

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HEMİMİSEL KAPLI ALUMİNA/SDS
KULLANARAK TOPRAK ÖRNEKLERİNDEN
URANYUMUN AYRILMASI VE
ÖNDERİŞTİRİLMESİ

Duygu TOTUR

Şubat, 2013

İZMİR

**HEMİMİSEL KAPLI ALUMİNA/SDS
KULLANARAK TOPRAK ÖRNEKLERİNDEN
URANYUMUN AYRILMASI VE
ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı**

Duygu TOTUR

Şubat, 2013

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DUYGU TOTUR, tarafından PROF. DR. MELEK MERDİVAN yönetiminde hazırlanan “HEMİMİSEL KAPLI ALUMİNA/SDS KULLANARAK TOPRAK ÖRNEKLERİNDEN URANYUMUN AYRILMASI VE ÖNDERİŞTİRİLMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Melek Merdivan

Yönetici



Prof. Dr. Sule ARZAP



Prof. Dr. Mürüvvet Yurdakoc

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında değerli katkılarını, önerilerini ve desteğini gördüğüm danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Melek Merdivan'a,

Tez çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen sevgili hocam Doç. Dr. Serap Seyhan Bozkurt'a,

Yüksek lisans tezimin tüm aşamalarında yanımda olan, manevi desteklerini eksik etmeyen aileme ve emeği geçen herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Duygu TOTUR

HEMİMİSEL KAPLI ALUMİNA/SDS KULLANARAK TOPRAK ÖRNEKLERİNDEN URANYUMUN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

ÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, uranyl katyonu (UO_2^{2+} , U(VI)) için, duyarlı ve seçici bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Alumina sorbenti, sodyum dodesil sülfat varlığında pirokatekol viole ligandı ile modifiye edilerek, hemimisel katı faz ekstraksiyon sorbenti elde edilmiştir. Hemimisel katı faz sorbentinin FTIR spektrometresiyle karakterizasyonu yapılmıştır. Hazırlanan bu sorbent ile, sulu çözeltilerden U(VI)'nın ayrılması ve zenginleştirilmesi yapılmıştır. U(VI) tayini, arsenozo-III reaktifi kullanılarak UV-görünür spektrofotometresiyle yapılmıştır. Hemimisel sorbentte absorplanan U(VI), nitrik asit ile elüe edilmiştir. Bu çalışmada, optimum pH, optimum sorbent miktarı, optimum ligand miktarı, optimum geri alma çözeltilisi, optimum misel miktarı, örnek hacmi gibi parametreler incelenmiştir. Optimizasyon verileri; pH 7, pirokatekol viole miktarı 40 mg, SDS miktarı 20 mg, alumina 1 g ve 5 mL 0,25 M nitrik asit çözeltilisi ile geri alma olarak belirlenmiştir. Geliştirilen bu yöntem standart toprak örneklerindeki uranyum (VI) iyonlarının zenginleştirilmesinde uygulanmıştır.

Anahtar sözcükler: Uranyum, katı faz ekstraksiyonu, pirokatekol viole, SDS kaplı alumina, hemimisel, zenginleştirme

SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF URANIUM USING HEMIMICEL COATED ALUMINA/SDS FROM SOIL SAMPLES

ABSTRACT

In this thesis study, a sensitive and selective solid phase extraction procedure for the determination of trace of , uranyl cation (UO_2^{2+} , U(VI)) has been developed. An alumina-sodium dodecyl sulfate coated on with pyrocatechol violet was used for preconcentration and determination of uranyl ion by spectrophotometry method using Arsenazo III reagent. Hemimicel solid phase sorbent was characterized with FTIR Spectroscopy. This sorbent was used separation and preconcentration for uranyl ion. Uranyl ion which adsorbed on hemimicel sorbent was eluted with nitric acid. In this study, the effects of parameters such as optimum pH, optimum sorbent, optimum ligand amount, optimum elution solvent, optimum hemimicel amount and sample volume were examined. Optimization data; pH 7, amount of pyrocatechol violet as 40 mg, amount of SDS as 20 mg, amount of alumina as 1 g and 5 mL 0,25 M nitric acid as elution solution were determined. This developed method was applied for preconcentration of uranium (VI) ions from standard soil samples.

Keywords: Uranium, solid phase extraction, pyrocatechol violet, SDS coated on alumina, hemimicel, preconcentration

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
BÖLÜM BİR- GİRİŞ.....	1
1.1 Uranyum.....	1
1.1.1 Mineralleri	2
1.1.2 Kullanım Alanları	2
1.1.3 Sağlığa Etkileri	3
1.2 Ekstraksiyon	3
1.2.1 Katı Faz Ekstraksiyonu.....	3
1.2.1.1 Katı Faz Ekstraksiyonunun Avantajları	4
1.2.1.2 Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi	6
1.2.1.3 Katı Faz Ekstraksiyonunda Sorbent Seçimi.....	7
1.2.1.4 Eser Elementlerin Katı Fazda Alıkonması.....	8
1.2.1.5 Katı Faz Ekstraksiyon Metoduyla Bazı Metal İyonlarının Uygulamaları	9
1.3 Yüzey Aktif Maddeler.....	14
1.4 Yüzey Aktif Maddelerin Misel, Hemimisel ve Admisel Yapılarının Oluşumu	15
1.4.1 Hemimisel/Admisel Sorbentlerinin Katı Faz Ekstraksiyon Metodunda Bazı Metal İyonları için Uygulamaları.....	17
1.5 Pirokatekol Viole.....	18
1.6 Çalışmanın Amacı	19

BÖLÜM İKİ-MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
2.1 Cihazlar	20
2.2 Reaktifler ve Çözeltiler	20
2.3 Katı Fazın Hazırlanışı.....	21
2.4 Katı Faz Ekstraksiyon Kolonunun Hazırlanması	21
2.5 Zenginleştirme Yöntemi.....	21
2.6 Uranyum(VI) İyonunun Spektrofotometrik Tayini	22
2.6.1 Kalibrasyon Grafiği	22
2.7 Standart Referans Maddenin Hazırlanışı.....	23
BÖLÜM ÜÇ- SONUÇLAR VE TARTIŞMA	24
3.1 Katı Faz Ekstraksiyon Sorbentinin Karakterizasyonu	24
3.2 Katı Faz Ekstraksiyonu Yönteminin Optimizasyonu	25
3.2.1 pH Etkisi	25
3.2.2 Ligand Değişiminin Etkisi.....	26
3.2.3 SDS Değişiminin Etkisi.....	27
3.2.4 Alumina Değişiminin Etkisi	28
3.2.5 Geri Alma Çözeltisi	29
3.2.6 Yükleme ve Sıyırma Çözeltilerinin Akış Hızı.....	30
3.3 Örnek Hacmi	31
3.4 Girişim Etkisi	32
3.5 Yöntemin Standart Referans Materyallere Uygulanması.....	32
3.6 Analitik Parametreler	34
BÖLÜM DÖRT- DEĞERLENDİRME	34
KAYNAKLAR	36

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1	4
Şekil 1.2	6
Şekil 1.3	14
Şekil 1.4	15
Şekil 1.5	15
Şekil 1.6	16
Şekil 1.7	19
Şekil 1.8	19
Şekil 2.1	24
Şekil 3.1	25
Şekil 3.2	27
Şekil 3.3	28
Şekil 3.4	29
Şekil 3.5	30
Şekil 3.6	32

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1	2
Tablo 1.2	5
Tablo 1.3	12
Tablo 3.1	31
Tablo 3.2	31
Tablo 3.3	34
Tablo 3.4	34
Tablo 3.5	35
Tablo 4.1	37

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Uranyum

Toksik ve radyoaktif uranyum elementi Martin Klaproth tarafından 1789 yılında keşfedilmiş olup, en yaygın bileşiği U_3O_8 'dir. Uranyum metalinin oksijene karşı yüksek reaktiviteye sahip olmasından dolayı doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmaz. Altı değerlikli oksidasyon basamağında uranyum kolay çözünebilen ve kolay taşınabilen bir metaldir (Mahmoud, Kenaway, Soliman, Hafez, ve Lashein, 2008). Uranyum metalinin temel kaynakları toprak, su, kum ve kayaçlar'dır. Örneklerde ve bu cevherlerdeki düşük derişiminden dolayı uranyum metalini zenginleştirme ihtiyacı doğmuştur. Uranyum bileşiklerinin karsinojenik özelliklerinden dolayı, toprak örneklerinde uranyumun tespit edilmesi için birçok ucuz ve hızlı yöntem geliştirilmiştir (Arruda, Campiglia, Chauhan, ve Boudjouk, 1999; Molulin, Decambox, Mauchain, Pouyat, ve Couston, 1996). Uranyum saf formunda bile kimyasal olarak aktif metalik bir elementtir. Bu sebeple yüksek oranda toksiktir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) uranyum limitinin içme sularında $15 \mu\text{g/L}$ 'den, kaynak sularında ise $20 \mu\text{g/L}$ 'den daha az olması gerektiğini yayınlamıştır (WHO, 1998).

Uranyum metali yer kabuğunda ortalama 3 mg/L derişime sahiptir. Deniz suyunda ise $3 \mu\text{g/L}$ derişime sahiptir (Bleise, Danesi, ve Burkart, 2003). Doğal halde bulunan uranyum üç izotopunun (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U) karışımı halinde bulunur ve sırasıyla bulunma oranı % 0,0054, %0,72, % 99,27' dir (WHO, 2001). Uranyumun fiziksel özellikleri Tablo 1.1' de verilmektedir .

Tablo1.1 Uranyum metalinin fiziksel özellikleri

Simge	U
Atom Numarası	92
Kütle Numarası	238.0289
Kaynama Noktası	3818 °C
Erime Noktası	1132°C
Yoğunluk	19.07 gr/cm ³
Buharlaşma Isısı	110 kcal/g-atom
İzotopları	²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁸ U

1.1.1 Minarelleri

Uranyum yaygın olarak +4 ve +6 değerlikte bulunur. Yaygın olarak da +5 değerlikte bulunabilir (Burns, 1999; Schindler, Hawthorne, Freund, ve Burns, 2009). Uranyum metali redoks basamaklarına karşı da oldukça duyarlıdır. Yüksek yoğunluğu, geniş iyonik yarıçapı, yer kabuğundaki yüksek derişimi gibi sebeplerden dolayı diğer elementlerle yaygın olarak bir arada bulunmaz. Uranyum, granit, pegmatit, peralkalin gibi kayalarda Th, Zr, Ti, Nb, Ta gibi elementlerle birlikte bulunur (Cuney, 2009, Cuney 2010; Cuney, ve Kyser, 2009). Uranyum-cevher minerallerinden en yaygın olanları uranit (UO₂^{+x}) ve kofinittir (USiO₄). Uranyum pH <4 iken, uranil katyonu ve floro komplekslerinin bulunmasından dolayı oldukça çözünebilir bir haldedir. pH 4-7,5 aralığında ise uranil-fosfat kompleksleri halinde bulunur. pH>7,5 iken ise uranil-karbonat kompleksleri önemli bir yer tutar (Romberger, 1984).

1.1.2 Kullanım Alanları

Uranyum, yıllar boyu camlara renk verici madde olarak kullanılmıştır. Nükleer yakıt hammaddesidir. Günümüzde nükleer santrallerde enerji üretiminde kullanılmaktadır. Uranyum ayrıca zırh kaplamalarında ve uçakların kanatlarında kullanılır (TAEK, 2005).

1.1.3 Sağlığa Etkileri

Uranyumun vücut üzerinde birçok zararlı etkisi bulunmaktadır. Uranyum bileşiklerinin yüksek oranda toksik ve kanserojen özellikte olduğu bilinmektedir. Akut böbrek yetmezliğine sebep olduğu gibi, karaciğer üzerinde de negatif etkileri bulunmaktadır (Kucera, Mizera, Randa, ve Vavrova, 2007). Uranyumun radyoaktif özelliğinden dolayı, insan sağlığı üzerinde kanser oluşturma riski fazladır.

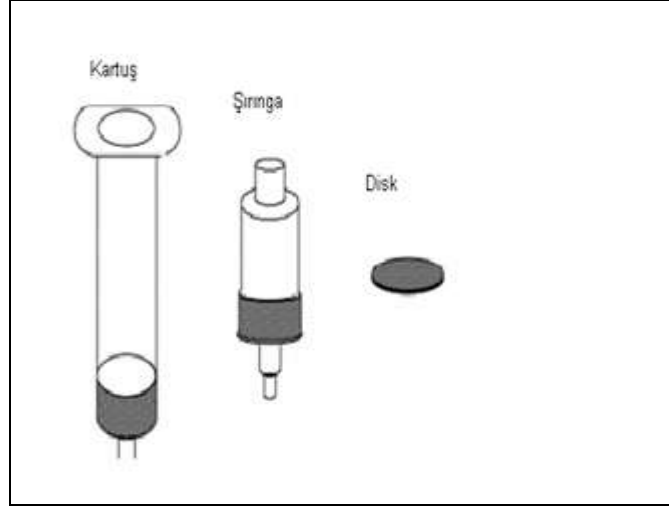
1.2 Ekstraksiyon

Bir karışım içinde bulunan bileşenlerden, ayrılmak istenen bileşenin uygun bir çözücü içinde çözülerek ayrılması işlemine ekstraksiyon adı verilir. Ekstraksiyon yöntemleri katı-katı ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sıvı-gaz ekstraksiyonu, katı-gaz ekstraksiyonu olarak sınıflandırılır. Bu metotlar arasında katı faz ekstraksiyonu, metal iyonlarının ya da moleküllerin zenginleştirilmesi için daha geniş bir kullanım alanına sahiptir. Geleneksel metotlarla kıyaslandığında katı faz ekstraksiyonu ucuz, hızlı, yüksek zenginleştirme faktörü, çevreye az zarar vermesi gibi özelliklerinden dolayı daha çok tercih edilmektedir (Thuman, ve Mills, 1998; Simpson, 2000).

1.2.1 Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyon yönteminin tarihi 1970'li yıllara dayanmaktadır. Rohm ve Haas, su örneklerinden düşük derişimlerdeki organik kirleticileri zenginleştirmek için, kolonu XAD reçine ile doldurmuşlardır. Fakat 1970'li yıllardan önce aktif karbon organik çözenleri biriktirmek için kullanılmıştır. 1980'li ve 1990'lı yıllarda ise katı faz ekstraksiyonunun analitik kullanımını hızla genişlemiştir. Katı faz ekstraksiyonunda, çözünen sıvıdan katı faza alınır. Tipik bir katı faz, organik faza ya da organik polimere bağlı küçük porlu silika taneciklerinden oluşmaktadır. Örnek olarak çapraz bağlı polistiren verilebilir. Katı faz ekstraksiyonu kesikli metoduyla da yapılabilmektedir. Bu metotta katı faz sıvı örnek çözeltisiyle karıştırılır. Yaygın olarak kullanılan katı faz ekstraksiyon metodu ise, katı fazı küçük bir kolona

doldurmak ve örneğin bulunduğu çözeltiyi bu kolondan geçirmektir. Katı faz ekstraksiyon sorbentleri kartuş, şırınga ve disk olmak üzere ticari olarak üç şekilde bulunmaktadır (Fritz, 1999).



Şekil 1.1 Katı faz ekstraksiyon sorbentleri

Katı faz ekstraksiyonu ile ekstrakte edilecek bileşikler, uygun bir çözücü ile elüe edilir. Örneğin birçok organik bileşik katı faz ekstraksiyon kolonundan, aseton, asetonitril, metanol gibi organik çözücüler yardımıyla elüe edilir. Genel olarak elüasyon hacmi örnek hacminden çok daha küçük olmalıdır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve sıvı kromatografisi arasındaki farklar Tablo 1.2’de özetlenmiştir (Fritz, 1999).

1.2.1.1 Katı Faz Ekstraksiyonunun Avantajları

Katı faz ekstraksiyon metodunun sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna kıyasla birçok önemli avantajı vardır.

1. Hızlı bir metottur. Örnek katı faz ekstraksiyon kolonundan bir pompa ya da basınç yardımıyla hızlıca geçirilir. Hızlı bir yıkamadan sonra, ekstrakte edilecek bileşikler uygun bir çözücü ile elüe edilir. Oysa ki sıvı-sıvı ekstraksiyonu yüksek hacimde çözücüye ihtiyaç duyar. Çözelti eklendikten

sonra çalkalama yapılır, emülsiyon oluşumu için bir süre beklenir, iki sıvı faz dikkatlice ayrılır.

2. Az miktarda çözücü kullanılır. Yüksek hacimlerde çözücü kullanımı çevre açısından oldukça kötüdür. Sulu örnekler organik çözücülerle birleşir, organik buharlar havaya karışır kirletir. Aynı zamanda organik çözücüler pahalıdır. Bugün analitik kimyagerler laboratuvarlarda sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu yerine katı faz ekstraksiyonunu yerleştirmeye çalışmaktadırlar.
3. Uygulanması daha kolay bir metottur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda ise faz ayrımı oldukça uğraştırıcıdır.
4. Yüksek zenginleştirmeye olanak sağlar. Zenginleştirme faktörü, orjinal örnekten ekstrakte edilecek analitin kaç kat zenginleştirilebildiğini ifade eder. Katı faz ekstraksiyonunda 100 kat ve daha fazla zenginleştirme yapılabilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda bu faktör, sıvı fazların oranına göre değişebilmektedir.

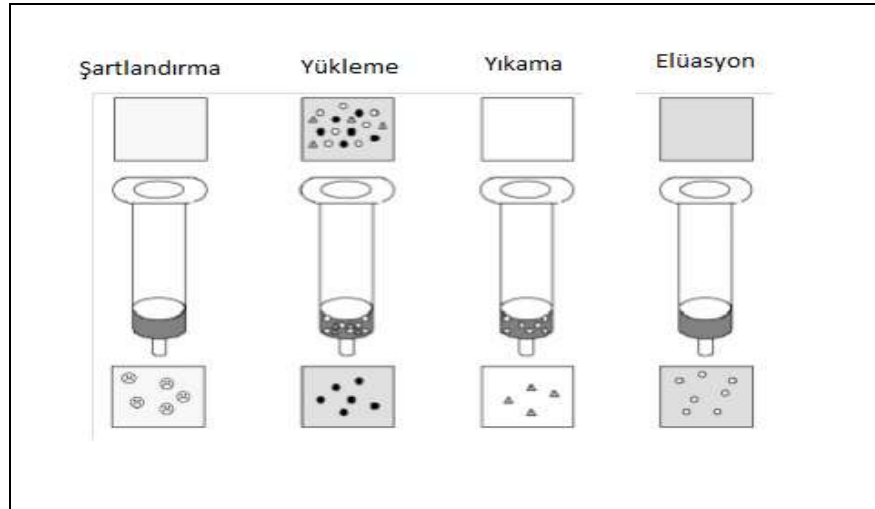
Tablo 1.2 Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve sıvı kromatografisi arasındaki farklar

	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	Katı Faz Ekstraksiyonu	Sıvı Kromatografisi
Ekstraksiyon Fazı	Sıvı Emülsiyon	Katı Faz	Katı Faz
Örnek	Sulu 10-100 mL	Sulu 10-100 mL	Sulu ya da organik 5-50 µL
Tanecik Dağılımı	Tekli	Çoklu	Çoklu
Ekstraksiyon Fazından Elüasyonu	Sadece pH kontrolü	Sulu ya da Organik	Sulu ya da Organik
Zenginleştirme	Orta	Yüksek	Zayıf

5. Sıvı-sıvı ekstraksiyonundan daha yüksek K_D değerine sahiptir. Sorbentler sudan yarı uçucu bileşiklerin tutunmasında yüksek afinite göstermektedirler. Yüksek afinite yüksek K_D anlamına gelir yani hedeflenen iyonun sorbent üzerindeki derişimi yüksektir. Sorbent üzerindeki adsorpsiyonda, K_D sonsuza yaklaşırken, elüasyon sıfıra yaklaşır (Fritz, 1999)

1.2.1.2 Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

Katı Faz Ekstraksiyon metodu genel olarak üç ya da dört basamaktan oluşur. İlk önce katı faz uygun bir çözücü ile şartlandırılmalıdır. Bu çözücü örneğin çözündüğü çözücü ile aynı olmalıdır. Bu basamak çok önemlidir. Fonksiyonel grupların ve kolonun ıslanmasını sağlayarak kolon içi safsızlıkları uzaklaştırır. Aynı zamanda kolon içindeki havayı uzaklaştırır ve kolonun çözücü ile dolmasını sağlar. Şartlandırmada kullanılacak çözücünün seçimi katı fazın doğasına uygun olmalıdır. Örneğin ters faz sorbentleri (oktadesil bağlı silika) için çözücü olarak metanol kullanılır. Metanolü su ve tampon takip eder. Dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan biri ise, şartlandırma boyunca kolon asla kuru kalmamalıdır. Aksi halde analit, kolon katı fazında tutunmayacak ve iyi geri kazanım değerleri elde edilemeyecektir. Eğer sorbent, birkaç dakikadan fazla kuru kalırsa yeniden şartlandırılmalıdır.



Şekil 1.2 Katı faz ekstraksiyon yönteminin prosesi

İkinci basamak ise, örneğin katı fazdan geçirilmesidir. Kullanılan sisteme göre hacim 1 mL ile 1L arasında değişmektedir. Örnek kolona, bir pompa, vakum ya da otomatik bir sistemle yüklenebilir. Akış hızı, örneğin sorbente tutunmasına olanak verecek kadar düşük, fazla süre geçmemesi için ise yeterince yüksek olmalıdır. Bu basamakta analit, sorbente deriştirilir fakat sorbente hedeflenen analit dışında diğer matriks bileşenleri de tutunabilir. Üçüncü basamak uygun bir çözücü ile yıkama

yapmaktır. Böylece sorbente tutunan matriks bileşenleri elimine edilecektir. Son basamak ise uygun bir çözücüyle yapılan elüasyondur. Çözücü hacmi yüksek bir geri kazanım için düşük hacimde olmalıdır. Ayrıca akış hızı etkili bir elüasyon için çok önemlidir (Camel, 2003).

1.2.1.3 Katı Faz Ekstraksiyonunda Sorbent Seçimi

Katı faz ekstraksiyonunda sorbentler polar ya da hidrofobik olabilir. Katı faz sorbentleri örnekten daha hidrofobiktir ve genellikle sulu örnekler için kullanılır. Normal faz örnekleri ise, örnekten daha polardır. Hidrofobik adsorbanlar kullanıldığında, metal iyonlarını hidrofobik kompleksler haline dönüştürmek gerekir. Bu da örneğe uygun bir reaktifin eklenmesiyle mümkün olabilmektedir. Metal iyonlarının alıkonmasında sorbent çok önemli bir yer tutmaktadır. Genel olarak sorbentlerin sahip olması gereken özellikler;

- Geniş pH aralığında birçok metal iyonunun adsorpsiyonu
- Hızlı adsorpsiyon ve elüasyon
- Yüksek kapasite
- Yenilenebilirlik
- Örnek matriksi ve elüasyon çözeltisine karşı kararlılık
- Geniş yüzey alanı

İyon değiştirici reçineler de katı faz ekstraksiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak yeteri kadar seçici değildir ve etkili bir ekstraksiyon gerçekleşmez.

Uygun fonksiyonel gruplar seçildiğinde koordineli reçineler, geleneksel reçinelere göre daha seçicidir. Kükürt, azot gibi donör atomlar içeren fonksiyonel gruplar reçineye bağlandığında bu reçineler metal iyonlarına karşı çok daha fazla duyarlıdır. Kükürt donör atomu içeren bazı fonksiyonel gruplara tiyol, tiyöüre, tiyooksim, tiyosemikarbazit, 2-merkaptobenzotiyazol örnek gösterilebilir (Camel, 2003).

Sorbentler polar ve apolar sorbentler olarak iki ana grupta kategorize edilebilir. Polar sorbentlere, silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3), magnezyum silikat (MgSiO_3 veya florisit), bağı silika sorbentler (aminopropil $[\text{SiO}_2]_x-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ -, siyanopropil $[(\text{SiO}_2)_x-(\text{CH}_2)_3\text{CN}]$ -, diol $[(\text{SiO}_2)_x-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})]$ - örnek verilebilir. Apolar sorbentler ise, XAD reçinelerine, stiren divinil benzen örnek olarak gösterilebilir (Mitra, 2003).

1.2.1.4 Eser Elementlerin Katı Fazda Alınması

Zenginleştirme için, eser elementlerin katı faza adsorpsiyonu gerekmektedir. Metal iyonlarının katı fazda alınma mekanizması, adsorpsiyon, şelatlama ve iyon değiştirme olarak açıklanabilir (Camel, 2003).

- ❖ Adsorpsiyon- Eser elementler genellikle katı faza van der Waals kuvvetiyle tutunurlar. Katı faz apolar ise (katı faz), hidrofobik etkileşim meydana gelir. Bu duruma en iyi örnek C18-silika'dır. Elüasyon için ise metanol, asetonitril gibi organik çözücüler kullanılır.
- ❖ Şelatlama- Birçok fonksiyonel grup şelatlama kapasitesine sahiptir. Genellikle kullanılan atomlar: azot (amin, amid, azo grupları), oksijen (karboksilik, hidroksil, fenolik, eter, karbonil), kükürt (tiyol, tiyokarbomat) gibi atomlardır.
- ❖ İyon Değiştirme- İyon değiştirici sorbentler, hedef iyonla yer değiştirecek anyonik ya da katyonik fonksiyonel gruba sahiptir. Sorbent yüzeyindeki fonksiyonel grup negatif ise örnek çözeltisindeki yerdeğiştirebilir iyon pozitif, tersi durum ise anyon değiştirici prosesi olur.

1.2.1.5 Katı Faz Ekstraksiyon Metoduyla Bazı Metal İyonlarının Uygulamaları

Katı faz ekstraksiyonunda sorbent olarak ilk yıllarda silikagel, alumina gibi inorganik oksitler ve özellikle stiren divinil benzen içeren gözenekli polimerler

kullanılmıştır. Bu sorbentler geniş yüzey alanına sahip oldukları için hem metal iyonlarının zenginleştirilmesinde hem de moleküllerin zenginleştirilmesinde sorbent olarak sıklıkla tercih edilmişlerdir.

Sonraki yıllarda çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olan çeşitli ligandlar bu sorbentlere emdirilerek ya da kimyasal olarak bağlanarak yeni sorbentler elde edilmiştir. Bu sorbentlerin tutma kapasitesinin ve kullanılabilirliğinin daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Hiraide ve ark. 1997 yılında, sodyum dodesil sülfat (SDS) kaplı aluminayı sorbent olarak kullanarak Fe, Ni, Co, Cu, Cd, Pb iyonlarının amonyum pyrolidine ditiyokarbomat ile kompleksleşmesinden faydalanarak tayin etmişlerdir. Tayin ICP-AES ve AAS ile yapılmıştır (Hiraide, Iwasawa, ve Kawaguchi, 1997).

Padilha ve ark. 1997 yılında, selüloz fosfatı kullanarak, Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) iyonlarını zenginleştirmişlerdir ve zenginleştirme faktörü 20 olarak bulunmuştur (Padilha, Rocha, Moreira, Campos, ve Federici, 1997).

Seshaihah ve ark. 2002 yılında, Cd(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) iyonları zenginleştirmek için, pyrolidin, piperidin ditiyokarbomatları ile modifiye edilen Amberlite XAD-4 sorbenti kullanmıştır. Zenginleştirme faktörleri sırasıyla 180, 230, 120, 130, 160, 215 olarak bulunmuştur (Seshaiah, Ramesh, ve Mohan, 2002).

Neide ve ark.2003 yılında, silika jeli kahverengi alg ile modifiye edilerek, biosorbent elde etmiş ve bu sorbent Al, Co, Cu, Fe iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılmıştır, tayin ICP-OES ile yapılmıştır. Zenginleştirme faktörleri Al(III), Co(II), Cu(II), Fe(III) iyonları için sırasıyla 16, 11, 13, 7 olarak bulunmuştur (Neide, Carrilho, Nobrega, ve Gilbert, 2003).

Rao ve ark.2004 yılında, aktif karbon, diarilazobisfenol ile modifiye edilerek, uranyum iyonları tayini UV-spektrofotometresiyle yapılmıştır. Bağlı standart sapma % 2,52 olarak bulunmuştur (Rao, ve Starvin, 2004).

Saitoh ve ark.2004 yılında, admisel yapısındaki dialkilli anyonik surfaktant, di-2-etilhekzil sodyum sülfosinat (Aerosol-OT, AOT), aluminayla karıştırılmış ve su örneklerindeki organik bileşiklerin KFE ile önderiştirilmesi yapılmıştır. Zenginleştirme faktörü 500 olarak bulunmuş olup, tayin fotometrik dedektörlü HPLC cihazıyla yapılmıştır (Saitoh, Matsushima, ve Hiraide, 2004).

Daorattanachai ve ark. tarafından 2005 yılında, aktif karbona amonyum pirolidin ditiyokarbomat emdirerek bir sorbent elde edilmiş, Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) iyonları zenginleştirilmiştir. Bağlı standart sapma değerleri % 0,6 ile % 5,5 geri kazanım değerleri % 90 ile % 106 arasında dağılım göstermektedir (Daorattanachai, Unob, ve Imyim, 2005).

Soliman ve ark. 2006 yılında, dimetilsülfoksit ile aluminayı modifiye ederek yeni bir sorbent sentezlemişlerdir. Bu sorbenti Hg(II) iyonunun zenginleştirmesinde kullanmışlardır. Zenginleştirme faktörü 1000 olarak bulunmuş olup, hiçbir iyon girişim yapmadan ekstrakte edilmiş ve ICP-AES cihazıyla tayin edilmiştir (Soliman, Saleh, ve Ahmed, 2006).

Jamali ve ark.2006 yılında, mezopor silika ve salisilik aldehitin birleşmesiyle oluşan katı faz ekstraksiyonu sorbentinden su örneklerini geçirerek, uranyumun zenginleştirilmesi ve önderiştirilmesini incelemişlerdir. Tayin indüktif eşleşmeli plazma-atomik emisyon spektrometresi ile yapılmış olup, zenginleştirme faktörü 100, LOD değeri 0,5 ng/mL olarak bulunmuştur (Jamali, Assadi, Shemirani, Hosseini, Kozani, ve diğer, 2006).

Singh ve ark. 2006 yılında, Amberlite XAD-4 reçinesi 8-hidroksi kinolin ile modifiye edilerek uranil iyonunun zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Tayin uv-vis spektrofotometresiyle yapılmış olup, şelatlayıcı reaktif olarak Arsenozo-III reaktifi

kullanılıştır. Zenginleştirme faktörü 200 olup, diğer iyonları maskeleyerek için EDTA kullanılmıştır (Sing, ve Maiti, 2006).

Ngeontae ve ark. 2007 yılında, silika jele aminotiyoamidoantrakuinonun kimyasal bağlanmasıyla yeni bir sorbent sentezlemiş ve bu sorbenti Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Tayin limitleri sırasıyla 22,5, 1, 2,9, 0,95, 1,1 µg/L olarak bulunmuştur (Ngeontae, Aeungmaitrepirom, ve Tuntulani, 2007).

Aydın ve ark. 2007 yılında, uranyum ve toryum iyonunu katı faz ekstraksiyon metodu ile Dualite XAD-761 tutucusu kullanarak zenginleştirmişlerdir. Şelatlayıcı reaktif olarak 9-fenil-3 floren kullanılmış olup, tayin ICP-MS cihazıyla yapılmıştır. Zenginleştirme faktörü iki iyon için de 30 olarak bulunmuştur. Bağlı standart sapma uranyum için % 2,3, toryum için % 4,5'tir. Tayin limiti uranyum için 4,5, toryum için 6,3 ng/L olarak bulunmuştur (Aydın, ve Soylak, 2007).

Ghaedi ve ark 2008 yılında, Cu(II), Zn(II), Pb(II) and Fe(III) elementlerini. seçici ve duyarlı katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle ekstraksiyonunu yapmış, sorbent olarak SDS kaplı meso-fenilbis(indolil) metanı (MPBIM) kullanmışlardır. Tayini alevli atomik absorpsiyon cihazıyla yapmışlardır ve bağlı standart sapma % 3'ten küçük bulunmuştur (Ghaedi, Nikham, Shokrollahi, Nikham, Rajabi, ve diğer, 2008).

Yousefi ve ark. 2009 yılında mezapor silika, kuru toluen, 3-aminopropil, trietoksisilan ile muamele edilmiş, ardından fural ile karıştırılarak modifiye MCM-41 elde edilmiştir. Uranyum ve toryum iyonları için tayin ICP-OES cihazıyla yapılmıştır. Zenginleştirme faktörü 100, tayin limiti 0,3 µg/L olarak bulunmuştur (Yousefi, Ahmadi, Shemirani, Jamali, ve Niasari, 2009).

Ghasemi ve ark. 2010 yılında, eser miktardaki uranyum, zirkonyum, toryum iyonları için, a-benzoin oksim'e emdirilmiş Amberlite XAD-200 reçinesi kullanmışlardır. Spektrofotometrik belirleme için kromogenik reaktif olarak

arsenozo-III reaktifini kullanmışlardır. Zenginleştirme faktörünü 100 olarak bulmuşlardır (Ghasemi, ve Zolfonoun, 2010).

Mohammadi ve ark. 2010 yılında, doğal su örneklerindeki bakır, çinko ve nikel iyonlarının tayini için katı faz ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Katı faz, multiwalled karbon nanotüplerin, di (2-heksil fosforik asit) ve tri-n-oktil fosfin oksit karışımına emdirilmesiyle elde edilmiştir. Tayin FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Tayin limiti bakır için 50 µg/L, nikel için 40 µg/L, çinko için 60 µg/L olarak bulunmuştur. Bağlı standart sapma değerleri % 10'dan küçük bulunmuştur (Mohammadi, Afzali, ve Pourtalebi, 2010).

Su ve ark. 2011 yılında, makrosiklik salıks(4) aren türevlerine, SBA-15 mezofosfor silika ekleyerek katı bir faz elde etmişlerdir. Bu katı fazı ağır metallerin ekstraksiyonu için kullanmışlardır. Kurşun(II) iyonu için ekstraksiyon kapasitesi %96 'ya kadar çıkmıştır (Su, Ma, Xu, Chen, Fu, ve diğer, 2011).

Oguma ve ark. 2011 yılında, Stiren-divinil benzen kopolimer reçinesini dodeksilamidoksim ile modifiye ederek elde ettikleri sorbentten deniz suyu geçirmiş ve bu sorbentin uranyuma karşı oldukça duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Spektroskopik analiz için, uranyum kloroposfonazo-III reaktifıyla kompleksleştirilmiş geçirilmiş hacim %23, LOD değeri 0.33 µg/L ve önderiştirme faktörü 20 olarak bulunmuştur (Oguma, Suziki, ve Saito, 2011).

Fornieles ve ark. 2011 yılında, deniz suyunda ve diğer sulardaki, çinko, mangan, kurşun, nikel, kobalt, kadmiyum ve bakır iyonlarının tayini için on-line ICP-MS sistemini kullanmışlardır. Tayinden önce katı faz ekstraksiyonunu, 1,5- bis(2-piridil)-3-sülfofenil metilen tiyokarbon hidrazitin aminopropile emdirilerek hazırlanmış katı fazdan geçirilmesiyle yapılmıştır. Geçiş metalleri için tayin limitleri ise, Co için 0,002 µg/L, Ni için 0,117 µg/L, Cd için 0,004 µg/L, Mn için 0,210µg/L, Zn için 0,260 µg/L, Cu için 0,030 µg/L, Pb için 0,020 µg/L olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü ise 2,2 ve 6,8 arasında dağılım göstermektedir. Geri kazanım

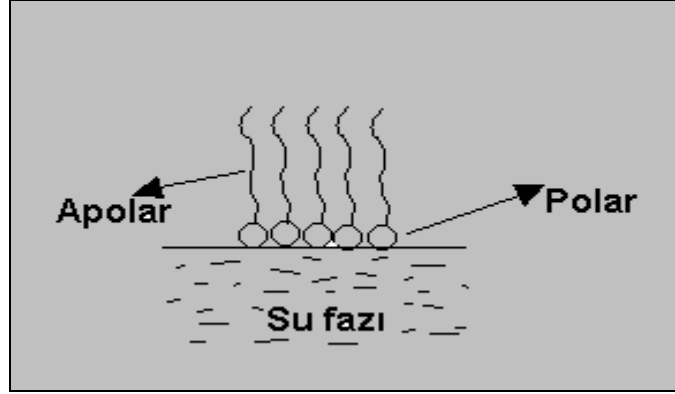
değerleri ise %92,2 ve 110,6 arasında değişmektedir (Fornieles, de Torres, Alonso, cordero, ve Pavon, 2011).

Sadeghi ve ark. 2012 yılında, silika kaplı magnetik nanopartiküllerin kuarsetin ile modifiye edilmesiyle bir katı faz elde etmişler ve bu fazı çeşitli su örneklerinden uranil iyonlarının ekstraksiyonu için kullanmışlardır. Yeni sorbentin kristal ve kimyasal yapısının karakterizasyonu X-ray ve FTIR ile yapılmıştır. Uranil iyonlarının sorbente adsorpsiyonu Langmuir izotermi ile açıklanmış ve adsorpsiyon kapasitesi 12,33 mg/g olarak bulunmuştur (Sadeghi, Azhdari, Arabi, ve Moghaddam, 2012).

Tokaloğlu ve ark. 2012 yılında, katı faz ekstraksiyonu için yeni bir şelatlayıcı reçine (poli(tiozimetakrilamid-divil benzen-2-akril amido-2-metil- 1-propansülfonik asit) sentezlemişlerdir. Su, sokak sedimentleri ve çay örneklerinde çalışmalar yapmış ve kadmiyum, nikel, kobalt, mangan, kurşun iyonlarının tayinini gerçekleştirmişlerdir. Optimum koşullarda zenginleştirme faktörü 150 olarak bulunmuştur. Tayin limitleri 0,23 ve 1,07 µg/L arasında değişmektedir (Tokaloğlu, Turan, Şahan, ve Soykan, 2012).

1.3 Yüzey Aktif Maddeler

Modern endüstrinin her sektöründe, endüstriyel kimyasallar arasında yüzey aktif maddeler çok önemli bir yere sahiptir (Texter, Moore, ve Spencer, 2001). Organik, fiziko kimya, ilaç, kozmetik, petrol, mineral ve gıda bilimi gibi alanlarda yüzey aktif maddeler sıklıkla kullanılmaktadır (Shah, Laghari, Naeem, ve Shah, 2004). Bu maddeler, suda veya sulu bir çözeltilde çözündükleri zaman, yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) bileşiklerdir, bu nedenle yüzey aktif maddeler olarak anılırlar. Sürfaktanlar hem hidrofobik hem de hidrofilik özelliklere sahip amfifilik moleküllerdir.

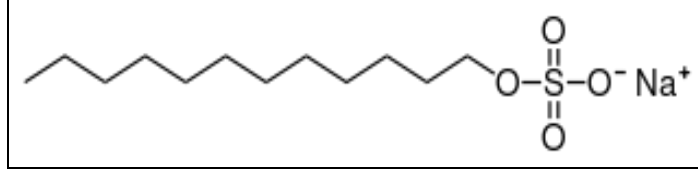


Şekil 1.3 Yüzey aktif madde

Yüzey aktif maddeler çözünebilir gruplarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:

1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler: Asit, alkol gibi yüksek molekül ağırlığına sahip organik bileşiklerin, sodyum hidroksit, sülfürik asit gibi inorganik bileşiklerle reaksiyonu sonucu oluşan yüzey aktif madde çeşididir.
2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler: Alkali metal halojenürlerin, primer, sekonder, kuartir amonyum gibi maddelerle reaksiyonu sonucu oluşan yüzey aktif madde çeşididir.
3. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler: Hidrofobik ve hidrofilik grupların dengede olduğu yüzey aktif madde çeşididir. Alkol etoksilatlar, alkil fenol etoksilatlar örnek olarak verilebilir.
4. Çift İyon Yüzey Aktif Maddeler: Anyonik, katyonik ve nanyonik grup kombinasyonu ile oluşan yüzey aktif madde çeşididir.

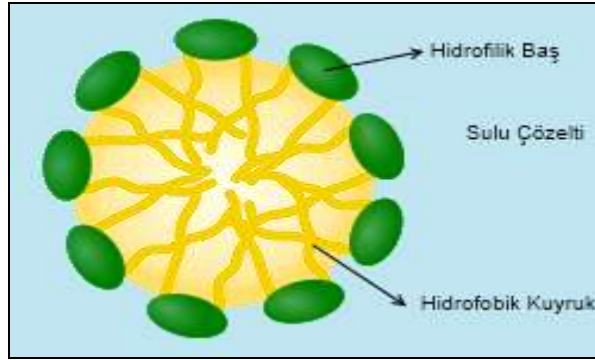
Bir yüzey aktif madde çeşidi olan sodyum dodesil sülfat, yüksek saflıkta homojen formuna kolay ulaşılabilmesi, düşük maliyet, yüzey aktif maddece zengin fazının sahip olduğu yüksek yoğunluk nedeniyle faz ayrımının kolaylıkla gerçekleştirilebilmesi gibi sebeplerden dolayı tercih edilmektedir (Quina, ve Hinze, 1999; Güler, 2008) .



Şekil 1.4 Sodyum dodesil sülfat

1.4 Yüzey Aktif Maddelerin Misel, Hemimisel ve Admisel Yapılarının Oluşumu

Bir misel, çözültide dağılmış yüzey aktif moleküllerin kümelenmesidir. Sulu çözültide tipik bir misel çevresindeki çözücüye dönük tarafında hidrofilik başların ve hidrofobik kuyrukların ise miselin merkezinde yer aldığı bir küme küresi oluşturur.

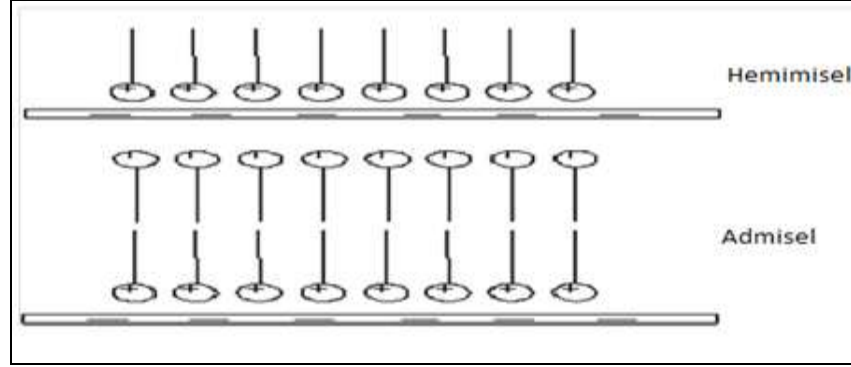


Şekil 1.5 Misel yapısı

Sodyum dodesil sülfat ve onun misel yapısı hakkında yıllardır çalışmalar yapılmakta ve birçok model ortaya çıkmaktadır. Misel oluşumu genel olarak iki modelle açıklanabilir. Birincisi kütle devinimi modeli olup bir tür denge modelidir. Monomer türleri ile misel yapısının denge konumunu içerir. İkincisi ise yüzey aktif madde derişiminin kritik misel derişiminin üstünde misel yapısını oluşturmasıdır. Kritik misel derişimi dar bir aralıkta oluşmakta ve bu aralıkta yüzey gerilimi, yoğunluk, elektriksel iletkenlik, osmatik basınç, refraktif indeks gibi birçok fiziksel özellik ani bir şekilde değişmektedir.

Admisel yapısı ise kritik misel derişiminin altında oluşmaktadır. Admisel ve hemimisel yapısı bilim dünyasında yeni araştırılmaya başlanan bir konudur. Admisel

yüzeyde adsorblanmış misellerin formudur. Hemimiseller tek tabakalıdır. Şekil 1.6'da hemisel ve admisel farkı görülmektedir.



Şekil 1.6 Hemimisisel ve admisel yapısı

Son zamanlarda, hemimisisel ve admisel (karışık hemimisisel) dayanan katı faz ekstraksiyon yöntemi, sulu çözeltilerden metal iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonunda karışık misel kullanımının avantajları, yüksek ekstraksiyon verimi, yüksek breakthrough hacmi, analitlerin kolay eluasyonu ve yüksek hızda örneğin kolona yüklenmesidir. Bunlara ek olarak clean-up basamağı gerektirmez, sorbentler kolay rejenere edilirler ve bu sayede hızlı analiz mümkün olmaktadır.

İyonik yüzey aktif maddelerin, alumina, silika, titanyum oksit, demir oksihidroksit gibi metal oksitlerin yüzeyinde hemimisisel ve admisel formunda bulunabilir. İyonik, iyonik olmayan, amfifil bileşiklerin ekstraksiyonunda ve zenginleştirilmesinde hemimisisel yapısı kullanılmaktadır. Bu metotlarda, sodyum dodesil sülfat, cetil tri metil amonyum bromit gibi yüzey aktif maddelerin mineral oksit yüzeyine adsorplanması sonucu sorbentler oluşur. Normal sorbentlerle karşılaştırıldığında, hemimisisel yapısının dış yüzeyi hidrofobik, admisel yapısının dış yüzeyi iyonik yapıdadır. Bu da ekstraksiyon için değişik mekanizmaların oluşmasına sebep olur.

Hemisel ve admisel yapısının oluşmasında, zıt yüklü kutupların etkileşimi yani kolombik kuvvet ayrıca zincir-zincir etkileşimi yani kolombik olmayan kuvvetler etkili olmaktadır. Yüzey aktif maddenin çözeltideki derişimi, çözelti pH'ı, elektrolit

derişimi ve yüzey tipi gibi faktörlerin farklılaşması, admisel ve hemimisel yapılarının oluşmasında belirleyici unsurlardır (O'Haver, ve Hawel, 1995).

1.4.1 Hemimisel/Admisel Sorbentlerinin Katı Faz Ekstraksiyon Metodunda Bazı Metal İyonları için Uygulamaları

Saitoh ve ark. 2004 yılında, SDS-alumina ve dialkilsüfosüksinat-alumina sorbentini kullanarak klorofenol, poliaromatik hidrokarbonlar ve ftalatların ekstraksiyonunu test etmişlerdir. Admisel sorbenti hazırlanırken önce pH 2'ye ayarlanarak alüminanın yüzeyindeki pozitif yüklerin sayısı artırılmıştır. Çünkü alüminanın yüzeyindeki pozitif yüklerin sayısı ne kadar fazla olursa negatif yüklü SDS'ların yüzeyi tutunması o kadar fazla olacaktır. (Saitoh, Matsuhsima, ve Hiraide, 2004).

Moral ve ark. 2006 yılında, katı faz ekstraksiyonunda admisel/hemimisel sorbentini birçok çalışmada kullanmışlardır. Bu çalışmalar benzimidazolik fungusitler, pestisitler, östrojenler, bisfenoller, kuaterner amonyum herbisitler, benzalkonyum yüzey aktif maddeleri ve ftalat esterlerinin önderiştirilmesi ve tayini ile ilgilidir. (Moral, Sicilia, Rubio, ve Perez-Bendito, 2006)

Sun ve ark. 2009 yılında, magnetit (Fe_3O_4/Al_2O_3 NPs) nanoparçacık, kaplı aluminayı, hemimisel formundaki SDS ile karıştırmışlardır. Elde ettikleri sorbenti trimetoprim zenginleştirmesinde kullanmışlardır.(Sun, Zhang, Chena, Liu, Jin, ve diğer, 2009)

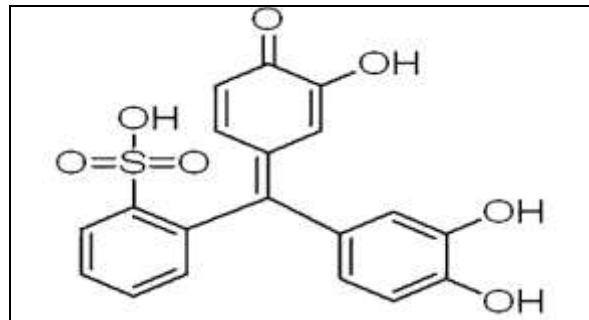
Gangula ve ark. 2010 yılında, poliaromatik hidrokarbonların ve fenollerin önderiştirilmesiyle ilgili bir çalışma yapmışlardır. Fenolleri önderiştirmek için, dihegzadesildimetil amonyum hidroksit yüzey aktif maddesinin silika yüzeyine tutunmasıyla elde edilmiş olan sorbenti kullanmışlardır. Bu yüzey aktif maddenin hidroksit grubu, zayıf asidik fenol gruplarıyla etkileşir yani katyonik yüzey aktif

madde ile anyonik analitin elektrostatik etkileşiminin bir sonucudur. (Gangula, Suen, ve Conte, 2010)

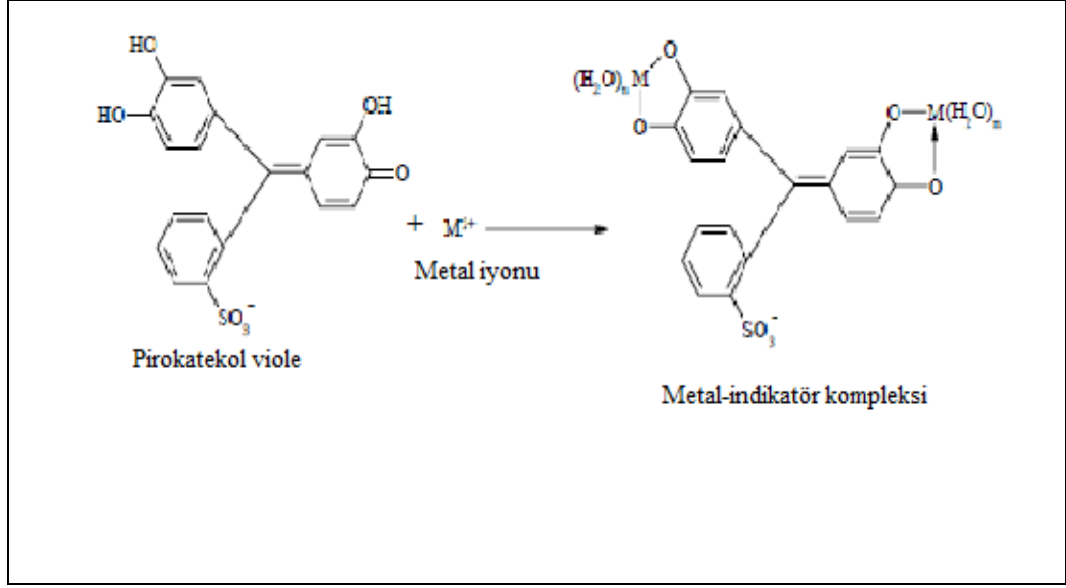
Lunar ve ark. 2006 yılında, tarafından setiltrimetil amonyum bromür ve setilpiridinyum bromür ve silikajel kullanılarak admisel sorbenti hazırlanmıştır. Elde edilen bu sorbent lineer alkil benzen sülfonatin çevresel su örneklerinden katı faz ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesinde kullanılmıştır (Lunar, Rubio, ve Perez-Bendito, 2006).

1.5 Pirokatekol Viole

Molekül formülü $C_{19}H_{14}O_7S$ olan pirokatekol violenin (PV) sistematik ismi 3,3',4-trihidroksisülfon-2"-sulfonik asitdir. Pirokatekol violenin sudaki çözünürlüğü 60 mg/mL'dir. PV iki mol pirokatekol violenin, bir mol o-sulfobenzoik asit anhidrit molekülünün birleşmesinden oluşmaktadır. PV yapısındaki hidroksil grupları yardımıyla metal iyonlarıyla kompleks oluşturur (Green, ve Pyronin 1990). Bu nedenle ekstraksiyon çalışmalarında şelatlayıcı reaktif olarak görev yapmaktadır. EDTA titrasyonlarında birçok metal iyonu için dönüm noktası belirteci olarak kullanılmaktadır (Cheng, Ueno, ve Imamura, 1982; Schartzenbach, 1957). Pirokatekol violenin kimyasal yapısı Şekil 1.7.'de verilmektedir. Pirokatekol viole ligandının metaller ile oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonu Şekil 1.8 de verilmiştir (Husain, 2007).



Şekil 1.7 Pirokatekol viole



Şekil 1.8 Pirokatekol viole ligandının metaller ile oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonu

1.6 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, öncelikle alümina sorbentinin sodyum dodesil sülfat varlığında pirokatekol viole ligandı ile modifiye edilerek, hemimisel katı faz ekstraksiyon sorbentinin hazırlanması hedeflenmiştir. Daha sonra hazırlanan hemimisel sorbentinin yapısal karakterizasyonunun FTIR spektrometresi ile yapılması amaçlanmıştır. Karakterizasyon sonrası hazırlanan sorbent ile uranyum(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesi çalışmaları planlanmıştır. Bunun için gerekli olan optimum pH, optimum sorbent miktarı, optimum geri alma çözeltisi, optimum misel miktarı gibi parametreler incelenmesi hedeflenmiştir. Geliştirilen yöntemin standart toprak örneklerindeki uranyum (VI) iyonlarının zenginleştirilmesinde uygulanması planlanmıştır.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Cihazlar

Çalışmada destek maddesi olarak kullanılan alümina, sodyum dodesil sülfat emdirilmiş alümina ve ligand emdirilerek hazırlanan hemimisel sorbentin yapısı Fourier Transfer Infrared Spektrometresi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. FTIR spektrumları, Perkin Elmer marka Spektrum BX model (Minnesota, MN, USA) FTIR spektrometresi ile KBr diskleri kullanılarak, 4000-700 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. KBr diskleri, örnekten 1 mg alınıp, KBr'den (Merck) 100 mg alınarak agat havanda karıştırılıp, belirli basınç altında bekletilerek pellet haline getirilerek hazırlanmıştır.

Uranyum(VI) iyonu arsenazo(III) reaktifi ile kompleksleştirilerek Shimadzu marka UV-1601 model UV-VIS spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. pH ölçümleri Lab WTW model dijital pH metre ile yapılmıştır. Katı faz ekstraksiyon çalışmaları için Varian marka kartuşlar (plastik, 1,0 cm \times 10,0 cm ,20 μm polipropilen frit içeren) kullanılmıştır. Çalışmanın tüm aşamalarında Millipore elix 5 model UV saf su cihazından alınan ultra saf su kullanılmıştır.

2.2 Reaktifler ve Çözeltiler

U(VI) nın 1000 mg/L stok çözeltisi, $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich,USA)'den 1,782 g tartılıp saf su içinde 1 L ye çözülerek hazırlanmıştır. % 0,1 arsenazo(III) çözeltisi, 0,1 g reaktifin 100 mL saf su içinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Uranyum tayininde KCl/HCl tamponu(0,2 M, 8,1 mL HCl ve 0,2 M 41,9 mL KCl'nin hacminin 100 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.) kullanılmıştır. Destek maddesi olarak kullanılan alümina ve FTIR spektroskopisinde hazırlanan pellet disklerde kullanılan potasyum bromür Merck'ten temin edilmiştir. Stok metal iyon çözeltileri, analitik saflıkta metal klorür, nitrat ve sülfatların saf suda çözülmesiyle

hazırlandı. Kullanılan diğer reaktifler ve çözücüler analitik saflıktadır. pH ayarlamaları için 0,01–1 mol/L HCl ve NaOH kullanılmıştır.

2.3 Katı Fazın Hazırlanışı

20 mg sodyum dodesil sülfat ve 40 mg pyrocatechol violet tartılıp üzerine 0,005 mol/L NaOH, 10 mL 0,25 mol/L NH₃ çözeltileri eklendi. Bu karışıma 1 g alümina eklenerek toplam hacim 25 mL'ye saf suyla tamamlandı. 15 dak karıştırıldıktan sonra, 2,0 mol/L HCl çözeltisi ile pH 2'ye ayarlandı. Bu karışım vakum manifold düzeneği yardımıyla cam krozedden süzüldü. Krozede kalan katı kısım spatül yardımıyla bir saat camı üzerine alınarak bir saat etüvde kurutuldu ve soğutulduktan sonra katı faz ekstraksiyon için hazır hale getirildi. Sulu çözeltide misel oluşumunu engellemek için SDS nin derişimi kritik misel derişiminin altında 8×10^{-3} M olarak hazırlanmıştır (Razumas, Lindman, ve Nylander, 2001).

2.4 Katı Faz Ekstraksiyon Kolonun Hazırlanması

1 cm çapında, 10 cm boyunda, 20 µm polipropilen frit içeren plastik kartuşlar ekstraksiyon deneyleri için kullanıldı. Hazırlanan katı fazdan 0,25 g alınarak 5 mL saf su eklenip 15 dak karıştırıldı. Ardından 5 mL saf su eklenerek katı faz 15 dak daha karıştırıldı. Katı faz ekstraksiyonu için kullanılacak olan kolondan 15 dak boyunca saf su geçirildi ve suyla karışmış olan katı faz kolona aktarıldı. 25 mL saf su geçirilerek kolon ekstraksiyon için hazır hale getirildi.

2.5 Zenginleştirme Yöntemi

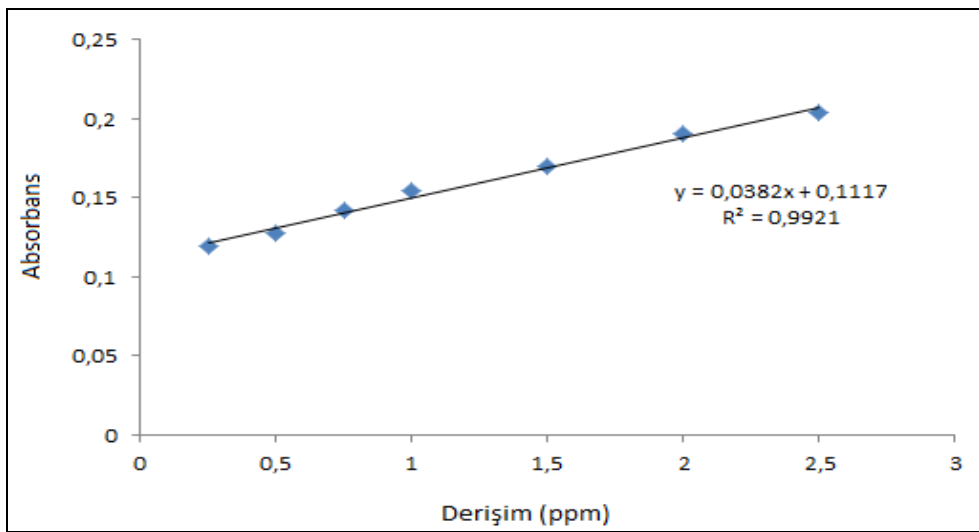
2 µg/mL derişiminde uranyum(VI) iyonu içeren 100 - 1750 mL hacimlerinde çözeltiler pH 7 ye 0,1 mol/LNaOH çözeltisiyle ayarlandı. Örnekler şartlanmış olan polietilen kolondan vakum manifold düzeneği yardımıyla akış hızı 1,5 mL/min olacak şekilde geçirildi. Sorbent üzerine tutunan uranyum iyonları 5 mL 0,25 mol/L HNO₃ çözeltisiyle elue edilerek arsenazo(III) reaktifi ile görünür spektrofotometresi ile tayin edildi. Tüm çalışmalar 23-25° C 'de gerçekleştirildi.

2.6 Uranyum(VI) İyonunun Spektrofotometrik Tayini

Uranyum(VI) iyonu arsenazo (III) reaktifi ile kompleksleştirilerek uv-görünür spektrofotometresi ile 653,5 nm’de tayin edildi. Bunun için 5 mL’lik balon jojeye 2 mL uranyum çözeltisi, 1 mL KCl/HCl tamponu (~pH 2) ve 0,2 mL arsenazo(III) reaktifi ilave edilerek toplam hacim saf su ile 5 mL’ye tamamlandı. Daha sonra hazırlanan çözeltinin 653,5 nm’de absorbens değeri kör çözeltiliye (1 mL KCl/HCl tamponu ve 0,2 mL arsenazo(III) reaktifi ilave edilerek toplam hacim saf su ile 5 mL’ye tamamlandı.) karşı ölçüldü. Elde edilen absorbens değeri farklı derişimlerdeki standart çözeltilerden elde edilen kalibrasyon eşitliğinde yerine konularak uranyum iyonunun derişimi hesaplandı.

2.6 1 Kalibrasyon Grafiği

0,25-2.5 mg/L derişimler değeri arasında yer alan 7 adet standart uranyum(VI) çözeltilerinin 10 mL lik çözeltileri hazırlandı ve kör çözeltilisine karşı uv-vis spektrofotometresinde absorbensleri ölçüldü. Derişime karşı absorbens değerlerinden yararlanılarak Şekil 2.1’de yer alan kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. U(VI) iyonlarının nicel analizleri aşağıdaki kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 2.1 U(VI) için kalibrasyon eğrisi

2.7 Standart Referans Maddenin Hazırlanışı

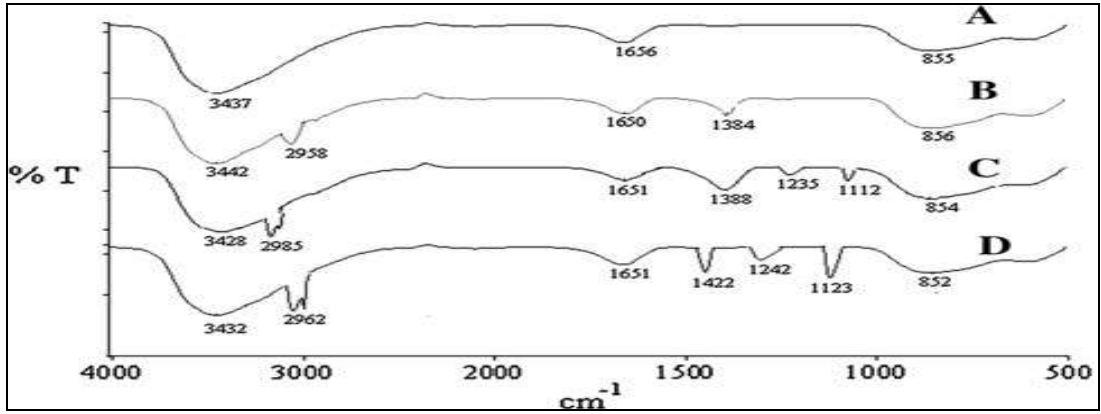
Çalışmada standart referans materyali olarak NIST SRM (National Institute of Standard and Technology) 2709 San Joaquin toprağı ve 2711 Montana toprağı kullanıldı. Toprak örneğinin hazırlanması için politetrafloroetilen kaplara 0,2 gram toprak örneğı tartılarak üzerine %48'lik hidroflorik asit eklendi ve 1 saat dinlenmeye bırakıldı. Karışım 150 °C'deki kum banyosunda kuruluğa kadar ısıtılıp, kalıntıya 15 mL derişik nitrik asit/ perklorik asit 3:1 (v/v) karışımı ilave edildi ve tekrar kuruluğa kadar ısıtıldı. Kalıntıya 2,5 mL derişik hidroklorik asit, 2 mL su ve 4 damla % 30'luk hidrojen peroksit ilave edildi ve tamamen kalıntının çözümlmesini sağlamak amacıyla kısa süreli ısıtıldı (Boaventura, Hirson, ve Santelli, 1995). Hacim 50 mL'ye saf suyla tamamlandı ve bu çözelti zenginleştirilme yönteminde belirtildiğı gibi önceden şartlanmış polietilen kolondan geçirilmeye hazır hale getirildi.

BÖLÜM ÜÇ

SONUÇLAR

3.1 Katı Faz Ekstraksiyon Sorbentinin Karakterizasyonu

Çalışmada hazırlanan admisel sorbentinin yapısı FTIR ile karakterize edilmiştir. Şekil 3.1.'de alümina, SDS emdirilmiş alümina, Pirokatekol viole ve SDS emdirilmiş alümina ve uranyum emdirilmiş admisel sorbentinin FTIR spektrumları verilmiştir. Alumina ile SDS emdirilmiş alumina spektrumları karşılaştırıldığında aluminadan farklı olarak 2958 cm^{-1} 'de gözlenen band SDS'deki alifatik C-H (-CH₂CH₂CH₂-) gerilme titreşimlerine ait olan piktir. Pirokatekol viole emdirilmiş SDS kaplı alümina ve uranyum emdirilmiş admisel sorbentinin spektrumları karşılaştırıldığında ise 3428 cm^{-1} 'deki liganda ait olan -OH gerilme ve aromatik -C-H gerilme titreşimleridir. 2985 cm^{-1} 'deki pik ise alifatik -C-H gerilme titreşimleridir. Ligand emdirilmiş SDS kaplı alümina ve uranyum emdirilmiş hemimisel sorbentinin spektrumları karşılaştırıldığında ise sorbentin yüzeyine uranyum(VI) iyonlarının tutunmasıyla sorbente ait olan bandlarda kaymalar gözlenmiştir.



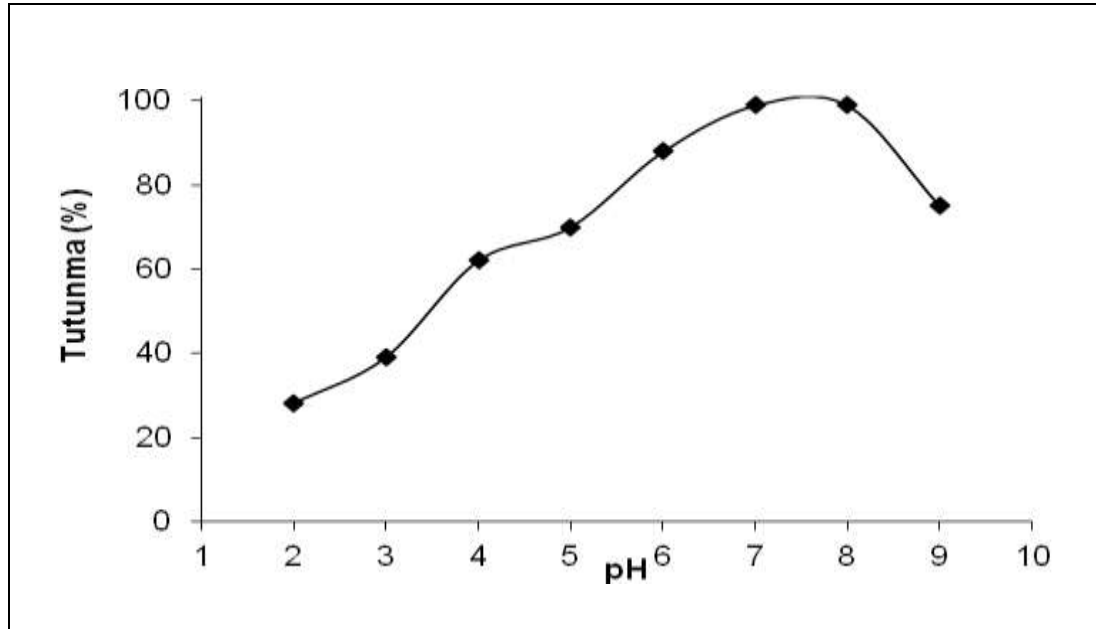
Şekil 3.1 FTIR spektrumları; alümina (A), SDS emdirilmiş alümina (B), pirokatekol viole ve SDS emdirilmiş alümina (C), uranyum emdirilmiş admisel sorbenti (D)

3.2 Katı Faz Ekstraksiyonu Yönteminin Optimizasyonu

3.2.1 pH Etkisi

Katı faz ekstraksiyonunda analitin nicel tayininde, çalışma ortamının pH'ı önemli bir yer tutmaktadır. Metalin şelat oluşturması ve metal-şelat yapısının sorbent yüzeyinde tutunup, kararlı kaldığı pH aralığının araştırılması gerekmektedir.

Bu sebeple bir seri U(VI) sulu çözeltileri pH 2-9 aralığında kolondan geçirildi ve tutunmadan sonra elüasyon yapıldı. Hazırlanan 25 mL lik 2 µg/mL U(VI) çözeltileri, 0,25 g sorbent içeren mikrokolondan geçirildi ve 0,25 mol/L nitrik asit çözeltisi ile geri alma yapıldı. Şekil 3.2 de pH ile % tutunma arasındaki ilişkiyi görülmektedir. pH 7-8 aralığında uranyum(VI) iyonlarının tutunmalarının yüksek olduğu görüldü (\geq %99). Kuvvetli asidik ve alkali ortamlarda absorbanstın düşük olması, bu pH ortamlarında uranyum(VI) iyonlarının pirokatekol viole ligandı ile modifiye edilmiş SDS kaplı alumina sorbentine tutunmadığını göstermiştir. Optimizasyon çalışması sonucunda çalışma pH sı 7 olarak seçildi.

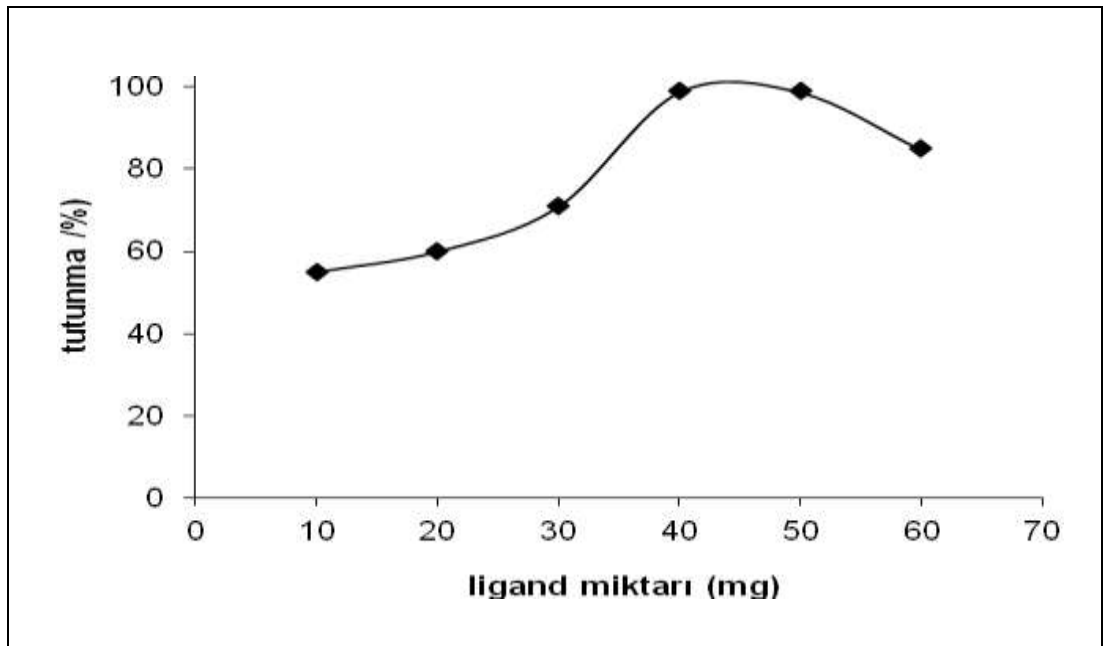


Şekil 3.2 Uranyum(VI) iyonlarının tutunmasında pH etkisi. Deneysel şartlar; sorbent miktarı: 250 mg,

$$c_{U(VI)} = 2\mu\text{g/mL}, V_{\text{çöz}} = 25\text{ mL}$$

3.2.2 Ligand Derişiminin Etkisi

Spektrofotometrik nicel tayini öncesinde, metal iyonları matriksten ayırma ve zenginleştirme için şelatlayıcı ajanlar vasıtasıyla katı fazın yüzeyine kolaylıkla tutunmaktadırlar. Metallerin zenginleştirilme yönteminde uygun ligand seçimi önemli bir rol oynamaktadır. Pirokatekol viole ligandı metal iyonlarının fotometrik tayininde önemli bir ajandır (Narin, Soylak, Elçi, ve Doğan, 2000). Uranil iyonlarının SDS kaplı alumina yüzeyine tutunmasında ligandın etkisini araştırmak için, 10 mg dan 60 mg a kadar pirokatekol viole sorbent hazırlamada kullanıldı. Şekil 3.3 de görüldüğü gibi, 40 ile 50 mg ligand miktarı tutunma değerlerinin yüksek olmasını sağladı. Ligand miktarı arttırıldığında tutunmada azalma olmuştur. Yüksek oranda tutunma 40-50 mg arasında gözlemlendiği için bu çalışmada optimum ligand (Pirokatekol Viole) miktarı olarak 40 mg seçildi.

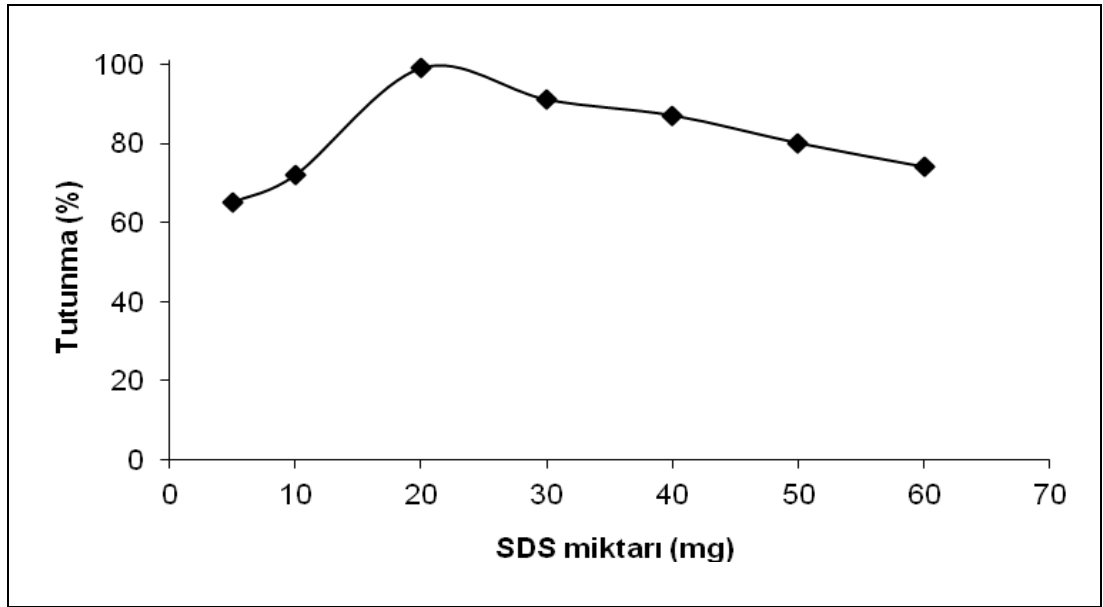


Şekil 3.3 U(VI) iyonlarının sulu ortamda tutunmasına Ligand miktarının etkisi. Deneysel şartlar; sorbent miktarı: 250 mg, $c_{U(VI)} = 2\mu\text{g/mL}$, $V_{\text{çöz}} = 25\text{ mL}$, $\text{pH} = 7$

3.2.3 SDS Derişiminin Etkisi

Metal iyonların admisel yapısına tutunması için yüzey aktif maddenin ortamda bulunması gerekmektedir. Sodyum dodesil sülfat negatif yüklü bir yüzey aktif

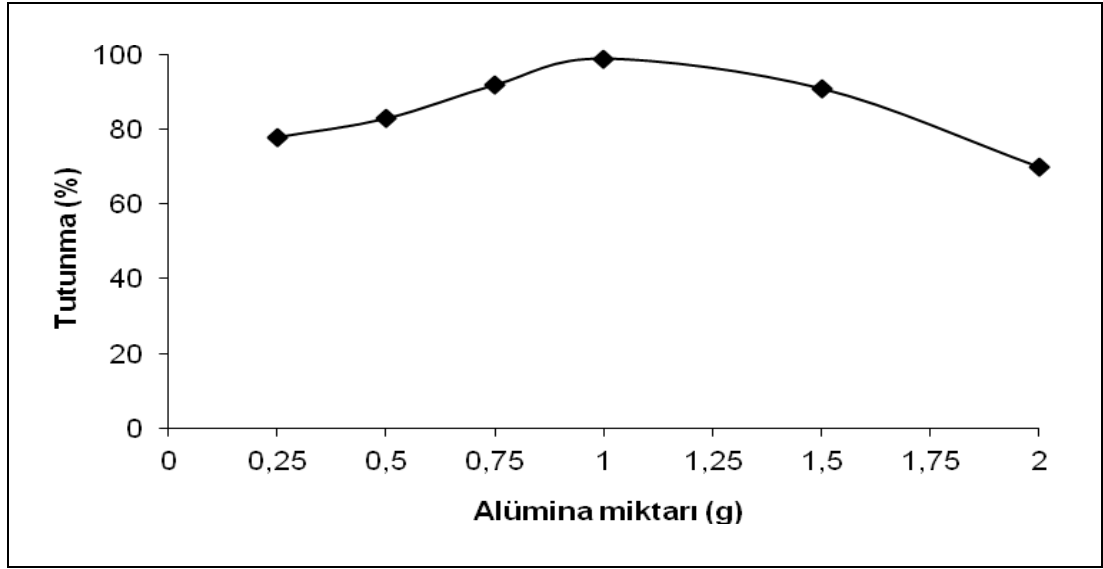
maddedir. Bu çalışmada pozitif yüklü alumina ile admisel yapısını oluşturduğu, uranyum iyonunun katı faza bağlanıp maksimum absorbans verdiği uygun SDS miktarını bulmak için farklı SDS miktarlarıyla denemeler yapıldı. Uranyumun yüksek oranda katı faza bağlandığı ve bu katı fazda yer alan uygun SDS miktarını ölçmek için, 5 ila 60 mg aralığında SDS sorbent hazırlamada kullanıldı. Uranyum(VI) iyonları farklı miktarlarda SDS içeren katı fazlardan geçirildikten sonra, absorbansları ölçüldü. Şekil 3.4' te elde edilen sonuçlar görülmektedir. SDS miktarı 20 mg dan fazla olduğunda tutunma %100 den yavaş yavaş %80 lere kadar azalma göstermiştir. Elde edilen veriler sonucunda optimum SDS miktarının 20 mg olduğunu belirledi.



Şekil 3.4 U(VI) iyonlarının tutunmasında SDS miktarının etkisi. Deneysel şartlar; $c_{U(VI)} = 2\mu\text{g/mL}$, $V_{\text{çöz}} = 25 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $c_L = 40 \text{ mg}$.

3.2.4 Alumina DerişimininEtkisi

Katı faz ekstraksiyon kolonuna uygulanan sorbentteki alumina miktarının etkisi 0,25 ila 2 g arasında araştırıldı. Tutunma değerinin 1gram aluminaya kadar arttığı daha sonra tutunmanın 2 grama ulaşıldığında %60 a indiği gözlemlendi (Şekil 3.5). En yüksek tutunma değeri (≥ 97) 1 g alumina miktarı ile elde edildi. Bu nedenle sonraki çalışmalarda en uygun alumina değeri olarak 1g seçildi.



Şekil 3.5 U(VI) iyonlarının tutunmasında alümina miktarının etkisi. Deneysel şartlar; $c_{U(VI)} = 2\mu\text{g/mL}$, $V_{\text{çöz}} = 25\text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $c_L = 40\text{ mg}$.

3.2.5 Geri Alma Çözeltisi

İyi bir elüent, adsorplanmış analiti küçük hacimde elüe etmelidir. Buna bağlı olarak yüksek zenginleştirme faktörü elde edilir. Sıyırma çözeltisi analiti sorbentten elüe ederken analite ve katı faza zarar vermemelidir. Aynı zamanda ardışık tayin tekniğine uygun olmalıdır. Tüm bu özelliklere uygun olabilecek çeşitli elüentler ile ön denemeler yapıldı. İlk önce farklı derişimlerde (1 -3 mol/L) hidroklorik asit ve nitrik asit çözeltileri kolondan geçirildi. Nitrik asit çözeltileri ile daha iyi geri alma elde edildi (Tablo 3.1). Daha sonra nitrik asitin değişik derişimleri denendi. Sıyırma çözeltisi olarak 0,25 mol/L nitrik asit belirlendikten sonra elüent hacmi optimize edildi (Tablo 3.2). Geri alma hacimi olarak 2 ila 6 mL arasında 0,25 mol/L nitrik asit ile kontrol edildi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde 5 mL 0,25 mol/L nitrik asit ile %100 geri alma gözlemlendiğinden, sıyırma çözeltisi ve hacmi olarak 5 mL 0,25 M nitrik asit çözeltisi seçildi.

Tablo 3.1 U(VI) iyonları için uygun geri alma çözeltisi türü ve derişimi (n = 3)

Elüent türü ve derişimi	Geri Alma (%)
1 mol/L HCl	38±2
2 mol/L HCl	30±2
3 mol/L HCl	22±2
1 mol/L HNO ₃	71±3
2 mol/L HNO ₃	63±2
3 mol/L HNO ₃	51±3
0,5 mol/L HNO ₃	86±1
0,25 mol/L HNO ₃	100±1
0,1 mol/L HNO ₃	92±1

Tablo 3.2 U(VI) iyonları için uygun geri alma çözeltisi hacmi (n = 3)

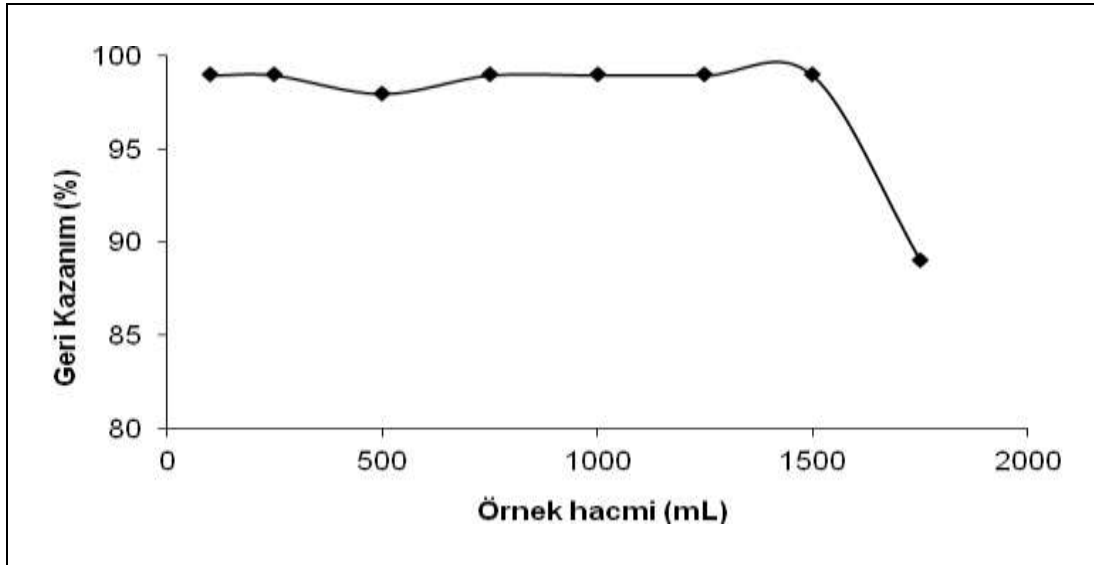
Elüent hacmi	Geri Alma (%)
2 mL 0,25 mol/L HNO ₃	68±2
3 mL 0,25 mol/L HNO ₃	71±2
4 mL 0,25 mol/L HNO ₃	93±1
5 mL 0,25 mol/L HNO ₃	100±1
6 mL 0,25 mol/L HNO ₃	94±1

3.2.6 Yükleme ve Geri Alma Çözeltilerinin Akış Hızı

Yukarıda belirlenen optimizasyon değerleri ile hazırlanmış alumina/SDS-pirokatekol viole sorbenti ile hazırlanmış mini kolondan uygun pH aralığında (pH 7) uranyum(VI) çözeltisi değişik hızlarda geçirilerek en iyi tutunma ve geri alma yüzdeleri belirlendi. En iyi tutunma yüzdesi 1-4 mL/dk akış hızında kontrol edildi ve önemli bir değişiklik olmadığı gözlemlendi. Bu sebeple akış hızı 1,5 mL/dk olarak seçildi. Elüasyonda ise 1mL/dk akış hızının uygun olduğu gözlemlendi.

3.3 Örnek Hacmi

Katı faz ekstraksiyon yönteminde örnek hacmi önemli bir yer tutmaktadır. Örnek hacmi %100 geri kazanımın sağlandığı maksimum hacimdir. Bu hacim, elüasyon esnasında analit kaybı olmaksızın zenginleştirilebilen örnek hacmini ifade eder. Sorbentin türü, miktarı, analitin iyonlaşabilirliği, hidrofobisitesi, örneğin hacmi ve pH' sı örnek hacmini etkilemektedir. Bir bileşik ne kadar hidrofobik ise örnek hacmi o kadar yüksek olur. Aynı zamanda geri kazanım da daha yüksek olur. Ağır metallerin düşük derişimlerine rağmen, zenginleştirme gerçek örneklerde yüksek hacimlerde yapılır. Bu sebeple; metal örneklerinin zenginleştirilmesinde maksimum örnek hacimleri optimize edilir. Bu çalışmada $2\mu\text{g/mL}$ U(VI) çözeltisi 100-1750 mL aralığındaki hacimlerde kolondan geçirildi. 1500 mL'ye kadar uranil iyonlarının (UO_2^{2+} , U(VI) geri alma değerlerinin yüksek olduğu gözlemlendi (Şekil 3.6). Kolona yükleme sonrası 5 mL 0,25 mol/L HNO_3 ile yapılan elüasyonda zenginleştirme faktörü 300 olarak bulundu.



Şekil 3.6 Örnek hacminin geri kazanıma etkisi. Deneysel şartlar; $c_{\text{U(VI)}} = 2\mu\text{g/mL}$, $V_{\text{çöz}} = 25\text{ mL}$, geri alma; 0,25 mol/L HNO_3 , pH = 7, $c_L = 40\text{ mg}$.

3.4 Girişim Etkisi

Sentezlenen alumina/SDS sorbenti, analiti zenginleştirirken diğer iyonlara karşı seçici davranmalıdır. Sorbent hedef iyonu tutmalı, ortamda bulunan diğer iyonları tutma eğilimi olmamalı ya da az olmalıdır. Önerilen yöntemin analitik uygulamalarını değerlendirirken, uranil iyonlarının (UO_2^{2+} , U(VI)) belirlenmesinde diğer yabancı iyonların etkisi araştırıldı. Bu çalışmalar için bazı geçiş metalleri ve anyonların belirli derişimlerinde çözeltileri hazırlandı (Tablo 3.3). Yabancı katon ve anyonların varlığında 2 $\mu\text{g/mL}$ uranil iyonlarının optimize edilen katı faz ekstraksiyonu yöntemine uygun olarak ekstraksiyon yapıldı. Bu çalışmada geçiş metal iyonlarının ve anyonların geri alma değerleri $\geq \% 97$ olarak bulundu. U(VI) iyonlarının önerilen yöntem ile ayrılması ve zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayininde tolere edilebilir sınır değeri $\%5$ i sağlayan en yüksek yabancı iyonları derişimleri Tablo 3.3 de verilmiştir. Sonuç olarak yabancı iyonların varlığında uranil iyonlarının tayini gerçekleştirilmiş, pirokatekol viole ile modifiye edilmiş SDS emdirilmiş alumina sorbentinin uranil iyonlarına duyarlılığı kanıtlanmış ve bir çok yabancı geçiş metal iyonları ve anyonlar varlığında yüksek geri alma değerleri elde edilmiştir.

3.5 Yöntemin Standart Referans Materyallere Uygulanması

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu araştırmak için sentetik örnek çözeltilerinden ve sertifikalı referans materyallerden (SRM 2709 San Joaquin Toprağı ve SRM 2711 Montana Toprağı) uranyum(VI) iyonu ekstrakte edildi. Tablo 3.4'te sentetik çözeltilerdeki geri kazanım ve tablo 3.5'te standart referans maddelerdeki geri kazanımlar görülmektedir. Sentetik çözeltiler çeşitli metal iyonlarının girişim etkileri göz önüne alınarak hazırlanmıştır. Sentetik örnek çözeltilerine, standart 1 $\mu\text{g/mL}$ U(VI) çözeltisi eklenerek geri alma deneyleri yapılmıştır. Yöntemin doğruluğu sentetik çözeltiler ile yapılan çalışmalarda $\%98-100$ arasında bulunmuştur. SRM toprak örnekleri ile elde edilen sonuçlar önerilen yöntemin girişim etkisinden bağımsız olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.3 Çeşitli iyonların girişim etkisi (n= 3)

Girişim Yapan İyonlar	Derişim ($\mu\text{g/mL}$)	Geri Kazanım (UO_2^{2+} , U(VI) (%))
Fe(III)	25	100 \pm 1
Cu(II)	100	98 \pm 1
Al(III)	100	98 \pm 1
Ni(II)	75	100 \pm 1
Co(II)	75	99 \pm 1
Cd(II)	75	97.5 \pm 1
Mn(II)	75	98.2 \pm 1
Zn(II)	75	100 \pm 1
Hg(II)	100	100.1 \pm 1
Cl ⁻	1000	98.5 \pm 1
NO ₃ ⁻	1000	100 \pm 1
SO ₄ ²⁻	1000	99.4 \pm 1
CO ₃ ²⁻	1000	100 \pm 1

Tablo 3.4 Sentetik örnekler çözeltilerinde U(VI)'nın belirlenmesi. Koşullar: 0,25g sorbent

Sentetik çözelti bileşimi ($\mu\text{g/ mL}$)	U(VI) Derişimi		Geri kazanım (%)
	Eklenen U(VI)	Bulunan ^a U(VI)	
	($\mu\text{g/mL}$)		
Co(100), Zn(75), Fe(25), Hg(75)	1	0,98 \pm 0.1	98
Zn(75), Ni(75), Al(75), Co(100)	1	0,99 \pm 0.1	99
Mn(75), Fe(25), Cu(75)	1	1,00 \pm 0.1	100
Al(75), Th(2,0), La(20)	1	1,02 \pm 0.1	102

^açalışmalar 3 paralel yapılmıştır.

Tablo 3.5 Standart referans maddelerde U(VI)'nin belirlenmesi

Metal	Metal Miktarları ($\mu\text{g/g}$)			
U(VI)	SRM 2709		SRM 2711	
	Bulunan Değer ^a	Sertifika Değeri ^b	Bulunan Değer ^a	Sertifika Değeri ^b
	2.62±0.02	3	2.24±0.02	2.6

^açalışmalar 3 paralel yapılmıştır

^bsertifikalı olmayan değerler (bir analitik yöntemin sonucunun ortalaması)

3.6 Analitik Parametreler

Belirlenen optimum koşullarda, uranyum(VI) iyonunun sulu ortamdan ayrılması ve zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri incelenmiştir. Önerilen yöntemin 100 ila 3000 μg U(VI) iyonu için doğrusal yanıt verdiği belirlenmiştir. Kör çözeltinin 25 kez uygulanması sonucu doğrusal çalışma eşitliğinden yararlanılarak hesaplanan LOD değeri 1.8 $\mu\text{g/L}$ (VI) olarak belirlendi. Bağıl standart sapma değeri 1 $\mu\text{g/mL}$ U(VI) çözeltisi için 10 paralel çalışma sonucunda % 1,28 olarak bulundu. Alumina/SDS sorbentinin dayanıklılığını değerlendirmek için aynı kolona birçok kez (10 den fazla) yükleme ve geri alma gerçekleştirildi. Uranyum(VI) iyonlarını tutma kapasitesinden önemli bir azalma olmadığı gözlemlendi. Aynı sorbentin 2 aydan fazla bir süre dayanıklılık gösterdiği de saptanmıştır.

BÖLÜM DÖRT

DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada sulu ortamda uranil katyonunun (UO_2^{2+} , U(VI) matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla SDS kaplı alumina sentezlenmiş ve yeni katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemdeki uranil iyonlarının nicel tayini spektrofotometrik yöntemle arsenazo III reaktifi kullanılarak gerçekleştirildi. Geliştirilen yöntem, uygulaması kolay, doğru, ekonomik ve çevresel örneklerde uranil iyonunun tayini için uygun bir metottür. SDS kaplı alumina sorbenti diğer çalışmalardaki sorbentler ile kapasite, zenginleştirme faktörü ve yöntemin gözlenebilme sınırı açısından Tablo 4.1 de karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada sunulan sorbentin uranil iyonlarının zenginleştirilmesinde yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olduğu görülmektedir. Önerilen yöntem, düşük gözlenebilme sınırı ve iyi bir tekrarlanabilirliğe sahiptir.

Tablo 4.1 U(VI) iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesinde kullanılan çeşitli sorbentlerin önemli bazı özelliklerinin karşılaştırılması

Sorbent	Kapasite (mmol/g)	Zenginleştirme Faktörü	LOD (µg/L)	Kaynakça
Benzoiltüre ile modifiye edilmiş silika jel	0,85	250	2	(Merdivan, Seyhan, ve Gök, 2006)
N-tripropionat-tetraazamakrosiklik ile modifiye edilmiş silika jel	0,032	50	0,0985	(Barbette, Rascalou , Chollet , Babouhot , Denat , ve diğer, 2004)
Süksinik asit ile modifiye edilmiş Amberlite-XAD-4	0,046	200	2	(Metilda , Sanghamitra , Gladis , Naidu , ve Prasada Rao, 2005)
Aktif karbon diarilazobisfenol	0,068	100	5	(Starvin, Prasada, ve Rao, 2004)
Çapraz bağlı kitosan 3,4 dihidroksi benzoik asit	1,22	20,2	0,93	(Sabarudin, Lenghor, Oshima, Hakim, Takayanagi , ve diğer, 2007)
Mureksit ile modifiye edilmiş silika jel	1,13	400	1	Sadeghi, ve Sheikhzadehi, 2009)
5-nitro-2-furaldehit ile modifiye edilmiş silika jel	0,197	100	0,3	(Yousefi ve diğer, 2007)
α-benzoin oksim ile modifiye edilmiş Amberlite XAD-2000	0,015	100	0,5	Ghasemi ve diğer, 2010)
SDS ve yeni shift baz(bis(2-hidroksiasetofenon)-1,2-propandiimin) ile modifiye edilmiş alumina	-	200	-	Tashkhourian, Moradi Abdoluofofi, Pakniat, ve Montazerozohori, 2011)
Kaliks aren-o-vanilin semi-karbazon ile modifiye edilmiş Merifeld reçine	0,18	143	6,14	(Jain , Pandya , Pillai , ve Shrivastav, 2006)
Oktil(fenil)-N,N-diisobutylkarbamol-metilfosfin oksit	0,984	400	20	(Siva Kesava Raju ,ve Subramanian, 2007)
SDS kaplı alumina ve pirokatekol viole (bu çalışma)	0,92	300	1,8	Önerilen çalışma

KAYNAKLAR

- Arruda, A. F., Campiglia, A. D., Chauhan B. P. S. ve Boudjouk, P. (1999). New organosilicon polymer for the extraction and luminescence analysis of uranyl in environmental samples. *Analytical Chemical Acta*, 396, 26–272.
- Aydın, F. A. ve Soylak, M. (2007). Solid phase extraction and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) on Duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Talanta*, 72, 187–192.
- Barbette, F., Rascalou, F., Chollet, H., Babouhot, J.L., Denat. F. ve Guillard, R. (2004). Extraction of uranyl ions from aqueous solutions using silica-gel-bound macrocycles for alpha contaminated waste water treatment. *Analytica Chimica Acta*, 502, 179–187.
- Bleise, A., Danesi, P. R. ve Burkart, W. (2003). Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): A general overview. *Journal of Environmental Radioactivity*, 64, 93–112.
- Boaventura, G. R., Hirson, J. R. ve Santelli, R. E. (1995). *Journal of Brazilian Chemical Society*, 3, 317–324.
- Burns, P. C. (1999). Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment. rev mineral. *Mineralogical Society of America*, 38, 23–90.
- Camel, V. (2003). Review :Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1177–1233.
- Cheng, K. L., Ueno, K. ve Imamura, T. (1982). *CRC Handbook of Analytical Reagents*, 35–43.

- Cuney, M. (2009). The extreme diversity of uranium deposits. *Mineral Deposita*, 44, 3–9.
- Cuney, M. (2010). Evolution of uranium fractionation processes through time; driving the secular variation of uranium deposit types. *Economic Geology*, 105, 553–569.
- Cuney, M. ve Kyser, T. K. (2009). Recent and not-so recent developments in uranium *deposits* and implications for exploration. *Mineralogical Association of Canada-Short Course Series*, 39, 257.
- Daorattanachai, P., Unob, F. ve Imyim, A. (2005). Multi-element preconcentration of heavy metal ions from aqueous solution by APDC impregnated activated carbon. *Talanta*, 67, 59–64.
- Fornieles, A. C., de Torres, A. G., Alonso, E. V., Cordero, M. T. S. ve Pavon, J. M. C. (2011) Speciation of antimony(III) and antimony(V) in seawater by flow injection solid phase extraction coupled with online hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 1619–1626.
- Fritz, J.S. (1999). *Analytical Solid-Phase Extraction*. New York: John Wiley and Sons.
- Gangula, S., Suen, S. Y. ve Conte, E. D. (2010). Analytical applications of admicelle and hemimicelle solid phase extraction of organic analytes. *Microchemical Journal*, 95, 2–4.
- Ghaedi, M., Nikham, K., Shokrollahi, A., Nikham, H., Rajabi, H. R., Soy lak, M. (2008). Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction using modified sodium dodecyl sulfate coated on alumina. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 121–127.

- Ghasemi, J. B. ve Zolfonoun, E. (2010). Simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of uranium, thorium, and zirconium using the partial least squares method after their preconcentration by α -benzoin oxime modified Amberlite XAD-2000 resin. *Talanta*, 80, 1191–1197.
- Green, F. J. ve Pyronin, Y. (1990). *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*. Milwaukee: Aldrich Chemical, 601–602.
- Güler, N. (2008). *Spectrofluorimetric determination of selenium after cloud point extraction*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara: ODTÜ.
- Hiraide, M., Iwasawa, J. ve Kawaguchi H. (1997). Collection of trace heavy metals complexed with ammonium pyrrolidinethiocarbamate on surfactant coated on alumina sorbents. *Talanta*, 44, 231–237.
- Husain, A. (2007). *Pharmaceutical Analysis: Theoretical Basis of Analysis: Complexometric Titrations*. 20 Ocak 2013
<http://nsdl.niscair.res.in/bitstream/123456789/771/1/corrected+Theoretical+basis+of+analysis+-+Complexometric+titrations.pdf>
- Jain, V. K., Pandya, R. A. , Pillai, S. G. ve Shrivastav, P. S. (2006). Simultaneous preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) from aqueous solutions using a chelating calix[4]arene anchored chloromethylated polystyrene solid phase. *Talanta*, 70, 257–266.
- Jamali, M. R., Assadi, R., Shemirani, F., Hosseini, M. R. M., Kozani, R. R., Farahini, M. M. ve Niasari. (2006). Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for separation, preconcentration and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 579, 68–73.

- Kucera, J., Mizera, J., Randa, Z. ve Vavrova, M. (2007). Pollution of agricultural crops with lanthanides, thorium and uranium studied by instrumental and radiochemical neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 271, 581–587.
- Lunar, L., Rubio, S., Perez-Bendito D. (2006). Analysis of linear alkylbenzene sulfonate homologues in environmental water samples by mixed admicelle-based extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. *Analyst*, 131, 835–841.
- Mahmoud, M. E., Kenawy, I. M. M., Soliman, E. M., Hafez, M. A., Akl, M. A. A. ve Lashein, R. R. A. (2008). Selective preconcentration of uranyl ion by silica gel phases modified with chelating compounds as inorganic polymeric ion exchangers. *Analytical Sciences*, 24, 381–387.
- Merdivan, M., Seyhan, S. ve Gok, C. (2006). Use of benzoylthiourea immobilized on silica gel for separation and preconcentration of uranium(VI). *Microchimica Acta*, 154, 109–114.
- Metilda, P., Sanghamitra, K., Mary Gladis, J., Naidu, G. R. K. ve Prasada Rao T. (2005). Amberlite XAD-4 functionalized with succinic acid for the solid phase extractive preconcentration and separation of uranium(VI). *Talanta*, 65, 192–200.
- Mitra, S. (2003). *Sample preparation techniques in Analytical Chemistry*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Mohammadi, S. Z., Afzali, D. ve Pourtalebi, D. (2010). Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of lead, cadmium and nickel in different matrixes after solid phase extraction on modified multiwalled carbon nanotubes. *Central European Journal of Chemistry*, 8, 662–668.
- Moral, A., Sicilia, M. D., Rubio, S., Perez-Bendito, D. (2006). Sodium dodecyl sulphate-coated alumina for the extraction/preconcentration of benzimidazolic

- fungicides from natural waters prior to their quantification by liquid chromatography/fluorimetry, *Analytica Chimica Acta*, 569, 132–138.
- Moulin, C., Decambox, P., Mauchain, P., Pouyat, D. ve Couston L. (1996). Direct uranium(VI) and nitrate determinations in nuclear reprocessing by TRLIF. *Analytical Chemistry*, 68, 3204-3209.
- Narin, I., Soylak, M., Elci, L. ve Dogan, M. (2000). Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column. *Talanta*, 52, 1041-1046.
- Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W. ve Tuntulani, T. (2007). Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). *Talanta*, 71, 1075–1082.
- Neide, E., Carrilho, V. M., Nobrega, J. A. ve Gilbert, T. R. (2003). The use of silica-immobilized brown alga (*Pilayella littoralis*) for metal preconcentration and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 60, 1131–1140.
- O'Haver, J. L. ve Harwell, J. H. (1995). Adsorbubilization, ACS Symposium Series, 615, 49–66.
- Oguma, K., Suzuki, K. ve Saito, K. (2011). Determination of uranium in seawater by flow-injection preconcentration on dodecylamidoxime-impregnated resin and spectrophotometric detection. *Talanta*, 84, 1209–1214.
- Padilha, P. M., Rocha, J. C., Moreira, J. C., Campos, J. T. S. ve Federici, C.C. (1997). Preconcentration of heavy metal ions from aqueous solutions by means of cellulose phosphate: an application in water analysis. *Talanta*, 45, 317–323.

- Quinza, H., ve Hnze, W.L. (1999). Surfactant-mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 4150-4168.
- Rao, T.P. ve Starvin, A.M., (2004). Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon. *Talanta*, 65, 225-232.
- Razumas, V., Lindman, B., ve Nylander, T. (2001). *Progress in colloid and polymer science*. 116, Berlin, heidelberg: Springer Verlag.
- Romberger, S. B. (1984). Transport and deposition of uranium in hydrothermal systems at temperatures up to 300 degrees C, with genetic implications. Special Volume *Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, 32, 255.
- Sabarudin, A., Lenghor, N., Oshima, M., Hakim, L., Takayanagi, T., Gao, Y.H. ve Motomizu, (2007). Sequential-injection on-line preconcentration using chitosan resin functionalized with 2-amino-5-hydroxy benzoic acid for the determination of trace elements in environmental water samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Talanta*, 72, 1609–1617.
- Sadeghi, S., ve Sheikhzadeh, E. (2009). Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 861–868.
- Sadeghi, S., Azhdari, H., Arabi, H. ve Moghaddam, A. Z. (2012). Surface modified magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a selective sorbent for solid phase extraction of uranyl ions from water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 215– 216, 208–216.

- Saitoh, T., Matsushima, S. ve Hiraide, M. (2004). Aerosol-OT--alumina admicelles for the concentration of hydrophobic organic compounds in water. *Journal of Chromatography A*, 1040, 185–191.
- Schartzenbach, G. (1957). *Complexometric Titrations*, 42-45, 74-76, 93-94.
- Seshaihah, K., Ramesh, A. ve Mohan, K. R. (2002). Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices. *Talanta*, 52, 243-252.
- Schindler, M., Hawthorne, F. C., Freund, M. S. ve Burns, P. C. (2009). XPS spectra of uranyl minerals and synthetic compounds; I, the U 4f spectrum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2471–2487.
- Shah, S. S., Laghari, G. M., Naeem, K. ve Shah, S. W. A. (1998). Partition coefficient of amphiphilic hemicyanine dyes between the aqueous and the micellar phase of sodium dodecyl sulfate by differential absorbance spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 143, 111–115.
- Singh, B. N. ve Maiti, B. (2006). Separation and preconcentration of U(VI) on XAD-4 modified with 8-hydroxy quinoline. *Talanta*, 69, 393–396.
- Simpson, N. J. K. (2000). *Solid Phase Extraction: Principles, Strategies and Applications*. New York: Marcel Deker.
- Siva Kesava Raju, Ch., ve Subramanian, M.S. (2007). Sequential separation of lanthanides, thorium and uranium using novel solid phase extraction method from high acidic nuclear wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 315–322.

- Soliman, E.M., Saleh, E.M., ve Ahmed, S.A. (2006). Alumina modified by dimethyl sulfoxide as a new selective solid phase extractor for separation and preconcentration of inorganic mercury(II). *Talanta*, 69, 55-60.
- Starvin, A. M. ve Prasada Rao T. (2004). Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon. *Talanta*, 63, 225–232.
- Su, B. L., Ma, X-C., Xu, F., Chen, L. H., Fu, L. Y., Moniotte, N., Maamar, S. B., Lamartine, R. ve Vocanson, F. (2011). SBA-15 mesoporous silica coated with macrocyclic calix[4]arene derivatives: Solid extraction phases for heavy transition metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, 86–92.
- Sun, L., Zhang, C., Chena, L., Liu, J., Jin, H., Xu, H. ve Ding, L. (2008). Preparation of alumina-coated magnetite nanoparticle for extraction of trimethoprim from environmental water samples based on mixed hemimicelles solid-phase extraction. *Analytica Chimica Acta*, 638, 162–168.
- Tashkhourian, J., Moradi Abdoluofofi, L., Pakniat, M., ve Montazerzohori, M. (2011). Sodium dodecyl sulfate coated alumina modified with a new Schiff's base as a uranyl ion selective adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 75–81.
- Texter, J., Moore, J. H., ve Spencer, N. D. (2001). *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, Bristol and Philadelphia USA: Institute of Physics Publishing.
- Thuman, E.M., ve Mills, M.S. (1998). *Solid Phase Extraction, Principles and Practice*. New York: Wiley.
- Tokaloğlu, Ş., Turan, Ş., Şahan, A. ve Soykan, C. (2012). Synthesis, characterization and application of a chelating resin for solid phase extraction of

some trace metal ions from water, sediment and tea samples. *Reactive & Functional Polymers*, 72, 722–728.

World Health Organization (WHO) (1998). Guidelines for drinking water quality, 2, 2.baskı. 18 Ocak 2013,
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edaddvol1.pdf

World Health Organization (WHO) (2001). *Depleted uranium, sources, exposure and health effects*, Department of protection of the human environment. Geneva: World Health Organization.

Yousefi, S. R., Ahmadi, S. J., Shemirani, F., Jamali, M. R. ve Niasari, M. S. (2009). Simultaneous extraction and preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples by new modified mesoporous silica prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. *Talanta*, 80, 212–217.

Zarasız S. (2005). Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK). *Uranyum*. 20 Ocak 2013, <http://w3.gazi.edu.tr/~enyilmaz/uranyum.pdf>