with different counter ions, *Analytica Chimica Acta* 520:257–264
- Yfantis, A., (1999) Polypyrrole doped with fluoro-metal complexes: thermal stability and structural properties, *Synthetic Metals* 106:187–195
- Zhang, X., (2006) Selective adsorption behaviors of proteins on polypyrrole-based adsorbents, *Separation and Purification Technology* 52:161–169

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Saygın Sönmez
Baba Adı : Hasan Yılmaz
Anne Adı : Nuran
Doğum Yeri : Sivas
Doğum Tarihi : 26/12/1985
Medeni Durumu : Bekar

İlk ve orta öğrenimini 2003 yılında Sivas'da tamamladı. 2003 yılında kazanmış olduğu Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü 2008 yılında bitirdi. Aynı yıl Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

İletişim Bilgileri:

Adres : Yeşilköy Mah. 508/1 Sok. No:2 Daire:5 Servergazi/DENİZLİ
Gsm : (505) 5628154
Ev : 258 3735952
E-mail : saygin.sonmez@gmail.com