

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

**BAZI AĞIR METAL İYONLARININ SCHIFF BAZI
BAĞLI SİLİKA JEL İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE
ÇEŞİTLİ NUMUNELERDE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülşah ÖZÇELİK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Haziran 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI AĞIR METAL İYONLARININ SCHIFF BAZI
BAĞLI SİLİKA JEL İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE
ÇEŞİTLİ NUMUNELERDE TAYİNİ

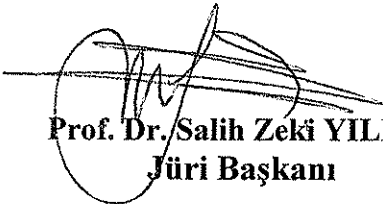
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülşah ÖZÇELİK

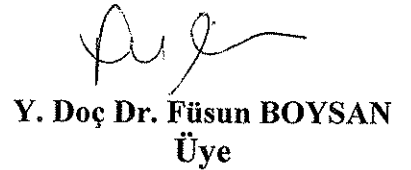
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 14 /06/ 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU
Üye


Y. Doç Dr. Füsun BOYSAN
Üye

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım boyunca düşünceleriyle beni yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına katkı yapan Doç. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a ve Doç.Dr. Derya KARA'ya teşekkür ederim.

Tüm deneysel çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım Yrd. Doç. Dr. Mustafa Zengin'e, Doç. Dr. Mustafa ARSLAN'a, Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a ve Uzman Murat TUNA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca FT-IR çekimlerini yapan Araş. Gör. Yasemin TURHAN'a ve bu imkânı sağlayan Doç. Dr. Mehmet DOĞAN'a şükranlarımı sunarım.

Tüm çalışmalarım boyunca yaşadığım her türlü zorlukta yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, Gülşah GÜLTEKİN, Ayşe ŞENTEPE, Hülya YILDIZ, Sezen SİVRİKAYA, Ahmet VURAL, Hilal DURMAZ'a ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olup, tezime büyük katkıları bulunan canım arkadaşlarım Semih Uğur ÖNAL ve Ali Osman SARIKAYA'ya teşekkür ederim.

Ayrıca, bu çalışmayı 2010-50-01-014 nolu proje ile destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Komisyonuna teşekkür ederim.

Bana hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü yardımlarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ZENGİNLEŞTİRME VE SİLİKA JEL.....	3
2.1. Zenginleştirme	3
2.2. Silika Jel ve Modifiye Edilmesi.....	7
2.3. Schiff Bazı ile Zenginleştirilmesi Konusunda Yapılmış Çalışmalar.....	11
2.4. Çalışmanın Amacı.....	15
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT	16
3.1. Cihazlar ve Kimyasallar.....	16
3.2. Modifiye Silika Jelin Sentezi.....	17
3.3. Zenginleştirme Deneyleri.....	18
3.4. Sentetik Deniz Suyu.....	20
3.5. Göl Suyu.....	20

3.6. Nehir, Dere ve Kaynak Suları.....	20
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR	21
4.1. Modifiye Edilmiş Silika Jelin Karakterizasyonu.....	21
4.2. Silika Jellerin İnfrared Spektrumları.....	21
4.3. Modifiye Silika Jel ile Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) Zenginleştirme Çalışmaları.....	24
4.3.1. pH etkisi.....	24
4.3.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi.....	25
4.3.3. Akış hızının etkisi.....	26
4.3.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi.....	28
4.3.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi.....	29
4.3.6. Optimum şartlarda geri kazanım kesinliği ve gözlenebilme sınırı.....	31
4.4. Modifiye Silika Jelin Adsorpsiyon Kapasitesi.....	32
4.5. Geliştirilen Yöntemin Uygulamaları.....	32
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	35
	37
KAYNAKLAR.....	
ÖZGEÇMİŞ.....	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrad derece
dak.	: Dakika
mmol	: Milimol
ng	: Nanogram
L	: Litre
mL	: Mililitre
g	: Gram
mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
m	: Metre
cm	: Santimetre
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
nm	: Nanometre
% R	: % Geri kazanım
q _e	: Eser elementin elüattaki miktarı
q _s	: Eser elementin numunedeki miktarı
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları.....	9
Şekil 2.2.	Silika jelin 3-aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu.....	11
Şekil 2.3.	Alifatik aminler-2-tiyofenkarboksialdehit schiff bazları bağlı silika jelin yapısı.....	11
Şekil 2.4.	Aminotiyoantrakininon bağlı silika jelin sentezi.....	12
Şekil 2.5.	Bis(5-bromo-2-hidroksibenzaldehit)-1,2-propandiiminin yapısı	13
Şekil 2.6.	Çeşitli schiff bazları bağlı silika jellerin yapıları.....	13
Şekil 2.7.	N,N'-bis(3-metilsalisiliden)ortofenilendiaminin yapısı.....	14
Şekil 2.8.	Çeşitli schiff bazları immobilize edilmiş XAD reçinelerinin yapısı.....	14
Şekil 3.1.	3-(2-aminoetilamino) propil bağlı silika jelin sentezi.....	17
Şekil 3.2.	N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jelin sentez reaksiyonu.....	18
Şekil 3.3.	Elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan kolon	19
Şekil 4.1.	Saf silika jelin FT-IR spektrumu.....	22
Şekil 4.2.	3-(2-aminoetilamino) propil bağlı silika jelin FT-IR spektrumu.....	22
Şekil 4.3.	N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jelin FT-IR spektrumu.....	23
Şekil 4.4.	Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımının pH ile değişimi	25
Şekil 4.5.	Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımının akış hızı ile değişimi.....	27
Şekil 4.6.	Çözelti hacmi ile Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) geri kazanımının değişimi.....	29

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Silika jelin modifikasyonu için bazı silan bileşikleri	10
Tablo 3.1.	Çalışılan element için aletsel parametreler	16
Tablo 4.1.	Modifiye silika jelde C, H, N elementlerinin miktarları.....	21
Tablo 4.2.	pH nın Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	24
Tablo 4.3.	Elüsyon çözeltisinin Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	26
Tablo 4.4.	Akış hızının Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımına etkisi	27
Tablo 4.5.	Çözelti hacminin Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	28
Tablo 4.6.	Matriks iyonlarının Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) geri kazanımına etkisi	30
Tablo 4.7.	Cu, Ni, Cd ve Zn elementlerinin enstrümental ve analitiksel gözlenebilme sınırları	31
Tablo 4.8.	Ontario göl suyu (NWTMDA-54.4) analiz sonuçları.....	32
Tablo 4.9.	Musluk suyu analiz sonuçları (n=3, ± standart sapma, n.d.: ölçülemedi).....	33
Tablo 4.10.	Sentetik deniz suyu analiz sonuçları (n=3, ± standart sapma).....	33
Tablo 4.11.	Çeşitli su numunelerinin analiz sonuçları (n=3, ± standart sapma, n.d.: ölçülemedi).....	34

ÖZET

Anahtar kelimeler: Zenginleştirme, adsorpsiyon, modifiye silika jel, bakır, nikel, kadmiyum ve çinko, schiff bazı, atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada, N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jel sentezlendi. Sentezlenen modifiye silika jel elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi.

Katı faz ekstraksiyon tekniği kullanılarak modifiye silika jel ile doldurulmuş kolonda Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) elementlerinin zenginleştirilme şartları incelendi. Çözelti pH'ı, çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisi türü ve matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri incelendi. Bakır, nikel, kadmiyum ve çinko iyonlarının uygun zenginleştirme koşulları belirlendi. Geliştirilen bu metot bakır, nikel, kadmiyum ve çinko tayini için standart referans madde olan göl suyu numunesine uygulandı. Bakır, nikel, kadmiyum ve çinko iyonlarının konsantrasyonlarının tayini için Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazı kullanıldı. Ayrıca Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonları için modifiye silika jelin kapasitesi kesikli yöntem ile çalışıldı.

PRECONCENTRATION OF SOME HEAVY METALS IONS ON SCHIFF BASE BONDED SILICA GEL AND THEIR DETERMINATION IN VARIOUS SAMPLES

SUMMARY

Key words: Preconcentration, adsorption, modified silica gel, copper, nickel, cadmium, zinc, Schiff base, atomic absorption spectrometry

In this study, N-(2-aminoethyl)salicylaldehyde bonded silica gel was synthesized. The prepared material was characterized by elemental analysis and FT-IR spectroscopy.

Preconcentration conditions of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Zn (II) were investigated on the modified silica gel loaded column by using solid phase extraction technique. The effects of parameter such as pH of solution, volume of solution, flow rate, type of eluent solution and matrix ions were investigated. Optimum preconcentration conditions were determined. The developed method was applied to the lake water which is standard reference material for the determination of copper, nickel, cadmium, zinc content. Flame atomic absorption spectrometry was used for the determination of copper, nickel, cadmium and zinc ions concentrations through the study. Also, adsorption capacity of the modified silica gel for copper (II), nickel (II), cadmium (II) and zinc (II) ions were studied by using batch technique.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bazı metal ve yarı metaller ağır metaller olarak adlandırılmaktadır. Ağır metallerin en önemli özellikleri arasında toksik olmaları ve yoğunlukları genellikle suyun altı katı veya daha fazla olmaları sayılabilir [1].

Ağır metaller toksik özelliklerine ve biyolojik işlevlerine göre üç gruba ayrılmaktadır. Birinci grupta kurşun, kadmiyum ve cıva bulunmakta olup, bu metallerin biyolojik işlevleri olmadığı gibi aşırı toksik özellik gösterdikleri bilinmektedirler. İkinci grup metaller arsenik, bizmut, indiyum, antimon ve talyumdan oluşmaktadır. Bu metaller ise biyokimyasal açıdan gerekli değildir, fakat eser miktarları tolere edilebilmektedir. Üçüncü grup ağır metal iyonları bakır, çinko, kobalt, nikel, vanadyum, selenyum, krom ve demirdir. Bu grubu oluşturan ağır metal iyonları biyokimyasal olarak gerekli metaller olup, ancak belirli derişim düzeyinin üzerinde toksik etki göstermektedirler [2].

Ağır metal iyonları su, atık su, sediment, toprak, cevher, bitki, idrar, kan vb. çeşitli numunelerde değişik konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. Genellikle bir mg/L veya bir ppm'den düşük konsantrasyondaki ağır metaller için eser terimi kullanılmaktadır.

Eser ağır metal iyonlarının derişimlerinin tayini amacıyla alevli AAS, grafit fırınlı AAS, ICP-AES ve ICP-MS gibi modern cihazlar kullanılmaktadır. Alevli AAS birçok laboratuarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Eser düzeydeki ağır metaller aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirken genellikle iki problem ile karşılaşmaktadır. Bunlar derişimlerinin çok düşük olması ve matriks bileşenlerinin bu analiz sırasında bozucu etki yapmasıdır. Bunların

üstesinden gelmek amacıyla genellikle ayırma ve zenginleştirme yöntemleri kullanılır.

Eser elementlerin bozucu ortam bileşenlerinden ayrılıp, daha küçük bir hacim içerisine alınarak deriştirilmesi işlemine zenginleştirme ya da önderiştirme denir [3].

Zenginleştirme teknikleri arasında katı faz ekstraksiyonu yöntemi yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Bu yöntemde kullanılan sorbentin belirli özelliklere sahip olması istenmektedir. Bunlar arasında eser elementi iyi tutması ve elüent ile kolay bırakması, ayrıca matriks elementlerini tutmaması gibi özellikler sayılabilir.

Bu çalışmada, katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirmede sorbent olarak kullanılmak üzere N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jel sentezlenerek elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. Modifiye silika jel ile kolon yöntemi kullanılarak Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) elementlerinin zenginleştirilme şartları incelendi. Çözelti pH'ı, çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisi türü ve matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri incelenerek uygun zenginleştirme şartları belirlendi. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile çeşitli su numunelerinde bakır, nikel, kadmiyum ve çinko tayini yapıldı. Elementlerin analizinde Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazı kullanıldı.

BÖLÜM 2. ZENGİNLEŞTİRME VE SİLİKA JEL

2.1. Zenginleştirme

Zenginleştirme ya da önderiştirme eser bileşenin makro bileşene göre derişiminin artırılması tekniğidir. Zenginleştirme işleminde numunenin bileşenlerinin konsantrasyonları birbirlerine yakın ya da çok farklı olabilir.

Zenginleştirmenin iki amacı vardır. Analitin konsantrasyonunu arttırarak konsantrasyonu tayin sınırının altında olan analitlerin tayinlerinin yapılabilir olmasını ve analitin matriks iyonlarından ayrılmasını sağlamaktır [4, 5, 6].

Ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin birçok avantajları vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir. Eser element derişimini arttırdığı için yöntemin tayin kapasitesini arttırır. Eser elementler uygun ortama alınmasıyla, ortamdan gelebilecek girişimler giderilmiş olacağından yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden dolayı numunenin homojen olmamasından kaynaklanan hatalar önlenir. Ayırma ile eser elementler bilinen bir matriksin içine alındıklarından dolayı standart ve numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Böylece doğruluk artmış olur. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değıştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar [7].

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değıerlendirmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi geri kazanma verimi, ikincisi ise zenginleştirme katsayısıdır.

Geri kazanma verimi (R), istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsüdür ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\%R = \frac{q_e}{q_s} \cdot 100 \quad (2.1)$$

Burada;

% R; yüzde geri kazanım

q_e ; eser elementin elüattaki miktarı

q_s ; eser elementin numunedeki miktarıdır [4, 5].

Zenginleştirme katsayısı ise genellikle zenginleştirme sonrası elde edilen hacmin numune hacmine oranı olarak kabul edilmektedir [8, 9].

Eser metal iyonlarının tayininde, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu, flotasyon, uçuculaştırma, ateş analizi gibi oldukça etkin olan ayırma-önderiştirme yöntemleri kullanılmaktadır [3-5, 10-13].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, basitliği, hızlı olması ve geniş bir uygulama alanına sahip olması sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yere sahiptir. Ekstraksiyon bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine alma işlemidir [14-17]. Ekstraksiyon yöntemi uygulamalarındaki fazlardan biri su diğer ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Bu yöntem iki şekilde uygulanır. Bunlardan birincisinde ana bileşen ortamdaki uzaklaştırılırken, eser elementler sulu fazda kalır. İkinci uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler. Ekstraksiyon işlemi seçicilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligant, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanarak sağlanır [18, 19].

Dağılım katsayısı organik çözücüdeki toplam çözünen madde miktarının sulu fazdaki toplam çözünen madde miktarına oranı olarak tanımlanır [4, 5].

Eser elementleri ekstrakte etmek amacıyla yaygın olarak kullanılan bileşikler arasında β -diketonlar, 8-hidroksikinolin ve türevleri, nitroarilhidroksilaminler, ditizon, ditiyokarbamatlar, organofosfor bileşikleri ve makrosiklik bileşikler sayılabilir [5, 10].

Solvent ekstraksiyonunda çözücü seçimi oldukça önemlidir. Burada kullanılacak çözücünün sudaki çözünürlüğü küçük olmalı, ekstrakte edilen analit kompleksini iyi çözmeli, kimyasal olarak kararlı ve yeterli saflıkta temin edilen bu çözücü zehirli olmamalı, düşük buhar basıncı olmalı, emülsiyon oluşturmamalı ve faz ayrımı hızlı olmalıdır. Bu anlamda en yaygın kullanılan çözücü metilizobütiletan (MIBK) olup atomik absorpsiyon, indüktif eşleşmiş plazma ve spektrofotometrik analizlerde organik özüt direkt olarak kullanılır. Fakat MIBK'ın sudaki çözünürlüğünün % 2 civarında olması dezavantajdır [20].

Birlikte çöktürme, eskiden beri kullanılan zenginleştirme ve ayırma metodlarından biridir. Çözeltideki bileşenlerin farklı çözünürlüklere sahip olmaları esasına dayanır. Birlikte çöktürme yöntemi istenen elementin konsantrasyonunun çöktürülemeyecek kadar küçük olduğunda ya da miktarının çok az olduğu durumlarda kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme mekanizması üç yolla olmaktadır. Bunlar izomorf karışık kristal oluşumu, anormal karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyondur. Çözelti bileşimi, pH ve sıcaklık çöktürme ile yapılan zenginleştirme işlemini etkileyen faktörlerdendir [5, 21-23].

Flotasyon veya yüzdürme yöntemi, çözeltideki katı maddenin su sevmeye (hidrofilik) ve su sevmeme (hidrofobik) özelliklerini kullanarak sıvı içerisinde kabarcık oluşturarak suda yüzmesi veya batması ile diğer malzemelerden ayrılmasını sağlayan bir zenginleştirme yöntemidir [15, 24].

Flotasyonda kolay yüzen taneciklere hidrofob (su sevmeyen) denir. Eğer mineral taneciği hidrofob değilse ve yine de yüzdürülmek isteniyorsa, yüzey kimyasının reaktiflerle değiştirilmesi gerekir. Bu taneciklerinin yüzmesinin sebebi; yüzey kimyasının doğal özelliği sayesinde, hava kabarcıklarına kolayca tutunması ve yüzeye çıkmasıdır. Bu da, tanecik ile kabarcık arasındaki adhezyon kuvvetinden

kaynaklanır. Hidrofil özellikteki minerallerde ise, hava ile tanecik arasında adhezyon kuvveti çok düşük olduğundan veya hiç olmadığından, tanecik kabarcığa tutunamamakta ve sonuç olarak batmaktadır [25].

Katı faz ekstraksiyonu analitin sorbent üzerinde sorpsiyonuna dayanmaktadır. Sorpsiyon, gazların ya da çözülmüş maddelerin bir katı ya da sıvı üzerinde tutunmasına dayanmaktadır ki adsorpsiyon, absorpsiyon, kemisorpsiyon ve kapiler yoğunlaşma mekanizmasıyla gerçekleşir. Adsorpsiyon; gaz veya çözülmüş maddenin katı veya sıvı materyal yüzeyine tutunması olayıdır. Absorpsiyon, gazların, buharların ya da çözülmüş maddelerin katı ya da sıvı faz içinde tutunmalarıdır. Kemisorpsiyon ise, gaz veya çözülmüş maddenin katı ya da sıvı tutucularında (sorbentlerde) kimyasal bileşik oluşturarak tutunmalarıdır. Kapiler yoğunlaşma; madde buharlarının katı tutucu gözenekleri (kapiler boşluklar) içinde sıvı faza dönüşmesidir [4].

Katı faz ekstraksiyonu metodu ile zenginleştirme genellikle kolon ile yapılmaktadır. Belirli miktardaki sorbent kolona yerleştirilir, çözelti kolondan geçirilir ve uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Bu yöntemin verimini çözeltinin pH'sı, akış hızı, çözelti hacmi, matriks iyonları ve elüent türü etki eder [5, 13, 26]. Elüsyon çözeltisinin metal içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS), vb. enstrümantal yöntemlerle tayin edilmektedir [7].

Katı faz ekstraksiyonu büyük hacimli çözeltilerde çalışma imkânı sunması, bağlı olarak az organik çözücü gerektirmesi, hızlı olması, örnek başına çok az miktarda katı faz gerektirmesi ayrıca akışa enjeksiyonlu sistemlerde kolay kombine edilmesi sebebiyle diğer yöntemlerden daha yaygındır. Silika jel, alümina, aktif kömürler, sentetik iyon değiştiriciler, gözenekli organik polimerler, kompleks oluşturan sorbentler, selüloz, kitin gibi doğal polimerler, fuller toprağı modifiye silika jeller en çok bilinen sorbent maddelerdir [27-33].

Polistiren-divinilbenzen kopolimerleri (amberlite XAD-1, amberlite XAD-2, amberlite XAD-4, choromosorb-102, bio-rad SM-2, SM-4), poliüretan köpükleri,

poli(klorotrifloroetilen) reçinesi sorpsiyon yönteminde kullanılan gözenekli polimerlerdir. Polistiren-divinilbenzen kopolimerleri kompleksleştirici olmadığında metal iyonlarını tutamadığından dolayı, numune çözeltisine uygun kompleksleştirici ilave edilerek sorpsiyon yapılır.

Kompleks oluşturan adsorbanlar şelat reçineleri, fonksiyonel grup bağlı silika jeller, kompleksleştirici doldurulmuş silika jeller ve kompleksleştirici doldurulmuş anyon değişim reçineleri olarak sınıflandırılır. Şelat reçineleri oksijen, kükürt, azot ve fosfor ligand atomlarını içermektedir. [34].

2.2. Silika Jel ve Modifiye Edilmesi

Silisyum yer kabuğunun yaklaşık % 28 ini oluşturur ve doğada oksijenden sonra en fazla bulunan elementtir. Silisyum doğada serbest olarak bulunmayıp, kuvars (SiO_2), çeşitli silikat ve aluminosilikat bileşikleri halinde bulunmaktadır. Elementel silisyum, SiO_2 nin kok kömürü ile kızdırılarak indirgenmesiyle, karpit veya alüminyum ile indirgenmesi ile veya SiCl_4 ün bir metal ile indirgenmesiyle elde edilir [35].

Silisyumun bilinen tek oksidi (SiO_2) silisyum dioksit veya silis olarak isimlendirilir. Saf silis, doğada ve oda sıcaklığında kuvars şeklinde kristal yapıdadır. SiO_2 deki her bir silisyum dört oksijen atomu ile çevrili olup, her oksijen atomu da aynı zamanda bir diğer silisyum atomuna bağlıdır [35].

Silika jel, jel halinde kütleleşmiş ortalama %4 su içeren silis'tir [35]. Silika jelin yüzey alanı $100\text{-}850 \text{ m}^2/\text{g}$ arasındadır. Ticari silika jel sorbent materyalleri mezogözenekli olup, gözenekleri genellikle 20 \AA 'dan daha büyüktür [36].

Silika jelin adsorpsiyon yeteneği çok iyi olduğundan özellikle tehlikeli maddelerin (nitrogliserin, asitler, bazlar v.b.) taşınmasında, imalinde, katalizörlerin ve katalizör dayanaklarının üretiminde kullanılır [35].

Silika jel en fazla kullanılan desikanttır. Çünkü su tutma kapasitesi ağırlıkça % 40 gibi oldukça büyük olmasının yanında zeolitlere göre daha düşük sıcaklıklarda rejenere edilebilir [36]. Silika jelin su adsorplama kapasitesinin yüksekliği çok tabakalı adsorpsiyon ile açıklanabilir. İkinci ve üçüncü tabakadaki adsorplanmış su zayıf olarak tutunur ve silika jelin 120 °C ye ısıtılması ile kopar. Birinci tabakadaki su daha kuvvetli tutunur ve silika jelin ancak 150-200 °C ye ısıtılması ile kopar [37, 38]. Diğer taraftan amorf silikalar adsorbent olarak kullanılmasının yanında ultrafiltrasyon membran sentezi için, katalizör olarak ve nanomateryaller için destek malzemesi olarak kullanılır [39].

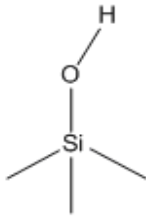
Silika jelin ısıtılmasıyla adsorplanmış suyun buharlaşmasından (dehidrasyon) sonra -OH grupları kopar ki buna dehidroksilasyon denir [40].

Günümüzde silika jelin üretimi Patrick prosesiyle yapılmaktadır. Bu proseste yıkanıp temizlenmiş kum sodyum karbonat ile 700°C sıcaklıkta muamele edilerek sodyum silikat elde edilir. Sodyum silikat çözeltisi ile hidroklorik asit reaksiyona sokulur ve silisik asit oluşur. İki mol silisik asitten bir mol su çıkması şeklinde yürüyen reaksiyonlar sonucu polimerik silisik asit oluşur. Reaksiyonların devam etmesi sonucu polimer büyüyerek kümeler oluşturur. Böylece çözelti jelleşmeye başlar. Oluşan jeller dinlenmeye bırakılır. Sonra yıkanır, kurutulur ve istenilen büyüklükte öğütülür. Silika jelin üretiminde reaksiyon sıcaklığı, jelleşme anında reaksiyon karışımının pH sı, oluşan jelin yıkanma ve öğütülme şartları gibi faktörler elde edilen silika jelin gözenek çapını, gözenek hacmini, yüzey alanını, tanecik büyüklüğünü etkiler [6, 37, 41].

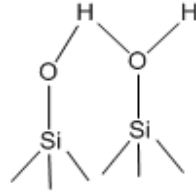
Büyük yüzey alanlı aktif silika yüzeyi adsorpsiyon ve iyon değişiminde büyük öneme sahiptir [42]. Silika veya modifiye edilmiş silikanın dış yüzeyinin direk ölçümünü içeren tek metot atomik kuvvet mikroskopudur (AFM). AFM ölçümü özel bir proba yüzeyin taranmasına dayanır. Yüzeyde oksijen atomlarıyla siloksan gruplarının ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) veya silanol gruplarının ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) birkaç oluşumu söz konusudur.

Silanol grupları serbest silanol grupları olarak izole halde bulunabilir ki bu durumda yüzey silisyum atomları geniş hacimli yapısı içinde üç bağ yapar ve dördüncü OH grubu serbest haldedir. İkinci türü visinal (komşu) veya köprülenmiş silanol grubuyken (yani iki izole edilmiş silanol grubu iki farklı silisyum atomuna bağlanmış ve H bağlarıyla köprülenmiş), silanollerin üçüncü tipi de geminal silanol olarak bilinir ve o da silisyum atomuna iki hidroksil grubunun bağlanmasını içerir (Şekil 2.1) [42].

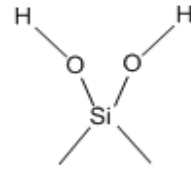
izole edilmiş silanol



visinal(komşu)silanol



geminal silanol



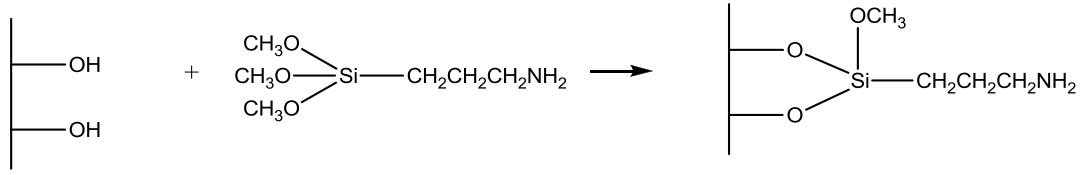
Şekil 2.1 Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları

Silika jel yüzeyinde bulunan silanol gruplarının sahip olduğu reaktivite sayesinde basit eliminasyon reaksiyonuyla modifiye edilebilir. Bu amaçla çeşitli reaksiyonlar vardır. [38, 41]. Yüzeydeki silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) grupları modifikasyonla ($\equiv\text{Si-O-Si-R}$) grubuna dönüşerek organik grup kovalent bağla silika yüzeyine bağlanmaktadır. Modifikasyon için yaygın olarak silan kapling ajanları kullanılmaktadır ki bunlar değişik fonksiyonel grup taşıyan kloro silanlar ya da alkoksi silanlar olarak ikiye ayrılabilir. Yaygın olarak kullanılan silan bileşikleri Tablo 2.1 de gösterilmektedir.

Silika jel ile silan bileşiği arasındaki reaksiyon orta sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Örneğin çok yaygın olarak kullanılan silan bileşiği olan 3-aminopropiltrimetoksisilan ile silika jel arasındaki reaksiyon $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ de gerçekleşmektedir ve reaksiyon Şekil 2.2 de gösterilmiştir [36].

Tablo 2.1. Silika jelin modifikasyonu için bazı silan bileşikleri [36]

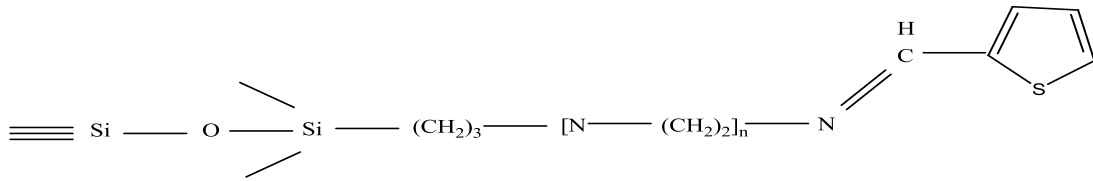
Klorosilanlar:	<p>Triklorosilan, Cl_3SiH</p> <p>Metiltriklorosilan, Cl_3SiCH_3</p> <p>Dimetildiklorosilan, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$</p> <p>Trimetilklorosilan, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$</p> <p>Propiltriklorosilan, $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$</p> <p>Oktiltriklorosilan, $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$</p> <p>Oktadesiltriklorosilan, $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$</p>
Alkenilsilanlar:	<p>Vinilrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$</p> <p>Metasroloksi propilrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$</p>
Arilsilan:	Fenilrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiC}_6\text{H}_5$
Epoksifonksiyonel silan:	3-Glisidoksi propiltrimetoksisilan $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$
N-Fonksiyonel silanlar:	<p>3-Aminopropilrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$</p> <p>3-Aminopropildietoksimetilsilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$</p> <p>3-Aminopropiletoksidimetilsilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$</p> <p>Siyanopropiltrimetoksisilan $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$</p> <p>Hekzametildisilazan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$</p>
S-Fonksiyonel silanlar:	<p>3-Merkatopropilrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$</p> <p>Kloropropilrietoksilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$</p>



Şekil 2.2. Silika jelin 3-aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu

2.3. Schiff Bazı ile Zenginleştirilmesi Konusunda Yapılmış Çalışmalar

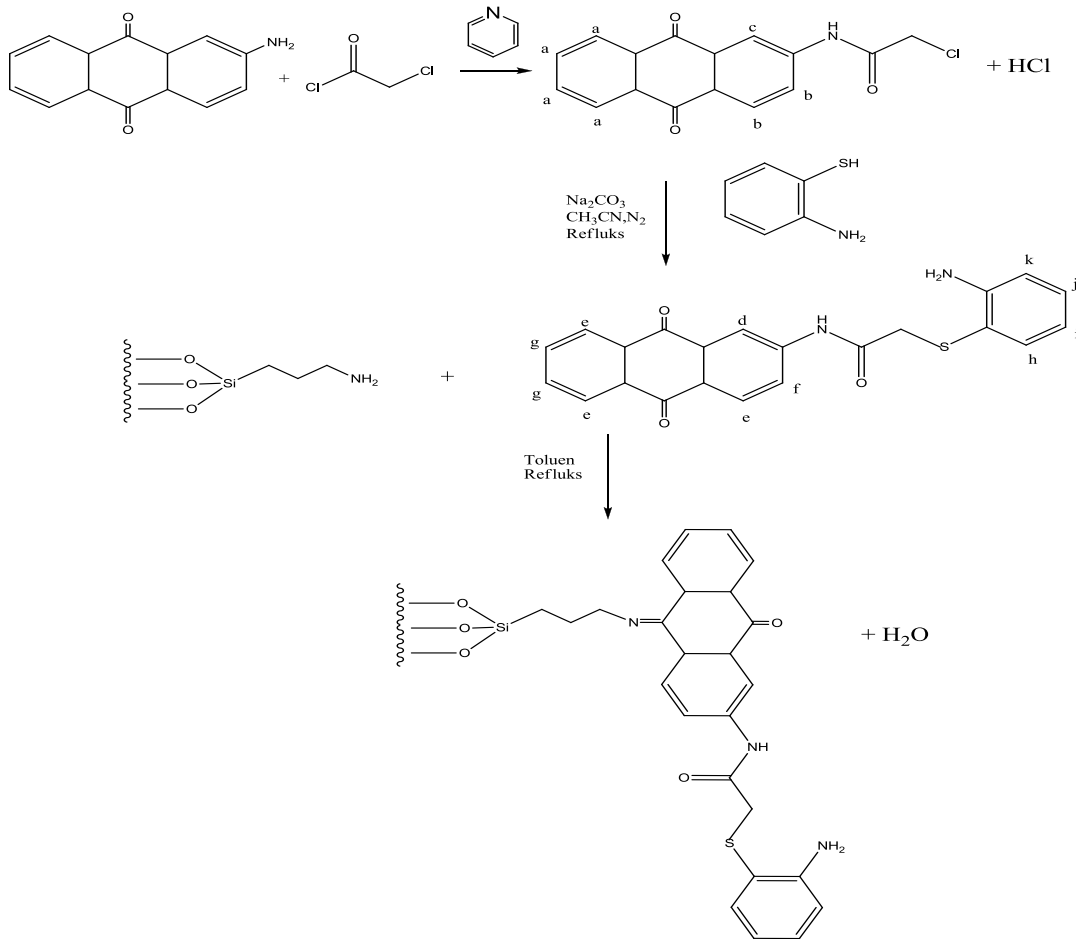
Soliman ve arkadaşları Hg (II)'nin seçici olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni katı faz ekstraktörleri geliştirmişlerdir. Üç yeni katı faz ekstraktörü sentezlemek için 2- tiyofenkarboksialdehite, silika üzerine sabitlenmiş monoamin, etilendiamin ve dietilentriamine basit bir schiff bazı reaksiyonu ile bağlanmıştır (Şekil 2.3). Bu fazların çözelti pH'ı ve karıştırma süresi gibi fonksiyonlara bağlı olarak Ca (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Pb (II)' ye nazaran Hg (II)'ye karşı daha seçici olduğu gözlenmiştir. Faz I kullanılarak Hg (II)'nin geri kazanımı sırasıyla pH 1 ve 2'de 2.0 mmol g⁻¹ (log Kd 6.6), pH 3.0'te 1.8 mmol g⁻¹ (log Kd 4.25), pH 5.0'te 1.6 mmol g⁻¹ (log Kd 3.90) ve 8 de 1.08 mmol g⁻¹ (log Kd 3.37) olarak belirlenmiştir. Optimum pH 2 olarak seçilmiştir. Zenginleştirme faktörünün 1000 olduğu durumda Hg(II) için tayin sınırı (3σ) 4.75 pg/mL olarak belirlenmiştir [43].



Şekil 2.3 Alifatik aminler-2-tiyofenkarboksialdehit schiff bazları bağlı silika jelin yapısı

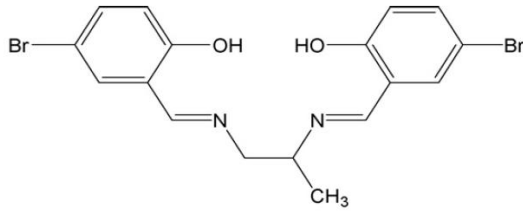
Ngeontae ve arkadaşları tarafından aminotiyoantrakinon ile kimyasal bağlı silika jel (Şekil 2.5) sentezlenek ve karakterize edilmiştir. Modifiye edilen silikanın metal adsorbsiyon özelliği Pb (II), Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cd (II) iyonları ile incelenmiş, konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Yapılan çalışmada Pb (II), Cu (II) ve Cd (II) ekstraksiyonu için pH >3, Ni (II) ve Co (II) ekstraksiyon için pH>4 olarak seçilmiştir. Langmuir adsorbsiyon izoterminden Pb (II), Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cd (II) iyonları için modifiye silika jelin adsorpsiyon kapasitesi 0.56, 0.30,

0.15, 0.12 ve 0.067 mmol/g bulunmuştur. Akış hızı 2.5 mL/dak. olarak çalışılmış ve adsorblanan metaller %1 HNO₃ ile elue edilmiştir. 10, 100 ve 1000 mg/L Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻ varlığında herhangi bir girişim olmadığı gözlenmiştir. Metodun tayin limiti sırasıyla Pb (II), Cu (II), Ni (II), Co (II) ve Cd (II) için 22.5, 1.0, 2.9, 0.95, 1.1 µg/L olarak belirlenmiştir [44].



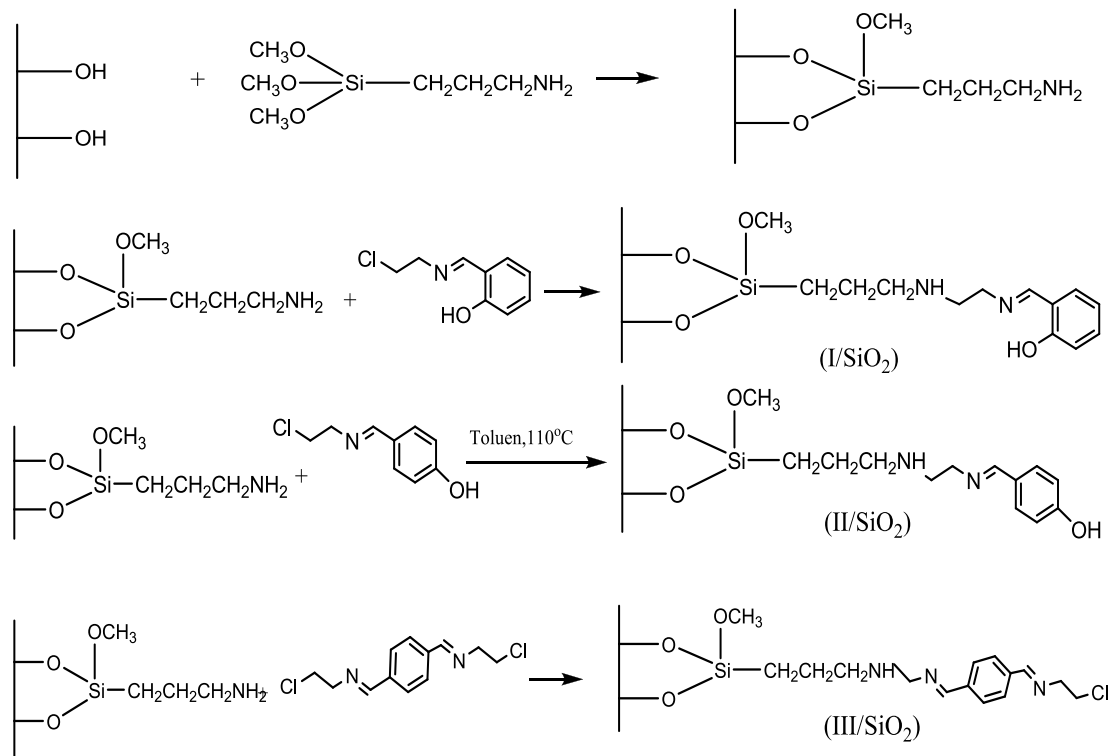
Şekil 2.4. Aminotiyoantrakinon bağlı silika jelin sentezi

Fathi ve arkadaşları tarafından bis(5-bromo-2-hidroksibenzaldehit)-1,2-propandiimin maddesi 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ve 1,2- propandiimin maddelerinin etanol içindeki reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 2.6). Bu ligand bakır (II) nin eser miktarının okdadesil silika disk ile zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimine etki eden parametreler olan numune çözeltisinin pH'ı, Schiff bazının miktarı, elüsyon çözeltisinin hacmi ile numune ve eluentin akış hızı olarak belirlenmiştir. Kullanılan metodun sırasıyla tayin limiti ve konstantrasyon faktörü 2.4 ng/L ve 400 den büyüktür. Çalışmada FAAS kullanılmıştır. [45].



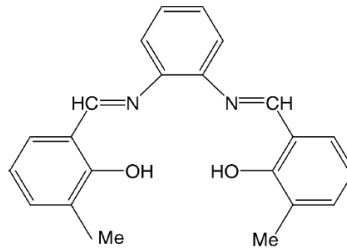
Şekil 2.5. Bis(5-bromo-2-hidroksibenzenaldehyt)-1,2-propandiiminin yapısı

Kurşunlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada üç schiff bazı ligandları ve onların kompleksleri sentezlenmiş ve IR, TGA ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Silika jel sırasıyla schiff bazı türevleriyle uygun metodlar kullanılarak (3-aminopropil)trimetoksisilan (APTS) ile silanlanmadan sonra (E)-2-[(2-kloroetilimino)metil]fenol, (E)-4-[(2-kloroetilimino)metil]-fenol ve N,N'-[1,4-fi(E)metiliden]bis(2-kloroetanamin)ile modifiye edilmiştir (Şekil 2.6). Yüzeysel modifikasyonun karakterizasyonu aynı şekilde IR, TGA ve elementel analiz ile yapılmıştır. İmmobilize yüzeyler Co (II) ve Ni (II) sorpsiyonu için kullanılmıştır. Çözeltide kalan Co (II) ve Ni (II) konsantrasyonları AAS ile ölçülerek belirlenmiştir [46].



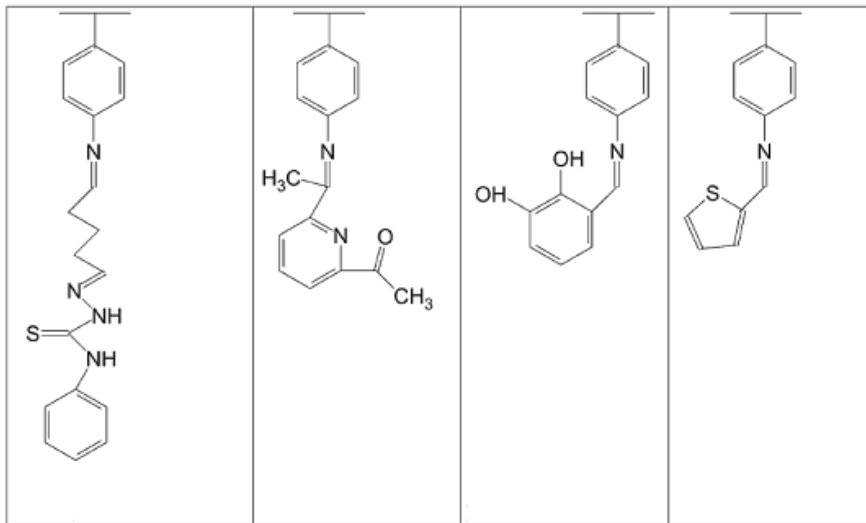
Şekil 2.6. Çeşitli schiff bazları bağlı silika jellerin yapıları

Khorrani ve arkadaşları doğal sulardaki nikelin schiff bazı (Şekil 2.7) ile modifiye edilmiş oktadesil silika membran disk üzerindeki sorpsiyonundan sonra elüe edilerek FAAS ile tayini üzerine çalışmışlardır. Membranda tutulan nikel 2×5ml 0.5M HNO₃ ile elüe edilmiş ve FAAS ile 232 nm’de ölçülmüştür. Ekstraksiyonun verimi için elüent türü ve nikelin diskten sıyrılması için en düşük elüent miktarı, pH, numune solüsyonu ve elüent akış hızı, schiff bazı miktarı, matris iyonlarının etkisi ölçülmüştür. 3 mg schiff bazı ile modifiye edilmiş membran diskin maksimum kapasitesi 146±4 µg Ni⁺² olarak hesaplanmıştır. Tayin limiti 30 ng/L ve zenginleştirme katsayısı 250 olarak elde edilmiştir [47].



Şekil 2.7. N,N'-bis(3-metilsalisiliden)ortofenilendiaminin yapısı

Kara ve arkadaşları Amberlit XAD kopolimerini önce nitrolayıp sonra da amine indirgedikten sonra çeşitli organik aldehit bileşikleri ile çeşitli schiff bazlarını immobilize etmişlerdir (Şekil 2.8). Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, U and Zn elementlerinin zenginleştirilmesini akışa enjeksiyon yöntemi kullanarak ICP-MS cihazıyla çalışmışlardır [48].



Şekil 2.8. Çeşitli schiff bazları immobilize edilmiş XAD reçinelerinin yapısı

2.4. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada literatürde bulunmayan N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jel sentezlenerek Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) elementlerinin zenginleştirilme şartları araştırıldı. Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının sentezlenen modifiye silika jel üzerinde adsorpsiyonu incelendi. Ayrıca Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının ağır metal iyonlarından ayrılması kolon yöntemiyle araştırıldı. Sonuçta geliştirilen yöntem, çeşitli su numunelerinden Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının tayini amacıyla kullanıldı.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Cihaz ve Kimyasallar

Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) metal iyonlarının konsantrasyon tayinleri Shimadzu marka AA-6701F model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapıldı. Yakıt olarak hava-asetilen karışımı kullanılan alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde çalışılan elementin ölçüm koşulları Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışılan element için aletsel parametreler

Element	Dalga boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı (L/dak.)
Cu	324,8	0,5	6	1,8
Ni	232,0	0,2	12	2,2
Cd	228,8	0,5	8	1,8
Zn	213,9	0,5	8	2,0

Schott marka CG 840 model pH metre çözeltilerin pH ölçümlerinde kullanıldı.

Saf ve modifiye silika jellerin infrared spektrumları KBr pelletleri hazırlanarak Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR-ATR spektrofotometresi ile Balıkesir Üniversitesinde alındı.

Ayrıca modifiye silika jellerde karbon, hidrojen ve azot elementel analizleri LECO, CHNS-932 cihazıyla ODTÜ Merkezi Lab.'da yapıldı.

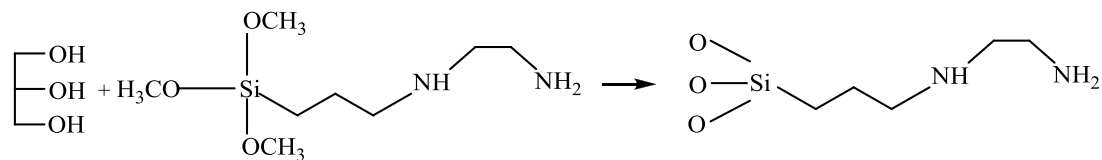
Çözeltinin kolondan uygun hızlarda geçirilmesini sağlamak için Cole-Parmer Instrument Co. tarafından üretilmiş peristaltik pompa kullanıldı.

Deneysel çalışmalarda analitik saflıktaki tuzlar, asitler ve bazlar ile deiyonize su kullanıldı. Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının çalışma çözeltileri, 1000 mg/L konsantrasyondaki Merck tarafından üretilen AAS standart çözeltilerinden günlük olarak hazırlandı.

Silika jel ve [3-(2-aminoetilamino) propil]trimetoksisilan] Merck marka olup herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Etanol, dietileter ve toluen gibi organik çözücüler Merck marka olup saflaştırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı. Etanolün saflaştırılması için bir litre etanol içine magnezyum ve iyot katılarak rengi beyaz olana kadar kaynatıldıktan sonra destillendi. Toluene ve dietileter kurutulması amacıyla fosfor pentaoksit üzerinden destillendi [49,50].

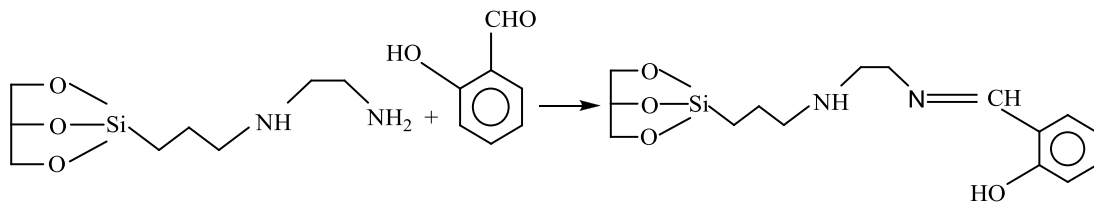
3.2. Modifiye Silika Jelin Sentezi

5 g silika jel 6 M HCl de 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı, daha sonra süzülerek deiyonize saf su ile yıkama suyunda klor gelmeyinceye kadar yıkandı. Klorun gelip gelmediği seyreltik gümüş nitrat çözeltisiyle kontrol edildi. Yıkanan silika jel 24 saat 150 °C de kurutuldu. 30 mL saflaştırılmış ve kurutulmuş olan toluen içine 5 gram kuru silika jel konuldu ve üzerine 5 mL 3-(2-aminoetilamino) propil]trimetoksisilan ilave edilerek yirmi dört saat azot atmosferinde refluks edildi. Elde edilen ürün olan 3-(2-aminoetilamino) propil bağlı silika jel süzüldü ve sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkandı. 60 °C de 6 saat kurutuldu. Burada oluşan reaksiyon Şekil 3.1.'de gösterildi.



Şekil 3.1. 3-(2-aminoetilamino) propil bağlı silika jelin sentezi

N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jelin sentezi için, 3-(2-aminoetilamino) propil bağlı silika jelin 3 gramı 30 mL etanol içine konularak üzerine 0,754 g (6.18 mmol) salisil aldehit ilave edildi. Karışım 16 saat süreyle yavaşça karıştırılarak Ar atmosferinde refluks edildi. Reaksiyon sonunda karışım sıcak olarak süzöldü. Ürün etil alkolle yıkama sularında sarı renk gelmeyinceye kadar yıkandı. Daha sonra aseton ve dietileter ile yıkanan ürün vakumda 40 °C de kurutuldu. Elde edilen ürün sarı renklidir. N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jelin sentez reaksiyonu Şekil 3.2 de gösterilmiştir.



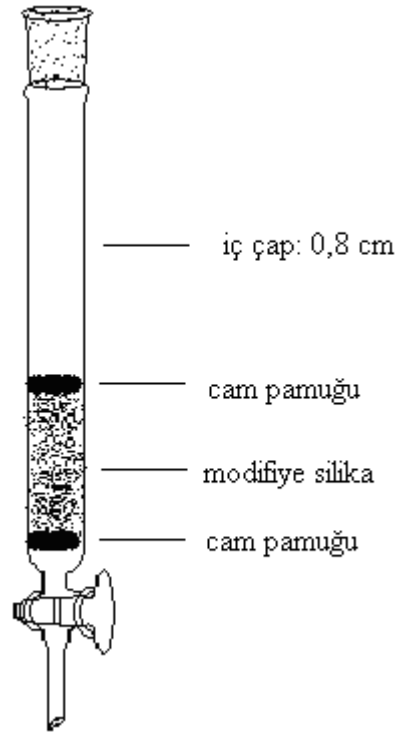
Şekil 3.2. N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jelin sentez reaksiyonu

3.3. Zenginleştirme Deneyleri

Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının zenginleştirilmesi kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi ile yapıldı. Bir tarafı şilifli diğer tarafı musluklu olan 8 mm iç çapında 15 cm uzunluğunda cam kolon kullanıldı. Kolonun şilifli olan üst kısmına geçirilecek çözeltinin konulacağı bir balon takıldı. Kolonun içine silika jeli tutması için cam pamuğu yerleştirildi ve bunun üzerine de 0,3 g modifiye silika jel konuldu. Silika jelin stabilizasyonunu ve çözeltinin düzenli geçişini sağlamak için silika jelin üzerine yine çok az miktarda cam pamuğu konuldu. Kolon düzeneği Şekil 3.3 de gösterildi.

Kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi ile bakır (II), nikel (II), kadmiyum (II) ve çinko (II) iyonlarının hepsi beraber aynı çözeltide zenginleştirildi. Zenginleştirme çalışmalarında pH, elüent, akış hızı, çözelti hacmi ve matriks iyonlarının etkileri incelendi. Çözelti pH'sının geri kazanıma etkisini incelemek için 0,2 mg/L konsantrasyonunda Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarını içeren 50 mL hacminde ve değişik pH'larda çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi ve 10 mL hacminde 0,25 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Daha sonra AAS ile her metal iyonunun konsantrasyonu ölçölerek % Geri Kazanım

verimleri hesaplandı. Diğer faktörlerin etkilerini incelerken pH 8,0 olarak çalışılırken incelenen faktörler değiştirildi. Nikel (II) çözeltilerinin pH'ları amonyak-amonyum asetat tamponuyla ya da HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlandı. Her bir zenginleştirme deneyi üç kere çalışılarak sonuç olarak ortalamaları ve standart sapmaları verildi. Yapılan çalışmalarda % geri kazanım (%R) değeri 2.1 eşitliği ile hesaplandı.



Şekil 3.3. Elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan kolon

Optimum şartlarda yapılan çalışmalar; 0,2 mg/L konsantrasyonunda Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarını içeren ve pH sı 8,0'a 10 mL amonyak-amonyum asetat tampon çözeltisi katılarak ayarlanmış 50 mL hacminde numune 7 mL/dakika akış hızında kolondan geçirilerek 10 veya 5 mL 0,25 M HCl ile elüe edilerek yapılmıştır. Kör (blank) numune aynı şartlarda metal iyonları katılmaksızın çalışıldı. Sentetik deniz suyu numunesinde, Ontario göl suyunda ve diğer su numunelerinde yapılan zenginleştirme deneyleri yine optimum şartlar kullanılarak çalışıldı.

3.4. Sentetik Deniz Suyu

Sentetik deniz suyu 10500 mg/L Na⁺, 1350 mg/L Mg⁺², 400 mg/L Ca⁺², 380 mg/L K⁺ iyonlarını içerecek şekilde bu metallerin klorür tuzlarından hazırlandı [51]. Sentetik deniz suyunun 50 mL lik kısmına değişik miktarlarda Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonları ilave edildikten sonra, 10 mL amonyak-amonyum asetat tamponu ilave edilerek pH sı 8,0 a ayarlanmış, 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilmiş ve 10 mL 0,25 M HCl ile elüe edildi. Alevli AAS ile elüat çözeltisindeki Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının konsantrasyonu ölçüldü.

3.5. Göl Suyu

Çalışmalarda sertifikalı referans madde olan ve LGC Limited (İngiltere)'den temin edilen, eser elementlerin katılmış olduğu Ontario göl suyu (NWTMDA-54.4) kullanılmıştır. Bu amaçla 20 mL su numunesi üzerine 10 mL amonyak amonyum asetat tamponu ilave edilerek pH sı 8,0 e ayarlanmış, 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilmiş ve 10 mL 0,25 M HCl ile elüsyon yapılmıştır. Alevli AAS ile Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının konsantrasyonu ölçülmüştür.

3.6. Nehir, Dere ve Kaynak Suları

Su numuneleri 1,0 L hacminde alınmış ve derhal 1,0 mL derişik nitrik asit katılarak asitlendirilmiştir. 0,45 µm membran filtreden süzülen su numuneleri optimum şartlarda zenginleştirilerek Alevli AAS ile Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının konsantrasyonu ölçülmüştür. Bu amaçla 150 mL su numunesi üzerine 10 mL amonyak amonyum asetat tamponu ilave edilerek pH sı 8,0 e ayarlanmış, 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilmiş ve 5 mL 0,25 M HCl ile elüsyon yapılmıştır. AAS ile ölçüm yapılarak Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) konsantrasyonları tayin edildi.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

4.1. Modifiye Silika Jellerde Elementel Analiz

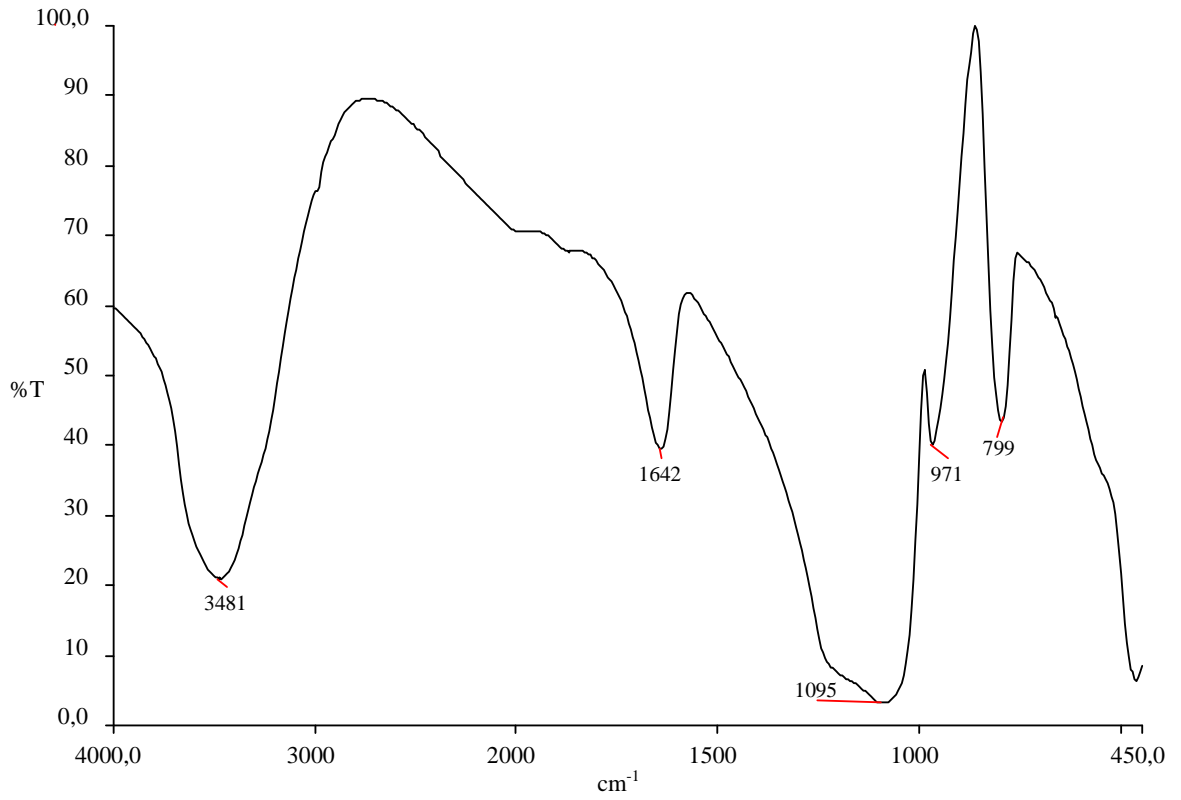
Modifiye silika jel materyalinde elementel analiz cihazı ile karbon, azot ve hidrojen elementleri tayin edildi. Yapılan çalışmalar sonunda her iki modifiye silika jelde karbon, azot ve hidrojen elementlerinin elde edilen ağırlıkça yüzde değerleri Tablo 4.1 de verildi.

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

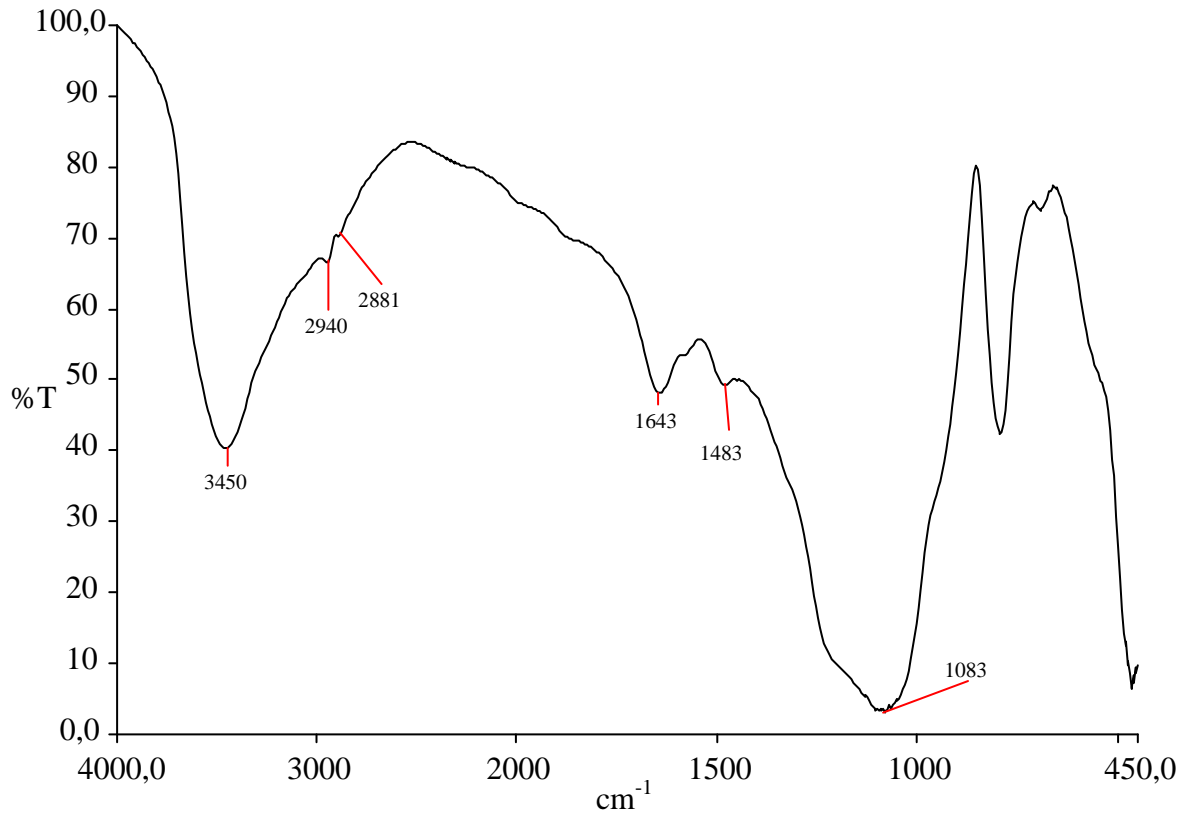
Madde	% Karbon	% Hidrojen	% Azot
3-(2-aminoetilamino) propil bağlı silika jel	7,36	2,00	2,72
N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jel	14,45	2,24	2,82

4.2. Silika Jellerin İnfrared Spektrumları

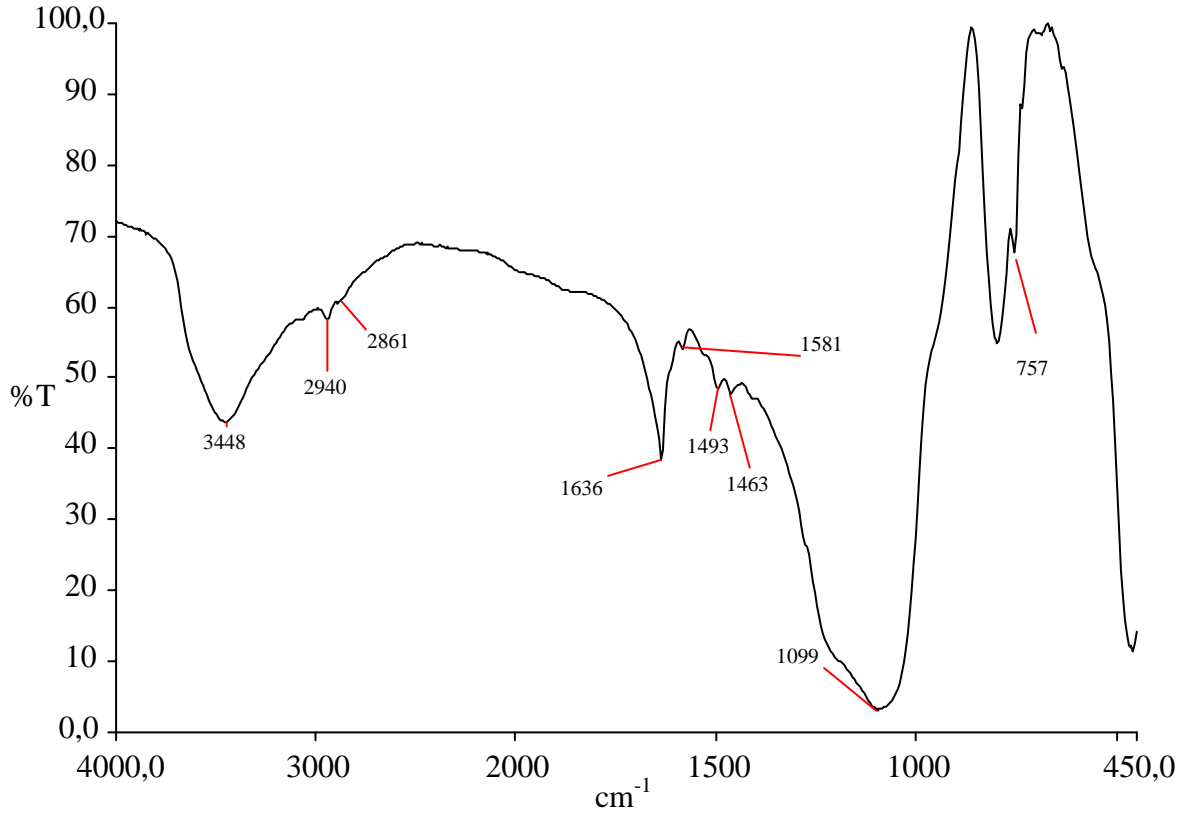
Saf silika jel, 3-(2-aminoetilamino) propil ve N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jellerin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te gösterildi. Saf silika jelin spektumunda 3481 ve 1642 cm^{-1} de OH pikleri, 1095 cm^{-1} de ise Si-O-Si pikleri görülmektedir. 3-(2-aminoetilamino) propil bağlı silika jelin spektrumunda ise saf silika jellerin piklerine ilaveten 2940 ve 2881 cm^{-1} 'de C-H gerilme titreşimleri ile 1483 cm^{-1} C-H ve N-H deformasyon pikleri gözlenmektedir. Ayrıca N-H gerilimleri silika yapısındaki OH gerilimlerinin altında kaldığından spesifik olarak gözlenmemektedir.



Şekil 4.1. Saf silika jelin FT-IR spektrumu



Şekil 4.2. 3-(2-aminoetilamino) propil bağlı silika jelin FT-IR spektrumu



Şekil 4.3. N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jelin FT-IR spektrumu

N-(2-aminoetil) salisilaldimin bağlı silika jelin spektumunda ise yine 1636 cm^{-1} 'de C=N gerilimi ile 2940 ve 2861 cm^{-1} 'de C-H gerilme titreşim pikleri gözlenmektedir. 1581 cm^{-1} 'de aromatik C=C-H deformasyon, 1493 - 1463 cm^{-1} aralığında ise C-C-H ve N-H deformasyon pikleri görülmektedir.

Saf ve 3-(2-aminoetilamino) propil bağlı silikadaki sırasıyla 1642 ve 1643 cm^{-1} 'deki piklerdeki değişim, bu iki yapıdaki hidrojen bağlarının modifikasyon sonunda değişmesinden kaynaklandığı düşünüldü. Schiff bazının oluşumunda ise hidrojen bağlarının etkinliğinin azaldığı, bununla birlikte C=N geriliminin 1636 cm^{-1} keskin bir pik olarak ortaya çıktığı tespit edildi.

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

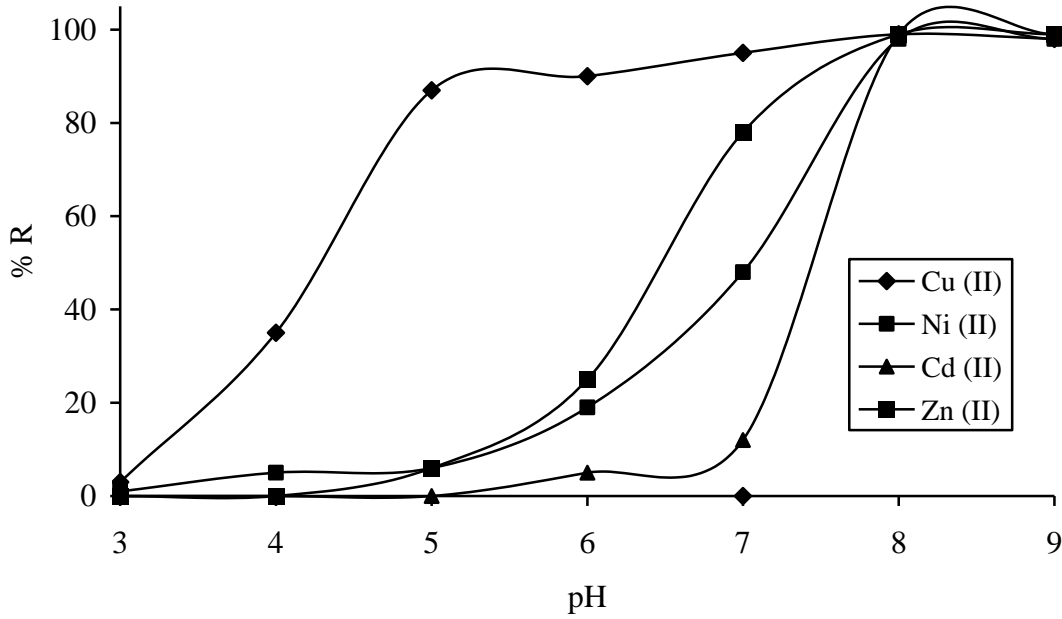
4.3. Modifiye silika jel ile Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) Zenginleştirme Çalışmaları

4.3.1. pH'nin etkisi

Modifiye silika jel ile Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının zenginleştirilmesinde pH'nin etkisini incelemek amacıyla 0,2 mg/L konsantrasyonda ve 50 mL hacminde değişik pH'larda bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek silika jel üzerinde adsorplanan ağır metal iyonları 10 mL hacminde 0,25 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Elde edilen elüatlar 10 mL'lik balon jöjede toplandı ve AAS ile ölçüm yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verildi ve Şekil 5.4'de gösterildi.

Tablo 4.2. pH'nin Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

pH	Geri Kazanım (%R)			
	Cu (II)	Ni (II)	Cd (II)	Zn (II)
3,0	3 ± 2	1 ± 1	0	0
4,0	35 ± 2	5 ± 2	0	0
5,0	87 ± 5	6 ± 3	0	6 ± 3
6,0	90 ± 4	19 ± 5	5 ± 2	25 ± 5
7,0	95 ± 2	48 ± 5	12 ± 2	78 ± 4
8,0	99 ± 2	98 ± 2	99 ± 3	99 ± 3
9,0	98 ± 2	98 ± 3	99 ± 3	99 ± 4



Şekil 4.4. Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımının pH ile değişimi

Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımının çözelti pH sı ile değişimi sonuçları incelendiğinde; bakır (II) iyonlarının pH=7 den ve diğer metal iyonların ise pH=8 den büyük olması durumunda kantitatif geri kazanımlar elde edildiği görülmektedir. Daha düşük pH larda ise geri kazanım verimleri hızla düşmektedir. Bu sonuçlardan Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için optimum pH olarak 8,0 seçildi ve bundan sonraki çalışmalarda optimum pH olarak kullanıldı.

4.3.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi

Kolonda modifiye silika jelde adsorplanan Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarını daha küçük hacimdeki bir çözeltiye almak amacıyla değişik hacim ve konsantrasyondaki HCl ile HNO₃ çözeltileri denendi. 50 mL hacminde 0,2 mg/L konsantrasyonda ve pH sı 8,0 e tamponlanmış olan bir seri çözelti hazırlanarak 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan metal iyonları değişik konsantrasyondaki ve hacimdeki HCl ve HNO₃ çözeltileri ile elüe edildi ve uygun

bir balon jodede toplandı. Ele geçen çözeltilerin analizleri sonucunda geri kazanım verimleri hesaplanarak Tablo 4.3 de verildi.

Tablo 4.3 Elüsyon çözeltilisinin Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Elüent	Elüent Hacmi (mL)	Geri Kazanım (%R)			
		Cu (II)	Ni (II)	Cd (II)	Zn (II)
0,10 M HCl	10	98 ± 2	92 ± 4	96 ± 5	102 ± 2
0,25 M HCl	10	99 ± 1	98 ± 1	99 ± 2	99 ± 2
0,50 M HCl	10	98 ± 2	98 ± 4	97 ± 2	97 ± 2
0,5 M HNO ₃	10	98 ± 3	94 ± 4	94 ± 4	98 ± 2
0,1 M HCl	5	87 ± 4	72 ± 3	102 ± 2	83 ± 4
0,25 M HCl	5	96 ± 2	95 ± 3	101 ± 2	97 ± 2

Tablo 4.3 de verilen sonuçlar incelendiğinde 0,1 M HCl çözeltisinden 10 mL kullanıldığında bakır (II), kadmiyum (II) ve çinko (II) iyonları, 5 mL kullanıldığında ise sadece kadmiyum (II) iyonları kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir. 0,25 M HCl çözeltisinin 5 ve 10 mL lik hacimleri ile çalışılan tüm metal iyonları için kantitatif geri kazanım elde edilmektedir. Diğer taraftan daha derişik konsantrasyondaki HCl ve HNO₃ çözeltilerinin her ikisi ile de kantitatif geri kazanım verimleri elde edildiği görülmektedir. Fakat derişik asitlerin modifiye silikanın yapısını bozabileceğinden bu asitlerin elüent olarak uygun olmadığı düşünöldü. Optimum elüent olarak 5 ya da 10 mL hacmindeki 0,25 M HCl çözeltisi seçildi.

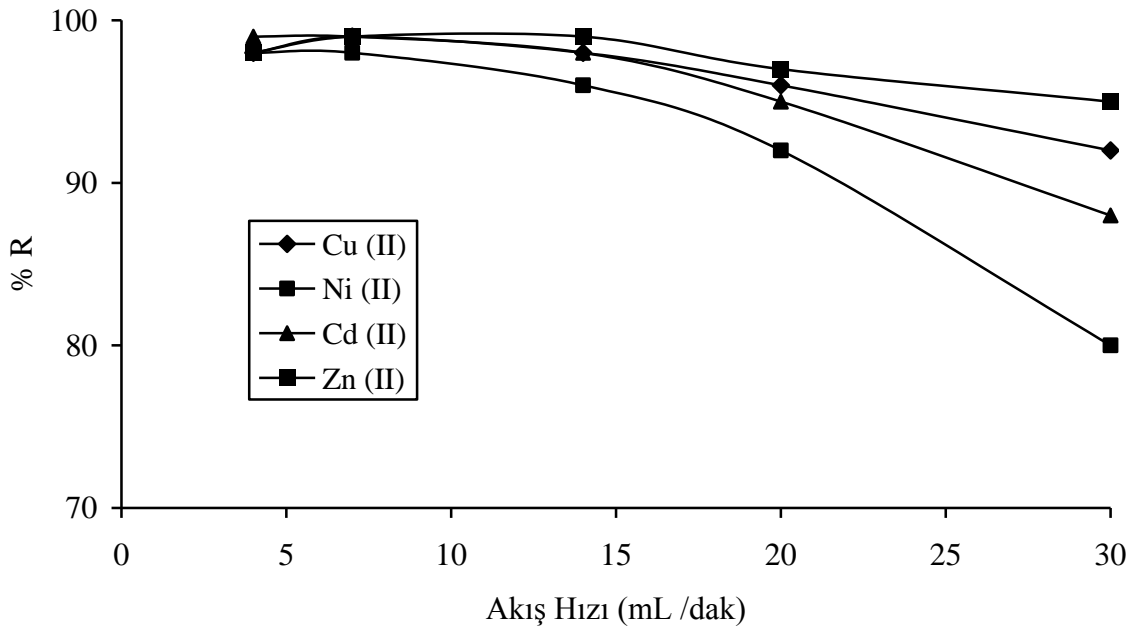
4.3.3. Akış hızının etkisi

Çalışma çözeltisinin kolondan akış hızının Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) nin adsorplanmasına etkisini incelemek amacıyla, 0,2 mg/L konsantrasyonda 50 mL hacminde pH sı 8,0 e tamponlanmış çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler değışik akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda modifiye silika jel üzerindedede adsorplanan

metal iyonları 10 mL hacmindeki 0,25 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Elüatlarda yapılan ölçümler sonunda geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 4.4 de verildi. Modifiye silika jelden çalışma çözeltilerinin geçiş hızına bağlı olarak geri kazanım yüzdesinin değişimi ise Şekil 4.5 de gösterildi.

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

Akış Hızı (mL/dak.)	Geri Kazanım (%R)			
	Cu (II)	Ni (II)	Cd (II)	Zn (II)
4	98 ± 5	98 ± 1	99 ± 3	98 ± 1
7	99 ± 1	98 ± 1	99 ± 2	99 ± 2
14	98 ± 1	96 ± 4	98 ± 2	99 ± 2
20	96 ± 3	95 ± 2	95 ± 2	97 ± 2
30	92 ± 2	80 ± 3	88 ± 2	95 ± 3



Şekil 4.5. Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımının akış hızı ile değişimi

Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) geri kazanımının akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının artması metal iyonlarının adsorplanmasını azalttığı, büyük akış hızlarında daha düşük % geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir. Fakat yine de 14 mL/dak. Yüksek akış hızında çalışılan bütün metal iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek verim elde etmek için 7 mL/dak. lik akış hızının uygun olacağı düşünüldü.

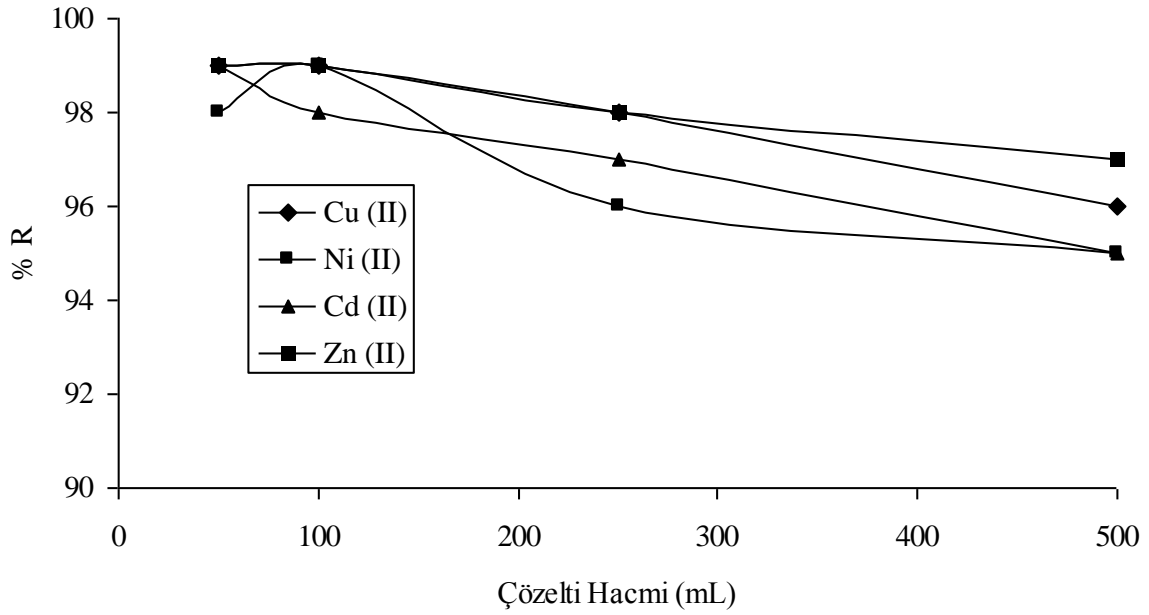
4.3.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi

Çözelti hacminin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının her birinden 0,010 mg içeren değişik hacimde pH sı 8,0' e tamponlanmış değişik hacimlerde çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek zenginleştirme yapıldı. Daha sonra, 10 mL hacmindeki 0,25 M HCl çözeltisi ile elüe edildi ve bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak elde edilen sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 4.5 de verildi.

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

Konsantrasyon (mg/L)	Hacim (mL)	Geri Kazanım (% R)			
		Cu (II)	Ni (II)	Cd (II)	Zn (II)
0,2	50	99 ± 1	98 ± 1	99 ± 2	99 ± 2
0,1	100	99 ± 1	99 ± 2	98 ± 2	99 ± 2
0,04	250	98 ± 3	96 ± 1	97 ± 1	98 ± 4
0,02	500	96 ± 3	95 ± 3	95 ± 3	97 ± 3

Aynı miktarda Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarını içeren farklı hacimdeki çözeltilerde elde edilen geri kazanım yüzde değişimleri Şekil 4.6 da gösterildi.



Şekil 4.6. Çözelti hacmi ile Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) geri kazanımının değişimi

Çözelti hacmi ile Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) geri kazanım değişimi sonuçları incelendiğinde, numune hacminin artmasıyla geri kazanım değerlerinin düşmekte olduğu görülmekte olup, fakat yine de 500 mL hacmindeki bir çözültiden her bir metal iyonunun kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir.

4.3.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi

Matriks iyonlarının Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla 50 mL hacminde her bir metalin 0,2 mg/L konsantrasyonda olduğu çözültiye değişik miktarlarda çeşitli tuzlar ilave edilerek bir seri çözülti hazırlandı. Ayrıca bu çözültülerin pH ları 8,0 e tamponlanarak 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonları 10 mL hacmindeki 0,25 M HCl ile elüe edilerek 10 mL lik balon jode toplandı. Bu çözültülerde AAS ile ölçüm yapılarak bulunan sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. İlave edilen katyonlara ve konsantrasyonlarına bağlı olarak değişen geri kazanım değerleri Tablo 4.6 da verildi.

Matriks iyonlarının Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) geri kazanımına etkisi sonuçları incelendiğinde; fosfat, nitrat, sülfat ve klorür gibi anyonlarla bazı alkali ve toprak alkali metallerin varlığında ağır metal iyonları kantitatif olarak zenginleştirilmiştir. Sentezlenen ve karakterize edilen modifiye silika jelin yüksek konsantrasyonda klorür ve diğer iyonları içeren deniz suyu ile göl, nehir ve atık su gibi numunelerden Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve AAS ile tayin edilmesi amacıyla kullanılabilceği anlaşılmaktadır.

Tablo 4.6 Matriks iyonlarının Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Matriks İyonu	Hazırladığı Bileşik	Konsantrasyonu (mg/L)	Geri Kazanım (%R)			
			Cu (II)	Ni (II)	Cd (II)	Zn (II)
Sodyum	NaCl	1000	98 ± 2	98 ± 2	97 ± 2	100 ± 2
		5000	97 ± 2	97 ± 2	97 ± 2	99 ± 4
		10000	97 ± 2	99 ± 1	96 ± 2	101 ± 3
Potasyum	KCl	1000	98 ± 3	98 ± 2	98 ± 2	97 ± 2
		2000	99 ± 1	98 ± 1	99 ± 1	99 ± 2
Kalsiyum	CaCl ₂	500	98 ± 4	97 ± 3	98 ± 4	98 ± 1
		1000	95 ± 3	97 ± 3	96 ± 1	98 ± 2
Magnezyum	MgSO ₄	500	99 ± 3	97 ± 2	98 ± 2	98 ± 5
		1000	99 ± 4	96 ± 3	96 ± 2	97 ± 5
Klorür	NaCl	10000	97 ± 1	97 ± 1	95 ± 3	102 ± 2
		20000	96 ± 4	96 ± 2	95 ± 3	99 ± 2
Nitrat	KNO ₃	1000	97 ± 3	96 ± 2	97 ± 2	98 ± 3
Sülfat	MgSO ₄	1000	98 ± 3	98 ± 2	97 ± 2	97 ± 2
Fosfat	K ₂ HPO ₄	1000	98 ± 2	97 ± 2	97 ± 1	98 ± 4

4.3.6. Optimum şartlarda geri kazanımın kesinliği ve gözlenebilme sınırı

Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının zenginleştirilmesi için optimum şartların; 7 mL/dak. çözelti akış hızı ve çözelti pH sınırı 8,0 olacağı, elüsyon çözeltisi olarak da 0,25 M HCl çözeltisinden 5 ya da 10 mL lik bir hacmin yeterli olacağı belirlendi. Optimum şartlarda geri kazanım veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla dokuz ayrı zenginleştirme yapılarak sonuçların bağıl standart sapmaları ve % 95 güven seviyesinde geri kazanım verimleri hesaplandı ve Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonları için sırasıyla % 99 ± 1 , 98 ± 1 , 99 ± 2 ve 99 ± 2 olarak bulundu.

Hazırlanan kolon 40-50 kez arda arda zenginleştirme çalışmalarında kullanılmıştır. Metal tutma ve elüsyon özelliklerinde bir değişiklik gözlenmemesine rağmen yaklaşık 50 kullanımdan sonra yeniden hazırlanmıştır.

Gözlenebilme sınırlarını tespit etmek amacıyla kör (blank) çözeltide AAS ile 20 defa ölçüm yapılarak bu ölçümlerin standart sapmaları hesaplandı. Gözlenebilme sınırı, standart sapmalarının 3 katına karşılık gelecek konsantrasyon olarak alınarak cihaza ait gözlenebilme sınırları (enstrümental gözlenebilme sınırı) hesaplandı. Geliştirilen yöntem ile elde edilen analitiksel gözlenebilme sınırı ise, cihaza ait gözlenebilme sınırının uygulanabilir zenginleştirme katsayısı olan 100'e bölünmesiyle elde edildi. Cu, Ni, Cd ve Zn elementlerinin enstrümental ve analitiksel gözlenebilme sınırları Tablo 4.7 de verildi [9,52,53].

Tablo 4.7 Cu, Ni, Cd ve Zn elementlerinin enstrümental ve analitiksel gözlenebilme sınırları

Enstrümental Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g/L}$)				Analitiksel Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g/L}$)			
Cu	Ni	Cd	Zn	Cu	Ni	Cd	Zn
24,5	33,3	11,8	9,8	0,2	0,3	0,1	0,1

4.4. Modifiye Silika Jelin Adsorpsiyon Kapasitesi

Modifiye silika jelin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla her bir metal iyonunun 50 mL hacminde ve pH sı 9,0 olan çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler ile 0,050 g modifiye silika jel, kapaklı erlen içine konularak 60 dakika süreyle 20 °C de çalkalandı. Bu işlemin sonunda süzülerek elde edilen çözeltide kalan metal iyonu AAS ile tayin edilerek modifiye silika jelin adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı ve Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonları için sırasıyla 21,1; 15,3; 14,5 ve 24,4 mg/g olarak bulundu.

4.5. Geliştirilen Yöntemin Uygulaması

Geliştirilen yöntemin geçerliliği standart referans madde olan su numunesi kullanılarak test edilmiştir. Bu amaçla LGC Limited (İngiltere)'den temin edilen ve eser elementlerin katılmış (spiked) olduğu Ontario göl suyu (NWTMDA-54.4) kullanılmıştır. Su numunesinden 20 mL alınarak optimum şartlarda zenginleştirme yapıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 5.7 de verildi. Elde edilen sonuçlar geliştirilen yöntem ile doğal su numunelerinde eser analizlerin zenginleştirilerek yapılabileceğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.8 Ontario göl suyu (NWTMDA-54.4) analiz sonuçları

Element	Cu	Ni	Cd	Zn
Verilen Değer (mg/L)	0,443 ± 0,037	0,337 ± 0,031	0,158 ± 0,017	0,537 ± 0,058
Bulunan Değer (mg/L)	0,455 ± 0,012	0,335 ± 0,015	0,160 ± 0,024	0,560 ± 0,035

Geliştirilen yöntemin performansı; ekleme ve geri kazanma çalışmaları ile sentetik deniz suyu ve musluk suyu kullanılarak test edildi. Musluk suyu analiz sonuçları Tablo 4.8 da, sentetik deniz suyu analiz sonuçları ise Tablo 4.9 da verildi.

Tablo 4.9. Musluk suyu analiz sonuçları (n=3, ± standart sapma, n.d.: ölçülemedi)

İlave Edilen Miktar (µg)	Bulunan Miktar (µg)			
	Cu	Ni	Cd	Zn
5	5,1 ± 0,1	5,0 ± 0,2	5,0 ± 0,1	5,5 ± 0,4
10	10,2 ± 0,2	9,9 ± 0,2	10,0 ± 0,2	10,2 ± 0,3
15	14,7 ± 0,7	15,0 ± 0,5	14,7 ± 0,3	14,9 ± 0,5

Tablo 4.10. Sentetik deniz suyu analiz sonuçları (n=3, ± standart sapma)

İlave Edilen Miktar (µg)	Bulunan Miktar (µg)			
	Cu	Ni	Cd	Zn
5	4,9 ± 0,3	4,8 ± 0,3	4,8 ± 0,2	5,0 ± 0,5
10	10,3 ± 0,2	9,7 ± 0,3	9,7 ± 0,2	10,2 ± 0,3
15	15,0 ± 0,5	14,4 ± 0,4	14,2 ± 0,6	15,0 ± 0,3

Diğer taraftan geliştirilen yöntem ile Sakarya'nın çeşitli yerlerinden alınan su numunelerinde Cu, Ni, Cd ve Zn tayinleri yapıldı ve bulunan sonuçlar Tablo 4.10 da verildi.

Tablo 4.11. Çeşitli su numunelerinin analiz sonuçları (n=3, ± standart sapma, n.d.: ölçülemedi)

Numune	Bulunan Derişim ($\mu\text{g/L}$)			
	Cu	Ni	Cd	Zn
Sakarya Nehri Suyu	$2,46 \pm 0,15$	$3,41 \pm 0,18$	n.d.	$8,44 \pm 1,37$
Çark Deresi Suyu	$3,32 \pm 0,14$	$1,62 \pm 0,22$	n.d.	$32,90 \pm 3,07$
Kampus Kaynak Suyu	$1,31 \pm 0,13$	n.d.	n.d.	n.d.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Saf silika jel aktive edildikten sonra 3-(2-aminoetilamino) propil grubu silika jele bağlanmıştır. Daha sonra ise salisil aldehit ile 3-(2-aminoetilamino) propil grubu bağlı silika jel arasındaki reaksiyon sonunda nihai ürün olan N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jel sentezlenmiştir. Basit reaksiyonlarla modifiye silika jel hazırlanmış olması, önerilen yöntemin avantajlarının başında gelmektedir.

Hazırlanan sorbentin karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz tayin yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen spektrumlar ve elementel analiz sonuçları saf silikanın modifiye edildiğini ortaya koymaktadır.

Hazırlanan modifiye silika jel ile Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının eş zamanlı olarak zenginleştirilmesi için katı faz ekstraksiyon yöntemi optimize edilmiş ve çeşitli numunelere uygulanmıştır.

Kolon katı faz ekstraksiyon yönteminde analitlerin kolonda alıkonmasında etkili parametreler olan numune çözeltisinin pH'sı, akış hızı ve hacmi incelenmiş ve incelenen dört element için optimum koşulların pH;8,0, çözelti akış hızı; 7 mL/dak. ve maksimum uygulanabilir çözelti hacmi 500 mL olarak bulunmuştur. Diğer taraftan analitin kolondan elüe edilmesinde etkili olan elüentin türü ve konsantrasyonu da incelenmiş ve 0,25 M HCl çözeltisinin elüsyon çözeltisi olarak kullanılabileceği ve bu çözeltiden 5 ya da 10 mL lik bir hacmin yeterli olduğu belirlenmiştir.

Son olarak matriks iyonlarının geliştirilen zenginleştirme yöntemine etkisi incelenmiş ve deniz suyu gibi çok tuzlu su numunelerinde dahi başarı ile kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Geliştirilen yöntemde Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonları için LOD değerleri hesaplanmıştır.

Yöntemin validasyonu standart referans madde ile çalışılmış olup, önerilen metot değişik su numunelerine başarı ile uygulanmıştır.

Sonuç olarak bakır, nikel, kadmiyum ve çinko iyonlarının zenginleştirilmesi ve tayini için yeni bir yöntem önerilmektedir. Sentezlenen modifiye silika jel ile çeşitli su numunelerinde Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) zenginleştirilerek AAS ile tayin edilebileceği ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] BOYSAN, F., Poliüre-Poliamin Reçinesi Kullanılarak Atık Sulardaki Ağır Metal Kirliliğinin Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2008.
- [2] NİŞLİ, G., ERTAŞ, F.N., Eser Analiz Yaz Okulu ,sayfa:1-13, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, İzmir, 2001.
- [3] TOWNSHEND, A., Trends and developments in on-line preconcentration. 1. Ege Analitik Kimya Günleri Ege Univ. Fen Fak. Kimya Böl. İzmir. 1998.
- [4] ZOLOTOV, Yu. A., KUZMIN, N.M., Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Publisher B.V., Netherland, 1990.
- [5] ALFASSI, Z.B., Introduction, Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press Inc., USA, 1992.
- [6] İMAMOĞLU, M., Altın, Paladyum ve Bakırın Modifiye Silika Jel İle Zenginleştirme Şartlarının Aranması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2003.
- [7] LİVKEBABCİ, A., N-benzoil-N-fenilhidroksilamin kullanarak katı faz ekstraksiyonu ile Cu (II) ve Fe (III) iyonlarının FAAS ile tayini, Yüksek lisans tezi , Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [8] UZUN, A., SOYLAK, M., ELÇİ, L., Preconcentration and Separation with Amberlite XAD-4 Resin; Determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at Trace Levels in Waste Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Talanta, 54 (1), 197-202, 2001.
- [9] BAYTAK, S., TURKER, A.R., Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA, Journal of Hazardous Materials, B129, 130–136, 2006.
- [10] MINCZEWSKI, J., CHAWASTOWSKA, J., DYBCZYNSKI, R., Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, Ellis Horwood Limited Publisher, Poland, 1982.
- [11] GARG, B.S., SHARMA, R.K., BHOJAK, N., MITTAL, S., “Chelating

- Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions”, *Microchemical Journal*, 61, 94-114, 1999.
- [12] IRVING, H., Separation and preconcentration, *Z. Anal. Chem.*, 263: 264-271, 1973.
- [13] ZOLOTOV, Yu. A., Preconcentration in inorganic trace analysis, *Pure&Appl. Chem.*, 50: 129-148, 1978.
- [14] ERDIK, E., OBALI, M., YÜKSEKİŞİK, N., ÖKTEMER, A., PEKEL, T., İHSANOĞLU, E., *Denel organik kimya*, Ankara Üniv. Fen Fak. Yayın No:145, Ankara, 1987.
- [15] ARISOY, K., ŞENER, A., Katı Faz Ekstraksiyonu, *Ekoloji Dergisi*, 12:16-20, 1994.
- [16] GÜNDÜZ, T., *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*, *Bilge Yayıncılık*, Ankara, 1996.
- [17] ULUSOY, E., BAŞER, İ., *Sistemantik Analitik Kimya*, İstanbul Üniv. Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul Üniversitesi Yayınları Sayı: 2945, İstanbul, 1985.
- [18] ERCAN Ö. Bakır (II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS kombinasyonu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2008.
- [19] YAŞAR, S. B., ÖZCAN, M., Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu ile Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6.2:50-58, 2004.
- [20] WAI, C.M., *Preconcentration of Trace Elements by Solvent Extraction, Preconcentration Techniques for Trace Element*, CRC Press Inc., USA, 1992.
- [21] ÇETİN, V., Amberlite XAD-1180/Tiyosalisilik Asit Şelat Yapıcı Reçine ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2006.
- [22] KOLTHOFF, M., SANDELL, E. B., *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Third Edition, The Macmillan Company, New York, 1952.
- [23] GÜNDÜZ, T., *Kalitatif Analiz Ders Kitabı*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1989.
- [24] MIZUIKE, A., HIRAIDE, M., *Separation and Preconcentration of Trace Substances-III, Flotation as a Preconcentration Technique*, Pure &

Appl.Chem., 54 (8):1555-1563 1982.

- [25] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Flotasyon>, Mayıs 2009
- [26] TERADA, K., Preconcentration of Trace Elements by Sorption, Analytical Science, (7):187-198, 1991.
- [27] FLOOD, E. A., The Solid Gas Interface, Marcel Dekker, New York, 1966.
- [28] FIFIELD, F. W., KEALEY, D., Principles and Practice of Analytical Chemistry, Fifth Edition, Blackwell Science Ltd., United Kingdom, 2000.
- [29] BERKEM, A. R., BAYKUT, S., Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1992.
- [30] YILDIZ, S., Fizikokimya, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak., Konya, 1995.
- [31] YENER, J., AKSU, Z., Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu, Tr. J. Engineering and Environmental Science, 23:93-104, 1999.
- [32] ÇOKADAR, H., İLERİ, R., ATEŞ, A., İZGİ, B., Nikel(II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) İle Giderilmesi, Ekoloji Çevre Dergisi, Cilt:12, Sayı:46, 38-42, 2003.
- [33] SARIKAYA, Y., Fizikokimya, Gazi Büro, Ankara, 1997.
- [34] TERADA, K., Preconcentration by Sorption, Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press Inc., USA, 1992.
- [35] TAŞÇIOĞLU, S., Bor ve silisyum kimyasi, Marmara Üniv. Yayın No:515, Fen Ed. Fak. Yayın No:27, İstanbul, 1992.
- [36] YANG, R. T., Adsorbents: Fundamentals and Applications, 471, 29741-0, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003.
- [37] SCOTT, R.P.W., Silica gel and bonded phases, John Wiley & Sons, England, 1993.
- [38] BIERNAT, J.F., KONIECZKA, P., TARBET, B.J., BRADSHAW, J.S., IZATT, R.M., Complexing and chelating-agents immobilized on silica-gel and related materials and their application for sorption of inorganic species, Separa. Purifi. Methods, 23 (2): 77-348, 1994.
- [39] ROQUE-MALHERBE, R.M.A., Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials, CRC Press Taylor & Francis Group, 182-186, New York.

- [40] DOGAN, M., ALKAN, M., Silica gels: surface chemistry, Encyclopedia Of Surface And Colloid Science Second Edition Taylor Francis Publishing. 5608-5620, 2006.
- [41] ILER, R.K., The chemistry of silica, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [42] Jal, P.K., Patel, S. ve Mishra, B.K., "Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions" Talanta, 62:1005- 1028, 2004.
- [43] SOLIMAN, E., SALEH, M., AHMED, A., "New solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury (II) based on silica gel immobilized aliphatic amines 2-thiophenecarboxaldehyde Schiff's bases", Analytica Chimica Acta, 523 133–140, 2004.
- [44] NGEONTAE, W., AEUNGMAITREPIROM, W., VALIENTE M., TUNTULANI, T., "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, 2007.
- [45] FATHI S.A.M., YAFTIAN M.R., "Enrichment of trace amounts of copper(II) ions in water samples using octadecyl silica disks modified by a Schiff base ionophore prior to flame atomic absorption spectrometric determination" Journal of Hazardous Materials 164 133–137, 2009.
- [46] KURŞUNLU, A.N., GULER, E., DUMRUL, H., KOÇYİĞİT, Ö., GUBBUK, İ.H., "Chemical modification of silica gel with synthesized new Schiff base derivatives and sorption studies of cobalt (II) and nickel (II)" Applied Surface Science 255 8798–8803, 2009.
- [47] KHORRAMI, A. R., NAEIMI, H., FAKHARI, A.R., "Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff's base" Talanta 64 13–17, 2004.
- [48] KARA, D., FISHER, A., HILL, S.J., "Comparison of some newly synthesized chemically modified Amberlite XAD-4 resins for the preconcentration and determination of trace elements by flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), ANALYST 131 1232-1240, 2006.
- [49] PERRIN D.D., ARMAREGE, W.L.F., PERRIN D.R., Purification of laboratory chemicals, Pergamon Press, England, 1980.
- [50] FURNISS, B.S., HANNAFORD, A.J., SMITH, P.W.G., TATCHELL, A.R., Vogel's textbook of practical organic chemistry.

- [51] CANTLE, J.E., (Editör), Atomic absorption spectrometry, Elsevier Scientific Publishing Company, The Netherlands, 1982.
- [52] IMAMOGLU, M., GUNES, V., Column Solid Phase Extraction of Copper and Nickel on Triethylenetetramine Bonded Silica Gel for their Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Instrumentation Science and Technology*, 36:105–116, 2008.
- [53] AKL, M.A.A., KENAWY, I.M.M., LASHEEN, R.R., Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems, *Microchem. J.*, 78:143–156, 2004.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Elazığ'da doğdu. İlk ve orta eğitimini İnönü İlköğretim okulunda lise eğitimini Sarkuysan Lisesinde 2003 yılında tamamladı. 2004 yılında girdiği Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.