



130842

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ADSORPLANMIŞ VE POLİMER-BAĞLANMIŞ
KELATLAYICI BİLEŞİKLER YARDIMIYLA AĞIR
METAL DERİŞTİRİLMESİ

SEMA DEMİRCİ
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

Danışman
Doç. Dr. Hayati FİLİK

AĞUSTOS – 2003



T.C. İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


130842


İSTANBUL

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


Bu çalışma 15.10.2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.


ÜYE
Prof. Dr. Esmâ TÜTEM


ÜYE
Prof. Dr. Ahmet GÜL


DANIŞMAN
Doç. Dr. Hayati FİLİK


ÜYE
Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK


ÜYE
Doç. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK

Dr. Yücel ÖZGÜR
DANIŞMANI
Dr. Yücel ÖZGÜR

ÖNSÖZ

Doktora sürecim boyunca daima çalışmalarımı şekillendiren, yönlendiren, her zaman yanımda olan, ümitsizliğe kapıldığım tüm zamanlarda çözüme ulaştıran danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hayati Filik'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Örnek bir insan ve bilim adamı olarak hayatımda özel ve önemli bir yeri olmuştur ve hep olacaktır. Üstün bilimsel kişiliği yanında insan olarak da örnek aldığım Sayın Prof. Dr. Reşat Apak'a akademik hayatıma başladığım günden beri beni sürekli yönlendirip cesaretlendirdiği için şükranlarımı sunarım. Tez izleme komitemde de yer alarak çalışmalarına katkıda bulunan, her sorunumla yakından ve içtenlikle ilgilenen Sayın Prof. Dr. Esmâ Tütem'e ve yine tez izleme komitesindeki bir diğer hocam Sayın Doç. Dr. Birsen Demirata Öztürk'e çok teşekkür ederim. Çalışmalarında değerli yardımlarını esirgemeyen, gönülden destekleyen Analitik Kimya Anabilim Dalı başta olmak üzere Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve Kimya Bölüm Sekreterliğindeki arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Sevgili eşim Yalçın Çekiç'e de yardımları, desteği ve sabrı için yüreктen teşekkür ederim. Son olarak tezim ile aynı adı taşıyan T-842 no'lu proje ile maddi katkı sağlayan İ.Ü. Bilimsel Araştırma Fonu Yürütücü Sekreterliği'ne teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
ŞEKİL LİSTESİ.....	IV
ÖZET	VII
SUMMARY.....	VIII
I. GİRİŞ.....	1
I.1. Polimerik destek maddeleri.....	3
I.1.1. Kelatlayıcı (koordinatif) olmayan basit iyon değiştiriciler.....	3
I.1.2. Kelatlayıcı (koordinatif) reçineler.....	7
I.3. Kelatlayıcı reçinelerin sentezinde kullanılan polimerlerin genel özellikleri.....	8
I.3.1. Polistiren matrisler (polistiren ve divinilbenzen kopolimerleri).....	10
I.3.2. Poliakrilik matrisler.....	11
I.3.3. Diğer matrisler.....	12
I.4. Polimer destekli seçimli reaktifler.....	12
I.5. Polimer destekli kelatlayıcı reçinelerin sentezi.....	26
I.5.1. Polistirenik reçinelerin modifiye edilmesi.....	27
I.5.1.1. Fonksiyonel grubun polimere kovalent bağlanması.....	27
I.5.1.2. Fonksiyonel grubun polimere adsorpsiyon ile tutturulması.....	39
I.6. Kelatlayıcı reçineler üzerinde tutulma mekanizması.....	45
I.7. Ticari olarak kullanılan kelatlayıcı reçine örnekleri.....	46
I.8. Ağır metal kirliliği ve toksikliği.....	47
I.8.1. Ağır metallerin canlı organizmalara geçisi ve etkileri.....	48
II. MALZEME VE YÖNTEM.....	51
II.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	51
II.2. Kullanılan Cihazlar.....	51
II.3. Uygulanan Yöntemler.....	51
II.3.1. Polimer-bağlı Amberlit XAD-4-o-aminobenzoik asit reçinesinin (p-XAD-ABA) sentezi ve karakterizasyonu:.....	51
II.3.2. Amberlit XAD-4 reçinesi üzerine o-aminobenzoik asit adsorpsiyonu.....	53
II.3.2.1. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi.....	53
II.3.2.2. Adsorpsiyon üzerine zaman etkisi.....	53
II.3.2.3. XAD-4 üzerine adsorplanan ABA'nın stabilizasyonu.....	53
II.3.2.4. Reçine üzerinde adsorplanan ABA'nın tayini.....	53
II.3.3. Önderiştirme kolonlarının hazırlanması.....	53
II.3.4. Optimum pH'nin incelenmesi.....	54
II.3.5. Akış hızı etkisinin incelenmesi.....	54
II.3.6. Sıyırma asit konsantrasyonu ve hacminin incelenmesi.....	54
II.3.7. Elektrolit etkisinin incelenmesi.....	54
II.3.8. Önderiştirme faktörlerinin belirlenmesi.....	54
II.3.9. Dinamik kapasite tayini.....	54
II.3.10. Kesikli temas yöntemiyle kapasitenin tayini.....	55
II.3.11. Metodun metal karışım çözeltilerine uygulanması.....	55
II.3.12. Standart referans madde içindeki metallerin analizi.....	55
II.3.13. Metodun geręek çözeltilere uygulanması.....	55
III. BULGULAR.....	57
III.1. p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA reçinelerinin karakterizasyonu:.....	57
III.2. Amberlit XAD-4 reçinesi üzerine o-aminobenzoik asit adsorpsiyonu.....	59

III.2.1. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi	59
III.2.2. Adsorpsiyon üzerine zaman etkisi	59
III.2.3. Amberlit XAD-4 üzerinde adsorplanan ABA'nın stabilizasyonu	60
III.2.4. Reçine üzerinde adsorplanan ABA'nın tayini	60
III. 3. Optimum pH'ın incelenmesi	61
III.4. Metal tutulması üzerine akış hızının etkisinin incelenmesi	63
III.5. Metal sıyırılmasında sıyırma çözeltisi asitliği etkisinin incelenmesi	65
III.6. İnert elektrolit (iyonik kuvvet) etkisinin incelenmesi	67
III.7. Metal iyonları için reçine önderişiklendirme faktörünün belirlenmesi	67
III.8. Metaller için reçinenin dinamik kapasitelerinin tayini	68
III.9. Metaller için reçinenin kesikli temas kapasitesinin tayini	69
III.10. Sentetik metal karışım çözeltisinin analizi	69
III.11. Kömür örneği CRM 1632'nin analizi	72
III.12. Metodun göl suyuna uygulanması	72
IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	75
V. KAYNAKLAR	79
VI. ÖZGEÇMİŞ	89



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil I. 1. Metal tutulmasında kullanılan polimerik maddeler	3
Şekil I. 2. H^+ iyonlarını Na^+ iyonları ile değiştiren bir katyon değiştiricinin yapısı	4
Şekil I. 3. Polistiren 3-sülfonik asit	5
Şekil I. 4. Zayıf asit katyon değiştirici	5
Şekil I. 5. Polistiren bazlı anyon değiştiriciler	6
Şekil I. 6. Kuaterner amonyum grubu içeren kuvvetli bazik akrilik reçine eldesi	7
Şekil I. 7. Fonksiyonel grup ile metal iyonu arasında kelat kompleksi oluşumu	8
Şekil I. 8. İminodiasetik asit- M^{2+} kelatı	8
Şekil I. 9. Jel tipi (A) ve makro gözenekli (B) reçinede yapısal birimlerin düzeni	9
Şekil I. 10. Stiren ve divinil benzen arasındaki reaksiyon	10
Şekil I. 11. Çapraz bağlı polistiren kopolimeri	10
Şekil I. 12. Çapraz-bağlı polimetakrilat	12
Şekil I. 13. Fenol-formaldehit reçineleri	12
Şekil I. 14. (akrilamidoksim)-Divinilbenzen kopolimeri	12
Şekil I. 15. Polistiren-destekli poli(etilenimin)	13
Şekil I. 16. Alkali Blue 6B	14
Şekil I. 17. Polistiren-destekli metilaminoglusitol	14
Şekil I. 18. 1-(β -akrilamidoetil)-3-hidroksi-2-metil-4(1H)- pridinon N,N- dimetilakrilamid kopolimeri	14
Şekil I. 19. Polistiren-destekli 1-(2-aminoetil)piperazin	15
Şekil I. 20. Poli(glisidil metakrilat)-destekli pirazol; imidazol; 1,2,4-triazol	15
Şekil I. 21. Poli(glisidil metakrilat)-destekli tetrazol	15
Şekil I. 22. Poli(glisidil metakrilat)-destekli 1,3-bis(benzamidazol-2-il)propilamin	16
Şekil I. 23. Quaternize poli(4-vinilpridin)	16
Şekil I. 24. Polimerik amidoksim	16
Şekil I. 25. Poli(4-vinilpridin)-destekli ditizon	17
Şekil I. 26. Poli(N-akriloil dietiliminodiasetat)-ko-akrilik asit	17
Şekil I. 27. Poli(4-vinil-2'-karboksibenzenoik asit)	18
Şekil I. 28. Pb(II) template polivinilbenzoat	18
Şekil I. 29. Poli(hidroksamik asit) reçinesi	18
Şekil I. 30. Poli(metakrilohidroksamik asit)	18
Şekil I. 31. Fosfonat monoester veya fosfonik asit ligandları ile modifiye edilmiş polimerik dibenzo-18-taç-6	19
Şekil I. 32. N,N-dibütil sym-(propil)dibenzo-16-taç-5-oksiasetilamid polimeri	20
Şekil I. 33. Tiataç eter kopolimerleri	20
Şekil I. 34. (1) kateşol, (2) fenol ve (3) rezorsinolün formaldehit ile kondensasyon polimerleri	20
Şekil I. 35. Kinol-krotonaldehit kondensasyon reçinesi	21
Şekil I. 36. 2-hidroksi-4-etoksipropiofenon – etilenglikol kondensasyon polimeri	21
Şekil I. 37. 2,4-dihidroksipropiofenon ile 1,4-bütandiol kondensasyon polimeri	21
Şekil I. 38. 2-hidroksiasetofenon oksim, 4- hidroksibenzoik asit ve formaldehit kondensasyon polimeri	22
Şekil I. 39. 2-hidroksifenon 2,4-dinitrofenilhidrazon ve 2 hidroksibenzoik asidin kondensasyon polimeri	22
Şekil I. 40. Kinasetofenon 2,4-dinitrofenilhidrazon polimeri	23
Şekil I. 41. Fenolik Schiff bazı	23
Şekil I. 42. Polistiren-destekli kuaterner fosforyum klorür	23

Şekil I. 43. Polistren-destekli diisobütilfosfin sülfür	24
Şekil I. 44. Polistren-destekli fosfonik asit reçinesi	24
Şekil I. 45. Polistren-destekli α -aminoalkilfosfonik asit reçinesi.....	24
Şekil I. 46. Poli(metil metakrilat)-destekli aminometilfosfonik asit reçinesi.....	25
Şekil I. 47. Polistiren-destekli sülfolandırılmış fosfonik asit	25
Şekil I. 48. Sülfonik asit-difosfonik asit reçinesi	25
Şekil I. 49. Fosfinik asit reçinesi.....	26
Şekil I. 50. Bifonksiyonel fosfonik asit-kuaterner amin reçinesi	26
Şekil I. 51. Bifonksiyonel fosfonik asit-kuaterner amin reçinesi	26
Şekil I. 52. Stirenik reçinenin diazolanması ve ligand bağlanması	28
Şekil I. 53. Ligandın klorometilasyonu ve stirenik reçineye bağlanması	29
Şekil I. 54. Polistirenik-tiyöüre reçinesinin sentezi	29
Şekil I. 55. XAD-4-tiyoglikometil reçinesinin sentezi.....	30
Şekil I. 56. XAD-4-hidroksamik asit reçinesinin sentezi.....	30
Şekil I. 57. XAD-4 reçinesinin uzun ara gruplar oluşturacak şekilde modifikasyonu....	31
Şekil I. 58. Dualmekanizmalı bifonksiyonel polimer. Ligand (N-(3,4-dihidroksi)benzil)-4- amino,3- hidroksinaftalen-1-sülfonik asit) ve -N=N- üzerinden polimere bağlanması.....	39
Şekil I. 59. Ağır metallerin toprak-su-hava-organizma ekosistemindeki döngüsü.....	49
Şekil II. 1. p-XAD-ABA reçinesinin elde edilme aşamalarına ait reaksiyonlar.....	52
Şekil III. 1. Polimer bağlı XAD-ABA sorbentine ait monomer	57
Şekil III. 2. Aberlit XAD-2 , p-XAD-ABA ve o-aminobenzoik aside ait IR spektrumları	58
Şekil III. 3. pH'nin fonksiyonu olarak mg(ABA).g ⁻¹ (reçine) cinsinden adsorplanan ligand miktarları	59
Şekil III. 4. pH'nin fonksiyonu olarak mg(ABA).g ⁻¹ (reçine) cinsinden adsorplanan ligand miktarları	60
Şekil III. 5. ABA ligandının etil alkoldeki çözeltisinin etil alkol körüne karşı absorbans spektrumları ($\lambda_{max} = 334 \text{ nm}$; $A = -0,0258 + 5340,5 C$).....	61
Şekil III. 6. pH'nin fonksiyonu olarak p-XAD-ABA reçinesinde divalent metal tutulması	62
Şekil III. 7. pH'nin fonksiyonu olarak a-XAD-ABA reçinesinde divalent metal tutulması	63
Şekil III. 8. Akış hızının fonksiyonu olarak p-XAD-ABA reçinesinde divalent metal tutulması.....	64
Şekil III. 9. Akış hızının fonksiyonu olarak a-XAD-ABA reçinesinde divalent metal tutulması.....	65
Şekil III. 10. Sıyırma asit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak p-XAD-ABA reçinesinde tutulmuş olan divalent metallerin sıyırılması	66
Şekil III. 11. Eluent asit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak ABA adsorplanmış XAD reçinesinde tutulmuş olan divalent metallerin sıyırılması	67
Şekil III. 12. p-XAD-ABA reçinesi için metallerin dinamik kapasiteleri.....	69
Şekil III. 13. Çalışılan metallerinin p-XAD-ABA reçinesi üzerinde tutulma hızları	70
Şekil III. 14. Çalışılan metallerinin a-XAD-ABA reçinesi üzerinde tutulma hızları.....	71

TABLO LİSTESİ

Tablo I. 1. Amberlit XAD poliaromatik reçinelerinin karakteristik özellikleri.....	11
Tablo I. 2. Polimer bağlı Amberlit XAD-ligand kelatlayıcı reçineleri ile yapılan metal derişiklendirilmesi ve ayrılması çalışmaları örnekleri ve karşılaştırılmaları.....	33
Tablo I. 3. Kelatlayıcı bileşik adsorplanmış polimer yapılar ve metal derişiklendirilmesinde kullanımı.....	42
Tablo I. 4. Ticari olarak kullanılan kelatlayıcı reçine örnekleri	47
Tablo I. 5. Bazı ağır metaller için temel kullanım alanları.....	48
Tablo I. 6. Topraktaki ağır metallerin bu ortamda yaşayan solucanlar üzerine etkisi	49
Tablo III. 1. Polimer bağlı XAD-ABA sorbenti için metallerin önderişiklendirme faktörü ve zenginleştirme için konsantrasyon sınırları.....	68
Tablo III.2. (Dinamik ve batch) kapasitesi ve kantitatif tutulma yarı zamanı.....	73
Tablo III.3a. p-XAD-ABA reçinesinde sentetik metal karışım çözeltisinin analizi (suda ve sentetik deniz suyu çözeltisinde).....	69
Tablo III.3b. a-XAD-ABA reçinesinde sentetik metal karışım çözeltisinin analizi (suda ve sentetik deniz suyu çözeltisinde).....	69
Tablo III.4.p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA reçinelerinde CRM 1632 analizi sonuçları. 73	
Tablo III.5. p-XAD-ABA reçinesi ile Küçük Çekmece suyunda metal analizi.....	74

ÖZET

ADSORPLANMIŞ VE POLİMER-BAĞLANMIŞ KELATLAYICI BİLEŞİKLER YARDIMIYLA AĞIR METAL DERİŞTİRİLMESİ

XAD kopolimer reçineleri ağır metaller için seçimli olan ligandlar ile modifiye edilebilir. Ligandlar polimer temel yapı üzerine kovalent bağlama yada adsorpsiyon ile tutturulabilirler. Bu reçineler adsorpsiyon ve sıyırma koşullarının ayarlanmasıyla belirli ağır metaller için seçimli olarak üretilebilirler, böylece bu metaller ICP-MS gibi daha karmaşık ve birleşik teknikler kullanılmaksızın daha basit ve ekonomik spektrofotometrik ve Alevli AAS (FAAS) enstrumental teknikleri ile tayin edilebilir. Bu çalışmada ağır metalleri derişiklendirmesi beklenen aminobenzoik asit tutturulmuş XAD-4 kopolimer reçinesinin sentezi için adsorpsiyon ve azo-bağlama yöntemleri seçildi. Temel polimere o-aminobenzoik asit adsorpsiyonu için reçine ligand çözeltisi ile çalkalandı. Azo-bağlama yönteminde ise kopolimer nitrolandı, karşılık gelen amine indirgendi, nitrit ve HCl ile diazonyum tuzuna dönüştürüldü ve aminobenzoik asit (ABA) ile p-XAD-ABA reçinesi oluşturulmak üzere reaksiyona sokuldu. Adsorpsiyon ile ligand tutturulmuş olan (a-XAD-ABA) kelatlayıcı reçine yaş empregnasyon tekniği kullanılarak hazırlandı. Bu empregnasyon tekniği XAD polimerinin o-aminobenzoik asit ligandı ile mekanik olarak doyurulmasına dayanır. Hazırlanan reçinelerin Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II)'yi zayıf asidik-nötral ortamlardan önderişiklendirebildiği saptandı. Tutulan metal iyonları hem p-XAD-ABA hem a-XAD-ABA reçine kolonları için 1.0 M HNO₃ ile sıyrıldı ve ardından FAAS ile tayin edildi. p-XAD-ABA reçinesi için metal tutma kapasiteleri Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) için sırasıyla 60, 84, 81, 115 ve 120 µmol g⁻¹ reçine olarak bulundu. a-XAD-ABA reçinesinde ise metal tutma kapasiteleri daha yüksek olup aynı metaller için sırasıyla 67, 92, 117, 132 ve 204 µmol g⁻¹ reçine olarak bulunmuştur. Önderişiklendirme faktörleri 150-400 arasındadır. Beş metal iyonu için önderişiklendirme sınırları % 98-102 arası kazanımlar ile 2,5-6,0 µg L⁻¹ arasında değişmektedir. Tutulma yarı zamanları (t_{1/2}) Zn(II) hariç tüm metal iyonları için 15 dakikadır. Zn(II) için t_{1/2} 30 dakika olarak bulunmuştur. NaCl, Na₂SO₄, NaF, NaNO₃, NaClO₄, Na₂HPO₄, NaI ve (NH₄)₂C₂O₄ m bu beş metal iyonunun tutulması üzerine etkileri incelenmiştir. Geliştirilen reçine, önderişiklendirme ve FAAS tayin metodu sentetik metal karışım çözeltisine, Sertifikalı Referans Materyal (CRM 1632) kömür örneğine ve Küçük Çekmece tuzlu göl suyuna başarıyla uygulanmıştır.

SUMMARY

PRECONCENTRATION OF HEAVY METALS BY THE AID OF ADSORBED AND POLYMER-BONDED CHELATING MATERIALS

XAD copolymer resins may be functionalized with heavy metal-selective ligands either by covalent linkage to the polymer backbone or by impregnation. These resins may be tailored specific for certain heavy metals by adjusting the adsorption and elution parameters, thereby enabling simple and cost-effective spectrophotometric and FAAS determinations of these metals without requiring the more sophisticated coupled instrumental techniques such as ETAAS and ICP-MS. For the synthesis of o-aminobenzoic acid-immobilized XAD-4 copolymer resin that is expected to preconcentrate a number of transition and heavy metals, adsorption and the azo-linkage methods were chosen. For adsorption of o-aminobenzoic acid onto polymer backbone batch procedure was performed, whereas for the azo linkage, the copolymer was nitrated, reduced to the corresponding amine, converted to the diazonium salt with nitrite and HCl, and reacted with o-aminobenzoic acid (ABA) to produce the p-XAD-ABA sorbent. The chelating impregnated (a-XAD-ABA) resin was prepared by using the wet impregnation technique. This impregnation technique is based on the mechanical impregnation of the XAD polymer with o-aminobenzoic acid reagent. The prepared sorbents were capable of preconcentrating Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) from weakly acidic-neutral aqueous solution. The retained metals were eluted with 1.0 M HNO₃ both the p-XAD-ABA and a-XAD-ABA resin column, and were subsequently determined with FAAS. The sorption capacity of the p-XAD-ABA resin has been found to be 60, 84, 81, 115, 120 $\mu\text{mol g}^{-1}$ of resin for Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) respectively. The sorption capacity of the a-XAD-ABA resin was found higher. Capacities has been found 67, 92, 117, 132, 204 $\mu\text{mol g}^{-1}$ of the a-XAD-ABA resin for Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) respectively. The preconcentration factor was between 150 and 400. The recoveries were between 98 and 102% for the five metals ions at preconcentration limits between 2.5 to 6.0 $\mu\text{g l}^{-1}$. The sorption half-times ($t_{1/2}$) 15 min for all the metal ions except Zn²⁺. $t_{1/2}$ value for Zn(II) sorption was found to be 30 min. The effect of NaCl, Na₂SO₄, NaF, NaNO₃, NaClO₄, Na₂HPO₄, NaI, and (NH₄)₂C₂O₄ on the sorption of these five metal ions has been investigated. The developed resins preconcentration and FAAS determination method was successfully applied to the analysis of synthetic metal mixture solution and Certified Reference Material (CRM 1632) coal sample and Küçük Çekmece brackish lake water.

I. GİRİŞ

Geçiş metallerinin bir çoğu, eser miktarlarda canlı organizmalar için gereklidir ancak bu miktarların biraz üstündeki konsantrasyonlarda enzim sistemini inhibe ederek toksik etki gösterirler. Bu nedenle bu metallerin sulu ortamlarda ve biyolojik örneklerde hassas ve seçimli tayinleri gereklidir.

Eser miktarda metal tayini amacıyla çoğu zaman dedeksiyon sınırlarını düşürmek için önderişiklendirme metodları kullanılmaktadır. Önderişiklendirme için kullanılan metodlar genellikle iyon değişimi ve sıvı-sıvı ekstraksiyonuyla ayırma yöntemlerini kapsar. Kelatlayıcı iyon değişimi için kullanılan reçineler metal iyonlarını büyük miktardaki sulu hacimlerden seçimli olarak önderişiklendirme yeteneğine sahiptirler ve yöntemin hassasiyetini arttırarak Alevli AAS ile kolaylıkla birleştirilebilirler. Kelatlayıcı reçine kullanımına dayanan direkt matriks ayırımı ve metal iyonlarının tayini FAAS ve ICP-MS ile birleştirilerek kullanılabilir [1-3].

Önderişiklendirme yöntemleri olarak en çok kullanılan iki yöntem, çözücü ekstraksiyonu ve iyon değişimi prosesleri karşılaştırıldığında reçine kullanımının daha avantajlı olduğu anlaşılır. Çözücü ekstraksiyonunda yüksek hacimlerdeki örneklerin taşınması, dengeye geç ulaşma, iki fazın karşılıklı çözünürlüğü, seçimlilikteki zayıflık ve emulsiyon oluşumu gibi problemler işlemin uygulanabilirliğinde kısıtlamalara neden olmaktadır. Kantitatif bir metal kazanımı için genellikle çok basamaklı bir ekstraksiyon işlemi gereklidir. İyon değişimi de aynı şekilde seçimli değildir. Sonuç olarak son yirmi yıldır, metal derişiklendirilmesi için kelatlayıcı reçinelerin kullanımı dikkate değer ölçüde artmıştır. Bunların avantajları; iyi bir seçimlilik, yüksek önderişiklendirme faktörü, bağlanma enerjisi, mekanik stabilite, pek çok sorpsiyon-desorpsiyon zinciri için kolay rejenerasyon ve sorpsiyon karakteristiklerinde iyi bir tekrarlanabilirlik olarak sayılabilir. Ümit vaad eden reçineler Chelex-100, fonksiyonel grup içeren stiren-divinilbenzen kopolimerleri ve polistiren reçineler, poli(ditiokarbamat) reçineler, poli(akrilaminofosfonikditiokarbamat), poliüretan köpük bazlı kelatlayıcılar ve fonksiyonel grup tutturulmuş Amberlit XAD 2/4/7 olarak özetlenebilir [4]. Geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri, kelatlayıcı bir kolon, çapraz bağlı iminodiasetat kelatlayıcı reçine, önderişiklendirici kolon, yüksek kapasiteli sülfolandırılmış polistiren-divinilbenzen katyon değiştiricilerin kullanımı ile deniz suyu örnekleri gibi matriks bileşenlerden, alkali ve toprak alkali metallerinden ayrılarak ng. mertebelerindeki konsantrasyonları tayin edilebilir [5]. Modern iyon kromatografisi (IC) kompleks matrikslerden daha karmaşık bir ayırma mekanizmasına dayanan bir iyon değişimi kromatografisi örneğidir [7].

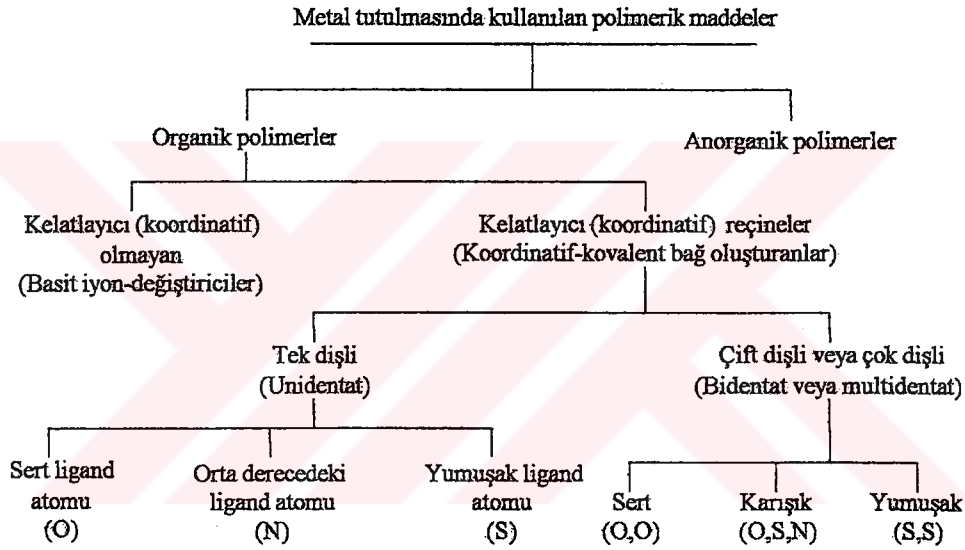
XAD reçineleri kelatlayıcı ligandların immobilizasyonu için kopolimer olarak, gözeneklilik, özdeş gözenek boyutu dağılımı, yüksek yüzey alanı, dayanıklılık, asidlere, bazlara ve yükseltgenlere karşı kimyasal dayanıklılık gibi fiziksel üstünlüklere sahiptir

[7,8]. Pirokateşol [9], PAN, salisilik asit, kromotropik asit, pirokateşol viole [10] ve tiron [11] gibi kelatlayıcı ligand taşıyan Amberlit XAD-2 reçineleri için tipik önderişiklendirme faktörleri bir seri divalent metal katyonu için 80-200 arasındadır, böylece spektrofotometri ve FAAS yöntemi için tayin sınırları dikkate değer ölçüde düşmektedir. Literatürde, XAD-2, XAD-4 ve XAD-7 kopolimerlerinden sentezlenmiş sulu çözeltilerden metal kazanımı ve önderişiklendirilmesi için uygun pek çok kelatlayıcı iyon değıştirici bulunmaktadır [9]. Ni, Co, Cu ve V, sırasıyla PAN [12], TAC [13], calmagit [8] ve 5-Br-PADAP [7], ile fonksiyonalize edilmiş XAD-reçineleri kullanılarak önderişiklendirilen ve tayin edilen eser metallere yalnızca küçük birer örnektir. Kelatlayıcı iyon değıştiricilerin hazırlanmasında iki temel metodoloji vardır: kelatlayıcı ligandın polimer matrikse sorpsiyonu ve ligandın polimer temel yapıya diazolanma sonucu ortaya çıkan $-N=N-$, veya Cl_2 +formaldehit yada metilen klorür reaksiyonu ile oluşan $-CH_2-$ gibi ara bir fonksiyonel grup yardımıyla kovalent olarak bağlanması [14]. Ligandın kovalent bağlanmasına dayanan ikinci metod ile liçinge çok daha fazla dayanıklı bir materyal elde edilir ancak metal tutulma kapasiteleri yalnızca ortalama düzeydedir. Kapasiteler uygun ölçüde çapraz-bağı polimerlere yoğun olarak fonksiyonel grup bağlanmasıyla yükseltilebilirler [15]. Genellikle kopolimere kovalent bağlar ile tutturulan kelatlayıcı ligandlar dış etkilere basit adsorpsiyon ile tutturulardan daha dayanıklıdır. İlgilenilen metal iyonlarının seçimli olarak tutulması için uygun kelatlayıcı reçineler Pearson'un Sert ve Yumuşak Asid-Baz teorisi (HSAB) yaklaşımıyla sentezlenmektedir [16]. Bunlardan bazılarının atık su arıtımı, değerli metallerin kazanımı ve eser element analizi gibi çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır [17]. Bu çalışmada o-aminobenzoik asit fonksiyonel gruplu Amberlit XAD-4 reçinesinin seçilen ligandın polimer üzerine adsorplanması ve $-N=N-$ yardımıyla kovalent bağlanması yollarıyla iki farklı şekilde elde edilmesi ve sorbentlerin Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) gibi ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden önderişiklendirilmesinde kullanılması hedeflenmiştir.

I.1. Polimerik destek maddeleri

Metal iyonlarının sulardan seçimli olarak ayrılması ve önderişiklendirilmesi için çeşitli teknolojilerin varlığına karşın bu metodların en yaygın olanları solvent ekstraksiyonu ve iyon değıştirici ve/veya kelatlayıcı reçinelerin kullanılmasıdır. Solvent ekstraksiyonu metal iyonlarının bulunduğu sulu fazın suda çözünmeyen organik bir ekstraktant ile temas ettirilmesi esasına dayanır. Ekstraktantlar metal iyonları ile kompleksleşme özelliklerine sahiptirler. İyon değıştiriciler de benzer bir esas ile çalışırlar.

İyon değıştirici ve/veya kelatlayıcı reçineler polimerik bir destek maddesi ve iyonlar ile etkileşen fonksiyonel gruplardan oluşurlar. Sulu çözeltilerden iyonların tutulması için kullanılabilen polimerik maddeler şekil I.1'deki gibi sınıflandırılabilirler [18].



Şekil I. 1. Metal tutulmasında kullanılan polimerik maddeler

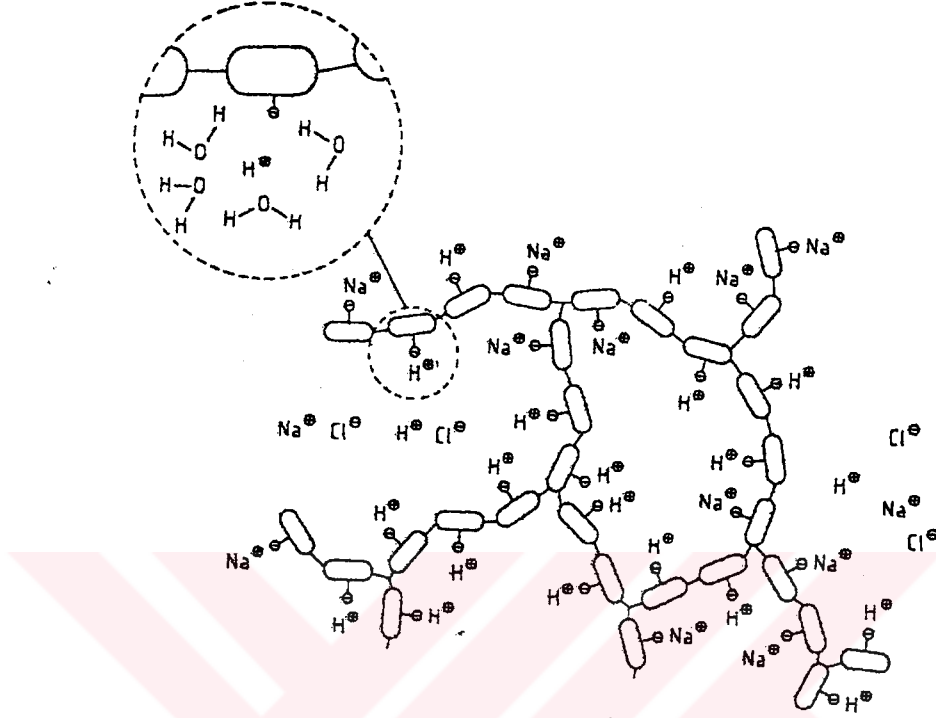
Ancak bir polimerin bu sınıflardan yalnızca bir tanesine ait olduğunu söylemek çok doğru değildir. Örneğin metal iyonu ile reçinenin fonksiyonel grubu arasında kelatlama ve iyon değışimi aynı anda yürüyebilir. Ancak kelatlayıcı iyon değışimi ve basit iyon değışimi olarak adlandırılacak proses çeşitli farklılıklara sahiptir.

I.1.1. Kelatlayıcı (koordinatif) olmayan basit iyon değıştiriciler

Basit iyon değışimi olarak adlandırılan proses substratta dehidrasyon, rehidrasyon vb.'ni kapsayan oldukça karmaşık bir takım termodinamik etkileşimler sonucunda gerçekleşir. Ancak temel proses esasen iyonik bölgeler için rekabetli iyon çekimleridir. Basit iyon değışimi, bir tanesi iyon değıştirici olmak üzere, yeni kimyasal bağ türleri oluşmaksızın değışik fazlarda yer alan iyonik türler arasındaki ekivalent değışim olarak tanımlanabilir [19].

İyon değıştiriciler katı formdaki asit, baz yada tuzlar olabilirler. Suda çözülmeyenler ancak hidrate olurlar. İyon değışimi reaksiyonu iyon değıştirici tarafından

tutulan ve genellikle şişme suyu veya jel suyu olarak adlandırılan suda meydana gelir. Şekil I.2'de pozitif ve negatif iyonların su molekülleri ile çevrelendiği bir iyon değiştiricinin kısmi yapısı görülmektedir.



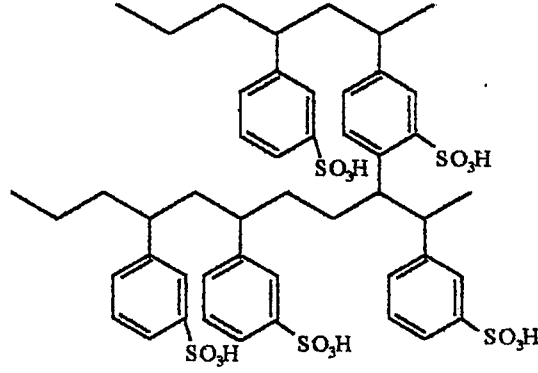
Şekil I. 2. H⁺ iyonlarını Na⁺ iyonları ile değiştiren bir katyon değiştiricinin yapısı. (Şişme suyu içeride gösterilmiştir.)

Basit iyon değiştiriciler katyon ve anyon değiştiriciler olarak gruplandırılırlar.

Katyon değiştiriciler

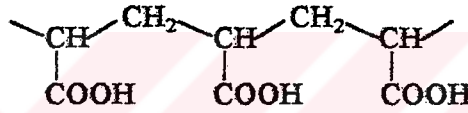
Aktif grupları katyon olan iyon değiştiricilerdir. (i) Kuvvetli asidik ve (ii) zayıf asidik katyon değiştiriciler olmak üzere iki kısma ayrılırlar:

(i) Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler, sülfonik asit gruplarına sahiptirler. En sık kullanılan kuvvetli asidik katyon değiştiricilere örnek olarak, kimyasal olarak inert polistirenin derişik sülfat asidi veya klorosülfonik asit ile muamelesinden elde edilen polistiren 3-sülfonik asit verilebilir. İyon değiştiricinin yapısı şekil I.3'de gösterilmiştir.



Şekil I. 3. Polistiren 3-sülfonik asit

(ii) Zayıf asit katyon değiştiriciler, aktif gruplar olarak karboksil içerirler. Genellikle polimetakrilat veya poliakrilonitrilin hidrolizinden elde edilen poliakrilik matrikse sahiptirler. Şekil I.4 te zayıf asidik bir katyon değiştiricinin yapısı görölmektedir.



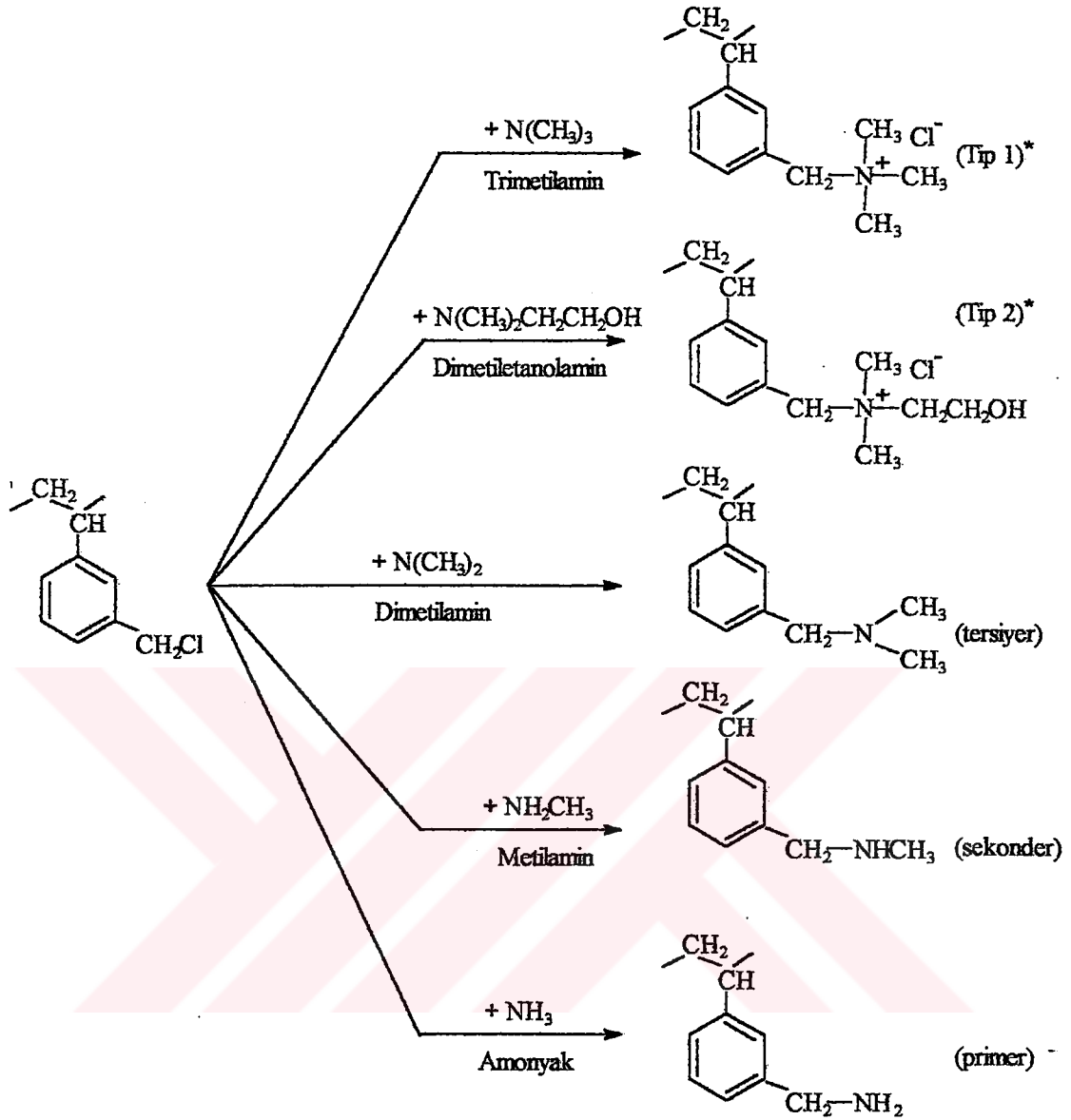
Şekil I. 4. Zayıf asit katyon değiştirici

Anyon değiştiriciler

Aktif grupları anyondur. Yapılarında amin grupları içerirler. Primer, sekonder ve tersiyer amin içerenler zayıf, kuaterner amonyum grubu taşıyanlar kuvvetli bazik olarak adlandırılırsa da amin gruplu reçinelerin bazikliği çeşitli kaynaklarca farklı değerlendirilmiştir. Tersiyer aminler zayıf bazik olarak adlandırılabilirler gibi orta kuvvette bazik olarak da adlandırılabilirler.

Polistiren veya poliakrilik matriksli türleri mevcuttur. Polistiren esaslı reçineler klorometillendirilmiş polistirenin yapısında bulunan klorür atomunun amin veya amonyak ile yer değiştirmesi sonucu elde edilirler. Seçilen reaksiyona göre farklı kuvvette baziklikteki anyon değiştiriciler elde edilir. Şekil I.5 te klorometillendirilmiş polistirenden elde edilen çeşitli anyon değiştiriciler görölmektedir.

DE. YÜKSEK ÖZGÜRLÜK KURULU
DOKÜMANASYON MERKEZİ

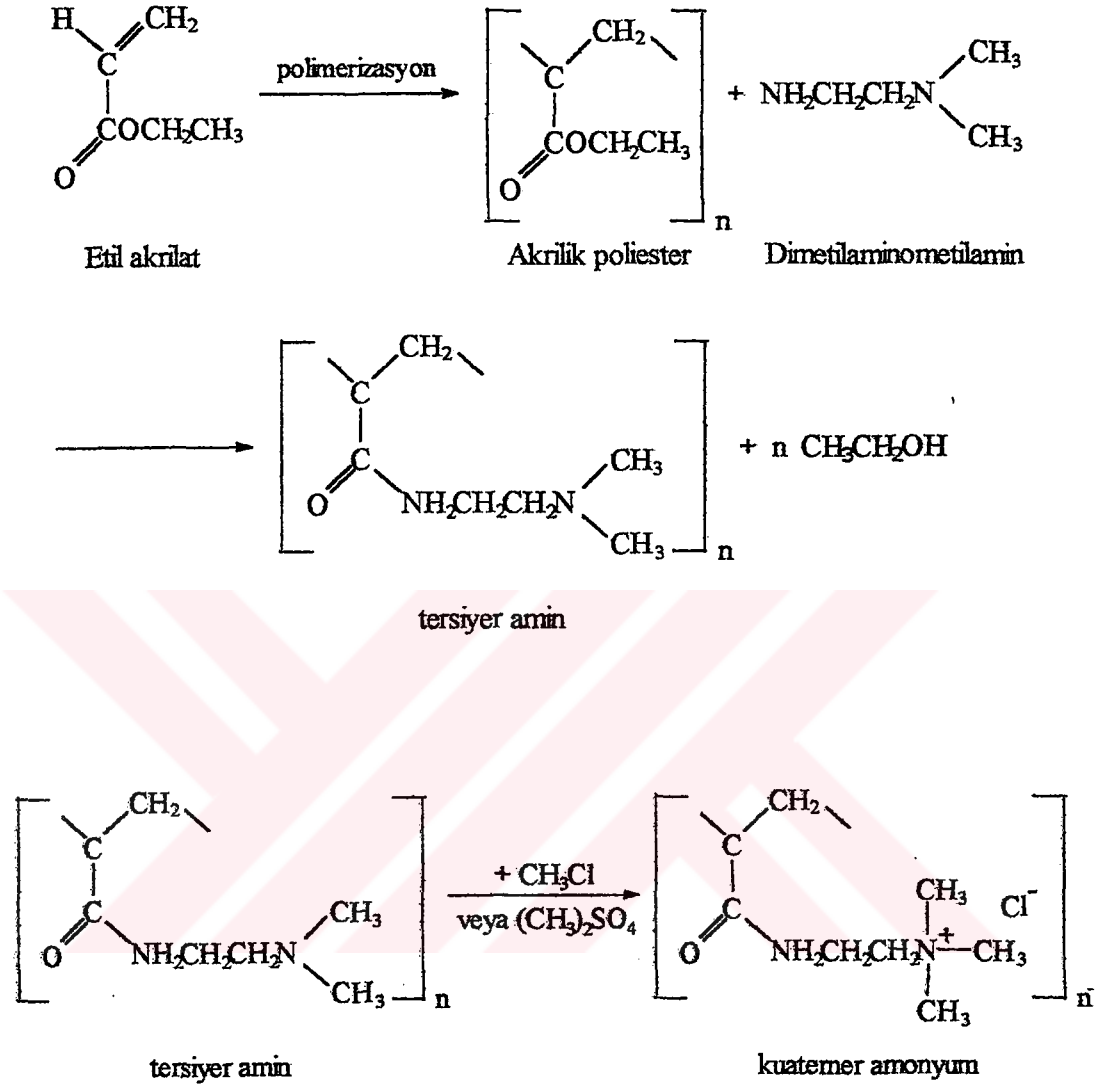


Şekil I. 5. Polistiren bazlı anyon değiştirciler

(*) Kuaterner amin grubu reğinelerdir. Tip 1 olarak adlandırılan reçine en kuvvetli bazik özelliğe sahip olan anyon değiştircidir. Tip 2 nin bazlığı 1 e göre göreceli olarak daha zayıftır.

Akrilik reçineler stirenik reçinelerin analoglarıdır. Akrilik esterin divinil benzen ile kopolimerize edilmesiyle oluşturulan polimerik yapının, en az bir primer amin ve bir sekonder (veya tersiyer) amin içeren polifonksiyonel aminler ile reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Primer amin grubu poliester ile bir amid vermek üzere reaksiyona girerken, sekonder veya tersiyer amin grupları anyon değiştircinin aktif gruplarını oluşturur. Bu yöntemle zayıf bazik anyon değiştirciler elde edilir. Kuvvetli bazik anyon değiştircilerin elde edilmesi için tersiyer amin klorometan veya dimetil sülfat ile

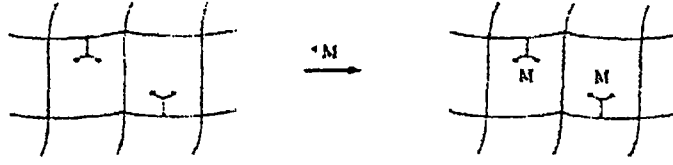
muamele edilmelidir. Kuaterner amonyum grubu içeren kuvvetli bazik akrilik reçine eldesine ait reaksiyonlar şekil I.6 daki gibi ifade edilebilir [20]:



Şekil I. 6. Kuaterner amonyum grubu içeren kuvvetli bazik akrilik reçine eldesi

I.1.2. Kelatlayıcı (koordinatif) reçineler

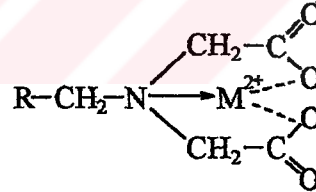
Kelatlayıcı polimerler, metal iyonları ile belirli pH'larda kelat bileşikleri oluşturma özelliğine sahip bir veya daha fazla donör atomlu fonksiyonel gruplar içerirler. Reçineye bağlı fonksiyonel gruplar ile metal iyonları arasında kelat kompleksleri oluşur (Şekil I.7) [21].



Şekil I. 7. Fonksiyonel grup ile metal iyonu arasında kelat kompleksi oluşumu

İyon değişiminin temel ayırma tekniği olarak kullanılmaya başlanması genellikle Adams ve Holmes tarafından fenolün formaldehit ve poliaminle polikondensasyonu sonucu sırasıyla ilk sentetik kation ve anyon değiştiricilerin üretimi olarak kabul edilir [22]. 1942 de Kettle ve Boyd [23] tarafından lantanitlerin polistiren bazı reçinelerin kullanılışıyla ayrılması da metod için önemli dönüm noktalarından sayılır. Kelatlayıcı iyon değişiminin başlangıcı ise Erlenmayer ve Dahn [24] tarafından 1939 da toz halinde 8-hidroksikinolin içeren bir kolon üzerinde içerisinde çeşitli kationlar bulunan bir karışımın ayrılabilirdiğini gözlemlenmesi olarak kabul edilebilir. Bunun hemen arkasından Meinhard bir çalışmasında kompleksleyici maddenin tersinmesiz olarak silika gibi katı bir maddeye sabitlenmesi ile 8-hidroksikinolinin kolondan taşınması probleminin üstesinden gelinebileceğini ifade etmiştir. Böylece kelatlayıcı sustratlar ilk olarak öngörülmüştür [19].

En eski ticari kelatlayıcı-iyon değiştirici, polistiren bazı Chelex 100 (veya Dowex A1) dir. Düşük çapraz bağlı polistirene bağlı iminodiasetik asit (şekil I.8) fonksiyonel gruplarından oluşmuştur.



Şekil I. 8. İminodiasetik asit- M^{2+} kelatı

Bu reçine ile ilk elde edilen analitik başarı 1968 de Riley ve Taylor tarafından deniz suyunda eser element tayinidir. Çalışmada, Chelex 100 reçinesi kesikli temas (batch) yöntemi ile önderişiklendirme amacıyla kullanılmıştır. Bu işlemi asit ile sıyırma ve atomik spektrometrik tayin izlemiştir. Bu çalışma deniz suyu gibi ayırmanın çok zor olduğu karmaşık matrikslerin analizinde kelatlayıcı reçinelerin çok büyük bir potansiyel gösterebileceğini gözler önüne sermesi bakımından önemlidir. Elde edilen sonucun anlamı, yüksek tuz konsantrasyonu ve diğer metallerin varlığında geçiş metallerinin seçimli olarak tutulabileceğidir. Bu çalışmayı önce, Chelex 100 kullanılan çalışmalar izlemiş ardından, günümüze gelinceye dek pek çok kelatlayıcı reçine laboratuvar ya da ticari amaçlarla kullanım için üretilmiştir. Geliştirilmiş olan kelatlayıcı sustratlar çok sayıda analitik çalışmada tayin yöntemleri ile doğrudan yada dolaylı olarak birleştirilerek kullanılmıştır [19].

I.3. Kelatlayıcı reçinelerin sentezinde kullanılan polimerlerin genel özellikleri

Çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı maddeler olarak tanımlanabilecek polimerler tek bir monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşuyorsa "homopolimer" adını alırlar. Eğer polimer iki monomerin karışımından oluşuyorsa "kopolimer" terimi kullanılır. Polimerler (i) doğrusal, (ii) dallanmış veya (iii) çapraz bağlı olabilirler:

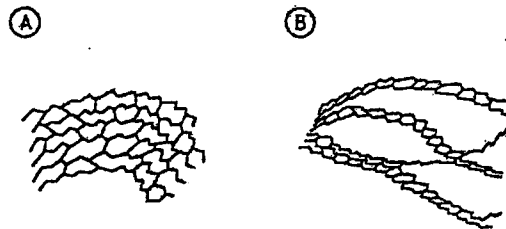
(i) A-A-A-A-A (doğrusal)

(ii) A-A-A-A-A (dallanmış)
 | |
 A A

(iii) A-A-A-A-A (çapraz bağlı)
 | |
 B B
 | |
 A-A-A-A-A

Polimerlerin çapraz bağlanma derecesi, monomer çözeltisine eklenen çapraz bağlanmayı sağlayan maddenin değişen miktarı ile ayarlanır. Çapraz bağlanma derecesindeki artış daha sert ve esnekliği az olan polimerlerin eldesine yol açar. Yüksek oranda çapraz bağlı reçineler polimerik yapının daha dayanıklı olmasını sağlar.

Polimerik reçinelerin belirleyici özelliklerinden bir tanesi de gözenek boyutudur. Gözenek boyutu 50 Å'den küçük olan polimerler mikro gözenekli, 500 Å'den büyük makro gözenekli veya makroretiküler olarak adlandırılırlar. Taneciklerin gözenekleri porojen adı verilen maddeler ile sağlanır. Makro gözenekli reçineler, monomerlerin heptan, C₄-C₁₀ alkoller, polialkoller gibi reçinenin şişmesine neden olan bir bileşikle karıştırılmasıyla elde edilirler. Bu maddelerin kendileri polimerize olmaz. Polimerin sıvı kısımdan ayrılarak çökmesini sağlarlar. Bu tür reçinelerde taneciklerin arasında kanallar oluşur, taneciklerin arasında oluşan kanallar sentetik olarak gözenekliliği artırır. Buna karşılık doğal gözeneklere sahip reçineler ise "jel tipi" reçineler olarak bilinirler. Şekil I.9 da (A) ile gösterilen yapı jel tipi reçineyi (B) ile gösterilen yapı ise makro gözenekli bir reçineyi ifade etmektedir [20].

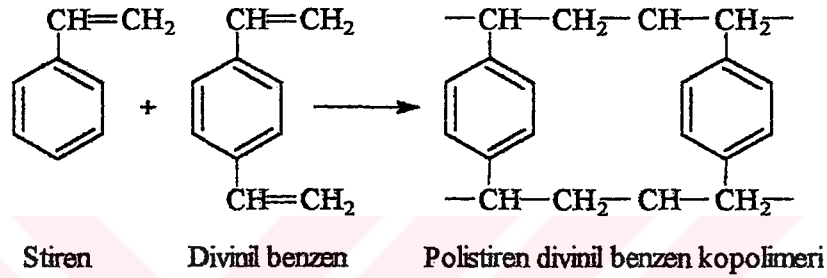


Şekil I. 9. Jel tipi (A) ve makro gözenekli (B) reçinede yapısal birimlerin düzeni

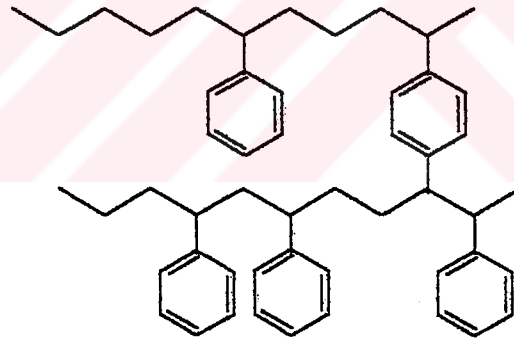
Polimerlerin tanecik boyutu ise polimerizasyon reaksiyonu sırasındaki karıştırma hızıyla kontrol edilir. Hızlı bir karıştırma küçük tanecik oluşumuyla sonuçlanırken daha düşük bir karıştırma hızı daha büyük taneciklerin elde edilmesini sağlar.

I.3.1. Polistiren matrisler (polistiren ve divinilbenzen kopolimerleri)

Çoğunlukla organik bir peroksit olan katalizör varlığında stirenin (vinil benzen) polimerizasyonu sonucu lineer polistiren elde edilir. Oluşan plastik yapı stiren veya toluen gibi belirli çözücülerde çözünürler. Eğer belirli bir oranda divinil benzen stirenle karıştırılırsa oluşan polimer çapraz bağlıdır ve çözünmez. Stiren ve divinil benzen arasındaki reaksiyon Şekil I.10 da gösterilmiştir. Şekil I.11 de çapraz bağlı polistiren kopolimerini göstermektedir.



Şekil I. 10. Stiren ve divinil benzen arasındaki reaksiyon



Şekil I. 11. Çapraz bağlı polistiren kopolimeri

Reçine üretiminde polimerizasyon genellikle bir süspansiyon içinde gerçekleşir. Monomer damlacıkları su içinde biçimlenir ve polimerizasyon prosesinin tamamlanmasıyla sert küresel tanecikler oluşur.

Yüksek oranda divinilbenzen yanında düşük miktarda stiren içeren ticari kopolimerler uzun yıllardır Rohm and Haas adlı üretici firmadan sağlanabilmektedir. Rohm and Haas 1962 yılında makro gözenekli reçinelerin üretimini duyurmuştur. Üretimde süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılmış ve reçineler anyon ve katyon değiştiriciler olarak modifiye edilmiştir. Bu firma tarafından üretilen Amberlit XAD-2

ve XAD-4 stirenik reçineleri fonksiyonel polimerlerin üretiminde destek madde olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

1967 de ilk Amberlit adsorbanı ticari kullanıma sunulmuştur. Yüksek yüzey alanlı nonpolar adsorbanlar olarak üretilen stirenik bazlı polimerler ilaç sektöründe ve su iyileştirilmesinde kullanım alanı bulmuştur. Bu grupta yer alan reçineler makro gözenekli yapıdadır. Amberlit serisi reçineler ABD patentiyle üretilmektedir. %55-80 arasında değişen oranlarda divinilbenzen (DVB) içermektedirler [25].

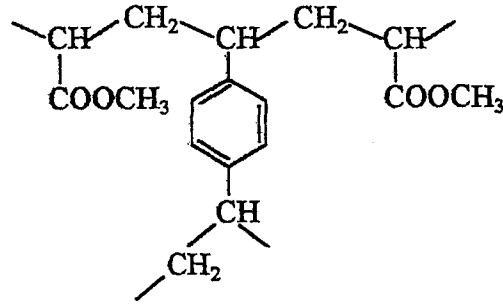
Amberlit serisi reçinelerin monomer kompozisyonu tam olarak incelenmemiştir. Bu konuya değinen az sayıda çalışma vardır. United States Food and Drug Administration Amberlit XAD-4 kopolimerinin %79 divinilbenzen, %15-20 etilvinilbenzen ve %4 oranında da polimerize olmayan safsızlık içerdiğini bildirmiştir. Amberlit serisine ait bazı kopolimer adsorbanların karakteristik özellikleri Tablo I.1 de gösterilmiştir.

Tablo I.1. Amberlit XAD poliaromatik reçinelerinin karakteristik özellikleri

Reçine	Yaklaşık gözenek hacmi (mL g ⁻¹)	Ortalama yüzey alanı	Ortalama gözenek çapı (nm)	Mesh boyutu
XAD-2	0,65	300	9	20-60
XAD-4	0,98	725	4	20
XAD-16	1,82	800	10	20
XAD-1180	1,68	600	30	20
XAD-2000	0,64	580	4	20
XAD-2010	1,80	660	28	20

I.3.2. Poliakrilik matrisler

Bu tür matrislere sahip iyon değıştiriciler akrilat, metakrilat veya akrilonitrilden herhangi birisinin divinil benzene çapraz bağlanması ile elde edilir (Şekil I.12).

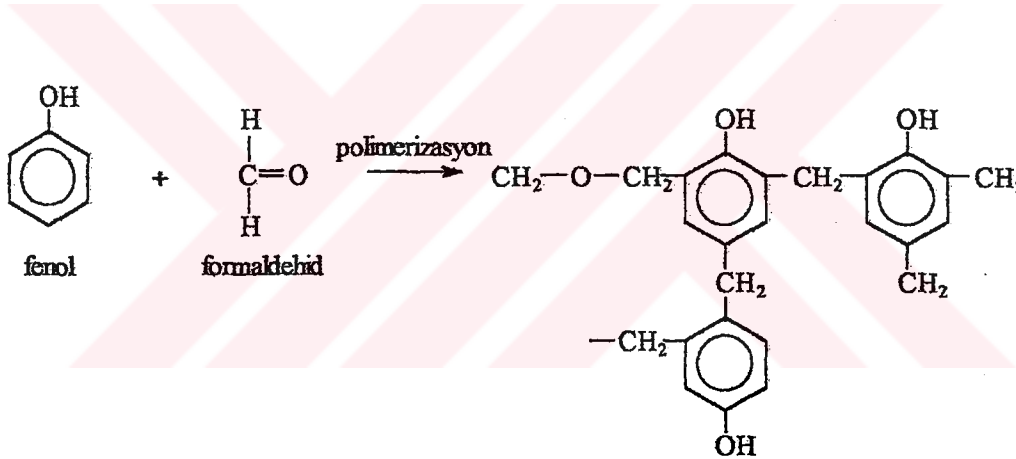


Şekil I. 12. Çapraz-bağlı polimetakrilat

L3.3. Diğer matriksler

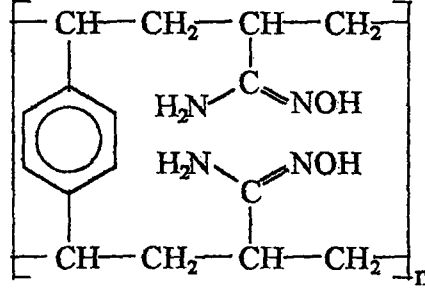
Çeşitli literatürlerde kelatlayıcı polimerlerin sentezinde polimerik destek materyali olarak kullanıldığı bildirilen bazı reçineler şunlardır:

1. Fenol formaldehit reçineleri: Şekil I.13 de gösterilen reaksiyon gereği fenol ile formaldehitin polimerleşmesinden elde edilir [20].



Şekil I. 13. Fenol-formaldehit reçineleri

2. Polialkilamin reçineleri: Poliaminlerin epiklorhidrin ile reaksiyonu sonucu oluşur. Bu sentez basamağının sonunda anyon değiştirici reçine elde edilir [20].
3. Poli(akrilamidoksim)-Divinilbenzen kopolimerleri: Şekil I.14



Şekil I. 14. (akrilamidoksim)-Divinilbenzen kopolimeri

I.4. Polimer destekli seçimli reaktifler

Eser miktardaki metallerin kompleks matrikslerden ayrılmasında ve önderişiklendirilmesinde kullanılan etkin bir yöntem olan iyon değıştiricilerin eksik noktası yeterince seçimli olamayışlarıdır. İyon değıştirici reçinelerin seçimliliği hedeflenen metal iyonu için, metallerin kompleks çözeltilerden ayrılmasında büyük önem taşır. Bu durum, bir çok iyon değışimi reaksiyonuna eşlik eden küçük serbest enerji değışimleri nedeniyle zaman zaman problemlere neden olur [26]. Yukarıda ifade edilen problemin nedeni, iyon değıştirici reçinenin, hedeflenen metal iyonu büyük ölçüde tutulmadan önce ortamda yüksek konsantrasyonda bulunan diğeri metallerce doyurulmasından kaynaklanır. Seçimliliği arttırmak üzere reaktif iyon değışimi kavramı ortaya atılmıştır. Bu kavram ilk kez Helfferich [27] tarafından ileri sürülmüştür. Bu düşünceye göre, iyon değıştirici reçine üzerinde yer alan ve metal iyonlarıyla reaksiyona giren ilave fonksiyonel gruplara ihtiyaç duyulmaktadır.

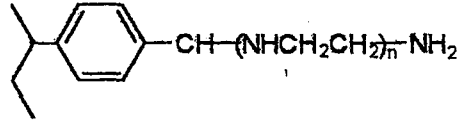
Metal iyonlarıyla seçimli kompleks oluşturmak sert-yumuşak asit-baz teorisi [16] prensiplerinden yola çıkılarak bir çok değışik ligand seçilebilir. Kelat oluşumundan sorumlu fonksiyonel gruplar genellikle oksijen, azot ve kükürt içerirler. Azot primer ($R-NH_2$), sekonder (R_1, R_2-NH), tersiyer amin (R_1, R_2, R_3-N) grubu şekilde olabileceği gibi nitro ($R-NO_2$), nitrozo ($R-NO$), azo ($-N=N-$), diazo ($=N=N-$), nitril ($R-CN$), amid ($R-CONH_2$) formlarında da olabilir. Oksijen, fenol (C_6H_5-OH), karbonil ($R-COH$ veya R_1R_2CO), karboksil ($R-COOH$), hidroksil ($R-OH$), eter (R_1-O-R_2), fosforil ($R-PO(OH)_2$) formlarından biri şeklinde bulunabilir. Kükürt ise tiyol ($R-SH$), tiyoeter (R_1-S-R_2), tiyaldehit ($R-CSH$), tiyoketon (R_1-CS-R_2), tiyokarbamat ($RO-CS-NH_2$), disülfür ($R_1-S-S-R_2$) grupları şeklinde bulunabilir [21].

Seçimlilik, hedeflenen metal iyonu ile koordinatif kelat bağı yapan ligandların reçinenin fonksiyonel grubu olarak kullanılmasıyla artırılabilir. Polimer matrikse kovalent olarak (veya adsorpsiyon ile) tutturulan iyon değıştirici ve/veya kelatlayıcı (koordinatif) ligandlar hedeflenen metal iyonunu bir çok değışik iyonları içeren çözeltilerden seçimli olarak ayrabilir.

Metal iyonlarının ayrılmasında kullanılan polimer destekli pek çok ligand bugüne dek yayınlanan çalışmalarda sunulmuştur. Bu ligandlar çeşitli gruplar altında toplanıp örneklendirilebilir.

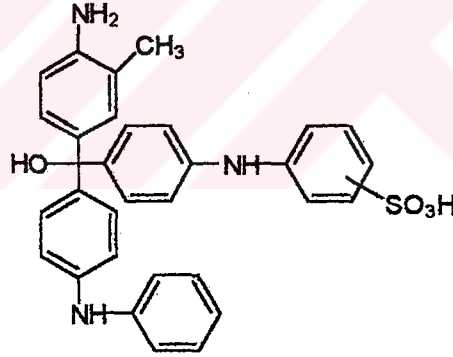
Amin ligandları

Amin ligandlarını içeren polimerler metal iyonlarının ayrımında sıklıkla kullanılır. Polietilenimin ile poli(vinil benzaldehit) arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilen reçine (Şekil I.15) Fe(II) için Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn(II) ve Zn (II) varlığında seçimlidir. Fe(III) iyonunun ortamda bulunmadığı durumlarda ise aynı polimerin Cu(II) iyonuna seçimli olduğu bildirilmiştir [28].



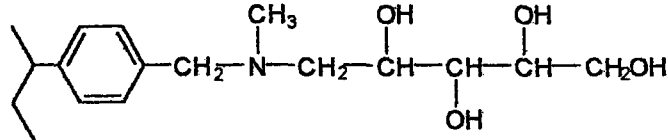
Şekil I. 15. Polistiren-destekli poli(etilenimin)

Alkali Blue 6B'nin (Şekil I.16) poli(etilen glikol dimetakrilat-ko-hidroksietil metakrilat)'a bağlanması sonucu sentezlenen reçine ile yapılan karşılaştırmalı bir çalışmada seçilen metal iyonlarının 10 ppm'lik çözeltisi ile temas ettirilen polimerin pH = 7 de seçimlilik sırasının şu şekilde olduğu saptanmıştır: Pb(II) > Zn(II) > Cd(II) ≥ Cu (II) [29].



Şekil I. 16. Alkali Blue 6B

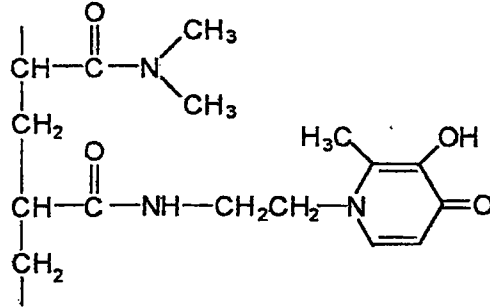
Wofatit MK 51 (Chemie), metilaminglusitol içeren polistiren bazlı bir reçinedir (Şekil I.17) ve stannat, germanat, tellurit, molibdat ve tungstatı seçimli olarak ayrabilir [30].



Şekil I. 17. Polistiren-destekli metilaminoglusitol

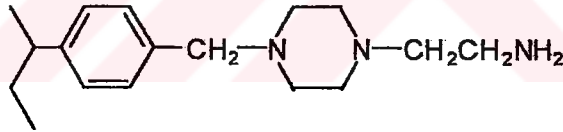
Heterosilik amin ligandları

Metal iyonlarının ayrımında kullanılan çok çeşitli heterosiklik aminler literatürde mevcuttur. 1-(β -akrilamidoetil)-3-hidroksi-2-metil-4(1H)- pridinon ve N,N-dimetilakrilamid kopolimerinin zehirden etkilenmiş kan plazmasında Fe(II) ile kelat oluşturduğu bildirilmiştir (Şekil I.18) [31].



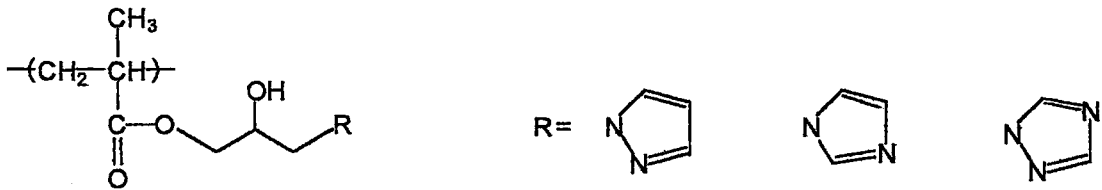
Şekil I. 18. 1-(β -akrilamidoetil)-3-hidroksi-2-metil-4(1H)- pridinon N,N-dimetilakrilamid kopolimeri

1-(2-aminoetil)piperazin reçinesi (Şekil I.19) 1-(2-aminoetil)piperazinin poli(vinil benzil klorür) ile reaksiyonu sonucunda elde edilmiş olup değerli metal iyonlarına ilgi gösterdiği ifade edilmiştir. Reçine 0,1 M HCl'li ortamda Au(III), Pt(IV), Ir(IV), ve Os(IV) için; 0,5 M HCl'li ortamda ise Pd(II) ve Ru(III) için iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ayrıca 0,1 M HCl çözeltisinde bulunan Cu(II), Ni(II), Fe(III) iyonları yanında Au(III) ve Pd(III) iyonlarını ayırabilir [32].



Şekil I. 19. Polistiren-destekli 1-(2-aminoetil)piperazin

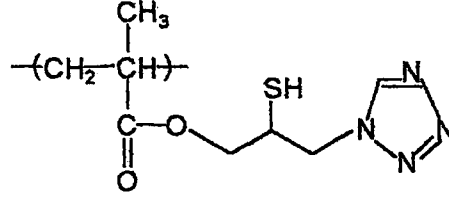
Pirazol, imidazol, ve 1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş poli(glisidil metakrilat) reçinesinin her üç ligand varlığında da Cu(II) ionunu pH > 2,5 da Cd(II), Co(II), Ni(II), ve Zn(II) içeren çözeltiden ayırabildiği belirtilmiştir (Şekil I.20) [33].



Şekil I. 20. Poli(glisidil metakrilat)-destekli pirazol; imidazol; 1,2,4-triazol

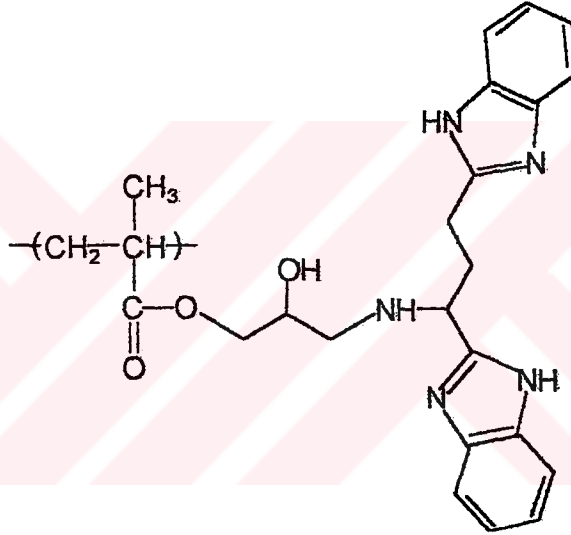
Triiran halkası içeren poliglisilmetakrilatın kükürt analogu pirazol; imidazol; 1,2,4-triazol ve tetrazol ile modifiye edilmiştir. İmidazol, triazol ve tetrazol reçinelerinin Cu(II) ionunu pH > 2,5 da Cd(II), Co(II), Ni(II), ve Zn(II) içeren çözeltiden

ayırabildiği yine yukarıdaki kaynakta belirtilmiştir. Pirazol reçinesi ise aynı çözültide pH > 5 te Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) için seçimlidir.



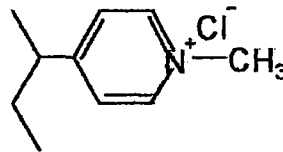
Şekil I. 21. Poli(glisidil metakrilat)-destekli tetrazol

Poli(glisidil metakrilat) ve kükürt analogu 1,3-bis(benzamidazol-2-il)propilamin ile modifiye edilmiştir (Şekil I.22). Her iki reçine de Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) içeren çözültülerde pH > 2,5 da Cu(II) için seçimlidir. pH > 4,5 da poli(glisidil metakrilat) reçinesi Zn(II) iyonunu aynı çözültiden ayırabilir, kükürt analogu ise aynı koşullarda Cd(II) ve Zn(II) için seçimlidir [34].



Şekil I. 22. Poli(glisidilmetakrilat)-destekli 1,3-bis(benzamidazol-2-il)propilamin

Reillex HPQ (Reilley Industries), kuaternizepoli(4-vinilpridin) reçinesi olup (Şekil I.23), pH 2-8 aralığında bir kaç yüz kat sülfat ve klorür içeren çözültülerden kromatı ayırabilmektedir [35].

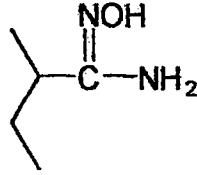


Şekil I. 23. Quaternize poli(4-vinilpridin)

Amidoksim ligandları

Akilonitrilin polipropilene aşlanmasıyla elde edilen polimer fiberler amidoksim ligandları vermek üzere hidrosilamin ile modifiye edilmiştir (şekil I.24) [36]. Elde

edilen polimerin pH'ı 6 olan çözeltilerde Cu(II) ile kompleks oluşturduğu bilinmektedir. Ayrıca deniz suyundan U(VI) ayrımı da gerçekleştirilmiştir.

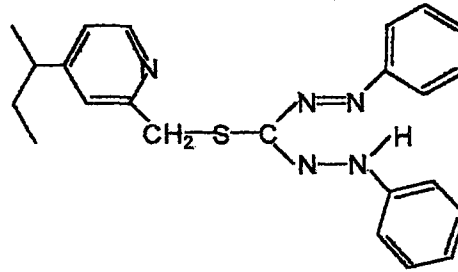


Şekil I. 24. Polimerik amidoksım

Poliakrilonitril ile polivinil alkol fiberleri reaksiyona sokulmuş ve hidroksilamin ile modifiye edilmişlerdir [37]. Modifiye fiberler Au(III), Cu(II), Zn(II); Au(III),Cr(III) ve Au(III), Ni(II) çözeltilerinden pH 2,8 de Au(III) iyonunu seçimli olarak ayırabilmiştir. Bir amidoksım polimeri oluşturmak üzere modifiye edilen nişasta-akrilonitril kopolimeri pH'ı 5 olan çözeltilerde Hg(II) > Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Ni(II) > Cr(III) seçimlilik sırasını göstermiştir [35]. Duolite ES 346 (Rohm and Haas Co.) amidoksım grupları içerir. Bu reçine Bayer liçatları taklit edilerek hazırlanmış 1 M NaOH'li çözeltilerden, yüz kat alüminat fazlasında gallatın kazanılmasında kullanılmıştır [36].

Ditizon ligandları

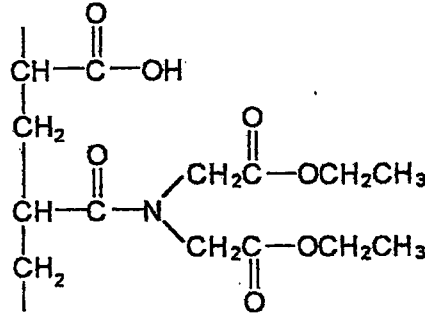
Poli(4-vinilpridin) ditizon ligandları ile modifiye edilmiş ve Hg(II) iyonuna karşı afinite gösterdiği saptanmıştır (Şekil I.25) [39]. Polimer 0,2 M asetat tamponu ile pH 3'e ayarlanmış Cd(II) ve Zn(II) içeren çözeltilerden Hg(II) yi ayırabilmiştir. pH'ı 0,3 M asetat tamponu ile 3'e getirilmiş Hg(II) ve Pd(II) çözeltilerinde ise polimerin her iki metal iyonuyla da kompleks oluşturduğu saptanmıştır. Reçinede tutulmuş olan metal iyonlarından palladyum, 0,5 M nitrat asidi-%2 amonyum nitrat karışımıyla civa ise 0,2 M HCl-%1 tiyoüre karışımıyla seçimli olarak sıyrılmıştır. Hg(II) ve Pd(II), Cd(II) den 0,2 M asetat tamponu ile pH'ı 3'e ayarlanmış çözeltilerde ayrılabilmiştir [39].



Şekil I. 25. Poli(4-vinilpridin)-destekli ditizon

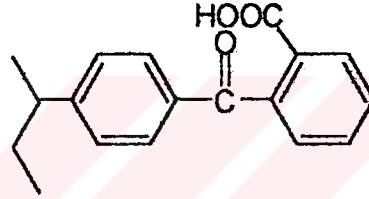
Karboksilik ve hidroksimik asit ligandları

N-akriloil dietil iminodiasetatın akrilik asit ile kopolimerizasyonu sağlanmış (Şekil I.26) [40] ve elde edilen polimer ile pH 4 de ¹⁵²Eu(III) için % 97 kazanım sağlamıştır.



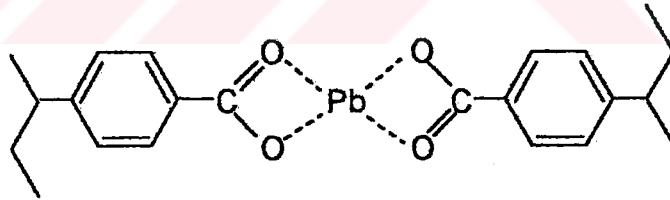
Şekil I. 26. Poli(N-akriloil dietiliminodiasetat)-ko-akrilik asit

Polistiren ftalik anhidrit ile, poli(4-vinil-2'-karboksibenzofenon) reçinesi vermek üzere Friedel-Crafts reaksiyonuna sokulmuştur (Şekil I.27) [36]. Reçine Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) varlığında Cu(II) için yüksek afinite göstermiştir. Ayrıca pH < 3 te Cu(II) ve Ni(II) varlığında Fe(III)'e seçimlidir.



Şekil I. 27. Poli(4-vinil-2'-karboksibenzofenon)

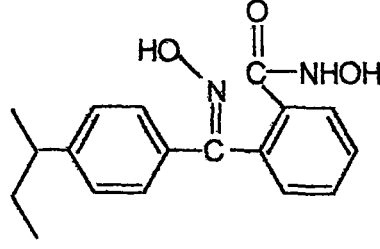
Stiren, Pb(II)vinilbenzoat ile kopolimerleştirilerek template bir reçine sentezlenmiş, sonra Pb(II) sıyrılmıştır (Şekil I.28) [36].



Şekil I. 28. Pb(II) template polivinilbenzoat

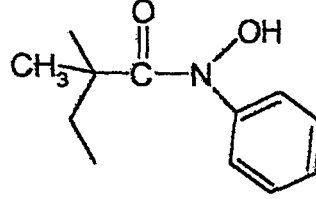
Template olmayan reçine ile karşılaştırıldığında seçimlilik Cd(II) için 1,7; Cu(II) için ise 3 faktörüyle artmaktadır. Ancak her iki reçinenin kapasitesi de $\mu\text{mol/g}$ ile ölçülecek kadar düşüktür.

Poli(hidroksamik asit) reçineleri, poli(4-vinil-2'-karboksibenzofenon) ile hidroksil aminin reaksiyonu sonucu elde edilirler (Şekil I.29) [36]. Reçine Cu(II) için yüksek bir yükleme kapasitesine sahip olmakla birlikte pH < 4 de Fe(III) için seçimliliği Cu(II) ve Ni(II) den daha fazladır.



Şekil I. 29. Poli(hidroksamik asit) reçinesi

Poli(metilakrilohidroksamik asit) reçineleri poli(metakriloil klorür) ile çeşitli N-arilhidroksilaminlerin reaksiyonu sonucu elde edilirler (Şekil I.30). Her bir polimer seçilen metal iyonu için, optimal pH da (çeşitli metal iyonları için 3,5 ile 5 arasındadır) $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Fe(II)}$ sırasıyla afiniteye sahiptir [41].

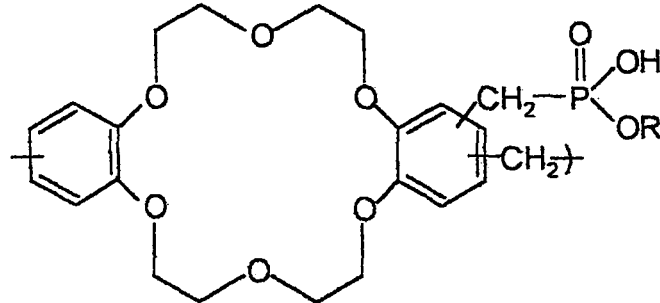


Şekil I. 30. Poli(metakrilohidroksamik asit)

Poli(hidroksamik asit) tanecikleri pH 5 de Cu(II) , Fe(III) ve Pb(II) ile kuvvetli kompleks oluşturan polimetakrilat ile sentezlenmişlerdir [42]. Ek olarak, Co(II) , Cu(II) ve Fe(III) reçineden sırasıyla asetat tamponu (pH = 4), 0,1 M HCl ve 0,1 M oksalik asit-1 M HCl ile seçimli olarak geri kazanılabilirler. Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının seçimli sıyırılması için ise sırasıyla 4 N HNO_3 ve asetat tamponu (pH = 3,5) kullanılmıştır.

Taç eter ligandları

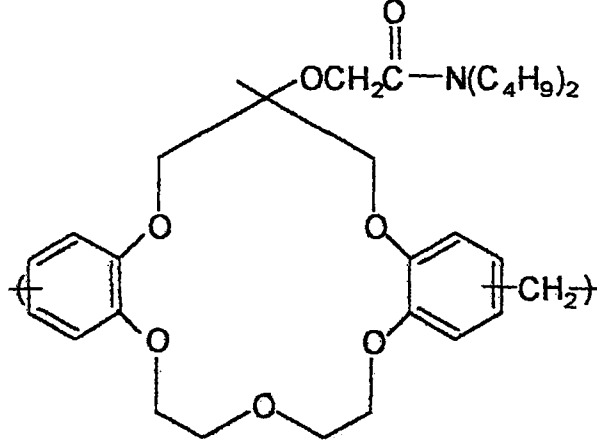
Taç eterler polimerlere bağlanarak metal iyonlarının ayrılması için kullanılırlar. Bu reçinelere, dibenzo-18-taç-6 ve formaldehitin kondensasyon polimerizasyonu ile eldesinin ardından, fosfonat mono etil esteri ve polifosfonik asit grubu ile modifiye edilmesiyle sentezlenen polimer örnek olarak verilebilir (Şekil I.31) [36].



R = H veya Et

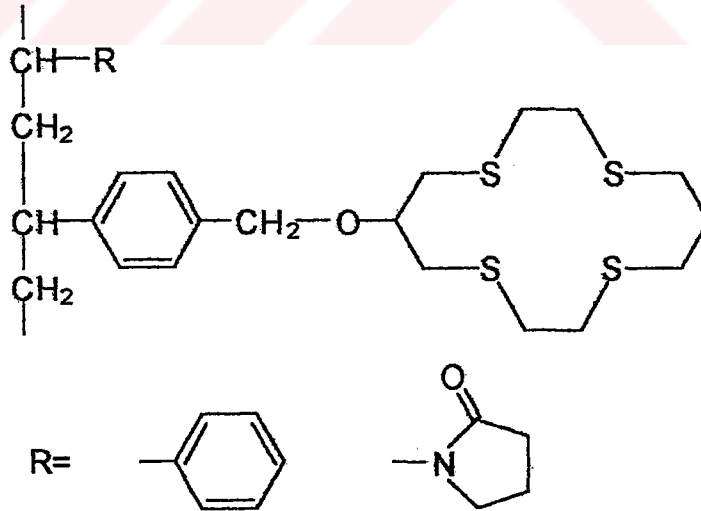
Şekil I. 31. Fosfonat monoester veya fosfonik asit ligandları ile modifiye edilmiş polimerik dibenzo-18-taç-6

Fosfonat monoetilesteri reçinesi pH < 8 de Cs(I), Li(I), Na(I) ve Rb(I) arasında K(I)'e karşı ilgi göstermiştir pH > 8 de ise aynı çözültide Li(I) iyonuna karşı seçimli davranmıştır. N,N-dibütül sym-(propil)di-benzo-16-taş-5-oksiasetamid ile formaldehitin kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilmiş olan reçine % 80 lik metanol su ortamında Cs(I), K(I), Li(I) ve Rb(I) varlığında Na(I)'a karşı seçimlilik göstermiştir (Şekil I.32) [43].



Şekil I. 32. N,N-dibütül sym-(propil)dibenzo-16-taş-5-oksiasetilamid polimeri

Tiataç eter polimerleri 6-(4'-vinilbenziloksi)-1,4,8,11-tetratisiklotetradekan ile stiren veya N-vinilpirolidonun kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir (Şekil I.33) [43]. Tiataç eter-stiren kopolimeri 50:50 diklorometan:su çözültisinde bulunan Cd(II), Cu(II) yanında Ag(I) ve Hg(I) için seçimlidir. Tiataç eter - N-vinilpirrolidon kopolimeri ise suda Cu(II) yanında Ag(I) e karşı seçimlidir.

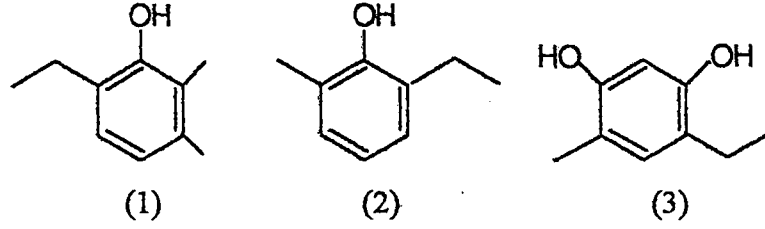


Şekil I. 33. Tiataç eter kopolimerleri

Fenol-bazlı ligandlar

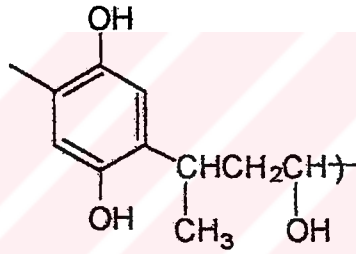
Kateşol, fenol ve rezorsinol ile formaldehit kondensasyon polimerizasyonu ile polimerize edilir (Şekil I.34) [36]. Kateşol reçinesi Cs(I), K(I), Na(I) ve Rb(I)

varlığında Li(I) için seçimlidir. Fenol ve rezorsinol reçineleri ise aynı çözeltide Cs(I) için seçimlidir.



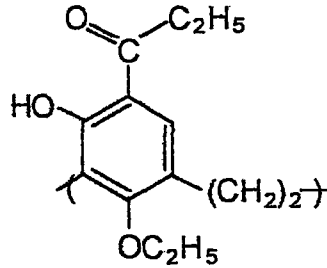
Şekil I. 34. (1) kateşol, (2) fenol ve (3) rezorsinolün formaldehit ile kondensasyon polimerleri

Kinol-krotonaldehit reçinesi 1 M NaNO₃ içeren ortamda pH 10 da metal iyonları için Co(II) > Cd(II) > Cu(II) > Fe(II) > Mg(II) seçimlilik sırasına sahiptir (Şekil I.35) [36].



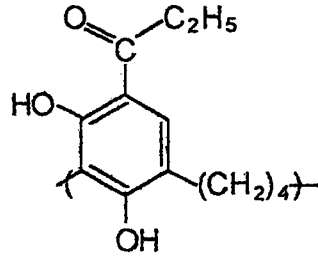
Şekil I. 35. Kinol-krotonaldehit kondensasyon reçinesi

Kondensasyon polimerizasyonu 2-hidroksi-4-etoksipropiofenon ve etilen glikolden polimer eldeinde de kullanılır. Elde edilen polimer metal iyonları ile pH 2,5 da U(VI) > Fe(III) > Cu(II) > Ni (II) sırasıyla kelat oluştururlar (Şekil I.36) [44].



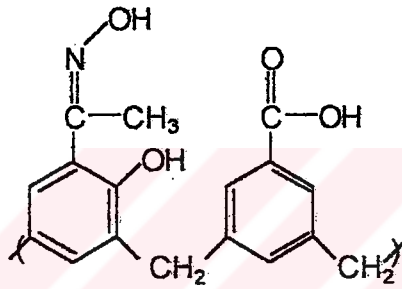
Şekil I. 36. 2-hidroksi-4-etoksipropiofenon – etilenglikol kondensasyon polimeri

2,4-dihidroksi-4-etoksipropiofenon ile 1,4-bütandiolün reaksiyonu sonucu elde edilen polimer pH 2,5 da metal iyonlarına karşı U(VI) > Fe(III) > Cu(II) > Ni (II) sırasıyla afinite gösterir (Şekil I.37) [45].



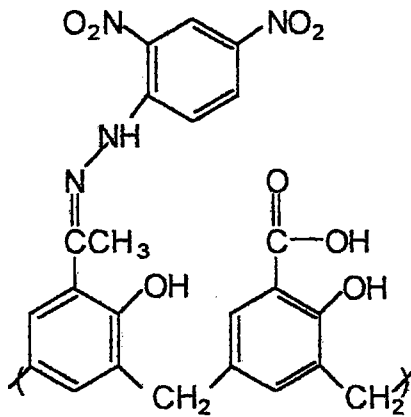
Şekil I. 37. 2,4-dihidroksipropiofenon ile 1,4-bütandiol kondensasyon polimeri

2-hidroksiasetofenon oksim, 4- hidroksibenzoik asit ve formaldehitten elde edilen reçine pH 3 de metal iyonlarına Mg(II) > Zn(II) > Mn(II) > Ni (II) > Cu(II) > Co(II) sırasıyla afinite gösterir (Şekil I.38) [36].



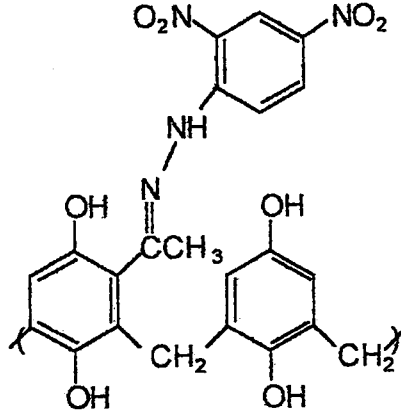
Şekil I. 38. 2-hidroksiasetofenon oksim, 4- hidroksibenzoik asit ve formaldehit kondensasyon polimeri

2- hidroksiasetofenonun 2 , 4-dinitrofenilhidrazon türevi, 2 - hidroksiasetofenon, 2-hidroksibenzoik asit ve formaldehitten elde edilen polimer pH 8 de metal iyonlarına karşı seçicilik sırası Cu(II) > Ni(II) > Zn(II) > Mg (II) > Mn(II) > Co(II) şeklindedir (Şekil I.39) [36].



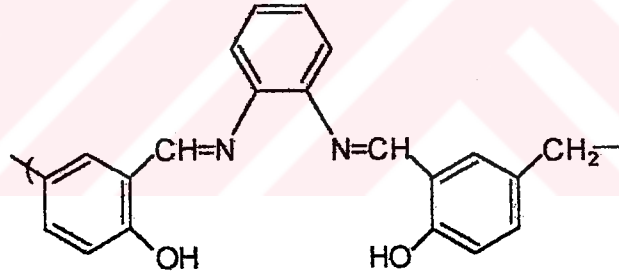
Şekil I. 39. 2-hidroksifenon 2,4-dinitrofenilhidrazon ve 2 hidroksibenzoik asidin kondensasyon polimeri

2,4-dinitrofenilhidrazon türevlerinin kinasetofenon ile reaksiyonundan elde edilen reçine pH 8 de metal iyonlarına karşı $Mg(II) > Mn(II) > Cu(II) > Zn(II) > Co(II) > Ni(II)$ sırasıyla afinite gösterir (Şekil I.40) [36].



Şekil I. 40. Kinasetofenon 2,4-dinitrofenilhidrazon polimeri

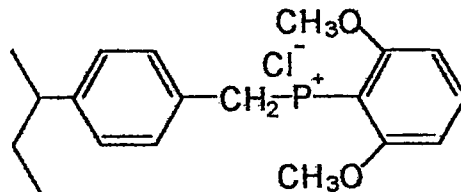
Fenolik Schiff bazı içeren kelahtlayıcı reçine pH 3-8 arasında $Ni(II)$ yanında $Cu(II)$ için seçimlidir (Şekil I.41) [36].



Şekil I. 41. Fenolik Schiff bazı

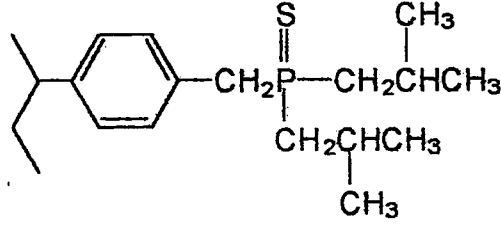
Fosfor bazlı ligandlar

Fosfor bazlı ligandlar hem sentez hem de ayırma çalışmalarında artan bir öneme sahiptir. Soy metal iyonları için seçimlilik poli(vinilbenzil klorür) üzerine kuaterner fosfonyum klorür tutturulması ile sağlanır (Şekil I.42) [46].



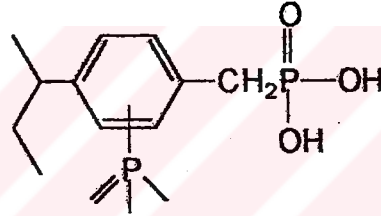
Şekil I. 42. Polistiren-destekli kuaterner fosfonyum klorür

Anyon-değiştirici reçineler 0,1 M HCl li ortamda Cu(II) ve Fe(III) den Au(III) ve Pt(IV) iyonlarını ($[AuCl_4]$ ve $[PtCl_6]^{2-}$ formunda) seçimli olarak ayırabilirler (Şekil I.43) [47].



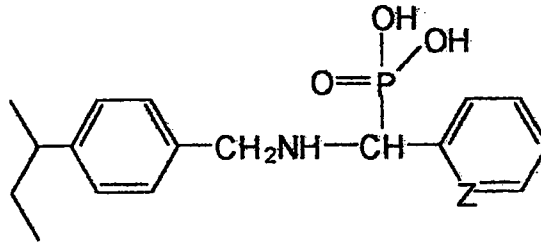
Şekil I. 43. Polistren-destekli diisobütilfosfin sülfür

Diizobutilfosfin sülfür ligandları ile modifiye edilmiş Poli(vinilbenzil klorür) pH 0 da Au(III)'ı, pH 2 de Pd(II)'u on kat fazla Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) içeren çözeltilerden kompleks oluşumu ile ayırabilir [49]. Fosforik asit reçineleri Mo(VI) iyonu ile pH 1-3 aralığında kompleks oluşturabilir (Şekil I.44) [36].



Şekil I. 44. Polistren-destekli fosfonik asit reçinesi

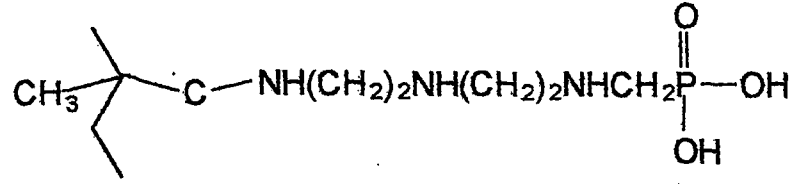
α -aminopridilfosfonik asit ile modifiye edilmiş reçineler (Şekil I.45) pH 9,5 da Ca(II) ve Co(II) ile kompleks oluşturabilirken α -aminobenzilfosfonik asit reçineleri yalnızca Ca(II) ile kompleks oluşturur [48].



Z = N veya CH

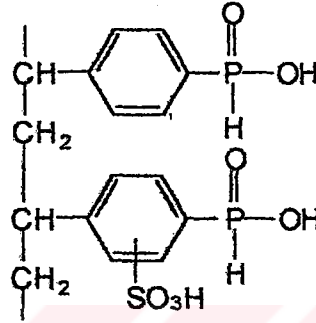
Şekil I. 45. Polistiren-destekli α -aminoalkilfosfonik asit reçinesi

Aluminyum formundaki bir aminometilfosfonik asit reçinesi klorür ve sülfat varlığında musluk suyundaki florür ile kompleks oluşturabilir (Şekil I.46) [49].



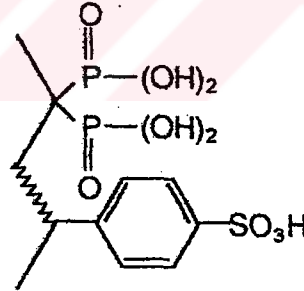
Şekil I. 46. Poli(metil metakrilat)-destekli aminometilfosfonik asit reçinesi

Sülfolandırılmış fosfonik asit reçineleri 1 M HNO₃ lü ortamlardan Eu(III) iyonu ile kompleks oluşturmak için kullanılır (Şekil I.47) [50].



Şekil I. 47. Polistiren-destekli sülfolandırılmış fosfonik asit

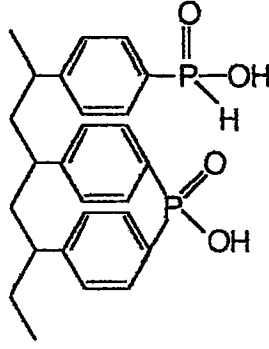
Bifonksiyonel grup taşıyan sülfonik asit-difosfonik asit reçinesi sentezlenmiş ve yüksek düzeyde lantanit ve aktanit iyonları ile hızlı kompleksler oluşturdukları saptanmıştır (Şekil I.48) [51,36].



Şekil I. 48. Sülfonik asit-difosfonik asit reçinesi

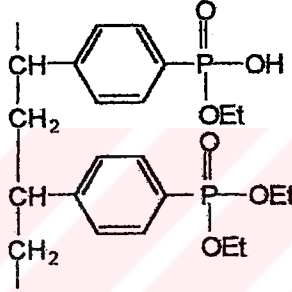
Bu reçine tetraetil viniliden difosfonatın kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Difosfonik asit ligandları poli(vinilbenzil klorür)'e kovalent olarak da bağlanabilir [36,52].

Çift mekanizmalı bifonksiyonel polimerler [36] (Dual mechanism bifunctional polymers) (DMBPs) metal iyonlarının polimer matrikse dahil olmaları ve metal iyonlarıyla seçimli reaksiyon vermelerini sağlamak için kullanılmışlardır. Hepsi mekanizmaya giriş için kullanılan üç sınıf DMBPs vardır. I. sınıf mekanizmayı tanımlamak için bir indirgenmeden söz edilebilir. Fosfinik asit reçinesi (Şekil I.49) Ag(I) ve Hg(II) yi metalik gümüş ve civaya indirger [53].



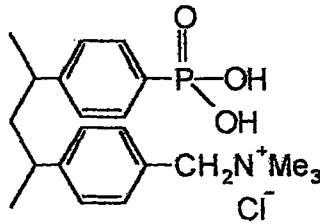
Şekil I. 49. Fosfinik asit reçinesi

Metal iyonları iyon değişimi yoluyla polimer matrikse girerken ligandlar ile seçimli şekilde koordine olurlar. Fosfonat monoester-diester reçineleri II. Sınıf DMBPs e örnektir (Şekil I.50) [36].



Şekil I. 50. Bifonksiyonel fosfonik asit-kuaterner amin reçinesi

III. Sınıf DMBPs e örnek olarak bifonksiyonel fosfonik asit-kuaterner amonyun klorür reçinesi verilebilir (Şekil I.51). Reçine Ag(I) iyonunun güç çözünen klorür bileşiğine dönüştürülmesini sağlar [54].



Şekil I. 51. Bifonksiyonel fosfonik asit-kuaterner amin reçinesi

I.5. Polimer destekli kelatlayıcı reçinelerin sentezi

Kelatlayıcı reçinelerin sentezinde uygun monomerlerden başlayarak fonksiyonel grup taşıyan polimerin elde edilmesi mümkündür. Ancak bu işlem çoğu zaman oldukça zahmetlidir. İstenmeyen yan reaksiyonların oluşumu olasılığı da işlemin bir diğer kısıtlayıcılığıdır. Ayrıca hidrofilik grup içeren monomerler suda çözünebilir ve sonuç olarak polimerin beklenen kapasitesini düşürebilir [36].

Çoğu zaman özellikle laboratuvar şartlarında kelatlayıcı reçineleri elde etmek için hazır polimerik destek maddeleri kullanılır. Bu polimerik destekler üzerine hedeflenen işleme uygun bir kelatlayıcı fonksiyonel grup tutturulur. Stirenik esaslı polimerler ve akrilik reçineler, silika, çitosan bu amaçla en sık kullanılan maddelerdir.

I.5.1. Polistirenik reçinelerin modifiye edilmesi

Amberlit serisi reçinelerden XAD-2 ve XAD-4 başta olmak üzere stirenik kopolimerler koordinatif reçinelerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Burada ligandın polimerik matrikse tutturulmasında temel olarak iki farklı yolun izlendiği söylenebilir:

- i) ligandın polimere kovalent bağlanması
- ii) herhangi bir kimyasal bağlanma olmaksızın adsorpsiyon ile tutturulması

I.5.1.1. Fonksiyonel grubun polimere kovalent bağlanması

Literatürlerde yer alan kelatlayıcı reçinelerin çoğu iki aşamaya sentezlenir:

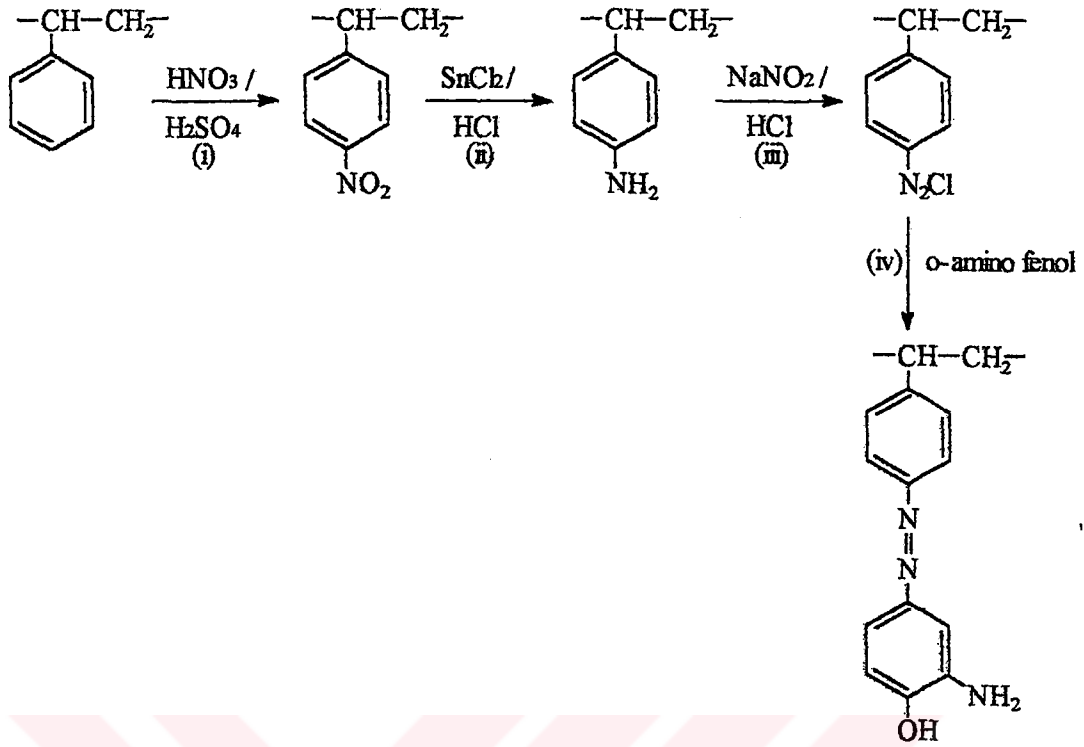
- Birinci aşama polimerik destek madde yüzeyine uygun bir ara grup bağlanarak yada yüzey aktive edilerek polimerin fonksiyonel grup bağlanmasına hazırlanması
- İkinci aşama bir kondenzasyon, kenetleme ya da kapling reaksiyonu ile fonksiyonel grubun polimere sabitlenmesi

Burada temelde en yaygın olarak kullanılan ara grup vardır, diazo (i) (- N=N-) ve klorometil (ii) (-CH₂Cl) her iki bağlayıcı grup kullanılarak sentezlenmiş reçineler literatürlerde yer almaktadır.

(i) Diazo (- N=N-) üzerinden bağlanma

Literatürlerde en sık rastlanan kovalent bağlanma şekillerinden biridir. Bu yolla polimerik destek maddelerine çeşitli ligandlar bağlanarak elde edilmiş çok sayıda kelatlayıcı reçine mevcuttur [4,9,13,15,55-58].

Bu yolla reçine sentezlenmesi amacıyla polimerik materyal (R) önce derişik HNO₃ ve H₂SO₄ kullanılarak nitro bileşimine dönüştürülür (R-NO₂). Nitrolanan polimer derişik HCl içeren ortamda SnCl₂, veya uygun bir reaktif ile reaksiyona sokularak nitro grubu aminoya indirgenir (R-NH₂). Amino polimeri HCl ve NaNO₂ kullanılarak diazo bileşimine çevirilir. Daha sonraki aşama elde edilen diazolanmış polimer kuvvetli bazik ortamda 0-3 °C'de 24 saat ligand ile muamele edilerek katılma reaksiyonunun gerçekleştirilmesidir. Şekil I.52'de o-aminofenol bağlanmış kelatlayıcı reçinenin sentezi için bu reaksiyonlar şematik olarak gösterilmiştir.



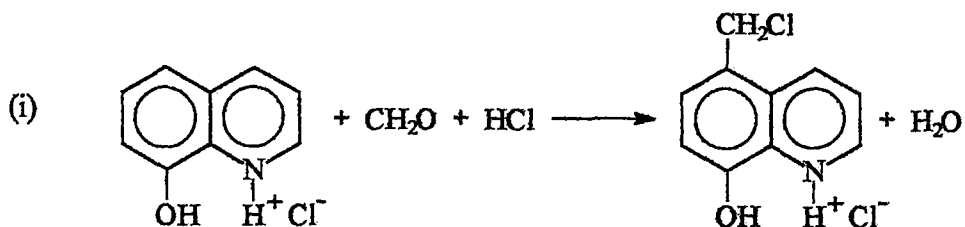
(i) nitrolama, (ii) nitro grubunun aminoya indirgenmesi, (iii) diazotlama

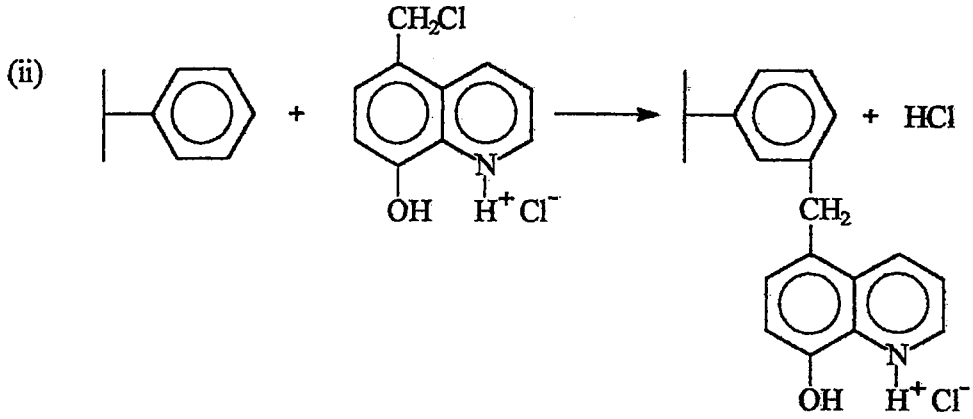
Şekil I. 52. Stirenik reçinenin diazolanması ve ligand bağlanması

(ii) Metilen klorür (-CH₂Cl) üzerinden bağlanma

Polimer bağlı reçinelerin sentezine en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Kopolimerin yüksek zincirli bir alkol varlığında susuz AlCl₃ katalizörü kullanılarak metilen klorür ile reaksiyonu sonucunda klorometillendirilmiş polimer elde edilebilir.

Klorometillendirme reçinenin stiren grubu üzerinde yapılabileceği gibi önce ligandın klorometillendirilip daha sonra herhangi bir kimyasal işlem görmemiş polimere bağlanması da mümkündür [59]. Şekil I.53 de 8-hidroksikinilin hidroklorürün klorometilasyonu (i) ardından Friedel-Crafts reaksiyonu gereği 5-(klorometil)-8-hidroksikinolin hidroklorürün Amberlit XAD-2 reçinesine bağlanması gösterilmiştir.



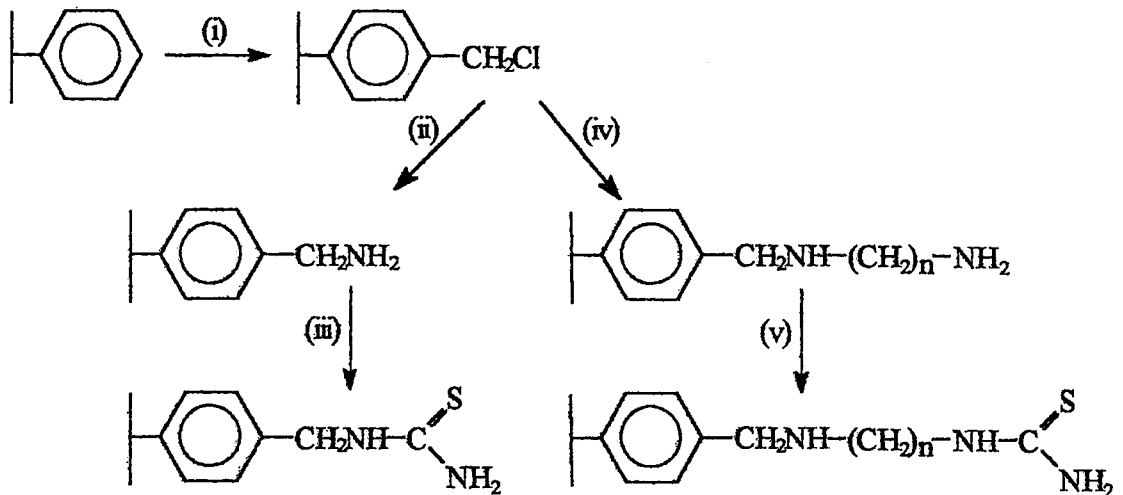


Şekil I. 53. Ligandın klorometilasyonu ve stirenik reçineye bağlanması

Klorometil grubu ile polimere bağlı ligandların kullanıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır. Filik ve Apak 8-hidroksikinolin ligandını uzun zincirli bir alkanol olan palmitoil ile modifiye etmiş [60], ardından klorometillendirilen Amberlit XAD-2 reçinesine bağlanan modifiye ligand ile XAD-2-palmitoiloksin reçinesi sentezlenmiştir. Sentezlenen kelatlayıcı reçine pek çok metalin önderişiklendirilmesinde başarıyla kullanılabilmektedir [14,61-64].

(iii) Ligandın reçineye polimer-bağlanmasında kullanılan diğer yöntemler

Bu iki grup üzerinden doğrudan ligand bağlanabileceği gibi ara gruplar üzerinde çeşitli modifikasyonların yapıldığı çalışmalar da mevcuttur. Zuo ve Muhammed [65] yaptıkları çalışmada stiren monomerini önce klorometillendirmiş, ardından aminolamış daha sonra ise NH_4SCN ile reaksiyona sokulan ara üründen polimer bağlı tiyöüre reçinesi sentezlenmiştir. Şekil I.54 te reaksiyonlar gösterilmiştir.

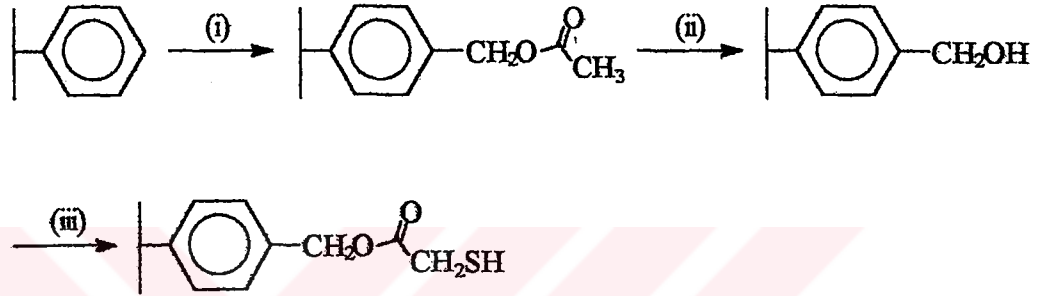


Şekil I. 54. Polistirenik-tiyöüre reçinesinin sentezi

Ara grupların modifiye edilmesinde 1,2-diaminoetan veya 1,3-diaminopropan kullanıldığı yazarlar tarafından ifade edilmiştir.

Polimere kovalent olarak ligand bağlama işlemlerinde yukarıda söz edilen ara grupların kullanımına alternatif yollar da sunulmuştur. Bu konuda bir çalışma Fritz ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir [66].

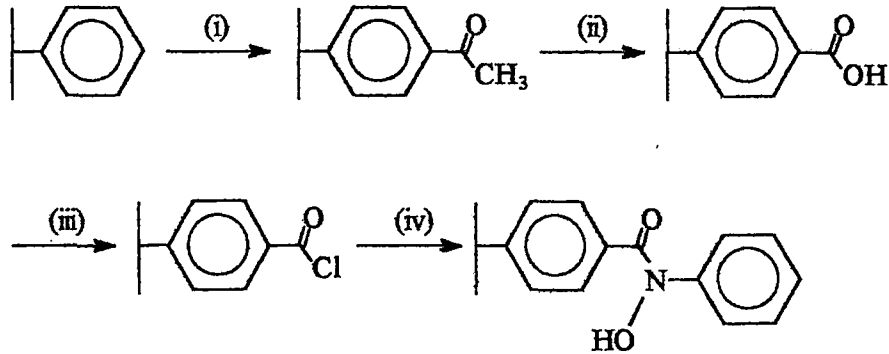
Yapılan sentezde stirenik matris içeren Amberlit XAD-4 önce asetillendirilmiş, ardından benzil alkole hidrolizlenen ara ürün tiyoglikolik asit ile muamele edilerek tiyoglikometil grupları içeren bir kelatlayıcı polimer üretilmiştir. İşlemin yapıışı Şekil I.55 te gösterilmiştir:



(i) CH_2O , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, CH_3COOH , ZnCl_2 (ii) CH_3OH , HCl , (iii) HSCH_2COOH , HCl

Şekil I. 55. XAD-4-tiyoglikometil reçinesinin sentezi

Benzer şekilde reçinenin önce asetillendirilip daha sonra değişik şekillerde modifiye edilmesi yoluyla çeşitli ligandlar bağlanan başka örnekler de mevcuttur. Örneğin XAD-4 kullanılarak yapılan bir kaç çalışmada birinci basamak olan asetilasyonu asetofen gruplarının karboksilik aside yükseltgenmesi izlemiştir. Karboksil grupları daha sonra tyonil klorür ile reaksiyona sokularak asit klorüre dönüştürülmüştür. Asit klorür grupları içeren ara ürün daha sonra çeşitli hidroksil aminler [67-68], N-hidroksietilendiamin [69] ile reaksiyona sokularak kovalent bağlı polimerler elde edilmiştir. Bu yolla sentezlenen ara grup üzerinden hidroksil amin ile reaksiyon sonucu elde edilen hidroksamik asit reçinesinin sentezi [70] Şekil I.56 da gösterilmiştir.

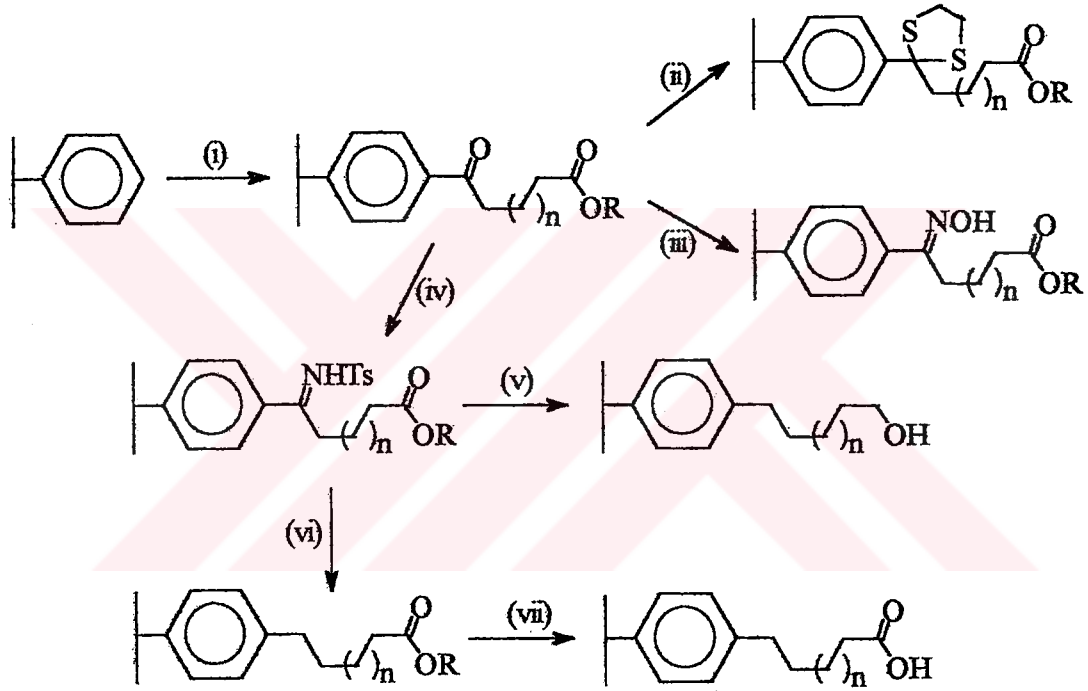


(i) CH_3COCl , AlCl_3 (ii) KMnO_4 ardından KBrO (iii) SOCl_2 (iv) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$, NaHCO_3

Şekil I. 56. XAD-4-hidroksamik asit reçinesinin sentezi

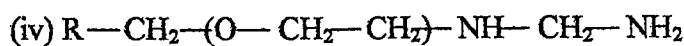
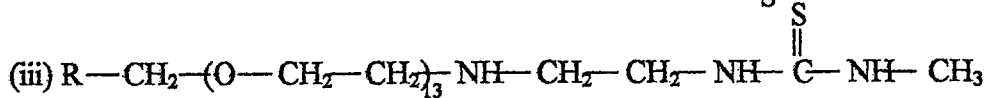
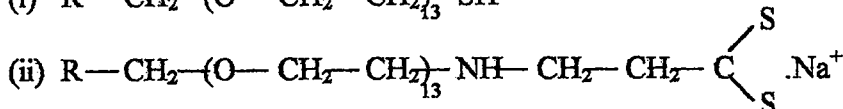
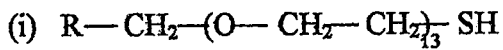
Amberlit XAD-4 reçinelerinin Friedel-Crafts metodları kullanılarak $-C(CH_3)_3$, $-CH_2OH$, $-COCH_3$, $-COCH_2CH_2COOH$ ve $-CH_2CN$ bağlanarak modifiye edildiği çalışmalar literatürlerde mevcuttur [25].

Friedel-Crafts metodlarının kullanılmasıyla XAD-4 reçinelerine uzun ara grupların bağlanması da mümkün olmuştur. Bu yöntemle bir alkandioik asidin monoalkilazit klorürü Şekil I.57 de gösterilen bazı ardışık reaksiyonlarla stiren birimlerine bağlanmıştır. Polimer bağlı keto grupları daha sonra ya ester grupları korunarak ya da alkole dönüştürülerek seçimli olarak indirgenmiştir. Ester gruplarının daha sonra karboksilik asit, amid ve hidrokamik asit fonksiyonel gruplarına dönüştürülebileceği bildirilmiştir [71].



Şekil I. 57. XAD-4 reçinesinin uzun ara gruplar oluşturacak şekilde modifikasyonu

Polistiren reçinelerinin yalnızca ligand bağlanarak değil yine bir başka polimer kullanılarak modifiye edildiği çalışmalar da vardır. Cobianco ve grubu makroporöz polistiren-divinilbenzen polimerini (i) tiyol, (ii) ditiyokarbamat, (iii) metiltiyöüre ve (iv) amino grupları taşıyan iki ara grup ile bağlamışlardır [72].



Amberlit serisi reçineler kelatlayıcı polimerlerin sentezinde belki de en sık kullanılan polimerik matrikslerdir. Tanecik boyutları, gözenek yapıları ve stabiliteleri bu reçinelerin avantajlarını oluşturmaktadır. Bu serideki reçinelerden Amberlit XAD-2 polistirenik, Amberlit XAD-4 polistiren-divinil benzen ve Amberlit XAD-7 poliakrilik matrikslerdir. Bu çalışmaya da konu olan Amberlit serisi reçinelerden yukarıda adı geçenler ile yapılan polimer bağlı kelatlayıcı bileşikler kullanılarak yapılan çalışmalardan bazıları Tablo I.2 de sunulmuştur.



Tablo I.2' nin devamı

Polimerik destek	Ligand (ligandin bağlama şekli)	Metal iyonu	pH	$t_{1/2}$ (dak.)	Kapasite (mmol g ⁻¹)	Siyirna çöz.	Akış hızı (mL dak ⁻¹)	LOD ⁽¹⁾ (ng mL ⁻¹)	Önderiş. faktörü	% RSD	Metal tayin. yönt.	Yorum	Kay.	
XAD-2	o-aminofenol (diazo ile bağlama)	Cu(II)	6,2-7,4	Tümü için	0,05	4M HNO ₃	1-2,5	4,0	50	2,4	Alevli AAS	Metal sorpsiyonu hızı, önderiş. fak. ortalama olarak kabul edilebilir düzeydedir.	[15]	
		Cd(II)	5,6-7,2	30 dak.	0,03	(Tüm metal iyonları için)	1-2,5	2,0	50	1,9				
		Co(II)	5,6-9,0	30 dak.	0,06		1-2,5	5,0	7,5	100	2,7			
		Ni(II)	6,0-9,0	dan	0,06		1-2,5	2,5	2,5	65	3,5			
		Zn(II)	5,7-7,0	düşük	0,02		1-2,5	2,5	2,5	40	5,8			
		Pb(II)	5,0-6,0	düşük	0,04		1-2,5	2,5	2,5	40	2,3			
XAD-2	o-vanilin tiyosernikarbazon (diazo ile bağlama)	Cu(II)	2,5-4,0	6	0,01	4MHCl veya 2M HNO ₃	1,5-2,5	20	90		Alevli AAS	Sorbentin kapasitesi ve önder. faktörü oldukça düşüktür. Cu iyonuna seçicilik gösterdiği bildirilmiştir.	[56]	
		Zn(II)	5,5-6,0	5	0,02	1-2MHCl	2,0-3,0	20	140					
		Pb(II)	6,0-7,5	11	0,01	3MHCl veya 1M HNO ₃	1,5-2,5	50	100					

Tablo 1.2'nin devamı

Polimerik destek	Ligand (ligandın bağlanması şekli)	Metal iyonu	pH	$t_{1/2}$ (dak)	Kapasite (mmol g ⁻¹)	Sıyırma çöz.	Akış hızı (mL dak ⁻¹)	LOD ⁽¹⁾ (ng mL ⁻¹)	Önderiş. faktörü	% RSD	Metal tayin yönt.	Yorum	Kay.	
XAD-4	o-aminin semikarbazon (diaz ile bağlanması)	La(III)	6,0-9,0	9,0	0,02	2,5-3,0 N HCl	1,5-2,0	100	95	3,8	Spektr. fotoni	LOD oldukça yüksektir.	[57]	
		Ce(III)	6,0-9,0	8,5	0,02	3,0 N HCl	1,5-2,0	100	97	3,6	ICP- AES ve CF- AAS ile doğr.	Yöntemin söz edilen metallerin kronometografik ayırmasında uygun olabilirliği bildirilmiştir.		
		Th(III)	3,0-4,5	5,0	0,01	1,5 N HCl / 0,2 N HNO ₃	1,5-2,5	100	125	2,2				
		U(VI)	6,0-8,0	6,5	0,01	0,25 N HCl	1,5-2,0	100	120	2,6	2,0 µg mL ⁻¹ kons 5 örnek için			
XAD-2	Alizatin red-S (diaz ile bağlanması)	Zn(II)	5-6		0,01	1 M HNO ₃	2-5	10	40	8,2	Alevli AAS	Kelatifatıcı reçinenin metal tutma kapasiteleri ve önderiş. faktörü çok düşüktür.	[58]	
		Cd(II)	5-6		0,001	4 M HNO ₃	2	10	40	4,1				
		Ni(II)	3-4		0,002	2 M HNO ₃	3	10	40	40	3,7			
		Pb(II)	6		0,001	3-4 M HNO ₃ veya 4 M HCl	3-4	10	40	40	6,6			

Tablo L2' nin devamı

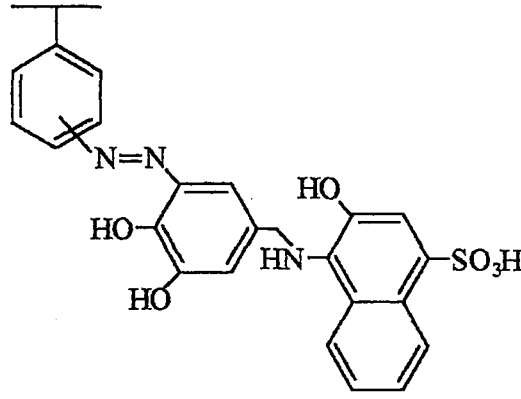
Polimerik Destek	Ligand (ligandın bağlanma şekli)	Metal iyonu	pH	$t_{1/2}$ (dak.)	Kapasite (mmol g ⁻¹)	Sıyırma çöz.	Akış hızı (mL dak ⁻¹)	LOD ⁽¹⁾ (ng mL ⁻¹)	Önderiş faktörü	% RSD	Metal tayin yönt.	Yorum	Kay.	
XAD-4	n,n-bis (2-hidroksijisin (bisin) (asetil ata grubu ile polimere bağlı)	La(III)	4,5 - 9 (ep. 6,15)	Tüm iyonlar için %60	0,35	1 M HCl	Kolon denemesi yapılmış tir.	100 ng mL ⁻¹ kıs. iyonların derişitilebil diği bildirilmiştir			Spektr fotom.	Optimum pH değeri çok sınırlıdır ve keskin olarak elde edilmesi çok zordur.	[68]	
		Nd(III)	4,5 - 9 (ep. 7,58)		0,40	(Tüm metal iyonları için)								
		Tb(III)	5 - 9 (ep. 7,52)	sop. 5 dakika	0,42									
		Th(IV)	4,5 - 9 (ep. 6,95)	dan kısa okluğu bildirilmiştir.	0,25									
		U(VI)	4,5 - 8,5 (ep. 7,64)		0,38									
XAD-16	DMBP ⁽²⁾ (diazot ile bağlanma)	Ni(II)	6,5 - 9,0	2,5	1,21	2 M HCl / HNO ₃	7 - 8	5,0	333	2,30	Alevli	Hızlı iyon	[90]	
		Cd(II)	6,5 - 7,0	2,5	0,76		5 - 6	2,0	267	2,21	AAS	deği. şiml		
		Pb(II)	6,0 - 7,0	1,9	0,88		8 - 10	4,5	234	2,10		kinetiği, yüksek		
		Cu(II)	6,5 - 7,5	1,8	2,04		6 - 8	6,5	300	2,17		kapasiteye		
		Co(II)	6,5 - 7,5	2,7	0,78		4 - 5	2,5	300	2,38		rağnen pH aralığının		
													yüksek oluşı hidrolyze yol açabilir.	

Tablo I.2' nin devamı

Polimerik destek	Ligand (ligandın bağlanma şekli)	Metal iyonu	pH	t _{av} (dak.)	Kapasite (mmol g ⁻¹)	Sıyırma çöz.	Akış hızı (mL dak ⁻¹)	LOD ⁽¹⁾ (ng mL ⁻¹)	Önderiş faktörü	% R.S.D	Metal tayin yönt.	Yorum	Kay.
XAD-16	1,3-dinitro-3-aminopropan-1-ol (aminolanan polimer üzerinden kimyasal bağlanma)	Mn(II) Pb(II) Ni(II) Co(II) Cu(II) Cd(II) Zn(II)	6,6-7,5 6,0-7,0 8,0-8,5 6,5-7,5 7,0-7,5 7,5-8,5 6,5-7,5	3,0 2,8 2,5 3,0 2,9 3,3 2,7	0,62 0,23 0,55 0,46 0,27 0,21 0,25	4MHCl 4MHCl 4MHCl 4MHCl 6MHCl 4MHCl 4MHCl	3-4 4-5 3-4 5-6 5-6 4-5 4-5	40 20 32 25 25 10 40			Alevli AAS	Hızlı iyon değişimi kinetiği, yüksek tuz kons. bile seçimi olduğu bildirilmiştir. Öz. kaybetmeden 30 kez kullanılabilir. LOD yüksek	[74]

(1) LOD (Limit of Detection): Derişiklendirilebilir en düşük konsantrasyon.

(2) Dualmekanizambifonksiyonel polimer: Ligand (N-(3,4-didroksi)benzil)-4-amino,3-hidroksinaftalen-1-sülfonik asit) ve -N=N- üzerinden polimere bağlanması şekli I.58 de gösterilmiştir.



Şekil I. 58. Dualmekanizmalı bifonksiyonel polimer. Ligand (N-(3,4-didroksi)benzil)-4- amino,3- hidroksinaftalen-1-sülf onik asit) ve -N=N- ü zerinden polimere bağlanması

L5.1.2. Fonksiyonel grubun polimere adsorpsiyon ile tutturulması

Eser miktardaki metal iyonlarının ekolojik ve ekonomik nedenlerden dolayı geri kazanılmasına duyulan ilgi yeni ekstraksiyon araçları, iyon değiştiriciler ve adsorbanların sentezlenmesine yol açmıştır. Bu ürünler çözücüler ile ekstraksiyon, destekli sıvı membranlar, çöktürme gibi tekniklerin seçimliliğini ve etkinliğini arttırmıştır. Yeni ürünler arasında kelatlayıcı ligand içeren çözücü adsorplanmış reçineler (Solvent Impregnated Resins, SIR) metal ayrılması ve geri kazanılmasında önemli bir alternatif oluşturmuşlardır. SIR yaklaşık 60 yıl kadar önce Warshawsky tarafından sunulmuştur [75-76].

Bu tür reçinelerin eldesindeki temel kavram ligand içeren çözücünün gözenekli yapıdaki bir polimere herhangi bir kimyasal reaksiyon olmaksızın fiziksel olarak tutturulmasıdır [77].

Ligand grubu rijit polimere kimyasal olarak bağlandığında serbest hareket olanağı kısıtlanmış olur. Sterik engellenme de bir diğer sorundur. Ligandın ara gruplar üzerinden polimere bağlanması ile bu problem bir dereceye kadar aşılabilir, ancak kompleksleyici reçinelerde kelat oluşumu homojen analoglarına göre daha zordur. Ligandın gözeneklere yerleşmesi ve yüzeyde fiziksel olarak tutulması ligandın daha serbest olmasını sağlar. Böylece ligand ile metal arasında kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi kolaylaşır [78]. Ancak metal kelatlayıcı reçine üzerinde metal tutulma kinetiğinde tek belirleyici etken metal ile ligand arasındaki kimyasal reaksiyon değildir. Diğer katı sıvı heterojen reaksiyon sistemlerinde olduğu gibi reaksiyon, metal iyonların taneciğin etrafındaki sıvı filminden difüzyonu, iyonun polimerik yapıya difüzyonu ve polimere tutturulan fonksiyonel grup ile reaksiyonu gibi bir dizi ardışık basamak üzerinden yürür. Burada reaksiyonun hızını belirleyen kuşkusuz en yavaş basamaktır. Bu da genellikle sıvı filmine ve/veya tanecik içine difüzyondur. Tanecik içine difüzyonla yüzey difüzyonu, gözenek difüzyonu ya da her ikisi ile gerçekleşir. Çapraz bağlanma derecesi arttıkça reçine daha yoğun yapılı olup taneciğe difüzyon daha zorlaşır. [79,80].

Ligandın polimere adsorplanmasında temel olarak Warshawski'nin yaş ve kuru doyurma (impregnasyon) yöntemlerinden söz edilebilir [75,76]. Yaş yöntemde, kuru polimerden alınan belirli bir tartım uygun bir çözücü içinde hazırlanan ligand çözeltisi içerisinde bekletilir. Metod çeşitli şekillerde modifiye edilerek de uygulanmaktadır. Ligand çözeltisinin oldukça düşük bir akış hızı ile kolondan geçirilmesi veya kesikli temas yöntemi kullanılarak reçine ile işleme sokulması ligandın polimere adsorpsiyonu için uygulanan yöntemler arasındadır.

Hidrofobik çözücüler kullanılarak gerçekleştirilen kuru metod ligandın reçine tanecikleri içinde çözülmesine olanak sağlar. Tersine, su içeren çözücü karışımları kullanıldığında kelatlayıcı bileşik reçine taneciklerinin yüzeyinde toplanmalıdır. Ligandın polimere tutturulmasında taneciklerin yüzeyinde ve gözeneklerde adsorplanma gerçekleşir. Polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ligandın tutulmasını önemli ölçüde etkiler. Hidrofobik yapı reçinelerde hidrofilik özelliğe sahip metal iyonları özellikle gözeneklere yerleşmiş liganda ulaşmada hidrofobik engellenme ile karşılaşılır. Reçine hidrofilik olduğunda bu durum kolaylaşmaktadır. Kimyasal yapısı benzer reçineler arasındaki farklar da gözenek yapılarından kaynaklanır. Küçük gözeneklerde ligand tutulması daha fazla olmaktadır. Gözenek yapısı büyüdükçe ligand tutulmasının azaldığı ve bu durumun da doğrudan metal tutulmasını olumsuz etkilediği saptanmıştır [81].

Adsorpsiyon ile tutturulmuş ligand taşıyan reçinelerin, polimere kimyasal reaksiyon ile bağlanan ligand içeren reçineler ile kıyaslandığında stabiliteleri daha düşüktür. Polimer üzerinde fiziksel olarak tutunan ligand işlemler sırasında zamanla polimerden ayrılır. Bu tür reçinelerin stabilizasyonunu arttırmak için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar arasında "yaş kurutma" olarak tanımlanan reçinenin adsorpsiyon işleminin ardından birkaç saat kaynar suda tutulması ve adsorpsiyon sırasında ortamı polisülfon gibi reçineyi daha sonra fiziksel yıpranmalara karşı koruyacak bir polimerin eklenmesi sayılabilir. Muraiev ve grubu [82] polimerin ligand ile yüklenmesi işleminin ardından, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak yaptıkları incelemede taneciklerin şişmesi sırasındaki mekanik stres gibi etkenler sonucunda, kullanım sırasında stabilizeyi azaltan, taneciklerin yapısındaki deformasyonun özellikle polisülfon varlığında yapılan adsorpsiyon işlemlerinde en aza indirildiğini görmüşlerdir.

Polimer bağlı kelatlayıcı iyon değiştiriciler ve SIR ile yapılan çalışmalar genel olarak katı faz ekstraksiyonu kapsamında değerlendirilmektedir. Kelatlayıcı bileşikler kullanılarak gerçekleştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemleri arasında önemli bir grup da yöntemin değişik bir uygulamasını kapsamaktadır. Buna göre öncelikle ilgilenilen metal iyonu ve metale seçimli ligand arasında sulu çözeltide bir kelat kompleksi oluşturulur. Daha sonra metal-ligand kompleksi herhangi bir işlem görmemiş polimer yapı üzerinde tutulur. Polimer üzerinde derişiklendirilen metal-ligand kompleksi uygun bir organik çözücü kullanılarak sıyrılır. Metallerin önderişiklendirilmesi, ayrılması, türlenmesi amaçlarıyla kullanılan yöntem ICP-AES [83], ETAAS [84] ve FAAS [85,86]

teknikleri ile birleştirilebilmektedir. Metal tayinlerinin genellikle katı faz üzerinde gerçekleştirilmesi mümkün olmadığından hemen hemen tüm uygulamalar polimer üzerinde tutulan kompleksin sıyrılmasının ardından zlti ortamında gerçekleştirilmektedir. Ancak doğrudan katı faz üzerinde NAA (Nötron aktivasyon analizi) veya ICP-AES ile tayinler de mümkün olmuştur [83].

Adsorpsiyon ile polimere tutturulmuş kelatlayıcı fonksiyonel grupları içeren polimerik yapılar pek çok metal iyonunun önderişiklendirilmesinde kullanılmaktadır. Tablo I.3 te bu konuya örnek oluşturabilecek çalışmalar özetlenmiştir

Tablo I. 3. Kelatlayıcı bileşik adsorplanmış polimer yapılar ve metal derişiklendirilmesinde kullanımı

Fonk. grup	Polimer	Ligand Ads. yöntemini	Metal	pH	Kapasite	Sıyırma çöz	LOD	Önderiş. faktörü	Metal tayin yönt.	Açıklama	Kay.
Kahragit	Amberlit XAD-2	%0,1'lik ligand çöz. 0,1 g reçine içeren minikolardan 2,5 mL dak ⁻¹ hızla 5 dak geçiniliyor.	Cu(II)	3,7-10,0		1 M HCl	0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$	32 (3 dak önderiş. zamanı ve 13,5 mL örneği için)	Alevli AAS	Sürekli akış sistemi içerisinde Amberlit XAD-2-kahragit içeren minikolun kullanılarak alevli AAS ile tayinden önce direkt derişiklendirilme yapılmıştır. Önerilen metodun 70 kat Fe(III), 230 kat Mn(II), 200 kat Al(III), 1000 kat Mg(II), 1500 kat Ca(II), ve 20 kat Cd(II), V(V), Ni(II), Cr(VI), Mo(VI) ve Ti(VI) varlığında $2 \mu\text{g L}^{-1}$ bakar için doğru sonuç verdiği bildirilmiştir.	[8]
PAN	Amberlit XAD-2	10 mL %0,1'lik PAN'ın alkoldeki çöz. 0,5 mL dak ⁻¹ hız ile 1 g XAD-2 üz. geçiniliyor.	Ni(II)	6,0-11,5	1,87 $\mu\text{mol Ni(II) g}^{-1}$ reçine	1 M HCl	0,20 $\mu\text{g mL}^{-1}$		ICP-AES		[10]
TAC	Amberlit XAD-2	%0,05'lik TAC (etanolda) çöz. 0,5 mL dak ⁻¹ hız ile 0,5 g reçine üzerinden geçiniliyor.	Co(II)	8,0-10,0	3,75 $\mu\text{mol Co(II) g}^{-1}$ reçine	3 M HCl	12 $\mu\text{g L}^{-1}$		ICP-AES	TAC-XAD-2 sisteminin Akışa enjeksiyon sistemlerinde önderiş. amacıyla kullanımının mümkün olduğu saptanmıştır.	[11]

Tablo I.3'ün devamı

Fonk. Grup	Polimer	Ligand Ads. Yöntemi	Metal	pH	Kapasite	Sıyırma çöz	LOD	Önderiş. faktörü	Metal tayin yönt.	Açıklama	Kay.
Prokatesol viole (PV)	Ambertit XAD-2	Polimer $5.10^{-4}M$ PV sulu çöz. ile çöz. renksiz olana dek. çalkalanıyor.	In(III) Pb(II)	3-8 6-8	0,3 mg In(III) (0,3-0,4 g reçine) 1 M HNO ₃	0,5 M HNO ₃ 1 M HNO ₃	0,5 mg L ⁻¹ (1,2 g reçine) 0,05 mg L ⁻¹ (2 g reçine)	100 (0,5 mg L ⁻¹ , 2 L) 500 (0,05 mg L ⁻¹ , 5 L)	AAS	Reçinenin In ve Pb için seçimi olduğu bildirilmiştir. pH 1 için septanın seçirnilik sırası B(III) \geq In(III) \geq Pb(II) $>$ Cu(II) $>$ Fe(III) $>$ Co(II) $>$ Ni(II) şeklindedir. Bu sıra metalin sulu çözeltilerdeki davranışına uymaktadır.	[12]
Kalmagıt	Ambertit XAD-2	%0,1'lik ligand çöz. 0,5 mL dak ⁻¹ hızla kolordan geçiriliyor.	Cu(II)	3,7-10,0	1,59 μ mol g ⁻¹ reçine	5,0 mL 2 M HCl	0,15 μ g L ⁻¹	50	Alevli AAS	500 mg L ⁻¹ kons. Ca(II), Mg(II), 50 mg L ⁻¹ kons. Sr(II), ve 10 mg L ⁻¹ kons. Fe(III), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II) varlığında önerilen yöntem ile 1 μ g L ⁻¹ bakar tayin edilebilmiştir.	[87]
Eriktrom blue-black R (EBBR)	Ambertit XAD-2 veya Ambertit A-26	Polimerden alınan belirli bir tartım EBBR'in %5 ilk etanol su karışımındaki $1-8.10^{-4}M$ çöz. içinde çalkalanıyor.	Ni(II)	6,5 (galış ma pH'i)		2,5 mL 1 M HNO ₃	En uygun akış sistemi ile 1 saatlik deriş için 0,1 μ g L ⁻¹	1000		Yöntem sürekli akış sistemi içerisinde Ambertit XAD-2-EBBR içeren minikolon kullanılarak alevli AAS ile tayinden önce direkt derişiklendirme yapılmıştır. Alkali ve toprak alkaliilerin varlığında deriş. yönteminin etkilenmediği bildirilmiştir. 50 kat Pb(II), Fe(III) varlığında ve önerili miktarda Co(II), Cu(II), Zn(II) bulunan ortamlarda tayinin etkilenmediği saptanmıştır.	[88]

Tablo 1.3'ün devamı

Fonk. Grup	Polimer	Ligand Ads. Yöntemi	Metal	pH	Kapasite	Sıyırma çöz.	LOD	Önderiş faktörü	Metal tayin yönt.	Açıklama	Kay.
Ksilenol oranj (XO)	Amberlit XAD-7	En uygun pH olarak sap. 1,9 da XO sulu çöz. 0,2 g polimer ile 1 saat çalkalanıyor.	Cd(II) Co(II) Cu(II) Fe(III) Ni(II) Zn(II)	4,5-5,0 4,5 4,0-5,0 4,0 5,0 5,0-7,0	2,0 2,6 1,6 1,6 2,6 1,8 mg Metal g ⁻¹ reçine	2 M 1 M 2 M 2 M 2 M 1 M HCl	10 40 10 10 25 25 ng mL ⁻¹ (LOQ ²)	500 1000 500 2000 1000 1000	Alevli AAS	Yöntem inceleyen metal iyonlarının netir sıyrandan derişikendirilmesi başarıyla uygulanmıştır. Ayrıca vitamin tabletlerinde Co tayini de yapılmıştır.	[89]
Diyo semî karbazo n bileşikler; DMBS, GBS, GDS,	Amberlit XAD serisi reçineler XAD-16, XAD-7, XAD-4	Ligandların DMS içindeki 0,005 -0,01 M'lik çöz. ile polimerler oda sic. 2 saat çalkalanıyor.	Hg(II) Cu(II) Pd(II) Cd(II) Pb(II)	0-4 3-8 1-4 6-9 6-9		DMF (metal-kelat komp. halinde sıy. Cd ve Pb ayrıca 1 M HCl ile de sıyırma Blir.			Spektro fotom.	Deneyen reçineler arasında ligand yüklenme miktarının aynı ligand için XAD-16 > XAD-7 > XAD-4 sırasını izlediği, aynı reçine kullanıldığında ise ligand sırasının DMBS > GBS > GDS şeklinde olduğu saptanmıştır. En uygun kombinasyon XAD-7-DMBS olarak belirlenmiştir. Çalışmalar bu reçinede gerçekleştirilmiştir. Reçine Hg(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Pd(II) için HPLC ile tayininde önderiş, amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca Cu model olarak seçilerek adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.	[90]

21.11.2019
DOKUZ EKİM ÜNİVERSİTESİ KÜTÜPHANESİ

I.6. Kelatlayıcı reçineler üzerinde tutulma mekanizması

Kelatlayıcı tutulmadan söz edildiğinde metal katyonu ile yüzeydeki fonksiyonel grup arasında bir koordinatif bağ oluştuğu kabul edilir. Ayırma, metal kompleksi oluşumu, dissosiyasyonu termodinamikleri ve kinetikleri tarafından kontrol edilen değişik bir tür tutulma mekanizması olarak düşünülebilir. Kelatlayıcı iyon değişimi istisnasız olarak koordinatif bir bağ oluşumu ile birlikte yürüyen iyon değiştirici prosesidir. Böylece tam anlamıyla “kelatlayıcı iyon değişimi” prosesinden söz edilebilir.

İyon değişiminde alkali metal iyonları, iyon değişimi mevkilerine polivalent iyonlardan daha zayıf afinite göstermelerine rağmen, konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte polivalent iyonlar için temel rakip konumuna gelirler. Hidrojen iyonlarının rekabeti ise daha zayıf olup, pH çok düşük olmadıkça dikkat çekici boyutlara ulaşmaz. Bu durumun bir istisnası iyon değişimi mevkisinin bir zayıf asit anyonu oluşudur, bu durumda hidrojen iyonu rekabeti kuvvetlenecektir. Alkali metal iyonlarının koordinatif bağları polivalent metal iyonlarınınkiyle kıyaslandığında ihmal edilecek kadar zayıftır. Bu nedenle alkali metal iyonları konsantrasyonunun etkisi zayıf olacaktır. Diğer taraftan, hidrojen iyonu konsantrasyonu polivalent metal komplekslerinin oluşumunda temel etkindir. Bunun nedeni kelatlayıcı ligandların çoğunun zayıf asit gruplarının konjuge bazları olmasıdır, substrat yüzeyinde oluşan metal komplekslerinin koşullu stabilite sabiti değerlerinde belirleyici olacakları için metal iyonlarının kelatlamayla ayrılmasında baskın faktör olacaklardır.

Kelatlayıcı tutulmada tek bir mekanizmadan söz etmek zordur. Kelatlayıcı grupların çoğu konjuge bazları metal katyonlarıyla koordinatif bağlar oluşturan zayıf asitlerdir. Bu gruplar, doğal olarak, iyon değiştiriciler olarak davranırlar ve zayıf asidik katyon değiştiriciler olarak da kabul edilebilirler. Bunun dışında, azot atomu içeren ligandlar düşük pH değerlerinde protonlanarak metal iyonu anyonik formda kompleks oluşturabiliyorsa anyon değişimini mümkün kılar. Bu nedenle aynı anda birden çok mekanizma üzerinden yürüyen bir ayırma olasıdır. Bazı metal iyonları hem basit hem de kelatlayıcı iyon değişiminden etkilenir. Bununla birlikte ortamın pH'sı ve iyonik kuvvet hangi mekanizmanın gerçekleşeceğini belirler. Örneğin alkali metal iyonu tuzlarının artan konsantrasyonu iyon değişimini baskılar. Öte yandan pH'nın azalması koşullu stabilite sabitini düşürerek kelatlayıcı değişimi baskılayabilir [19].

Etkin bir kelatlayıcı reçinenin seçimi ve analitik metod geliştirilmesi açısından değeri reçinenin fizikokimyasal özellikleriyle yakından ilişkilidir. Bunlar sentezlenen reçinenin ve metal türünün asitlik bazlık özellikleri, polarizlenebilirlik, seçicilik, metal tutma kapasitesi, kinetik karakteristikler ve stabilitedir.

Eser miktardaki metallerin kompleks ortamlardan ayrılmasında ve derişiklendirilmesinde en önemli etken kullanılan polimerik maddenin göstereceği seçimliliklerdir. İlgilenilen analitin reçine tarafından tutulmasında dağılım katsayısı metalin bulunduğu ortamın özellikleriyle büyük ölçüde değişmektedir. Derişiklendirmede kullanılacak ligandın seçimindeki temel kurallardan bir tanesi de kuşkusuz Pearson'un Sert ve Yumuşak Asid-Baz teorisi (HSAB) yaklaşımıdır [16]. Kelatlayıcı polimerler üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar genellikle baz olarak davranırlar; oksijen içeren fonksiyonel gruplar sert, kükürt içerenler ise yumuşak bazlardır. Azot atomunun ise ortalama bir karakteristiği olduğu söylenilebilir. Bu kavram seçilen metal için kullanılacak ligandın seçiminde yol gösterici olmakla birlikte metal-ligand arasında sulu çözeltide oluşan kelatların stabilitesi ile polimer bağlı ligand ile metal arasında oluşan kelatın stabilitesi arasında büyük farklılıklar olabilir.

Kelatlayıcı polimerelerin kinetik özellikleri büyük ölçüde polimerin yapısından kaynaklanır. Klasik iyon değiştiricilerde iyon değişimi işlemi daha hızlıdır ve temel olarak diffüzyon tarafından belirlenir. Kelatlama ile metal tutulması daha yavaştır. Yüzeyde fonksiyonel grupların bulunması yeterli değildir. Bu gruplar aynı zamanda kelatlamamanın gerçekleşebilmesi için metal iyonlarının sterik engelleme olmaksızın yaklaşımına uygun düzende bulunmalıdır [18].

L.7. Ticari olarak kullanılan kelatlayıcı reçine örnekleri

Kelatlayıcı polimerler su kalitesinin artırılması, metal kaplama endüstrileri atıklarından metallerin ayrılması ve geri kazanılması, metallerin seçimli olarak tutulması başta olmak üzere endüstride de sıklıkla kullanılmaktadır. Bu amaçlara yönelik ticari anlamda kullanılan çok sayıda kelatlayıcı reçine vardır. Üretici firmalar bunlara özel bir önem vermektedir. Hemen hemen her reçine üreticisi bu tür seçimli polimerleri piyasaya sürmüştür. Tablo I.4 te bunlardan bir kısmı örneklenmiştir.

Tablo I. 4. Ticari olarak kullanılan kelatlayıcı reçine örnekleri

Ticari Adı	Fonksiyonel grup	Fonksiyonel grubun formülü	Donör atom	Üretici firma	Ref.
Chelex 100	iminodiasetat	$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	N, O, O	Bio-rad	[18]
Duolite ES-466	iminodiasetat	$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	N, O, O	Duolite	[18]
Duolite ES-467	Aminofosfonik asit	$\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$	N, O, O	Duolite	[18]
Chelite-P	Aminofosfonik asit	$\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$	N, O, O	Duolite	[18]
Duolite ES-465	Merkapto	- SH	S	Duolite	[18]
Chelite-S	Merkapto	- SH	S	Duolite	[18]
Duolite ES-346	Amidoksim (poliakrilat bağlı)	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}-\text{OH}$	O, N	Duolite	[18]
Chelite-N	Amidoksim (makroporöz polimere bağlı)	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}-\text{OH}$	O, N	Duolite	[18]
MISAO ALM	Ditiyokarbamik asit	NCS_2H	N, S, S	Nippon Soda	[18]
CR 20	Poliamin	$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_n-\text{H}$	N	Mitsubishi	[18]
XFS4195	$\overset{\text{R}}{\text{CH}_2\text{N}}-\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Zayıf baz	N, N	Dow Chemicals	[18]

I. 8. Ağır metal kirliliği ve toksikliği

Toprak ve sular insanlar ve hayvanlar için zehirli olan pek çok anorganik madde ile az yada çok kirlenebilirler. Kadmiyum, arsenik, krom ve civa son derece zehirli iken, bakır, nikel, molibden orta derecede toksik etkiye sahiptir, çinko ise göreceli olarak daha az zararlı kirleticiler arasında sayılabilir. Bu metalik elementlerin tümü ağır metal kapsamında yer almasa da bu terim tümü için sıklıkla kullanılır.

Toprakta anorganik kirleticilerin birikmesine yol açan çeşitli kaynaklar mevcuttur. Fosil yakıtların yanması, maden filizlerinin işlenmesi ve diğer işleme teknikleri havadaki toz zerreciklerine tutunarak kilometrelerce yol alabilen daha sonraları da bitki ve toprakta depolanabilen bu elementlerden atmosfere yüksek miktarlarda salınmasına neden olur. Havaya salınan ağır metaller yağmur ve kar ile topraklara, yer altı ve yer üstü sularına karışırlar [91].

Ağır metallerin deniz ortamına taşınmasında ise atmosferik olaylar önemli rol oynarlar. Metal iyonları ve kimyasal bileşikleri akar sulardan, yer altı sularından,

kayaların, minerallerin, filizlerin ve toprağın aşınması yada çözünmesi yoluyla denizlere taşınırlar. Evsel ve endüstriyel atıkların denizlere verilmesi de insan kaynaklı bir kirliliğe neden olur [18].

Süperfosfatlar ve kireçtaşı genellikle düşük miktarlarda kadmiyum, bakır, mangan, nikel ve çinko içerir. Kadmiyum ve krom metal kaplamacılığında kullanılır. Arsenik ise uzun yıllar boyunca pamuk, tütün ve bazı meyveler için insektisit olarak kullanılmıştır. Bu elementlerden bazıları özel organik pestisitlerde, evsel ve endüstriyel atık sularında bulunabilmektedir. Tablo I.5 te bazı ağır metaller için bu kaynaklar özetlenmiştir [91].

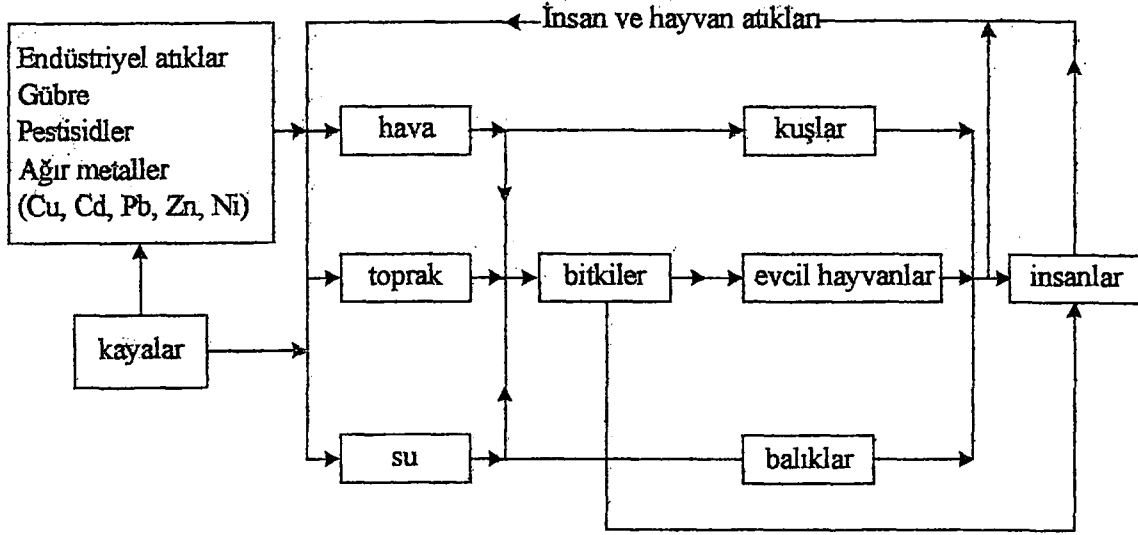
Tablo I. 5. Bazı ağır metaller için temel kullanım alanları

Kimyasal	Temel kullanım alanı ve kirlenici olarak kaynağı
Arsenik	Pestisitler, yem katkısı, kömür ve petrol, maden işlemeciliği, deterjanlar
Kadmiyum	Elektro kaplamacılık, boya ve plastik pigmentleri, plastik stabilizatörleri
Krom	Paslanmaz çelik, krom kaplı metaller, pigmentler, ısıya dayanıklı tuğla üretimi
Bakır	Maden işlemeciliği, uçucu kül, gübreler, rüzgar tarafından taşınan bakır içeren tozlar
Kurşun	Petrol ve kömür yanma ürünleri, demir ve çelik üretimi
Civa	Pestisitler, sentetik polimer katalizörleri, metalurji, termometreler
Nikel	Petrol ve kömür yanma ürünleri, alaşım üretimi, elektro kaplamacılık, piller
Çinko	Galvanize demir, çelik, alaşımlar, piller, pirinç alaşımları, kauçuk üretimi
Kobalt	Doğal kaynaklardan, fosil yakıtların yanmasından veya kobalt alaşımlarının üretimi

Endüstriyel üretime olan ihtiyaç arttıkça geçen yıllar içinde bu anorganik kirlenicilerin çevreye salınımı da kayda değer bir hızla artmıştır. Artan miktarlarla birlikte insanların solunum yoluyla havadan, besinlerden ve sulardan bu ağır metal alma olasılıkları da yükselmektedir.

I.8.1. Ağır metallerin canlı organizmalara geçisi ve etkileri

Toksik elementler toprağa ve sulara karışımlarıyla birlikte, topraktan bitkilere oradan da hayvan ve insan organizmasına geçerler. Şekil I.58 de ağır metallerin toprak-su-hava-organizma ekosistemindeki döngüsü gösterilmiştir.



Şekil I. 59. Ağır metallerin toprak-su-hava-organizma ekosistemindeki döngüsü

Element bu döngünün bir parçası olduğunda hayvan ve insan organizmasında zehirleyici düzeye ulaşacak kadar birikebilmektedir. Bu durum balıklar ve diğer doğal yaşam için son derece tehlikeli olup besin zincirinin sonundaki insanları da etkilemektedir. Özellikle balık ve/veya doğal ortamda bulunan bitki ve hayvanlarla yoğun olarak beslenmek zorunda olan bölgelerde yaşayan insanlar için durum daha da tehlikeli boyutlara ulaşabilmektedir. Toprakta yaşayan solucanlar üzerinde yapılan bir çalışma ağır metallerin canlı organizmadaki birikimini çarpıcı olarak örneklemektedir. Ağır metaller ile kirlenmiş topraklarda yaşayan solucanlar ile kirlenmemiş toprakta yaşayan solucanlarda mevcut metal içerikleri tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo I.6 da gösterilmiştir.

Tablo I. 6. Topraktaki ağır metallerin bu ortamda yaşayan solucanlar üzerine etkisi

Metal	Metal konsantrasyonu (mg kg^{-1})			
	Toprak		Solucan	
	Kontrol	Kirlenmiş toprak	Kontrol	Kirlenmiş toprak
Cd	0,1	2,7	4,8	57
Zn	56	132	228	452
Cu	12	39	13	31
Ni	14	19	14	14
Pb	22	31	17	20

Buradan topraktaki solucanlarla beslenen başta kuşlar olmak üzere diğer hayvanların vücudundaki ağır metal birikimi buradan kolaylıkla tahmin edilebilir.

Ağır metallerin insanlar üzerindeki etkileri az veya çok değişmekle birlikte genellikle az miktarları canlı organizmalar için gerekli olan ağır metaller bile daha fazla konsantrasyonlarda enzim sistemini inhibe ederek toksik etki gösterirler. Bu etkiler metallere göre değişmekle birlikte genel olarak yüksek oranda anorganik metal içeren havanın solunması, boğazda ve akciğerlerde tahrişe neden olurlar. Solunum, su ya da besin yoluyla (özellikle balık, kabuklu deniz ürünleri, ciğer, böbrek) vücuda alındıklarında yüksek düzeyleri ölüme kadar varabilen akciğer, kalp, böbrek ve karaciğere hasarlarına yol açar [92].

Canlılara zarar açısından ağır metallerin miktarı kadar içinde buldukları kimyasal form da önemlidir. Genellikle organo-melatik bileşikler, anorganik olanlara oranla daha toksiktirler çünkü bu yolla organizmaya daha kolay girerler. Özellikle endüstriyel atıklar yoluyla deniz ortamına giren ağır metallerin türleri, haliçlerdeki çökeltme, yanyana çökeltme, adsorpsiyon ve deniz organizmalarıyla etkileşme gibi çeşitli fizikokimyasal ve biyolojik işlemlerle belirlenir. Bu türlerin belirlenmesinde ortamın pH'ı, redoks potansiyeli ve oksijen içeriği de önemlidir. Çökeltme ve adsorpsiyon yoluyla sedimanlarda birikmiş olan ağır metaller ise, sediman-su denge koşulları gereği su özelliklerinin değişimiyle tekrar suya geçebilir.

Bazı ağır metallerin çok zehirli hale geçmesinde bakteriler aracılığıyla yürütölen biyolojik metilasyon işlemleri önemlidir [93]. Biyolojik metilasyon civa başta olmak üzere bir çok metal için geçerlidir. Bu işlem özellikle sedimanlarda tutulmuş olan civa bileşiklerini uzun sürede hareketli hale geçirdiği için su yaşamının uzun bir süreçte kirlenmesinden sorumludur.

Ayrıca bazı metaller, ortamda kendilerinden başka metallerin veya toksinlerin varlığında tek başlarına gösterdikleri etkiden daha fazlasını ya da daha azını gösterirler, buna sinerjik veya antagonistik etkiler denir. Örneğin bakır bileşiklerinin civanın toksik etkisini arttırdığı bilinmektedir [94].

Endüstriyel atıklar yoluyla toksik elementlerin çevreye salınımı mutlaka kontrol edilmesi, yakından izlenmesi ve kısıtlanması gereken bir konu olup tartışmasız üzerinde önemle durulmalıdır.

II. MALZEME VE YÖNTEM

II.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Amberlit XAD-4 (yüzey alanı: $725 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ortalama gözenek çapı: 40 \AA , tanecik boyutu (ıslak): 20-60 mesh. (Sigma), HNO_3 , H_2SO_4 , SnCl_2 , HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NaOH , NaNO_2 , o-aminobenzoik asit ($\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2$), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_3 , NH_4Cl . pH ayarlamaları; $\text{pH} < 3,5$ için seyreltik HNO_3 , $3,5 < \text{pH} < 5,6$ için $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ (her biri 0.2 M), $\text{pH} = 7$ için $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (1 M) ve $8,0 < \text{pH} < 10,0$ NH_3 , NH_4Cl (her biri 0.2 M) tampon çözeltileri ile gerçekleştirildi. İnert elektrolitler olarak NaCl , Na_2SO_4 , NaF , NaNO_3 , NaClO_4 , Na_2HPO_4 , NaI , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ kullanıldı. Stok metal çözeltileri litrede 1 mL derişik HNO_3 içerecek şekilde 1000 mg L^{-1} konsantrasyonda hazırlandı, çalışma çözeltileri stok çözeltilerin uygun oranda seyreltilmesiyle elde edildi.

Standard Referans Madde (CRM 1632), harmanlanmış kömür örneği National Bureau of Standards, Office of Standard Reference Materials, Washington, DC'den sağlanmıştır. CRM 1632 standard örneğinin bileşimi: Zn , $37 \pm 4 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$; Pb , $30 \pm 9 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$; Ni , $15 \pm 1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$; Cd , $0,19 \pm 0,03 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ dir. Ayrıca örnekteki Co içeriği $6 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ olarak bildirilmiş olup bu değer sertifikalı değerdir.

II.2. Kullanılan Cihazlar

Atomik absorpsiyon spektrometrik ölçümleri Varian SpectrAA 220 Fast Sequential Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde hava-asetilen alevi kullanılarak yapıldı. Spektrofotometrik tayinler için Varian Cary 1E UV-VIS spektrofotometresi kullanıldı. pH ölçümleri Metrohm Herisau pH-Meter E 512 ile gerçekleştirildi. Batch denemelerinde ST 402 Nüve su banyolu mekanik çalkalayıcı kullanıldı.

II.3. Uygulanan Yöntemler

II.3.1. Polimer-bağlı Amberlit XAD-4-o-aminobenzoik asit reçinesinin (p-XAD-ABA) sentezi ve karakterizasyonu:

Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılmadan önce ardarda birkaç kez 1 M HNO_3 ve 1 M NaOH ile yıkanarak aktive edildi. Son olarak HNO_3 ile yıkanan reçine reaksiyondan önce saf su ile nötral oluncaya dek yıkandı.

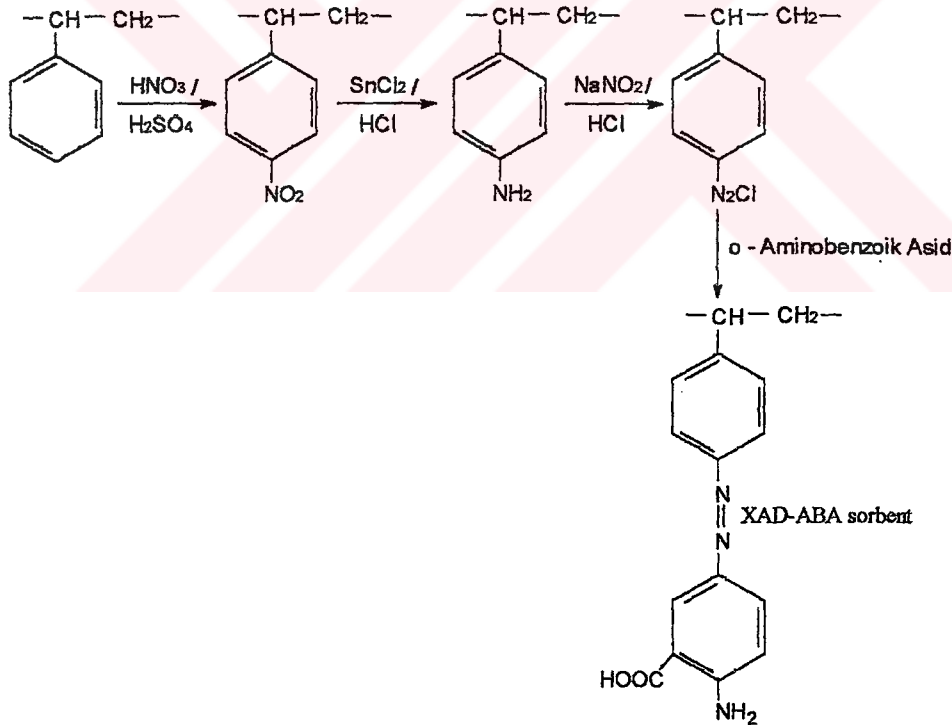
5 g Amberlit XAD-4 , 10 mL derişik HNO_3 ve 25 mL derişik H_2SO_4 ile sürekli karıştırılarak 60°C deki yağ banyosu üzerinde 30 dakika ısıtıldı. Reaksiyon karışımı buzlu su üzerine döküldü. Nitrolanmış reçine süzüldü, saf su ile nötralleşinceye kadar yıkandı. Üzerine 40 g SnCl_2 , 45 mL derişik HCl ve 50 mL etil alkol ilave edilerek 90°C

de 10 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım soğutuldu, süzülde ürün, 2 M NaOH ile iki kez yıkandı. Aşağıdaki reaksiyon gereği amino polimeri serbest hale getirildi:



Amino polimeri 2 M HCl ile 2 kez muamele edildikten sonra, nötrleşinceye kadar saf su ile yıkandı. Polimer 350 mL buzlu suda süspande edildi. Ortama 1 M HCl – 1 M NaNO₂ sürekli karıştırılarak damla damla ilave edildi. Diazolanma reaksiyonun tamamlandığı karışımın nişasta-iyodür karışımı ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığı nişasta-iyodür karışımının mavi renk almasından anlaşıldı. Diazolanmış polimer süzülde, soğuk suyla yıkandı. 1 g o-amino benzoik asit, 200 mL saf su ve 100 mL glisial asetik asit karışımı içerisinde çözüldü ve ortama 5 g diazolanmış polimer ilave edilerek 0 – 3 ° C de buz dolabında 24 saat süreyle ve ara sıra karıştırılarak bekletildi. Elde edilen koyu kahve renkli ürün süzülde. Reçine 1 M HCl ve 1 M NaOH ile yıkandı. Yıkama işleminden sonra alkolle 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Böylece polimer üzerinde bağlanmadan kalan o-aminobenzoik asit uzaklaştırıldı [15].

p-XAD-ABA reçinesinin sentezine ait reaksiyon denklemleri Şekil II.1'de gösterildi:



Şekil II. 1. p-XAD-ABA reçinesinin elde edilme aşamalarına ait reaksiyonlar

Elde edilen XAD-ABA'nın karakterizasyonu infrared spektroskopisi (IR) ve elementel analiz ile gerçekleştirildi.

II.3.2. Amberlit XAD-4 reçinesi üzerine o-aminobenzoik asit adsorpsiyonu

Amberlit XAD-4 kopolimeri işlemlere başlanmadan önce 1 M HNO₃ ve 1 M NaOH ile birkaç kez yıkandı. Her yıkamadan sonra saf su ile nötrleştirildi. Nötral hale getirilen XAD-4 etil alkol:HNO₃:su (2:1:1) karışımında bir gece bekletildi, süzüldü, nötral oluncaya dek defalarca saf su ile yıkandı. o-aminobenzoik asidin (ABA) reçine üzerinde adsorpsiyonu için optimum koşullar araştırıldı.

II.3.2.1. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi

Aktive edilmiş Amberlit XAD-4 reçinesinden alınan 0,5 g'lık kısımlar üzerine pH'ları 1 – 9 aralığında değişen 25 mL 1.10⁻³ M'lık ABA çözeltileri ilave edildi ve mekanik çalkalayıcıda 60 dakika süreyle çalkalandı. İşlemin ardından reçineler süzüldü ve sıcak su ile birkaç kez yıkandı. Yıkama suları adsorpsiyon denemelerinde kullanılan 25 mL lik çözelti ile birleştirildi, son hacim 50 mL ye tamamlandı ve çözeltide kalan ABA miktarı spektrofotometrik olarak tayin edildi. Buradan da reçine üzerinde adsorplanmış olan ABA miktarı hesaplandı.

II.3.2.2. Adsorpsiyon üzerine zaman etkisi

Optimum pH'ın belirlenmesinden sonra 0,5 g Amberlit XAD-4 polimeri üzerine 25 mL 1.10⁻³ M ABA çözeltisi ilave edildi. 1, 2, 5, 8, 10 ve 15 saat süreyle çalkalandı. ABA adsorplanmış reçine birkaç kez yıkandı, reçine üzerinde tutulan ABA miktarı yukarıda anlatılan şekilde belirlendi.

II.3.2.3. XAD-4 üzerine adsorplanan ABA'nın stabilizasyonu

Belirlenmiş optimum koşullarda Amberlit XAD-4 reçinesi üzerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Adsorpsiyon işleminin ardından süzülen reçine sıcak su ile yıkandı. Süzüldü, süzme işleminin ardından vakum uygulandı. Adsorplanan ligandın stabilizasyonunu arttırmak için 2 gün süreyle havada bekletildi, 60-70 °C'de 2 saat süreyle kurutuldu. Reçine kullanılmadan önce alkol-su (1:2) karışımı ile ıslatıldı.

II.3.2.4. Reçine üzerinde adsorplanan ABA'nın tayini

Reçine üzerinde adsorplanan ABA miktarının belirlenmesi amacıyla 0,5 g reçine 10 mL etil alkol içerisinde 60 dakika çalkalandı ve süzüldü. Süzüntü 10 mL ye tamamlandı. Geri sıyrılan ABA miktarı spektrofotometrik olarak ($\lambda_{max} = 334 \text{ nm}$) tayin edildi.

II.3.3. Önderiştirme kolonlarının hazırlanması

Polimer bağlanmış (p-XAD-ABA) (3,5 g) ve ligand adsorplanmış (a-XAD-ABA) (1 g) reçineleri uç kısmına cam pamuğu yerleştirilmiş 1 cm iç çaplı 25 mL'lik cam kolonlara dolduruldu. p-XAD-ABA reçinesi önce etil alkol daha sonra 2 M HNO₃'nin 20 mL'si ile yıkandı. a-XAD-ABA reçinesinde ise derişik alkol adsorplanmış ligandı çözebileceği için 1:2 etil alkol:su karışımı ve ardından 2 N HNO₃ ile yıkandı her iki kolondan reçineler nötral olana kadar saf su geçirildi. Böylece çalışma kolonları hazırlandı.

II.3.4. Optimum pH'in incelenmesi

p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA reçine kolonları kullanılarak maksimum tutulmanın gerçekleştiği pH araştırıldı. Bu amaçla metal çözeltilerinin ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) pH'ları 1-7 arasında değişen farklı değerlere ayarlandı, 4 mL.dak^{-1} hız ile kolonlardan geçirildi, reçine üzerinde tutunmadan kalan metalleri uzaklaştırmak için iki kez 25 mL saf su ile yıkandı ve reçinede tutulmuş olan metal iyonları 10 mL 1 M HNO_3 ile sıyrıldı. Sıyırma hızı 4 mL dak^{-1} olarak ayarlandı ve element içerikleri FAAS ile tayin edildi.

II.3.5. Akış hızı etkisinin incelenmesi

Reçine üzerinde metal iyonlarının tutulma derecelerinin incelenmesi amacıyla çözeltilerin pH'ı optimum pH'a ayarlandıktan sonra, $1-20 \text{ mL.dak}^{-1}$ arasında değişen hızlarla p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA kolonlarından geçirildi. Reçinede tutulan metal iyonları kolondan sıyrıldı ve tayin edildi.

II.3.6. Sıyırma asit konsantrasyonu ve hacminin incelenmesi

p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA içeren kolonlarda tutulan metal iyonlarının geri kazanılması için çeşitli konsantrasyonlarda HNO_3 ($0,2-2,0 \text{ M}$) sıyırma çözeltisi olarak kullanıldı. Ayrıca sıyırma çözeltisinin uygun hacmi de araştırıldı.

II.3.7. Elektrolit etkisinin incelenmesi

Göl suyunda bulunan tipik elektrolitlerin metal tutulması üzerine etkisi incelendi. Bu amaçla denemelerde kullanılan metallerin 100 katı (mol/mol) konsantrasyonlarda NaCl , Na_2SO_4 , NaF , NaNO_3 , NaClO_4 , Na_2HPO_4 , NaI , ve $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltiler p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA reçinelerinden geçirildi.

II.3.8. Önderiştirme faktörlerinin belirlenmesi

Metal iyonlarının $10,0 \text{ } \mu\text{g}^{\text{7}}$ lık sabit miktarlarını içeren değişik hacimdeki çözeltiler (sırasıyla $0,5 \text{ L}$ ($0,02 \text{ mg.L}^{-1}$), $1,0 \text{ L}$ ($0,01 \text{ mg.L}^{-1}$), $1,5 \text{ L}$ ($0,007 \text{ mg.L}^{-1}$), $2,0 \text{ L}$ ($0,005 \text{ mg.L}^{-1}$), $4,0 \text{ L}$ ($0,0025 \text{ mg.L}^{-1}$)) önderiştirme faktörünü belirlemek amacıyla XAD-ABA reçinelerinden geçirildi. Tutulmuş olan metal iyonları 10 mL, 1 M HNO_3 çözeltisi ile sıyrıldı, sıyırma çözeltilerinin metal içerikleri tayin edildi.

II.3.9. Dinamik kapasite tayini

$5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ konsantrasyonundaki metal çözeltileri stok çözeltisinden taze olarak seyreltildi ve pH'ları çalışma pH'ına ayarlandı. Bu çözeltiler 1,0 g reçine yatağından (p-XAD-ABA sorbenti) daha önceden belirlenmiş olan hız ile geçirildi. Breakthrough eğrileri C/C_0 (eluent konsantrasyonunun metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonuna oranı) değerlerinin çözelti hacmine karşı çizilmesiyle elde edildi. $C/C_0 = 1$ olana dek çizilen yatay breakthrough eğrilerinin üzerinde kalan alan integre edildi, alanlar (ml olarak) reçinenin gramı başına tutulan metal miktarı μg cinsinden olacak şekilde C_0 ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ile çarpıldı. $\mu\text{g g}^{-1}$ biriminden dinamik kapasite hesaplandı daha sonra elde edilen

değerler her bir metalin mol tartısına bölünüp 1000 ile çarpılarak mmol g⁻¹ cinsine dönüştürüldü.

II.3.10. Kesikli temas yöntemiyle kapasitenin tayini

Kesikli temas yöntemiyle kapasitenin belirlenmesi amacıyla 10 mg L⁻¹'lik çalışma çözeltilerinden alınan 50 mL'lik kısımlarının pH'ı çalışma pH'ı olan 6 ya ayarlandı. Çözeltiler 250 mL'lik şifli erlenlere aktarıldı. Her birine 0,1 g reçine (p-XAD-ABA, a-XAD-ABA) ilave edildi ve erlenler çalkalayıcıda 4 saat oda sıcaklığında çalkalandı. Kesikli temas süresinin sonunda metal yüklenen reçineler süzüldü ve süzüntüde kalan metal miktarı tayin edildi. Reçine üzerinde tutulan metaller de sıyrılarak tayin edildi. Denge metal konsantrasyonları ve sıyırma sonucunda bulunan metal konsantrasyonları kıyaslandı.

II.3.11. Metodun metal karışım çözeltilerine uygulanması

Her bir metalden (Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II)) 5,0 µg içeren 1,0 L'lik karışım çözeltisinin pH'ı çalışma pH'ına ayarlandı ve sabit hızla (10 mL dak⁻¹) p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA kolonlarından geçirildi. Kolonda tutulan metaller 10 mL, 1 M HNO₃ çözeltisi ile sıyrıldı. Lyman ve Fleming'e göre hazırlanan deniz suyu içerisine [95]. (Sentetik deniz suyu içeriği: 1000 g suda 23,4 g NaCl, 4,98 g MgCl₂, 3,917 g Na₂SO₄, 1,102 g CaCl₂, 0,664 g KCl, 0,192 g NaHCO₃, 0,096 g KBr, 0,026 g H₃BO₃, 0,024 g SrCl₂, 0,003 g NaF, hazırlandıktan hemen sonra kullanıldı) her biri 5,0 µg.L⁻¹'lik konsantrasyonda olmak üzere çalışılan metal çözeltileri ilave edildi. Çözelti pH'ı çalışma pH'ına ayarlandı ve kolonlardan geçirildi. Tutulan metaller 1 M HNO₃ sıyrıldı ve tayin edildi.

II.3.12. Standart referans madde içindeki metallerin analizi

Eser element içeriği her biri en az iki analitik yöntemle dayanan 4-17 tayin sonucunda standartlaştırılmış olan CRM 1632 ABD'de bulunan beş elektrik güç tesisinden sağlanmış ticari açıdan uygun kömür örneklerinin karışımı olup elenmiş ve 125-44 µm partikül çaplarına ayrılmış (-120 mesh, +325 mesh) durumdadır. Bu örnekten alınan bir kısım önce CaCl₂ üzerinde desikatörde kurutuldu. Kurutulmuş CRM örneğinden alınan 0,5 g'lık tartım 5 mL derişik H₂SO₄ ilavesiyle kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı 3 mL derişik HClO₄'nin ardından 3 mL derişik H₂SO₄ ile alındı ve yeniden kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Bu işlem dört kez tekrarlandı. Kalıntı 1 M HNO₃'nin 10 mL'siyle yeniden kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve ele geçen kalıntı 10 mL 1 M HNO₃ ile alındı, süzüldü ve süzüntü bir balon jodede 1 M HNO₃ çözeltisi ile 25 mL'ye seyreltildi. Asidik çözeltiden 10 mL'lik bir kısım alındı, demir (III) fazlası seyreltik NH₃'in dikkatlice ilave edilmesiyle denge pH'ı olan 3 de çöktürüldü, süzüldü. 5 mL tampon çözelti ilave edildi çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Çözelti p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA kolonlarından geçirildi. Tutulan metaller 1 M HNO₃'nin 20 mL'si ile sıyrıldı ve tayin edildi.

II.3.13. Metodun gerçek çözeltiye uygulanması

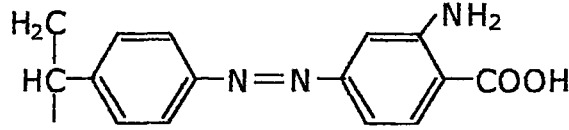
Daha önce belirtilmiş olan her iki yöntemle hazırlanan p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA reçineleri, Küçükçekmece (tuzlu su) Gölü'nden Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve

Zn(II) metallerinin önderiştirilmesinde kullanıldı. p-XAD-ABA reçinesinde tayin yapılmak üzere Eylül 2002 de Küçük Çekmece Gölünden su örneği alındı. Su örneğinin doğal pH'ı 8,3 olarak saptandı. Metal hidrolizinin engellenmesi için su örneği derhal 0,1 M HNO₃ ile asidlendirildi ve suspansiyon halindeki partiküllerin ayrılması amacıyla 0,45 µm-membran filtreden süzöldü. Örnek laboratuarda yapılan analizden önce kapaklı polietilen şişede oda sıcaklığında saklandı. 1 L su örneğinin pH'ı, seyreltik sulu NH₃ çözeltisi ilavesi ile 6'ya getirildi. Örnek kolondan 5 mL dak⁻¹ hızla geçirildi. Metal tayinleri standard katkı metodu ile doğrulandı. a-XAD-ABA reçinesinde deneme yapılmak üzere Mayıs 2003 tarihinde aynı kaynaktan su örneği alındı. Suyun doğal pH değeri 8,5 olarak saptandı ve yukarıda anlatılan işlemlerin aynısı bu kez a-XAD-ABA için uygulandı.

III. BULGULAR

III. 1. p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA reçinelerinin karakterizasyonu:

Sentezlenen p-XAD-ABA reçinesinin muhtemel yapı formülü aşağıdaki gibidir (Şekil III.1).



Şekil III. 1. Polimer bağlı XAD-ABA sorbentine ait teorik monomer

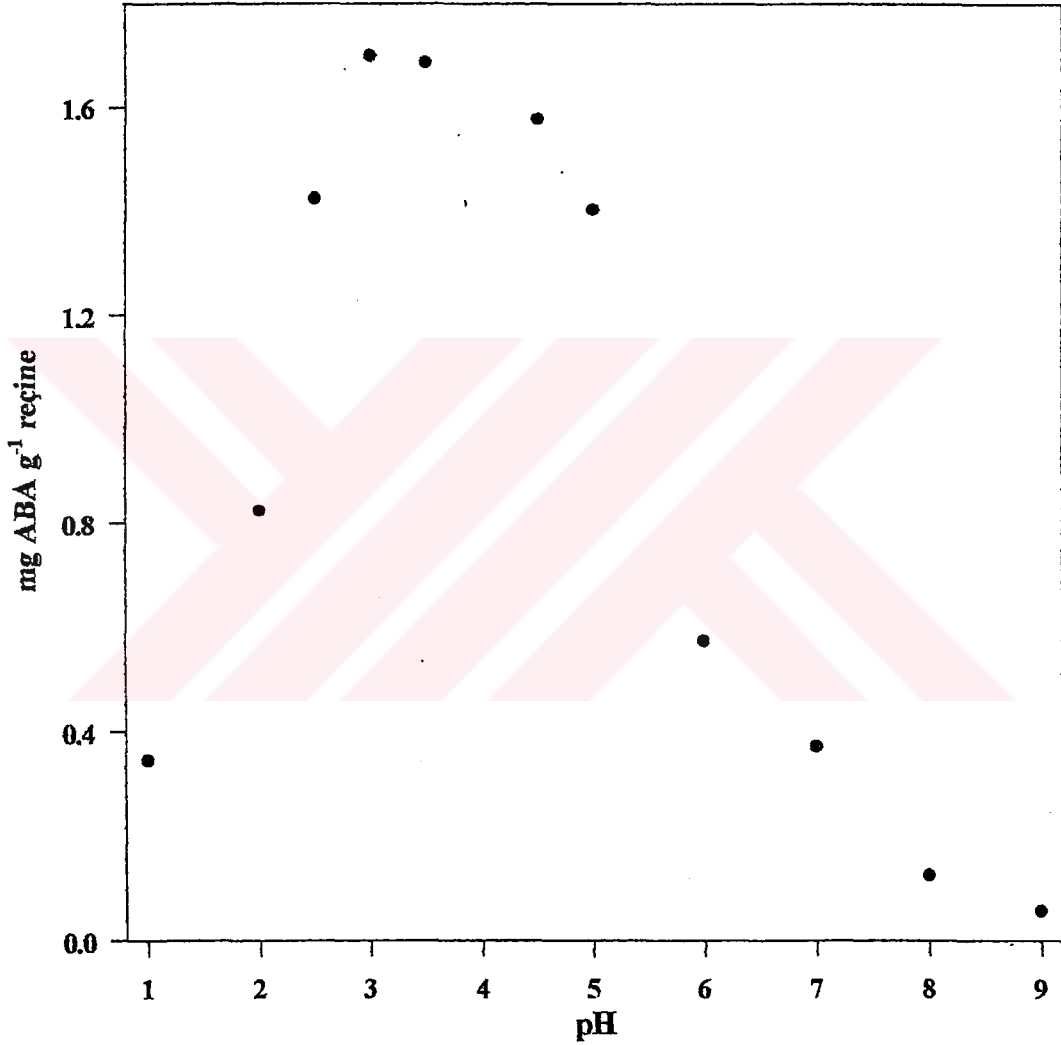
Sentezlenen p-XAD-ABA reçinesinin, serbest Amberlit XAD-4 ve o-aminobenzoik asit bileşiklerine ait IR spektrumları çizildi. p-XAD-ABA reçinesinin IR spektrumu serbest XAD-4'e ait spektrumlar ile karşılaştırıldı. 1689, 1620 cm^{-1} 'de Amberlit XAD-4'ün o-aminobenzoik asit ile modifiye edilmesinden kaynaklanan iki ilave pik görüldü (Şekil III.2). Bu pikler sırasıyla $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1689 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{N-H, bükülme})} = 1620 \text{ cm}^{-1}$ şeklindedir.

Elementel analiz sonuçlarında XAD-ABA reçinesi için elementel analiz yöntemiyle C, N, ve O % bileşenleri saptandı. Analiz sonuçları C: 69,73, H: 6,29, N: 13,65 şeklindedir.

III.2. Amberlit XAD-4 reçinesi üzerine o-aminobenzoik asit adsorpsiyonu

III.2.1. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi

Bölüm II.3.2.1 de açıklanan şekilde gerçekleştirilen işlemler sonucunda XAD-4 kopolimeri üzerinde adsorplanmış olan ligand miktarı pH'nın fonksiyonu olarak mg g^{-1} reçine cinsinden hesaplandı elde edilen sonuçlar şekil III.3 te verildi.

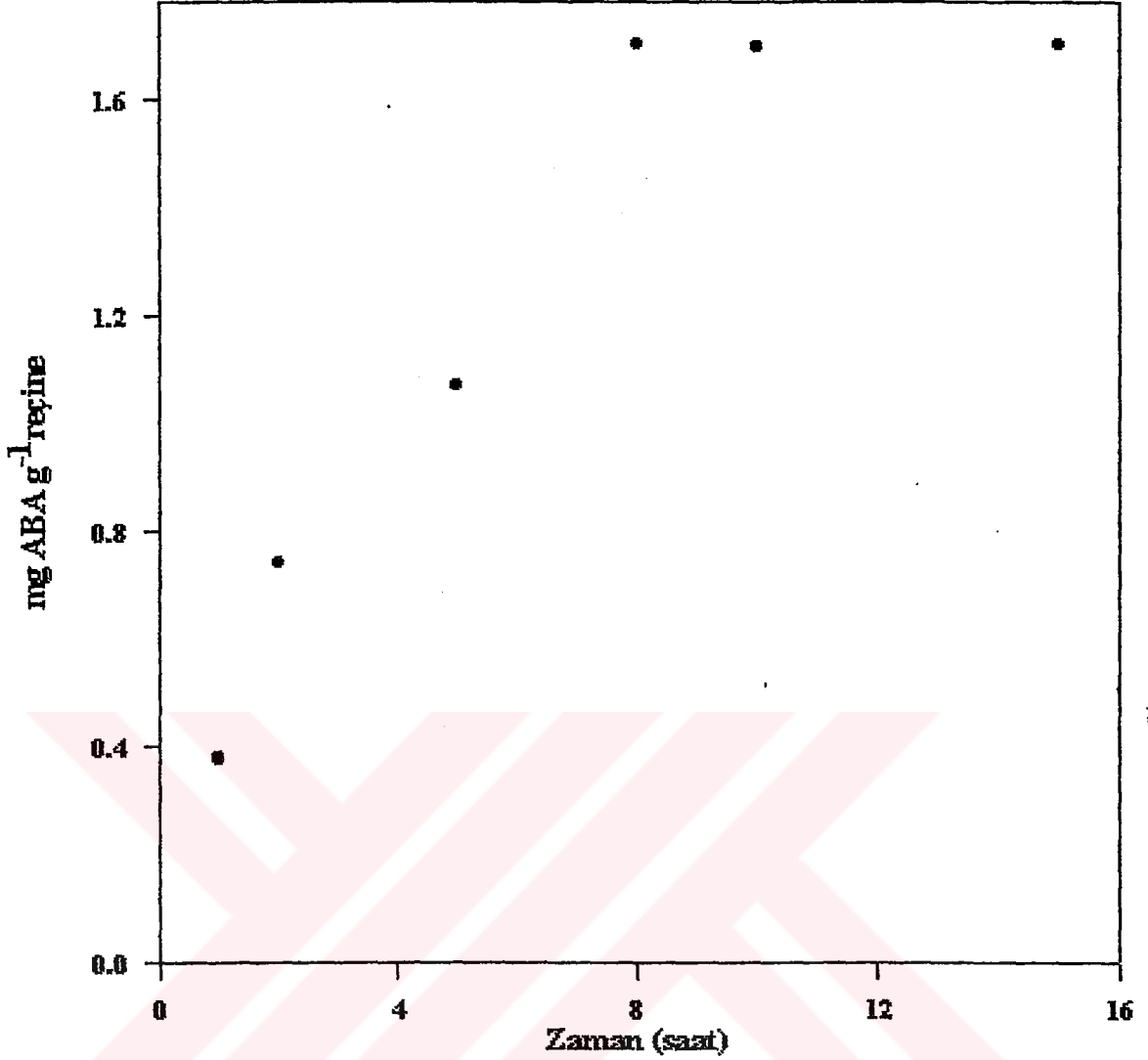


Şekil III. 3. pH'nın fonksiyonu olarak mg(ABA).g^{-1} (reçine) cinsinden adsorplanan ligand miktarları

Deneme sonucunda Amberlit XAD-4 kopolimeri üzerinde ABA adsorpsiyonunun maksimum olduğu pH değeri 3 olarak belirlendi.

III.2.2. Adsorpsiyon üzerine zaman etkisi

Adsorpsiyonun zamana bağlı olarak incelenmesi ile elde edilen sonuçlar Şekil III.4 te gösterildi. En uygun adsorplanma süresinin 8 saat olduğu bulundu.



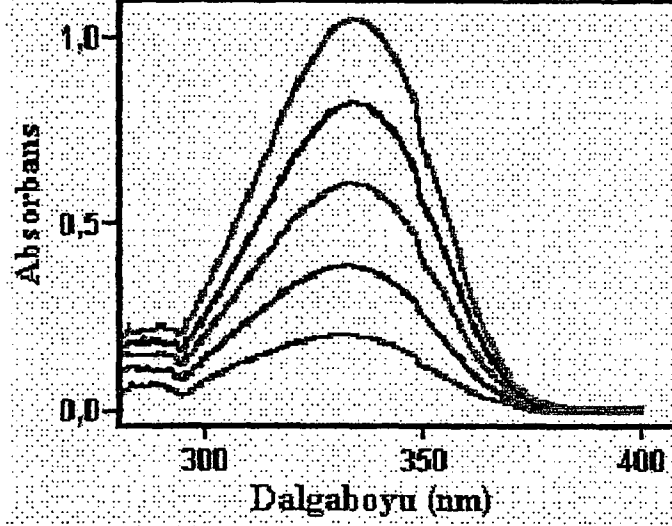
Şekil III. 4. pH'nin fonksiyonu olarak mg(ABA).g⁻¹(reçine) cinsinden adsorplanan ligand miktarları

III.2.3. Amberlit XAD-4 üzerinde adsorplanan ABA'nın stabilizasyonu

ABA adsorplanmış reçinenin 2 M HNO₃ ve 2 M NH₄OH'e karşı dayanıklı olduğu ve özelliklerini değiştirmeden defalarca kullanılabileceği saptandı. Ancak derişik alkol ve benzer yapıli organik çözücüler ligandı çözerék reçine üzerinden sıyrabilmektedir. Etil alkol:su (1:2) karışımı ise reçineye zarar vermemiştir.

III.2.4. Reçine üzerinde adsorplanan ABA'nın tayini

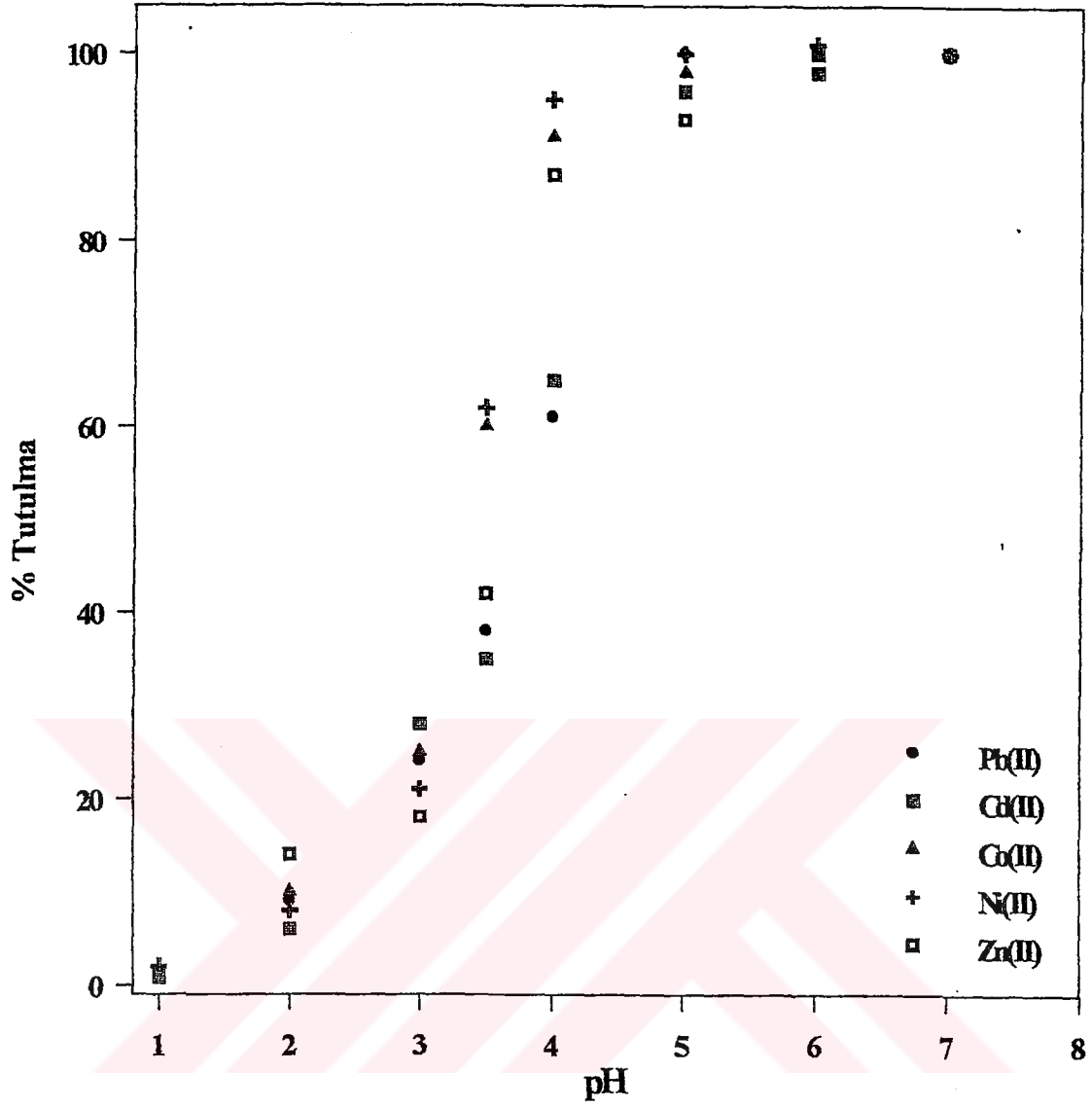
o-aminobenzoik asit tayini spektrofotometrik olarak yapıldı. o-aminobenzoik asidin etil alkoldeki çözeltisinin etil alkol körüne karşı çizilen konsantrasyon (4,0.10⁻⁵ - 2,0. 10⁻⁴) absorbans spektrumları Şekil III.5 te verildi.



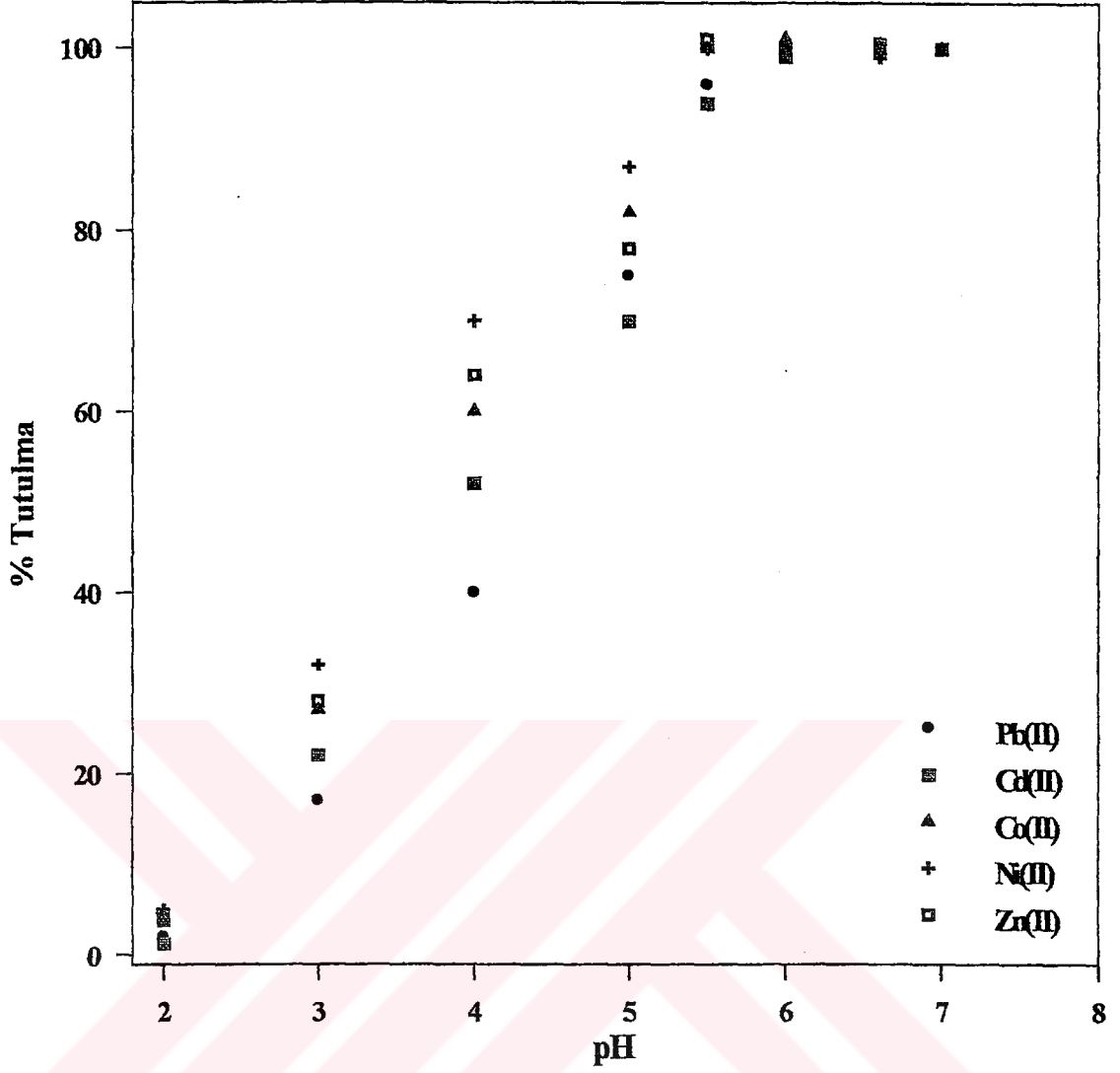
Şekil III. 5. ABA ligandının etil alkoldeki çözeltisinin etil alkol körüne karşı absorbanans spektrumları ($\lambda_{\text{max}} = 334 \text{ nm}$; $A = -0,0258 + 5340,5 C$)

III. 3. Optimum pH'in incelenmesi

p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA reçinelerinde divalent metal tutulmasının pH'ın fonksiyonu olarak incelendi. Sonuçlar Şekil III.6 ve III.7 de grafiksel olarak gösterildi. p-XAD-ABA reçinesinde kantitatif tutulmanın pH=4-7 arasında olduğu görüldü. a-XAD-ABA reçinesinde ise pH değeri 5,5-6,5 olarak saptandı. Her iki reçine için de optimum pH olarak 6 seçildi.



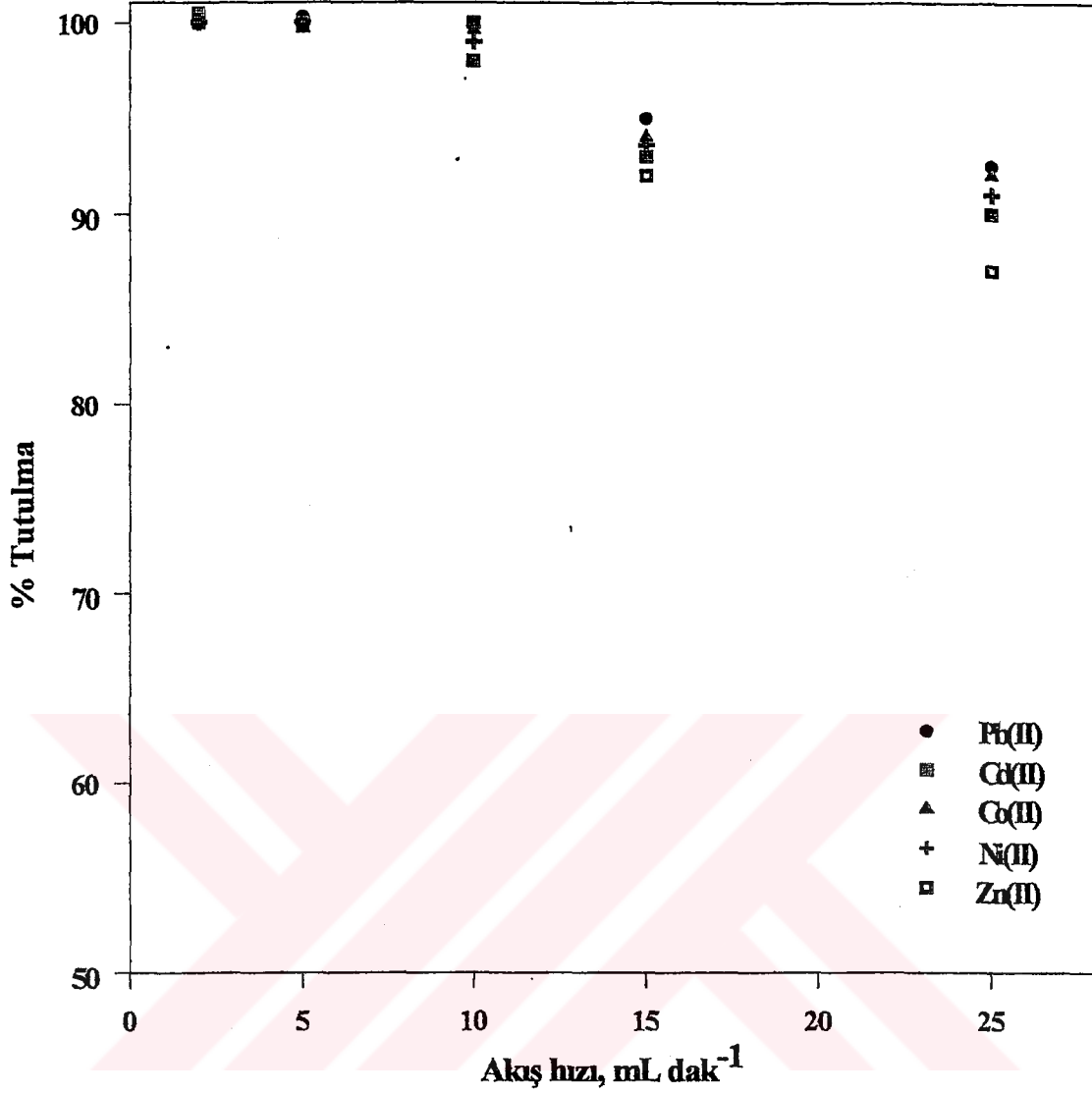
Şekil III. 6. pH'in fonksiyonu olarak p-XAD-ABA reçinesinde divalent metal tutulması (0,1 ppm metal(II) çözeltisi 3,5 g reçine yatağından geçirildi.)



Şekil III. 7. pH'nin fonksiyonu olarak a-XAD-ABA reçinesinde divalent metal tutulması (0,1 ppm metal(II) çözeltisi 1 g reçine yatağından geçirildi.)

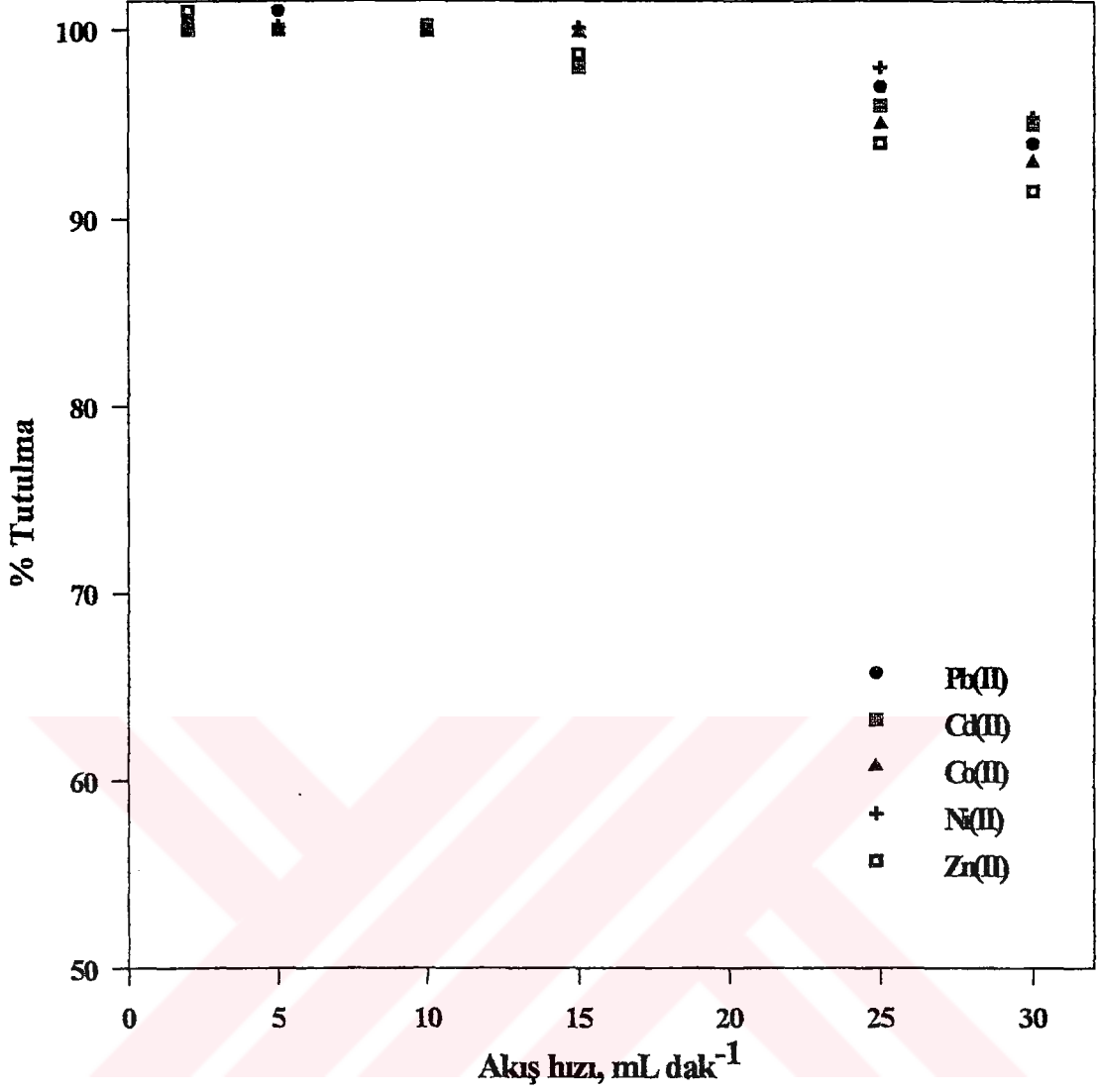
III.4. Metal tutulması üzerine akış hızının etkisinin incelenmesi

Denemeler uygulanan yöntemler bölüm II.3.5. de açıklandığı üzere gerçekleştirildi. Elde edilen bulgular p-XAD-ABA reçinesi için ve a-XAD-ABA reçineleri için ayrı ayrı grafiksel olarak gösterildi (Şekil III.8 ve Şekil III.9). p-XAD-ABA sorbenti için adsorpsiyon akış hızı geri kazanımların % 97-99 olduğu 1-15 mL min⁻¹ aralığı olarak optimize edildi. Akış hızı 15 mL dak'nın üzerine çıkarıldığında geri kazanımın kantitatif olmadığı (< % 95) görüldü (Şekil III.8).



Şekil III. 8. Akış hızının fonksiyonu olarak p-XAD-ABA reçinesinde divalent metal tutulması (0,1 ppm metal(II) çözeltisi 3,5 g reçine yatağından geçirildi.)

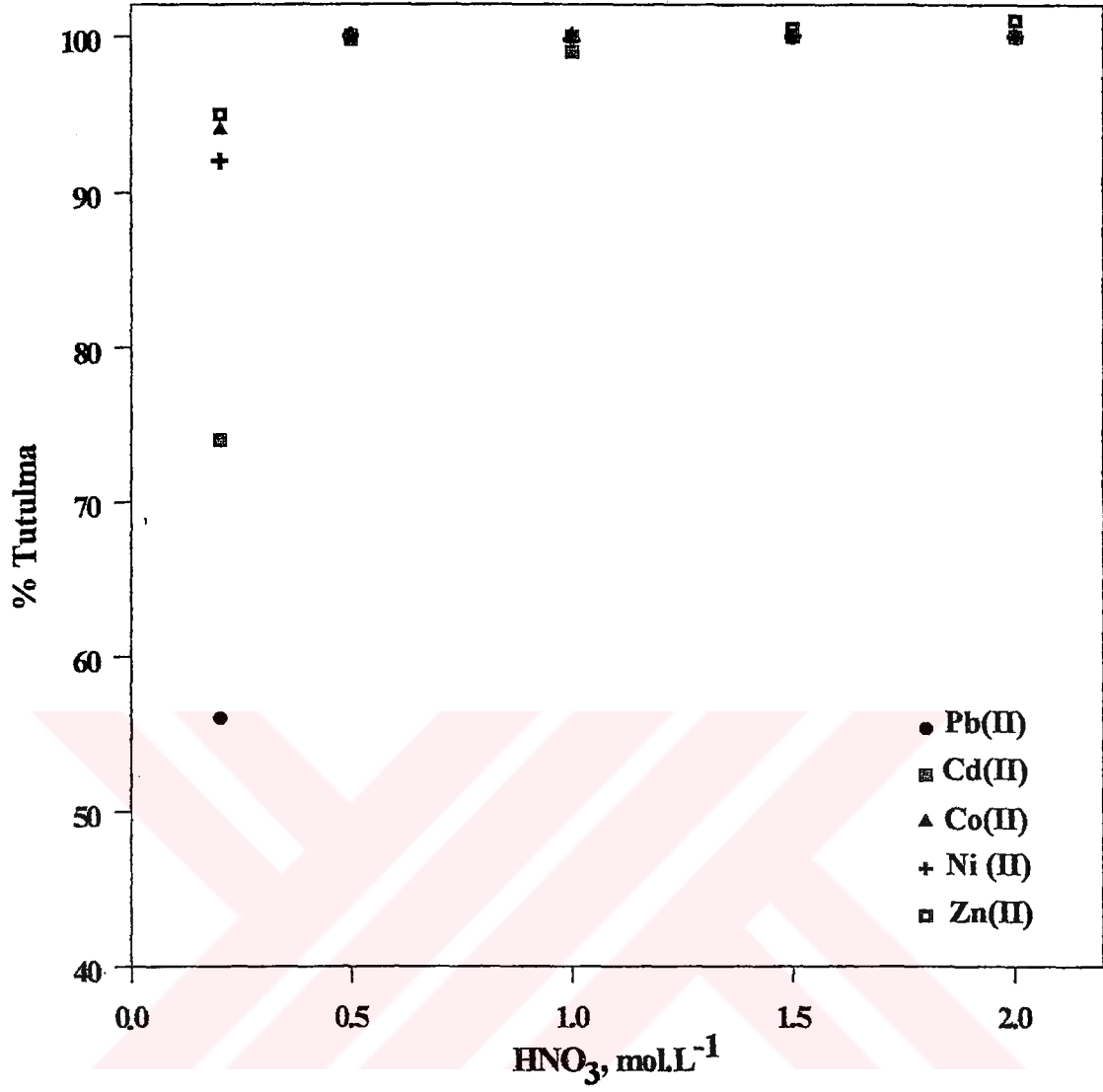
a-XAD-ABA reçinesinde ise kinetik daha hızlı olup akış hızı 1-20 mL dak⁻¹ aralığında kantitatif tutunmanın gerçekleştiği görüldü. 25 mL dak⁻¹ akış hızında ise Cd ve Zn hariç tüm metal adsorpsiyonları % 95'den büyük olmasına karşın çalışılan tüm divalent ağır metal katyonlarının kantitatif olarak birlikte tutulması amaçlandığından çalışma aralığı 1-20 mL dak⁻¹ olarak optimize edildi (Şekil III.9).



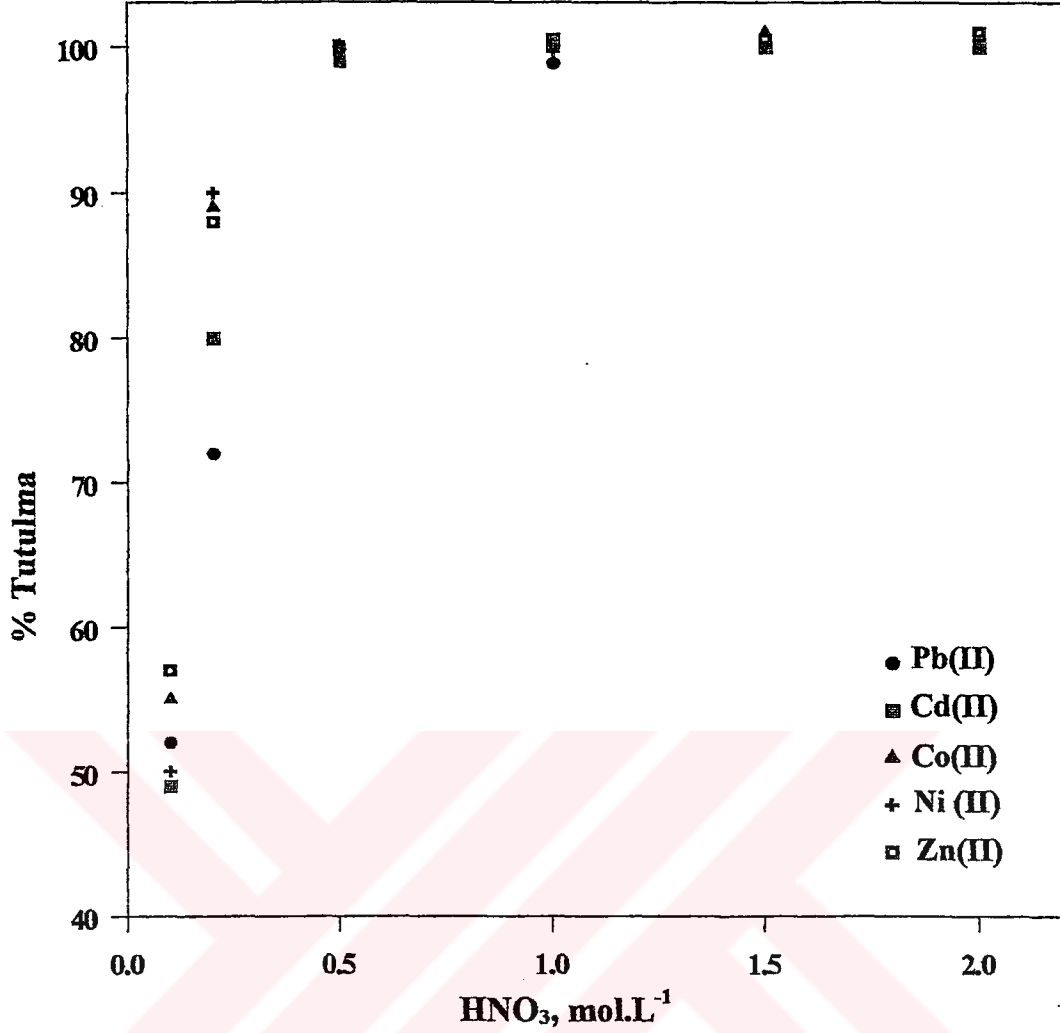
Şekil III. 9. Akış hızının fonksiyonu olarak a-XAD-ABA reçinesinde divalent metal tutulması (0,1 ppm metal(II) çözeltisi 1 g reçine yatağından geçirildi.)

III.5. Metal sıyırılmasında sıyırma çözeltisi asitliği etkisinin incelenmesi

Tutulan metallerin kantitatif sıyırılması belirtilen her iki şekilde sentezlenen reçineler için de 0,5 M'ın üzerindeki HNO₃ konsantrasyonları ile başarılıdır. Şekil III.10 da p-XAD-ABA sorbenti üzerinde tutunmuş olan metallerin sıyırılması üzerine asit konsantrasyonu etkisi gösterildi. Şekil III.11 ise a-XAD-ABA reçinesinde tekrarlanan denemenin sonuçlarını gösteren grafiklerdir. Her iki reçine üzerinde yapılacak çalışmalar için de 1 M HNO₃ sıyırma çözeltisi olarak seçildi ve 10 mL'lik hacmin kantitatif metal sıyırılması için uygun olduğu belirlendi.



Şekil III. 10. Sıyırma asit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak p-XAD-ABA reçinesinde tutulmuş olan divalent metallerin sıyırılması (3,5 g reçine yatağında tutulan metaller HNO₃ nin değişen konsantrasyonları ile sıyırıldı.)



Şekil III. 11. Eluent asit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak ABA adsorplanmış XAD reçinesinde tutulmuş olan divalent metallerin sıyırılması (1 g reçine yatağında tutulan metaller HNO₃ nin değişen konsantrasyonları ile sıyırıldı.)

III.6. İnert elektrolit (iyonik kuvvet) etkisinin incelenmesi

Doğal bir örnekte bulunması muhtemel elektrolitler (iyonik kuvvet etkisi) olan NaCl, Na₂SO₄, NaF, NaNO₃, NaClO₄, Na₂HPO₄, NaI, ve (NH₄)₂C₂O₄ (zayıf asitlerin konjuge bazlarının kullanılması durumunda çözelti pH'ın optimal pH olan 6 ya asit ile ayarlanması koşuluyla) metalin 100 katı konsantrasyonunda olması durumunda p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA reçinelerinde metal tutulmasını etkilemediği görüldü.

III.7. Metal iyonları için reçine önderişiklendirme faktörünün belirlenmesi

Metal iyonları için önderişiklendirme faktörünün belirlenmesi amacıyla polimer bağlı XAD-ABA reçinesinde bölüm II.3.8'de ifade edildiği şekilde gerçekleştirildi. İncelenen metaller için reçinenin önderişiklendirme faktörü (en seyreklik çözelti 2,5 µg L⁻¹ olacak şekilde) 150-400 arasında bulundu. Sonuçlar Tablo III.1 de toplandı.

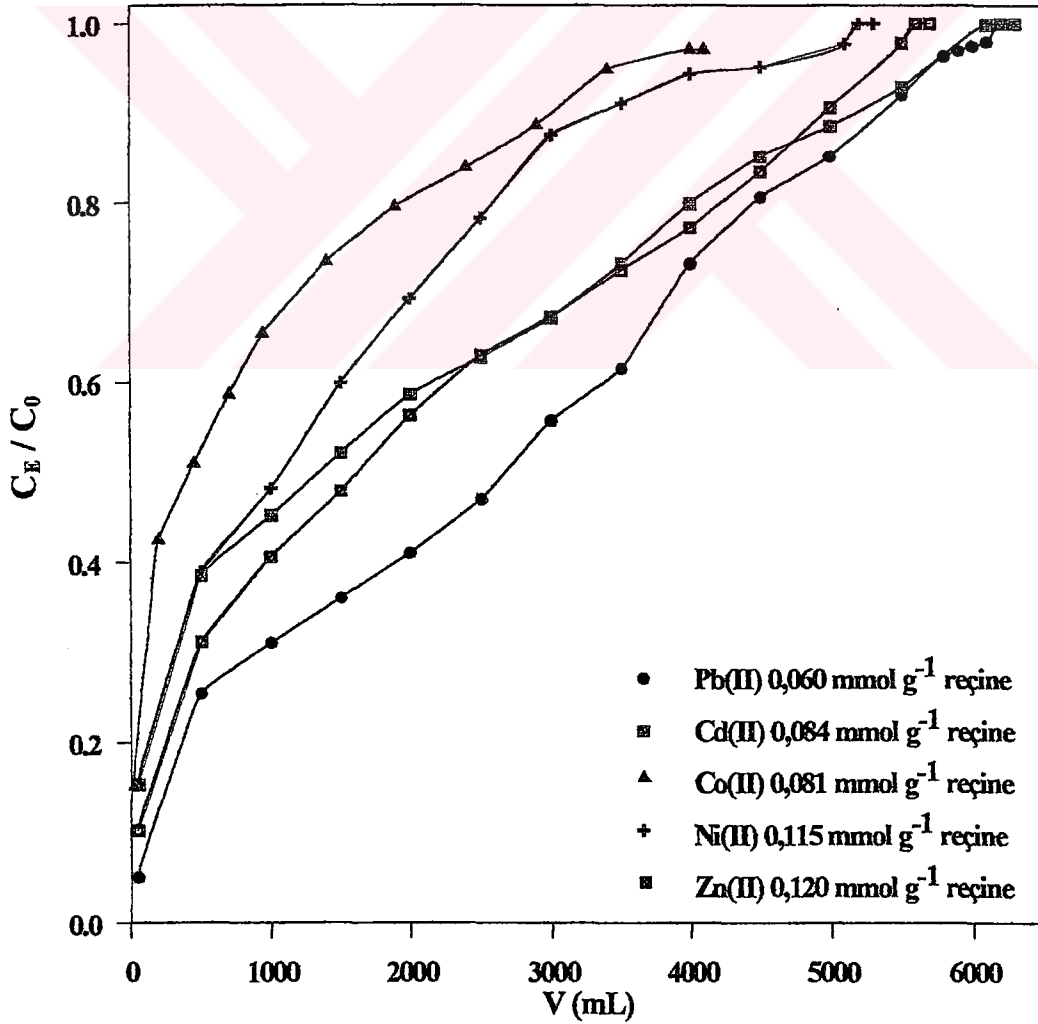
Tablo III.1. Polimer bağı XAD-ABA sorbenti için metallerin önderişiklendirme faktörü ve zenginleştirme için konsantrasyon sınırları

Metal iyonu	Çözelti için max. Kons. Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderişiklendirme faktörü	Kazanım ^(a) , %
Pb(II)	4000	2,5	400
Cd(II)	4000	2,5	400
Co(II)	1500	6,5	150
Ni(II)	2000	5,0	200
Zn(II)	4000	2,5	400

(a) Metaller 10 ml eluant hacmi (1 M HNO₃) içinde tayin edildi.

III.8. Metaller için reçinenin dinamik kapasitelerinin tayini

Denel kısım bölüm II.3.9. da anlatılmış olan şekilde, çalışılan tüm metaller için polimer bağı XAD-ABA reçinesinin kapasitesi belirlendi. Denenen iki değerlikli metal katyonları için dinamik kapasiteleri Tablo III.2 de listelendi (bkz. sayfa 73). p-XAD-ABA reçinesinde metal tutulma kapasiteleri 0,06-0,12 mmol g⁻¹ arasında değişmektedir.



Şekil III. 12. p-XAD-ABA reçinesi için metallerin dinamik kapasiteleri

III.9. Metaller için reçinenin kesikli temas kapasitesinin tayini

Bölüm II.3.10 da anlatılan şekilde her iki yolla sentezlenen reçineler için denemeler yapıldı. Denenen iki değerlikli metal katyonları için sorpsiyon %'leri zamanın fonksiyonu olarak kovalent bağlı XAD-ABA reçinesi için şekil III.12 de adsorpsiyon ile sentezlenen XAD-ABA reçinesi için şekil III.13 de gösterildi. Her iki reçide için de sorption 1 saat içinde tüm metaller için tamamlanmıştır. Kantitatif tutulma yarı zamanı Zn^{2+} hariç tüm çalışılan metaller için 15 dakikadır. Ancak Zn^{2+} için bu süre 30 dakikadır. Tüm bu yarı zamanlar ve batch kapasiteleri p-XAD-ABA reçinesinde 0,06-0,12 mmol g^{-1} olup a-XAD-ABA reçinesinde ise 0,067-0,204 aralığındadır. Sonuçlar Tablo III.2 de toplandı.

III.10. Sentetik metal karışım çözeltisinin analizi

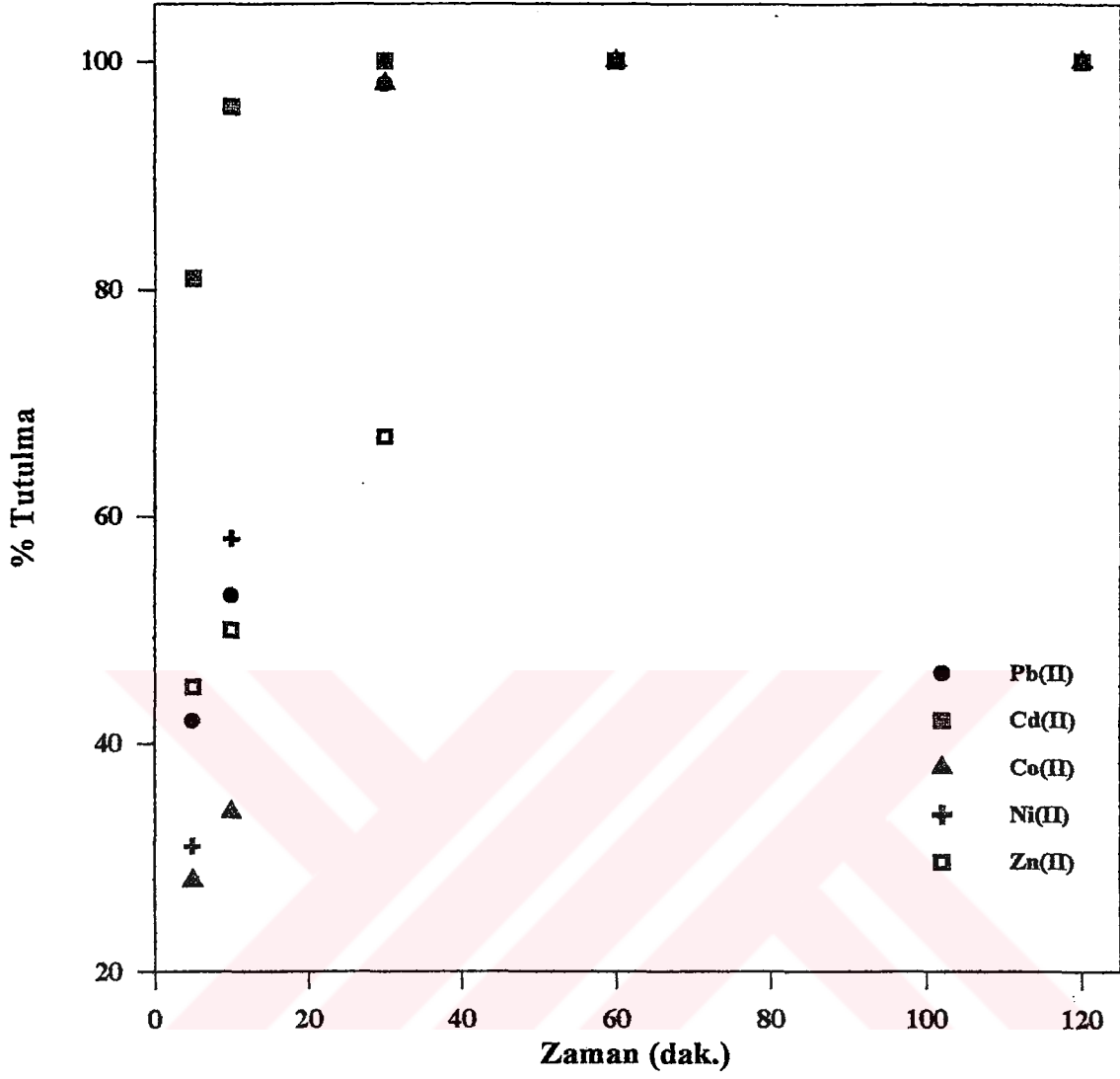
Bölüm II.3.11 de anlatılan şekilde denemeler gerçekleştirildi. 100 kat derişiklendirme sonucunda beklenen teorik değerler ve deneysel çalışmalar sonucunda bulunan metal konsantrasyonları, p-ABA-XAD reçinesi için Tablo III.3a da toplanmıştır. Geri kazanımlar normal suda %99,0-99,6 arasında, sentetik deniz suyunda ise %96,0-103,0 arasında değişmektedir. a-XAD-ABA reçinesi için elde edilen sonuçlar ise Tablo III.3b de verilmiştir. Bu reçine için sonuçlar normal suda %96-99,6 ve sentetik deniz suyunda ise % 96,8 – 99 arasında değişmektedir.

Tablo III.3a. p-XAD-ABA reçinesinde sentetik metal karışım çözeltisinin analizi (suda ve sentetik deniz suyu çözeltisinde)

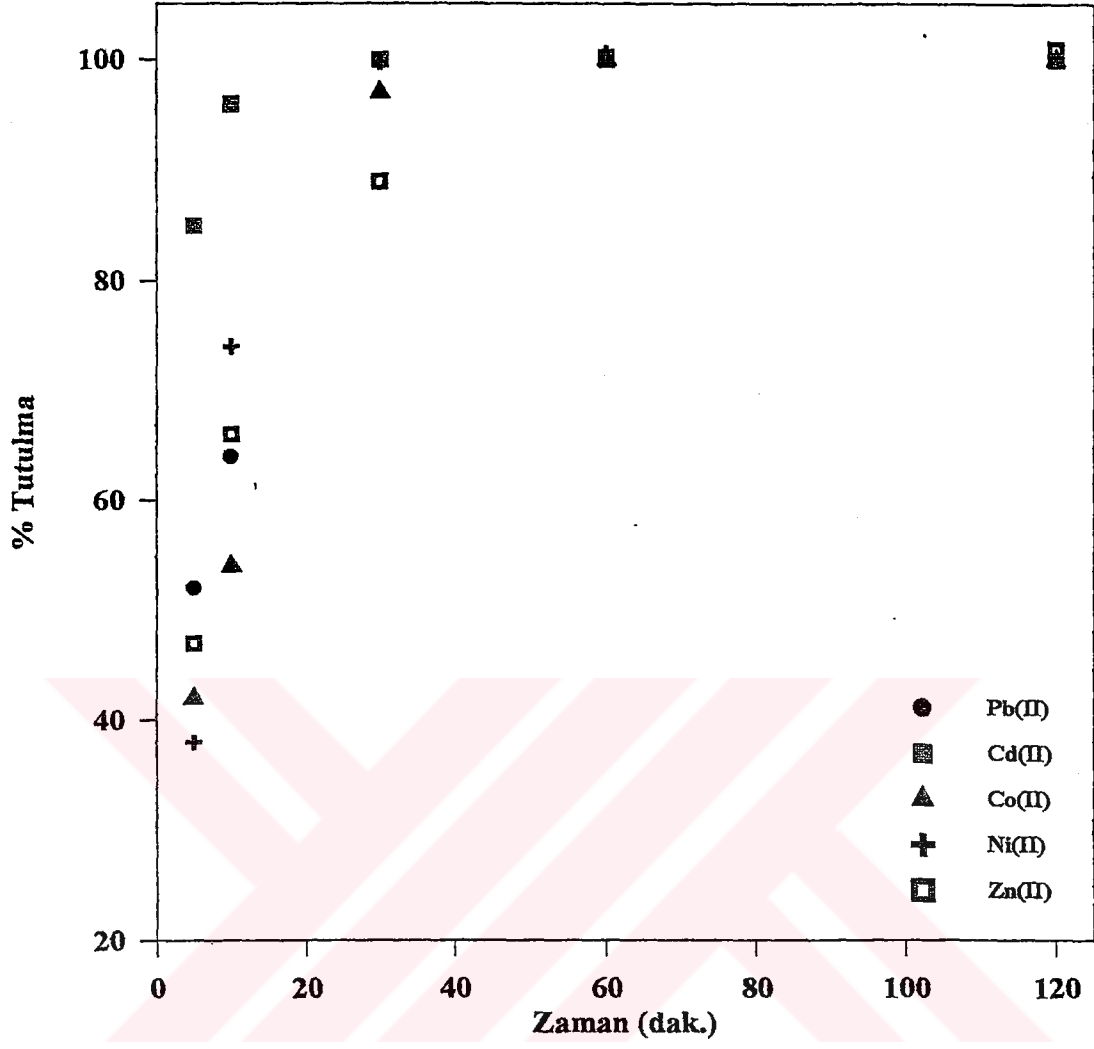
Metal iyonu	Beklenen teorik konsantrasyon ($mg L^{-1}$) (önderiştirme sonrası)	Tayin edilen gerçek kons. ($mg L^{-1}$)	Kazanım, %	Tayin edilen gerçek kons. ($mg L^{-1}$) sentetik deniz suyu çözeltisi	Kazanım, %
Pb(II)	0,5	0,49	98	0,48	96
Cd(II)	0,5	0,49	97	0,52	103
Co(II)	0,5	0,50	100	0,51	102
Ni(II)	0,5	0,50	100	0,50	101
Zn(II)	0,5	0,50	100	0,49	98

Tablo III.3b. a-XAD-ABA reçinesinde sentetik metal karışım çözeltisinin analizi (suda ve sentetik deniz suyu çözeltisinde)

Metal iyonu	Beklenen teorik konsantrasyon ($mg L^{-1}$) (önderiştirme sonrası)	Tayin edilen gerçek kons. ($mg L^{-1}$)	Kazanım, %	Tayin edilen gerçek kons. ($mg L^{-1}$) sentetik deniz suyu çözeltisi	Kazanım, %
Pb(II)	0,5	0,48	96	0,49	97
Cd(II)	0,5	0,48	96	0,50	100
Co(II)	0,5	0,49	97	0,49	98
Ni(II)	0,5	0,49	98	0,48	97
Zn(II)	0,5	0,48	95	0,49	98



Şekil III. 13. Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metallerinin p-XAD-ABA reçinesi üzerinde tutulma hızları



Şekil III. 14. Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metallerinin α -XAD-ABA reçinesi üzerinde tutulma hızları

III.11. Kömür örneği CRM 1632'nin analizi

CRM 1632'nin analizinde, 0,5 g kömür örneği bölüm II.3.12 de anlatılan şekilde çözünürleştirildikten sonra hacmi HNO₃ ile 25 mL'ye tamamlandı, 10 mL'lik bir kısım alındı, çöktürme-süzme-nötralizasyonu kapsayan işlemlere tabi tutuldu ve sonuçta saf su ile 100 mL'ye seyreltildi. Böylece eser elementlerin konsantrasyonları bir çoğu alevli AAS ile doğrudan tayin edilemeyecek kadar seyreltilmiş oldu. İşlemin ardından metal konsantrasyonları her iki reçineyi içeren kolonlarda ayrı ayrı 5 kat değiştirildi (100 mL çözeltideki metaller adsorplanıp 20 mL asit ile sıyrıldı). Kolonda derişiklendirilen metaller yukarıda belirtilen şekilde sıyrılarak tayin edildi. Böylece önerilen metodun en az 4 eser element için geçerliliği kanıtlandı. Sonuçlar tablo III.4 te toplandı.

III.12. Metodun göl suyuna uygulanması

p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA reçineleri Küçükçekmece (tuzlu su) Gölü'nden Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metallerinin önderişiklendirilmesinde kullanıldı. Metal tayinleri bölüm II.3.13 de anlatılan şekilde gerçekleştirildi. Metal tayinleri standard katkı metodu ile doğrulandı. Sonuçlar Tablo III.5 te gösterildi Denenen metal iyonları için relatif standard sapma aralığı % 2,1-3,5 olarak belirlendi.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHÜRÜ

Tablo III.2. (Dinamik ve batch) kapasitesi ve kantitatif tutulma yarı zamanı.

Metal iyonu	Dinamik kapasite (mmol M ²⁺ ·g ⁻¹ reçine) (p-XAD- ABA için)	Kesikli temas kapasitesi (mmol M ²⁺ ·g ⁻¹ reçine) (p-XAD-ABA için)	Kesikli temas kapasitesi (mmol M ²⁺ ·g ⁻¹ reçine) (a-XAD-ABA için)	Kant. tutulma yarı zamanı, t _{1/2} , dak. (p-XAD-ABA için)	Kant. tutulma yarı zamanı, t _{1/2} , dak. (a-XAD-ABA için)
Pb(II)	0,06	0,06	0,07	15	15
Cd(II)	0,08	0,08	0,09	15	15
Co(II)	0,08	0,09	0,12	15	15
Ni(II)	0,12	0,12	0,13	15	15
Zn(II)	0,12	0,12	0,20	30	30

Tablo III.4. p-XAD-ABA ve a-XAD-ABA reçinelerinde CRM 1632'nin analiz sonuçları

Metal iyonu	CRM de bildirilen kons. (µg g ⁻¹)	Kolonda		Eluattaki (20 p-XAD-ABA reçinesi ile CRM'de bulunan kons. (µg g ⁻¹) ^c (ortalama değerler)		a-XAD-ABA reçinesi ile CRM'de bulunan kons. (µg g ⁻¹) ^c (ortalama değerler)
		adsorplanan çözeltideki (100 mL hacim için) kons.(µg mL ⁻¹)	mL'lik hacimde) kons. (µg mL ⁻¹) (ortalama değerler)	reçinesi ile CRM'de bulunan kons. (µg g ⁻¹) ^c (ortalama değerler)	CRM'de bulunan kons. (µg g ⁻¹) ^c (ortalama değerler)	
Zn (II) ^a	37±4	0,074	0,37	33±5	35±7	
Pb (II) ^a	30±9	0,06	0,30	28±3	31±2	
Ni (II) ^a	15±1	0,03	0,15	17 ^d ±3	14 ^d ±3	
Cd (II) ^a	0,19±0,03	4,0x10 ⁻⁴	2,0x10 ⁻³	0,15 ^d ±0,05	0,22 ^d ±0,07	
Co (II) ^b	6	0,012	0,06	7 ^d ±2	5,2 ^d ±1	

^a U.S. National Bureau of Standards (NBS) tarafından en az iki analitik teknik ile gerçekleştirilen 4-17 ölçüm sonucuna dayanan sertifikalı konsantrasyonlar.

^b NBS tarafından referans olmayan analitik metodlarla yapılan ölçümler sonucunda bildirilen konsantrasyon.

^c 3 ölçümün ortalaması.

^d Standart katkı yöntemiyle yapılan ölçümler sonucu bulunan değerler.

Tablo III.5. p-XAD-ABA reçinesi ile Küçük Çekmece (tuzlu göl) suyunda metal analizi

Metod	Pb		Cd		Co		Ni		Zn	
	Kons ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Kons ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Kons ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Kons ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Kons ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)
Direkt (p-XAD-ABA)	4,3	3,1	-	-	2,5	3,2	2,9	2,3	8,15	2,8
Standart katkı (p-XAD-ABA)	4,5	2,9	-	-	2,3	3,5	2,7	2,1	8,12	2,7
Direkt (a-XAD-ABA)	2,0	3,3	-	-	3,9	2,7	4,1	3,3	10,1	3,2
Standart katkı (a-XAD-ABA)	2,5	3,0	-	-	3,3	3,1	3,7	3,1	10,4	2,9

IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

XAD-4 kopolimeri üzerine ABA adsorplanmasında pH etkisi incelendiğinde farklı pH larda yapılan adsorpsiyon denemelerinde en yüksek adsorpsiyon değerlerine 2,5-4,5 aralığında ulaşılmıştır. Adsorpsiyonun maksimum olduğu pH değeri ise 3 olarak belirlenmiştir. Aromatik bir karboksilik asit olan o-aminobenzoik asidin pKa değeri 4,94 tür. Yapısında amino ve karboksil grupları bulunan o-aminobenzoik çok düşük pH değerlerinde amino üzerinden proton alarak katyonik forma dönüşebilir. Yüksek pH değerlerinde ise karboksil grubundaki protonu kaybederek anyonik forma geçebilir. Yukarıda belirtilen pH aralığında o-aminobenzoik asit konsantrasyonu büyük oranda moleküler formdadır. Bu durum hidrofobik karakterdeki maddeleri kolaylıkla adsorplarken iyonik maddelerin adsorpsiyonunun güç olduğu Amberlit XAD-4 kopolimerik reçinesinde adsorpsiyonun pH a bağımlı olmasını açıklayabilir.

XAD-4 kopolimeri üzerine ABA adsorplanmasında zaman etkisinin incelenmesi sonucunda Adsorpsiyonun 8 saatin üzerinde maksimum değere ulaştığı görülmüştür. Bu durum adsorpsiyonun yavaş olduğunu düşündürmektedir.

Divalent metal tutulmasının pH'ın fonksiyonu olarak incelenmesi sonucunda bölüm III.3 te de gösterildiği gibi p-AXD-ABA reçinesinde kantitatif tutulmanın pH=4-6 a-XAD-ABA reçinesinde ise 5,5-6,5 arasında olduğu görüldü. Sulu çözeltilerde o-aminobenzoik asit ile metaller arasındaki kompleksleşmenin nötral yada zayıf asidik bölgede gerçekleştiği bilinmektedir. Bu durum reçine üzerinde tutturulmuş ligandın sulu çözeltilerdekine benzer bir mekanizmayla çalıştığı şeklinde yorumlanabilir. Doğal su örneklerinde daha çok rastlanan pH olduğu için optimal pH olarak 6 seçilmiştir. Bu durumda sentezlenen reçine ile zayıf asidik veya nötral pH'larda sulu ortamlardan divalent geçiş metallerini tutularak önderişiklendirilmesi mümkün olmuştur. Adsorpsiyon pH ilişkisi reçinenin spesifik bir metale karşı seçicilik göstermek yerine denenen tüm metalleri toplayabileceğini göstermiştir.

Metal iyonlarının reçinede tutulmasında, akış hızı p-XAD-ABA reçinesi için bölüm III.4 de gösterildiği üzere geri kazanımların % 97-99 olduğu 1-15 mL dak⁻¹ olarak optimize edildi. a-XAD-ABA reçinesinde ise kinetik daha hızlı olup 1-20 mL dak⁻¹ arasındaki akış hızlarında tutulma kantitatifdir. Kovalent bağlı reçinelerde sterik engelleme kinetiği yavaşlattığı bilinmektedir. Her iki şartta sentezlenen reçine literatürdeki pek çok benzer kelatlayıcı reçine ile karşılaştırıldığında kinetiğin ortalama değerlerin üzerinde olduğu görülmektedir.

Tayin edilen metaller arasında bulunan Pb(II) nin klorürlü ortamda çökme olasılığından kaçınmak için sıyırmada daha yaygın olan HCl yerine HNO₃

kullanılmıştır. Bölüm III.5 te de gösterildiği gibi her iki reçine içinde 0,5 M üzerindeki konsantrasyonlarda 10 mL asit ile kantitatif geri kazanım mümkün olmuştur. Sıyırma kullanılan asidin hacminin az olması önderişiklendirme faktörünü arttırmıştır.

İncelenen metaller için reçinenin önderişiklendirme faktörü Tablo III.1 de de gösterildiği gibi (en seyreltik çözelti 2,5 ng mL⁻¹ olacak şekilde) 150-400 arasında bulunmuştur. Benzeri reçineler ile kıyaslandığı zaman oldukça düşük bir derişiklendirilebilir minimum konsantrasyon ve yüksek önderişiklendirme faktörü elde edilmiştir.

Denenen iki değerlikli metal katyonları için elde edilen kapasiteler tablo III.2 de de gösterildiği gibi p-XAD-ABA reçinesi için 0,059-0,116 mmol M²⁺ g⁻¹ ve a-XAD-ABA reçinesi için 0,067-0,204 mmol M²⁺ g⁻¹ reçine arasında değişmekte olup literatürde mevcut benzer şekilde sentezlenmiş kelatlayıcı iyon değiştiricilerle kıyaslandığında tatminkardır.

Denenen iki değerlikli metal katyonları için sorpsiyon %'leri zamanın fonksiyonu olarak tablo III.2 de gösterilmiştir. Sorption 1 saat içinde tüm metaller için tamamlanmıştır. Kantitatif tutulma yarı zamanı Zn²⁺ hariç tüm çalışılan metaller için 15 dakikadır. Ancak Zn²⁺ için bu süre 30 dakikadır. Bu açıdan bakıldığı zaman reçinenin toplam kapasitesinin yarısına ulaşması için geçen sürelerin uzun sayılabileceğini söylemek doğrudur.

Özet olarak tablo I.2 de yer alan benzer çalışmalar ile sentezlenen p-XAD-ABA reçinesi şu şekilde kıyaslanabilir.

- **XAD-2-kromotropik asit** reçinesi Pb(II) derişiklendirilmesinde kullanılmıştır bu reçinede yapılan çalışma ile kıyaslandığında sentezlenen reçinenin Pb(II) kapasitesinin daha düşük olduğu buna karşılık akış hızları ve derişiklendirilebilir alt sınırın aynı olduğu görülmüştür. Önderişiklendirme faktörü ise sentezlenen reçinede 2 kat daha fazladır. Önerilen metotda kantitatif tutulma yarı zamanı daha uzundur.
- **XAD-2-pirokateşol** reçinesi ve sentezlenen reçine ortak olarak çalışılan metaller Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) dir. Bu metaller açısından inceleme yapıldığında sentezlenmiş olan reçinede tüm metaller için kapasitenin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda sentezlenen reçinede çok daha yüksek akış hızlarında kantitatif metal tutulmasının gerçekleşmesi metodun bir diğer üstünlüğünü oluşturmaktadır. Önderişiklendirme işleminin gerçekleştirilebildiği en düşük konsantrasyon sınırı da önerilen metod için 2-4 kez daha düşüktür. Buna bağlı olarak sentezlenen reçinede önderişiklendirme faktörleri de birkaç kat fazladır. Önerilen metotda kantitatif tutulma yarı zamanı daha uzundur.

- **XAD-2-tiron** reçinesi ile sentezlenen reçinede ortak olarak çalışılmış olan metaller; Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) dir. Çalışılan tüm metal iyonları için sentezlenen reçinede çok daha yüksek akış hızlarında kantitatif tutunma sağlanmıştır. Ayrıca derişiklendirilebilen en düşük konsantrasyonlar 2-10 kat daha seyreltiktir. Önerdiğimiz metotta önderişiklendirme faktörü de çok daha yüksektir. Ancak metal tutulma kapasiteleri daha düşüktür ve sentezlenen reçinede kantitatif tutulma yarı zamanı daha uzundur.
- **XAD-2-5-palmitoil-8-hidroksikinolin** reçinesi: Ortak olarak çalışılan metaller Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) dir. Burada da akış hızlarının yakın olmasına karşılık sentezlenen reçinede derişiklendirilebilir alt sınır daha düşük ve önderişirme faktörü daha yüksektir. Metal tutulma kapasiteleri her iki reçinede de birbirine yakındır. Önerilen metotta kantitatif tutulma yarı zamanı daha uzundur.
- **XAD-2-o-aminofenol** reçinesi: Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) ile bu reçinede de çalışılmıştır. Reçinede metal tutulma kapasiteleri sentezlenenden daha yüksek, derişiklendirilebilir alt konsantrasyon sınırı ise hemen hemen aynıdır ancak önerilen metod ile daha yüksek önderişiklendirme faktörleri elde edilmiş ve çok daha yüksek akış hızlarında çalışmak mümkün olmuştur. Kantitatif tutulma yarı zamanları her iki reçinede birbirine çok yakındır.
- **XAD-2-o-vanilintiyosemikarbazon** reçinesi: Her iki reçinede de çalışılan ortak metaller Zn(II) ve Pb(II) dir. Sentezlenen reçine her iki metal için de daha yüksek bir kapasite ve önderişiklendirme faktörünü daha yüksek akış hızları ile sağlamıştır. Derişiklendirilebilen alt konsantrasyon limiti önerilen metotta Zn(II) için 8, Pb(II) için ise 20 kat daha düşüktür. Önderişiklendirme faktörü de Zn için 3, Pb için 4 kat daha yüksektir. Önerilen metotta metallerin kantitatif tutulma yarı zamanları daha uzundur.
- **XAD-2-alizarin red-S** reçinesi: Her iki reçinede de çalışılan metaller Zn(II), Cd(II), Ni(II) ve Pb(II) dir. Önerilen metot kapasite, akış hızı, derişiklendirilebilen alt konsantrasyon limiti ve önderişiklendirme faktörleri açısından oldukça üstündür.
- **XAD-16-DMBP** reçinesi: Çalışılmış olan ortak metaller Ni(II), Cd(II), Pb(II), Co(II) dir. Bu reçineye göre önerilen metodun metal tutma kapasitesi oldukça düşüktür. Akış hızlarının ise hemen hemen aynı olduğu saptanmıştır. Derişiklendirilebilir en düşük konsantrasyon ve önderişiklendirme faktörleri de birbirine çok yakındır. Önerilen metotta kantitatif tutulma yarı zamanları ise daha uzundur.
- **XAD-16-1,3-dimetil-aminopropan-1 ol** reçinesi: Çalışılan ortak metaller Pb(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Zn(II) dir. Bu reçine kapasite açısından sentezlenen reçineden daha üstün olmasına rağmen önerilen metot da akış hızı ve derişiklendirilebilir alt konsantrasyon limiti açısından avantaj sağlamaktadır. Önerilen metotta kantitatif tutulma yarı zamanları daha uzundur.

Tablo I.3 de yer alan benzer çalışmalar ile sentezlenen a-XAD-ABA reçinesi karşılaştırıldığında ise tabloda yer alan adsorpsiyon yoluyla sentezlenmiş reçinelerden önerilen metodun reçine kapasitesi ve derişiklendirilebilir alt konsantrasyon sınırı açılardan daha üstün olduğu görülmektedir.

Sonuç şöyle ifade edilebilir. Genel olarak bilinen adı antranilik asid olan o-aminobenzoik asidin Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb ve Zn ile stabil kompleksler verdiği bilinmektedir. Ligandın bu metaller ile verdiği kompleksler metallerin çöktürülerek sulu çözeltilerden ayrılmasında kullanılabilir [96]. Sentetik metal karışımı, CRM 1632 ve gerçek örnek ile yapılan çalışmalar sonucunda ligandın XAD kopolimeri üzerinde de divalent metal katyonlarına karşı etkin olabileği düşünölmektedir. Reçineler Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metallerine karşı tuzlu su gibi kompleks örnek çözeltilerde oldukça yüksek bir akış hızıyla bile göreceli olarak yüksek bir önderişiklendirme faktörü ve kapasite göstermiştir.

V. KAYNAKLAR

1. GREENWAY G.M., NELMS S.M., SKHOSANA I., DOLMAN S.J.L., (1996), "A comparison of preconcentration reagents for flow injection analysis flame atomic spectrometry", *Spectrochim. Acta B* 51, 1909-1915.
2. NELMS S., GREENWAY G.M., KOLLER D., (1996), "Evaluation of Controlled-pore Glass Immobilized Iminodiacetate as a Reagent for Automated On-line Matrix Separation for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 907-912.
3. FERRARELLO C.N., BAYÓN M.M., ALONSO J.I.G., SANZ-MEDEL A., (2001), "Comparision 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 ultratrace multi-element determinations in sea-water", *Anal. Chim. Acta*, 429, 227-235.
4. TEWARI P.K., SINGH A.K., (2002), "Preconcentration of lead with Amberlit XAD-2 and Amberlit XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 56, 735-744.
5. SIRIRAKS A., KINSTON H.M., RIVIELLO J.M., (1990), "Chelation ion chromatography as a method for trace elemental analysis in complex environmental and biological samples", *Anal. Chem.*, 62, 1185-1193.
6. SARZANINI C., BRUZZONITI M.C., (2001), "Metal species determination by ion chromatography", *Trends Anal. Chem.*, 20, 304-310
7. WOILLOUD R.G., SALONIA J.A., OLSINA R.A., MARTINEZ L.D., (2002), "On-line pre-concentration system for vanadium determination in drinking water using flow injection-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 420, 73-79
8. FERREIRA S.L.C., LEMOS V.A., MOREIRA B.C., COSTA A.C.S., SANTELLI R.E., (2000), "An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectroscopy", *Anal. Chim. Acta*, 403, 259-264

9. TEWARI P.K., SINGH A.K., (2001), "Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlit XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)", *Talanta*, 53, 823-833
10. FERREIRA S.L.C., de BRITO C.F., DANTAS A.F., de ARAÚJO N.M.L., COSTA A.C.S., (1999), "Nickel determination in saline matrices by ICP-AES after sorption on Amberlit XAD-2 loaded with PAN", *Talanta*, 48, 1173-1177.
11. FERREIRA S.L.C., de BRITO C.F., (1999), "Separation and Preconcentration of Cobalt after Sorption onto Amberlit XAD-2 Loaded with 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol", *Anal. Sci.*, 15, 189-191.
12. BRAJTER K., OLBRYCH-ŚLESZYŃSKA, STAŚKIEWICZ M., (1988), "Preconcentration and separation of metal ions by means of amberlit XAD-2 loaded with pyrocatechol violet", *Talanta*, 35, 65-67.
13. KUMAR M., RATHORE D.P.S., SINGH A.K., (2000), "Metal ion enrichment with Amberlit XAD-2 functionalized with Tiron: analytical applications", *Analyst*, 125, 1221-1226.
14. FÍLIK H., (2002), "Metal ion preconcentration with amberlit XAD-2 functionalized 5-palmitoyl-8-hydroxyquinoline and its analytical applications", *Anal. Letters*, 35, 881-894.
15. KUMAR M., RATHORE D.P.S., SINGH A.K., (2000), "Amberlit 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
16. PEARSON R.G., (1963), "Hard and soft acid and bases", *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3539.
17. MYASOEDOVA G.V., ANTOKOL'SKAYA I.I., SAVVIN S.B., (1985), "New chelating sorbents for noble metals", *Talanta*, 32, 1105-1112.
18. KANTIPULY C., KATRAGADDA S., CHOW A., GESSER H.D., (1990), "Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals", *Talanta*, 37, 491-517.

19. JONES P., NESTERENKO P.N., (1997), review, "High-performance chelation ion chromatography : A new dimension in the separation and determination of trace metals", *J. Chromatogr. A*, 789, 413-435.)
20. De DARDEL F., ARDEN T.V., (1985), "Ion exchangers", 393-459, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Basım, Wiley Interscience, New York.):
21. GARG B.S., SHARMA R.K., BHOJAK N., MITTAL S., (1999), "Chelating resins and their applications in the analysis of Trace metal ions", *Microchem. J.*, 61, 94-114).
22. ADAMS B.A., HOLMES E.L., (1935), *J. Soc. Chem. Ind*, 54, 1-6T.
23. KETTELE B.H., BOYD G.E., (1947), "The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. IV. The Separation of the Yttrium Group Rare Earths", *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2800-2812.
24. ERLÉNMYER H., DAHN H., (1939), *Helv. Chim. Acta* 22, 1369.
25. HUBBARD K. L., FINCH J. A., DARLING G. D., (1998), review "Polymers with pendant vinyl groups, including poly(divinylbenzene-co-ethylvinilylbenzene)", *Reac. and Func. Polym.*, 36, 1-16.
26. BOYD G. E., VASLOW F., LINDENBAUM S., (1967), "Thermodynamic quantities in the exchange of zinc with sodium ions in variously cross-linked polystyrene sulfonate cation exchangers at 25.degree", *Phys. Chem.*, 71, 2214-2219.
27. HELFFRICH F., (1965), "Ion-Exchange Kinetics. V. Ion Exchange Accompanied by Reactions", *Phys. Chem.*, 69, 1178-1187.
28. CHANDA M., REMPEL G.L., (1993), "Polyethyleneimine adduct of poly(vinyl benzaldehyde): A highly selective sorbent for iron(III)", *React. Polym.*, 19, 213-223.
29. DENİZLİ A., SALİH B., PİŞKİN E., (1996), "Alkali Blue 6B-attached poly(EGDMA-HEMA) microbeads for removal of heavy-metal ions", 29, 11-19.

30. SCHILDE U., KRAUDEL T. H., UHLEMANN E., (1994), "Separation of the oxoanions of germanium, tin, arsenic, antimony, tellurium, molybdenum and tungsten with a special chelating resin containing methylaminoglucitol groups", *React. Polym.*, 22, 101-106.
31. FENG M., Van Der DOES L., (1994), "Iron(III)-chelating resins X. Iron detoxification of human plasma with iron(III) -chelating resins", *React. Polym.*, 23, 63-69.
32. YI-YONG C., XING-ZHONG Y., (1994), "Synthesis and properties of 1-(2-aminoethyl)piperazine resin used in the sorption of the platinum group and gold ions", *React. Polym.*, 23, 165-172.
33. Van BERKEL P.M., DRIESSEN W.L., SHERRINGTON D.C., ZITSMANIS A., (1995), "Metal-ion binding affinity of azole-modified oxirane and thiirane resins", *React. Func. Polym.*, 27, 15-28.
34. Van BERKEL P.M., DIJKSTRA D.J., REEDIJK J., SHERRINGTON D.C., (1995), "Selective and rapid uptake of Cu(II) by bis(benzimidazole) modified oxirane and thiirane resins", *React. Func. Polym.*, 28, 39-54.
35. CHANDA M., REMPEL G.L., (1995), "Selective chromate recovery with quaternized poly(4-vinylpyridine)", *React. Polym.*, 21, 77-88.
36. BEAUVAIS R.A., ALEXANDRATOS S.D., (1998), review, "Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: an overview", *React. Polym.*, 36, 113-123.
37. WEIPING L., RUOWEN F., YUN L., HANMIN Z., (1994), "Preparation of amidoxime group-containing chelating fibers and their gold absorption properties. II. A preliminary investigation of the absorption behavior of Au³⁺ onto chelating fibers containing amidoxime groups", *React. Polym.*, 22, 1-8.
38. ZHANG B-W., FISCHER K., BIENIEK D., KETTRUP A., (1993), "Synthesis of amidoxime-containing modified starch and application for the removal of heavy metals", *React. Polym.*, 20, 207-216.
39. SHAH R., DEVI S., (1996), "Preconcentration of mercury(II) on dithizone anchored poly(vinyl pyridine) support", *React. Funct. Polym.*, 31, 1-9.

40. MONTEBAULT V., FOLLIOT V., SOUTIF J.C., BROSSE J.C., (1994), "Synthesis of chelating molecules as agents for magnetic resonance imaging : 2. Synthesis and complexing properties of N-acryloyl diethyl iminodiacetate copolymers", *React. Polym.*, 22, 81-89.
41. AGRAWAL Y.K., RAO K.V., (1996), "Synthesis, complexation and ion-exchange reactivity of polymethacrylohydroxamic acid", *React. Funct. Polym.*, 31, 225-235.
42. HARON MD. J., ZIN WAN YUNUS W. MD. DESA M.Z., KASSIM A., (1994), "Synthesis and properties of poly(hydroxamic acid) from crosslinked poly(methacrylate)", *Talanta*, 41, 805-807.
43. YAMASHITA K., KURITA K., OHARA K., TAMURA K., NANGO M., TSUDA K., (1996), "Syntheses of thiocrown ethers polymers and their application for heavy metal ion adsorbents", *React. Funct. Polym.*, 31, 47-55.
44. PATEL J.R., SUTARIA D.H., PATEL M.N., (1994), "Physicochemical study of complexation and ion-exchange properties of 2-hydroxy-4-ethoxypropionophenone-ethylene glycol polymer", *High Perform. Polym.*, 6, 123.
45. PATEL J.R., SUTARIA D.H., PATEL M.N., (1995), "Ion-exchanging properties and coordinating behaviour of poly [3,5 - (1 - propio - 2,4 - dihydroxy phenylene) butylene]", *React. Polym.*, 25, 17-23.
46. FUJIWARA M., MATSUSHITA T., KOBAYASHI T., YAMASHOJI Y., TANAKA M., (1993), "Preparation of an anion-exchange resin with quaternary phosphonium chloride and its adsorption behaviour for noble metal ions", *Anal. Chim. Acta*, 274, 293-297.
47. CONGOST M.A., SALVATIERRA D., MARQUÈS G., BOURDELANDE J.L., FONT J., VALIENTE M., (1996), "A novel phosphine sulphide functionalized polymer for the selective separation of Pd(II) and Au(III) from base metals", *React. Funct. Polym.*, 28, 191-200.
48. MÉNARD L., FONTAINE L., BROSSE J.C., (1994), "Synthesis and preliminary evaluation of chelating resins containing α -aminoalkylphosphonic groups", *React. Polym.*, 23, 201-212.

49. POPAT K.M., ANAND P.S., DASARE B.D., (1994), "Selective removal of fluoride ions from water by the aluminium form of the aminomethylphosphonic acid-type ion exchanger", *React. Polym.*, 23, 23-32.
50. ALEXANDRATOS S.D., HUSSAIN L.A., (1995), "Bifunctionality as a Means of Enhancing Complexation Kinetics in Selective Ion Exchange Resins", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 251-254.
51. ALEXANDRATOS S.D., TROCHIMCZUK A.W., CRICK D.W., HORWITZ E.P., GATRONE R.C., CHIARIZIA R., (1996), "Synthesis and Ion-Complexing Properties of a Novel Polymer-Supported Reagent with Diphosphate Ligands", *Macromolecules*, 29, 1021-1026.
52. SUNDELL M.J., EKMAN K.B., SVARFVAR B.L., NÄSMAN J.H., (1995), "Preparation of poly[ethylene-g-(vinylbenzyl chloride)] and functionalization with bis(phosphonic acid) derivatives", *React. Polym.*, 25, 1-16.
53. ALEXANDRATOS S.D., WILSON D.L., (1986), "Dual-mechanism bifunctional polymers: polystyrene-based ion-exchange/redox resins", *Macromolecules*, 19, 280-287.
54. ALEXANDRATOS S.D., BATES M.E., (1988), "Enhanced ionic recognition by polymer-supported reagents: synthesis and characterization of ion-exchange/precipitation resins", *Macromolecules*, 21, 2905-2910.
55. PRABHAKARAN D., SUBRAMANIAN M.S., (2003), "Enhanced metal extractive behavior using dual mechanism bifunctional polymer: an effective metal chelator", *Talanta*, baskıda
56. JAIN V.K., SAIT S.S., SHRIVASTAV P., AGRAWAL Y.K., (1997), "Application of chelate forming resin Amberlit XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration of copper(II), zinc(II) and lead(II)", *Talanta*, 45, 397-404.
57. JAIN V.K., HANDA A., SAIT S.S., SHRIVASTAV P., AGRAWAL Y.K., "Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanillinsemicarbazone", *Anal. Chim. Acta.*, 429, 237-246.

58. SAXENA R., SINGH A.K., SAMBI S.S., (1994), "Synthesis of a chelating polymer matrix by immobilizing Alizarin Red-S on Amberlit XAD-2 and its application to the preconcentration of lead(II), cadmium(II), zinc(II) and nickel(II)", *Anal. Chim. Acta*, 295, 199-204.
59. PERSAUD G., CANTWELL F., (1992), "Determination of free magnesium ion concentration in aqueous solution using 8-hydroxyquinoline immobilized on a nonpolar sorbent", *Anal. Chem.*, 64, 89-94.
60. FİLİK H., APAK R., (1994), "Solvent extraction of gallium(III) from basic sodium aluminate solution by alkanoyl oxines", *Sep. Sci. Technol.*, 29, 2047-2066.
61. FİLİK H., APAK R., (1998), "A chelating ion exchanger for gallium recovery from alkaline solution using 5-palmitoyl-8-hydroxyquinoline immobilized on a nonpolar adsorbent", *Sep. Sci. Technol.*, 33, 1123-1134.
62. DOĞUTAN M., FİLİK H., DEMİRCİ S., APAK R., (2000), "The use of palmitoylhydroxyquinoline-functionalized amberlit XAD-2 copolymer resin for the preconcentration and speciation analysis of gallium(III)", *Sep. Sci. Technol.*, 35, 2083-2096.
63. DOĞUTAN M., FİLİK H., APAK R., (2003), "Preconcentration of manganese(II) from natural and sea water on a palmitoyl quinolin-8-ol functionalized XAD copolymer resin and spectrophotometric determination with the formaldoxime reagent", *Anal. Chim. Acta*, 485, 205-201.
64. FİLİK H., (2002), "Preconcentration and speciation of chromium(III) in waters by using 5-palmitoyl-8-hydroxyquinoline immobilized on a nonpolar adsorbent", *Microchim. Acta*, 140, 205-
65. ZUO G., MUHAMMED M., (1995), "Thiourea-based coordinating polymers: synthesis and binding to noble metals", *React. Polym.*, 24, 165-181.
66. PHILLIPS R.J., FRITZ J.S., (1978), "Chromatography of metal ions with thioglycolate chelating resin", *Anal. Chem.*, 50, 1504-1508.
67. DEV K., RAO G. N., (1995), "Preparation and analytical properties of a chelating resin containing bicine groups", *Talanta*, 42, 591-596.)

68. DEV K., PATHAK R., RAO G.N., (1999), "Sorption behaviour of lanthanum(III), neodymium(III), terbium(III), thorium(IV) and uranium(IV) on Amberlit XAD-4 resin functionalized with bicine ligands", *Talanta*, 48, 579-584.
69. HIRATA S., YOSHIHARA H., AIHARA M., (1999), "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.
70. PHILLIPS R.J., FRITZ J.S., (1980), "Synthesis and analytical properties of an n-phenyl-hydroxamic acid resin", *Anal. Chim. Acta*, 121, 225-232.
71. LUIS S.V., BURGUETA M.I., ALTAVA B., (1995), "A novel method for the functionalization of polystyrene resins through long aliphatic spacers", *React. Funct. Polym.*, 26, 75-83.
72. COBIANCO S., LEZZI A., SCOTTI R., (2000), "A spectroscopic study of Cu(II)-complexes of chelating resins containing nitrogen and sulphur atoms in the chelating groups", *Reac. Func. Polym.*, 43, 7-16.
73. PRABHAKARAN D., SUBRAMANIAN M.S., (2003), "Enhanced metal extractive behaviour using dual mechanism bifunctional polymer: an effective metal chelatogen", *Talanta*, baskıda 1-7.
74. PRABHAKARAN D., SUBRAMANIAN M.S., (2003), "A new chelting sorbent for metal ion extraction under high saline conditions", *Talanta*, 59, 1227-1236.
75. WARSHAWSKY A., (1974), "Polystyrenes impregnated with ethers—A polymeric reagent selective for gold", *Talanta*, 21, 962-965.
76. WARSHAWSKY A., (1974), "Polystyrene impregnated with diphenylglyoxime, a selective reagent for palladium", *Talanta*, 21, 624-626.
77. KABAY N., DEMİRCİOĞLU M., EKİNCİ H., YÜKSEL M., SAĞLAM M., STREAT M., (1998), "Extraction of Cd(II) and Cu(II) from phosphoric acid solutions by solvent-impregnated resins (SIR) containing cyanex 302", *React. Funct. Polym.*, 38, 219-226.

78. TANCO M.A.L., TANAKA D.A.P., FLORES V.C., NAGASE T., SUZUKI T.M., (2002), "Preparation of porous chelating resin containing linear polymer ligand and the adsorption characteristics for harmful metal ions", *React. Func. Polym.*, 53, 91-101.
79. CORTINA J.L., ARAD-YELLIN R., MIRALLES N., SASTRE A.M., WARSHAWSKI A., (1998), "Kinetics studies on heavy metal ions extraction by Amberlit XAD2 impregnated resins containing a bifunctional organophosphorous extractant", *React. Func. Polym.*, 38, 269-278.
80. SERAROLS J., POCH J., VILLAESCUSA I., (2001), "Determination of effective diffusion coefficient of Zn(II) on a macroporous resin XAD-2 impregnated with di-2-ethylhexyl phosphoric acid (DEHPA) influence of metal concentration and particle size", *React. Func. Polym.*, 48, 53-63.
81. MATSUNAGA H., ISMAIL A.A., WAKUI Y., YOKOYAMA T., (2001), "Extraction rare earth elements with 2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexyl phosphonate impregnated resin having different morphology and reagent content", *React. Funct. Polym.*, 49, 189-195.
82. MURAIIEV D., GHANTOUS L., VALIENTE M., (1998), "Stabilization of solvent impregnated resin capacities by different techniques", *React. Fuct. Polym.*, 38, 259-268.
83. ABOLLINA O., ACETA M., BRUZZONITI M.C., MENTASTI E., SARZANINI C., (1998), "Determination of metals in highly saline matrices by solid-phase extraction and slurry-sampling inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 375, 293-298.
84. ANEZAKI K., NUKATSUKA I., OHZEKI K., (1999), "Determination of arsenic(III) and total arsenic(III,V) in water samples by resin suspension graphite furnace atomic absorption spectrometry", *Anal. Sci.*, 15, 829-834.
85. TOKATLIOĞLU Ş., KARTAL Ş., ELÇİ L., (2000), "Speciation and determination of heavy metals in lake waters by atomic absorption spectrometry after sorption on Amberlit XAD-16 resin", *Anal. Sci.*, 16, 1169-1174.
86. UZUN A., SOYLAK M., ELÇİ L., (2001) "Preconcentration and separation with Amberlit XAD-4 resin; determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at trace levels in waste water samples by flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 54, 197-202.

87. FERREIRA S.L.C., FERREIRA J.R., DANTAS A.F., LEMOS V.A., ARAÚJO N.M.L., COSTA A.C.S., (2000), "Copper determination in naturel water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlit XAD-2 loaded with calmagite", *Talanta*, 50, 1253-1259.
88. OLBRYCH-ŚLESZYŃSKA E., BRAJTER K., MATUSZEWSKI W., TRPJANOWICZ M., (1992), "Modification of nonionic adsorbent with Eriochrome blue-black R for selective Nickel(II), preconcentration in conventional and flow-injection atomic-absorption spectrometry", *Talanta*, 39, 779-787.
89. TEWARI P.K., SINGH A.K., (2000), "Amberlit 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) prior to their determination by flame AAS", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367, 562-567.
90. HOSHI S., FUJISAWA H., NAKAMURA K., NAKATA S., UTO M., AKATSUKA K., (1994), "Preparation of Amberlit XAD resins coated with dithiosemicarbazone compounds and preconcentration of some metal ions" *Talanta*, 41, 503-507.
91. BRADY N. C., (1990), "Nature and Properties of Soil", 10. Baskı, Macmillan Publishing Company, New York.)
92. <http://www.atsdr.cdc.gov>.
93. JONSON R., (1976), "Marine Pollution", Academic Press, Inc., New York.
94. APAK R., (1998), "Çevre Kimyası Ders Notları", İ.Ü. Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilin Dalı, Avcılar, İstanbul.)
95. LYMAN J., FLEMING R.H., (1940), "Composition of sea water", *J. Mar. Res.*, 3, 134-146.
96. METEIS L (Ed.), (1982), "Handbook of Analytical Chemistry", 1. Baskı, McGraw-Hill, New York, 3.

VI. ÖZGEÇMİŞ

13.05.1972 tarihinde İstanbul'da doğdu. 1983/84 öğretim yılında Burak Reis İlkokulunu bitirdi. 1986/87 öğretim yılında Gazi Osman Paşa Ortaokulu'ndan 1988/89 öğretim yılında Beşiktaş Atatürk Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenimine başladı. 1993 yılında buradan mezun oldu. Şubat 1994 tarihinde İ.Ü. Müh. Fak. Kimya Bölümüne bağlı Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda master eğitimine başladı. 17 Ocak 1996 tarihinde Analitik Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. Şubat 1997 tarihinde "Melaminformaldehit reçinesinde selenyumun zenginleştirme koşullarının incelenmesi" başlıklı tezini tamamlayarak Yüksek Kimyager ünvanını aldı. 1997 Eylül ayında aynı anabilim dalında Doktora Programına başladı. 1999 yılında yeterlilik sınavını vererek "Adsorplanmış ve polimer-bağlanmış kelatlayıcı bileşikler yardımıyla ağır metal deriştirilmesi" başlıklı tezinin çalışmalarına başladı. Halen Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmalarını sürdürmektedir.

