

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**POLİANİLİNİN ESER ELEMENT ÖNDERİŞTİRİLMESİNDE
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ESNA KAYMAKÇI

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2014

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**POLİANİLİNİN ESER ELEMENT ÖNDERİŞTİRİLMESİNDE
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ESNA KAYMAKÇI

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2014

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 111429016 nolu öğrencisi Esna KAYMAKÇI tarafından hazırlanan “**POLİANİLİNİN ESER ELEMENT ÖNDERİŞTİRİLMESİNDE KULLANIMI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Latif ELÇİ (Danışman)
(Jüri Başkanı) (PAÜ, Fen Edebiyat Fak.)

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Ümit DİVRİKLİ
(PAÜ, Fen Edebiyat Fak.)

Jüri Üyesi : Yrd.Doç.Dr. Aslıhan ARSLAN KARTAL
(PAÜ, Meslek Yüksek Okulu,
Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojisi)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının 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 atfedildiğine beyan ederim.

İmza :

Öđrenci Adı Soyadı : Esna KAYMAKÇI

ÖNSÖZ

Bu çalışmada eser düzeydeki bakırın atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için hızlı ve basit bir önderiştirme yöntemi olan katı faz ekstraksiyonu(SPE) yöntemi geliştirilmiştir.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bilimsel yönden her türlü desteği vererek beni yetiştiren ve büyük desteğini gördüğüm, yüksek lisans tezimin danışmanlığını üstlenen ve ayrıca öğrencisi olmaktan onur duyduğum değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan hocam Sayın Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın önemli bir bölümünde gerek deneysel gerekse yazım aşamasında bana yardım eden Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünden Dr.Kimyager Aydan ELÇİ'ye teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmalarım esnasında desteğini gördüğüm ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Aslıhan ARSLAN KARTAL, Yrd. Doç. Dr. Ayşen HÖL ve Yrd. Doç. Dr. Abdullah AKDOĞAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca 2012FBE072 numaralı tez projemi destekleyen Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni her zaman maddi ve manevi olarak destekleyen, bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan sevgili babam, annem ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda bana her türlü desteği sağlayan sevgili eşime teşekkürlerimi sunarım.

Esna KAYMAKÇI

ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ	xi
SEMBO LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ESER ELEMENT VE ÖNDERİŞTİRME	4
2.1 Eser Element.....	4
2.2 Önderiştirme ve Bazı Ölçütler	5
2.3 Önderiştirme Yöntemleri	7
2.3.1 Sıvı Sıvı Özütleme Yöntemi	7
2.3.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi	8
2.3.3 Uçuculaştırma Yöntemi	8
2.3.4 Elektrobiriktirme Yöntemi.....	8
2.3.5 Flotasyon Yöntemi.....	9
2.3.6 İyon Değişirme Yöntemi	9
2.3.7 Katı Faz Özütleme Yöntemi	9
3. İLETKEN POLİMERLER VE POLİANİLİN	12
3.1 İletken Polimerler	12
3.2 İletken Polimerlerin Sentezleri	13
3.3 Polianilin	14
3.4 Polianilinin Kullanımı	17
4. BAKIR	20
4.1 Genel Bilgi	20
4.2 Bakırın İnsan Vücudundaki Rolü	21
4.3 Bakır Tayini ve Yapılan Çalışmalar	22
5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	24
6. DENEL BÖLÜM	32
6.1 Ölçüm Sistemi	32
6.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	32
6.1.2 pH metre	32
6.1.3 Analitik Terazi	32
6.1.4 Zenginleştirme Kolonu	32
6.2 Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması	33
6.3 Polianilin Sentezi.....	34
6.4 Polianilin Yüklü kolon ile Önderiştirme	34
6.5 Su Analizleri.....	35
6.6 Deneysel Bulgular	35
6.6.1 pH Etkisi	35
6.6.2 Örnek ve Elüent Akış Hızı Etkisi	36
6.6.3 PANI Miktarı Örnek Hacminin Etkisi	37
6.6.4 Ligant Miktarının Etkisi.....	38
6.6.5 Elüent Türü, Hacmi ve Derişimi Etkisi	39
6.6.6 Yabancı İyon Etkisi	42
6.6.7 Polianilinin Adsorpsiyon Kapasitesi.....	42

6.7	Analitik Uygulama	43
6.8	Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	45
6.9	Yöntemin Literatürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması	46
7.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
8.	KAYNAKLAR.....	50

KISALTMALAR

FAAS : Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

SPE : Katı Faz Ekstraksiyonu

PANI : Polianilin

AAS : Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

UV : Ultraviyole

OKL : Oyuk Katot Lambası

EDL : Elektrotsuz Boşalım Lambası

TABLO LİSTESİ

Tablolar

4.1 : Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	20
5.1 : Alev türleri ve sıcaklıkları.....	27
6.1 : FAAS parametreleri.....	31
6.2 : Bazı çözeltilerin elüent olarak kullanımın değerlendirilmesi.....	39
6.3 : Bakırın geri kazanımında 10 mL nitrik asit derişiminin etkisi.....	40
6.4 : Bakırın geri kazanımında yabancı iyon etkisi.....	41
6.5 : Bazı su örneklerine yöntemin uygulanması.....	43
6.6 : Sertifikalı Referans örnek analizi.....	44
6.7 : Geliştirilen yöntem ve litaratür karşılaştırılması.....	45

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

2.1 : Katı faz ekstraksiyonunun genel işlem basamakları.....	11
3.1 : Bazı iletken polimerlerin iletken yapıları.....	13
3.2 : Anilin radikal katyonunun oluşumu ve kararlı rezonans sınır formülleri.	15
3.3 : Polianilin'in oluşum mekanizması.....	15
3.4 : Polianilin'in farklı yapıları.....	16
5.1 : Atomik absorpsiyon spektroskopisinin kısımları.....	24
5.2 : Oyuk katot lambası.....	25
5.3 : Oyuk katot lambasının emisyon süresi.....	25
5.4 : Elektrotsuz boşalım lambası.....	26
5.5 : Bir laminar akışlı yakıcı.....	27
6.1: Kalmajitin yapısı.....	32
6.2 : Bakırın geri kazanılmasına pH etkisi.....	35
6.3: Örnek akış hızının bakırın geri kazanılmasına etkisi.....	35
6.4 : Bakırın geri kazanılmasında PANI miktarının etkisi.....	36
6.5 : Bakırın geri kazanılmasında örnek hacim etkisi.....	37
6.6 : Bakırın geri kazanılmasında 10^{-3} molL ⁻¹ kalmajit çözeltisi hacminin etkisi.....	38
6.7: Bakırın geri kazanılmasında elüent hacminin etkisi.....	40

SEMBOL LİSTESİ

L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
µg	Mikrogram
µl	Mikrolitre
°C	Santigrat Derece

ÖZET

POLİANİLİNİN ESER ELEMENT ÖNDERİŞTİRİLMESİNDE KULLANIMI

Bu tezde, bakırın mikroörnekleme enjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayininden önce eser bakır iyonlarının seçimli önderiştirilmesi için anyonik şelat yapıcı reaktif olarak kalmajit ve adsorban olarak polianilin uygulamasını esas alan yeni katı faz ekstraksiyon yöntemi amaçlandı. Şelat oluşumu ve ekstraksiyon üzerinde bazı etkin ekstraksiyon değişkenleri optimize edildi. Polianilin mini kolonunda pH 4'te bakır alıkondu ve sonra 3 mol L⁻¹ 2 mL nitrik asit ile elüe edildi. Optimum şartlarda, gözlenebilme sınırı, bağıl standart sapma ve önderiştirme faktörü sırasıyla 1,98 µg L⁻¹, <0% 6,0 ve 50-200 bulundu. Yöntem sertifikalı referans su örneklerinin analizi ve standart ekleme deneyleri ile doğrulandı. Kantitatif geri kazanımlar % 93,4-103,5(n:4) aralığında elde edildi. Yöntem su örneklerindeki bakır tayinlerine başarıyla uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Polianilin, Kalmajit, Katı Faz Ekstraksiyon, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

SUMMARY

In this thesis, a new solid phase extraction method based on the application of polyaniline as sorbent and calmagite as anionic chelating agent was proposed for selective preconcentration of trace copper ions, prior to its determination by microsample injection system-flame atomic absorption spectrometry. Some effective parameters on the extraction and chelate formation were optimized. The copper was retained on a polyaniline minicolumn at pH 4.0 and then eluted with 2.0 mL of 3.0 mol L⁻¹ nitric acid. Under the optimum conditions, the limit of detection, the relative standard deviation and the preconcentration factor were 1.98 µg L⁻¹, < 6.0% and 50-200, respectively. The method was validated through the analysis of certified reference water samples and standard addition experiments. The quantitative recoveries over the range of 93.4-103.5% (n:4) were obtained. The method was successfully applied to the determination of copper in water samples.

Key Words: Copper, Polyaniline, Calmagite, Solid Phase Extraction, Atomic Absorption Spectrometry

1. GİRİŞ

Eser elementler, vücutta 50 mg/kg vücut ağırlığından düşük bir konsantrasyonda bulunan inorganik elementler olarak tanımlanırlar. İnsan vücudunda bulunan eser elementlerin toplam miktarı yaklaşık 10 g'dır. Canlı organizmada son derece düşük miktarlarda bulunması nedeniyle "eser element" adını alan onüç biyoelementten demir, manganez, kobalt, bakır, çinko, molibden, vanadyum, krom ve kalay'ın metal olmalarına karşın, flor, silisyum, selenyum ve iyot ametal özelliktedir. Bu elementlerin vücutta son derece düşük miktarlarda bulunmalarına karşın, organizma için son derece önemli işlevleri vardır. O kadar ki, bu elementlerden herhangi birinin vücutta tümüyle yok olması, ölüme bile neden olabilmektedir. Eser elementlerin vücutta son derece az miktarda bulunmaları işlevlerinin anlaşılmasını zorlaştırmaktadır. Ancak yapılan araştırmalar organizmada önemli görevleri olduğunu ortaya koymuştur.

Eser elementler genellikle ppm ($\mu\text{g}/\text{mL}$) ve ppb ($\mu\text{g}/\text{L}$) düzeyinde derişime sahip elementlerdir. Düşük derişimleri nedeniyle eser element tayinleri her aletli yöntemi ile doğrudan tayin edilemez. Bu yüzden çoğu eser element tayininde bir önderiştirme 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.

Bu eser elementlerden bakır; kırmızı renkli bir metal olup, ısıyı ve elektriği en iyi ileten bir metal olusu sebebiyle elektrik, telefon, telgraf, kablo, elektrik motorları, dinamolar, motor sargılar, salterler, elektronik ürünler, ev yapım ürünleri, yapı malzemeleri, kimyasal ve ilaç makinası, boru, çeşitli alaşımlar, koruyucu kaplama, gemi yapımında da iç düzene ait tesislerde, metal paraların yapımında vb. alanlarda kullanılır. Ayrıca atmosfer aşındırmasına karşı yeterli dayanıklılığı sebebiyle kanalizasyonlarda, binalarda, çatılara konulan levhalarda ve bazı yapıların dış süslemelerinde de kullanılmaktadır. Diğer yandan bakırın bitkiler ve canlılar

üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Örneğin % 1-20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı “Bordo-Karışımı” olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir. Bakır eser miktarda insan için gereklidir ve bazı önemli enzimlerde kofaktördür. Bir insan vücudundaki bakır normal olarak 1.4-2.1 mg/kg'dır. Vücutta dağılmış olan bakır en fazla kaslarda, ciğerde ve kemikte bulunur. Bakır kan vasıtasıyla “seruplasmin” olarak bilinen kan proteinine taşınır. Bakır, doğrudan demir (Fe) metabolizmasını ilgilendirir. Çünkü “seruplasmin” yoluyla tüm dokulara kan nakli yapılmadan önce demir (Fe) okside edilir (Karimi, 2008). Demir alımına yardımcı olması nedeniyle bakır eksikliği anemi gibi semptomlara yol açabilmektedir. Bakır eksikliği glukoz ve kolesterol metabolizmalarında anormalliklere neden olurken, aşırısı ise Wilson Hastalığına yol açar. Büyük miktarlarda (gram düzeyinde) bakır tuzları insanlar için öldürücüdür. Günlük vücut ihtiyacını belirlemek ve aşırı alım veya eksik alım riskleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Normal bir yetişkin için bakır ihtiyacı 0.9 mg/gün olarak belirtilmiştir. Bununla beraber bazı araştırmacılar bunu 3.0 mg/gün olarak belirtirler.

Literatürde eser elementlerin deriştirilmesine ilişkin pek çok yöntem bulunabilir. Bu yöntemler esas itibariyle sıvı-sıvı ve sıvı-katı, katı-gaz arasındaki analit dağılım dengesini esas alabildiği gibi elektrobiriktirme gibi farklı yaklaşımlara da dayanmaktadır. Bu dağılım dengelerindeki fazların farklı özellikleri ve farklı tekniklerle kullanılmasına göre farklı isimlerle anılmaktadır. Bu bağlamda eser element ve bileşen deriştirilmesine sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, iyon değişimi, flotasyon ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi yöntemler son yıllarda minyatürize tekniklerle ve akışa enjeksiyon, hat üstü ve hat dışı gibi tekniklerle kombine kullanımları söz konusudur. Ekstraksiyon yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyonu (SPE) yaygın bir kullanıma sahiptir. Çünkü, önderiştirme yöntemleri arasında, katı faz ekstraksiyonu diğer önderiştirme yöntemlerine göre bazı avantajları

vardır. Bunlar: (i) katı fazın kolay yenilenmesi (ii) yüksek zenginleştirme faktörü (iii) adsorbentin yeniden kullanımı (iv) düşük reaktif tüketimi (v) otomasyon kolaylığı (vi) çevre dostu yöntemler (vii) kullanım kolaylığı gibi avantajlardır. Katı faz olarak Ambersorb reçineleri, Chromosorb reçineleri, Diaion reçineleri, naftalin, silika jel, aktif karbon gibi çeşitli katı faz malzemeleri, şelat reçineleri ve fiberler bugüne kadar katı faz maddesi olarak kullanılmıştır (Sert, 2011). Son yıllarda nanokarbon tüpler ile nanotanecikler de geniş yüzey alanları ve özgün özellikleri nedeniyle katı faz olarak kullanılmaktadır. Amberlite XAD reçineleri, inorganik ligantlar ve şelat yardımı ile eser metal iyonlarının önderiştirilmesi uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Amberlite reçineleri arasında sıklıkla XAD-2, -4, -7, -8 ve -2000 tercih edilir.

Polimer küçük basit moleküllerin devamlı olarak birbirini takip etmesi sonucu oluşan makro bileşiklerdir. 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. Bunlar arasında polianilin daha çok sentezlenmekte ve çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır.

Polianilin çeşitli sulu örneklerden Pt, Pd, Ir, Au, Cd, Cu, Pb, Sb ve Hg gibi bazı ağır metallerin uzaklaştırılması ve ayrılması için kullanılmıştır. Bununla birlikte adsorban ve iyon değıştirici özelliklere sahip polianilin iyonik yapıdaki metal şelatların seçimli deriştirilmeleri için kullanımı hakkında derinlemesine bir inceleme yoktur. Bu yüzden bu tez çalışmasında bakırın kalmajit ile yaptığı anyonik kompleksin polianilin ile dolgulu katı faz ekstraksiyon kolonunda alıkonması incelenmiştir. Polianilin dolgulu kolonda alıkonan bakırın elue edilmesiyle elde edilen çözeltideki bakır, mikroörneklemeli enjeksiyon ile bağlanmış alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Yöntemin analitik performansı değerlendirilmiştir.

2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ

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 pek çok 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 ve diğ., 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 (Minczewki 1982, Mizuike 1983, Elçi 2001).

2.2 Önderiştirme ve Bazı Ölçütler

Eser elementlerin tayini nükleer, elektroanalitik, kromatografik ve yaygın olarak da spektroskopik yöntemlerle yapılmaktadır. Spektroskopik yöntemler içerisinde spektrofotometri ve AAS, bağıl olarak ucuzlukları ve pratiklikleri sebebiyle daha çok kullanılmaktadır (Sert, 2011).

Eser element analizinde örnek alma, aletin gözlenebilme sınırın uygun olmaması, örneğin bulunduğu ortamın uygun olmaması (matriks etkisi), kalibrasyon için uygun standartların bulunmasındaki güçlükler, doğrudan tayin için örneğin fiziksel ve kimyasal formunun uygun olmaması önemli problemler olarak bilinir. Bu problemlerin ilk üçünün giderilebilmesi için ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır.

Zenginleştirme yöntemleri, eser elementlerin bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük bir hacim içinde toplanmasını sağlar. Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleriyle; eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artarılırken, bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin ve diğer girişimleri azalır (Elçi, 2001). Büyük numune miktarları ile çalışıldığından numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlarla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki ölçüt kullanılır. Birincisi, geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir (Mizuike, 1983).

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad 2.1$$

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.

İkinci ölçüt ise önderiştirme katsayısıdır.

$$K_{T/M} = \frac{C_T / C_M}{Q_T / Q_M} \quad 2.2$$

Burada M matriksi, T ise söz konusu eser elementi göstermektedir.

Q_T ve Q_M : Numunedeki T ve M'nin miktarı

C_T ve C_M : Önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M'nin miktarı.

Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı özütlemesi, iyon değiştirme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, adsorpsiyon ve elektrobiriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda bu yöntemlere kısaca değinilmiştir.

Diğer önemli ölçütler deneysel ve teorik deriştirme faktörleridir. Deneysel deriştirme faktörü (EF: enhancement factor) önderiştirmeli ve önderiştirmesiz kalibrasyon doğrularının eğimleri oranı olarak bilinir. Teorik deriştirme faktörü (PF: preconcentration factor) önderiştirme öncesi örnek hacminin, önderiştirme sonrası ulaşılan analiz çözeltisi hacmine oranıdır. Bu iki değer birbirine yakınlığı hem kantitatif geri kazanım göstergesidir hem de iyi bir performans ölçütüdür.

Analitik yöntemlerin değerlendirilmesinde gözlenebilirlik sınırı ve tayin sınırı vazgeçilmez faktörlerdir. Özellikle bir önderiştirme yöntemi ile bir tayin tekniğinin kombinasyonunun en önemli amaçlarından birisi bu iki ölçütte önemli iyileştirme

sağlamaktır. Gözlenebilme sınırı (LOD: Limit of Detection), zemin gürültüsünden belirli bir güven düzeyi ile ayırt edilebilen sinyale karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Tayin sınırı (LOQ: Limit of Quantification), uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı tayin edilebilen derişim olup, LOD ile benzer bir yolla hesaplanmakla birlikte farklı güven düzeyi ile hesaplanır.

2.3 Önderiştirme Yöntemleri

Eser element analizinde örnek alma, aletin gözlenebilme sınırının uygun olmaması, örneğin bulunduğu ortamın uygun olmaması (matriks etkisi), kalibrasyon için uygun standartların bulunmasındaki güçlükler, doğrudan tayin için örneğin fiziksel ve kimyasal formunun uygun olmaması önemli problemlerdendir. Bu problemlerin ilk üçünün giderilebilmesi için ayırma ve önderiştirme işlemleri uygulanır. Aşağıda önderiştirme yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir.

2.3.1 Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi

Özütleme, uygun bir çözücü içinde çözülmüş maddelerin bir başka faz içerisine alınması işlemidir. Basit ve hızlı olması nedeniyle sıkça kullanılan bir yöntemdir. Eser element uygulamalarında kullanılan fazlardan birisi genelde su, diğeri ise su ile karışmayan organik çözücülerdir. Birbirleriyle karışmayan iki çözücü arasında, sabit sıcaklıkta her iki fazdaki çözünenin konsantrasyonu arasındaki oran denge halindedir. Bu oran aşağıdaki formülle gösterilebilir.

$$k = C_0 / C_w$$

2.3

Burada k dağılma sabiti, C_0 organik fazda çözünen maddenin konsantrasyonu, C_w ise sulu fazda çözünen maddenin konsantrasyonudur. Eser element analizinde özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde, ana bileşenler ortamdan uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda bırakılır. Diğesinde ise sulu fazdaki eser elementler, şelatları ya da değişik iyon kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılan ise ikincisidir.

2.3.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerinde adsorplanmaları sağlanır. Çöktürme yönteminde, eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Ortamın pH'sı denetlenerek seçimlilik sağlanır.

Eser elementlerin birlikte çöktürme ile kantitatif olarak ayrılmasında, toplayıcı adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Örnek çözeltilisine, yeterli miktarda çökelek oluşmasını sağlayacak kadar taşıyıcı ilave edilir. Bu çökeleğin oluşumu sırasında istenilen eser elementler çökelek üzerinde adsorplanırlar, toplayıcı çökelekler organik ya da inorganik karakterli olabilir.

Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması, hem de deriştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engelleyebilmek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekir. 50-200 mL'lik örnek için 2-3 mg taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işleminden sonra süzme işlemi ile çökelek çözeltiden ayrılır.

2.3.3 Uçuculaştırma Yöntemi

Bu yöntem, kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülen bazı elementler için son derece uygundur. Matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ile ayırma matriksin uçurulması ya da eser elementin uçurulması ile yapılır. Ancak inorganik eser analizinde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir.

2.3.4 Elektrobiriktirme Yöntemi

Elektrobiriktirme, çeşitli elektrolit çözeltilerden eser miktardaki ağır metallerin ayrılması için uygun bir yöntemdir. Uygun şartlar sağlanarak katı bir çalışma elektrodu üzerinde elektrolizle eser miktardaki ağır metallerin toplanarak ve sonra küçük hacim içerisine sıyrılarak yapılan bir zenginleştirme yöntemidir. Bir elementin elektrolitik biriktirilmesine elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde elektroliz yönteminin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.3.5 Flotasyon (Yüzdürme) Yöntemi

Flotasyon, sulu çözeltilerde bulunan iyonların, gaz kabarcıkları yardımıyla çözelti yüzeyine çıkarılması tekniğidir. Hidrofobik maddeler gaz kabarcıklarına kolaylıkla tutunurlar ve yüzeye çıkarlar. Hidrofilik maddeler yüzey aktif maddelere tutturulur, daha sonra flotasyon tekniği uygulanır. Flotasyon tekniği, özellikle sanayide metallerin geri kazanılması amacıyla kullanılmaktadır. Son yıllarda flotasyon tekniği, ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

2.3.6 İyon Değişirme Yöntemi

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde iyon değişirme işlemi de geniş olarak uygulanmaktadır. İyon değişirme işleminde, iyon değişirici reçinelerden eser düzeyde metal iyonları içeren çözeltiler geçirilerek reçinelerde tutunmaları sağlanır. Reçinede tutunan iyonlar daha küçük hacimdeki bir çözücü ile reçineden geri alınarak deriştirilir.

İyon değişimi, bu fonksiyonel gruplara bağlı iyonlarla sağlanır. İçerdikleri fonksiyonel gruplara göre iyon değişiriciler anyon ve katyon değişiriciler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Anyon değişimi reçinedeki bazik gruplar tarafından gerçekleştirilir. Bunlara anyonik veya bazik reçineler denir. Bu reçineler genelde hidroksil (OH⁻) veya klorür (Cl⁻) formundadır. Katyon değişimi reçinedeki asidik gruplar üzerinden gerçekleşir. Bunlara katyonik veya asidik reçineler denilir. Genelde iyonlar H⁺ ile yer deriştirirler. Fakat sodyum formunda olan türleri de vardır. Bu iki grubun arasında amfoter özellik gösteren iyon derişiriciler de vardır.

2.3.7 Katı Faz Özütleme Yöntemi

Katı faz özütleme yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasını esas alır. Matriks basitleştirme veya eser zenginleştirme tekniği olarak hızla gelişmektedir. Çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili çok element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem bir çok önemli avantaja sahiptir. Daha hızlıdır. Bir örnek katı faz özütleme kolonundan hızlıca geçebilir. Tutunan analitler bir organik çözücü veya bir başka uygun eluentin

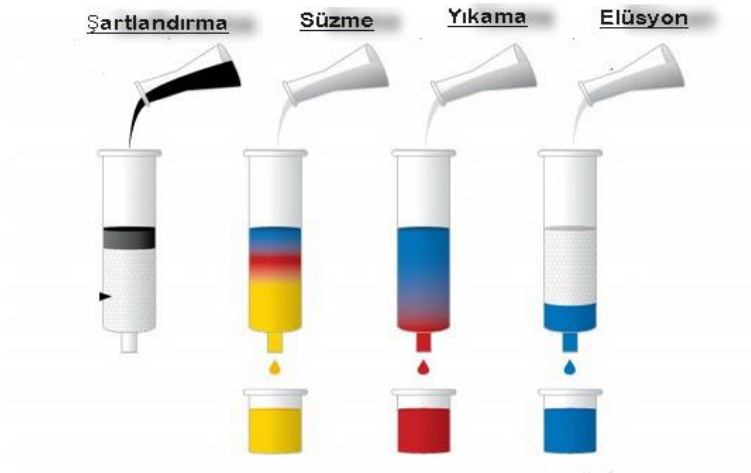
küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır. Katı faz özütlemeye eluent olarak organik çözücüler veya asidik sulu çözeltilerin çok küçük miktarı kullanılır.

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 ve daha fazla olabilmektedir. Ayrıca katı faz özütleme işlemleri akışa enjeksiyon tekniği ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir. Bu nedenle "hat-üstü" zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır. Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değıştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı faz karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi, genelde iyon değıştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. Katyon ve anyon değıştirici reçineler kullanıldığı gibi şelatlaştırmacı reçineler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex-100, C-18 bağlı silikajel, selülozik iyon değıştiriciler sayılabilir. İyon değıştiricilerin seçimliliği az ve kapasiteleri düşüktür.

İyon değıştiricilerin kısıtlayıcı özellikleri sebebiyle polar olmayan veya orta polariteli adsorbanlar tercih edilir. Özellikle geniş yüzey alanlı adsorbanlarla yüksek kapasiteye ulaşabildiği gibi hızla tutunma dengesine ulaşılır. Seçimlilik farklı kompleksleştirmacıların kullanımı, pH kontrolü ve maskeleyme 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 Amberlite XAD serisi reçinelerdir.

Katı faz özütleme yöntemi genelde çalkalama, süzme ve kolon teknikleri kullanımıyla uygulanır. Çalkalama tekniğinde analitin içinde bulunduğu çözeltiliye, katı faz maddesi ilave edilerek mekanik veya ultrasonik olarak çalkalanırlar. Tutunma dengesi kurulduktan sonra katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile desorbe edilerek çözeltiliye uygun tekniklerle tayin edilir. Katı faz doğrudan katı faz teknikleriyle de tayin edilebilir. Süzme tekniğinde analit çözeltilisi uygun kompozisyona getirildikten sonra adsorban membran veya hazırlanan katı faz filtresinden süzülür. Filtre veya membran doğrudan çözümlenerek elde edilen çözeltili ya da yüzey analiz yöntemleri ile katı faz analiz edilir. Membranlar farklı kimyasal özelliklerde elde edilebilir. Kolon

teknğinde 35 mg-5 g adsorplayıcı içerecek şekilde farklı boyutta hazırlanan kolonlar kullanılır. Ancak eser analizde 50–500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar çok kullanılır. Hat üstü çalışmalarda kolon boyutu ve adsorban miktarı küçülür. Katı faz özütlemesi 4 temel işlemde oluşur. Öncelikle kolon dolgu maddesi koşullandırılır (çoğunlukla kör çözültisi ile). Sonra analiti içeren örnek çözültisinin geçirilmesiyle analitin katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır. Üçüncü basamakta matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması için uygun bir çözücü geçirilir. Bu basamak için çözücünün seçimi önemlidir. Çözücü analiti etkilemeksizin matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir. Çoğu zaman analitler tutulurken matriksin diğer bileşenleri kolonu terkeder. Son basamakta, analiti desorbe etmek için yeterli güçte küçük hacimde bir çözelti veya bir saf çözücü ile elde edilir.



Şekil 2.1 Katı faz ekstraksiyonunun genel işlem basamakları

3. İLETKEN POLİMERLER VE POLİANİLİN

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.

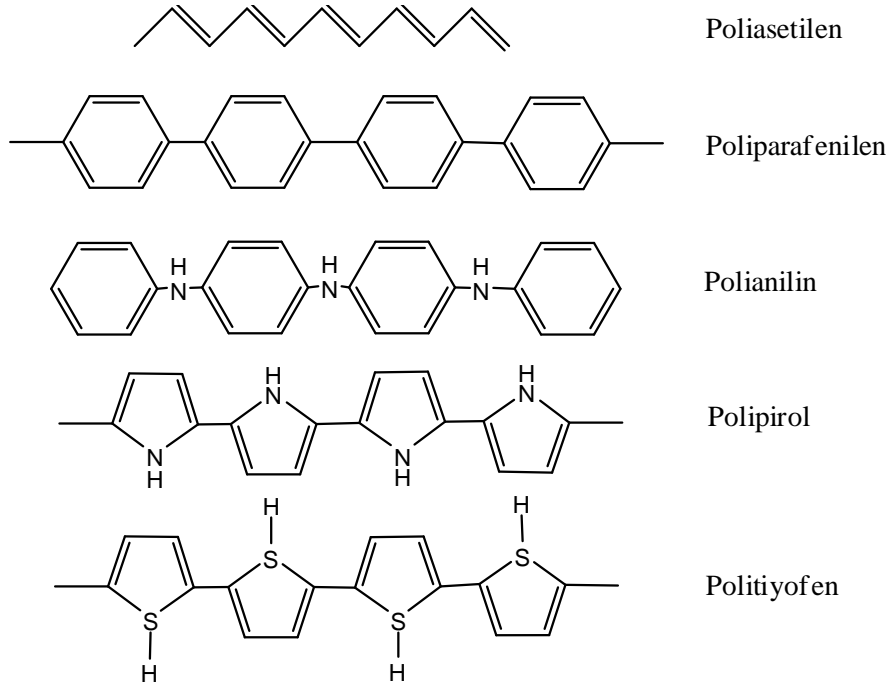
Polimerler, ilk zamanlarda elektriksel yalıtkan özelliklerinden dolayı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardı. Fakat daha sonra polimerlere iletken özellik sağlayan çalışmalar yapılmaya başlandı ve iletken polimerlerin metallerin yerine kullanılabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla ilk çalışmalar, polimerin uygun iletken maddelerle karışımlarının 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 bir polimerin temel özelliği polimerin ana zinciri boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların olmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” (σ) bağı içerir. İlaveten, her çift bağda daha zayıf bir “pi” (π) bağı vardır. İletken polimerler konjuge π -elektron iskeletine sahiptirler.

İletken polimerler ilk kez 1973 yılında Walatka, Labes ve Peristein’in polisülfür nitrit (SN)_x polimerinin iletken olduğunu göstermesiyle ilgi çekmeye başladı. 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 polianilin, polipirol, politiyofen, 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 aşağıdaki tekniklerle sentezlenebilirler:

1. Kimyasal polimerleşme
2. Elektrokimyasal polimerleşme
3. Fotokimyasal polimerleşme
4. Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme
3. Emülsiyon polimerleşmesi
4. Katı-hal polimerleşmesi
5. Plazma polimerleşmesi
8. Piroliz

Bu yöntemler arasında en çok kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyondur.

Kimyasal polimerizasyon monomerlerin katyon radikallerine yükseltgendikten sonra diğer katyon 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.

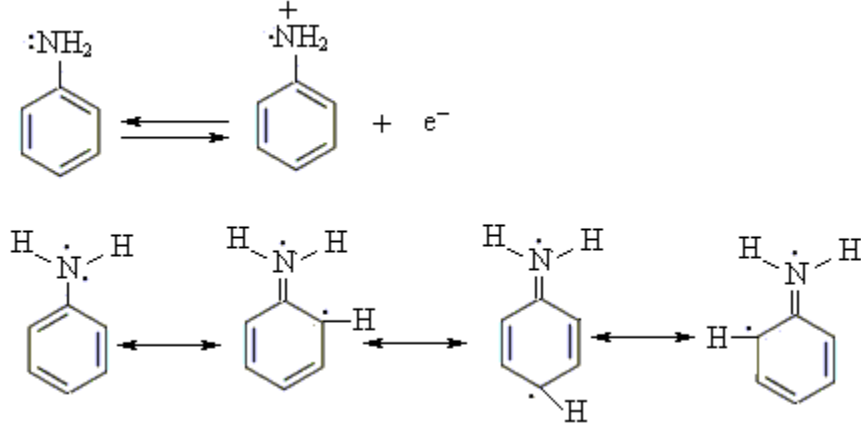
İletken polimerlerin sentezi polimerlerin sentezi gibi gerçekleştirilmektedir. Başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarını içermektedir. Başlama reaksiyonu, monomerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucunda radikal katyonun oluşması ile gerçekleşmektedir. Büyüme basamağı, monomer katyonlarının çiftlenme reaksiyonu ile zincir, zincir üzerindeki reaktif merkezlerde de zincir büyümesi gerçekleşmektedir. Sonlanma reaksiyonu ise monomer radikallerinin ve zincirler üzerindeki aktif merkezlerinin çiftleşmesi ile gerçekleşir.

3.3 Polianilin

Polianilin, anilinin elektrokimyasal, kimyasal veya başka bir yöntemle polimerleşmesiyle elde edilir. Anilin altı üyeli heterohalkalı aromatik bir bileşiktir. Polianilin bazı metallerle benzer özelliklere sahip olan iletken bir polimerdir. 1934'de melanin'in bir parçası olan organik formdaki 'siyah aniline' olarak bulunmuştur.

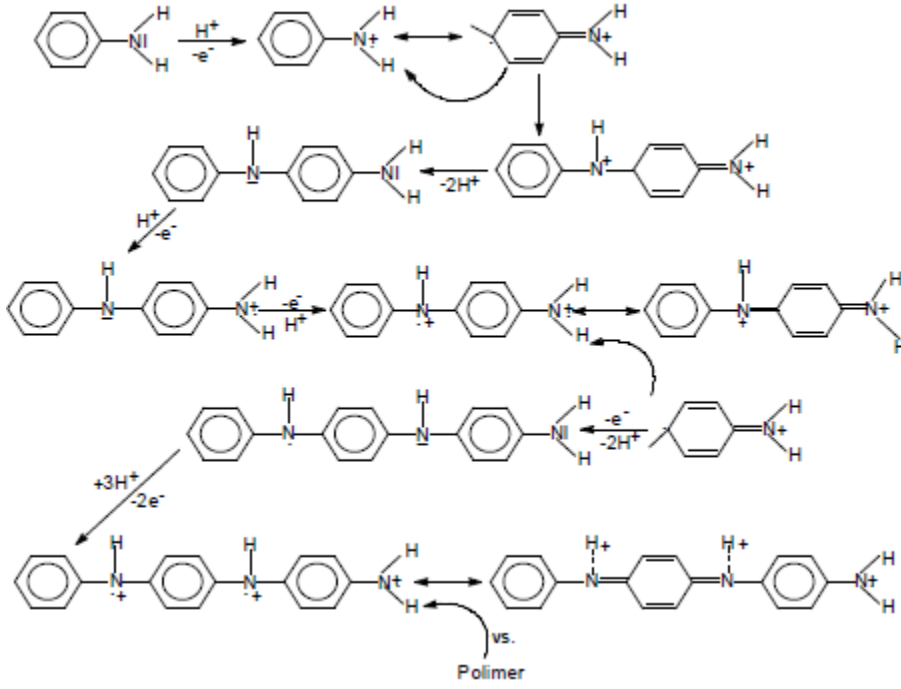
Melanin, polianilin etkileşimi ile UV yayılımını düzenleyerek deri koruması dahil doğada pek çok faydası vardır. 1990'ların sonlarında polianilinin esnek ve faydalı bir polimer olduğu ve bilgisayar çiplerine kadar pek çok uygulamalarda kullanılabileceğinin açık olduğu görülmüştür. Bir yandan anilinin ucuz ve elde edilen polianilinin çok kararlı bir malzeme olması, diğer yandan iletken polimerlerin birçok uygulama alanı bulması bu polimerin önemini artırmıştır. Polianilin, bir madde ile (örneğin HCl) kimyasal bir reaksiyon sonucu anilin moleküllerinin polimerizasyonu

ile oluşur. Bu işlem genellikle polianilin oluşturmak için kimyasalların yavaş bir şekilde karıştırılması anilin moleküllerinin oksidasyonu ile meydana gelir. PANI oluşumu anilinin yükseltgenmesi reaksiyonudur ve reaksiyonun ilk basamağı, anilin moleküllerinin yükseltgenerek radikal katyon oluşturmasıdır (Şekil 3.2).



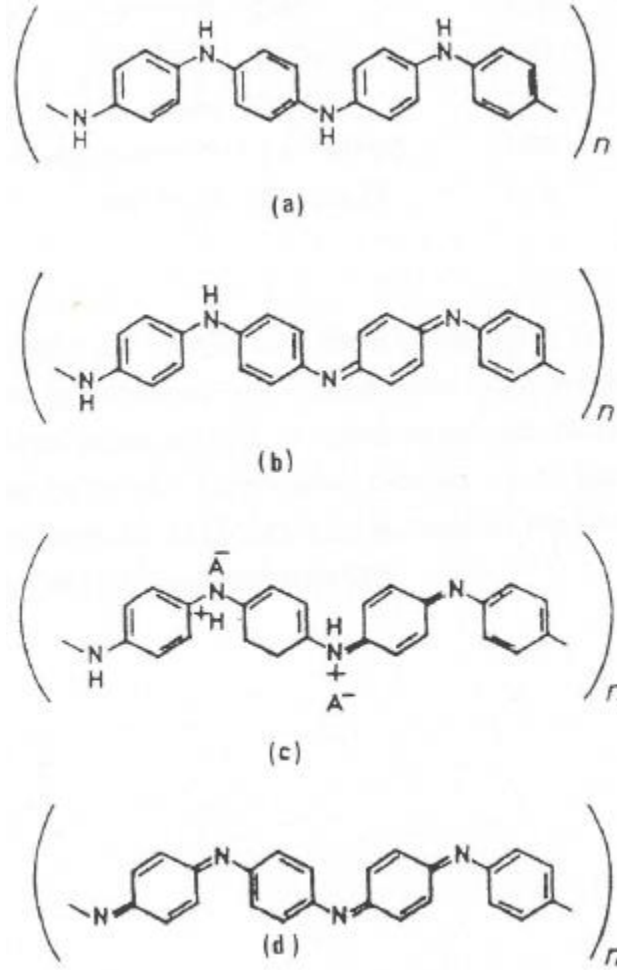
Şekil 3.2 Anilin radikal katyonunun oluşumu ve kararlı rezonans sınır formülleri

İlk basamakta oluşan radikal katyon hızlı bir şekilde para pozisyonundan büyüyen zincirlerle polimeri oluşturmaktadır. Polianilin, amonyum persülfat gibi bir yükseltgen ile bir asit çözeltisinde (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) anilinin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak elde edilebilir. Polianilin sentezini çözeltinin pH'ı, tepkime süresi, sıcaklık etkilemektedir. Anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucu anot olarak kullanılan inert elektrotlar üzerinde polianilin filmi birikir. Şekil 3.3'te polianilinin kimyasal yolla oluşum mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.3 Polianilinin oluşum mekanizması

Polianilin farklı formlarda bulunabilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Polianilinin farklı yapıları: a) Lökoeemeraldin b) Emeraldin temel yapısı c) İletken emeraldin d) Pernigranilin

3.4 Polianilinin Kullanımı

Polianilin kolay sentezlenebilmesi ve iletkenlik özelliği nedeniyle önemli bir kullanım alanına sahiptir. Optik ve termal biyosensör uygulamalarda, zehirli maddelerin çevreden uzaklaştırılmasında, ayırma teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca polianilin metalleri korozyona karşı korumada önemli rol oynar. Aşağıda polianilinin katı faz olarak kullanılması ile yapılan bazı çalışmaları verilmiştir.

Mehdina ve arkadaşları, self-doped polianilin (SPAN) kaplı katı faz mikroekstraksiyon (SPME) liflerin ekstraksiyona etkisi ve termal kararlılığı üzerinde çalışmışlardır. SPAN kaplı lifler elektrokimyasal biriktirme kullanılarak hazırlanmıştır. SPME liflerde polianilinin iyi bir sübstüent olduğu görülmüştür.

Gözlenebilme sınırı $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Su örneklerine başarıyla uygulanmıştır (Mehdina ve diğ., 2010).

Wang ve arkadaşları, küresel yapılı PANI kaplı ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{PANI}$) manyetik parçacıklar hazırlayarak elektron mikroskopunda taramışlardır. Bu parçacıklar katı faz ekstraksiyonunda manyetik adsorban olarak kullanılmıştır. Çaydaki beş piretroid(cyhalothrin, beta-cypermethrin, eşfenvalerate, permethrin ve bifenthrin) maddesi tayin edilmiştir. Yöntem gerçek çay örneklerine uygulanmıştır. Gözlenebilme sınırı $0,025\text{-}0,032 \text{ ng mL}^{-1}$ aralığında bulunmuştur (Wang ve diğ., 2013).

Sowa ve arkadaşları, kimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen PANI film kaplı silikajeli (Si-PANI) katı faz ekstraksiyonunda kullandılar. Adaçayı, karanfil, mercanköşk bitki örneklerinden elde edilen ekstraktlar kullanılarak yöntem uygulandı ve HPLC ile tayin gerçekleştirildi. Geri kazanım değeri %97'nin üzerinde bulundu (Sowa ve diğ., 2014).

Kumar ve arkadaşları, $0,1\text{-}10 \text{ mol L}^{-1}$ HCl çözeltisindeki Pd, Pt, Ir ve Au iyonlarının seçiciliğini PANI kullanarak araştırdılar. Pd, Pt, Ir ve Au kantitatif olarak elüe edildi. Yöntem, nötron aktivasyon analizi ile kaya örneğine uygulandı. Geri kazanım $>90\%$ olarak bulundu (Kumar, 1993).

Şahayam, KI çözeltisinde anyon değiştirici olarak polianilin kullandı. Cd, Cu, Pb, Sb iyonlarını iyot kompleksleri haline getirerek analitlerin PANI tarafından adsorbe edilmesini sağladı. HNO_3 ile elüe edildi. Ardından yöntem biyolojik örneklerle uygulanarak ICP-AES ile analiz gerçekleşti. Geri kazanım değeri %75 bulundu (Şahayam ve diğ., 1998).

Minjia ve arkadaşları, yeni bir yöntem olarak katı faz mikroekstraksiyonu için elektroliz kaplama yöntemiyle çelik tel üzerine PANI kapladılar. PANI kaplı tel altı aromatik amin kullanılarak analiz edildi. Gözlenebilme sınırı $0,019\text{-}1,06 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında bulundu (Minjia ve diğ., 2004).

Ghassempour ve arkadaşları, anatoksin ($C_{10}H_{15}NO$, mikrop tokşini) maddeler için geliştirilen method için katı faz mikroekstraksiyon ve GC-MS kullandılar. Yöntem için üç yapılı polianilin ve tek yapılı polipirol film hazırlandı. Lökoemeraldin formu iyi bir seçicilik sağladı. Yöntem iki çeşit siyanobakteri kültürüne uygulandı. Gözlenebilme sınırı $11,2 \text{ ng mL}^{-1}$ olarak bulundu (Ghassempour ve diğ., 2005).

Krişhna ve arkadaşları, palladyum önderiştirilmesinde polianilin kaplı mini kolon kullandılar. Elüent olarak tiyoüre-HCl karışımı kullanıldı. ICP-MS ile analiz yapıldı. Yöntem çeşitli su örneklerine uygulandı (Krişhna ve diğ., 2009).

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, dövülebilir, korozyona ve çekmeye karşı dayanıklı, ısı ve elektriği iyi ileten bir geçiş elementidir. Kırmızı 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 bakıra kullanım açısından önem kazandırmıştır. Tarih boyunca demirden sonra en çok kullanılan ikinci metaldir. Bir çok izotopu bulunan bakırın iki izotopu ⁶³Cu ve ⁶⁵Cu radyoaktif olmayıp, radyoaktif izotopların kütle numarası ise, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 67 ve 68'dir. Elektron dizilişi genellikle alkali metallerinkinden 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 (Cu₂S), kalkopirit (CuFeS₂), kovellit (CuS), bornit (Cu₅FeS₄) ve tetrahedrit (Cu₃SbS₃) şeklindedir. Oksit filizleri ise kuprit (Cu₂O), melahit ([CuCO₃Cu(OH)₂]), tenorit (CuO), azurit [2CuCO₃Cu(OH)₂] ve turkuaz (CuAl₆(PO₄)₄(OH)₈) şeklindedir. Bakır daha çok sülfür bileşiklerinden %97-%99 saflıkta elde edilmektedir. Bundan daha saf bakır elektrolizle elde edilir (Sönmez, 2010).

Bakır, bileşiklerinde +1 ve +2 değerliklerde bulunur (Garret ve diğ..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 Cu²⁺ iyonu diğer yandan metalik bakır meydana gelir (Charles, 1987).

Bakır enzim bileşeni olarak çeşitli madde dönüşüm işlemlerinde görev alır. Sitoksidaz, monoamin oksidaz, tirozinaz dopamin B hidroksilaz gibi enzimlerin bileşiminde bulunur.

Tablo 4.1 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sembölü	Cu
Atom Numarası	29
Atom Kütleli	63.546
Görünüş	Metalik Kahverengi
Element Serisi	Geçiş Metali
Kristal Şekli	Kübik
Elektron Dizilimi	Ar 3d ¹⁰ 4s ¹
Enerji Seviyesi Başına Elektronlar	2,8,18,1
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 mikrohm-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 duyumuz 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 (Sönmez, 2010).

Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya neden olabilmektedir.

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 (Sönmez, 2010).

4.3 Bakır Tayini ve Yapılan Çalışmalar

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.

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 $1.96 \mu\text{g/l}^{-1}$, $1.13 \mu\text{g/l}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Elçi ve Saraçoğlu, 2001).

Ghaedi ve arkadaşları, gül suyu ve süt örnekleri içindeki bakırı tayin edebilmek için Sepabeads SP70'e yüklenmiş N1,N2-bis(4-florobenziladin) etan-1,2-diamin kullanmışlardır. Okumaları alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle gerçekleştirmişlerdir. Gül suyu ve süt içinde sırasıyla $0.152 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0.081 \mu\text{g L}^{-1}$ bakır(II) tayin edilmiştir (Ghaedi ve diğ., 2009).

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 (Dindar ve diğ., 2010).

Ghaedi ve arkadaşları, DFTD, DFID ve MBIP modifiyeli aktive edilmiş karbon reçinesini katı faz ekstraksiyonunda kullanarak bakır(II) ve kurşun(II) tayini gerçekleştirmişlerdir. FAAS ile okumayı gerçekleştirmişlerdir. Gözlenebilme sınırını; bakır ve kurşun için sırasıyla 0,65 ve 0,42; 0,52 ve 0,37; 0,46 ve 0,31 $\mu\text{g L}^{-1}$ bulmuşlardır (Ghaedi ve diğ., 2007).

Soylak ve arkadaşları, bakır(II)'nin zenginleştirme yöntemi için çok katlı karbon nanotüple (MWNTs) katı faz ekstraksiyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. pH 7 de çalışmışlardır. HNO₃ ile elüe ederek FAAS ile tayin gerçekleştirmiştir. Zenginleştirme faktörü 60, gözlenebilme sınırı $1,46 \mu\text{g L}^{-1}$ dir (Soylak ve diğ., 2009).

Mashhadizadeh ve arkadaşları, bis-(3-metoksi salisilikaldehit)-1,6- diaminohegzan ile modifiye edilmiş oktadesil kaplı silika membran ile bakır(II) tayini gerçekleştirmişlerdir. Zenginleştirme faktörü 30 olarak bulunmuştur. Yöntem sentetik, alaşım, biyolojik örneklere uygulanmıştır (Mashhadizadeh ve diğ., 2008).

Tuzen ve arkadaşları, bacillus thuringiensis israelensis bakterisini Dowex optipore V-493 üzerine yükleyerek bakır, demir ve çinko tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Geri kazanım değerleri $\geq 95\%$ bulmuşlardır. Multi-vitamin tabletleri dializ suları ve bazı yiyecek örneklerine çalışmayı uygulamışlardır (Tuzen ve diğ., 2008).

Yılmaz ve arkadaşları, 5-metil-2-tiyolmetakrilamid (MTMAAm) kullanılarak hazırlanan yeni bir sorbenti polimerizasyon yöntemiyle elde ederek bakır(II) tayini için kullandılar. HNO₃ ile elüe ederek FAAS ile tayini gerçekleştirdi. Gözlenebilme sınırı 0,9 µg L⁻¹ bulundu. Yöntem deniz suyu, göl suyu ve çeşme suyuna uygulanmıştır (Yılmaz ve diğ., 2013).

Yang ve arkadaşları, MCI GEL CHP 20Y sorbentini kullanarak katı faz ekstraksiyonu ile Ag, Ni, Co, Cu, Cd, Pb tayini yaptılar. HNO₃ ile elüe edip GFAAS ile okuma yapıldı. Zenginleştirme faktörü 300 bulundu (Yang ve diğ., 2008).

Ghaedi ve arkadaşları, bis(2-hidroksiasetofenon)-2,2-dimetil-1,3-propandiimin (BHAPDMPDI) modifiyeli duolit XAD 761 reçinesini Cu, Fe, Zn metallerinin zenginleştirme yönteminde kullandılar. Asetonda HNO₃ ile elüe ederek FAAS ile tayini gerçekleştirdiler. Zenginleştirme faktörü 208 bulundu (Ghaedi ve diğ., 2013).

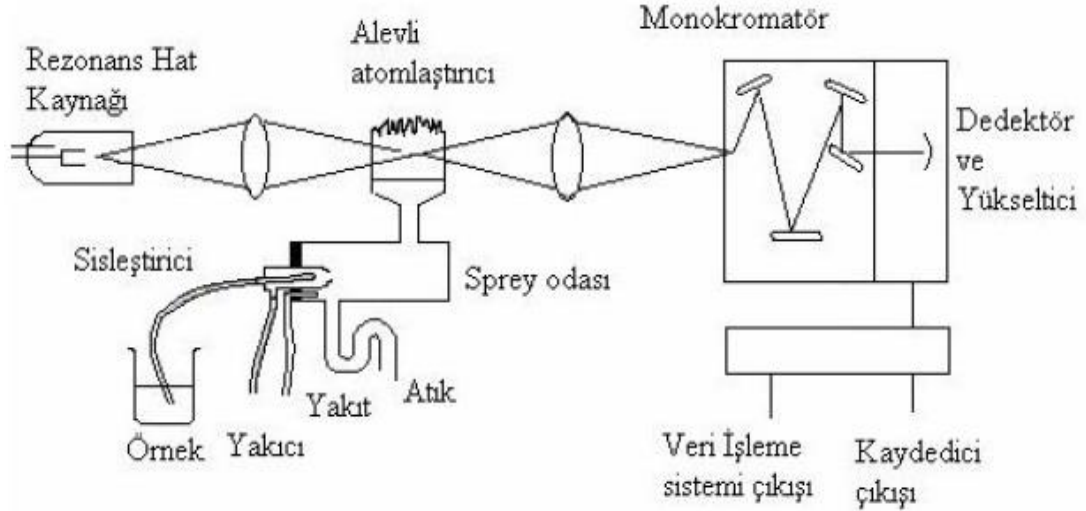
5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

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

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.

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

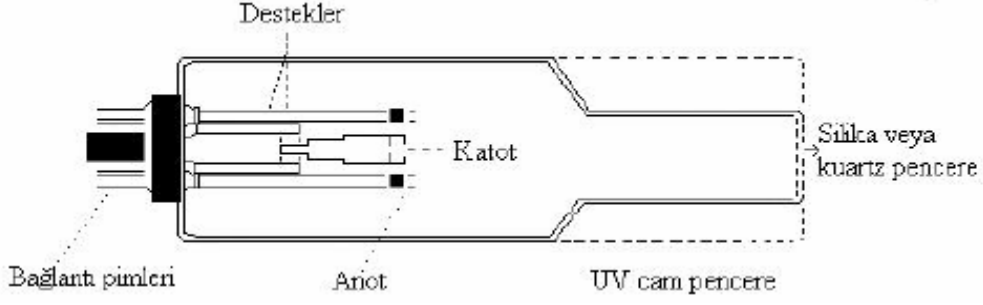
Atomik absorpsiyon spektrometresi ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kayıt sisteminden oluşmaktadır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Atomik absorpsiyon spektrometresinin kısımları

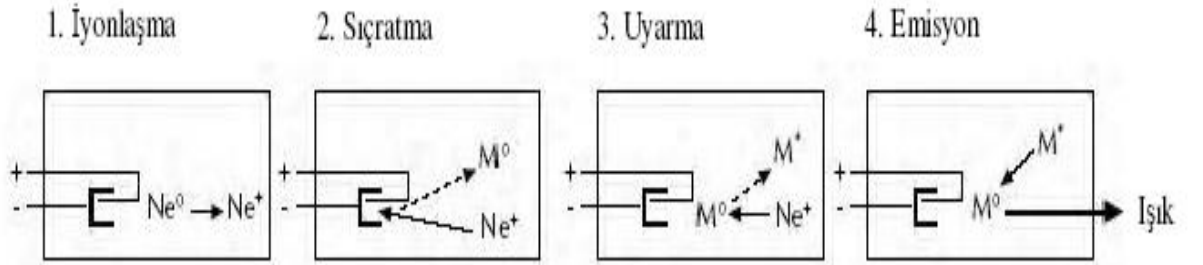
Işın Kaynakları

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. 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 kaplanır veya bir alaşımından yapılır. Lamba cam çerper içerisinde düşük basınçta inert gaz (Ar veya Ne) içerir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Oyuk katot lambası

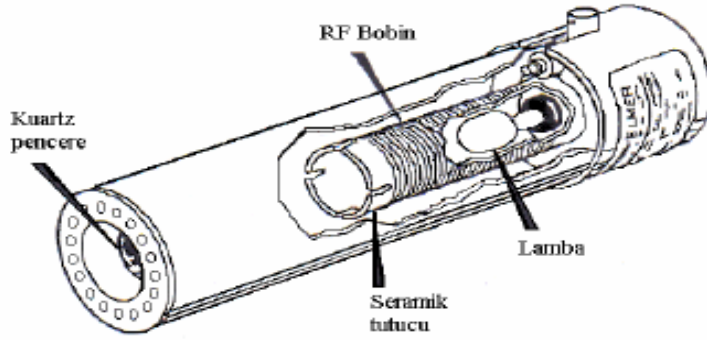
Oyuk katot lambası, elektrotlar arasına 100-400 volt'luk bir gerilim ve 1-50 mA bir akımda çalışır. Önce inert gaz atomları iyonlaşır. Bu iyonlar yüksek hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu olaya tozlaşma denir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılan atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar. Bu basamaklar şekil 5.3'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 ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılırlar. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo frekans veya mikrodalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılırlar (Şekil5.4). Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılırlar. 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 ışımaya şiddeti oldukça önemlidir. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir (Höl, 2005).

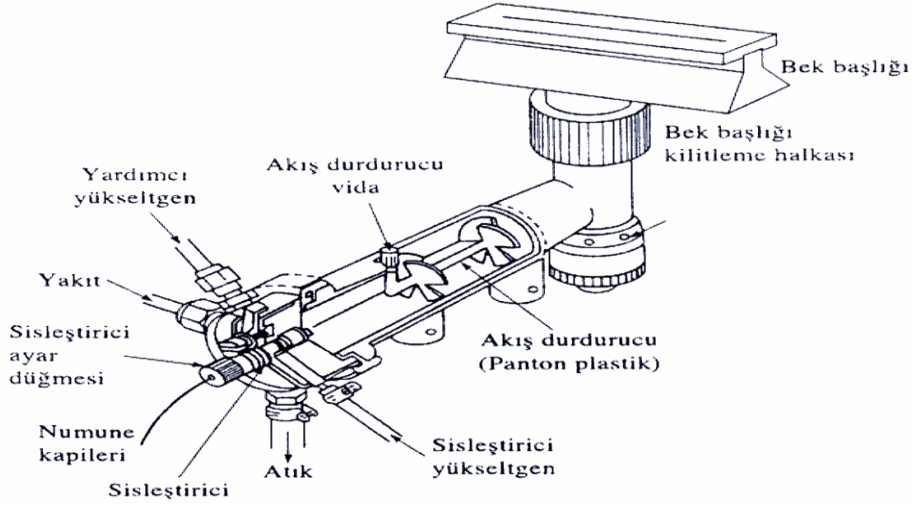


Şekil 5.4 Elektrotsuz Boşalım Lambası

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 sıvısının 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 laminer yakıcılar olmak üzere iki yakıcı türü vardır. AAS de kullanılan Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölgesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölgesine 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 damlları dışarı atılır (Şekil5.5).



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 5.1’ de verilmiştir.

Tablo 5.1 Alev Türleri ve Sıcaklıkları

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Diazotoksit	2800
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 alevsiz atomlaştırıcılar ile karşılaştırıldığında çok üstünlük vardır (Livkebabcı, 2007).

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. Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir, ayırıcılığının büyük olması gerekmez (Özcan, 2001).

Dedektör

Dedektör, monokromatörden çıkan ışını elektrik sinyaline dönüştürür. AAS’de ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürmek de fotoçoğaltıcılar kullanılır. Dedektörler de fotokatot yüzeyinde foton çarpmaşı 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.

Kayıt Sistemi

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

AAS’de Girişimler

Element ya da başka bileşiklerin başka bir elementin sinyalini 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 absorbans 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) matriks 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 çözeltisinin 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 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) için çalışma koşulları verilmiştir.

Tablo 6.1 Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin bakır tayini için çalışma koşulları

Lamba	Cu Oyuk Katot Lambası
Alev Çeşiti	Hava-Asetilen
Dalga Boyu	324,8 nm
Slit Genişliği	0,7 nm
Lamba Akımı	70 mA
Hava Akış Hızı	17 L dk ⁻¹
Asetilen Akış Hızı	2 L dk ⁻¹

6.1.2 pH metre

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

6.1.3 Analitik Terazî

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

6.1.4 Zenginleştirme Kolonu

Bakır iyonlarının zenginleştirilmesi için boş katı faz ekstraksiyon tüpleri kullanılmıştır. Boş polipropilen katı faz ekstraksiyon tüpleri Supelco firmasından sağlanmıştır.

6.2 Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması

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

Bakır(II) stok çözeltisi 1000 µg/mL'lik standart stok çözeltilerinden seyreltme (Merck) 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 için 0,01 molL⁻¹ HNO₃, pH 4 için 0,0001 molL⁻¹ HNO₃, pH 6 için 0,00001 molL⁻¹ HNO₃, pH 8 için 6.10⁻⁶ molL⁻¹ NaOH çözeltileri kullanıldı.

Kalmajit çözeltisi, Sigma Aldrich'den alınan reaktiften 10⁻³ molL⁻¹ olarak su ile hazırlanmıştır. Çözelti günlük taze olarak hazırlanmış ve kullanılmıştır. Kalmajit metallere kompleks yapabilen bir liganttır. İyi bir indikatördür. Suda çok kolay şekilde çözünür. Kalmajitin yapısı şekil 6.1 de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Kalmajitin Yapısı

6.3 Polianilin Sentezi

Polianilin(PANI) kimyasal oksidasyon polimerizasyon metodu ile anilinden sentezlenmiştir. Oksidant olarak HCl içerisinde amonyum peroksidi sülfat çözeltisi kullanılmıştır (Yaşar ve diğ.,2011). Polimerizasyon sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Bunun için 50 mL HCl çözeltisinde 0,4 g amonyum peroksidi sülfat çözüldü. Ayrıca ayrı 50 mL HCl çözeltisine 5N (4,3mL) anilin eklendi. Bu çözelti sürekli manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken üzerine oksidant olarak peroksidisülfat çözeltisi damla damla eklendi. İki saat karıştırma işlemi devam ettirildi. Polimerizasyon bitince oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülerek önce HCl ve ardından su ile berrak yıkama çözeltisi elde edilinceye kadar yıkandı. Daha sonra 24 saat süre ile 50 °C’de etüvde kurutuldu. Oluşan PANI istenilen miktarlarda tartılarak, boş katı faz ekstraksiyon kolonlarına doldurulmuştur.

6.4 Polianilin Yüklü Kolon ile Önderiştirme

Zenginleştirme çalışmaları öncelikle model çözeltilerde gerçekleştirildi. Bu amaçla 10 µg Cu içeren istenilen pH’larda 10 mL’lik model çözeltiler hazırlandı. Model çözeltilere, şelatlaştırıcı reaktif olarak kullanılan 10^{-3} molL⁻¹lık kalmajit çözeltisinden 1 mL eklendi. Vakum altında kolondan önce saf su ve düşünülen pH çözeltisi geçirilerek kolon şartlandırıldı. Bu işlem her deriştirme öncesi tekrarlandı. Şartlandırılan kolondan model çözelti 2 mLdk⁻¹ akış hızıyla geçirildi. Oluşan bakır-kalmajit kompleksi kolonda tutulduktan sonra elüasyon için 2 mLdk⁻¹ akış hızıyla 2,5 mL 3 molL⁻¹ HNO₃ çözeltisi geçirildi. Zenginleştirilmiş model çözelti FAAS’de tayin edildi.

Her elüasyon işleminden sonra kolonun temizlenmesi için 5 mL 3 molL⁻¹ HNO₃ çözeltisi geçirildi. Kolon her kullanımdan önce saf su daha sonra uygun pH çözeltisi ile şartlandırıldı. Çalışma boyunca bir adet kolon kullanıldı. Kolonlar ortalama 400 defa kullanıldı.

6.5 Su Analizleri

Çalışmada 5 tane farklı su analizi yapıldı. Bunlar şişe suyu, maden suyu, atık su, deniz suyu, Karahayıt termal suyudur. Şişe suyu ve maden suyu, Bornova-İzmir'den bir marketten alınmıştır. Karahayıt termal suyu, Karahayıt-Denizli'deki kaynağından alındı. Atık su, Denizli Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi'nden alınmıştır. Termal su ve atık su, 0,45 µm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzüldü. Örnekler, HNO₃ ile asitlendirilerek analiz için hazırlandı. Deniz suyu örneği ise Foça-İzmir'den sağlandı.

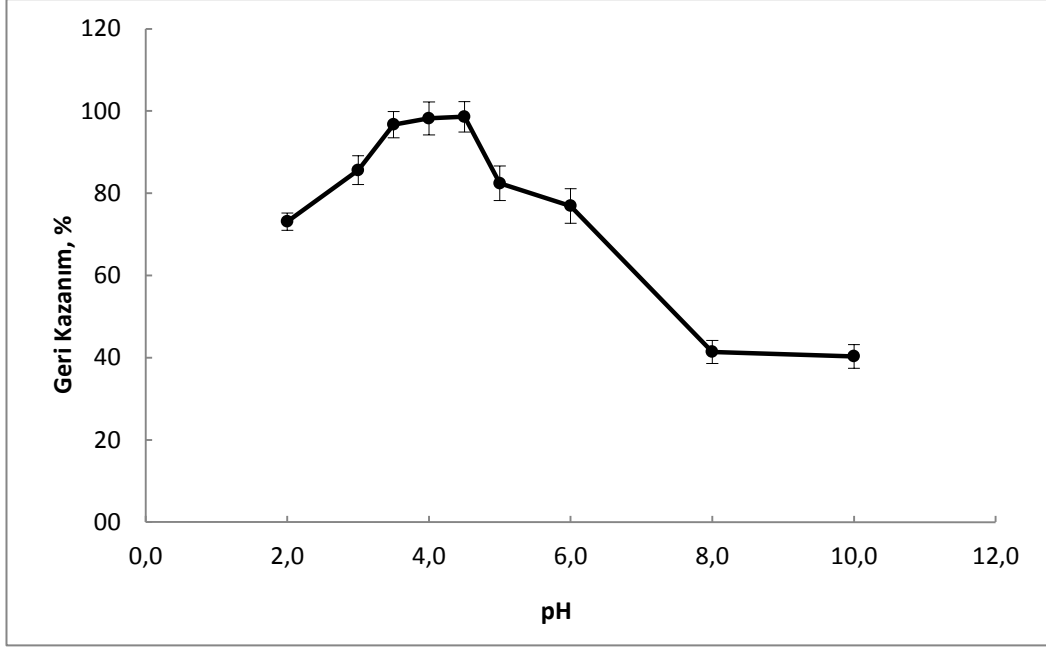
6.6 Deneysel Bulgular

Model çözeltide bulunan bakır elementinin tayini için PANI reçinesi ile dolgulu 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 bulunması hem de metal-şelat kompleks oluşumuna ve oluşan komplekslerin farklı değerlikte bulunmasıdır. Çalışmada ilk olarak pH 2-10 arasında PANI ile kompleks yapan Cu metalinin geri kazanımı incelendi. Her bir pH da dört paralel çalışma yapıldı. Geri kazanma değerleri bu dört paralel ortalaması olarak verildi. Çözelti pH'ları nitrik asit ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

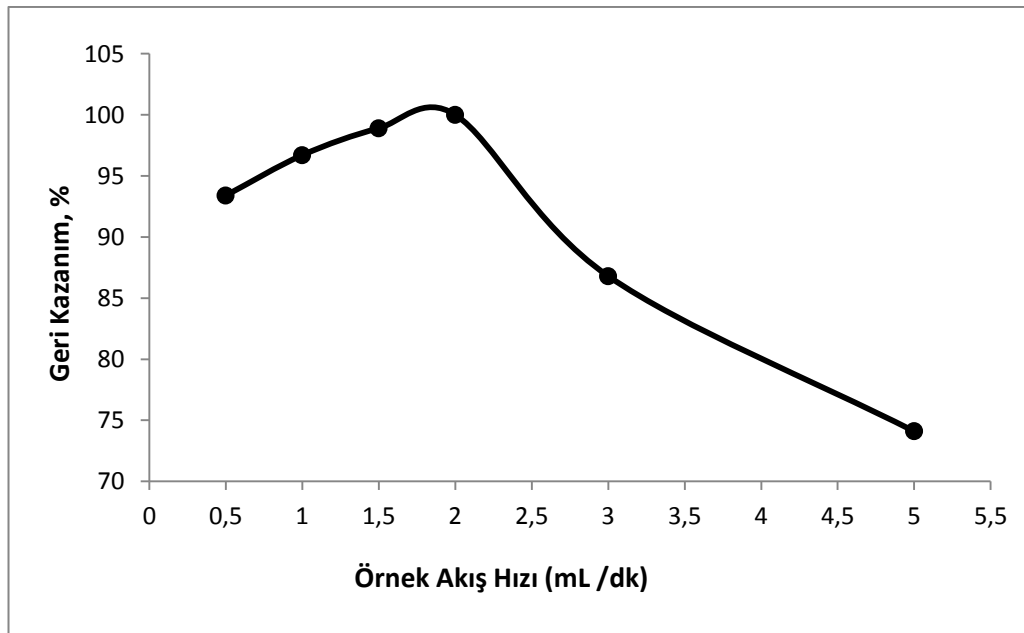
pH:4 en uygun pH olarak elde edilmiştir. Deneyler boyunca pH 4'te çalışılmıştır. Diğer yandan atığa giden ve eluent ile elde edilen % geri kazanımlar toplamı anlamlıdır. Şekil 6.2'de bakırın geri kazanılmasına pH etkisi gösterilmiştir.



Şekil 6.2 Bakırın geri kazanılmasına pH etkisi (n:4)

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 5 mLdk⁻¹ arasında değişen hızlarda örnek çözelti ve elüent kolondan geçirildi. Sonuçlar Şekil 6.3'te verilmiştir. Örnek akış hızı olarak 2 mLdk⁻¹ seçildi.

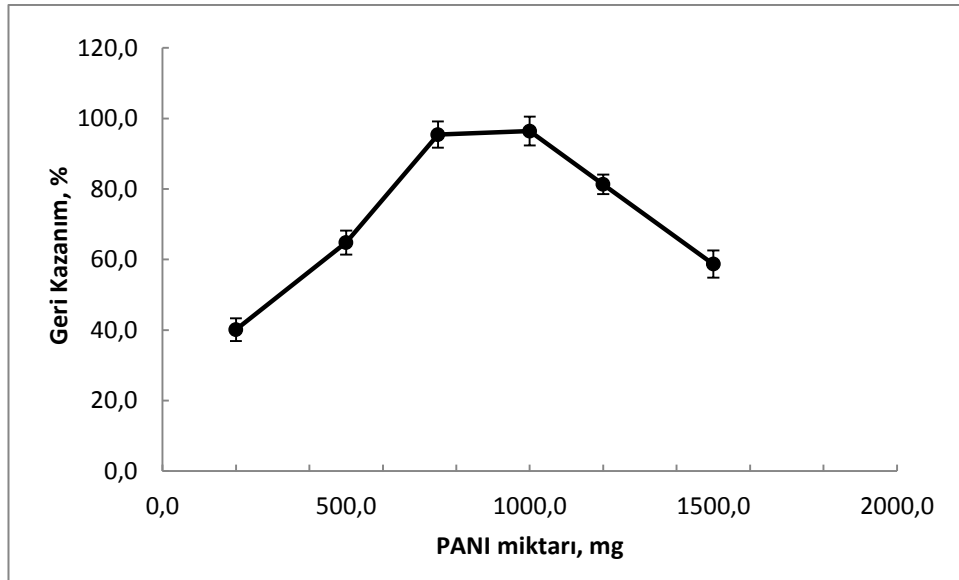


Şekil 6.3 Örnek akış hızının bakırın geri kazanılmasına etkisi (n:3)

Aynı hız aralığında elüent akış hızı da tarandı ve en uygun akış hızı olarak 2 mLdk⁻¹ seçildi.

6.6.3 PANI miktarı ve Örnek Hacminin Etkisi

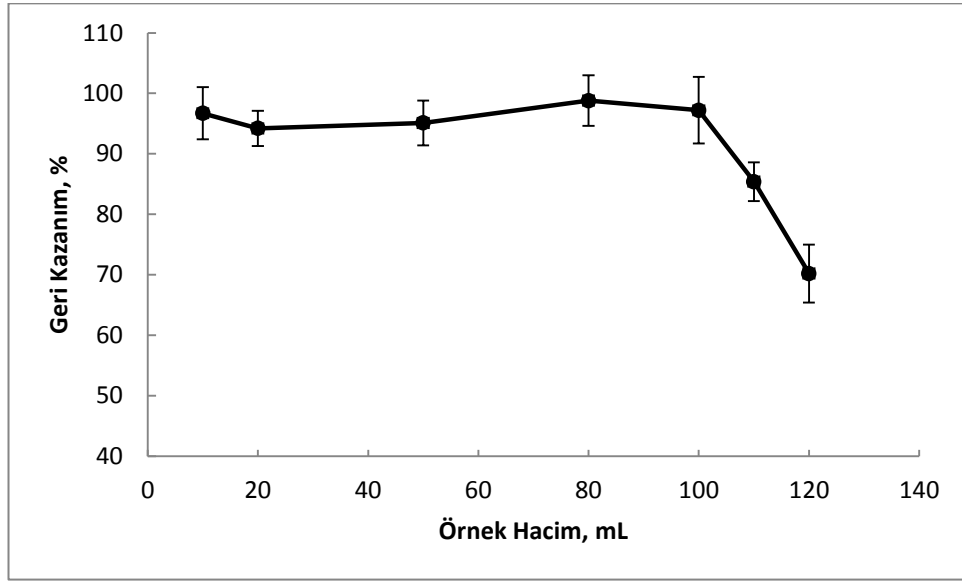
Cu-kalmajit şelatının alıkonmasında PANI miktarının etkisi incelendi. 0,2, 0,5, 0,75 ve 1,0 gramlık PANI kolonlarıyla deneyler tekrarlandı. Cu-kalmajit iyonlarının absorpsiyon kapasitesi 0,75 gram PANI'ye kadar yükselmiştir. 0,75 grama kantitatif geri kazanım sağlandı. 0,75 gramdan sonra geri kazanımın düştüğü gözlemlendi. Bunun nedeni elüent hacminin yeterli gelmemesidir.(2,5 mL). Ancak, 5 mL elüent hacminde 1,500 g PANI ile kantitatif geri kazanım sağlandı.



Şekil 6.4 Bakırın geri kazanılmasında PANI miktarının etkisi (Örnek hacmi: 5 mL, 10⁻⁴ molL⁻¹ HNO₃+10 µg Cu⁺² çöz+1000µl kalmajit, Elüent:10 mL HNO₃, 3 molL⁻¹)

Büyük hacimli çözeltilerden zenginleştirilmiş düşük konsantrasyonlu analitin geri kazanımı için Cu²⁺ iyonlarının alıkonmasında örnek hacim etkisi incelendi.

En büyük hacimde kantitatif geri kazanım sağlandı (≥95%). Bu nedenle bakırın önderiştirilmesinde örnek hacmi 100 mL olarak alındı. Şekil 6.5'te örnek hacmin geri kazanıma etkisi gösterilmiştir.



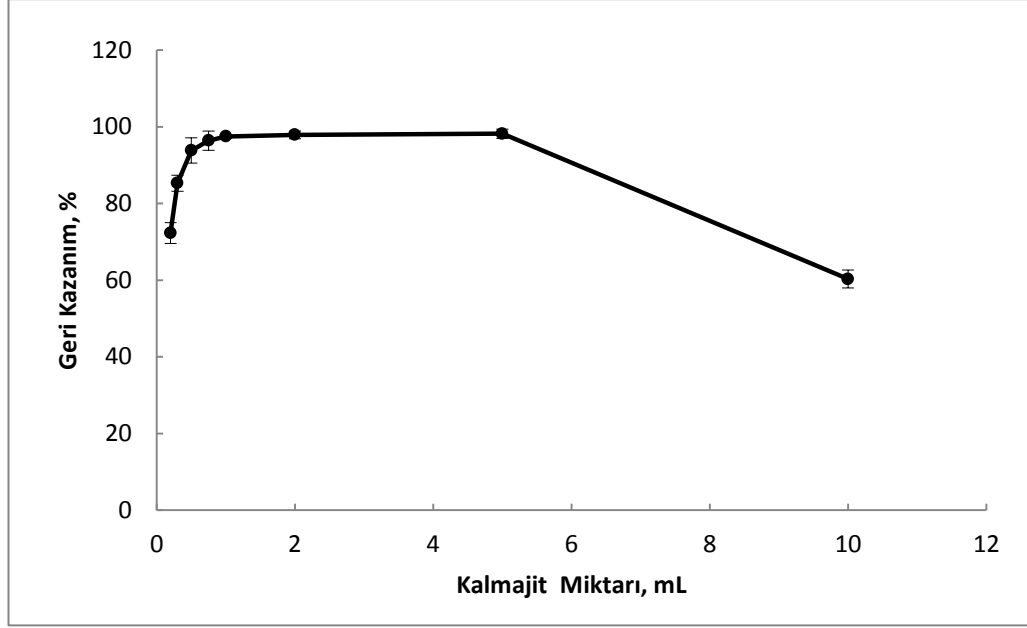
Şekil 6.5 Bakırın geri kazanılmasında örnek hacmi etkisi

6.6.4 Ligant Miktarının Etkisi

SPE çalışmalarında analit iyonlarının alıkonmasında, şelat ajanlarının derişimleri önemli rol oynar. Çünkü şelat yokluğunda reçine metal iyonlarını tam anlamıyla alıkoymaz. Fazla şelat ajanı, reçinede iyonik şelatların ve iyonik metal-şelatların yarışmalı değişiminden dolayı analit iyonlarının alıkonmasını engeller.

Bu yüzden, 1.10^{-4} - 1.10^{-1} molL⁻¹ aralığında değişen kalmajit derişimi ile bakırın geri kazanımı incelendi. 10^{-3} molL⁻¹'dan daha az ve daha çok derişimde alıkonma daha düşüktür.

En iyi derişim 10^{-3} molL⁻¹ kalmajit olarak belirlendi. Şekil 6.6'da sonuçlar gösterilmiştir.



Şekil 6.6 Bakırın geri kazanılmasında $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ kalmajit çözeltisi hacminin etkisi

Yukarıda da görüldüğü gibi kalmajit miktarı arttıkça geri kazanım artmıştır. 1 mL kalmajit miktarından sonra önemli bir değişiklik olmamıştır. 5 mL kalmajit miktarından sonra geri kazanım düşmektedir.

Kalmajit miktarının öneminden dolayı örnek çözeltiye 200-2000 μL aralığında $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ kalmajit eklenerek deneyler tekrarlandı.

Bakır-kalmajit arasındaki etkileşim 2 mL'den sonra ve 0,5 mL'den önce yeterli olmadığı için kantitatif geri kazanım sağlanamadı.

Sonuç olarak sonraki çalışmalarda da kullanılmak üzere örnek çözeltiye 1 mL $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ kalmajit eklenmiştir.

6.6.5 Elüent Türü, Hacmi ve Değişimi Etkisi

Katı faz ekstraksiyonunda metallerin veya metal-şelat komplekslerinin geri kazanılmasında çeşitli çözeltiler kullanılmaktadır. Elüent türü için çeşitli denemeler yapıldı. Eluent olarak NaOH, NH_3 , HNO_3 çözeltileri incelendi. Sonuçlar Tablo 6.2'de gösterilmiştir.

Tablo 6.2 Bazı çözeltilerin eluent olarak kullanımının değerlendirilmesi

Eluent derişimi, hacmi ve türü	%R
0,1 molL ⁻¹ , 5 mL NaOH	14,3
0,1 molL ⁻¹ , 10 mL NaOH	okunamadı
1 molL ⁻¹ , 5 mL NH ₃	16,1
3 molL ⁻¹ , 5 mL HCl molL ⁻¹ ; 1 molL ⁻¹ , 5 mL NaOH	63,2
5 mL Asetonda 2 molL ⁻¹ HNO ₃	okunamadı
3 molL ⁻¹ , 3 mL HNO ₃	97,5

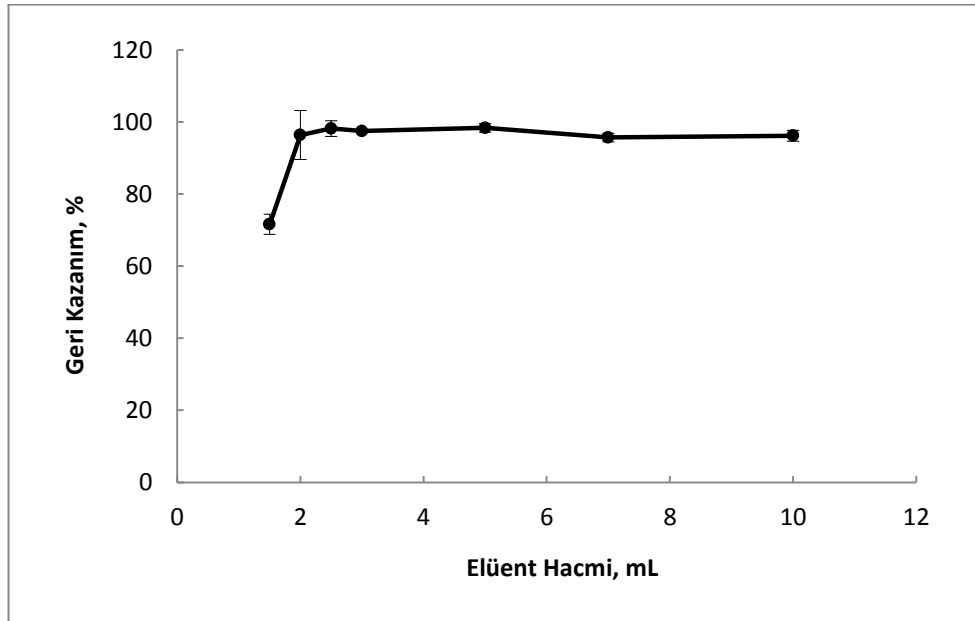
Görüldüğü gibi bazik çözeltiler eluent olarak önemli bir etki yapmamıştır. Bu da Cu-kalmajit kompleksinin anyonik yapısı ile ilgilidir. Artan asit derişimi kompleksin sülfö grubunun protonlanmasıyla katyonik PANI'den kompleks madde uzaklaşmaktadır. Bu yüzden HNO₃ ile çalışmaya devam edildi.

Elüent olarak 2, 3 ve 4 molL⁻¹ HNO₃ çözeltileri kullanıldığında en iyi sonuçlar 3 ve 4 molL⁻¹ HNO₃ çözeltilerinde gözlemlenmiştir. Sonuçlar Tablo 6.3'te gösterilmiştir. Analitin geri kazanımında 3 molL⁻¹ HNO₃ kullanıldığında 100 mL'lik örnek çözelti ile yüksek zenginleştirme faktörü elde edildi. Nitrik asidin FAAS'de interferans etkisi olmaması da bir avantaj sağlamıştır.

Tablo 6.3 Bakırın geri kazanımında 10 mL nitrik asit derişiminin etkisi (n:4, PANI miktarı: 1,0 g, Örnek hacmi: 10 mL, Cu(II) derişimi: 1 ppm, Kalmajit: 10^{-3} molL⁻¹, 1000 µL)

HNO ₃ derişimi (molL ⁻¹)	% R
2	80,5
3	95,4
4	112,3

Yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için örnek hacminin büyük, elüent hacminin küçük olması gerekir. Bu yüzden 3 molL⁻¹ HNO₃ seçilerek, elüent hacmi 2-10 mL arasında değerlendirildi. Şekil 6.7’de elüent hacminin geri kazanıma etkisi gösterilmiştir.



Şekil 6.7 Bakırın geri kazanılmasında 3 molL⁻¹ HNO₃ hacminin etkisi

Yukarıda görüldüğü gibi 1,0 g reçine kullanılarak 2,0 mL 3 molL⁻¹ HNO₃ ile bakırın geri kazanılması mümkündür. 100 mL örnek hacmi kullanıldığında derişirme faktörü 50 olarak bulunur. Bununla birlikte, 1 g reçine kullanılarak elde edilen eluent hacmi 0,5 mL’ye kadar buharlaştırılarak zenginleştirme faktörü 200’e kadar

çıkarılabilmektedir. Bu düşük hacmin FAAS'da okunabilmesi için mikro enjeksiyon sistemi (MIS) kullanıldı. Beş (5) tekrar yapılarak sonuçlar MIS-FAAS'da okundu.

6.6.6 Yabancı İyon Etkisi

Bakır iyonları çeşitli katyon ve anyonlarla suda birlikte bulunur. Diğer metal iyonların varlığı PANI tarafından analitin adsorpsiyonunda etkileşime neden olabilir. Çeşitli anyonların fazlalığı PANI'nin pozitif yüklü kısmına bağlanmak üzere analitin anyonik formuyla matriks anyonları arasında yarışmaya neden olur.

Çeşitli sularda karşılaşılan yaygın bazı anyon ve katyonların etkisi bakır-kalmajit iyonlarının adsorpsiyonu ile araştırıldı. Artan derişimlerde ayrı ayrı yabancı iyonlar ve 1 µg bakır içeren çözeltilerde genel kolon yöntemi uygulandı. Çalışmada, tolere edilebilen miktar olarak gösterilen yabancı iyonların derişimleri ±5% hatayla verildi. Sonuçlar Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.4 Bakırın geri kazanılmasında yabancı iyon etkisi (Cu^{+2} : 10 µg L^{-1})

Yabancı iyon	Eklenen tuzu	Tolere edilebilen miktar (mg L^{-1})
Na^+ , K^+	NO_3^-	35000
Ca^{2+} , Mg^{2+}	NO_3^-	17000
SO_4^{2-}	NH_4^+	25000
CO_3^{2-} , CH_3COO^-	Na^+	4000
Cl^- , I^-	Na^+	2500
Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}	NO_3^-	500
Fe^{3+}	NO_3^-	60

6.6.7 Polianilin Adsorpsiyon Kapasitesi

Adsorpsiyon kapasitesi, çözeltide bulunan analitin alınması için ne kadar adsorban gerektiğinin belirlenmesi için önemli bir faktördür. Bundan dolayı kullanılan PANI

reçinesinin bakır iyonu için Cu-kalmajit kompleksinin adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. Bunun için 1 g PANI içeren kolon kullanıldı ve 100 mg L⁻¹ bakır çözeltisinin farklı hacimleri kolondan geçirildi. Kolon tarafından tutulan bakırın miktarı, elüasyon sonrası belirlendi. FAAS'da okundu. PANI'nin bakır için adsorpsiyon kapasitesi 262 mg g⁻¹ olarak bulundu.

Polianilin dolgulu kolonun verimliliği ve ömrü test edildi. Farklı zamanlarda CuKal⁺ kompleksinin PANI kolonunda tutunması kaydedildi. Deneysel sonuçlara göre 400 kez kullanıma kadar kantitatif geri kazanma verimi sağlandı. 400'den sonra geri kazanma değerleri düşmeye başladı.

6.7 Analitik Uygulama

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi şişe suyu, maden suyu, atık su, deniz suyu, karahayıt termal su örneklerinde uygulandı. Bakır tayinleri standard ekleme yöntemi ile gerçekleştirildi. Bakır iyonlarının standartları eklenmeden ve eklendikten sonra örnekler analiz edildi. Eklenen bakır örneklerinin geri kazanımları bağıl standard sapma (BSS) $\leq \pm 6.0\%$ ile kantitatif (≥ 95.0) elde edildi. Sonuçlar Tablo 6.5'te verilmiştir.

Tablo 6.5 Bazı su örneklerine yöntemin uygulanması (Örnek Hacim:100 mL, n:4)

Örnek	Cu		
	Eklenen, μgL^{-1}	Bulunan, μgL^{-1}	Geri kazanım, %
Şişe Suyu	0	<Tayin Sınırı	-
	4	3,93±0,19	98,2
	6	5,78±0,22	96,3
	8	7,83±0,33	97,9
Maden Suyu	0	<Tayin Sınırı	-
	4	4,08±0,12	102,0
	6	5,93±0,19	98,8
	8	7,96±0,21	99,5
Denizli giriş Atık suyu	0	1,11±0,08	-
	4	5,04±0,11	98,2
	6	7,18±0,18	101,2
	8	8,74±0,12	95,4
Denizli çıkış Atık Suyu	0	<Tayin Sınırı	-
	4	3,91±0,17	97,8
	6	5,63±0,15	93,4
	8	8,28±0,23	103,5
Deniz suyu	0	<Tayin Sınırı	-
	4	4,11±0,14	102,7
	6	6,10±2,31	101,7
	8	7,65±0,32	95,6
Karahayıt Termal Suyu	0	1,98±0,09	-
	4	5,77±0,21	94,8
	6	7,78±0,35	96,7
	8	9,90±0,46	99,0

6.8 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Bakırın zenginleştirilmesinde SPE-PANI kolon yöntemi kullanılarak analitik değerlendirme yapıldı. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ölçümler yapıldı. Kalibrasyon denklemi 8,0-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu(II) derişim aralığında $A = 2.761 \times C[\text{Cu}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 0.006$ ($r^2 = 0.9987$) olarak bulundu. Zenginleştirme yöntemi uygulanmadan, 0.2-5.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cu(II) derişim aralığında bulunan kalibrasyon denklemi $A = 0.057 \times C [\text{Cu}, \mu\text{g mL}^{-1}] + 0.003$ ($r^2 = 0.9996$)'dır.

Deneysel zenginleştirme faktörü kalibrasyon eğrilerinin eğimleri oranı ile 48,4 olarak hesaplandı. Bu değer teorik zenginleştirme faktörü 50'ye yakındır. Analit elüasyonu kantitatif olarak % 96,8'dir.

PANI dolgulu kolonda geliştirilen ayırma-zenginleştirme yönteminin doğruluğunu belirlemek için sertifikalı referans BCR-715 endüstriyel Atık su ve CRM-TMDW-500 içme suyu örneğinin analizi yapıldı (Tablo 6.6).

Tablo 6.6 Sertifikalı Referans Örnek Analizi (n:4)

Sertifikalı referans madde	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
BCR 715 Endüstriyel Atık Su-SRM	900	876 \pm 37	97,3
CRM TMDW-500 İçme Suyu	20,0 \pm 0,1	19,3 \pm 0,6	96,5

Sonuçlara göre referans madde ile yapılan çalışmada sertifikalı değer ile bulunan değer arasında önemli bir fark olmadığı görüldü. Bağıl hata % -2,7 ve % +3,5 olarak bulundu.

Teorik olarak gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı $3S_b /m$ ve $10S_b/m$ 'de tanımlanır. (Analytical Methods Committee 1987; IUPAC 1978). 20 kör numune okunarak hesaplamalar sonucu gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı $1,98$ ve $6,28 \mu\text{g L}^{-1}$ bulundu.

6.9 Yöntemin Litaratürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Yöntem son zamanlarda anyon değiştirici adsorbanlar kullanılarak yapılan katı faz ekstraksiyon çalışmaları ile karşılaştırıldı.

Tablo 6.7 Geliştirilen yöntem ve litaratür karşılaştırılması

Ekstraksiyon yöntemi	Ekstraksiyon Sistemi	Analit	ZF	Gözl. Sınırı ($\mu\text{g/L}$)	BSS (%)	Kaynaklar
Katı faz ekstraksiyonu	Dowex Optipore SD-2/5-metil-4-(2-thiazolylazo) resorsinol	Cu	50	1.03	7	[Tuzen ve diğ.,2009]
Dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu	1,2-diklorobenzen-ethanol	Cu	-	0.5	1.4	[Mohammedi ve diğ.,2007]
Elektrokimyasal	Civa film elektrot	Cd, Tl, Pb	-	13	-	[Baca ve diğ.,2003]
Katı faz ekstraksiyonu	Shiff bazı modifiye Duolit XAD761	Cu,Fe Zn	34,28, 38	1,8- 2,4	<5	[Gheadi ve diğ.,2013]
Mikroekstraksiyon yöntemi	Triton-X-114	Cu,Co Ni	-	2,5- 2,8- 2,6	-	[Dadfarnia ve diğ.,2012]
Katı faz ekstraksiyonu	PANI/Kalmajit	Cu	48,4	1,98	<6	Bu çalışma

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada eser miktardaki Cu(II) iyonlarının polianilin dolgulu kolonda zenginleştirilmesi için bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Cu(II)'nin anyonik kalmajit şelatı halinde polianilin üzerinde tutunması sağlanmış ardından 2 mL 3 molL⁻¹ HNO₃ ile elüe edilmiştir. Bu katı faz ekstraksiyon yönteminin optimizasyonu aşağıda tartışılmıştır.

Cu(II) iyonlarının kolonda kantitatif tutunması için optimum şartlar belirlenmiştir. İlk olarak en uygun pH'ı belirlemek için model çözeltilerin pH'ları pH 2-10 aralığında nitrik asit ve NaOH kullanılarak ayarlandı. Cu(II) iyonlarının geri kazanımlar incelendi (Şekil 6.2). Cu(II)'nin kantitatif geri kazanımı pH 4'te elde edildi.

Bakır(II)'nin geri kazanımına örnek ve elüent akış hızının etkisini incelemek için model çözeltiler 0.5 ile 5 mLdk⁻¹ akış hızında kolondan geçirildi. Örnek ve elüent akış 2 mLdk⁻¹ olarak belirlendi (Şekil 6.3).

Önemli bir değişken olan örnek hacmi ve reçine miktarı incelendi. 0,2; 0,5; 0,75 ve 1 gram PANI içeren kolonlarla deneyler tekrarlandı. En uygun PANI miktarı 1,0 g PANI olarak belirlendi (Şekil 6.4). Örnek hacmi 10-120 mL aralığında incelendi. 100 mL örnek hacminden sonra geri kazanım değerleri kantitatif değer altına indiği gözlemlendi (Şekil 6.5).

Optimum ligant miktarını belirlemek için model çözeltilere 1.10^{-4} - 1.10^{-1} molL⁻¹ aralığında ligant eklenerek Cu(II)'nin kantitatif geri kazanımı incelendi. En iyi derişim 10^{-3} molL⁻¹ kalmajit olarak belirlendi (Şekil 6.6).

Bakırın geri kazanımında elüent türü, hacmi ve derişiminin etkisi incelendi. Elüent türü için çeşitli denemeler yapıldı. En uygun elüent olarak HNO₃ seçildi (Tablo 6.7). PANI içeren kolonda HNO₃ derişimi ve hacmi tarandı. Sonuç olarak 1 g reçine içeren kolonda bakırın geri kazanılması için 2 mL 3molL⁻¹ HNO₃ yeterli bulundu (Şekil 6.7).

Bakırın geri kazanımında yabancı iyon etkisini araştırmak için farklı derişimlerde Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, CO₃²⁻, CH₃COO⁻, Cl⁻, I⁻, Fe³⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ iyonlarını içeren örnek çözeltiler pH 4'te 1 mL kalmajit eklenerek örnekler kolondan geçirildi. Kantitatif geri kazanımların elde edildiği en yüksek yabancı iyon derişimleri belirlendi (Tablo 6.4).

PANI reçinesinin adsorbsiyon kapasitesi için, 1 g PANI içeren kolondan 100 mgL⁻¹ bakır çözeltisi farklı hacimlerde kolondan geçirildi. Tutulan bakır miktarı elüasyon ile belirlendi. PANI'nin bakır için adsorbsiyon kapasitesi 262 mg g⁻¹ bulundu.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi şişe suyu, maden suyu, atık su, deniz suyu, karahayıt termal su örneklerinde uygulandı. Kantitatif geri kazanımların (≥ 95.0), bağıl standard sapması (BSS) \pm % 6.0'dan küçüktür.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek için sertifikalı referans BCR-715 endüstriyel Atık su ve CRM-TMDW-500 içme suyu örneğinin analizi yapıldı. Referans madde ile yapılan çalışmada sertifikalı değer ile bulunan değer arasında önemli bir fark olmadığı görüldü. Bağıl hata %-2,7 ve %+3,5 olarak bulundu (Tablo 6.6).

Zenginleştirme faktörü kalibrasyon eğrilerinin eğimleri oranı ile 48,4 olarak hesaplandı. Bu değer teorik zenginleştirme faktörü 50'ye yakındır.

20 kör numune okunarak bulunan gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı 1,98 ve 6,28 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulundu.

Sonuç olarak bakır tayini için kalmajit ligandı kullanılarak PANI üzerinde zenginleştirme işlemi yapıldı. Çeşitli su örneklerindeki bakır(II) zenginleştirilerek FAAS ile tayini yapıldı. Kolon ortalama 400 kez kullanıldı.

KAYNAKLAR

Arca, M., “Polipirol Yapısının Elektrokimyasal ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi ve Polipirole Gama Işınlının Etkisi”, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (1986).

Baca, A., De La Ree, A., Zhou, F., Mason, A., “Anodic Stripping Voltammetry Combined On-Line with Inductively Coupled Plasma-MS via a Direct-Injection High-Efficiency Nebulizer”, *Analytical Chemistry*, **75**, 2507-2511, (2003).

Büke, B., “Akışa Enjeksiyonlu Katı Faz özütleme Yöntemiyle Bakırın Deriştirilmesi”, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2006).

Büyükbaş, H., “Amberlite XAD 1180-PAN Şelat Yapıcı Reçine Kullanarak Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü”, Kayseri, (2004).

Cantle, J.E., “Atomic Absorption Spectrometry”, Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam, (1982).

Charles, E.M., “Chemistry, Sixth Edition”, Wadsworth Publishing Company, Belmont California USA, (1987).

Dadfarnia, S., Shakerian, F., Shabani, M., “Nanoparticles in surfactant media as a microextraction technique for simultaneous separation and preconcentration of cobalt, nickel and copper ion for electrothermal atomic absorption spectrometry determination”, *Talanta*, **106**, 150–154, (2012).

Dindar, M., Fathi, S.A.M., Yaftian, M.R., “Solid phase extraction of copper(II) ions using C18-silica discs modified by oxime ligands”, *Journal of Hazardous Materials*, **179**, 289-294, (2010).

Elçi, L., “Eser Element Ders Notları”, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, (2001).

Garret, A.B., Hakins J.F., Sisler, H.H., “Essential of Chemistry, Second Edition”, *Ginn and Company USA*, (1959).

Ghassempour, A., Najafi, N., and Mehdinia, A., “Analysis of anatoxin-a using polyaniline as a sorbent in solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, **1078**, 120–127, (2005).

Ghaedi, M., Shabani, R., Shokrollahi, A., Soylak, M., “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, (2009).

Ghaedi, M., Ahmadi, F., Tavakoli, Z., Soylak, M., “Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead”, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 1248–1255, (2007).

Ghaedi, M., Mortazavi, K., Shokrollahi, A., Soylak, M., “Flame atomic absorption spectrometric (FAAS) determination of copper, iron and zinc in food samples after solid-phase extraction on Schiff base-modified duolite XAD 761, *Materials Science and Engineering C*, **33**, 2338- 2344, (2013).

Höl, A., “İnorganik Arsenik Deristirilmesi”, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2005).

Karimi, H., and Ghaedi, M., “Investigation of seasonal physical and chemical fluctuations of the Bouyer Ahmad springs”, *Fresenius Environ Bull*, **17**, 2027–2033, (2008).

Kiremitçi, H., “Polianyonlarla katkılanmış polipirol filmlerinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu”, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, (2004).

Kumar, S., Verma, S., and Gangadharan, S., “Application of poly(aniline) as an ion-exchanger for the separation of palladium, iridium, platinum, an gold prior to their determination by neutron-activation analysis”, *Analyst*, **118**, 1085-1087, (1993).

Krishma, M. V. B., Ranjit, M., Chandrasekaran, K., Venkateswarlu, G., Karunasagar, D., “On-line preconcentration and recovery of palladium from waters using polyaniline (PANI) loaded in mini-column and determination by ICP-MS; elimination of spectral interferences”, *Talanta*, **79**, 1454-1463, (2009).

Livkebabcı. A., “N-benzoil-N-fenilhidroksilamin Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cu ve Fe İyonlarının FAAS ile tayini”, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, (2007).

Minjia, H., Chao, T., Qunfang, Z., Guibin, J., “Preparation of polyaniline coating on a stainless-steel wire using electroplating its application to the determination of six aromatic amines using headspace solid-phase microextraction”, *Journal of Chromatography A*, **1048**, 257–262, (2004).

Mashhadizadeh, M., Pesteh, M., Talakesh, M., “Solid phase extraction of copper(II) by sorption on silica membrane disk modified with a new Schiff base and determination with atomic absorption spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B*, **63**, 885-888, (2008).

Mehdinia, A., Roohi, F., Jabbari, A., Manafi, M., “Self-doped polyaniline as new polyaniline substitute for solid-phase microextraction”, *Analytica Chimica Acta*, **683**, 206-211, (2011).

Minczevki, J., Chwastowska, J., and Dybezynski, R., “Seperation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis”, John Willey and Sons, New York, (1982).

Mizuike, A., “Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis”, Springer Verlag, Berlin, (1983).

Mohammadi, Z., Afzali, D., Baghelani, M., “Ligandless-dispersive liquid- liquid microextraction of trace amount of copper ion”, *Analytica Chimica Acta*, **653**, 173-177, (2009).

Özcan, L., “Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı”, Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2008).

Sahayam, A. C., “Determination of Cd, Cu, Pb, and Sb in environmental samples by ICP-AES using polyaniline for separation”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362**, 285-288, (1998).

Saraçoğlu, S., Elçi, L., “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, (2002).

Sert, R., “Bazı Eser Metal İyonlarının 4-(2-Piridilazo)-Rezorsinol Şelatları Olarak Amberlite XAD-7 Kolonuyla Önderiştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2011).

Soylak, M., and O. Ercan., “Selective separation and preconcentration of copper(II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes”, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 1527-1531, (2009).

Sowa, I., Kosior, I., Rokicka, K., Kocjan, R., Szymczak, G., “Application of solid phase extraction with the use of silica modified with polyaniline film for pretreatment of samples from plant material before HPLC determination of triterpenic acids”, *Talanta*, **122**, 51-57, (2014).

Sönmez, S., “Klorür Katkılı Polipirolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2010).

Tuzen, M., Melek, E., Soylak, M., “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, (2008).

Url-1<<http://tez.sdu.edu.tr/Tezler/TF00894.pdf>>, 2006

Url-2<<http://tez.sdu.edu.tr/Tezler/TF01216.pdf>>, 2008

Yang, G., Fen, W., Lei, C., Xiao, W., Sun, H., “Study on solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of nickel, silver, cobalt, copper, cadmium and lead with MCI GEL CHP 20Y as sorbent”, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 44-49, (2009).

Yasar, Deligöz, and Güçlü., “Removal of indigo carmine and Pb(II) ion from aqueous solution by polyaniline”, *Polymer-Plast. Technol*, **50**, 882-892, (2011).

Yılmaz, V., O. Hazer, and S. Kartal., “Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS”, *Talanta*, **116**, 322-329, (2013).

Wang, Y., Sun, Y., Gao, Y., Wu, Q., Zhang, H., Song, D., “Determination of five pyrethroids in tea drinks by dispersive solid phase extraction with polyaniline-coated magnetic particles”, *Talanta*, **119**, 268-275, (2013).

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Esna KAYMAKÇI
Doğum Yeri ve Tarihi : Erzincan 11/05/1988
Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü-2010
Elektronik Posta : esnakabakci@hotmail.com