

**T.C.  
MARMARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞIR METALLERİN TUTUKLANMASI İÇİN  
YENİ BİR KATI FAZ GELİŞTİRİLMESİ**

**Özgen ERCAN, MSc.**  
(Yüksek Kimyager)

**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Adnan AYDIN**

**İSTANBUL 2007**

**T.C.  
MARMARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞIR METALLERİN TUTUKLANMASI İÇİN  
YENİ BİR KATI FAZ GELİŞTİRİLMESİ**

**Özgen ERCAN, MSc.**

(Yüksek Kimyager)

(141200120010008)

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI  
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN**

**Prof. Dr. Adnan AYDIN**

**İSTANBUL 2007**

# ÖNSÖZ

Doktora tez eğitimim sırasında bilgi ve tecrübesiyle bana yön veren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili hocam, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı, Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Adnan AYDIN'a,

HPLC ile yapılan deneysel çalışmalarda bana desteğini veren TÜBİTAK-MARMARA ARAŞTIRMA MERKEZİ Gıda Enstitüsü'nden Sn. Hayrettin ÖZER ve Sn. Arif SELÇUK'a,

Çalışmalarım esnasında bana güç veren sevgili kızım Ayşe Gülay ve sevgili eşim Gülnur'a teşekkürlerimi sunuyorum.

**Haziran 2007**

**Özgen ERCAN**

# İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ .....	I
İÇİNDEKİLER .....	II
ÖZET .....	VI
ABSTRACT .....	VII
YENİLİK BEYANI .....	VIII
SEMBOL LİSTESİ .....	IX
KISALTMALAR .....	X
ŞEKİL LİSTESİ .....	XI
TABLO LİSTESİ .....	XII
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER .....	5
II.1. YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ.....	5
II.1.1. Adsorpsiyon kromatografisi .....	7
II.1.1.1. Normal fazlı adsorpsiyon kromatografisi .....	7
II.1.1.2. Ters Fazlı Adsorpsiyon kromatografisi .....	8
II.1.2. Partisyon kromatografisi .....	8
II.1.3. İyon değiştirme kromatografisi .....	8
II.1.4. Jel geçirgenlik kromatografisi .....	9
II.2. ATOMİK SPEKTROSKOPİ .....	10
II.2.1. Alev Atomlaştırmasına Dayanan Atomik Spektroskopisi .....	10
II.2.1.1. Alevlerin Özellikleri .....	11
II.2.1.2. Atomik Spektroskopide Alev Türleri .....	11
II.2.1.3. Alevlerde Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları .....	12

II.2.1.4. Alevde İyonlaşmalar .....	12
<b>II.2.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi .....</b>	<b>13</b>
II.2.2.1. Çizgi Kaynakları .....	13
II.2.2.1.1. Oyuk-Katot Lambaları .....	13
II.2.2.1.2. Elektrotsuz-Boşalım Lambaları .....	14
II.2.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi için Cihazlar .....	14
II.2.2.3. Girişimler .....	15
II.2.2.3.1. Spektral Girişimler .....	15
II.2.2.3.2. Kimyasal Girişimler .....	16
II.2.2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kantitatif Analiz .....	17
II.2.2.4.1. Kantitatif Teknikler .....	17
II.2.2.5. Alevli Emisyon Spektroskopisi .....	17
II.2.2.5.1. Cihazlar .....	18
II.2.2.5.2. Girişimler .....	18
II.2.2.5.3. Analitik Teknikler .....	18
<b>II.2.3. Elektrotermal Atomlaştırıcılarla Atomik Spektroskopi .....</b>	<b>19</b>
II.2.3.1. Elektrotermal Atomlaştırıcıların Uygulamaları .....	19
<b>II.2.4. Plazma Kaynaklı Atomik Emisyon Metotları .....</b>	<b>20</b>
II.2.4.1. Endüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı .....	20
II.2.4.1.1. Plazmanın Görünüşü ve Spektrumlar .....	21
II.2.4.1.2. Analitin Atomlaşması ve İyonlaşması .....	21
II.2.4.2. Doğru Akımlı Argon Plazma Kaynağı .....	22
II.2.4.3. Plazma Spektroskopisi İçin Cihazlar .....	22
II.2.4.4. Plazma Kaynaklarının Kantitatif Uygulamaları .....	23
<b>BÖLÜM III. DENEYSEL KISIM .....</b>	<b>24</b>
<b>III.1. ARAŞTIRMA YÖNTEMİ .....</b>	<b>24</b>
<b>III.2. ARAŞTIRMA ARAÇLARI .....</b>	<b>25</b>
<b>III.2.1 Araştırmada Kullanılan Cihazlar .....</b>	<b>25</b>
<b>III.2.2. Araştırmada Kullanılan Kimyasallar .....</b>	<b>26</b>
<b>III.2.3. Çözeltilerin Hazırlanması .....</b>	<b>27</b>
<b>III.3. SIKLOTETRAMERİK TİTANODİFENİLSİLOKSAN</b>	
<b>(STDS) İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>28</b>
<b>III.3.1. Siklotetramerik titanodifenilsiloksan (STDS)</b>	
<b>[Ti(acac)<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>[OSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>44</sub>H<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Si<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O</b>	
<b>Bileşiminin Elde Edilişi .....</b>	<b>28</b>
<b>III.3.2. Siklotetramerik titanodifenilsiloksan(STDS)'ın kolon dolgu</b>	
<b>maddesi olarak hazırlanması ve HPLC'de uygulamaları .....</b>	<b>29</b>
<b>III.3.3. Siklotetramerik titanodifenilsiloksan(STDS)'ın</b>	
<b>AAS'de Uygulamaları .....</b>	<b>30</b>

<b>III.4. SYM-TRİTİAN (1,3,5-TRİTİAN; 1,3,5-TRİTİASİKLOHEKZAN; TİYOFORMALDEHİD TRİMER) (TT) İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>30</b>
<b>III.4.1. 1,3,5-Tritian(TT)'ın Elde Edilişi</b> .....	<b>30</b>
<b>III.4.2. 1,3,5-Tritian(TT)'ın kolon dolgu maddesi olarak hazırlanması ve HPLC'de uygulamaları</b> .....	<b>31</b>
<b>III.4.3. 1,3,5-Tritian(TT)'ın AAS'de Uygulamaları</b> .....	<b>32</b>
III.4.3.1. 0,1 g. 1,3,5-Tritian için 50 ppm metal konsantrasyonunda uygun pH'ın belirlenmesi.....	33
III.4.3.2. 0,1 g. 1,3,5-Tritian için uygun başlangıç Konsantrasyonunun belirlenmesi .....	34
III.4.3.3. 0,1 g. 1,3,5-Tritian için uygun temas süresinin belirlenmesi .....	34
III.4.3.4. Hg Varlığında diğer metallerle denemeler .....	34
III.4.3.5. pH:5 de 50 ppm Fe <sup>2+</sup> , 50 ppm Fe <sup>3+</sup> , 50 ppm Cr <sup>3+</sup> , 50 ppm Cr <sup>6+</sup> ve Cu <sup>2+</sup> ile yapılan çalışmalar .....	35
III.4.3.6. Sentetik Atıksu Çalışması .....	35
III.4.3.7. Desorpsiyon Çalışması .....	36
<b>BÖLÜM IV. SONUÇLAR</b> .....	<b>37</b>
<b>IV.1. Farklı pH'lardaki 50 ppm Hg Çözeltisinin 1,3,5-Tritian ile Adsorpsiyon Sonuçları</b> .....	<b>37</b>
<b>IV.2. Farklı pH'lardaki 50 ppm Cd Çözeltisinin 1,3,5-Tritian ile Adsorpsiyon Sonuçları</b> .....	<b>38</b>
<b>IV.3. Farklı pH'lardaki 50 ppm Pb Çözeltisinin 1,3,5-Tritian ile Adsorpsiyon Sonuçları</b> .....	<b>39</b>
<b>IV.4. Farklı pH'lardaki 50 ppm Sb Çözeltisinin 1,3,5-Tritian ile Adsorpsiyon Sonuçları</b> .....	<b>40</b>
<b>IV.5. pH: 5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Hg Çözeltilerinin Adsorpsiyon Sonuçları</b> .....	<b>41</b>
<b>IV.6. pH: 5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Cd Çözeltilerinin Adsorpsiyon Sonuçları</b> .....	<b>42</b>
<b>IV.7. pH: 5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Pb Çözeltilerinin Adsorpsiyon Sonuçları</b> .....	<b>43</b>

<b>IV.8. pH: 5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Sb Çözeltilerinin Adsorpsiyon Sonuçları .....</b>	<b>44</b>
<b>IV.9. Hg Çözeltilerinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Sonuçları (pH: 5,0 ve 500 ppm).....</b>	<b>45</b>
<b>IV.10. Cd Çözeltilerinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Sonuçları (pH: 5,0 ve 600 ppm).....</b>	<b>46</b>
<b>IV.11. Pb Çözeltilerinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Sonuçları (pH: 5,0 ve 600 ppm).....</b>	<b>47</b>
<b>IV.12. Sb Çözeltilerinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Sonuçları (pH: 5,0 ve 600 ppm).....</b>	<b>48</b>
<b>IV.13. Diğer Metallerin Varlığında Hg ile Yapılan Çalışmaların Sonucu .....</b>	<b>49</b>
<b>IV.14. Sentetik Atıksu Sonuçları .....</b>	<b>50</b>
<b>IV.15. Desorpsiyon Çalışması Sonuçları .....</b>	<b>50</b>
<b>BÖLÜM V. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME .....</b>	<b>51</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>73</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	

## **ÖZET**

### **AĞIR METALLERİN TUTUKLANMASI İÇİN YENİ BİR KATI FAZ GELİŞTİRİLMESİ**

Bu çalışmanın amacı; pestisidlerin HPLC analizinde kullanılan kolon dolgu maddelerinden farklı olarak, siklotetramerik titanodifenilsiloksan ve 1,3,5-Tritian içeren yeni bir kolon dolgu maddesi kullanılarak analizlerinin yapılması, ayrıca bu maddelerin atıksulardaki bazı metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.

Öncelikle siklotetramerik titanodifenilsiloksan maddesinin sentezi yapılmış olup daha sonra kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi için uygun partikül boyutuna getirilerek, pestisidlerin analizinde denenmiş ancak olumsuz sonuçlar alınmıştır.

Ticari olarak temin edilen 1,3,5-Tritian maddesi, siklotetramerik titanodifenilsiloksan maddesinde olduğu gibi kolon dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, 1,3,5-Tritian uygun partikül boyutuna (5-25 µm) getirilerek pestisidlerin analizinde kullanılmış olup çalışma sonucunda bu kolon dolgu maddesinin de pestisidlerin analizleri için uygun olmadığı gözlenmiştir.

İkinci kısımda ise, siklotetramerik titanodifenilsiloksan ve 1,3,5-Tritian maddeleri ayrı ayrı kullanılarak atıksulardaki yaygın ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması için Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi yardımıyla optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır.

Sonuçlar irdelendiğinde, siklotetramerik titanodifenilsiloksan ve 1,3,5-Tritian maddelerinin HPLC de pestisid analizinde kullanımının başarısız olduğu buna karşın yaygın ağır metallerin siklotetramerik titanodifenil siloksan tarafından tutuklanmadığı, 1,3,5-Tritian tarafından tutuklandığı görülmüştür.

**Haziran 2007**

**Özgen ERCAN**



## **ABSTRACT**

### **DEVELOPMENT OF A NEW SOLID PHASE MATERIAL FOR THE UPTAKE OF HEAVY METALS**

The aim of this dissertation is to develop a cyclotetrameric titanodiphenylsiloxane and 1,3,5-Trithiane containing new HPLC column packing materials different than previously used ones for the analysis of pesticides. Additionally, these materials have been used to study in removing common heavy metals from wastewater by adsorption.

Cyclotetrameric titanodiphenylsiloxane was synthesized first, and then sieved through to uniform particle size (5-25  $\mu\text{m}$ ) to be able to used as column packing material for the analysis of pesticides in High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Inconclusive results were obtained in this study. In another study, a commercial product of 1,3,5-Trithiane was used the same way as Cyclotetrameric titanodiphenylsiloxane and also inconclusive results were obtained. Both these materials are not suitable column packing material for the analysis of pesticides in HPLC.

In the second part of the study, both these materials were used separately to remove common heavy metals from wastewater by adsorption. Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) was utilized to find out the optimum conditions.

As a conclusion, cyclotetrameric titanodiphenylsiloxane and 1,3,5-Trithiane were not suitable column packing materials for the analysis of pesticides in HPLC. However, it has been found that 1,3,5-Trithiane has some capacity to efficiently remove common heavy metals from wastewater by adsorption.

**June 2007**

**Özgen ERCAN**

## **YENİLİK BEYANI**

### **AĞIR METALLERİN TUTUKLANMASI İÇİN YENİ BİR KATI FAZ GELİŞTİRİLMESİ**

1. HPLC’de pestisidlerin analizinin yapılabilmesi için, yeni bir kolon dolgu maddesi olarak siklotetramerik titanodifenilsiloksan ve 1,3,5-Tritian maddeleri ayrı ayrı kullanılmıştır. Denemeler sonunda her iki madde ile de başarılı sonuçlar alınamamıştır.

2. Atıksulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla tutuklanabilmesi için 1,3,5-Tritian maddesi yeni bir adsorban madde olarak kullanılmış olup; Hg, Cd, Pb ve Sb ile yapılan denemelerde özellikle Hg için seçimli bir adsorban madde olduğu bulunmuştur.

**Haziran 2007**

**Prof. Dr. Adnan AYDIN**

**Özgen ERCAN**

## SEMBOL LİSTESİ

<b>°C</b>	: Santigrat Derece
<b>g</b>	: Gram
<b>mg</b>	: Miligram
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>µg</b>	: Mikrogram
<b>µL</b>	: Mikrolitre
<b>ppm</b>	: Milyonda Kısım (miligram/Litre)
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>m</b>	: Metre
<b>L</b>	: Litre
<b>V</b>	: Volt
<b>K</b>	: Kelvin derece
<b>mA</b>	: Miliamper
<b>%</b>	: Yüzde
<b>mm</b>	: milimetre
<b>ms</b>	: milisaniye
<b>µm</b>	: mikrometre
<b>dk</b>	: dakika
<b>SS</b>	: Standart sapma
<b>BSS:</b>	: Bağlı standart sapma

## **KISALTMALAR**

<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>AES</b>	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
<b>AFS</b>	: Atomik Floresans Spektroskopisi
<b>ICP</b>	: İndüktif Eşleşmiş plazma
<b>U.S. EPA</b>	: United States Environmental Protection Agency
<b>HPLC</b>	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
<b>GC</b>	: Gaz Kromatografisi

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil II.1 Oyuk Katot Lambasının Şeması .....	13
Şekil II.2 Endüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı .....	21
Şekil III.1 Tez Çalışmasında İzlenen Yol .....	24
Şekil III.2 Siklotetramerik Titanodifenilsiloksan Bileşiği .....	28
Şekil III.3 1,3,5-Tritian Maddesinin Oluşum Reaksiyonu .....	30
Şekil III.4.a Analytik Jena AG ZEE nit 700 AAS .....	32
Şekil III.4.b 1,35-Tritian'ın Partikül Boyutu Dağılım Analizi .....	33
Şekil IV.1 Farklı pH'lardaki 50 ppm Hg Çözeltilisinin Adsorpsiyon Grafiği ....	37
Şekil IV.2 Farklı pH'lardaki 50 ppm Cd Çözeltilisinin Adsorpsiyon Grafiği ....	38
Şekil IV.3 Farklı pH'lardaki 50 ppm Pb Çözeltilisinin Adsorpsiyon Grafiği ....	39
Şekil IV.4 Farklı pH'lardaki 50 ppm Sb Çözeltilisinin Adsorpsiyon Grafiği .....	40
Şekil IV.5 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Hg Çözeltilisinin Adsorpsiyon Grafiği .....	41
Şekil IV.6 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Cd Çözeltilisinin Adsorpsiyon Grafiği .....	42
Şekil IV.7 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Pb Çözeltilisinin Adsorpsiyon Grafiği .....	43
Şekil IV.8 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Sb Çözeltilisinin Adsorpsiyon Grafiği .....	44
Şekil IV.9 Hg Çözeltilisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Grafiği (pH:5,0 ve 500 ppm) .....	45
Şekil IV.10 Cd Çözeltilisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Grafiği (pH: 5,0 ve 600 ppm) .....	46
Şekil IV.11 Pb Çözeltilisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Grafiği (pH: 5,0 ve 600 ppm) .....	47
Şekil IV.12 Sb Çözeltilisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Grafiği (pH: 5,0 ve 600 ppm) .....	48

# TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
<b>Tablo II.1</b> Atomik Spektroskopide Kullanılan Alevler .....	11
<b>Tablo III.1</b> Siklotetramerik Titanodifenilsiloksan Bileşiği ile İlgili Analizler ..	28
<b>Tablo IV.1</b> Farklı pH'lardaki 50 ppm Hg Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	37
<b>Tablo IV.2</b> Farklı pH'lardaki 50 ppm Cd Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S,%BSS Değerleri .....	38
<b>Tablo IV.3</b> Farklı pH'lardaki 50 ppm Pb Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	39
<b>Tablo IV.4</b> Farklı pH'lardaki 50 ppm Sb Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	40
<b>Tablo IV.5</b> pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki 10 mL Hg Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	41
<b>Tablo IV.6</b> pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki 10 mL Cd Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	42
<b>Tablo IV.7</b> pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki 10 mL Pb Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	43
<b>Tablo IV.8</b> pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki 10 mL Sb Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	44
<b>Tablo IV.9</b> pH: 5,0 ve 500 ppm Hg Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	45
<b>Tablo IV.10</b> pH: 5,0 ve 600 ppm Cd Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	46
<b>Tablo IV.11</b> pH: 5,0 ve 600 ppm Pb Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	47

<b>Tablo IV.12</b> pH: 5,0 ve 600 ppm Sb Çözeltisinin	
Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	48
<b>Tablo IV.13.a</b> Diğer Metallerin Varlığında Civanın 1,3,5-Tritian ile	
Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	49
<b>Tablo IV.13.b</b> $Fe^{2+}$ , $Cr^{3+}$ ve $Cu^{2+}$ nin 1,3,5-Tritian ile	
Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri .....	49
<b>Tablo IV.14</b> Sentetik Atıksu Varlığında Civanın Adsorpsiyon,	
S.S, %BSS Değerleri .....	50
<b>Tablo IV.15</b> Hg'nin Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Çalışması Sonuçları .....	50

# BÖLÜM I

## GİRİŞ VE AMAÇ

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir.

Ağır metallerin çevreye yayınımda etken olan maden işletmeleri, metalurjik işlemler, makina üretimi, kimya endüstrisi, elektronik ve cihaz üretimi, çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleri gibi endüstrilerin her yıl büyük miktarlarda ağır metal atıksuları oluşturmaları çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Son elli yılda ağır metallerin sebep olduğu su kaynaklarının kirliliğı dünyayı ciddi şekilde tehdit etmektedir. İnsanoğluna ve ekolojik çevreye özellikle zehirli etkisi olan metaller, krom(Cr), bakır(Cu), kurşun(Pb), civa(Hg), mangan(Mn), kadmiyum(Cd), nikel(Ni), çinko(Zn), ve demir(Fe) olarak bilinmektedir.

Ağır metallerin doğal şartlarda etkisinin yok edilmesi zor olduğu için özellikle toprağı ekilen bitkiler ve hayvanların onları yemesi ve sonra insan vücuduna girmesi kolay olmaktadır. Ağır metaller, insan vücudunun bazı organlarında toplanmakta ve sonra insan sağlığını ciddi şekilde etkileyecek olan zehirliliğıne sebep olmaktadır. Özellikle atıksulardaki ağır metallerin deniz ürünlerinde kolayca birikmesi ve



sonrasında bunların insan vücuduna direkt olarak girmesi sonucunda büyük sağlık riskleri oluşmaktadır. Dünyada, “Minamata hastalığı” ve “Itai-itai hastalığı” olarak bilinen hastalıklar, Cd ve Hg içeren atıksuların sebep olduğu çevre kirliliğinden meydana gelmektedir.

US EPA kirlilik listesinin en başında bulunan civa, çevredeki en zehirli metal olarak bilinmesinden dolayı özellikle son yıllarda daha büyük önem taşımaktadır. Civa genelde barometre ve termometrenin yapımında kullanıldığı gibi bakır, kalay, gümüş, ve altın amalgam oluşturulmasında da kullanılmaktadır[1]. Civa kirliliğinin ana kaynakları, boya, kağıt, petrol rafinerisi, kauçuk üretimi gibi endüstriler ile, pil, termometre floresans lamba tüpleri ve yüksek yoğunluklu cadde lambaları, pestisidler, kozmetikler ve tıp alanında kullanılmasıdır. Atıksularda EPA'nın izin verdiği toplam civa miktarı 10µg/L olup içme suları için verilen değer 2 µg/L [2], Japon Çevre Bakanlığı için 5 ve 0.5 µg/L, Dünya Sağlık Örgütü için ise kabul edilebilen içme suyu değeri 1 µg/L olarak önerilmektedir[3,4].

Biyolojik proseslere katılma derecelerine göre ağır metaller yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır.

Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir. Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir[5].

Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler. Etki, canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücut alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.). Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği

maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından dzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur.

Ağır metallerin farklı turleri cözelti içinde farklı formlarda bulunduğu için bunların arıtılma metodları da farklıdır. Atıksulardaki ağır metallerin arıtılması için, kimyasal arıtma metodu, iyon değiştirme metodu, elektrolitik metod, adsorpsiyon metodu, reverse osmoz metodu, elektrodialitik metod ve biyolojik arıtma gibi pek çok metod geliştirilmiştir. Ekonomik ve teknik nedenlerden dolayı ağır metallerin arıtılmasında en çok kullanılan metod, kimyasal nötral cökeltme metodu olmasına rağmen pratikte uygulama esnasında bazı problemlerle karşılaşılabilmektedir: (a) ağır metal iyonları içeren atıksular genelde asidik özelliktedir ve kontrollü olarak  $pH > 10$  olacak şekilde ortam oluşuncaya kadar atıksu deşarj edilemez, (b) Cinko, kurşun, kalay ve alüminyum gibi amfoterik katyonların atıksuda bulunması durumunda, atıksu pH değeri yükselecek ve amfoterik katyonlar yeniden cözeltiye geçecektir. Dolayısıyla kesin şekilde atıksuyun pH değeri kontrol altında tutulmalı ve fraksiyonlu cökeltme yapılmalıdır, (c) bazı metal iyonları atıksu içinde bulunan humin maddeleri, siyanojen grubu ve halojenlerle birlikte çok kararlı kompleks bileşikleri oluşturabilirler.

Nötral cökeltme metodu ile bu kararlı kompleks bileşiklerini uzaklaştırmak çok zor olduğu için atıksuların öncelikle ön arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir, (d) alkali ortamda oluşan ağır metallerin hidroksit cökeltmelerini uzaklaştırmak yalnızca tekrar daha düşük pH değeri ile sağlanacağı için bu da ikinci bir kirliliğe neden olacaktır. Sonuç olarak, ağır metal atıksularının artan karışım miktarından dolayı atıksuyun deşarjı sırasında yavaş yavaş katılaşma oluşabilecektir ve bilinen nötral cökeltme metodu uzun süreli arıtma gereksinimini karşılayamayacaktır[6].

Çeşitli sulu cözeltilerden civa konsantrasyonunun etkili şekilde indirgenebilmesi için solvent ekstraksiyon, iyon değiştirme, cökeltme, membran ayırma, ters osmoz, koagülasyon ve fotoreduksiyon gibi pek çok fiziksel ve kimyasal yöntemler uygulanmıştır. Bu metodların çoğu yüksek enerji ve büyük miktarlarda kimyasal gerektirmekte olup adsorpsiyon metodu ise civanın atıksulardan uzaklaştırılması için etkili yöntemlerden biridir.

Bu çalışmanın amacı; Siklotetramerik Titanodifenilsiloksan ile 1,3,5-Tritian maddelerinin ayrı ayrı HPLC'de kolon dolgu maddesi olarak özellikle bazı pestisidlerin analizinde kullanılabilirliğinin belirlenmesi, daha sonra ise yine bu maddelerin ayrı ayrı kullanılarak ağır metallerin atıksulardan adsorpsiyon yolu ile uzaklaştırılabilmesi için, optimum Őartların belirlenmesidir.

# **BÖLÜM II**

## **GENEL BİLGİLER**

### **II.1. YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ**

Kromatografi, karmaşık karışımlardaki kimyasal bileşenlerin ayrılması, tanınması ve tayini için yaygın olarak kullanılan bir analitik metottur. Diğer ayırma metotlarının hiç birisi kromatografi kadar etkili olmayıp uygulamada yaygın olarak kullanılmaz. Çok değişik sistem ve tekniğe uygulandığı için, kromatografi teriminin tam bir tanımını yapmak zordur. Bununla birlikte, bu metotların tümünde ortak olarak bir durgun faz ve bir de hareketli faz vardır. Akış halinde gaz veya sıvı bir fazla birlikte karışımdaki bileşenler, durgun faz üzerinden geçirilir ve bileşenlerin göç hızlarına bağlı olarak ayrılmaları gerçekleşir.

Sıvı kromatografisi başlangıçta düşey kolonlarda yer çekimi etkisiyle yapılan yavaş bir tekniktir. Kolonlara basınç uygulamasıyla elüsyon işlemi hızlandırılmış ve yöntem “Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi” adını almıştır. Günümüzde yöntem çok gelişmiş ve üstün ayırma gücünden dolayı “Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi” olarak da tanımlanır.

Cihazın temel modülleri; çözücü(hareketli faz) rezervuarı, pompa, enjeksiyon valfi, kolon, dedektör, kaydedici ve atık rezervuarıdır. Modüllerin birbirine bağlantısını ve hareketli fazın modüller arasından geçişini sağlayan ve teflon veya paslanmaz çelikten yapılmış olan ince borular ölü hacmi oluşturur. Bu modüllere ek olarak,

çeşitli sistemlerde bazen bir çözücü filtresi, örnek filtresi, ön-kolon filtresi, koruyucu kolon, basınç düzenleyicisi ve çözücüler için gaz geçirme sistemi de yer alabilir.

Kromatografide kullanılan katı(duran) fazların fiziksel ve kimyasal özellikleri, kromatografik ayırma işlemlerinin verimliliğini son derece etkilemektedir. Ayırmaya tabi tutulacak karışımların özellikleri duran fazların seçiminde büyük rol oynamaktadır. Bu maddelerin baziklik veya asidliği, polarlıkları v.b. fiziksel özellikleri duran faz ile aralarındaki etkileşimin türünü belirlemekte ve kullanılan çözücü sistemi ile birlikte ayırmanın etkinliğini karakterize etmektedir.

Kromatografik ayırırında, maddeler karışmayan iki faz arasında dağılırlar. Fazlardan biri hareketli faz, diğeri sabit faz'dır. Karışımdaki her maddenin hareket hızı dağılıma katsayısı ile belirlenir. Hareketli fazda daha çok dağılıma uğrayan maddeler daha hızlı hareket ederken, sabit fazda dağılımı yüksek olan maddeler daha yavaş hareket ederler.

Bir kromatografi sisteminin etkinliği; teorik plato sayısı ile ifade edilir. Teorik plato, maddenin duran faz ile hareketli faz arasında oluşturduğu tek bir denge olarak düşünülebilir. Bu denge pek çok kez bozulup yeniden kurulmaktadır. Bu denge ne kadar çok sayıda kurulursa o kadar iyi bir ayırma olacağından teorik plato sayısı arttıkça etkinlik artar. Etkinliği yüksek olan kolonlar dar pikler verirler. Bu kolonlarla maddeleri ayırmak daha kolaydır. Etkinlik; kolon uzunluğunun, partikül boyutunun ve akış hızının bir fonksiyonudur. Bu parametrelerin değişimi kolonun basıncını da etkiler.

Ayırma Gücü; bir karışımdaki maddelerin iyi bir şekilde ayrılmaları, kromatogramda görülen piklerin yeterli derecede birbirlerinden uzak olmaları ve maddelerin elüsyonu için fazla hacimde çözücü harcanmamış olması ile mümkündür. Yani piklerin elüsyon hacimleri arasındaki fark arttıkça iyi bir ayrılma olurken, piklerin genişlikleri arttıkça ayrılma bozulur.

Kromatografik ayırma işlemleri ayırmayı sağlayan kuvvete göre dört grupta toplanabilir:

## II.1.1. Adsorpsiyon kromatografisi

Bu sistemde hareketli faz poröz bir katı veya çok ince bir toz olan duran fazın üzerinden geçer. Ayrılacak maddelerin yürüme hızı, duran faza karşı ilgilerine yani adsorbe edilme derecelerine bağlıdır. Madde duran faz tarafından ne kadar kuvvetli adsorbe ediliyorsa o kadar yavaş ilerler. Adsorpsiyon kromatografisinde kullanılan adsorbanın polaritesine göre ayırma tekniği iki çeşittir.

### II.1.1.1. Normal fazlı adsorpsiyon kromatografisi

Polar sabit bir faz ve non-polar ya da düşük polariteye sahip olan hareketli faz kullanılmaktadır. Farklı polaritedeki maddelerden oluşan karışımları normal faz tekniğine göre ayırmak mümkündür. Polaritesi yüksek olan maddeler polar olan sabit faz ile daha fazla etkileşmekte, buna bağlı olarak kolonu daha geç terketmektedir. Non-polar bileşikler ise polar bileşiklere göre daha az tutunurlar ve kolondan daha önce çıkarlar. Örneğin, polar siyano dolgu madde ile benzen ve nitrobenzenin ayrımı kıyaslandığında, nitrobenzen siyano grupları ile daha fazla etkileştiğinden kolonda daha uzun süre kalır, benzen kolonu daha önce terkeder.

İki tip normal faz dolgu maddesi vardır. Bağlı fazlar ve adsorbanlar. Normal fazda dolgu maddesi olarak silikajel kullanılır. Silikajelin üzerine kimyasal bağlarla  $-CN$ ,  $-NO_2$  veya  $NH_2$  gibi polar fonksiyonel gruplar bağlanarak farklı normal faz tipleri elde edilir ve bağlı faz olarak adlandırılır.

Adsorbanlar higroskopik olduğundan dolayı hareketli fazdaki su içeriği kontrol edilmelidir, aksi durumda alıkonma zamanlarında kaymalar oluşur. Adsorban maddelere örnek olarak Alümina verilebilir.

Normal faz kromatografisi suda çözünmeyen ve non-iyonik olan düşük ve orta polaritedeki bileşiklerin ayrımı için oldukça uygundur. Örnek olarak; Alkaloidler, Aminler, Lipidler, Metal kelatları, Pestisidler, İlaç etken maddeleri, Fenoller, Polinükleer aromatikler, Steroidler, Sürfaktanlar, Terpenler ve Vitaminler.

### II.1.1.2. Ters Fazlı Adsorpsiyon kromatografisi

Silikajelin aktif silanol gruplarının çeşitli alkil grupları (metil, etil, heksil gibi) ile kapatılması sonucu hazırlanan nonpolar bir duran bir faz ile asetonitril, metanol, su gibi polar bir hareketli fazın kullanıldığı yöntemdir. Sıvı kromatografisi ayırımlarının %75 inden fazlasında ters faz ayırımları kullanılır. Ters faz uygulamalarının fazla olması pek çok tip bileşiğe uygulanabilmesinden kaynaklanmaktadır. Farklı sayıda, tipte veya yerleşimde alkil fonksiyonel gruplu karışımların ayırımı için en iyi tercihtir. Ayrılması istenen maddelerin yapısı bilinmediğinden analistin ilk tercihinin ters faz kromatografisi olması da şaşırtıcı değildir.

Ters faz uygulamalarında en çok silikajel üzerine bağlanmış (-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>) gruplarına sahip olan ve C18 ya da ODS (oktadesilsilan) olarak isimlendirilen dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Diğer ters faz dolgu maddeleri silikajel yüzeyinde bağlı oktil veya fenil gruplarına sahiptir. Bunlara ek olarak metil, etil ve -NH<sub>2</sub> gruplu dolgu maddeleri de pek çok uygulama için kullanılmaktadır.

Ters faz kromatografisi; Herbisidler, Aminoasidler, Alkil benzenler'in ayırımı için oldukça uygundur.

### II.1.2. Partisyon kromatografisi

Bu yöntemde duran faz inert ve katı bir destek maddesi üzerine kaplanmış bir sıvıdır. Sıvı veya gaz olabilen hareketli faz duran faz ile kaplı destek maddesinin üzerinden geçer. Maddelerin bu sistemdeki yürüme hızları iki sıvı faz arasındaki bağlı çözünürlüklerine yani dağılma katsayılarına bağlıdır. Madde hangi fazda daha çok çözünüyorsa o fazda daha çok kalacaktır. Duran fazda daha çok çözünenler daha yavaş ilerlerken, hareketli fazda daha çok çözünenler daha hızlı ilerler.

### II.1.3. İyon değiştirme kromatografisi

Sulu çözeltilerde elektrik yüklü iyonlar ile iyon değiştirici reçine temas ettiklerinde, iyon değiştiricinin fonksiyonel gruplarının yükleri ile iyonların yükleri arasında bir

etkileşme oluşur. İyon değiştirici reçine kendisinin fonksiyonel grubu ile aynı yükü taşıyan iyonları iterken, zıt yüklü iyonları kendine bağlar. Bu prensibe göre bazı maddelerin ayrılmaları mümkün olmaktadır. Bu yöntemde reçine tanecikleri duran fazı, geçirilen çözücü ise hareketli fazı oluşturmaktadır.

#### **II.1.4. Jel geçirgenlik kromatografisi**

Bu yöntemde maddeler molekül büyüklüklerindeki farklılığa göre ayrılırlar. Ağsı yapılı polimer materyalde, maddeler molekül büyüklüklerine bağlı olarak, ağsı yapıya girme derecelerine göre birbirlerinden ayrılırlar. Küçük moleküller, tanecikler arasındaki boşluklara girebildiklerinden ilerlemeleri gecikirken, büyük moleküller bu boşluklara giremez ve kolayca ilerlerler.

Dolgu maddelerinin en önemli karakteristikleri; partikül boyutu, partikül şekli, gözenek yapısı ve yüzey kimyasıdır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisinde dolgu maddelerinin çapları 3-20 mikron arasında değişmektedir. Partikül çapı ne kadar küçükse kolonun etkinliği ve hareketli fazın kolon boyunca hareketini sağlamak için gerekli olan basınç o kadar büyüktür. Analitik çalışmalarda, 3-10 mikron çaplı partiküller kullanılır. HPLC kolon dolgu maddeleri küresel veya düzensiz şekillerde olabilir. Aynı boyuttaki partiküller benzer kolon etkinliğine sahiptir. Partikül şekli etkinliği değiştirmez. Dolgu maddesi küresel yapıda olan kolonlarda, hareketli fazın geçmesi için gerekli olan basınç düzensiz yapıdaki dolgu maddelerine göre daha azdır. Dolgu maddelerinin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar kolon seçimliliğini ve alıkonma zamanını belirler. Maddeler bu fonksiyonel gruplarla, moleküller arası etkileşimlere girerler.



## **II.2. ATOMİK SPEKTROSKOPİ**

Atomik spektroskopi 70 kadar elementin kalitatif ve kantitatif tayininde kullanılır. Atomik metotların tipik duyarlılığı milyonda bir ile milyarda bir arasında değişir. Bu metotların diğer üstün yönleri arasında hız, kullanılşılık, az bulunan yüksek seçicilik ve fazla yüksek olmayan cihaz fiyatlarını da sayabiliriz.

Atomik türlerin spektroskopik tayini, ancak tek atomların (veya bazen Fe, Mg, Al gibi element iyonlarının) birbirlerinden iyice ayrılmış bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla, tüm atomik spektroskopik işlemleri için ilk basamak atomlaştırmadır; bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağımlıdır; dolayısıyla atomlaştırma atomik spektroskopide en önemli aşamadır[7,23].

### **II.2.1. Alev Atomlaştırmasına Dayanan Atomik Spektroskopi**

Üç tür atomik spektroskopi metodu alevli atomlaştırmaya dayanmaktadır: atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES) ve atomik floresans spektroskopisi (AFS).

Alev atomlaştırmasında genellikle sulu ortamdaki analit çözeltisi, sisleştirme ilemiyle bir buluta dönüştürüldükten sonra gaz halindeki yükseltgen veya yakıt akışıyla aleve taşınır. Böylece, oluşan sıcak gaz ortamında emisyon ve absorpsiyon spektrumları elde edilir[8,9].

### II.2.1.1. Alevlerin Özellikleri

Sisleştirici bir numune aleve taşındığında, çözücü başlığın hemen üstünde yer alan birincil yanma bölgesinde buharlaşır. Böylece oluşan ince toz halindeki katı parçacıklar alevin ortasındaki iç bölgeye taşınırlar. Burası alevin en sıcak bölgesi olup, burada katı parçacıklar gaz halindeki atomları ve element iyonlarını oluşturur. Atomik emisyon spektrumları için uyarma işlemi de yine bu bölgede gerçekleşir. Son olarak, atomlar ve iyonlar ikincil yanma bölgesi adı verilen alevin daha uçtaki bir kısmına taşınır, burada atomlaşma ürünleri atmosfere dağılmadan önce yükseltgenme olabilir. Yakıt/yükseltgen gaz karışımının alevdeki hızı yüksek olduğu için, numunenin ancak bir bölümü yukarıda anılan süreçlerden geçer, gerçekten de alev çok verimli bir atomlaştırıcı değildir[10].

### II.2.1.2. Atomik Spektroskopide Alev Türleri

Alev spektroskopisinde kullanılan bazı yaygın yakıt ve yükseltgen gazlar ile bu karışımlarla oluşan ortalama sıcaklık aralıkları Tablo 2.1'de verilmektedir. 1700-2400 °C arasındaki sıcaklıklar, hava yükseltgen olduğu zaman çeşitli yakıt gazlarla elde edilebilmektedir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla uyarılabilen alkali ve toprak alkali metalleri gibi türler kullanılabilen emisyon spektrumlarını oluşturabilir. Daha zor şekilde uyarılan ağır metal türleri için ise yükseltgen olarak oksijen veya diazot monoksit kullanılması gereklidir. Bu yükseltgenler yaygın olarak kullanılan yakıtlarla birlikte 2500-3500 °C arasında sıcaklıklar oluştururlar.

**Tablo II.1 Atomik Spektroskopide Kullanılan Alevler**

Yakıt ve Yükseltgen	Sıcaklık, °C
Gaz/Hava	1700-1900
Gaz/O <sub>2</sub>	2700-2800
H <sub>2</sub> /Hava	2000-2100
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	2550-2700
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Hava	2100-2400
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	3050-3150
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O	2600-2800

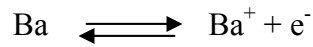
### II.2.1.3. Alevlerde Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

Bir numune alevde atomlaştırıldığında, atomik ve moleküler absorpsiyon ve emisyon spektrumları birlikte oluşur. Tipik bir alevli emisyon spektrumunda, atomik emisyon sinyalleri dar pikler veya çizgiler halindedir; örneğin 330 nm.'de sodyum, yaklaşık 404 nm'de potasyum ve 423 nm'de kalsiyum sinyali gibi. MgOH, MgO, CaOH ve OH gibi moleküler türlerin uyarılmasıyla oluşan geniş emisyon bantları da görülmektedir. Burada, elektronik geçişler üzerindeki titreşimsel geçişler, spektrometre tarafından tamamen ayrıştırılmayan birbirine yakın çizgiler oluşturmaktadır.

Atomik absorpsiyon sinyallerinin tam bir spektrum şeklinde kayıt edilmesi nadiren yapılır, çünkü bu işlem için çok dar bant kalınlıkları üretebilen yüksek nitelikli monokromatörler gereklidir. Böyle bir spektrum, atomik ve moleküler absorpsiyon piklerini birlikte içerecektir[11,24].

### II.2.1.4. Alevde İyonlaşmalar

Sıcak ortamda tüm elementler bir dereceye kadar iyonlaşırlar ve atom, iyon ve elektronlar içeren bir karışım oluşur. Örneğin, baryum içeren bir numune atomlaştırıldığında, alevin iç bölgesinde aşağıdaki denge oluşur:



Bu denge, alev sıcaklığı ve baryumun toplam konsantrasyonu kadar numunedeki tüm elementlerin iyonlaşmasıyla üretilen elektronların konsantrasyonuna da bağlıdır. En sıcak alevlerde (>3000 K), baryumun yarısına yakın bir miktarı iyonlaşır. Bununla birlikte, Ba ve Ba<sup>+</sup> için emisyon ve absorpsiyon spektrumları birbirlerinden tümüyle farklıdır. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklardaki alevde baryuma ait atomu ve iyonu için olmak üzere iki spektrum oluşur. Bu ve bazı diğer nedenlere alev spektroskopisinde alev sıcaklıklarının denetimi büyük önem taşır.

## II.2.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

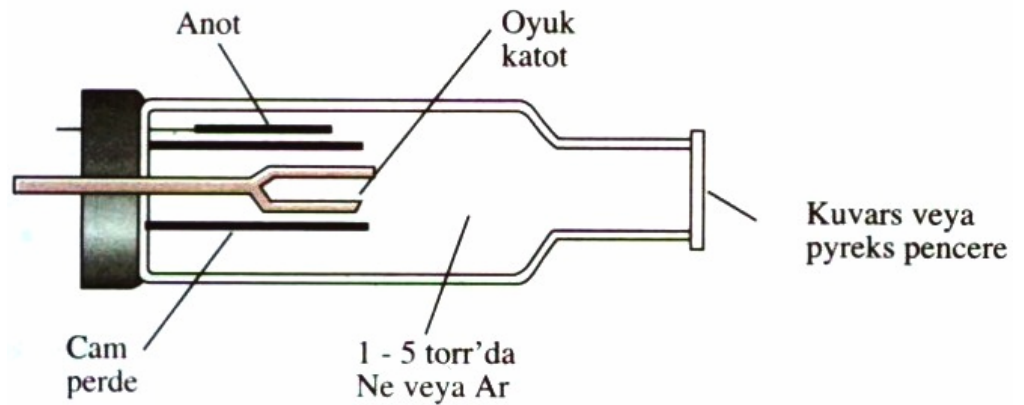
Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi basitliği, verimliliği ve diğerlerine gore duşuk maliyeti nedeniyle atomik metotlar arasında en yaygın kullanılanıdır. Bu tekniğin element analizi için kimyacılar tarafından kullanımı 1950’li yılların başlarında başlayıp bundan sonra da hızla artmıştır. Bu tarihe kadar atomik absorpsiyon metotların yaygın olarak kullanılmamasının nedeni, atomik absorpsiyon çizgilerinin çok dar olmasından kaynaklanan sorunlarla ilgilidir.

### II.2.2.1. izgi Kaynakları

Atomik absorpsiyon cihazlarında iki tur lamba kullanılır: oyuk-katot lambaları ve elektrotsuz-boşalım lambaları.

#### II.2.2.1.1. Oyuk-Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en kullanışlı ışık kaynağı olan oyuk-katot lambası, **şekil 2.1**’de şematik olarak verilmiştir. Bu kaynak, 1-5 torr arasında basına sahip argon gibi bir inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten bir anot ve silindirik şeklinde bir katotdan ibarettir. Katot, analitin metalinden yapışmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır.



şekil II.1 Oyuk Katot Lambasının şeması

Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, argonun iyonlaşmasını ve argon iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5-10 mA'lık bir akımı oluşturur. Potansiyel yeterince büyük ise, argon katyonları katoda yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir, bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlardan bazıları uyarılmış halde olup temel hale dönerken karakteristik dalga boyundaki emisyonuna neden olurlar. Hatırlanması gerekli önemli bir nokta, emisyonun oluşturulduğu lambadaki atomların, alevdeki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıkta olmasıdır. Böylece, lambanın emisyon çizgileri, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişlerler[12].

#### *II.2.2.1.2. Elektrotsuz-Boşalım Lambaları*

Elektrotsuz-Boşalım Lambası, atomik çizgi spektrumu için yararlı bir kaynak olup aynı element için yapılmış oyuk-katot lambalarına göre 10 ile 100 kat fazla ışın şiddeti sağlayabilir. Tipik bir lamba, birkaç torr basınçlı argon gibi bir inert gaz ortamında, analiti metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu kaynak elektrot içermez, bunun yerine şiddetli bir radyo-frekansı veya mikrodalga ışınım alanı ile gerekli enerji sağlanır. Bu alanda argon iyonlaşır, iyonlar alanın yüksek frekanslı bileşeni ile hızlandırılırlar ve böylece spektrumu istenilen metalin atomlarını uyaracak enerjiye ulaşırlar.

Ticari olarak elektrotsuz-boşalım lambası birkaç element için bulunabilir. Performansları, oyuk-katot lambası kadar güvenilir değildir.

#### *II.2.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi için Cihazlar*

Atomik absorpsiyon için tasarlanmış bir cihaz, moleküler absorpsiyon ölçümlerinde kullanılan bir sistemdeki temel bileşenlerin aynılarını içerir: kaynak, numune hücresi (alev), dalga boyu seçici ve dedektör/sinyal okuma düzeneği. Çok sayıda üretici tarafından hem tek, hem de çift ışınlı cihazlar sunulmaktadır. Bu cihazlarda hem performans gücü, hem de fiyat açısından geniş farklılıklar mevcuttur[13].

### II.2.2.3. Girişimler

Atomik absorpsiyon metotlarında iki tür girişime rastlanır. Atomlaşma sonucu oluşan bazı katı parçacıkların kaynak ışığını saçması veya girişim yapan bir türün analitik sinyal ile çakışan bir dalga boyunda ışın absorplanması, spektral girişim yaratır. Öte yandan, atomlaşma sırasında oluşan çeşitli kimyasal ürünlerin, analitik ışın absorplama özelliklerini etkilemesine ise kimyasal girişim adı verilir.

#### II.2.2.3.1. Spektral Girişimler

Oyuk-katot lambalarının çizgileri çok dar olduğu için, çakışan çizgilerden oluşan girişim çok enderdir. Buna karşın, iki çizgi arasındaki dalga boyu farkı 0,01 nm dolaylarında ise, böyle bir girişim oluşabilir. Örneğin, alüminyumun 308,215 nm’de ölçümüne dayalı bir tayinde 308,211 nm’de absorpsiyon yapan vanadyum girişime neden olur. Bununla birlikte böyle bir durumda alüminyum için 309,27 nm gibi başka bir çizginin seçilmesiyle bu girişim giderilebilir.

Moleküler yanma ürünlerinin geniş bantlar şeklinde ışın absorplaması veya parçacıkların ışını saçması da spektral girişim yaratabilir. Her iki olay da geçen ışın demetinin şiddetini azaltır ve pozitif analitik hatalara yol açar. Bu ürünlerin kaynağı, sadece kaynak yakıt/yükseltgen karışımı ise, alev uygun bir tanık çözelti püskürterek absorbans ölçümlerinde düzeltme yapılabilir.

Daha büyük sorunlar ise absorpsiyon veya ışın saçma olayının numune matriksinden kaynaklandığı durumlarda yaşanır. Bu tür bir girişimde, geçen ışın şiddeti (P) matriks bileşenleri tarafından azaltılırken, gelen ışın şiddeti  $P_0$  etkilenmez, böylece absorbans değerinde ve konsantrasyonda artı yönde bir hata oluşur. Örneğin, toprak alkali karışımlarında baryum tayininde absorpsiyona bir girişim görülebilir. Atomik absorpsiyon analizinde baryum için kullanılan dalga boyu, moleküler CaOH türünün neden olduğu geniş absorpsiyon bandının ortasında yer alır, dolayısıyla kalsiyum, baryum tayininde girişim yaratır. Bu etki, yükseltgen olarak hava yerine diazot monoksit kullanılmasıyla giderilebilir, oluşan daha yüksek sıcaklık, CaOH türünü parçalar ve absorpsiyon bandını yok eder.

Titan, zirkonyum ve tungsten gibi kararlı oksitler oluşturan elementlerin derişik çözeltileri aleve püskürtüldüğünde atomlaşma ürünlerinin yol açtığı ışık saçılmasından dolayı spektral girişimler oluşabilir. Anlaşıldığı kadarıyla kullanılan dalga boyundan daha büyük boyutlu metal oksit parçacıkları gelen ışını saçabilirler. İyi bir şans eseri olarak, matriks ürünlerinin oluşturduğu spektral girişimlere sıkça rastlanmaz ve bu tür girişimler yakıt/yükseltgen değeri ve sıcaklık gibi analitik parametrelerdeki değişmelerle yok edilebilir. Diğer bir seçenek ise, girişime yol açtığı anlaşılan türü, numune matriksindeki konsantrasyonlardan daha yüksek konsantrasyonlarda tün numune ve standart çözeltilerine katmaktır, böylece numune matriksinin etkisi ihmal edilebilir düzeye gelecektir.

#### *II.2.2.3.2. Kimyasal Girişimler*

Çalışma şartlarının uygun bir şekilde seçilmesiyle kimyasal girişimler en aza indirilebilir. Kimyasal girişimlerin en yaygın türü, analit ile zor buharlaşabilen ürünler oluşturan anyonların varlığı ve böylece atomlaşma oranının azalmasıdır. Sonuç olarak düşük değerler elde edilecektir. Buna örnek olarak, artan sülfat ve fosfat iyonu konsantrasyonu ile kalsiyum absorpsiyon değerlerindeki düşüş gösterilebilir, bu iyonların ikisi de kalsiyum iyonu ile zor buharlaşan bileşikler oluşturur.

Zor buharlaşan türlerin oluşmasından doğan girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklıkların kullanılmasıyla giderilebilir. Diğer bir metot ise, girişim yapan türlerle birleşerek analitin serbest kalmasını sağlayacak olan, katyonlar kullanmaktır ve bu katyonlara serbest bırakıcı reaktifler denir. Örneğin, aşırı stronsiyum veya lantan iyonlarının katılması, kalsiyum tayininde fosfat girişimini en aza indirir. Burada, stronsiyum veya lantan zor buharlaşacak bileşik oluşumunda analitin yerini alarak girişim yapan türlerle birleşir.

Koruyucu reaktifler ise analit ile kararlı, fakat kolaylıkla buharlaşabilen ürünler oluşturarak girişimi engellerler. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan reaktifler EDTA, 8-hidroksikinolin ve APDC (1-pirolidin-karboditiotik asidin amonyum tuzu) dir. Örneğin, kalsiyum tayininde silisyum, fosfat ve sülfat girişiminin EDTA ile önlenildiği gösterilmiştir.

#### II.2.2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kantitatif Analiz

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile 60 dan fazla elementin duyarlı bir şekilde tayini yapılabilir. Bu metot, çok üstün hünlerli kullanıcılara gerek göstermeyen rutin ölçümlere uygundur.

Alevin analizde kullanılacak bölümü her element için ayrı seçilmeli ve kaynak ışınına göre alevin konumu değiştirilerek kalibrasyon ve analiz işlemlerinde alevin aynı bölgesinin kullanılması sağlanmalıdır. Genellikle, alevin konumu en yüksek absorbans değeri verecek şekilde ayarlanır.

##### *II.2.2.4.1. Kantitatif Teknikler*

Analizler, çoğunlukla numuneye benzer şekilde hazırlanmış standartların konsantrasyonuna karşı absorbans değerlerinin çizilmesiyle hazırlanan kalibrasyon eğrilerine dayanmaktadır. Bununla birlikte, atomik absorpsiyon ölçümlerinde doğrusallıktan sapma, moleküler absorpsiyondakine göre daha sık gözlenir, Beer kanununun izlendiği varsayımı ile tek standarta dayalı analizler asla yapılmamalıdır. Buna ek olarak, atom buharının oluşması, denetimi güç olan değişkenlere bağlıdır. Bu nedenle, her analiz için en az bir standart çözeltinin absorbansı ölçülmelidir. Absorbans değerleri, analizi yapılan numunenin absorbans değerini aralarına alacak şekilde iki standart kullanılması sık olarak kullanılan bir metottur. Arada bir ölçülen standardın absorbans değerindeki sapma, kalibrasyonun ve dolayısıyla analitik sonuçların düzeltilmesinde kullanılır.

#### II.2.2.5. Alevli Emisyon Spektroskopisi

Alev kullanan atomik emisyon spektroskopisi (alevli emisyon spektroskopisi veya alev fotometresi adları da kullanılır) element analizlerinde yaygın bir uygulamaya sahiptir. En önemli kullanım alanları, özellikle biyolojik sıvı ve dokularda sodyum, potasyum, lityum ve kalsiyum tayinindedir. Alevli emisyon spektroskopisi, kullanışlı olması, hızlı ve girişimlerin bağıl olarak azlığı nedeniyle, başka metotlarla tayini zor



olan bu elementler için tek tercih haline gelmiştir. Bu metot, periyodik tablonun hemen yarısındaki elementlere de, değişen başarılarla da olsa, uygulanmıştır.

Kantitatif uygulamalara da ek olarak, alevli emisyon spektroskopisi kalitatif analizlerde de kullanılabilir. Tüm spektrum kolayca elde edilebilir, her element için ayrı olan pik dalga boylarından da elementlerin tanınması yapılabilir. Bu bakımdan, kaynak ışınlarının kesikli yapısından dolayı tam bir spektrum veremeyen alevli absorpsiyon spektrumlarına göre alevli emisyon üstün özellik gösterir.

#### *II.2.2.5.1. Cihazlar*

Tasarım açısından alevli emisyon için gerekli cihazlar alevli absorpsiyon için kullanılanlara benzerler, ancak alev ışık kaynağı olarak işlev gördüğü için oyuk-katot lambası ve buna bağlı ışık biçer gereksizdir.

Rutin olmayan analizler için 0,05 nm ayırım gücü ve tarama yeteneğine sahip bir ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi gereklidir. Böyle bir cihaz, numune içindeki elementleri tanıtabilecek olan tüm emisyon spektrumunu alabilir. Alkali ve toprak alkali metallerin rutin tayinleri için genelde basit filtreli fotometreler yeterlidir. Diğer metallerin çoğunun uyarılmasını önlemek için düşük sıcaklıkta bir alev kullanılır. Sonuç olarak, spektrumlar basittir, istenilen emisyon çizgisini elde etmek için girişim filtreleri kullanılabilir.

#### *II.2.2.5.2. Girişimler*

Alevli emisyon spektroskopisinde görülen girişimler, atomik absorpsiyon için verilenlerle aynıdır, bununla birlikte genellikle belli bir girişim iki ayrı teknikte önemli farklılıklar gösterir.

#### *II.2.2.5.3. Analitik Teknikler*

Alevli emisyon spektroskopisinde, atomik absorpsiyon spektroskopisine benzer teknikler kullanılır. Kalibrasyon eğrileri ve standart ilave metodu bu teknik ile de

geçerlidir. Bunlara ek olarak, alev değişkenlerini telafi etmek için iç standart metodu da kullanılır.

## **II.2.3. Elektrotermal Atomlaştırmacılarla Atomik Spektroskopisi**

1970 li yıllarda ticari olarak üretimi başlanan elektrotermal atomlaştırmacılar, genellikle duyarlılıkta önemli artışlar sağlanır. Çünkü, numunenin tümü kısa bir sürede atomlaştırılır ve ışın yolunda atomların ortalama kalış süresi bir saniye veya daha uzundur. Elektrotermal atomlaştırmacılar atomik absorpsiyon ve atomik floresans ölçümlerinde kullanılmışlardır, fakat emisyon için uygulama genelde yapılmamıştır. Ancak bu atomlaştırmacılar endüktif eşleşmiş emisyon spektroskopisi için numunelerin buharlaştırılmasında kullanılmaktadırlar.

Elektrotermal atomlaştırmacılar, elektrikle ısıtılmış bir grafit tüpü veya kap içerisinde önce düşük sıcaklıkta buharlaştırılan birkaç mikrolitre numune, sonra daha yüksek bir sıcaklıkta küledilir. Kületme aşamasından sonra elektrik akımının hızla birkaç yüz ampere yükseltilmesi sonucu, 2000 °C-3000 °C arasında bir değere ulaşan sıcaklıkla numunenin atomlaşması birkaç milisaniye ile saniye arasındaki bir süreçte gerçekleşir. Atomlaşmış analitin absorpsiyon veya floresans sinyali ısıtılmış yüzeyin hemen yukarısındaki bir bölgede kaydedilir[14].

### **II.2.3.1. Elektrotermal Atomlaştırmacıların Uygulamaları**

Elektrotermal atomlaştırmacılar küçük hacimdeki numuneler için ender görülen yükseklikte duyarlılık üstünlüğüne sahiptir. Tipik olarak 0,5 ile 10 µL arasında numune hacimleri kullanılır. Bu şartlarda mutlak gözlenebilme sınırları  $10^{-10}$  ile  $10^{-13}$  g analite karşı gelir.

Alev veya plazmadan beklenen %1 veya daha iyi değerlere göre, elektrotermal metotlardan elde edilebilen bağıl kesinlikle %5 ile %10 arasında değişir. Buna ek olarak fırın metotları yavaştır, element başına gereken süre birkaç dakikadır. Alevli atomlaştırmacılar göre çok daha etkin olan kimyasal girişimler ise, elektrotermal atomlaştırmacılar için başka bir olumsuz özelliktir. Bu metodun son bir sakıncası ise,

analitik aralığın darlığıdır, genellikle bu aralık  $10^2$  mertebesinde dir. Sonuç olarak, elektrotermal atomlaştırma ancak alev veya plazma atomlaştırmasıyla elde edilen tayin sınırlarının yetersiz olduğu durumlarda kullanılır.

## II.2.4. Plazma Kaynaklı Atomik Emisyon Metotları

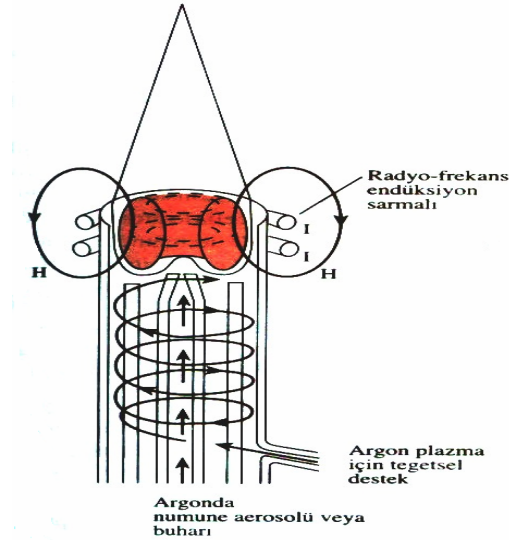
1970'li yılların ortalarında ticari olarak üretilen plazma atomlaştırıcılar alevli atomlaştırıcılara göre çeşitli üstünlükler taşır. Plazma atomlaştırıcısı hem termal emisyon hem de floresans spektroskopisi için kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon metotları için kullanımı ise fazla yaygın olamamıştır.

Plazma önemli ölçüde katyon ve elektron içeren bir iletken gaz karışımı olarak tanımlıdır. Emisyon analizlerinde kullanılan argon plazmada, numune katyonları da katkıda bulunmakla birlikte, argon iyonları ve elektronlar elektrik ileten temel türlerdir. Plazmada bir kez oluştuktan sonra argon iyonları, bir dış enerji kaynağından yeterli enerji absorplayarak plazmayı yaşatacak diğer iyonlaşmalar için gerekli sıcaklığı koruyabilir, 10 000 K kadar yüksek sıcaklıklar elde edilebilir. Argon plazma spektroskopisinde üç önemli enerji kaynağı kullanılmıştır. Bunlardan birisi, argon plazma içine yerleştirilen elektrotlar arasında birkaç amperlik bir akımı sağlayabilecek güçte bir doğru akım elektrik üreticidir. İkinci ve üçüncü kaynaklar ise argonun aktığı bölgede sırasıyla güçlü radyo-frekans ve mikrodalga-frekans üreticileridir. Bunların arasında, radyo frekansı veya ICP kaynağı duyarlılık ve girişimlerin azlığı açısından diğerlerinden üstündür. Öte yandan, doğru akımlı plazma kaynağı (DCP) ise basitlik ve daha düşük cihaz fiyatı gibi üstünlüklere sahiptir.

### II.2.4.1. Endüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı

**Şekil 2.2'**de endüktif eşleşmiş plazma başlığının şematik çizimi verilmektedir. Bu başlık eş merkezli üç kuvars borudan oluşur, bu borulardan toplam olarak 11-17 L/dakika değerinde bir argon akışı sağlanmıştır. En büyük borunun çapı 2,5 cm kadardır. Bu borunun çevresinde yaklaşık 27 MHz'de 2 kW enerji verebilen bir radyo-frekans üreticiden güç akatarabilen, su soğutmalı bir endüksiyon sarmalı

bulunmaktadır. Akan argonun iyonlaşması bir Tesla bobini ile başlatılır. Oluşan iyonlar ve bunlardan serbest kalan elektronlar değişken olarak uygulanan ve I ile gösterilen endüksiyon sarmalının ürettiği manyetik alan (H) ile etkileşirler. Bu etkileşim sonucu, iyon ve elektronlar şekilde belirtilen kapalı dairesel yörüngelerde sürekli olarak akarlar, bu harekete karşı oluşan direnç sonucu ohmik ısınma oluşur.



**Şekil II.2 Endüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı**

#### *II.2.4.1.1. Plazmanın Görünüşü ve Spektrumlar*

Tipik bir plazmada çok şiddetli, parlak ve opak bir beyaz çekirdek üzerinde alev benzeri bir kuyruk bulunur. Başlığın birkaç milimetre üstüne kadar uzanan çekirdek argonun atomik spektrumu üzerine binmiş olan sürekli yapıda bir spektrum üretir. Sürekli yapıdaki spektrum, argon ve diğer iyonların elektronlarıyla birleşmelerinden açığa çıkan enerjiyle oluşur. Çekirdeğin 10-30 mm üstünde bu sürekli ışınım kaybolur ve plazma saydamlaşır. Spektrum gözlemleri genellikle endüksiyon sarmalından 15-200 mm yukarıda yapılır. Plazmanın bu bölgesindeki en duyarlı çizgilerin pek çoğu, Ca, Cd, Cr ve Mn gibi iyonlardan oluşmuştur.

#### *II.2.4.1.2. Analitin Atomlaşması ve İyonlaşması*

Numune atomları, plazmadaki gözleme noktasına ulaşana kadar sıcaklığı 6000-8000 K aralığında değişen bölgelerde toplam 2 ms kadar bir kalış süreci yaşamışlardır. Bu

süre ve sıcaklık değerleri, en sıcak alevlerde (asetilen/nitröz oksit) ulaşılanlara göre 2-3 kat fazladır. Sonuç olarak atomlaşma daha iyi tamamlanmıştır ve daha az kimyasal girişim gözlenir. İyonlaşmaya dayalı girişim etkileri şaşılacak kadar azdır veya hiç yoktur; bunun nedeni argonun büyük bölümünün iyonlaşmasıyla oluşan ve hemen sabit kalan bir elektron konsantrasyonudur.

Plazma kaynağının başka üstün yönleri de vardır. Öncelikle atomlaşma kimyasal olarak inert bir ortamda olduğundan analitin ömrü de uzundur. Buna ek olarak alevlerdekinin tersine plazmada sıcaklık kesiti oldukça tekdüzedir. Bunun sonucu, kalibrasyon eğrileri konsantrasyon ile doğrusal değişim özelliğini geniş bir aralık için korur.

#### II.2.4.2. Doğru Akımlı Argon Plazma Kaynağı

Doğru akımlı plazma jetleri ilk olarak 1920'lerde tanımlanmış ve yirmi yıldan uzun bir süredir emisyon spektroskopisi için kaynak olarak uygun olup olmadıkları araştırılmıştır. Bununla birlikte bu tür bir kaynağın alev ve endüktif eşleşmiş plazma gibi kaynaklarla boy ölçüşebilecek nitelikte veri üretebilmesi, ancak yakın geçmişte gerçekleşebilmiştir.

Doğru akımlı plazma jet ile ulaşılan duyarlılıklar, endüktif eşleşmiş plazmaya göre on kat daha az ile aynı düzey aralığında değişir. İki sistemin tekrarlanabilirliği kıyaslanabilir değerlerdedir. Doğru akımlı plazma için argon tüketimi önemli ölçüde daha azdır, yardımcı güç kaynağı ise daha basit ve ucuzdur. Öte yandan birkaç saatte bir grafit elektrotların değiştirilmesi gerekirken, endüktif eşleşmiş plazma bu tür bir bakım gerektirmez.

#### II.2.4.3. Plazma Spektroskopisi İçin Cihazlar

Plazma emisyon spektroskopisi için cihaz üreten çeşitli firmalar mevcuttur. Genel olarak bu cihazlar, ultraviyole ve görünür bölgelerde çalışabilen yüksek nitelikli bir grating spektrofotometresi ile fotoçoğaltıcı tüp içerir. Bir çoğu otomatikleştirilmiştir, spektrumun tamamı taranabilir. Bazıları ise odaksal düzleme yerleştirilmiş birkaç fotoçoğaltıcı tüp ile çok sayıda (24 veya daha fazla) elementin çizgisini eş-zamanlı olarak gözleyebilir. Bu tür cihazlar çok pahalıdır.

#### II.2.4.4. Plazma Kaynaklarının Kantitatif Uygulamaları

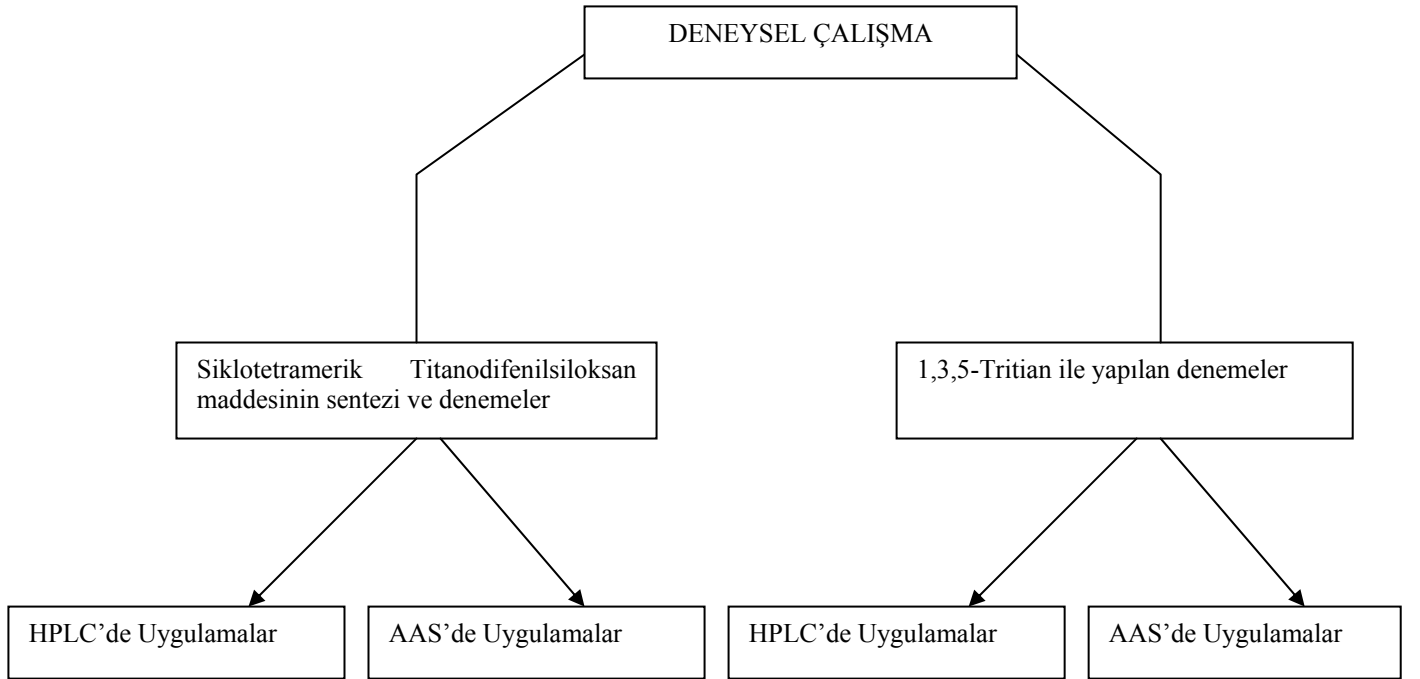
Diğer emisyon kaynaklarına göre, endüktif eşleşmiş ve doğru akım plazma kaynakları tartışmasız bir şekilde daha iyi kantitatif analitik veri sağlarlar. Bu sonuçların üstünlüğü, uygun deneysel şartlarda çalışıldığında elde edilebilen yüksek kararlılık, düşük gürültü, düşük zemin ve girişimlerin azlığı gibi nedenlerden kaynaklanır. Tayin sınırları açısından endüktif eşleşmiş plazma kaynağı, doğru akımlı plazma kaynağından üstündür. Öte yandan doğru akımlı kaynak için cihaz fiyatı ve işletme giderleri daha düşük olup birçok uygulama için kullanımı mümkündür.

Genellikle, endüktif eşleşmiş plazmayla tayin sınırları, diğer atomik spektroskopi teknikleri kadar veya onlardan daha iyidir.

# BÖLÜM III

## DENEYSEL KISIM

### III.1. ARAŞTIRMA YÖNTEMİ



Şekil III.1 Tez Çalışmasında İzlenen Yol

## **III.2. ARAŞTIRMA ARAÇLARI**

### **III.2.1 Araştırmada Kullanılan Cihazlar**

pH METRE: Inolab WTW

HASSAS TERAZİ: Sartorius BP 221S

MAGNETİK KARIŐTIRICI: B.Braun, Biotech CERTOMAT RM

FTIR: Shimadzu

PARTİKÜL BOYUTU BELİRLEME CİHAZI: MALVERN Mastersizer 2000

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ: Analytik Jena AG ZEE nit 700  
AAS

YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ: Shimadzu Class-VP 5.0



### III.2.2. Araştırmada Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan bütün kimyasallar Analitik saflıkta ve Uluslararası sertifikaya sahiptir.

Dioksan; tetraisopropoksid	Asetil aseton;	Titanyum
Difenilsilandiol	Metanol	Asetonitril
Dikofol((4-kloro- $\alpha$ -(4-klorofenil)- $\alpha$ -(triklorometil)benzenmetanol)		
Diklorobenzofenon(4,4'-Diklorobenzofenon)		
Diazinon(O,O-dietil-O-(2-isopropil-6-metil-primidin-4-il)fosforotiyoat), Asetafat(O,S-dimetil-N-asetilfosforamidotiyoat), Kafein(1,3,7-trimetil-1 <i>H</i> -purin-2,6(3 <i>H</i> ,7 <i>H</i> )-dion) 2,4,5-T(2,4,5-Triklorofenoksi asetik asit), Fenklorfos (O,O-dimetil O-2,4,5-triklorofenilfosforotiyoat) 1,3,5-Tritian;		
Sodyum Asetat;	Asetik asit;	Hidroklorik asit
Civa(II)klorür;	Kadmiyum(II)klorür;	Kurşun(II)asetat
Potasyum dikromat;	Krom(III)nitrat;	Bakır(II)klorür
Nikel(II)nitrat;	Çinko sülfat;	Demir(II)sülfat
Kobalt(II)nitrat;	Kalay(II)klorür;	Gümüş sülfat
Mangan klorür;	Magnezyum klorür;	Amonyum sülfat
Amonyum klorür;	Amonyum karbonat;	Sodyum karbonat
Kalsiyum karbonat; fosfat	Demir(III)klorür;	Potasyum dihidrojen
Sodyum klorür;	Üre;	Glukoz

### III.2.3. Çözeltilerin Hazırlanması

**100 ppm Dikofol'un Hazırlanması:** 0,01 g dikofol tartılarak önceden hazırlanmış olan metanol:su:asetik asit/75:25:0,1 oranındaki çözücü ortamında çözülerek daha sonra 100 mL'ye yine bu çözücü karışımıyla tamamlanmıştır.

**100 ppm Diklorobenzofenon'un Hazırlanması:** 0,01 g diklorobenzofenon tartılarak önceden hazırlanmış olan metanol:su:asetik asit/75:25:0,1 oranındaki çözücü ortamında çözülerek daha sonra 100 mL'ye yine bu çözücü karışımıyla tamamlanmıştır.

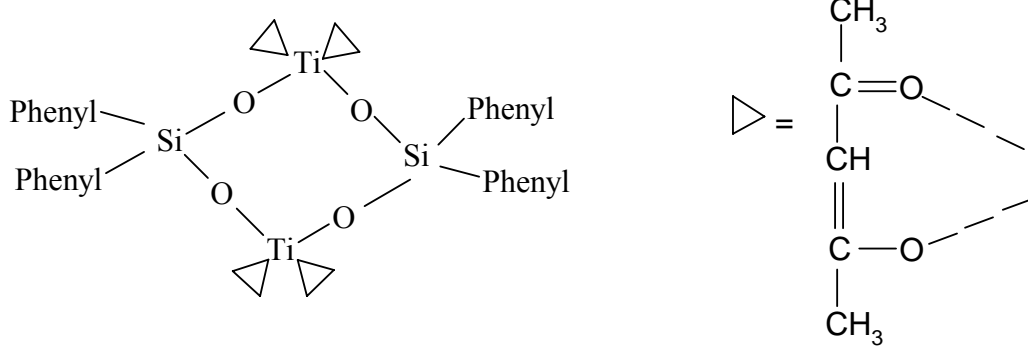
**15 ppm Diazinon'un Hazırlanması:** 0,0015 g diazinon maddesi tartılarak önceden hazırlanmış olan metanol:su/50:50 oranındaki çözücü ortamında çözülerek daha sonra 100 mL'ye yine bu çözücü karışımıyla tamamlanmıştır.

**40 ppm 2,4,5-T'nin Hazırlanması:** 0,004 g 2,4,5-T maddesi önceden hazırlanmış olan metanol:su/50:50 oranındaki çözücü ortamında çözülerek daha sonra 100 mL'ye yine bu çözücü karışımıyla tamamlanmıştır.

**40 ppm Asetafat'ın Hazırlanması:** 0,004 g asetafat maddesi önceden hazırlanmış olan metanol:su/50:50 oranındaki çözücü ortamında çözülerek daha sonra 100 mL'ye yine bu çözücü karışımıyla tamamlanmıştır.

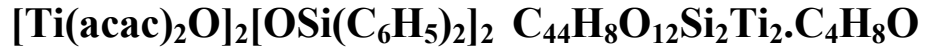
**25 ppm Fenklorfos'un Hazırlanması:** 0,0025 g fenklorfos maddesi önceden hazırlanmış olan metanol:su/50:50 oranındaki çözücü ortamında çözülerek daha sonra 100 mL'ye yine bu çözücü karışımıyla tamamlanmıştır.

### III.3. SİKLOTETRAMERİK TİTANODİFENİLSİLOKSAN (STDS) İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR



Şekil III.2 : Siklotetramerik Titanodifenilsiloksan Bileşiği

#### III.3.1. Siklotetramerik titanodifenilsiloksan (STDS)



#### Bileşiğinin Elde Edilişi

1 mL dioksan içinde çözülmüş 0,95 mL (9,23 mmol) asetilaseton ile 1,36 mL (4,62 mmol) titanyum tetraisopropoksid karışımı 1 saat kadar bir süre oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, yine 5,03 mL dioksan içinde çözülmüş olan 1 g (4,62 mmol) difenilsilandiol (DPSD) eklenir. Yaklaşık 10 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek %90 verimle sarı kristal halde madde elde edilir. Sentezlenen bileşik ile ilgili yapılan farklı teknikteki analizlerin referans olarak alınan makaleyle[15] kıyaslanması Tablo III.1’de verilmiştir.

Tablo III.1 Siklotetramerik Titanodifenilsiloksan Bileşiği ile İlgili Analizler

Bileşik	Yapılan Analiz	Makaledeki Değerler(15)	Sentez sonrası bulunan değerler
STDS	IR	900-1000 cm <sup>-1</sup> ; Si-O-Ti	933.5-997.1 cm <sup>-1</sup> ; Si-O-Ti
	Elementel Analiz	%C: 57.5	%C: 57.60
		%H: 5.70	%H: 5.24
	Erime noktası	200°C	200-205°C

### **III.3.2. Siklotetramerik titanodifenilsiloksan (STDS)'ın Kolon Dolgu Maddesi Olarak Hazırlanması ve HPLC'de Uygulamaları**

Maddenin partikül boyutu önce SPEX 8000 D Mixer/MILL marka bilyalı değirmen ile düşürülmeye çalışılmış olup MALVERN Mastersizer 2000 marka cihaz ile maddenin partikül boyutuna bakıldığında %50 sinin partikül boyutunun 65 µm olduğu belirlenmiştir. Daha düşük partikül boyutuna sahip madde elde edebilmek için GABRIELLI marka seramik öğütücülü seramik bilyalı değirmen kullanılmış- madde %100 metanol içinde 1-2 saat boyunca karıştırılarak- ve daha sonra değişik elekler vasıtasıyla süzülerek 5-25 µm partikül boyutuna sahip maddeler elde edilip kolona doldurulmuştur.

#### *HPLC Uygulamaları*

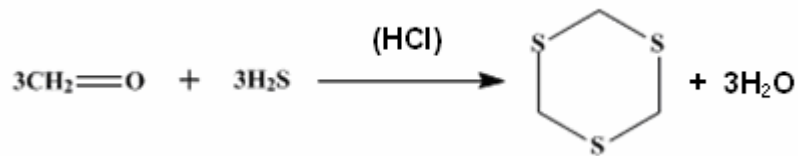
Bir pestisid türevi olan ve UV dedektörde cevap veren Dikofol, C-18 kolonda çalışma şartları olan 75:25:0,25/metanol:su:asetik asit mobil faz, 1mL/dk akış hızında denenerek dikofol piki görülmüştür. Daha sonra C-18 kolon çıkarılarak bunun yerine STDS maddesi doldurulan kolon takılarak kolonun şartlandırılması için yaklaşık 6-8 saat boyunca mobil faz geçirilmiş ancak bu mobil faz geçirilme süresinde basıncın düzenli olmadığı, sürekli olarak basınç yükselmeleri gözlemlenmiş, bu yüzden akış hızı 0,2 mL/dk'lara kadar düşürülmesine rağmen enjeksiyon yapılması için uygun ortam sağlanamamıştır. Zaman zaman maksimum çalışma basıncı 450 bar olan HPLC de 300-400 bar basınç gözlemlenmiş ve kolon giriş-çıkış kısmından veya dedektör girişinden kaçaklar tespit edilmiştir. Uygun çalışma ortamında enjeksiyon yapılabilmesi için yaklaşık olarak 100-150 bar ve 1 mL/dakika akış hızında çalışılırken, STDS maddesinin doldurulduğu kolon takılı iken ancak 2-3 gün sonra çok sabit olmasa da uygun çalışma ortamı sağlanmış olmasına rağmen, dikofol veya diklorobenzofenon maddeleri cihaza enjekte edildiğinde herhangi bir pik alınamamıştır. Bu durum enjekte edilen dikofol maddesi ve ürünü olan diklorobenzofenon maddesinin bu kolon dolgu maddesi tarafından kuvvetli adsorbe olduğunu gösterebilir. Kolon içi boşluklar oluşup-oluşmadığı gibi durumlar kontrol edilerek gerektiğinde STDS maddesi takviyeleri de yapılmıştır. Yine aynı kolon fakat farklı oranlarda asetonitril karıştırılarak veya sadece asetonitril gibi mobil fazlar ile denemeler yapılmasına rağmen herhangi bir pik elde edilememiştir.

Ayrıca Ters Faz HPLC sistemi, UV dedektör ve C-18 kolonda cevap veren Diazinon (O,O-dietil-O-(2-isopropil-6-metil-primidin-4-il)fosforotiyoat), Asetafat (O,S-dimetil-N-asetilfosforamidotiyoat), kafein, 2,4,5-T (2,4,5-Triklorofenoksi asetik asit), Fenklorfos (O,O-dimetil O-2,4,5-triklorofenilfosforotiyoat) maddeleri ile aynı şekilde STDS ile doldurulmuş kolon kullanılarak denemeler yapılmaya çalışılmış ancak aynı şekilde basınç ile ilgili sıkıntılar gözlemlenmiş, uygun ortam sağlandığında ise herhangi bir pik elde edilememiştir. Bu durumda madde belki, katı faz ekstraktör olarak kullanılarak pestisidlerin derişiklendirilip GC’de analizlerinde kullanılabilir.

### III.3.3. Siklotetramerik titanodifenilsiloksan (STDS)’ın AAS’de Uygulamaları

Önceden hazırlanmış pH:1,5; pH:3,0 ve pH:5,0 NaAc-AcOH tampon çözeltileri içinde ayrı ayrı olarak AAS Cu standardı kullanılarak hazırlanmış olan 100 ppm Cu<sup>2+</sup> çözeltilerinin 10 mL’si, yaklaşık olarak 0,1 g civarında STDS maddesi ile 175 rpm hızda ve oda sıcaklığında 24 saat süreyle reaktif şişesi içinde karıştırılmış ve süre sonunda karışım 0,45 µm lik filtrelerden süzülerek AAS’de analizi yapılmıştır. Analiz sonucuna göre; STDS tarafından Cu<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun olmadığı gözlemlenmiştir.

### III.4. SYM-TRİTİAN (1,3,5-TRİTİAN; 1,3,5-TRİTİA SİKLOHEKZAN; TİYOFORMALDEHİD TRİMER) (TT) İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR



Şekil III.3 1,3,5-Tritian maddesinin oluşum reaksiyonu

#### III.4.1. 1,3,5-Tritian(TT)’ın Elde Edilişi

2 L’lik bir reaksiyon balonu içerisinde bulunan 326 g (3,9 mol) %36 lik formaldehit çözeltilisi ile 700 mL der. HCl(1,18 g/mL) çözeltilisi içerisinde H<sub>2</sub>S gazı hiç çökelti olmayıncaya kadar geçirilir. H<sub>2</sub>S gazı geçirilmeye başladıktan kısa bir süre sonra

beyaz çökelti oluşmaya başlar. Zaman zaman H<sub>2</sub>S gazının çözelti içinden geçişinin engellenmemesi için kapta biriken çökeltinin filtre edilerek alınması gerekmektedir. Reaksiyon yaklaşık 12-24 saatlik bir süre sonunda 176 g (teorik olarak %98 lik verim) 1,3,5-Tritian maddesi elde edilmesi ile tamamlanmış ve elde edilen maddenin erime noktası 210-213° dir. Ürün benzenden kristallendirilir[16].

1,3,5-Tritian; suda çözünmeyen, yaygın organik çözücülerde çok az çözünen[17], düşük molekül ağırlığına sahip, esnek yapısı ve özellikle yapısında bulunan 3 adet S atomundan dolayı, Ce(III)[18,19], Lantanyum(III)[20] gibi metallerin PVC membranlarında uygun iyonofor olarak kullanılmıştır.

### **III.4.2. 1,3,5-Tritian(TT)'ın Kolon Dolgu Maddesi Olarak Hazırlanması ve HPLC'de Uygulamaları**

Ticari olarak satın alınan 1,3,5-Tritian(TT) maddesi, önceden hazırlanmış olan HPLC kolonuna STDS maddesinin doldurulmasında olduğu gibi aynı şekilde doldurularak maddenin şartlanması için kolondan yaklaşık 8-10 saat boyunca metanol geçirilmiştir. 1-2 gün boyunca ani basınç düşmeleri ve yükselmeleri ve buna bağlı olarak akış hızının düşürülmesi gibi durumlar oluşmasının yanında, madde bilinen aralıktaki partikül boyutuna getirilmesi için herhangi bir elekten geçirilmeden kolona doldurulduğundan olsa gerek metanol veya asetonitril mobil fazı geçirilirken kolon çıkışında bir kısım maddenin mobil faz ile sürüklendiği tespit edilmiştir. Kolon çıkışında bulunan 0,25 µm lik filtreler değiştirilmesine rağmen zaman zaman dedektörü de kirlettiği ve dolayısıyla dedektörün temizlenmesi gibi zorunluluklarla karşılaşmıştır. Ayrıca 1,3,5-Tritian (TT) ile doldurulmuş kolon ile çalışılırken UV dedektörün yanında seri olarak bağlı floresans dedektörü de kullanılmıştır.

Dedektöre 1,3,5-Tritian (TT)'nin kaçması ve zaman zaman basıncın yüksek olmasından dolayı, ticari olarak satın alınan TT maddesinin partikül boyutu yüksek olanlarının kolona doldurulmasını sağlamak için, madde suyla karıştırılarak adi süzgeç kağıdından süzölmüş ve üstte kalan kısım kurutularak kolona doldurulmuştur. Bu şekilde kolondan küçük çaplı partiküllerin sürüklenmesi engellenmek istenirken, yine bir kısım maddenin de sürüklendiği tespit edilmiştir. Mevcut duruma rağmen, uygun ortam sağlandığında, STDS ile doldurulan kolonda Diazinon (O,O-dietil-O-

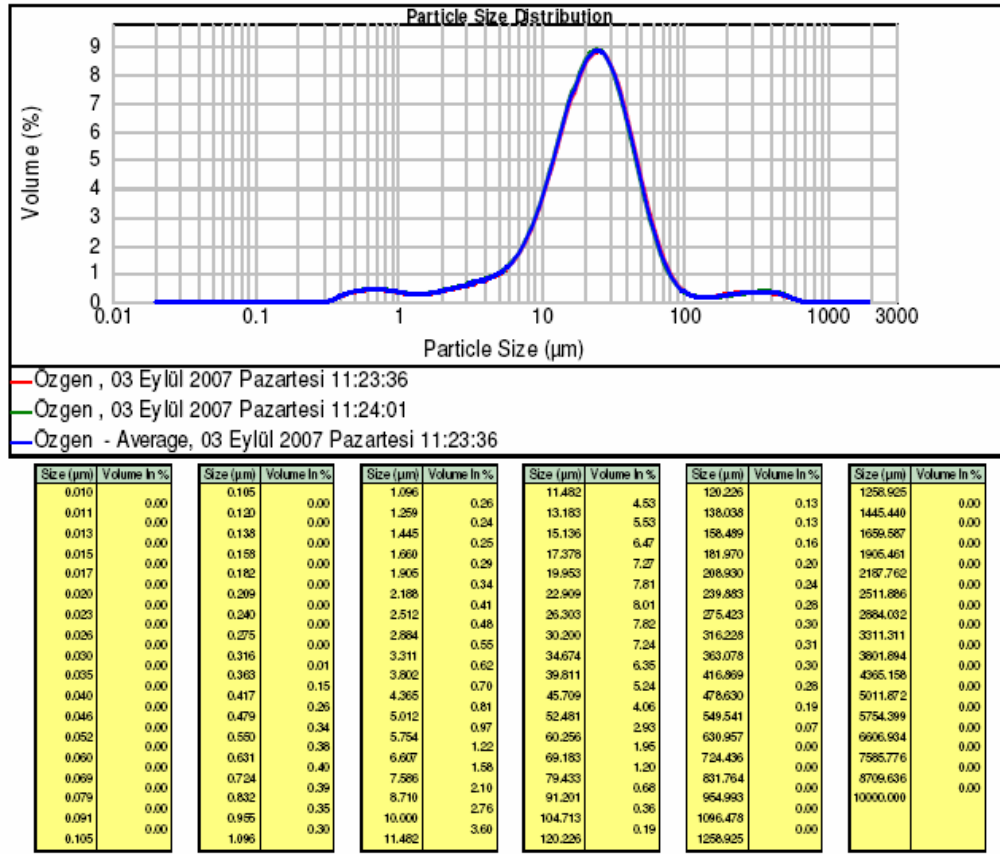
(2-isopropil-6-metil-primidin-4-il)fosforotiyoat), Asetafat (*O,S*-dimetil-N-asetilfosforamidotiyoat), kafein, 2,4,5-T (2,4,5-Triklorofenoksi asetik asit), Fenklorfos (*O,O*-dimetil *O*-2,4,5-triklorofenilfosforotiyoat) gibi pestisidler taze hazırlanarak kolona enjekte edilmiş ve birtakım pikler alınmaya başlanmıştır. Piklerin erken çıkması gibi durumlara karşı mobil faz değişimi gibi seçenekler kullanılarak pikin geç çıkması sağlanmaya çalışılmıştır. Enjekte edilen standart çözeltiler tekrarlanarak kolona gönderildiğinde çözeltilere ait olan piklerin kaydığı veya aynı boyutta olmadığı gibi durumlarla karşılaşmıştır.

### III.4.3. 1,3,5-Tritian(TT)'in AAS'de Uygulamaları

Bu çalışmada incelenen ağır metallere Hg, Cd, Pb, Sb, Fe, Cr ve Cu konsantrasyonları Şekil III.2'de gösterilen, Analytik Jena AG ZEE nit 700 AAS ile ölçülmüştür. Girişimleri engellemek için BGC-D<sub>2</sub> (Back Ground Correction - Deuterium) kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştirildiği optimum şartlar belirlenemeye çalışılmıştır.



Şekil III.4.a Analytik Jena AG ZEE nit 700 AAS



Operator notes: Özgen (çevre)

Şekil III.4.b 1,3,5-Tritian'ın Partikül Boyutu Dağılım Analizi

### III.4.3.1. 0,1 g. 1,3,5-Tritian için 50 ppm Metal Konsantrasyonunda Uygun pH'ın Belirlenmesi

NaAc-AcOH tampon çözeltileri içinde önceden hazırlanmış olan 1000 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltilerden, çalışılan pH(2; 3; 4; 5; 5,5 ve 6)'daki tampon çözeltilerle seyreltilerek 50 ppm konsantrasyonlarındaki metal çözeltileriyle çalışılmıştır. Bu amaçla, 50 ppm'lik her bir pH değerindeki çözeltilerinden alınan 10 mL'lik kısım yaklaşık 0,1 g tritian ile 50 mL'lik reaktif şişesi içinde 175 rpm hızında 24 saat süreyle muamele edilmiştir. 0,45 µm'lik filtrelerden süzülen kısım AAS cihazında analiz edilerek elde edilen sonuçlar Tablo IV.1 – IV.4 ve Şekil IV.1-IV.4 arasında verilmiştir.

Sonuçlar aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\text{Adsorbe edilen metal iyonu miktarı(mg metal iyonu/g adsorban)} = [(C_0 - C) \times V] / (m \times 1000)$$



$C_0$ : Adsorpsiyon öncesi ölçülen metal konsantrasyonu (mg/L)

$C$ : Adsorpsiyon sonrası ölçülen metal konsantrasyonu (mg/L)

$V$ : Adsorpsiyon çözeltisinin hacmi (mL)

$m$ : Adsorban miktarı (g)

### III.4.3.2. 0,1 g. 1,3,5-Tritian için Uygun Başlangıç Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Maksimum adsorpsiyonun belirlendiği pH:5,0`da hazırlanmış tampon çözelti içinde hazırlanan her biri farklı konsantrasyondaki çözeltilerden (1 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 600 ppm, 700 ppm, 800 ppm, 900 ppm ve 1000 ppm) alınan 10 mL`lik kısım yaklaşık 0,1 g tritian ile 50 mL`lik reaktif şişesi içinde 175 rpm hızında 24 saat süreyle muamele edilmiştir. 0,45  $\mu\text{m}$ `lik filtrelerden süzülen kısım AAS cihazında analiz edilerek elde edilen sonuçlar Tablo IV.5 – IV.8 ve Şekil IV.5-IV.8 arasında verilmiştir.

### III.4.3.3. 0,1 g. 1,3,5-Tritian için Uygun Temas Süresinin Belirlenmesi

Uygun pH ve başlangıç konsantrasyonu belirlenen şartlarda her bir metal için hazırlanan çözeltilerinden 10 mL`lik kısım yaklaşık 0,1 g tritian ile 50 mL`lik reaktif şişesi içinde 175 rpm hızında farklı sürelerde (15 dakika, 30 dakika, 45 dakika, 1 saat, 2 saat, 4 saat, 6 saat, 8 saat ve 24 saat) muamele edilmiştir. 0,45  $\mu\text{m}$ `lik filtrelerden süzülen kısım AAS cihazında analiz edilerek elde edilen sonuçlar Tablo IV.9 – IV.12 ve Şekil IV.9-IV.12 arasında verilmiştir.

### III.4.3.4. Hg Varlığında diğer metallerle denemeler

Yapılan önceki çalışmalar sonucunda; 1,3,5-Tritian adsorban maddesinin civayı en yüksek kapasitede adsorbe ettiği belirlenmiştir. Dolayısıyla Hg için belirlenen optimum olan pH:5; başlangıç konsantrasyonu:500 ppm ve süre:45 dakika

şartlarında bazı metallere denemeler yapılmıştır. Bu amaçla pH:5 tampon çözeltisi içinde ayrı ayrı olarak hazırlanan 50 ppm  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının 10'ar mL'lik kısımları Hg için en yüksek adsorpsiyonun belirlendiği pH:5 de hazırlanmış olan 500 ppm Hg çözeltisinin 10 mL'lik kısmı ile 45 dakika süre ile oda sıcaklığında 175 rpm hızında muamele edilmiş olup süre sonunda 0,45  $\mu$ m'lik filtrelerden süzülüp, süzüntüde Hg analizleri AAS cihazında yapılmış olup sonuçlar Tablo IV.13.a'da verilmiştir.

#### III.4.3.5. pH:5 de 50 ppm $Fe^{2+}$ , 50 ppm $Fe^{3+}$ , 50 ppm $Cr^{3+}$ 50 ppm $Cr^{6+}$ ve $Cu^{2+}$ ile yapılan çalışmalar

pH:5 tampon çözeltisi içinde hazırlanmış ve III.4.3.4 çalışmasında kullanılmış olan metal iyonu çözeltilerinin ayrı ayrı olarak 10'ar mL kısımları yaklaşık 0,1 g 1,3,5-Tritian maddesi ile oda sıcaklığında ve 175 rpm hızında 45 dakika süreyle muamele edilmiştir. Süre sonunda 0,45  $\mu$ m'lik filtrelerden süzülüp, süzüntüde metal analizleri AAS cihazında yapılarak sonuçlar Tablo IV.13.b'de verilmiştir.

#### III.4.3.6. Sentetik Atıksu Çalışması

2 adet farklı sentetik atıksu hazırlanmıştır. 1 No'lu sentetik atıksuyun hazırlanması; herbirinden 0,1 mmol  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ag^+$  alınıp, üzerine 700 mg NaCl eklenerek litreye önceden belirlenen pH: 5,0 tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır[21]. 2 No'lu sentetik atıksuyun hazırlanması; 0,5 mg  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ; 83,6 mg  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; 20,6 mg  $(NH_4)_2SO_4$ ; 83 mg  $NH_4Cl$ ; 66,6 mg  $(NH_4)_2CO_3$ ; 133,7 mg  $Na_2CO_3$ ; 49,9 mg  $CaCO_3$ ; 3,1 mg  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ; 74,7 mg  $KH_2PO_4$ ; 21,4 mg üre ve 277 mg glukoz önceden belirlenen pH: 5,0 tampon çözeltisi içinde çözülerek daha sonra litreye aynı tampon çözelti ile tamamlanmıştır[22].

Hazırlanan bu sentetik atıksu çözeltilerinin ayrı ayrı 10'ar mL'lik kısımları Hg için en yüksek adsorpsiyonun belirlendiği pH:5 de hazırlanmış olan 500 ppm Hg çözeltisinin 10 mL'lik kısmı 0,1 g. 1,3,5-Tritian ile 45 dakika süre ile oda

sıcaklığında 175 rpm hızında muamele edilmiş olup süre sonunda süzülerek süzöntede AAS'de Hg analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo IV.14 verilmiştir.

### III.4.3.7. Desorpsiyon Çalışması

1,3,5-Tritian tarafından önceden adsorbe edilmiş metal iyonlarının desorpsiyon şartlarının belirlenmesi için, metal iyonlarını adsorbe etmiş olan adsorban madde 10 mL 0,1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile oda sıcaklığında 175 rpm hızında 1 saat süreyle muamele edilmiştir. 0,45 µm'lik filtrelerden süzülen sulu kısım AAS cihazında analiz edilerek desorpsiyon oranı, adsorban üzerinde adsorbe edilmiş metal iyonu miktarı ve desorpsiyon ortamındaki metal iyonu miktarı yardımıyla aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{DesorpsiyonOranı} = \frac{\text{Desorpsiyon ortamında desorbe edilmiş metal iyonu miktarı}}{\text{Adsorban üzerinde adsorbe edilmiş metal iyonu miktarı}} \times 100$$

Adsorban maddenin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi için, aynı adsorban madde peşpeşe olacak şekilde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

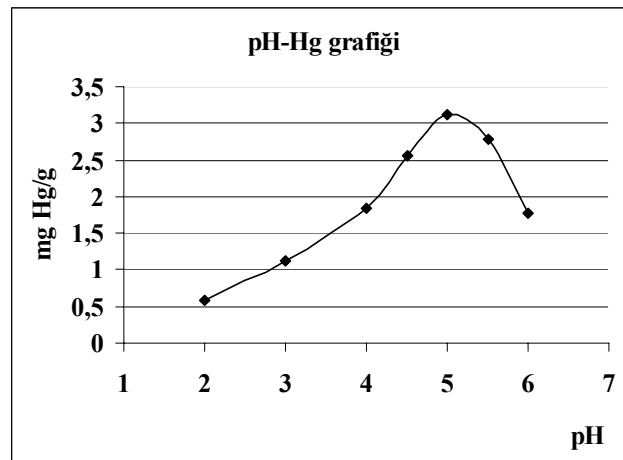
# BÖLÜM IV

## SONUÇLAR

### IV.1. Farklı pH'lardaki 50 ppm Hg Çözeltisinin 1,3,5-Tritian ile Adsorpsiyon Sonuçları

Tablo IV.1 Farklı pH'lardaki 50 ppm Hg Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri  
(Temas süresi: 24 saat)

pH		2	3	4	4,5	5	5,5	6
mg Hg/g	1	0,55	1,17	1,87	2,65	3,11	2,74	1,79
	2	0,57	1,12	1,79	2,54	3,10	2,88	1,83
	3	0,61	1,10	1,89	2,49	2,89	2,75	1,72
	Ortalama	0,58	1,13	1,85	2,56	3,12	2,79	1,78
SS		0,03	0,03	0,05	0,08	0,12	0,07	0,05
%BSS		5,17	2,65	2,70	3,12	3,84	2,50	2,80

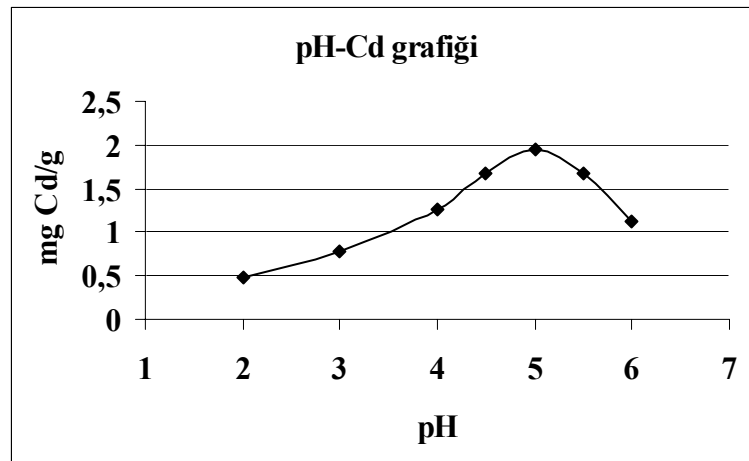


Şekil IV.1 Farklı pH'lardaki 50 ppm Hg Çözeltisinin Adsorpsiyon Grafiği

## IV.2. Farklı pH'lardaki 50 ppm Cd Çözeltisinin 1,3,5-Tritian ile Adsorpsiyon Sonuçları

Tablo IV.2 Farklı pH'lardaki 50 ppm Cd Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri  
(Temas süresi: 24 saat)

pH		2	3	4	4.5	5	5.5	6
mg Cd/g	1	0,50	0,76	1,28	1,70	1,94	1,64	1,15
	2	0,46	0,78	1,28	1,69	1,97	1,68	1,12
	3	0,51	0,80	1,22	1,65	1,94	1,69	1,09
	Ortalama	0,49	0,78	1,26	1,68	1,95	1,67	1,12
SS		0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,0,
%BSS		6,12	2,56	2,38	1,78	1,02	1,79	2,67

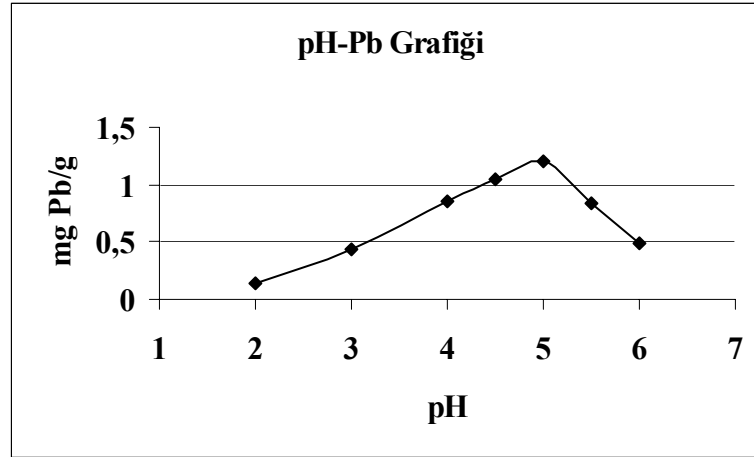


Şekil IV.2 Farklı pH'lardaki 50 ppm Cd Çözeltisinin Adsorpsiyon Grafiği

### IV.3. Farklı pH'lardaki 50 ppm Pb Çözeltisinin 1,3,5-Tritian ile Adsorpsiyon Sonuçları

Tablo IV.3 Farklı pH'lardaki 50 ppm Pb Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri  
(Temas süresi: 24 saat)

pH		2	3	4	4,5	5	5,5	6
mg Pb/g	1	0,13	0,46	0,84	1,00	1,18	0,80	0,46
	2	0,14	0,45	0,83	1,03	1,22	0,85	0,49
	3	0,15	0,41	0,89	1,09	1,23	0,86	0,50
	Ortalama	0,14	0,44	0,85	1,04	1,21	0,84	0,48
SS		0,01	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02
%BSS		7,14	4,54	4,70	3,84	2,46	3,57	4,16

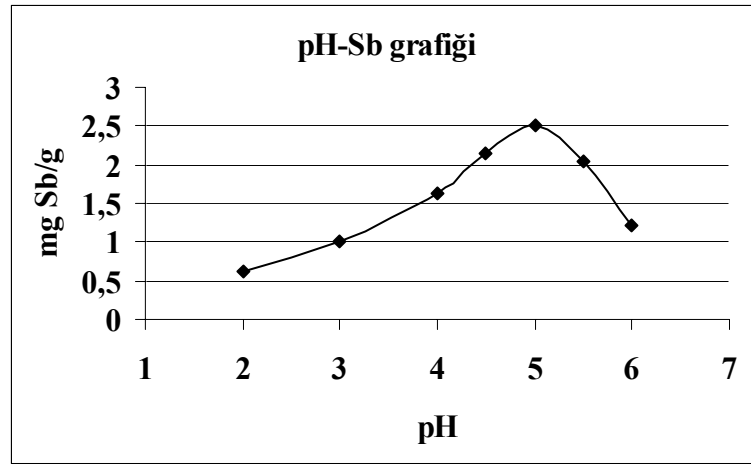


Şekil IV.3 Farklı pH'lardaki 50 ppm Pb Çözeltisinin Adsorpsiyon Grafiği

#### IV.4. Farklı pH'lardaki 50 ppm Sb Çözeltisinin 1,3,5-Tritian ile Adsorpsiyon Sonuçları

Tablo IV.4 Farklı pH'lardaki 50 ppm Sb Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri  
(Temas süresi: 24 saat)

pH		2	3	4	4,5	5	5,5	6
mg Sb/g	1	0,59	0,98	1,60	2,18	2,51	2,05	1,19
	2	0,63	1,02	1,62	2,18	2,48	2,01	1,26
	3	0,65	1,04	1,65	2,09	2,57	2,09	1,22
	Ortalama	0,62	1,01	1,62	2,15	2,52	2,05	1,22
SS		0,03	0,03	0,03	0,05	0,04	0,04	0,03
%BSS		4,83	2,97	1,85	2,32	1,58	1,95	2,45

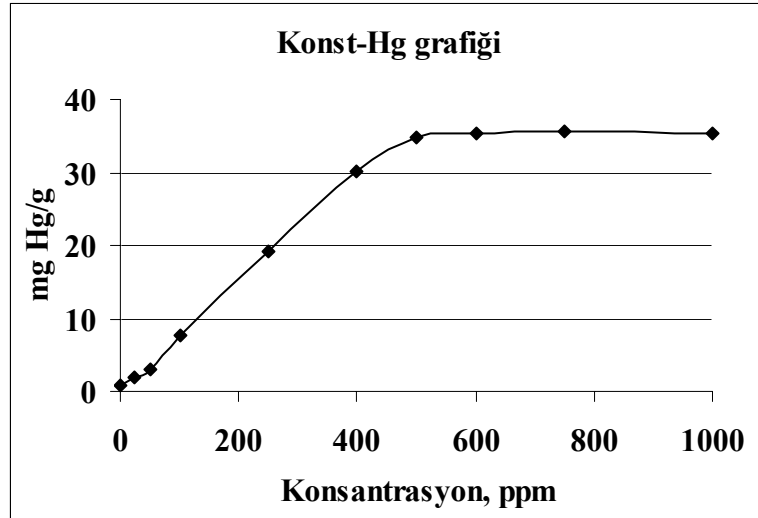


Şekil IV.4 Farklı pH'lardaki 50 ppm Sb Çözeltisinin Adsorpsiyon Grafiği

## IV.5. pH: 5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Hg Çözeltilerinin Adsorpsiyon Sonuçları

Tablo IV.5 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki 10 mL Hg Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri (Temas süresi: 24 saat)

Başlangıç Konsantrasyonu ppm		10	25	50	100	250	400	500	600	750	1000
Tutulanan mg Hg/g	1	0,92	2,00	3,16	7,51	19,13	30,12	34,84	35,23	35,42	35,22
	2	0,90	2,04	3,11	7,63	19,34	30,25	35,06	35,39	35,48	35,24
	3	0,85	1,99	3,09	7,55	19,20	30,31	34,88	35,71	35,69	35,44
	Ortalama	0,89	2,01	3,12	7,56	19,22	30,22	34,93	35,44	35,53	35,30
SS		0,04	0,03	0,04	0,06	0,11	0,10	0,11	0,24	0,14	0,12
%BSS		4,49	1,49	1,28	0,79	0,57	0,33	0,32	0,68	0,39	0,34



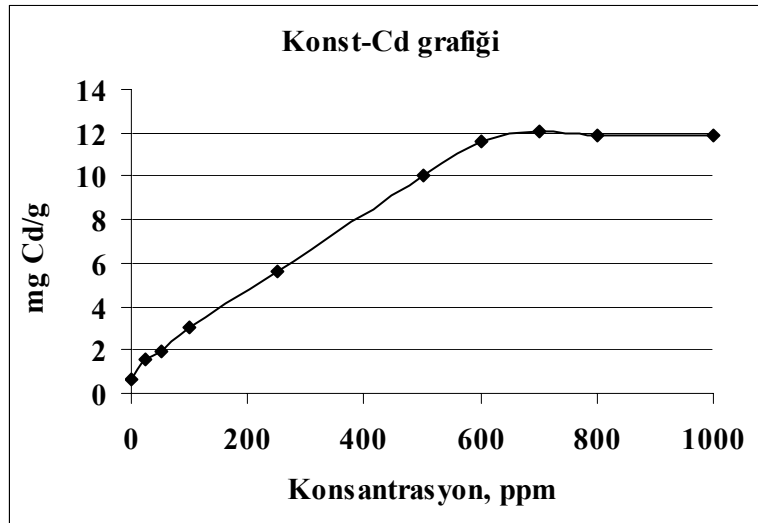
Şekil IV.5 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Hg Çözeltisinin Adsorpsiyon Grafiği



## IV.6. pH: 5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Cd Çözeltilerinin Adsorpsiyon Sonuçları

Tablo IV.6 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki 10 mL Cd Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri (Temas süresi: 24 saat)

Başlangıç Konsantrasyonu ppm		10	25	50	100	250	500	600	700	800	1000
Tutulanan mg Cd/g	1	0,60	1,61	1,95	3,00	5,67	9,72	11,46	11,93	11,72	11,84
	2	0,64	1,59	1,95	2,98	5,59	9,91	11,58	12,08	11,93	11,89
	3	0,59	1,51	2,01	3,05	5,69	9,98	11,64	12,14	11,96	12,03
	Ortalama	0,61	1,57	1,97	3,01	5,65	9,87	11,56	12,05	11,87	11,92
SS		0,03	0,05	0,04	0,04	0,05	0,10	0,13	0,09	0,11	0,13
%BSS		4,91	3,18	2,03	1,32	0,88	1,50	1,32	0,78	0,91	1,09

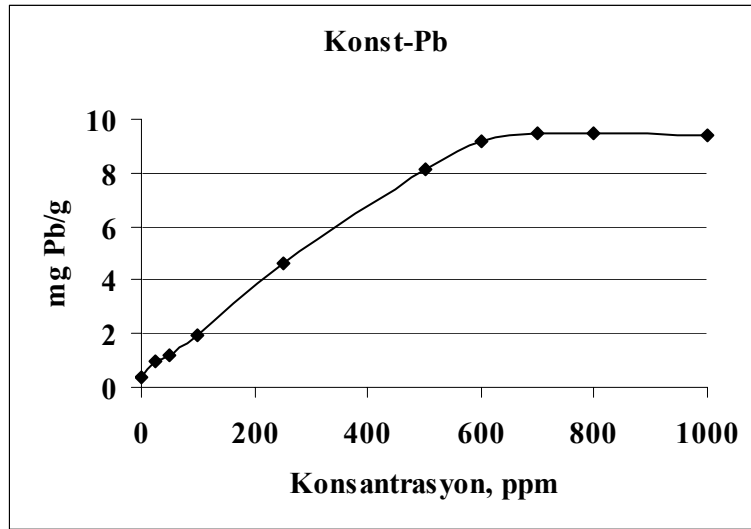


Şekil IV.6 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Cd Çözeltisinin Adsorpsiyon Grafiği

## IV.7. pH: 5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Pb Çözeltilerinin Adsorpsiyon Sonuçları

Tablo IV.7 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki 10 mL Pb Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri (Temas süresi: 24 saat)

Başlangıç Konsantrasyonu ppm		10	25	50	100	250	500	600	700	800	1000
Tutkılanan mg Pb/g	1	0,33	0,89	1,13	1,89	4,60	8,03	9,10	9,39	9,42	9,31
	2	0,34	0,94	1,16	1,91	4,67	8,10	9,20	9,47	9,52	9,41
	3	0,36	0,97	1,21	1,96	4,50	8,23	9,27	9,55	9,59	9,54
	Ortalama	0,34	0,93	1,17	1,92	4,59	8,12	9,19	9,47	9,51	9,42
SS		0,02	0,04	0,04	0,04	0,08	0,10	0,13	0,08	0,09	0,11
%BSS		5,88	4,30	3,41	2,08	1,74	1,23	1,41	0,84	0,95	1,16

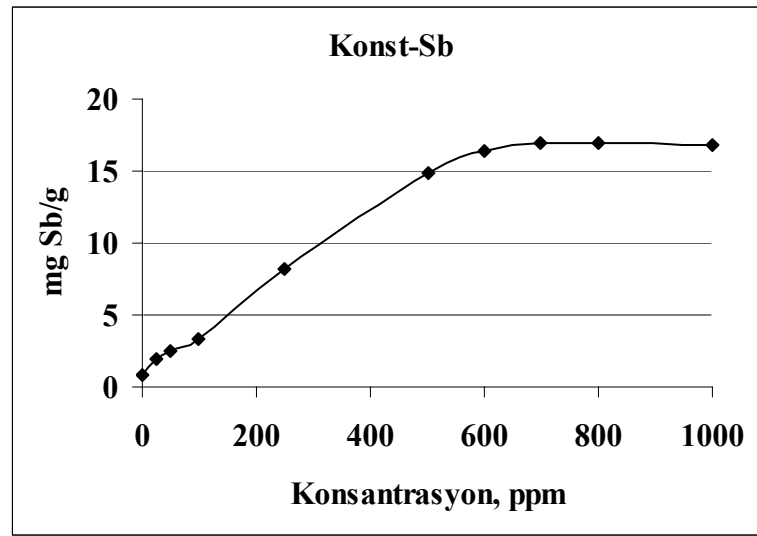


Şekil IV.7 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Pb Çözeltisinin Adsorpsiyon Grafiği

## IV.8. pH: 5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Sb Çözeltilerinin Adsorpsiyon Sonuçları

Tablo IV.8 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki 10 mL Sb Çözeltisinin Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri (Temas süresi: 24 saat)

Başlangıç Konsantrasyonu ppm		10	25	50	100	250	500	600	700	800	1000
Tutulanan mg Sb/g	1	0,81	1,84	2,49	3,28	8,23	12,71	16,29	16,64	16,79	16,72
	2	0,83	1,90	2,58	3,43	8,30	12,80	16,42	16,94	17,04	16,85
	3	0,79	1,93	2,61	3,46	8,16	12,98	16,64	17,09	17,08	16,98
	Ortalama	0,81	1,89	2,56	3,39	8,23	12,83	16,45	16,89	16,97	16,85
SS		0,02	0,05	0,06	0,10	0,07	0,13	0,14	0,18	0,23	0,16
%BSS		2,47	2,64	2,34	2,94	0,85	1,01	0,94	1,09	1,36	0,94

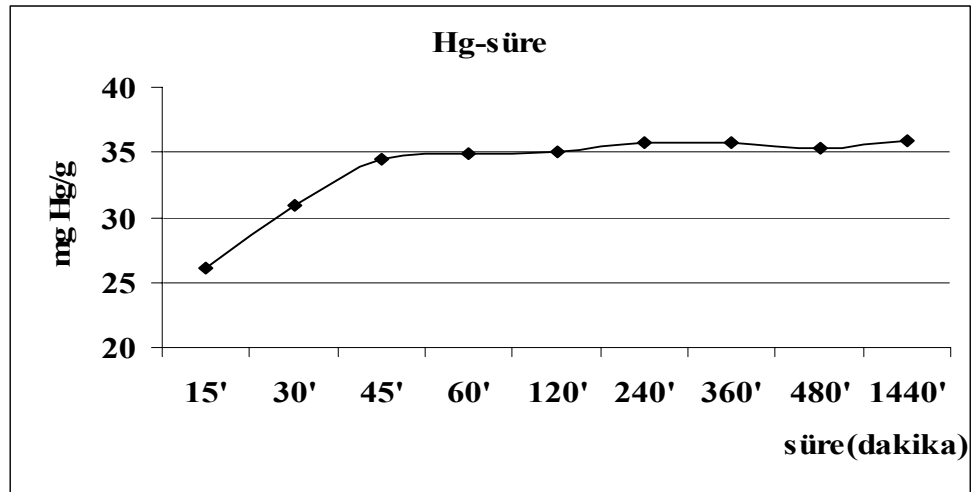


Şekil IV.8 pH:5,0'de Farklı Konsantrasyonlardaki Sb Çözeltisinin Adsorpsiyon Grafiği

## IV.9. Hg çözeltilisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Sonuçları (pH: 5,0 ve 500 ppm)

Tablo IV.9 Hg Çözeltilisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri  
(pH: 5,0 ve 500 ppm)

Temas süresi		15'	30'	45'	1saat	2saat	4saat	6saat	8saat	24saat
mg Hg/g	1	25,52	30,49	33,62	34,40	34,89	35,74	35,47	35,04	35,49
	2	25,77	31,03	35,00	35,39	34,87	35,52	35,56	35,25	36,25
	3	26,89	31,28	34,85	35,04	35,58	36,04	36,08	35,84	36,09
	Ortalama	26,06	30,93	34,49	34,94	35,11	35,77	35,70	35,38	35,94
SS		0,73	0,40	0,75	0,51	0,40	0,26	0,33	0,41	0,39
%BSS		2,80	1,29	2,18	1,44	1,14	0,73	0,92	1,15	1,09

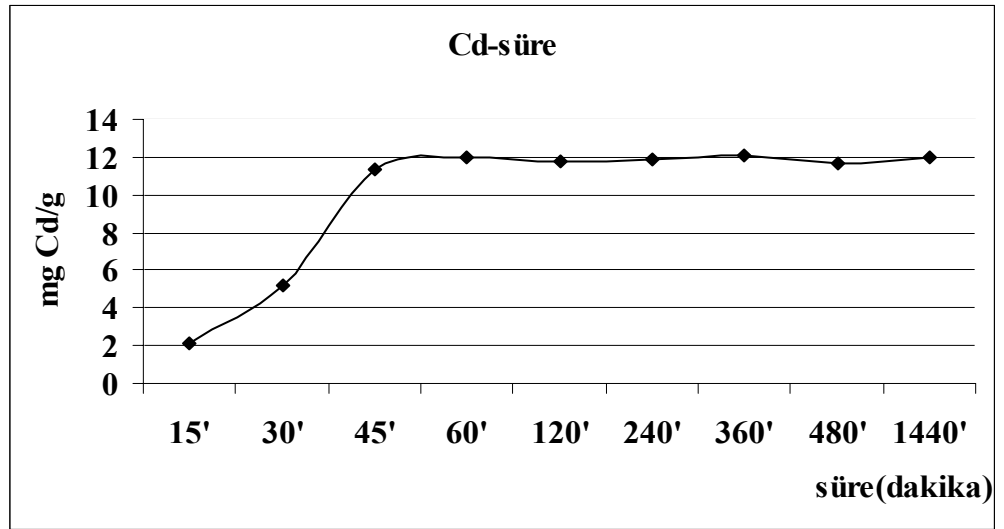


Şekil IV.9 Hg Çözeltilisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Grafiği (pH: 5,0 ve 500 ppm)

## IV.10. Cd Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Sonuçları (pH: 5,0 ve 600 ppm)

Tablo IV.10 Cd Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri  
(pH: 5,0 ve 600 ppm)

Temas Süresi		15'	30'	45'	1saat	2saat	4saat	6saat	8saat	24saat
mg Cd/g	1	2,03	5,08	11,20	11,89	11,59	11,78	11,98	11,54	11,89
	2	2,13	5,20	11,37	12,09	11,89	11,93	12,12	11,60	11,93
	3	2,11	5,23	11,78	12,11	11,86	11,96	12,23	11,75	12,24
	Ortalama	2,09	5,17	11,45	12,03	11,78	11,89	12,11	11,63	12,02
SS		0,05	0,08	0,30	0,12	0,16	0,10	0,12	0,11	0,19
%BSS		2,40	1,55	2,62	0,99	1,36	0,84	0,99	0,94	1,58

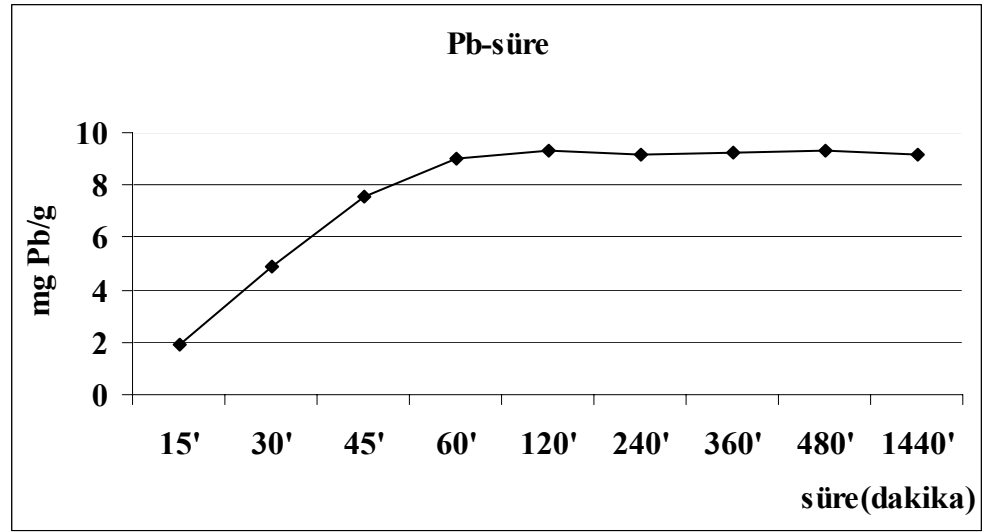


Şekil IV.10 Cd Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Grafiği (pH: 5,0 ve 600 ppm)

## IV.11. Pb Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Sonuçları (pH: 5,0 ve 600 ppm)

Tablo IV.11 Pb Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri  
(pH: 5,0 ve 600 ppm)

Temas Süresi	15'	30'	45'	1saat	2saat	4saat	6saat	8saat	24saat	
mg Pb/g	1	1,81	4,78	7,34	8,93	9,19	9,09	9,11	9,28	9,09
	2	1,92	4,93	7,50	9,01	9,32	9,24	9,28	9,35	9,18
	3	1,94	4,96	7,84	9,09	9,42	9,21	9,24	9,42	9,21
	Ortalama	1,89	4,89	7,56	9,01	9,31	9,18	9,21	9,35	9,16
SS	0,07	0,09	0,25	0,08	0,12	0,08	0,08	0,07	0,06	
%BSS	3,70	1,84	3,30	0,88	1,28	0,87	0,86	0,75	0,65	

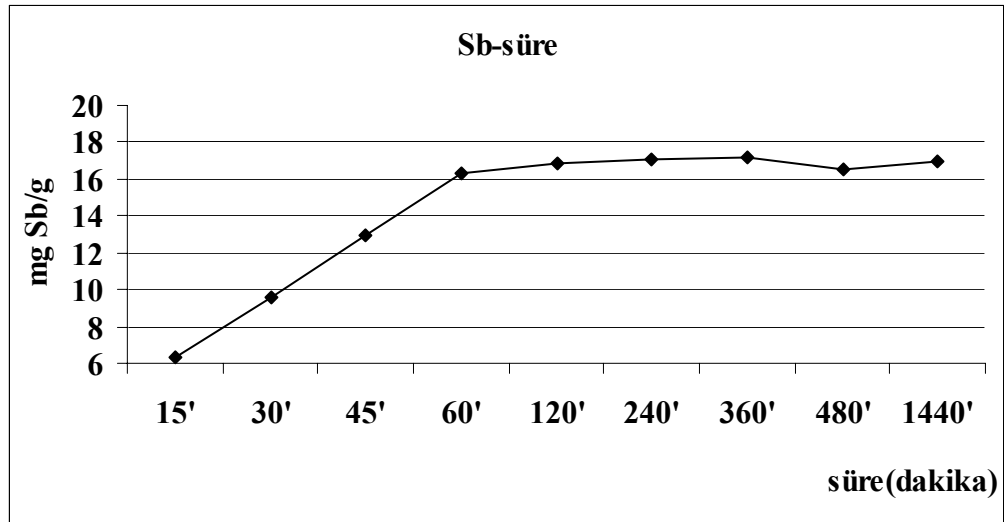


Şekil IV.11 Pb Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Grafiği (pH: 5,0 ve 600 ppm)

## IV.12. Sb Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Sonuçları (pH: 5,0 ve 600 ppm)

Tablo IV.12 Sb Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri  
(pH: 5,0 ve 600 ppm)

Temas Süresi	15'	30'	45'	1saat	2saat	4saat	6saat	8saat	24saat	
mg Sb/g	1	6,29	9,39	12,77	16,02	16,58	16,78	16,98	16,28	16,48
	2	6,34	9,49	13,11	15,84	16,89	17,09	16,84	16,51	17,29
	3	6,45	9,71	13,06	16,59	17,20	17,19	17,87	16,89	17,20
	Ortalama	6,36	9,53	12,98	16,35	16,89	17,02	17,23	16,56	16,99
SS	0,08	0,16	0,18	0,39	0,31	0,21	0,55	0,31	0,44	
%BSS	1,25	1,67	1,38	2,38	1,84	1,23	3,19	1,76	2,58	



Şekil IV.12 Sb Çözeltisinin Farklı Sürelerdeki Adsorpsiyon Grafiği (pH: 5,0 ve 600 ppm)

## IV.13. Diğer Metallerin Varlığında Hg ile Yapılan Çalışmaların Sonucu

Tablo IV.13.a Diğer Metallerin Varlığında Civanın 1,3,5-Tritian Tarafından Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri (Temas Süresi: 45 dakika; pH:5)

Başlangıç Konsantrasyonları	mg Hg/g adsorban				SS	%BSS
	1	2	3	Ortalama		
2,5 mmol/L Hg <sup>2+</sup>	35,51	35,88	36,12	35,84	0,31	0,86
2,5 mmol/L Hg <sup>2+</sup> + 0,9 mmol/L Fe <sup>2+</sup>	32,54	33,00	32,43	32,66	0,31	0,95
2,5 mmol/L Hg <sup>2+</sup> + 0,96 mmol/L Cr <sup>3+</sup>	29,52	30,55	30,36	30,14	0,55	1,80
2,5 mmol/L Hg <sup>2+</sup> + 0,78 mmol/L Cu <sup>2+</sup>	30,52	31,11	30,79	30,81	0,29	0,94
2,5 mmol/L Hg <sup>2+</sup> + 0,9 mmol/L Fe <sup>2+</sup> + 0,96 mmol/L Cr <sup>3+</sup> + 0,78 mmol/L Cu <sup>2+</sup>	22,04	22,02	22,50	22,19	0,27	1,22

Tablo IV.13.b Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> nin 1,3,5-Tritian ile Adsorpsiyon, S.S, %BSS Değerleri (Temas Süresi: 45 dakika; pH:5)

Başlangıç Konsantrasyonları	mg metal/g adsorban				SS	%BSS
	1	2	3	Ortalama		
0,9 mmol/L Fe <sup>2+</sup>	1,92	1,95	2,01	1,96	0,04	1,35
0,96 mmol/L Cr <sup>3+</sup>	2,28	2,51	2,50	2,43	0,13	2,93
0,78 mmol/L Cu <sup>2+</sup>	1,28	1,50	1,35	1,38	0,11	3,25



## IV.14. Sentetik Atıksu Sonuçları

Tablo IV.14 Sentetik Atıksu Varlığında Civanın Adsorpsiyon, S.S,  
%BSS Değerleri (Temas Süresi: 45 dakika; pH:5)

Başlangıç Konsantrasyonları	mg Hg/g				SS	%BSS
	1	2	3	Ortalama		
2,5 mmol/L Hg <sup>2+</sup>	34,01	34,55	34,11	34,22	0,28	0,82
2,5 mmol/L Hg <sup>2+</sup> + 1 No lu atıksu	37,11	38,27	37,70	37,69	0,58	1,53
2,5 mmol/L Hg <sup>2+</sup> + 2 No lu atıksu	42,56	43,67	43,47	43,23	0,59	1,36

## IV.15. Desorpsiyon çalışması sonuçları

Tablo IV.15 Hg'nın adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışması sonuçları

	Hg	
	Adsorpsiyon mg Hg/g	Desorpsiyon (%)
1	35,49	92,24
2	31,56	91,02
3	28,15	90,14

# BÖLÜM V

## TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, öncelikle siklotetramerik titanodifenilsiloksan ve 1,3,5-Tritian maddeleri ayrı ayrı HPLC’de kolon dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi için uygun şartlar oluşturularak bazı pestisidlerin analizinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Daha sonra ise yine bu maddeler ayrı ayrı olarak, atıksulardan ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılabilmesi için AAS’de analizleri yapılmıştır.

1. Siklotetramerik titanodifenilsiloksan maddesinin kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi için uygun şartlar oluşturularak HPLC kolonuna doldurulmuştur. Daha sonra HPLC’de bu kolonda uzun süreli olarak çeşitli mobil fazlar geçirilerek basıncın kararlı hale gelmesi için çalışılmıştır. Ancak kolon basıncının kısa süreli kararlı olması ve ani basınç yükselmesi/azalmasından dolayı enjeksiyon yapılmasında zorluklar olmuştur. Kolon basıncının sabit olduğu durumlarda dikofol ve hidroliz ürünü olan diklorobenzofenon kolona verildiğinde kolon basıncı ani olarak yükselmiş ve herhangi bir pik elde edilememiştir. Bu durum, bu maddelerin kolon dolgu maddesi tarafından kuvvetli şekilde adsorbe edildiğini göstermektedir.

2. Siklotetramerik titanodifenilsiloksan maddesi, atıksulardan metallerin uzaklaştırılabilmesi için adsorban olarak kullanılmış ve  $\text{Cu}^{2+}$  nin değişik pH’daki tampon çözeltiler içinde hazırlanan çözeltisi ile muamele edilerek süzüntüde analizler yapıldığında herhangi bir adsorpsiyonun gerçekleşmediği görülmüştür.

3. 1,3,5-Tritian maddesi, HPLC kolonuna doldurularak analiz için uygun şartlar oluşturulduktan sonra, III.2.3 de anlatıldığı üzere hazırlanmış konsantrasyonlardaki standart çözeltiler kolona gönderilerek sonuçlar aşağıda irdelenmiştir.

a. Öncelikle standart olarak 15 ppm Diazinon maddesi UV-dedektör ve değişik dalgaboylarında, sonra değişik mobil fazda enjekte edildiğinde çeşitli pikler alınmıştır. Aşağıda da görüldüğü gibi aynı şartlarda aynı enjeksiyon yapıldığında tekrarlanabilen sonuçlar alınamamıştır. Alınan bazı piklerin gerçekten de Diazinon'a ait olup-olmadığı HPLC'den kolon çıkarılarak Diazinon maddesi direkt olarak dedektöre verildiğinde, aynı pikler elde edilmiş ve bu piklerin belki de mobil faz piki olabileceğini düşünülmüştür. Bu durum bu kolon dolgu maddesi ile Diazinon maddesinin analizinin zor olduğunu göstermektedir.

#### 15 ppm Diazinon standart -1 UV dedektör (265 nm)

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\05.01.2007\Diazinonstd01-1**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

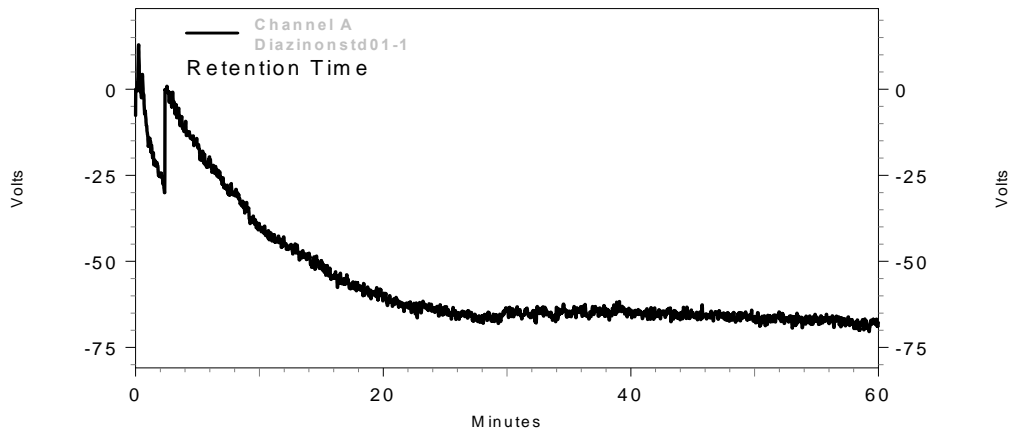
**Run Time: 05.01.2007 10:36:50**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril**



**15 ppm Diazinon standart -2 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\05.01.2007\Diazinonstd01-2**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

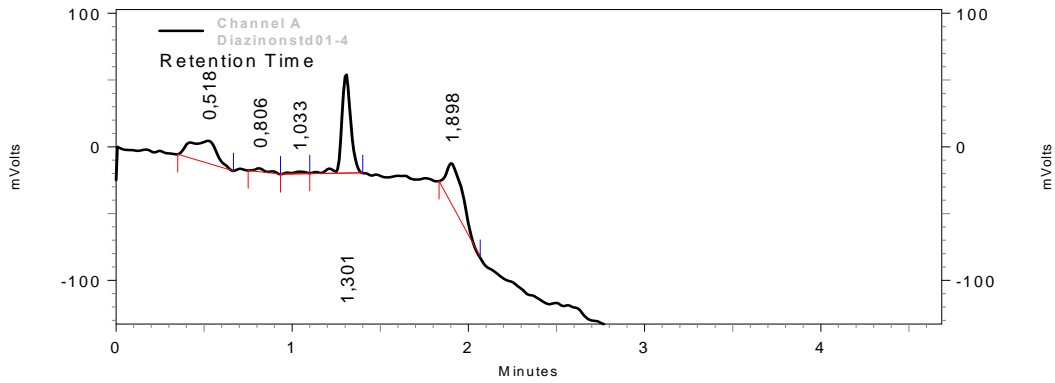
**Run Time: 05.01.2007 14:11:42**

**Injection Volume: 20 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril**



**15 ppm Diazinon standart-3 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\05.01.2007\Diazinonstd01-3**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

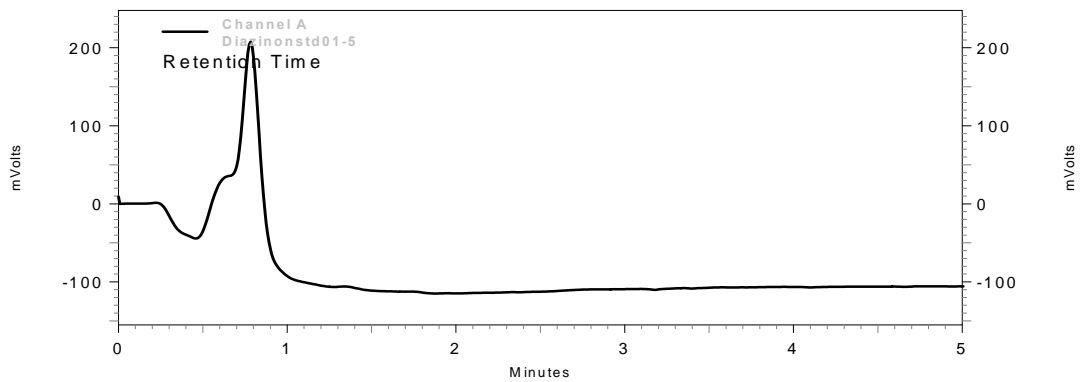
**Run Time: 05.01.2007 16:08:19**

**Injection Volume: 100 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril**



**15 ppm Diazinon standart -4 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\11.01.2007\Std-4**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

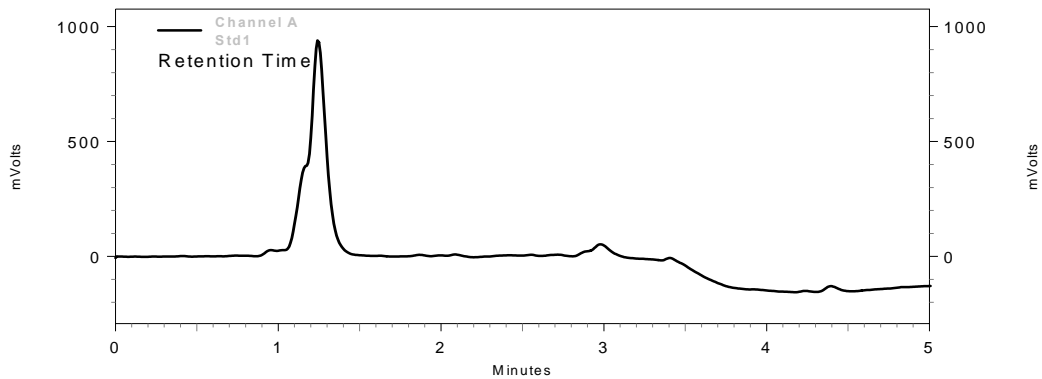
**Run Time: 11.01.2007 13:09:45**

**Injection Volume: 100 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**15 ppm Diazinon Standart-5 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\11.01.2007\Std1-5**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

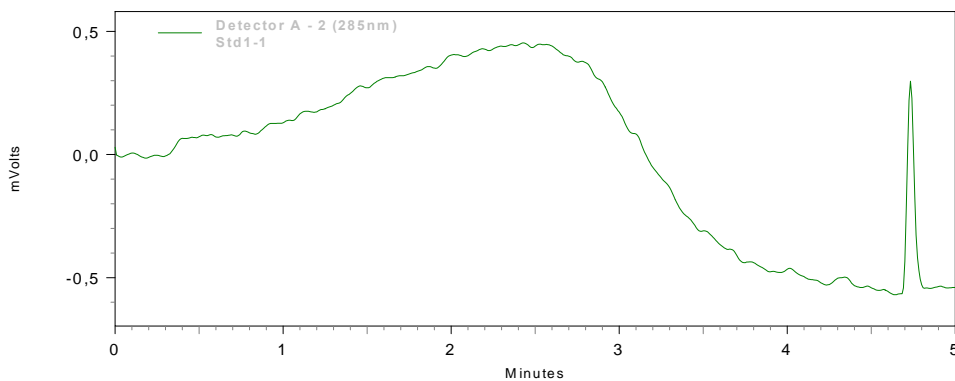
**Run Time: 11.01.2007 14:24:34**

**Injection Volume: 50 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**15 ppm Diazinon Standart-6 UV dedektör (260 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Diazinon01-6**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

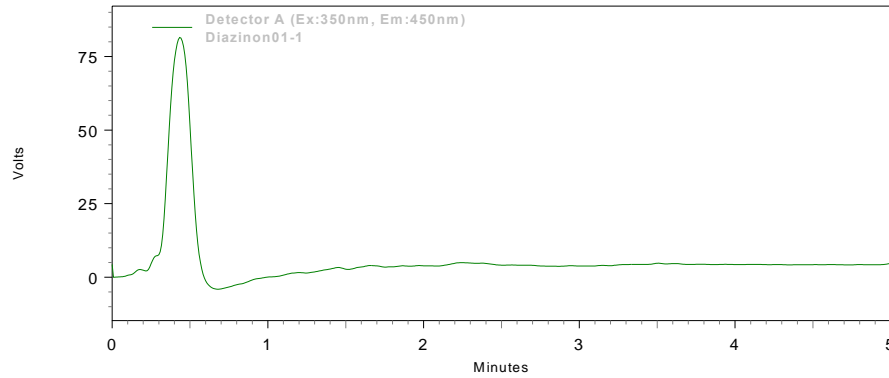
**Run Time: 02.02.2007 08:56:45**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst:**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**15 ppm Diazinon Standart-7 UV dedektör (205 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Diazinon01-7**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

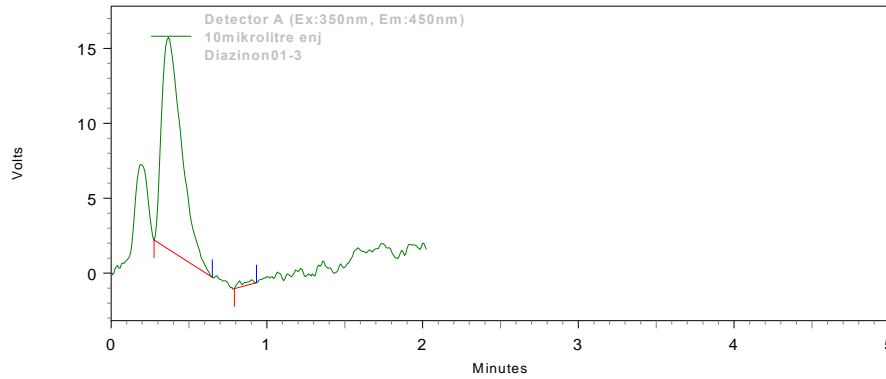
**Run Time: 02.02.2007 09:51:52**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**15 ppm Diazinon Standart-8 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Diazinon01-8**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

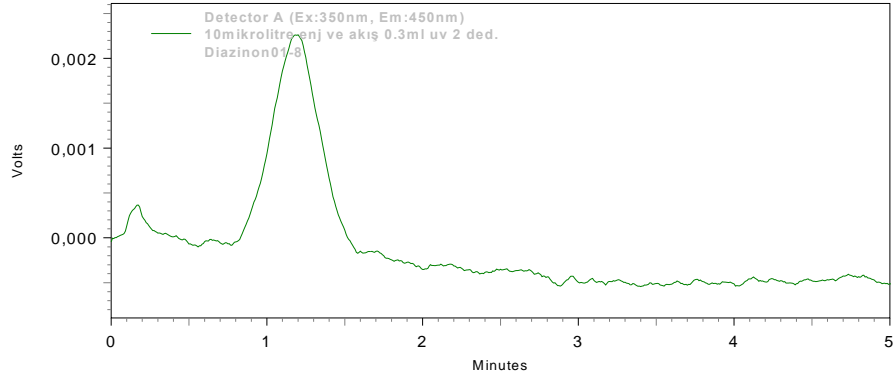
**Run Time: 02.02.2007 13:34:38**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**15 ppm Diazinon Standart-9 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Diazinon01-9**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

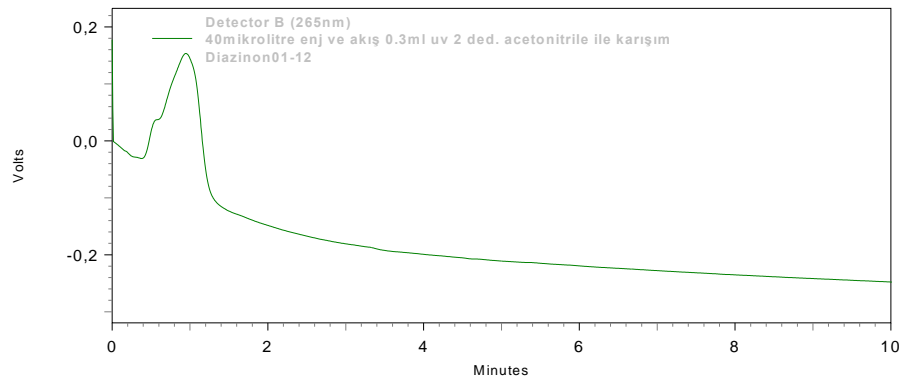
**Run Time: 02.02.2007 17:29:03**

**Injection Volume: 40 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**15 ppm Diazinon Standart-10 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Yeni\Diazinon01-10**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

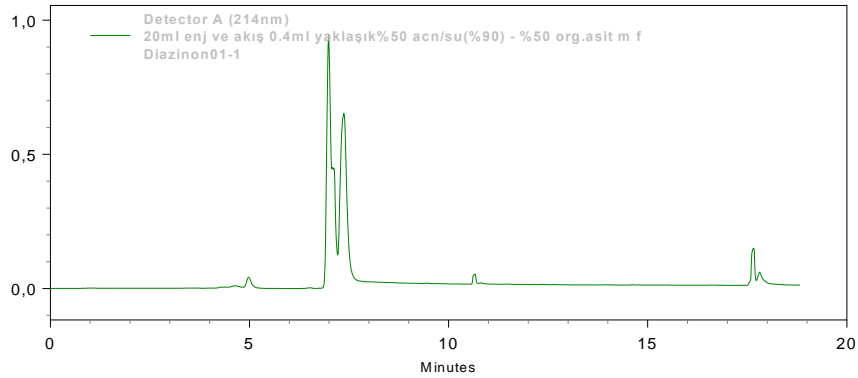
**Run Time: 02.02.2007 17:58:49**

**Injection Volume: 20 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**15 ppm Diazinon Standart-11 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Yeni\Diazinon01-11**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

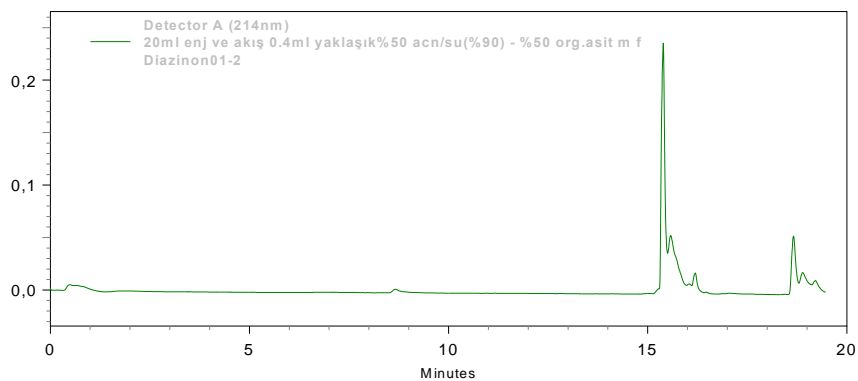
**Run Time: 02.02.2007 18:19:18**

**Injection Volume: 20 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**





**15 ppm Diazinon Standart-12 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Yeni\Diazinon01-12**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

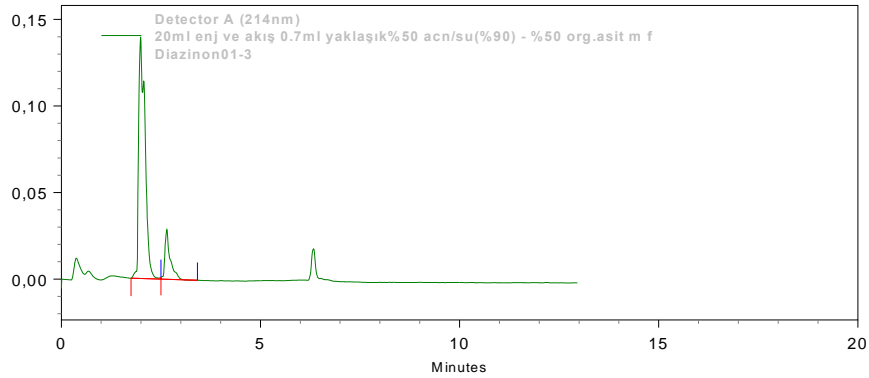
**Run Time: 02.02.2007 18:40:31**

**Injection Volume: 20 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**15 ppm Diazinon Standart-13 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Yeni\Diazinon01-13**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

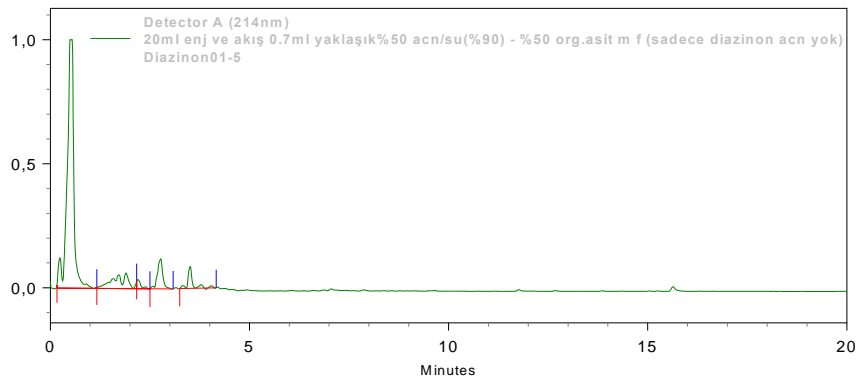
**Run Time: 02.02.2007 19:08:52**

**Injection Volume: 20 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**15 ppm Diazinon Standart-14 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\16.02.2007\2\14**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

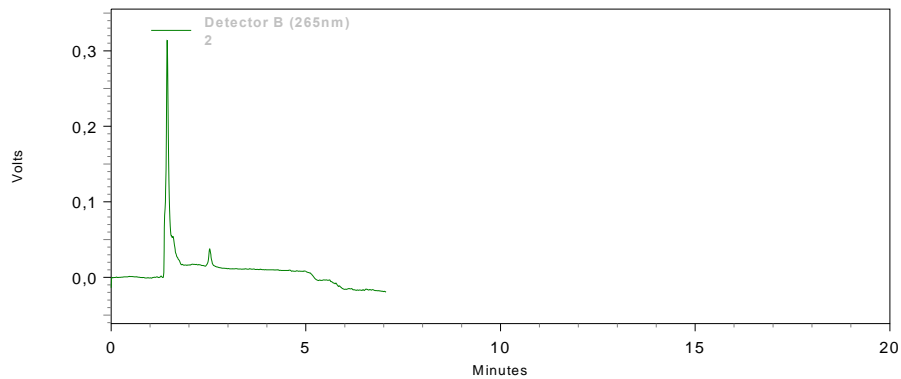
**Run Time: 16.02.2007 18:59:27**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: %50 Asetonitril + %50 su(13,5 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> pH:3)**



**15 ppm Diazinon Standart-15 UV dedektör (295 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\21.02.2007\15**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

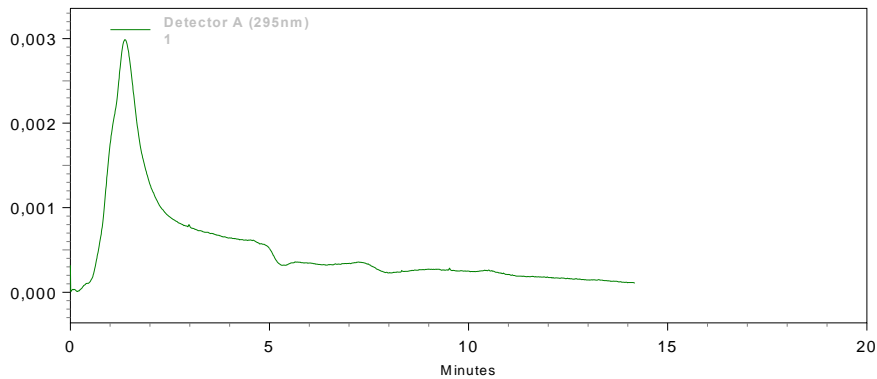
**Run Time: 21.02.2007 18:04:29**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: %50 Asetonitril + %50 su(13,5 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> pH:3)**



**15 ppm Diazinon Standart-16 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\23.02.2007\16**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

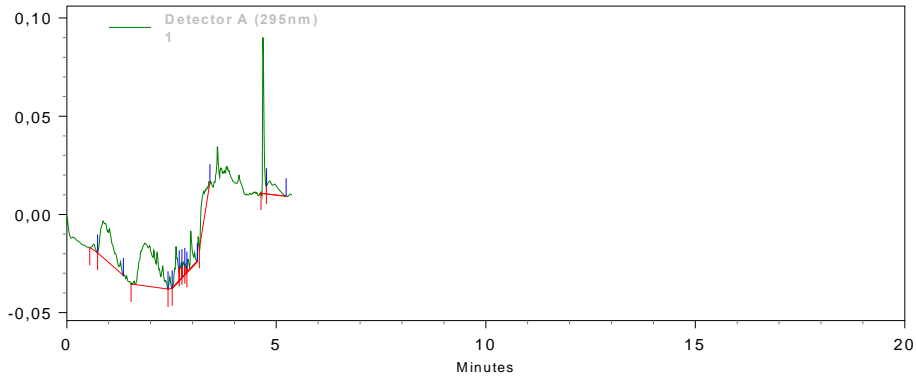
**Run Time: 23.02.2007 16:27:59**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: %15 Asetonitril + %85 su**



**15 ppm Diazinon standart kolonsuz-1 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\05.01.2007\Diazinonstdkolonsuz1**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

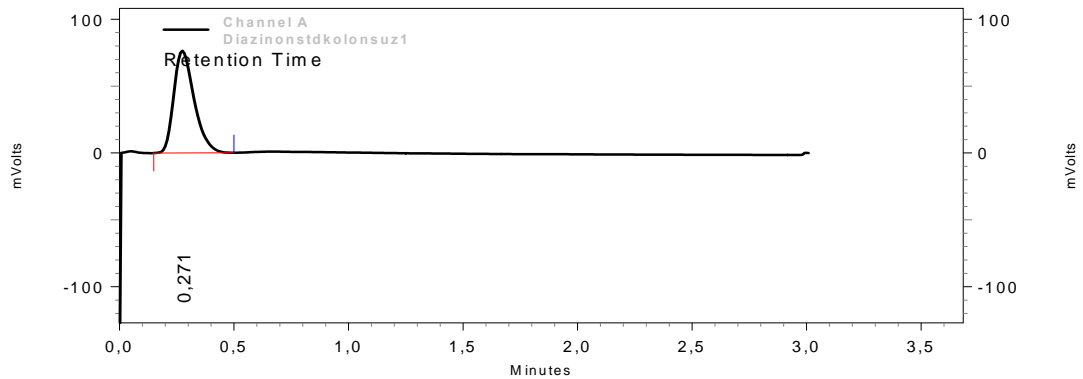
**Run Time: 05.01.2007 13:55:54**

**Injection Volume: 20 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril**



**15 ppm Diazinon standart kolonsuz-2 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\05.01.2007\Diazinonstdkolonsuz2**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

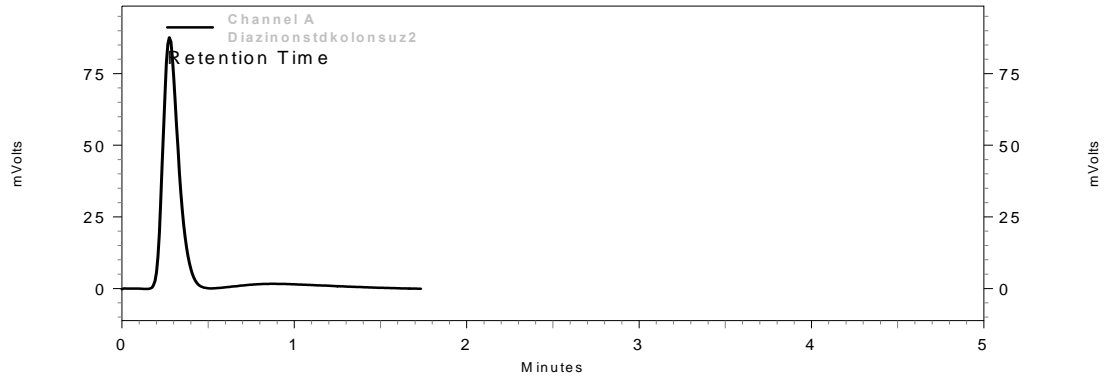
**Run Time: 05.01.2007 14:01:52**

**Injection Volume: 20 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril**



b. Aynı kolon dolgu maddesine 40 ppm 2,4,5-T standart maddesi yine UV dedektör ve Floresans dedektör takılarak enjekte edildiğinde analiz yapılabilecek kadar kararlı pikler elde edilememiştir.

#### 40 ppm 2,4,5-T Standart-1 UV dedektör (265 nm)

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\245t-1**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

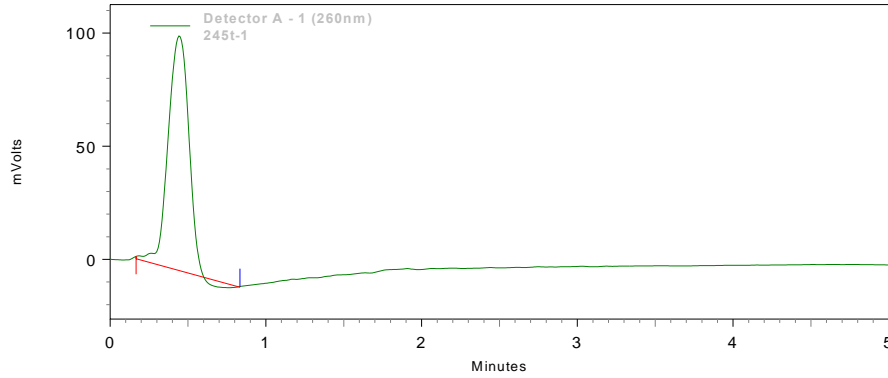
**Run Time: 02.02.2007 09:07:46**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**40 ppm 2,4,5-T Standart-2 Floresan dedektör (Ex:350 Em:450)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\245t-2**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

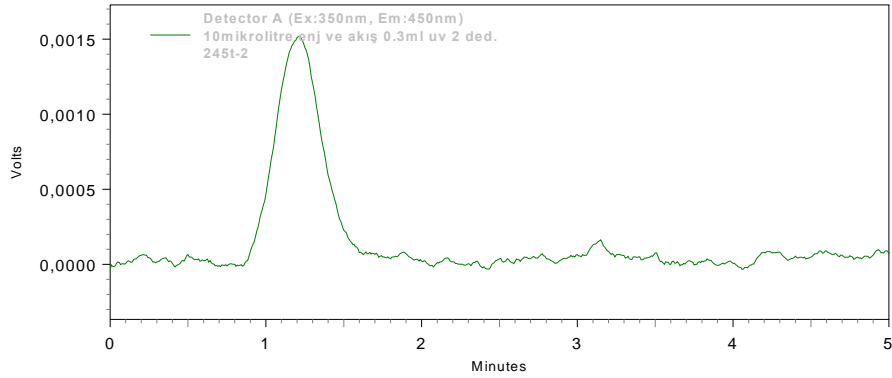
**Run Time: 02.02.2007 15:03:49**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**40 ppm 2,4,5-T Standart-3 UV dedektör (214 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\16.02.2007\3**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

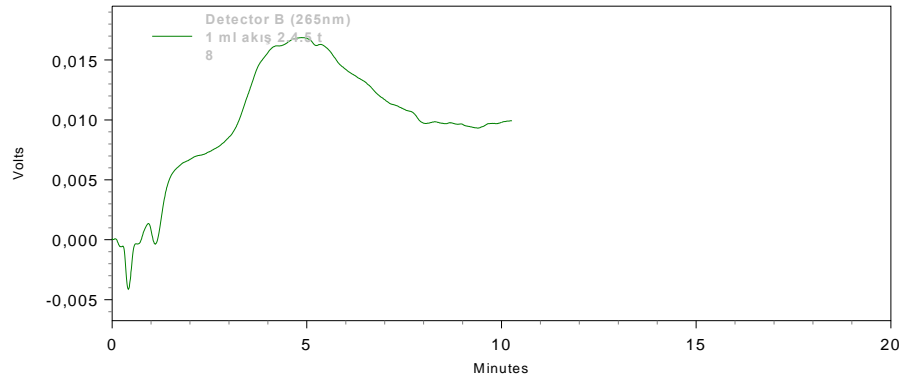
**Run Time: 16.02.2007 17:30:02**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: 80 mL Asetonitril + 920 mL deiyonize sı**



c. Standart olarak 40 ppm asetafat maddesi ile hem UV hemde Floresans dedektörde denemeler yapılmış olup, özellikle floresans dedektörde uygun bir pik elde edilmiş olmasına rağmen bu maddenin tekrarlanan enjeksiyonunda aynı pik ve aynı alıkonma zamanı görülememiştir.

#### 40 ppm Asetafat Standart-1 UV dedektör (265 nm)

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Acephate01-1**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

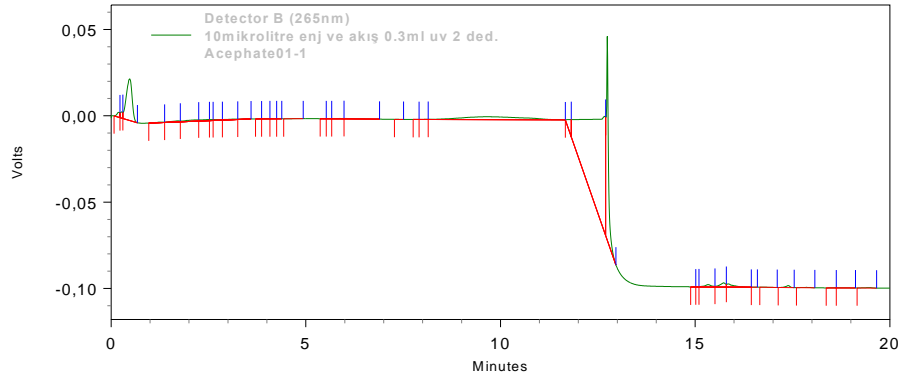
**Run Time: 02.02.2007 16:10:09**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**40 ppm Asetafat Standart-2 Floresan dedektör (Ex:350 Em:450)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Acephate01-2**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

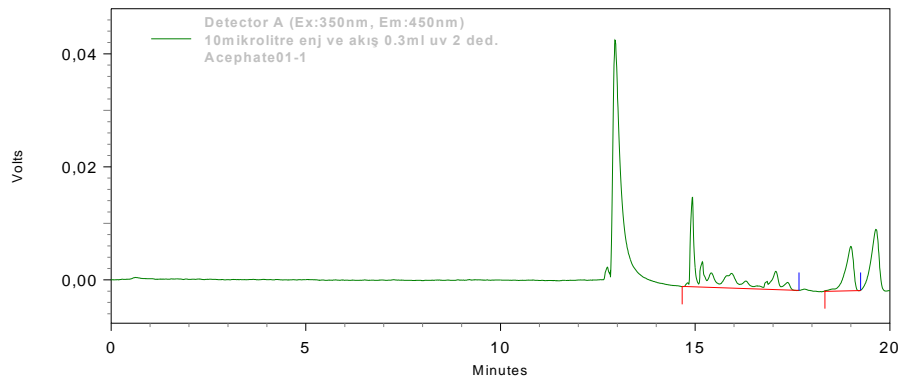
**Run Time: 02.02.2007 16:10:09**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: Asetonitril:Metanol=90:10**



**40 ppm Asetafat Standart-3 UV dedektör (265 nm)**

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\16.02.2007\3**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

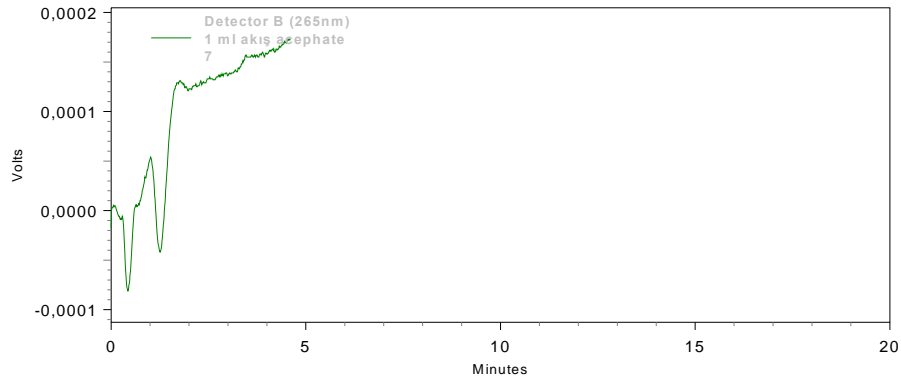
**Run Time: 16.02.2007 17:19:25**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: 80 mL Asetonitril + 920 mL deiyonize sı**





d. 25 ppm Fenklorfos maddesi sadece UV dedektörde enjekte edildiğinde uygun bir pik elde edilememiştir.

### 25 ppm Fenklorfos Standart-1 UV dedektör (214 nm)

**Instrument Name: Hplc - 01**

**Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\16.02.2007\1**

**Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met**

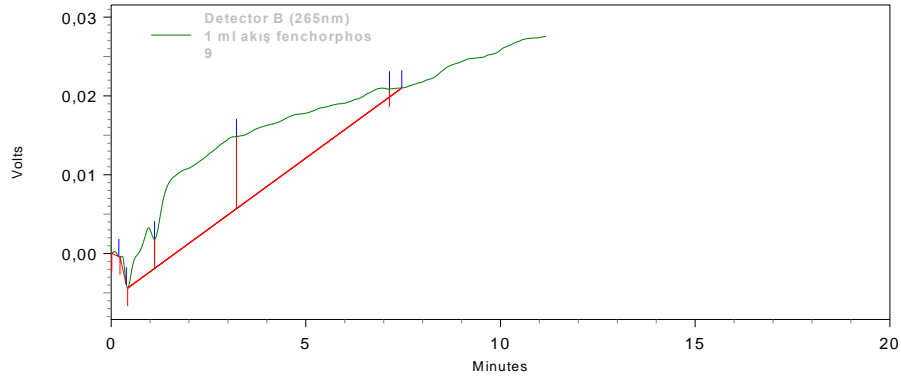
**Run Time: 16.02.2007 17:45:15**

**Injection Volume: 10 µl**

**Column No: 1**

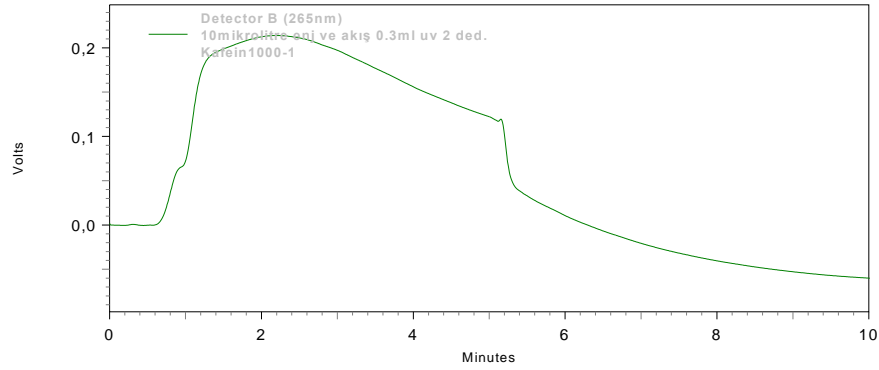
**Analyst: Özgen**

**Mobil Faz: 80 mL Asetonitril + 920 mL deiyonize sı**

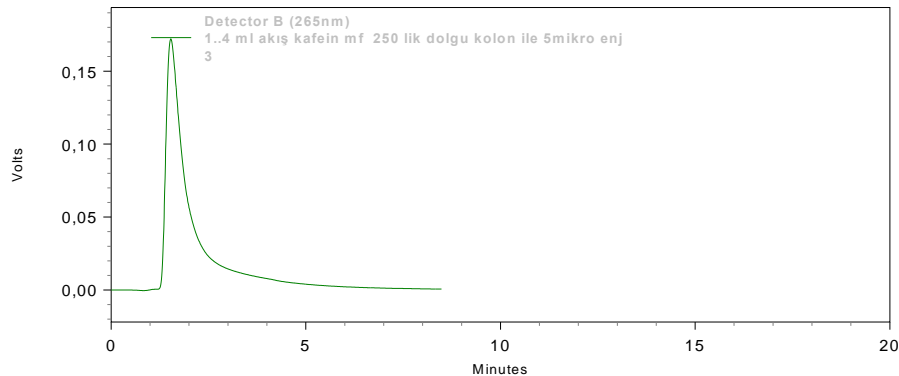


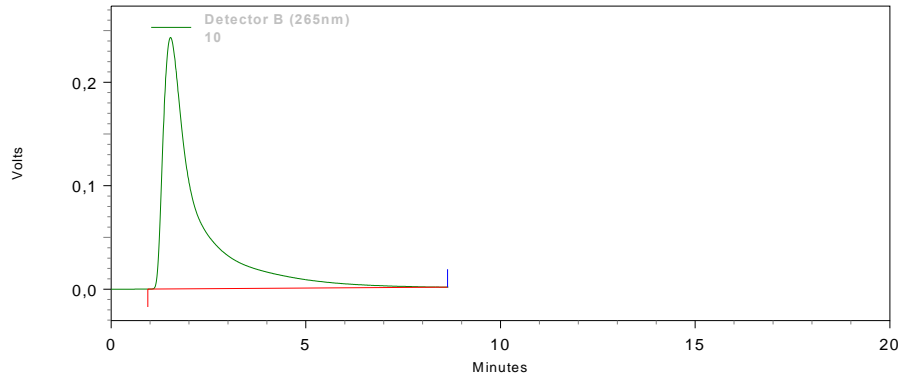
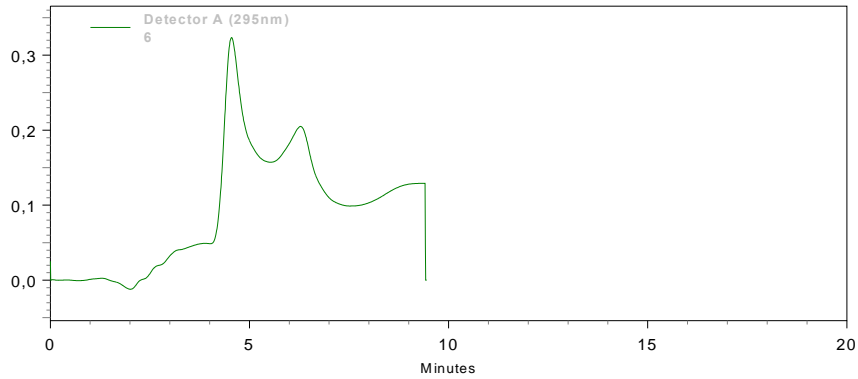
e. C-18 kolon ve UV dedektörde kolayca analiz edilebilen kafein maddesi; 1,3,5-Tritian ile doldurulan kolonda aşağıda görüldüğü gibi farklı UV dalgaboylarında kolona gönderilerek denemeler yapılmıştır. C-18 kolonda belirlenmiş olan şartlar 1,3,5-Tritian ile doldurulmuş kolonda uygulanarak kolona gönderildiğinde başlangıçta hemen çıkan ancak kararlı olmayan pik elde edilmiş olmasına rağmen C-18 kolondaki gibi beklenen kararlı ve düzgün pik elde edilememiştir.

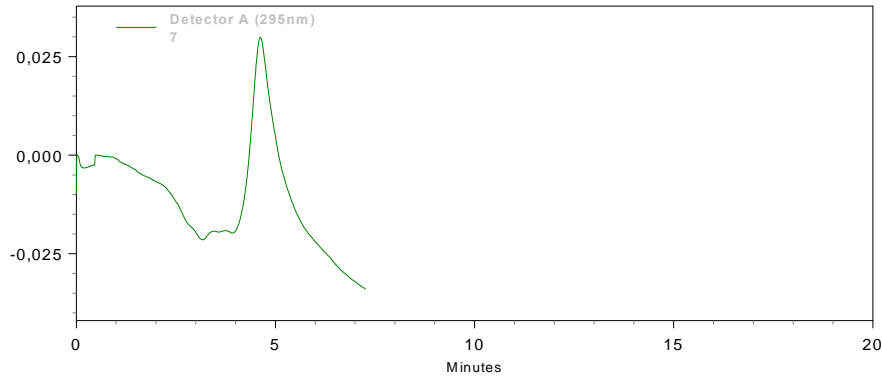
**Kafein Standart-1** UV dedektör (265 nm)  
**Instrument Name:** Hplc - 01  
**Data Name:** C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Kafein1000-1  
**Method Name:** C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met  
**Run Time:** 02.02.2007 15:55:30  
**Injection Volume:** 10 µl  
**Column No:** 1  
**Analyst:** Özgen  
**Mobil Faz:** 90 mL Asetonitril + 920 mL deiyonize su



**Kafein Standart-2** UV dedektör (272 nm)  
**Instrument Name:** Hplc - 01  
**Data Name:** C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\16.02.2007\2  
**Method Name:** C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met  
**Run Time:** 16.02.2007 16:29:27  
**Injection Volume:** 5 µl  
**Column No:** 1  
**Analyst:** Özgen  
**Mobil Faz:** 80 mL Asetonitril + 920 mL deiyonize su



**Kafein Standart-3****UV dedektör (272 nm)****Instrument Name: Hplc - 01****Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\16.02.2007\3****Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met****Run Time: 16.02.2007 18:01:02****Injection Volume: 10 µl****Column No: 1****Analyst: Özgen****Mobil Faz: 80 mL Asetonitril + 920 mL deiyonize sı****Kafein Standart-4****UV dedektör (214 nm)****Instrument Name: Hplc - 01****Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\23.02.2007\4****Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met****Run Time: 23.02.2007 18:37:49****Injection Volume: 10 µl****Column No: 1****Analyst: Özgen****Mobil Faz: 80 mL asetonitril + 920 mL su**

**Kafein Standart-5****UV dedektör (214 nm)****Instrument Name: Hplc - 01****Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\23.02.2007\5****Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met****Run Time: 23.02.2007 18:48:56****Injection Volume: 5 µl****Column No: 1****Analyst: Özgen****Mobil Faz: 80 mL asetonitril + 920 mL su**

f. 1,3,5-Tritian ile doldurulmuş kolon HPLC'ye takılıp yukarıda anlatıldığı gibi farklı pestisid standartları farklı şartlarda enjekte edildiğinde standart maddelerin HPLC'de bu kolon dolgu maddesi ile analizinin mümkün olmadığını göstermektedir. Bu sonuca sadece bu standart maddelerle yapılan çalışmalar sonucunda karar verilmemiştir. Aşağıda görüleceği üzere bu kolon dolgu maddesine sadece deiyonize su enjekte edildiğinde bile birtakım pik veya pikler elde edilebilmektedir. Bu durum belki önceden kolona gönderilmiş standart maddelere ait piklerin olma ihtimalini gösterse bile, uzun süreyle kolondan deiyonize su geçirilip tekrar enjeksiyon yapıldığında hemen başlangıçta ve kararlı şekilde pik elde edilmesi o ihtimali ortadan kaldırmaktadır. O halde bu pik düşük şiddette olduğu için mobil faz piki olarak yorumlanabilir. Bu da esasında pestisid standartları enjekte edildiğinde elde edilen piklerin pek de güvenilir pikler olmadığını göstermektedir.

Deiyonize su-1

UV dedektör (214 nm)

Instrument Name: Hplc - 01

Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Su01-1

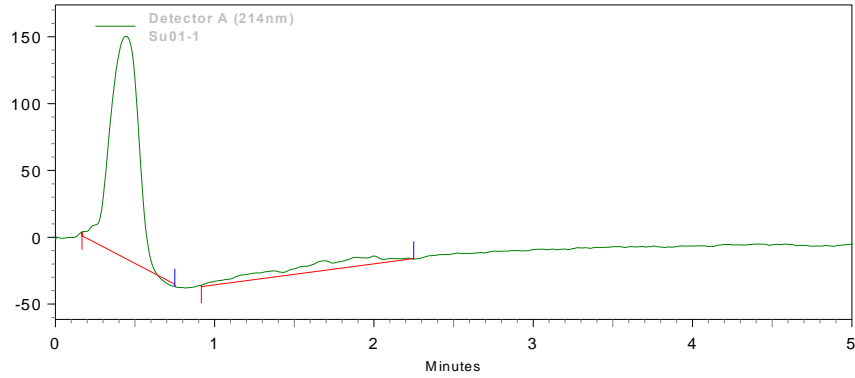
Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met

Run Time: 02.02.2007 09:33:29

Injection Volume: 10 µl

Column No: 1

Analyst: Özgen



Deiyonize su-2

UV dedektör (265 nm)

Instrument Name: Hplc - 01

Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Su01-2

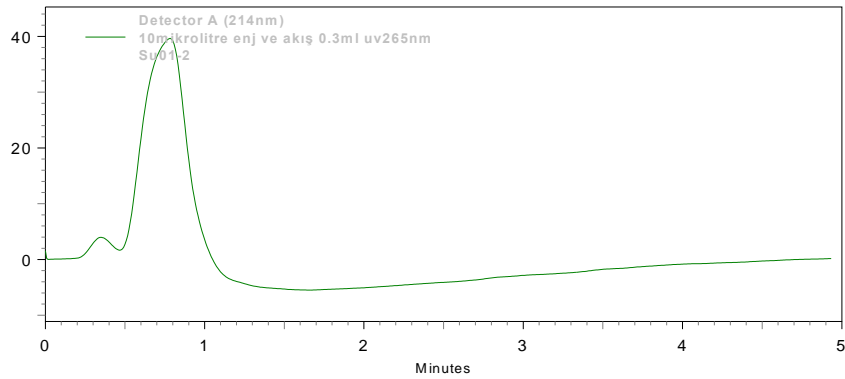
Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met

Run Time: 02.02.2007 10:05:30

Injection Volume: 10 µl

Column No: 1

Analyst: Özgen



Deiyonize su-3

UV dedektör (205 nm)

Instrument Name: Hplc - 01

Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Su01-3

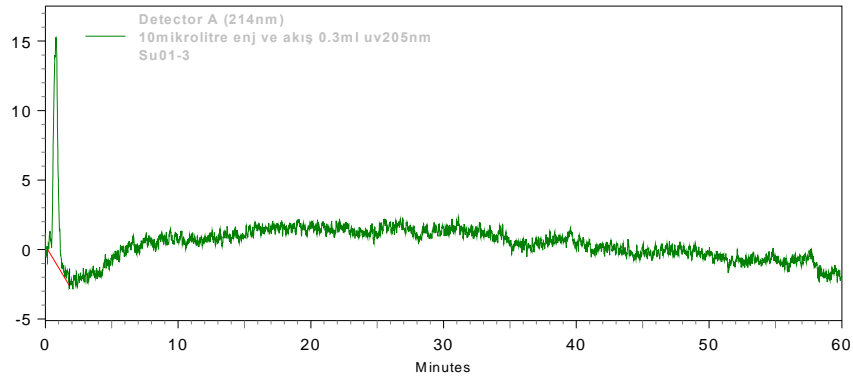
Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met

Run Time: 02.02.2007 10:12:36

Injection Volume: 10 µl

Column No: 1

Analyst: Özgen



Deiyonize su-4

UV dedektör (265 nm)

Instrument Name: Hplc - 01

Data Name: C:\CLASS-VP\DATA\Özgen\02.02.2007\Su01-4

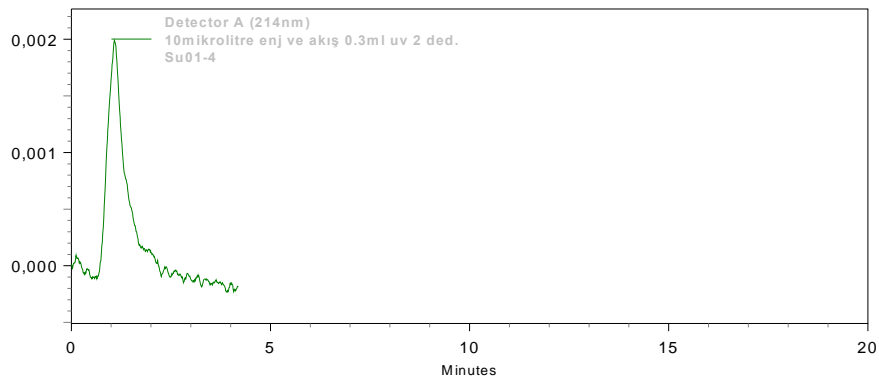
Method Name: C:\CLASS-VP\METHODS\özgen.met

Run Time: 02.02.2007 13:41:43

Injection Volume: 10 µl

Column No: 1

Analyst: Özgen



4. 1,3,5-Tritian maddesi atıksulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Bu amaçla; değişik tampon çözeltiler içinde hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki metal çözeltileri 1,3,5-Tritian adsorban madde ile muamele edilerek her bir metal çözeltisi için çalışma şartları belirlenmiştir. Çalışılan metaller için belirlenen çalışma şartları ve 1 g adsorban madde tarafından adsorbe edilebilen metal iyonu çözeltisi miktarları şöyle bulunmuştur.

**Hg için;** pH:5; 2,5 mmol/L başlangıç konsantrasyonu, 45 dakika temas süresi ile 1 g 1,3,5-Tritian'a ait Hg tutma kapasitesi, 35 mg.

**Cd için;** pH:5; 5,3 mmol/L başlangıç konsantrasyonu, 45 dakika temas süresi ile 1 g 1,3,5-Tritian'a ait Cd tutma kapasitesi, 12 mg.

**Pb için;** pH:5; 2,9 mmol/L başlangıç konsantrasyonu, 1 saat temas süresi ile 1 g 1,3,5-Tritian'a ait Pb tutma kapasitesi, 9 mg.

**Sb için;** pH:5; 4,9 mmol/L başlangıç konsantrasyonu, 1 saat temas süresi ile yaklaşık olarak 1,3,5-Tritian'a ait Sb tutma kapasitesi, 16 mg/g.

Literatüre bakıldığında, ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılması için çeşitli adsorban maddeler kullanılmıştır. Kullanılan adsorban maddelerden bazıları; poli(amik asit)[25], 1-(2-piridilazo)-2-nafol (PAN) ile modifiye edilmiş naftalen[26], Lisilomalatisiliqua L. Tannins[27], Melamin-formaldehid-NTA[28], aktif karbon[29], dipropil ditiyofosfat[30], karbon aerosol[31], karbon ile modifiye edilmiş TiO<sub>2</sub>[32] olarak görülmektedir.

1,3,5-Tritian ile yapılan metal adsorpsiyonu çalışmaları sonuçlarına göre, çalışılan metaller arasında Hg'nin diğer metallere göre daha yüksek oranda tutulduğu görülmüştür. Bu yüzden metal adsorpsiyonu üzerine diğer metallerin ve sentetik atıksuların etkileri sadece Hg metali için çalışılmıştır. Hg'nin adsorpsiyonuna diğer metallerin etkisinin sonucu Tablo IV.13'de, sentetik atıksu oluşturularak yapılan denemelerin sonucu da Tablo IV.14'de verilmiştir. Sonuçlar irdelendiğinde, Hg'nin adsorplanmasına diğer metallerin ve sentetik atıksuların çok az etkisinin olduğu görülmüştür. Ayrıca Hg için desorpsiyon çalışmaları sonucu da Tablo IV.15'de verilmiş olup, yüksek desorpsiyon oranına sahip olduğu sonucu bulunmuştur. Bu sonuçlara göre; 1,3,5-Tritian Hg adsorpsiyonu için ideal bir katı faz oluşturmaktadır. Dolayısıyla atıksularda düşük konsantrasyonlarda bulunan Hg'nin derişiklendirme yoluyla uzaklaştırılmasında kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Carson, P.: “Hazardous Chemicals Handbook”, Butterworth-Heinemann, An imprint of Elsevier Science, **(2002)**.
- [2] USEPA: National primary drinking water standards. Report EPA 816-F-01-007, Washington DC. **(2001)**.
- [3] Takahashi, Y., Watanuki, K., Kubota, S., Wada, O., Arikawa, Y., Naito, S., Monma, S., Hirano, T.: “An Encyclopedia of Water”, Tokyo, Maruzen **(2001)**.
- [4] Forster, C. and Wae, J.: “Biosorbents for metal ions” Taylor and Francis, New York **(1997)**.
- [5] John, H. D.; Howard, G. J.: “Fundamental Toxicology for Chemists”, Cambridge, UK, **(1996)**.
- [6] Xiangbo, Y. Liu, Y. Li, et al., Development of research on DTC heavy metal chelator, J. Electroplate Environ. Prot. 6**(2003)**1-4.
- [7] Skoog, D.A.; West D.M. and Holler F.J. “Fundamentals of Analytical Chemistry”, Çeviri Editörleri: Prof. Dr. Esmâ KILIÇ ve Prof. Dr. Fitnat KÖSEOĞLU “Analitik Kimya Temelleri”, **(1999)**.



- [8] Price W.J. “Analytical Atomic Absorption Spectrometry”, Pye Unicam Ltd., Cambridge, (1974).
- [9] Ramirez-Munoz, J. “Atomic Absorption Spectroscopy and Analysis by Atomic- Absorption Flame Photometry”, Elsevier Publishing Company, (1968).
- [10] Prof. Dr. Turgut GÜNDÜZ “İnstrumental Analiz“ Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd Şti., (1999).
- [11] Winefordner, J.D. “Trace Analysis Spectroscopic Methods for Elements”, John Wiley&Sons, (1976) .
- [12] Cantle, J.E. “Atomic Absorption Spectrometry”, Elsevier Scientific Publishing Company, (1982) .
- [13] Willard, H.H; Merritt L.L and Dean J.A. “Instrumental Methods of Analysis”, Van Nostrand Reinhold Company, (1965) .
- [14] Prof. Dr. Attila YILDIZ ve Prof. Dr. Ömer GENÇ “Enstrümantal Analiz” Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, (1993)
- [15] Hoebbel, D., Nacken,M., Schmidt,H., Huchb, V. and Veithb,M.: “Journal of Materials Chemistry”, (1998), 8(1), (171-178).
- [16] Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.610 (1943); Vol. 16, p.81 (1936)
- [17] Edema, J.J.H., Hoogenraad, M., Kellogg, R.M., Kooijman, H., Spekt, A.L.: “Thiocrown Ethers Containing the Thioacetal Linkage: Toward Functionalization of the Molecular Periphery. Molecular Structure of 1,3,6,10-Tetrathiacyclododecane: A Novel Macrocyclic Thioether Containing Methylene, Propylene, and Ethylene Bridges”, *J. Org. Chem.* (1993),58, 5282-5284

- [18] Shamsipur, M., Yousefi M., Ganjali M.R.: "PVC-based 1,3,5-trithiane sensor for cerium(III) ions", *Analytical Chemistry*, 72 (11): 2391-2394 JUN 1 (2000).
- [19] Shamsipur M., Yousefi M., Hosseini M., Ganjali M.R.: "PVC-based 1,3,5-trithiane coated graphite electrode for determination of cerium(III) ions", *Analytical Letters*, 34 (13): 2249-2261 (2001).
- [20] Shamsipur M., Yousefi M., Hosseini M., Ganjali M.R.: "Lanthanum(III) PVC membrane electrodes based on 1,3,5-trithiacyclohexane", *Analytical Chemistry* 74 (21): 5538-5543 NOV 1 (2002) .
- [21] Ali Kara, Lokman Uzun, Necati Besirli, Adil Denizli "Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal", *Journal of Hazardous Materials* 106B (2004) 93-99,
- [22] Marjorie E. B., Edgar, T.M., Roll, R.: "Nitrogen Removal in Laboratory Model Leachfields with Organic-Rich Layers", *Journal of Environmental Quality*, 34:936-942 (2005).
- [23] Ewing, G.W. "Instrumental Methods of Chemical Analysis", McGraw Hill Book Company, (1975) .
- [24] Donbrow, M. "Instrumental Methods in Analytical Chemistry", Sir Isaac Pitman and Sons Ltd., (1967) .
- [25] Yu, J., Tong, M., Sun, X., Li, B.: "A simple method to prepare poly(amic acid)-modified biomass for enhancement of lead and cadmium adsorption", *Biochemical Engineering Journal* 33 (2007) 126–133
- [26] Anjos, A.P., Cornejo-Ponce, L., Cadore, S., Bacan, N.: "Determination of manganese by flame atomic absorption spectrometry after its adsorption onto naphthalene modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)", *Talanta* 71 (2007) 1252–1256.

- [27] Santana, J.L., Lima, L., Torres, J., Martinez, F., Olivares, S.: "Simultaneous metal adsorption on tannin resins", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 251, No. 3 (2002) 467–471.
- [28] Baraka, A., Hall, P.J., Heslop, M.J.: "Melamine–formaldehyde–NTA chelating gel resin: Synthesis, characterization and application for copper(II) ion removal from synthetic wastewater", *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) 86–94.
- [29] Zhang, F.S., Nriagu, J.O., Itoh, H.: "Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge", *Water Research* 39 (2005) 389–395.
- [30] Ying, X., Fang, Z.: "Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate", *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 1636–1642.
- [31] Meena, A.K., Mishra, G.K., Rai, P.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N.: "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent", *Journal of Hazardous Materials* B122 (2005) 161–170.
- [32] Zhang F.S., Nriagu, J.O., Itoh, H.: "Photocatalytic removal and recovery of mercury from water using TiO<sub>2</sub>-modified sewage sludge carbon", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 167 (2004) 223–228.

# ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Amasya'nın Taşova ilçesinde doğmuş olan Özgen ERCAN, İlk ve Orta Öğrenimini Çaydibi Kasabası'nda tamamlayıp ardından Taşova Lisesi'ni bitirmiştir. 1996 yılında Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Kimyager, 1999 yılında ise Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Programı'ndan Yüksek Kimyager ünvanı almıştır. 1996-2006 yılları arasında aynı Üniversitenin Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak görev yapmış olup, evli ve bir kız çocuğu babasıdır.

**Haziran2007**

**Özgen ERCAN**