

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

**PİROMELLİTİK DIANHİDRİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ SİLİKA JEL ÜZERİNDE  
ESER DÜZEYDEKİ Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLEREK  
ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elem EFE**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU**

**Aralık 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PIROMELLİTİK DIANHİDRİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ SİLİKA JEL ÜZERİNDE  
ESER DÜZEYDEKİ Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLEREK  
ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

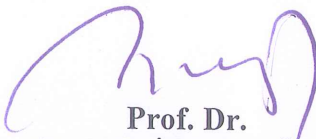
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Elem EFE


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 15.12.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr.  
Mustafa İMAMOĞLU  
Jüri Başkanı

  
Doç. Dr.  
Ali GÜNDOĞDU  
Üye

  
Doç. Dr.  
Hüseyin ALTUNDAĞ  
Üye

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Elem EFE

15.12.2017

## TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden ve tecrübelerinden faydalandığım, çalışmalarım boyunca düşünceleriyle beni yönlendirirken göstermiş olduğu hoşgörü, sabır ve yardımlarından dolayı değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na,

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nün tüm öğretim üyelerine,

Deneysel çalışmalarım boyunca birlikte çalıştığım, bilgi ve emeğini esirgemeyerek bana destek olan Yüksek kimyager Merve ÖZÇELİK'e,

Kimya Bilimi eğitimi almamda katkısı olan Hocalarım, Serkan YAVUZ'a, Burhanettin YILMAZ'a ve her zaman yanımda olan arkadaşlarım İrem ORAL'a, Şeyma ÜRDEM'e ve diğer dostlarıma,

Bu tezi 2016-50-01-028 nolu proje ile destekleyen SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna,

Hayatım boyunca her daim yanımda olan ve bana güç veren, bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY .....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT .....	17
3.1. Kullanılan Cihazlar .....	17
3.2. Kullanılan Kimyasallar.....	17
3.3. Deneysel Yöntem .....	18
3.3.1. Piromellitik dianhidrit bağlı silika jel hazırlanması .....	18
3.3.2. Kolon katı faz ekstraksiyon prosedürü.....	19
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR .....	22
4.1. Piromellitik Dianhidrit ile Modifiye Edilmiş Silika Jelin Karakterizasyonu .....	22
4.2. Kolon Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmaları .....	23
4.2.1. Numune çözeltisinin pH'ının etkisi .....	23
4.2.2. Elüsyon çözeltisinin etkisi.....	25

4.2.3. Akış hızının etkisi.....	26
4.2.4. Çözelti hacminin etkisi.....	27
4.2.5. Matriks iyonların etkisi .....	28
4.2.6. Geliştirilen yöntemin analitik performansı .....	29
4.2.7. Geliştirilen yöntemin doğruluğu .....	30
4.2.8. Geliştirilen yöntem ile çevresel su numunelerinde Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının derişimlerinin tayini .....	30
4.2.9. Modifiye Silika Jelin Adsorpsiyon Kapasitesi.....	32
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	33
KAYNAKLAR .....	34
ÖZGEÇMİŞ .....	37

## SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrad derece
% R	: % Geri kazanım
% RSD	: Bağlı standart sapma
CE	: Kapiler elektroforez
C <sub>e</sub>	: Eser elementlerin elüat çözeltisindeki konsantrasyonu
cm	: Santimetre
C <sub>s</sub>	: Eser elementlerin numune çözeltisindeki konsantrasyonu
dk	Dakika
dm	: Desimetre
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	: Gram
ICP-AES	: İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
L	: Litre
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
M	: Molarite
MB	: Metilen mavisi
mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
MG	: Malahit Yeşili
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
MSE	: N,N'-bis(4-metoksisalisilidin) etilendiamin
NAA	: Nötron aktivasyon analizi

ng	: Nanogram
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
PAMTMS	: Fenilaminometil trimetoksisilan
PMDA-SG	: Piromellitik dianhidrit bağlı silikajel
SCB	: Atık şeker kamışı küspesi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
$V_e$	: Elüat çözeltilisinin hacmi
$V_s$	: Numune çözeltilisinin hacmi



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Tiyosemikarbazit bağlı silika jelin (SG-THSC) sentezi .....	5
Şekil 2.2. 2,6-diamino-4-fenil-1,3,5-triazin bağlı silika jel (TZ-SG) sentezi .....	6
Şekil 2.3. Aminotiyoamidoantrakinon bağlı silika jelin sentezi .....	8
Şekil 2.4. Bağlı olan -metil-4-fenil-2-diokso-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5- karboksilat grubu .....	8
Şekil 2.5. N,N'-bis(4-metoksisalisilidin) etilendiamin (MSE) grubu .....	9
Şekil 2.6. Gallik asit bağlı silika jelin yapısı.....	10
Şekil 2.7. PMDA ile modifiye edilmiş SCB'nin sentezi.....	11
Şekil 2.8. Zwitteriyonik hibrid polimerlerin hazırlanma basamakları .....	13
Şekil 2.9. PMDA ile modifiye edilmiş b-siklodekstrin mikrokürenin hazırlanması .....	14
Şekil 2.10. Poliamin-poliüre polimerinin hazırlanma prosedürü ve piromellitik dianhidrit ile ModifikasyonU .....	16
Şekil 3.1. Silika jelin 3-(amino)propil trimetoksisilan ile reaksiyonu .....	19
Şekil 3.2. Aminopropil bağlı silika jelin piromellitik dianhidrit ile reaksiyonu .....	19
Şekil 3.3. Zenginleştirme çalışmaları sırasında kullanılan düzenek .....	20
Şekil 4.1. Saf silika jel, amino propil bağlı silika jel ve piromellitik dianhidrit bağlı silika FT-IR Spektrumları.....	23
Şekil 4.2. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına pH'ın etkisi.....	24
Şekil 4.3. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımının akış hızı ile değişimi .....	26
Şekil 4.4. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımının çözelti hacmi ile değişimi .....	27

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) elementinin atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçüm koşulları.....	17
Tablo 4.1. Modifiye silika jelde C, H, N elementlerinin miktarları.....	22
Tablo 4.2. Numune pH' sının Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi .....	24
Tablo 4.3. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına elüentin etkisi.....	25
Tablo 4.4. Akış hızının Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi .....	26
Tablo 4.5. Çözelti hacminin Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi .....	27
Tablo 4.6. Matriks iyonlarının Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi .....	28
Tablo 4.7. Ontario göl suyunda (NWTMDA-54.4) Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının derişimleri .....	30
Tablo 4.8. Çeşitli su numunelerinde Ni(II) iyonlarının derişimleri (n=3, ± standart sapma, n.d.: ölçülemedi) .....	31
Tablo 4.9. Çeşitli su numunelerinde Cd(II) iyonlarının derişimleri (n=3, ± standart sapma, n.d.: ölçülemedi) .....	31
Tablo 4.10. Çeşitli su numunelerinde Pb(II) iyonlarının derişimleri (n=3, ± standart sapma, n.d.: ölçülemedi) .....	32

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu, modifiye silika jel, piromellitik dianhidrit (PMDA), nikel, kadmiyum, kurşun.

Bu tez çalışmasında, piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş silika jel (PMDA-SG) kullanılarak eser düzeydeki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları zenginleştirildi ve ardından Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile tayin edildi. PMDA-SG'nin karakterizasyonu C,H,N elementel analizi ve FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirildi. Kolon katı faz ekstraksiyon tekniği ile yapılan zenginleştirme çalışmalarında çözelti pH'sı, elüent çözeltisinin türü ve derişimi, akış hızı, çözelti hacmi, matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri incelendi. PMDA-SG ile doldurulmuş kolonda Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesinin optimum koşulları; numune çözeltisinin pH'sı 7,0, numune akış hızı 5 mL/dk., maksimum çözelti hacmi 500 mL ve elüent olarak 5 mL hacmindeki 1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisi olarak belirlendi. Çevresel numunelerde bulunabilecek düzeydeki matriks iyonlarının varlığında bile Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımı kantitatif olarak bulundu. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, standart referans su örneği analiz edilerek ortaya koyuldu. Yöntemin kesinliği ise 50 mL hacminde 20 ng mL<sup>-1</sup> konsantrasyonda Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını içeren numune çözeltisinin geliştirilen yöntem ile tayin edilerek incelendi (n=5). % 5'den küçük yüzde bağıl standart sapma değerleri ve kantitatif geri kazanım verimleri elde edildi. Çeşme suyu, Sapanca Gölü, Çark Deresi ve Sakarya Nehrinden alınan su numunelerindeki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) derişimleri geliştirilen yöntem kullanılarak başarıyla tayin edildi.

## **DETERMINATION OF Ni(II), Cd(II) AND Pb(II) IONS BY PRECONCENTRATION ON MODIFIED SILICA GEL WITH PYROMELLITIC DIANHYDRIDE WITH FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY**

### **SUMMARY**

**Keywords:** Solid phase extraction, modified silica gel, pyromellitic dianhydride (PMDA), nickel, cadmium, lead.

In this thesis study, Ni(II), Cd(II) and Pb(II) ions at trace level were preconcentrated using pyromellitic dianhydride modified silica gel (PMDA-SG) and then determined by flame atomic absorption spectrometry. Characterization of PMDA-SG was performed by C, H, N elemental analysis and FT-IR spectroscopy. In the preconcentration studies with column solid phase extraction technique, the effects of factors such as solution pH, type and concentration of eluent solution, flow rate, solution volume, matrix ions were investigated. The optimum condition for the preconcentration of Ni(II), Cd(II) and Pb(II) ions in the PMDA-SG filled column as follows; the pH of the sample solution was 7.0, the sample flow rate was 5 mL/min, the maximum volume of the solution was 500 mL, and the eluent was 5 mL of 1,0 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> solution. The recovery of Ni(II), Cd(II) and Pb(II) ions was quantitatively found even in the presence of matrix ions at levels that could be found in environmental samples. The accuracy of the developed method was demonstrated by analyzing standard reference material water samples. The precision of the method was evaluated by determination of Ni(II), Cd(II) and Pb(II) levels in the sample solution (50 mL) containing Ni(II), Cd(II) and Pb(II) ions at 20 ng mL<sup>-1</sup> (n = 5). The quantitative recoveries and relative standard deviation values lower than 5% were obtained. The concentrations of Ni(II), Cd(II) and Pb(II) ions in water samples from tap water, Sapanca Lake, Çark Stream and Sakarya River were successfully determined by using the developed method.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çevresel sulardaki toksik metal kirliliğinin ana kaynağını endüstriyel ve evsel atık sular oluşturmaktadır. Genel olarak, bu metaller çok düşük konsantrasyonlarda, diğer kimyasallarla birlikte bulunurlar. Metaller, endüstriyel atıklarla çevreye salındığında, hayvan ve bitki dokuları tarafından absorbe edilebilir ve bu metaller, örneğin nikel, kadmiyum ve kurşun gibi toksik metaller, canlı organizmalarda birikir (Lemos ve ark 2015). Bu gibi zehirli ağır metaller birçok değişik hastalıklara neden olduğu bilinmektedir (Yılmaz ve Soylak, 2014).

Nikel, toprak, su, bitki ve hayvan dokularında az miktarda bulunan bir geçiş elementidir. Aynı zamanda insan vücudundaki biyolojik fonksiyonlar için gerekli olan ve pigmentasyonda önemli rol oynamak için ribonükleik asit ile bağlanma eğiliminde olan önemli bir mikro besin maddesidir. Sanayide nikel elementi; çeşitli kaplamalar, alaşımlar, nikel-kadmiyum piller ve ısıya dayanıklı çelik ve dökme demir üretiminde kullanılır. Normal insan plazması  $12-85 \mu\text{g L}^{-1}$  aralığında Ni(II) içerir. İnsan tarafından fazla miktarda Ni(II) alınması, dermatit, pnömoni ve akciğer kanserine neden olur (Shrivastava ve ark., 2016).

Kadmiyum(II) ve kurşun(II) iyonları, insan sağlığına en zararlı olan metal iyonları arasındadır. Kadmiyum, özellikle karaciğer ve böbrekte birikerek toksik etkiler gösteren bir metaldir. Kanın içine  $> 0,5-0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$  düzeyindeki kurşunun girişi çeşitli rahatsızlıklara neden olur. Kurşun, özellikle kemik iliğinde ve iskelette birikir. Bunun yanında zeka ve zihinsel gelişmeyi etkileyen davranışsal bozukluklara neden olur. Hemoglobinin oluşumunu etkileyerek anemi oluşturur. Böbrekleri tahrip eder ve böbrek tümörlerine neden olur (Tokaloğlu ve ark., 2017).

Bu nedenlerden dolayı, çevresel numunelerde bu toksik metallerin eser düzeydeki derişimlerinin izlenmesi, insan sağlığını korumak için çok önemlidir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), kapiler elektroforez (CE), nötron aktivasyon analizi (NAA) bu metal iyonlarının tayininde sıklıkla kullanılan teknikler arasındadır (Shrivastava ve ark., 2016).

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), nispeten basit ve ucuz ekipman gerektirmesi nedeniyle, eser metal iyonlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu metallerin konsantrasyonlarının düşük olması ve numunedeki matriks iyonlarının girişimleri nedeniyle FAAS ile eser düzeydeki metal iyonlarının doğrudan belirlenmesi sınırlıdır. Bunun için örneklerin niteliğine, analitlerin konsantrasyonlarına ve ölçüm tekniklerine göre eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar arasında iyon değiştirme, birlikte çöktürme, solvent ekstraksiyonu ve adsorpsiyona dayalı katı faz ekstraksiyonu yer almaktadır. Katı faz ekstraksiyonu (SPE), basitlik, hızlılık ve yüksek konsantrasyon faktörüne ulaşma yeteneğinden dolayı en etkili çok elementli ön deriştirme yöntemlerinden biridir. Şimdiye kadar XAD reçineleri, aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, şelat yapıcı reçineler ve çeşitli polimerler katı faz malzemesi olarak kullanılmıştır (Saraçoğlu ve Elçi., 2002).

Silika jel, kolay modifiye edilmesi ve çeşitli gruplarla modifiye edilebilmesi, asit çözeltilerindeki kararlılığı, organik çözücülerde kararlılığı, sağamlığı, yüksek gözenekliliğı, düşük maliyet olması ve hidrofiliği nedenlerinden dolayı birçok katı adsorban destek materyali arasında büyük ilgi görmüştür. Silika jel desteklerin polimerik reçineler gibi şişmemesi veya büzülmemesi, hem sulu hem de organik çözücüler içinde kullanılabilir olması, iyi termal kararlılık sergilemesi ve analitlerin fonksiyonel gruplara kolay erişilebilirliğinin olması kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jelin avantajları arasındadır. Buna ek olarak, modifiye edilmiş silika jeller polimerik reçinelerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergiler. Çünkü çok sayıda reaktif alan vardır ve bu nedenle immobilize organik moleküllerin sayısı yüksektir. Bu da metal iyonları için iyi sorpsiyon kapasitesine neden olur. Immobilize yüzeyin metal iyonları için seçiciliğı, fonksiyonel grubun boyutuna ve

aktivitesine, ayrıca sert ve yumuşak asit baz özellikleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Kara ve Fisher., 2012).

Silika jel, çeşitli organik fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş ve çeşitli numunelerde eser miktardaki değişik metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve belirlenmesinde kullanılmıştır (Kara ve Fisher., 2012). Fakat piromellitik dianhidrit bağlı silika jel (PMDA-SG) ile eser düzeydeki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesine dair herhangi bir çalışmaya literatür incelememizde rastlanılmamıştır.

Bu çalışmada piromellitik dianhidrit bağlı silika jel (PMDA-SG) sentezlendi ve Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının kolon katı faz tekniği ile zenginleştirme şartları araştırıldı. Çözelti pH'sı, elüent çözeltisinin türü ve derişimi, akış hızı, çözelti hacmi, matriks iyonları gibi faktörlerin eser düzeydeki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkileri incelenerek uygun koşullar belirlendi. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının çözelti içerisindeki derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Geliştirilen yöntem, standart referans su numunelerine ve çevresel su numunelerine başarıyla uygulandı.

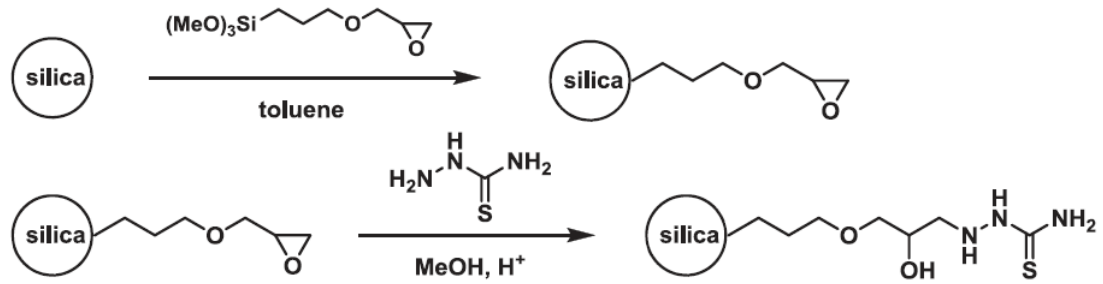
## BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Ghaedi ve arkadaşları, 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ile aminopropil bağlı silikajel arasındaki reaksiyon sonucu yeni bir schiff bazı taşıyan silika jel hazırlamış, sentezlenen modifiye silika jel SEM, FT-IR ve termo analiz yöntemleriyle karakterize edilmiş ve gıda numunelerinde Fe(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının derişimlerini tayin etmek için katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Metal iyonlarının tayini için alevli AAS kullanılmıştır. Uygun elüent olarak 6 mL 4 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmalarda bir cam kolona 0,6 g modifiye silika jel doldurularak hazırlanan kolon kullanılmıştır. 250 ile 2000 mL arasındaki hacimde ve 0,2 mg/L derişimindeki metal çözeltilerin pH değerleri HNO<sub>3</sub> ve NaOH ile 4,0'a ayarlandıktan sonra 4 mL/dk. akış hızında kolondan geçirilmiş ve uygun elüentin 1 mL/dk. akış hızında geçirilmesiyle kolonda alıkonmuş metal iyonları elüe edilmiştir. Tütün, pirinç, ıspanak, domates ve üzüm gibi gıda numuneleri yaş yakma yöntemiyle çözünürleştirilmiş ve geliştirilen yöntem ile bu sebzelerdeki metal iyonlarının derişimlerinin tayininde başarılı olarak uygulandığı bulunmuştur (Ghaedi, 2013).

Konshina ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tiyosemikarbazit bağlı silika jel hazırlanmış ve Hg(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Modifiye silika jeli hazırlamak için önce 3-glisidil propiltrimetoksisilan ile saf silika reaksiyona sokularak 3-glisidil propilsilika hazırlanmıştır. Sonraki aşamada ise bu silika ile tiyosemikarbazit reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon Şekil 2.1'de verilmiştir. Hazırlanan modifiye silika jel FT-IR, elementel analiz ve NMR teknikleriyle karakterize edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon yöntemiyle yapılan çalışmalarda optimum pH 2,0 ve optimum karıştırma süresi 10 dk. olarak bulunmuştur. Kolon yöntemiyle yapılan çalışmalarda optimum akış hızı 6 mL/dk., optimum elüent 5 mL 6 M HCl ve maksimum uygulanabilir numune hacmi 2000 mL



olarak bulunmuştur. Kesikli yöntemde ise maksimum uygulanabilir çözelti hacmi 1000 mL olarak rapor edilmiştir. Geliştirilen yöntem matriks iyonlarından (çalışılan derişimlerde) etkilenmediği bulunmuştur. Model çözeltilerde kolon ve kesikli yöntem kullanılarak Hg(II) derişimi başarıyla yapılmıştır. Ayrıca balık numunesinde Hg(II) tayini yapılmıştır (Konshina ve ark., 2016).

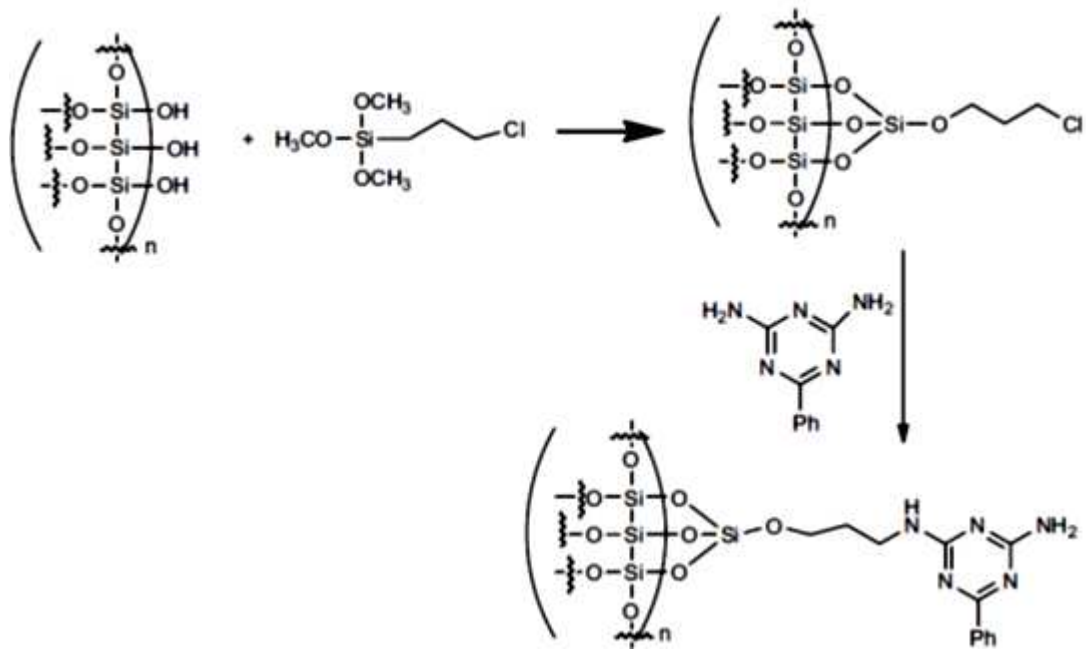


Şekil 2.1. Tiyosemikarbazit bağlı silika jelin (SG-THSC) sentezi (Konshina ve ark., 2016)

Madrakian ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda 2,4,6-trimorfolin-1,3,5-triazin grubu ile modifiye edilen silika jel; Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Zn (II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ve ardından alevli AAS ile tayini amacıyla kullanılmıştır. Modifiye silika jel, aktifleştirilmiş silika jelin organik grup ile reflux edilmesiyle hazırlanmıştır. Optimum pH 5,0, optimum akış hızı 5 mL/dk., optimum elüent 2 mL hacmindeki 1 M HCl, optimum elüent akış hızı 1 mL/dk., maksimum uygulanabilir hacim Cd(II) ve Zn(II) için 100 mL, Co(II) ve Ni(II) için 200 mL olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem çeşitli su numunelerine, elma yaprağı ve idrar numunelerine başarıyla uygulandığı rapor edilmiştir. Geliştirilen yöntemin Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Zn(II) için gözlenebilir sınırları sırasıyla 0,29, 0,20, 0,23, 0,30 ng /mL olarak bulunmuştur (Madrakian ve ark., 2008).

Mendil ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 2,6-diamino-4-fenil-1,3,5-triazin bağlı silika jel sentezlenmiştir. Sentezlenen silika jelin hazırlanma yöntemi Şekil 2.2.'da verilmiştir. Modifiye silika jelin FT-IR spektrumu çekilerek ve elementel analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. 10 mm çapında ve 10 mm uzunluğunda cam kolona 300 mg modifiye silika jel doldurulmuş ve çalışmada kullanılmıştır. 3 ng Se(IV) içeren 50 mL model çözelti kullanılmıştır. Selenyum tayini için grafit fırınlı AAS kullanılmıştır. Kolon yöntemiyle yapılan çalışmada hem Se(IV) hem de Se(VI)

için kantitatif geri kazanımlar pH 5,0'da elde edilmiştir. Bundan dolayı çalışmaya sadece Se(IV) ile devam edilmiştir. Elüent olarak 4 mL hacminde 0,5 M HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Optimum akış hızı olarak 4 mL/dk. ve maksimum uygulanabilir çözelti hacmi 200 mL bulunmuştur. Bazı anyonların, ağır metallerin ve IA ile IIA grubu metal iyonlarının Se(IV) geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem çeşitli gıda örneklerine başarıyla uygulanmıştır (Mendil ve ark., 2016).

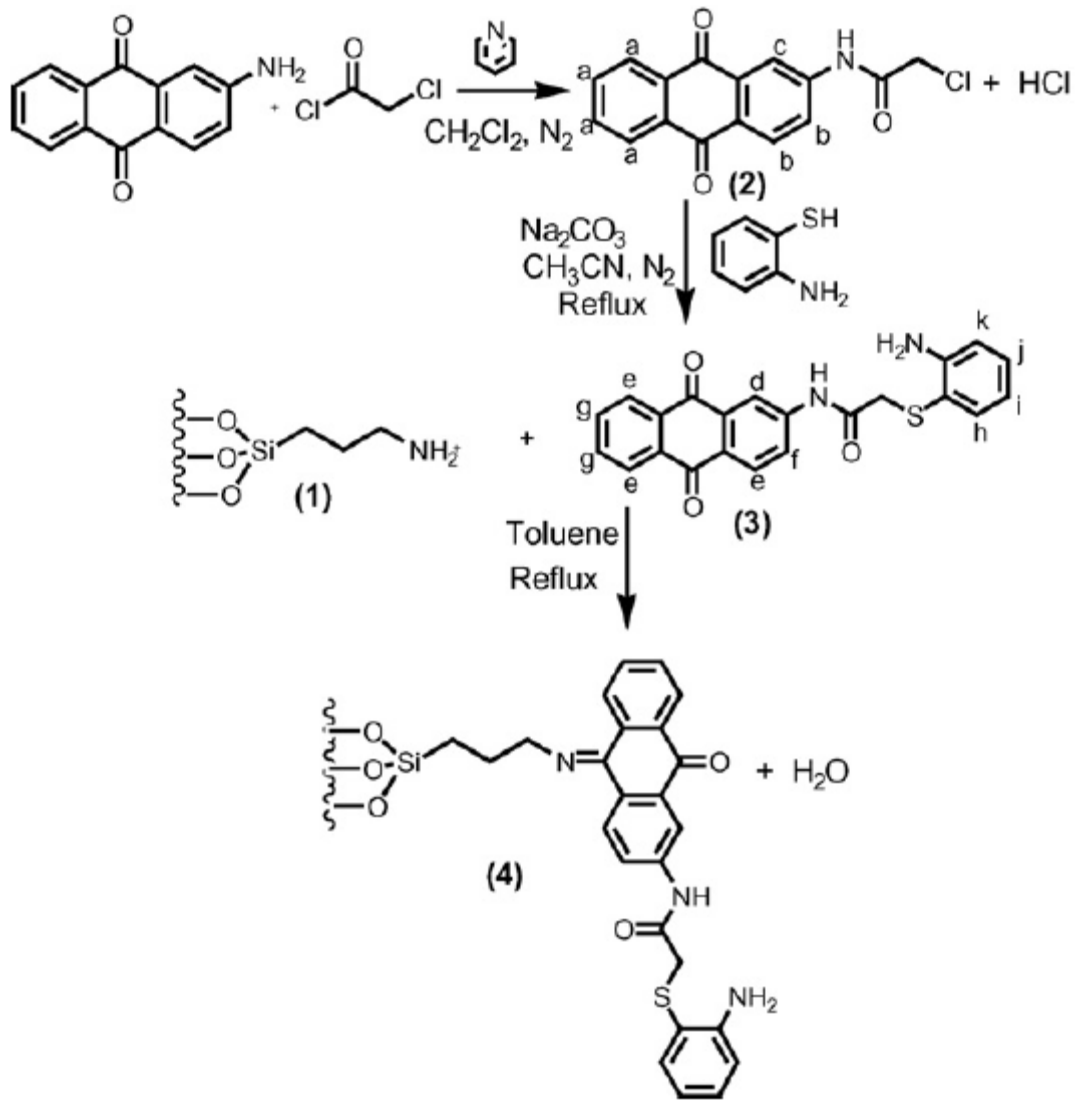


Şekil 2.2. 2,6-diamino-4-fenil-1,3,5-triazin bağlı silika jel (TZ-SG) sentezi (Mendil ve ark., 2016)

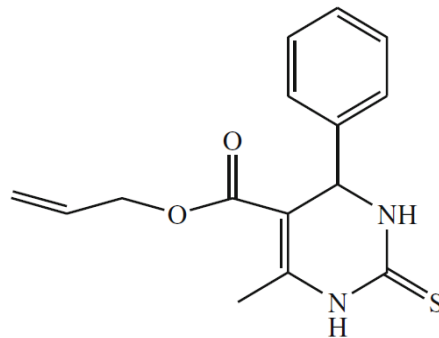
Mikula ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 1,10-fenantrolin adsorplanmış silika jel partikülleri Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarını kesikli ve kolon yöntemiyle zenginleştirmek için kullanılmıştır. pH, silika jelin miktarı, karıştırma süresi ve çözelti hacmi etkileri incelenmiş ve optimum değerler bulunmuştur. Kesikli yöntemde metallerin geri kazanım değerleri 59 ile 92 arasında değişirken kolon yönteminde 99 ile 101 aralığında bulunmuştur. Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının LOD değerleri sırasıyla 5,8, 29,8, 6,7, 24,6, 10,8 ve 7,12 ng/mL olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem değişik bitkilerdeki metallerin grup olarak zenginleştirilip tayini için uygun olduğu bulunmuştur (Mikula ve ark., 2009).

Ngeontae ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada aminotiyoamidoantrakinin bağlı silika jel hazırlanmış ve Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Kesikli yöntem ile yapılan pH çalışmalarında Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) pH 3'ün üzerinde, Ni(II) ve Co(II) ise pH 4'ün üzerinde kantitatif olarak adsorplandığı bulunmuştur. Kesikli yöntemle yapılan çalışmada 10 dakikadan az bir sürede dengeye ulaşılmıştır. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları ile Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,56, 0,30, 0,15, 0,12 ve 0,067 mmol/mg olarak Langmuir izoterminden hesaplanmıştır. Kolon yöntemiyle yapılan çalışmalarda numune akış hızı Ni(II) için 2,5 değerleri için 4 mL/ dk. olarak optime edilmiştir. Metaller kolondan %1'lik HNO<sub>3</sub> ile kantitatif olarak elüe edilmiştir. AAS ile yapılan ölçümlerde Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) için LOD değerleri sırasıyla 22,5, 1,0, 2,9, 0,95 ve 1,1 ng/mL olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem çeşitli su numunelerine başarıyla uygulanmıştır. Modifiye silika jelin hazırlanma reaksiyonu Şekil 2.3.'te verilmiştir (Ngeontae ve ark., 2007).

Sabermahani ve arkadaşları 6-metil-4-fenil-2-diokso-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5-karboksilat bağlı silika jeli sentezlemiş ve çeşitli numunelerdeki Pb(II)'nin zenginleştirilerek alevli AAS'de tayini için kullanmışlardır. Bağlı olan 6-metil-4-fenil-2-diokso-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5-karboksilat grubu Şekil 2.4.'te gösterilmiştir. 5x100 mm boyutlarındaki cam kolon zenginleştirme çalışmalarında kullanılmıştır. Kolona 100 mg modifiye silika jel doldurulmuştur. Modifiye silika jelin karakterizasyonu FT-IR spektroskopisiyle yapılmıştır. Pb(II) zenginleştirilmesi için optimum pH 4,0 olarak bulunmuştur. Adsorplanmış Pb(II) iyonlarının elüsyonu için optimum elüent 5 mL hacminde 0,1 M HCl çözeltisidir. Numune akış hızının optimum değeri 3 mL/dk., elüentin akış hızının optimum değeri 2 mL/dk. olarak bulunmuştur. Maksimum uygulanabilir çözelti hacmi 750 mL ve modifiye silika jelin Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi 5 mg/g olarak bulunmuştur. Modifiye silika jelin stabilitesi incelenmiş ve 100 çevrime kadar herhangi bir azalma görülmemiştir. Geliştirilen yöntem su numunelerine ve bitki örneklerine başarıyla uygulanmıştır (Sabermahani ve ark., 2012).



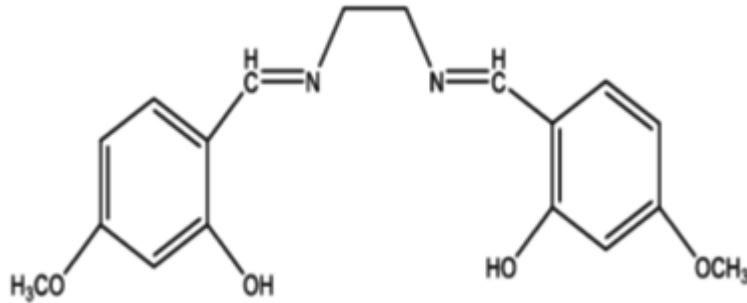
Şekil 2.3. Aminotiyoamidoantrakinon bağlı silika jelin sentezi (Ngeontae ve ark., 2007)



Şekil 2.4. Bağlı olan 6-metil-4-fenil-2-diokso-1,2,3,4-tetrahydropirimidin-5-karboksilat grubu (Sabermahani ve ark., 2012)

Srivastava ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Eriokrom siyahı silika jelle emdirilmiş ve Th(IV), U(VI), Zr(IV), Ce(IV) ve Cr(III) elementlerinin katı faz ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Çözelti pH'sı, analit derişimi, sıcaklık, çözelti hacmi, akış hızı ve matriks iyonlarının etkileri incelenmiştir. Zr(IV) ve U(VI) için pH 2,7-3,0, diğerleri için ise 6,0-6,5, optimum pH değeri olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemle kan ve su numunelerinde bu metallerin analizleri yapılmıştır (Srivastava ve ark., 2016).

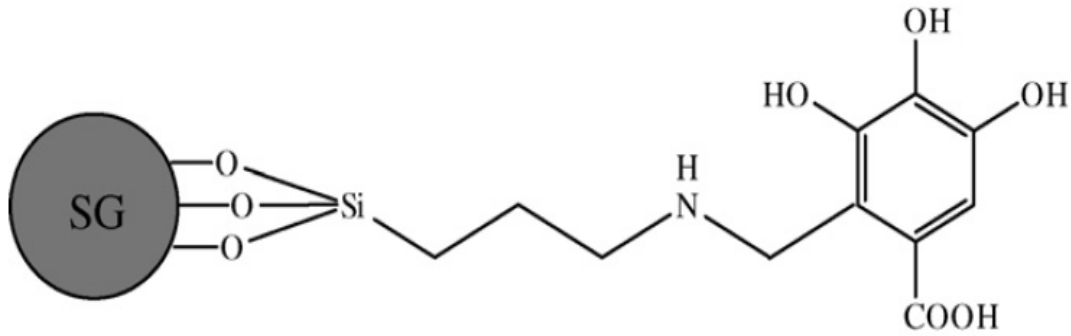
Tokay ve Bağdat tarafından yapılan çalışmada N,N'-bis(4-metoksisalisilidin) etilendiamin (MSE) grubu silika jel üzerine immobilize edilmiş ve Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının eş zamanlı zenginleştirilmesi ve alevli AAS ile tayini için kullanılmıştır. N,N'-bis(4-metoksisalisilidin)etilendiaminin yapısı Şekil 2.5.'de gösterilmiştir. Her iki metal iyonunun da pH 4,0 ile 7,0 arasında kantitatif olarak geri kazanılabileceği bulunmuştur. 0,5 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinin uygun elüent olduğu bulunmuştur. 1000 mL örnek hacmine kadar her iki metal için kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. Yöntem çeşitli su numunelerine başarıyla uygulanmıştır (Tokay ve Bağdat, 2015).



Şekil 2.5. N,N'-bis(4-metoksisalisilidin) etilendiamin (MSE) grubu (Tokay ve Bağdat 2015)

Xie ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada gallik asit bağlı silika jel sentezlenmiş ve Pb(II), Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) metallerinin zenginleştirilerek alevli AAS ile tayini için kullanılmıştır. Modifiye silika jeli hazırlamak için ilk önce 3-aminopropil silika jel hazırlanmıştır. Ardından gallik asidi silikaya bağlamak için aminosilika, formaldehit ve asetik asit içeren çözelti ilave edilerek bir saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen ürün, gallik asidin sulu çözeltisine ilave edilerek 333 K'de on saat süreyle karıştırılmıştır. Hazırlanan silika jel Şekil 2.6.'da

gösterilmiştir. Elde edilen silika jel, elementel analiz ve DRIFT spektrumu ile analiz edilmiştir. Eş zamanlı zenginleştirme için pH 6,0 ile 10,0 arasında çalışılabileceği bulunmuştur. Çalışmada aktif silika ile modifiye silika jel kullanılarak metallerin geri kazanımları da incelenmiştir. Optimum numune akış hızı 2 mL/dk. olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem çeşitli su numunelerine başarıyla uygulanmıştır (Xie ve ark., 2008).



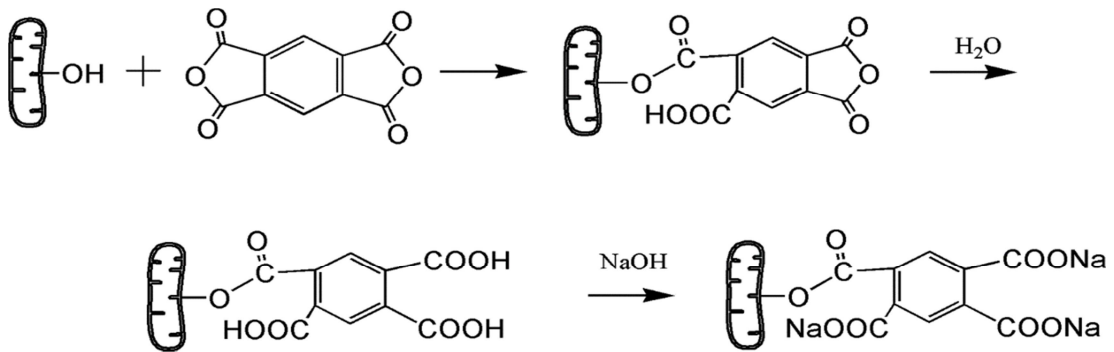
Şekil 2.6. Gallik asit bağlı silika jelin yapısı (Xie ve ark., 2008)

Carvalho ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 1,2-piridilazo-2-naftol immobilize edilmiş C<sub>18</sub> kartuş kullanılarak bakır, demir, mangan, kurşun ve çinko iyonlarının zenginleştirilmiş ve sonra ICP-OES ile tayin edilmiştir. 5 mL 0,8 M HCl çözeltisi elüent olarak, numune hacmi 50 mL, akış hızı 1,9 mL/dk. ve pH 9,0 olarak optimum şartlar belirlenmiştir. Bu şartlar altında metal iyonlarının LOD değerleri 0,11- 21 ng/mL aralığında bulunmuştur. 0,50 ng/mL derişimdeki numunenin analizinde % RSD değerleri % 9'u geçmemiştir. Geliştirilen yöntem sertifikalı su numunesi kullanılarak doğrulanmış ve çeşitli su numunelerine başarıyla uygulanmıştır (Carvalho ve ark., 2015).

Guo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada katyon değiştirici lifler kullanılarak Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının zenginleştirilip spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının LOD değerleri sırasıyla 0,10, 0,15 ve 0,13 ng/mL olarak bulunmuştur. Yöntemin % RSD'si % 5'in altındadır. Geliştirilen yöntem çeşitli su numunelerine başarıyla uygulanmıştır (Guo ve ark., 2016).

Komjarova ve Blust tarafından yapılan çalışmada sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme zenginleştirme metotları deniz suyundaki Cd, Cu, Pb, Ni ve Zn'nin derişimlerinin tayini amacıyla kullanılmıştır. Genellikle APDC/DDDC-freon sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi multi element analiz için mükemmel sonuçlar vermiştir. Fakat bu teknik fazla emek istemesi, işlem şartlarına karşı çok duyarlı olması, güvensiz ve pahalı solventlerin kullanılması ve büyük hacimlerde numune gerektirmesi gibi özellikleri vardır. Katı faz ekstraksiyon yönteminde amberlit XAD-4 ve Dowex Optipore V-493 kullanılmıştır. Amberlit XAD-4'e göre Dowex Optipore V-493 düşük numune hacimlerinde daha iyi sonuç vermiştir. Fakat doğal organik bileşiklerin varlığı her iki reçine ile Cu'nun ekstraksiyon etkinliğini azaltmaktadır. Bu nedenle yüksek organik madde içeren numunelerin UV ışını ile muamelesi gerekmektedir. Birlikte çöktürme tekniği ile Cu ve Ni için iyi geri kazanımlar elde edilmişken Cd için kötü sonuçlar bulunmuştur. Ayrıca bu teknikte büyük çözelti hacimlerine ihtiyaç vardır. Hem birlikte çöktürme hem de katı faz ekstraksiyon tekniği Pb tayininde tatmin edici sonuçlar vermemiştir (Komjarova ve Blust 2006).

Yu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, piromellitik dianhidrit (PMDA) ile modifiye edilmiş atık şeker kamışı küspesi (SCB) hazırlanarak metilen mavisi (MB) ve malahit yeşili (MG) gibi iki katyonik boyanın sulu çözeltilerden giderilmesi için basit bir yöntem geliştirilmiştir. Modifiye edilmiş SCB, SEM ve potansiyometrik titrasyon ile karakterize edilmiştir. Modifiye SCB üzerindeki fonksiyonel grupların konsantrasyonu, birinci türev yöntemiyle hesaplanmıştır. PMDA ile modifiye edilen SCB'nin hazırlanma reaksiyonu Şekil 2.7.'de verilmiştir.

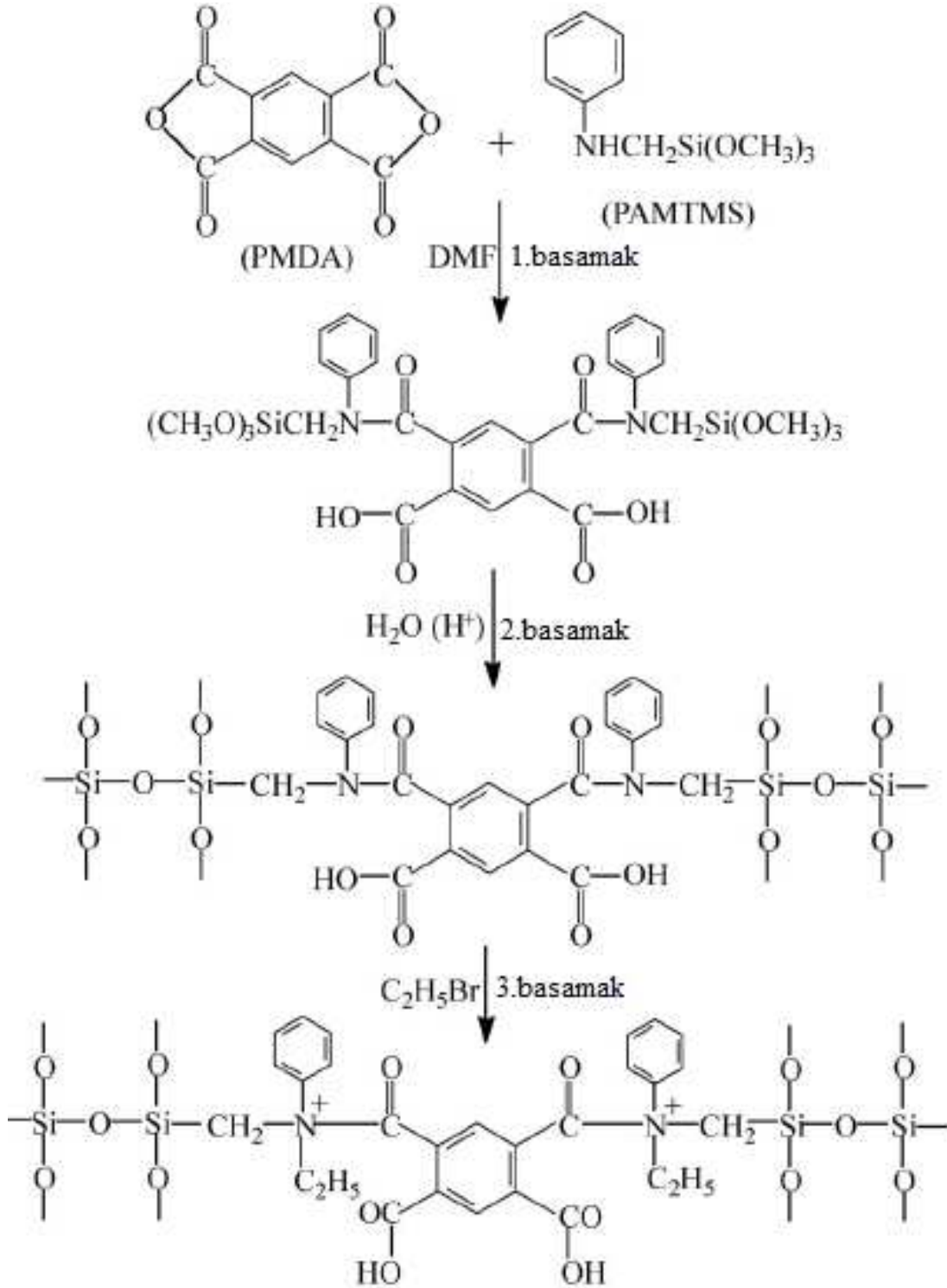


Şekil 2.7. PMDA ile modifiye edilmiş SCB'nin sentezi (Yu ve ark., 2011)

Modifikasyon yapıldıktan sonra SCB yüzeyine çok miktarda karboksil grubu eklendiği görülmüştür. Adsorban NaOH ile muamele edildiğinde, katyonik boyalar için SCB'nin adsorpsiyon kapasitesini artırabilecek şekilde modifiye SCB'nin yüzeyi çözeltide negatif olarak yüklenmiştir. Metilen mavisi (MB) ve malahit yeşili (MG) için adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş ve adsorpsiyon kinetiği, dengesi, mekanizması araştırılmıştır. Modifiye edilmiş SCB'nin MB ve MG için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 571,4 ve 377,4 mg g<sup>-1</sup>, bunlar modifiye edilmemiş SCB'de elde edilenlerden 10 ve 12 kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Rejenerasyon çalışmalarının sonucunda modifiye SCB'nin tekrar tekrar kullanılabilirliği gösterilmiştir (Yu ve ark., 2011).

Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada, piromellitik asit dianhidrit (PMDA) ve fenilaminometil trimetoksisilan (PAMTMS) halka-açılma polimerizasyonundan yararlanarak ve ardından sol-jel işlemi uygulanarak bir zwitteriyonik hibrit polimer serisi hazırlanmıştır. Hazırlanan zwitteriyonik hibrit polimer reaksiyonunun basamakları Şekil 2.8.'de gösterilmiştir. Birinci basamak piromellitik dianhidrit (PMDA) ve fenilaminometiltrimetoksisilanın (PAMTMS) halka açılma polimerizasyonudur. İkinci basamak silan gruplarının sol-jel işlemi ile hidrolize edilmesi ve jelleştirilmesidir. Üçüncü basamak ise polimer zincirlerinde pozitif yüklü grupların oluşturulması için kuaterner aminleme reaksiyonudur. FT-IR spektrumları da bu ara basamak ürünlerinin oluşumunu doğrular niteliktedir. TGA analizi, PMDA içeriğinin artmasıyla birlikte termal bozunma sıcaklığının da arttığını göstermektedir. Tipik bir örnek olması açısından, Cu<sup>+2</sup> ve Pb<sup>+2</sup> iyonlarını ayırmak için çalışmada B numunesi kullanılmıştır. Pb<sup>+2</sup> 'nin B numunesi üzerindeki adsorpsiyon kapasitesinin, 0,1 moldm<sup>-3</sup> sulu çözelti içindeki Cu<sup>+2</sup> 'ninkinden 12 kat fazla olduğu görülmüştür. Cu<sup>+2</sup> ve Pb<sup>+2</sup> 'nin 1 mol dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisindeki desorpsiyon verimliliğinin ise sırasıyla % 96 ve % 89 'lara ulaştığı gözlemlenmiştir. Tüm bu bulgular, Pb<sup>+2</sup> 'nin Pb<sup>+2</sup>/Cu<sup>+2</sup> karışık sulu çözeltisinden kolaylıkla ayrılabilirliğini ve ağır metal iyonlarını kirlı su ve atık kimyasallardan ayırmak ve geri kazanmak için uygulanabilir bir yöntem olduğunu göstermektedir (Liu ve ark., 2009).

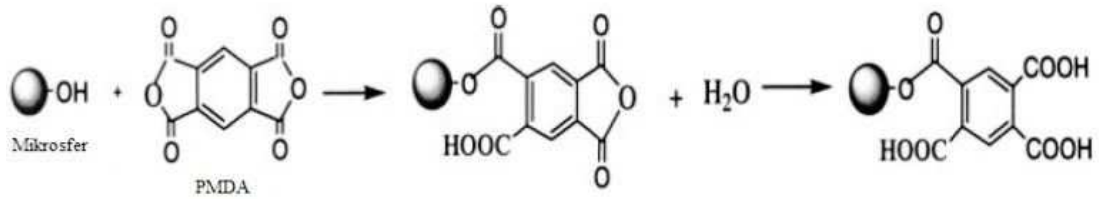




Şekil 2.8. Zwitteriyonik hibrid polimerlerin hazırlanma basamakları (Liu ve ark., 2009)

Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kurşun ve kadmiyum metal iyonlarının sulu çözeltilerinden geri kazanımını sağlamak amacıyla  $\beta$ -siklodekstrin ( $\beta$ -CD) mikroküre takviyeli PMDA adsorbantı hazırlanmıştır. PMDA ile modifiye

edilmiş  $\beta$ -siklodekstrin mikrokürenin hazırlanma reaksiyonu Şekil 2.9.'da gösterilmiştir. Çalışmada, çözelti pH'sının, temas süresinin ve metalin ilk konsantrasyonun etkileri incelenmiştir. Bu iki metal iyonlarının adsorplama kapasitelerinde, mikroküre yüzeylerinde çok sayıda karboksil gruplar bulundurduğu için önemli ölçüde artma görülmüştür. Langmuir izotermi, adsorpsiyon dengelerini Freundlich izotermine göre daha iyi tanımlamıştır. Pb(II) ve Cd(II) için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 135,69 ve 92,85 mg g<sup>-1</sup>'dir (Li ve ark., 2007).

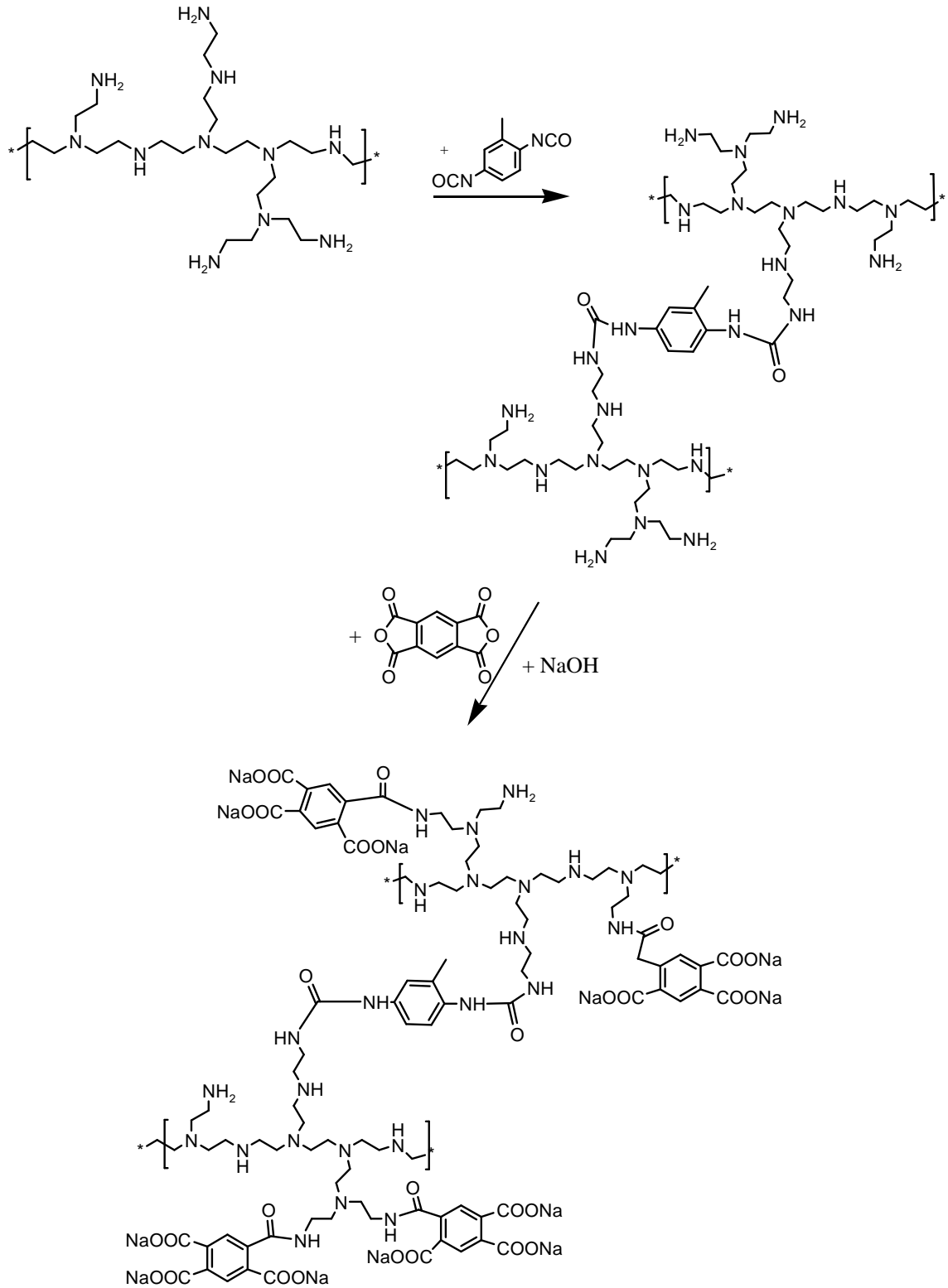


Şekil 2.9. PMDA ile modifiye edilmiş  $\beta$ -siklodekstrin mikrokürenin hazırlanması (Li ve ark., 2007)

Özer ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, toluendiizosiyanat ve polietilenamin kullanılarak poliamin-poliüre polimeri sentezlendi. Daha sonra piromellitik dianhidrid kullanılarak modifiye edildi. Elde edilen polimer (PMPPP), kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanarak sulu çözeltilerden Cd(II) metal iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılmıştır. pH, dozaj, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Optimum pH değeri 6.0 ve dengeye ulaşılması için gereken süre 120 dakika bulunmuştur. Cd(II) adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir denklemi ile uyumlu olduğu bulunmuştur. PMPPP'nin Cd(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 94.3 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar, Cd(II) adsorpsiyonunun pseudo-ikinci derece denklemini izlediği bulunmuştur. Termodinamik incelemeler adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Polimer, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, termogravimetrik-diferansiyel termal analiz, taramalı elektron mikroskopu ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile karakterize edilmiştir. Poliamin-poliüre polimerinin hazırlanma prosedürü ve piromellitik dianhidrid ile modifikasyonu Şekil 2.10.'da gösterilmiştir (Özer ve ark., 2014).

Özer ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş bir poliamin-poliüre polimeri kullanılarak, Cu(II), Ni(II) ve

Pb(II) gibi ağır metal iyonları için pH, temas süresi, adsorban miktarı, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu kesikli adsorpsiyon metoduyla incelendi. Optimum pH değeri 6.0 ve dengeye ulaşması için gereken temas süresi 120 dakika bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyonlarının dengesi Langmuir izoterm denklemine ve kinetiği ise pseudo ikinci derece kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonları için modifiye edilmiş polimerin maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 73.5, 81.3 ve 109.9 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Partikül içi difüzyon modeli ile yapılan adsorpsiyon mekanizması çalışmaları neticesinde, yüzey sorpsiyonu ve partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı basamağa katkıda bulunduğu rapor edilmiştir. Termodinamik çalışmalar sonucunda, sentezlenen polimer ile tüm metallerin adsorpsiyon proseslerinin endotermik olduğu bulunmuştur (Özer ve ark., 2015).



Şekil 2.10. Poliamin-poliüre polimerinin hazırlanma prosedürü ve piromellitik dianhidrid ile Modifikasyonu (Özer ve ark., 2014)

## BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

### 3.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının derişimlerinin ölçümleri için Shimadzu AA6701F model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) cihazı kullanıldı. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) elementlerinin atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçüm koşulları Tablo 3.1.'de gösterildi.

Tablo 3.1. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) elementinin atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçüm koşulları

Element	Dalga boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı (L dak. <sup>-1</sup> )
Ni	232,0	0,2	12	2,2
Cd	228,8	0,5	8	1,8
Pb	283,3	0,5	8	2,0

Çalışmada hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin ölçümü Schott CG 840 model pH metre ile yapıldı. Tartımlar OHAUS marka hassas terazi ile alındı. Çözeltilerin hazırlanmasında ve cam malzemelerin yıkanmasında kullanılan destile deiyonize su Milli-Q Millipore cihazından temin edildi.

### 3.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada 0,5 mol/L HNO<sub>3</sub> içinde her bir metalin nitrat tuzlarından hazırlanmış 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimdeki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) çözeltileri Merck KGaA, Darmstadt, Federal Almanya'dan satın alınarak kullanıldı. Çalışma çözeltileri stok çözeltilerin günlük olarak seyreltilmesiyle hazırlandı.

Piomellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş silika jelin sentezi için silika jel (40-200  $\mu\text{m}$ ), 3-(trimetoksisisilil)-propilamin (179,29 g/mol,  $d=1,02 \text{ g/cm}^3$ ) ve piromellitik dianhidrit (1,2,4,5-benzenetetrakarboksilik-1,2:4,5- dianhidrit, 218,12 g/mol) ile toluen, etanol ve dietileter çözücüleri Merck KGaA, Darmstadt, Federal Almanya'dan temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler kurutularak kullanılmış, diğer kimyasallara herhangi bir işlem yapılmadan satın alındığı halde kullanılmıştır. Çalışmanın diğer tüm aşamalarında Merck KGaA firması tarafından üretilmiş %65'lik  $\text{HNO}_3$  ( $d=1.39 \text{ g/cm}^3$ ),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $M_A=82,03 \text{ g/mol}$ ) ve Sigma-Aldrich firması tarafından üretilmiş  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ( $M_A=77,08 \text{ g/mol}$ ) ve yine Merck KGaA firması tarafından üretilmiş analitik saflıkta  $\text{NaCl}$  ( $M_A= 58.44 \text{ g/mol}$ ),  $\text{KNO}_3$  ( $M_A= 101.1032 \text{ g/mol}$ ) ve  $\text{MgCl}_2$  ( $M_A=203,30 \text{ g/mol}$ ) kimyasalları kullanıldı.

### 3.3. Deneysel Yöntem

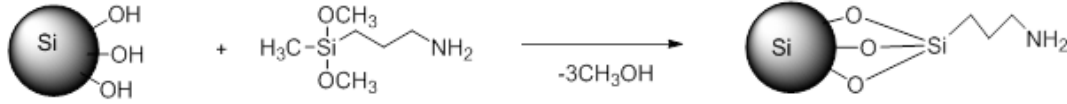
Piomellitik dianhidrit bağlı silika jel sentezlenerek kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilme şartları araştırıldı. Deneysel çalışmada belirlenen optimum koşullarda zenginleştirilen Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları FAAS ile tayin edildi.

#### 3.3.1. Piromellitik dianhidrit bağlı silika jel hazırlanması

20 g silika jel üzerine 100 ml 6 M HCl ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat boyunca refluks edildi. Sonra karışım soğutulduktan sonra süzülerek klorür gelmeyinceye kadar deiyonize saf su ile yıkandı. Süzüntü sularında klorür varlığı 0,1 M gümüş nitrat çözeltisi ile kontrol edildi. Yıkamış silika jel,  $150^\circ \text{C}$  ye ayarlanmış etüvde 24 saat tutularak kurutuldu.

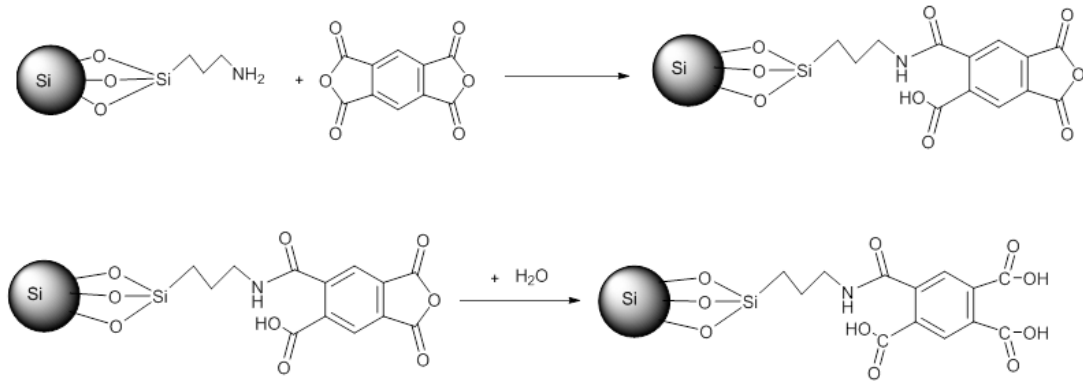
Aminopropil bağlı silika jeli sentezlemek için reaksiyon balonuna 100 mL kurutulmuş toluen ve 10 mL 3-(amino)propil trimetoksisisilan konuldu ve üzerine 10 g aktifleştirilmiş silika jel ilave edildi. Reaksiyon ortamından azot gazı geçirilerek  $90^\circ \text{C}$  de yağ banyosunda 24 saat boyunca mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen aminopropil bağlı silika jel süzüldü. Ardından sırasıyla kurutulmuş toluen, etil

alkol ve dietil eter ile yıkandı. Silika jelin 3-(amino)propil trimetoksisilan ile reaksiyonu Şekil 3.1.'te gösterildi.



Şekil 3.1. Silika jelin 3-(amino)propil trimetoksisilan ile reaksiyonu

Piomellitik dianhidrit bağlı silika jeli sentezlemek için 8 g piromellitik dianhidrit (PMDA) 80 ml dimetil formaldehitte (DMF) çözüldü ve üzerine 9 g aminopropil bağlı silika jel ilave edilerek önce soğukta 1 saat ardından 50 °C'de 4 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra elde edilen piromellitik dianhidrit bağlı silika jel (PMDA-SG) süzülerek sırasıyla toluen, etanol ve dietiler ile yıkandı. Ardından modifiye silika jel su ile yıkanarak reaksiyona girmemiş anhidrit halkalarının açılması sağlandı ve daha sonra ürün, 60 °C'de kurutuldu. Aminopropil bağlı silika jelin piromellitik dianhidrit ile reaksiyonu Şekil 3.2.'te gösterildi.

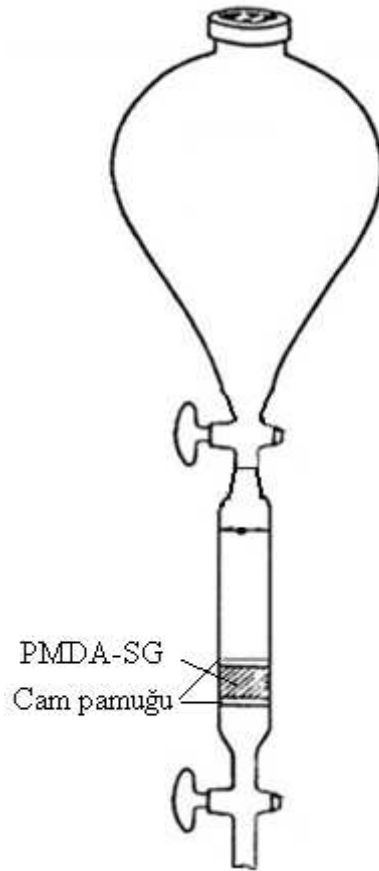


Şekil 3.2. Aminopropil bağlı silika jelin piromellitik dianhidrit ile reaksiyonu

### 3.3.2. Kolon katı faz ekstraksiyon prosedürü

Piomellitik dianhidrit bağlı silika jel kullanılarak yapılan zenginleştirme çalışmalarında kolon katı faz prosedürünün analitik performansını optimize etmek için numune çözeltisinin pH'sı, hacmi, akış hızı ve matris iyon içeriği ile elüent çözeltisinin tipi ve hacmi gibi parametreler incelendi.

Deneyleerde bir tarafı musluklu diğer tarafı şilifli 7 mm çapında 15 cm uzunluğunda cam bir kolon kullanıldı. Kullanılacak olan silika jeli kolonda tutmak için kolonun alt tarafına cam pamuğu koyularak kolona 300 mg PMDA-SG dolduruldu. Ayrıca kolondaki PMDA-SG'yi sabitlemek için silika jelin üzerine de yine bir miktar cam pamuğu konuldu. Kolonun üst kısmına kolondan geçirilecek numune çözeltilerinin konulabileceği bir balon takıldı. Bu Şekilde hazırlanmış kolon düzeneği Şekil 3.3.'de gösterildi.



Şekil 3.3. Zenginleştirme alışmaları sırasında kullanılan düzenek

Çözeltinin kolondan istenilen akış hızında akmasını sağlamak için kolonun alt ucuna Ismatec marka ISM597M model, 0-600 devir/dak. aralığında çalışabilen peristaltik pompa bağlandı.



Kolonun pH'sı istenilen değere (optimum şartlarda pH 7,0) şartlandırıldı. Sonra uygun tampon ile tamponlanmış olan 0,16 mg L<sup>-1</sup> derişimdeki Ni(II), Cd(II), Pb(II) iyonlarını ihtiva eden 25 mL hacmindeki numune çözeltisi hazırlandı. Numune çözeltileri 5 mL dak<sup>-1</sup> akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan iyonları elüe etmek için 10 mL hacmindeki 1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanıldı. Eliüattaki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının derişimleri FAAS ile ölçüm alınarak belirlendi. Elde edilen ölçüm sonuçlarından aşağıdaki denklem kullanılarak geri kazanım (% R) hesaplandı.

$$\text{Geri kazanım, \% R} = (C_e \cdot V_e) / (C_s \cdot V_s)$$

Burada;

C<sub>e</sub>: Ni(II), Cd(II), Pb(II) iyonlarının eliüt çözeltisindeki konsantrasyonu (mg L<sup>-1</sup>)

C<sub>s</sub>: Ni(II), Cd(II), Pb(II) iyonlarının numune çözeltisindeki konsantrasyonu (mg L<sup>-1</sup>)

V<sub>e</sub>: eliüt çözeltisinin hacmi (L)

V<sub>s</sub>: numune çözeltisinin hacmi'dir.

## BÖLÜM 4. SONUÇLAR

### 4.1. Piromellitik Dianhidrit ile Modifiye Edilmiş Silika Jelin Karakterizasyonu

Elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi ile piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş silika jelin karakterizasyonu yapıldı.

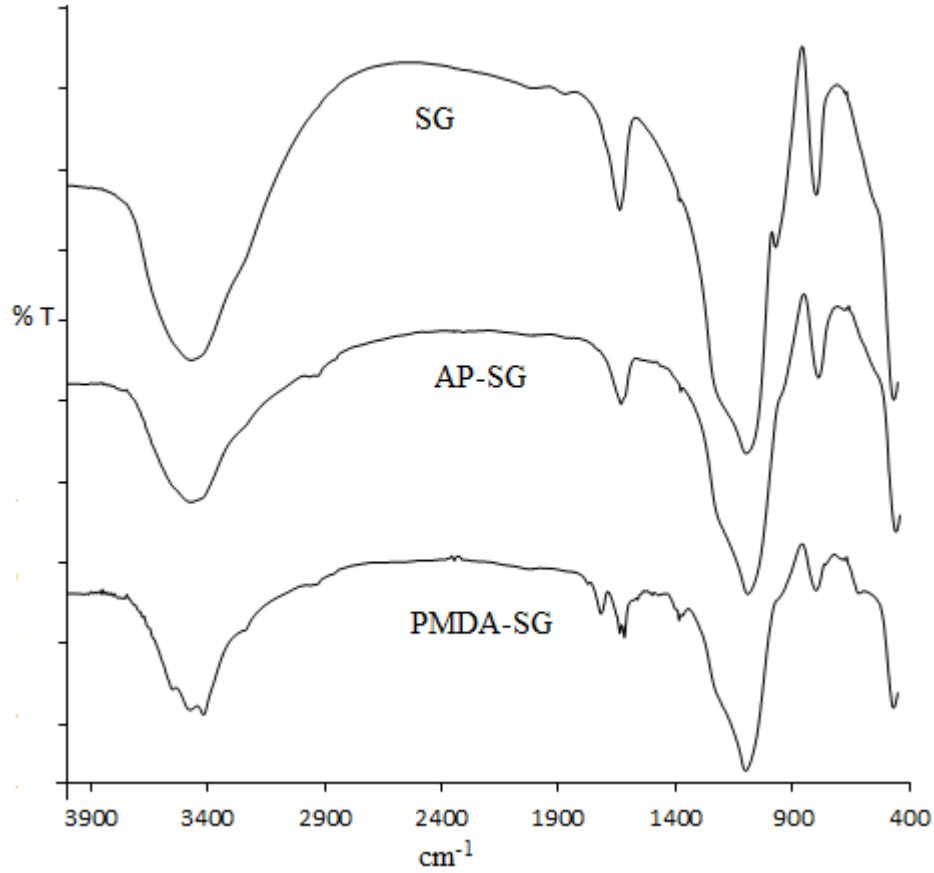
Modifiye silika jelde elementel analiz cihazı ile karbon, hidrojen ve azot elementleri tayin edildi. Yapılan analizler sonucunda her iki modifiye silika jelde karbon, hidrojen ve azot elementlerinin elde edilen ağırlıkça yüzde değerleri Tablo 4.1.'de verildi.

Tablo 4.1. Modifiye silika jelde C, H, N elementlerinin miktarları

Madde	% Karbon	% Hidrojen	% Azot
Amino silika jel	4,53	1,53	1,51
Piromellitik dianhidrit bağlı silika jel (PMDA-SG)	11,45	1,83	1,44

Şekil 4.1.'de sırasıyla saf silika jel (SG), aminopropil bağlı silika jel (AP-SG) ve piromellitik dianhidrit bağlı silika jelin (PMCA-SG) FT-IR spektrumları gösterildi. Saf silika jelin spektumunda 3481 ve 1642  $\text{cm}^{-1}$  de OH pikleri, 1080  $\text{cm}^{-1}$  de ise Si-O-Si pikleri görülmektedir. Amino propil bağlı silika jelin spektumunda ise saf silika jellerin piklerine ilaveten 2985, 2946 ve 2870  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H gerilme titreşimleri pikleri gözlenmektedir. Ayrıca N-H gerilimleri silika yapısındaki OH gerilimlerinin altında kaldığından spesifik olarak gözlenmemektedir. PMDA-SG'nin N spektumunda ise 3494 ve 3428  $\text{cm}^{-1}$ 'de karboksilik hidroksil pikleri, 1641, 1628 ve 1386  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H deformasyon pikleri gözlenmektedir.

Hem elementel analiz sonuçları hem de FT-IR spektrumlarında görülen değişim saf silika jelin piromellitik dianhidrit ile modifiye edildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.1. Saf silika jel, amino propil bağlı silika jel ve piromellitik dianhidrit bağlı silika FT-IR Spektrumları

## 4.2. Kolon Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmaları

### 4.2.1. Numune çözeltisinin pH'sının etkisi

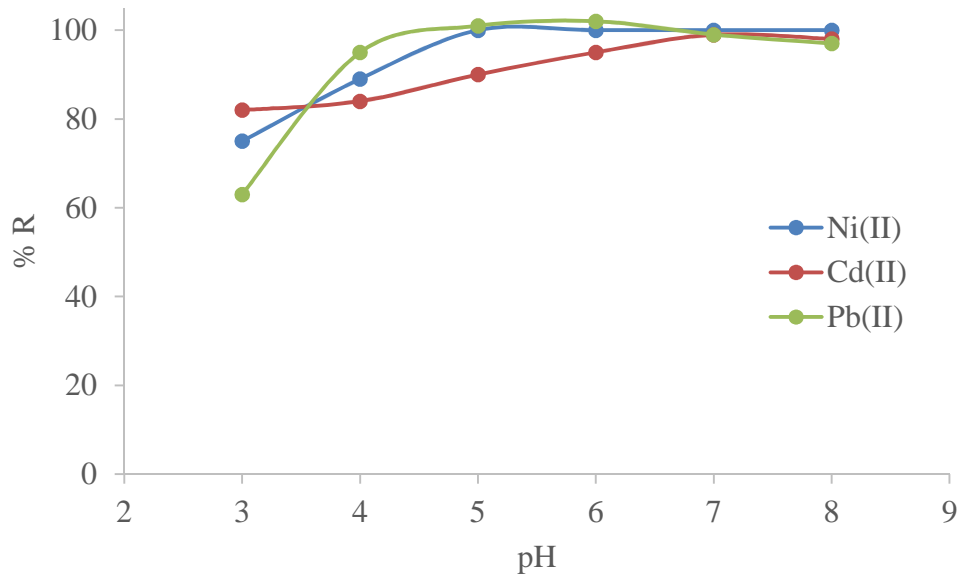
Piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş silika jel ile doldurulmuş kolonda Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyon deneyleri, bu iyonların  $0,16 \text{ mg L}^{-1}$  konsantrasyondaki ve 25 mL hacmindeki çözeltileri kullanılarak eş zamanlı çalışıldı. Bu çözeltilerin pH değerleri 3,0 ile 8,0 arasında değişen değerlere uygun tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandı. Numune çözeltileri kolondan  $5 \text{ mL dak.}^{-1}$  akış hızında geçirildi ve 10 mL hacmindeki  $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  çözeltisiyle kolonda tutulan metal iyonları elüe edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2.'de verildi. Numune

pH'sı ile Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımının değişimi Şekil 4.2.'de gösterildi.

Tablo 4.2. Numune pH'ının Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

pH	% Geri Kazanım (%R) Değerleri		
	Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)
3,0	75 ± 7	82 ± 5	63 ± 4
4,0	89 ± 2	84 ± 3	95 ± 3
5,0	100 ± 1	90 ± 5	101 ± 3
6,0	100 ± 2	95 ± 1	102 ± 3
7,0	100 ± 1	99 ± 2	99 ± 2
8,0	100 ± 2	98 ± 2	97 ± 3

Sonuçlar incelendiğinde numune çözeltisinin pH'sının artmasıyla Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımının arttığı görülmektedir. Ni(II) ve Pb(II) iyonları için pH 5,0 ile 8,0 aralığında, Cd(II) iyonları için ise 6,0 ile 8,0 aralığında kantitatif geri kazanım değerleri ( $\geq$  % 95) elde edilmiştir.



Şekil 4.2. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına pH'ın etkisi

Bu bulgular sonucunda Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının eş zamanlı katı faz ekstraksiyonu için numune çözeltisinin optimum asidik durumu pH 7,0 olarak seçilmiş ve bundan sonraki deneylerde kullanılmıştır.

#### 4.2.2. Elüsyon çözeltisinin etkisi

Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına elüent etkisi hidroklorik asit ve nitrik asit çözeltilerinin farklı konsantrasyonları, akış hızları ve hacimleri kullanılarak incelendi ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3.'de gösterildi.

Tablo incelendiğinde 0,5 ile 2,0 M aralığındaki derişimde HNO<sub>3</sub> çözeltilerinin 5 mL/dak. akış hızında Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını kantitatif olarak geri kazanımlarını sağladığı, elüent hacmi olarak da 5 mL'nin yeterli olduğu görülmüştür. Çalışmanın bundan sonraki basamaklarında Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını elüe etmek için 5 mL/dak. akış hızında, 5 mL hacminde 1,0 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanıldı.

Tablo 4.3. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına elüent etkisi

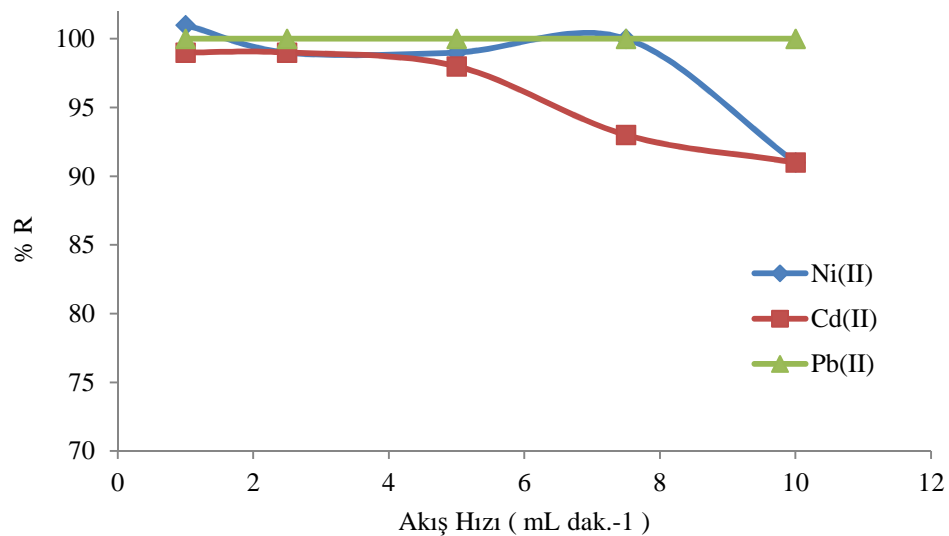
Elüsyon çözeltisi	Elüent Hacmi (mL)	Elüent Akış Hızı (mL/dk.)	% Geri Kazanım (%R)		
			Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)
0,1 M HCl	10	5	100 ± 1	90 ± 3	102 ± 3
0,5 M HCl	10	5	100 ± 1	90 ± 3	101 ± 2
1,0 M HCl	10	5	101 ± 2	85 ± 1	99 ± 3
2,0 M HCl	10	5	99 ± 2	75 ± 3	98 ± 2
0,1 M HNO <sub>3</sub>	10	5	102 ± 3	93 ± 3	100 ± 2
0,5 M HNO <sub>3</sub>	10	5	100 ± 2	98 ± 2	102 ± 3
1,0 M HNO <sub>3</sub>	10	5	99 ± 2	98 ± 3	100 ± 1
2,0 M HNO <sub>3</sub>	10	5	100 ± 1	98 ± 1	98 ± 1
1,0 M HNO <sub>3</sub>	10	1	102 ± 3	98 ± 2	100 ± 1
1,0 M HNO <sub>3</sub>	10	3	100 ± 1	97 ± 3	100 ± 2
1,0 M HNO <sub>3</sub>	10	5	99 ± 2	98 ± 3	100 ± 1
1,0 M HNO <sub>3</sub>	5	5	100 ± 2	99 ± 2	101 ± 2

### 4.2.3. Akış hızının etkisi

Numune çözeltisinin akış hızının Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının modifiye silika jel üzerine adsorplanmasına etkisini incelemek amacıyla 25 mL hacminde ve 0,16 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonunda Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını içeren pH'sı 7,0'a ayarlanmış olan numune çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler, 1 ile 10 mL dak<sup>-1</sup> arasında değişen farklı akış hızlarında kolondan geçirildi. Modifiye silika jel üzerinde adsorplanan Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları 5 mL hacimdeki 1,0 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile elüe edildi ve elde edilen çözelti 5 mL'lik balon jodede toplandı. Çözeltilerde yapılan ölçümler sonucunda geri kazanımlar hesaplandı. Akış hızının Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi Tablo 4.4.'de verildi ve elde edilen değerler yardımıyla çizilen grafik Şekil 4.3.'de gösterilmektedir.

Tablo 4.4. Akış hızının Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Akış Hızı (mL dk. <sup>-1</sup> )	% Geri Kazanım (%R)		
	Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)
1,0	101 ± 3	99 ± 2	100 ± 3
2,5	99 ± 2	99 ± 3	100 ± 3
5,0	99 ± 2	98 ± 1	100 ± 2
7,5	100 ± 3	93 ± 3	100 ± 2
10,0	91 ± 2	91 ± 1	100 ± 3



Şekil 4.3. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımının akış hızı ile değişimi

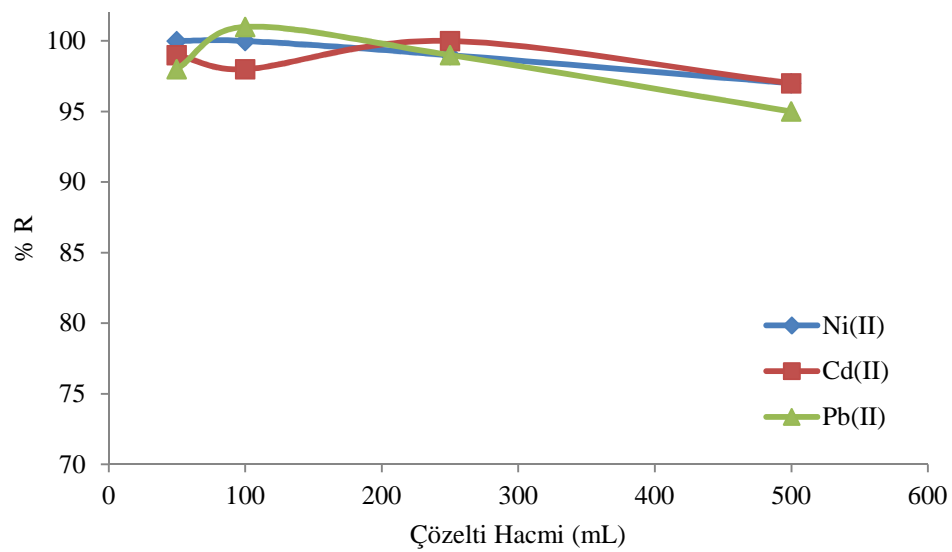
Sonuçlar incelendiğinde Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının eşzamanlı olarak kantitatif geri kazanımı akış hızı 5 mL dk.<sup>-1</sup> ve bu değer altındaki hızlarda elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmanın sonraki basamaklarında en yüksek akış hızı olan 5 mL dak.<sup>-1</sup> numune akış hızı olarak kullanıldı.

#### 4.2.4. Çözelti hacminin etkisi

Çözelti hacminin Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi 50 ile 500 mL arasında değişen farklı hacimdeki numune çözeltileri kullanılarak incelendi. Çözelti hacminin Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi sonuçları Tablo 4.5.'de verildi. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımının Çözelti hacmi ile değişimi Şekil 4.4.'de gösterildi.

Tablo 4.5. Çözelti hacminin Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Hacim (mL)	Geri Kazanım (%R)		
	Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)
50	100 ± 2	99 ± 3	98 ± 2
100	100 ± 2	98 ± 2	101 ± 3
250	99 ± 2	100 ± 2	99 ± 2
500	97 ± 3	97 ± 3	95 ± 3



Şekil 4.4. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımının çözelti hacmi ile değişimi

Elde edilen sonuçlardan 500 mL numune hacminden Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığını göstermektedir. Daha yüksek hacimler pratikte uygulanması pek mümkün görülmediğinden dolayı çalışılmadı.

Geliştirilen yöntemin zenginleştirme katsayısı; en yüksek çözelti hacminin (500 mL) en düşük elüent hacmine (5 mL) oranından hesaplandı ve 100 olarak bulundu.

#### 4.2.5. Matris iyonların etkisi

Matris etkisi ağır metallerin gerçek numunelerde tayin edilmesinde önemli bir problemdir. Bu çalışmada bazı önemli matris iyonlarının Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 4.6.'da verildi.

Tablo 4.6. Matris iyonlarının Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Matris İyonu	Bileşiği	Konsantrasyon (mg L <sup>-1</sup> )	Geri Kazanım (%R)		
			Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)
Na <sup>+</sup>	NaCl	1000	100 ± 1	98 ± 2	100 ± 1
Na <sup>+</sup>	NaCl	12958	99 ± 1	90 ± 5	98 ± 2
K <sup>+</sup>	KCl	1000	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 1
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	500	98 ± 3	98 ± 2	98 ± 3
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	500	98 ± 1	100 ± 3	96 ± 3
Cl <sup>-</sup>	NaCl	20000	99 ± 1	90 ± 5	98 ± 2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	KNO <sub>3</sub>	1000	97 ± 3	100 ± 1	95 ± 2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1000	98 ± 2	97 ± 2	96 ± 2
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1000	103 ± 2	98 ± 2	95 ± 3

Sonuçlardan alkali ve toprak alkali metal iyonlarının çalışılan konsantrasyonlarında Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımını önemli derecede etkilemediği anlaşılmaktadır. Su numunelerinde yaygın olarak bulunan Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> gibi anyonların da incelenen derişimlere kadar Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımına önemli bir etki yapmadıkları görülmektedir. Sonuç olarak uygulanan zenginleştirme prosedüründe incelenen matris iyonlarının belirtilen derişimlerinde kantitatif geri kazanım sonuçları (>95) elde edilmiştir. Bundan dolayı geliştirilen



metodun bu tür iyonları içeren çeşitli çevresel su örneklerine başarılı bir şekilde uygulanabileceği sonucuna varıldı.

#### 4.2.6. Geliştirilen yöntemin analitik performansı

Çalışmada geliştirilen metodun analitik performansı kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak optimum koşullar altında değerlendirildi.

Piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş silika jel ile doldurulmuş kolonda katı faz ekstraksiyon yönteminin optimum koşulları; çözelti pH'ı 7,0, elüent 5 mL 1,0 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi, elüent ve numune akış hızı 5 mL dak<sup>-1</sup>, maksimum uygulanabilir çözelti hacmi 500 mL olarak bulundu.

Yöntemin kesinliği 50 mL hacminde ve 20 ng mL<sup>-1</sup> konsantrasyonda Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını içeren numune çözeltisinin 5 kez geliştirilen yöntem ile tayin edilerek incelendi. Yüzde geri kazanım ve yüzde bağıl standart sapma değerleri sırasıyla 98 ve 3 olarak bulundu.

Çalışılabilen maksimum numune hacmi (500 mL), elüent hacmine (5 mL) bölünerek zenginleştirme faktörü 100 bulundu.

Piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş silika jel 50 kez tekrar kullanım döngüsüne sahiptir.

Ayrıca geliştirilen yöntemin Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için gözlenebilme sınırları da hesaplandı. Kör çözeltinin (n=10) absorbansının standart sapmasının 3 katının (3σ) kalibrasyon eğrisinin eğimine oranından hesaplanan Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının enstrümantal gözlenebilme sınırları (LOD) sırasıyla 10,7; 1,6 ve 31,4 µg L<sup>-1</sup> olarak bulundu. Analitik gözlenebilme sınırı ise enstrümantal gözlenebilme sınırının zenginleştirme faktörüne (100) bölünmesiyle Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için sırasıyla 0,11; 0,02 ve 0,31 µg L<sup>-1</sup> olarak hesaplandı.

#### 4.2.7. Geliştirilen yöntemin doğruluğu

Geliştirilen yöntemin doğruluğu standart referans madde olan su numunesi kullanılarak test edildi. Bu amaçla LGC Limited (İngiltere)'den temin edilen ve eser elementlerin katılmış (spiked) olduğu Ontario göl suyu (NWTMDA-54.4) kullanıldı. Su numunesinden 20,0 mL alınarak optimum şartlarda zenginleştirme yapıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 4.7.'da verildi.

Tablo 4.7. Ontario göl suyunda (NWTMDA-54.4) Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının derişimleri

Ni(II)			Cd(II)			Pb(II)		
Sertifikalı Değeri (mg L <sup>-1</sup> )	Bulunan Değeri (mg L <sup>-1</sup> )	% Geri Kazanım (%R)	Sertifikalı Değeri (mg L <sup>-1</sup> )	Bulunan Değeri (mg L <sup>-1</sup> )	% Geri Kazanım (%R)	Sertifikalı Değeri (mg L <sup>-1</sup> )	Bulunan Değeri (mg L <sup>-1</sup> )	% Geri Kazanım (%R)
0,337	0,320	95	0,158	0,155	98	0,514	0,455	89
± 0,031	± 0,005		± 0,017	± 0,006		± 0,045	± 0,030	

Elde edilen sonuçlar piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş silika jel kullanılarak yapılan zenginleştirme tekniği ile doğal su numunelerinde eser analizlerin FAAS ile yapılabileceğini ortaya koymaktadır.

#### 4.2.8. Geliştirilen yöntem ile çevresel su numunelerinde Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının derişimlerinin tayini

Geliştirilen yöntemin çevresel numunelerde uygulanıp uygulanmayacağı; ekleme ve geri kazanma çalışmaları ile çeşitli su numunelerinde kullanılarak test edildi. Çeşitli su numunelerinde Ni(II) iyonlarının derişimleri Tablo 4.8.'de, çeşitli su numunelerinde Cd(II) iyonlarının derişimleri Tablo 4.9.'da ve çeşitli su numunelerinde Pb(II) iyonlarının derişimleri Tablo 4.10.'da verildi.

Tablo 4.8. Çeşitli su numunelerinde Ni(II) iyonlarının derişimleri (n=3, ± standart sapma, n.d.: ölçilemedi)

Numune	İlave Edilen ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Bulunan ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	% Geri Kazanım %R	% RSD
Çeşme Suyu	-	n.d.	-	-
	10	$10,6 \pm 0,4$	$106 \pm 4$	3,8
	16	$16,3 \pm 0,8$	$102 \pm 5$	4,9
Çark Deresi	-	$2,0 \pm 0,3$	-	15
	10	$11,7 \pm 0,5$	$97 \pm 4$	4,3
	16	$17,3 \pm 0,5$	$96 \pm 3$	2,9
Sakarya Nehri	-	$2,7 \pm 0,5$	-	19
	10	$12,5 \pm 0,7$	$98 \pm 5$	4,1
	16	$18,5 \pm 0,4$	$99 \pm 2$	2,2
Sapanca Gölü	-	$2,0 \pm 0,3$	-	15
	10	$12,5 \pm 0,3$	$103 \pm 2$	2,4
	16	$18,3 \pm 0,5$	$102 \pm 2$	2,7

Tablo 4.9. Çeşitli su numunelerinde Cd(II) iyonlarının derişimleri (n=3, ± standart sapma, n.d.: ölçilemedi)

Numune	İlave Edilen ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Bulunan ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	% Geri Kazanım %R	% RSD
Çeşme Suyu	-	n.d.	-	-
	10	$10,3 \pm 0,2$	$103 \pm 3$	1,9
	16	$16,3 \pm 0,5$	$102 \pm 3$	3,1
Çark Deresi	-	n.d.	-	-
	10	$9,5 \pm 0,4$	$95 \pm 4$	4,2
	16	$15,3 \pm 0,5$	$96 \pm 3$	3,3
Sakarya Nehri	-	n.d.	-	-
	10	$9,6 \pm 0,5$	$97 \pm 5$	5,2
	16	$15,3 \pm 0,9$	$96 \pm 6$	5,9
Sapanca Gölü	-	n.d.	-	-
	10	$9,6 \pm 0,3$	$96 \pm 3$	3,1
	16	$15,6 \pm 0,5$	$98 \pm 3$	3,2

Tablo 4.10. Çeşitli su numunelerinde Pb(II) iyonlarının derişimleri (n=3, ± standart sapma, n.d.: ölçülememi )

Numune	İlave Edilen ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Bulunan ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	% Geri Kazanım %R	% RSD
Çeşme Suyu	-	n.d.	-	-
	10	$10,2 \pm 0,3$	$102 \pm 5$	2,9
	16	$15,1 \pm 0,7$	$95 \pm 5$	4,6
Çark Deresi	-	$4,0 \pm 0,8$	-	20
	10	$13,7 \pm 0,7$	$98 \pm 5$	5,1
	16	$20 \pm 0,8$	$100 \pm 4$	4,0
Sakarya Nehri	-	$6,0 \pm 1,4$	-	23
	10	$16,3 \pm 0,5$	$102 \pm 3$	3,1
	16	$21,3 \pm 0,9$	$97 \pm 4$	4,2
Sapanca Gölü	-	$4,3 \pm 0,9$	-	21
	10	$14,3 \pm 0,5$	$100 \pm 4$	3,5
	16	$20,3 \pm 0,5$	$99 \pm 1$	2,5

Elde edilen sonuçlar, doğal su numunelerinde eser düzeydeki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş silika jel doldurulmuş kolon kullanılarak katı faz ekstraksiyon tekniğiyle zenginleştirilip FAAS ile tayinlerinin yapılabileceğini ortaya koymaktadır.

#### 4.2.9. Modifiye silika jelin adsorpsiyon kapasitesi

Piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş silika jelin Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla her bir metal iyonunun 50 mL hacminde ve pH'sı 5,5 olan çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler ile 0,050 g modifiye silika jel, kapaklı erlen (250 mL) içine konularak 240 dakika süreyle  $20 \pm 2$  °C'de sıcaklık kontrollü orbital çalkayacı ile çalkalandı. Bu işlemin sonunda, süspansiyonların mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülmesiyle elde edilen çözeltilerde kalan metal iyonlarının derişimleri alevli AAS ile tayin edilerek modifiye silika jelin adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı.

Piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş silika jelin Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla  $33,4 \text{ mg g}^{-1}$  ( $0,57 \text{ mmol g}^{-1}$ );  $26,2 \text{ mg g}^{-1}$  ( $0,23 \text{ mmol g}^{-1}$ ) ve  $66,6 \text{ mg g}^{-1}$  ( $0,32 \text{ mmol g}^{-1}$ ) olarak bulundu.

## BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kolon katı faz ekstraksiyon tekniği kullanılarak Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirme şartları araştırıldı. Kolon dolgu maddesi olarak kullanılan piromellitik dianhidrit bağlı silika jel sentezlenerek FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterizasyonu yapıldı.

Yapılan çalışmada Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için optimum şartlar; numune çözeltisinin pH'sı 7,0, akış hızı 5 mL/dk., maksimum çözelti hacmi 500 mL ve elüent olarak 5 mL hacmindeki 1mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisi olarak belirlendi. Matris iyonlarının varlığında bile % 95'in üzerinde kantitatif geri kazanımlar elde edildi.

Geliştirilen yöntem Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının bulunduğu standart referans su numunesine uygulandı. Çeşme suyu, Sapanca Gölü, Çark Deresi ve Sakarya Nehrinden alınan su numunelerindeki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) derişimleri geliştirilen yöntem kullanılarak tayin edildi.

Sonuç olarak, piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş yeni bir silika jel ile çeşitli çevresel su örneklerinde eser düzeyde bulunan Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyonu yapıldıktan sonra FAAS ile başarılı bir şekilde tayin edilebileceğini ortaya koyan yeni bir analitik prosedür geliştirildi.

## KAYNAKLAR

- Carvalho, R. N., Brito, G. B., Korn, M. G., Teixeira, J. S., Dias, F. D. S., Dantas, A. F., Teixeira, L. S. 2015. Multi-element determination of copper, iron, nickel, manganese, lead and zinc in environmental water samples by ICP OES after solid phase extraction with a C18 cartridge loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Anal. Methods*, 7(20): 8714-8719.
- Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Hekmati, A., Roosta, M. 2013. Solid phase extraction of heavy metals on chemically modified silica-gel with 2-(3-silylpropylimino) methyl)-5-bromophenol in food samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 93(8): 843-857.
- Guo, Y., Zhao, H., Han, Y., Liu, X., Guan, S., Zhang, Q., Bian, X. 2017. Simultaneous spectrophotometric determination of trace copper, nickel, and cobalt ions in water samples using solid phase extraction coupled with partial least squares approaches. *Spectrochim. Acta Part A*, 173: 532-536.
- Kara, D., Fisher, A. 2012. Modified silica gels and their use for the preconcentration of trace elements. *Separ. Purif. Rev.*, 41(4): 267-317.
- Komjarova, I., Blust, R. 2006. Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater. *Anal. Chim. Acta.*, 576(2): 221-228.
- Konshina, D. N., Open'ko, V. V., Temerdashev, Z. A., Gurinov, A. A., Konshin, V. V. 2016. Synthesis of novel silica-gel-supported thiosemicarbazide and its properties for solid phase extraction of mercury. *Sep. Sci. Technol.*, 51(7): 1103-1111.
- Lemos, V. A., Do Nascimento, G. S., Nunes, L. S. 2015. A new functionalized resin for preconcentration and determination of cadmium, cobalt, and nickel in sediment samples. *Water Air Soil Pollut.*, 226(2): 2
- Li, F., Sun, X., Zhang, H., Li, B., Gan, F. 2007. Pyromellitic dianhydride-modified  $\beta$ -cyclodextrin microspheres for Pb (II) and Cd (II) adsorption. *J. Appl. Polym. Sci.*, 105(6): 3418-3425.
- Liu, J., Ma, Y., Xu, T., Shao, G. 2010. Preparation of zwitterionic hybrid polymer and its application for the removal of heavy metal ions from water. *J. Hazard. Mater.*, 178(1): 1021-1029.

- Madrakian, T., Zolfigol, M. A., Solgi, M. 2008. Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2, 4, 6-trimorpholino-1, 3, 5-triazin. *J. Hazard. Mater.*, 160(2): 468-472.
- Mendil, D., Demirci, Z., Uluozlu, O. D., Tuzen, M., Soylak, M. 2017. A new separation and preconcentration method for selenium in some foods using modified silica gel with 2, 6-diamino-4-phenil-1, 3, 5-triazine. *Food Chem.*, 221: 1394-1399.
- Mikuła, B., Puzio, B., Feist, B. 2009. Application of 1, 10-phenanthroline for preconcentration of selected heavy metals on silica gel. *Mikrochim. Acta.*, 166(3-4): 337-341.
- Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., 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(3): 1075-1082.
- Ozer, C., Boysan, F., Imamoglu, M. 2016. Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Pb (II) ions onto polyamine-polyurea polymer modified with pyromellitic dianhydride: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desal. Water Treat.*, 57(24): 11173-11183.
- Ozer, C., Boysan, F., Imamoglu, M., Yildiz, S. Z. 2016. Adsorption of Cd (II) ions onto polyamine-polyurea polymer modified with pyromellitic dianhydride. *Desal. Water Treat.*, 57(6): 2787-2798.
- Sabermahani, F., Hassani, Z., Faramarzpoor, M. 2013. The use of silica gel modified with allyl 6-methyl-4-phenyl-2-thioxo-1, 2, 3, 4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate for selective separation and preconcentration of lead in environmental samples. *Environ. Monit. Asses.*, 185(6): 4969-4976.
- Saraçoğlu, S., Elçi, L. 2002. Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 452(1): 77-83.
- Shrivastava, K., Maji, P., Dewangan, K. 2017. Onsite-detection of barium and nickel from river, pond and tap water samples using gold nanoparticles as a chemical sensor. *Spectrochim. Acta Part A*, 173, 630-636.
- Srivastava, B., Barman, M. K., Chatterjee, M., Roy, D., Mandal, B. 2016. Solid phase extraction, separation and preconcentration of rare elements thorium (IV), uranium (VI), zirconium (IV), cerium (IV) and chromium (III) amid several other foreign ions with eriochrome black T anchored to 3-D networking silica gel. *J. Chromatogr. A*, 1451: 1-14.
- Tokaloğlu, Ş., Papak, A., Kartal, Ş. 2017. Separation/preconcentration of trace Pb (II) and Cd (II) with 2-mercaptobenzothiazole impregnated Amberlite XAD-1180 resin and their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Arab. J. Chem.*, 10(1): 19-23.

- Tokay, F., Bağdat, S. 2015. Simultaneous preconcentration of Cd (II) and Pb (II) with N, N'-bis (4-methoxysalicylidene) ethylenediamine coated silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Water Air Soil Pollut.*, 226(3): 48.
- Xie, F., Lin, X., Wu, X., Xie, Z. 2008. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 74(4): 836-843.
- Yilmaz, E., Soylak, M. 2014. Solid phase extraction of Cd, Pb, Ni, Cu, and Zn in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. *Environ. Monit. Assess.*, 186(9): 5461-5468.
- Yu, J. X., Chi, R. A., He, Z. Y., Qi, Y. F. 2011. Adsorption performances of cationic dyes from aqueous solution on pyromellitic dianhydride modified sugarcane bagasse. *Sep. Sci. Technol.*, 46(3): 452-459.



## ÖZGEÇMİŞ

Elem EFE, 23.08.1991 tarihinde Sakarya'da doğdu. İlköğretimini Atatürk İlköğretim Okulunda ve ortaöğretimini Hacı Zehra Akkoç Kız Anadolu Lisesinde tamamladı. 2010 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2015 yılında mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2016 eylül ayında çalışmaya başladığı Özel Akyazı Başarı Temel Lisesi'nde kimya öğretmeni olarak eğitim vermeye devam etmektedir.