

154399

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR İYONLARININ PONCEAU 4R KAPLANMIŞ
XAD-16 REÇİNESİ ÜZERİNDE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

Kimyager Nilüfer AKINCI

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof Dr.Sıdika SUNGUR

Jüri üyesi : Prof.Dr. Birsen Demirat

Yrd.Doc.Dr. Güzin Alpdogan

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT.....	ix
1 GİRİŞ.....	1
2 GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Metal Kompleksleri.....	2
2.2 Özenleştirme.....	3
2.2.1 Metallerin Kompleksleri Halinde Sorpsiyon Yoluyla Zenginleştirilmesi	4
2.2.2 Ligand Kaplanmış Fazlar İle Zenginleştirme	6
2.3 XAD Reçineleri.....	12
2.3.1. XAD Reçinelerinin Özellikleri.....	12
2.3.2. Özenleştirmede Kullanımları.....	15
2.3.2.1 Metallerin Özenleştirilmesinde Kullanımları.....	15
2.3.2.2 Organik Maddelerin Özenleştirilmesinde Kullanımları	15
2.3.3 Sensör Yapımında Kullanımları	16
2.4 Ponceau 4R.....	17
2.4.1 Özellikleri	17
2.4.2 Kullanım Alanları.....	18
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözücüler ve Çözeltiler.....	19
3.1.1 Kimyasal Maddeler ve Çözücüler	19
3.1.2 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı	19
3.1.3 Tampon Çözeltilerinin Hazırlanışı	20
3.1.4 Elüsyon Çözeltilerinin Hazırlanışı.....	20
3.2 Kullanılan Cihazlar ve Gereçler	20
3.3 Yöntemler	21
3.3.1 Bakır (II) İyonu ile Ponceau 4R Kompleksinin Oluşumu	21
3.3.2 Kelat Reçinesinin Hazırlanması	21
3.3.2.1 Kullanılacak Reçinenin Seçimi	21
3.3.2.2 Ponceau 4R'nin Reçineye Kaplanması İçin Uygun pH Tayini.....	21
3.3.2.3 Kaplama.....	22
3.3.3 Bakır (II) İyonunun Zenginleştirilmesi.....	22
3.3.3.1 Uygun pH.....	22
3.3.3.2 Elüsyon İçin Uygun Çözeltinin Seçimi	23
3.3.3.3 Eluent Hacmi Tayini.....	23

3.3.3.4	Zenginleştirme Faktörü Tayini	23
3.3.3.5	Kolon Kapasitesi Tayini	24
3.3.4	Yöntemin Musluk Suyu Örneklerine Uygulanması	24
4	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	25
4.1	Bakır (II) İyonu İle Ponceau 4R Kompleksinin Oluşumu	25
4.2	Kelat Reçinesinin Hazırlanması	28
4.2.1	Kullanılacak Reçinenin Seçimi	28
4.2.2	Ponceau 4R'nin reçineye kaplanması için uygun pH tayini	29
4.2.3	Kaplama.....	30
4.3	Bakır (II) İyonunun zenginleştirilmesi	31
4.3.1	Uygun pH	31
4.3.2	Elüsyon İçin Uygun Çözeltinin Seçimi	32
4.3.3	Eluent Hacmi Tayini.....	32
4.3.4	Zenginleştirme Faktörü Tayini	33
4.3.5	Kolon Kapasitesi Tayini	34
4.4	Yöntemin Musluk Suyu Örneklerine Uygulanması	34
4.5	Tartışma.....	35
	KAYNAKLAR	37
	ÖZGEÇMİŞ	43



KISALTIMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
PAA-E	Poliakrilik asid esteri
PS-DVB	Polistiren-divinil benzen
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu
UV	Ultraviyole Spektrofotometrisi



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Metalin kompleks oluşumu ile zenginleştirilmesi.....	4
Şekil 2.2 Polistiren-divinil benzen temelli reçinelerin kimyasal yapıları.....	13
Şekil 2.3 Poliakrilik asid esterli temelli reçinelerin kimyasal yapıları.....	14
Şekil 2.4 Ponceau 4R'nin yapısı.....	17
Şekil 4.1 Ponceau 4R'nin farklı pH'lardaki spektrumlar.....	25
Şekil 4.2 Bakır (II) - Ponceau 4R kompleksinin spektrumu.....	28
Şekil 4.3 Ponceau 4R'nin XAD-16 reçinesine kaplanması için uygun pH tayini.....	29
Şekil 4.4 Eluent hacmi tayini.....	33



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Metallerin kompleksleri halinde önzenginleştirilmesine örnekler	5
Çizelge 2.2 Metallerin kimyasal kaplanmış fazlar üzerinde zenginleştirilmesine örnekler	9
Çizelge 2.3 Polistiren-divinil benzen temel reçinelerin bazı özellikleri.....	13
Çizelge 2.4 Poliakrilik asid esterleri temelli reçinelerin bazı özellikleri.....	15
Çizelge 4.1 Kullanılacak reçinenin seçimi	29
Çizelge 4.2 Ponceau 4R'nin XAD-16 reçinesine kaplanması için uygun pH tayini.....	30
Çizelge 4.3 Bekletme ve karıştırma sürelerinin % adsorbsiyona etkisi	31
Çizelge 4.4 Bakır (II) iyonunun zenginleştirilmesi için uygun pH tayini.....	31
Çizelge 4.5 Elüsyon için uygun çözeltinin seçimi.....	32
Çizelge 4.6 Eluent hacmi tayini.....	32
Çizelge 4.7 Zenginleştirme faktörü tayini	33
Çizelge 4.8 Kolon kapasitesi tayini	34
Çizelge 4.9 Yöntemin musluk suyu örneklerine uygulanması	35

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanması sırasında tecrübeleri ile bana yol gösteren, çalışmalarımı bilgi ve fikirleri ile destekleyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Sıdıka Sungur'a, laboratuvar çalışmalarında bilgi ve emeğini esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. Güzin Alpdoğan'a, maddi manevi her zaman yanımda olan aileme, sevgili dostlarım Serpil Tek ve Nurgül Akçin'e en içten dileklerle teşekkür ve saygılarımı sunarım.



ÖZET

Ponceau 4R ile kaplanmış Amberlit XAD-16 reçinesi üzerinde bakır iyonlarının önzenginleştirilmesi incelendi.

Reçine, Ponceau 4R'nin sulu çözeltisiyle muamele edilerek kaplandı. Kaplama için en uygun koşulların saptanmasında kesikli ve kesiksiz teknikler, sorbent türü, pH ve kesikli teknik için karıştırma gibi parametreler incelendi. En yüksek adsorpsiyon pH=2'de elde edildi. Bu pH'da XAD-16 reçinesi üzerinde kesikli ve kesiksiz tekniklerle aynı miktarda Ponceau 4R adsorplandı. Kesikli teknik için, optimum karıştırma süresi 2 saat olarak saptandı.

Bakır iyonlarının Ponceau 4R kaplanmış XAD-16 üzerinde önzenginleştirilmesi için optimum koşullar incelendi. Bu denemelerde eluentteki bakır konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile tayin edildi. pH etkisi 2,0 - 7,5 aralığında araştırıldı ve maksimum'a pH=7,5'da ulaşıldı. Kaplanmış reçineden bakır iyonlarının desorpsiyonunda maksimum geri kazanım (%98) eluent olarak 15 mL asetonda hazırlanmış 1M HNO₃ çözeltisi kullanıldığında elde edildi.

0,5 g reçine kullanılarak, en fazla 125 µg bakır ve 500 mL sulu çözeltide zenginleştirme faktörü 50 olarak hesaplandı.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, 0,04 ppm bakır katılmış musluk suyunun AAS ile analizine uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Ponceau 4R, Bakır, Önzenginleştirme, AAS.

ABSTRACT

Preconcentration of copper ions was investigated on the Amberlite XAD-16 resin impregnated with Ponceu 4R.

The resin was impregnated by contacting it with aqueous solution of Ponceu 4R. Optimal conditions for the impregnation were studied such as batch and column technique, sorbent type, pH and equilibration time for batch technique. Maximum absorption was obtained at pH=2. Equal amounts of Ponceau 4R were adsorbed on XAD-16 at this pH when batch and column techniques were used. For the batch technique optimum equilibration time was 2 hours.

Optimum experimental conditions were investigated for the preconcentration of copper ions on Ponceau 4R impregnated XAD-16 resin. In these experiments, copper concentration in the eluate was determined by atomic absorption spectrophotometry. Effect of pH was studied between 2.0-7.5 pH values, and maximum sorption was obtained at pH=7.5. For the desorption of copper ions from impregnated resin, maximum recovery (98 %) was obtained when 15 mL of 1 M HNO₃ solution in acetone was used as eluent.

Using 0.5 g of resin, a preconcentration factor of 50 was obtained up to 125 µg of copper and 500 mL of aqueous solution.

Developed preconcentration method was applied to the AAS analysis of tap water which is spiked with 0.04 ppm copper.

Key Words: Ponceau 4R, Copper, Preconcentration, AAS.

1. GİRİŞ

Endüstriyel atıklarda bulunan ağır metaller, su kaynakları ve besinler yoluyla organizmaya alınmakta ve vücutta birikerek çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Bu nedenle, çevre kirliliğinin kontrolü hayati önem taşımaktadır. Bunun gibi karmaşık örneklerdeki ağır metallerin, duyarlı ve seçici olarak tayini için yöntemler geliştirilmektedir.

Metallerin analizlerinde karşılaşılan başlıca zorluk metal konsantrasyonunun az olması ve fazla miktardaki matriks iyonlarının etkisidir. Bu yüzden çözeltideki metal iyonlarını zenginleştirmek ve matriks etkisini azaltmak amacıyla zenginleştirme işlemleri uygulanır.

Metal katyonlarının zenginleştirilmesi için çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, elektroliz gibi yöntemler kullanılır. Günümüzde metal iyonlarının bir katı faz üzerinde adsorpsiyon ve iyon değiştirme mekanizmasıyla sorpsiyonuna dayanan katı faz ekstraksiyonu (solid phase extraction-SPE) en çok kullanılan tekniktir. Bu teknikte metallerin zenginleştirilmesinde seçiciliği arttırmak amacıyla kompleks oluşumundan yararlanılmaktadır. Kompleks oluşumu iki şekilde gerçekleştirilebilir. Birincisinde, metallerin uygun ligandlarla kompleksleri oluşturulduktan sonra uygun materyal üzerine sorbe edilir. İkincisinde, önce ligand adsorban üzerine kaplanır, sonra metal çözeltisi bu adsorban üzerinden geçirilir.

Bu çalışmanın amacı, Ponceau 4R ile kaplanarak hazırlanan fazlar üzerinde Cu (II) iyonunun zenginleştirilmesinin incelenmesidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Metal Kompleksleri

Kompleksler, elektron kabul edici (Lewis asidi) bir merkez atom veya iyonun, ligand olarak isimlendirilen birkaç elektron verici grup (Lewis bazları) tarafından çevrilmesi ile oluşan bileşiklerdir. Kompleks bileşiklerin büyük çoğunluğunu, merkez atom veya iyonu bir metal olan, metal kompleksleri oluşturur.

Metal iyonları sulu çözeltide $M(H_2O)_n$ şeklinde hidrate halde bulunduğundan, sulu çözeltide kompleks oluşum reaksiyonları, su moleküllerinin ligandlarla yer değiştirmesi şeklinde yürür.



Burada M, merkez iyonu; L, ligandı göstermektedir. Kompleks oluşum reaksiyonu esnasında, merkez iyonunu çevreleyen su molekülleri, ligand iyonları veya molekülleri ile ardışık olarak yer değiştirirler ve sonunda ML_n kompleksi oluşur. Burada n kompleksin koordinasyon sayısına eşittir.

Merkez iyonuna iki veya daha fazla elektron çifti ile bağlanan ligandlar çok dişli ligandlardır ve bunların oluşturduğu komplekslere "kelat" adı verilir.

Her kompleks biriminde sadece tek bir metal iyonunun olduğu ML , ML_2 ve ML_n türündeki kompleksler tek çekirdekli komplekslerdir. Buna karşılık birden fazla merkez iyonu içeren M_mL_n ($m>1$) cinsindeki kompleksler çok çekirdekli kompleksler olarak adlandırılırlar. (Öztek, 1997)

Metal kompleksleri analitik kimyada metallerin tanınması, miktar tayini, ekstraksiyonla ayrılması ve ortamdan uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Çeşitli metallerin birarada bulunduğu karışımlardan, metallerin kompleksleri oluşturularak uygun çözücülerde pH ayarlanması ile organik faza seçimli ekstraksiyonu yapılarak birbirlerinden ayrıştırılabilirler.

2.2 Önzenginleştirme

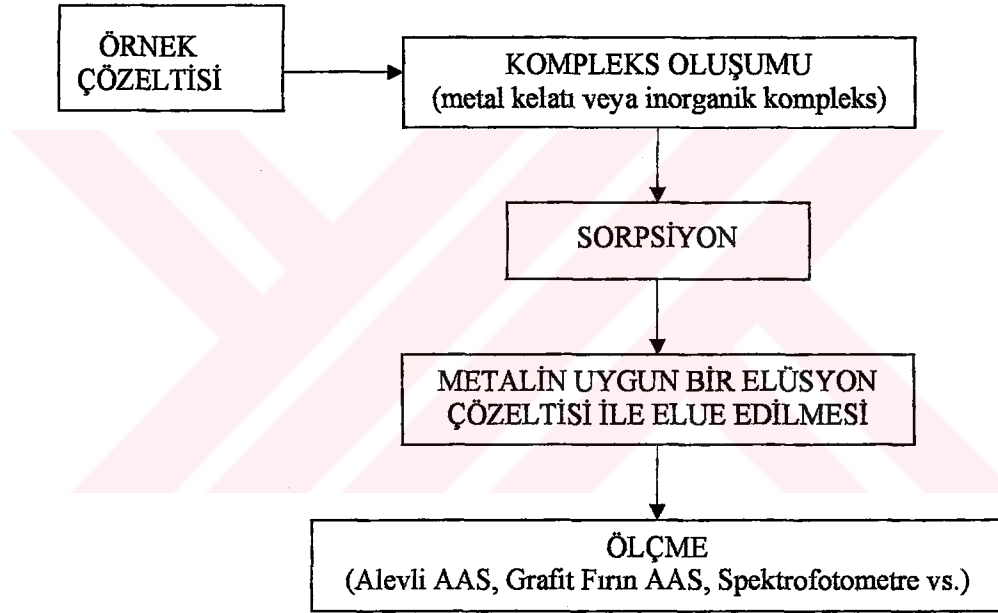
Zenginleştirme işlemleri, eser metallerin spektrofotometrik, atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ve ICP-AES (indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometrisi) gibi yöntemlerle yapılan analizlerinde karşılaşılan metal konsantrasyonunun az olması ve matriksten gelen girişimler gibi zorlukların azaltılması amacıyla yapılmaktadır. Önzenginleştirme işlemi, çözeltideki matriks etkisini azalttığı ve metal konsantrasyonunu arttırdığı için analizin duyarlılığını da artırır.

Metal katyonlarının zenginleştirilmesi için kullanılan çözücünün buharlaştırılması ve çöktürme gibi eski teknikler günümüzde oldukça az uygulanmaktadır. Buna karşın sıvı-sıvı ekstraksiyonu tekniği pH ayarlanması ve kompleks oluşumu ile sağladığı seçicilikten dolayı halen kullanılmaktadır. Günümüzde metallerin zenginleştirilmesinde en çok uygulanan teknikler adsorpsiyon ve iyon değiştirmedir. Bu tekniklerde kesikli (batch) ve kesiksiz (kolon) yöntemlerin ikisi de kullanılmaktadır.

Metallerin özellikle katı-faz ekstraksiyonu yöntemi ile önzenginleştirilmesinde sorpsiyonda kolaylık sağlamak ve seçiciliği arttırmak amacıyla kompleks oluşumundan yararlanılmaktadır. Metallerin uygun ligandlarla kompleks oluşturması iki şekilde sağlanabilir. Bunlardan biri metalin uygun ligandla uygun koşullarda kompleks haline dönüştükten sonra katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesidir. Dięeri ligandın adsorban üzerine kaplanması ile seçici sabit fazın (kelat adsorbanı) oluşturulması ve metalin bu faz üzerinde zenginleştirilmesidir

2.2.1 Metallerin Kompleksleri Halinde Sorpsiyon Yoluyla Zenginleştirilmesi

Önzenginleştirme tekniklerinden olan katı faz ekstraksiyonunda metaller çeşitli ligandlarla kompleksleri haline dönüştürüldükten sonra, oktadesil silika (C-18), naftalin, aktive edilmiş karbon, polietilen, selüloz nitrat ve çeşitli XAD reçineleri gibi materyaller üzerine sorbe edilirler. Katı faz ekstraksiyonunda en çok Amberlit XAD reçineleri kullanılmaktadır. Amberlite XAD reçinelerinin kullanıldığı zenginleştirmede metal iyonları inorganik kompleks veya kelat şeklinde reçine üzerinde tutulur ve belli bir hacimde elüsyon çözeltisi ile elue edilir. Eluentteki zenginleştirilmiş metal iyonunun kantitatif analizleri başta atomik absorpsiyon olmak üzere çeşitli yöntemlerle tayin edilir. Bu tayinde izlenen prosedür Şekil 2.1'de akış şeması olarak gösterilmiştir. Metallerin kompleks oluşumuyla zenginleştirilmesi ile ilgili çalışmalardan bazıları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Metalin kompleks oluşumu ile zenginleştirilmesi

Çizelge 2.1 Metallerin kompleksleri halinde önzenginleştirilmesine örnekler

METAL	LİGAND	SORBENT	ÖRNEK	KAYNAK
Sb	Pirogallol	Aktif Karbon	Maden Suyu	Kubota vd., 2001
Bi	8-hidroksi kinolin	XAD-7	İnsan Kanı	Moyano vd., 2001
Cu , Mn , Co , Cd , Pb, Ni	Pırokatekol Viyole	Aktif Karbon	Su	Narin vd.,2000
Çeşitli	Borat	XAD-16	Göl Suyu	Tokalioglu,2000
Al	Eriokrom Siyahı R	Naftalen	Sertifikalı Ref. Materyal	Pourreza, Behpour,1999
Cu , Zn	Tiyazolilazonaftol	XAD-2	Maden Suyu	Ferreira vd., 1998
Cu , Ni , Fe	4-2 Tiyozolilazo rezorsinol	XAD-16	Endüstriyel Gübre	Soylak vd., 1997
Çeşitli	Hexametil ditiyo karbamat	XAD-16	Göl Suyu	Tokalioglu,1997
Cd , Pb	8-hidroksi kinolin	Aktif Karbon	Sebze	Yaman , Gücer, 1995
Cu , Cd , Pb	Ditiyofosforikacid- 0-0-dietil ester	Aktif Karbon	Zn Metali	Elci,1993
Cu , Co , Hg , Bi , Ag	Bis (2-hidroksietil) Ditiyokarbamat	XAD-4	Deniz Suyu	King , Fritz, 1985

2.2.2 Ligand Kaplanmış Fazlar İle Zenginleştirilme

Metallerin katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde kompleks oluşumundan yararlanmanın diğer yolu ligandın sorbent üzerine tutturulmasıdır (immobilizasyon).

Bu, iki yolla sağlanabilir.

- 1) Ligandın fiziksel olarak adsorblanması
- 2) Ligandın kimyasal bir reaksiyon ile bağlanması

1) Fiziksel Kaplama

Bu yöntemde ligand, Amberlit reçineleri, silikajel, anyon değiştirici reçineler gibi materyallere kesikli yada kesiksiz teknikle kaplanır. Kesikli teknikte, sorbent ligandın uygun konsantrasyondaki çözeltisi ile manyetik karıştırıcı ile karıştırılır yada bir süre hareketsiz bekletilir veya çalkayıcıda çalkalanır. Kesiksiz teknikte ise kolona doldurulan sorbent üzerinden ligandın çözeltisi geçirilerek, ligand kaplanır.

Mahendra ve çalışma arkadaşlarının bir araştırmasında, Fast sulphon black F ligandının sulu çözeltisi XAD-7 reçine üzerine iki saat süreyle çalkalanarak immobilize edilmiştir. Hazırlanan bu reçine bakır (II) iyonunun analizinde kullanılmıştır (2002).

XAD-7 reçinesi üzerine Ksilanol Oranj kaplanarak hazırlanan kelat reçinesi kurşun metalinin zenginleştirilmesinde kullanılmıştır (Tewari vd. , 2002).

Yamini ve arkadaşları C-18 membran kartuşun içinden Kinalizarin'in asetondaki çözeltisini geçirerek seçici faz oluşturmuşlardır (2002). Shamsipur ve arkadaşları, C-18 membran disk üzerinden 11-hidroksi naftalen-5,12-kinon'un metanoldeki çözeltisini geçirerek seçici faz oluşturmuşlardır (2001). Her ikisi de oluşturdukları bu seçici fazlar üzerinde Cu (II) ve Be (II) metallerini zenginleştirdikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile tayin etmişlerdir.

Ferrarello ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, deniz suyundaki eser elementlerin tayini için Amberlit XAD-7 reçinesi, 7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksikinolin'in (Kelex 100) HCl içeren metanoldeki çözeltisi ile bir gün çalkalanarak kaplanmıştır. Zenginleştirilen eser elementlerin analizi ICP-MS ile yapılmıştır (2001).

XAD-16 reçinesi üzerine N,N-dibutil-N'-benzoiltiyöüre'nin (DBBT) etanoldeki 0,1 M çözeltisi 1 saat bekletilerek kaplanmıştır. Kaplanan reçine kesikli teknik uygulanarak uranyum (VI) iyonunun pH =5'deki çözeltisi ile muamele edilmiştir. Zenginleştirilen uranyum metali, 0,1 M HNO₃ çözeltisi ile elue edilmiştir. Elue edilen uranyum metalinin kantitatif analizi ise spektrofotometrik olarak arsenazo (III) kompleksinin absorbansı ölçülerek yapılmıştır. (Merdivan vd. , 2001).

Nadir toprak elementlerinin ekstraksiyonu için, 2-etilhekzil hidrojen 2-etilhekzil fosfonat'ın (PC-88A) Amberlit XAD-2, XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 üzerine immobilize edilmesiyle hazırlanan reçinelere metal iyonları pH=3,5 'da sorbe edilmiştir (Matsunaga vd. , 2001).

Sn (IV) zenginleştirilmesinde ligand olarak Kuersetin (Zaporozhetz vd., 2001), nehir suyunda Hg (II) ve metil-Hg türlerinin tayininde ligand olarak 2-merkaptobenzimidazol (Bagheri ve Gholami , 2001) , Fe (III) iyonunun seçici olarak tutulması ve türlendirilmesi için ligand olarak yine 2-merkaptobenzimidazol (Bagheri vd. , 2000) , Pd ve Pt metalleri için ligand olarak Nitrozo-R-tuzu (3-hidroksi-4-nitrozo-2,7-naftalen disülfonik asid disodyum tuzu) (Flieger ve Przeszlakowski, 1985) kullanılmış, kaplama silikajel ile ligandın çözeltisi bir süre karıştırılarak yapılmıştır.

Tewari'nin Singh ile yaptığı bir çalışmada da Ksilenol Oranj'ı XAD-7 reçinesi üzerine kaplayarak Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II) ve Fe (III) iyonlarını zenginleştirdikten sonra FAAS'de analizlerini yapmışlardır (2000).

XAD-7 reçinesi 5.10⁻³ M Torin [o-(3,6-disülfo-2-hidroksi-1-naftilazo)-benzen arsenik asid] adlı azo bileşiğinin çözeltisiyle bir gece çalkalanarak kaplandıktan sonra nadir toprak metallerinin zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Zenginleştirilmiş metalin analizi X-Ray floresans spektrofotometresi ile yapılmıştır (De Vito vd., 1999).

Bakır ve kadmiyum iyonlarının kesikli yöntem ile zenginleştirilmesi için yapılan bir çalışmada, adsorban olarak agaroz, ligand olarak ise iminodiasetik asid kullanılmıştır (Noressan vd. , 1998).

Hoshi ve çalışma arkadaşları, bakır, kadmiyum, kurşun, paladyum ve civa metallerinin zenginleştirilmesinde XAD-7 reçinesini glioksal ditiyosemikarbazon, glioksal bis(4-fenil-3-tiyosemikarbazon) ve dimetilglioksal bis(4-fenil-3-tiyosemikarbazon) ligandlarının uygun bir çözücüdeki çözeltisi ile kesikli yada kesiksiz teknik ile kaplayarak elde ettikleri kelat reçinelerini kullanmışlardır (1994).

Aynı araştırmacılar 1997 yılında yaptıkları bir çalışmada ise dimetilglioksal bis(4-fenil-3-tiyosemikarbazon) ligandını Amberlite XAD-7 reçinesi üzerine immobilize ederek sulu çözeltilerdeki Pd (II) ve Pt (II) metallerinin zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Metal iyonlarını ligand kaplanmış reçine üzerine pH= 2'de tutturmuşlar ve N-N-dimetil formamid kompleksi halinde elue edip HPLC (yüksek basınçlı sıvı kromatografisi) ile analiz etmişlerdir.

Japonya'da yapılan bir çalışmada, deniz suyundaki eser elementlerin zenginleştirilmesi için XAD-4 reçinesi 7-dodesenil-8-kinolin ligandının HCl içeren asetondeki çözeltisiyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kaplanmış (Isshiki vd., 1987). Analiz örnekleri, deniz suyuna ng/L düzeyindeki konsantrasyonlarda çeşitli metaller katılarak hazırlanmıştır. Örnekler XAD-4 reçinesinden hazırlanan kelat reçinesinde zenginleştirildikten sonra alevli yada grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerlerinin %63 ile %107 arasında değiştiği görülmüştür.

2) Kimyasal Kaplama:

Bu yöntemde çeşitli ligandlar C-18, silikajel, aktive edilmiş karbon, reçine gibi maddeler üzerine farklı kimyasal reaksiyonlarla bağlanır. Çizelge 2.2'de kimyasal kaplamayla ilgili çalışmalara örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.2 Metallerin kimyasal kaplanmış fazlar üzerinde zenginleştirilmesine örnekler

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

Cizelge 2.2 devamı Metallerin kimyasal kaplanmış fazlar üzerinde zenginleştirilmesine örnekler

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

Çizelge 2.2 devamı Metallerin kimyasal kaplanmış fazlar üzerinde zenginleştirilmesine örnekler

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

* : Örnek ile ilgili bilgi bulunmayan kaynaklarda boşluk bırakılmıştır.

2.3. XAD Reçineleri

2.3.1 XAD Reçinelerinin Özellikleri

Amberlit reçineleri, eser metallerin zenginleştirilmesinde, yüksek saflıkları, homojen gözenek dağılımı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, dayanıklılık gibi özellikleri nedeniyle diğer sorbentlere oranla daha çok kullanılan polimerik adsorbanlardır.

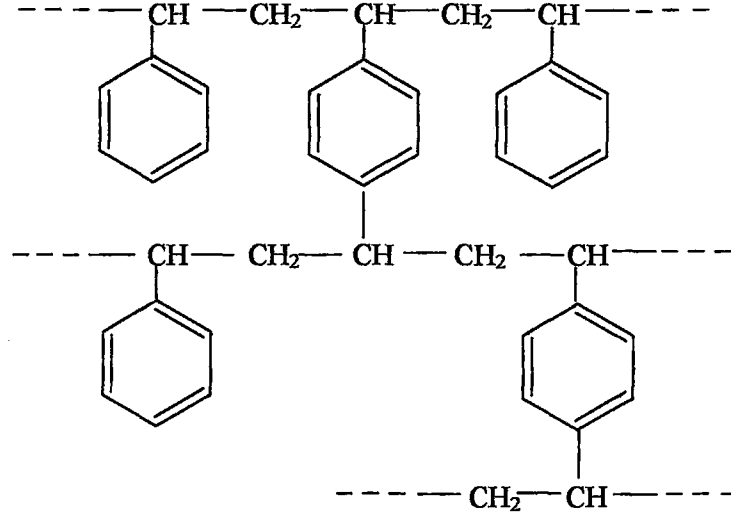
Geniş yüzey alanı ve makro gözenek yapıları dolayısıyla önzenginleştirme de Amberlit XAD reçinelerinin kullanımı daha fazladır çünkü XAD reçineleri daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler ve metal kompleksinin elüsyonu aktif karbon, alümina, silikajel vb.lere göre daha kolaydır. Amberlit XAD reçinelerinin adsorblanabilen bileşiklere karşı affinitesi; reçinenin polaritesi, spesifik por hacmi ve spesifik yüzey alanına bağlıdır. Genellikle XAD-4 ve XAD-16 gibi geniş yüzey alanına sahip olanlar tercih edilir. Ayrıca Amberlit XAD reçineleri asidik ve alkali çözeltilerde ve tüm organik çözücülerde C-18 , silikajel ve benzer sorbentlere göre daha karardır.

Amberlit XAD reçineleri iki ana gruba ayrılır.

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

Bu grupta bulunan XAD-1, XAD- 2, XAD- 3, XAD-4 , XAD-5 , XAD-16 ve XAD-1180 reçineleri hidrofobik nonpolar bir yüzeye sahip polistiren-divinil benzen kopolimeridir. PS-DVB kopolimerleri kolayca ıslanmazlar ve hidrofobik yapıları nedeniyle ancak az miktarda su adsorblayabilirler. Aromatik karaktere sahiptirler ve iyon değiştirme kapasiteleri yoktur. XAD reçineleri arasında en düşük yüzey polaritesine sahiptirler ve bu seri içerisinde artan yüzey alanıyla birlikte reçine kapasitesinde de bir yükselme görülür.

Polistiren-divinil benzen temelli reçinelerin bazı özellikleri Çizelge2.3'de ; kimyasal yapıları ise Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Polistiren-divinil benzen temelli reçinelerin kimyasal yapıları

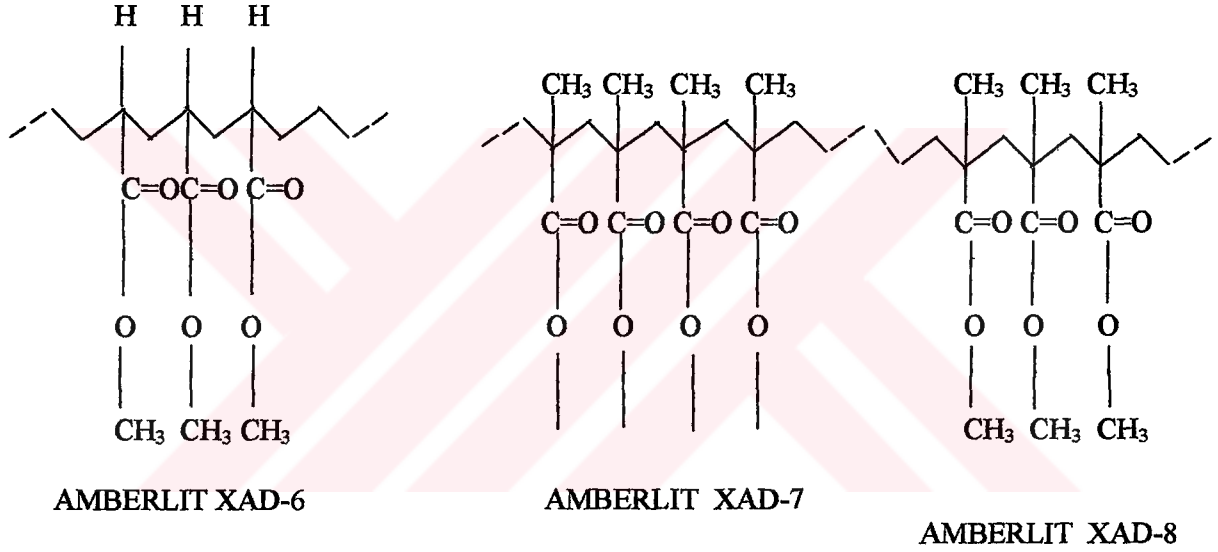
Çizelge 2.3 Polistiren-divinil benzen temelli reçinelerin bazı özellikleri

Polistiren-divinil benzen temelli reçineler	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Por çapı (Å°)	Por hacmi (mL/g %)	Dipol momenti (D)
Amberlit XAD-1	100	200	35,2	0,3
Amberlit XAD-2	330	90	42	
Amberlit XAD-3	526	44	38,7	
Amberlit XAD-4	750	50	51	0,3
Amberlit XAD-5	415	68	43,4	
Amberlit XAD-16	825	100	60	
Amberlit XAD-1180	650	140	65	

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

Bu grupta yer alan Amberlit XAD-6, XAD-7, XAD-8, XAD-9 ve XAD-11 reçineleri hidrofilik bir yüzeye ve orta derece polariteye sahip poliakrilik asit ester polimerleridir. PAA-E polimerleri hidrofilik yapılarından dolayı kolaylıkla ıslanırlar ve daha çok su adsorplarlar. Bu reçineler aromatik değildir ve çok düşük iyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. Örnek olarak, Amberlit XAD-8 gram başına yaklaşık 10^{-2} milieşdeğergram iyon değiştirme kapasitesine sahiptir.

Poliakrilik asid esteri temelli reçinelerin bazı özellikleri Çizelge2.4’de ; kimyasal yapıları ise Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Poliakrilik asid esteri temelli reçinelerin kimyasal yapıları

Çizelge 2.4 Poliakrilik asid esteri temelli reçinelerin bazı özellikleri

Poliakrilik asit esteri temelli reçineler	Spesifik Yüze Alanı (m²/g)	Por çapı (Å)	Por hacmi (mL/g %)	Dipol momenti (D)
Amberlit XAD-6	663	498	49,3	
Amberlit XAD-7	450	80	55	1,8
Amberlit XAD-8	140	250	52	1,8
Amberlit XAD-9	70	370		
Amberlit XAD-11	170	350		

2.3.2 Özenleştirirmede Kullanımları

XAD reçineleri bazen direkt olarak bazen de ligandlar immobilize edilerek organik bileşiklerin ve metallerin özenleştirilmesinde kullanılmaktadır.

2.3.2.1 Metallerin Özenleştirilmesinde Kullanımları

XAD reçinelerinin metal katyonlarının özenleştirilmesinde kullanılmaları ile ilgili çalışmalar Bölüm 2.2.1'de Çizelge 2.1'de, Bölüm 2.2.2'de ve Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

2.3.2.2 Organik Maddelerin Özenleştirilmesinde Kullanımları

Kim ve çalışma gurubu sudaki fenol ve klorofenollerin zenginleştirilmesinde porfirin ile kimyasal olarak modifiye ettikleri XAD reçinelerini kullanmışlardır (1999).

Wen-lu Song ve arkadaşları, su ve atık sulardaki fenollerin özenleştirilmesinde katı faz ekstraksiyonu ile on-line akış enjeksiyon sistemini bir arada kullanmışlardır. Fenollerin zenginleştirilmesi için örneği pH=2'de XAD-4 reçinesi ile kesiksiz yöntemle muamele etmişlerdir (1997).

Fu ve Pocklington deniz suyundaki organik maddeleri ekstrakte etmek için ilk denemelerinde XAD-2 ve XAD-8 reçinelerini kullanmışlar ve en iyi sonuç olarak %40 adsorblanma sağlamışlar. Adsorblanan organik maddelerin tamamını elue etmişlerdir. Daha sonra XAD-2 ve aktive edilmiş karbon adsorbanlarını kombine olarak kullanmışlardır. Adsorbanları kolona doldurduktan sonra seri olarak bağlamışlardır. Bu yöntemle adsorblanmayı %90'a çıkarmışlardır. Adsorblanan organik maddeleri 7 M NH₄OH ile %90-%100 oranında elue etmişlerdir (1983).

2.3.3 Sensör Yapımında Kullanımları

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

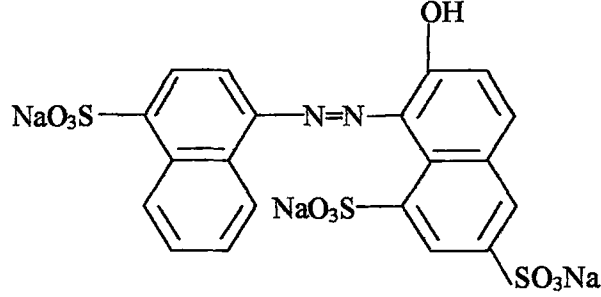
Yusof ve Ahmad, eser miktardaki kurşun analizi için çalışmalarında kullandıkları spektrofotometrik sensörü XAD-7 üzerine Gallosiyanin'i immobilize ederek hazırlamışlardır (2003).

Vaughan ve Narayanswamy (1998); Raimunda ve Narayanswamy (2003) ağır metal iyonlarının tayini için yaptıkları çalışmalarda kullandıkları Br-PADAP'ın (2-(5-Bromo-2-piridilazo)-5-(diethylamino)fenol) metanollü çözeltisi ile XAD-4 reçinesini 4 saat bekleterek, XAD-4 üzerine Br-PADAP'ı immobilize etmişlerdir.

Malcık ve arkadaşları suda bulunan ağır metal iyonlarının tayini için, 1-nitrozo-2-naftol (NN), 4-(2-piridilazo) resorsinol (PAR), 2,4-dinitrozo-resorsinol (DNR) ve 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ligandlarını iyon değiştirici reçineler üzerine (XAD-4, XAD-7 vb.) immobilize ederek hazırladıkları optik sensörleri kullanmışlardır (1998).

2.4 Ponceau 4R

2.4.1 Özellikleri



Şekil 2 .4 Ponceau 4R'nin yapısı

Adlandırma ; PONCEAU 4R , C.I.FOOD RED 7 , NEW COCCINE , ACID RED 18
7-hidroksi-8-(4-sülfo-1-naftil azo)-1,3-naftalendisülfonik asid tri sodyum tuzu

Molekül formülü : $C_{10}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$

Molekül Ağırlığı : 604,48 g/mol

Colour index no : 16255

Görünüşü: Kırmızı-koyu kırmızı renkte kokusuz granül veya toz

Çözünürlük : Su ve gliserinde çözünür. Alkolde zor çözünür.

Sulu çözeltisinin absorpsiyon yaptığı λ_{max} 333 nm ve 515 nm'dir .(Colours for cosmetic-who food addivites series, 1976, No:7)

2.4.2 Kullanım Alanları

Ponceau 4R kozmetikte, ilaç endüstrisinde ve gıda sanayinde boyar madde olarak oldukça çok kullanılmaktadır.

Riviello ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada içeceklerde ve sulandırılarak hazırlanacak içecek tozlarında bulunan Ponceau 4R ve diğer boyar maddeleri yüksek performanslı iyon kromatografisi yöntemiyle analiz etmişlerdir (1998).

Fernández ve arkadaşları katı faz spektrometresi ile gıda maddelerindeki Ponceau 4R, tartrazine ve sunset yellow FCF renklendiricilerini analiz etmişlerdir (1998).



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözücüler Ve Çözeltiler

3.1.1 Kimyasal Maddeler Ve Çözücüler

Ponceau 4R (Warner Jenkinson), XAD-4 (Fluka), XAD-7 (Fluka), XAD-16 (Fluka), bakır (II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck), glasiyel asetik asit (CH_3COOH , Merck), sodyum asetat trihidrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck), amonyak (NH_3 , Merck), amonyum klorür (NH_4Cl , Merck), nitrik asit (HNO_3 , Riedel-de Haën), hidroklorik asit (HCl , Merck), aseton ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$, Merck) ve distile su.

3.1.2 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı

1. Ponceau 4R Çözeltisi ($1 \cdot 10^{-3}$ M) : 30,2 mg Ponceau 4R hassas olarak tartularak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 50 mL'ye tamamlandı.
2. Cu^{2+} çözeltisi ($100 \mu\text{g} / \text{mL}$) : 38,1 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hassas olarak tartularak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.
3. Cu^{2+} çözeltisi ($2 \mu\text{g} / \text{mL}$) : $100 \mu\text{g} / \text{mL}$ Cu^{2+} çözeltisinin 2 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.
4. $1,6 \cdot 10^{-3}$ M Cu^{2+} çözeltisi : 38,7 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hassas olarak tartularak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.
5. $1,6 \cdot 10^{-3}$ M Ponceau 4R çözeltisi : 0,024 g Ponceau 4R hassas olarak tartularak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 25 mL'ye tamamlandı.
6. 0,05 M potasyum klorür (KCl) çözeltisi : 0,37 g potasyum klorür tartularak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.
7. 0,05 M hidroklorik asid (HCl) çözeltisi : Yoğunluğu $1,2 \text{ g/cm}^3$ olan %37'lik hidroklorik asid çözeltisinin 0,44 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.
8. 0,05 M sodyum asetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi : 0,52 g sodyum asetat trihidrat tartularak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.
9. 0,05 M asetik asid (CH_3COOH) çözeltisi : Yoğunluğu $1,05 \text{ g/cm}^3$ olan %99'luk asetik asid çözeltisinin 0,28 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.

10. 0,05 M amonyum klorür (NH_4Cl) çözeltisi : 0,27 g amonyum klorür tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

11. 0,05 M amonyak (NH_3) çözeltisi : Yoğunluğu $0,91 \text{ g/cm}^3$ olan %25'lik amonyak çözeltisinin 0,38 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.

3.1.3 Tampon Çözeltilerinin Hazırlanışı

pH=2 tamponu : 0,2 M potasyum klorür çözeltisinin üzerine 0,2 M hidroklorik asid çözeltisi ilave edilerek pH metre ile pH =2.0'ye ayarlandı.

pH=4 ve pH=6,0 tamponu : 0,05 M sodyum asetat çözeltisinin üzerine 0,05 M asetik asid çözeltisi ilave edilerek pH metre ile ilgili pH'a ayarlandı.

pH=7-10 tamponları : 0,05 M amonyum klorür çözeltisinin üzerine 0,05 M amonyak çözeltisi ilave edilerek pH metre ile ilgili pH'a ayarlandı.

3.1.4 Elüsyon Çözeltilerinin Hazırlanışı

1 M HNO_3 (suda) : Yoğunluğu $1,4 \text{ g/cm}^3$ olan %65'lik nitrik asid çözeltisinin 6,9 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.

1 M HNO_3 (asetonda) : Yoğunluğu $1,4 \text{ g/cm}^3$ olan %65'lik nitrik asid çözeltisinin 6,9 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak aseton ile hacmine tamamlandı.

1 M HCl (suda) : Yoğunluğu $1,2 \text{ g/cm}^3$ olan %37'lik hidroklorik asid çözeltisinin 8,2 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak su ile hacmine tamamlandı.

1 M HCl (asetonda) : Yoğunluğu $1,2 \text{ g/cm}^3$ olan %37'lik hidroklorik asid çözeltisinin 8,2 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak aseton ile hacmine tamamlandı.

3.2 Kullanılan Cihazlar Ve Gereçler

pH-metre, Metrohm Herisau Präzisions E 510 ve cam elektrot

Magnetik kanştırıcı, Chiltren Hotplate H531

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Spectra AA Varian

UV-Visible Spektrofotometre, Unicam

UV-Visible cihazı küveti, kuvartz küvet

3.3 Yöntemler

3.3.1 Bakır (II) İyonu İle Ponceau 4R Kompleksinin Oluşumu

Ponceau 4R' nin absorpsiyon spektrumunun pH'a karşı değişimini incelemek üzere pH=2-10 aralığındaki tampon çözeltiler ile hazırlanan 4.10^{-5} M çözeltilerinin spektrumları alındı. Bu spektrumlar Şekil 4.1'de verilmiştir.

Bakır (II)-Ponceau 4R kompleksinin oluşumunu incelemek üzere, 10 mL'lik balonjojelerde $1,6.10^{-3}$ M Cu^{2+} çözeltisinin 0,5 mL'sine $1,6.10^{-3}$ M Ponceau 4R çözeltisinin 0,5 mL'si katılarak, pH =2-10 aralığında hazırlanan tampon çözeltilerle hacmine tamamlandı. Bu çözeltilerin absorpsiyon spektrumları ilgili tampon çözeltilere karşı alındı. Bu spektrumlar Şekil 4.2' de verilmiştir.

3.3.2 Kelat Reçinesinin Hazırlanması

Bakırın özenleştirilmesi için, Ponceau 4R ile kaplanmak üzere çeşitli XAD reçineleri ile ön çalışmalar yapıldı.

3.3.2.1 Kullanılacak Reçinenin Seçimi

Kesikli yöntem kullanılarak en uygun reçineyi tayin etmek için; 1.10^{-3} M Ponceau 4R çözeltisinin 5 mL'si 50 mL'lik balonjojeye alınarak pH=8 tampon çözeltisi ile hacmine tamamlandı. Hazırlanan bu çözelti ile 0,5 g XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Siyah bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntülerin spektrumları alınarak λ_{max} (509 nm)'deki absorbans değerleri kaydedildi. Ponceau 4R'nin pH=8'de hazırlanmış ölçü eğrisinden yararlanılarak bu çözeltilerdeki Ponceau 4R konsantrasyonları ve buradan da reçineler üzerindeki % adsorpsiyonlar hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2'de belirtilmiştir.

3.3.2.2 Ponceau 4R'nin Reçineye Kaplanması İçin Uygun pH Tayini

1.10^{-3} M Ponceau 4R çözeltisinin 5 mL'si 50 mL'lik balonjojelere alınarak pH=2-10 aralığında hazırlanan tampon çözeltilerle hacmine tamamlandı. 0,5 g XAD-16 reçinesi üzerine, bu çözeltiler eklenerek 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Siyah bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntülerin spektrumları alınarak 509 nm'deki absorbans değerleri kaydedildi. Süzüntülerdeki Ponceau 4R konsantrasyonları Bölüm 3.3.2.1'deki gibi belirlendi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2.2'de verilmiştir.

3.3.2.3 Kaplama

a) Kesikli yöntem

1.10⁻³ M Ponceau 4R çözeltisinin 5 mL'si 50 mL'lik balonjojelere alınarak pH= 2 tampon çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Bu çözeltiler, 0,5 g XAD-16 reçinesi ile manyetik karıştırıcıda 0,5-4 saat süreyle karıştırılarak ve bekletilerek muamele edildi. Siyah bantlı süzgeç kağıdından süzülerek spektrumları alındı ve 509 nm'deki absorbans değerleri kaydedildi. Ponceau 4R konsantrasyonları Bölüm 3.3.2.1'deki gibi belirlendi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2.3'de belirtilmiştir. Manyetik karıştırma işleminden sonra süzülen reçine 100-200 mL su ile yıkandı. Bakır metalinin zenginleştirilmesinde kullanılacak adsorban bu şekilde hazırlandıktan sonra kuruması için 2 saat bekletildi.

b) Kesiksiz yöntem

1.10⁻³ M Ponceau 4R çözeltisinin 5 mL'si 50 mL'lik balonjojeye alınarak pH= 2 tampon çözeltisi ile hacmine tamamlandı. 0,5 g XAD-16 reçinesi 0,7 cm çapında ve 10 cm boyundaki kolona dolduruldu. Ponceau 4R'nin pH=2 tamponu ile hazırlanan çözeltisi kolondan 0,5 mL/dk akış hızında geçirilerek XAD-16 reçinesi üzerine kaplandı. Reçine 100-200 mL su ile yıkandıktan sonra kuruması için 2 saat bekletildi.

Her iki yöntemle denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2.3'de belirtilmiştir.

3.3.3 Bakır (II) İyonunun Zenginleştirilmesi

3.3.3.1 Uygun pH

2 µg/mL Cu²⁺ çözeltisinin 10 mL'si 50 mL'lik balonjojelere alınarak pH=7, 7,5, 8, 8,5 ve 9 tampon çözeltileri ile hacmine tamamlandı. Bölüm 3.3.2.3(a)'daki yöntemle hazırlanan kelat reçinesi üzerine bu çözeltileri ilave edilerek 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Siyah bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Sorbe edilen bakırı elue etmek için; 15 mL asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisi ile reçine 10 dk çalkalandı. Eluentler ~ 60°C'de kuruluğa yakın (~ 0,5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojeye alındı ve suda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisi ile hacmine tamamlandı. Bu çözeltideki bakır konsantrasyonu 324,8 nm'de alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile tayin edildi ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Tayin için gerekli olan ölçü eğrisinin hazırlanmasında 1-5 µg/mL Cu²⁺ içeren 1 M HNO₃ standart çözeltileri kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3.1'de belirtilmiştir.

3.3.3.2 Elüsyon İçin Uygun Çözeltinin Seçimi

Bölüm 3.3.3.1'deki gibi pH = 7,5' da tutulan bakır iyonlarını elue etmek için suda ve asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ ve 1 M HCl çözeltilerinin 15 mL'si ile reçine 10 dk çalkalandı. Eluentler ~60°C'de kuruluğa yakın (~ 0,5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojelere alındı. Suda ve asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisi ile elue edilenler suda 1 M HNO₃ çözeltisiyle, suda ve asetonda hazırlanmış 1 M HCl çözeltisi ile elue edilenler suda 1 M HCl çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltideki bakır konsantrasyonu Bölüm 3.3.3.1'deki gibi FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3.2'de belirtilmiştir.

3.3.3.3 Eluent Hacmi Tayini

Bölüm 3.3.3.1'deki gibi pH = 7,5' da tutulan bakır iyonlarını elue etmek için asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin 2, 5, 10 ve 15 mL'si ile reçine 10 dk çalkalandı. Eluentler ~60°C'de kuruluğa yakın (~ 0,5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojelere alındı. Suda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltideki bakır konsantrasyonu Bölüm 3.3.3.1'deki gibi FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3.3'de belirtilmiştir.

3.3.3.4 Zenginleştirme Faktörü Tayini

50, 100, 150, 200, 500, 750 ve 1000 mL' lik balonjojelere 2 µg /mL Cu²⁺ çözeltisinin 10 mL'si konularak pH =7,5 tamponu ile hacimlerine tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin hacimleri farklıdır ama tümü toplam olarak 20 µg bakır içermektedir. Bu çözeltileri Bölüm 3.3.2.3(b)'deki yöntemle hazırlanan kolondan 1 mL/dk akış hızında geçirilerek bakır iyonları sorbe edildi. Bakır iyonlarını elue etmek için asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin 15 mL'si 2,5 mL/dk akış hızında kolondan geçirilerek bakır iyonları elue edildi. Eluentler ~60°C'de kuruluğa yakın (~ 0,5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojelere alındı. Suda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltideki bakır konsantrasyonu Bölüm 3.3.3.1' deki gibi FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3.4'dedir.

3.3.3.5 Kolon Kapasitesi Tayini

50 mL' lik balonjojelere 100 µg /mL Cu²⁺ çözeltisinden 0,2- 0,5-0,75-0,1-1,25-1,5-2 ve 2,5 mL konularak pH =7,5 tamponu ile hacimlerine tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 50 mL hacimde 20 µg, 50 µg, 75 µg, 100 µg, 125 µg, 150 µg, 200 µg ve 250 µg bakır içermektedir. Bu çözeltiler Bölüm 3.3.2.3(b)'deki hazırlanan kolondan 1 mL/dk akış hızında geçirilerek bakır iyonları sorbe edildi. Elue etmek için asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin 15 mL'si 2,5 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Eluentler ~ 60 °C'de kuruluğa yakın (~ 0,5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojelere alındı. Suda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltilerdeki bakır konsantrasyonu Bölüm 3.3.3.1'deki gibi FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3.5'dedir.

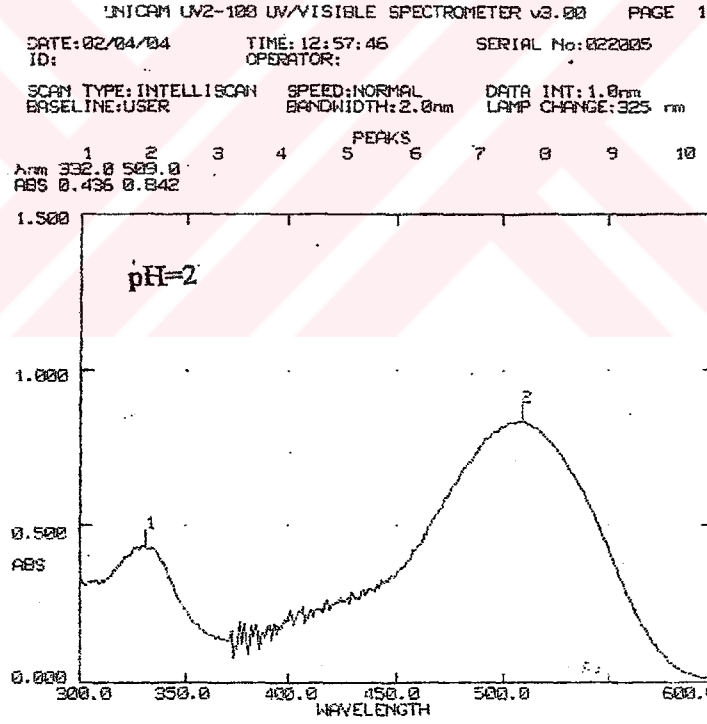
3.3.4 Yöntemin Musluk Suyu Örneklerine Uygulanması

Bölüm 3.3.2.3(b)'deki yöntemle hazırlanan kolondan bakır iyonu ile kirletilmiş musluk suyu örneklerinin 500 mL'si 1 mL/dk akış hızında geçirildi. Asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin 15 mL'si 2,5 mL/dk akış hızında kolondan geçirilerek bakır metali elue edildi. Eluentler ~60°C'de kuruluğa yakın (~ 0,5 mL kalana kadar) buharlaştırılarak 10 mL'lik balonjojelere alındı. Suda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisi ile hacimlerine tamamlandı. Çözeltideki bakır konsantrasyonu Bölüm 3.3.3.1'deki gibi FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.4'dedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

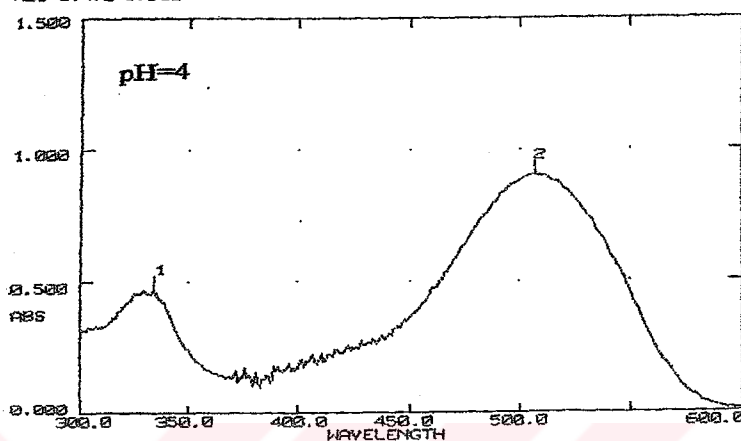
4.1 Bakır (II) İyonu İle Ponceau 4R Kompleksinin Oluşumu

Ponceau 4R' nin Bölüm 3.3.1'de anlatıldığı şekilde pH=2-10 arasındaki tampon çözeltilerde hazırlanmış olan çözeltilerinin tümü kırmızı renklidir. Bu çözeltilerin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1'de görülmektedir. Görüldüğü gibi görünür alandaki absorpsiyon maksimumu hemen hemen sabittir (507-509 nm). Yine aynı bölümde belirtildiği gibi Cu (II) iyonu ile Ponceau 4R arasındaki kompleks oluşumunun pH=2-10 arasında incelenmesi için yapılan denemeler sonunda kompleks oluşumunun pH= 7-9 aralığında gerçekleştiği görüldü. Bu kompleks turuncu renklidir ve λ_{max} ' u 455 nm' dir. (Şekil 4.2)



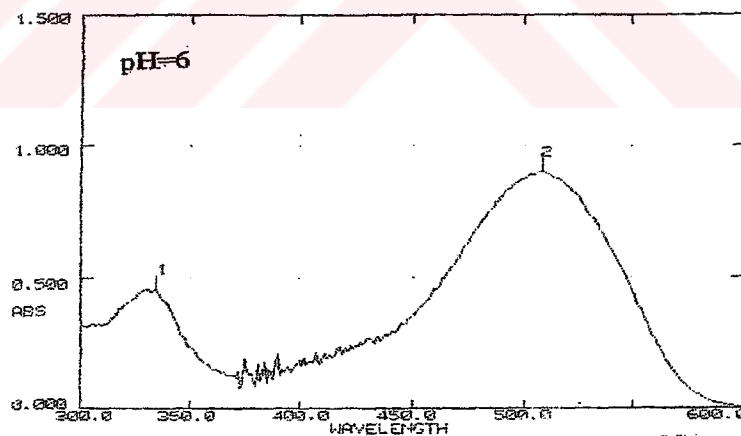
UNICAM UV2-100 UV-VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1
 DATE: 02/04/04 TIME: 13:01:35 SERIAL No: 022005
 ID: OPERATOR:
 SCAN TYPE: INTELLISCAN SPEED: NORMAL DATA INT: 1.0nm
 BASELINE: USER BANDWIDTH: 2.0nm LAMP CHANGE: 325 nm

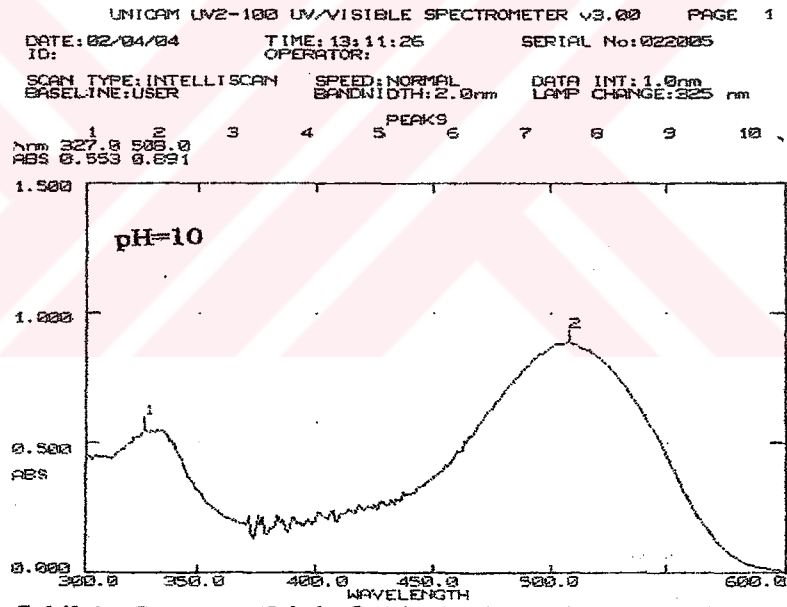
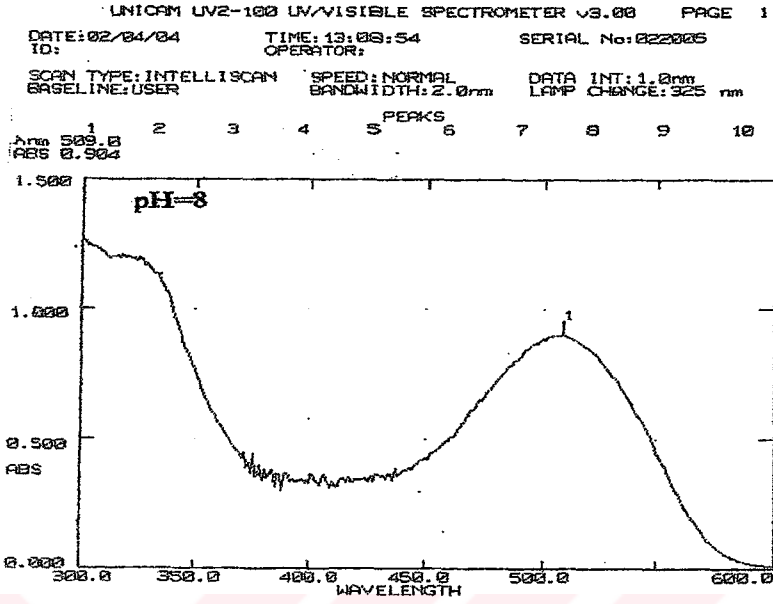
PEAKS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ_{nm}	335.0	507.0								
ABS	0.472	0.925								



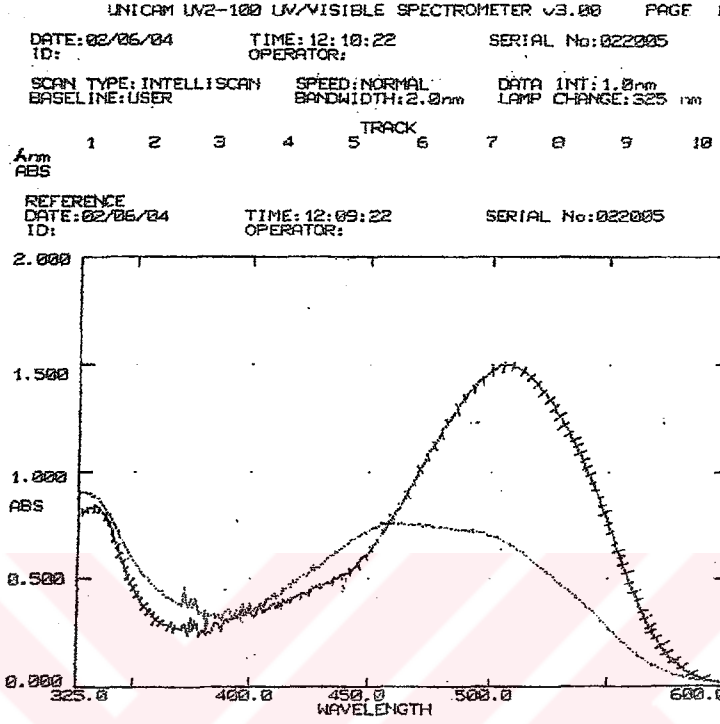
UNICAM UV2-100 UV-VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1
 DATE: 02/04/04 TIME: 13:04:48 SERIAL No: 022005
 ID: OPERATOR:
 SCAN TYPE: INTELLISCAN SPEED: NORMAL DATA INT: 1.0nm
 BASELINE: USER BANDWIDTH: 2.0nm LAMP CHANGE: 325 nm

PEAKS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ_{nm}	335.0	508.0								
ABS	0.460	0.901								





Şekil 4.1 Ponceau 4R'nin farklı pH' lardaki spektrumları
 (Ponceau 4R konsantrasyonu = $4 \cdot 10^{-5}$ M)



Şekil 4.2 Bakır (II) - Ponceau 4R kompleksinin spektrumu
 ++++++ : $8 \cdot 10^{-5}$ M Ponceau 4R (pH=7,5)
 ----- : $8 \cdot 10^{-5}$ M Cu (II) + $8 \cdot 10^{-5}$ M Ponceau 4R (pH=7,5)
 Referans : pH=7,5 tampon çözeltisi

4.2 Kelat Reçinesinin Hazırlanması

4.2.1 Kullanılacak Reçinenin Seçimi

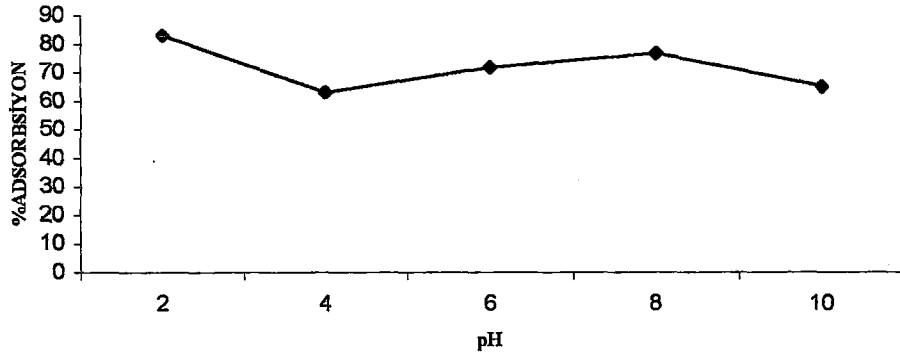
Bakır metalinin zenginleştirilmesinde kullanılacak reçinenin tayini için Bölüm 3.3.2.1'de anlatıldığı gibi XAD-4, XAD-7 ve XAD-16 reçineleri ile çalışmalar yapıldı. Yapılan çalışmaların sonuçları Çizelge 4.1'de görülmektedir. Adsorban olarak XAD-16 reçinesinin kullanılmasına karar verildi.

Çizelge 4.1 Kullanılacak reçinenin seçimi

Başlangıç Ponceau 4R konsantrasyonu (1.10^{-4} M)		
Reçine	Süzüntüde kalan Ponceau 4R Konsantrasyonu	% Adsorpsiyon
XAD-4	$8,80.10^{-5}$ M	12,0
XAD-7	$9,24.10^{-5}$ M	7,6
XAD-16	$8,44.10^{-5}$ M	15,6

4.2.2 Ponceau 4R'nin Reçineye Kaplanması İçin Uygun pH Tayini

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



Şekil 4.3 Ponceau 4R'nin XAD-16 reçinesine kaplanması için uygun pH tayin

Çizelge 4.2 Ponceau 4R'nin XAD-16 reçinesine kaplanması için uygun pH tayini

pH	Başlangıçtaki Ponceau 4R Konsantrasyonu	Süzüntüde kalan Ponceau 4R Konsantrasyonu	% Adsorpsiyon
2	$1,2 \cdot 10^{-4}$ M	$1,9 \cdot 10^{-5}$ M	% 84
4	$1,2 \cdot 10^{-4}$ M	$4,4 \cdot 10^{-5}$ M	% 63
6	$1,2 \cdot 10^{-4}$ M	$3,3 \cdot 10^{-5}$ M	% 73
8	$1,2 \cdot 10^{-4}$ M	$2,8 \cdot 10^{-5}$ M	% 77
10	$1,2 \cdot 10^{-4}$ M	$4,2 \cdot 10^{-5}$ M	% 65

4.2.3 Kaplama

Bölüm 3.3.2.3(a)'da anlatıldığı gibi farklı sürelerde manyetik karıştırıcıda karıştırılarak ve bekletilerek yapılan çalışma sonucunda; bekletilerek %32, manyetik karıştırıcıda karıştırılarak %75 tutunma sağlandı. Kesikli kaplamanın manyetik karıştırıcıda karıştırılarak yapılmasına karar verildi. Bu şekilde hazırlanan kelat reçinesi üzerinde bakır iyonunun zenginleştirilmesi için, kesikli ve kesiksiz yöntem uygulandı. Çizelge 4.3'de bekletme ve karıştırma sürelerinin % adsorpsiyona etkisi görülmektedir.

Çizelge 4.3 Bekletme ve karıştırma sürelerinin % adsorpsiyona etkisi

Süre (Saat)		0,5	1	2	4
% Adsorpsiyon	Bekletme	5	14	32	32
	Karıştırma	9	31	75	75

4.3 Bakır (II) İyonunun Zenginleştirilmesi

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

4.3.1 Uygun pH

Bölüm 4.1’de belirtildiği gibi Cu (II) ile Ponceau 4R arasında kompleks oluşumu pH=7-9 arasında gerçekleşmektedir. Bu sebeple bakır iyonlarının Ponceau 4R kaplı reçine üzerinde sorbsiyon işlemi bu pH aralığında incelenmiştir (Bölüm 3.3.3.1). Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’de verilmiştir.

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

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

Görüldüğü gibi bu pH aralığında geri kazanım hemen hemen aynıdır. Bakırın çökme pH’ı dikkate alınarak pH=7,5’da çalışmaya karar verilmiştir.

4.3.2 Elüsyon İçin Uygun Çözeltinin Seçimi

Ponceau 4R ile kompleks oluşturarak adsorblanan bakır metalini elue etmek için Bölüm 3.3.3.2'de anlatıldığı gibi denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'de gösterilmiştir. Bakır metalinin elüsyonu için en uygun çözelti asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisidir.

Çizelge 4.5 Elüsyon için uygun çözeltinin seçimi

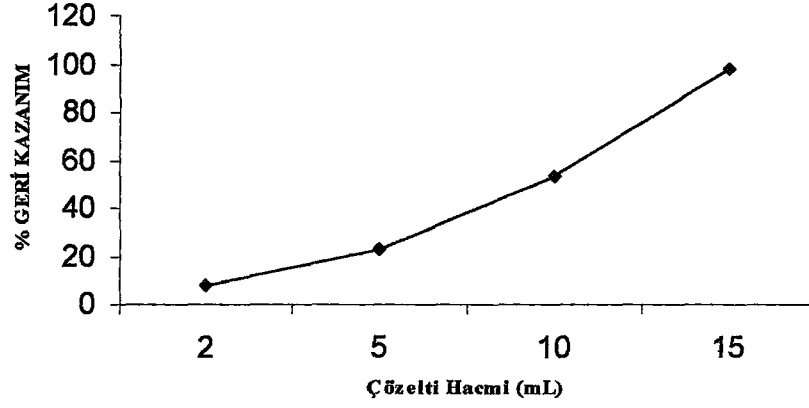
Çözelti	% GERİ KAZANIM
1 M HCl(suda)	7
1 M HCl(asetonda)	90
1 M HNO ₃ (suda)	14
1 M HNO ₃ (asetonda)	98

4.3.3 Eluent Hacmi Tayini

Bakırın elue edilmesi için gerekli olan asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin hangi hacimde yeterli olacağını saptamak için Bölüm 3.3.3.3'de anlatıldığı gibi denemeler yapıldı. Elde edilen değerler Çizelge 4.6 ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Denemeler sonucunda asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ çözeltisinin 15 mL'sinin yeterli olduğu görüldü.

Çizelge 4.6 Eluent hacmi tayini

Eluent Hacmi (mL)	% GERİ KAZANIM
2	8
5	23
10	53
15	98



Şekil 4.4 Eluent hacmi tayini

4.3.4 Zenginleştirme Faktörü Tayini

Zenginleştirme faktörünü tayin etmek amacıyla, aynı miktarda bakır ($20 \mu\text{g}$) içeren 50, 100, 150, 200, 500, 750 ve 1000 mL'lik çözeltilerle Bölüm 3.3.3.4'de anlatıldığı gibi yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir. Sonuçta 500 mL'den fazla hacimlerde bakırın %100 tutulamadığı görüldü. 500 mL örnek çözeltisindeki bakır iyonları kolonda tutulduktan sonra elue edildi. Eluent 10 mL'lik balonjojede çözeltiliye alındığına göre zenginleştirme faktörü 50'dir

Çizelge 4.7 Zenginleştirme faktörü tayini

Çözelti Hacmi (mL)	% GERİ KAZANIM
50	98
100	98
150	98
200	98
500	98
750	50
1000	40

4.3.5 Kolon Kapasitesi Tayini

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

Çizelge 4.8 Kolon kapasitesi tayini

Bakır Miktarı (µg)	% GERİ KAZANIM
50	98
75	98
100	98
125	98
150	76
200	62
250	45

4.4 Yöntemin Musluk Suyu Örneklerine Uygulanması

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

Çizelge 4.9 Yöntemin musluk suyu örneklerine uygulanması

Örnek (konsantrasyon: 40 ppb Cu ²⁺)	Bulunan ppb Cu ²⁺	% GERİ KAZANIM
1	39,2	98,0
2	39,4	98,5
3	38,8	97,0
4	39,2	98,0
5	39,0	97,5
X	39,1	97,8
S	0,2	0,6
%RSD	0,6	0,6
Güven Aralığı (n=5, P=0,05)	39,1 ± 0,3	97,8 ± 0,8

4.5 Tartışma

Sonuçların incelenmesinden görüldüğü gibi, Ponceau 4R'nin XAD-16 üzerine kaplanması ile hazırlanmış olan kelat reçinesi ile %98 oranında geri kazanımla bakır iyonlarının zenginleştirilmesi sağlanmıştır. 0,5 g reçine ile çalışabilen en yüksek örnek hacmi 500 mL'dir, buna göre son çözelti hacminin 10 mL olduğu göz önüne alınırsa zenginleştirme faktörü 50 olmaktadır. Gerek örnek hacmi gerekse zenginleştirme faktörünün, literatürdeki verilere göre düşük olduğu düşünülebilir. Ancak yine de 0,04 ppm'e kadar bakır iyonunun zenginleştirilerek AAS ile tayinine olanak sağlamaktadır.

Ponceau 4R ile ilgili kaynak araştırmasında metal katyonlarıyla kompleks oluşturmasıyla veya metallerin spektrofotometrik analizinde yada titrasyonlarda metalokromik indikatör olarak kullanılmasıyla ilgili bir bilgiye rastlanmamıştır. Ancak laboratuvar çalışmalarında pH=7-8'de Ponceau 4R'nin absorpsiyon spektrumu ile 1:1 mol oranında bakır iyonları katılmış çözeltinin absorpsiyon spektrumlarının farklı olduğu görölmüştür, bu durum bakır iyonlarının Ponceau 4R kaplanmış reçine üzerinde kompleks oluşumu ile tutulduğunu ortaya koymaktadır.



KAYNAKLAR

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

Bagheri H., Gholami A. (2001), 'Determination of very low levels of dissolved mercury (II) and methylmercury in river waters by continuous flow with on-line UV decomposition and cold-vapour atomic fluorescence spectrometry after pre-concentration on a silicagel-2-mercaptobenzimidazol sorbent', *Talanta*, 55, 1141-1150.

Bravo-Sanchez L. R., Vicente de la Riva B., Costa-Fernandez J. M., Pereiro R. ve Sanz-Mendel A. (2001), 'Determination of lead and mercury in sea water by preconcentration in a flow injection system followed by atomic adsorption spectrometry detection', *Talanta*, 55, 1071-1078.

Bruening R. L., Tarbet B. J. (1991), 'Quantitation of cation binding by silica gel bound thiamocrocycles and the design of highly selective concentration and purification columns for palladium (II), gold (III), silver (I) and mercury (II)', *Analytical Chemistry*, 63, 1014-1017.

Chang X., Yang X., Wei X., Wu K. (2001), 'Efficiency and mechanism of new poly(acryl-phenylamidrazone phenylhydrazide) chelating fiber for adsorbing trace Ga, In, Bi, V and Ti from solution', *Analytica Chimica Acta*, 450, 231-238.

Colours for cosmetic-who food addivites series, 1976, No:7.

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

Elçi L. (1993), 'Determination of copper, cadmium and lead in zinc metal by preconcentration onto activated carbon combined with direct-current Arc Atomic-Emission Spectrography', *Analytical Letters*, 26, 12, 2667-2677.

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

Ferrarello C. N., Bayon M. M., Alonso J. I. G., Sanz-Mendel M. (2001), 'Comparison of metal pre-concentration on immobilized Kelex-100 and quadruple inductively coupled plasma mass spectrometric detection with direct double focusing inductively coupled plasma mass spectrometric measurements for ultra traca multi-element determination in sea-water', *Analytica Chimica Acta*, 429, 227-233.

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

- Flieger A., Przeszlakowski S. (1985), 'Extraction chromatography of palladium and platinum complexes with Nitroso-R-Salt', *Talanta*, 32, 1141-1144.
- Fu T., Poclinton R. (1983), 'Quantative adsorption of organic matter from seawater on solid matrices', *Marine Chemistry*, 13, 255-264.
- Garg B. S., Sharma R. K., Bhojak N. (1996), 'Solid-phase extraction of metal ions and their estimation in vitamins, steel and milk using 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone-immobilised silica gel', *Talanta*, 43, 2093-2099.
- Hafez M. A. H., Kenawy I. M. M. ve Lashein R. R. (2001), 'Preconcentration and separation of total mercury in environmental samples using chemically modified chloromethylated polystyrene-PAN (ion-exchanger) and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry', *Talanta*, 53, 749-760.
- Hirata S., Yoshihara H. ve Aihara M. (1991), 'Determination of iron (II) and total iron in environmental water samples by flow injection analysis with column preconcentration of chelating resin functionalized with N-hydroxyethylenediamine ligands and chemiluminescence detection', *Talanta*, 49, 1059-1067.
- Hoshi S., Fujisava H., Nakamura K., Nakata S., Uta M. ve Akatsuka K. (1994), 'Preparation of Amberlite XAD resins coated with dithio semicarbazone compounds and preconcentration of some metal ions', *Talanta*, 41, 4, 503-507.
- Hoshi S., Higashihara K., Suzuki M., Skurada Y., Sugawara K., Uto M. ve Akatsuka K. (1997), 'Simultaneous determination of platinum (II) and palladium (II) by reversed phase high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection after collection on and elution from resin coated with dimethylglyoxal bis (4-phenyl-3-thiosemicarbazone)', *Talanta*, 44, 571-576.
- Isshiki K., Tsuji F., Kuwamoto T. (1987), 'Preconcentration of trace metals from sea water with 7-Dodeceny-8-quinolinol impregnated macroporous resin', *Analytical Chemistry*, 59, 20, 2491-2495.
- Jain V. K., Honda A., Sait S. S., Shrivastav P. ve Agrawal Y. K. (2001), 'Pre-concentration, separation and trace determination of Lanthanum (III), Cerium (III), Thorium (IV) and Uranium (VI) on polymer supported o-vanilin semicarbazone', *Analytica Chimica Acta*, 429, 237-246.
- Kim D., Jung M., Paeng I.R., Rhee J., Paeng K. (1999), 'Solid-Phase extraction of phenol and chlorophenols in water with a chemically modified polymer-supported tetrakis (p-carboxyphenyl)Porphyrin (H₂TCPP)', *Microchemical Journal*, 63, 131-139.
- King J. N. ve Fritz J. S., (1985), 'Concentration of metal ions by complexation with sodium bis (2-hydroxyethyl)dithiocarbamate and sorption on XAD-4 resin', *Analytical Chemistry*, 57, 1016-1020.
- Kubota L. T., Moreira J. C. (1989), 'Adsorption of metal ions from ethanol on an imino salicyl-modified silica gel', *Analyst*, 114, 1385-1388.
- Kubota L. T., Kawakami A., Sagara T., Ookubo N., Okutani T. (2001), 'Determination of antimony content in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after collection as antimony (III)-pyrogallol complex on activated carbon', *Talanta*, 53, 1117-1126.

- Kumar M., Rathore D. P. S. ve Singh A. K. (2000), 'Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for Copper (II), Cobalt (II), Cadmium (II), Nickel(II),Zinc(II) and Lead(II)', *Talanta*, 51, 1187-1196.
- Kwitek R., Evans J., Carr P. W. (1982), 'The covalent attachment reaction from aqueous solution and mechanism of reaction of bound diamine with Copper (II)', *Analytica Chimica Acta*, 144, 93-106.
- Ljunggren L., Alttrell I., Risinger L. ve Johansson G. (1992), 'Trace enrichment of aluminium ions on immobilized desferrioxamine', *Analytica Chimica Acta*, 256, 75-80.
- Mahendra N., Gangaiya P., Sotheeswaran S.ve Narayanswamy R.(2002), 'Investigation of a Cu(II) fiber optic chemical sensor using Fast sulphon black F (FSBF) immobilised onto XAD-7', *Sensors and Actuators*, B 81, 196-201.
- Mahmoud M. (1997), 'Silicagel immobilised eriochrome black-T as potential solid phase extractor for Zinc(II) and magnesium (II) from Ca(II)', *Talanta*, 45, 309-315.
- Mahmoud M., Soliman E. M. (1997), 'Study of the selective extraction of iron (III) by silica-immobilised 5-Formly-3-Arylaza-salicylic acid derivatives', *Talanta*,44, 1063-1071.
- Mahmoud M. (1999), 'Selective solid phase extraction of mercury (II) by silica gel immobilised-dithiocarbamate derivatives', *Analytica Chimica Acta*, 398, 297-304.
- Mahmoud M., Al Saadi M. S. M. (2001), ' Selective solid phase extraction and preconcentration of iron (III) based on silica gel-chemically immobilised purpurogallin', *Analytica Chimica Acta*, 450, 239-346.
- Malcik N., Oktar O., Ozser M.E., Çağlar ve arkadaşları (1998), 'Immobilised reagents for optical heavy metal ions sensing', *Sensors and Actuators*, B 53, 211-222.
- Matsunaga H., Ismail A.A., Wakui Y ve Yokoyama T. (2001), 'Extraction of rare earth elements with 2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexylphosphanate impregnated resins having different morphology and reagent content', *Reactive&Functional Polymers*, 49,189-195.
- Mayers E. M., Fritz J.S. (1976), 'Separation of metal ions using a hexylthioglycolate resin', *Analytical Chemistry*, 48, 8, 1117-1120.
- Merdivan M. , Düz M. Z. , Hamamcı C. (2001), 'Sorption behaviour of Uranium (VI) with N,N-dibutyl-N'-benzoylthiourea impregnated in Amberlite XAD-16', *Talanta*, 55, 639-645.
- Mondal B., Das D., Das A. K. (2001), ' Application of a new resin functionalised with 6-mercaptopurine for mercury and silver determination in enviromental samples by atomic absorption spectrometry', *Analytica Chimica Acta*, 450, 223-230.
- Moyano S., Wuilloud RG., Olsina RA, Gasquez JA, Martinez LD. (2001), 'On-line preconcentration system tor bismuth determination İn urine by flow injection hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry', *Talanta*, 54, 2, 211-219.
- Narin I., Soylak M., Elci L., Doğan M. (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.

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

Öztekin, N., Doktora Tezi, 1997, İstanbul

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

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

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

Raimunda Ivo M. Jr., Narayanaswamy R. (2003), 'Simultaneous determination of Zn(II), Cd(II) and Hg (II) in water', *Sensors and Actuators, B* 90, 189-197.

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

Saxena R., Singh A. K. ve Sambi S. S. (1994), 'Synthesis of a chelating polymer matrix by immobilising alizerin red -S on Amberlite XAD-2 and its application to the preconcentration of Lead (II), Cadmium (II), Zinc (II) and Nickel (II)', *Analytica Chimica Acta*, 295, 199-204.

Shah R., Surekha D. (1998), 'Chelating resin containing s-bonded dithizone for the separation of Copper (II), Ni (II) and Zinc (II)', *Talanta*, 45, 1089-1096.

Shamsipur M., Avanes A., Rofouei K., Sharghi H., Aghopour G. (2001), 'Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of Copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified by 11-hydroxynaphthacene-5, 12-quinone and name atomic absorption spectrometry', *Talanta*, 54, 863-869.

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

Soylak M., Divrikli U., Dogan M. (1997), 'Column separation and enrichment of trace amounts of Cu, Ni and Fe on XAD-16 resin in industrial fertilisers after complexation with 4-(2-thiazolylazo) Resorcinol', *J. Trace Microprobe Tech.*, 15, 197-204.

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

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

- Tewari P. K., Singh A. K. (2000), 'Amberlite XAD-7 impregnated with Xylenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd (II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III) ions prior to their determination by flame AAS', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 367, 562-567.
- Tewari P. K., Singh A. K. (2002), 'Preconcentration of Lead with Amberlite XAD-2 and XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry' *Talanta*, 56, 735-744.
- Tokalioglu S. (1997), 'Sultan sızlığı ve sediment örneklerindeki metal türlemesi ve faktör analizi' Phd., Kayseri.
- Tokalioglu S., Kartal S., Elci L. (2000), 'Speciation and determination of heavy metals in lake water by atomic absorption spectrometry after sorption on Amberlite XAD-16 resin' *Analytical Science*, 16, 1169-1173.
- Ueda K., Sato Y., Yoshimura O. ve Yamamoto Y. (1998), 'Separation and concentration of Lead, Uranium and Copper using polystyrene resins functionalised with azobenzylphosphonic acid ligands', *Analyst*, 113, 773-777.
- Vaughan A.A., Narayanaswamy R. (1998), 'Optical fiber reflectance sensors for the detection of heavy metal ions based on immobilised Br-PADAP', *Sensors and Actuators, B* 51, 368-376.
- Volkan M., Ataman Y. O. (1987), 'Pre-concentration of some trace metals from sea water on a mercapto-modified silica gel', *Analyst*, 112, 1409-1412.
- Wataneski S., Schilt A. A. (1986), 'Separation of some transition-metal ions on silica-immobilised 2-pyridine carboxyaldehyde phenylhydrazone', *Talanta*, 33, 11, 895-899.
- Wen B., Shan X. Q., Lian J. (2002), 'Separation of Cr (III) and Cr (VI) in river and reservoir water with 8-hydroxyquinoline immobilised polyacrylonitrile fiber for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry', *Talanta*, 56, 681-687.
- Wen-lu S., Zheng-liang Z. ve Lian-sheng W. (1997), 'Amberlite XAD resin solid-phase extraction coupled on-line to a flow injection approach for the rapid enrichment and determination of phenols in water and waste waters', *Talanta*, 44, 1423-1433.
- Willie S. N., Tekgul H., Sturgeon R. E. (1998), 'Immobilization of 8-hydroxyquinoline onto silicone tubing for the determination of trace elements in sea water using flow injection ICP-MS', *Talanta*, 47, 439-445.
- Yaman M., Gücer S. (1995), 'Determination of cadmium and lead in vegetables after activated-carbon enrichment by atomic absorption spectrometry', *Analyst*, 120, 101-105.
- Yamini Y., Massan J., Mohandesi R., Bahramifar N. (2002), 'Preconcentration of trace amounts of Beryllium in water samples on octadecyl silica cartridges modified by quinolizarine and its determination with atomic absorption spectrometry', *Talanta*, 56, 375-381.
- Yu M., Tian W., Sun D., Shen W., Wang G. ve Xu N. (2001), 'Systematic studies on adsorption of trace heavy metals on thiol cotton fiber', *Analytica Chimica Acta*, 428, 209-218.

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

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

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



ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	15.11.1977	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1991-1994	Nişantaşı Kız Lisesi
Lisans	1994-1998	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2002-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı
Çalıştığı Kurum	1998-2002	Bilim İlaç A.Ş. , Kalite Kontrol Analisti

