

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

**AKIŞ ENJEKSİYON – KATI FAZ EKSTRAKSİYON  
SİSTEMİ İLE BAZI METAL İYONLARININ  
TAYİN EDİLMESİ**

**FATİH DURMAZ**

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**Konya, 2008**

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

**AKIŞ ENJEKSİYON – KATI FAZ EKSTRAKSİYON SİSTEMİ İLE BAZI**  
**METAL İYONLARININ TAYİN EDİLMESİ**

**FATİH DURMAZ**

**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Konya, 2008**

T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKIŞ ENJEKSİYON – KATI FAZ EKSTRAKSİYON SİSTEMİ İLE BAZI  
METAL İYONLARININ TAYİN EDİLMESİ

Fatih DURMAZ

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Bu tez, 26.06.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Hüseyin KARA

(Danışman)



Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

(Üye)



Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

(Üye)



Prof. Dr. Yüksel ABALI

(Üye)



Yrd. Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI

(Üye)

## ÖZET

### Doktora Tezi

## AKIŞ ENJEKSİYON – KATI FAZ EKSTRAKSİYON SİSTEMİ İLE BAZI METAL İYONLARININ TAYİN EDİLMESİ

**Fatih Durmaz**

**Selçuk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Hüseyin KARA**

Bu çalışmada, hümik asitlerin immobilizasyonu sonucunda çözünürsüzleştirilmiş hümik asitin (ImHA) katı formu sabit faz olarak kullanılmıştır. Birleştirilmiş Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon ve Kromatografik ayırma sistemleri için (6 girişli 2 pozisyonlu) iki adet valf sistemi ve yeni bağlantılarla HPLC cihazı modifiye edilmiş, Cu(II), Ni(II), Co(II) metal iyonlarını tutma kapasitesi ve özellikleri incelenmiştir. Metallerin karışım halinde bulunmadığı durumlarda Akış Enjeksiyon sistemleri çok verimli olduğu görülmüştür. Ön kolon (Sodyum dodekilsülfat) ve post kolon türevlendirme (PAR) sistemi ile Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cd(II) metal iyonları ayrı ayrı ve karışım halinde C18 kolon üzerinde ayrılmış ve 530 nm dalga boyunda UV dedektörde tayin edilmiştir.

Sonuç olarak FIA-SPE birleştirilmiş analiz sistemlerinde sabit faz olarak çözünürsüzleştirilmiş hümik asidin kullanımının verimli olduğu ve bazı metal iyonlarının ayrılması için C18 kolonuyla birlikte ön deriştirici kolon olarak kullanılabileceği görülmüştür. Metal iyonlarının tutulma ve ayrılma özelliklerinin belirlenmesinde, geliştirilen bu FIA-SPE birleştirilmiş sistemleri; uygulanabilir, tekrarlanabilir, verimli ve etkili online deriştirme sistemi olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** SPE, FIA, HPLC, İmmobilize Hümik asit, C18, SDS, PAR.

**ABSTRACT****PhD Thesis****DETERMINATION OF SOME METAL IONS WITH FLOW INJECTION-  
SOLID PHASE EXTRACTION SYSTEM****Fatih Durmaz****Selcuk University****Graduate School of Natural and Applied Science****Department of Chemistry****Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin KARA**

In this study, the solid form of insoluble humic acid (ImHA) that was immobilized onto amino propyl silica (APS) was used as stationary phase. Agilent HPLC 1100 System was modified by adding two valves (6 port, 2 position) and new connections for hyphenated FIA-SPE and Chromatographic Separation systems and used to determine its sorption capacity and sorption properties for Cu(II), Ni(II) and Co(II). In case of metal ions is not present in mixture, flow injection system was found very effective. With pre-column (SDS) and post-column derivatizations (PAR) system, Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Pb(II), Zn(II) and Cd(II) ions were separated onto C18 column in case of separately and mixture and separation was observed by means of UV dedector at 530 nm.

Consequently, it was seen that insoluble humic acid was effective as stationary phase in hyphenated FIA-SPE systems and it can be used for separation of metal ions as pre-concentration column with together C18 column. It was determined that developed this FIA-SPE systems are applicable, repeatable, effective and productive on-line concentration system.

**Keywords:** SPE, FIA, HPLC, Immobilized Humic Acid, C18, SDS, PAR.

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Hüseyin KARA danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen en başta danışman hocam Prof. Dr. Hüseyin KARA’ ya, Yrd. Doç. Dr Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI’ ya, Arş. Gör. H. Filiz AYYILDIZ’ a, Arş. Gör. Yasemin ÖZTEKİN’ e, Mustafa TOPKAFA’ ya ve Fatmanur ARSLAN’ a teşekkür ederim

**Fatih Durmaz**  
**KONYA, 2008**

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>II</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>III</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>IV</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>X</b>
<b>TABLolar DİZİNİ.....</b>	<b>XV</b>
<b>KISALTMALAR .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>2</b>
2.1. Akış Enjeksiyon Analiz .....	11
2.1.1. Günümüz Akış Enjeksiyon Sistemleri.....	13
2.1.2. Dağılma katsayısı $D=Co/Cmax$ .....	14
2.1.4. Akış Enjeksiyon ve Dağılma Katsayısına Etki Eden Faktörler.....	15
2.1.4.1. Numune hacmi .....	15
2.1.4.2. Akış hızı .....	16
2.1.4.3. Akış yolu uzunluğu ve iç çapı.....	17
2.1.4.4. Reaksiyon hücresi geometrisi .....	17
2.1.4.5. Reaksiyon hızı.....	18
2.1.4.6. Tekralanabilirlik.....	19
2.1.5. Akış Enjeksiyon Analiz Cihazının Parçaları.....	20
2.1.5.1. Çok kanallı pompa .....	20
2.1.5.2. Enjeksiyon valfi .....	20
2.1.5.3. Reaksiyon hücresi .....	21
2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	22
2.2.1. SPE metodunun üstünlükleri.....	23
2.2.2. SPE' nin kullanım amacı .....	24
2.2.2.1. Kesikli yöntem.....	26
2.2.2.2. Sürekli yöntem.....	26
2.2.3. SPE metodunda maddelerin ayrılma prensipleri.....	27
2.2.3.1. Normal faz SPE .....	27

2.2.3.2. Ters faz SPE.....	28
2.2.3.3. İyon değişimi SPE .....	28
2.2.3.4. Moleküler eleme (size exclusion) SPE .....	29
2.2.4. SPE de sabit faz seçimi .....	30
2.2.5. SPE ve HPLC.....	32
2.2.6. Genel olarak SPE işlemlerinin basamakları .....	33
2.2.6.1. Katı fazın şartlandırılması.....	33
2.2.6.2. Analitin katı fazda tutulması (besleme).....	35
2.2.6.3 Katı fazda tutulmayan türlerin giderilmesi (yıkama).....	36
2.2.6.4. Analitin katı fazdan sıyırılması (sıyırma) .....	36
2.2.7. SPE’de Yaygın Olarak Kullanılan Silika ve Silika Destekli Sabit Fazlar (Silika Türevleri).....	37
2.2.8. Breakthrough Eğrileri.....	39
2.2.8.1. Besleme basamağındaki breakthrough eğrisi.....	40
2.2.8.2. Yıkama basamağındaki breakthrough eğrisi.....	49
2.2.8.3. Sıyırma basamağındaki breakthrough eğrisi.....	50
2.3. HÜMİK MADDELER.....	52
2.3.1. Hümik Asidin Yapısı ve Elde Edilmesi.....	55
2.3.2. Hümik Asidin Fizikokimyasal Özellikleri .....	59
2.3.2.1. Maddelerle etkileşme mekanizmaları .....	59
2.3.2.2. Çözünme özelliklerinin incelenmesi.....	62
2.3.3. Hümik Asitlerin İmmobilizasyonu.....	65
2.3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon ile immobilizasyon.....	65
2.3.3.2. Kimyasal reaksiyonlar ile immobilizasyon.....	65
2.4. Adsorpsiyon .....	66
2.4.1. Adsorban Maddeler .....	68
2.4.2. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu.....	69
2.4.3. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler .....	70
2.4.4. Adsorpsiyon Mekanizması .....	71
2.4.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	72
2.4.5.1. Freundlich izotermi.....	72
2.4.5.2. Langmuir izotermi .....	74
2.4.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi(buraya tablo koy).....	75
2.4.6. Scatchard Analizi.....	77



2.4.7. Adsorpsiyonun uygulamaları.....	79
2.4.7.1. Kromatografik analiz.....	79
2.5. Dağılma Kromatografisi.....	81
2.5. İyon Değişirme.....	83
2.5.1. İyon Değişirici Maddeler ve Özellikleri.....	83
2.5.1.1. İnorganik iyon değiştiriciler.....	84
2.5.1.2. Organik iyon değiştiriciler.....	85
<b>3. MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>86</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	86
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	87
3.3. Metot.....	87
3.3.1. Hümik Asitin Saflaştırılması.....	87
3.3.2. Hümik Asitin İmmobilizasyonu.....	88
3.3.3. İmmobilize Hümik Asitin ( $HA_{imm}$ ) Çözünürlük Testi.....	88
3.3.4. Çözeltilerin Hazırlanması.....	89
3.3.5. SPE Sistemi.....	89
3.3.6. Akış Enjeksiyon Sistemi.....	92
3.3.7. Akış Enjeksiyon – Katı Faz Ekstraksiyon Birleştirilmiş Sistemi.....	93
3.3.8. Metal İyonları ve Metal İyon Karışımlarının Ayırma İşlemi.....	93
<b>4. DENEY SONUÇLARI VE DEğERLENDİRİLMESİ.....</b>	<b>95</b>
4.1. Katı Faz Ekstraksiyon Deneyleri.....	95
4.1.1. Katı faz ekstraksiyon kolonunun metal iyonlarını tutma kapasitesi deneyleri.....	96
4.1.1.1. Cu(II) metal iyonunun kapasitesi.....	96
4.1.1.2. Ni(II) metal iyonunun kapasitesi.....	99
4.1.1.3. Co(II) metal iyonunun kapasitesi.....	101
4.1.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	105
4.1.2.1. Cu(II), Ni(II), Co(II) metal iyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	105
4.1.2.1.1. Cu(II) metal iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	105
4.1.2.1.2. Ni(II) metal iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	106
4.1.2.1.3. Co(II) metal iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	107

4.1.2.2. Cu(II), Ni(II), Co(II) metal iyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi .....	108
4.1.2.2.1. Cu(II) metal iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi .....	108
4.1.2.2.2. Ni(II) metal iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi .....	109
4.1.2.2.3. Co(II) metal iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi .....	110
4.1.2.3. Cu(II), Ni(II), Co(II) metal iyonları için D-R adsorpsiyon izotermi .....	111
4.1.2.3.1. Cu(II) metal iyonu için D-R adsorpsiyon izotermi .....	111
4.1.2.3.2. Ni(II) metal iyonu için D-R adsorpsiyon izotermi .....	112
4.1.2.3.3. Co(II) metal iyonu için D-R adsorpsiyon izotermi .....	113
4.1.3. Scatchard Eğri Analizleri .....	114
4.1.3.1. Cu(II), Ni(II),Co(II) metal iyonları için Scatchard Eğri Analizleri ...	114
4.1.3.1.1. Cu(II) metal iyonları için Scatchard eğri analizi .....	114
4.1.3.1.2. Ni(II) metal iyonları için Scatchard eğri analizi .....	115
4.1.3.1.3.Co(II) metal iyonları için Scatchard eğri analizi .....	116
4.1.4. Ters sıyırma deneyleri .....	117
4.1.4.1. Cu(II) metal iyonunun ters sıyırma deneyi .....	118
4.1.4.2. Ni(II) metal iyonunun ters sıyırma deneyi .....	120
4.1.4.3. Co(II) metal iyonunun ters sıyırma deneyi .....	122
4.2. Akış Enjeksiyon Deneyleri .....	124
4.2.1. Cu(II) metal iyonunun FIA deneyleri .....	125
4.2.2. Ni(II) metal iyonunun FIA deneyleri .....	126
4.2.3. Co(II) metal iyonunun FIA deneyleri .....	128
4.3. Metal Ayırma Deneyleri .....	130
4.3.1. C18 Kolonu ile Tekli Metal İyonlarının Ayırılması .....	131
4.3.1.1. Cu(II) metal iyonunun ayırılması .....	132
4.3.1.2. Ni(II) metal iyonunun ayırılması .....	133
4.3.1.3. Co(II) metal iyonunun ayırılması .....	134
4.3.1.4. Fe(III) metal iyonunun ayırılması .....	135
4.3.1.5. Pb(II) metal iyonunun ayırılması .....	136
4.3.1.6. Zn(II) metal iyonunun ayırılması .....	137
4.3.1.7. Cd(II) metal iyonunun ayırılması .....	138
4.3.2. Ön Deriştiri (ImHA) Kolonu ve C18 Kolonunun Birlikte Kullanımı ile Tekli Metal İyonlarının Ayırılması .....	139

4.3.2.1. Cu(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	140
4.3.2.2. Ni(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	141
4.3.2.3. Co(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	142
4.3.2.4. Fe(III) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	143
4.3.2.5. Pb(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	144
4.3.2.6. Zn(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	145
4.3.2.7. Cd(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	146
<i>4.3.3. Tekli Metal İyonlarının C18 Kolonu ve Birleştirilmiş (ImHA + C18) Kolon Sistemleri ile Ayrılmasının Karşılaştırılması.....</i>	<i>147</i>
4.3.3.1. Cu(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	147
4.3.3.2. Ni(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	148
4.3.3.3. Co(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	149
4.3.3.4. Fe(III) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	150
4.3.3.5. Pb(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	151
4.3.3.6. Zn(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	152
4.3.3.7. Cd(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	153
<i>4.3.4. Metal İyon Karışımlarının Ayrılması.....</i>	<i>155</i>
4.3.4.1. Farklı sıcaklıklardaki metal iyon karışımlarının ayrılması.....	155
4.3.4.2. Farklı akış hızlarındaki metal iyon karışımlarının ayrılması.....	156
4.4. İstatistik Sonuçları .....	159

<b>5. SONUÇ .....</b>	<b>161</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>163</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>170</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İlk akış enjeksiyon sistemi.....	12
Şekil 2.2. Günümüz akış enjeksiyon sistemi .....	13
Şekil 2.3. Akış enjeksiyon sistemi .....	14
Şekil 2.4. Dağılma katsayısı .....	14
Şekil 2.5. Dağılmada numune hacmi .....	15
Şekil 2.6. Akış hızı.....	16
Şekil 2.7. Akış yolu uzunluğu.....	17
Şekil 2.8. Reaksiyon hücresi geometrisi .....	18
Şekil 2.9. Tekrarlanabilirlik .....	19
Şekil 2.10. Enjeksiyon valfi .....	20
Şekil 2.11. Reaksiyon hücreleri .....	21
Şekil 2.12. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri (Macherey-Nagel 2004).....	24
Şekil 2.13. Analiz edilecek örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken SPE ayırım teknigi. (SCX: strong cation exchanger, kuvvetli katyon değişimi yapan; SAX: strong anion exchanger, kuvvetli anyon değişimi yapan) .....	30
Şekil 2.14. Su molekülleri ile etkileşmemiş oktilsilan sabit fazının görünümü .....	34
Şekil 2.15. Su molekülleri ile etkileşmiş oktilsilan sabit fazının görünümü .....	34
Şekil 2.16. Ortama metanol ilave edildiğinde oktilsilan sabit fazının görünümü.....	35
Şekil 2.27. Silika türleri .....	37
Şekil 2.38. Silika türleri için asitliğin değişimi .....	38
Şekil 2.49. Silika yüzeyinin modifiye edilmesi .....	38
Şekil 2.20. Silika yüzeyinin modifiye edilmesi ile elde edilmiş bazı silika türevleri.....	39
Şekil 2.21. Besleme basamağında detektörden gözlenen eğrinin genel profili .....	40
Şekil 2.22. Besleme eğrisinde analitik amaçlar için kullanılan terimler .....	41
Şekil 2.23. Alıkonma zamanından teorik tabaka sayısının hesaplanması için kullanılan yöntem .....	43
Şekil 2.24. Kolondaki katı faz miktarındaki değişim ile besleme eğrilerinin profilinde meydana gelen değişim.....	44
Şekil 2.25. Besleme çözeltisinin kolona beslenme hızı ile besleme eğrisinin profili arasındaki ilişki .....	45
Şekil 2.26. Teorik tabak yüksekliği ile numunenin kolona beslenme hızı arasındaki ilişki (Skoog, 1999).....	46

Şekil 2.27. Katı fazın parçacık ebadı ile besleme eğrisinin profili arasındaki ilişki.....	47
Şekil 2.28. Katı faz parçacıkları arasındaki boşluklar ile besleme eğrisinin profili arasındaki ilişki .....	48
Şekil 2.59. Sıcaklık ile belseme eğrisinin profili arasındaki ilişki.....	49
Şekil 2.30. Yıkama basamağında gözlenen breakthrough eğrisinin genel profili .....	49
Şekil 2.31. Sıyırma basamağında gözlenen breakthrough eğrisinin genel profili ve simetrisi.....	50
Şekil 2.32. Sıyırma basamağında elde edilen piklerin verimliliği ve simetrisi .....	51
Şekil 2.33. Hümik madde türlerinin kabul görmüş karşılaştırmalı özellikleri (Stevenson, 1982) .....	53
Şekil 2.34. Hümik asidin elektron mikroskopundan görüntüsü.....	54
Şekil 2.35. Hümik asidin molekül yapısı .....	56
Şekil 2.36. Hümik asidin IR-spektrumu .....	58
Şekil 2. 37. Hümik ve Fulvik asitlerdeki fonksiyonel gruplar.....	59
Şekil 2.38. Adsorpsiyon işlemi süresince adsorplanan maddelerin adsorban katının gözeneklerinde ilerlemesi .....	70
Şekil 2.39. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon .....	71
Şekil 2.40. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik .....	73
Şekil 2.41. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik .....	75
Şekil 2.42. D-R sabitlerinin elde edildiği grafik .....	76
Şekil 2.43. Scatchard eğrisi.....	78
Şekil 2.44. Sıvı kromatografinin uygulamaları (Van Nostrand Reinhold, 1975).....	81
Şekil 3.1. İmmobilize Hümik asidin IR spektrumlarının karşılaştırılması .....	88
Şekil 3.2. SPE basamaklarının yürütüldüğü sürekli SPE sisteminin şematik olarak gösterimi .....	90
Şekil 3.3. Akış enjeksiyon analizi için kurulmuş sistem .....	92
Şekil 3.4. Metal iyonları ve metal iyon karışımlarının ayırma işlemi için kurulmuş sistem .....	94
Şekil 4.1. Katı Faz Ekstraksiyon deneyleri için düzenlenmiş sistem .....	95
Şekil 4.2. Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) iyonunun 595 nm' deki sıyırma pikleri..	97
Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) iyonunun 595 nm' deki yükleme eğrileri .....	97
Şekil 4.4. Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) iyonunun 595 nm' deki yükleme ve sıyırma pikleri .....	98

Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) iyonunun 595 nm' deki sıyırma pikleri	100
Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) iyonunun 595 nm' deki yükleme eğrileri	100
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) iyonunun 595 nm' deki yükleme ve sıyırma pikleri	101
Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlardaki Co(II) iyonunun 507 nm' deki sıyırma pikleri	103
Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlardaki Co(II) iyonunun 507 nm' deki yükleme eğrileri	103
Şekil 4.10. Farklı konsantrasyonlardaki Co(II) iyonunun 507 nm' deki yükleme ve sıyırma pikleri	104
Şekil 4.11. Cu(II) metal iyonunun Langmuir izotermi	105
Şekil 4.12. Ni(II) metal iyonunun Langmuir izotermi	106
Şekil 4.13. Co(II) metal iyonunun Langmuir izotermi	107
Şekil 4.14. Cu(II) metal iyonunun Freundlich izotermi	108
Şekil 4.15. Ni(II) metal iyonunun Freundlich izotermi	109
Şekil 4.16. Co(II) metal iyonunun Freundlich izotermi	110
Şekil 4.17. Cu(II) metal iyonunun D-R izotermi	111
Şekil 4.18. Ni(II) metal iyonunun D-R izotermi	112
Şekil 4.19. Co(II) metal iyonunun D-R izotermi	113
Şekil 4.20. pH :4 te Cu(II) metal İyonları için Scatchard Eğri Analizi	114
Şekil 4.21. pH :4 te Ni(II) metal iyonları için Scatchard Eğri Analizi	115
Şekil 4.22. pH :4 te Co(II) metal iyonları için scatchard eğri analizi	116
Şekil 4.23. Ters sıyırma deney sistemi	117
Şekil 4.24. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının ters sıyırma pikleri	119
Şekil 4.25. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının ters sıyırma piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği	119
Şekil 4.26. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının ters sıyırma pikleri	121
Şekil 4.27. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının ters sıyırma piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği	121
Şekil 4.28. 507 nm de farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının ters sıyırma pikleri	123

Şekil 4.29. 507 nm de farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının ters sıyırma piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği.....	123
Şekil 4.30. Akış Enjeksiyon deney sistemi.....	124
Şekil 4.31. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının FIA pikleri .....	125
Şekil 4.32. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının FIA piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği.....	126
Şekil 4.33. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının FIA pikleri .....	127
Şekil 4.34. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının FIA piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği.....	127
Şekil 4.35. 507 nm de farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının FIA pikleri .....	128
Şekil 4.36. 507 nm de farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının FIA piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği.....	129
Şekil 4. 37. C18 kolonu ile tekli metal iyonlarını ayırma sistemi .....	131
Şekil 4.38. Cu(II) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması.....	132
Şekil 4.39. Ni(II) metal iyonunun C18 kolonda ayrılması.....	133
Şekil 4.40. Co(II) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması.....	134
Şekil 4.41. Fe(III) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması .....	135
Şekil 4.42. Pb(II) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması .....	136
Şekil 4.43. Zn(II) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması .....	137
Şekil 4.44. Cd(II) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması.....	138
Şekil 4. 45. Ön deriştiri (ImHA) kolonu ve C18 kolonunun birlikte kullanımı ile tekli metal iyonlarının ayırımı sistemi .....	139
Şekil 4.46. Cu(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	140
Şekil 4.47. Ni(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	141
Şekil 4.48. Co(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	142
Şekil 4.49. Fe(III) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	143



Şekil 4.50. Pb(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	144
Şekil 4.51. Zn(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	145
Şekil 4.52. Cd(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması .....	146
Şekil 4.53. Cu(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	147
Şekil 4.54. Ni(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	148
Şekil 4.55. Co(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	149
Şekil 4.56. Fe(III) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	150
Şekil 4.57. Pb(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	151
Şekil 4.58. Zn(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	152
Şekil 4.59. Cd(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması .....	153
Şekil 4.60. C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA+ C18) kolon sistemi ile metal iyonlarının ayırımının karşılaştırılması.....	154
Şekil 4.61. Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının ayrılması (akış hızı 1 mL) .....	155
Şekil 4.62. Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının ayrılması (akış hızı 1,2 mL) ..	156
Şekil 4.63. Sıcaklık 30°C' de farklı akış hızlarındaki metal karışımlarının ayrılması	157
Şekil 4.64. Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının 1 mL akış hızındaki Rs değerleri .....	158
Şekil 4.65. Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının 1 mL akış hızındaki N değerleri .....	158

## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. SPE katı fazlar .....	31
Tablo 2.2. SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler .....	31
Tablo 2.3. HPLC, SPE ve sıvı – sıvı ekstraksiyonunun karşılaştırılması.....	33
Tablo 2.4. Hümik ve Fulvik asit için ortalama elementel analiz sonuçları .....	57
Tablo 2.5. Kömürlerdeki bazı grupların IR absorpsiyon bantları (Kara H. 1988) .....	58
Tablo 4.1. $1 \cdot 10^{-4}$ M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi için metal yükleme HPLC çalışma tablosu.....	96
Tablo 4.2. $5 \cdot 10^{-4}$ M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi için metal yükleme HPLC çalışma tablosu .....	99
Tablo 4.3. $5 \cdot 10^{-4}$ M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi için metal yükleme HPLC çalışma tablosu .....	102
Tablo 4.4. Farklı konsantrasyonlardaki $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri için Langmuir adsorpsiyon izoterm verileri .....	105
Tablo 4.5. Cu(II) metal iyonunun Langmuir sabitleri .....	105
Tablo 4.6. Farklı konsantrasyonlardaki $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri için Langmuir adsorpsiyon izoterm verileri .....	106
Tablo 4.7. Ni(II) metal iyonunun Langmuir sabitleri .....	106
Tablo 4.8. Farklı konsantrasyonlardaki $\text{CoCl}_2$ çözeltileri için Langmuir adsorpsiyon izoterm verileri.....	107
Tablo 4.9. Co(II) metal iyonunun Langmuir sabitleri .....	107
Tablo 4.10. Farklı konsantrasyonlardaki $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri için Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri .....	108
Tablo 4.11. Cu(II) metal iyonunun Freundlich sabitleri.....	108
Tablo 4.12. Farklı konsantrasyonlardaki $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri için Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri .....	109
Tablo 4.13. Ni(II) metal iyonunun Freundlich sabitleri.....	109
Tablo 4.14. Farklı konsantrasyonlardaki $\text{CoCl}_2$ çözeltileri için Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri.....	110
Tablo 4.15. Co(II) metal iyonunun Freundlich sabitleri.....	110
Tablo 4.16. Farklı konsantrasyonlardaki $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri için D-R adsorpsiyon izoterm verileri .....	111

Tablo 4.17. Cu(II) metal iyonunun D-R izotermi için hesaplanan değerleri.....	111
Tablo 4.18. Farklı konsantrasyonlardaki Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O çözeltileri için D-R adsorpsiyon izoterm verileri .....	112
Tablo 4.19. Ni(II) metal iyonunun D-R izotermi için hesaplanan değerleri.....	112
Tablo 4.20. Farklı konsantrasyonlardaki CoCl <sub>2</sub> çözeltileri için D-R adsorpsiyon izoterm verileri .....	113
Tablo 4.21. Co(II) metal iyonunun D-R izotermi için hesaplanan değerleri.....	113
Tablo 4.22. Cu(II) metal iyonunun Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerleri .	114
Tablo 4.23. Ni(II) metal iyonunun Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerleri ..	115
Tablo 4.24. Co(II) metal iyonunun Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerleri..	116
Tablo 4.25. Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının 595 nm de ters sıyırma HPLC programı.....	118
Tablo 4.26. Farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının 595 nm de ters sıyırma HPLC programı.....	120
Tablo 4.27. Farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının 507 nm de ters sıyırma HPLC programı.....	122
Tablo 4.28. Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının 595 nm FIA HPLC proğramı.....	125
Tablo 4.29. Farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının 595 nm FIA HPLC proğramı.....	126
Tablo 4.30. Farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının 507 nm FIA HPLC proğramı.....	128
Tablo 4.31. Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının ayrılması için HPLC programı .....	130
Tablo 4.32. Tekli Metal İyonlarının ayrılmasında C18 Kolonu ve Birleştirilmiş (ImHA +C18) Kolon Sistemleri için HPLC proğramı .....	147
Tablo 4.33. Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının ayrılması için HPLC programı .....	155
Tablo 4.34. Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının ayrılması için HPLC programı .....	156

**KISALTMALAR**

- FIA:** Akış enjeksiyon analiz
- SPE:** Katı faz ekstraksiyonu
- HPLC:** Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
- ImHA:** Çözünürsüzleştirilmiş hümik asit
- ImFA:** Çözünürsüzleştirilmiş fulvik asit
- C18:** Ayırma kolonu
- PAR:** 4-(2 piridilazo) rezorsinol
- SDS:** Sodyum dodekil sülfat
- C:** Konsantrasyon (mol/L)
- q:** 1 g katının tuttuğu iyon miktarı (mmoliyon/gkatı)
- k:** Freundlich sabiti
- n:** Freundlich sabiti
- q<sub>m</sub>:** Maksimum kapasite (mmoliyon/gkatı)
- K<sub>d</sub>:** Ayrışma sabiti (L/mmol)
- E:** Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi (kJ/mol)

## 1. GİRİŞ

Toprak ve sudaki ağır metaller, belirli konsantrasyon seviyelerinden sonra canlılar üzerinde olumsuz etkiler bırakır. Bu nedenle, özellikle son yıllarda sivil toplum örgütlerinin de etkisiyle, çevre ile ilgili kanunlarda bir dizi düzenleme yapılmıştır. Bunların içinde son yıllarda en çok başvurulan yöntemlerden biri olarak ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için biyopolimerlerin iyon değiştirici madde olarak kullanımı yaygınlaşmıştır.

Son yıllarda, ağır metal iyonlarının canlılar üzerine etkilerini inceleyen birçok araştırma yapılmıştır. Cu(II); karaciğerin hasar görmesi ve anemi gibi akut etkilere neden olur. Ayrıca; Cu(II) içme suyunun tadını da etkiler. Demirin oksidatif ürünleri, suya bulanıklık verip, giysilerin yıkama ve ütöleme işlemleri ile lekelenmesine yol açar. İnsanlar üzerine potansiyel etkilerinden dolayı bu metal iyonlarının içeriği, Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Örgütü tarafından belirlenen “maksimum kirlilik seviyesinden” daha düşük olmalıdır.

Ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için biyopolimerlerin iyon değiştirici madde olarak kullanımı, son yıllarda yapılan birçok araştırmanın konusu olmuştur. Organik materyallerin bozulmasıyla oluşan hümik asitler; yapılarındaki – OH ve – COOH grupları ile metal iyonlarını bağlayabilme özelliğine sahiptir. Fakat hümik asitlerin 3’ ten yüksek pH’ larda suda çözünmesi, hümik asitlerin bu amaç için kullanımına önemli bir kısıtlama getirmektedir. Bu kısıtlama, hümik asitlerin “çözünürsüzleştirilmesi (insolubilization)” ile giderilebilir. Böylece; pH 10’ da bile suda çözünmeyen bir adsorban/iyon değiştirici elde edilmiş olur.

İyon değiştirici özelliğe sahip doğal biyopolimerik maddeler olan hümik asitlerin iyon değiştirici ve adsorban madde olarak kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır. Fakat, bu çalışmalar için en büyük kısıtlamalardan biri, hümik asitin bir adsorban/iyon değiştirici katıda bulunması gereken en önemli özelliklerden biri olan, “sulu ortamda çözünmeme” şartını sağlayamamasıdır. Çünkü hümik asit, sulu ortamda pH 3’te çözünmeye başlar ve pH 7’de tamamen çözünmüş halde bulunur. Bu kısıtlamayı gidermek için hümik asitin çözünürsüzleştirilmesi (insolubilizasyon) veya katı bir destek maddesine immobilize edilmesi tekniklerinden yararlanılabilir. Bu sayede, pH 10’ da dahi çözünmeyen hümik asitler elde edilebilir ve adsorban/iyon değiştirici madde olarak kullanılabilirler.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Hümik maddelerin ayırma metodu olarak kullanılıp kullanılmayacağını araştırmıştır. Bu çalışmada; damıtma işleminde daha ileri metotların araştırılmasında, izole edilmiş hümik maddenin büyük oranda kullanılabilceğini açıklamaya ve hümik maddenin yapısı ve özellikleri hakkında bilgi elde etmeye çalışmıştır. Kromatografik metotlar arasında, tekniklerin; hümik maddelerin sıyırma verilerinden moleküler kütle dağılımını anlattığı kabul edilerek çok yararlı olarak görülebilecek boyut eleme etkilerine dayandığını belirtmiştir. Hümik maddelerin yapısal araştırmasında çok önemli olduğu düşünülen kütle spektrometresi ve gaz kromatografisiyle, hümik maddelerin proliz ya da termokemoliz ürünlerinin tanınmasında tipik olarak kullanılabilceğini belirtmiştir. Günümüzde ağır metal kirlilikleri çevresel açıdan en zararlı kirleticiler arasında yer almaktadır. Ağır metal kirliliklerine yol açan değişik kaynaklar arasında kömürlerin yakılması gübre sanayi, farklı metaller için yapılan maden işletmeciliği gibi çeşitli kaynakları saymak mümkündür (Pavel ve ark., 2002).

Çoğu önemli biyokimyasal reaksiyonlarda metaller görev almakta olup, tolere edilemeyecek miktarlarda alındığında önemli toksik etkiler meydana getirirler. Fizyolojik açıdan oluşturdukları toksik etki farklı olsa da ağır metallerin toksik etkileri genelde proteinlerde bulunan sistein yapısına bağlanmalarıyla gerçekleşir (Spiro ve Stigliani ankd., 1996), (Ünlü 2004).

Sulu ortamlarda metal iyon kirlilikleri, değişik su kaynaklarının maden, mineral veya taşlardan bu metal iyonlarını taşınmalarıyla oluşabilmektedir. Bunun yanında insanların endüstriyel yatırımlardan evsel aktivitelere kadar hayatın her alanında oluşturdukları kirliliklerde metal kirlenmelerinde önemli katkıya sahiptir. Bu kirliliklerin sürekli olarak kontrol altında tutulması gerekir (Ünlü, 2004).

Ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için biyopolimerlerin iyon değiştirici madde olarak kullanımı, son yıllarda yapılan birçok araştırmanın konusu olmuştur. Organik materyallerin bozuşmasıyla oluşan hümik asitler; yapılarındaki – OH ve – COOH grupları ile metal iyonlarını bağlayabilme özelliğine sahiptir. Fakat hümik asitlerin 3' ten yüksek pH' larda suda çözünmesi, hümik asitlerin bu amaç için kullanımına önemli bir kısıtlama getirmektedir (Yanık, 2004). (Bu kısıtlama, hümik asitlerin "immobilizasyonu" ile giderilebilir. Böylece; pH 10'da bile suda çözünmeyen bir adsorban/iyon değiştirici elde edilmiş olur.)

Suda yüksek çözünebilirlik özelliklerine sahip olan ve sulu çözeltilerde doğrudan adsorban olarak kullanılamayan hümik asitler, aminopropil silika üzerine immobilize edilerek katı-faz ekstraksiyonu için uygun hale dönüştürülebilir. Elde edilen immobilize hümik asit fazı ağır metal iyonlarını iyon değişimi, kompleks oluşumu ve adsorpsiyon mekanizmaları ile kolon sistemlerinde, metal iyonlarının geri kazanılması, uzaklaştırılması ve zenginleştirilmesi gibi işlemlerde kullanılabilir. Elektroforetik metotların hümik maddelerin karakterizasyonunda yararlı olduğunu fakat hümik maddelerin spesifik alt fraksiyonları, yapıları yada özellikleri hakkında elektroforetik sonuçlarla ilişki kurarak bilgi edinmenin zor olduğunu dile getirmektedir. Elektroforetik metotların çoğunlukla parmak izi olarak adlandırıldığını ve hümik maddelerin karakterizasyonu ve isimlendirilmesinde kullanılabileceğini belirtmektedir. Janos ayırma metotlarının ağır metaller ve diğer kimyasal kirleticiler ile hümik maddelerin etkileşmelerinin araştırılmasında büyük öneme sahip olduğunu dile getirmekte ve bağlanma sabitlerinin tayininde kullanılabileceğini ayrıca çevredeki kimyasal kirleticilerin hareketlerinin verilerden tahmin edilebileceğini söylemiştir.

Kollist-Siigur K. ve ark., 2001; HPLC kolon materyalleri olarak hümik asit ve fulvik asite polisiklik aromatik bileşiklerin sorpsiyonunu çalışmışlardır. İki farklı hümik asitle bir fulvik asidi HPLC' de kolon materyali olarak kullanmak için silikaya kimyasal olarak immobilize etmişlerdir. İmmobilizasyonu, glutardialdehitin silikaya bağlanmasıyla oluşan serbest aldehit gruplarına hümik yada fulvik asitin amino gruplarının bağlanmasıyla gerçekleştirmişlerdir. HPLC kolon materyallerini, aynı prosedürleri blank kolon materyallerine HA yada FA immobilize edilmeden uygulayarak karşılaştırmışlardır. Kolonu, silikajelin amino gruplarına hümik asitin karboksil gruplarının bağlanmasıyla elde etmişlerdir. Dört kolonda 45 tane polisiklik aromatik bileşiğin (PAC) tutulma faktörlerini HPLC vasıtasıyla tespit etmişlerdir. Tekniğin avantajının kolaylıkla çalışılabilen bileşiklerin sayısını artırdığını göstermişlerdir. Bağlanma prosedürlerinden hümik asit molekülleri arasında güçlü bir seçime neden olmadığı görülmüştür. Bileşenlerin tutunmasının lipofilik substituentlerin sayısı ve PAC' ın büyüklüğü ile arttığını fakat polar substituentlerin varlığında azaldığını belirtmişlerdir. İki HA kolonunda da PAC tutulmasının hem FA ve blank kolonlarından, hem hidrofobik polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) hem de polar PAC' dan çok daha güçlü olduğu sonucuna ulaşmışlardır. PAC' ın bağlanmasına etki eden diğer faktörlerin sulu fazın iyonik gücü ve hümik asit ile spesifik etkileşmeler olabildiğini belirtmişlerdir.

Koopal L. K. ve ark., 1997; yaptıkları çalışmada hümik asitlerin kimyasal immobilizasyonunu incelemişlerdir. L. K. Koopal ve Y. Yang, bu çalışmalarında gluter aldehit ile aktive edilmiş aminopropil silika üzerine saflaştırılmış hümik asitin immobilizasyonunu araştırmışlardır. Genel olarak hümik asit katıya fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanmaktadır. Fiziksel olarak adsorblanmış hümik asit yüksek pH' lar da çok miktarda çözünebilir. Fiziksel adsorbsiyonu azaltmak için, numuneler pH 10'da 1 M NaCl çözeltisi kullanılarak yıkanmış ve aminopropilsilikadaki serbest amino grupları kapatılmış yani end-capping yapılmıştır. Hümik asitin tutulan miktarları, yük yoğunluğu, pH eğrileri, izoelektirik noktaları, ürünlerin denge-pH eğrileri ve FT-IR spektrumları belirlenmiştir. Hümik asitin miktarının, hazırlanan metodlara bağlı olarak 42-72 mg HA(g SiO<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> olduğu bulunmuştur. Ürünlerin düşük izoelektirik noktaya sahip oldukları ve geniş bir pH aralığında kararlı oldukları görülmüştür. Bu çalışmada 16 mg HA ( SiO<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> olduğunda pH 7.3' e kadar dayanıklı hümik asit elde edilmiştir.

Klavins M. ve Eglite L., 2001; yılındaki çalışmalarında hümik maddelerin kimyasal olarak immobilizasyonunu incelemişlerdir. Çalışmalarında farklı taşıyıcılar üzerine (stren-divinil benzen kopolimeri, selüloz ve silika) aşılama ile hümik maddelerin immobilizasyonunu yapmışlardır. Amino gruplarını içeren taşıyıcılarda suda çözünen karboimidlerin bağlanmadaki aracılığı ile hümik maddelerin immobilizasyonunu sağlamışlardır. Elde edilen immobilize hümik maddelerin özellikleri ile farklı metal iyonlar ve organik maddeler için sorbentlerin olası kullanımında araştırmışlardır. Adsorbsiyon veriminin hümik maddelerin immobilizasyonuna ve kullanılan sorbente bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. İmmobilize hümik maddenin, sudaki metal iyonlarının ve organik moleküllerin giderilmesi için kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir.

Seki H. ve Suzuki A., 1995; seyreltik çözeltilerden kadmilyum ve kurşunun geri kazanılmasında hümik asitin (HA) uygunluğunu araştırmışlardır. Ağır metallerle kompleks yapabilme kabiliyetleri mükemmel olan hümik asitin adsoban olarak kullanılması için 330 °C' da ısıtmasıyla insolubilize etmiştir. Metal kompleksleşme modellerini hümik asitle (HA) insolubilize hümik asitin (IHA) adsorbsiyon karakterlerini karşılaştırmada kullanmıştır. Sonuç olarak HA üzerindeki asidik grupların iki farklı tipte olduğunu ve insolubilizasyon proseslerinin metal kompleksleşme sabitlerini hemen hemen hiç etkilemediğini, bununla birlikte HA üzerinde kullanılabilir metal bağlama bölgelerinin sayısının büyük ölçüde azaldığını göstermiştir. Hümik asit üzerindeki asidik grupların hepsinin metal bağlamada kullanılabileceğini ancak



insolubilizasyon sonunda elde edilen hümik asitin asidik gruplarının % 20' sinin ısıtma sonucunda CO<sub>2</sub> çıkışıyla yok olduğu için metal bağlamada kullanılamayacağını belirtmişlerdir.

Alexandre G. S. Prado ve ark., 2004; silika jel üzerine iki farklı hümik asitin bağlanmasını incelemişlerdir. İlk adımda, silika jel ve sililantın tepkimesiyle 3-aminopropiltrimetoksisilanı (APTS) hazırlamışlardır. Ürünün elementel analizi, sililantın her bir gramında 1.23 mmol bulunduğunu göstermiştir. Turbalı topraktan ekstrakte edilen hümik asitin (HA<sub>PS</sub>) ve ticari hümik asitin (HA<sub>FL</sub>) modifiye edilmiş silikanın her bir gramı için  $84.7 \pm 0.04$  ve  $101.7 \pm 0.04$  mg tutunduğunu bulmuşlardır. SiHA<sub>PS</sub> ve SiHA<sub>FL</sub> olarak isimlendirilen yeni ürünlerde, hümik asitlerin silika jel üzerine amin gruplarına hidrojen bağlarıyla bağlanarak tutunduğu düşünülmektedir. Termogravimetri, infrared, <sup>13</sup>C ve <sup>29</sup>Si CP/MAS-NMR spekturumları bağlanmaların başarılı olduğunu desteklemektedir. Tarayıcı elektronmikroskopi-enerji dağıtıcı spektrometresi (SEM-EDS) tekniği her iki materyalin modifiye silika yüzeyine iyi dağıldığını göstermiştir.

Ryabova I. N. ve Mustafina G. A., 2003; hümik asitlerin modifikasyonunu incelemişlerdir. Çalışmalarında orta baziklikteki formaldehit ile kömürden elde ettikleri hümik asitin kondenzasyonu için optimum şartları belirlemişlerdir. Formaldehitin, hümik asitin –H uçlarıyla değişimine; sıcaklığın, reaksiyon zamanının, bileşen oranının ve kataliz hacminin etkisini incelemişlerdir. Sonuçta maksimum formaldehit değişiminin; HA/ formaldehit molar oranının 1/3, sıcaklığın 75 °C, reaksiyon zamanının 1 saat ve baz katalizörün konsantrasyonunun hümik asit ağırlığının %2 oranında olduğu durumlarda gerçekleştiğini bulmuşlardır.

Baker H. ve Khalili F., 2005; Schubert's iyon değişitrici denge metodunu ve bu metodun bir çeşidi olan metotla araştırmalarını sürdürmüşlerdir. Cu(II) ve Ni(II) ağır metal iyonlarının Azraq Oasis'den elde edilen hümik asitle kompleksleşmesini; iyonik gücün 0.1 ve sıcaklıkların 25, 35, 45, 55 ve 65 °C, metal iyonları pH' ının 4 ve 5 olduğu şartlar altında araştırmışlardır. Oranları 1:1 ve 1:2 olan metal-hümat kompleksleri için hal kararlılık sabitlerini ( $\log \beta_n$ ) elde etmeye çalışmışlardır. Metal-hümat kompleksleri için sıcaklık ve pH arttıkça hal kararlılık sabitlerinin de arttığını ancak Ni' in pH 4' de sıcaklık arttıkça azalma gösterdiği için bunun dışında tutulması gerektiği sonucunu bulmuşlardır. Söylenen sıcaklıklarda ve pH 4 ve 5 de Cu-hümat' ın hal kararlılık sabitinin Ni-hümat' tan daha büyük olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen sabitlerin sıcaklıklara bağlılığı  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  termodinamik parametrelerine uygun

olduğunu hesaplamalarla gösteren H. Baker ve F. Khalili; sonuç olarak komplekslerin kararlılığının entropiye büyük oranda uyduğunu söylemektedirler.

Baker H. ve Khalili F., 2005; 2003 yılında yaptıkları çalışmaya benzer bir çalışmayla Schubert's iyon değiştirici denge metodunu ve bu metodun bir çeşidi olan metotla araştırmalarını sürdürmüşlerdir. Cd(II) ve Zn(II) ağır metal iyonlarının Azraq Oasis'den elde edilen hümik asitle kompleksleşmesini; iyonik gücün 0.1 ve sıcaklıkların 25, 35, 45, 55 ve 65 °C, metal iyonları pH' ının 4 ve 5 olduğu şartlar altında araştırmışlardır. Oranları 1:1 ve 1:2 olan metal- humat kompleksleri için hal kararlılık sabitlerini ( $\log \beta_n$ ) elde etmeye çalışmışlardır. Metal-hümat komplekslerinin her ikisi içinde sıcaklık ve pH arttıkça hal kararlılık sabitlerinin de arttığı sonucunu bulmuşlardır. Söylenen sıcaklıklar pH' ların hepsinde Cd-hümat' ın hal kararlılık sabitinin Zn-hümat' tan daha büyük olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen sabitlerin sıcaklıklara bağlılığı  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  termodinamik parametrelerine uygun olduğunu hesaplamalarla göstermişlerdir. Sonuç olarak komplekslerin kararlılığının entropiye büyük oranda uyduğunu söylemektedirler.

Pobozy ve ark., 2003. Bazı geçiş metal iyonlarını optimize ettikleri FIA/HPLC online sistemi ile tayin etmişler. Bu işlem için önderiştirici kolon olarak fonksiyonlandırılmış selülöz ile ön deriştirme yapılmış ve post kolon türevlendirmesini PAR çözeltisi ile yapılarak 510 nm dalga boyunda dedektörde ölçüm alınmıştır. Cezikova J. ve ark., 2001; kesikli sistemle katı hümik asitlerinin metal iyonları (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) ile etkileşmelerini incelemişlerdir. Liu A. ve Gonzalez R. D., 1999; "Hümik Asit, Ağır Metaller ve Kil Mineralleri İçeren Sistemlerde Adsorpsiyon/Desorpsiyon" isimli çalışmalarında; hümik asit, ağır metaller ve kil mineralleri içeren sistemlerde metal adsorpsiyon/ desorpsiyon' unu anlatmışlardır. Montmorillonite ( aktif kil) ve saflaştırılmış hümik asitin Cd, Cu ve Pb metallerine seçici olduklarını göstermişlerdir. Sabit iyonik güçte, aktif kil üzerine adsorbe edilmiş hümik asitin miktarının pH arttıkça azaldığını belirtmişlerdir. Aktif kil üzerine adsorbe olmuş hümik asitdeki az artış, sistemde çift değerlikli iyonlar bulunduğu meydana geldiğini ortaya koymuşlardır. Aktif kil üzerine metal adsorpsiyonu aktif kil üzerine hümik asit adsorpsiyon miktarı ile ilgili değildir. Geri adsorblanmış hümik asit-aktif kil metal iyonları adsorplama kapasitesinde önemli bir değişim göstermez. pH 6.5' da iyonik güçteki artış hümik asitin varlığında aktif kil üzerinde kurşunun adsorpsiyonunda artışa neden olur, düşük pH' da ise iyonik güçteki artış metal

adsorbsiyonunda azalmaya neden olur. Aktif kil ile hümik asit arasına çift değerlikli metal iyonlarının bağlanmasıyla baskın adsorbsiyon mekanizması hedeflenmiştir.

De la Rosa G. ve ark., 2003; hümin, silika matriksi üzerine immobilize etmiş ve kolon deneyleri, akış şartları altında sulu çözeltilerden metal iyonlarının yüklemesi ve sıyırılmasını değerlendirmek için gerçekleştirildi. Cu(II) ve Pb(II)' nin tek elementli çözeltileri ve Cd(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Cr(III) içeren bir çoklu metal karışımı 2 mL/dk akış hızıyla kolondan geçirilmiştir. 0,5 M' lık sodyum sitrit çözeltisi metal iyonlarının geri kazanılma prosesinde sıyırma reaktifi olarak kullanılmıştır. Silika matriksi üzerine immobilize edilmiş hümin akış şartları altında sulu çözeltilerden metal iyonlarını temizlemek için diğer biosorbentlerden bile daha yüksek kapasite göstermiştir. Sodyum sitrat, metalle doyurulmuş kolondan Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Ni(II)' in temizlenmesinde etkilidir. Immobilize edilmiş biokütlerin seçiciliği Cr(III)>Pb(II)>Cu(II)>Cd(II)>Ni(II) şeklindedir. Bu araştırma; silikaya immobilize edilmiş hümin materyallerinin kullanılmasıyla atık sularda bulunan ağır metal kirliliklerinin temizlenmesinde muhtemelen yüksek etki ve çevre dostu olmasıyla bir yenilik sağlar.

Martyniuk H. ve Wieckowska J., 2002; kahverengi kömürlerden ekstrakte edilmiş hümik asitler üzerine 17 metal iyonunun adsorbsiyonunu incelemişler ve hümik asitlerin katı ve jel formlarının iyon değiştirme kapasitesini araştırmışlardır. Metal iyonlarının adsorpsiyonunu tek ve çok bileşenli şekillerde dinamik şartlarda gerçekleştirmişlerdir. Hümik asitlerin aktif merkezlerine yüksek ilgiyi Pb, Ag, Hg, Cu, Ba ve Cd metallerinin gösterdiğini kanıtlamışlardır. Hümik asitin hem katı hem de jel formlarının; Pb iyonlarını seçici adsorblarken, hümik asitin jel formunun Cr(III) ve Al(III) iyonlarını seçici adsorbladığını göstermişlerdir. IR spekturumlarının incelenmesinde pH' ın yüksek olduğu çözeltilerde metal iyonlarının bağ yaptığı karboksil sayısının fazla olduğunu belirttikleri bu çalışmada; Pb, Ag, Hg ve Cu iyonlarının düşük pH' larda fenolik gruplarla da bağlandıklarından dolayı metaller içinde istisnai olduklarını belirtmişlerdir. Sadece bu metal iyonlarının; hümik asitlerin hem karboksilik hem de fenolik gruplarla kompleks bileşikler oluşturabilme kabiliyetlerine sahip olduklarını ortaya koymuşlardır.

Gardea-Torresdey J. L. ve ark., 2004; bataklık kömüründen ekstrakte edilmiş hümik asit, hümin ve bataklık kömürünün Cu(II) bağlanma özelliklerini araştırmışlardır. Kesikli sistem pH denemeleri Cu(II)' nin adsorbsiyonunun pH' a bağlı olduğunu göstermiştir. pH 4,0 ve 5,0'da üç biyokütleyle bağlanmanın Cu(II) miktarının

%99' u kadar olduğu sonucuna ulaşmıştır. Zamana bağlı olarak yürütülen deneyler Cu(II)' in çok hızlı tutunduğunu göstermektedir. pH 4.0' da Cu(II) bağlama kapasitelerinin; 16.1 mg/ per gram bataklik kömürü, 28.2 mg/ per gram hümik asit ve 17.9 mg/ per gram humin olduğu sonucuna ulaşmıştır. Üç biyokütleyle bağlanan Cu(II)' in %90' dan fazlasını 0.1 M HCl uygulamasıyla geri kazanmıştır. Hümik maddeler üzerindeki karboksil gruplarının trimetoksümetan varlığında gerçekleşen esterleşme ile Cu(II) bağlanmasında kullanıldığını ve Cu(II) bağlanmasında artış olduğunu göstermişlerdir. IR analizlerinin esterleşmenin gerçekleştiğini gösterdiğini belirtmişlerdir.

Kislenko V. N. ve Oliinyk L. P., 2003; sulu ortamdaki hümik asit ve hümik asitin sodyum tuzu ile Cu(II), Co(II) ve Ni(II) katyonlarının bağlanmasını araştırdıkları çalışmalarında; pH' ın 3 ile 6 arasında olduğu durumlardaki bağlanmaları spektrometri ve potansiyometrik titrasyon teknikleriyle incelemişlerdir. Sonuç olarak hümik asitler ve sodyum tuzları pH 3 ile 5 aralığındaki pH' larda sulu çözeltilerdeki çift yüklü geçiş metal katyonlarını bağlayabildiklerini ve geçiş metalinin hümik asite bağlanma miktarının pH 4'den 4.6' ya artmasıyla arttığını bulmuşlardır. Hümik asitler ve hümik asitin sodyum tuzuyla çift değerlikli geçiş metallerinin potansiyometrik titrasyon eğrilerindeki bükülme noktası; sırasıyla Cu(II), Co(II) ve Ni(II) için 1.6, 2.0 ve 1.4 mmol g<sup>-1</sup> e denk olan  $v[(M+2)/mHA]$  oranlarında meydana geldiğini ve bu durumun titrantların başlangıç pH' larına çok zayıf olarak bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Yu-Hui Yang ve Koopal L. K., 1998; hümik asitlerin immobilizasyonunu ve immobilize hümik asitlere nitrofenolün bağlanmasını araştırmışlardır. Silika üzerine hümik asitlerin immobilizasyonu için yeni bir metot geliştirmeye çalışan Yang ve Koopal; önce aminopropilsilika hazırlamışlardır. Bunun için; 3-aminopropildimetiletoksisilan kullanmışlar, sonra hümik asitleri dönüşümsüz olarak silikajele bağlamayı başarmışlardır. Silika üzerindeki amino gruplarının kalıntılarını CH<sub>3</sub>COONa-EDC kullanarak temizlemişlerdir. Ürünlerin geniş bir pH aralığında kararlı olduklarını ve düşük pH' larda izoelektrik noktalara sahip olduklarını göstermişlerdir. Aldrich hümik asit üzerine p-nitrofenol (PNP)' ün izotermal sorpsiyonunun; pH ve tuz konsantrasyonundan etkilenmediğini örneğin pH<6' da PNP' nin sorpsiyonunun gözlemlendiğini bulmuşlardır. Yüksek pH' da sorpsiyondaki güçlü artışın hem negatif şekilde değişen hümik asit ve negatif PNP yüzeyleri arasındaki elektrostatik itme hem de doğal PNP yüzeyinin konsantrasyonlarının artışlarından kaynaklandığını ortaya koymuşlardır.

Koopal L. ve ark., 2004; saflaştırılmış hümik asite iyonik yüzey aktif maddelerin bağlanmasını araştırmışlardır. Çözünmüş hümik asite organik kirleticilerin bağlanmasının hem çevredeki kirleticilerin serbest konsantrasyonlarının azalmasına hem de hümik asitin çözünme özelliğinin değişmesine sebep olduğunu belirten grup; yüzey aktif maddelerle hümik asitlerin doğal yapıları sebebiyle kolaylıkla karşılıklı çekimlerinin olabileceğini açıklamaya çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmalarında anyonik yüzey aktif madde olarak sodyum dodekil sülfatı (SDS) ve katyonik yüzey aktif madde olarak da dodekil pridinyum klorid (DPC) ile setil pridinyum kloridi(CPC) kullanmışlardır. Bu maddelerin hümik asite bağlanmasını çözelti pH'larının 5, 7 ve 10 olduğu iyonik şiddetlerinin ise 0,025 M olduğu ortamlarda incelemişlerdir. Bu şartlarda anyonik yüzey aktif maddelerin hümik asite hiç bağlanmadıklarını, katyonik yüzey aktif maddelerin ise hümik asite çok kuvvetli bağlandıklarını görmüşlerdir. Bağlanmaların elektrostatik ve hidrofobik etkileşmelerle gerçekleştiğini belirttikleri çalışmalarında bağlanma ilgisinin pH ve yüzey aktif maddenin uzunluğuyla arttığını göstermişlerdir. Katyonik yüzey aktif maddelerle hümik asit komplekslerinin yükün nötralizasyon noktasına ulaştığında çöktüğünü, çökelmelerin CPC' de tam olduğunu ancak DPC' de hümik asitin büyük miktarda ortamda bulunduğunu söylemektedir. Sonuç olarak yaptıkları çalışmayla hümik asitlerin çevresel sistemde kirliliğe sebep olan katyonik yüzey aktif maddelerin giderilmesinde kullanılabileceğini belirtmektedirler.

Ayar A. ve ark., 2002, yeni bir şelatlaşma reçinesi üzerinde pürin ve pirimidin bazlarının ayrılmasına sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Bunun için pol-bis[4-(4'-bisfenil)oksoimidin]-diaminoglioksim(PLH<sub>2</sub>)' i Co(II) ile ligand değiştirici materyal olarak modifiye etmişlerdir. Çalışmalarında nükleik asit ve nükleosidlerin kromatografik ayrımında ligand değiştirici olarak PLH<sub>2</sub> kullanımının mümkün olduğu çeşitli sıcaklıklarda çalışmışlardır. PLH<sub>2</sub> için ligandların yüksek seçicilik ve yüksek adsorplama kapasitesinin birleştirilmesinin avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. PLH<sub>2</sub>' nin ligand adsorpsiyonu için güçlü bir bağlanmaya sahip olduğunu ve Co(II) yüklü fonksiyonlandırılmış PLH<sub>2</sub>' nin ligand değiştirme kromatografisinde nükleik asit ve nükleotitlerin ayrılması için alternatif bir metod olabileceğini göstermişlerdir.

Özdere G., Kurt G. ve ark., 2003, ise adenin ve adenzinin ligand adsorpsiyonlarını Co(II)-polivinilklorürle karboksillenmiş diaminoetil (PVC-CDAE) reçinesini kullanarak araştırmışlardır. Ligand değiştiricinin performansını kolan akışları ile incelemişlerdir. Reçine üzerine farklı başlangıç konsantrasyonlarında adenin ve

adenozin çözeltilerinin adsorpsiyonunu breakthrough tekniği kullanarak ölçmüşlerdir. Ligand konsantrasyonları olarak 0,0125-0,2 mmol/L aralığını seçmişlerdir. Adsorpsiyon prosesinin özelliklerini Scathard grafik analizlerini kullanarak belirlemişlerdir. Co(II)-PVC-CDAE üzerine bu ligandların adsorpsiyon davranışlarını Langmuir ve Freunlich izotermi ile göstermişlerdir. Bütün ligandlara uyan adsorpsiyon verileri korelasyon katsayısı 0,95-0,99 aralığında Freunlich izotermine uyum sağladığı gözlemlenmişken; bu verilerin Langmuir izotermine yüksek ligand konsantrasyonlarında uyum sağlamadığı sonucuna varmışlardır.

Ayar A.ve Gürten A. A., 2003, yılındaki çalışmalarında, kobalt(II)-karboksil diaminoetilspolenin (CDAE-sporopollenin) üzerine ligand olarak nükleositler ve nükleik asit-bazların adsorpsiyon kinetiklerini sürekli sistemde kolonla çalışarak gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon ölçümlerini UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak yapan grup adsorpsiyon prosesinin hızlı adımlarını tespit etmişlerdir. Reçine üstünde farklı başlangıç konsantrasyonlarının karışımlarından nükleositler ve nükleik asit-bazların adsorpsiyonunu 25°C de zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir. Sonuç olarak ligandların tipinin ligand adsorpsiyonu davranışında çok etkili olduğunu belirtmişlerdir. Adenin ve urasilin tüm konsantrasyon aralıklarında sıcaklığa karşı  $-\ln[1-U(\alpha)]$  garfiğinde; gözlenen ince tabaka difüzyonu altında denge adsorpsiyonunun başarılı fraksiyonlandığını gösteren düz bir grafik elde etmişlerdir. Bunun aksine adenozin ve üridinin (nükleosidler) grafikleri, atomik difüzyon sistemi altında adsorpsiyon eğrilerinde düz bir grafik elde edilemeyeceğini belirtmişlerdir.

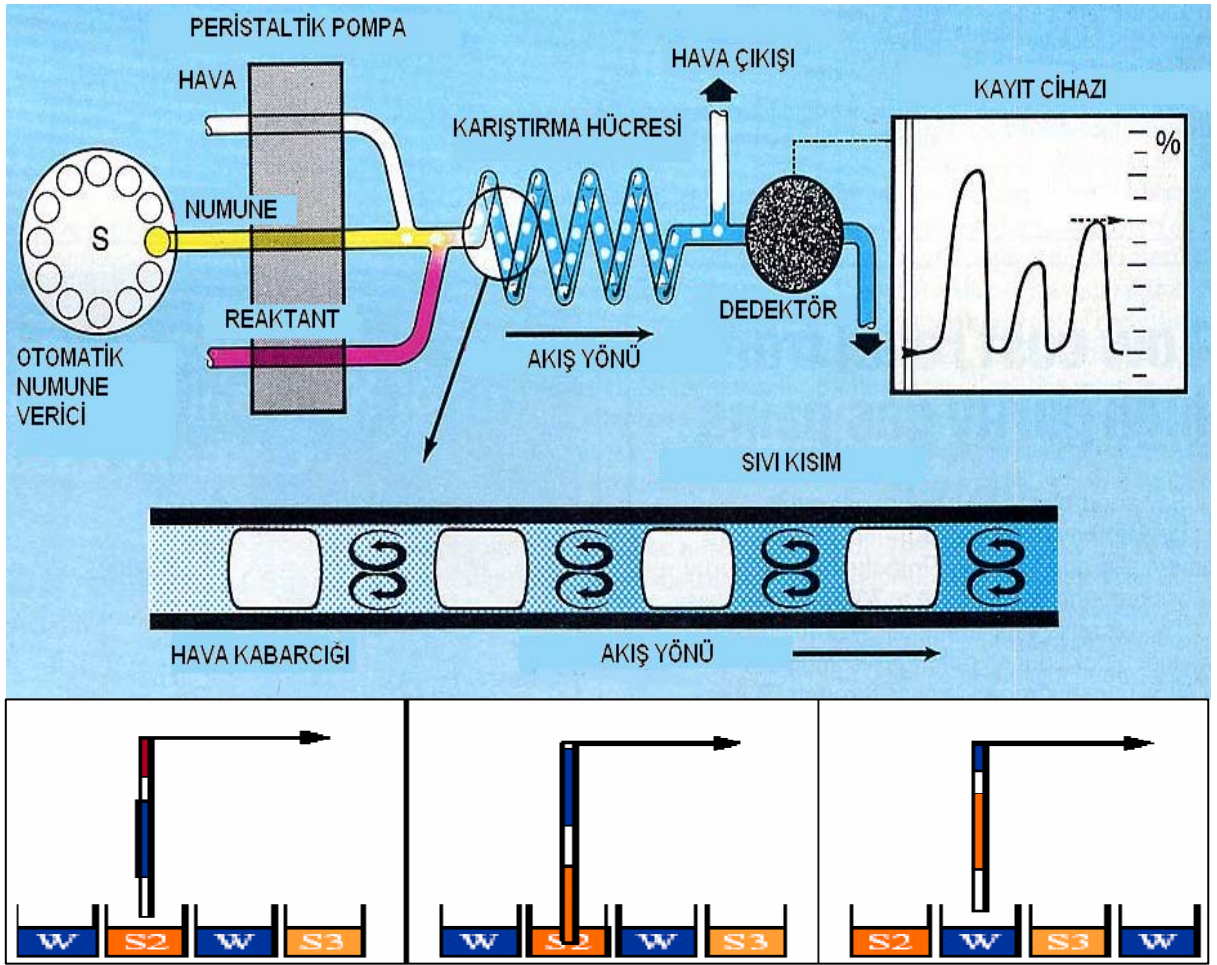
Masoud M. S. ve ark., 2003; nükleik asitlerin yapı taşı olan adenin ve guaninin kobalt, bakır ve nikel komplekslerini çalışmışlardır. Adenin ve guanin kompleksleri sırası ile tetrahedral ve oktahedral geometrilere olduğunu belirtmişlerdir. Nikel komplekslerini 2:1 metal:ligand oranında hazırlayan grup guanin komplekslerinde Ni.....Ni ile direkt etkileştiğini göstermişlerdir. Adenin metal komplekslerinin koordinasyon bağlarını hesaplamışlar ve Cu<sup>II</sup>-adenin, <Ni<sup>II</sup>-adenin<Co<sup>I</sup>-adenin şeklinde bulmuşlardır. Cu<sup>II</sup>-adenin kompleksi daha güçlü olmasına rağmen Cu<sup>II</sup>-guanin daha az kovalent karakterde olduğundan dolayı daha zayıf olduğunu söylemişlerdir. Komplekslerin TGA ve termal analiz (DTA) farklılıklarının, kararlılıklarını gösterdiğini belirtmişlerdir. Termal bozunma mekanizmalarını tespit eden grup, ayrışma adımlarının termodinamik parametrelerini değerlendirmişlerdir. Gözlemsel denklemlerden komplekslerin aktivasyon enerjileri ve elektrik iletkenlikleri arasında bir ilişki olduğunu ortaya çıkarmışlardır.

Yapılan araştırmalar deneylerimiz için yol gösterici rol oynamıştır. Ancak sunulan bu literatürlerden farklı olarak çalışmalarımızda hümik asitlerin farklı znrszleştirme metotlarıyla elde edilen formlarının metal tutma kabiliyetleri, metal tuzlarının ve ortamda bulunan farklı metallerin metal tutulma miktarına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca SPE sistemlerinde hümik asitlerin metal değiştirme kabiliyetleri araştırılmış metal tutulmasına konsantrasyon, pH, sıcaklık ve besleme çözeltisinin akış hızının etkisi ile ilgili parametre değişimlerinin etkisi incelenmiştir.

Hümik asitlerin ligand değiştirme özelliğinin olup olmadığı incelenmiş ve ligand değiştirici madde olarak hümik asitin yeni ve etkin bir madde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

### **2.1. Akış Enjeksiyon Analiz**

Sürekli akış analizlerinden biri olan Akış enjeksiyon analiz yöntemi ilk olarak 1970’li yılların ortalarında Danimarka’dan Hansen ve Ruzicka, Amerika Birleşik Devletleri’nden ise Stewart tarafından geliştirilmiş(Stewart, Beecker, ve Hinne, 1976, Ruzicka ve Hansen, 1975), numunelerin ve reaktantların mikro seviyede akışlarıyla yapılan bir analitik metoddur. Akış enjeksiyon yöntemleri, 1960 ve 1970 yıllarında tıbbi teşhis amacıyla kan ve idrardaki türlerin otomatik ve rutin tayinleri için klinik laboratuvarlarda yaygın bir şekilde kullanılan, kesikli akış sistemlerinden yararlanılarak geliştirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri’nde tek bir firma tarafından üretilen sürekli akış sistemlerinde, numuneler sistem içinden bir dedektöre birbirine yakın hava kabarcıkları içeren akan sulu bir çözelti ile taşınmaktaydı.



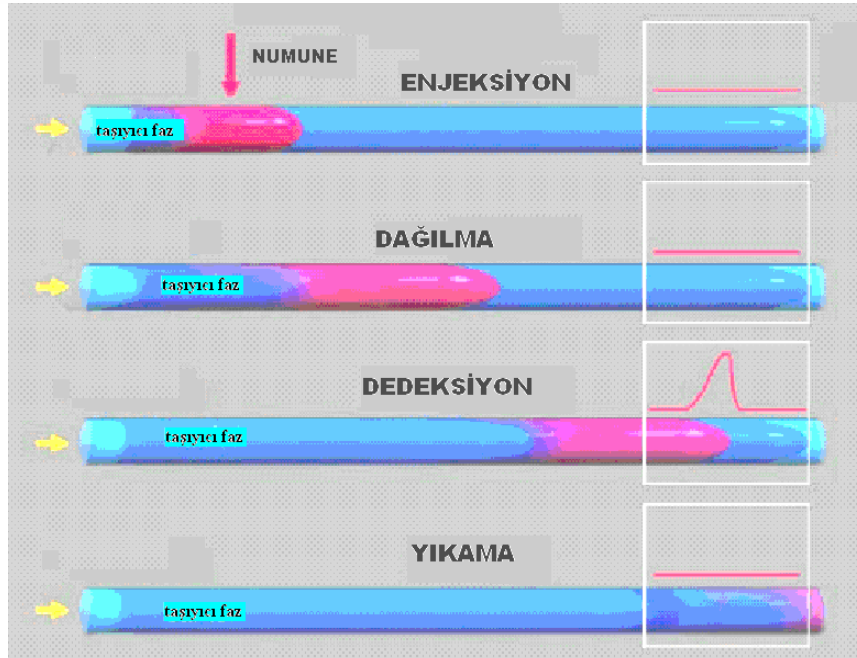
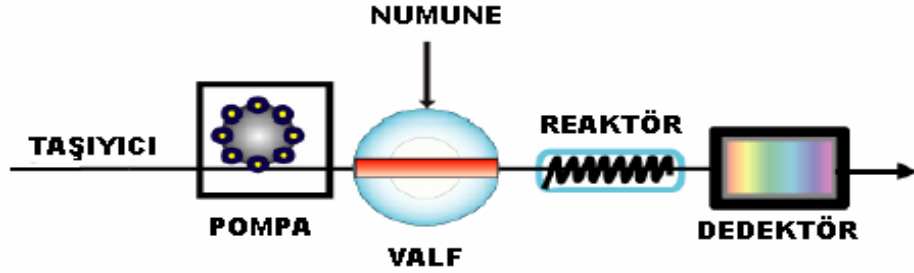
Şekil 2.1. İlk akış enjeksiyon sistemi

Hava kabarcıklarının amacı, aşırı dağılımı önlemek, numune ve reaktiflerin türbülent akımla karışma derecesini artırmak ve numuneler arasındaki karşılıklı kirlenmenin önüne geçmek amacıyla akış yollarının çeperlerini önlemektir. Ancak şu andaki akış analiz sistemini geliştirenler, aşırı dağılmayı ve karşılıklı kirlenmeyi neredeyse tamamen ortadan kaldıracak şekilde, hava kabarcığı içermeyen ve numune ile reaktiflerin birbiriyle kolayca karışmasını temin eden uygun şekilde tasarlanmış sistemleri bulmuşlardır (Skoog ve ark., 1998).



### 2.1.1. Günümüz Akış Enjeksiyon Sistemleri

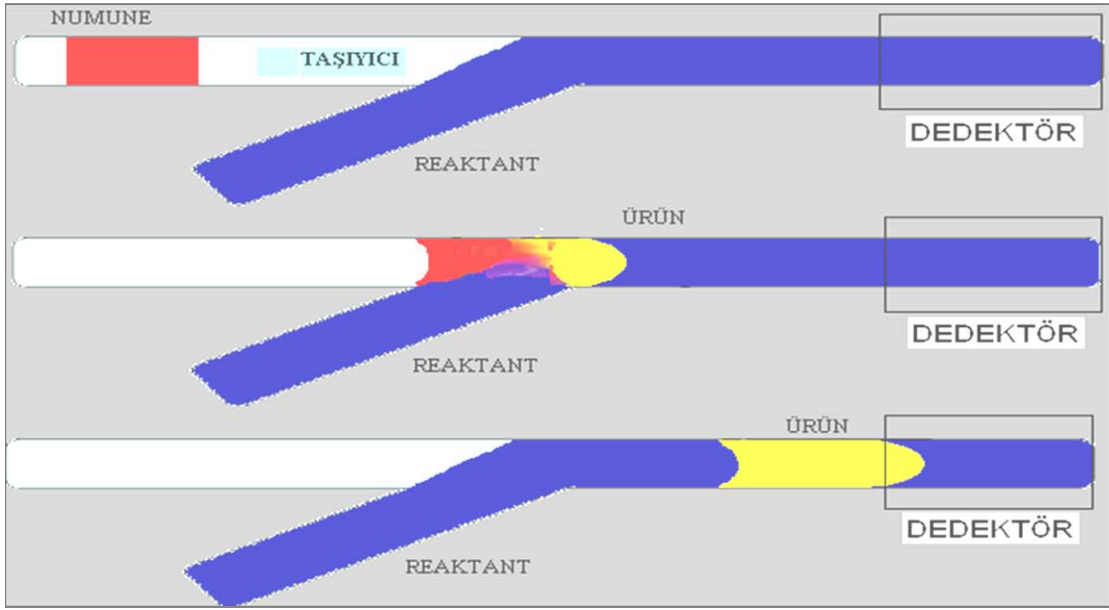
Günümüzde kullanılan en basit akış enjeksiyon analiz sistemini Şekil 2.2. de gösterilmiştir;



Şekil 2.2. Günümüz akış enjeksiyon sistemi

- Bir taşıyıcı faz içine numune enjekte edilir.
- Numune akış yönünde ilerleyerek taşıyıcı içinde dağılır. Dağılan numune taşıyıcı faz yardımıyla dedektöre iletilir.
- Dedektör analitin içeriğine bağlı olarak kolorimetrik absorbans ya da floresans gibi fiziksel parametre değişimlerini kaydeder.

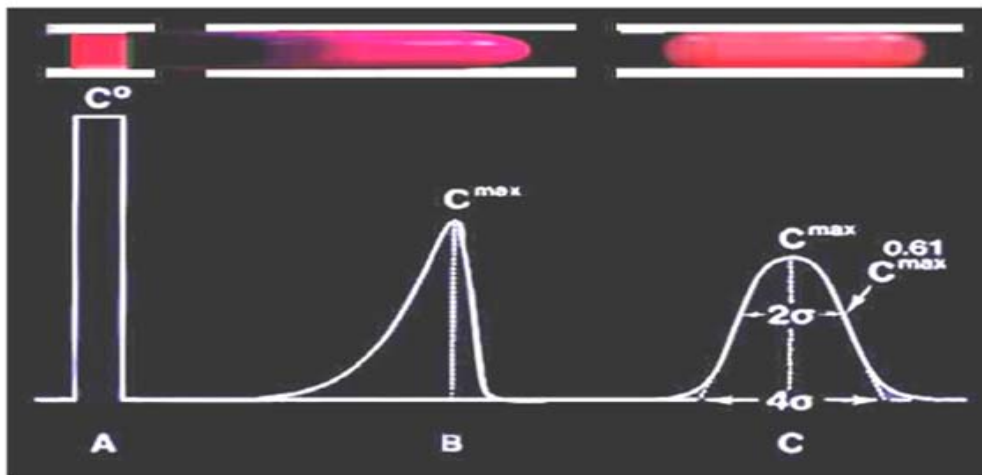
Eğer analitimiz dedektör tarafından dedekte edilebilir bir formda değilse;



Şekil 2.3. Akış enjeksiyon sistemi

- Bir taşıyıcı içine numune enjekte edilir.
- Numune akış yönünde ilerleyerek reaktantla birleşerek reaktant içinde dağılır ve istenen ürün reaktantla numune arasındaki ara yüzeyde oluşmaya başlar. Oluşan ürün reaktif yardımıyla dedektöre iletilir.
- Dedektör analitin içeriğine bağlı olarak kolorimetrik absorbans ya da floresans gibi fiziksel parametre değişimlerini kaydeder.

### 2.1.2. Dağılma katsayısı $D=C_0/C_{max}$



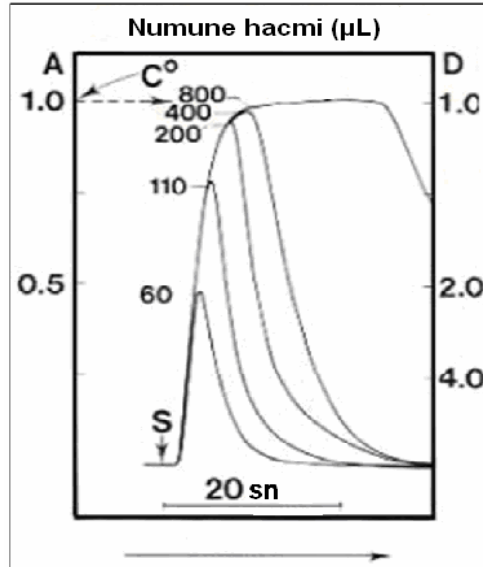
Şekil 2.4. Dağılma katsayısı

Buradaki Co orijinal analit cözeltisinin başlangıçta taşıyıcı faz içine enjekte edildiği ve taşıyıcı faz içinde dağılmadığı andaki dikdörtgen şeklindeki analitik çıktı konsantrasyonudur. Cmax ise enjekte edilen analit cözeltisinin taşıyıcı sistem içinde ilerlemesi sırasında meydana gelenve sistem içinde dağılmasıyla devamlı konsantrasyonu artan ve pikin tepe noktasında maximum konsantrasyonuna ulaşan bir gaus eğrisi oluşturan analit konsantrasyonudur. Yani Co analitin başlangıç konsantrasyonu Cmax ise taşıyıcı faz içinde dağılan ve maximum pikin oluşturduğu pik konsantrasyonudur.

#### 2.1.4. Akış Enjeksiyon ve Dağılma Katsayısına Etki Eden Faktörler

- 1.Numune hacmi
- 2.Akış hızı
- 3.Akış yolu uzunluğu ve iç çapı
- 4.Reaksiyon hücresi geometrisi
- 5.Reaksiyon hızı
- 6.Vizkozite

##### 2.1.4.1. Numune hacmi

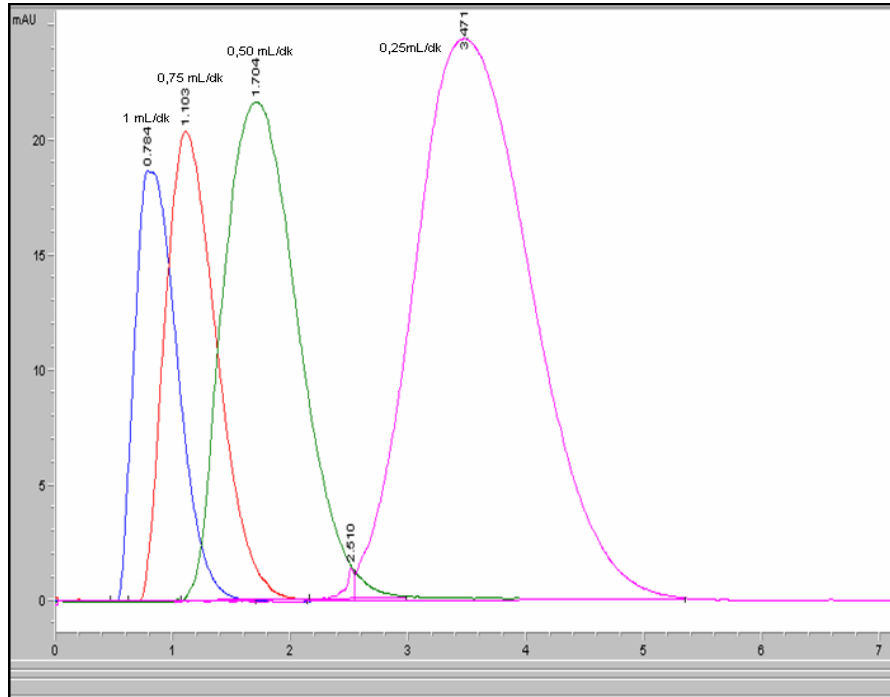


Şekil 2.5. Dağılmada numune hacmi

Önceden de belirtildiği gibi enjekte edilen numune hacmi çok önemlidir. Çünkü enjekte edilen numune hacmi dağılma katsayısını önemli ölçüde değiştirmektedir. Cevap eğrisi enjekte edilen numune hacminin bir fonksiyonu gibidir. Şekil 2.7. de görüldüğü gibi 60 µL lik enjeksiyonda dağılma katsayısı 2 iken 800 µL lik enjeksiyonda dağılma bire eşit olmaktadır ki buda enjekte edilen numune hacmi arttıkça dağılmanın azaldığını gösterir. Bu şartla numune ve taşıyıcı fazın etkileşmesi hissedilir ölçüde meydana gelmez ve bu yüzden numunede seyrelme olmaz. Ancak, akış enjeksiyon analizlerinin pek çoğunda numunenin taşıyıcı veya enjekte edilen reaktiflerle etkileşmesi söz konusudur (Ruzicka ve ark., 1998).

#### 2.1.4.2. Akış hızı

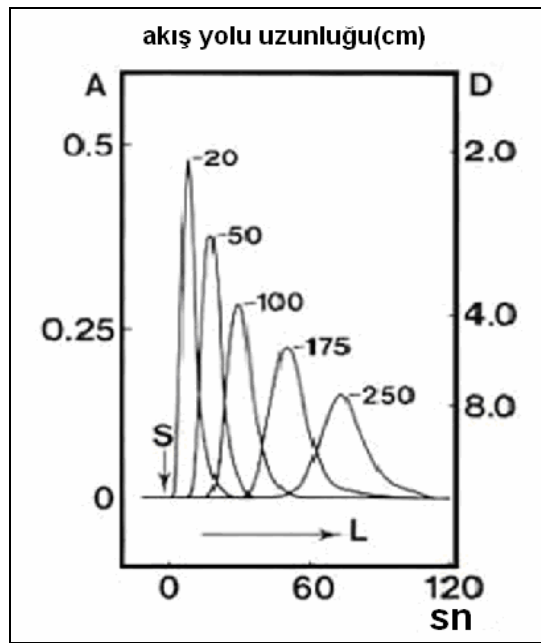
Numune bandının dağılması akış hızının düşmesiyle artar. Eğer dağılma ve alıkonma süresi arttırılacaksa pompalama hızı düşürülmelidir. Alıkonma süresini attırmak ve daha fazla dağılmayı önlemek için yapılacak en etkili yol; akışkanın ileri yöndeki hareketini durdurmak ve reaksiyon tamamlandıktan sonra tekrar hareketi devam ettirmektir. Şekil 2.8. farklı akış hızlarını göstermektedir.



Şekil 2.6. Akış hızı

### 2.1.4.3. Akış yolu uzunluğu ve iç çapı

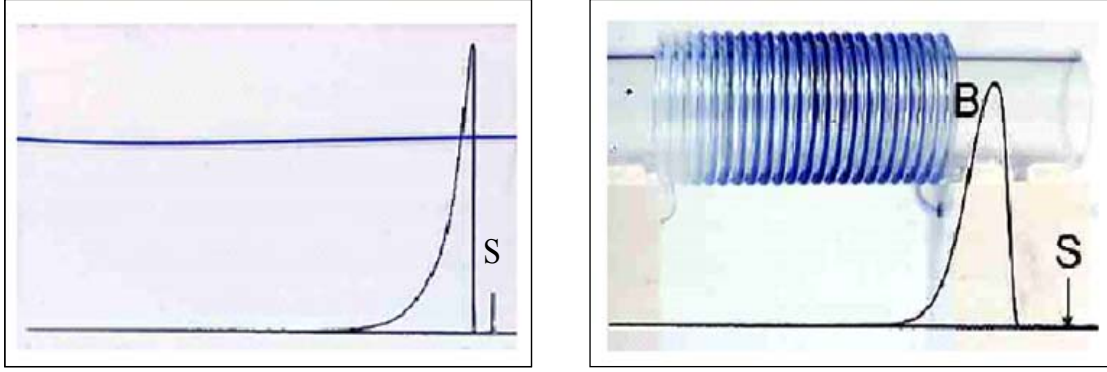
Numune bandının dağılması akış yolunun uzunluğu ile artar. Şekil 2.9. de görüldüğü gibi 250 cm uzunluğundaki bir akış yolunun dağılması 8 civarında iken 20 cm uzunluğundaki bir akış yolunun ise dağılması 2 civarındadır. Kullanılan borusal hattın iç çapı da çok önemlidir. Kullanılan borusal hattın iç çapı küçük olduğunda kullanılan numune hacminde ve reaktant miktarında bir azalma olur. Buna rağmen dar borusal yollar akış direncini arttırır. Ayrıca akış yolu uzadıkça deney süresinde de bir artış olur (Ruzicka ve ark., 1998).



Şekil 2.7. Akış yolu uzunluğu

### 2.1.4.4. Reaksiyon hücresi geometrisi

Akış enjeksiyon analizde zaman zaman bir numune dedektör tarafından dedekte edilemeyebilir. Bu gibi bir durumda numunemiz dedektör tarafından dedekte edilebilir bir türe dönüştürülmelidir. Yeni oluşturulacak bu tür için akış sırasında numune ve reaktant reaksiyona sokulur. Reaksiyona sokulan numune ve reaktant akış süresinde ya tamamen reaksiyona girmez yada reaksiyon sırasında numune ve reaktant tam olarak düzgün bir dağılım oluşturmaz. Bu gibi durumlarda reaksiyon hücreleri kullanılır. Kullanılan reaksiyon hücrelerinin geometrisi reaksiyonun hızına bağlı olarak ve düzgün bir dağılıma oluşması için çok önemlidir (Ruzicka ve ark., 1998).



**Şekil 2.8.** Reaksiyon hücresi geometrisi

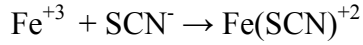
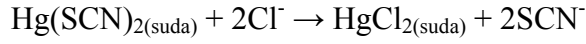
0.5 mm iç çapa sahip şeffaf bir tüp içinden akan renksiz bir taşıyıcı faz içine enjekte edilen mavi renkli boya bant dağılımı üzerine akış geometrisinin etkisini göstermektedir. Pik profilleri, 500 cm uzunluğunda olan bir tüpün sonuna yerleştirilen bir kolorimetrik akış hücresi tarafından kaydedilir (Ruzicka ve ark., 1998). Dedeksiyon sonunda Şekil 2.10. dan da görüldüğü gibi pik geometrilerinde farklılık olmaktadır. Soldaki şekilde mavi renkli boya numunesi düz bir yolda ilerlediğinde pik hızlı bir çıkış yapmış maximum pik yüksekliğinden sonra yavaş bir inişle yayvanlaşmıştır. Bu numunenin simetrik bir dağılmaya uğramadığını gösterir. Şeklin sağındaki akış hücresi ise helikon bir şekil aldırılarak sarılmıştır. Numunenin dedeksiyonunun sonunda çıkan pik simetriğe yakın bir şekil almıştır. Bu numunenin reaksiyon hücresinde simetrik bir dağılmaya uğradığını gösterir. Bu helikon şeklindeki reaksiyon hücresinde radyal düz akış hücresinde ise konveksiyonel bir dağılma olduğunu gösterir.

#### 2.1.4.5. Reaksiyon hızı

Akış enjeksiyon sistemleri çok hızlı ve çok kısa zamanda analiz yapan sistemlerdir. Sistemin hızlı olması sebebiyle herhangi bir numunenin analizi yapılacağı zaman numune ile etkileştirilecek olan reaktantın numune ile yapacağı reaksiyonun hızı çok önemlidir. Reaksiyon hızı yüksek olan bir analizde dağılma çok fazla olmaz. Ayrıca böyle bir analizde kullanılan reaksiyon hücresi ve akış yolu uzunluğu kısa olur. Fakat reaksiyon hızı yavaş olan bir analizde dağılma artar. Çünkü kullanılan akış yolu ve reaksiyon hücresi uzunluğunda bir artış olur. Bu da dağılmanın artmasına sebep olur.

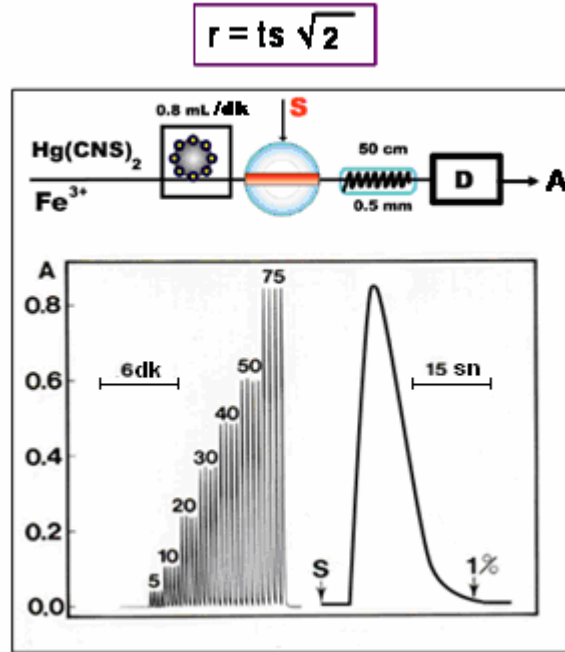
### 2.1.4.6. Tekralanabilirlik

Akış enjeksiyon analiz metodunun diğer metotlardan ayıran belki de en önemli özelliği tekrarlanabilirliğidir. Çünkü akış enjeksiyon analizi % 100 e yakın bir tekrarlanabilirliğe sahiptir. Şekil 2.11. de klorür analizine ait bir akış enjeksiyon sistemi görülmektedir. Sistemde taşıyıcı faz olarak Fe(III) iyonlarını ihtiva eden civa tiyo siyanat çözeltisi kullanılmıştır. Taşıyıcı fazın akış hızı dakikada 0,5 ml dir. Klorür numunesi hareket halindeki taşıyıcı çözelti içine enjekte edilir. Numune ve reaktif 50 cm uzunluğundaki helezon olan bir reaksiyon hücresi içinden geçirilmektedir; reaktif, burada numune içine difüzyon ve aşağıdaki reaksiyona göre renkli bir ürün oluşturur (Ruzicka ve ark., 1998).



Kırmızı

Kullanılan numune miktarları 5 ile 75 ppm arasındadır. Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini göstermek için, her bir numune dörder defa enjekte edilmiştir. Enjeksiyon hacmi 30 µL dir. Saatte yaklaşık olarak 120 tane numune enjekte edilebilir (Ruzicka ve ark., 1998).



Şekil 2.9. Tekrarlanabilirlik

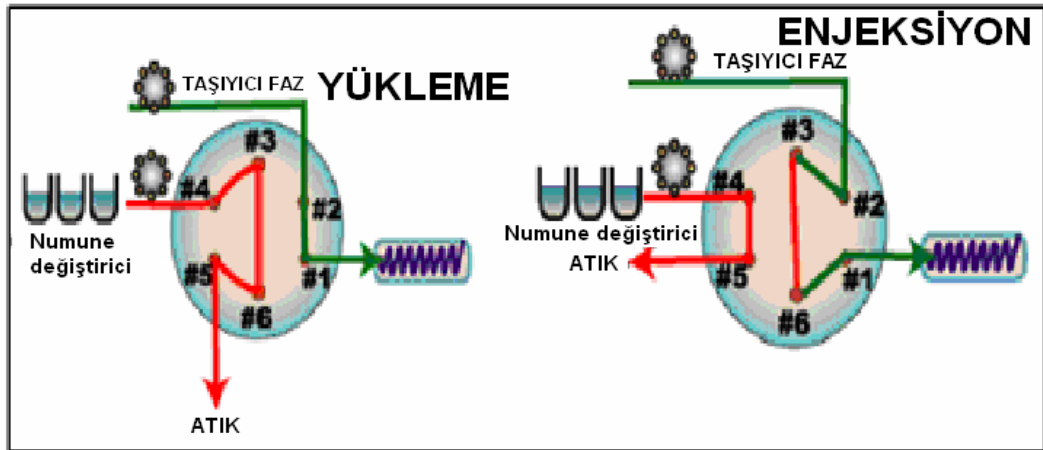
### 2.1.5. Akış Enjeksiyon Analiz Cihazının Parçaları

- 1.Çok kanallı pompa
- 2.Enjeksiyon valfi
- 3.Valfler
- 4.Reaksiyon hücresi
- 5.Fotometrik akış hücresi
- 6.Dedektör

#### 2.1.5.1. Çok kanallı pompa

Akış enjeksiyon sistemlerinde günümüzde kullanılan çok kanallı peristaltik pompalar ve kromatografide kullanılan pompalar kullanılmaktadır. Akış enjeksiyon sistemine eklenebilen çok kanallı ve işlevsel pompalarda kullanılmadır.

#### 2.1.5.2. Enjeksiyon valfi



Şekil 2.10. Enjeksiyon valfi

Akış enjeksiyon analiz valfleri HPLC de kullanılan valfkere benzer valflerdir. Kullanılan valfler genel de 6 portlu ve iki yolludur. Üstteki şekilde 6 portlu bir valf görülmektedir. Valf yükleme ve enjeksiyon olmak üzere iki şekilde gösterilmiştir. Yükleme kısmında numune çözeltisi enjeksiyon valfinin loop kısmına doldurulur. Bu sırada da taşıyıcı faz valfin 2 yolundan girip 1 kısmı çıkıp reaksiyon hücresine gitmektedir. Enjeksiyon kısmında ise enjeksiyon valfinin çevrilmesiyle taşıyıcı faz valfin 2 kısmından girip 3 kısmına gelir. valfin 3 ve 6 kısmında dolu halde bulunan

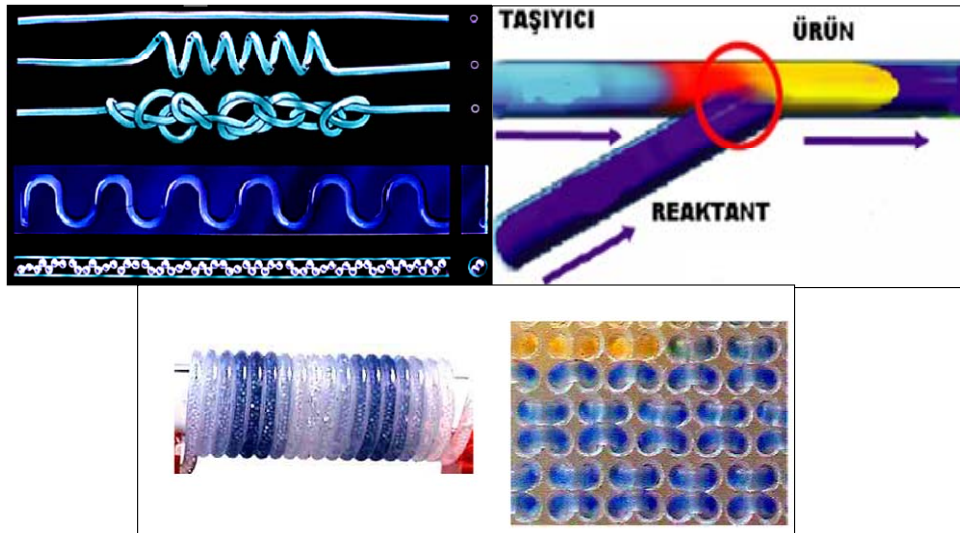


numune çözeltisi taşıyıcı faz tarafından alınıp valfin 6 kısmına oradanda 1 kısmına gelerek reaksiyon hücresine gönderilir.

Şekil 1.13. de alttaki ikinci şekilde ise yukarıda gördüğümüz enjeksiyon valfine benzer bir valf görülmektedir. Bu valf 4 portlu ve 2 yolludur. Burada valf önce numune çözeltisi tarafından yüklenerek loopu doldurulur. Bu sırada pompadan gelen taşıyıcı faz numuneyi almadan reaksiyon hücresine gider. Valfin çevrilmesi sonucu pompadan gelen taşıyıcı faz lopta bulunan çözeltiyi alarak numuneyi reaksiyon hücresine gönderir.

### 2.1.5.3. Reaksiyon hücresi

Akış enjeksiyon sistemlerinde numunelerin reaktant ile tam olarak reaksiyona girmesi ve akış içinde simetrik bir dağılım oluşturması için çok çeşitli reaksiyon hücreleri kullanılmaktadır. Bu reaksiyon hücreleri düz, helezon şeklinde sarılmış, örülmüş, dalgalanmış ve içine küçük cam parçacıkları konulmuş şekillenebilmektedir. Reaksiyon hücresinin şekli farklılaştıkça simetrik bir dağılım elde edilir. Bazı durumlarda ise bir noktada karıştırma denilen ve reaktant ile numune çözeltisinin reaksiyon hücresinde değil de akış yolu üzerinde reaksiyona sokulduğu sistemlerde geliştirilmiştir(Ruzicka ve ark., 1998).



Şekil 2.11. Reaksiyon hücreleri

## 2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

Kimyasal analizi yapılacak plazma, serum, idrar gibi biyolojik; su, toprak, hava gibi çevresel ve gıda, farmasotik ürünler gibi diğer numuneler, genellikle aranan madde dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerirler. Çözünen maddelerin sulu bir numuneden organik bir çözücü ile ekstrakte edilmesi, yaklaşık 100 yıldır kullanılmakta olan bir tekniktir. Yıllardan beri sıvı-sıvı ekstraksiyon ve bunu takiben çözücülerin çeşitli şekillerde uzaklaştırılması, numune hazırlamada en çok kullanılan yöntem olmuştur. Fakat geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulamalarının fazla miktarda organik çözücü harcanması, çok zaman alması, yüksek maliyetli olması, çözücülerin suyu ve havayı kirletmeleri bir tarafa, bu çözücüler ile çalışmak oldukça zor ve riskli bir iştir. Ayrıca bu yöntemler, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, gerekli saflığa sahip olmayan ekstraktlar elde edilmesi, çözücülerin yeterince uzaklaştırılmaması ve duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlara da neden olabilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu dışında santrifüj etme, süzme, distilasyon, liyofilizasyon gibi diğer önemli ekstraksiyon metotları da benzer sakıncalara sahiptir.

Bu metotlara alternatif olarak, 1970'li yılların ortalarında yeni bir teknik olan katı faz ekstraksiyon (solid phase extraction, SPE) metodu kullanılmaya başlanmıştır. Bu tarihlerde, XAD reçineleri ile doldurulmuş kolonlar kullanılarak çok düşük konsantrasyonlardaki organik kirleticiler konsantre edilmiştir. 1970'li yıllardan önce, organik çözünenleri analizden önce konsantre etmek için aktif karbon kullanılmaktaydı. 1980'li yılların sonunda ve 1990'lı yıllarda, analitik katı-faz ekstraksiyonu oldukça yaygınlaşmıştır. SPE ile ilgili onlarca makale yazılmış ve sempozyumlar düzenlenmiştir. Günümüzde SPE, hiç şüphesiz vazgeçilmez bir ayırma ve saflaştırma metodudur (Fritz, 1999).

SPE yöntemi, temel olarak yüzeyine organik grupların bağlı olduğu silika türevleri veya organik polimerik tutucu maddelerin (adsorban) ekstraksiyon kolon veya disklerine doldurulması ve sıvı numunelerin istenmeyen bileşenlerden ayırma (temizleme), yoğunlaştırma ve ileriki analiz aşamaları için örnek matriks yapısının değiştirilmesi amaçlarıyla hazırlanmış olan kolon ve disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır.

### 2.2.1. SPE metodunun üstünlükleri

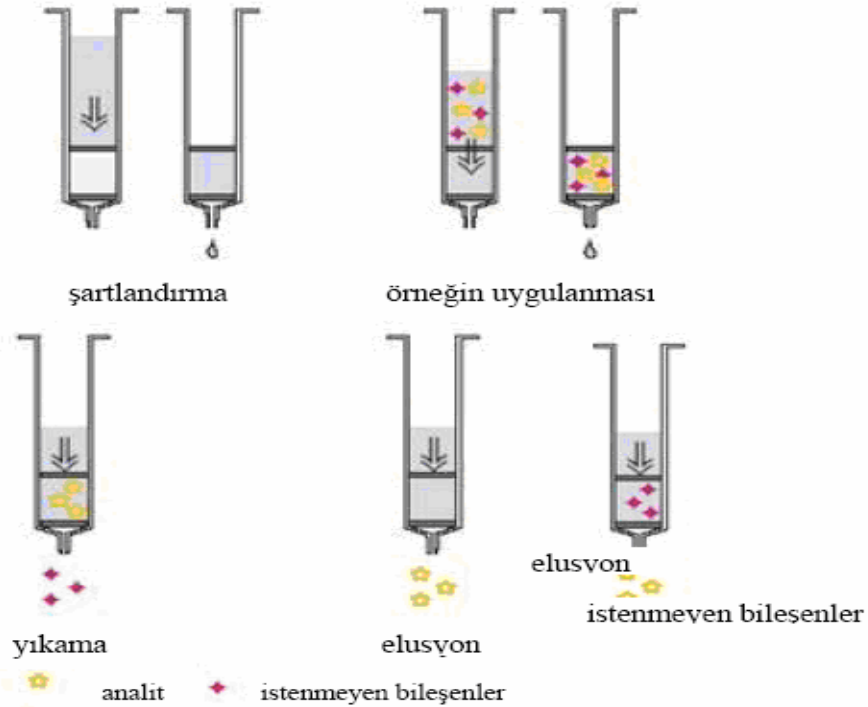
- 1) Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir (Gezici 2004).  
Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılacak çözücü miktarı en az; 200 mL iken, SPE' de bu miktar; 1-20 mL 'dir.
- 2) SPE metodu klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre 2/3 daha hızlı sonuç verir ve örnek hazırlama süresinin oldukça kısılmasını sağlar (Zief 2005, Yavuz 2006).
- 3) Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir (Zief 2005, Yavuz 2006, Gezici 2004):  
Peristaltik pompa, bağlantı elemanları ve UV Spektrofotometresi gibi bir dedektör ile işlemler kesintisiz bir şekilde yürütülebilir.
- 4) İstenen türün ayrılması sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemlerine göre daha spesifikdir:  
Katı faz olarak kullanılacak materyalin çeşitliliği ve rejenere edici çözücülerin çeşitliliği polar, apolar ve iyonik türlerin ayrılması/saflaştırılması işlemleri için tekniği daha spesifik bir hale getirmektedir (Gezici 2004).
- 5) SPE ile analit, minimum veya hiç buharlaşma kaybı olmadan ekstrakte edilebilir.
- 6) Geri kazanım (recovery) oranı yüksektir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanımlar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir. SPE ile elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği daha yüksektir.
- 7) SPE'de kullanılan katı materyaller rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilirler.
- 8) Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır ve ayrıca daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenli bir metottur. Ayrıca çevreyi kirletme riski daha düşüktür (Beney 1996, LeBlanc 2001, Yavuz 2006)
- 9) Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda sıkça karşılaşılan emülsiyonun ayrılmaması problemi SPE'de yoktur.
- 10). SPE metodunda en az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir (Zief 2005, Yavuz 2006, Beney 1996).
- 11) SPE, çok pratik ve bütün laboratuarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur (Zief 2005, Yavuz 2006, Beney 1996).

- 12) Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir
- 13) Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir (Zief 2005, Yavuz 20062, Beney 1996).

### 2.2.2. SPE' nin kullanım amacı

Katı faz ekstraksiyonu, günümüzde etkili bir numune hazırlama yöntemi olarak birçok laboratuarda kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyon metodu, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında daha hızlı, az çözücüye ihtiyaç duyan, emülsiyon oluşumunun şekillenmediği, çok daha ucuz bir tekniktir. Bunun yanında katı faz ekstraksiyonu ile daha temiz ekstrakt ve yüksek geri kazanım (recovery) oranları elde edilebilmektedir.

SPE metodunda kolondan geçirilme sırasında örnek molekülleri ile tutucu madde arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimden faydalanarak maddelerin ayrılma işlemi başlıca üç yolla gerçekleştirilir. Birinci yöntemde ilk aşamada, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile uzaklaştırılır ve analiz edilecek bileşen tutucu maddeden uygun bir çözelti yardımıyla çözdürülerek alınır (Şekil 2.15.).



Şekil 2.12. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri (Macherey-Nagel 2004)

Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin tutucu madde ile etkileşimi söz konusudur. Özellikle atık yağlar gibi matriksden ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matriksteki istenmeyen bileşenler tutucu madde tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise tutucu madde ile etkileşime girmez ve uygun çözeltili yardımıyla çözdürülerek toplanır. Bu yöntemde, kolon içerisindeki tutucu maddenin oluşturduğu katı faz filtre işlevi görmektedir (Şekil 2.15.). (Macherey-Nagel 2004, Shulamit 2005, Zief 2005, Haginaka 2005, Yavuz 2006). Üçüncü yöntemde ise; numune, SPE kolonuna beslenir ve numunedeki tüm türler kolonda tutulur. Daha sonra uygun bir sıyırma reaktifinin kolona beslenmesi ile sadece hedef madde sıyrılır (Gezici 2004).

Şekilde de görüldüğü üzere, her üç ayırma yönteminde de SPE kolondaki tutucu maddenin önce şartlandırılması gerekmektedir. Şartlandırma işlemi, kolondan uygun çözeltili geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır. Polar olmayan tutucu maddeler, kolon hacminin 2-3 katı miktarda suyla karışabilen metanol, tetrahidrofuran, isopropanol gibi polar çözücüler ile; polar tutucu maddeler ise polar olmayan çözücülerle şartlandırılmaktadır (Macherey-Nagel 2004, Zief 2005, Yavuz 2006).

SPE ile herhangi bir türün derişimini birkaç bin kat arttırmak mümkündür. Bu, genellikle enstrümantal analizlerde başvuru olan bir tekniktir. Çünkü özellikle doğal kaynaklardan elde edilen numunelerdeki madde miktarı çoğu zaman, kullanılan spektrofotometrelerin tayin sınırının altındadır. Bu amaç için uygun boy ve çapta bir kolon seçilir, bu da birkaç denemeyle tayin edilebilir. Şunu da belirtmek gerekir ki; bu tür işlemlerde numuneden katı faza geçen tür, uygun bir sıyırma reaktifi ile katı fazdan elue edilir. Deriştirme işlemlerinde çoğu zaman numune matriksi değişir.

Doğal numunelerin buldukları matriks, enstrümantal analiz için çoğu zaman elverişli değildir. Çünkü bu numunelerde bir dizi girişim kaynağı söz konusudur. Enstrümantal analizlerde sıkça başvuru olan yöntemlerden biri de ilgilenilen türün bulunduğu matriksin değiştirilmesidir. Sulu bir numunede bulunan uçucu bileşiklerin gaz kromatografik analizlerinden önce SPE kolonunda tutturulması ve sonra sıcak inert bir gaz ile kolondan sıyırılarak analiz için gaz kromatografisinin kolonuna gönderilmesi buna örnek olarak verilebilir (Gezici 2004).

Katı maddelerin sorpsiyon özellikleri ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve hâlâ yapılmaktadır. Bu tür işlemler genellikle kesikli yöntemlerle yapılmakta ve oldukça zor bir dizi basamaktan oluşmaktadır. Aşağıdaki sürekli SPE yöntemlerinden yararlanarak katıların sorpsiyon özellikleri kolayca incelenebilir:

1) Numune kolona beslenir ve çeşitli zaman dilimlerinde kolonun çıkışından örnekler alınarak analize tabi tutulur.

2) Numune kolona beslenir ve kolondan akan kısım kesiksiz bir şekilde uygun bir detektörden geçirilir. Bu işlemlerin sonucunda “Breakthrough Eğrileri” denilen eğriler elde edilir ve sorpsiyonun mekanizmasında bu eğrilerden elde edilen veriler kullanılır. İleride “Breakthrough Eğrileri” ile ilgili ayrıntılı bilgi verilecektir.

Katı faz ile sıvı fazın birbiriyle etkileştirilme tarzına göre 2 tür SPE yönteminden söz edilebilir:

- 1) Kesikli Yöntem
- 2) Sürekli Yöntem

### **2.2.2.1. Kesikli yöntem**

Bu yöntemde; katı faz sıvı numune ile aynı kap içerisinde iyice karıştırılır. Numunede bulunan maddelerin her iki faza karşı gösterdiği ilginin farklı olması, fazlar arasında madde transferini sağlayan temel etmendir. Maddelerin iki faz arasında dağılmasına (daha doğru bir ifadeyle “bulunmasına”) ilişkin denge oluşuncaya kadar sıvı fazdan katı faza madde geçişi devam eder. Denge kurulunca, birim zamanda fazlar arasında aktarılan madde miktarları eşitlenir.

### **2.2.2.2. Sürekli yöntem**

Bu yöntemde; sıvı numune katı bir madde ile doldurulmuş bir kolondan akıtılır ve bu esnada sıvı fazdan katı faza doğru madde geçişi olur. Kolondaki katı faz ile etkileşen sıvı numune kolondan hareket ettikçe içerdiği madde miktarı giderek azalır. Bu yöntemde; sıvı fazın katı faz ile etkileşmesi genelde kısa sürdüğünden, katı faza madde transfer etmiş çözelti kısmı ile katı faz arasında madde geçişine ilişkin dengenin oluşması için yeterli süre yoktur. Sürekli yöntemdeki denge kesikli yöntemdekinden farklıdır. Çünkü kesikli yöntemde tekli bir denge söz konusu iken, sürekli yöntemdeki denge, çoklu bir dengedir. Bunun sebebi, çözünenlerin kolonda ilerlerken sürekli olarak

yeni katı parçacıklar ile ve aynı şekilde katı parçacıkların da sürekli olarak yeni çözelti kısımları ile etkileşmesidir

SPE sadece sıvı bir numuneden çözünenlerin katı bir faza ekstrakte edildiği sistemlerle sınırlandırılmamalıdır. Hava veya diğer gaz numunelerinin kolondan geçirilmesiyle organik buharlar veya numunede bulunan diğer bileşikler de ekstrakte edilebilir (Fritz 1999,Gezici 2004).

### **2.2.3. SPE metodunda maddelerin ayrılma prensipleri**

SPE metodunda maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanır. Analizi yapılacak madde molekülleri tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol (van der Waals) bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur (Zief 2005, Yavuz 2006).

SPE metodunda kromatografik yöntemlere benzer şekilde, analiz edilecek madde, çözücü ve tutucu maddelerin özelliklerine göre çeşitli ayırma mekanizmaları rol oynar. Belli başlı ayırma mekanizmaları olarak 4 grup sayılabilir. (Macherey-Nagel 2004, Zief 2005, Yavuz 2006).

1. Normal faz,
2. Ters faz,
3. İyon değişim (katyonik ve anyonik değişim)
4. Moleküler eleme (size exclusion)

#### **2.2.3.1. Normal faz SPE**

Normal faz; polar bileşiklerin polar olmayan matrikslerden ayrılması işlemidir. Şartlandırma aşaması polar olmayan çözücüler, toplama aşaması ise daha polar çözücüler yardımıyla gerçekleştirilir. Bu yöntemde en fazla kullanılan tutucu madde silikadır. Florosil ise pestisitler için en uygun tutucu maddedir. Karbonhidratça zengin bazı aşırı polar örnekler için ise silika, alumina gibi tutucu maddelere çeşitli grupların eklenmesi ile elde edilen siyano, diol ve amino grubu tutucu maddeler tercih edilmektedir. Bu maddelerdeki polar gruplar, polar olmayan organik çözücüler

(hekzan/dietileter gibi) içerisindeki orta derecede polar olan örnek moleküllerini tutarlar (Zief 2005, Yavuz 2006).

Hekzanda çözülmüş yağ asitlerinin ekstraksiyonu buna örnek olarak verilebilir. Yağ asidi numunesi, polar gruplar içeren katı bir madde ile doldurulmuş kolondan geçirilir ve sonra kolonda tutulmuş yağ asitleri uygun bir polar çözücü ile kolondan sıyrılır ve istenen konsantrasyona getirilir. Yani; normal faz SPE’de sabit faz polar, numune matriksi ise görece daha düşük polariteye sahiptir (Gezici 2006).

### **2.2.3.2. Ters faz SPE**

Ters faz SPE’de amaç; polar olmayan türleri görece daha polar numune matriksinden ayırmaktır (Gezici 2006). Oktadesil (C18) bu teknik için en fazla kullanılan madde olmakla birlikte, oktil (C8), sikloheksil, bütül, fenil ve siyano da çeşitli örnekler için seçici olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ters faz, klinik ve çevresel örneklerdeki organik kalıntıların analizinde çok yaygın şekilde kullanılan bir ayırım tekniğidir (Zief 2005, Yavuz 2006). Buna örnek olarak, fenollerin sulu bir numuneden hidrofobik karakterli katı bir faz yardımıyla ekstrakte edilmesi verilebilir. Bu teknikte sabit faz apolar ve numune matriksi ise görece daha polar özelliindedir.

Normal faz SPE numune hazırlama için ilk kullanılan SPE tekniğidir. Apolar numune matrikslerinden görece daha polar türlerin SPE ile ekstraksiyonu çok eskilere dayanmaktadır ve o zamanlar “katı-sıvı ekstraksiyonu” olarak isimlendirilmekteydi. Özellikle, hidrofobik gruplar içeren silika türevlerinin sentezlenmesiyle, polar numune matrikslerinden görece düşük polariteye sahip türler de ekstrakte edilebilmiştir (Gezici 2004).

### **2.2.3.3. İyon değişimi SPE**

Bu teknikte amaç, iyonik ya da iyonlaşabilme özelliğine sahip hedef türü veya türleri numune matriksinden ayırmaktır. Bu amaçla kullanılan katı faz, iyon değiştirici gruplar içerir. Bu teknik ile anyonlar veya katyonlar uygun bir sabit faz ile numune matriksinden ayrılabilir (Fritz 1999, Gezici 2004).

İyon değişim, özellikle asit ve bazların matriksten elde edilmesi amacıyla kullanılan ve iki molekül arasındaki iyonların karşılıklı değişimi esasına dayanan bir tekniktir.  $SO_3^-$  ve  $N^+(CH_3)_3$  gibi etkin gruplar bağlanmış aşırı polar silika benzeri tutucu maddeler iyon değişim için uygundur.  $SO_3^-$  grubu, örnek çözeltisinden aranan

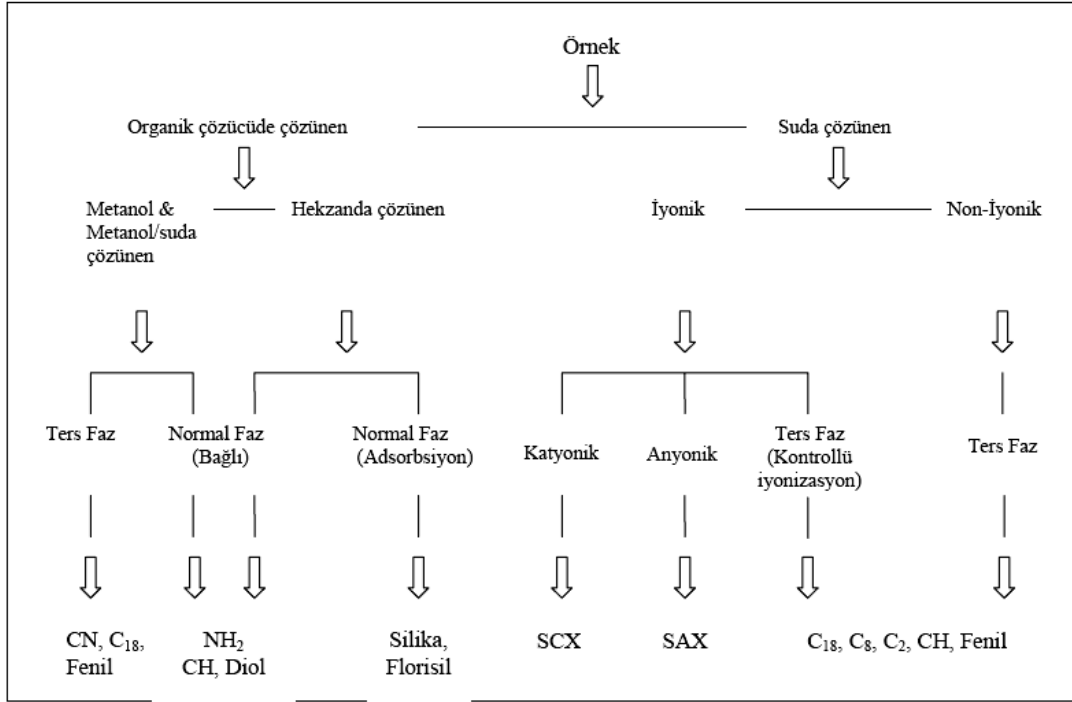


temel maddelerin ayrılması için kuvvetli katyonik değişimi (SCX, strong cation exchanger),  $N^+(CH_3)_3$  grubu ise asitlerin bağlanması için kuvvetli anyonik değişimi (SAX, strong anion exchanger) sağlamaktadır. İyon değişim tekniğinde pH, zıt yüklü olma, iyonik kuvvet, organik çözücünün özelliği ve örneğin kolondan geçiş hızı gibi faktörler önem taşımaktadır. Başarılı bir iyon değişiminin sağlanabilmesi için, tutucu madde ile analiz edilecek maddenin zıt yüklerde olması ve örnek çözeltilisindeki zıt iyon yoğunluğunun düşük olması gerekmektedir (Zief 2005, Yavuz 2006).

#### **2.2.3.4. Moleküler eleme (size exclusion) SPE**

Moleküler eleme tekniğinde ise dekstran jel gibi maddeler, içerdikleri gözenekler (porlar) sayesinde örnek çözeltilisi içerisindeki maddelerin molekül büyüklüklerine göre ayrılmasını sağlar. Örnek çözeltilisi içerisindeki molekül ağırlığı 10 000'den düşük maddeler bu gözeneklere girebilirken, daha büyük maddeler direkt kolondan geçer. Böylece büyük maddeler ayrılırken, küçük molekül ağırlıklı maddeler kolonda kalmakta ve bu şekilde ayırım gerçekteşmektedir. Bu teknikte, ideal olarak maddelerin tutulması ya da diğer moleküler etkileşimlerin olmaması istenir. Moleküler eleme, genellikle bağlı olmayan radyoizotopların ve protein çözeltililerinden tuzların ayrılmasında kullanılan bir tekniktir (Zief 2005, Yavuz 2006).

Karışık matrislerden analizi yapılacak maddelerin istenilen düzeyde ayrılarak, ideal bir örnek hazırlama basamağının gerçekteştilmesi için doğru ayırım tekniğinin kullanılması çok önemlidir. Şekil 2.17.'de örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken SPE ayırım tekniği gösterilmiştir (Yavuz 2006).



**Şekil 2.13.** Analiz edilecek örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken SPE ayırım tekniği. (SCX: strong cation exchanger, kuvvetli katyon değişimi yapan; SAX: strong anion exchanger, kuvvetli anyon değişimi yapan)

#### 2.2.4. SPE de sabit faz seçimi

Numunenin ve hedef maddenin özellikleri belirlendikten sonra uygun bir SPE sabit fazının seçilmesi oldukça kolaylaşır. Örneğin; numune matriksi apolar ve hedef madde görece polar karakterde ise polar özellikte bir SPE sabit fazı seçilir ve numune bu faz ile etkileştirilerek hedef tür ayrılır, sonra polaritesi yüksek bir çözücü ile sıyrılarak istenen konsantrasyon aralığına getirilebilir. SPE metodunda ayrılma işleminin gerçekleşmesi için tutucu madde ve çözücüler büyük önem taşımaktadır. Tablo 2.1.'de SPE için tutucu kimyasal maddeler (adsorbanlar), Tablo 2.2.'de ise SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler görülmektedir.

**Tablo 2.1.** SPE katı fazlar

<i>Adsorban</i>	<i>Formülü</i>
Silika jel	SiOH
Alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Florisil	MgSiO <sub>3</sub>
Oktadesil (C <sub>18</sub> )	— (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>
Oktil (C <sub>8</sub> )	— (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
Etil (C <sub>2</sub> )	— CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
— Siyano	— CN
— Fenil	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Sikloheksil	— C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
— Amino	— NH <sub>2</sub>
— Diol	— COHCOH
Kuarterner amin	— N <sup>+</sup>
Aromatik sülfonik asit	— C <sub>6</sub> HSO <sub>3</sub> H
Karboksilik asit	— COOH

**Tablo 2.2.** SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler

<i>Polarite</i>	<i>Çözücü</i>	<i>Suyla karışabilme</i>
nonpolar	Hekzan	Hayır
	Izooktan	Hayır
	Petrol eteri	Hayır
	Sikloheksan	Hayır
	Karbon tetraklorür	Hayır
	Kloroform	Hayır
	Metilen klorür	Hayır
	Tetraflüroren	Evet
	Dietil eter	Hayır
	Etil asetat	Zayıf
	Aseton	Evet
	Asetonitril	Evet
	Isopropanol	Evet
	Metanol	Evet
	Su	Evet
polar	Asetik asit	Evet

### 2.2.5. SPE ve HPLC

Sürekli SPE, kolon sistemlerinde yürütülen bir teknik olduğundan, “yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)” ile benzerlikler gösterir. SPE ile HPLC aynı fizikokimyasal esaslara dayanır. Fakat bu benzerlik her iki tekniğin ayrı bir mantığının olduğu gerçeğini örtmez. SPE çoğu zaman HPLC ile karıştırıldığından, her iki tekniğin benzer yönlerini ve farklı yönlerini bu bölümde vermeyi uygun gördük:

1) Hem SPE’de hem de HPLC’de katı bir madde ile doldurulmuş kolonlar (dolgu kolonlar) kullanılır ve katı madde sabit faz olarak isimlendirilir.

2) Her iki teknikte de hareketli faz çoğu zaman sıvıdır. HPLC’de hareketli faz her zaman sıvıdır fakat SPE’de bazen sıcak inert gazlar da hareketli faz olarak kullanılır.

3) Her iki teknikte de hareketli faz ile sabit faz arasında bileşenlerin aktarılmasına ilişkin çoklu bir dengeden söz edilir. Kolon işlemlerinde denge sayısı “teorik tabaka sayısı” olarak adlandırılır. Fakat HPLC’de teorik tabak sayısı SPE sistemlerindeki kadar çok daha fazladır.

4) HPLC’de amaç, bir numunedeki bileşenleri birbirinden, kolondaki göç hızlarının farklı olması esasına göre ayırmaktır. Bu nedenle; bileşenlerin kapasite faktörleri yaklaşık olarak 1 ile 10 arasında ayarlanır. Numunenin küçük bir miktarı kolonun girişindeki lüpa enjekte edilir. Hareketli faz ise pompa vasıtasıyla sürekli olarak kolona beslenir ve bileşenlerin kolon boyunca yürütülmesini sağlar.

SPE’de ise numune, aynı zamanda hareketli fazdır. Bileşenler için kapasite faktörleri genellikle yüksek olup; 100, 1000 veya daha fazladır. Bu şartlarda bileşenler kolonda dar bantlar şeklinde tutulur. Yani; SPE’de bileşenler katı faza olan ilgilerine göre katı fazda tutulurlar ve sonra da uygun bir çözücü ile elue edilirler. Aynı zamanda çözücü bileşimi ile katı fazı uygun bir yaklaşım ile seçerek birkaç bileşeni birbirinden ayırmak mümkündür (Fritz 1999, Gezici 2004).

$$\text{Kapasite Faktörü} = \frac{\text{Analitin Katı Fazdaki Miktarı}}{\text{Analitin Hareketli Fazdaki Miktarı}}$$

**Tablo 2.3.** HPLC, SPE ve sıvı – sıvı ekstraksiyonunun karşılaştırılması

	<b>HPLC</b>	<b>SPE</b>	<b>Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu</b>
<b>Ekstrakte Edici Faz</b>	Gözenekli Katı	Gözenekli Katı	Sıvı Emülsiyon
<b>Numune Miktarı</b>	1-50 µL	10-100 mL	10-100 mL
<b>Otomasyona Elverişli midir?</b>	HPLC sistemleri tam otomatiktir	Evet	Hayır
<b>Analit Derişimindeki Artış</b>	Bu amaçla Kullanılmaz	Yüksek	Orta

### 2.2.6. Genel olarak SPE işlemlerinin basamakları

Bir SPE işlemi genel olarak 4 basamaktan oluşur:

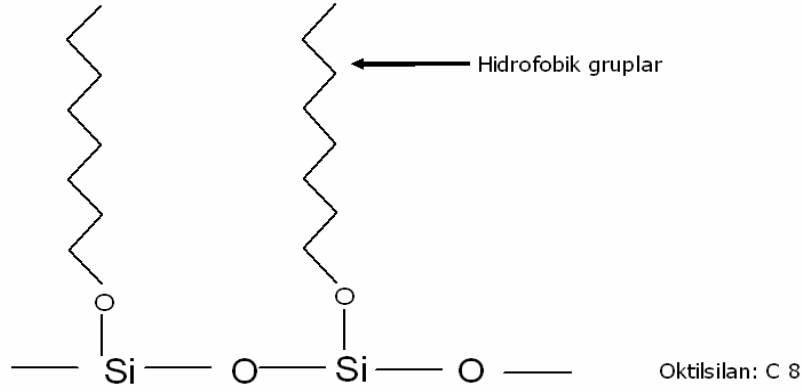
1. Katı Fazın Şartlandırılması (Conditioning)
2. Analitin Katı Fazda Tutulması (Sorption)
3. Katı Fazda Tutulmayan Türlerin Giderilmesi (Rinsing)
4. Analitin Katı Fazdan Sıyırılması (Elution)

#### 2.2.6.1. Katı fazın şartlandırılması

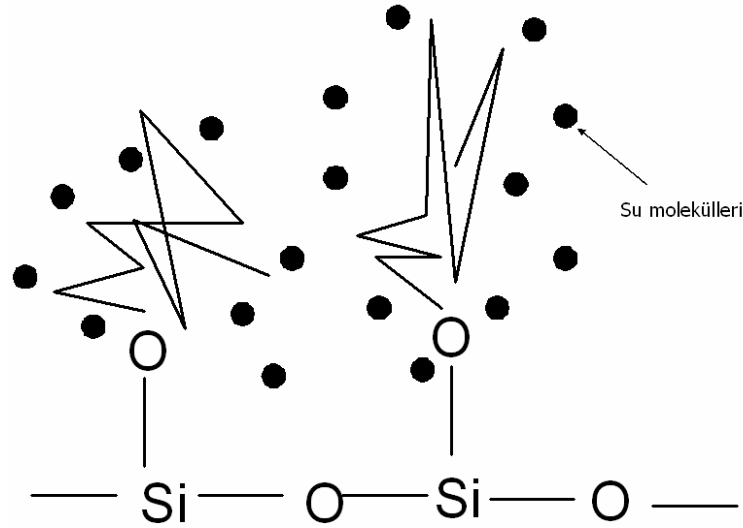
Katı faz ile numune matrisi arasında tekrarlanabilir etkileşimler sağlamak için katı fazın hazırlanmasıdır. Bu, uygun bir çözücü veya çözücü karışımının SPE kolonundan geçirilmesiyle gerçekleştirilebilir. Fakat son zamanlarda üretilen bazı katı fazlar ile bu basamağa gerek kalmadan bu tür SPE işlemleri yapılabilmektedir ve bu “şartlandırmasız katı faz ekstraksiyonu (NC-SPE)” olarak bilinir.

Katı fazı şartlandırmanın önemi aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Burada model sabit faz olarak C8 (oktilsilan) seçilmiştir. Oktil grupları, polaritesi düşük fonksiyonel gruplardan bir tanesidir ve sulu numunelerden hidrofobik etkileşimler ile polaritesi görece düşük olan türlerin ekstrakte edilmesinde kullanılabilir. Fakat hidrofobik karakterdeki oktil grupları su ile karşılaşınca büzüşür ve uygun etkileşme yüzeyi oluşturamadığından verimli bir ekstraksiyon elde edilemez. Bu nedenle numune, sabit faz ile etkileştirilmeden önce, sabit fazı metanol veya asetonitril gibi bir çözücü ile etkileştirmek gerekir. Böylece; bu çözücü molekülleri su moleküllerine karşı oktil grupları etrafında adeta bir kalkan oluşturur ve büzüşmelerini önler. Etkileşme yüzey

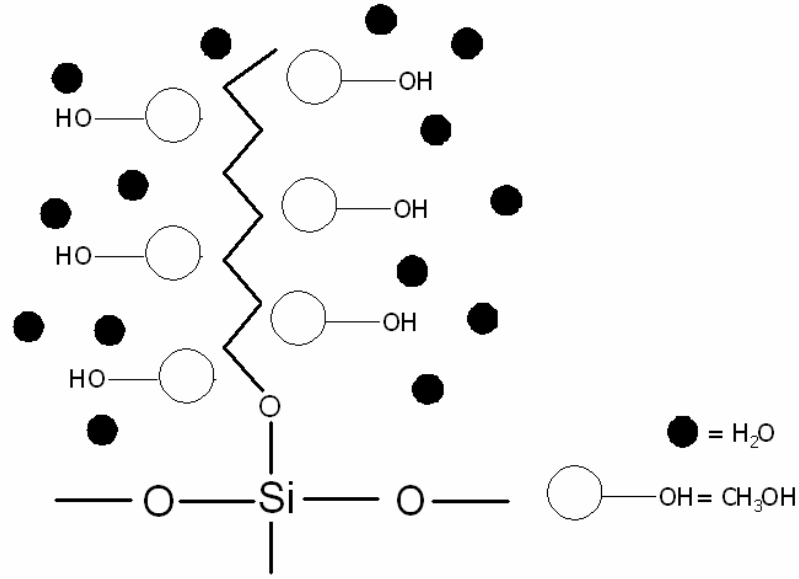
alanı artar ve bu da beraberinde daha verimli bir ekstraksiyonu getirir. Şunu da belirtmek gerekir ki; sabit fazı başlangıçta metanol ile etkileştirmek yeterli değildir. Çünkü; oktil gruplarına hidrofobik etkileşmeler ile tutunmuş metanol molekülleri, sulu numune kolona beslendiğinde suyun etkisiyle yıkanıp kolondan uzaklaştırılacaktır. Bunu önlemek için numuneye de yaklaşık % 5-10 (w/w) oranında metanol ilave edilmelir ve böylece daha verimli sonuçlar alınabilir (Gezici 2004).



Şekil 2.14. Su molekülleri ile etkileşmemiş oktilsilan sabit fazının görünümü



Şekil 2.15. Su molekülleri ile etkileşmiş oktilsilan sabit fazının görünümü



Şekil 2.16. Ortama metanol ilave edildiğinde oktilsilan sabit fazının görünümü

### 2.2.6.2. Analitin katı fazda tutulması (besleme)

Analiti içeren numune matriksinin kolona beslenmesi ve başta analit olmak üzere diğer matriks bileşenlerinin de fiziksel ve kimyasal etkileşmeler ile katı faz tarafından tutulmasıdır. SPE işlemlerinde sadece hedef maddenin katı fazda tutulduğu, diğer türlerin hiç tutulmadığı ideal koşulları yakalamak genellikle zordur.

Besleme işlemi çeşitli şekillerde yapılabilir:

- 1) Çözeltinin yerçekiminin etkisiyle kolonda ilerlemesi
- 2) Çözeltinin vakum ile kolonda ilerlemesi
- 3) Çözeltinin basınç ile kolonda ilerlemesi

Besleme basamağı, bazen “adsorpsiyon basamağı” olarak da anılır. Özellikle besleme basamağında olmak üzere, SPE işlemlerinin tüm basamaklarında çözeltinin akış hızı son derece önemlidir. Çünkü akış hızı ile teorik tabaka sayısı arasında önemli bir ilişki vardır. Bu nedenle SPE işlemlerinde uygun bir akış hızının belirlenmesi gereklidir. Bunun için sadece akış hızının değiştiği ve diğer parametrelerin sabit kaldığı ardıl denemeler yürüterek, hedef türün en fazla tutulduğu dolayısıyla, teorik tabaka sayısının en fazla olduğu akış hızı belirlenebilir. Daha basit bir yöntem, renkli bir maddeyi kolona beslemektir. Renkli madde kolonda bant olarak belirecektir. Bu bantın yayvan veya dar olması akış hızının uygun olup/olmadığı ile ilgili bilgiler verir. Şöyle ki; akış hızını düşürerek yayvan bir bant, dar bir banda dönüştürülebilir. Ayrıca; sabit faz olarak kullanılan katının parçacık boyutu daha da küçültülürse, bantlar daha da sıkı

bir görünüm arz edecektir. Bu da, parçacık boyutunun SPE’de ne kadar önemli olduğunun göstergesidir (Gezici 2004).

### **2.2.6.3 Katı fazda tutulmayan türlerin giderilmesi (yıkama)**

Katı fazda tutunmuş hedef maddeyi (analitin) etkilemeden, girişim yaparak tutunmuş diğer türlerin uygun çözücü veya çözücü karışımları ile katı fazdan uzaklaştırılmasını kapsar. Örneğin; ters faz SPE işlemlerinde bu amaç için yaygın olarak kullanılan çözücülerden biri sudur. Su, zayıf olarak tutulmuş inorganik türleri kolondan yıkayabilir fakat organik karakterdeki türleri yıkamak için genelde yeterli değildir. Bu durumda, su içerisine % 5, 10 veya 20 oranında (w/w) organik bir çözücü ilave edilerek yıkama işlemi başarılı bir şekilde yürütülebilir. Organik çözücünün fazla ilave edilmesi, hedef türün kolondan yıkanmasına da yol açacağından, fazla miktarda organik çözücü kullanımından kaçınılmalıdır (Gezici 2004).

### **2.2.6.4. Analitin katı fazdan sıyırılması (sıyırma)**

Analit ile katı faz arasındaki etkileşmeleri kırmak için özel olarak seçilmiş bir çözücü ile analitin seçimli olarak katı fazdan uzaklaştırılmasını kapsar. Bu amaç için kullanılan çözücünün enstrümantal analiz için uygun koşulları sağlaması gerekmektedir. Bazı durumlarda, sulu bir numuneden katı faza ekstrakte edilen maddeyi sıyırmak için, su ile karışmayan organik bir çözücü kullanmak gerekebilir. Bu durumda sıyırma işleminden sonra iki fazlı bir karışım elde edilecektir ki, bu da istenmeyen bir durumdur. Bu olumsuzluğu gidermek için, besleme basamağından sonra kolonda kalan suyun uzaklaştırılması gerekir. Bu da, ya vakum ile ya da kolonu santrifüj ederek gerçekleştirilebilir. Fakat bu sefer de kolondaki katı faz kurumuş olacağından, organik sıyırma çözücüsünün çok yavaş bir akış hızında kolona beslenmesi gerekir. Aksi takdirde, katı fazda kanallaşmalar meydana gelir ve bu da hiç istenmeyen bir durumdur. Sıyırma basamağında kullanılacak çözücü, hedef türü mümkün olan en az miktarla ve tamamen sıyırabilmelidir. Yani; hedef maddenin kapasite faktörü mümkün olduğunca sifira yakın olmalıdır. Ayrıca; sıyırma reaktifinin enstrümantal analizin seyrini bozabilecek safsızlıklar içermemesi de son derece önemlidir. Ters faz SPE işlemlerinde metanol, yaygın olarak kullanılan bir sıyırma reaktifidir. Bir SPE işleminin verimini etkileyen en önemli basamaklardan biri, sıyırma basamağıdır. Bu nedenle etkili bir



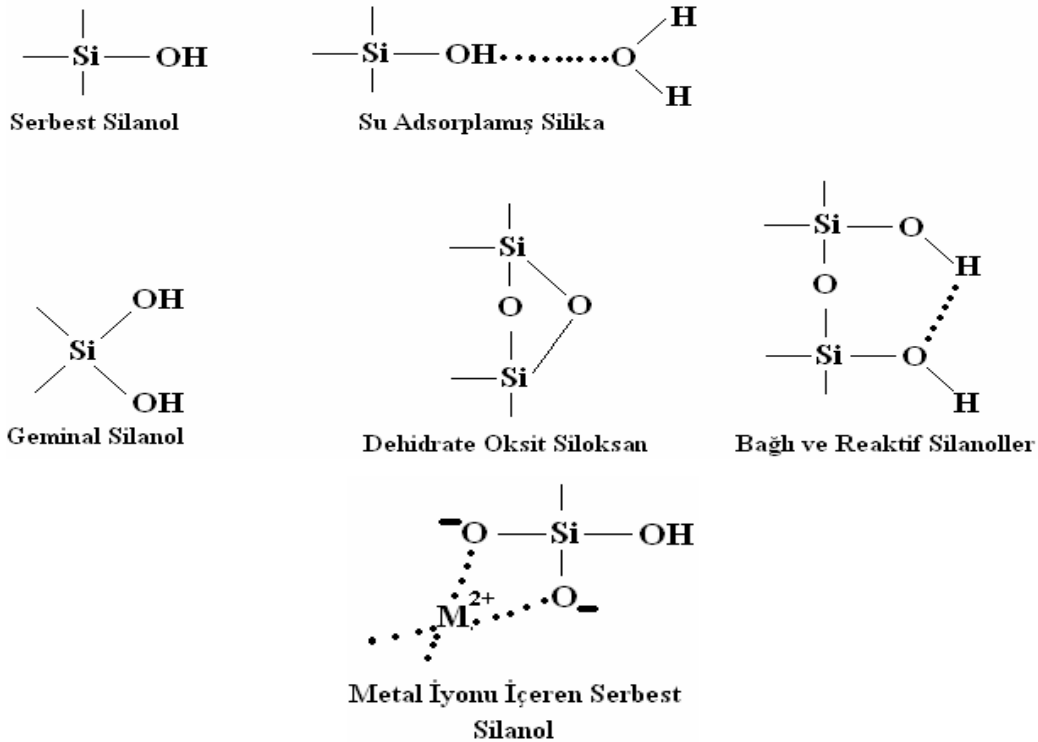
sıyırma reaktifi ile yürütülen SPE işlemleri tercih edilir. Sıyırma reaktifi katı fazı çözmemeli ve yapısını bozmamalıdır (Gezici 2004).

Sıyırma işlemleri sıcak inert bir gaz ve elektrik akımı ile de yapılabilir. Örneğin katyon iyon değişimi SPE işlemlerinde aktif bölgelere elektrostatik etkileşmeler ile tutulmuş metal iyonlarını sıyırmak için HCl yaygın olarak kullanılır. HCl'ye alternatif olarak, metal iyonları ile kompleks oluşturabilen EDTA'da kullanılabilir (katı fazın ve metal iyonlarının özelliğine göre). Daha önce de belirtildiği gibi bu tür basamaklarda fikir yürütebilmek için kolektif bir kimya bilgisine gereksinim vardır (Fritz 1999).

### 2.2.7. SPE'de Yaygın Olarak Kullanılan Silika ve Silika Destekli Sabit Fazlar (Silika Türevleri)

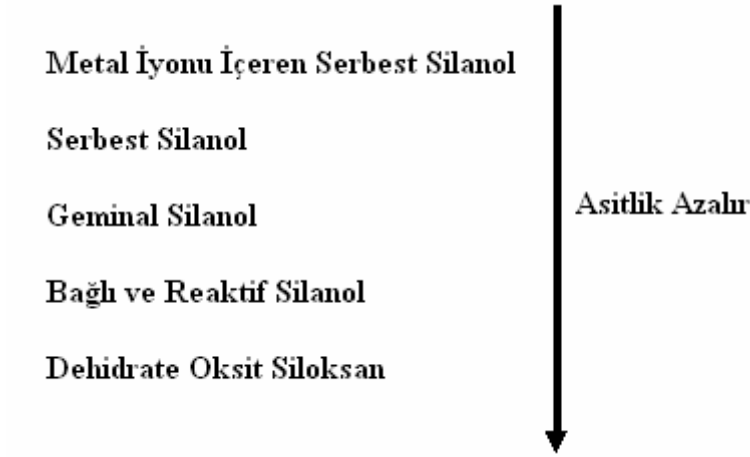
Silika, tanecik boyutu 15 ile 100  $\mu\text{m}$  arasına değişebilen gözenekli yapıda bir maddedir. SPE'de kullanılan silika taneciklerinin yüksek derecede gözenekli olması, taneciklerin etkin yüzey alanını artırır (400-550  $\text{m}^2/\text{g}$ ) (Fritz 1999).

Silika, yüzeyinde çok sayıda – OH grubunun bulunduğu bir madde olup, bu gruplarının birbirlerine göre konumu farklı olabilmekte ve dolayısıyla yüzeyin asido-bazik özellikleri de farklılaşmaktadır. Aşağıda – OH gruplarının silika yüzeyinde bulunabildikleri formlar gösterilmiştir (Gezici 2004).



Şekil 2.27. Silika türleri

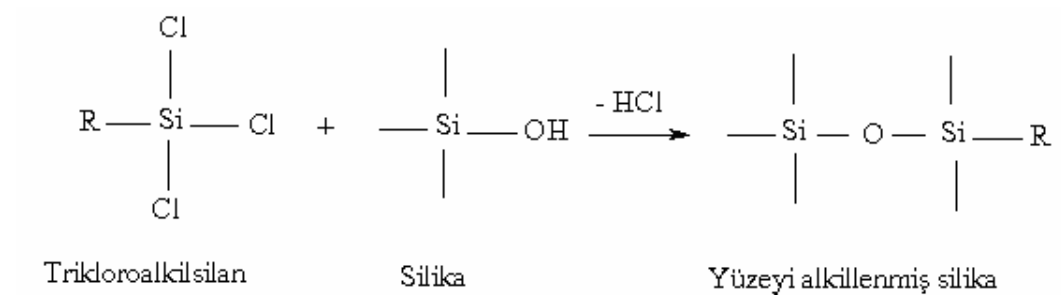
Yukarıdaki silika türlerinden asitliği en yüksek olan, bünyesinde metal iyonu bulunduran serbest silanol'dür. Asitlik aşağıdaki sıraya göre azalır:



**Şekil 2.38.** Silika türleri için asitliğin değişimi

Çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde Silika parçalanır (Gezici 2004).

Uygun kimyasal reaksiyonlar ile silika yüzeyi modifiye edilerek amaca uygun SPE sabit fazları elde edilebilir. Örneğin; “R” ile temsil edilen bir alifatik grup, aşağıdaki reaksiyona göre silika yüzeyine tutturularak silika yüzeyinin polaritesi kademeli olarak düşürülebilir ve böylece ters faz SPE için uygun bir sabit faz elde edilebilir. Şunu belirtmek gerekir ki; silika türevleri belli bir pH aralığından sonra bozunurlar. Bu bozunmanın temel sebebi, silika yüzeyinin asidik ve bazik şartlara göre hidrolize uğramasıdır. Silika türevleri için genellikle pH 2 – 8 aralığı kullanılma aralığı olarak verilir (Fritz 1999).



**Şekil 2.49.** Silika yüzeyinin modifiye edilmesi

Bu şekilde onlarca silika türevi elde etmek mümkündür. Bunlardan bazıları şunlardır:

<b>Sabit Faz</b>	<b>Sembolü</b>
<b>Oktadesilsilan</b> .....	<b>C18</b>
<b>Oktilsilan</b> .....	<b>C8</b>
<b>Etilsilan</b> .....	<b>C2</b>
<b>Fenilsilan</b> .....	<b>PH</b>
<b>Sikloheksilsilan</b> .....	<b>CH</b>
<b>Siyanopropilsilan</b> .....	<b>CN</b>
<b>Aminopropilsilan</b> .....	<b>NH2</b>

**Şekil 2.20.** Silika yüzeyinin modifiye edilmesi ile elde edilmiş bazı silika türevleri

Silika yüzeyi sadece fonksiyonel gruplar ile değil, aynı zamanda amaca uygun moleküller ile de modifiye edilebilir. Katı bir destek maddesinin yüzeyine enzim, biyopolimer vb. maddelerin kimyasal bir reaksiyon ile tutturulması işlemine “immobilizasyon” adı verilir. Son yıllarda hümitik ve fulvik asitlerin immobilizasyonu ile ilgili çalışmaların sayısında büyük artış vardır. Silika yüzeyinin modifiye edilmesinde karşılaşılan en büyük problemlerden biri, silika yüzeyinde reaksiyona girmemiş – OH gruplarının özellikle kromatografik ayırmalarda sergilediği ikincil etkileşimlerdir. Bu nedenle, yüzeyde serbest halde bulunan – OH grupları uygun bir kimyasal reaksiyon ile modifiye edilir. Bu işleme “sonlandırma” ya da “end-capping” denir (Gezici 2004).

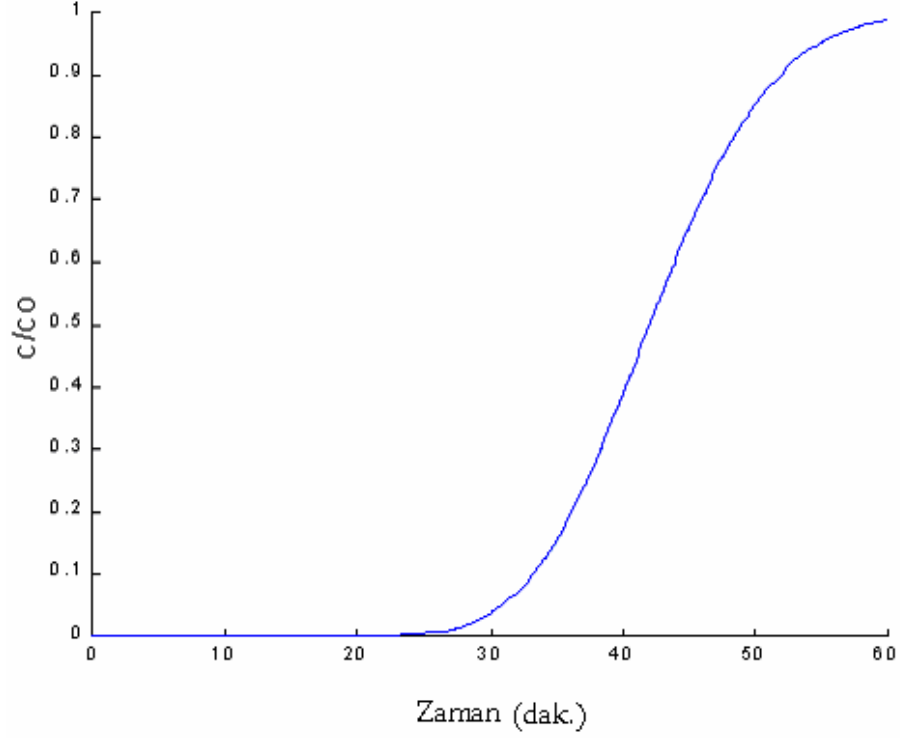
### **2.2.8. Breakthrough Eğrileri**

Kolondan çıkan çözeltideki hedef maddenin konsantrasyonunu zamanın, çözelti hacminin veya hedef maddenin mol sayısının bir fonksiyonu olarak veren eğrilerle “breakthrough eğrileri” denir. Breakthrough eğrileri, dolgulu bir kolonda meydana gelen işlemleri, kolonun çıkışında görüntüleyebilme olanağı sağlayan eğrilerdir. Bu nedenle, kolondaki konsantrasyon dağılımını görselleştirmesi açısından büyük bir öneme sahiptirler (Rodrigues, 1986).

Breakthrough eğrilerini SPE’deki besleme, yıkama ve sıyırma basamaklarındaki profillerine göre aşağıda açıklamaya çalıştık:

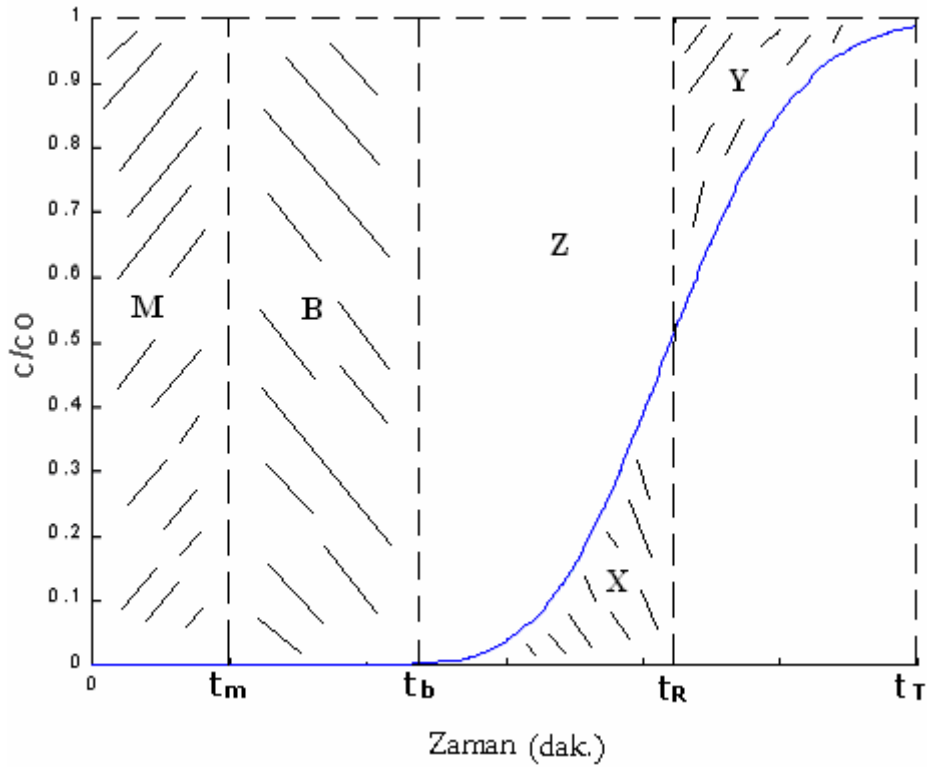
### 2.2.8.1. Besleme basamağındaki breakthrough eğrisi

Hedef maddeyi içeren çözeltiyi kolona beslemek için peristaltik pompa ile çözelti kolona beslenir beslenmez, kolondan çıkan çözeltinin bileşimindeki değişim detektör ile sürekli olarak takip edilir ve işlem sonunda aşağıdakine benzer bir eğri elde edilir:



**Şekil 2.21.** Besleme basamağında detektörden gözlenen eğrinin genel profili

Bu eğrinin x-ekseni çözeltinin kolona beslenmesinden itibaren geçen süreyi, y-ekseni ise normalize edilmiş konsantrasyonu temsil eder. Normalize edilmiş konsantrasyon, herhangi bir “t” anında kolondan çıkan çözeltideki hedef maddenin konsantrasyonunun (C) ana çözeltinin konsantrasyonuna (C<sub>0</sub>) oranıdır ve maksimum değeri “1” dir. Bazen yüzde olarak da ifade edilir ve o zaman maksimum değeri “100” dür. Besleme eğrisi ile ilgili parametreler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Gezici 2004).



Şekil 2.22. Besleme eğrisinde analitik amaçlar için kullanılan terimler

Şimdi, sırasıyla harfler ile temsil edilen terimleri kısaca açıklayalım:

### **Ölü Zaman ( $t_m$ )**

Ölü zaman, kolondaki dolgu maddesinin tanecikleri arasındaki boşlukların bir fonksiyonudur. Yani; boşluklar ne kadar fazla ise ölü zaman da o kadar fazla olacaktır. Bazı kaynaklar ölü zamanı, kolon dolgu maddesi ile hiç etkileşmeyen bir türün, kolona girmesi ile kolonu terk etmesi arasında geçen zaman dilimi olarak tarif etmişlerdir. Fakat, evrende bulunan maddeler arasında az çok mutlaka bir etkileşmenin bulunacağını da belirtmek gerekir. Bununla birlikte, katyon iyon değiştirici bir dolgu maddesi içeren kolonun ölü zamanını, kolona uygun bir anyonun çözeltisini besleyerek tayin etmek pratikte mümkündür. Bizim yürüttüğümüz deneylerde ölü zaman, yıkama ve sıyırma eğrilerinin ortak bir şekilde değerlendirilmesiyle tespit edilmiştir. Hesaplamalar yapılırken ölü zaman, analizin toplam süresinden çıkarılır. Yukarıdaki grafikte ölü zaman düzeltmesi yapıldığı zaman  $t_m$  "0" olarak alınır. Ölü zaman bazen de "ölü hacim" diye isimlendirilir. Ölü zaman hakkında şöyle bir yorum yapmak da mümkündür: Bir metal iyonu çözeltisi, katyon iyon değiştirici bir sabit faz ile doldurulmuş kolona beslensin. Çözelti kolona girer girmez kolonun üst kısımlarından itibaren teorik tabaka

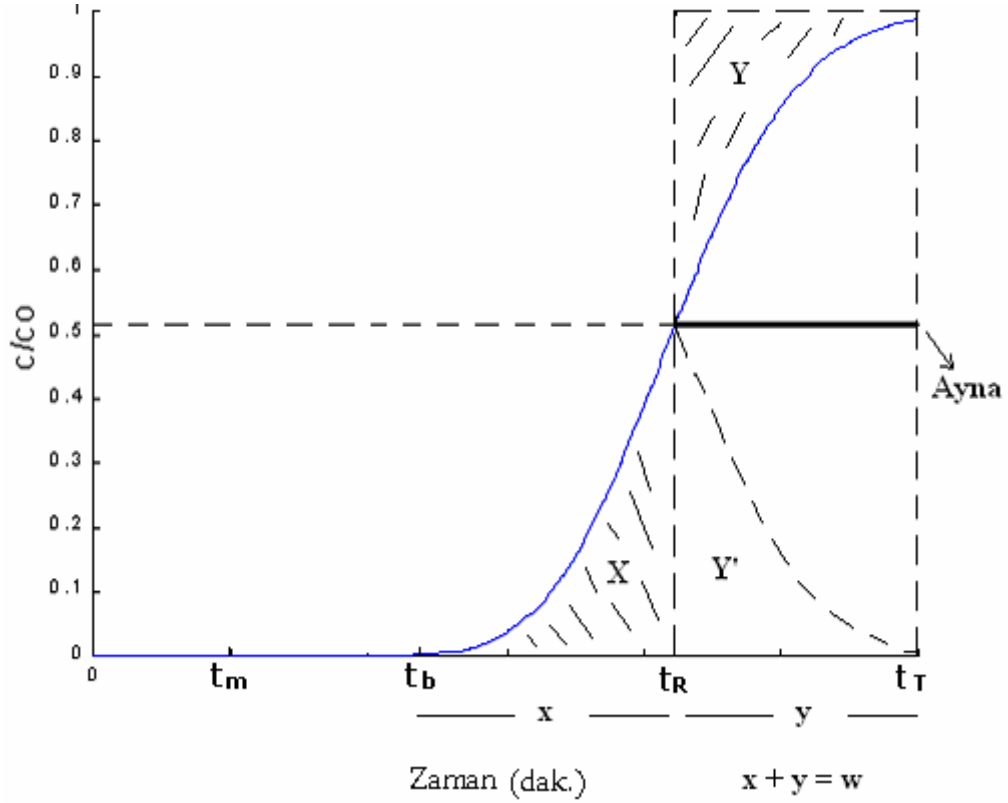
sayısına bağılı olarak metal iyonları sulu fazdan katı faza geçer. Sulu fazda su molekülleri ile hidratlaşmış halde bulunan metal iyonları katı faza geçince, önceden koordine ettiği su molekülleri ayrılır ve yoluna devam eder. İşte ayrılan bu ilk su molekülleri detektöre girinceye kadar geçen süreye ölü zaman denir. “M” alanı hariç besleme eğrisinin yukarısında kalan bölgenin alanı tutulan madde miktarı ile orantılıdır (Gezici 2004).

### ***Breakthrough Süresi ( $t_b$ )***

Breakthrough süresi, kolondan çıkan çözeltideki hedef madde konsantrasyonunun birden artmaya başladığı andır. “B” ile temsil edilen alana da “breakthrough kapasitesi” adı verilir. Bazı kaynaklar breakthrough süresi olarak, kolondan çıkan çözeltideki hedef madde konsantrasyonunun, ana çözeltinin konsantrasyonunun % 1’i kadar olduğu süre olarak tanımlamaktadırlar. Bazı kaynaklarda ise, yukarıdaki tanımda verilen oran % 5 olarak verilmektedir. Fakat, analizi yapılan maddenin özelliklerine ( toksikliği vb.) ve kullanılan detektörün tayin sınırlarına göre breakthrough süresini belirlemek daha doğru bir yaklaşımdır. “B” ile gösterilen bölgede, sıvı fazdan katı faza kütle transferi gerçekleşir. Yani,  $t_b$  süresine kadar kolondan çıkan çözeltideki hedef maddenin konsantrasyonu “0” dır. Breakthrough kapasitesi ve breakthrough zamanı kromatografik işlemlerde önemli parametrelerdir. (Gezici 2004).

### ***Alıkonma Süresi ( $t_R$ )***

“Stokiyometrik nokta” olarak da bilinen  $t_R$ , kolonun teorik tabaka sayısının hesaplanmasında son derece önemli olan bir değerdir.  $t_R$  noktasında (Y) ve (X) ile temsil edilen alanlar birbirine eşittir. Kolon verimliliğinin bir ölçüsü olarak teorik tabaka sayısı kullanılır. Teorik tabaka sayısı besleme eğrisinden hesaplanır ve bunun için aşağıdaki yöntem izlenir:



**Şekil 2.23.** Alikonma zamanından teorik tabaka sayısının hesaplanması için kullanılan yöntem

Yukarıdaki grafikte,  $t_R$  noktasında maksimum değerine ulaşan bir Gauss eğrisinin yarısı görülmektedir. Bu maksimum noktada  $x$  – eksenine paralel bir doğru çizilip bu doğruyu bir ayna gibi düşünürsek, pikin diğer yarısının besleme eğrisinin  $t_R$  noktasından sonraki bölümünün ayna görüntüsü olduğunu fark edebiliriz. Aşağıdaki formülden teorik tabaka sayısı kolayca bulunabilir (Gezici 2004).

$$N = \left[ \frac{t_R'}{w} \right]^2 \cdot 5.54, \quad N = 16 \cdot \left[ \frac{t_R'}{w} \right]^2$$

$$\text{Düzeltilmiş Alikonma Süresi} = t_R' = t_R - t_m$$

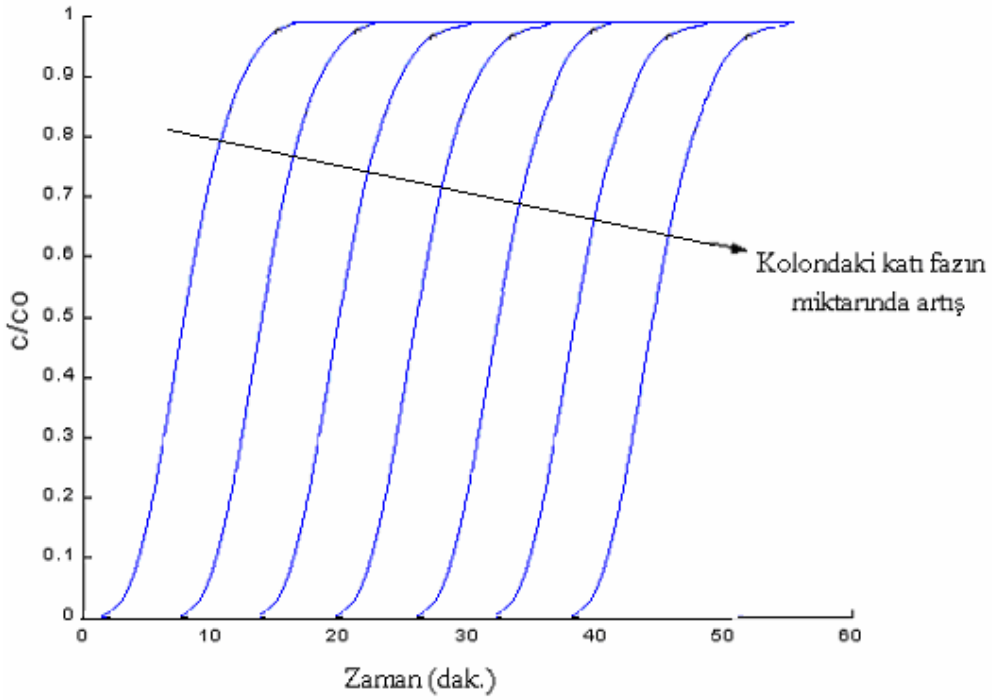
### **Toplam Süre ( $t_T$ )**

SPE işleminin tamamlandığı yani, hedef maddenin besleme çözeltisindeki konsantrasyonu ( $C_0$ ) ile kolondan çıkan çözeltideki konsantrasyonunun ( $C$ ) eşit olduğu andır. Bu noktada  $C/C_0$  oranı “1” e eşittir ve denge oluşmuştur. Ayrıca;  $t_m$  ile  $t_T$  arasındaki zaman diliminde elde edilen besleme eğrisinin yukarısında kalan alan, katı fazın toplam kapasitesi ile orantılıdır. Bu nedenle,

Toplam Kapasite = B + Z + Y dir (Gezici 2004).

Bazı deneysel parametrelerin besleme basamağına etkisini aşağıda açıklamaya çalıştık:

a) Kolondaki katı maddenin miktarı

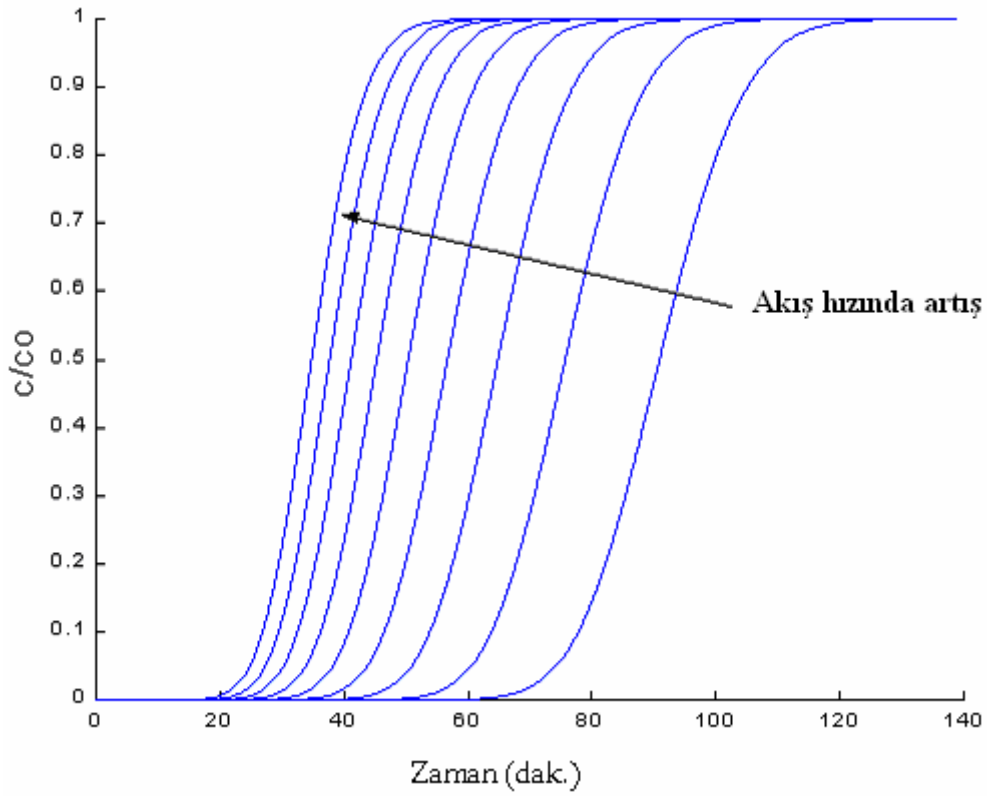


**Şekil 2.24.** Kolondaki katı faz miktarındaki değişim ile besleme eğrilerinin profilinde meydana gelen değişim

Kolondaki dolgu maddesinin miktarı artınca, breakthrough süresi ve toplam süre artar. Çünkü katı madde miktarının artması ile teorik tabaka sayısı ve dolayısıyla kolonun kapasitesi de artar ve SPE işlemi daha uzun bir sürede tamamlanır.

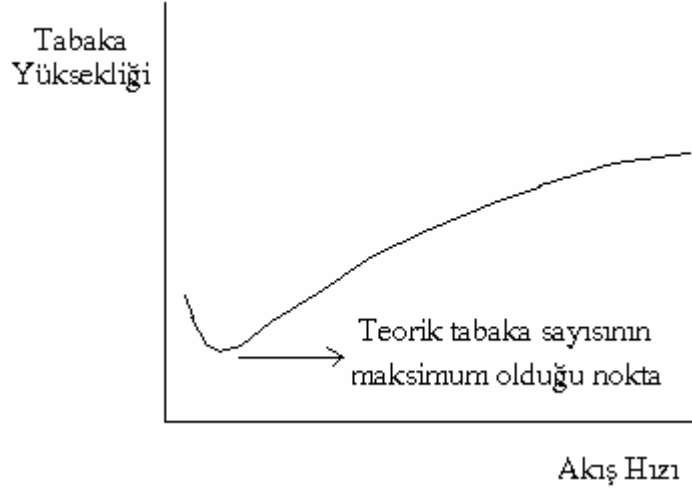


b) Çözeltinin kolona beslenme hızı



**Şekil 2.25.** Besleme çözeltisinin kolona beslenme hızı ile besleme eğrisinin profili arasındaki ilişki

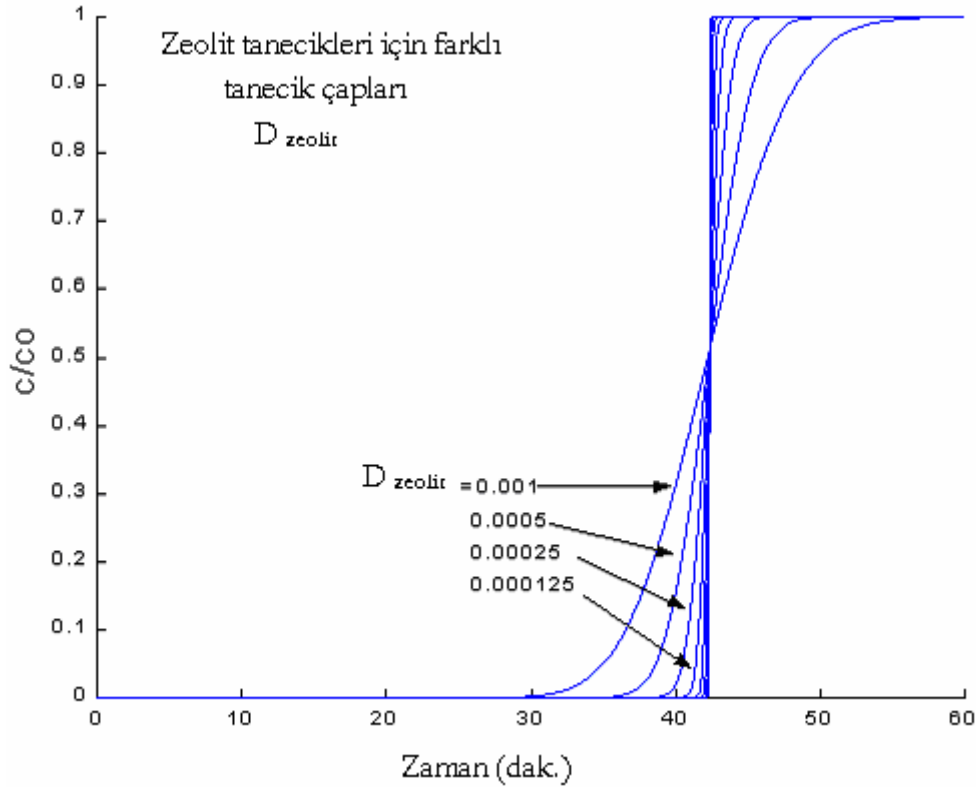
Besleme çözeltisinin kolona beslenme hızının azalması ile breakthrough süresi ve işlemin toplam süresi artar. Bunun nedeni, akış hızı ile teorik tabaka sayısının değişebilmesidir. Yukarıdaki grafikte, en sağdaki profil, teorik tabaka sayısının en yüksek olduğu bir işlem ile elde edilmiştir. Aşağıdaki şekilde, teorik tabaka yüksekliği ile besleme çözeltisinin akış hızı arasındaki ilişki verilmiştir. Tabaka yüksekliğinin en az olduğu noktada tabaka sayısı en fazla olacaktır ve dolayısıyla en yüksek ekstraksiyon verimi de bu noktada elde edilecektir. Teorik tabaka sayısı, kullanılan kolonun verimliliğinin bir ölçüsüdür (Gezici 2004).



**Şekil 2.26.** Teorik tabak yüksekliği ile numunenin kolona beslenme hızı arasındaki ilişki (Skoog, 1999)

*c) Kolondaki katı fazın tanecik boyutu*

Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, kolondaki katı fazın tanecik boyutu düşürüldükçe breakthrough süresi artmakta ve elde edilen eğriler daha dik bir profil sergilemektedir. Bunun nedeni, tanecik boyutunun azalması ile kolonda enine difüzyonun azalması ve böylece işlemin daha kısa sürede tamamlanmasıdır. Küçük tanecik boyutları ile elde edilen breakthrough eğrileri daha dik bir profil sergiler çünkü, kolonda enine ve boyuna difüzyon azalır. Ayrıca; tanecik boyutu küçüldükçe, hedef maddeler katı fazdaki aktif bölgelere daha kolay ulaşabilir ve bu da analiz süresinin kısılması, dik bir eğri profilinin elde edilmesi ve breakthrough kapasitesinin artması ile sonuçlanır. Tanecik boyutunun küçülmesi ile kolondaki teorik tabaka sayısı artar ve bu da ekstraksiyon verimini artırır (Gezici 2004).



Şekil 2.27. Katı fazın parçacık ebadı ile besleme eğrisinin profili arasındaki ilişki

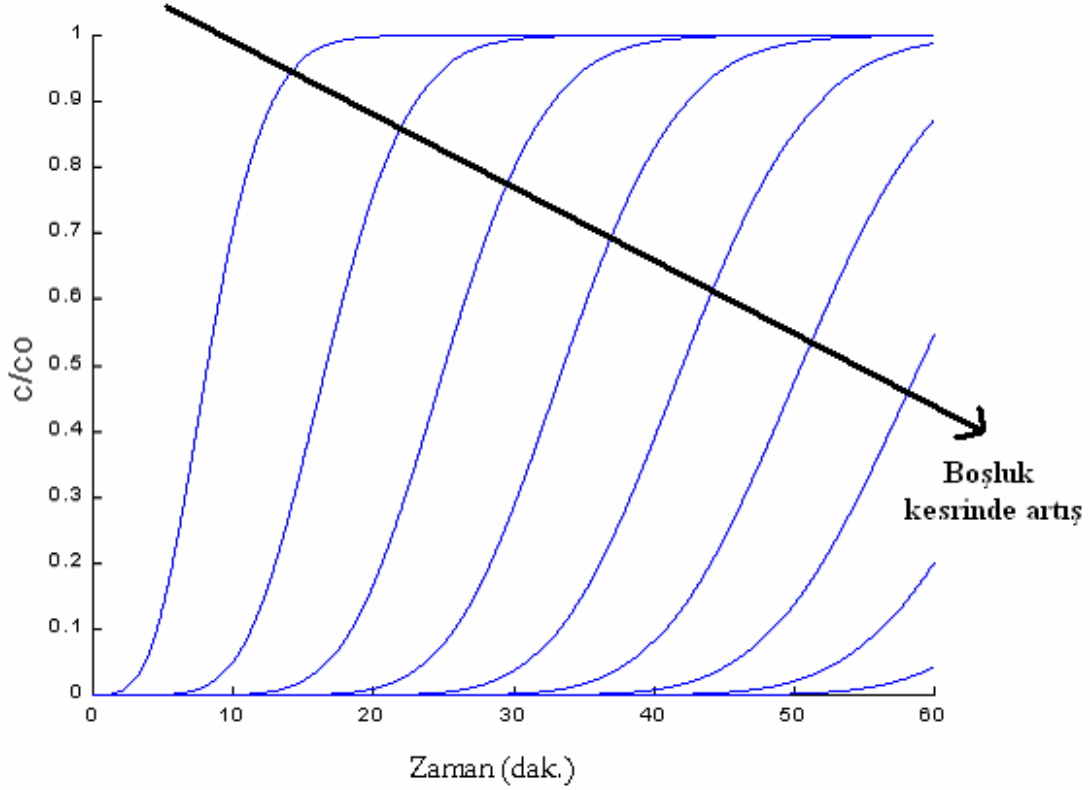
d) Kolondaki boş alan

Kolondaki boşluklar, bir kolonun dolgu maddesi ile ne kadar iyi doldurulduğunun göstergesidir. Boşluklar en az olacak şekilde doldurulmuş bir kolon ile yürütülen işlemler daha kısa sürede tamamlanır ve elde edilen eğrinin profili daha dik olur. Çünkü boşlukların kesri azaldıkça enine ve boyuna difüzyon ve ölü zaman da azalır. Boşluk kesri; dolu bir kolondaki boş hacmin boş kolonun hacmine oranıdır (Gezici 2004).

Kolondaki boşluklar, SPE işlemlerinin verimliliğini önemli ölçüde düşüren “kanallaşma” ya da neden olur. Kanallaşma (Eddy Akımları); kolondaki boşluklar nedeni ile hedef maddenin katı faz ile uygun bir şekilde etkileşememesidir. Çoğu zaman, kolonun kuruması sonucu bu durum ile karşılaşılır ve kanallaşma nedeni ile kolondaki katı faz ekstraksiyon işleminde maksimum kapasitesini kullanamaz.

Çözeltinin kolona beslenme hızı düşük olduğunda, madde kolonda ilerlerken kolondaki farklı yollardan kısa sürelerle de olsa geçer ve her molekül için akış hızı ortalama bir değere yaklaşır. Böylece, düşük hızlarda moleküller dolgu maddesi içerisinde farklı yollarda ilerleme nedeniyle önemli ölçüde dağılmazlar. Bununla birlikte, orta ve yüksek hızlarda ise difüzyonun ortalama hıza erişebilmesi için yeterli

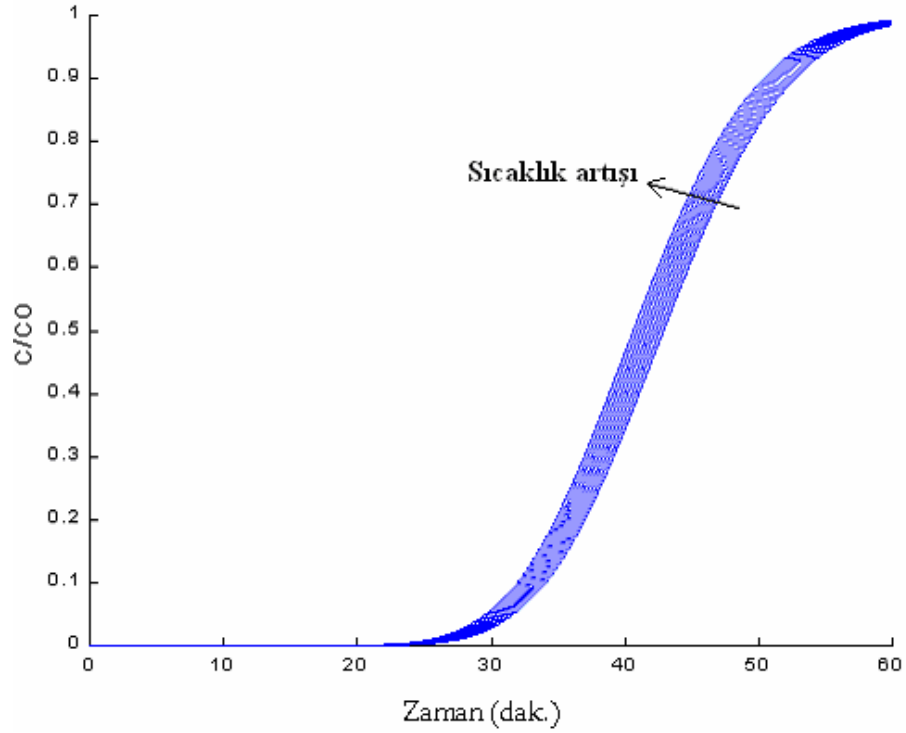
süre yoktur ve değişik yolların izlenmesinden dolayı bant genişlemesi meydana gelir. Bu da, Eddy akımı olarak bilinir. Ayrıca, parçacık ebadı büyük olan dolgu maddelerinin gözeneklerinde hareketli fazın birikmesi sonucu, bant genişlemesi meydana gelir. Bu durum, tabaka yüksekliğini arttırır (Skoog, 1999).



**Şekil 2.28.** Katı faz parçacıkları arasındaki boşluklar ile besleme eğrisinin profili arasındaki ilişki

#### e) Sıcaklık

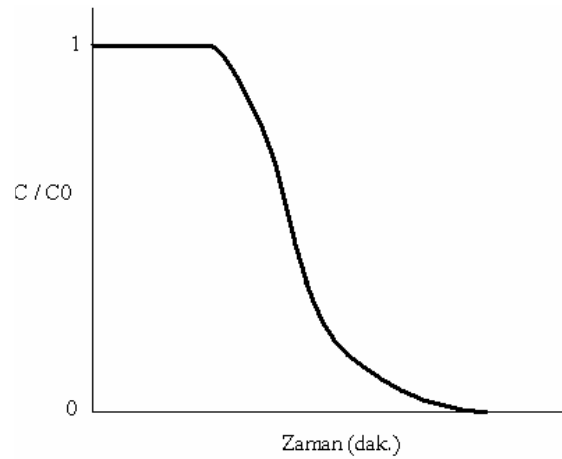
Difüzyon katsayısı ile kütle transfer katsayısı sıcaklığa bağlı olarak değişir. Aşağıdaki şekil öncekiler ile karşılaştırıldığında, sıcaklıktaki küçük değişikliklerin breakthrough süresini önemli oranda etkilemediği görülmektedir. Fakat, sıcaklık düştükçe, breakthrough kapasitesinin arttığı ve eğrilerin daha dik bir profil sergiledikleri görülmektedir (Gezici 2004).



Şekil 2.59. Sıcaklık ile belseme eğrisinin profili arasındaki ilişki

### 2.2.8.2. Yıkama basamağındaki breakthrough eğrisi

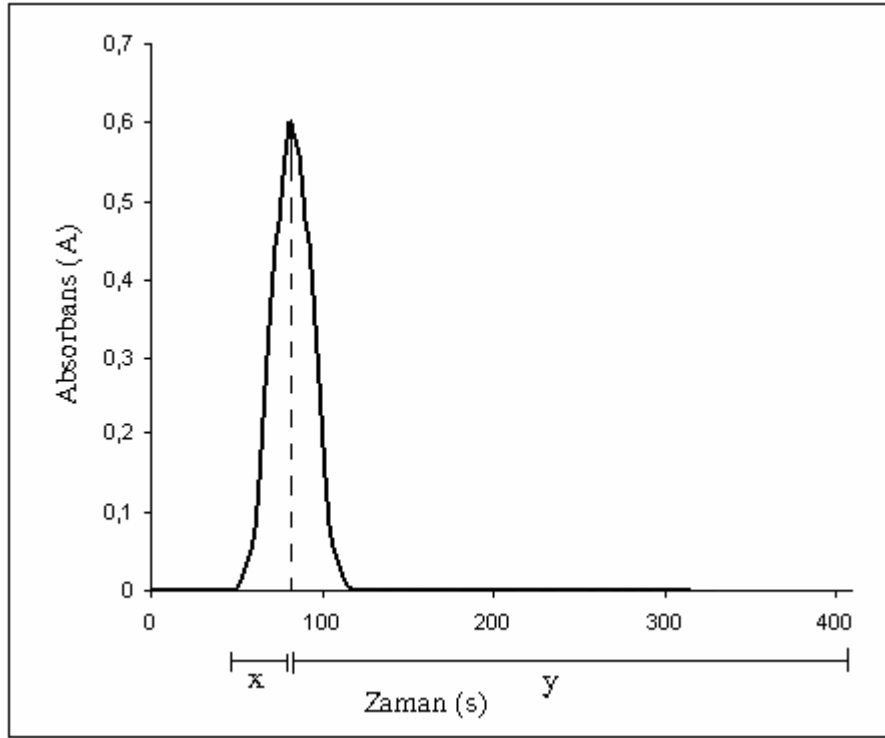
Yıkama basamağında zayıfça tutulmuş ve hiç tutulmamış türler uygun bir çözücü ile kolondan uzaklaştırılır. Bu esnada detektörde önce düz bir şekilde ilerleyen ve sonra inişe geçerek minimum değerine inen bir eğri elde edilir (Gezici 2004).



Şekil 2.30. Yıkama basamağında gözlenen breakthrough eğrisinin genel profili

### 2.2.8.3. Sıyırma basamağındaki breakthrough eğrisi

Sıyırma basamağında, kolonda tutulmuş türler uygun bir sıyırma reaktifi ile sıvı faza geçirilir. Bu basamakta, kolonda tutulmuş maddelerin katı faza olan ilgisi son derece düşük olmalı ve bu şartı sağlayan sıyırma reaktifleri kullanılmalıdır. Sıyırma işleminin sonucunda detektörde, elde edilen pikin simetrisi aşağıdaki şekilde x ve y ile temsil edilen sayısal değerlerin oranıdır ve bu değer “1” e ne kadar yaklaşırsa, simetri o kadar iyidir denir (Gezici 2004).

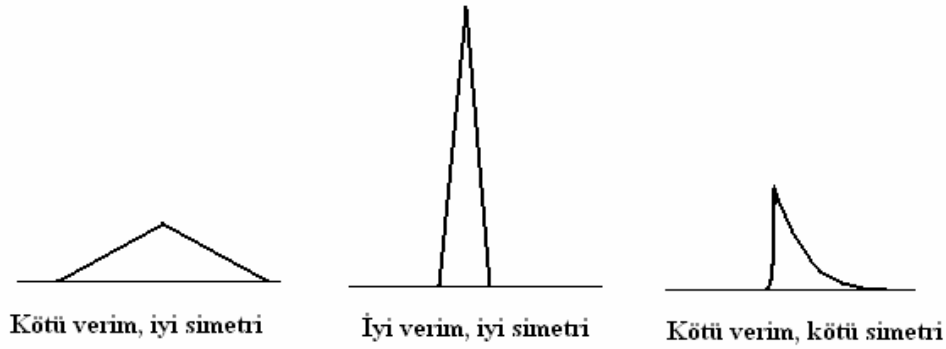


Şekil 2.31. Sıyırma basamağında gözlenen breakthrough eğrisinin genel profili ve simetrisi

$$\text{Simetri (s)} = y / x$$

“s” 1’den büyük ise bu, pikte kuyruklanma olduğu anlamına gelir. Kuyruklanma, pikin öne doğru yayılmasıdır ve bu çoğu zaman sıyırma reaktifinin etkin olmadığı durumlarda gözlenir (Gezici 2004).

Aşağıda, sıyırma piklerinin simetrisini ve verimliliğini açıklayan şekiller verilmiştir. Bu şekillerden de anlaşılacağı gibi, bir sıyırma işleminde simetri tek başına yeterli bir unsur değildir. Kolonda tutunmuş eşit miktarlardaki madde, 2. durumda tamamen sıyırılabilmişken, 1. durumda tamamen sıyırılmamış fakat pik, iyi bir simetri sergilemiştir. 3. durumda ise pikin kötü simetri sergilemesi ile birlikte, kolondaki madde tamamen sıyırılmamıştır. Bu da, kötü verimle sonuçlanmıştır (Gezici 2004).



**Şekil 2.32.** Sıyırma basamağında elde edilen piklerin verimliliği ve simetrisi

SPE işlemlerinde besleme, yıkama ve sıyırma basamaklarında gözlenen breakthrough eğrileri hakkında kısaca bilgi verdik. Şunu da belirtmek gerekir ki, bu işlemlerdeki eğrilerin elde edilebilmesi için her şeyden önce, hedef maddeye uygun bir detektörün seçilmesi ya da hedef maddeyi detektörde algılanabilecek bir forma dönüştürmek gerekir. Bu işleme türevlendirme denir. İki tür türevlendirme vardır:

- 1) Kolon girişinde türevlendirme (pre – column derivatization)
- 2) Kolon çıkışında türevlendirme (post – column deerivatization)

*1) Kolon girişinde türevlendirme*

Çözelti kolona girmeden önce uygun reaktifler ile karıştırılarak kolona gönderilir. Bu amaç için çoğu zaman ikinci bir pompa kullanılır ve karışma işlemi ile madde, detektörde algılanabilecek bir forma getirilmiş olur. Fakat bu türevlendirme türü pek tercih edilmemektedir. Çünkü hedef madde türevlendirme reaktifi ile kimyasal bir reaksiyona girerek özgün özelliklerini kaybetmiş olacaktır ve kolonda ekstrakte edilen madde hedef madde değil, hedef maddenin türevlendirme reaktifi ile oluşturduğu yeni bileşik olacaktır.

*2) Kolon çıkışında türevlendirme*

En çok kullanılan türevlendirme yöntemidir. Hedef maddeyi içeren çözelti kolona beslenir ve kolondan çıkan çözeltili uygun bir türevlendirme reaktifi ile etkileştirildikten sonra detektöre gönderilir. Bu yöntemdeki en önemli dezavantaj, türevlendirme işleminin tamamlanması için kolon çıkışına takılan reaksiyon bölmesinin uzunluğu nedeniyle piklerin yayılması ve kuyruklanmasıdır.

Metal iyonlarının UV – VIS. Spektrofotometresi ile tayin edilmesinde pikrat, EDTA vb. şelatlaştırıcılar yaygın olarak kullanılır (Gezici 2004).

### 2.3. HÜMİK MADDELER

Hümik asitler, bitki ve hayvan kalıntılarının ayrışmasıyla meydana gelen; proteinler, polisakkaritler ve polinükloitler gibi bileşiklere dönüşmeyen polikondanse moleküllerdir. Yerkürede toprağın veya suyun organik maddelerle beraber bulunduğu tüm yerlerde hümik maddeler de bulunur (Gezici 2004). Toprağın yanı sıra; nehirlerde, göllerde, okyanuslarda, çürümüş kalıntılarda, sedimentlerde, turba bataklıkları ve yumuşak kömür gibi birçok farklı kaynaktan, çeşitli konsantrasyonlarda bulunabilirler (Mayhew 2004). Meydana gelişleri sırasındaki biyokimyasal ve kimyasal etaplar tam olarak aydınlatılamamasına rağmen; bu maddelerin biyolojik materyallerin ayrışmasıyla oluştuğu bilinmektedir (Meng 1998).

Kömürlerde ve leonardite kaynaklarından alkali ekstraksiyonuyla elde edilen hümik asitler; aromatik ve hidro aromatik yapıları karboksil, fenolik hidroksil ve alkil grupları ihtiva eden, birbirlerine alifatik, alisiklik ve eterik bağlarla bağlanmış çok sayıda hidrofilik grup içeren büyük molekül ağırlıklı maddeler olduğu tespit edilmiştir.

Kömür oksitlendiği zaman alkaliler ile daha fazla ekstrakte edilebilir duruma gelmektedir. Genellikle alkalide çözünen kesime hümik asit, çözünmeyen kısımlara ise hümin ismi verilir (Mukher 1957).

Kömürün turba kademesi üzerinden oluşumu genellikle aşağıdaki şekilde açıklanır: Sıcaklığın yardımıyla turba önce linyite, sonra bitümlü kömüre ve son olarak da antrasite dönüştürülür. Bu dönüşüm süresince sıcaklık oldukça etkili olup, sıcaklığın bir sonucu olarak bu kademelerde fraksiyonlu distilasyon da rol alır. Kömürün oluşumunda genellikle mikroorganizmaların önemli bir rol üstlendikleri kabul edilir. Kahverengi kömürün (liniyit) oluşma şekli, fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından önemli farklılıklar gösterir. Bu nedenle linyitlerin hümik asit içerikleri de farklılık arz eder.

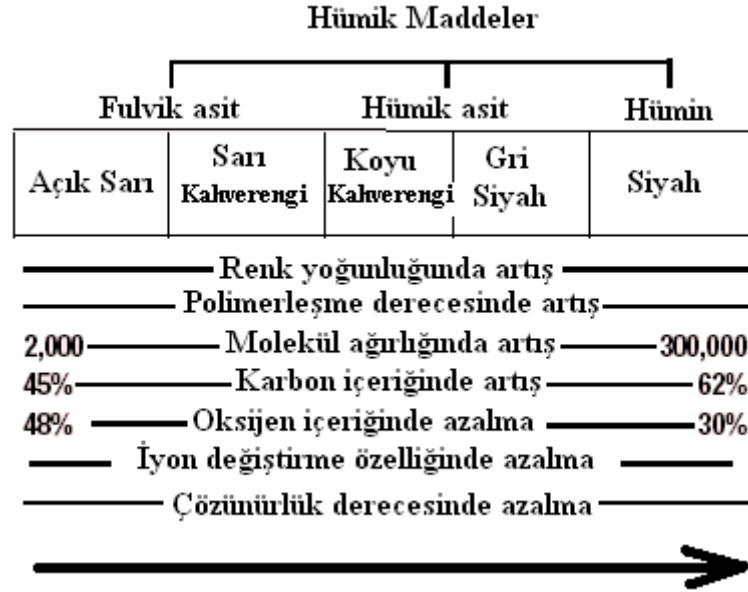
Hümik asitler, biyosferdeki değişimlerden sürekli olarak etkilenir. İyon şiddetinde veya pH değerindeki küçük değişimler; ester bağlarının ve hidrojen bağlarının kırılması gibi yapısal modifikasyonlara neden olabilir. Bu tür küçük doğal değişimler, hümik asitlerin kısmen ayrışmasına sebebiyet verebilir. Bu nedenle; doğal ortamlardan izole edilen hümik asitler ile kendi doğal ortamlarındaki hümik asitler asla aynı olmaz (Heise 1999).



Hümik maddeleri 3 alt grupta inceleyebiliriz.

- 1- **Fulvik asit:** Hümik maddeler herhangi bir pH değerinde suda çözünebilir fraksiyonudur. Ortalama molekül ağırlığı 1500`den küçük olup, hümik asitlerden daha polar karakterdedirler.
- 2- **Hümik asit:** Hümik maddelerin suda yüksek pH değerlerinde çözünen, fakat düşük pH değerlerinde ( $\text{pH} < 2.0$ ) çözünmeyen fraksiyonudur. Ortalama molekül ağırlıkları genellikle 2000`den büyük olup 5000 civarındadır. Elde edildiği kaynağa göre molekül ağırlığı birkaç yüz bin kadar olabilir.
- 3- **Hümin:** Hümik maddelerin bütün pH değerlerinde suda çözünmeyen fraksiyonudur. Ortalama molekül ağırlıkları hümik asitlerden oldukça yüksektir. Ayrıca; polariteleri hümik asitlerden daha düşüktür.

Hümik asit, fulvik asit ve hümin birer hümik madde fraksiyonu olmasıyla beraber, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklılık göstermektedir. Bu farklılıklardan bazıları aşağıda şematik olarak verilmiştir



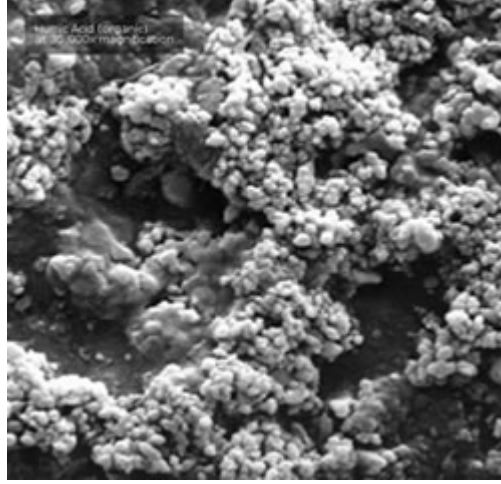
Şekil 2.33. Hümik madde türlerinin kabul görmüş karşılaştırmalı özellikleri (Stevenson, 1982)

Yukarıdaki 3 türden başka, hümik maddelerin Tanninler, Ligninler ve ulmik asitler gibi birçok alt birimi bilinmektedir (Gezici 2004).

Şunu belirtmek gerekir ki; yukarıda zikredilen fraksiyonlar birer saf madde olmayıp, her biri organik maddelerin çok karmaşık ve heterojen bir karışımıdır. Bugüne

kadar, hümik maddeleri saf bileşenler halinde ayırmayı amaçlayan tüm girişimler başarısızlıkla sonuçlanmıştır (Yanık 2004).

Alkali ile ekstraksiyon işleminde çözünme mekanizması tuz teşekkülü suretiyle gerçekleştiği bildirilmiştir ve çözünme mekanizması için karboksil gruplarının önemi açıklanmıştır. Parçacık ebadı çözünmeyi etkileyen önemli etkenlerdendir. Hümik asitlerin yapıları elde edildikleri maddenin cinsine göre farklılık gösterir (Kara 1989).



**Şekil 2.34.** Hümik asidin elektron mikroskobundan görüntüsü

Hümik maddeler; toprakta, havada, suda ve sedimentlerde hem çözülmüş hem de çözünmemiş halde bulunabilen maddelerdir. Bu makro moleküller; bitkilerden, su yosunlarından ve mikrobik maddelerden oluşur. Topraktaki hümik maddeler başlıca, vasküler bitkilerin artıklarının bozuşmasıyla oluşur. Sudaki hümik maddeler ise karadaki bozmuş bitki artıklarının nehir yataklarından suya taşınmasıyla veya su yosunları ve mikrobik biyokütlelerin suda bozuşmasıyla oluşmuştur. Hümik asitler; koloidal boyutlarda çökelen organik polielektrolitlerdir (Gezici 2004).

Hayvanlardan ve bitkilerden elde edilen birçok biyopolimerik madde, kuvvetli metal bağlayıcı olarak bilinir. Değerli metallerin geri kazanılması ve toksik metal kirliliklerinin uzaklaştırılması için biyopolimerlerin adsorban olarak kullanılması son yıllardaki derin araştırmaların konusu olmuştur (Jang 1990<sub>a</sub>-1991<sub>b</sub>). Ağır metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilen hümik maddeler; doğal olarak oluşan, biyojenik ve heterojen organik maddelerdir (Schnitzer 1972). Hümik maddeler su ve toprakta geniş çapta yayılmış bir durumdadır. Bu maddelerin, suda ve karada yaşayan bitkilerin ve fitoplanktonların dış metabolizmalarının bozuk ürünlerinin rasgele birleşmesiyle oluştuğu düşünülmektedir (Seki 1995).

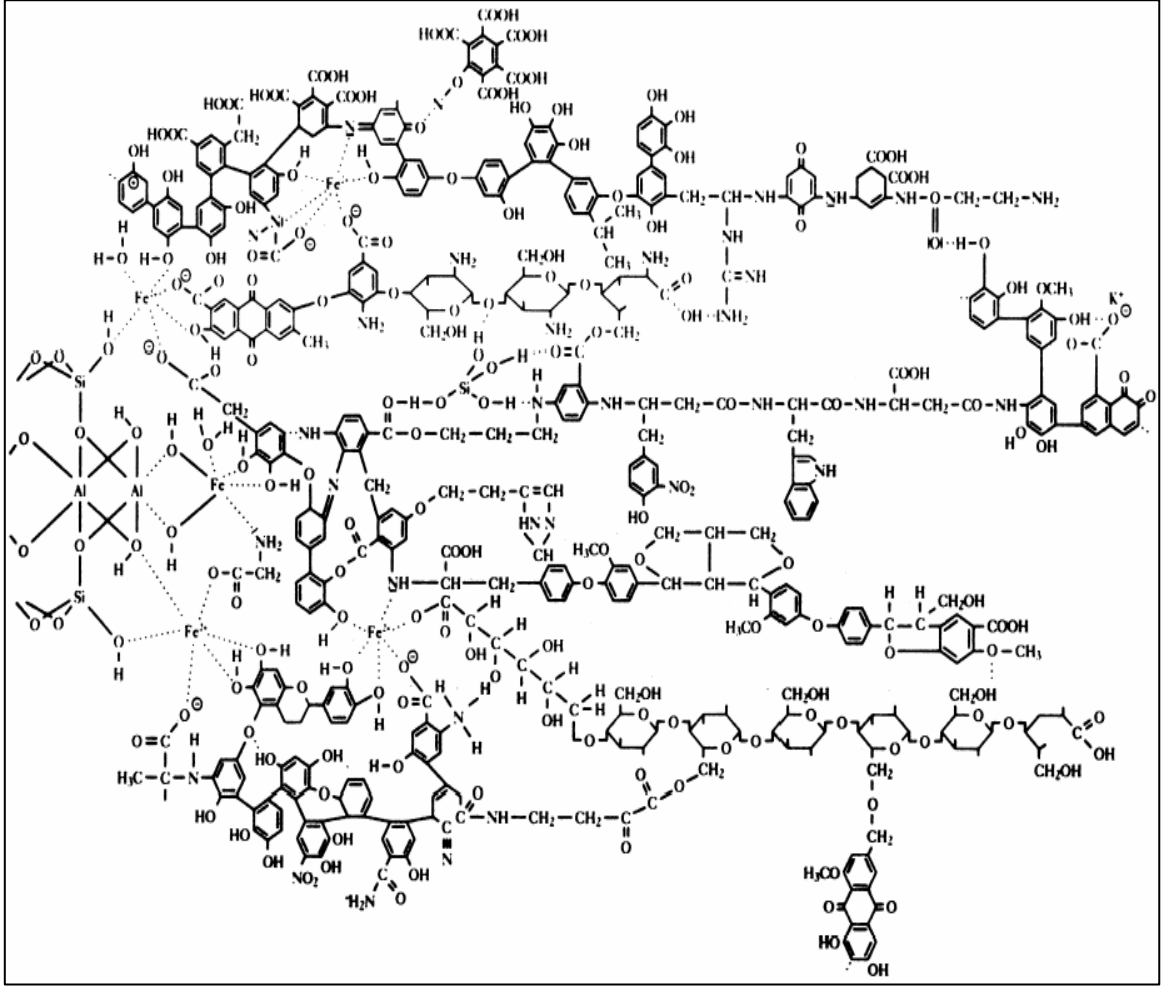
Terim olarak “humus”, Romalılar zamanına kadar geriye gider ve o zamanlar toprağı bir bütün olarak belirtmek için kullanılırdı. Daha sonraları bu terim, toprağın ve çürümüş kalıntıların organik madde içerikleri veya bu organik maddelerin farklı fraksiyonları için kullanıldığı gibi, çeşitli kompleks maddeler için de kullanılmıştır.(Gezici 2004)

Hümik maddelerin çevresel kirleticiler üzerine etkileri; maddelerin fizikokimyasal reaksiyonlarını (sorpsiyon, koagülasyon, asit-baz etkileşimleri ve kompleksleşme reaksiyonları gibi) ve kimyasal değişimlerini (yükseltgenme, indirgenme, hidroliz ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi) içerir (Hutchinson 1957). Sulu sistemlerde organik veya inorganik kirleticilerin hümik maddelere bağlanması, kirleticilerin hareketliliğini ve biyolojik kullanılabilirliğini değiştirebilir (Foissy 1983). Bir çok durumda, hümik maddeler ile birleşmiş toksik metaller düşük bir kullanıma ve daha düşük bir toksik etkiye sahiptir. Su ıslahı kimyası bağlamında hümik maddeler ile metal iyonları arasındaki etkileşme; hümik asitlerin uzaklaştırılmasını, kirlenmiş sudan toksik ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasını ve hümik maddeler ile dezenfektanlar arasındaki reaksiyonun hızını ve bu reaksiyonun ürünlerini potansiyel olarak etkileyebilir. Bu da; atık su için alternatif bir işlem sunmaktadır (Yanık 2004).

Hiç şüphesiz hümin; ağır metal iyonlarının geleceğiyle ilgili dikkatli bir ilgiyi hak etmektedir. Çünkü hümin; iyon değiştirme ve metal bağlama yeteneği olan suda çözünmez bir materyaldir. Hümik maddeler ve ağır metal iyonları arasındaki bağlanmaları göz önüne alırsak, hümik maddelerin ağır metal atıklarının geleceği üzerine etkisini anlamak için daha çok araştırma gereklidir (Yanık 2004).

### **2.3.1. Hümik Asidin Yapısı ve Elde Edilmesi**

Hümik asitler kompleks bir yapıya sahip olup yapıları tam olarak aydınlatılamamış organik moleküllerdir. Yapılarında, aromatik ve hidro aromatik yapılı karboksil, fenolik hidroksil ve alkil grupları ihtiva eden, birbirlerine alifatik, alisiklik ve eterik bağlarla bağlanmış çok sayıda hidrofilik grup bulunur.



Şekil 2.35. Hümik asidin molekül yapısı

Metal iyonlarının hümik maddeler üzerindeki koordinasyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek amacıyla, yapılan kapsamlı çalışmalar bu maddelerin yapısı ve fonksiyonel grupları üzerinde odaklanmıştır.(Yanık 2004)

Hümik maddeler, buldukları ortamın şartlarına göre moleküler yapılarını yeniden düzenleyebilme özellikleriyle, adeta bir bukalemuna benzerler (Mayhew 2004). Sulu ortamda geniş bir şekilde dağılmış olan hümik asitler, farklı şartlarda fulvik asidin ve hüminin özelliklerini sergiler. Hümik maddelerin toprağın her zeresinde ve suyun her damlasında bulunuyor olmalarına karşın, son 200 sene zarfında yapıları hiç kimse tarafından tam olarak tanımlanamamıştır.

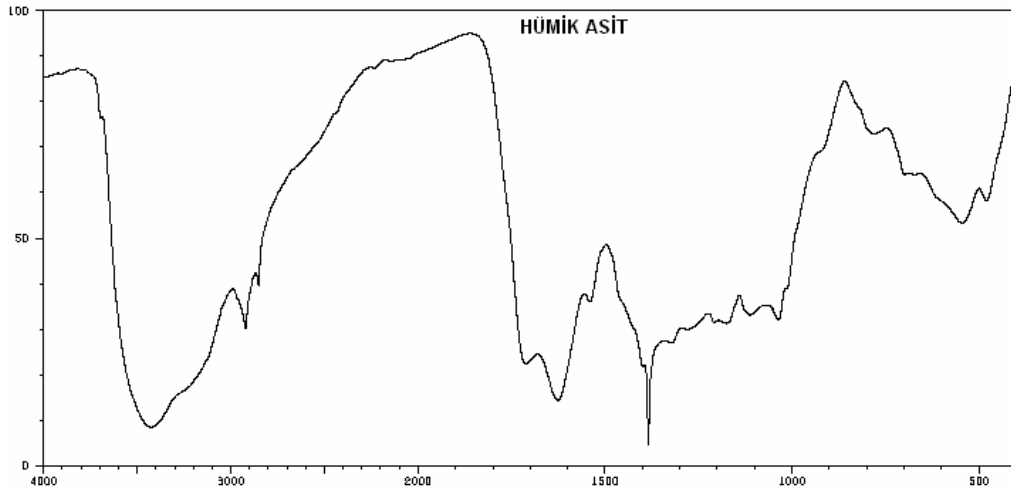
Alifatik ve aromatik birimlere bağı fonksiyonel gruplar üniform bir dağılım sergilemediklerinden, molekül ağırlıklarını daha detaylı bir şekilde belirtmek mümkün değildir.

**Tablo 2.4.** Hümik ve Fulvik asit için ortalama elementel analiz sonuçları

%	Hümik asit	Fulvik asit
<i>Karbon</i>	54-59	41-51
<i>Hidrojen</i>	3-6	4-7
<i>Oksijen</i>	33-38	40-50
<i>Azot</i>	0.8-4	0.9-3
<i>Kükürt</i>	0.1-1	0.1-4

Bu elementler; çok sayıda alifatik ve aromatik halkadan meydana gelen yapıda bir arada bulunurlar. Söz konusu alifatik ve aromatik halkalar birbirlerine karbonil, alkolik ve fenolik hidroksiller, karboksilatlar, aminler, amidler ve diğer fonksiyonel gruplarla bağlanmıştır. Bütün bu fonksiyonel gruplar, hümik asidi hem hidrofilik ve hem de hidrofobik bölgelere sahip bir molekül haline getirir (Chopin 1999), (Chopin 1997). Hümik asitlerin yapısında, kaynağına bağı olarak, çok düşük oranlarda fosforun da bulunduğu bilinmektedir. Ayrıca; doğal hümik asitler Ca, Mg, Cu ve Zn gibi metal iyonlarını da ihtiva etmektedir. Bu iyonlar, doğal ortamda hümik asit ile şelatlaşmış olarak bulunurlar.

Hümik asitlerdeki fonksiyonel gruplar, maddenin reaktifliği hakkında önemli bilgiler verir. Bu gruplar; ağırlıklı olarak oksijen içeren karboksil ve fenolik hidroksil gibi gruplar olup, IR spektroskopisiyle kolayca tayin edilebilirler.



**Şekil 2.36.** Hümik asidin IR-spektrumu

Hümik asitlerdeki bu grupların belirlenmesi, hümik asit ile metal iyonları arasındaki etkileşimlerin anlaşılması açısından son derece önemlidir ve bu işlem çoğu zaman potansiyometrik metotlar ile yapılır. Potansiyometrik metotlara bir alternatif; radyometrik metottur. Bu metotta; asidik hidrojenler  $^{14}\text{C}$ -diazometan ile türevlendirilir. Böylece; karboksilik asit grupları esterleştirilmiş ve fenolik gruplar eterleştirilmiş olur. Korunmuş fenolik  $-\text{OH}$  grupları daha sonraki hidroliz işlemlerinden etkilenmez. Permetillenmiş hümik asit ile fenolik hidroksil grupları korunmuş hümik asidin radyoaktifliklerindeki farklılıktan, reaktif gruplar kolayca hesaplanabilir (Heise1999).

**Tablo 2.5.** Kömürlerdeki bazı grupların IR absorpsiyon bantları (Kara H. 1988)

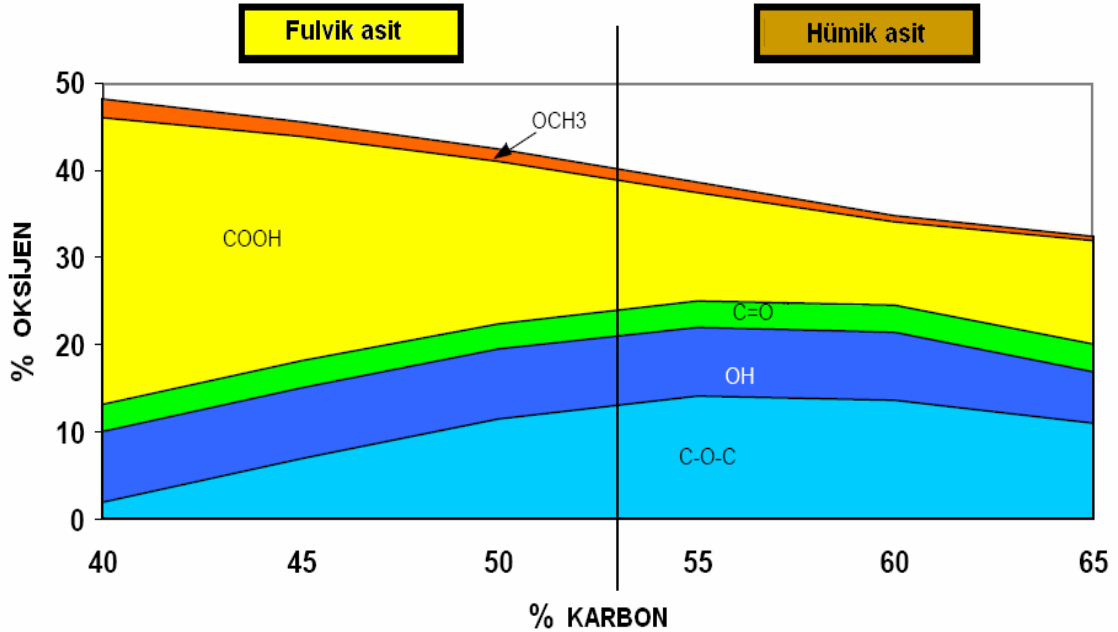
$\text{cm}^{-1}$	Fonksiyonel gruplar
3500-3300	O-H, N-H gerilme titreşimleri
3100-3000	Aromatik C-H gerilme bantları
2960-2850	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1720	C=O (karboksil) gerilme titreşimleri
1605	C=C (aromatik), C=O (kinon karbonilleri) ve hidrojen bağları
1450	$-\text{CH}_3$ asimetrik deformasyon, $-\text{CH}_2$ makas
1375	$-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ deformasyon ve eğilme bantları $-\text{C}-\text{O}$ gerilme, (fenoller ve alkoller)
1300-1100	$-\text{OH}$ deformasyon ve $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (alifatik ve aromatik) gerilme titreşimleri
1200-1000	C-O ve bazı inorganik bileşiklere ait (Si-O-Si) gerilme bantları
800-700	Aromatik C-H deformasyon bantları
780-700	Mono sübstitüent
680-900	Düzlem dışı deformasyon bantları
830-775	Disübstitüentler

## 2.3.2. Hümik Asidin Fizikokimyasal Özellikleri

### 2.3.2.1. Maddelerle etkileşme mekanizmaları

Hümik asit, geniş bir aralıkta değişebilen  $pK_a$  değerlerine sahip olduğundan, hümik maddelerin en önemli sınıfını teşkil etmektedir.  $pK_a$  değerlerinin geniş bir aralıkta olması, hümik asitlerin zayıf ve kuvvetli iyon değiştirici olarak davranabilmesine imkan tanır. Ayrıca; doğal polielektrolitik yapısı da, yüklü parçacıklar etrafında çift katmanlı bir difüzyon tabakasının büyümesini sağlar. Hümik asitteki kuvvetli asidik gruplar, aromatik halkaya fenolik -OH grubuna göre “orto” pozisyonunda bağlı olan karboksilatlardır. Bu karboksilatların kümelenmesi, elektrostatik alan etkisini doğurur ve bu etkinin sonucu olarak da, metal iyonlarının çok dişli mekanizmaya göre kuvvetle bağlanabileceği bölgeler oluşur. Kümelenmemiş karboksilatlar ile fenolik -OH grupları ise daha zayıf asidik gruplar olarak davranır. O halde; hümik asitlerde metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilecek 3 gruptan söz edilebilir:

- 1) Kümelenmiş karboksilat grupları (kuvvetli asidik bölgeler)
- 2) Kümelenmemiş karboksilat grupları (zayıf asidik bölgeler)
- 3) Fenolik ve alifatik -OH grupları (daha zayıf asidik bölgeler), (Davies 1997), (Filella 1990).



Şekil 2. 37. Hümik ve Fulvik asitlerdeki fonksiyonel gruplar

Hümik maddeler sadece geniş bir  $pK_a$  aralığında sergiledikleri asit-baz özellikleri bakımından değil, yapılarında bulunan molekül ağırlığı ve yük yoğunluğu farklı olan çapraz bağlı polimer karışımlarını içermesi bakımından da incelenmelidir. Çünkü bu yapılar, hem organik ve hem de inorganik yüzeyler ile etkileşmeye girebilirler (Buffle 1990).

Hümik asidin maddeler ile etkileşme mekanizmaları:

- 1- İyon Değişimi  $\longrightarrow$  COOH ve kısmen -OH grupları
- 2- Kompleks Oluşumu  $\longrightarrow$  COOH, -OH, -NR<sub>2</sub>, -SH, heterosiklik yapılar
- 3- Adsorpsiyon  $\longrightarrow$  Polar ve apolar yapılar
- 4- Redoks Tepkimeleri  $\longrightarrow$  Kinon ve hidrokion yapıları

ile gerçekleşir.

Hümik asitler organik ligandlar olup, metal iyonlarından lipofilik maddelere kadar birçok türün taşınmasında ve birikmesinde önemli bir rol oynar. Hümik asidin toprak katmanları arasında metal iyonlarının taşınmasında etkili olduğu ve bu iyonların bitkiler tarafından kullanımını kontrol ettiği tespit edilmiştir.(Gezici 2004)

Hümik maddelerin metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilme yetisi, birçok deneysel çalışma ile yeterince kanıtlanmıştır. Hümik maddelerin metal iyonlarıyla etkileşmesi, son zamanlardaki birçok yayının konusu olmuştur. Bu maddelerin, sudaki geçiş metallerini de kapsayacak şekilde metal iyonlarına karşı bir şelatlaştırma aracı olarak davrandığı bilinmektedir.(Yanık 2004).

Şelat halkaları içeren kompleksler, içermeyen benzer komplekslere göre daha dayanıklıdır. (Gündüz 1998). Hümik maddeler, şelatlama ile indirgenmiş katyonları kararlı hale getirebilir. (Yanık 2004)

Hümik asidin yapısında bulunan en önemli fonksiyonel gruplar, hiç şüphesiz –COOH gruplarıdır. Bu gruplar moleküle, metal iyonları ile şelatlaşabilme özelliği verir. Hümik asidin bu şelatlaşabilme özelliği, canlılar için son derece önemlidir. Çünkü; şelatlaşma ile;

- a) Metal iyonlarının çökmesi önlenmiş olur.
- b) Metal iyonlarının canlılar tarafından biyolojik kullanımı kolaylaşır.
- c) Ağır metallerin zehirleyici etkileri azaltılmış veya bertaraf edilmiş olur

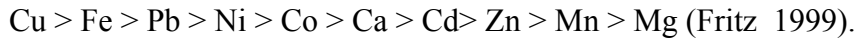
(Gezici 2004)

Metal iyonlarının hümik asit ile kompleks oluşturması, zararlı metal iyonlarının topraktaki ve sudaki tutulmasını ve hareketliliğini etkilediği için son derece önemlidir. 1994'te Tan, hümik maddelerin toplam asitliğinin karboksilik ve fenolik -OH



içeriklerinin toplamıyla ilgili olduğunu bildirmiş ve hümik maddenin katyon değiştirme ve kompleksleşme kapasitelerini göstermiştir. Yüksek bir toplam asitlik değeri, hem katyon değiştirme kapasitesinin ve hem de kompleksleşme gücünün yüksek olduğunun göstergesidir. Şelatlaşma kapasitesinin çok yüksek olmasından dolayı hümik asitler, metal kirliliklerine maruz kalmış göllerin ıslahında kullanılabilir (Tan 1994).

Ashok K. Pandey ve arkadaşları farklı hümik asit-metal iyonu komplekslerinin oluşum sabitlerini incelemişler ve kompleks kararlılıkları için şu sırayı vermişlerdir:



Hümik asitin kullanım alanları oldukça gelişmiş olup en yaygın kullanım alanı; toprakta bulunan mikro ve makro elementleri kompleks olarak tutmasından dolayı bitki gelişim düzenleyici şeklinde tarım sektöründe kullanılmasıdır.

Tüm kumlu toprakların çok aralıklı bir yapısı vardır. Aralıklı yapı ve kolay drenaj besinlerin toprak içinde aşağı doğru ilerlemesini sağlar Verimli topraklar organik madde miktarı bakımından zengindir. Organik maddeler yani humatlar toprağın besin maddelerini tutmasını ve bitkinin bunlardan daha rahat faydalanmasını sağlar. Humat moleküllerinin etrafı negatif yüklüdür ve uygulanan gübrelerdeki besin maddelerini tutar. Toprak organik maddesi, olan humik maddeler aynı zamanda su tutumunu da sağlar.

Hümik madde; aktif bir indirgenme-yükseltgenme sistemi olup, hümik asit için  $E^0$  değeri 0,70 V olarak hesaplanmıştır (1). Genel olarak, indirgeyen madde olarak davranır. Ayrıca hümik maddeler, şelatlama ile indirgenmiş katyonları kararlı hale getirebilir. Örneğin; şelatlaşmamış bir oksoanyon olan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  hümik asit tarafından şelatlaşabilen katyonik  $\text{Cr}^{3+}$  türüne indirgenir.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  türünün  $\text{Cr}^{3+}$  türüne indirgenmesine ilişkin yarı-reaksiyon, hümik maddenin varlığında sağa doğru meyillidir. Hümik maddeler aynı zamanda çözünebilen  $\text{VO}_3^-$  ve  $\text{MnO}_4^{2-}$  türlerinin indirgenmesinden de sorumludur (1). Bu türler, çözünebilen formdan şelatlaşabilen katyonik forma dönüşürler. Böylece; hümik maddelerin tehlikeli atıklarda bulunan şelatlaşabilen katyonlar üzerine olan özel etkisi; metalin türüne, hümik maddelerin doğasına ve asitlik-bazlık, yükseltgenme-indirgenme ve yarışan türler gibi kavramları kapsayan kimyasal ortama bağlıdır (Yanık 2004).

### 2.3.2.2. Çözünme özelliklerinin incelenmesi

Hümik asitlerin sulu çözelti ortamında metal iyonlarını tutabilmeleri, tutulan iyonların düşük pH'larda bırakılabilmesi, hem değerli metallerin geri kazanımı hem de rejenere edilebilme özellikleri hümik asitleri önemli kılmaktadır. Fakat bütün hümik madde kaynaklarından alkali ekstraksiyon yoluyla elde edilen humik ve fluvik asitler, pH>3 olan bütün sulu çözeltilerde az veya çok çözünürler ve bu özelliklerinden dolayı doğrudan adsorban olarak kullanılmaları mümkün değildir. Bu da; hümik asitlerin sulu çözeltilerde iyon değiştirici/adsorban madde olarak kullanımına önemli bir kısıtlama getirmektedir.

Sularda kirliliği oluşturan metal iyonlarının uzaklaştırılması bazı değerli metal iyonlarının geri kazanılması ve düşük konsantrasyondaki metal iyonlarının deriştirilmesi işlemlerinde kullanılacak olan hümik asitlerin istenilen çözünmez bir forma getirilmesiyle, sulu çözeltilerde adsorban olarak kolayca kullanılabilme imkanları sağlanmış olur.

Hümik asidin sulu ortamda çözünme özelliğinin azaltılması;

1- Hümik asidin “çözünürsüzleştirilmesi”

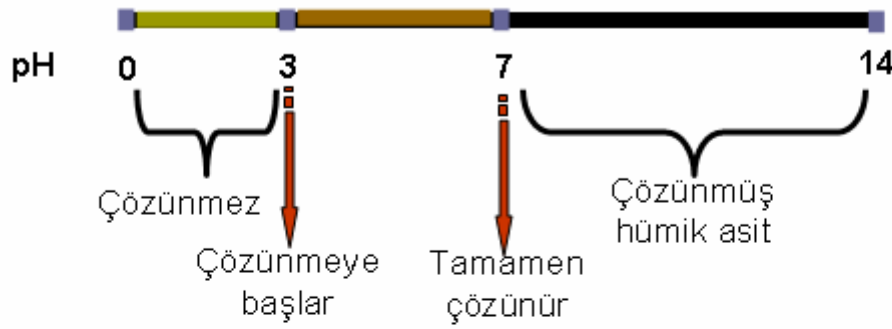
2- Hümik asidin katı bir destek maddesine immobilize edilmesi

3- Hümik asidin çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile modifiye edilmesi

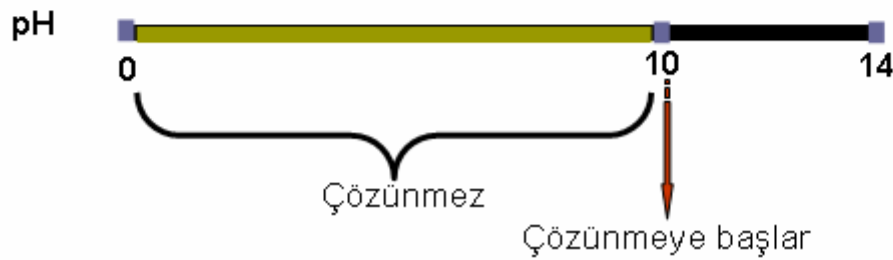
ile gerçekleştirilebilir.

Seki ve Suzuki hümik asitleri 330 °C'ta 1,0 saat ısıtarak, molekülde bulunan karboksil ve fenolik hidroksil grupları arasında bir kondensasyon reaksiyonu meydana getirmişlerdir. Gerekli işlemler yapıldıktan sonra ürünün geniş bir pH aralığında kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. Bu işlem, aktif – COOH gruplarının sayısını hiç şüphesiz azaltmaktadır. HA ve IHA'nın 0,1 F HNO<sub>3</sub> ve 0,1 F NaOH ile yapılan titrasyon eğrilerinden, HA ve IHA üzerindeki toplam asidik grup sayısının sırasıyla  $3,40 \cdot 10^{-3}$  ve  $2,60 \cdot 10^{-3}$  olduğu tayin edilmiş ve kondensasyon reaksiyonundan sonra HA üzerindeki asidik grupların %25'inin kaybolduğu belirtilmiştir. Yapılan analizler sonucunda; HA üzerinde iki tip asidik grubun bulunduğu (-COOH ve fenolik –OH) ve çözünürsüzleştirme işlemi sonucunda asidik grupların metalle olan kompleksleşme sabitinin hemen hemen hiç değişmediği tespit edilmiştir (Seki 1995).

### Hümik asidin sulu ortamda pH'ya bağlı olarak çözünme özelliği



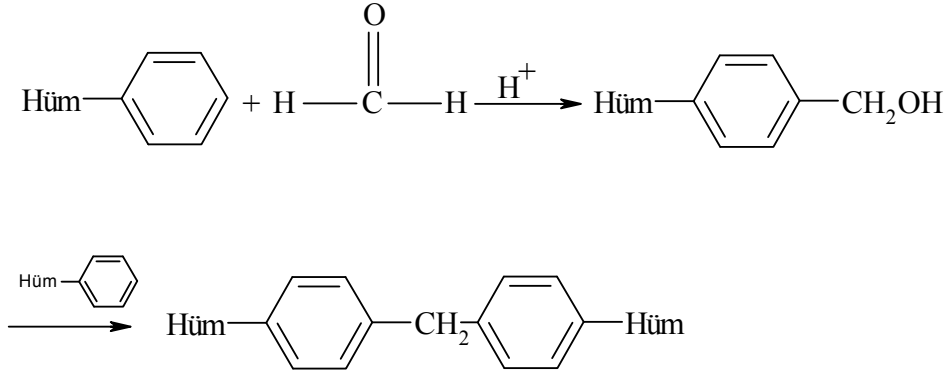
### İmmobilize edilmiş hümik asidin sulu ortamda pH'ya bağlı olarak çözünme özelliği



Katı tanecikler üzerinde tutturulmuş hümik asitler, çözüldüden metal iyonlarını ve/veya ksenobiyotik organiklerin eser miktarlarını geri kazanmak için yüksek kapasiteli ve seçimli tutucu olarak da kullanılabilirler. Ağır metal iyonlarını geri kazanmak için hümik asitler sırasıyla; hematit taneciklere, anyon değiştirici reçinelere ve alginat jellere tutturulmuşlardır [Ho ve Miller(1985), Heitkamp, Wagener, (1982), Seki ve ark., (1990)].

Birçok araştırmacı tarafından hümik asitlerin silika tanecikleri üzerinde tutturulması incelenmiştir[Bulman, Szabo, (1991), Guzzi ve ark.(1992)]. Mükemmel mekanik dayanımları, yapısal parametrelerinin iyi kontrolü (yüzey alanı, gözenik boyutu, tanecik şekli ve tanecik boyutu) ve kimyasal karalılığı nedeniyle silika ve türevleri kromatografide yaygın olarak kullanılmaktadır. Eğer hümik asitler silika üzerinde başarılı bir şekilde tutturulabilirse, uygulamaların geniş bir dağılımı ortaya çıkabilir. Yapılan incelemelerin çoğunda hümik asitlerin aminopropil silika üzerinde adsorplandığı bildirilmiştir [Bulman, Szabo, [1991], Szabo ve ark. (1992)]. Koopel ve çalışma arkadaşları; silika üzerine hümik asitleri tutturmanın bazı yollarını incelemişler ve yeni metotlar geliştirmişlerdir (Kopal 1996).

Hümik asitlerin modifikasyonu; çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile hümik asidin yapısında değişikliklerin meydana getirilmesiyle, çözünme özelliğinin azaltılmasını kapsar. Hümik Asitin Formaldehit İle Modifikasyonu;



şeklinde.

Hümik asitler metal iyonlarını başlıca 3 mekanizmaya göre tutar:

- 1) İyon değişimi
- 2) Kompleks oluşumu (şelatlaşma)
- 3) Adsorpsiyon

İyon değiştirici maddeler; pozitif veya negatif yüklü türleri, çevredeki sulu ortamda bulunan aynı işaretli yüklü türler ile değiştirebilen çözünmez katılardır (Yanık 2004). Hümik asitlerdeki asidik karboksil grupları, metal iyonlarının elektrostatik olarak bağlanabileceği bölgelerdir. Karboksil grupları, hümik asit molekülünde zayıf, orta kuvvette ve kuvvetli katyon iyon değiştirici bölgeler teşkil eder(Gezici 2004).

Metal iyonlarının hümik asit ile kompleksleşmesi 4 şekilde gerçekleşebilir:

- 1) Karboksil ve fenolik hidroksil grupları arasında metal iyonunun şelatlaşması
- 2) İki karboksil grubu arasında metal iyonunun şelatlaşması
- 3) Bir karboksil grubuyla metal iyonunun kompleksleşmesi
- 4) Fenolik hidroksil ve fenolik eter grupları ile metal iyonunun kompleksleşmesi (Pandey, 1999), (Sahu, 1996).

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  gibi inorganik bileşenlerin doğal sulardaki yaygın dağılımı, bu iyonların insan sağlığı üzerine olası fizyolojik etkilerine ilgi duyulmasına yol açmıştır.  $\text{Cu}^{2+}$ ; GI rahatsızlığı, karaciğerin hasar görmesi ve anemi gibi akut etkilere neden olur. Ayrıca;  $\text{Cu}^{2+}$  içme suyunun tadını da etkiler. Demirin oksidatif ürünleri, suya bulanıklık verip, giysilerin yıkama ve ütüleme işlemleri ile lekelenmesine yol açar.

İnsanlar üzerine potansiyel etkilerinden dolayı bu metal iyonlarının içeriği, Birleşik Devletler Çevre Koruma Örgütü tarafından belirlenen “maksimum kirlilik seviyesinden” daha düşük olmalıdır(Yanık 2004).

Metal iyonlarının hümik aside tutulmasını etkileyen unsurlar şunlardır:

- 1) Metal iyonunun sertliği/yumuşaklığı
- 2) Oluşan kompleksin termodinamik kararlılığı
- 3) Ligand Alan Kararlılık Enerjisi
- 4) Sistemdeki bağların oluşum ve kırılma hızı
- 5) Stereokimyasal etkiler
- 6) Yerdeğiştirme reaksiyonunun mekanizması (Rodrigues, 1986).

### **2.3.3. Hümik Asitlerin İmmobilizasyonu**

İstenen fizikokimyasal işlemi gerçekleştirebilmeye elverişli fonksiyonel gruplara sahip bir maddenin, bazı fiziksel özellikler açısından kendisinden daha üstün katı bir destek maddesine, uygun bir yöntem ile tutturulmasıdır.

İmmobilizasyon iki şekilde gerçekleştirilebilir:

- 1- Fiziksel adsorpsiyon ile
- 2- Kimyasal reaksiyonlar ile

#### **2.3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon ile immobilizasyon**

Hümik asit katı destek maddesinin yüzeyine zayıf Van der Waals etkileşimleri ile bağlanır. Zayıf etkileşimler nedeniyle, hümik asidin çözünürlüğü kısmen azaltılabilir

#### **2.3.3.2. Kimyasal reaksiyonlar ile immobilizasyon**

Hümik asitteki fonksiyonel gruplar ile katı destek maddesindeki fonksiyonel gruplar arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleştirilir ve sonuçta katı destek maddesi ile hümik asit arasında kimyasal bir bağ oluşur. Etkileşmelerin kuvvetli olması nedeniyle, hümik asidin çözünürlüğü önemli oranda düşürülebilir

Toprak ve sudaki ağır metaller, belirli konsantrasyon seviyelerinden sonra canlılar üzerinde olumsuz etkiler bırakır. Bu iyonları tayin edebilmek için iyonların deriştirilmesi gereklidir. Ağır metal iyonlarının iyon değişimi, kompleks oluşumu ve

adsorpsiyon mekanizmaları ile tutabilme özelliğine sahip immobilize hümik asitlerin kullanılması ile metal iyonlarının geri kazanılması, uzaklaştırılması ve zenginleştirilmesi gibi işlemler yürütülebilir.

#### 2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından kaynaklanır. Bu ara yüzey bir sıvı ile gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilir.

Sıvı ya da gaz moleküllerini yüzeyde tutan maddeye **adsorplayan**, katı yüzeyinde tutunan maddeye **adsorplanan** denir.

Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir. Herhangi bir fazda bulunan atom veya moleküller, diğer fazdaki atom veya moleküller arasında homojen şekilde bu olaya “adsorpsiyon” denir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyorsa buna da sorpsiyon denir.

Adsorpsiyonda temel mekanizma adsorbe olacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına değil bunun kimyasal tabiatına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere (asitle yıkama, fırınlama v.b.) de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri çok fazladır (Berkem ve ark., 1994).

Gazların katılar tarafından adsorplanmasının incelenmesi sonucunda başlıca iki tip adsorpsiyon varlığı saptanmıştır; bunlar fiziksel adsorpsiyon ve aktive edilmiş adsorpsiyonda denilen kimyasal adsorpsiyondur (Berkem 1986).

Fiziksel adsorpsiyonda bağlanma kuvvetleri London dağılma kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri gibi van der Waals kuvvetleri şeklindedir. Bu etkileşimler uzaktan etkilidir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisi ile aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilir ve tek mik hareket şeklinde dağıtırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır.(Ünlü 2004)

Kimyasal adsorpsiyon ise adsorban ve adsorbe olan madde arasında elektron alışverişinin sebep olduğu kovalent bağları içerir. Kimyasal adsorpsiyonda moleküller ve

atomlar yüzeye yapışırlar ve substrat yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar.

Fiziksel adsorpsiyon daima tersinirdir, kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal kuvvetlerle bağlıdırlar ve adsorbanın yüzeyinde hareket edemezler. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engeli aşmaları gerekir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$  daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiği için adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi  $\Delta S$  de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin ( $\Delta H$ ) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde, hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun belirgin bir özelliği düşük sıcaklıklarda (2-5 kcal/mol) gerçekleşmesidir. Kimyasal adsorpsiyonda yüksek adsorpsiyon ısı (20-50 kcal/mol) mevcuttur (Öztüre 1999).

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Adsorplanan madde adsorbanın üzerinde tek moleküllü bir tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna tek moleküllü adsorpsiyon veya tek tabaka adsorpsiyonu, madde çok moleküllü tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna çok moleküllü adsorpsiyon veya çok tabaka adsorpsiyonu adı verilir (Gezici 2004).

Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerinde adsorpsiyonunda durum böyledir. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir ve gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğilimi bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals

kuvvetleri tabiatı gereği spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlarda maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir (Yanık 2004).

Yüzeyle en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kemisorpsiyon için tipik olarak fiziksel adsorpsiyondan daha kıssadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir. Kemisorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların var olması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesinin bir nedenidir (Atkinson 1990). Örneğin hidrojen platin üzerinde parçalandığı zaman hidrojen atomlarına ayrışır. Platin bu sebeple hidrojenlenme tepkimeleri için bir katalizördür (Mortimer 2004).

Adsorplanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanırlar. Bazen bir katı, bir madde için çok iyi bir adsorban olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması, birçok konuda uygulama alanı bulmuştur. Örnek olarak; kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon kromatografisi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır ve birçok organik ve inorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır. İkinci bir kullanım alanı da genellikle polar moleküllerden oluşan zehirli gazların, adsorban olarak aktif kömürün kullanıldığı gaz maskeleri ile tutulmasıdır. Aktif kömür zehirli gazları havaya göre seçimli olarak adsorbe eder. Gaz maskelerinde kullanılma sebebi budur (Gezici 2004).

#### **2.4.1. Adsorban Maddeler**

Mealler ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metel filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genellikle gözenek adı verilir. Genişliği 2nm den küçük olanlara mikro-gözenek, 2nm ile 50nm arasında olanlara mezo-gözenek, 50nm den büyük olanlara ise makro-gözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözeneklerin büyüklük dağılımına



adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Yanık 2004).

#### **2.4.2. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu**

Bir çözeltilde çözünmüş madde ve çözücü, katı tarafından adsorplanabilir.

Çözünmüş bir maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir:

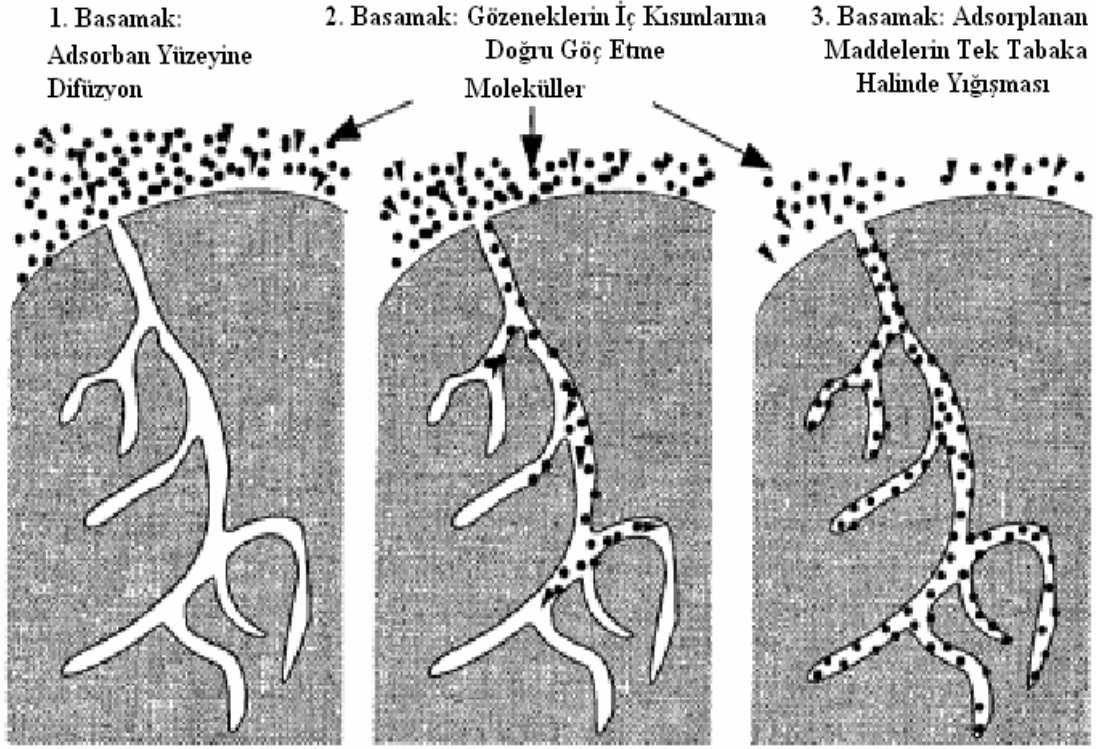
- A. Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon,
- B. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

##### **A. Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon**

Bir çözeltilde çözünmüş bir madde yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılım gösterebilir. W. Gibbs tarafından şu sonuç bulunmuştur: yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki konsantrasyonları sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini arttıran maddelerinki ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyonun pozitif, ikinci halde ise negatif olduğunu ifade etmiştir.

##### **B. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon**

Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise, birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltilde bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki elektrik yükü sebebiyle yüzey, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar (Berkem 1986, Ünlü 2004).



**Şekil 2.38.** Adsorpsiyon işlemi süresince adsorplanan maddelerin adsorban katının gözeneklerinde ilerlemesi

### 2.4.3. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

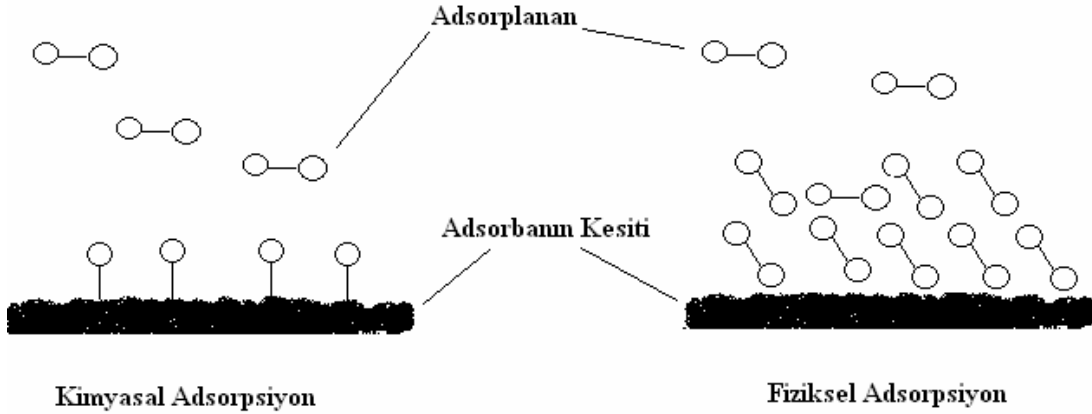
Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır.

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler biyolojik arıtılmadan tesisten çıkarılır. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması
- Deterjan kalıntılarının uzaklaştırılması
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel özel organik maddelerin uzaklaştırılması
- TOK ne klor ihtiyacının azaltılması
- Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır (Şengül ve Küçükgül 1997, Kılınç 2005).

#### 2.4.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

1. *Fiziksel adsorpsiyon:* Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri etkisiyle gerçekleşir. Çok yaygın olan bu adsorpsiyon türünde, hemen hemen bütün katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır (Şengül ve Küçükgül 1997, Göçhan 1998, Çabukcu 1998, Kılınç 2005).



Şekil 2.39. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon

Bir adsorbanın adsorplama kapasitesini etkileyen parametreler şunlardır:

- Yüzey alanı
- Gözenek Boyutu
- Polaritesi

2. *Kimyasal Adsorpsiyon:* Kimyasal adsorpsiyonda katı ve adsorplanacak çözünen arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur. Bu adsorpsiyon türünde bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ve sıvılar da adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon yüksek

sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Ayrıca rejenerasyonu da oldukça zordur. Çevre mühendisliğinde kimyasal adsorpsiyon çok az kullanılırken fiziksel adsorpsiyon oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Şengül ve Küçükgül 1997, Göçhan 1998, Çabukcu 1998, Kılınç 2005).

3. *İyonik Adsorpsiyon:* iyonik adsorpsiyon, Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle,, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbanların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ve adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Çünkü adsorpsiyon bu değerlere göre seçimli olarak oluşur. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. İyon değişimi, katılar ve elektrolit çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimidir (Göçhan 1998, Çabukcu 1998, Kılınç 2005).

Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardı ardına görülebilirler.

#### **2.4.5. Adsorpsiyon İzotermi**

İzoterm; sabit bir sıcaklık ve basınçta adsorlanan maddenin denge konsantrasyonuna karşı adsorbanın kütle birimi başına adsorplanan madde miktarının karakteristik bir eğrisidir. Adsorpsiyon verileri adsorplanan maddelerin değişik konsantrasyon aralıkları için çeşitli adsorpsiyon modelleri kullanılarak yorumlanabilir. Bu modeller arasında adsorpsiyon yoğunluğunu (birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarı) maddenin çözelti fazındaki denge konsantrasyonuyla ( $C_e$ ) ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izotermi en bilinen modelleridir (Ünlü 2004).

##### **2.4.5.1. Freundlich izotermi**

Freundlich eşitliği izotermal adsorpsiyon için uygulanır. Bu eşitliği heterojen yüzey enerjilerinin özel bir durumudur. Langmuir eşitliğinde enerji terimi olan  $b$  Freundlich eşitliğinde (adsorpsiyon ısısındaki ani değişimler dolayısıyla ) adsorplanmış yüzeyin ( $q_e$ ), bir fonksiyonu olarak değişir. Freundlich izotermi orijinalinde temel bir eşitlik olarak türetilmiştir. Ancak daha sonra Freundlich eşitliğinin, adsorpsiyon enerji

değeri  $\Delta G$  ile  $\Delta G+d \Delta G$  arasında değişen bir bağın oluşma ihtimali varsayımından hareketle de türetilbileceği gösterilmiştir. Bu ihtimal  $\exp(-\Delta G/RT)$  ile doğru orantılıdır.

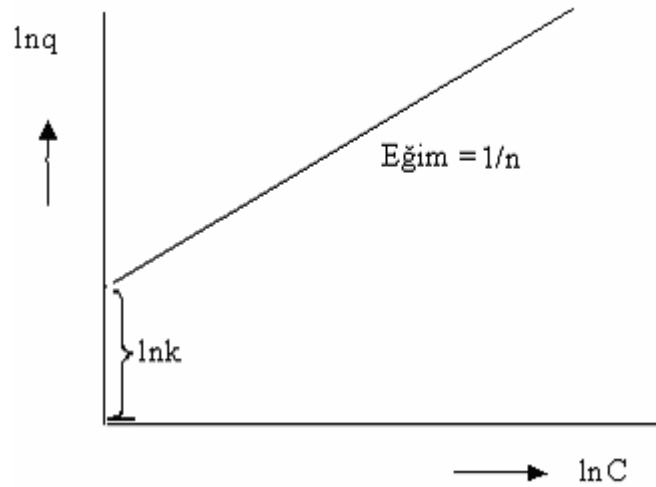
Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

$$q = kC^{1/n}$$

Burada  $q$ , 1g katının adsorbe ettiği madde miktarı;  $C$ , adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonu;  $k$  ve  $n$  de ampirik parametreleri göstermektedir. Yukarıdaki bağıntı;

$$\ln q = \ln k + 1/n \cdot \ln C$$

Şeklinde gösterilebilir ve  $\ln q$  ile  $\ln C$  arasında bir grafik çizilirse, şekilde görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan  $\ln k$  (dolaylı olarak  $k$ ), doğrunun eğiminden de  $n$  sabiti bulunabilir (Pekin1996).



Şekil 2.40. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik

Freundlich izotermi katı yüzeyin doygunluk halini değil sonsuz yüzey kaplama durumunu matematiksel olarak ifade eder (Reed ve atsumato1993).

Freundlich tipi bir adsorpsiyon izotermi adsorban düzeyinin heterojenliğinin bir göstergesidir. Langmuir tipi bir adsorpsiyon ise yüzeyin homojenliğinin bir göstergesidir (Reed ve matsumato 1993; Jain ve Sharma 2002).

### 2.4.5.2. Langmuir izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881 – 1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir.

Langmuir, teorik düşüncelerinden hareket ederek ve

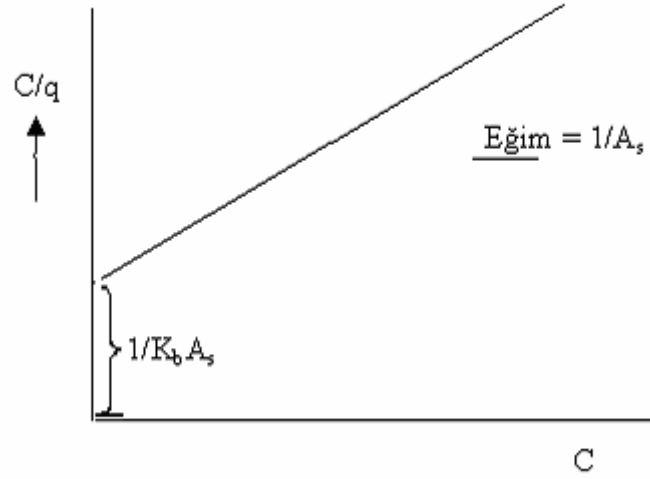
- Adsorpsiyon tek moleküldür,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dentedir,
- Adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır,

kabullerine dayanarak adsorpsiyon için kendi adı ile bilinen bağıntıyı önermiştir (Berkem, A. R., 1984).

$$C/q = 1/K_b A_s + C/A_s$$

Burada;  $K_b$  ve  $A_s$  sırasıyla adsorpsiyon bağlanma sabiti (L/mmol) ve doygunluk kapasitesidir (mmol/g adsorban).  $C/q$  ile  $C$  arasında grafik çizilirse aşağıdaki şekilde görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun eksenini kestiği noktadan  $1/K_b A_s$ , doğrunun eğiminden de  $1/A_s$  değerleri bulunarak  $K_b$  ve  $A_s$  değerleri hesaplanır.

Langmuir izoterm denklemi, hepsi aynı enerjiye sahip olan, adsorban yüzey üzerinde bulunabilen sabit bir sayıda olanlar ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımları temeli üzerine geliştirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır. Adsorpsiyonun ilerleme hızı, belli bir konsantrasyonda adsorbe olabilecek miktar ve adsorbe olmuş miktar arasındaki fark olan ve adsorplanacak madde hareketini oluşturan kuvvetle orantılıdır. Denge konsantrasyonunda bu fark sıfırdır (Baran 2004).



**Şekil 2.41.** Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır:

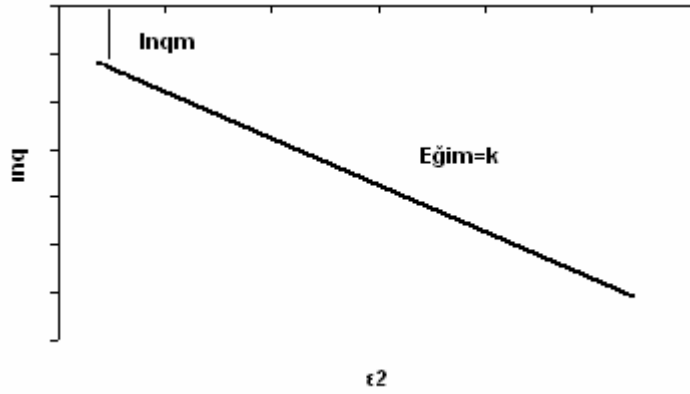
- Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon yüzeyi içerir. Denge durumunda herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin  $\theta$  gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir,  $1-\theta$  gibi bir kesri ise işgal edilmemiş durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri  $\theta$  ve örtülü olmayan kesri  $1-\theta$  olarak gösterilebilir.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine ( $\theta$ ) bağlı değildir.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir (Yıldız 2000).

#### **2.4.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi(buraya tablo koy)**

Radushkevich (1949) ve Dubinin (1965) karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yapısıyla ilişkili olduğunu bildirmiştir (Ho 2002). D-R adsorpsiyon izotermi Dubinin- Radushkevich ve çalışma arkadaşları tarafından gaz fazından adsorpsiyon için ortaya konan mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir.

Gözenek çapı 2 nm den küçük olan gözenekler mikro gözenekler olarak tanımlanırlar. 2–50 veya bazen de 2–100 nm çaplı gözenekler mezo gözenekler olarak nitelenirler. Büyük mikro gözenekler süper mikro gözenekler olarak nitelenirler.

Mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon işlemi mezo ve makro gözeneklerdeki adsorpsiyona göre çok daha güçlüdür. Adsorplanan moleküller mikro gözeneklerde gözenek duvarları tarafından daha yakından çevrelenir. Adsorpsiyon kuvvetlerinin kuvvet-mesafe karakteristikleri dolayısıyla ( $F(r) \propto 1/r^3$ ) küçük gözeneklerde adsorplanan madde katı madde gözenek duvarlarıyla daha fazla etkileşime girer. Gözenek duvarlarına adsorplananın yakın olması daha büyük gözenekli yapılara göre diğer gözenek duvarlarıyla çok daha zayıf etkileşim olmasına yol açar (Ünlü 2004).



Şekil 2.42. D-R sabitlerinin elde edildiği grafik

D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklar. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzeşi gösterir. D-R izotermi;

$$\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2$$

Denklemleri ile tanımlanır. Bu denklemlerde;

$\varepsilon$  : polanyi potansiyeli:  $RT \ln(1+1/C)$

q: adsorbanın birim ağırlığına tutulan metal iyonu miktarı (mol/yon/g Adsorban)

$q_m$ : adsorbanın maksimum kapasitesi (mol/yon/g Adsorban)

C: metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)

k: D-R izotermi sabiti

R: Evrensel gaz sabiti ( $8,314 \cdot 10^{-3}$  kJ/(mol. K))

T: sıcaklık (K)



$\ln q - \varepsilon^2$  grafiğinin eğiminden  $k$  ve  $q_m$  değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen “ $k$ ” değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ),

$$E = (2k)^{-1/2}$$

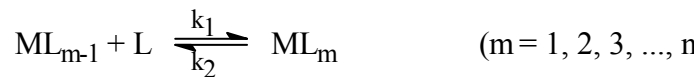
formülünden hesaplanabilir.

Langmuir izoterminden elde edilen sabitler, sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi vermez. Bu noktada adsorpsiyon tipini anlamak üzere D-R izotermi çizilir (Ünlü 2004). Fakat D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ), sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. D-R izotermi, homojen bir yüzey ve sabit bir sorpsiyon potansiyeli temelinden hareket etmediğinden, Langmuir izoterminden daha kapsamlı bir yaklaşım sergiler (Ceyhan 2001).  $E$  değerinin 8–16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelir.  $E$  değerinin 8 kJ/mol’den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. (Gezici 2004, Ünlü 2004)

#### 2.4.6. Scatchard Analizi

Scatchard analizi adsorplanan maddenin karakteristik özelliklerinin ve çeşitli parametrelerinin incelenmesi açısından Langmuir ve Freundlich izotermine göre daha güvenilir sonuçlar verebilen doğrusal bir grafiğdir. Scatchard grafiğinde gözlenen doğrusallıktan önemli derecedeki sapmalar, söz konusu adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline daha çok uyan bir özelliğe sahip olduğunu gösterir. Başka bir deyişle, bir adsorpsiyon işlemi için türetilmiş Scatchard eğrisinden, Langmuir ve Freundlich modellerinin uygunluğu hakkında yorum yapılabilir.

Denge reaksiyonu aşağıdaki şekilde verilen bir ligand değişimi işlemi göz önüne alalım;



şeklinde. Burada  $M$  katı bir destek katısı üzerinde immobilize edilmiş metal iyonu,  $L$  çözelti fazında çözülmüş halde bulunan ligand,  $m$  metal iyonunun koordinasyon sayısı,  $k_1$  ileri ve  $k_2$ ’ de geriye doğru olan reaksiyonun hız sabitidir. Reaksiyon ileriye doğru 2. derece, geriye doğru 1. dereceden yürümektedir.

$$dq / dt = k_1 C (q_m - q) - k_2 q^*$$

Burada,  $C$  mobil fazdaki ligand konsantrasyonu,  $q$  matriks üzerinde adsorbe olmuş ligand miktarı  $q_m$  matriksin maksimum kapasitesini göstermektedir. Denge oluştuğunda ileriye ve geriye doğru olan reaksiyon hızları birbirine eşit hale geleceğinden,  $dq / dt = 0$  olur (zaman içinde  $q$  değişimi olmaz). Bu durumda ikinci eşitlik;

$$0 = k_1 C (q_m - q) - k_2 q$$

$$k_2 q / k_1 = C (q_m - q)$$

$$k_2 / k_1 = K_D$$

$K_D$  : Ayrışma sabiti

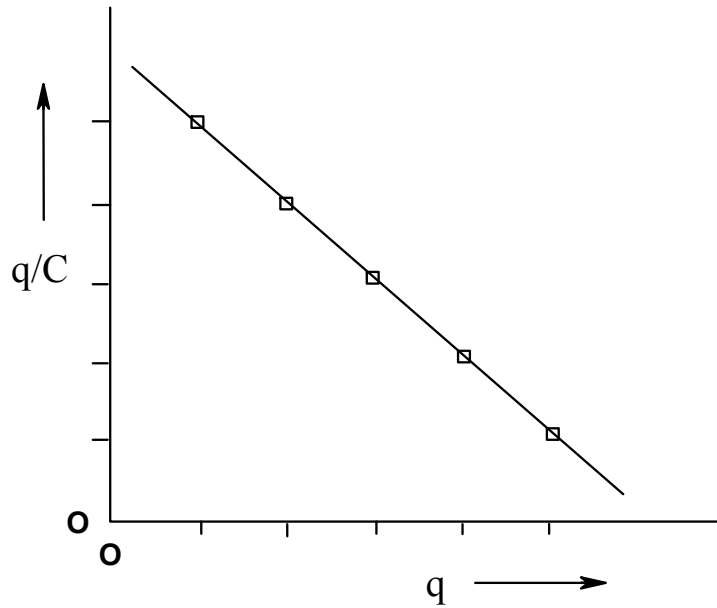
$$K_D q = C q_m - C q$$

$$q / C = (q_m / K_D) - (q / K_D)$$

Eğer  $K_D$ , ayrışma sabiti, yerine  $K_B$  (bağlanma sabiti) yazılacak olursa, eşitlik aşağıdaki şekle dönüşür;

$$q / C = q_m K_B - q K_B$$

Bu denklemi kullanarak  $q / C$ ' nin  $q$ ' ya karşı grafiğinden hesaplanacak eğim ;  $- 1 / K_D$ ' yi (veya  $-K_B$ 'yi), x eksenini kesme noktası da  $q_m$  (maksimum adsorpsiyon kapasitesi) değerini verecektir.



Şekil 2.43. Scatchard eğrisi

Sonuç olarak; günümüzün en etkili modellerinden biri olan Scatchard eğri analizi, Langmuir'in klasik denkleminin farklı bir dönüşümü olup, Scatchard eğrisindeki doğrusallıktan sapmalar, söz konusu adsorpsiyon işleminde rol alan bağlanma tipleri ve bağlanma merkezleri hakkında önemli bilgiler verir (Uçan 2002).

#### **2.4.7. Adsorpsiyonun uygulamaları**

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonların katalizlenmesinde vb. yararlanır. Birçok çözeltinin (örneğin şeker çözeltilerinin) renklerinin giderilmesinde aktif kömür iyi bir adsorbandır. Kum filtreleri ile suların arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır.

Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı-gaz, sıvı-sıvı adsorpsiyonları da önemlidir. Sıvı-gaz sınırında adsorpsiyon, köpüğün oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir. Köpük, bir gaz veya bir buharın sıvıdaki çözeltisidir. Bazı maddelerin ilavesinde kararlı köpükler elde edilir. Örneğin krema için yumurta akı, köpüklü tip söndürme aletlerinde hasıl elde edilen karbondioksit ve su köpüğü için saponin bir stabilizatördür. Bu maddeler gaz-sıvı yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlarlar(Berkem,1984, Ayar 1997).

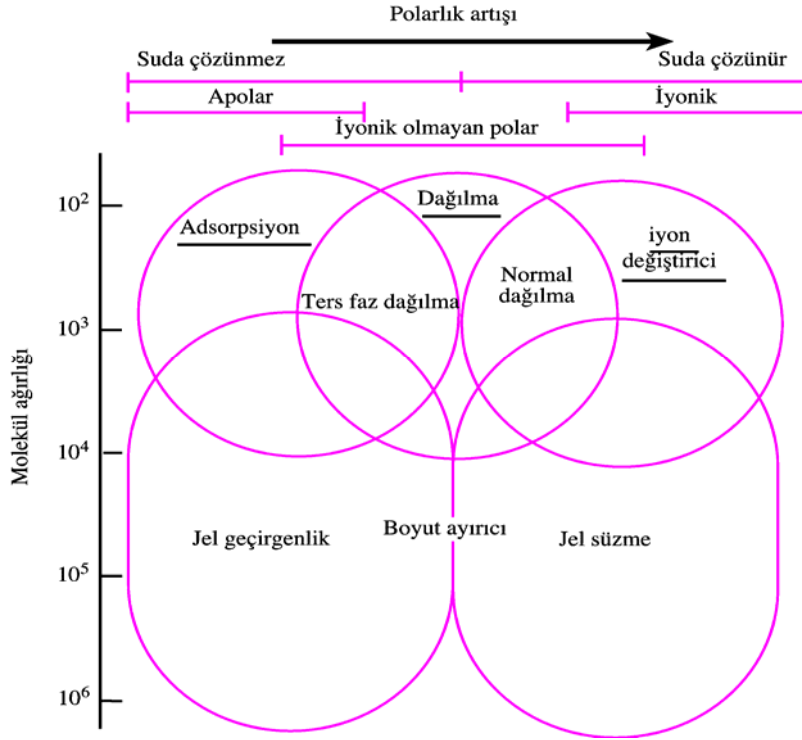
##### **2.4.7.1. Kromatografik analiz**

Adsorpsiyonun en önemli uygulama alanlarından biri kromatografik analizdir. Bu yöntem, botanikçi Tswett tarafından 1903'te keşfedilmiştir, fakat ancak otuz yıl sonra önem kazanmış olup bugün en etkin ayırma yöntemlerinin başında gelir. Bu yöntemin prensibi, çeşitli maddelerin bir adsorban tarafından farklı kuvvetlerle adsorplanmalarına dayanır. Uygun bir adsorban kolonundan, bir karışım geçirilmek suretiyle karışım bileşenlerine ayrılır. Önceleri yöntem renkli maddelere uygulanmış olduğundan kromatografi ismini almıştır. Bileşenlerine ayırmak istenen karışım uygun bir çözücüde çözülür ve bir adsorbani içeren kolondan geçirilir. Karışımdaki bileşenlerin adsorplanma hızına göre kolonun yukarıdan aşağıya doğru çeşitli bölgelerinde bileşenlerin kısmi bir selektif adsorpsiyonu meydana gelir. Bundan sonra kolona saf çözücü ilave edilir. Çözücü yukarıdan aşağıya indikçe her bir madde az

miktarda çözünür ve kolonun aşağı kısımlarında tekrar adsorplanır. Böylece, saf bileşenleri birbirinden tamamıyla ayırmak mümkün olur (Berkem,1984).

Eğer bileşenler renkli ise her birinin adsorplanma bölgeleri kolayca tayin edilebilir. Renksiz iseler başka yöntemler kullanılır. Bu, kolon kromatografisi yöntemidir. Kağıt kromatografisinde çözücü ile ıslatılmış bir süzgeç kağıdı sabit faz görevini görür. Kromatogram su ile karışmayan örneğin bütanol, v.b. gibi bir sıvı ile develope edilir. Bu yöntemle bir çok kalitatif ve kantitatif analiz yapılmıştır (Berkem, 1984).

Son yıllarda birçok uçucu madde karışımlarının analizi için oldukça basit bir tekniğe dayanan gaz kromatografisi yöntemi de kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemle analiz edilecek madde gaz halinde, uygun bir kolonda bulunan sabit faz arasından hareket eden inert bir gaz akımı yardımı ile geçirilir. Sabit faz katı adsorban ise, gaz-katı kromatografisini; katı madde oturtulmuş bir sıvı adsorban ise gaz-sıvı kromatografisini oluşturur. Mobil faz olarak kullanılan inert gaz belli bir basınçta kolona devamlı olarak gönderilir. Analiz edilecek madde özel bir tertibatla kolonun bir ucundan içeriye gaz veya sıvı olarak gönderilir. Burada ayrılma olur. Bu, maddenin sabit fazla mobil faz arasında tekrarlanabilen bir dağılımı ile olur. Buharın kolonda kalma süresi dağılma katsayısı ile ilgilidir. Stasyoner fazın birim hacminde bulunan madde miktarının mobil fazın birim hacminde bulunan madde miktarına oranına dağılma kat sayısı denir. Kolonda değişik zamanlarda kalarak buradan çıkan buhar detektöre gelir. İyonlaşan buhar özel aletler yardımı ile çizilen diyagramlardan karakterize edilir. Bu yöntem, hem kalitatif, hem de kantitatif analiz yöntemidir (Berkem,1984, Yanık 2004).



Şekil 2.44. Sıvı kromatografinin uygulamaları (Van Nostrand Reinhold, 1975)

## 2.5. Dağılma Kromatografisi

Dağılma kromatografisi, dört ayrı tip sıvı kromatografisi içinde, en yaygın kullanılanıdır. Geçmişteki uygulamaların büyük bir kısmı düşük ve orta mol kütleli (genellikle <3000) iyonik olmayan polar moleküllerle ilgilidir. Bununla beraber son yıllarda dağılma tekniği ile iyonların ayrılmaları için yöntemler geliştirilmiştir (türev hazırlama ve iyon çifti oluşturma).

Dağılma kromatografisi; sıvı-sıvı kromatografisi ve bağlı-faz kromatografisi olmak üzere iki alt sınıfa ayrılabilir. Bu teknikler arasındaki fark, destek katısına durgun fazın tutunmasına dayanır. Sıvı-sıvı dağılma kromatografisinde durgun faz, katı dolgu parçacıkları yüzeyine adsorpsiyonla tutturulmuş bir çözücüdür. İlk dağılma kromatografisinde, sadece sıvı-sıvı tipinde idi zamanla bu tekniğin bazı dezavantajları ortaya çıktı. Bunlar; durgun fazın hareketli fazda çözünerek zamanla kaybolması ve bu sebeple destek katısının periyodik olarak tekrar kaplanması gerekmektedir, durgun-faz farklı sıvılarda farklı çözündüğü için, gradiyent elüsyon için sıvı-faz dolgularının kullanımı uygun değildir. Günümüzde bağlı faz yöntemi, sıvı-sıvı sistemlerinin bazı sakıncaları nedeniyle daha çok hakim olmaya başlamıştır. Sıvı bağlı-faz dağılma kromatografisinde durgun faz, katı dolgu parçacıkları yüzeyine kimyasal bağlarla

tutturulmuş organik maddelerdir. Dağılma kromatografide kullanılan bağlı-faz dolgu maddelerinin büyük bir kısmı için kullanılan destek katıları rijit silis veya silis esaslı bileşimlerden hazırlanmaktadır.

Dağılma kromatoğrafisi, hareketli ve durgun fazlarının bağıl polarlığına bağlı olarak normal-faz kromatoğrafisi ve ters-faz kromatoğrafisi olarak iki kısma ayrılabilir. Sıvı kromatoğrafisi ile yapılan ilk çalışmalar, silika veya alümina partiküller üzerine tutturulmuş su veya trietilenglikol gibi oldukça polar durgun faz hekzan veya i-propil eter gibi nispeten az polar çözücülerini kullanılmaktaydı. Tarihsel geçmişinden dolayı, bu tip kromatografi şu anda normal-faz kromatografi olarak adlandırılmaktadır. Normal-faz kromatografide en düşük polaritedeki bileşenler hareketli fazda nispeten çok çözüldükleri için en önde elue edilirler; hareketli fazın polaritesindeki artış, elüsyon zamanının azalması ile sonuçlanır. Normal faz dolgularıyla elüsyon, nispeten apolar etil eter, kloroform ve n-hekzan gibi çözücüler kullanılarak yapılır.

Ters-faz kromatografide durgun faz apolardır ve çoğu zaman bir hidrokarbondur hareketli faz ise nispeten polar (su, metanol veya asetonitril gibi) çözücülerden meydana gelmiştir. Ters-faz kromatografide en polar bileşenler, en önde yürür ve hareketli fazın polaritesindeki artış, elüsyon zamanını artırır. Bağlı-faz dolguları, bağlanan katman apolar karakterde olduğu zaman ters-faz bu katman polar fonksiyonlu gruplar içerdiği zaman ise normal-faz olarak sınıflandırılır. Yüksek-performanslı sıvı kromatografinin dörtte üçünde, ters-faz dolgu maddesi ile doldurulmuş kolonlar kullanılmaktadır. Bunların birçoğunda, bu kaplamalardaki siloksandaki R grubu bir C8 (n-oktil) zinciri veya bir C18 (n-oktildesil) zinciridir. Bunlarda, uzun zincirli hidrokarbon grupları, partikül yüzeyine dik ve birbirine paralel olarak, fırça veya tüylü bir yapı verecek şekilde düzenlenmektedir. Ters-faz kromatografinin birçok uygulamalarında, değişik oranlarda metanol, asetonitril, tetrahidrofur gibi sıvılar içeren sulu çözeltiler gibi oldukça polar hareketli fazlarla elüsyon yapılır.

## 2.5. İyon Değişirme

### 2.5.1. İyon Değişirici Maddeler ve Özellikleri

İyon değişirme bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların temasta bulunduğu çözeltili içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre değişmesi temeline dayanır.

İyon-değişirme tekniğinin gelişmesine neden olan temel kaynaklardan birisi de su dur. Susuz hayat düşünülemez. Suyun temizlemesi çok önemli olup, saf su bir ihtiyaçtır. İyon-değişirme teknolojisine giriş, Arap yarımadasındaki suların temizlenmesi ihtiyacıyla doğmuştur. Endüstrileşme ile birlikte buhar istasyonları için kullanılan kazan besleme sularının temiz olması, nükleer teknolojideki suların arıtılması işlemi, uzay teknolojisi ile birlikte minyatür elektrik güç istasyonları için, suyun temizlenmesi çok önemli hale gelmiş olup iyon-değişirme olayının önemi artmıştır. Günümüzde yeni kıymetli kaynakların keşfine ve çevreyi korumaya ihtiyaç duyulmaktadır (Yanık 2004).

İyon-değişirme; katı ve sıvı faz arasındaki iyonların tersinir bir şekilde yer değiştirmesi olarak tanımlanır. Bir iyon değişirici reçinenin çalışma prensibi; hareketli faz olan zıt iyonlar taşıyan faz ile, sabit yüklü gruplar ihtiva eden çözünmeyen maddeler arasındaki elektrik yüklerinin dengelenmesi şeklindedir (Gezici 2004).

İyon değişiricinin iyonları tutma gücü, birçok değişken parametrenin fonksiyonudur. Bunlar pH, iyon yükü, iyon yarıçapı, reçinenin gözenekliliği, çözücü ve sıcaklıktır.

İyon değişiriciler, kapasitelerine göre de sınıflandırılırlar. Burada kapasite iyon değişirici üzerinde, iyon değişmesi yapabilecek fonksiyonlu grupların sayısıdır ve 1 g kuru iyon değişiricinin  $H^+$  (katyon) veya  $Cl^-$  (anyon) cinsinden tutabileceği maddenin milieşdeğer miktarı olarak ifade edilir. Zayıf asidik veya bazik iyon değişiricilerin kapasiteleri ortamın pH'sına göre değişir ve iyon değişiriciye bağlı fonksiyonlu grubun pKa'sına göre dar bir pH aralığında kapasiteleri maksimum olur. Kuvvetli asidik ve bazik iyon değişiricilerde bu aralık çok daha geniştir.

İyon değişirici reçineler, son yıllarda kimyanın hemen her alanında başarıyla kullanılmıştır. Bugün, özel amaçlar için laboratuarlarda, rafinerilerde, katalizlerden organik sentezlere kadar, biyomedikal uygulamalarda, kimyasal analizlerde ve buna benzer birçok önemli sahada kullanılabilen, geliştirilmiş özel organik ve inorganik reçineler yapılmış ve hala yapılmasına devam edilmektedir. Reçineler konusunda; kolon

elüsyon hızının, kolona verilen numune miktarının, iyon-değiştirci iskeletinin, elüant içerisindeki kompleksleşmenin tabiatındaki değişiklikler üzerinde çalışmalara devam edilmektedir.

Birçok farklı tabii ve sentetik reçine iyon-değiştirme özelliği gösterir. Mineral iyon değiştirciler, iyon değiştirci kömürler, sentetik inorganik iyon değiştirciler örnek olarak gösterilebilir. Bunlar arasında en çok kullanılan organik iyon değiştirci reçinelerdir. Bu tip reçinelerin iskeleti üç boyutlu hidrokarbon zincirlerinden oluşan matrikslerdir. Bu matriksler aşağıdaki iyonik grupları taşırlar.

İyon değiştirci reçineler katyon değiştirci reçineler ve anyon değiştirci reçineler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bunlar da kendi aralarında; katyon değiştirci reçineler, kuvvetli asidik katyonlar ve zayıf asidik katyonlar, anyon değiştirci reçineler ise, kuvvetli bazik anyonlar ve zayıf bazik anyonlar olmak üzere gruplandırılırlar (Yanık 2004).

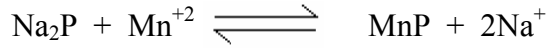
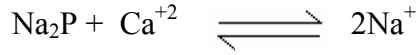
İyonik bileşikler, zeolitler veya sentetik reçineler üzerinde iyonik durumlarına göre değişik kuvvetlerle tutunurlar ve birbirlerinden ayrılırken genellikle gerçek iyon değişmesi olmadığından zamanla iyon değiştirci reçineyi rejenere etmek gerekmez. Hareketli faza adsorban görevi yapan iyon değiştircinin üzerindeki iyonun tersi yükte bir iyon ilave edilir ve bu adsorban üzerindeki iyonla bir iyon çifti oluşturarak dengeye ulaşır. Ayrılacak iyonik bileşik adsorbanın üzerindeki iyon çiftinden ilave edilen iyonun yerine geçerek tutulur. O halde reçinenin ucu anyon ise katyonları, katyon ise anyonları tutar.

İyon değiştirme bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre değişmesi temeline dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında hiç çözünmeyen büyük molekülü doğal veya yapay maddelerdir. Bunlar inorganik ve organik diye ikiye ayrılırlar (Skoog and West,1999).

### **2.5.1.1. İnorganik iyon değiştirciler**

İnorganik iyon değiştircilerden en çok bilinenler zeolitlerdir. Genel olarak  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2$ , formülünde gösterilirler. Zeolitler yapılarında bulunan sodyum iyonlarını  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahip olan maddelerdir. Bir zeolit kısaca  $\text{Na}_2\text{P}$  şeklinde gösterilir ve sulu ortamda;

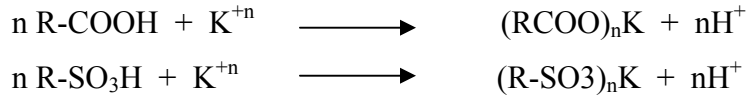




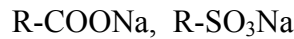
dengelerini meydana getirir. Bu dengelere ortamın pH'sının oldukça büyük etkisi vardır. Zeolit kullanarak endüstride yumuşak su elde edilir. Bu reaksiyonlar tersinir olduğundan kullanılan zeoliti tekrar aktifleştirerek kullanmak mümkündür (rejenerasyon).

### 2.5.1.2. Organik iyon değiştiriciler

Organik iyon değiştiriciler (reçineler) suda ve birçok organik çözücülerde hiç çözünmeyen, yapılarında sayılamayacak kadar çok anyon ve katyon taşıyan büyük moleküllü polimer maddelerdir. Bunlar hem anyon, hem de katyon değiştirmede ve hatta selektif iyon değiştirmede kullanılırlar. Daha önce de söylendiği gibi böyle maddelerin formül birimlerinde sayısız denecek kadar değiştirilebilen katyon taşıyan gruplar vardır. Bu gruplar genel olarak R-COOH ve R-SO<sub>3</sub>H dır. R tek bir iyon değiştirici molekülün veya reçinenin değiştirilebilen katyon taşıyan sayısız gruplarından bir tanesidir. Bu gruptaki katyonlar arasında;



şeklinde dengeler meydana gelir. Sözü edilen iyon değiştiricideki protonlar aşağıda gösterildiği gibi sodyum iyonlarıyla değiştirilerek de kullanılabilirler.



Anyon değiştirici birim moleküllerinde pek çok sayıda kuaterner amonyum hidroksit grubu taşıyan maddeler veya reçinelerdir. Bu gruptan bir tanesi R-N(R<sub>1</sub>)<sub>3</sub>OH şeklinde gösterilirse, (R<sub>1</sub> hidrojen de olabilir) temasta bulunduğu anyonlarla reçine arasında;



dengesi meydana gelir. Böyle reçinelerin yerine çoğu kez klorürleri de (nR-N(R<sub>1</sub>)<sub>3</sub>Cl) kullanılabilir.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel süreçte kullanılan kimyasal maddeler ve markaları aşağıda verilmiştir:

- Hümik asit (Delta Kimya)
- Aminopropil silika (Merck)
- Katı Faz “İmmobilize Hümik Asit (ImHA)” (Sentezlenmiştir)
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck)
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck)
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck)
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (Merck)
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Merck)
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (Merck)
- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck)
- Tartarik asit (Fluka)
- PAR (4-(2 piridilazo)rezorsinol) (Merck)
- SDS (Sodyum dodekil sülfat ) (Merck)
- $\text{NaNO}_3$  (Merck)
- EDTA (Merck)
- Cu(II), Co(II) ve Ni(II) standart çözeltileri (Merck)
- Deiyonize su
- HCl (Merck)
- NaOH (Merck)
- Metanol (Merck)

### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Kullanılan cihazlar ve bu cihazların markaları aşağıda verilmiştir:

- HPLC (Agilent 1100 Series) Cihazı
- AAS (UNICAM)
- pH - metre (Jenway)
- Analitik Terazı ( $\pm 0,1$  mg hassasiyette)
- Manyetik Karıştırıcı
- Sıcaklık Ayarlı Fırın ve Etüv
- Vakum Pompası
- Kolon (paslanmaz çelikten) 100mmx4.6
- C18 RP zorbax kolon 4.6x100mm 3.5 mikron
- Cam Malzemeler
- Grafik Programları (Origin 6.0 ve Microsoft Excel)

### 3.3. Metot

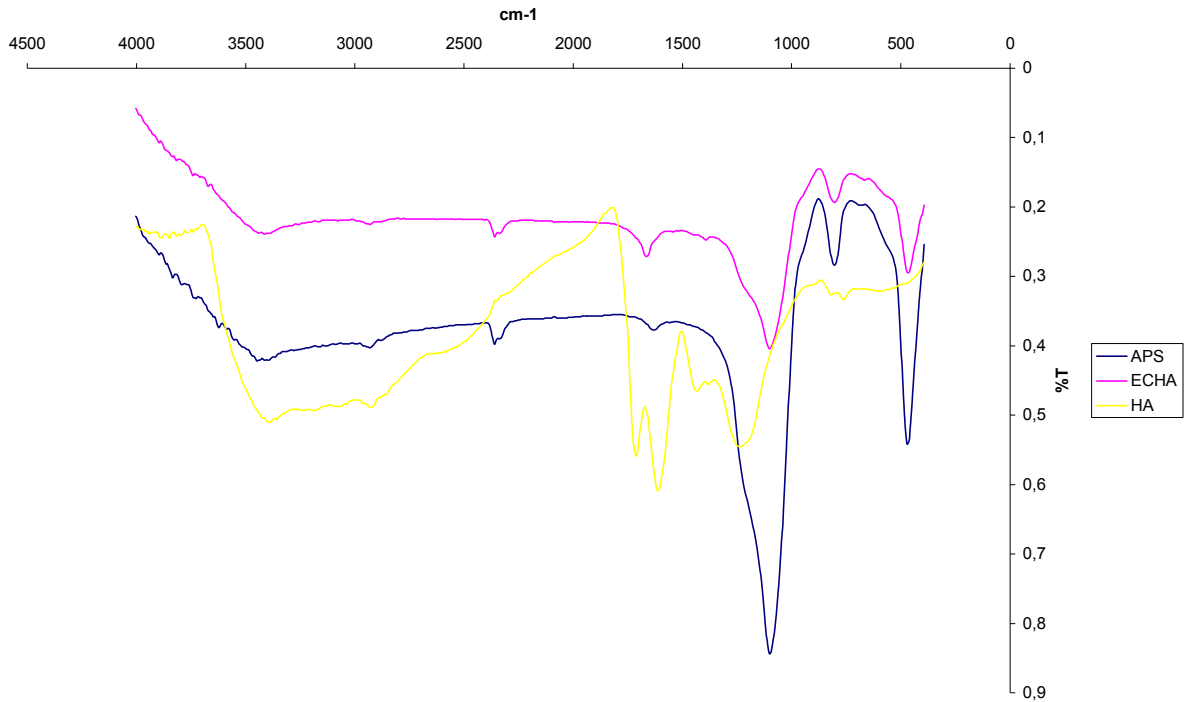
Ticari olarak satılan hümik asit (HA) işleme tabi tutuldu ve “immobilize hümik asit (ImHA) ” elde edilmiştir. Metal iyonlarının sulu çözeltileri ImHA ile değişik şartlarda (pH, besleme çözeltinin konsantrasyonu) muamele edilmiş ve her bir metal iyonunun sorpsiyonu için optimum parametreler tespit edilmiştir. Elde edilen verilerden adsorpsiyon izotermeleri çıkarılmıştır.

#### 3.3.1. Hümik Asitin Saflaştırılması

Hümik asitin saflaştırılması için önce; hümik asit ve 0,1 M pH=11 olan NaOH, 1 gün karıştırıldıktan sonra santrifüj edildi ve katı kısım atıldı. Böylece yüksek pH’ larda çözünmeyen hümik asit kaynağındaki hümin kısmı uzaklaştırılmış oldu. Elde edilen çözelti kısmı pH=2 olan 1 F HCl ile 1 gün karıştırılıp santrifüj edilmiş ve Hümik asitin çökmesi sağlanmıştır. Santrifüj sonunda elde edilen katı kısım distile su ile yıkayıp kurutulmuştur.

### 3.3.2. Hümik Asitin İmmobilizasyonu

Hümik asitin çözünürlük aralığının genişletilmesinde yaygın olarak kullanılan bu yöntemde önce hümik asitin saflaştırılması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra saflaştırılmış hümik asitin immobilizasyonu yapılır. Son olarak da yeni metal bağlama grupları olmaması için APS üzerindeki amin uçları kapatılmış yani end-capping işlemi gerçekleştirilmiştir. Saflaştırılmış hümik asitin 500 mg'ı, 50 mL dimetilformamid (DMF) ve 1 g aminopropilsilika (APS) ile geri soğutucu altında 120 °C' de 20 saat ısıtıldı. Santrifüj işleminden sonra DMF ile tekrar yıkandı ve kurutuldu. Son olarak APS üzerine tutturulmuş hümik asit, APS üzerinde bulunan serbest amin gruplarının kapanması için %5 asetikanhidrid içeren 50 mL DMF ile 8 saat karıştırıldı ve santrifüj edildi.



Şekil 3.1. İmmobilize Hümik asitin IR spektrumlarının karşılaştırılması

### 3.3.3. İmmobilize Hümik Asitin (HA<sub>imm</sub>) Çözünürlük Testi

Çözünürlüğü silika üzerine immobilizasyonla azaltılan hümik asitten deney tüplerine bir miktar alınmış ve üzerine pH'ı 7, 8, 9, 10 ve 11' e NaOH ile ayarlanmış olan distile su ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Karışımlar santrifüj edilmiş ve sulu

kısımın UV-VIS Spektrofotometresinde spektrumu alındı. Bu spektrum, sodyum hümatın spektrumu ile karşılaştırılarak, söz konusu pH'larda herhangi bir çözünmenin olup olmadığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak;  $HA_{imm}$ 'nın sulu çözeltilerde pH 9'a kadar çözünmediği tespit edilmiştir.

### 3.3.4. Çözeltilerin Hazırlanması

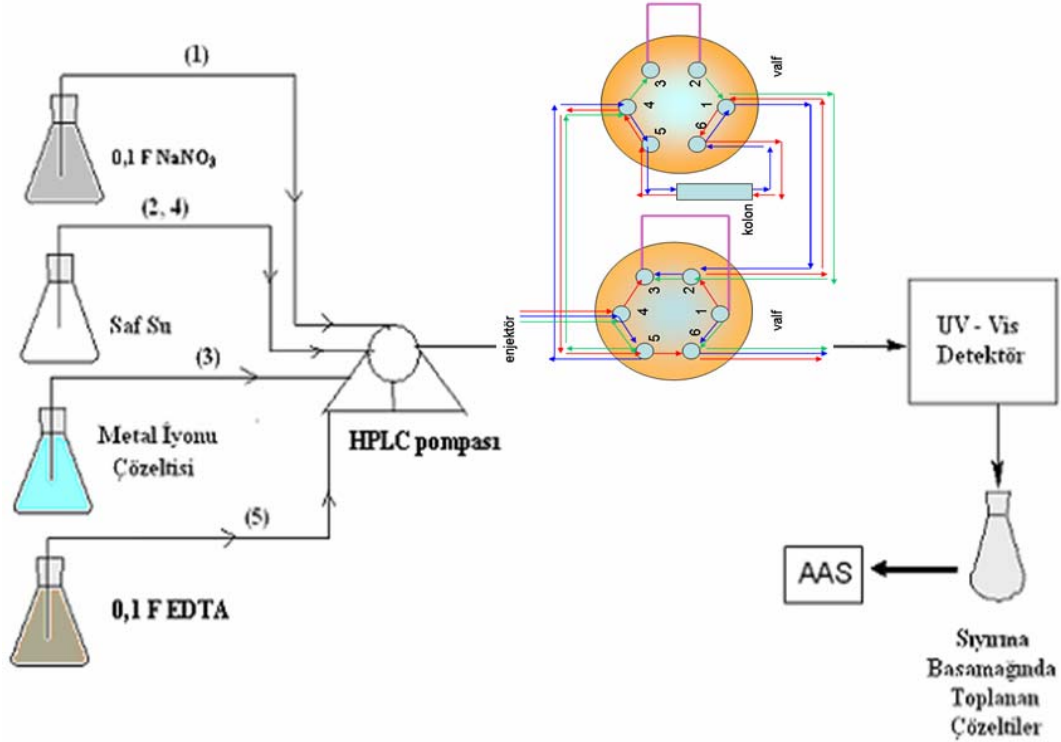
Çalışmalarda kullanılan çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmış ve kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olduğu için herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır. Cu(II) metalinin  $NO_3^-$ , Ni(II) metalinin  $NO_3^-$  ve Co(II) metalinin  $Cl^-$  tuzları kullanılmış ve çözeltilerin pH'ları ayarlanmıştır. Deneyler süresince, bu metal iyonlarının hidroksitleri halinde çökmedikleri pH aralıklarında çalışılmıştır. Metal iyonları için konsantrasyon değerleri  $1.10^{-1}$ – $1.10^{-5}$  mol/L aralığında değişmektedir. Metal iyonu çözeltilerinin pH'ı; Cu(II) için 4, Ni(II) için 4, Co(II) için 4 aralığındadır. Sıyırma işlemleri için 0,1 mol/L pH'ı 8 0,1 mol/L lik EDTA çözeltisi hazırlanmıştır. Metal iyonlarının ImHA kolonuna yüklenmesi için 0,1 N  $NaNO_3$  çözeltisi kullanılmıştır. AAS cihazında kullanılmak üzere Cu(II), Ni(II) ve Co(II) standart çözeltileri kullanılarak kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır.

### 3.3.5. SPE Sistemi

SPE işlemlerinde, uzunluğu 100 mm ve iç çapı 4.6 mm olan paslanmaz çelikten yapılmış bir kolon kullanılmıştır. Kolon, kolon fırını bölmesine yerleştirilmiş ve HPLC detektörüne ve pompasına uygun bir şekilde adapte edilebilmesi için paslanmaz çelik bağlantı elemanları kullanılmıştır. Kolon ImHA ile doldurulmadan önce iç yüzeyine adsorbe olmuş olabilecek safsızlıkları uzaklaştırmak için kimyasal maddeler ile temizlenmiştir. Bunun için pompa yardımı ile kolondan sırasıyla deiyonize saf su – 1 mol/L NaOH çözeltisi – deiyonize saf su – 1 mol/L HCl – deiyonize saf su – etil alkol – deiyonize saf su belirli bir akış hızında geçirilmiştir. ImHA'yı kolona doldurmak için yaş doldurma tekniği tercih edilmiştir. Çünkü bu tekniğin kuru doldurma tekniğine karşı bir dizi üstünlüğü bulunmaktadır. Bunun için ImHA'nın deiyonize saf su ile pH 5'te bir süspansiyonu hazırlanmış ve bir şırınga aracılığıyla hümik asit boş kolona doldurulmuştur. Daha sonra 24 saat boyunca pH'sı 5 olan deiyonize saf su kolondan 1 mL/dak'lık akış hızında geçirilmiştir. Böylece ImHA şartlandırılmıştır. Metal iyonu

çözeltileri HPLC pompası ile 0,5 mL/dak`lık akış hızında kolona beslenmiş ve ImHA ile etkileşip kolondan çıkan kısım sürekli olarak HPLC cihazının UV dedektörüyle izlenmiştir. SPE işlemleri her bir metal iyonunun maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyunda yürütülmeye çalışılmıştır. Ancak HPLC dedektörünün maksimum dalga boyu 600nm olduğu için Cu(II) ve Ni(II) iyonları için maksimum dalga boyu olarak 595 nm ve Co için 507 nm seçilmiştir. Sıyırma basamağında, detektörden çıkan çözeltiler toplanmış ve belirli bir hacime seyreltildikten sonra AAS cihazında okutulmak üzere saklanmıştır. Yapılan hesaplamalarda bu çözeltilerden elde edilen veriler kullanılmıştır. Deneyler metal iyonlarının herhangi bir çökelek ve bulanıklık vermediği şartlarda yürütülmüştür.

SPE basamaklarının yürütüldüğü HPLC sistemi aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. SPE basamaklarının yürütüldüğü sürekli SPE sisteminin şematik olarak gösterimi

SPE işlemlerinde takip edilen basamaklar aşağıda işlem sırasına göre verilmiştir:

### 1. Şartlandırma:

Sabit fazı tamamen  $\text{Na}^+$  formuna dönüştürmek için 0,1 mol/L'lik  $\text{NaNO}_3$  çözeltisi kolondan geçirilmiş ve bu işlem her sıyırma basamağından sonra tekrarlanmıştır. Sodyumun maksimum absorbands verdiği 254 nm dalga boyunda  $\text{ImHA}$ 'in  $\text{ImNaA}$ 'ya dönüşümü izlenmiştir. Detektörde gözlenen eğri maksimum ve sabit olunca işlem durdurulmuş ve bir sonraki basamağa geçilmiştir.

### 2. Yıkama:

Pompanın durdurulmasıyla birlikte kolonda  $\text{ImNaA}$  tanecikleri arasındaki boşluklarda katı fazla etkileşmemiş  $\text{Na}^+$  iyonları kalır. Ayrıca;  $\text{Na}^+$  yanında, analizin seyrini bozabilecek türler de bulunabilir. Bunları uzaklaştırmak için kolondan deiyonize saf su geçirilmiş ve detektörden işlemin gidişatı izlenmiştir. Detektörde gözlenen eğri minimum absorbands değerine ulaşıncaya ve bu değerde sabitlenince işlem durdurulmuş ve sonraki basamağa geçilmiştir.

### 3. Besleme

Metal iyonu çözeltisi kolona beslenmiş ve işlem metalin spesifik dalga boyunda detektörden takip edilmiştir. 1. basamaktakine benzer bir eğri elde edilince işlem durdurulmuştur.

### 4. Yıkama

Pompanın durdurulmasıyla birlikte kolonda katı faz tanecikleri arasında kalan ve katı fazla etkileşmemiş metal iyonları ve safsızlıklar uzaklaştırılmazsa bir dizi hataya neden olur. Çünkü eğer bu türler uzaklaştırılmazsa sıyırma basamağında kuvvetli olarak tutunmuş metal iyonları ile beraber kolonu terk edecekler ve katı fazın kuvvetli bir şekilde tuttuğu türler hakkında sağlıklı bir bilgi elde edilemeyecektir. Bu nedenle kolondan deiyonize saf su geçirilmiş ve 2. basamaktaki eğriye benzer bir eğri elde edilince işlem durdurulmuştur.

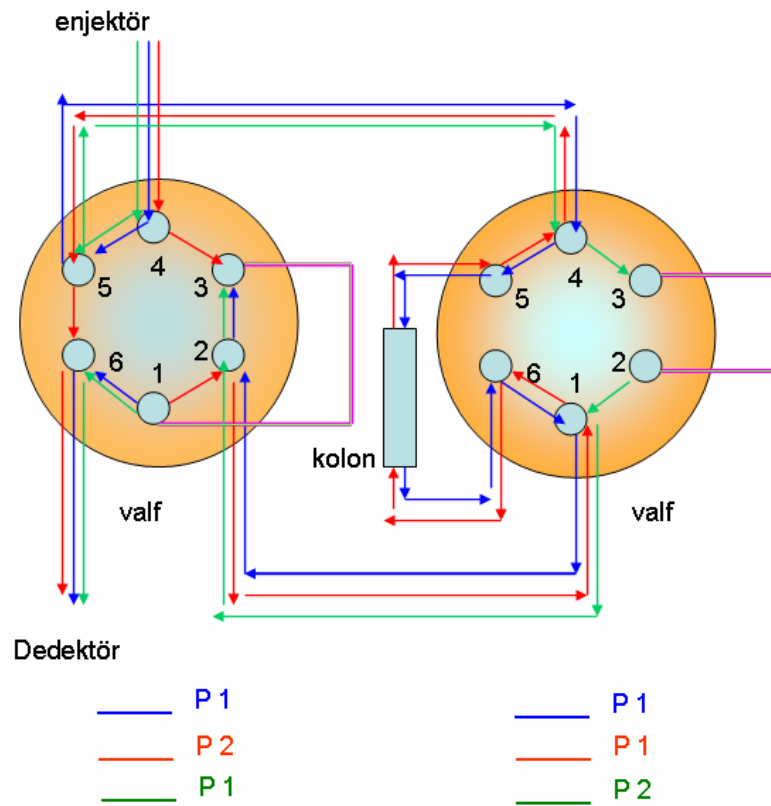
### 5. Sıyırma

Katı faz tarafından tutunmuş metal iyonlarını sıyırmak için 0,1 M EDTA çözeltisi kolondan geçirilmiştir ve işlemin gidişatı detektörden sürekli olarak takip edilmiştir. Ayrıca; sıyırma işlemine başlar başlamaz detektörden çıkan çözeltiler, detektörde gözlenen pik minimum değerine ininceye kadar bir balon jöjede toplandı ve

bilinen bir hacme seyreltilerek AAS analizleri için saklanmıştır. Her sıyırma işleminden sonra kolondan deiyonize su geçirilmiştir.

### 3.3.6. Akış Enjeksiyon Sistemi

Akış enjeksiyon sistemi için şekil 3.3.'de 6 kanallı ve içten birbirine bağlı olarak 2 tane valf sistemi HPLC sistemine eklenmiş. Valflerden bir tanesinin 3-1 çıkışları dıştan birbirine bağlı ve diğer valfin 3-2 çıkışları dıştan birbirine bağlanmıştır. Sisteme modifiye edilen 6 kanallı valfler birinci pozisyonunda (P1) 1-6, 2-3, 4-5 uçları birbirine açık olarak çalışmakta; ikinci pozisyonda (P2) ise 1-2, 3-4, 5-6 uçları birbirine açık olarak çalışmaktadır. Bu çalışma prensibinden faydalanılarak her iki valfinde P1-P1 pozisyonunda sisteme metal iyonlarının ImHA kolonundan tutulmayarak geçmesi için 0.1 M EDTA çözeltisi hareketli faz olarak kullanılmış ve akış enjeksiyon denemeleri yapılmıştır. Sistemdeki valf1' in pozisyonu P1 ve valf2' nin pozisyonu 2 olarak değiştirildiğinde ise  $1.10^{-5}$ - $1.10^{-1}$  M konsantrasyon aralıklarındaki Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının akış enjeksiyon analizleri yapılmış ve piklerin alanlarına göre grafikleri çizilmiştir.



Şekil 3.3. Akış enjeksiyon analizi için kurulmuş sistem

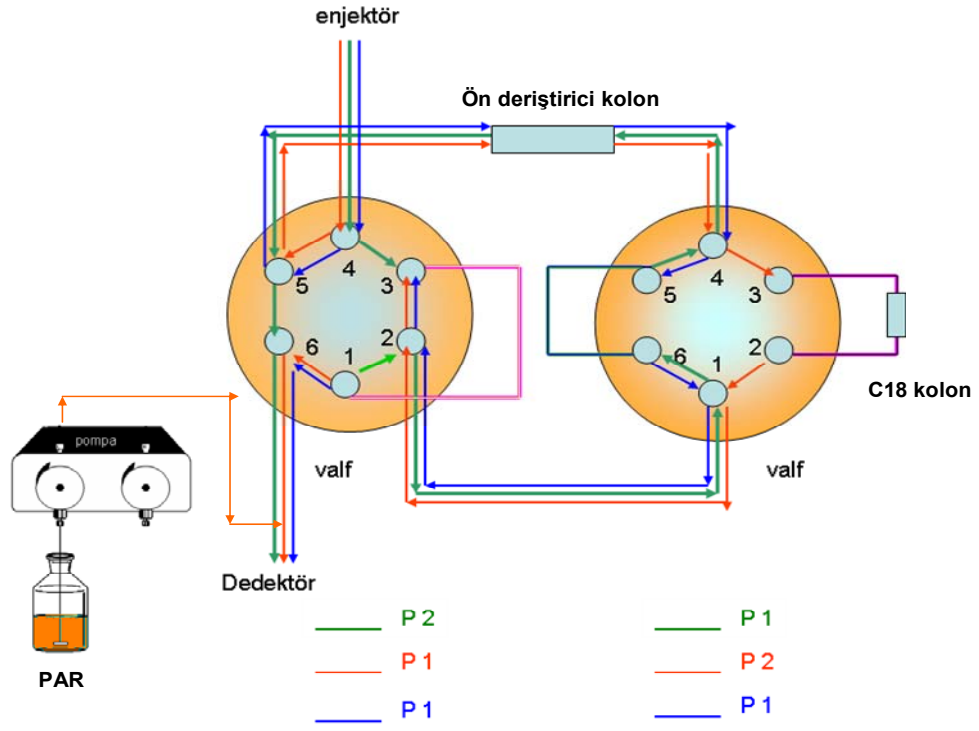


### 3.3.7. Akış Enjeksiyon – Katı Faz Ekstraksiyon Birleştirilmiş Sistemi

Akış Enjeksiyon – Katı Faz Ekstraksiyon birleştirilmiş sistemi için şekil 3.3.’deki sistem kurulmuştur. Bu sistemde metal iyonlarının ImHA kolonuna yüklenmesi için valfler P1-P1 pozisyonuna getirilmiştir. Sistemden ImHA kolonunda metal iyonların tutulması için 0.1 M NaNO<sub>3</sub> geçirilmiş ve 1.10<sup>-5</sup>-1.10<sup>-1</sup> M konsantrasyon aralıklarındaki Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının ImHA kolonuna yüklemesi yapılmıştır. Yüklenen metal iyonlarının ImHA kolonundan sıyırılması için normal yüklemelerde valfler P1-P1 pozisyonuna getirilmiştir ve sistemden 0.1 M EDTA çözeltisi geçirilmiştir. Enjeksiyon yapıldığında ise (20µL) yüklenen metal iyonlarını tersten sıyırmak için valf sistemi P2-P1 pozisyonuna getirilmiştir. Birleştirilen bu sistemde akış enjeksiyon yapmak içinde valf sistemi P1-P2 pozisyonuna getirilmiştir ve böylece sistem değiştirmeden kurulmuş valf sistemi yardımıyla akış enjeksiyon ve katı faz ekstraksiyon sistemleri birleştirilmiş olarak kullanılmıştır.

### 3.3.8. Metal İyonları ve Metal İyon Karışımlarının Ayırma İşlemi

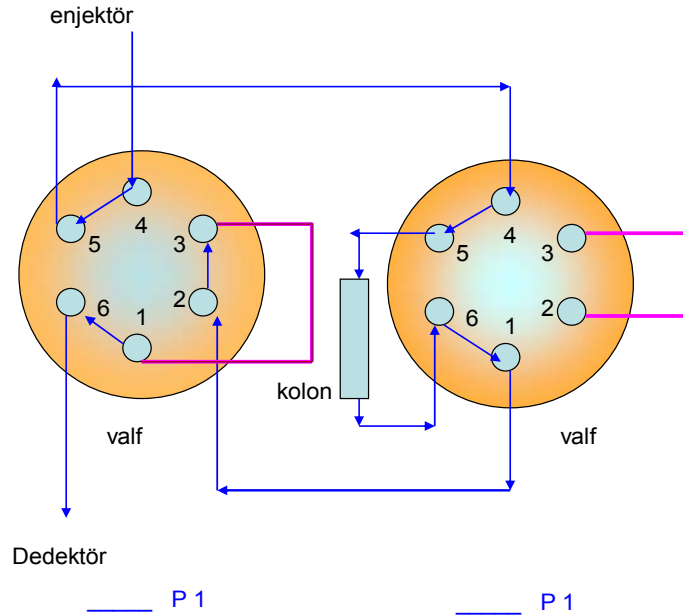
Metal iyonları ve metal iyon karışımlarının ayırma işlemi için şekil 3.4.’deki sistem kurulmuştur. Bu sistemde katı faz ekstraksiyon sisteminde kullanılan ImHA kolonu önderiştirici kolon olarak valf1 ve vaf2 arasına bağlanmıştır. Metal iyonlarını ayırmak için ise C18 kolonu; vlf2’ nin 2-3 kanalları arasına dıştan bağlı olarak sisteme kurulmuştur. Tekli metal ayırım sisteminde ImHA kolonu dıştan bağlantı yoluyla devreden çıkarılmış ve valf pozisyonları P1-P2 pozisyonuna getirilerek C18 kolonuyla tekli ve karışım metal iyonları ayırımı yapılmıştır. ImHA kolonu ön deriştirici kolon olarak sisteme dahil edilip valf pozisyonları P1-P2 pozisyonuna getirilerek birleştirilmiş sistemde metal iyonları tekli ve karışım halde C18 kolonuyla ayırım yapılmıştır.



Şekil 3.4. Metal iyonları ve metal iyon karışımlarının ayırma işlemi için kurulmuş sistem

## 4. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

### 4.1. Katı Faz Ekstraksiyon Deneyleri



**Şekil 4.1.** Katı Faz Ekstraksiyon deneyleri için düzenlenmiş sistem

HPLC cihazı ile Katı Faz Ekstraksiyon deneylerini yapmak için sistem şekil 4.1' deki gibi düzenlenmiştir. Bu sistemle yapılan metal yükleme çalışmalarında 0.5 mL/dk akış hızı, kolon sıcaklığı 30°C, dedektör dalga boyu tayin edilen metal iyonuna göre 507 nm ve 595 nm olarak ayarlanmış ve valf pozisyonları P1(1-6 içten bağlı) pozisyonuna göre ayarlanmıştır. Sistemden (B kabından) 0.1 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisi geçirilerek kolonda bulunan ImHA in uç kısımları metal iyonlarını tutmak için Na' lu hale getirilmiştir. Kolondan yeteri kadar geçirilen NaNO<sub>3</sub> çözeltisinin fazlasını ortamdan almak için deiyonize su (A kabından) geçirilmiştir. Metal yükleme yapmak için (C kabından) farklı konsantrasyonlarda Cu(II), Ni(II) ve Co(II) çözeltileri geçirilmiştir. Metal tutma kapasitesi sistemden görüldükten yani sabit kaldıktan sonra (D kabından) 0.1 M EDTA çözeltisi tutulan metalleri sıyrıcı olarak sisteme verilmiş ve sistemden çıkan metal iyonlarının pikleri Katı Faz Ekstraksiyon deneyleri için değerlendirilmiştir.

#### 4.1.1. Katı faz ekstraksiyon kolonunun metal iyonlarını tutma kapasitesi deneyleri

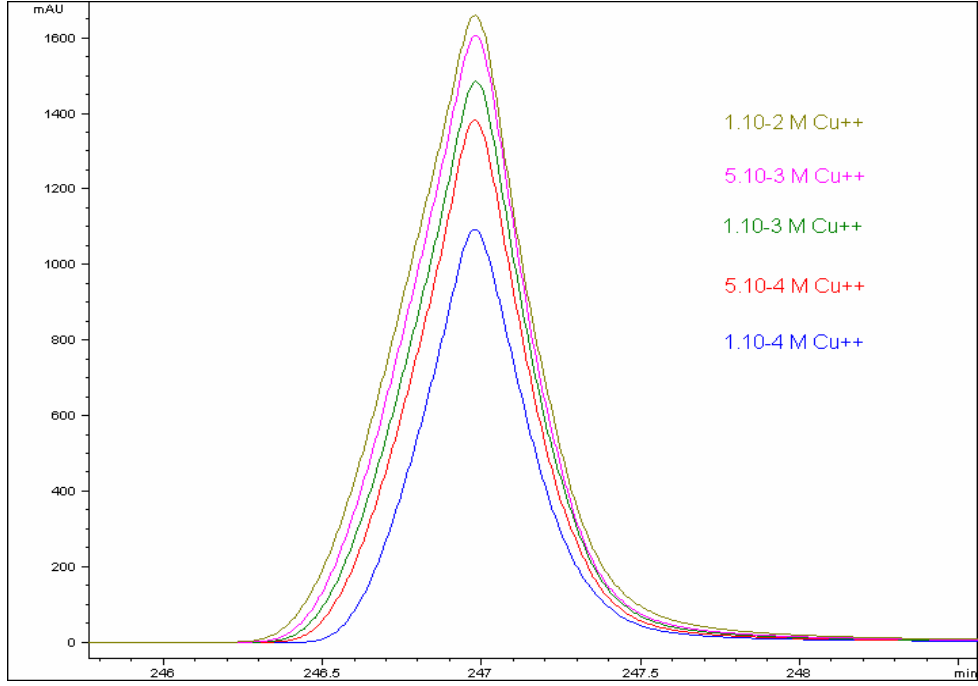
##### 4.1.1.1. Cu(II) metal iyonunun kapasitesi

Metal iyonlarının kapasitesini bulmak için ilk yapılan deney Cu(II) nin ImHA ile doldurulmuş ve HPLC sistemine eklenmiş olan kolondan sırasıyla  $1.10^{-4}$  M,  $5.10^{-4}$  M,  $1.10^{-3}$  M,  $5.10^{-3}$  M ve  $1.10^{-2}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltileriyle yükleme yapılmıştır. Yükleme programı tablo 4.1.'deki gibidir.

**Tablo 4.1.**  $1.10^{-4}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi için metal yükleme HPLC çalışma tablosu

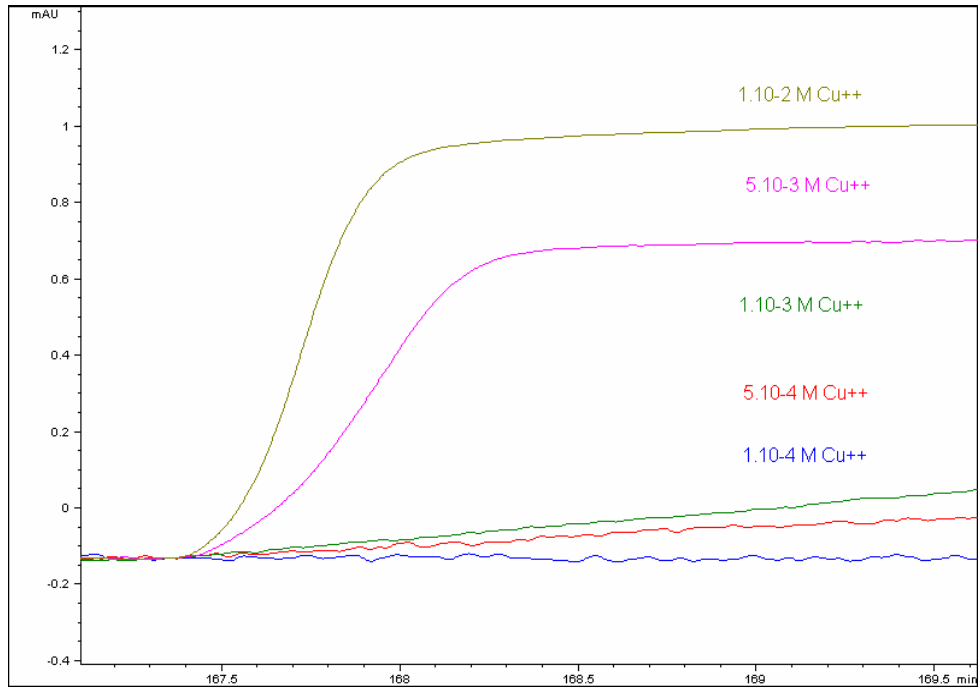
Zaman (dk)	% A $\text{H}_2\text{O}$	% B 0.1 M $\text{NaNO}_3$	% C Metal çözeltisi	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dalga Boyu (nm)
0.00	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
8.00	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
8.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
16.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
16.01	0	0	100	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
238.00	0	0	100	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
238.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
246.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
246.01	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
254.00	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
254.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
262.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595

HPLC sisteminde metal yükleme çalışmalarında 0.5 mL/dk akış hızı, kolon sıcaklığı 30 $^{\circ}\text{C}$ , dedektör dalga boyu 254 nm ve 595 nm, valf pozisyonları P1(1-6 içten bağlı) pozisyonunda ayarlanmıştır. Sistemden (B kabından) 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  çözeltisi geçirilerek kolonda bulunan ImHA in uç kısımları metal iyonlarını tutmak için Na' lu hale getirilmiştir. Kolondan yeteri kadar geçirilen  $\text{NaNO}_3$  çözeltisinin fazlasını ortamdan almak için deiyonize su (A kabından) geçirilmiş. Metal yükleme yapmak için (C kabından)  $1.10^{-4}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi geçirilmiştir. Metal tutma kapasitesi sistemden görüldükten yani sabit kaldıktan sonra (D kabından) 0.1 M EDTA çözeltisi tutulan metalleri sıyrıcı sistemden çıkartıcı olarak sisteme verilmiş ve bu sıyırma pikleri şekil 4.2.'de görüldüğü gibidir.



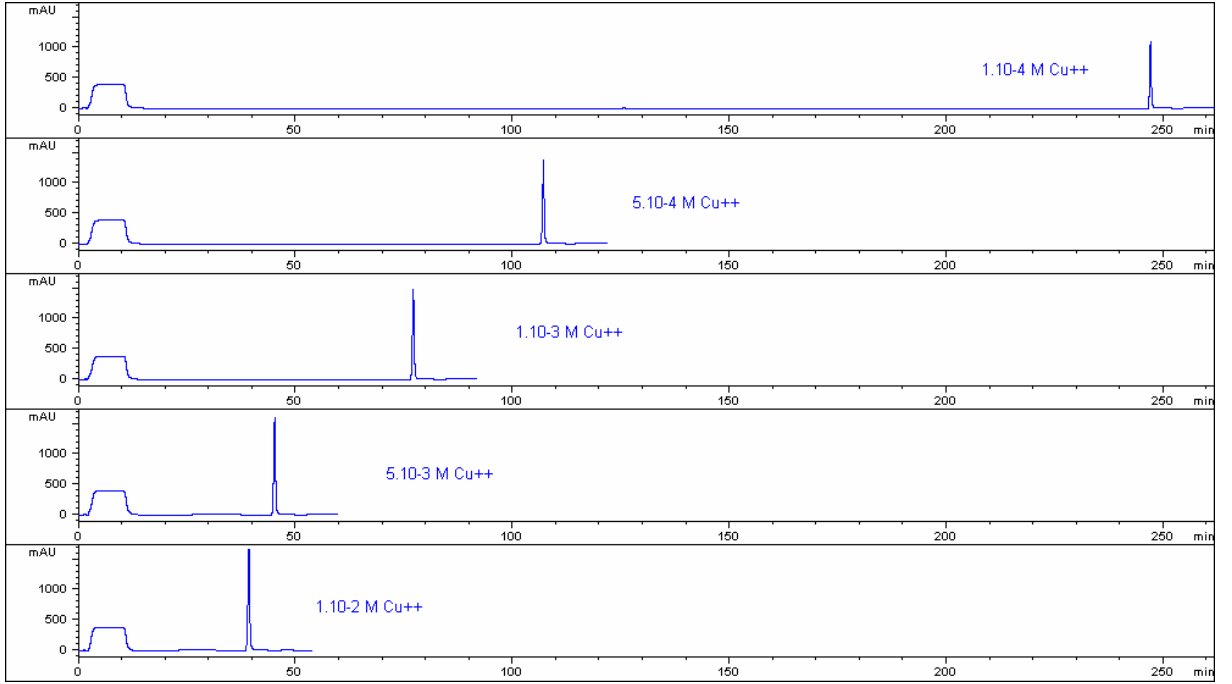
Şekil 4.2. Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) iyonunun 595 nm' deki sıyırma pikleri

Metal sıyırma eğrileri Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi konsantrasyon artışına göre tutulma artmış ve ImHA kolonunun metal kapasitesi dolduğunda metal sıyırmaları birbirine yaklaşmıştır.



Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) iyonunun 595 nm' deki yükleme eğrileri

Metal yükleme deneylerinin tamamı şekil 4.4’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.4.** Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) iyonunun 595 nm’deki yükleme ve sıyırma pikleri

Şekil 4.4.’te farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) iyonlarının HPLC sistemine göre metal yükleme ve metal sıyırma eğrileri verilmiştir. Bu verileri göre konsantrasyon artıkça tutulma süresi ve metal sıyırma süresi azaldığı görülmektedir.

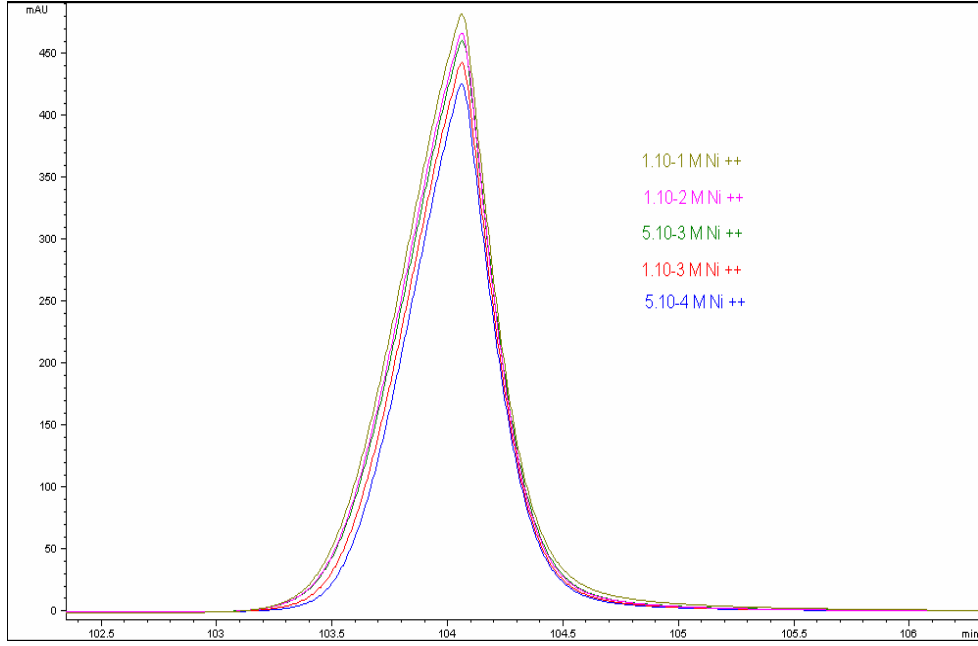
#### 4.1.1.2. Ni(II) metal iyonunun kapasitesi

Yapılan deneylerde ImHA ile doldurulmuş ve HPLC sistemine eklenmiş olan kolonda Ni(II) iyonlarının tutulma kapasitesini bulmak için sırasıyla  $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $1 \cdot 10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $1 \cdot 10^{-2}$  M ve  $1 \cdot 10^{-1}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileriyle yükleme yapılmıştır. Yükleme programı tablo 4.2.'deki gibidir.

**Tablo 4.2.**  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi için metal yükleme HPLC çalışma tablosu

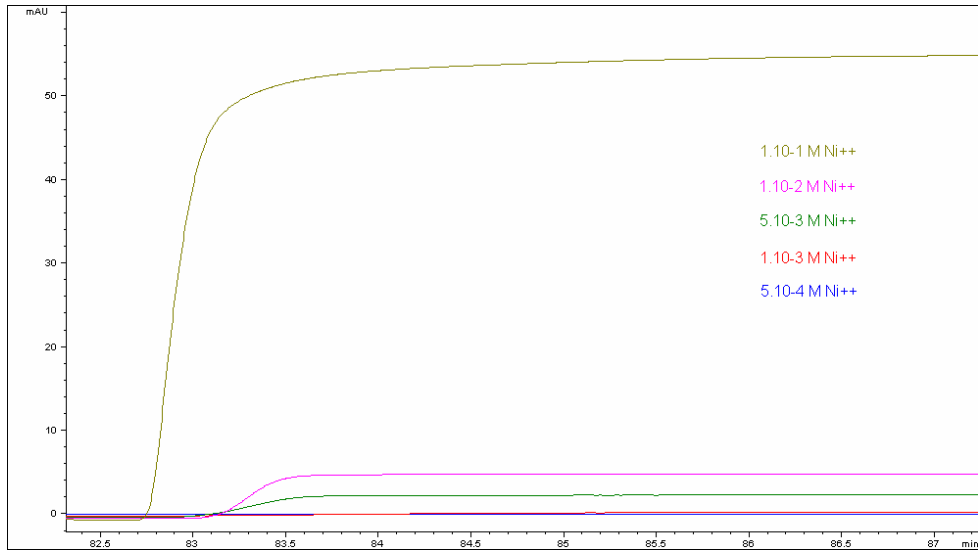
Zaman (dk)	% A H <sub>2</sub> O	% B 0.1 M NaNO <sub>3</sub>	% C Metal çözeltisi	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık (°C)	Dalga Boyu (nm)
0.00	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 °C	254
8.00	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 °C	254
8.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 °C	254
16.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 °C	254
16.01	0	0	100	0	P1	P1	0.5	30 °C	595
96.00	0	0	100	0	P1	P1	0.5	30 °C	595
96.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 °C	595
104.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 °C	595
104.01	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 °C	595
112.00	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 °C	595
112.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 °C	595
122.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 °C	595

HPLC sisteminde metal yükleme çalışmalarında 0.5 mL/dk akış hızı, kolon sıcaklığı 30°C, dedektör dalga boyu 254 nm ve 595 nm, valf pozisyonları P1(1-6 içten bağlı) pozisyonunda ayarlanmıştır. Sistemden (B kabından) 0.1 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisi geçirilerek kolonda bulunan ImHA in uç kısımları metal iyonlarını tutmak için Na' lu hale getirilmiştir. Kolondan yeteri kadar geçirilen NaNO<sub>3</sub> çözeltisinin fazlasını ortamdan almak için deiyonize su (A kabından) geçirilmiştir. Metal yükleme yapmak için (C kabından)  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi geçirilmiştir. Metal tutma kapasitesi sistemden görüldükten yani sabit kaldıktan sonra (D kabından) 0.1 M EDTA çözeltisi tutulan metalleri sıyırıcı sistemden çıkartıcı olarak sisteme verilmiş ve bu sıyırma eğrileri şekil 4.4.'te görüldüğü gibidir.



**Şekil 4.5.** Farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) iyonunun 595 nm' deki sıyrma pikleri

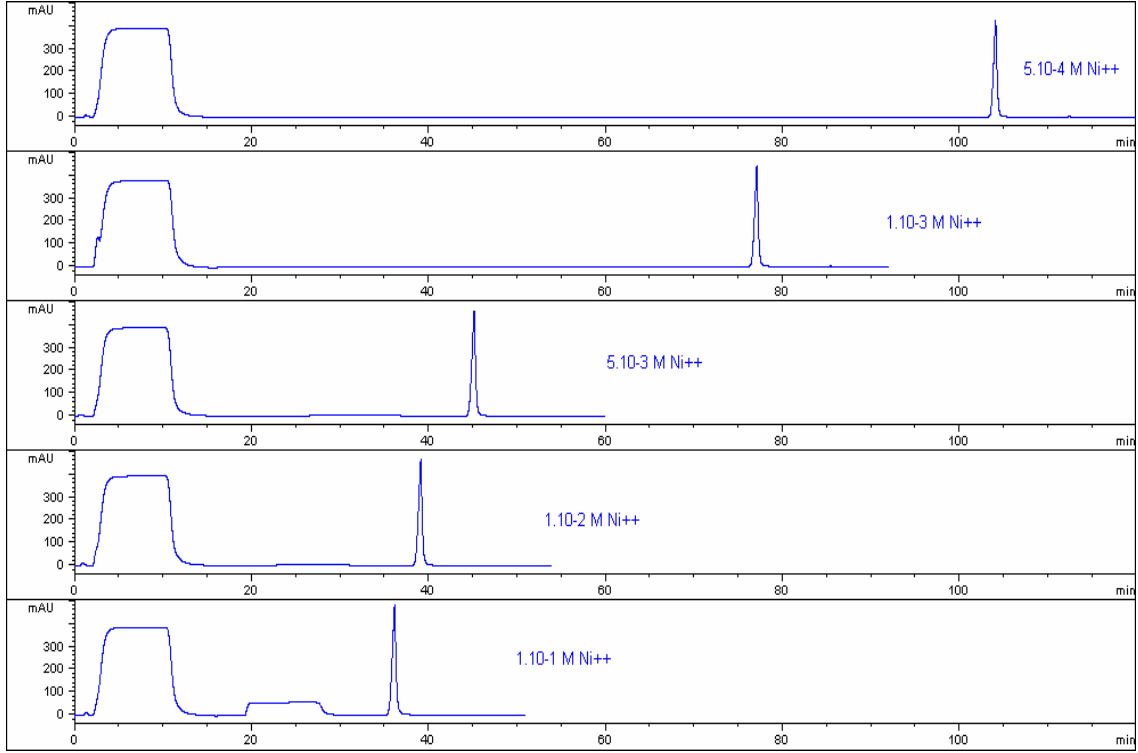
Metal sıyrma eğrileri şekil 4.5' den de görüldüğü gibi konsantrasyon artışına göre tutulma artmış ve ImHA kolonunun metal kapasitesi dolduğunda metal sıyrımları birbirine yaklaşmıştır



**Şekil 4.6.** Farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) iyonunun 595 nm' deki yükleme eğrileri

Metal yükleme deneylerinin tamamı şekil 4.6.'da gösterilmiştir.





**Şekil 4.7.** Farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) iyonunun 595 nm’deki yüklenme ve sıyırma pikleri

Şekil 4.7.’de farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) iyonlarının HPLC sistemine göre metal yüklenme ve metal sıyırma eğrileri verilmiştir. Bu verileri göre konsantrasyon artıkça tutulma süresi ve metal sıyırma süresi azaldığı görülmektedir.

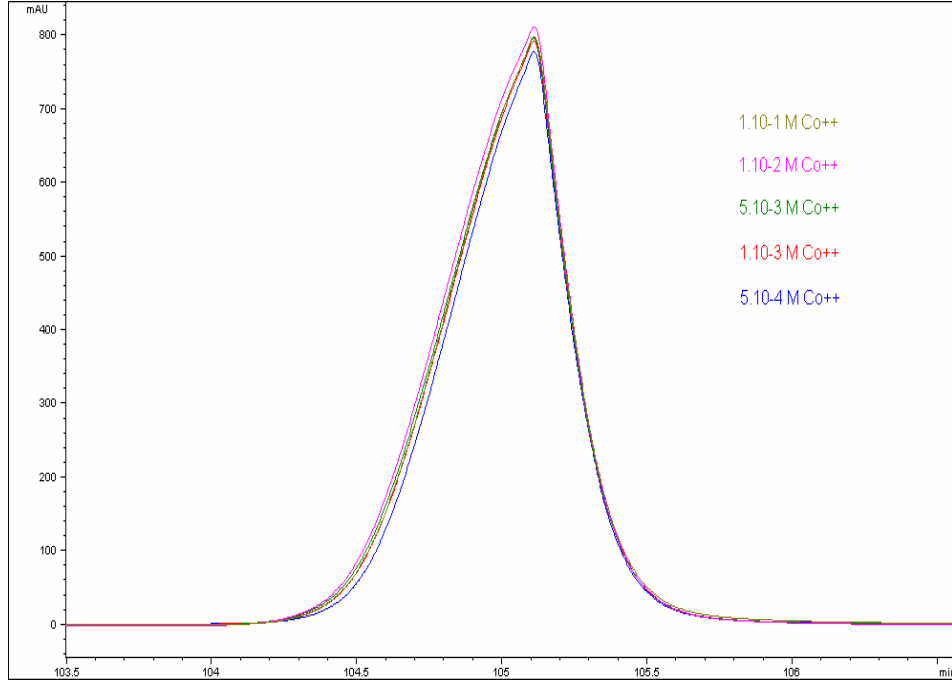
#### 4.1.1.3. Co(II) metal iyonunun kapasitesi

Yapılan deneylerde ImHA ile doldurulmuş ve HPLC sistemine eklenmiş olan kolonda Co(II) iyonlarının tutulma kapasitesini bulmak için sırasıyla  $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $1 \cdot 10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $1 \cdot 10^{-2}$  M ve  $1 \cdot 10^{-1}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileriyle yüklenme yapılmıştır. Yüklenme programı tablo 4.3.’teki gibidir.

**Tablo 4.3.**  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi için metal yükleme HPLC çalışma tablosu

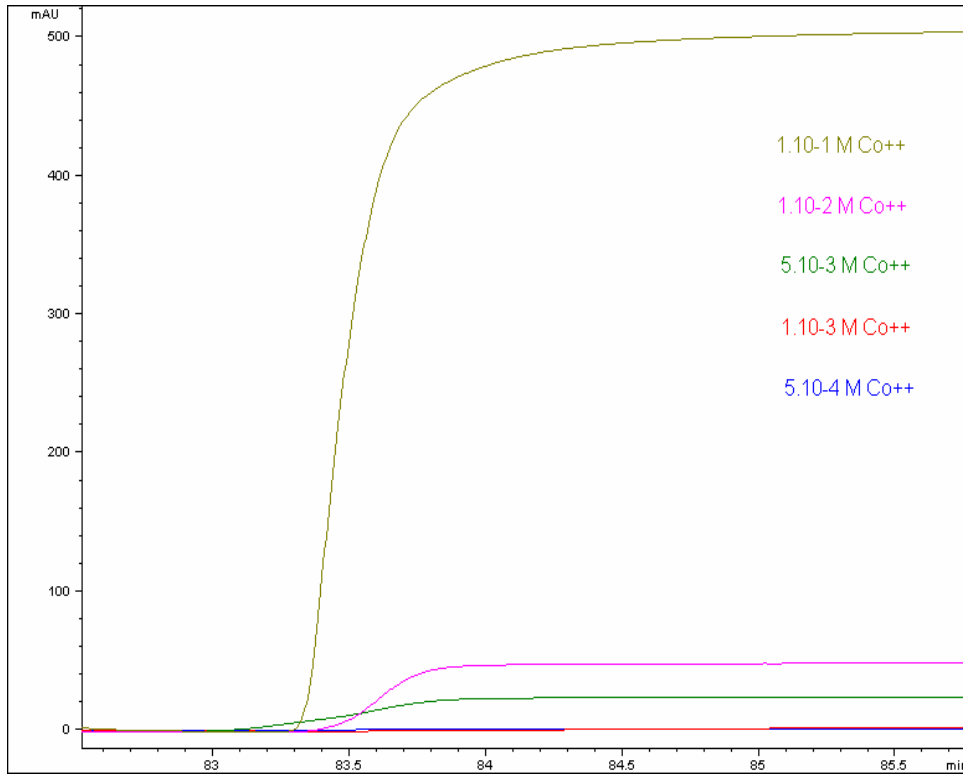
Zaman (dk)	% A $\text{H}_2\text{O}$	% B 0.1 M $\text{NaNO}_3$	% C Metal çözeltisi	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dalga Boyu (nm)
0.00	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
8.00	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
8.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
16.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
16.01	0	0	100	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	507
94.00	0	0	100	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	507
94.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	507
102.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	507
102.01	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
110.00	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
110.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
120.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254

HPLC sisteminde metal yükleme çalışmalarında 0.5 mL/dk akış hızı, klon sıcaklığı 30 $^{\circ}\text{C}$ , dedektör dalga boyu 254 nm ve 507 nm, valf pozisyonları P1(1-6 içten bağlı) pozisyonunda ayarlanmıştır. Sistemden (B kabından) 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  çözeltisi geçirilerek kolonda bulunan immFA in uç kısımları metal iyonlarını tutmak için  $\text{Na}^+$  lu hale getirilmiştir. Kolondan yeteri kadar geçirilen  $\text{NaNO}_3$  çözeltisinin fazlasını ortamdan almak için deiyonize su (A kabından) geçirilmiş. Metal yükleme yapmak için (C kabından)  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi geçirilmiştir. Metal tutma kapasitesi sistemden görüldükten yani sabit kaldıktan sonra (D kabından) 0.1 M EDTA çözeltisi tutulan metalleri sıyırıcı sistemden çıkartıcı olarak sisteme verilmiş ve bu sıyırma eğrileri şekil 4.8.'de görüldüğü gibidir.



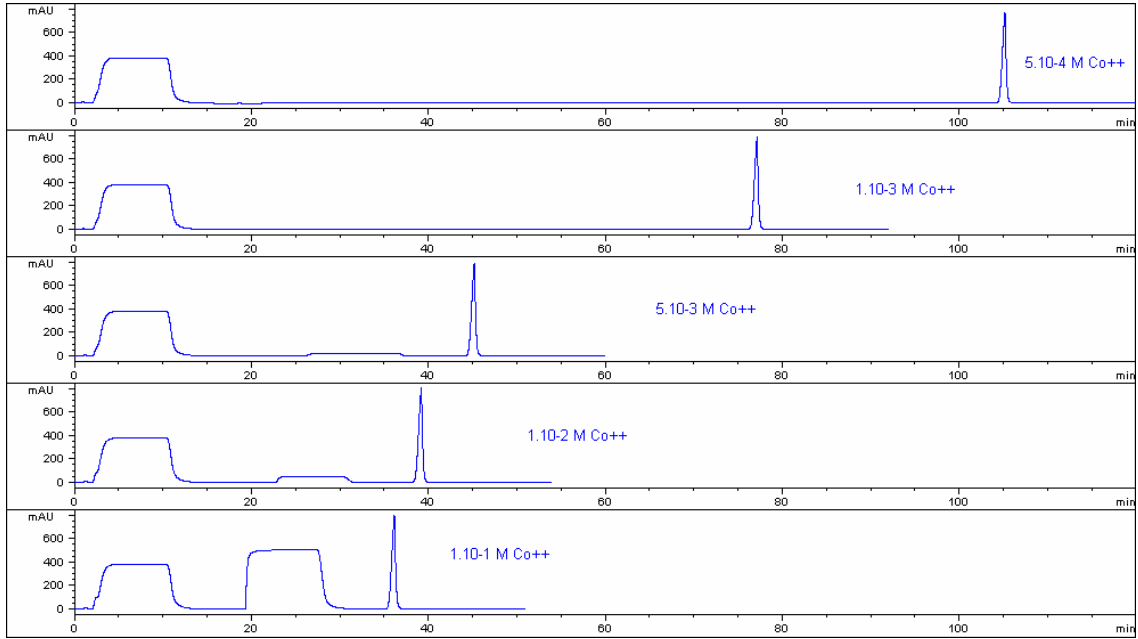
Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlardaki Co(II) iyonunun 507 nm' deki sıyırma pikleri

Metal sıyırma eğrileri şekil 4.8'den de görüldüğü gibi konsantrasyon artışına göre tutulma artmış ve immFA kolonunun metal kapasitesi dolduğunda metal sıyırmaları birbirine yaklaşmıştır



Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlardaki Co(II) iyonunun 507 nm' deki yükleme eğrileri

Metal yükleme deneylerinin tamamı şekil 4.9.'da gösterilmiştir.



**Şekil 4.10.** Farklı konsantrasyonlardaki Co(II) iyonunun 507 nm' deki yükleme ve sıyırma pikleri

Şekil 4.10.'da farklı konsantrasyonlardaki Co(II) iyonlarının HPLC sistemine göre metal yükleme ve metal sıyırma eğrileri verilmiştir. Bu verileri göre konsantrasyon artıkça tutulma süresi ve metal sıyırma süresi azaldığı görülmektedir.

## 4.1.2. Adsorpsiyon İzotermi

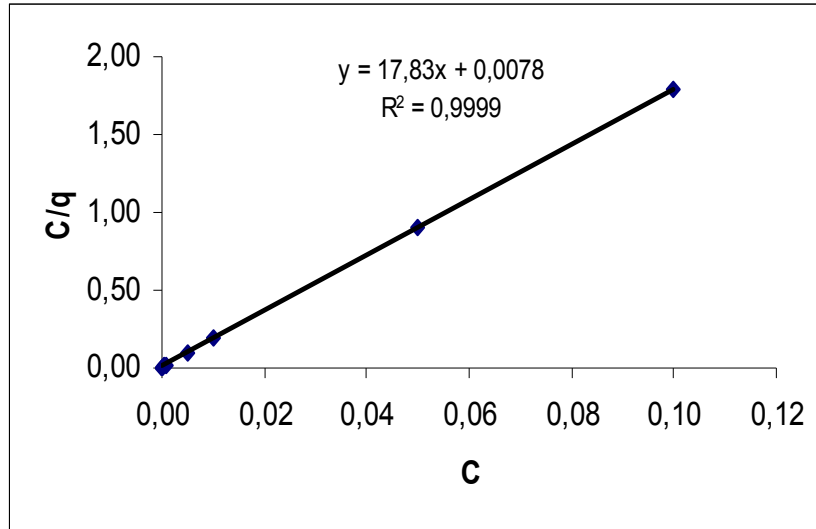
### 4.1.2.1. Cu(II), Ni(II), Co(II) metal iyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermi

#### 4.1.2.1.1. Cu(II) metal iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi

Farklı konsantrasyonlardaki pH=4 olan  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri ile yapılan metal kapasite denemelerinde Langmuir adsorpsiyon izotermi için veriler tablo 4.4.'de verilmiştir.

**Tablo 4.4.** Farklı konsantrasyonlardaki  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri için Langmuir adsorpsiyon izoterm verileri

C	q (mmol/gIHA)	C/q
0,0001	0,029934	0,0033
0,0005	0,040710	0,0123
0,001	0,046269	0,0216
0,005	0,048065	0,1040
0,01	0,052598	0,1901
0,05	0,055098	0,9075
0,1	0,055993	1,7859



**Şekil 4.11.** Cu(II) metal iyonunun Langmuir izotermi

**Tablo 4.5.** Cu(II) metal iyonunun Langmuir sabitleri

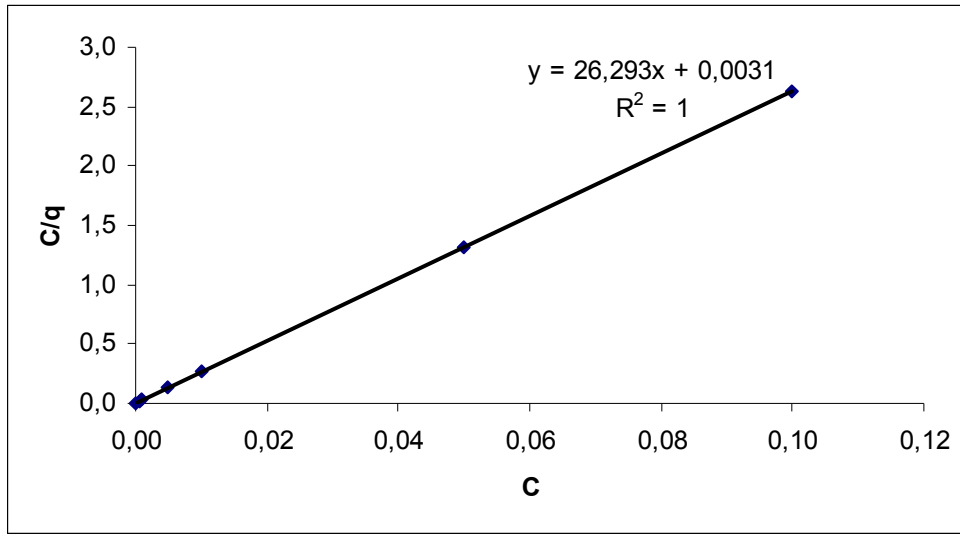
Kd (L/mmol)	2290
qm (mmol Cu/g NaA)	0,0561
R <sup>2</sup>	0,9999

#### 4.1.2.1.2. Ni(II) metal iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi

Farklı konsantrasyonlardaki pH=4 olan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri ile yapılan metal kapasite denemelerinde Langmuir adsorpsiyon izotermi için veriler tablo 4.6.'da verilmiştir.

**Tablo 4.6.** Farklı konsantrasyonlardaki  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri için Langmuir adsorpsiyon izoterm verileri

C	q (mmol/gImHA)	C/q
0,0001	0,028012	0,0036
0,0005	0,034385	0,0145
0,001	0,035450	0,0282
0,005	0,036621	0,1365
0,01	0,037259	0,2684
0,05	0,037898	1,3193
0,1	0,038005	2,6313



**Şekil 4.12.** Ni(II) metal iyonunun Langmuir izotermi

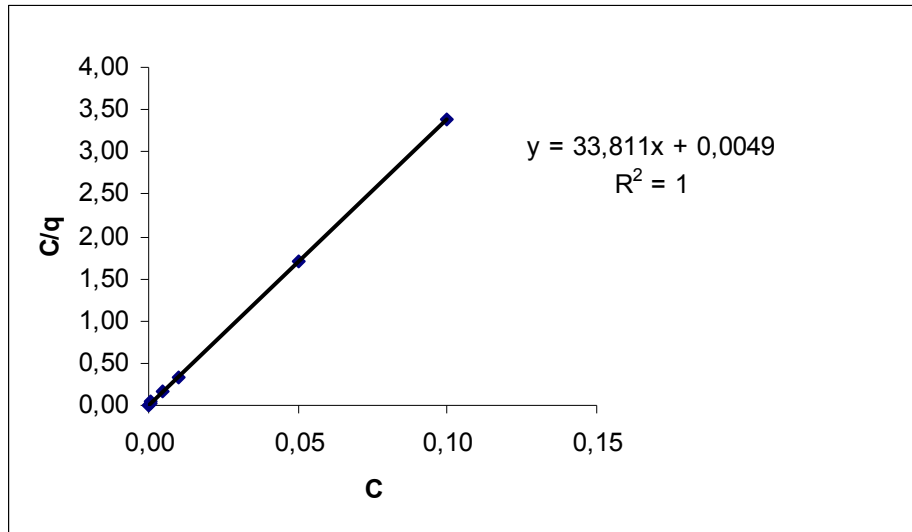
**Tablo 4.7.** Ni(II) metal iyonunun Langmuir sabitleri

Kd (L/mmol)	8480
qm (mmol Cu/g NaA)	0,038
R <sup>2</sup>	1

#### 4.1.2.1.3. Co(II) metal iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi

**Tablo 4.8.** Farklı konsantrasyonlardaki CoCl<sub>2</sub> çözeltileri için Langmuir adsorpsiyon izoterm verileri

C	q (mmol/gImHA)	C/q
0,0001	0,023650	0,0042
0,0005	0,024922	0,0201
0,001	0,025877	0,0386
0,005	0,028846	0,1733
0,01	0,029164	0,3429
0,05	0,029271	1,7082
0,1	0,029589	3,3797



**Şekil 4.13.** Co(II) metal iyonunun Langmuir izotermi

**Tablo 4.9.** Co(II) metal iyonunun Langmuir sabitleri

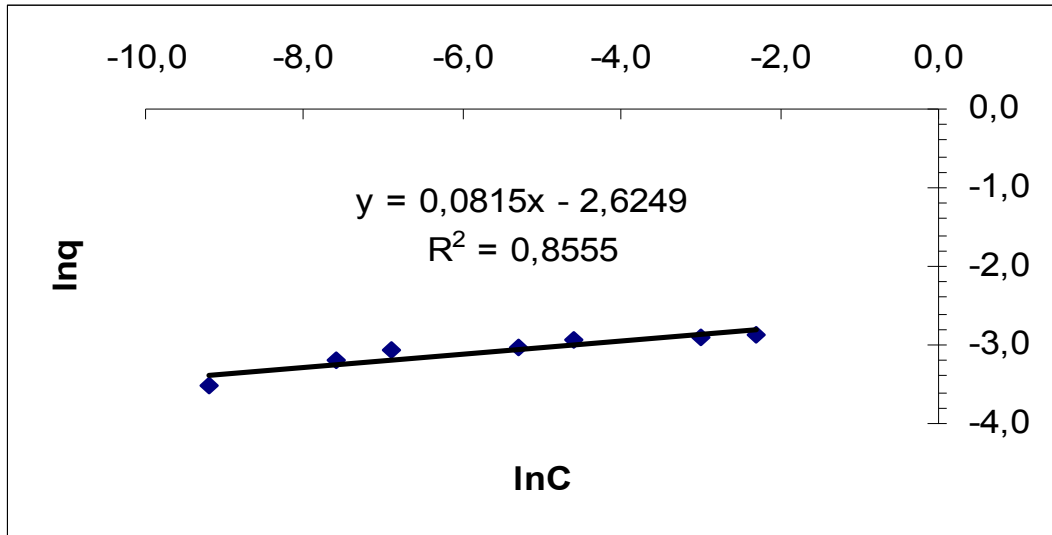
Kd (L/mmol)	6900
qm (mmol Cu/gNaA)	0,0296
R <sup>2</sup>	1

#### 4.1.2.2. Cu(II), Ni(II), Co(II) metal iyonları için Freundlich adsorpsiyon izotermi

##### 4.1.2.2.1. Cu(II) metal iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

**Tablo 4.10.** Farklı konsantrasyonlardaki  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri için Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri

C	q (mmol/gImHA)	lnC	lnq
0,0001	0,029934	-9,2103	-3,5088
0,0005	0,040710	-7,6009	-3,2013
0,001	0,046269	-6,9078	-3,0733
0,005	0,048065	-5,2983	-3,0352
0,01	0,052598	-4,6052	-2,9451
0,05	0,055098	-2,9957	-2,8986
0,1	0,055993	-2,3026	-2,8825



**Şekil 4.14.** Cu(II) metal iyonunun Freundlich izotermi

**Tablo 4.11.** Cu(II) metal iyonunun Freundlich sabitleri

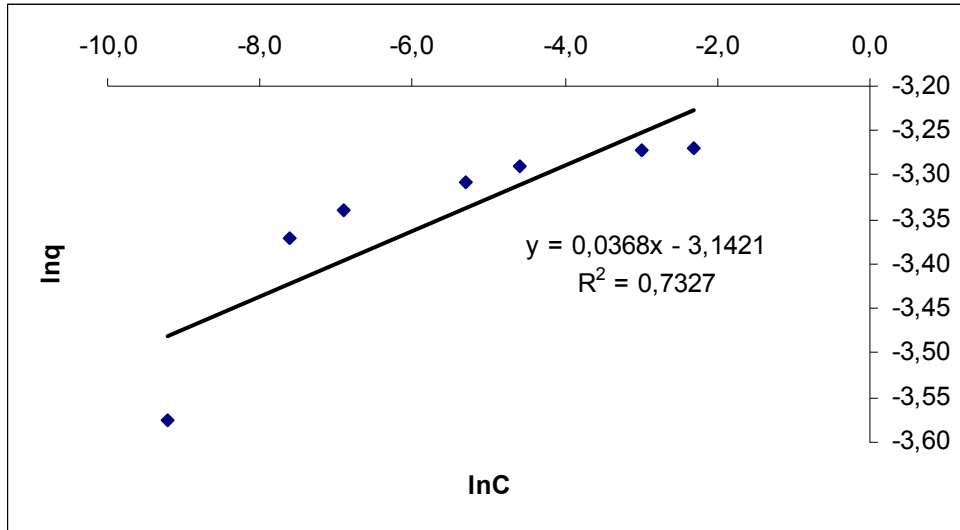
k	0,072447
n	12,26994
$R^2$	0,8555



#### 4.1.2.2.2. Ni(II) metal iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

**Tablo 4.12.** Farklı konsantrasyonlardaki Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltileri için Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri

C	q (mmol/gImHA)	lnC	lnq
0,0001	0,028012	-9,2103	-3,5756
0,0005	0,034385	-7,6009	-3,3701
0,001	0,035450	-6,9078	-3,3396
0,005	0,036621	-5,2983	-3,3071
0,01	0,037259	-4,6052	-3,2899
0,05	0,037898	-2,9957	-3,2729
0,1	0,038005	-2,3026	-3,2700



**Şekil 4.15.** Ni(II) metal iyonunun Freundlich izotermi

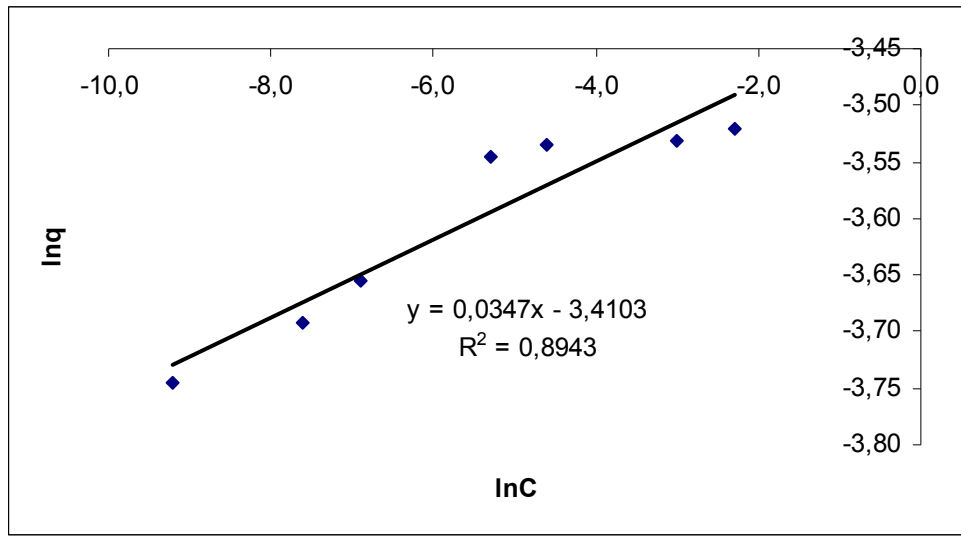
**Tablo 4.13.** Ni(II) metal iyonunun Freundlich sabitleri

k	0,043192
n	27,17391
R <sup>2</sup>	0,7327

#### 4.1.2.2.3. Co(II) metal iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

**Tablo 4.14.** Farklı konsantrasyonlardaki CoCl<sub>2</sub> çözeltileri için Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri

C	q (mmol/gImHA)	lnC	lnq
0,0001	0,02365	-9,2103	-3,7444
0,0005	2,49E-02	-7,6009	-3,6920
0,001	2,59E-02	-6,9078	-3,6544
0,005	0,028846	-5,2983	-3,5458
0,01	0,029164	-4,6052	-3,5348
0,05	2,93E-02	-2,9957	-3,5312
0,1	0,029589	-2,3026	-3,5204



**Şekil 4.16.** Co(II) metal iyonunun Freundlich izotermi

**Tablo 4.15.** Co(II) metal iyonunun Freundlich sabitleri

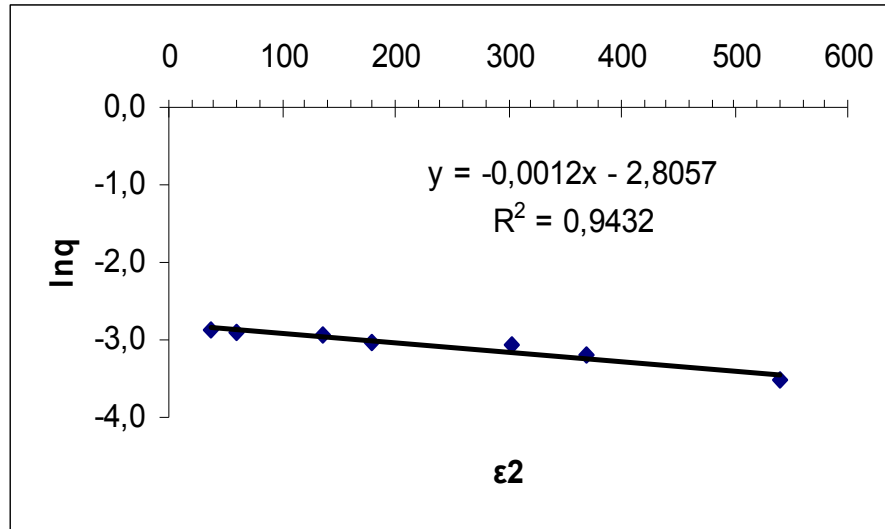
k	0,033031
n	12,26994
R <sup>2</sup>	0,8943

#### 4.1.2.3. Cu(II), Ni(II), Co(II) metal iyonları için D-R adsorpsiyon izotermi

##### 4.1.2.3.1. Cu(II) metal iyonu için D-R adsorpsiyon izotermi

**Tablo 4.16.** Farklı konsantrasyonlardaki  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri için D-R adsorpsiyon izoterm verileri

C	q (mmol/gImHA)	$\epsilon$	$\epsilon^2$	$\ln q$
0,0001	0,029934	23,2471	540,428	-3,5088
0,0005	0,040710	19,1859	368,099	-3,2013
0,001	0,046269	17,4377	304,072	-3,0733
0,005	0,048065	13,3855	179,172	-3,0352
0,01	0,052598	11,6485	135,689	-2,9451
0,05	0,055098	7,6844	59,049	-2,8986
0,1	0,055993	6,0523	36,630	-2,8825



**Şekil 4.17.** Cu(II) metal iyonunun D-R izotermi

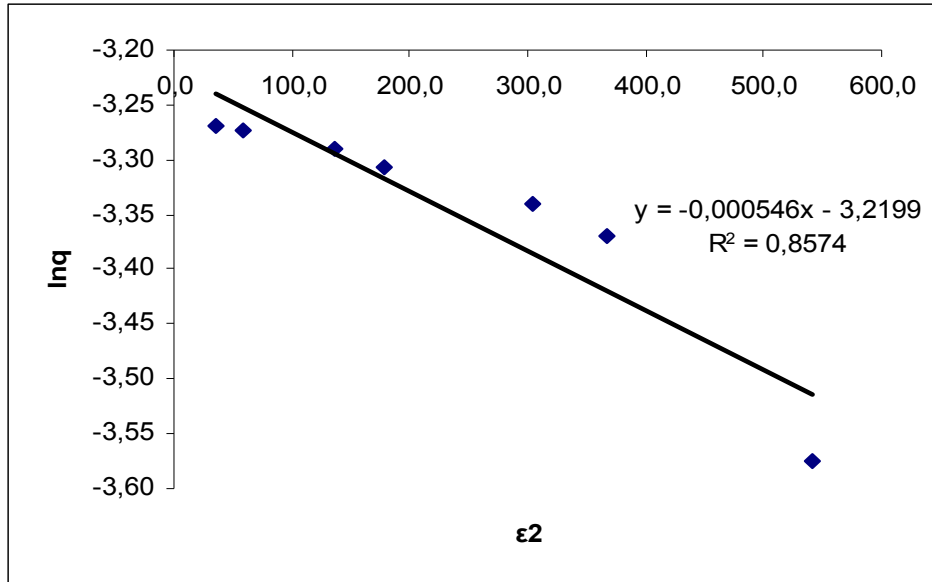
**Tablo 4.17.** Cu(II) metal iyonunun D-R izotermi için hesaplanan değerleri

E (kJ/mol)	k (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	qm (mmol/g)
20,41241	0,0012	0,0605

#### 4.1.2.3.2. Ni(II) metal iyonu için D-R adsorpsiyon izotermi

**Tablo 4.18.** Farklı konsantrasyonlardaki Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltileri için D-R adsorpsiyon izoterm verileri

C	q (mmol/gImHA)	ε	ε <sup>2</sup>	lnq
0,0001	0,028	23,2471	540,428	-3,5756
0,0005	0,034385	19,1859	368,099	-3,3701
0,001	0,03545	17,4377	304,072	-3,3396
0,005	0,036621	13,3855	179,172	-3,3071
0,01	0,037259	11,6485	135,689	-3,2899
0,05	0,037898	7,6844	59,049	-3,2729
0,1	0,038005	6,0523	36,630	-3,2700



**Şekil 4.18.** Ni(II) metal iyonunun D-R izotermi

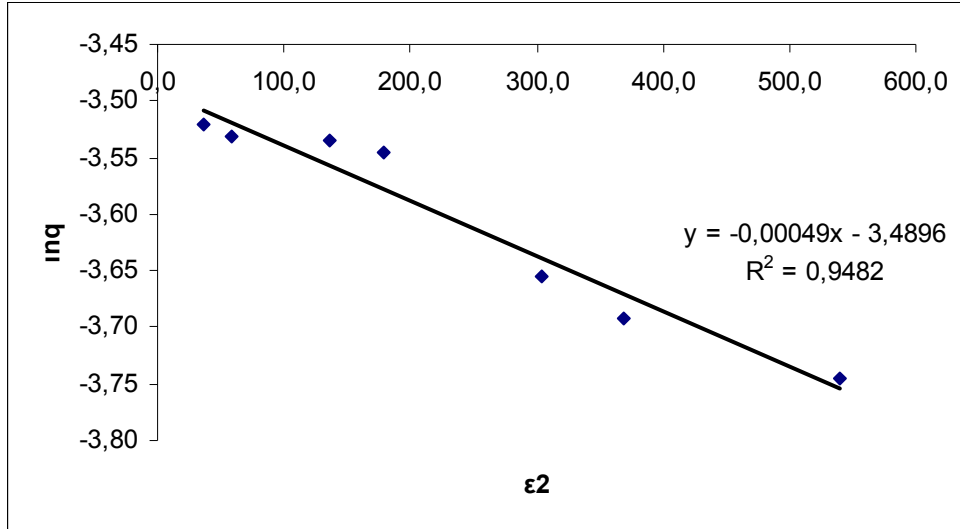
**Tablo 4.19.** Ni(II) metal iyonunun D-R izotermi için hesaplanan değerleri

E (kJ/mol)	k (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	qm (mmol/g)
30,27075	0,000546	0,040

#### 4.1.2.3.3. Co(II) metal iyonu için D-R adsorpsiyon izotermi

**Tablo 4.20.** Farklı konsantrasyonlardaki CoCl<sub>2</sub> çözeltileri için D-R adsorpsiyon izoterm verileri

C	q (mmol/glmHA)	$\epsilon$	$\epsilon^2$	lnq
0,0001	0,02365	23,2471	540,428	-3,7444
0,0005	0,024922	19,1859	368,099	-3,6920
0,001	0,025877	17,4377	304,072	-3,6544
0,005	0,028846	13,3855	179,172	-3,5458
0,01	0,029164	11,6485	135,689	-3,5348
0,05	0,029271	7,6844	59,049	-3,5312
0,1	0,029589	6,0523	36,630	-3,5204



**Şekil 4.19.** Co(II) metal iyonunun D-R izotermi

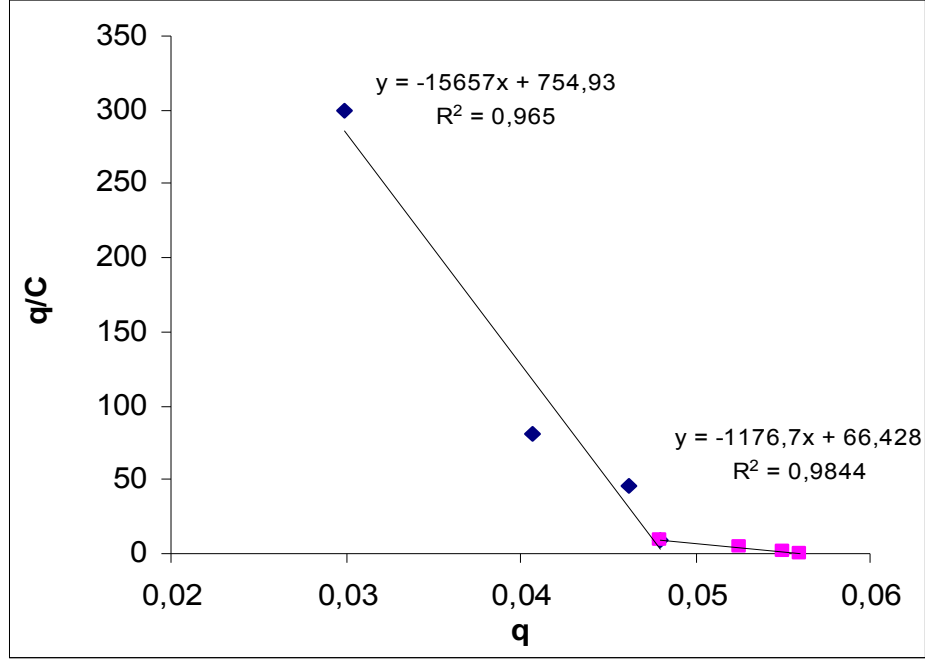
**Tablo 4.21.** Co(II) metal iyonunun D-R izotermi için hesaplanan değerleri

E (kJ/mol)	k (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	qm (mmol/g)
31,93265	0,00049	0,0305

### 4.1.3. Scatchard Eğri Analizleri

#### 4.1.3.1. Cu(II), Ni(II),Co(II) metal iyonları için Scatchard Eğri Analizleri

##### 4.1.3.1.1. Cu(II) metal iyonları için Scatchard eğri analizi



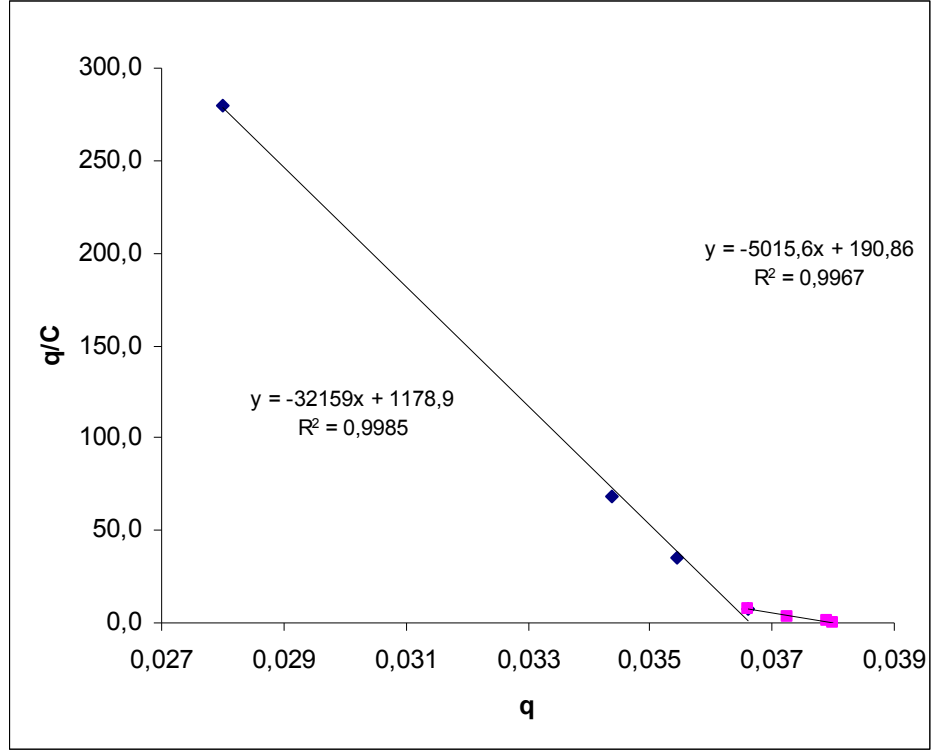
Şekil 4.20. pH :4 te Cu(II) metal İyonları için Scatchard Eğri Analizi

Tablo 4.22. Cu(II) metal iyonunun Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerleri

C	q (mmol/gImHA)	q/C
0,0001	0,029934	299,3381
0,0005	0,040710	81,4200
0,0010	0,046269	46,2690
0,0050	0,048065	9,6130
0,0100	0,052598	5,2598
0,0500	0,055098	1,1020
0,1000	0,055993	0,5599

Cu(II) için yapılan Scatchard Eğri analizinde, Cu(II)'nin Langmuir izoterminde daha uygun bir davranış sergilediği anlaşılmıştır.

#### 4.1.3.1.2. Ni(II) metal iyonları için Scatchard eğri analizi



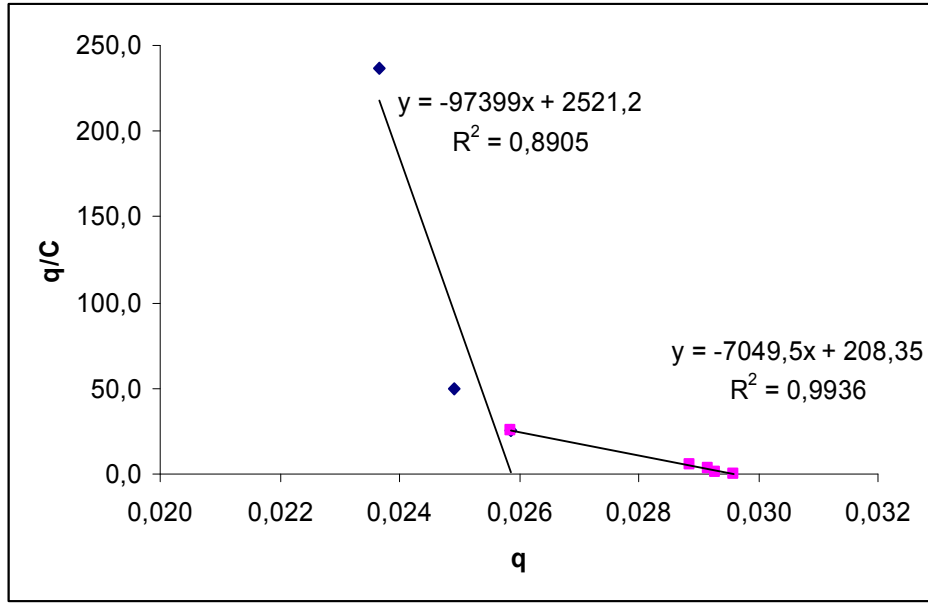
Şekil 4.21. pH :4 te Ni(II) metal iyonları için Scatchard Eğri Analizi

Tablo 4.23. Ni(II) metal iyonunun Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerleri

C	q (mmol/gImHA)	q/C
0,0001	0,028012	280,0000
0,0005	0,034385	68,7702
0,0010	0,035450	35,4497
0,0050	0,036621	7,3241
0,0100	0,037259	3,7259
0,0500	0,037898	0,7580
0,1000	0,038005	0,3800

Ni(II) için yapılan Scatchard Eğri analizinde, Ni(II)'nin Langmuir izotermine daha uygun bir davranış sergilediği anlaşılmıştır.

#### 4.1.3.1.3.Co(II) metal iyonları için Scatchard eğri analizi



Şekil 4.22. pH :4 te Co(II) metal iyonları için scatchard eğri analizi

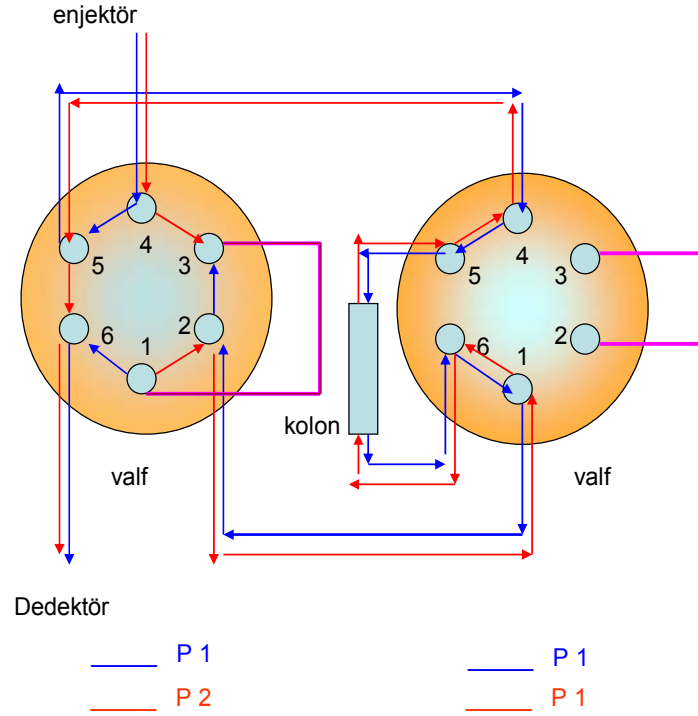
Tablo 4.24. Co(II) metal iyonunun Scatchard eğri analizinden hesaplanan değerleri

C	q (mmol/glmHA)	q/C
0,0001	0,023650	236,5000
0,0005	0,024922	49,8447
0,0010	0,025877	25,8768
0,0050	0,028846	5,7693
0,0100	0,029164	2,9164
0,0500	0,029271	0,5854
0,1000	0,029589	0,2959

Co(II) için yapılan Scatchard Eğri analizinde, Co(II)'nin Langmuir izotermine daha uygun bir davranış sergilediği anlaşılmıştır.



#### 4.1.4. Ters sıyırma deneyleri



Şekil 4.23. Ters sıyırma deney sistemi

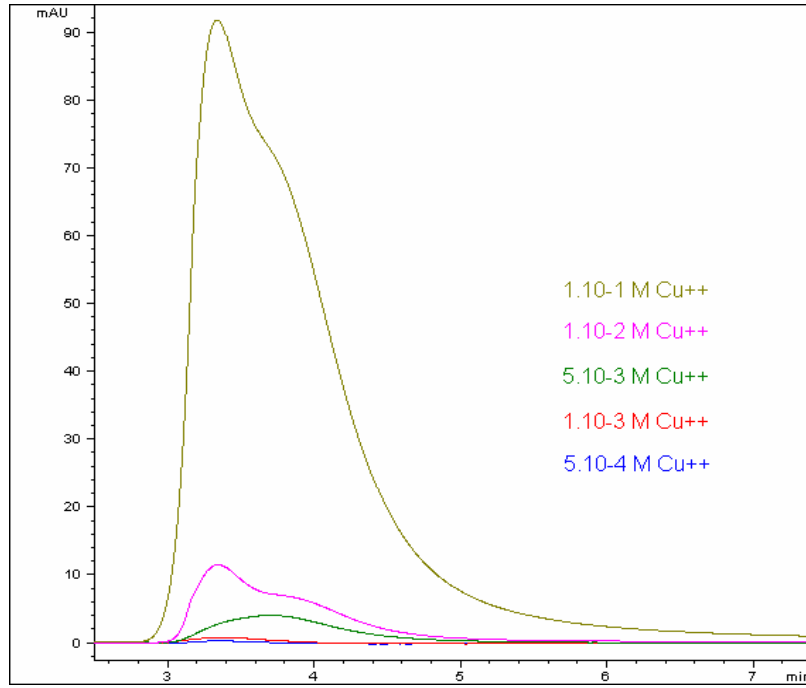
HPLC cihazı ile ters sıyırma deneylerini yapmak için sistem şekil 4.23'deki gibi düzenlenmiştir. Bu sistemle yapılan metal yükleme çalışmalarında 0.5 mL/dk akış hızı, kolon sıcaklığı 30°C, dedektör dalga boyu tayin edilen metal iyonuna göre 507 nm ve 595 nm olarak ayarlanmıştır. Sistemdeki valfler P1(1-6 içten bağlı) pozisyonuna göre ayarlanmış ve farklı konsantrasyonlardaki Cu(II), Ni(II) ve Co(II) çözeltilerinden 20 µL enjeksiyon yapılmıştır. Valf sistemi P2(1-2 içten bağlı) pozisyonuna alınarak uç tarafa tutulmuş olan metal iyonları tersten sıyırılarak deneyler yapılmıştır.

#### 4.1.4.1. Cu(II) metal iyonunun ters sıyırma deneyi

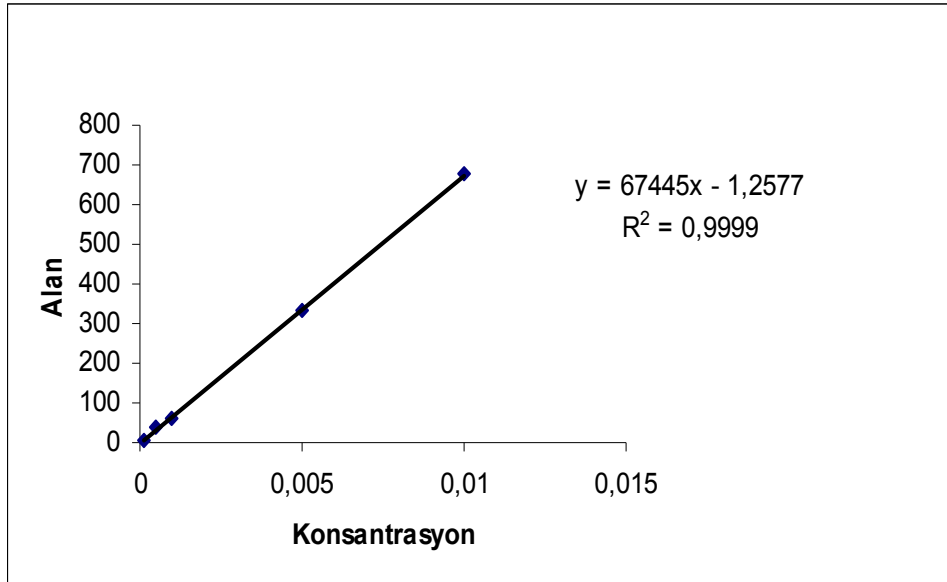
ImHA ile doldurulmuş ve HPLC sistemine eklenmiş olan kolondan sırasıyla  $5.10^{-4}$  M,  $1.10^{-3}$  M,  $5.10^{-3}$  M,  $1.10^{-2}$  M ve  $1.10^{-1}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltilerinden sisteme 20  $\mu\text{L}$  enjeksiyon yapılmıştır. Valf sistemi P2 pozisyonuna alınarak uç tarafa tutulmuş olan Cu(II) iyonlarını tersten sıyırılarak 595 nm dalga boyunda analiz yapılmıştır.

**Tablo 4.25.** Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının 595 nm de ters sıyırma HPLC programı

Zaman (dk)	% A $\text{H}_2\text{O}$	% B 0.1 M $\text{NaNO}_3$	% C Metal çözeltisi	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dalga Boyu (nm)
0.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
1.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
1.01	0	0	0	100	P2	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
8.00	0	0	0	100	P2	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
8.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
16.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
16.01	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
24.00	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
24.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
32.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254



Şekil 4.24. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının ters sıyrma pikleri



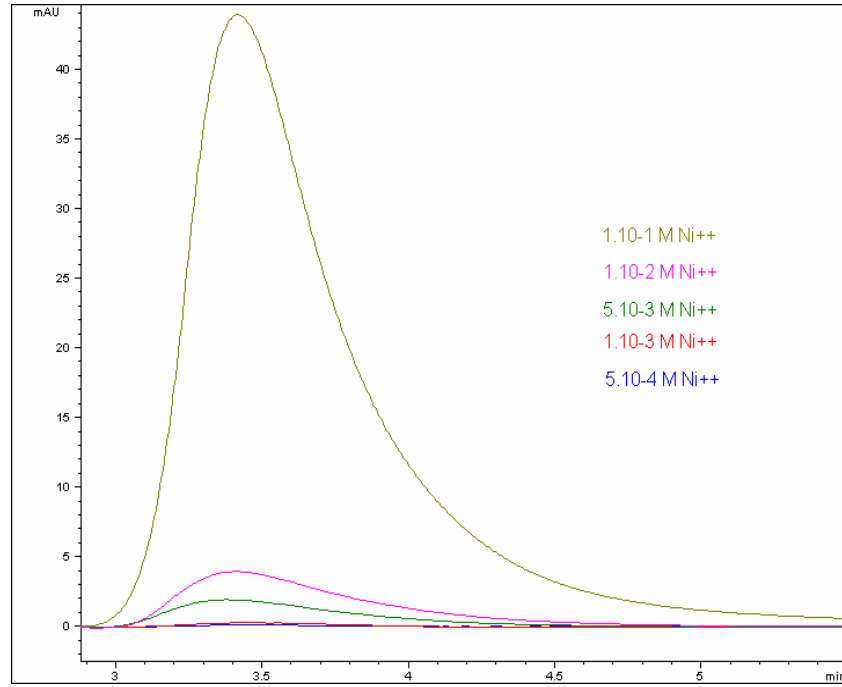
Şekil 4.25. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının ters sıyrma piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği

#### 4.1.4.2. Ni(II) metal iyonunun ters sıyırma deneyi

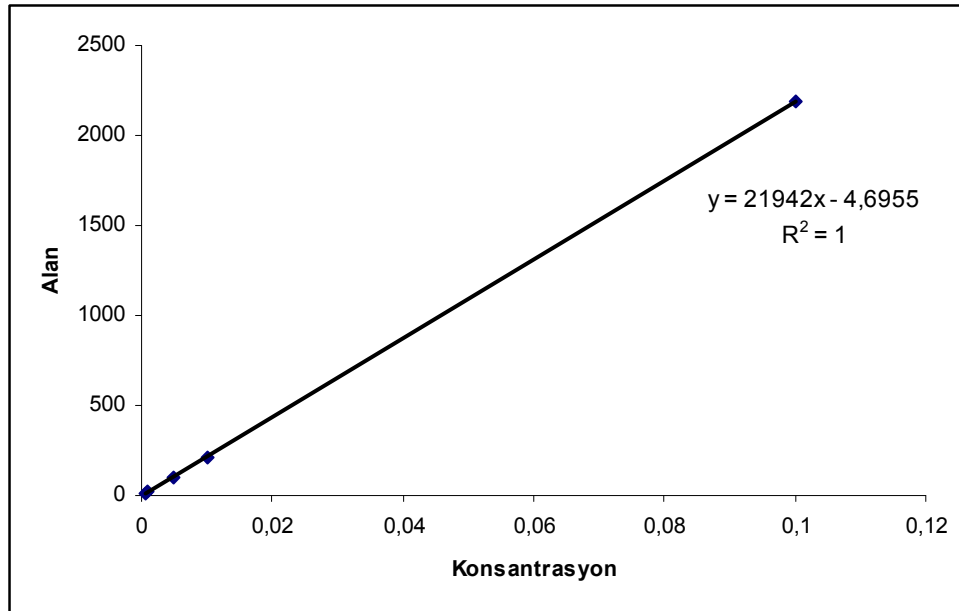
ImHA ile doldurulmuş ve HPLC sistemine eklenmiş olan kolondan sırasıyla  $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $1 \cdot 10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $1 \cdot 10^{-2}$  M ve  $1 \cdot 10^{-1}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltilerinden sisteme 20  $\mu\text{L}$  enjeksiyon yapılmıştır. Valf sistemi P2 pozisyonuna alınarak uç tarafa tutulmuş olan Ni(II) iyonlarını tersten sıyırılarak 595 nm dalga boyunda analiz yapılmıştır.

**Tablo 4.26.** Farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının 595 nm de ters sıyırma HPLC programı

Zaman (dk)	% A $\text{H}_2\text{O}$	% B 0.1 M $\text{NaNO}_3$	% C Metal çözeltisi	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dalga Boyu (nm)
0.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
1.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
1.01	0	0	0	100	P2	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
8.00	0	0	0	100	P2	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
8.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
16.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
16.01	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
24.00	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
24.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
32.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254



Şekil 4.26. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının ters sıyrma pikleri



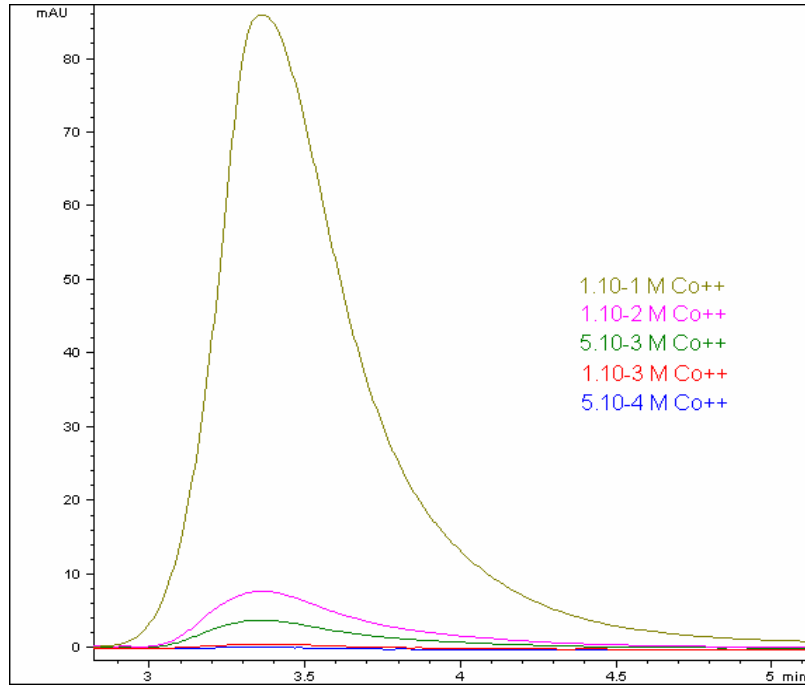
Şekil 4.27. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının ters sıyrma piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği

#### 4.1.4.3. Co(II) metal iyonunun ters sıyırma deneyi

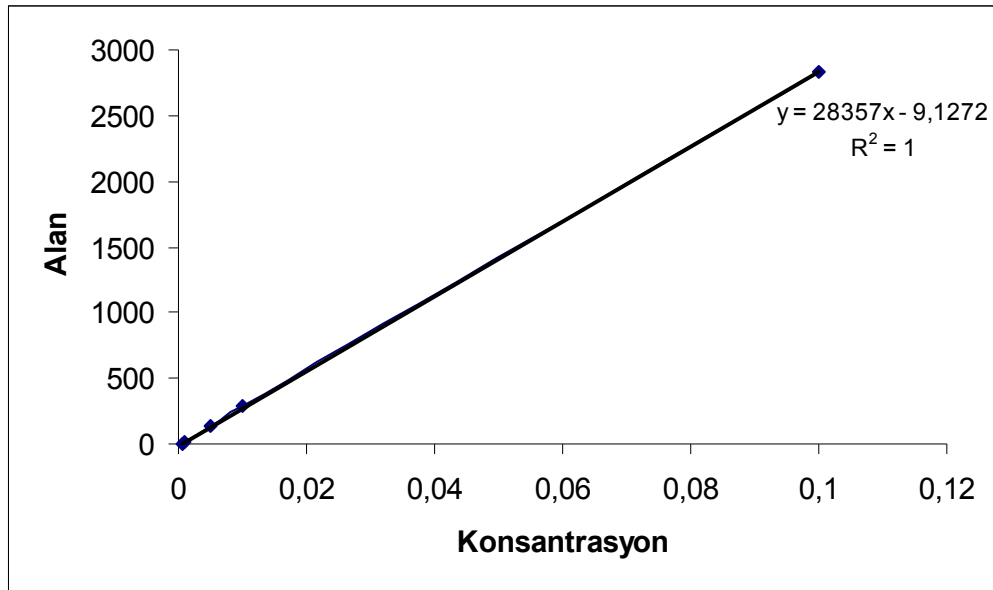
ImHA ile doldurulmuş ve HPLC sistemine eklenmiş olan kolondan sırasıyla  $5.10^{-4}$  M,  $1.10^{-3}$  M,  $5.10^{-3}$  M,  $1.10^{-2}$  M ve  $1.10^{-1}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltilerinden sisteme 20  $\mu\text{L}$  enjeksiyon yapılmıştır. Valf sistemi P2 pozisyonuna alınarak uç tarafa tutulmuş olan Co(II) iyonlarını tersten sıyırılarak 507 nm dalga boyunda analiz yapılmıştır.

**Tablo 4.27.** Farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının 507 nm de ters sıyırma HPLC programı

Zaman (dk)	% A $\text{H}_2\text{O}$	% B 0.1 M $\text{NaNO}_3$	% C Metal çözeltisi	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dalga Boyu (nm)
0.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
1.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
1.01	0	0	0	100	P2	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	507
8.00	0	0	0	100	P2	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	507
8.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
16.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
16.01	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
24.00	0	100	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
24.01	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254
32.00	100	0	0	0	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	254

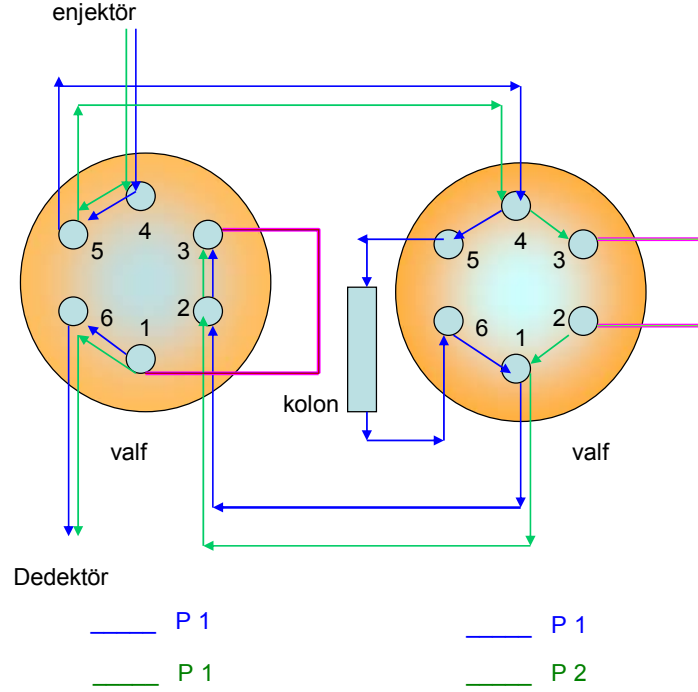


Şekil 4.28. 507 nm de farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının ters sıyrma pikleri



Şekil 4.29. 507 nm de farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının ters sıyrma piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği

## 4.2. Akış Enjeksiyon Deneyleri



**Şekil 4.30.** Akış Enjeksiyon deney sistemi

HPLC sistemine eklenmiş ve ImHA ile doldurulmuş olan kolondan farklı konsantrasyonlara sahip Cu(II), Ni(II) ve Co(II) çözeltilerinden 20  $\mu$ L enjeksiyon yapılmıştır. Hareketli faz EDTA, akış hızı 0.5 mL/dk, kolon sıcaklığı 30°C, dedektör dalga boyu tayin edilen metal iyonuna göre 507 nm ve 595 nm, valf sistemi ise şekil.. gibi ayarlanmış ve Akış Enjeksiyon deneyleri yapılmıştır.

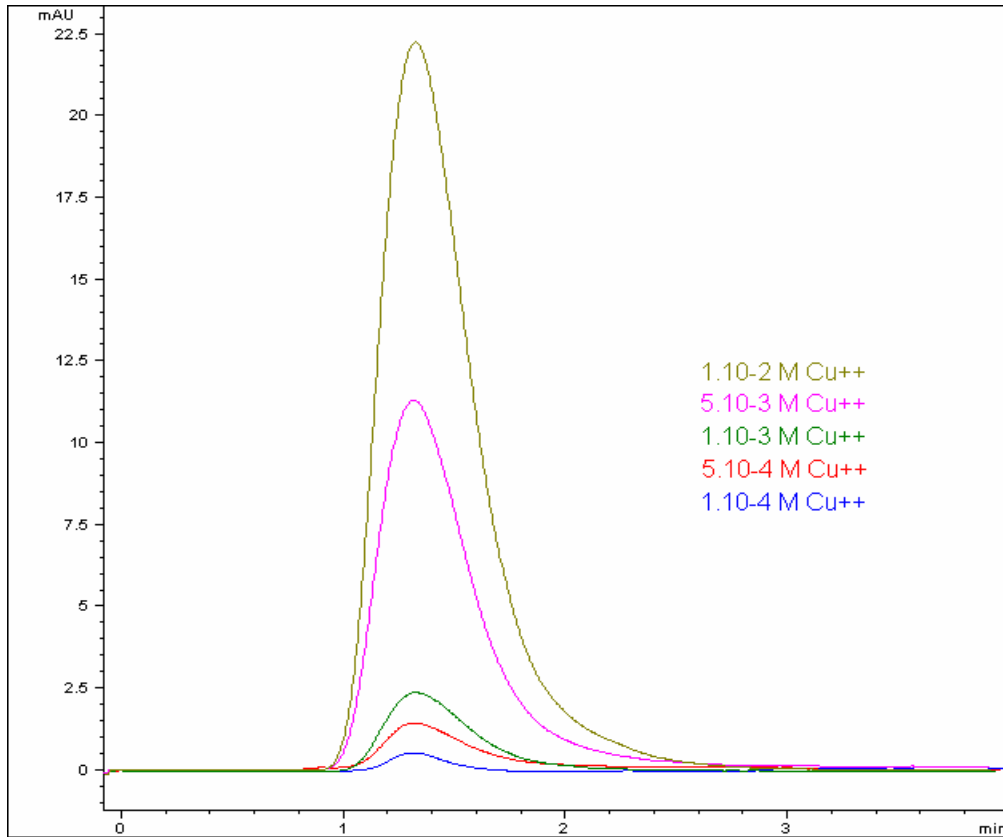


#### 4.2.1. Cu(II) metal iyonunun FIA deneyleri

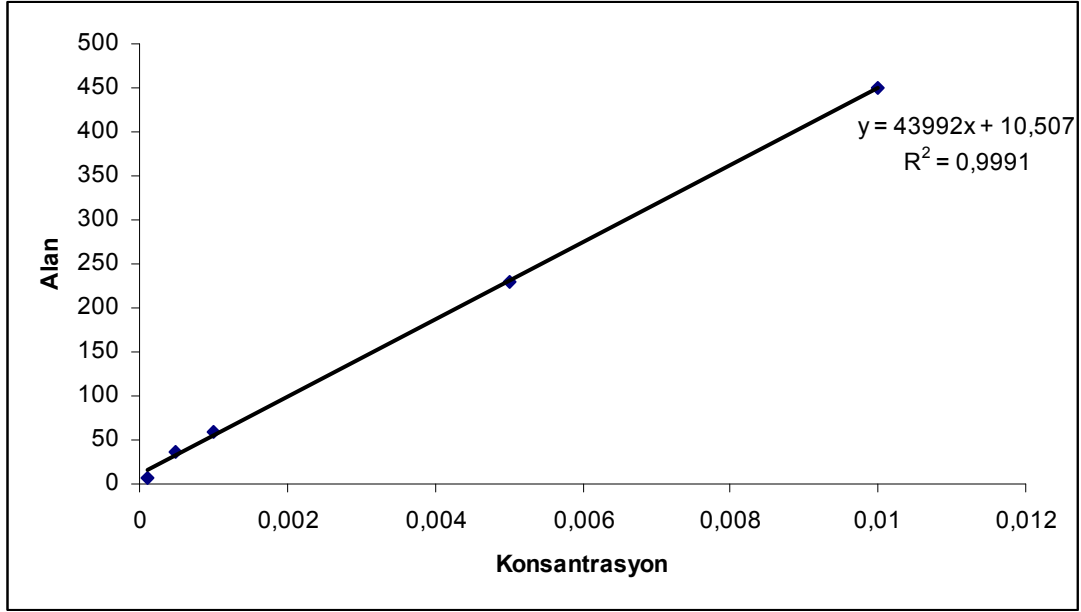
Cu(II) metal iyonları ImHA ile doldurulmuş ve HPLC sistemine eklenmiş olan kolondan sırasıyla  $1.10^{-4}$  M,  $5.10^{-4}$  M,  $1.10^{-3}$  M,  $5.10^{-3}$  M ve  $1.10^{-2}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri 20  $\mu\text{L}$  enjeksiyonu sonucunda hareketli faz EDTA sistemden sürekli geçirilerek Cu(II) metal iyonları kolondan tutunmadan geçerek 595 nm dalga boyunda analiz yapılmıştır.

**Tablo 4.28.** Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının 595 nm FIA HPLC programı

Zaman (dk)	% A $\text{H}_2\text{O}$	% B 0.1 M $\text{NaNO}_3$	% C Metal çözeltisi	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dalga Boyu (nm)
0.00	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
4.00	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595



**Şekil 4.31.** 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının FIA pikleri



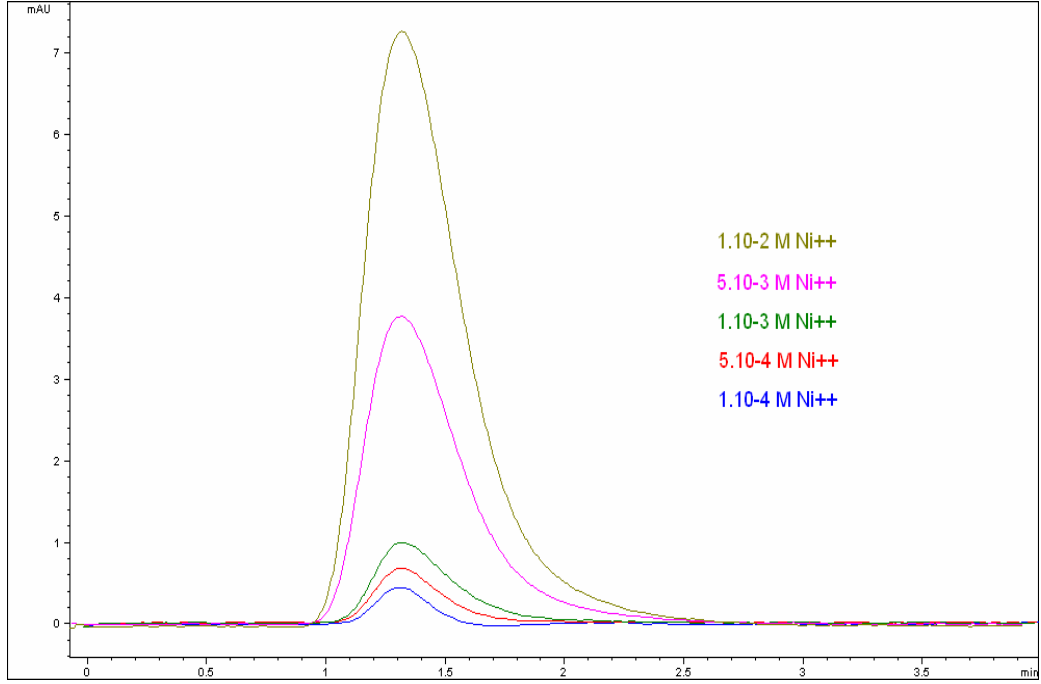
**Şekil 4.32.** 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) metal iyonlarının FIA piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği

#### 4.2.2. Ni(II) metal iyonunun FIA deneyleri

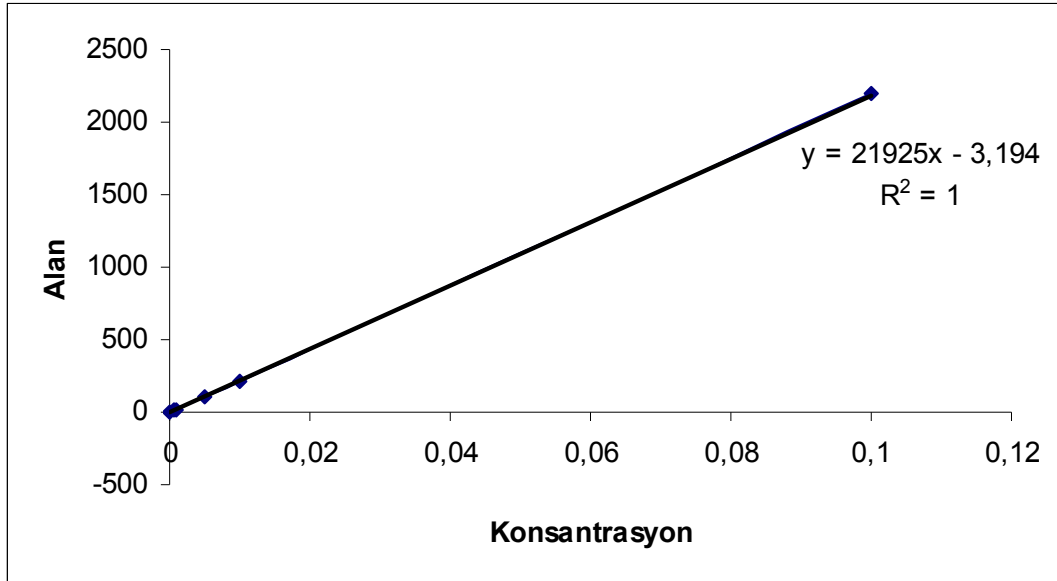
Ni(II) metal iyonunun ImHA ile doldurulmuş ve HPLC sistemine eklenmiş olan kolondan sırasıyla  $1.10^{-4}$  M,  $5.10^{-4}$  M,  $1.10^{-3}$  M,  $5.10^{-3}$  M ve  $1.10^{-2}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri 20  $\mu\text{L}$  enjeksiyonu sonucunda hareketli faz EDTA sistemden sürekli geçirilerek Ni(II) metal iyonları kolondan tutunmadan geçerek 595 nm dalga boyunda analiz yapılmıştır.

**Tablo 4.29.** Farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının 595 nm FIA HPLC programı

Zaman (dk)	% A $\text{H}_2\text{O}$	% B 0.1 M $\text{NaNO}_3$	% C Metal çözeltisi	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dalga Boyu (nm)
0.00	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595
4.00	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	595



Şekil 4.33. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının FIA pikleri



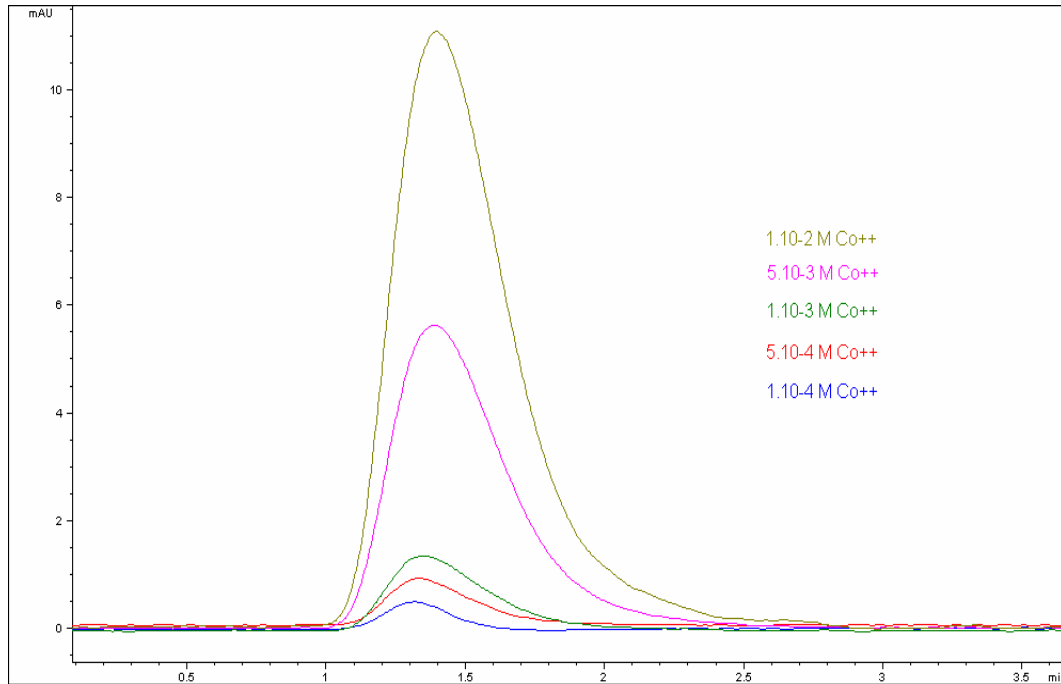
Şekil 4.34. 595 nm de farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) metal iyonlarının FIA piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği

### 4.2.3. Co(II) metal iyonunun FIA deneyleri

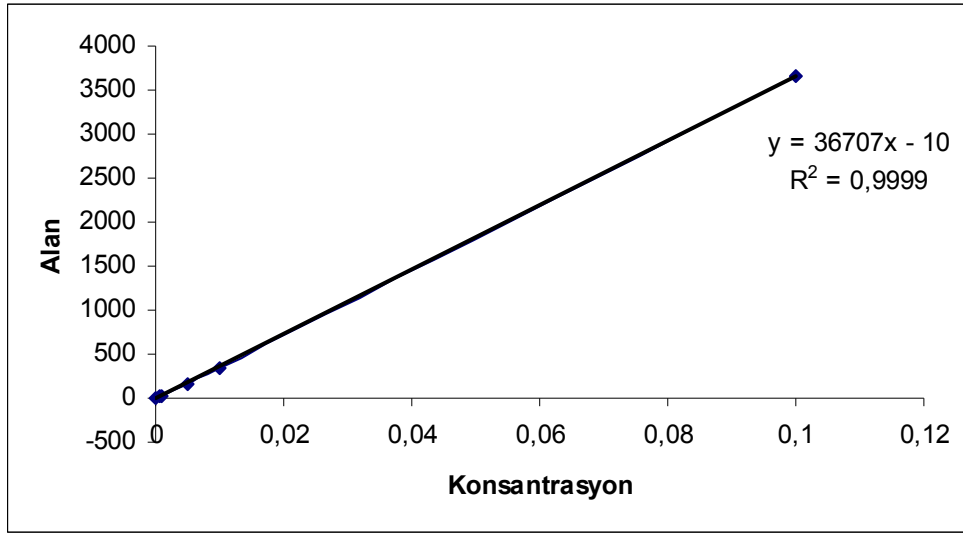
Co(II) metal iyonunun ImHA ile doldurulmuş ve HPLC sistemine eklenmiş olan kolondan sırasıyla  $1.10^{-4}$  M,  $5.10^{-4}$  M,  $1.10^{-3}$  M,  $5.10^{-3}$  M ve  $1.10^{-2}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri 20  $\mu\text{L}$  enjeksiyonu sonucunda hareketli faz EDTA sistemden sürekli geçirilerek Co(II) metal iyonları kolondan tutunmadan geçerek FIA; 507 nm dalga boyunda analiz yapılmıştır

**Tablo 4.30.** Farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının 507 nm FIA HPLC programı

Zaman (dk)	% A $\text{H}_2\text{O}$	% B 0.1 M $\text{NaNO}_3$	% C Metal çözeltisi	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dalga Boyu (nm)
0.00	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	507
4.00	0	0	0	100	P1	P1	0.5	30 $^{\circ}\text{C}$	507



**Şekil 4.35.** 507 nm de farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının FIA pikleri



**Şekil 4.36.** 507 nm de farklı konsantrasyonlardaki Co(II) metal iyonlarının FIA piklerinin konsantrasyona karşılık alan grafiği

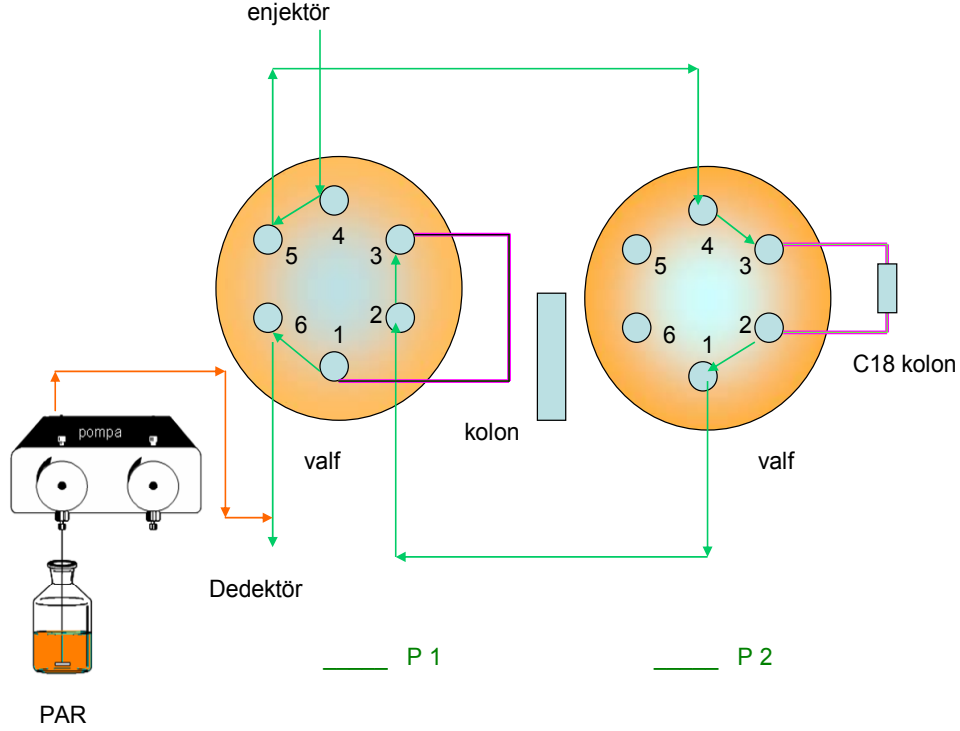
### 4.3. Metal Ayırma Deneyleri

Metal iyonlarının ayrılması için FIA-SPE birleştirilmiş sistemine C18 ayırma kolonu ilave edilmiştir ve  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  çözeltileri uygun konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Metal iyonlarının reaksiyon vermeleri için PAR 4-(2-piridilazo) rezorsinol çözeltisi kullanılmıştır. Hareketli faz olarak hem C18 kolonun şartlandırılmasında hem de kolonda tutulan metal iyonlarının sıyrılmasında SDS (sodyum dodekil sülfat) kullanılmıştır. Ortamın pH'ı 3.5 olması için tartarik asit kullanılmıştır. Metal iyonlarının ayrılması akış hızı 1 mL/dk, sıcaklık 30°C, ikinci pompadan verilen PAR çözeltisinin akış hızı 0.5 mL, dalga boyu 530 nm, ikinci valf P2 pozisyona getirilerek metal ayırma deneyleri yapılmıştır.

**Tablo 4.31.** Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının ayrılması için HPLC programı

Zaman (dk)	% A H <sub>2</sub> O	% B 0.1 M NaNO <sub>3</sub>	% C SDS,TA,Metanol	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık (°C)	Dalga Boyu (nm)
0.00	0	0	100	0	P1	P2	0.5,1.3	30 °C	530
10.00	0	0	100	0	P1	P2	0.5,1.3	30 °C	530

### 4.3.1. C18 Kolonu ile Tekli Metal İyonlarının Ayırılması

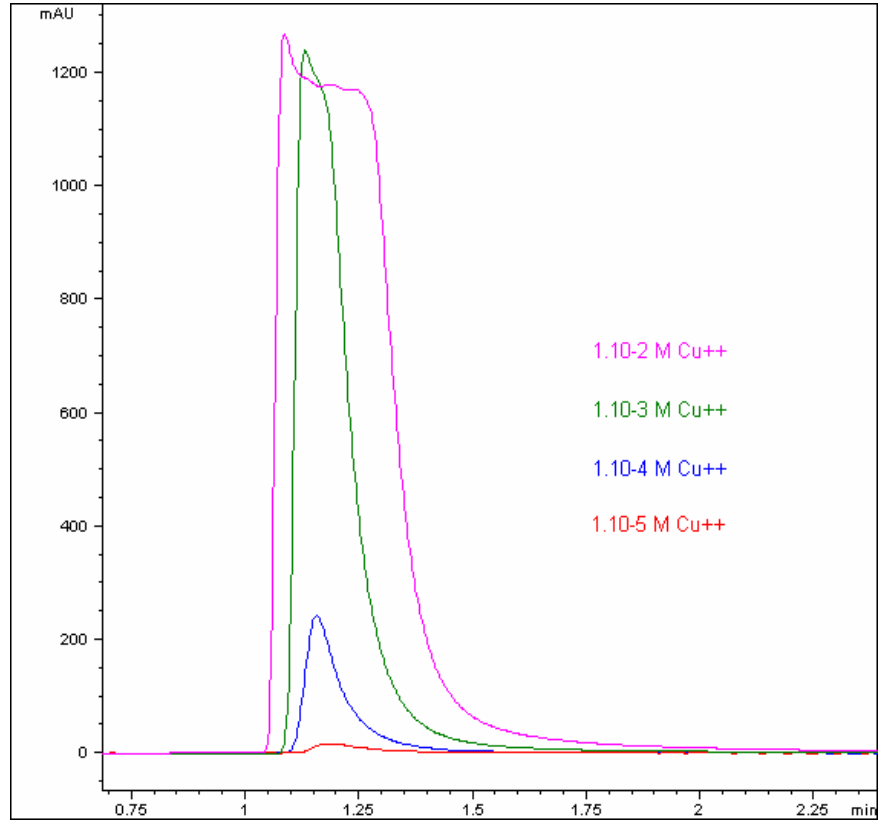


Şekil 4. 37. C18 kolonu ile tekli metal iyonlarını ayırma sistemi

FIA-SPE sistemine C18 ayırma kolonu ilave edilmiştir. Tekli metal iyonlarının C18 kolonunda ayırımı için  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  çözeltilerinden uygun konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Metal iyonlarının reaksiyon vermeleri için dış pompadan PAR 4-(2-piridilazo) rezorsinol çözeltisi sisteme 0,5 ml/dk akış hızında sürekli gönderilmiştir. Sistemde hareketli faz olarak hem C18 kolonun şartlandırılmasında hem de kolonda tutulan metal iyonlarının sıyırılmasında SDS (sodyum dodekil sülfat) 1 ml/dk akış hızında sisteme sürekli gönderilmiş, ortamın pH'ı 3.5 olması için tartarik asit kullanılmıştır. Uygulanan bu akış hızlarındaki sıcaklık değeri 30°C, UV dedektör dalga boyu 530 nm ve ikinci valf P2 pozisyonundadır.

#### 4.3.1.1. Cu(II) metal iyonunun ayrılması

C18 kolonuyla tekli metal ayrımı yapmak için  $1.10^{-5}$  M,  $1.10^{-4}$  M,  $1.10^{-3}$  M ve  $1.10^{-2}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri hazırlanmıştır. Sistem tablo 4.31. deki verilere göre ayarlanmış ve Cu(II) metal iyonları için ayırma analizler yapılmıştır. Yapılan bu ayırma analizleri sonucunda  $1.10^{-4}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi metal karışımlarının ayrılması deneylerinde kullanılmak için gözlemlenebilir ve uygun bir konsantrasyon olduğu tespit edilmiştir.

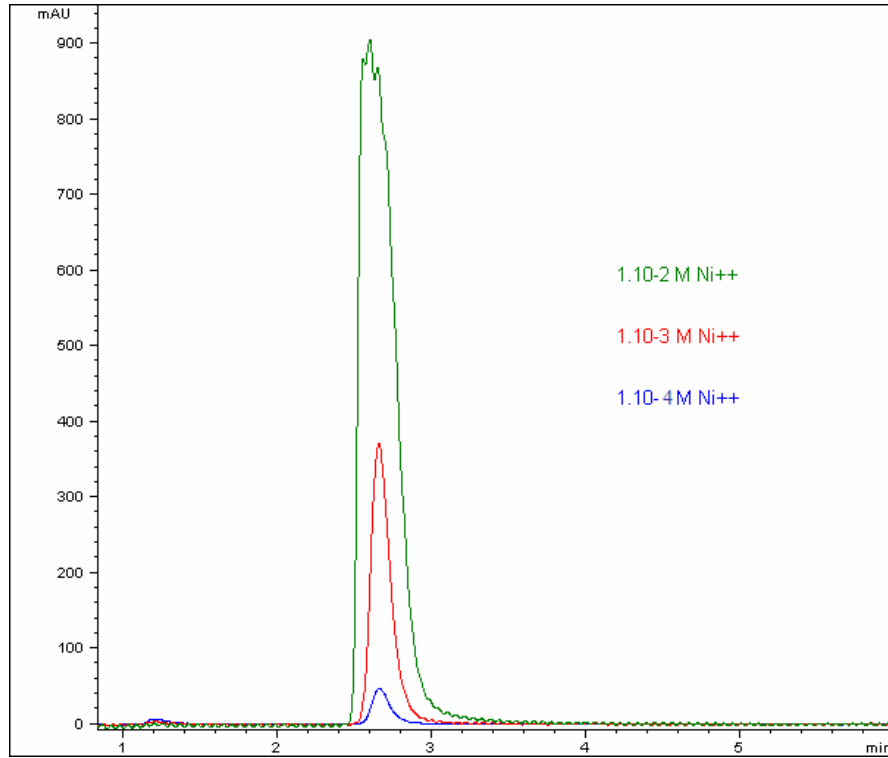


Şekil 4.38. Cu(II) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması



#### 4.3.1.2. Ni(II) metal iyonunun ayrılması

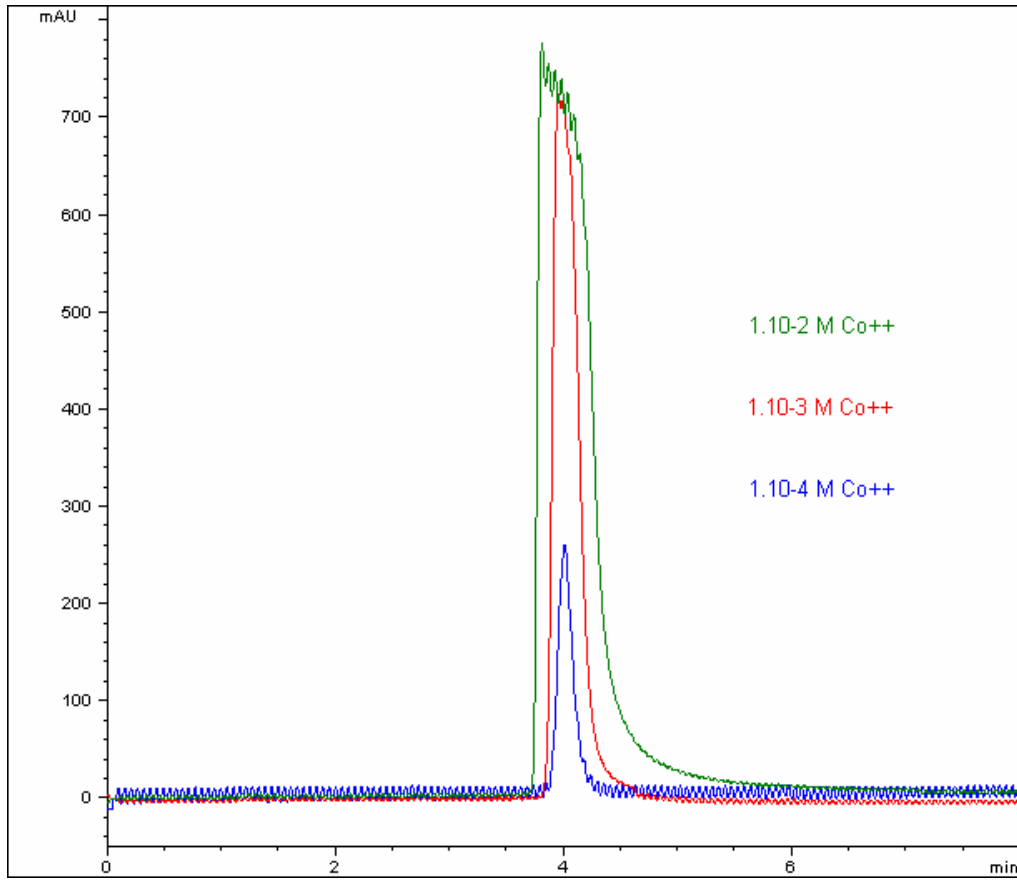
C18 kolonuyla tekli metal ayırımı yapmak için  $1.10^{-4}$  N,  $1.10^{-3}$  N ve  $1.10^{-2}$  N konsantrasyonuna sahip  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri hazırlanmıştır. Sistem tablo 4.31. deki verilere göre ayarlanmış ve Ni(II) metal iyonları için ayırma analizler yapılmıştır. Yapılan bu ayırma analizleri sonucunda  $1.10^{-3}$  M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi metal karışımlarının ayrılması deneylerinde kullanılmak için gözlemlenebilir ve uygun bir konsantrasyon olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.39. Ni(II) metal iyonunun C18 kolonda ayrılması

#### 4.3.1.3. Co(II) metal iyonunun ayrılması

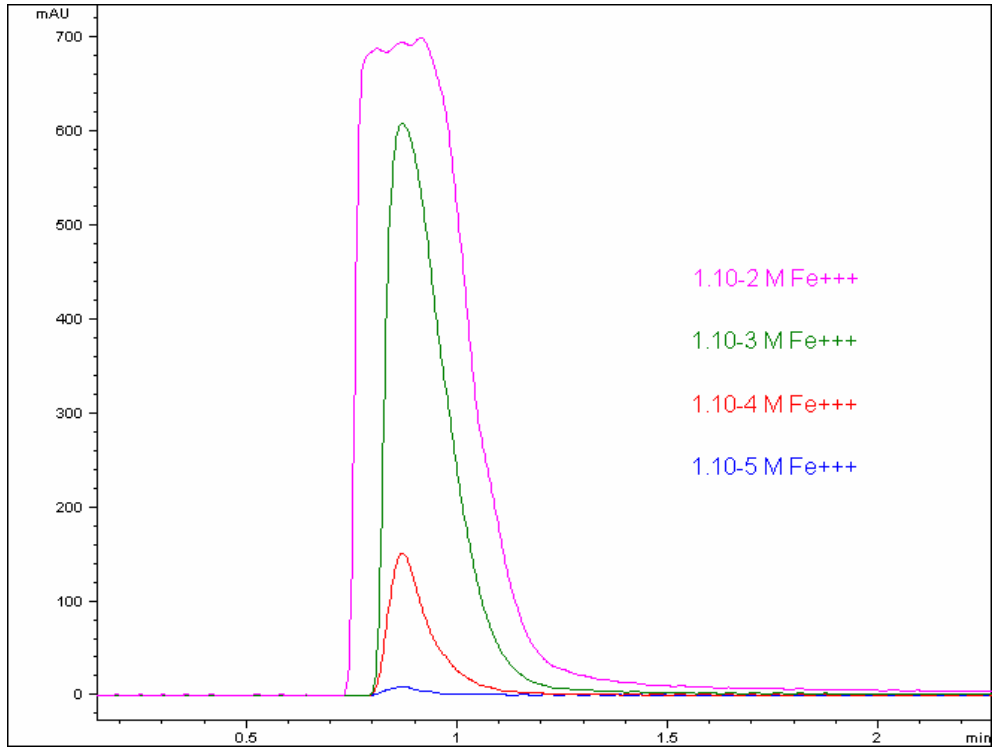
C18 kolonuyla tekli metal ayrımı yapmak için  $1.10^{-4}$  M,  $1.10^{-3}$  M ve  $1.10^{-2}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri hazırlanmıştır. Sistem tablo 4.31. deki verilere göre ayarlanmış ve Co(II) metal iyonları için ayırma analizler yapılmıştır. Yapılan bu ayırma analizleri sonucunda  $1.10^{-4}$  M  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi metal karışımlarının ayrılması deneylerinde kullanılmak için gözlemlenebilir ve uygun bir konsantrasyon olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.40. Co(II) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması

#### 4.3.1.4. Fe(III) metal iyonunun ayrılması

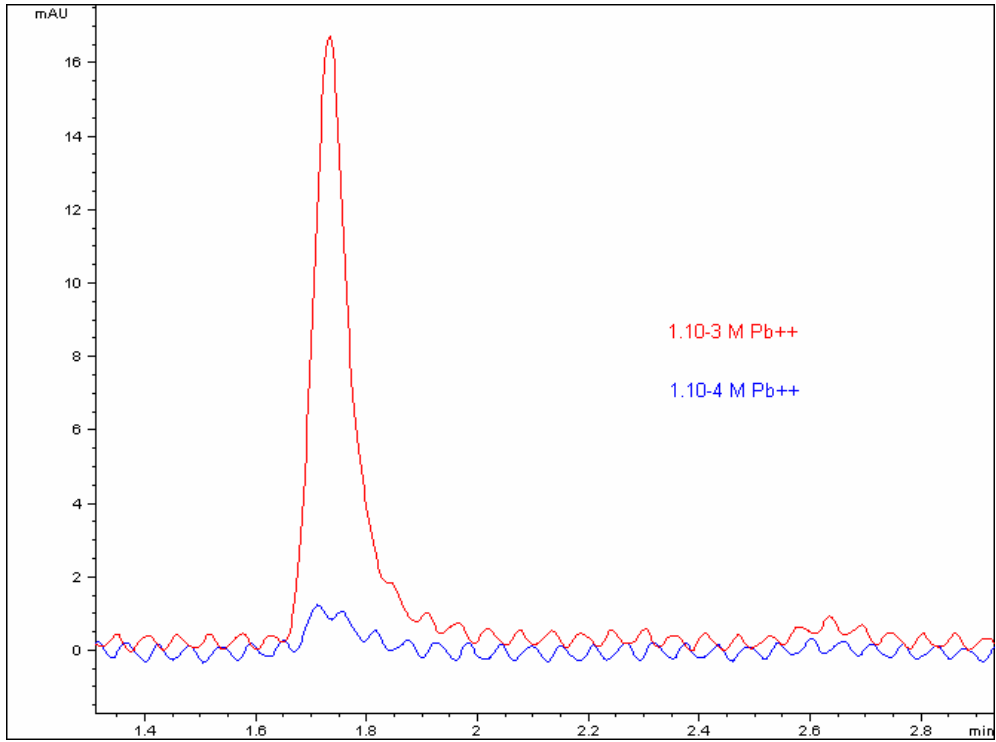
C18 kolonuyla tekli metal ayrımı yapmak için  $1.10^{-5}$  M,  $1.10^{-4}$  M,  $1.10^{-3}$  M ve  $1.10^{-2}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  çözeltileri hazırlanmıştır. Sistem tablo 4.31. deki verilere göre ayarlanmış ve Fe(III) metal iyonları için ayırma analizler yapılmıştır. Yapılan bu ayırma analizleri sonucunda  $1.10^{-4}$  M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  çözeltisi metal karışımlarının ayrılması deneylerinde kullanılmak için gözlemlenebilir ve uygun bir konsantrasyon olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.41. Fe(III) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması

#### 4.3.1.5. Pb(II) metal iyonunun ayrılması

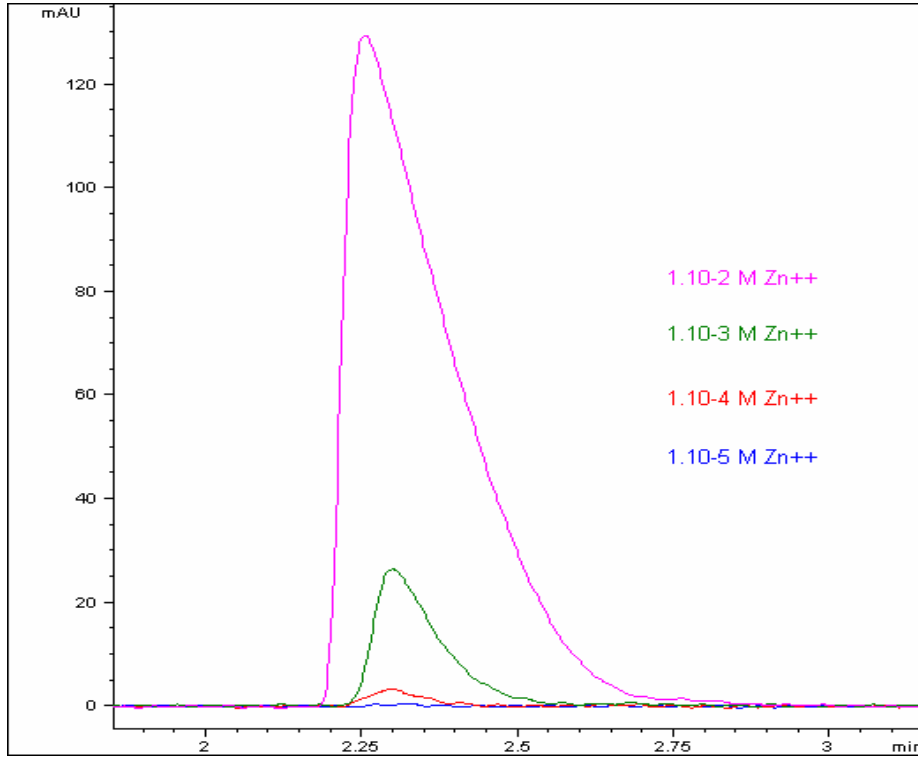
C18 kolonuyla tekli metal ayırımı yapmak için  $1.10^{-4}$  M ve  $1.10^{-3}$  M konsantrasyonuna sahip  $Pb(NO_3)_2$  çözeltileri hazırlanmıştır. Sistem tablo 4.31. deki verilere göre ayarlanmış ve Pb(II) metal iyonları için ayırma analizler yapılmıştır. Yapılan bu ayırma analizleri sonucunda  $1.10^{-3}$  M  $Pb(NO_3)_2$  çözeltisi metal karışımlarının ayrılması deneylerinde kullanılmak için gözlemlenebilir ve uygun bir konsantrasyon olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.42. Pb(II) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması

#### 4.3.1.6. Zn(II) metal iyonunun ayrılması

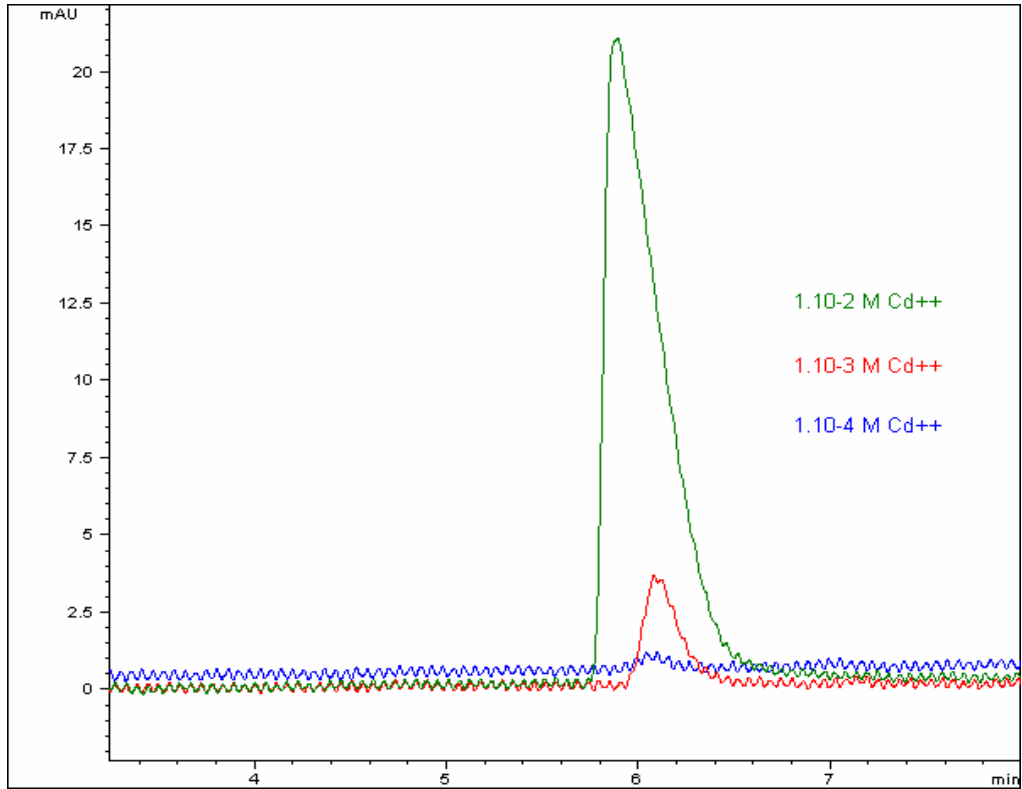
C18 kolonuyla tekli metal ayrımı yapmak için  $1.10^{-5}$  M,  $1.10^{-4}$  M,  $1.10^{-3}$  M ve  $1.10^{-2}$  M konsantrasyonuna sahip  $Zn(NO_3)_2$  çözeltileri hazırlanmıştır. Sistem tablo 4.31. deki verilere göre ayarlanmış ve Zn(II) metal iyonları için ayırma analizler yapılmıştır. Yapılan bu ayırma analizleri sonucunda  $1.10^{-2}$  M  $Zn(NO_3)_2$  çözeltisi metal karışımlarının ayrılması deneylerinde kullanılmak için gözlemlenebilir ve uygun bir konsantrasyon olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.43. Zn(II) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması

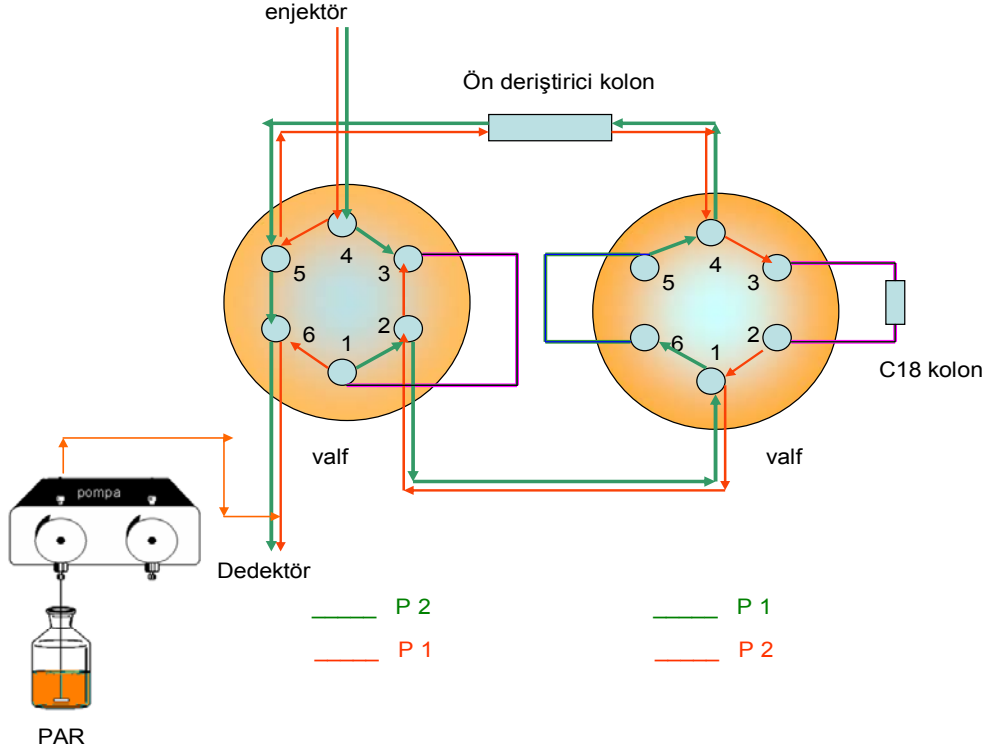
#### 4.3.1.7. Cd(II) metal iyonunun ayrılması

C18 kolonuyla tekli metal ayrımı yapmak için  $1.10^{-4}$  M,  $1.10^{-3}$  M ve  $1.10^{-2}$  M konsantrasyonuna sahip  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri hazırlanmıştır. Sistem tablo 4.31. deki verilere göre ayarlanmış ve Cd(II) metal iyonları için ayırma analizler yapılmıştır. Yapılan bu ayırma analizleri sonucunda  $1.10^{-2}$  M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi metal karışımlarının ayrılması deneylerinde kullanılmak için gözlemlenebilir ve uygun bir konsantrasyon olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.44. Cd(II) metal iyonunun C18 kolonunda ayrılması

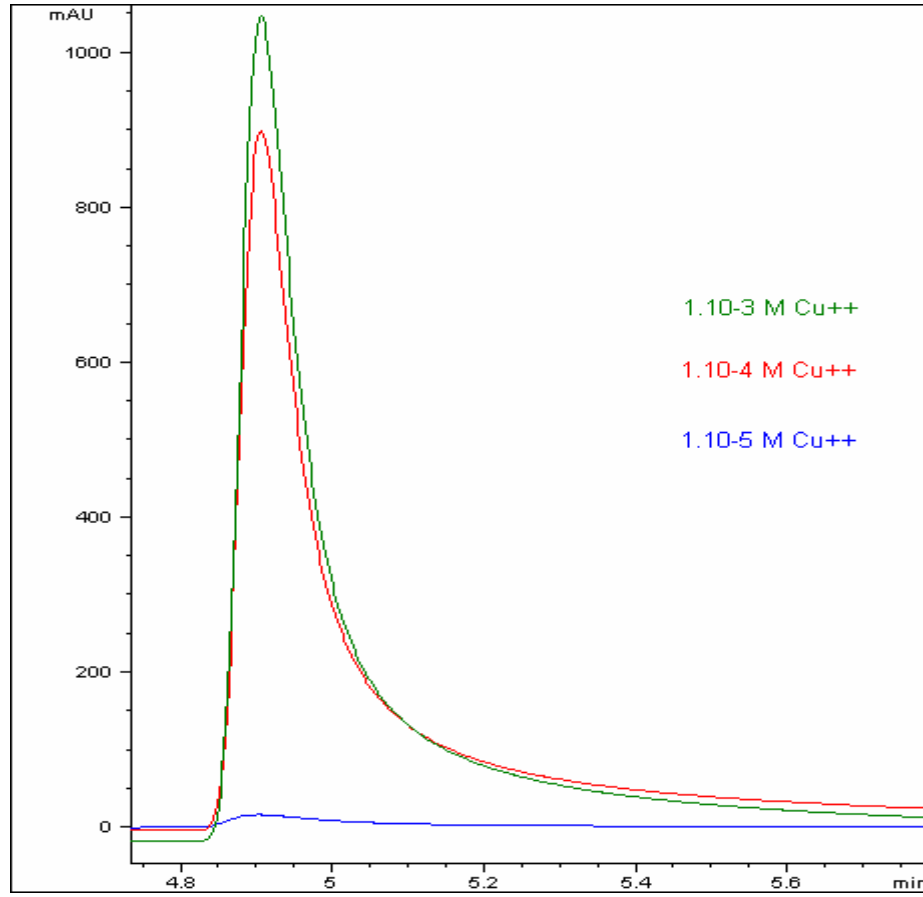
### 4.3.2. Ön Deriştiri (ImHA) Kolonu ve C18 KOLONUNUN BIRLIKTE KULLANIMI İLE Tekli Metal İyonlarının Ayırılması



**Şekil 4. 45.** Ön deriştiri (ImHA) kolonu ve C18 kolonunun birlikte kullanımı ile tekli metal iyonlarının ayırımı sistemi

FIA-SPE sistemine C18 ayırma kolonu Şekil 4.45'deki gibi ilave edilerek önderiştirmeli tekli metal iyonlarının ayırımı yapılmıştır. Birleştirilmiş bu sistemde  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  çözeltilerinden uygun konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Metal iyonlarının reaksiyon vermeleri için diş pompadan PAR 4-(2-piridilazo) rezorsinol çözeltisi sisteme 0,5 ml/dk akış hızında sürekli gönderilmiştir. Sistemde hareketli faz olarak hem C18 kolonun şartlandırılmasında hem de kolonda tutulan metal iyonlarının sıyırılmasında SDS (sodyum dodekil sülfat) 1 ml/dk akış hızında sisteme sürekli gönderilmiş, ortamın pH'ı 3.5 olması için tartarik asit kullanılmıştır. Uygulanan bu akış hızlarındaki sıcaklık değeri 30°C, UV dedektör dalga boyu 530 nm, metal iyonları önderiştirme yapılırken birinci valf P2, önderiştirme yapılan metal iyonlarının C18 kolonunda ayırılması için ikinci valf P2 pozisyonuna alınarak deneyler yapılmıştır.

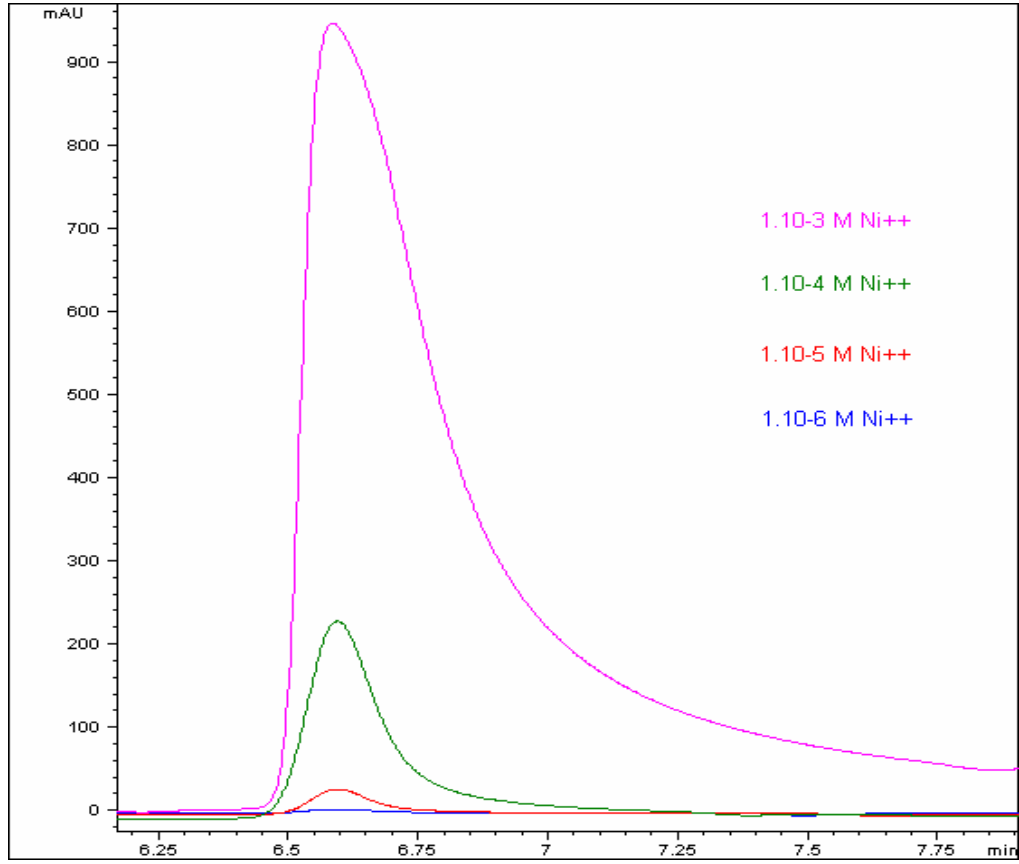
#### 4.3.2.1. Cu(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması



Şekil 4.46. Cu(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması

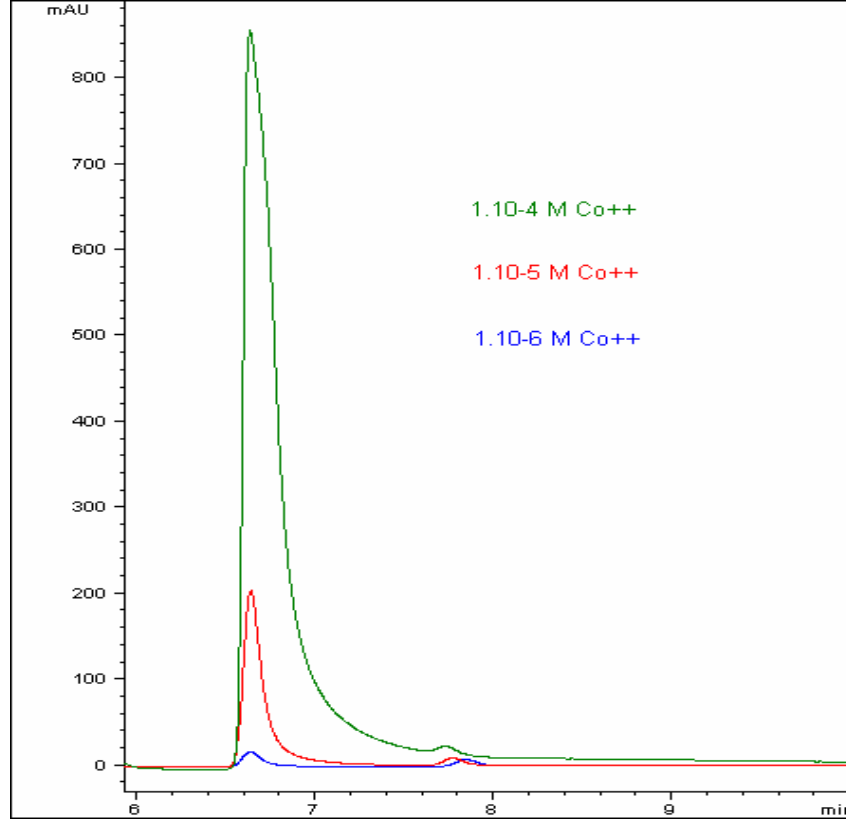


**4.3.2.2. Ni(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması**



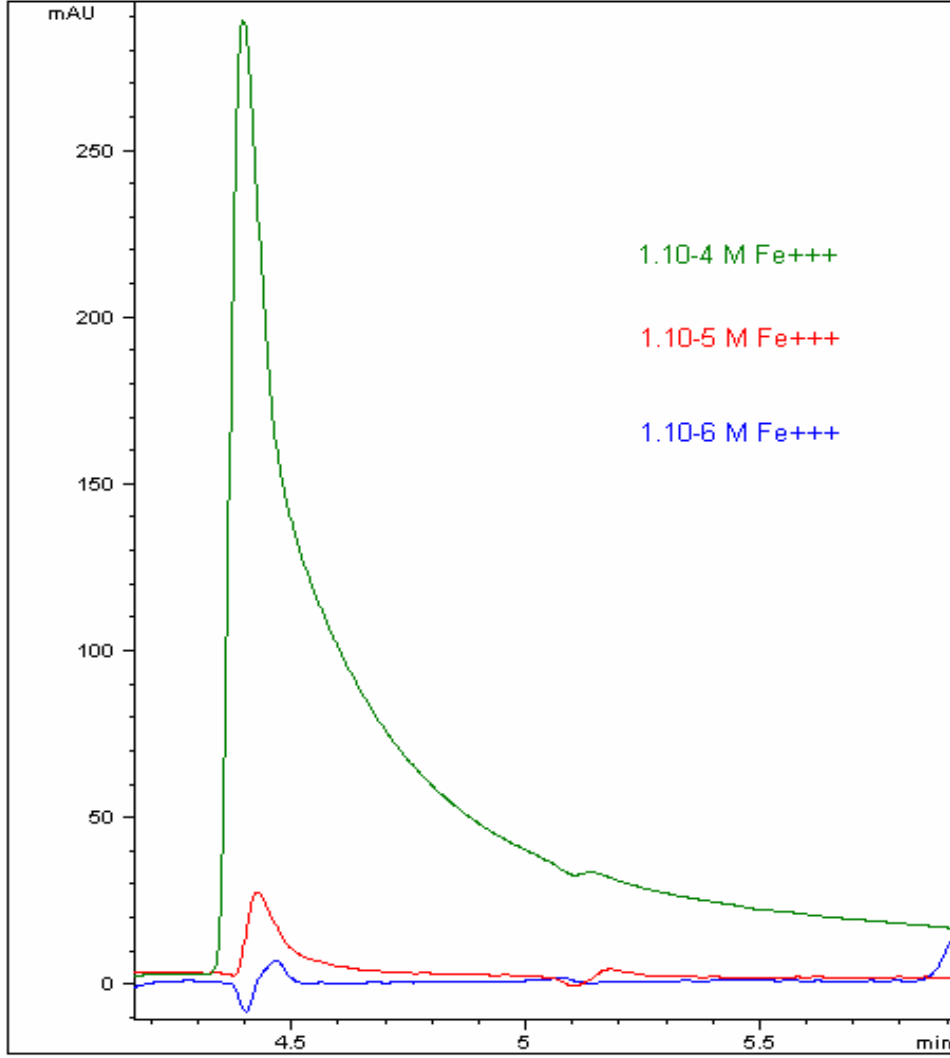
**Şekil 4.47.** Ni(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması

**4.3.2.3. Co(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması**



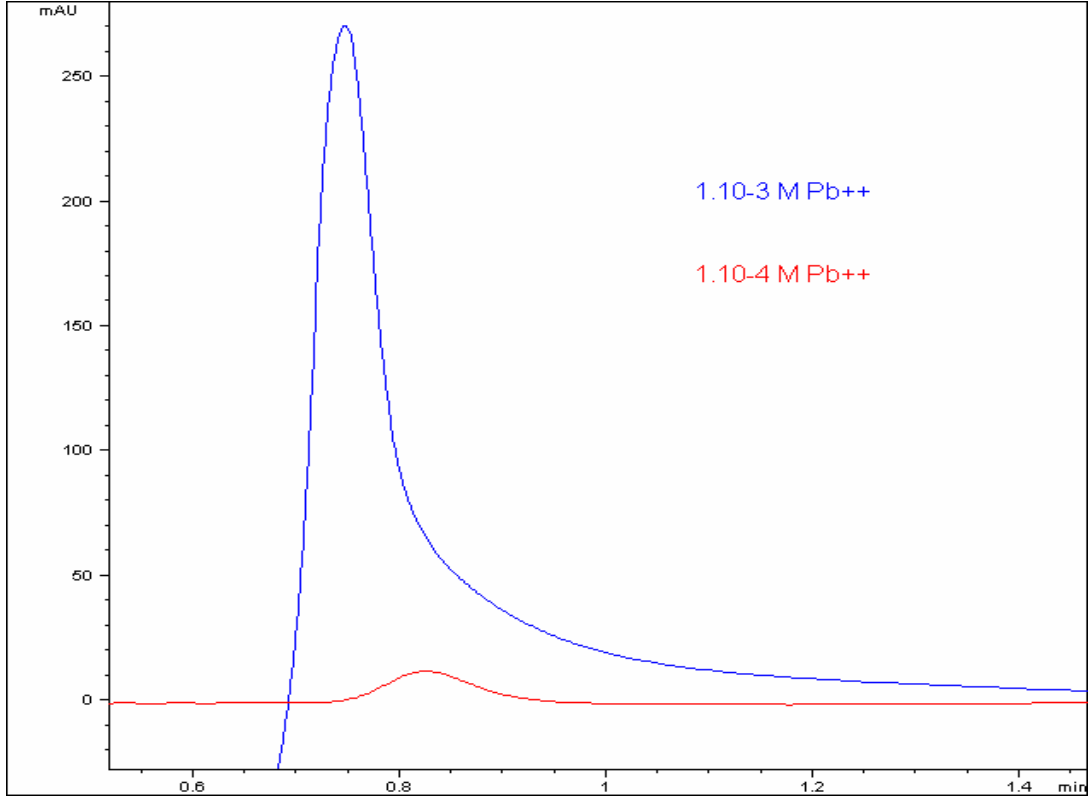
**şekil 4.48.** Co(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması

**4.3.2.4. Fe(III) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması**



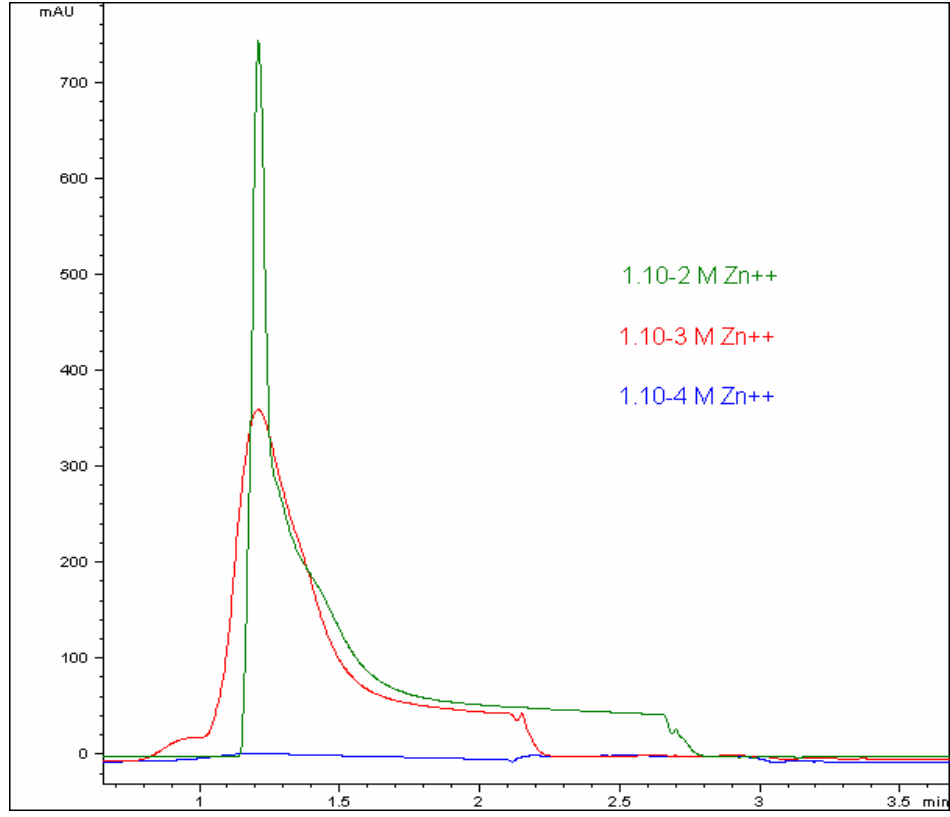
**Şekil 4.49.** Fe(III) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması

#### 4.3.2.5. Pb(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması



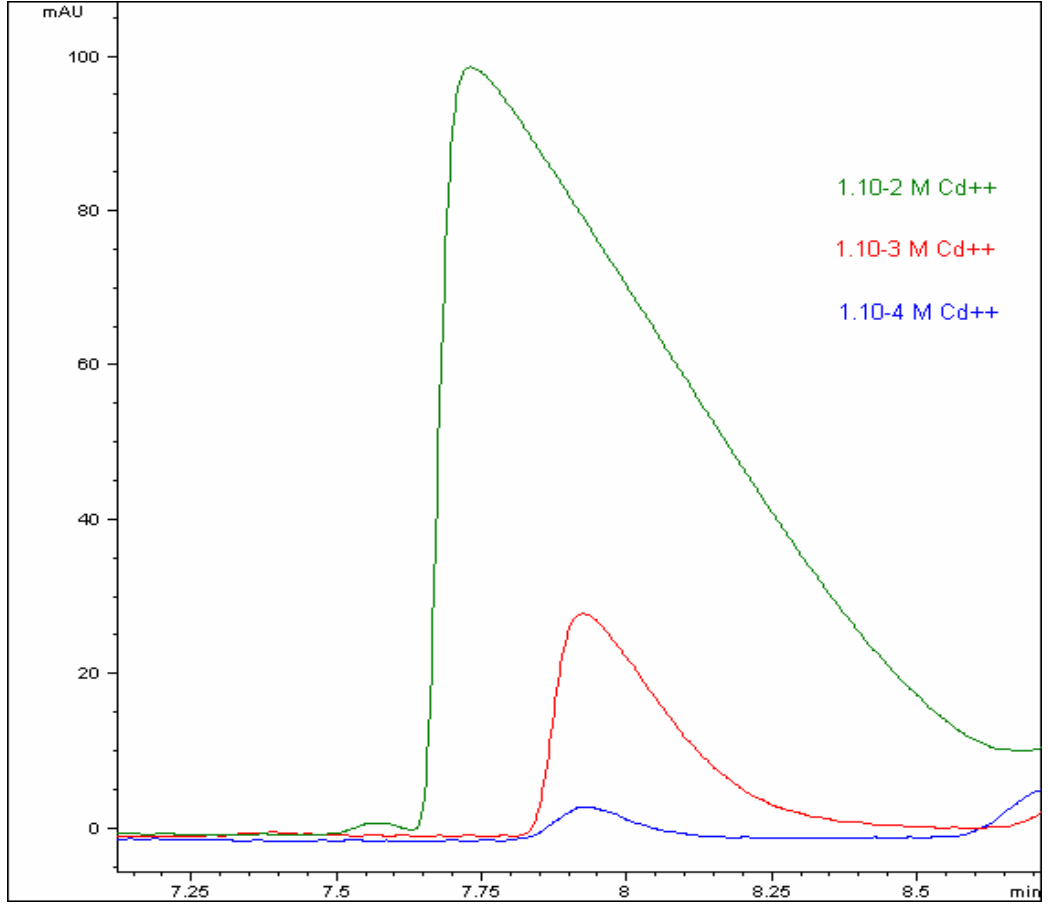
Şekil 4.50. Pb(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması

**4.3.2.6. Zn(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması**



**Şekil 4.51.** Zn(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması

**4.3.2.7. Cd(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması**



**Şekil 4.52.** Cd(II) metal iyonunun birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleriyle ayrılması

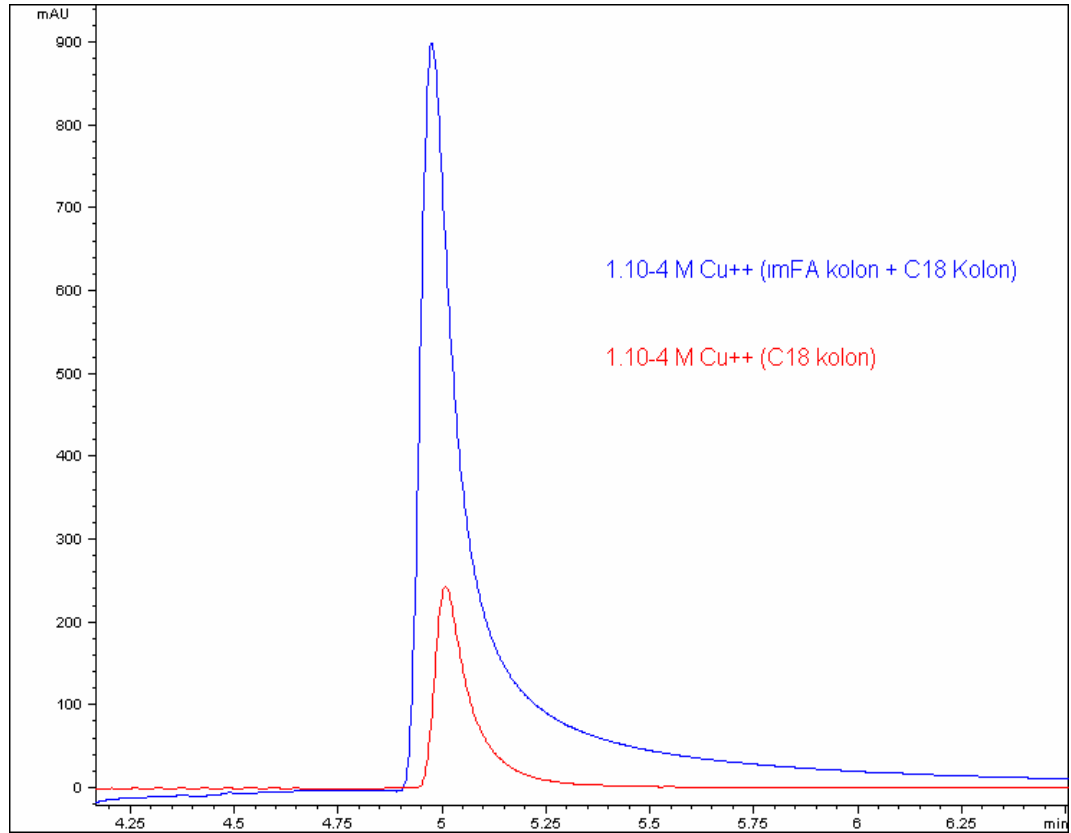
### 4.3.3. Tekli Metal İyonlarının C18 Kolonu ve Birleştirilmiş (ImHA +C18) Kolon Sistemleri ile Ayrılmasının Karşılaştırılması

Tekli metal iyonlarının ayrılmasında C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA +C18) kolon sistemleri tablo 4.32' de verilen programa göre analiz yapılmıştır. Analizler için seçilen akış hızı 1 mL dir. Uygulanan bu akış hızlarındaki sıcaklık değeri 30°C, ikinci pompadan verilen PAR çözeltisinin akış hızı 0.5 mL, dalga boyu 530 nm, ikinci valf P2 pozisyonundadır.

**Tablo 4.32.** Tekli Metal İyonlarının ayrılmasında C18 Kolonu ve Birleştirilmiş (ImHA +C18) Kolon Sistemleri için HPLC programı

Zaman (dk)	% A H <sub>2</sub> O	% B 0.1 M NaNO <sub>3</sub>	% C SDS,TA,Metanol	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık (°C)	Dalga Boyu (nm)
0.00	0	0	100	0	P1	P2	1	30 °C	530
10.00	0	0	100	0	P1	P2	1	30 °C	530

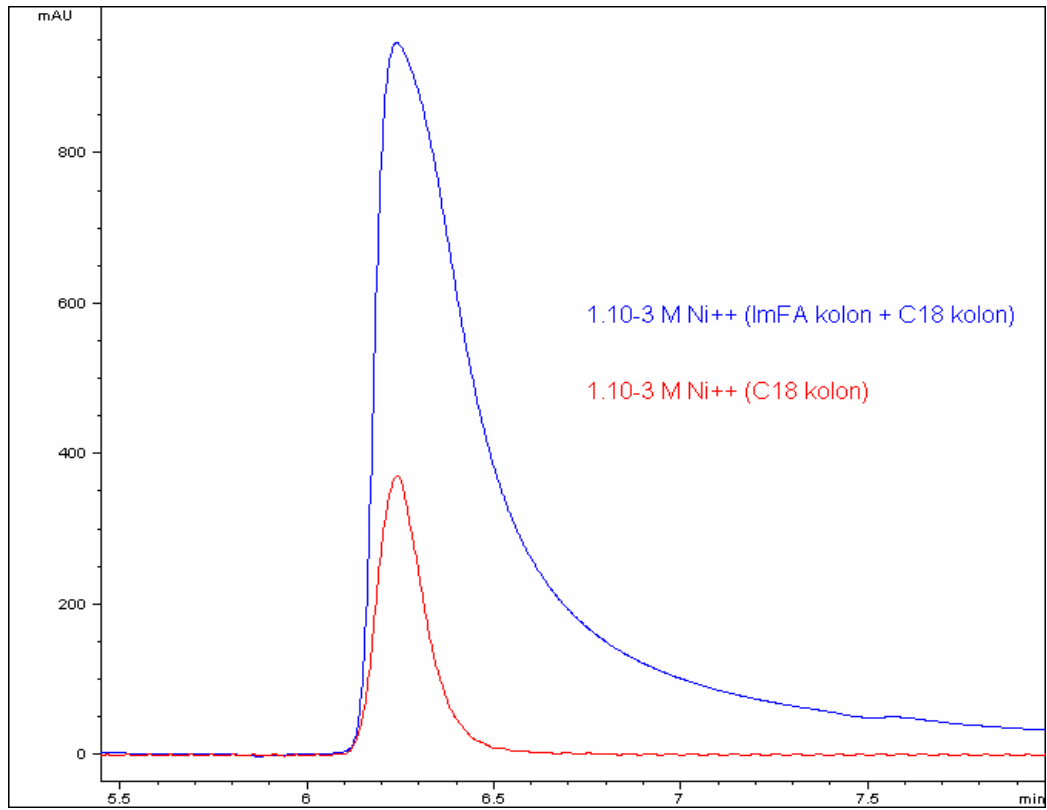
#### 4.3.3.1. Cu(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması



**Şekil 4.53.** Cu(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması

Cu(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılması deneyinde  $1.10^{-4}$  M konsantrasyona sahip Cu(II) metal iyonları ile deney yapılmıştır. Cu(II) metal iyonlarının C18 kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 1083.3 iken; birleştirilmiş (ImHA + C18) kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 8987.5 hesaplanmıştır. Karşılaştırmalı deneylerde Cu(II) metal iyonu C18 kolonu ile yapılan ayırma işlemine göre birleştirilmiş (ImHA + C18) sistemin 8.3 kat önderiştirme yaparak metal iyonu ayrımını gerçekleştirdiği tespit edilmiştir.

#### 4.3.3.2. Ni(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması

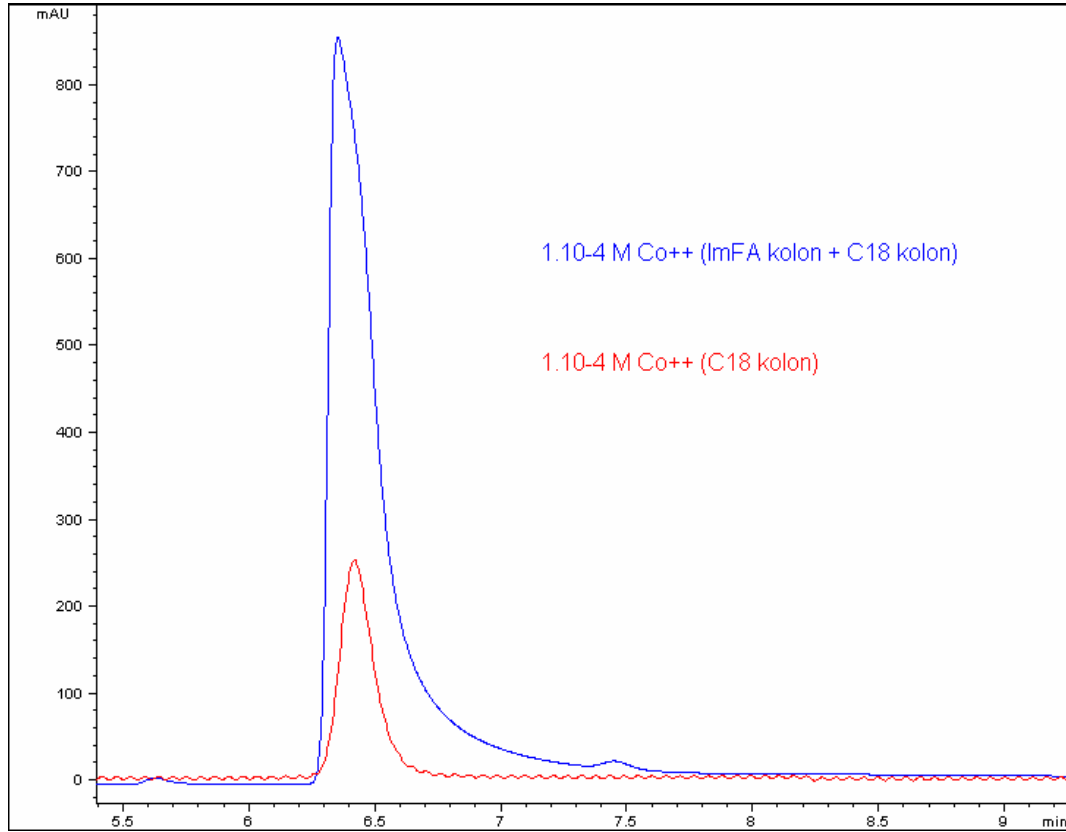


**Şekil 4.54.** Ni(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması

Ni(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılması deneyinde  $1.10^{-3}$  M konsantrasyona sahip Ni(II) metal iyonları ile deney yapılmıştır. Ni(II) metal iyonlarının C18 kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 3459.6 iken; birleştirilmiş (ImHA + C18) kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 22449.7 hesaplanmıştır. Karşılaştırmalı deneylerde Ni(II) metal iyonu C18 kolonu ile yapılan ayırma işlemine göre birleştirilmiş (ImHA + C18) sistemin 6.4 kat önderiştirme yaparak metal iyonu ayrımını gerçekleştirdiği tespit edilmiştir.



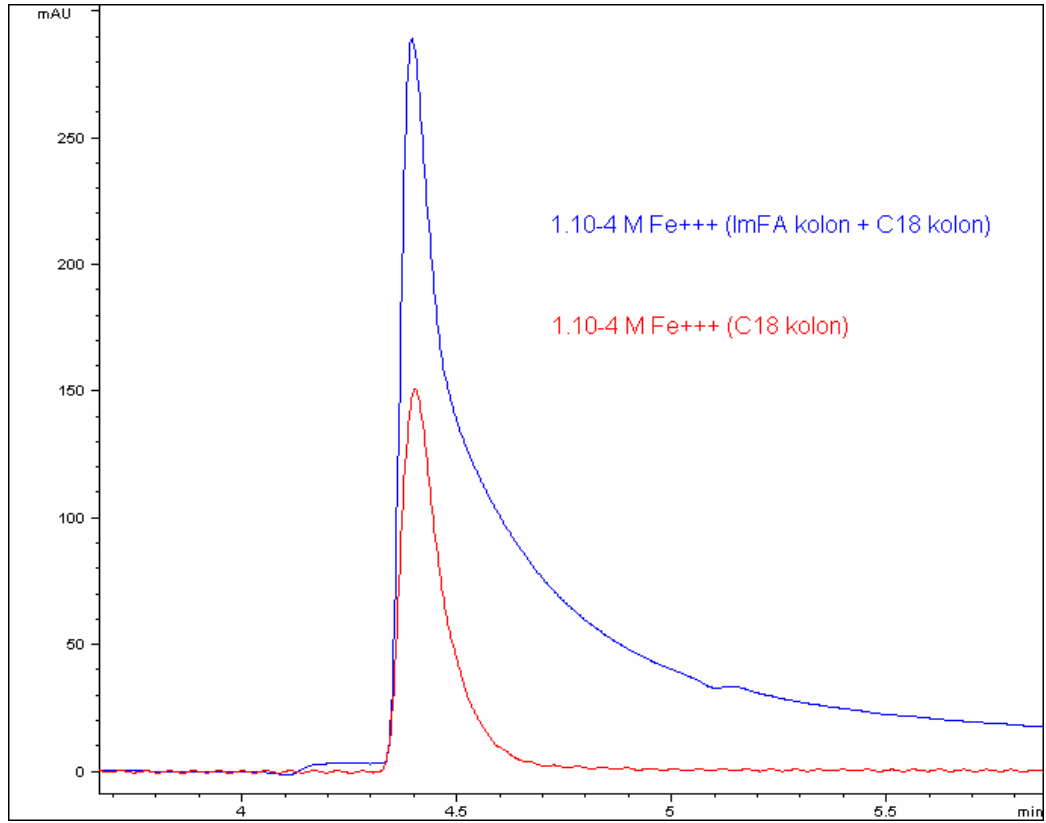
### 4.3.3.3. Co(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması



**Şekil 4.55.** Co(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması

Co(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılması deneyinde  $1.10^{-4}$  M konsantrasyona sahip Co(II) metal iyonları ile deney yapılmıştır. Co(II) metal iyonlarının C18 kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 2416.3 iken; birleştirilmiş (ImHA + C18) kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 12116.5 hesaplanmıştır. Karşılaştırmalı deneylerde Co(II) metal iyonu C18 kolonu ile yapılan ayırma işlemine göre birleştirilmiş (ImHA + C18) sistemin 5.0 kat önderiştirme yaparak metal iyonu ayırımını gerçekleştirdiği tespit edilmiştir.

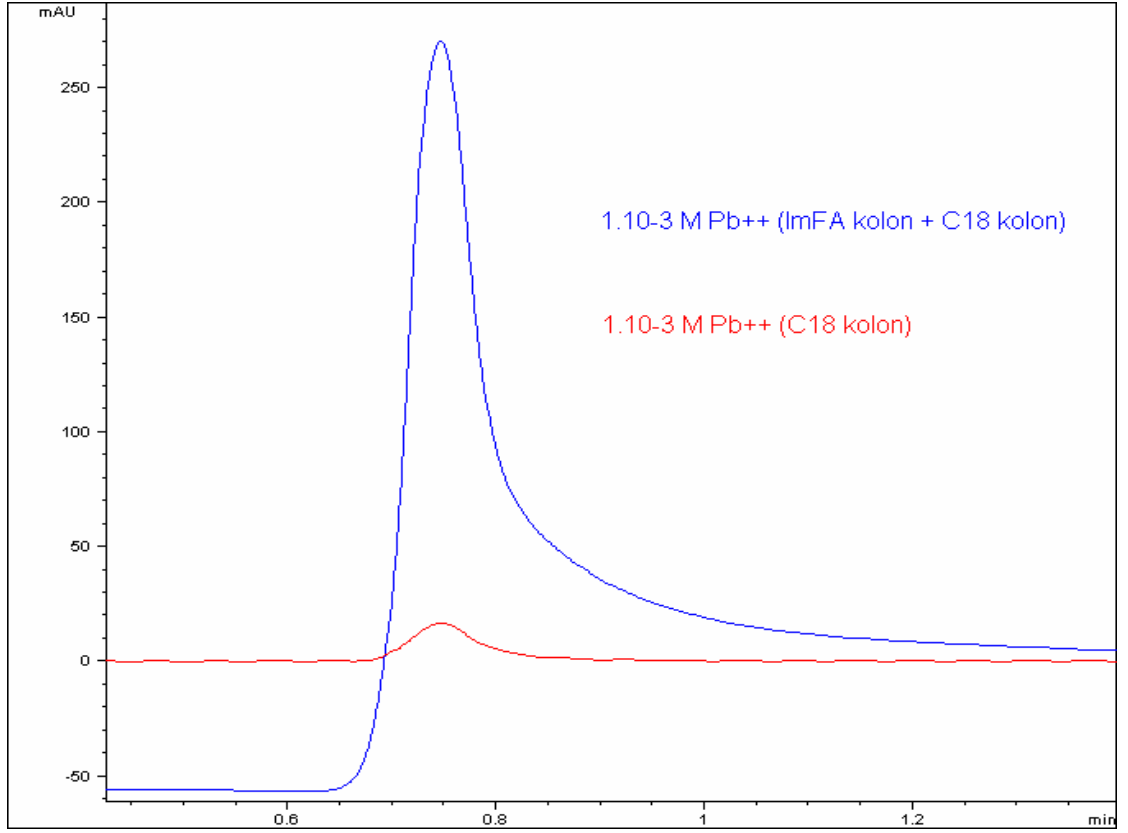
#### 4.3.3.4. Fe(III) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması



**Şekil 4.56.** Fe(III) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması

Fe(III) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılması deneyinde  $1.10^{-4}$  M konsantrasyona sahip Fe(III) metal iyonları ile deney yapılmıştır. Fe(III) metal iyonlarının C18 kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 1034.6 iken; birleştirilmiş (ImHA + C18) kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 5368.3 hesaplanmıştır. Karşılaştırmalı deneylerde Fe(III) metal iyonu C18 kolonu ile yapılan ayırma işlemine göre birleştirilmiş (ImHA + C18) sistemin 5.1 kat önderiştirme yaparak metal iyonu ayırımını gerçekleştirdiği tespit edilmiştir.

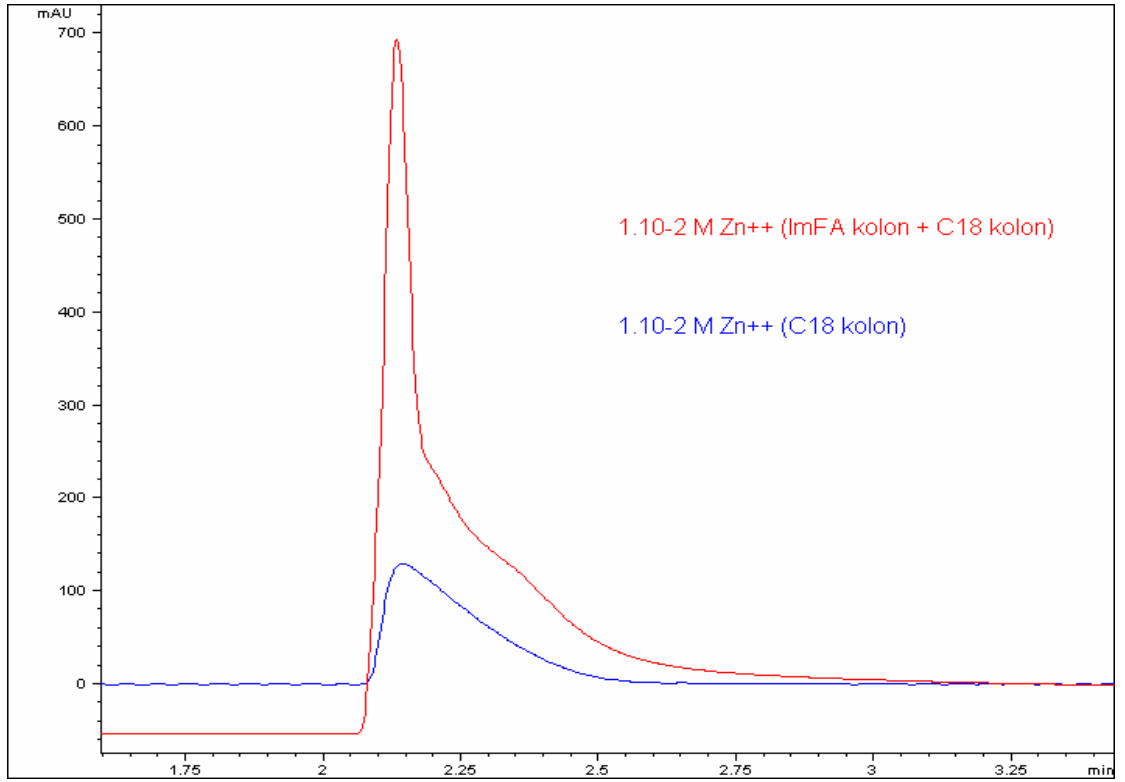
**4.3.3.5. Pb(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması**



**Şekil 4.57.** Pb(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması

Pb(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılması deneyinde  $1.10^{-3}$  M konsantrasyona sahip Pb(II) metal iyonları ile deney yapılmıştır. Pb(II) metal iyonlarının C18 kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 79.8 iken; birleştirilmiş (ImHA + C18) kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 1424 hesaplanmıştır. Karşılaştırmalı deneylerde Pb(II) metal iyonu C18 kolonu ile yapılan ayırma işlemine göre birleştirilmiş (ImHA + C18) sistemin 17.8 kat önderiştirme yaparak metal iyonu ayırımını gerçekleştirdiği tespit edilmiştir.

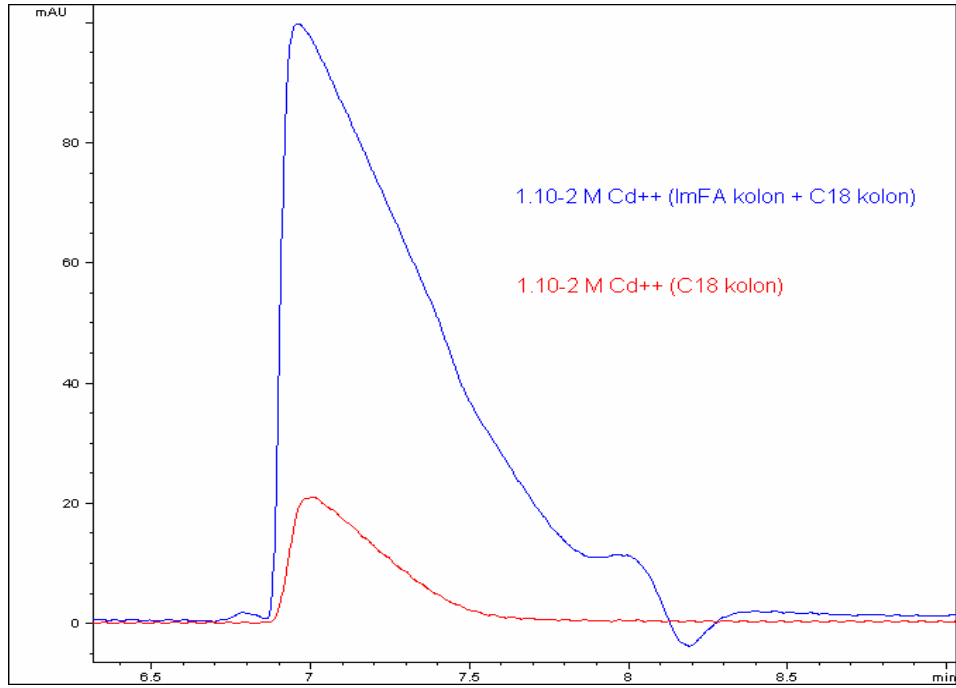
#### 4.3.3.6. Zn(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması



**Şekil 4.58.** Zn(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması

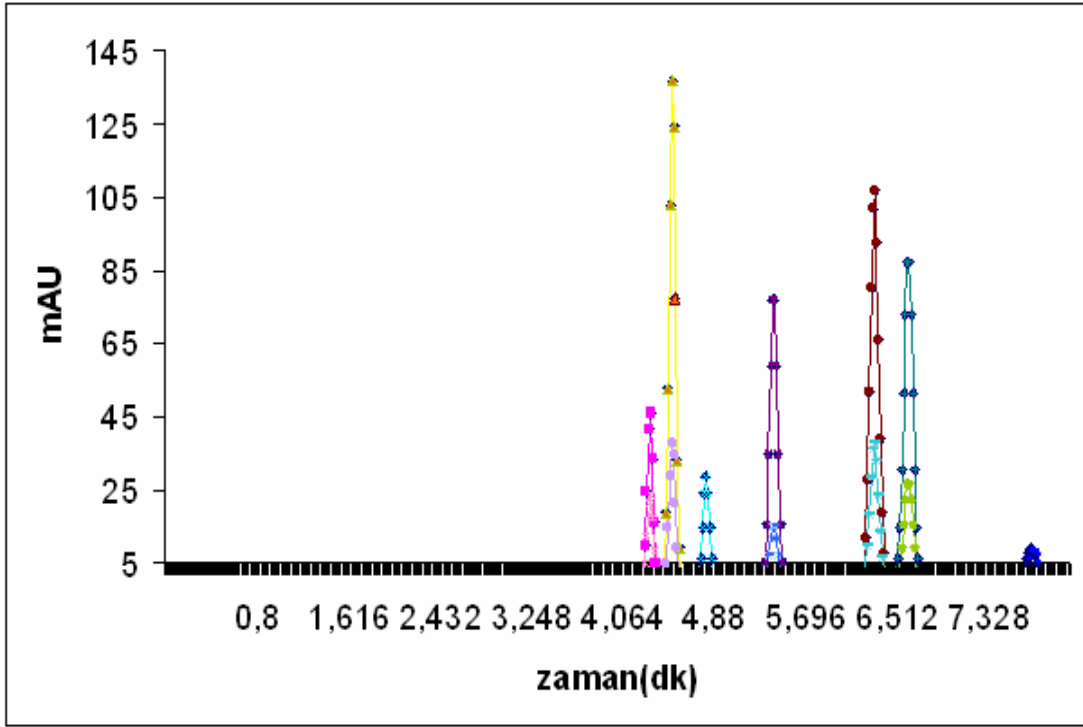
Zn(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılması deneyinde  $1.10^{-2}$  M konsantrasyona sahip Zn(II) metal iyonları ile deney yapılmıştır. Zn(II) metal iyonlarının C18 kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 1574.3 iken; birleştirilmiş (ImHA + C18) kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 7114.1 hesaplanmıştır. Karşılaştırmalı deneylerde Zn(II) metal iyonu C18 kolonu ile yapılan ayırma işlemine göre birleştirilmiş (ImHA + C18) sistemin 4.5 kat önderiştirme yaparak metal iyonu ayırımını gerçekleştirdiği tespit edilmiştir.

#### 4.3.3.7. Cd(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması



**Şekil 4.59.** Cd(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılmasının karşılaştırılması

Cd(II) metal iyonunun C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemleri ile ayrılması deneyinde  $1.10^{-2}$  M konsantrasyona sahip Cd(II) metal iyonları ile deney yapılmıştır. Cd(II) metal iyonlarının C18 kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 412.1 iken; birleştirilmiş (ImHA + C18) kolonu ile ayrılması deneyindeki pik alanı 2952.3 hesaplanmıştır. Karşılaştırmalı deneylerde Cd(II) metal iyonu C18 kolonu ile yapılan ayırma işlemine göre birleştirilmiş (ImHA + C18) sistemin 7.1 kat önderiştirme yaparak metal iyonu ayırmasını gerçekleştirdiği tespit edilmiştir.



**Şekil 4.60.** C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA+ C18) kolon sistemi ile metal iyonlarının ayırımının karşılaştırılması

Şekil 4.60' da sırasıyla Fe(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) metal iyonlarının C18 kolonu ve birleştirilmiş (ImHA + C18) kolon sistemi ile ayrılmasının karşılaştırılması yapılmıştır. C18 kolonu ile metal ayırımı yapılmış ve ImHA kolonu ile metal iyonlarının sırasıyla 8.3, 6.4, 5.0, 5.1, 17.8, 4.5 ve 7.1 kat önderiştirilmesi yapılarak C18 kolonda ayırma işlemi yapılmıştır. C18 kolonunda ayırılma işlemi düşük olan metal iyonlarının önderiştirilmesi yapılarak ayırılma özellikleri geliştirilmiştir.

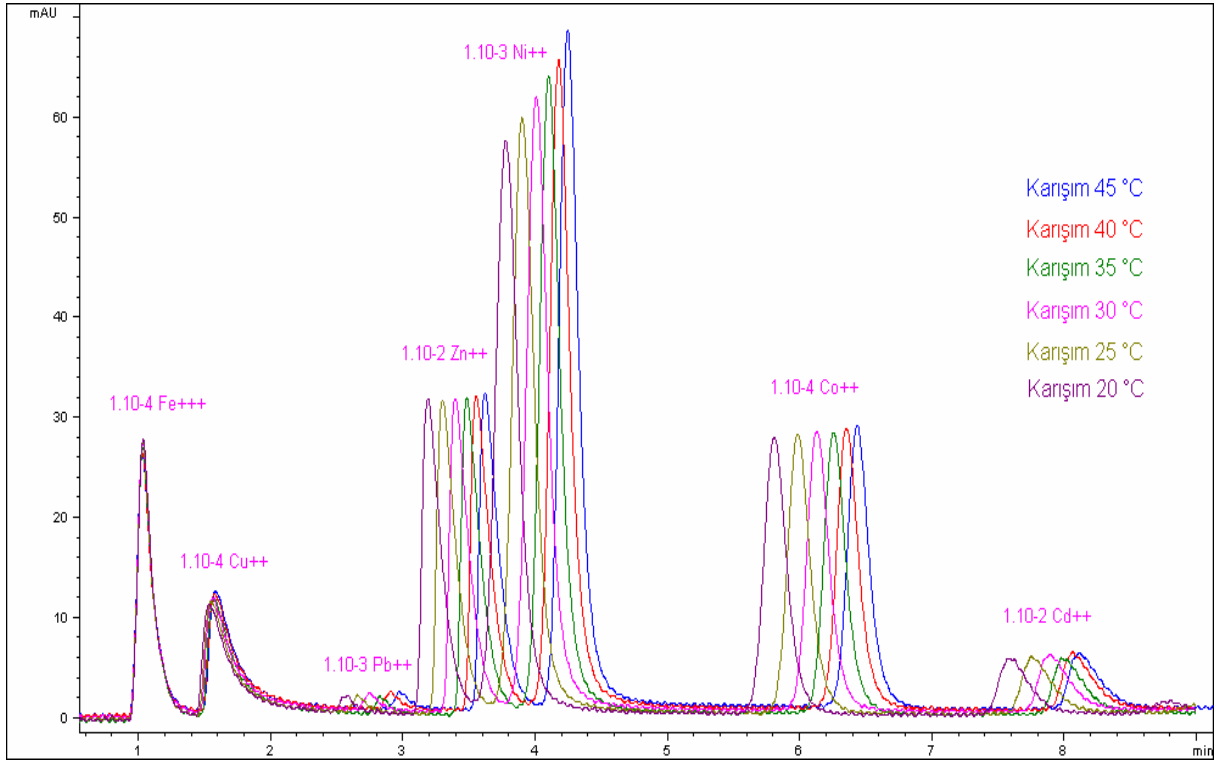
#### 4.3.4. Metal İyon Karışımlarının Ayırılması

##### 4.3.4.1. Farklı sıcaklıklardaki metal iyon karışımlarının ayırılması

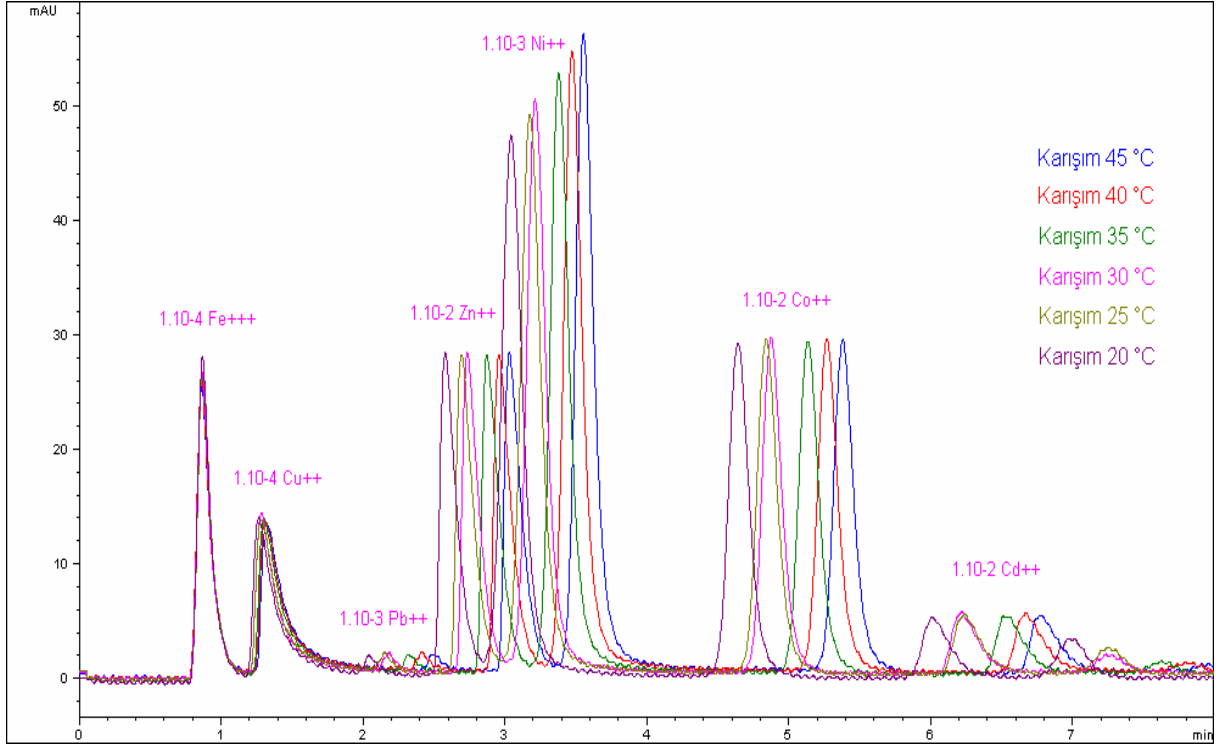
Metal karışımlarının ayırılması için seçilen sıcaklık değerleri 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C dir. Uygulanan bu sıcaklık değerlerinde C18 kolonda ayırma yapılmıştır. Akış hızı 1-1,2 mL, ikinci pompadan verilen PAR çözeltisinin akış hızı 0,5 mL, dalga boyu 530 nm, ikinci valf P2 pozisyonundadır.

**Tablo 4.33.** Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının ayırılması için HPLC programı

Zaman (dk)	% A H <sub>2</sub> O	% B 0.1 M NaNO <sub>3</sub>	% C SDS,TA,Metanol	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık (°C)	Dalga Boyu (nm)
0.00	0	0	100	0	P1	P2	1.0	20-45	530
10.00	0	0	100	0	P1	P2	1.0	20-45	530



**Şekil 4.61.** Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının ayırılması (akış hızı 1 mL)



**Şekil 4.62.** Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının ayrılması (akış hızı 1,2 mL)

Sabit akış hızında sıcaklıklar değiştirilerek yapılan metal karışımların ayrılması deneyinde sıcaklık arttıkça metallerin ayırma kolonundan çıkış hızları azalmakta buna karşılık pik yükseklikleri artmaktadır.

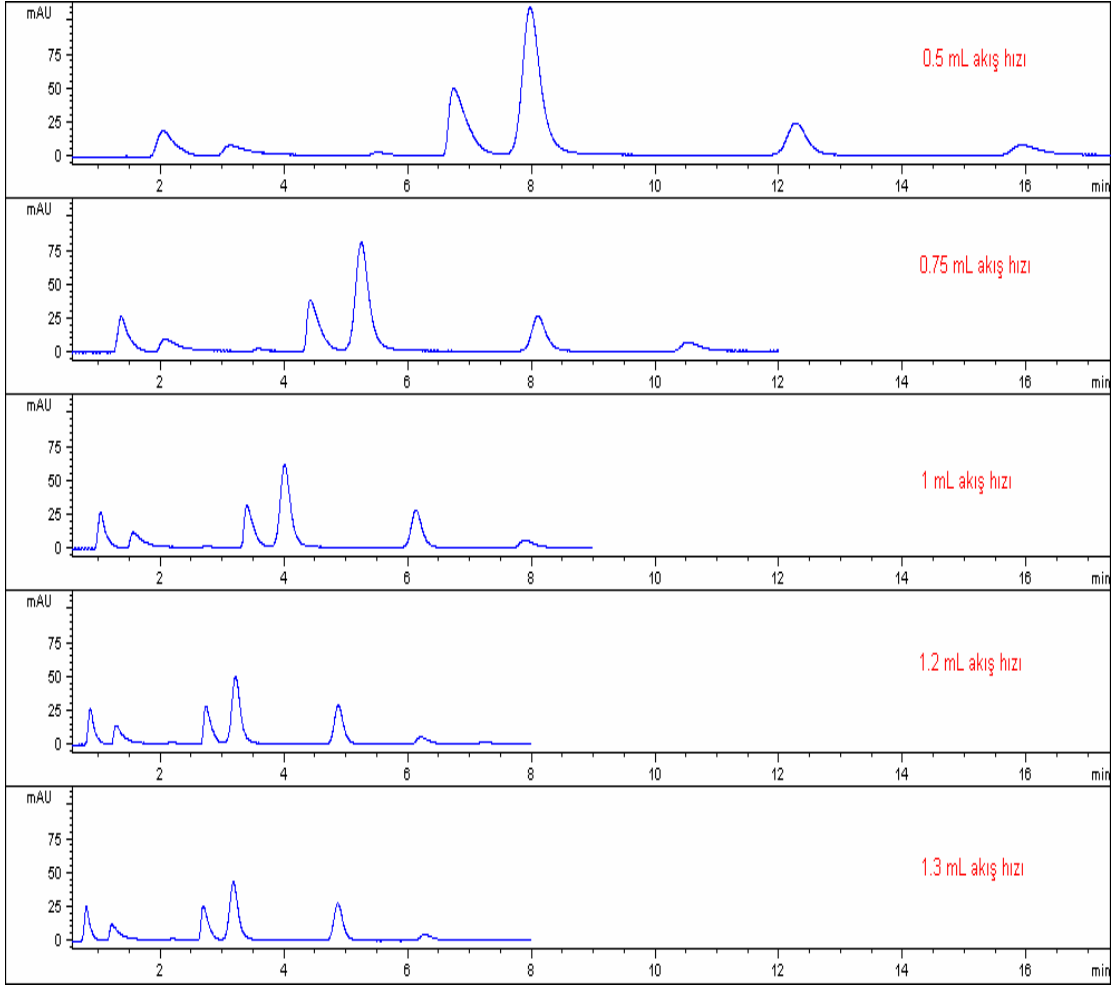
#### 4.3.4.2. Farklı akış hızlarındaki metal iyon karışımlarının ayrılması

Metal karışımlarının ayrılması için seçilen akış hızları 0.5 mL, 0.75 mL, 1 mL, 1.2 mL, 1.3 mL dir. Uygulanan bu akış hızlarındaki sıcak değeri 30°C, ikinci pompadan verilen PAR çözeltisinin akış hızı 0.5 mL, dalga boyu 530 nm, ikinci valf P2 pozisyonundadır.

**Tablo 4.34.** Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının ayrılması için HPLC programı

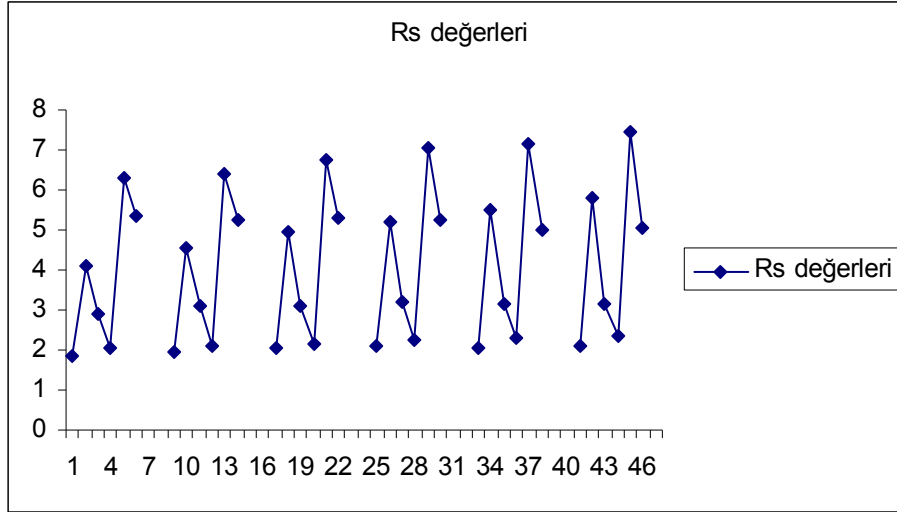
Zaman (dk)	% A H <sub>2</sub> O	% B 0.1 M NaNO <sub>3</sub>	% C SDS,TA,Metanol	% D 0.1 M EDTA	Valf 1 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Valf 2 P1=1.pozisyon P2=2.pozisyon	Akış Hızı mL/dk	Sıcaklık (°C)	Dalga Boyu (nm)
0.00	0	0	100	0	P1	P2	0.5,1.3	30 °C	530
10.00	0	0	100	0	P1	P2	0.5,1.3	30 °C	530



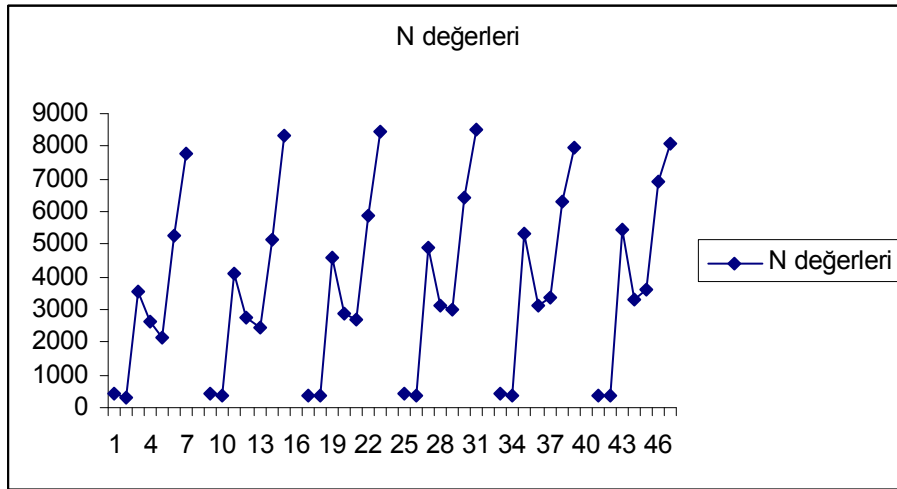


**Şekil 4.63.** Sıcaklık 30°C’ de farklı akış hızlarındaki metal karışımlarının ayrılması

Sabit sıcaklıkta akış hızları değiştirilerek yapılan metal karışımlarının ayrılması deneyinde akış hızları arttıkça metallerin ayırma kolonundan çıkış hızları artmakta buna karşılık pik yükseklikleri azalmaktadır.



Şekil 4.64. Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının 1 mL akış hızındaki Rs değerleri



Şekil 4.65. Farklı sıcaklıklardaki metal karışımlarının 1 mL akış hızındaki N değerleri

Metal iyon karışımlarının farklı sıcaklık değerlerindeki Rs ve N değerleri hesaplanmış ve grafik üzerinde gösterilmiştir. Deneysel çalışma sıcaklığı 30°C tespit edilmiş ve bu sıcaklık değerinde  $N=8420.9$  ve  $Rs=6.75$  değerleri hesaplanmıştır.

#### 4.4. İstatistik Sonuçları

Katı faz ekstraksiyon kolonunun metal iyonlarını tutma kapasitesi;

	1.10 <sup>-3</sup> M Cu(II)	1.10 <sup>-3</sup> M Ni(II)	1.10 <sup>-3</sup> M Co(II)
$\bar{x}$ (ortalama)	40944,4	12651,8103	24049,4667
<b>s</b> (standart sapma)	4,5530	4,5398	3,5501
<b>%95</b> (güven sınırı)	40944,4±11,2867	12651,8103±11,2589	24049,4667±8,8005

Ters sıyırma;

	1.10 <sup>-3</sup> M Cu(II)	1.10 <sup>-3</sup> M Ni(II)	1.10 <sup>-3</sup> M Co(II)
$\bar{x}$ (ortalama)	35,3167	12,7867	17,5967
<b>s</b> (standart sapma)	0,0153	0,0153	0,0153
<b>%95</b> (güven sınırı)	35,3167±0,0379	12,7867±0,0379	17,5967±0,0379

FIA;

	1.10 <sup>-3</sup> M Cu(II)	1.10 <sup>-3</sup> M Ni(II)	1.10 <sup>-3</sup> M Co(II)
$\bar{x}$ (ortalama)	67,0150	22,7083	33,4083
<b>s</b> (standart sapma)	0,005	0,0076	0,0076
<b>%95</b> (güven sınırı)	67,0150±0,0124	22,7083±0,0189	33,4083±0,0189

C18 kolonu ile metal iyonlarının ayrılması;

	$\bar{x}$ (ortalama)	s (standart sapma)	%95 (güven sınırı)
$1.10^{-4}$ M Cu(II)	1083,3374	0,6628	1083,3374±1,6430
$1.10^{-3}$ M Ni(II)	3459,6667	0,6658	3459,6667±1,6506
$1.10^{-4}$ M Co(II)	2416,3940	0,6044	2416,3940±1,5031
$1.10^{-4}$ M Fe(III)	1034,6671	0,3215	1034,6671±0,7969
$1.10^{-3}$ M Pb(II)	79,8177	0,2850	79,8177±0,7066
$1.10^{-2}$ M Zn(II)	1574,3367	0,5116	1574,3367±1,2689
$1.10^{-2}$ M Cd(II)	412,1517	0,3613	412,1517±0,8957

C18 kolonu ve önderiştirme (ImHA) kolonu birleşik sistemi ile metal iyonlarının ayrılması;

	$\bar{x}$ (ortalama)	s (standart sapma)	%95 (güven sınırı)
$1.10^{-4}$ M Cu(II)	8987,5041	0,8007	8987,5041±1,9849
$1.10^{-3}$ M Ni(II)	22449,7450	1,6224	22449,7450±4,0217
$1.10^{-4}$ M Co(II)	12116,5231	1,2845	12116,5231±3,1842
$1.10^{-4}$ M Fe(III)	5368,3667	0,5033	5368,3667±1,2477
$1.10^{-3}$ M Pb(II)	1424,0210	0,5846	1424,0210±1,4441
$1.10^{-2}$ M Zn(II)	7114,1448	0,7947	7114,1448±1,970
$1.10^{-2}$ M Cd(II)	2952,3711	0,8100	2952,3711±2,0080

## 5. SONUÇ

ImHA' in sabit faz olarak kullanıldığı ve katı faz ekstraksiyon basamaklarının UV dedektör ile sürekli olarak gözlemlendiği bir sistemde; Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının sabit faza tutulmasına farklı metal iyonu konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Enjeksiyon yapılarak tutulan metal iyonlarının tayin edilebilirliği araştırılmıştır. Bu tayin için katı faz ekstraksiyon sistemine eklenen valf sistemi ile ImHA kolonunda tutulan metal iyonları ters sıyırma yöntemiyle kolondan sıyırılarak tayinleri yapılmıştır.

Her üç metal iyonu (Cu(II), Ni(II), Co(II)) için besleme çözeltisinin pH'sı 4 ve konsantrasyonlarının 0,1 M olduğu durumda tutulan Cu(II) miktarının 0,055 mmolCu/gImHA; Ni(II) miktarının 0,038 mmolNi/gImHA ve tutulan Co(II) miktarının 0,029 mmolCo/gImHA olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pH=4 ve 0,1 mol/L konsantrasyonda Cu(II) nin Ni(II)den; Ni(II) de Co(II) den daha fazla tutulduğunu görülmüştür. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonları Langmuir izotermlerine uyan sorpsiyon davranışı sergilemiş olduğu, Scatchard Eğri analizlerinde Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının benzer şekilde Langmuir izotermlerine uyduğu görülmüştür. Scatchard eğri analizinde yüksek ve düşük verimli etkileşim olmak üzere iki doğru elde edilmiş, bu doğrulardan yüksek ve düşük enerjili etkileşimlerle tutunmanın gerçekleştiği görülmüştür. D-R izotermlerinden hesaplanan E değerleri, Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları için sırasıyla 20,41 kJ/mol, 30,27 kJ/mol, 31,93 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre metal iyonlarının ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması ile tutuldukları anlaşılmıştır.

Katı faz ekstraksiyon sistemi üzerine eklenen valfler yardımıyla sistem; FIA-SPE birleştirilmiş sistemine dönüştürülmüştür. Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının akış enjeksiyon analizleri yapılmıştır. Böylece birleştirilmiş sistemle hem akış enjeksiyon analizleri hem de katı faz ekstraksiyon analizlerinin tek sistem üzerinde yapılabilirliği ortaya çıkartılmıştır. Ön kolon (Sodyum dodesilsülfat) ve post kolon türevlendirme (PAR) sistemi ile Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cd(II) metal iyonları ayrı ayrı ve karışım halinde C18 kolon üzerinde ayrılmış ve 530 nm dalga boyunda UV dedektörde tayin edilmiştir.

Sonuç olarak FIA-SPE birleştirilmiş analiz sistemlerinde sabit faz olarak çözümlenmiş hümik asidin kullanımının verimli olduğu ve bazı metal iyonlarının ayrılması için C18 kolonuyla birlikte ön deriştirici kolon olarak kullanılabilceği görülmüştür. Metal iyonlarının tutulma ve ayrılma özelliklerinin belirlenmesinde, geliştirilen bu FIA-SPE birleştirilmiş sistemleri; uygulanabilir, tekrarlanabilir, verimli ve etkili online deriştirme sistemi olduğu tespit edilmiştir

## 6. KAYNAKLAR

- Aiguo L., Richard D. G., 1999, "Adsorbans/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals", *Journal of Colloid and Interface Science*, 218, 225-232.
- Alberto B., Rafael O., Miguel P., 2004 "Advanced Automation Of A Flow Injection Analysis System For Quality Control Of Olive Oil Through The Use Of A Distributed Expert System", *Analytica Chimica Acta* 506 189–195
- Alexandre G. S. P., Barbara S.M., Jose A.D., 2004, "Attachment of Two Distinct Humic Acids Onto a Silica Gel Surface", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 242, 137-143.
- Alirio E. Rodrigues, 1986 "Ion Exchange: Science and Technology", Copyright by Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht
- Ayar A., 1997, "Fonksiyonel Gruplar Bağlanmış Sporopollenin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi" S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya
- Ayar A., Gürten A. A., 2003, "Determination of the rate control step purin and pyrimidine bases adsorption on cobalt(II)-CDAE-sporopollenin", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 229, 149-155.
- Ayar A., Mercimek B., Kara H., Çengelöglü Y., 2002, "Effect of temperature on seperation of purine and pyrimidine bases on novel chelating resin", *Seperation and Purification Technology*, 28, 25-28.
- Baker H., Khalili F., 2003, "Comparative study of binding strengths and termodynamic aspects of Cu(II) and Ni(II) with humic acid by Schubert's ion-exchange method", *Analytica Chimica Acta*, 497, 235-248.
- Baker H., Khalili F., 2005, "A study of complexation thermodynamic of humic acid with cadmium (II) and zinc (II) by Schubert's ion-exchange metod", *Analytica Chimica Acta*, 542, 240-248.
- Baran D., 2004, "Konya İli Doğan Hisar Yöresi Ayaşlar Kilinin Bazı Ağır Metalleri Adsorpgsiyonu", S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya 2004
- Beney P.J., Breuer G.M., Jacobs G.H., et. al. Review, Evaluation, and Application of Solid Phase Extraction Methods. *Hotlines*, 1996; 35: 1- 5.

- Berkem, A. R., Baykut, S., 1984. "Fizikokimya", İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 3217, Mühendislik Fakültesi, No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Berkem, A.R: ve Baykut,S., Berkem, M.L., 1994 Fizikokimya II. Cilt , İ.Ü. Yayınları
- Bulman, R.A.,G. Szabo, Lect. Notes Earth Sci. 33 (1991) 329.
- Çabukçu, E.,1998 "Krom(IV), Bakır(II), Demir(III) İyonlarının Tek Ve Çok Bileşenli Metal Sistemlerinde R. Arzhinus`La Biyosorpsiyonunun Süreklilikarıştırmalı Kaplarda İncelenmesi" Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Cafe, M. C., Robb, I. D., 1982, J. Colloid Interface Sci., 86, 411-421.
- Ceyhan, Ö., Baybaş, 2001, "Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite", D., Turk J Chem, 25, 193-200, TÜBİTAK.
- Cezikova J., Kozler J., Madronova L., Novak J., Janos P., 2001, "Humic acid from coals of the North-Bohemian coal field II. Metal-bilding capacity under static conditions", Reactive & Functional Polymers, 47, 111-118.
- Chopin, G., 1999, "Chemical Separation Technologies and Related Method of Nuclear Waste Management", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 247-260.
- Chopin, R., Labonne-Wall N., Radioanal J., 1997, Nucl. Chem., 221, (1-2), 67-71.
- Davies, G., A. Fataftah, A. Cherkasskiy, E. A. Ghabbour, A. Radwan, S. A. Jansen, S. Kolla, M. D. Paciolla, 1997, L. T. Sein Jr., W. Buermann, M. Balasubramanian, J. Budnick, B. Xing, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 4047-4060
- De La Rosa G., Gardea-Torresdey J.L., Peralta-Videa J.R., Herrera I., Contreras C., 2003, "Use of silica-immobilized humin for heavy metal removal from aqueous solution under flow conditions", Bioresour Technol., 1, 7-11.
- F. J. Stevenson, 1982, "Humus Chemistry Genesis, Composition, Reactions", Wiley, Canada, 285-288.
- Filella, M., J. Buffle, 1990, Anal. Chim. Acta, 232, 209-223.
- Foissy, A., Elattar, A., Lamarche, J. M., J. Colloid Interface Sci., 1983, 96, 275-287.
- Frang, Z., "Flow İnjektion Separation and Preconcentration",1993 , VCH Publishers, Inc., New York, NY, USA.
- Gardea-Torresdey J.L., Tang L., Salvador J.M., 2004, "Copper Adsorption by Sphangnum Peat Moss and its Different Humic Fractions", Proceeding of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research, 249-260.



- Gezici O., 2004, "Hümik Asitlerin Katı Faz Ekstraksiyon Sisteminde Kullanımı", S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Göçhan, C., 1998,"Endüstriyel Atıksulardaki İkili Ağır Metal İyonları Karışımlarının Tutuklanmış *Chlorella Vulgaris`E* Biyosorpsiyonunun Dolgulu Kolon Reaktörlerde İncelenmesi" Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Guczi, J.,A. Angelova, R.A. Bulman, G. Szabo, 1992, *React. Polym.* 17-61.
- Gündüz T., 1998, *Koordinasyon Kimyası* , Gazi Kitabevi İkinci Baskı, Ankara.
- Haginaka J. 2005, Selectivity of affinity media in solidphase extraction of analytes. *Trends in Analytical Chemistry*; 24-5: 407-15.
- Heitkamp, D.K., Wagener, 1982 *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21-781
- Hibbert, D., B., 1999 , "Flow Analysis", *CHEM.*, 3041, Analytical Insight, UNSW, School Of Chemistry.
- Hideshi S., Akira S., 1995, "Adsorption of Heavy Metal Ions onto Insolubilized Humic Acid", *Journal of Colloid and Interface Science*, 171, 490-494.
- Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, G., 2002, "Equilibrium Isotherm Studies For The Sorption of Divalent Metal Ions Onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems" *Water, Air and Soil Pollution*, 141, 1-33.
- Ho., C.H.,N.H. Miller, 1985, *J. Colloid Interface Sci.* 106,281
- Hutchinson, G. E., *A Treatise on Limnology*, John Willey and Sons, 1957. Inc., New York, , Vol 1.
- J. Buffle, 1990, *Anal. Chim. Acta*, 232, 1-2
- Jain,C.K., Sharma,K., 2002, Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon: Adsorption Models And kinetics, *Water Air and Soil Pollution*, 137.1.
- James S. Fritz, "Analytical Solid-Phase Extraction, 1999 ", Copyright by Wiley, Canada,
- Jang, L. K. ve ark., (1990) ve (1991).
- Jason P., 2003, "Seperation methods in the chemistry of humic substances", *Journal of Chromatography A*, 983, 1-18.
- Kara, H., 1988, "Bazı Linyitlerden Elde Edilen Hümik Asitlerin İncelenmesi ve Değerlendirilmesi", Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kate Grudpan, Jaroon Jakmune, Yuthsak Vaneesorn, Surasak Watanesk ,U, Aye Maung, Ponlayuth Sooksamiti., 1998," Flow-İnjection Spectrophotometric

- Determination Of Calcium Using Murexide As A Color Agent” , Talanta 46 , 11245–1257
- Kılınç,A., 2005, “Al(III) ve Fe(III) Adsorpsiyonunda Ölü Alg Biyokütlesi (Cladophora Glomerata)ve Aktif Karbon Kullanımının Etkinliğinin Kıyaslanması” S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Kislenko N.V., Oliinyk P.L., 2003, “Binding of Copper(II), Cobalt(II), and Nickel(II), Cations with Humic Acids and Their Sodium Salts in Aqueous Media”, Russian Journal of Applied Chemistry, 76, 12, 1962-1964.
- Klavins M., Eglite L., 2003, “Immobilisation of Humic Substances”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 203, 47-54.
- Kollist-Siigur K., et. all., 2001, “Sorption of Polycyclic Aromatic Compounds to Humic and Fulvic Acid HPLC Column Materials”, J. Environ. Qual., 30, 526-537.
- Koopal, L. K., Tanya P.G. and Thomas A.D., 2004, “Binding of ionic surfactants to purified humic acid”, Journal of Colloid and Interface Science, 275, 360-367.
- Koopal, L. K., Yang Y., Minneardi A. J., Theunisse P.L.M., Van Riemdijk W.H., 1998, “Chemical immobilisation of humic acid on silica”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 141, 385-395.
- Kopal, L.K., 1996, Electrochim. Acta 41 2293.
- LeBlanc G. 2001, A review of EPA sample preparation techniques for organic compound analysis of liquid and solid samples. LCGC North America; 19: 1120-1130.
- Lui A., Gonzalez D. R., 1999, “Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals”, Journal of Colloid and Interface Science, 218, 225-232.
- Macherey-Nagel. 2004, Sample Preparation, Solid Phase Extraction. In: Macherey-Nagel Catalogue:184-241.
- Martyniuk H., Wieckowska J., 2003, “Adsorption of metal ions on humic acids extracted from Brown coals”, Fuel Processing Technology, 84, 23-36.
- Masoud S. M., Soayed A. A., Ali E. A., 2004, “Complexing properties of nucleic-acid constituents adenine and guanine complexes”, Spectrochimica Acta Part A, 60, 1907-1915.
- Mayhew, L.,2004, [www.acresusa.com/toolbox/reprints/Jan04\\_Humic](http://www.acresusa.com/toolbox/reprints/Jan04_Humic) Substances

- Meng, J., 1998, "Spectroscopic Study of Organo – Clay and Humic Acid", Doctor of Philosophy in Chemistry, Wyoming University Department of Chemistry, Laramie.
- Mortimer, R.,G.,2004, Fizikokimya cilt II., Palme Yayıncılık,Ankara.
- Özdere, G., Kurt, G., Mercimek, B., Ayar, A., 2003, "Ligand adsorption of adenine and adenosine on poly(vinylchloride) bound cobalt(II)-carboxylated diaminoethyl complex" Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 223, 287-293.
- Öztüre, A.,Ö., 1999, "Çözücü Ekstraksiyonu İle Yapısı Değişen Linyitin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi", S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Pandey, A., S. Pandey, V. Misra, P. N. Vistwanathan, 1999, Chem. Ecol. ,16, 269-282
- Pekin, B., 1996, "Fizikokimya 2", Cilt: 2., İkinci Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul
- Pavel, J., Venceslava, T, 2002, Characterization of coal derived humic substances with the aid of Low-pressure gel permeation chromatography, Fuel 81, 783-78.9
- Pobozy, E., Halko, R., Krasowski, Marcin., Wierzbicki, T., Trojanowicz, M., 2003, "Flow-Injection Sample Preconcentration For Ion-Pair Chromatography Of Trace Metals in Waters" Water Research 37.2019-2026.
- [Radiochemie](#) - Heise, Karl-Heinz; Brendler, Vinzenz, 22.12.1999.
- Reed,B.,E.,Matsumoto,M,R.,1993, Modelling Cadmium Adsorption By Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions, Separation Science and Technol.28 (13&14),179,
- Reinhold,V. N., 1975, D.L. Saunders, in Chromatography, 3rd ed., E. Heftmann, Ed., p. 81. New York
- Ruzicka, J., Hansen,E., H., 1998, "Flow Injection Analysis" -Second Edition- Awiley Interscience Publication,USA.
- Ryabova N. I., Mustafina A.G., 2003, "Modification of Coal Humic Acids and Formaldehyde", Russian Journal of Applied Chemistry, 76, 2, 261-263.
- Sahu, S., D. K. Banerjee, in: Pawlowski, et al. (Eds.), 1996, Chemistry of the Protection of the Environment, vol. 2, Plenum Pres, New York, pp. 375-387.
- Sayın, G., 2001, " Akış Enjeksiyon Sistemi İle İyon Analizleri", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Schnitzer, M., Khan, (1972).S. U.

- Seki, H., Suzuki, A., 1995, "Adsorption of Heavy Metal Ions onto Insolubilized Humic Acid", *Journal of Colloid and Interface Science*, 171. 490-494
- Seki, H., Suzuki, A., 1995, "Adsorption of Heavy Metal Ions onto Insolubilized Humic Acid", *Journal of Colloid and Interface Science*, 171. 490-494.
- Seki, H.,A. Suzuki,I.,Kashiki, 1990, *J. Colloid Interface Sci.* 134, 59.
- ShulamitL. "Solid phaseextraction SPE)".[http://www.forumsci.co.il/HPLC/spe\\_abic.pdf](http://www.forumsci.co.il/HPLC/spe_abic.pdf)
- Skoog, D.,A., Holler, F.,J., Nieman,A.,T., 1998, "Principles Of Instrumental Analysis".- Fifth Edition-, Saunders Collegepublishing, USA.
- Skoog, West, Holler, 1999, "Analitik Kimya Temelleri", *Bilim Yayıncılık*, 7. Baskı, 2. Cilt.
- Spiro, G.,T., Stigliani, W., M., 1996, *Chemistry of Enviromental*, Prentice Hall, New Jersey.
- Szabo, G., 1992 G. Farkas, R.A. Bulman, *Chemosfer* 24, 403
- Şengül, F., Küçükgül, E.,Y.,1997, *Çevre Mühendisliği Fiziksel Kimyasal temel işlemler ve süreçler*, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- Tan, K. H. 1994, *Environmental Soil Science*, pp. 159 – 177. Dekker, New York
- Tochiyama, O., H. Yoshino, T. Kubota, M. Sato, K. Tanaka, Y. Niibori, T. Mitsugashitra, 2000, *Radiochim. Acta*, 88, 547-552.
- Topkafa, M., 2006, "İmmobilize Hümik Asitlerin Katı Faz Ekstraksiyon Sistemlerinde Kullanımı", S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi .
- Uçan, M., 2002, "Co (II) Komplekslerinin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi ", N. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Ünlü ,N., 2004, "Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi" , S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya.
- Y. Udnana, J. Jakmune, S. Jayasavati, G.D. Christian, R.E. Synovec , K. Grudpan 2004,"Cost-Effective Flow Injection Spectrophotometric Assay Of Iron Content In Pharmaceutical Preparations Using Salicylate Reagent",*Talanta*64,1237–1240
- Yang Yu-Hui, Koopal K.L., 1999, "Immobilisation of humic acids and binding of nitrophenol to immobilised humics", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151, 201-212.
- Yanık, S. 2004, "Hümik asidin çözünürsüzleştirilmesi ve iyon değiştirici özelliklerinin incelenmesi" S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, yüksek lisans tezi, Konya.

- Yavuz, O., Aksoy,A,. 2006, "Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu" F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi, 20(3), 259-269.
- Yıldız, S., 2000, Fizikokimya 1 Maddenin Halleri, İkinci Baskı, Konya.
- Zief M. 2005Solid Phase Extraction for Sample Preparation. Phillipsburg: JT Baker.

## ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Harunlar' da doğdu. İlk orta ve lise öğrenimini Akşehir 'de yaptı. 1994 yılında Selçuk Üniversitesi, Fen –Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde başladığı lisans öğrenimini 1998 yılında tamamladı. Araştırma Görevlisi olarak Aralık 1998'de Selçuk Üniversitesi, Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne atandı. Yüksek lisans eğitimini 2002'de tamamladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.