

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL JEL YÖNTEMİ İLE SENTEZLENEN
ETİLENDİAMİN-SİLİKA MATERYALİ İLE NİKEL (II)'NİN
ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emir AKDEMİR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Nisan 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**SOL JEL YÖNTEMİ İLE SENTEZLENEN
ETİLENDİAMİN-SİLİKA MATERYALİ İLE NİKEL
(II)'NİN ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ
ARAŞTIRILMASI**

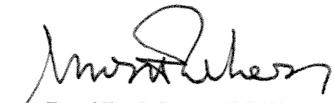
YÜKSEK LİSANS TEZİ

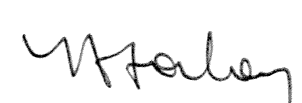
Emir AKDEMİR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 07/04/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Y.Doç.Dr. Mustafa İMAMOĞLU
Jüri Başkanı


Prof.Dr. Murat TEKER
Üye


Y.Doç.Dr. Yusuf ATALAY
Üye

Bu alışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2007.50.01.045).

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışma konumun belirlenmesi, planlanması ve tez haline getirilmesinde en büyük paya sahip olan, tez çalışması esnasında benden maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, tezimin deneysel çalıőmalarına büyük katkısı olan danıőman hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa İMAMOğLU'na teşekkür ederim.

Öęrenimim boyunca bilgi birikimlerinden istifade ettiğim baőta Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN olmak üzere tüm bölüm öğretim üyelerine ve araőtırma görevlilerine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRİLMESİ	3
2.1. Çözücü Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme	4
2.2. Flotasyon	5
2.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	6
2.4. Sorpsiyon ile Zenginleştirme	7
2.4.1. Adsorpsiyon izotermi	8
2.5. Elektrokimyasal Zenginleştirme	10
BÖLÜM 3.	
SİLİKA JEL	11
3.1. Silika Jelin Yapısı	11
3.2. Modifiye Silika Jellerin Hazırlanması	14
3.2.1. Saf silika jelin modifiye edilmesi	15
3.2.2. Sol jel yöntemi ile modifiye silika jellerin hazırlanması	17

3.2.2.1. Hidroliz	21
3.2.2.2. Kondenzasyon	22
3.2.2.3. Sol jel yöntemi ile hazırlanan modifiye silika jeller ile yapılan çalışmalar	24
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT	27
4.1. Cihaz ve Kimyasallar	27
4.2. Etilendiamin-silika (EDA-silika) Materyalinin Sentezi	28
4.3. Zenginleştirme Deneyleri	29
4.4. Sentetik deniz suyu hazırlanışı	30
4.5. Göl Suyu	30
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR	31
5.1. Etilendiamin-Silika Materyalinin Karakterizasyonu	31
5.2. Etilendiamin-Silika Jel ile Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları	33
5.2.1. pH etkisi	33
5.2.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi	33
5.2.3. Akış hızının etkisi	35
5.2.4. Çözelti hacminin etkisi	36
5.2.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi	37
5.2.6. Optimum şartlar altında nikel (II)'nin % geri kazanım kesinliği.....	38
5.2.7. Nikel (II) iyonunun gözlenebilme sınırı	39
5.3. Uygulama	39
5.3.1. Sentetik deniz suyunda nikel (II) tayini	39
5.3.2. Standart referans madde olan nehir suyunda nikel (II) tayini	40
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMALAR VE ÖNERİLER	41

KAYNAKLAR	43
ÖZGEŞMİŞ	50

SİMGELER VE KISALTMALAR

kg	: Kilogram
g	: Gram
mg	: Miligram
μ g	: Mikrogram
L	: Litre
mL	: Mililitre
μ L	: Mikrolitre
K	: Kelvin
$^{\circ}$ C	: Santigrad derece
V	: Hacim
m	: Metre
cm	: Santimetre
μ m	: Mikrometre
nm	: Nanometre
mmol	: Milimol
M	: Molarite
dak.	: Dakika
%R	: % Geri kazanım
%E	: % Ekstraksiyon verimi
ppm	: Milyonda bir birim (parts per million)
ppb	: Milyarda bir birim (parts per billion)
ppt	: Trilyonda bir birim (parts per trillion)
ppq	: Katrilyonda bir parça (parts per quadrillion)
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
EDA-silika	: Etilen daimin bağı silika jel

EDTA : Etilendiamin tetraasetik asit
torr : 1 mmHg veya 1/760 atmosfer.
TEOS : Tetraetoksi orthasilikat veya tetraetoksisilan
TEA : Trietilamin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	SiO ₂ 'nin kristal yapısı	12
Şekil 3.2.	Silika jel yüzeyindeki hidroksit gruplar	13
Şekil 3.3.	Silika jelin suyu çok tabakalı olarak adsorplaması	14
Şekil 3.4.	3-amino propil trimetoksi silan ile silika jelin reaksiyonu	15
Şekil 3.5.	Organo-silika jellerin sentezi	23
Şekil 4.1.	EDA-Silika materyalinin yapısı	28
Şekil 4.2.	Deney kolonunun şematik görünümü	29
Şekil 5.1.	Saf silika materyalinin FT-IR spektrumu	32
Şekil 5.2.	EDA-silika materyalinin FT-IR spektrumu	32
Şekil 5.3.	Nikel (II) geri kazanımının pH ile değişim grafiği	34
Şekil 5.4.	Nikel (II) geri kazanımının akış hızı ile değişimi	36
Şekil 5.5.	Nikel (II) geri kazanımına çözelti hacminin etkisi	37

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	Çalışılan element için aletsel parametreler	27
Tablo 5.1.	EDA-silikadaki N,C,H elementlerinin miktarları	31
Tablo 5.2.	pH'nın nikel (II)'nin geri kazanımına etkisi	33
Tablo 5.3.	Elüsyon çözeltisinin nikel (II) geri kazanımına etkisi	34
Tablo 5.4.	Akış hızının nikel (II) geri kazanımına etkisi	35
Tablo 5.5.	Çözelti hacminin nikel (II) geri kazanımına etkisi	37
Tablo 5.6.	Matriks iyonlarının nikel (II) geri kazanımına etkisi	38
Tablo 5.7.	Sentetik deniz suyunda EDA-silika ile nikel (II) tayini	40

ÖZET

Anahtar kelimeler: Zenginleştirme, silika jel, modifikasyon, nikel, atomik absorpsiyon spektroskopisi.

Bu çalışmada sol jel yöntemi ile etilendiamin-silika materyali sentezlendi. Elde edilen modifiye silika C,H,N elementel analizi, BET yüzey alanı ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi.

Modifiye silika ile dolgulu bir kolon kullanılarak nikel(II) için zenginleştirme şartları araştırıldı. Çözeltinin pH'sı, hacmi, akış hızı, matriks iyonlarının etkisi ile elüe edici çözeltinin cinsi, hacmi ve konsantrasyonu gibi faktörlerin zenginleştirme verimine etkisi çalışıldı. Deneysel olarak nikelin zenginleştirilmesi için optimum şartlar belirlendi. Bu çalışma nikel tayini amacıyla sentetik deniz suyuna ve standart referans madde olan göl suyuna uygulandı.

Sonuç olarak, sentezlenen ve karakterize edilen etilendiamin-silika materyalinin nikel zenginleştirilmesi amacıyla kullanılabileceği ortaya konuldu.

INVESTIGATION OF PRECONCENTRATION CONDITIONS OF Ni (II) ON ETHYLENEDIAMINE-SILICA MATERIAL BY SOL-GEL METHOD

SUMMARY

Keywords: Preconcentration, silica gel, modification, ethylenediamine, nickel, atomic absorption spectrometry

In this study, ethylenediamine-silica material was synthesized using sol-gel method. The obtained modified silica was characterized by C, H, N elemental analysis, BET surface area and FT-IR spectroscopy.

Preconcentration conditions of nickel (II) on column loaded with the modified silica were investigated. The effects of parameters such as pH, flow rate, volume, matrix constituents of solutions and type, volume and concentration of eluent on preconcentration of nickel (II) were studied. The optimum conditions for preconcentration of nickel were determined experimentally. The preconcentration method was applied for determination of nickel by FAAS in synthetic seawater and lake water which is certified reference material.

Consequently, it was shown that the synthesized and characterized ethylenediamine-silica material can be used for preconcentration of nickel (II).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Analitik kimya, kimya bilimine bağı ana bilim dallarından biridir. Kimya biliminin belirli bir maddenin kimyasal bileşenlerinin ya da bileşenlerden bir bölümünün niteliğini ve niceliğinin belirlenmesini (kimyasal analiz) inceleyen bir koludur. Kimyasal analiz kalitatif (nitel) ve kantitatif (nicel) analiz olarak ikiye ayrılmaktadır. Nitel analiz bir maddenin hangi bileşenlerden (element veya bileşiklerden) meydana geldiğini, nicel analiz ise bileşenlerin miktarını tayin etme işlemidir. Nicel analiz, metotlar yönünden klasik ve modern olmak üzere ikiye ayrılır. Klasik metotlar maddenin ağırlık ve hacim özelliklerine dayanan metotlardır. 1930 yılından sonra hızlı olarak gelişmeye başlayan modern metotlara enstrümantal metotlar da denilmekte olup, maddenin ışık absorpsiyonu, ışık emisyonu, manyetik, elektrik, radyoaktiflik gibi özellikleri üzerine kurulmuştur. Enstrümantal analiz klasik analizden daha hassas, daha az zaman alıcı ve daha kolay olmakla beraber, sonuçlarının değerlendirilmesi bakımından uzman kimyacılar ihtiyacı gösterir [1-3].

Günümüzde enstrümantal analizde kullanılan cihazlarda yapılan büyük ilerlemelere rağmen eser elementlerin direkt olarak tayinleri oldukça zordur [4]. Eser elementlerin konsantrasyonlarının doğrudan tayin yapılmayacak kadar küçük olması ve ortamda bulunan diğer bileşenlerin bozucu etkilerinden dolayı doğru ve kesin tayinler yapılamamaktadır. Bu problemlerin çözümü için zenginleştirme yöntemleri kullanılmaktadır [2,5,6].

Zenginleştirme; eser elementin büyük bir hacimden küçük bir hacme alınarak konsantrasyonunun artırılması işlemidir. Bu işlemle eser elementin matriksten ayrılması da sağlanmaktadır. Başlıca kullanılan zenginleştirme teknikleri, sorpsiyon, birlikte çöktürme, uçurma, ekstraksiyon, iyon değiştirme ve flotasyon gibi tekniklerdir [7-10].

Zenginleştirme teknikleri arasında sorpsiyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde kullanılan sorbentin eser elementi tutması ve elüent ile kolay bırakması, ayrıca matriks elementlerini tutmaması gibi özelliklere sahip olması istenmektedir. Bu amaçla çok değişik sorbentler hazırlanmıştır.

Bu çalışmada sol jel yöntemi ile etilendiamin-silika materyali sentezlendi ve elementel analiz, BET yüzey alanı ve FT-IR ile karakterize edildi. Hazırlanan sorbent ile doldurulmuş kolon ile nikel elementinin zenginleştirme şartları incelendi. Çözeltinin pH'sı, hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisinin türü ve hacmi, matriks iyonlarının etkileri araştırılarak optimum zenginleştirme şartları belirlendi. Analizlerde Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanıldı. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile sentetik deniz suyunda ve standart referans madde olan göl suyu numunesinde nikel tayini yapıldı.

BÖLÜM 2. ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Eser element zenginleştirilmesi, eser elementin büyük bir hacimden alınarak çok küçük bir hacme toplanması ile konsantrasyonunun artırılması işlemi olarak tanımlanabilir. Zenginleştirme ile eser elementin konsantrasyonunun artırılmasının yanında matriks elemanlarından da kısmen ya da tamamen ayrılması da sağlanır. Eser olarak kabul edilen konsantrasyon düzeyi ppm düzeyi ve ppm'den daha düşük derişimlerde (ppb, ppt, ppq gibi) olan düzeydir.

Eser element analizlerinde zenginleştirmenin verimliliği genelde geri kazanma verimi ile ifade edilir. Geri kazanma verimi (R) istenilen eser elementin birinci ortamdan ayrılmasının ölçüsüdür ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\% R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (2.1.)$$

Burada; Q_0 numunede bulunan analiz elementinin miktarı, Q ise zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır [7-10].

İdeal bir zenginleştirmede R , %100 olmalıdır. Düşük konsantrasyonlarda çalışıldığında, %90 ve %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir [2,8].

Zenginleştirme ya matriksi uzaklaştırarak ya da eser elementi ayırarak yapılır. Bir numunede bulunan ve analizi istenen elementler yerine matriks elementlerinin numuneden ayrılması sağlanıp, eser elementlerin sulu fazda bırakılmasına matriks ayırması denir. Bir tayinde hangi yöntemin seçileceği numunenin yapısına ve zenginleştirme yöntemine bağlıdır. Matriks basit bir yapıdaysa yani asıl bileşen

olarak bir ya da iki element içeriyorsa bu durumda matriks uzaklaştırılır. Şayet matriks; mineraller, alaşımlar ve topraklar gibi çok fazla element içeriyorsa eser elementler zenginleştirilir. Çöktürme gibi bazı zenginleştirme yöntemleri ise eser elementlerin zenginleştirilmesi için daha uygundur. Çünkü matriks çöktürmesi yapıldığında bir miktar eser element de matriksle beraber çökebilir ve bu eser elementin sulu fazda kalan konsantrasyonunu azaltarak hataya neden olur [10,11].

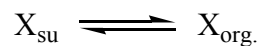
Eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde başlıca yöntemler kullanılır. Bunlar; birlikte çöktürme, iyon değiştirme, solvent ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, flotasyon ve elektrokimyasal yöntemlerdir [12-14].

2.1. Çözücü Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme

Ekstraksiyon, bir çözücü içerisinde çözülmüş maddelerden birinin bir başka faz (çözücü) içersine alma işlemidir. Bir başka tanım ile ekstraksiyon, bir çözünenin birbiriyle karışmayan sıvılardaki çözünürlüğü ve bu iki sıvı faz arasındaki dağılımı ilkesine dayalı olarak yürüyen bir işlemdir. Ekstraksiyon yöntemi eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında geniş, hızlı ve basit uygulanabilir olmasından dolayı önemli bir yer tutar [15,16].

Ekstraksiyon yönteminin temeli, bir çözünenin birbiriyle karışmayan sıvılarda farklı kimyasal potansiyellere sahip olmasına dayanır. Çözünenin fazlar arasındaki dengesini her bir fazdaki kimyasal potansiyeli belirler ve çözünen kimyasal potansiyelinin büyük olduğu fazdan daha küçük olduğu faza geçer [17]. Eser element çalışmalarında ekstraksiyon yönteminde genellikle bir faz su, diğer faz ise su ile karışmayan bir organik çözücüdür [15].

Su ve su ile karışmayan bir organik çözücü arasında dağılan X çözüneni için dağılım denge sabiti (K_D) ifadesi aşağıda verilmektedir.



$$K_D = \frac{(a_x)_{org.}}{(a_x)_{su}} = \frac{[X]_{org.}}{[X]_{su}} \quad (2.2.)$$

Burada;

$(a_x)_{org.}$: X çözüneninin organik fazdaki aktifliği,

$(a_x)_{su}$: X çözüneninin su fazındaki aktifliği,

$[X]_{org.}$ çözünenin organik fazdaki konsantrasyonu,

$[X]_{su}$ çözünenin su fazındaki konsantrasyonudur [17].

Çözücü ekstraksiyonu uygulamalarında, yapılan işlemin verimliliği daha çok ekstraksiyon verimliliği (%E) ile ifade edilir. Ekstraksiyon verimliliği, çözünen maddenin organik faza geçme (ekstrakte olma) derecesi olup, organik fazdaki toplam madde miktarının her iki fazdaki toplam miktarına oranıdır [7].

Diğer taraftan % Geri kazanım (R) ile dağılım katsayısı arasında şöyle bir ilişki vardır.

$$\% R = \frac{100 K_D}{K_D + \frac{V_w}{V_o}} \quad (2.3)$$

Burada V_w ve V_o sırasıyla sulu ve organik fazın denge halindeki hacimleridir [18].

Ekstraksiyon yönteminde iki faz arasındaki dağılım katsayısını pH, çözücü türü, sıcaklık, metal iyonu, sulu fazda meydana gelen yan tepkimeler (maskeleye), ve şelat oluşturan bileşiğin özellikleri etkilemektedir [7,17,19].

2.2. Flotasyon

Birlikte çöktürme yöntemi ile çöktürülen eser element süzme ya da santrifüjleme ile çözelti fazından ayrılır. Fakat, çözelti hacminin büyük olması durumunda çökeltinin bu yöntemler ile ayrılması pek kullanışlı değildir. Bu durumda, çökeltinin flotasyon

ile ayrılması çok daha pratiktir. Flotasyon veya yüzdürme yöntemi, üretilecek cevherin su sevmeye (hidrofilik) ve su sevmeme (hidrofobik) özellikleri kullanarak sıvı içerisinde kabarcık oluşturarak suda yüzmesini veya batması ile diğer malzemelerden ayrılmasını sağlayan bir zenginleştirme yöntemidir. Diğer bir ifade ile, farklı yüzey özelliklerine sahip minerallerden bir kısmını sulu bir bulamaç içerisinde yüzdürmek, diğerlerini çöktürmek yoluyla yapılan bir ayırma ve zenginleştirme işlemidir. Bu maksatla yüzdürülecek minerallerin yüzeyleri hidrofoblaştırılırken, çöktürüleceklerin ki hidrofil hale getirilir [16,20,21]. Flotasyon ile koloidal çökeltiler de kolayca ayrılabilirler. Flotasyon işleminde ayırmanın verimliliğine kullanılan yüzey aktif maddenin zincir uzunluğu, konsantrasyonu, çözeltinin pH'sı, iyonik şiddeti, sıcaklığı, çökeltinin yapısı, gaz akış hızı etki eder. Flotasyon yönteminde $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Co(OH)_3$ gibi inorganik çöktürücüler ile ditizon, 1-nitroso-2-naftol, 2-merkaptobenzimidazol, 2-merkaptobenzotiyanol, tiyoanilid gibi organik çöktürücülerin kullanılması yanında, sodyum dodesil sülfonat, dodesilamin, oktadesilamin, sodyumlaurilsülfonat, sodyumoleat gibi yüzey aktif maddeler de kullanılmaktadır [10,22].

2.3. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Analitik kimyada çöktürme, elektroliz, ekstraksiyon, uçucu hale getirme, kromatografi gibi ayırma metotlarından en çok başvurulan çöktürme metodudur. Bu metodun esasını, ortamda bulunan birçok maddeden birisini diğer maddelere zarar vermeden bir ayıraçla çözünmeyen saf bir bileşiği haline dönüştürüp süzerek ayırma teşkil eder. Kısaca çöktürme metotlarının kullanımı sulu çözeltideki bileşiklerin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır [1,23]. Birlikte çöktürme ise istenilen şartlarda çökmeyen maddenin başka bir çökelek üzerinde toplanarak çöktürülmesi olarak tanımlanabilir [11].

Çöktürme ile zenginleştirme yöntemi ya eser elementin tek başına ayrılmasında ya da matriksin eser bileşenlerden ayrılması şeklinde uygulanır. Matriks iyonlarını eser bileşenden ayırmak için çöktürme metodu pek uygun değildir. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Eser elementlerin birlikte çöktürme yolu ile ayrılmasında eser elementlerin çöktürülmesi için kollektör

denilen taşıyıcı bileşikler kullanılır. Kollektörün en önemli özelliği eser elementi en iyi şekilde çöktürüp matriks iyonlarını çöktürmemesidir [22,23].

Birlikte çöktürme çözeltinin bileşimine, pH, sıcaklık gibi deneysel şartlara ve analit ile kollektörün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bunlara bağlı olarak birlikte çöktürme; karışık kristal oluşumu, çökeleğin hapsolması veya eser elementin yüzeyinin adsorplanması şeklinde üç mekanizma gösterir. Kolektör ile analit benzer kimyasal özellik gösterirlerse, çöktürüldüklerinde karışık kristal yapı gözlenebilir. Bu istenmeyen bir yapıdır. Eğer analit ile kolektör zıt özellik gösterirlerse kimyasal bileşik oluşumu gözlenebilir. Karışık kristal oluşumunda çöktürme yavaş yapılmalıdır. Eğer hızlı yapılırsa kristal hızla büyür ve matriks iyonları ve çözücü moleküller çökelek yüzeyine hapsolur [22,24].

Normalde 50-250 mL'lik numune çözeltisi için 2-6 mg kollektör kullanılır. Kollektörün diğer bir özelliği de matriks çözeltisinden kolayca ayrılabilir olmalıdır. Kollektörlerin çözeltiden ayrılma işlemleri süzme, flotasyon ve santrifüj ile yapılır [14,22,23,25].

2.4. Sorpsiyon ile Zenginleştirme

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Konsantrasyonun artışı adsorpsiyonu pozitif yönde etkiler. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan maddeye adsorbat denir. Absorpsiyon ise bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom veya moleküller arasından oldukça homojen biçimde geçerek bu faza yerleşmesidir. Absorpsiyon ve adsorpsiyonun ortak adına sorpsiyon denilebilir. Diğer bir ifade ile sıvı ya da gazların bir materyal tarafından tutulması sorpsiyon, bunun tersi ise desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Burada gaz, iyon ya da molekülleri tutan materyale sorbent denir [22,26].

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir

kombinasyonu önem taşır. Bu özelliği etkileyen tüm faktörler (örneğin çözünürlük) adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözültiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasındaki dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır [4,24,27].

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon diye ikiye ayrılır. Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır [22,28]. Kimyasal adsorpsiyon, yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir [27,29,30].

2.4.1. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından tutulan madde miktarı ile denge basıncı veya denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir [31]. Çözültideki maddelerin adsorpsiyonu ile ilgili olanları Freundlich ve Langmuir izotermi'dir. Freundlich izotermi,

$$\frac{x}{m} = kC^n \quad (2.4)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada; m gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı x ile gösterilirken, C konsantrasyonu, k ve n Freundlich sabitlerini ifade etmektedir. Freundlich sabitlerini bulmak amacıyla (2.7) eşitliğinin logaritması alınacak olursa,

$$\log \frac{x}{m} = \log K + n \log C \quad (2.5)$$

eşitliği elde edilir. $\log \frac{x}{m}$ ile $\log C$ arasında grafik çizilecek olursa bir doğru elde edileceği açıktır. Doğrunun eğimi n değerini verirken, ordinatı kestiği nokta ise $\log K$ ya eşittir.

Langmiur izotermi,

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{KX_m} + \frac{1}{X_m} C \quad (2.6)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada C konsantrasyon, x , m gram adsorban tarafından adsorplanan miktar, X_m adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili olan sabit, K adsorbe olan maddenin bağlanması ile ilgili olan sabittir. X_m ve K

sabitlerini bulmak için $\frac{C}{x/m}$ ile C arasında grafik çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi

$\frac{1}{X_m}$ ye, ordinatı kestiği nokta ise $\frac{1}{KX_m}$ ye eşittir [32,33].

Eser element zenginleştirilmesinde sorpsiyon metodu çok sık kullanılan yaygın bir metottur. Sebebi basit, hızlı, ve büyük zenginleştirme katsayısına sahip olması diyebiliriz. 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 [4,24,25,32-36].

Sorpsiyon metodu ile zenginleştirme kolon, beç ve filtrasyon olmak üzere üç ayrı yöntemle yapılır. Beç yönteminde belirli miktardaki sorbent, belirli hacim ve

konsantrasyondaki çözelti ile belirli süre bir erlende karıştırılır. Sorbent çözülden dekantasyon ya da süzülerek ayrılır. Adsorplanan madde süzülerek veya dekantasyon yolu ile daha küçük hacme uygun bir çözelti ile desorbe edilir ya da sorbent bozundurulur. Beç yönteminde çözeltinin pH'sı ve sorbent ile temas süresi maddenin sorpsiyonuna etki eder. Alıkonma verimliliğinin yüksek olmaması, madde kaybına neden olması ve tekrarlanabilirliğinin az olması beç yönteminin başlıca dezavantajlarıdır. Filtrasyon yönteminde ince tabaka haline getirilmiş sorbentten ya da sorbent ile kaplanmış süzgeç kağıdından çözelti geçirilir. Sonra tutulan madde uygun bir çözelti ile desorbe edilir. Kolon yöntemi ise analitik uygulamalarda daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, belirli miktardaki sorbent kolona yerleştirilir, çözelti sorbent ile doldurulmuş kolondan geçirilir ve uygun bir elüsyon çözeltisi ile elue edilir. Kolon yönteminin verimini çözeltinin pH'sı, akış hızı, çözelti hacmi, matriks iyonları ve elüent türü etki eder [4,22].

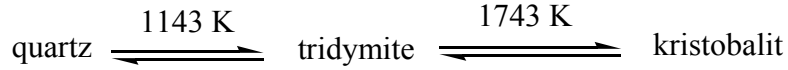
2.5. Elektrokimyasal Zenginleştirme

Elektrokimyasal olarak çöktürmeyle zenginleştirme, çözeltinin elektroliz edilerek metal iyonlarının katodda biriktirilmesi ile yapılmaktadır. Elektroliz esnasında metalin birikmesi metalin elektrokimyasal potansiyeline, kimyasal formuna, elektrodun yapısına ve dizaynına, elektroliz ünitesinin yapısına ve numunenin bileşimine bağlıdır [22].

BÖLÜM 3. SİLİKA JEL

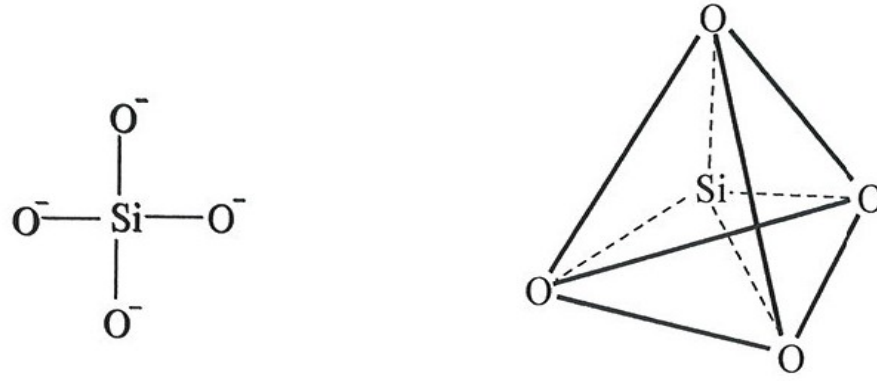
3.1. Silika Jelin Yapısı

Silika ismi büyük bir ürün sınıfını kapsamakta olup formülü SiO_2 veya $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Doğal oksijenden sonra en fazla bulunan ve yer kabuğunun % 28'ini silisyum elementi oluşturmaktadır. Silika doğal olarak var olan bir mineraldir. Örneğin çakmak taşı, çeşitli silikatlar, kuvars, alimosilikat yapılarda ve arpa, pirinç ve bambu gibi bitkilerde de bulunur. Silika kimyasal çalışmalarda çok kullanılan bir madde olup bununla beraber bir sentetik başlangıça sahiptir. Silikanın doğal formu genellikle bir kristal fazdan ibarettir. Atmosferik basınçta susuz kristal silika sıcaklığına göre şu fazlarda sınıflandırılabilir;



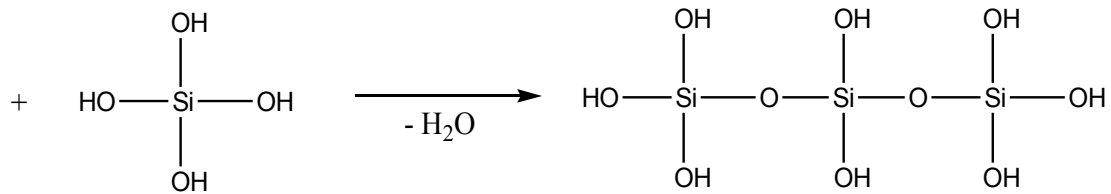
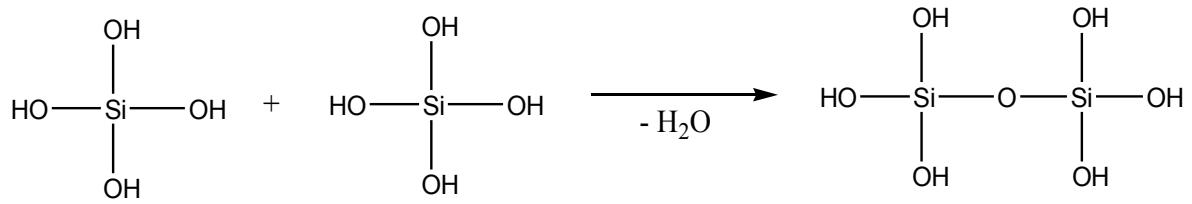
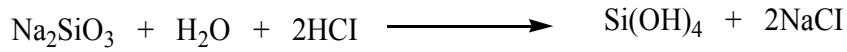
1973 K'de kristobalit amorf camsı silika camına dönüşür. Aktif yüzey herhangi bir kimyasal veya fiziksel etkileşime katılabilir ve ayrıca kristal parçaların dış yüzeylerinde sınırlandırılırlar. Bu nedenle spesifik yüzey alan geometrik yüzey ile benzerdir [37].

SiO_2 'nin yazılışı CO_2 'ye benzemesine rağmen bağ yapıları benzememektedir. CO_2 'de oksijen atomları karbon atomuna çift bağlarla bağlyken SiO_2 'de silisyum atomu dört adet oksijen ile çevrili olup her oksijen atomu da aynı zamanda diğer silisyum atomlarına bağlıdır. SiO_2 'nin düzgün dört yüzlü bir kristal yapısı vardır ve Şekil 3.1.'de gösterilmiştir [37,38].



Şekil 3.1. SiO₂'nin kristal yapısı

Silika jel, 1861 yılında Sir Thomas Graham tarafından keşfedilmiştir [39]. Bugün de silika jel hemen hemen aynı yolla Patrick prosesiyle üretilmektedir. 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. Sodyum silikattan itibaren olayın reaksiyonları şöyle yazılabilir.

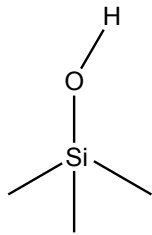


Belirtilen reaksiyonun devam etmesi sonucu polimer büyüyerek kümeler oluşturur. Böylece çözelti jelleşmeye başlar. Oluşan jeller dinlenmeye bırakılır. Sonra yıkanıp, kurutulur.

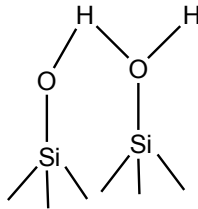
istenilen büyüklükte öğütülür. Yüzey alanı, gözenek hacmi, büyüklüğü ve parçacık boyutu gibi parametreler ile birlikte silika jel üretiminde reaksiyon sıcaklığı, jelleşme anında reaksiyon karışımının pH'sı, oluşun jelin yıkanma ve öğütülme şartları gibi silikanın hazırlanışındaki spesifik parametreler silikanın kimyasal ve fiziksel davranışlarını etkiler [11,39,40].

Silika jeller oldukça gözenekli yapılara sahiptirler. Yüzeylerinde hidroksil grupları içerirler ve silanol grupları ($\equiv\text{Si-OH}$) olarak adlandırılırlar. Silanol grupları üçe ayrılmaktadır. Eğer silisyum atomu üç bağ ile ana yapıya bağlanmış, dördüncü bağda bir tane $-\text{OH}$ grubuna bağlanmış ise bu yapıya izole edilmiş silanol denir. Eğer iki tane ayrı silanol grup birbirlerine hidrojen bağı ile bağlanmış ise bu yapıya komşu silanoller (köprüleşmiş silanoller) denir. Silanol yapılarının üçüncüsü ise geminal yapı olup bu yapıda silanoller hidrojen bağı ile birbirlerine çok fazla yakındırlar [37,41].

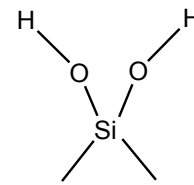
izole edilmiş silanol



Komsu silanoller

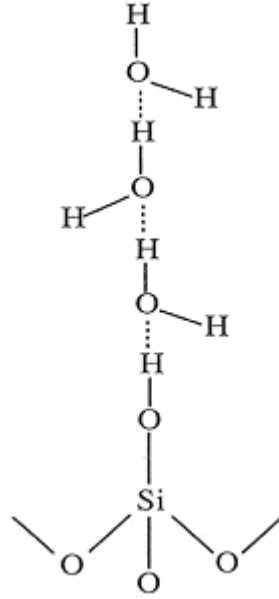


Geminal silanoller



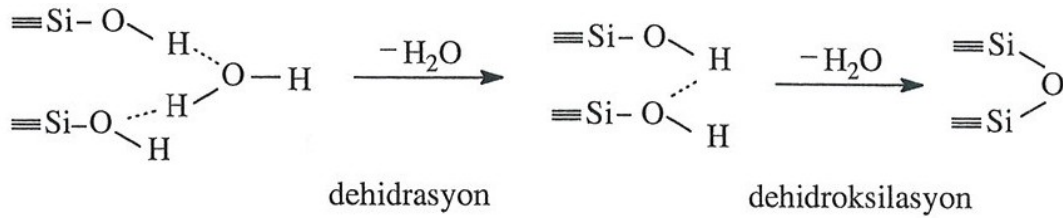
Şekil 3.2. Silika jel yüzeyindeki hidroksit gruplar

Silika jelin su adsorplama kapasitesi büyüktür. Şekil 3.3.'de de görüldüğü gibi birinci tabakadaki su silika jele daha kuvvetli tutunur. Ancak ikinci ve üçüncü tabakadaki sular ise daha zayıf bir şekilde tutunurlar. Burada ısıtma sonucunda ise birinci tabakadaki su yaklaşık $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de koparken, daha zayıf olan ikinci ve üçüncü tabakadaki sular ise yaklaşık $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de koparlar [37,41].



Şekil 3.3. Silika jelin suyu çok tabakalı olarak adsorplaması

Silika jel ısıtılınca önce dehidrasyon sonra da dehidroksilasyon meydana gelmektedir. Adsorplanmış suyun buharlaşmasına dehidrasyon, $-OH$ gruplarının kopmasına ise dehidroksilasyon denir. Gerçekleşen reaksiyon şu şekildedir;



Dehidrasyon sıcaklığı silika jelin porozitesine, porozite büyüklüğüne ve porların morfolojisine bağlıdır [37].

3.2. Modifiye Silika Jellerin Hazırlanması

Modifiye silika jeller ya saf silika jelin modifiye edilmesi ile ya da sol jel yöntemi ile hazırlanabilir.

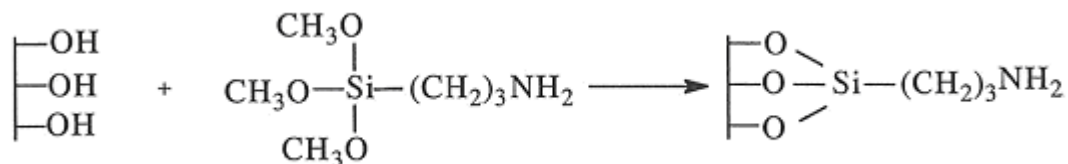
3.2.1. Saf silika jelin modifiye edilmesi

Silika jelin ağır metalleri adsorplama özellikleri zayıf olduğundan metal iyonlarının kompleks oluşturabileceği organik gruplar ile saf silika jel modifiye edilir. Bu işlem kompleks oluşturabilen organik fonksiyonel grupların silika jele impegrenasyonu ya da kovalent olarak bağlanması ile gerçekleştirilmektedir.

İmpregnasyon yönteminde organik fonksiyonel bileşiğin çözeltisi ile silika jel belirli bir süre muamele edildikten sonra çözeltinin fazlası dekante edilir. Sonra çözücü silika jelden oda sıcaklığında ve düşük basınçta buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Silika jel suyla yıkanır, kurutulur ve kullanılır. Burada kullanılacak organik fonksiyonel bileşiğin suda çözülmemesi, düşük kaynama noktalı çözücülerde iyi çözünmesi, düşük pH'larda stabil olması ve istenen metal iyonları ile hızlı kompleks oluşturması gibi özelliklere sahip olması istenmektedir.

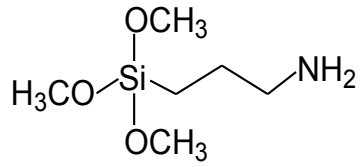
Kovalent bağlama yönteminde ise genellikle uygun fonksiyonel gruplar içeren sililileşme reaktifleri ile saf silika jel reaksiyona sokulur (genelde susuz ortamda ve inert atmosferde). Sonra da fonksiyonel grup üzerinden reaksiyon devam ettirilerek istenilen kompleks oluşturabilen organik fonksiyonel grup silika jele bağlanabilir. Bu yöntemin diğer uygulama şekli de önce kompleks oluşturabilen organik fonksiyonel grup ile silileşme reaktifinin reaksiyona sokulup sonra bunun silika jele kovalent olarak bağlanmasıdır [42,43].

Silileşme reaktifi olarak daha çok alkoksisilanlar kullanılır. Alkoksisilanların genel formülü $(R_1O)_3-Si-R_2$ şeklinde olup, burada R_1 metil ya da etil grubu, R_2 ise fonksiyonel gruptur [37,44]. Örnek olarak 3-amino propil trimetoksi silan ile silika jelin reaksiyonu verilebilir (Şekil 3.4) [45].

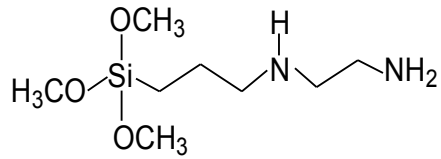


Şekil 3.4. 3-amino propil trimetoksi silan ile silika jelin reaksiyonu

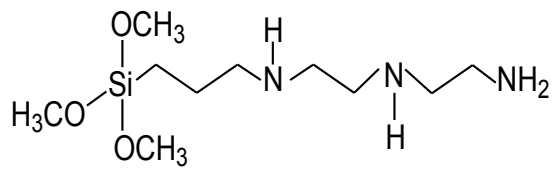
Diğer bazı alkoksi silan bileşiklerinin isimleri ve yapıları şöyledir;



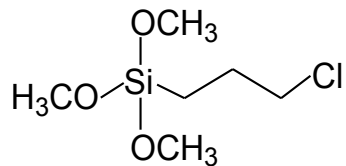
(3-Aminopropil)trimetoksisilan



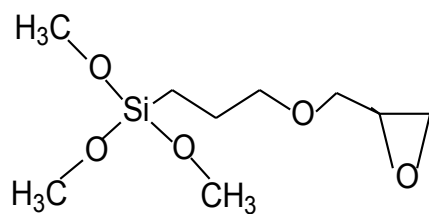
3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoksisilan



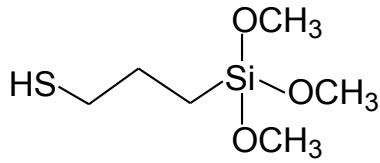
3-[2-(2-Aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan



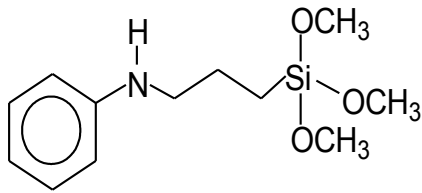
(3-Kloropropil) trimetoksisilan



(3-Glisidoksi)propil)trimetoksisilan



(3-Merkaptopropil)trimetoksisilan



Trimetoksi[3-(fenilamino)propil]silan

Kovalent olarak silika jele bağlanan organik fonksiyonel gruplara örnek olarak 8-hidroksi kinolin [46], 3-aminopropil [47,48], 3(1-imidazolil)propil [49], 3-merkaptopropil [50,51], formilsalisilik asit [52], metiltiyosalisilat [53], o-vanilin [54], 1,8-dihidroksiantrakinon [55], gliserol [56], guanidinyum [57], 2-merkaptopiridin [58], 2-aminometilpiridin [59], ve değişik alkil aminler [45,60,61-64] verilebilir.

3.2.2. Sol jel yöntemi ile modifiye silika jellerin hazırlanması

Silika sol-jel prosesi 1800'lü yılların ortalarına doğru keşfedilmiş bir prosestir. Ancak 1970'li yıllarda monolitik organik jeller düşük sıcaklıklarda elde edilmeye başlandığında bu prosese ilgi artmaya başlamıştır. Yeni karakterizasyon teknikleri türetilerek sol-jel teknolojisindeki bilimsel çalışmalar oldukça ilerlemeye başlamıştır [65]. Malzeme teknolojisi ile uğraşan bilim adamları özellikle son 30-40 yıldan beri, birçok olumlu özelliklerinden dolayı sol-jel prosesi üzerinde yoğun olarak çalışmaktadırlar [66].

Bir katının sıvı, katı veya gaz içerisinde dağılımı “Sol” olarak tanımlanır. Ortam gaz olduğunda sol’e “Aerosol” adı verilir. “Jel” ise katı ve sıvı faz arasında bir fazdır. Amorf ve amorfa yakın olup katı görünümündedir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan jeller monolitik ve mezopor olmak üzere iki türdür [65,67].

Monolitik materyallerin çok küçük gözenekleri olduğu için bunlara gözeneksiz (nonporous) materyaller de denilir. Monolitik silikaların sentezi için ilk kayda değer çalışma 1956 yılında Kolbe tarafından yapılmış olup, monodisper silika partiküllerinin kısa zincirli bir alkol içinde hidrolizine ve silika alkoksitlerinin sonraki kondenzasyonuna dayanmaktadır. Daha sonra Stober yaptığı çalışmalarda reaksiyon şartlarının etkisi, silika kaynağı, çözücü türü ve reaksiyon sıcaklığı üzerindeki değişimleri incelenmiş ve 1,5 μm büyüklüğüne kadar monolitik spiral silika partikülleri sentezlenebileceğini göstermiştir [68]. Monolitik silikaların sentezi için birçok silika bileşiği başlangıç materyali olarak kullanılır. Bunlara örnek olarak tetraalkoksisilanlar ile mono-, di- veya tri-alkil alkoksisilanlar (alkenil, aril, amino, karboksil, tiyol veya diğer grupları içeren) verilebilir. Başlangıç materyali su tarafından hidrolize uğrar ki bu olay kendiliğinden veya asit ya da baz katalizi ile olur. Devam eden kondenzasyon reaksiyonlarının sonucunda elde edilen ürüne monolit adı verilir [65].

Büyük spesifik yüzey alanları ile gözenekli materyallerin geliştirilmesi son zamanlarda çok yaygın bir çalışma olup özellikle adsorpsiyon, kromatografi, kataliz, sensör tektonijisi gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. Bu ilgi 1992 yılında “Mobil Oil Company” tarafından M41S diye bilinen “mezopor” silika türünün geliştirilmesiyle başladı. [69]. M41S’in orijinal sentezi bir alkali sulu çözelti içindeki bir alkali trimetil amonyum halojenür yüzey aktif maddesi ve bir silika kaynağının kombinasyonu sonucu gerçekleşmiştir. 1992 yılında Kresge, Leonowicz, Roth, Vartuli ve Beck; 1999 yılında da Ying, Mehnert ve Wong tarafından bir likit kristal kalıplaştırma (LCT) mekanizması M41S materyallerinin oluşumu için önerildi. 1992 yılında Beck tarafından iki tane mümkün mekanizmik yol belirtildi. Bunlar;

1) Yüzey aktif maddenin konsantrasyonu o kadar yüksektir ki mevcut koşullar altında bir liyotropik likit-kristal faz inorganik öncül yapısal materyallere (TEOS ve TMOS) gerek duymadan biçimlenebilir.

2) Buna alternatif olarak yüzey aktif maddenin konsantrasyonunun düşük olduğu ortamlarda bile bu faz biçimlenir.

Daha sonraki çalışmalar genellikle hep ikinci yol üzerinden yapılmakta olup 1996 yılında Zaho, Lu ve Millar; yine 1999 yılında da Ciesla ve Schuth bu yol üzerine odaklanarak önemli çalışmalar yapmışlardır [70].

Mezopor silika materyalleri ilk olarak bir gözenek boyutu yaklaşık 15\AA olan zeolit moleküler eleklerin yerine kullanıldılar. Mikropor kristal zeolitler gibi bu sınıftaki materyaller çok yüksek spesifik yüzey alanlarına, düzenli gözenek şekillerine ve iyi tanımlanmış gözenek yarı çapı dağılımları ile karakterize edilirler. M41S materyallerinin çapları yaklaşık 2-10 nm arasında olup bu sınıf MCM-41, MCM-48 ve MCM-50'yi de kapsamaktadır [69].

Genel olarak mezopor silika materyallerin çapları genellikle 2-40 nm arasında olup, çözünen maddenin boyutlarına göre çapları ayarlanabilir. Büyük yüzey alanları ($\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenek hacimleri yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarını sağlar. Mezopor silikaların ana partikülleri genellikle büyük yığılmalardan düzgün intrapartikül (iç) mezogözenekler, daha büyük ve düzensiz ise interpartikül (ara) gözenekler oluşur. Bu iki model gözenek yapıları çözünen maddenin mezogözeneklere dağılımını kolaylaştırabilir ve adsorpsiyon kinetiğini arttırabilir [70].

Sol-Jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Polimerik oksit jeller tamamen alkoksitlerin kullanıldığı sistemlerdir. Bu proses bir çözücüde bulunan metal okso polimerilerin büyüüp gelişmesinden faydalanarak makromoleküller elde edebilen bir yöntemdir [37]. En yaygın olarak kullanılan başlangıç maddeleri tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS)'dir [65]. Çünkü bunlar ılıman koşullar altında bile kolayca hidroliz ve

kondenze edilebilirler. Bu sistemlerde jelleşme, su ilavesi ile önce kısmen hidrolize olan metal alkoksitlerin sonradan polimerleşmesi ve oluşan polimerlerin tüm sistemi sarması sonucu oluşur. Bu sistemlerde geriye dönüş yoktur. Hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları ile polimerize oksit yapısı oluşur. Çözeltideki polimerler kondensasyon reaksiyonu ile büyürler. Bir süre sonra tek ve büyük bir polimer kütlesi bütün çözeltiyi kaplar. Bu nokta sol'den jelle geçiş noktasıdır. Çözeltinin viskozitesinin artışı ile belli olur [66,67].

Polimerik jeller iki yolla elde edilebilirler.

1. Çözücü kuvvetlerin uzaklaştırılması ile polimerler birbirine yaklaşır. Viskozite artar ve çözelti jelleşir. Çözücünün uzaklaştırılmasından dolayı jelleşmede hacim azalması görülür.

2. Çözeltinin bekletilmesi sonucu dehidrasyon ve hidroliz reaksiyonları gerçekleşir. Bunun sonucu polimerler çözeltide rasgele çarpışarak birleşirler ve oluşan polimerizasyon sonunda jelleşme gerçekleşir. Polimerleşmeden dolayı bir hacim azalması görülmez.

Kısaca, moleküler bir öncüden başlayarak, bu öncünün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidroksilasyon-kondenzasyon reaksiyonları üzerinden makromoleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylelikle, saydam metaloksit sol ve jelleri sentezlenebilmektedir [37,39,40,67].

Bu prosesin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar;

- a) Çok saf olan çıkış maddelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak,
- b) Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek,
- c) Sol üzerinde kondensasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesini sağlamak,
- d) Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye ulaşmaktır.

Sol-jel prosesi yaş bir kimyasal metot olup inorganik tuzların ve metal alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyonunu kapsamaktadır. Metal alkoksitlere örnek olarak $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Al}(\text{O-iso C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Ti}(\text{O-C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ve $\text{Zr}(\text{O-iso C}_3\text{H}_7)_4$ verilebilir [37,39,40].

3.2.2.1. Hidroliz

Sol-jel silika sentezi $\text{Si}(\text{OH})_4$ gruplarının kontrollü kondenzasyonu üzerine dayanmaktadır. $\text{Si}(\text{OH})_4$ grupları alkoksisilanların ya da çözünebilir alkali metal silikatların hidrolizi sonucu oluşabilirler. Genel olarak kullanılan bileşikler sodyum silikat ve tetraetoksisilan (TEOS)dur [37].

İlk adım bir silika alkoksit ile suyun hidrolizinin gerçekleşmesine dayanır.



Hidroliz reaksiyonu boyunca alkoksit gruplar hidroksil grupları ile yer değiştirirler [66].

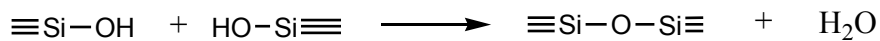
Sodyum silikat hidrolizinde; silikat çözelti türleri silisyum konsantrasyonu ve pH tarafından kontrol edilebilir. $\text{pH}=7$ 'nin altındaki değerlerde monomoleküler $\text{Si}(\text{OH})_4$ dominant bir çözüldür. Daha yüksek pH'larda anyonik ve polinükleer türler oluşur. $\text{Si}(\text{OH})_4$ 'ü elde etmek için sodyum silikat çözeltileri sülfürik asit kullanarak nötrleştirilirler. Sodyum silikat çözeltilerinin karakterizasyonu $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ oranına bağlıdır. Silikalar, sollar ve jeller hazırlamak için genellikle 10:3 oranı kullanılır [37].

Alkoksisilan hidrolizinde genel olarak kullanılan alkoksisilanlar $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (tetrametoksisilan, TMOS) ve $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (tetraetoksisilan, TEOS)dur. Çünkü su ve alkoksisilanlar karışmazlar ve alkol gibi bir ortak çözücü genellikle bir homojenleştirme aracı olarak kullanılır. Bununla birlikte jel, solvent eklenmeden silisyumalkoksit-su karışımından da hazırlanabilir.

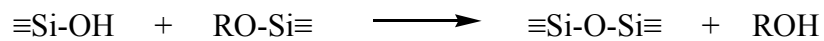
Tam ve hızlı bir hidroliz elde etmek için bir asit veya baz katalizi kullanılabilir. İkisinde de sudaki oksijenin silisyum atomuna bir nükleofilik atak yapması sonucu reaksiyon gerçekleşir. Önceleri yapılan çalışmalarda Osterholz ve Pohl tetra-alkoksisilan yerine alkiltrialkoksisilan kullanarak hidroliz mekanizmaları üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Baz katalizli hidroliz iki basamaklı olup, asit katalizli hidrolize bir S_N2 mekanizmasıdır [37,39,40].

3.2.2.2. Kondenzasyon

Kondenzasyon reaksiyonları alkol veya su kondenzasyonlarından biri olabilir. Silisik asit molekülleri siloksan bağından kondenze olur ve su açığa çıkar.



Kondenzasyon bir silanol grubu ile alkoksisilanın reaksiyonu ile devam edebilir ve sonunda bir alkol açığa çıkar.



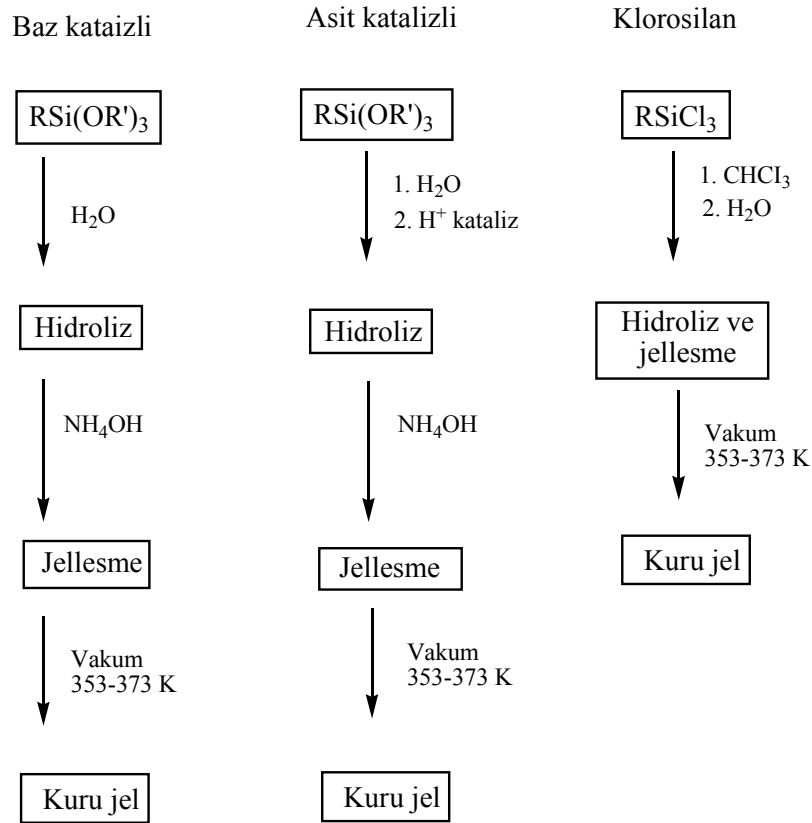
Kondenzasyon asit veya baz katalizli olabilir. Osterholz ve Pohl baz katalizli kondenzasyonu pek iyi anlamasalar da asit katalizli kondenzasyonun bir S_N2-Si türü bir mekanizmada yürüdüğünü gördüler. Ayrıca reaksiyonun protik solventler içinde tamamlandığını, aprotik solventler içinde dengeye geldiğini gördüler [37,39,40].

Hidroliz ve kondenzasyon aynı zamanda olmaktadır. İki prosesinde benzer değeri sol yapıyı saptamaktır. Ying'e göre, asidik şartlarda hidroliz kondenzasyondan daha hızlıdır. Kondenzasyon oranı bir merkez silisyum atomu etrafındaki siloksan zincirlerinin sayısının artışı ile azalır. Bazik koşullarda ise tersine kondenzasyon hızlıdır. Kondenzasyon oranındaki artış siloksan zincirlerinin artışıyla olmaktadır [37,39,40].

Hidroliz ve kondenzasyon işlemleri sonrası jelleşme meydana gelir. Sol-jel yönteminde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesi ile jelleşme olayının kontrolü

mümkün olmaktadır. Tepkimelerin hızına ve şekline bağlı olarak oluşan jellerin ve son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir [67]. Hidroliz ve kondenzasyonun ardından sol-jel kurutulur ve kullanılacak yere göre jeller yıkanıp tekrar kurutulup kullanılır.

Organo-silika jellerin sentezi Şekil 3.4. şematik olarak gösterilmektedir [37].



Şekil 3.5. Organo-silika jellerin sentezi

Sol-jel oluşumunu pH, sıcaklık, konsantrasyon, reaksiyon süresi, hidroliz ve kondenzasyon oranları gibi bir çok faktör etkilemektedir [65].

Gördüğümüz gibi uygulaması son derece kolay olan sol-jel prosesi kolay olması yanında malzeme biliminde yeni ufuklar açan, birçok olasılığı sunabilen çokça avantajı vardır. Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi sadece onların fiziksel ve

kimyasal özelliklerinden dolayı değil aynı zamanda, kolloit durumunun malzeme üretimde ve geliştirmede geniş olasılıkları sunmasından da kaynaklanır [67].

Sol-jel yöntemi eser element zenginleştirilmesi dışında sanayi alanlarında kullanılan bir yöntemdir. Metallerin, tarihsel yapıtların korozyona karşı korunması; plastik, porselen vb. kimyasal dayanıklılığın artırılması; plastiklerin UV ışınlarına karşı korunması, nem dayanıklılığının artırılması, CO₂ ve O₂ geçirgenliğinin azaltılması, dekoratif görünüm kazandırılması; yüzey sertliği ve dayanıklılığının artırılması; plastik ve camların buğulanma ve buzlanmaya karşı korunması, gözenekli filmlerin oluşturulması, fosfatlama ve kromatlama sistemleri yerine ve antistatik özellikler kazandırma amaçlı olarak kaplama, gıda, otomotiv, beyaz eşya, cam, elektronik ve telekomünikasyon sanayiinde kullanım alanı bulur [37,39,66].

3.2.2.3. Sol jel yöntemi ile hazırlanan modifiye silika jeller ile yapılan çalışmalar

Pavan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada anilin-silika hibrit materyali sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Beç (batch) yöntemi ile su ve etanoldeki klorür tuzlarından hazırlanan çözeltilerinden Co(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelenmişlerdir. Anilin-silika materyalinin sentezi için önce 3-kloropropiltrimetoksisilan ile anilin reaksiyona sokularak anilin-propil trimetoksisilan (APTMS) hazırlanmıştır. APTMS'nin içinde bulunduğu 5 cm³ THF'nin içine 5 cm³ TEOS, 5 cm³ etil alkol, 1,6 cm³ su, 1,5 mmol HF ilave edilmiştir. Bu esnada sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karışmaktadır. Jelleşme pH=10'da meydana gelmektedir. Üzeri kapatılmadan 5 gün bekletildikten sonra toluen, THF, etil alkol, su ve eter ile yıkanmıştır. 100°C'de 30 dakika kurutulmuştur. Elementel analiz sonuçlarına göre 1,4 mmol anilin materyalinin gramı başına bağlı olduğu bulunmuştur [71].

Fyfe ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada metil grubu içeren silika jel sentezlenmiştir. Bu amaçla değişik oranlarda metil trietoksisilan ve tetraetoksisilan karışımları kullanılmıştır. Hacimce etanoldeki %40'lık 100 mL karışımın üzerine sürekli karıştırma yapılırken 60 mL derişik HCl ilave edilmiştir. Jelleşme yaklaşık bir saat içinde gerçekleşmiştir. Bir gün bekletildikten sonra jeller küçük parçalara

ayrılarak hacimce %50 etanol-su karışımının 200 mL'si içinde konularak 12 saat bekletilmiştir. Sonra yıkama sularının pH:7 olana kadar defalarca destile su ile yıkanmıştır. Bir hafta oda sıcaklığında kurutulduktan sonra ince toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür. Elde edilen ürün ^{29}Si katı hal MAS NMR ile karakterize edilmiştir [72].

Cestari ve Airoidi tarafından yapılan çalışmada etilendiamin silika hibrit materyali sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu madde önce glutaraldehit sonra da etilendiamin ile reaksiyona sokularak fonksiyonel grup uzatılmıştır. Ürün karbon ve azot elementel analizi, termogravimetri, kalorimetri, DSC, katı hal ^{13}C , ve ^{29}Si NMR ile karakterize edilmiştir. Sentez yöntemi; 50 cm³ TEOS ile 25 cm³ 3-trimetoksisilil propil etilendiamin karışımına 30 cm³ 12M HCl çözeltisi eklenerek sürekli karıştırılmıştır. Elde edilen yeni silika süzölmüş ve 100 cm³ bidestile suyla, 100 cm³ etil alkolle ve aynı hacimdeki pH:8 olan %5 sodyumbikarbonat çözeltisi ile, daha sonrada yine bidestile su ve son olarakta 20 cm³ eter ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün 6 saat oda sıcaklığında vakumda kurutulmuştur. Çalışmanın devamında ise %1,5'lik glutaraldehit çözeltisi (pH:7 olan sitrat tamponunda) ile etilendiamin silika materyali reaksiyona sokulmuş, devamında da etilendiaminde aynı tamponda reaksiyona sokulmuştur. Ürün sodyumborhidrür ile indirgenerek son ürün elde edilmiştir. İlk ürün olarak etilendiamin bağlı silikanın azot içeriği 2,7 mmol/g olarak bulunmuştur [73].

Hüsing ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda amin ve etilendiamin silika materyalleri TEOS/silan oranı 9/1 ile 6/4 arasında değiştirilerek sentezlendikten sonra süperkritik CO₂ ile kurutulmuştur. Sentez yöntemi olarak TEOS, silan bileşiği ve metanol bir balonda karıştırıldıktan sonra yeterli miktarda su ilave edilerek 5 dakika karıştırılmış ve silindirik polietilen kaba transfer edilmiştir. Elde edilen jeller 7 gün 30°C'de yaşlandırılmıştır. Sonrada süperkritik CO₂ ile kurutma yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin BET yüzey alanları 300 ile 450 m²/g arasında bulunmuştur [74].

Seneviratne ve Cox tarafından yapılan çalışmada dietilentriamin silika materyali sentezlendi. Sentez yöntemi 70 mL su, 7 mL 1M HCl, 1mL metanol, 0,5 mL 3-

trimetoksisilil propildietilentriamin ve 10 ml TMOS karışımı manyetik karıştırıcı ile 42 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen ürün 100 mL suyla yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur [75].

Pavan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada p-anisidin silika materyali sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Önce hekzan (6.5 mL) ve THF (6.5 mL) içinde p-anisidin 3-kloropropiltrimetoksisilan ile reaksiyona sokulmuş ve elde edilen ürün olan p-anisidin propiltrimetoksisilanın 0,05-0,46 M konsantrasyonundaki çözeltisi ile 5 mL TEOS, 5 mL etil alkol, 0,1 mL HF ve 1,6 mL su karıştırılmıştır. Çözeltinin pH'sı 8 ile 10 arasındadır. 5 gün bekletilen karışım sonra 30 dakika 100°C kurutulmuştur. Hazırlanan hibrit materyallerin organik içeriği 0,06 ile 0,77 mmol/g, BET yüzey alanları ise 83 ile 375 m²/g arasında değişmektedir [76].

Lee ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tiyol grubu içeren silika materyali sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. 3-merkaptotrimetoksisilan ile TEOS etanoldeki çözeltilerinde asit ilave edilerek hidroliz edilip TEA ilave edilerek jelleşmesi sağlanmıştır. İkinci sentez yönteminde ise silan ve TEOS bileşikleri alkol ve asidik su içersinde ayrı ayrı hidroliz edilmiş, sonra iki hidroliz birbiriyle karıştırılmıştır. Bunun üzerine gerekli miktarda trietilamin ilave edilerek jelleşme sağlanmıştır. Elde edilen ürün kadmiyum ve civa adsorpsiyonu için kullanılmıştır [77].

Tekin tarafından bir seri amino sol jel reçineleri hazırlanmıştır. 5 mL TEOS, 5,4 mL etanol, 1,6 mL 1M HCl karıştırılmış ve ele geçen çözelti 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bunun üzerine 0,50 mL 3-amino-propil trimetoksisilanın 5 mL 1M HCl'deki çözeltisi katıldıktan sonra karışım 1 saat karıştırılmıştır. Jelleşmesi için 3 gün oda sıcaklığında kapalı kaplarda bekletilmiştir. Sonra yaklaşık 1 hafta belirli bir ağırlığa gelene kadar 60°C'de kurutulmuştur. Daha sonra ise elde edilen ürün porselen kapta öğütülmüş 100-150 µm arası kullanılmıştır [66]. Aynı reçine Sürdem tarafından hazırlanarak krom türlendirilmesi, zenginleştirilmesi ve tayini amacıyla kullanılmıştır [78].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Cihaz ve Kimyasallar

Bu çalışmada Ni (II) konsantrasyon tayinlerinde Shimadzu marka AA-6701F model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Yakıt olarak hava-asetilen karışımı kullanılan alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde çalışılan elementin ölçüm koşulları Tablo 4.1. de verilmiştir. Atomlaştırılmayı gerçekleştirebilmek için hava/asetilen gazları kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Çalışılan element için aletsel parametreler

Element	Dalga boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı (L / dak.)
Ni	232,0	0,2	12	2,2

Çalışmalarda çözeltilerin pH ölçümlerinde Schott CG 840 model pH metre kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan sentezlenen silika jelin infrared spektrumları Shimadzu marka fourier transform infrared (FT-IR) cihazı KBr pelletleri hazırlanarak alındı.

Ayrıca etilendiamin-silika materyalinde karbon, hidrojen ve azot elementel analizleri Carlo Erba marka 1106 model cihaz ile Tübitak MAM'da yapıldı.

Adsorbanın BET yüzey alanı ölçümleri ise Quantachrome marka cihaz ile Balıkesir Üniv.'de yapıldı.

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

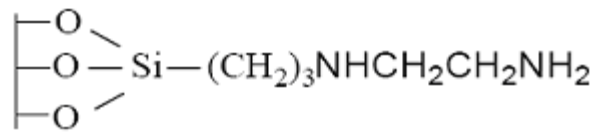
Deneylerde kullanılan çözeltiler analitik saflıktaki Merck marka metal tuzları ve hidroklorik asit, nitrik asit gibi çözücüler ile deiyonize su kullanılarak hazırlandılar. Ni (II) çözeltisi 1000 mg/L konsantrasyondaki AAS standart çözeltilerinden günlük olarak hazırlandı.

4.2. Etilendiamin-Silika (EDA-silika) Materyalinin Sentezi

Bir 50 mL'lik beher içinde 1,2 mL EDA-silan [3-(2-aminoetilamino) propil]trimetoksisilan], 1,95 mL etanol ve 1mL 6M HCl çözeltisinin bir manyetik karıştırıcı ile 2 saat boyunca karıştırılması sonucu EDA-silan hidrolizi hazırlandı.

Bir 50 mL'lik beher içinde 5 mL TEOS, 5,2 mL etanol ve 1,6 mL 0,083M HCl çözeltisinin bir manyetik karıştırıcı ile 30 dakika boyunca karışmasıyla da TEOS hidrolizi gerçekleştirildi.

Sonra EDA-silan hidrolizi ve 2 mL trietilamin (TEA), TEOS'un bulunduğu beherin üzerine aynı anda ilave edildi. Bu esnada manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edildi. 10 dak. sonra katılaşma olduğu görüldü. Ele geçen madde 1 gün oda sıcaklığında, 1 günde 80°C'de bekletildi. Sonra toluen, metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Yıkanan madde 1 gün 60°C'de kurutuldu. Sonra tekrar su ile yıkayıp 60°C'de 1 gün kurutuldu. Elde edilen madde olan EDA-silika materyali öğütülerek 200 µm'lık bir elekten geçirildi ve kahverengi şişeye konulduktan sonra üzerinden argon gazı geçirilerek kullanıma hazır halde saklandı. Sentezlenen silika jelin yapısı Şekil 4.1'de gösterildi.



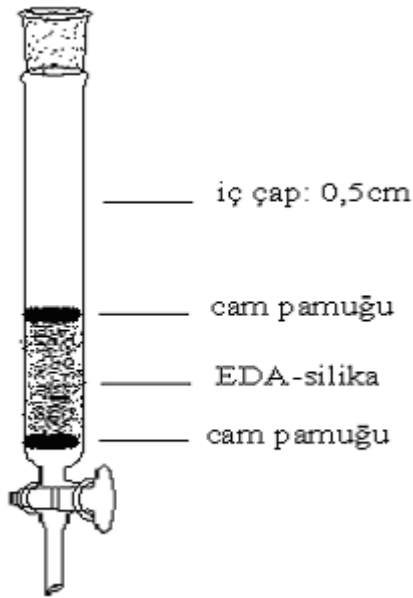
Şekil 4.1. EDA-Silika materyalinin yapısı

Ayrıca FT-IR spektrumlarını karşılaştırmak için EDA-silika materyalinin yanında bir de kör silika (EDA içermeyen) hazırlandı. Bu amaçla yukarıda verilen şartlarda TEOS hidrolizi hazırlanarak yine 0,2 mL TEA ilavesiyle bazik ortamda jelleştirildi.

4.3. Zenginleştirme Deneyleri

Nikel (II) iyonunun etilendiamin-silika materyali ile zenginleştirilme çalışmalarında iç çapı 0,5 cm olan 20 cm uzunluğunda bir kolon kullanıldı ve kolon Şekil 4.1.'de gösterildi.

Kolon yıkanıp kurutulduktan sonra kolonun dibine bir miktar cam pamuğu konuldu. Sonra EDA-silikadan 0,3 gramı kolona dolduruldu. EDA-silika'nın deney sırasında dağılmasını önlemek için kolona koyulan EDA-silika'nın üzerine bir parça cam pamuğu yerleştirildi. Hazırlanan kolon normal zenginleştirme prosedürü ile kullanıldı. Kullanılan EDA-silika çalışma sonrası sırasıyla seyreltik NaOH ve bol miktarda deiyonize su ile yıkanarak bir sonraki deney için hazır hale getirildi. Deney sırasında kullanılan kolon Şekil 4.2.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Deney kolonunun şematik görünümü

Kolon yöntemi ile yapılan zenginleştirme çalışmalarda pH, elüent, akış hızı, çözelti hacmi ve matriks iyonlarının etkileri incelendi. Çözelti pH'sının geri kazanıma etkisini incelemek için 100 mL hacminde ve 0,2 mg/L konsantrasyonunda ve değişik pH'larda Ni (II) çözeltileri hazırlandı ve 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi ve 10 mL hacminde 2 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Sonra AAS ile Ni (II) konsantrasyonu ölçülerek % Geri Kazanım verimi hesaplandı. Diğer faktörlerin etkilerini incelerken pH 8,0 olarak çalışılırken incelenen faktörler değiştirildi. Nikel (II) çözeltilerinin pH'ları HCl ve NaOH ile ayarlandı. Her bir zenginleştirme deneyi üç kere çalışılarak sonuç olarak ortalamaları ve standart sapmaları verildi. Nikel (II) iyonunun etilendiamin-silika materyali ile dolgulu kolonda optimum zenginleştirme şartları ve bu şartlarda zenginleştirme kesinliği yapılan sekiz deney sonunda belirlendi.

Yapılan çalışmalarda %geri kazanım (%R) 4.1 eşitliğindeki formül ile hesaplandı.

$$\% \text{ Geri kazanım (\%R)} = \frac{\text{AAS ile bulunan element konsantrasyonu (mg/L)}}{\text{Teorik olarak bulunması gereken element konsantrasyonu (mg/L)}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.4. Sentetik Deniz Suyunun Hazırlanması

Sentetik deniz suyu 10500 mg/L Na⁺ , 1350 mg/L Mg⁺² , 400 mg/L Ca⁺² , 380 mg/L K⁺ iyonlarının içerecek şekilde bu metallerin klorür tuzlarından hazırlanmıştır [79].

4.5. 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. Numunenin nikel içeriği 337 ± 31 µg / L olarak verilmiştir. Çalışmada 15 mL göl suyu optimum şartlarda zenginleştirildikten sonra 10 mL'lik balon jodede toplanarak Alevli AAS ile nikel konsantrasyonu ölçülmüştür.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

5.1. Etilendiamin-Silika Materyalinin Karakterizasyonu

Elementel analiz cihazı kullanılarak etilendiamin-silika materyalindeki azot, karbon ve hidrojen elementlerinin analizleri yapıldı. Yapılan çalışmalar sonucu EDA-silika materyalindeki karbon, azot ve hidrojen elementlerinin elde edilen ağırlıkça yüzdeleri Tablo 5.1.'de verilmiştir.

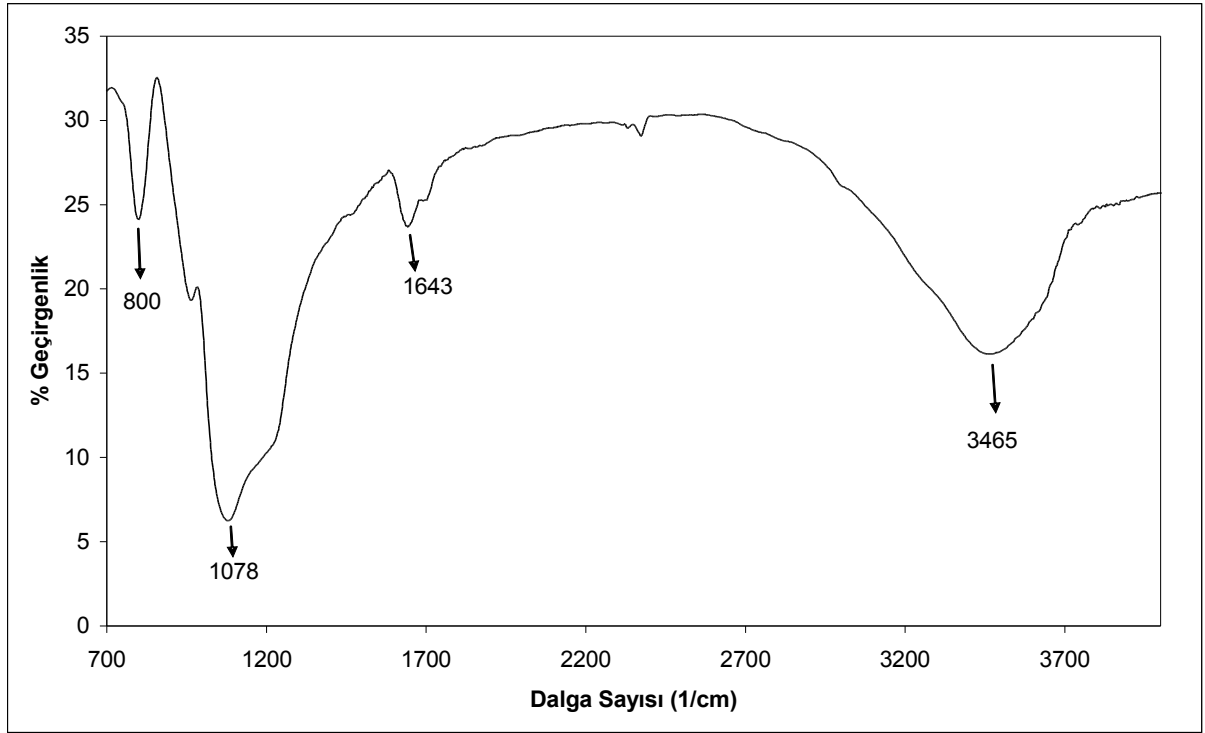
Tablo 5.1. EDA-silikadaki N,C,H elementlerinin miktarları

Madde	% Azot	% Karbon	% Hidrojen
EDA-silika	4,05	8,51	2,73

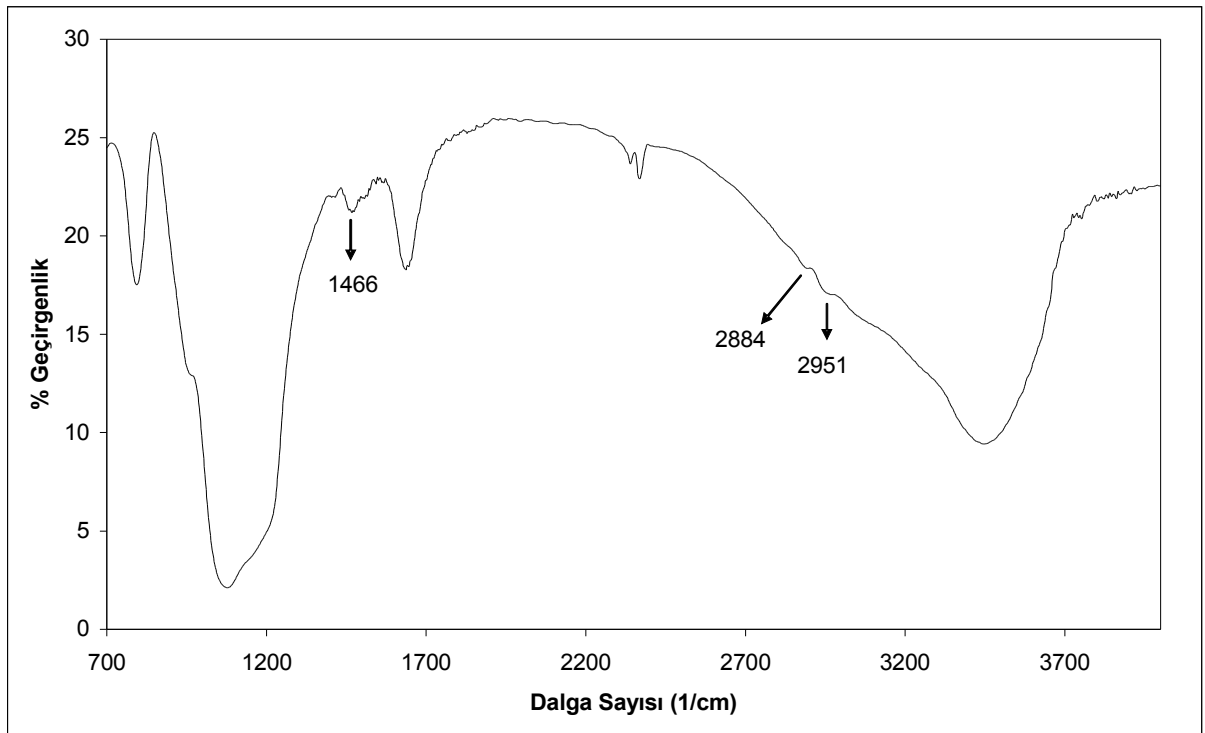
Azot miktarı esas alınarak EDA-silika materyalinin gramı başına 1,45 mmol etilendiamin içerdiği hesaplandı. Diğer taraftan karbon elementel analiz sonucuna göre yaklaşık olarak aynı (1,42 mmol) sonuç bulunurken, hidrojen elementel analiz sonucuna göre ise daha fazla (2,08 mmol) bulunmuştur. Hidrojenin fazla çıkmasının nedeni olarak EDA- silika materyalinin içerdiği su olarak düşünülmektedir.

Hazırlanan kör saf silika jelin infrared spektrumu Şekil 5.1'de, EDA-silika materyalinin FT-IR spektrumu ise Şekil 5.2'de verildi. verilmiştir. Saf silika jelin spektrumu incelendiğinde 800, 1643 ve 1078 cm^{-1} dalga sayılarında Si-O pikleri, 3465 cm^{-1} de ise O-H pikleri görülmektedir. Şekil 5.2'de verilen spektrum incelendiğinde saf silika piklerine ilaveten 1466 cm^{-1} (eğilme) ve 2884 ile 2951 cm^{-1} de (gerilme) C-H pikleri görülmektedir.

Ayrıca modifiye silikanın BET yüzey alanı 96,07 m^2/g olarak bulundu.



Şekil 5.1. Saf silika materyalinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.2. EDA-silika materyalinin FT-IR spektrumu

5.2. Etilendiamin-Silika Materyali ile Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları

5.2.1. pH etkisi

EDA-silika materyali ile nikel (II) adsorpsiyonunda pH'nın etkisini incelemek amacıyla 0,2 mg/L konsantrasyonunda ve 100 mL hacminde değişik pH'larda numuneler hazırlandı. Bu hazırlanan numuneler 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek EDA-silika materyali üzerinde adsorplanan nikel (II) iyonları 10 mL'lik 2 M HCl ile elue edildi. Eluentler 10 mL'lik balon jöjelerde toplandı ve alevli AAS ile ölçümleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.2'de verilmiştir. Ayrıca zenginleştirme üzerine pH'nın etkisini daha iyi görebilmek için sonuçlar grafik olarak Şekil 5.3.'de de verilmiştir.

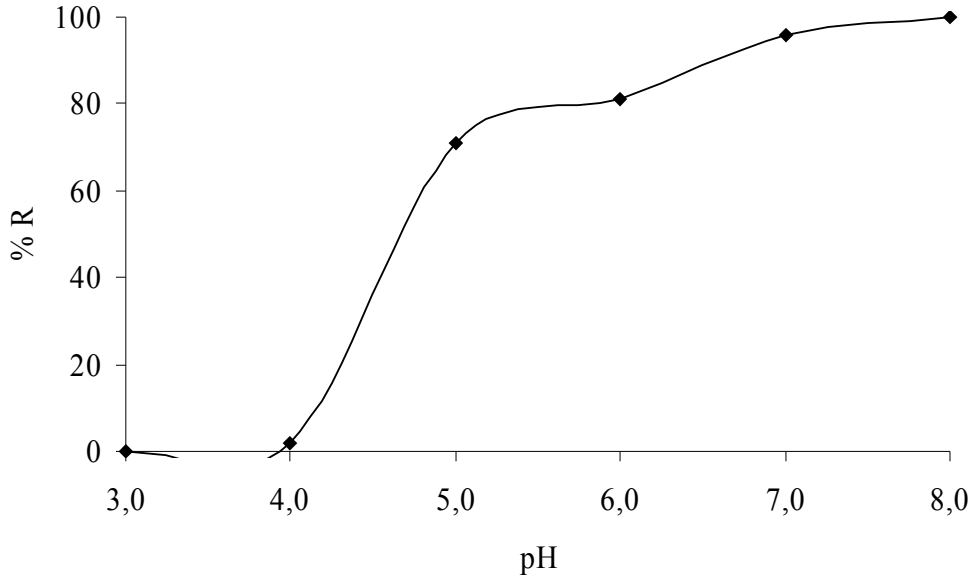
Nikel (II)'nin geri kazanımının pH ile değişim sonuçları incelendiğinde nikel (II) iyonlarının geri kazanımları pH = 8,0'de maksimum düzeyde olduğu görülmektedir. Buna karşılık pH düştükçe geri kazanımın hızla düştüğü görülmektedir. Bu nedenle optimum pH olarak 8,0 seçildi.

Tablo 5.2. pH'nın nikel (II)'nin geri kazanımına etkisi

pH	% Geri Kazanım (%R)
3,0	0,0
4,0	2 ± 3
5,0	71 ± 4
6,0	81 ± 2
7,0	96 ± 3
8,0	100 ± 3

5.2.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi

Kolonda EDA-silika materyali tarafından adsorplanan nikel (II)'yi küçük bir hacimdeki çözeltiye almak için çeşitli asit çözeltileri denendi. Ayrıca elüsyon çözeltilerinin konsantrasyonları ve hacimlerinin de geri kazanıma etkileri incelendi.



Şekil 5.3. Nikel (II) geri kazanımının pH ile değişim grafiği

Bu doğrultuda 100 mL hacminde, 0,2 mg/L konsantrasyonunda, pH sı 8,0 olan nikel (II) numuneleri hazırlandı. Bu hazırlanan numuneler 10 mL/dak.'lık akış hızıyla kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan nikel (II) farklı hacimdeki balon jöjelerde farklı konsantrasyonlardaki HCl ve HNO₃ ile elue edilerek toplandı. Farklı balon jöjelerde toplanan çözeltilerin analizleri sonuçunda geri kazanım verimleri hesaplanarak Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Elüsyon çözeltilisinin nikel (II) geri kazanımına etkisi

Elüsyon çözeltisi	Çözelti hacmi (mL)	% Geri kazanım (%R)
0,5M HNO ₃	10 mL	83 ± 4
1,0M HNO ₃	10 mL	88 ± 3
2,0M HNO ₃	10 mL	71 ± 2
0,5M HCl	10 mL	89 ± 2
1,0M HCl	10 mL	94 ± 3
2,0M HCl	10 mL	100 ± 3
2,0M HCl	5 mL	46 ± 3
3,0M HCl	5 mL	68 ± 1

Tablo 5.3'deki sonuçlar incelendiğinde elüsyon çözeltisi olarak en uygun hidroklorik asit çözeltisinin kullanılabileceği görülmektedir. Bu çözelti en iyi 10 mL'lik hacimlerde sonuç vermektedir. Ayrıca uygun konsantrasyonu da 2 molar'dır. Bu verilerden de anlaşılacağı gibi nikel (II) için en uygun elüsyon çözeltisi 10 mL 2M HCl çözeltisidir.

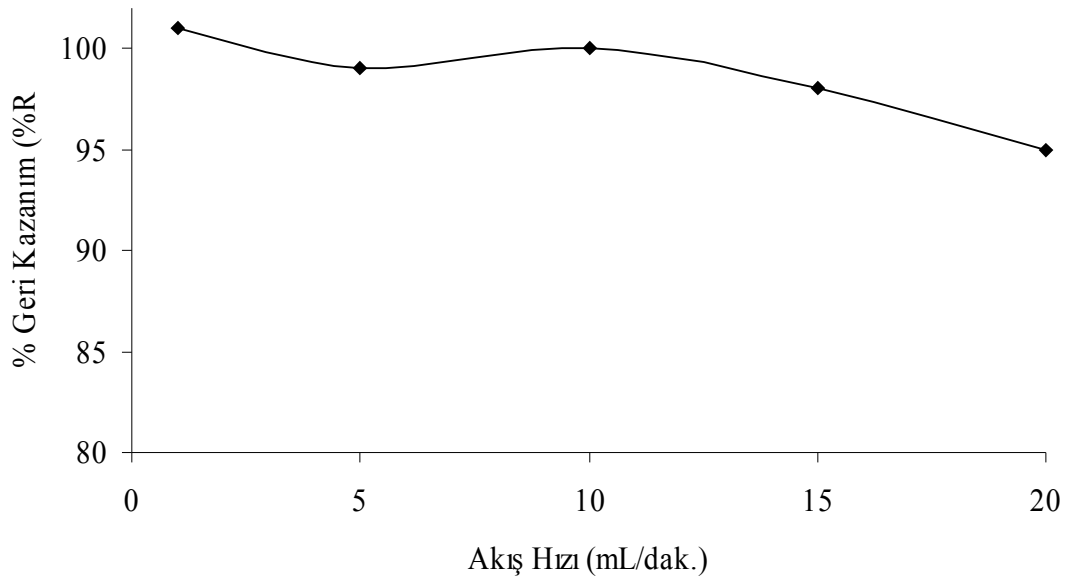
5.2.3. Akış hızının etkisi

Çalışma çözeltisinin kolondan akış hızının nikel (II)'nin adsorplanmasına etkisini incelemek amacı ile 100 mL hacminde, 0,2 mg/L konsantrasyonunda pH'sı 8,0 olan nikel (II) çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler farklı akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan nikel (II) 10 mL 2M HCl çözeltisi elüe edilerek 10 mL'lik balon jöjelerde toplandı. Bu çözeltilerde yapılan ölçümler sonucunda geri kazanımlar hesaplanarak Tablo 5.4'de verilmiştir. Ayrıca akış hızı etkisinin grafik olarak görünümü Şekil 5.4.'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Akış hızının nikel (II) geri kazanımına etkisi

Akış hızı (ml/dak.)	% Geri kazanım (%R)
1	101 ± 1
5	99 ± 2
10	100 ± 3
15	98 ± 4
20	95 ± 2

Nikel (II)'nin geri kazanımı ile akış hızının etkisi incelendiğinde, akış hızının geri kazanım üzerinde çok büyük ölçüde bir etkisi olmadığı görülmektedir. Uygulanan en büyük akış hızında bile % 94,7'lik bir geri kazanım sağlanmıştır. Daha sonraki çalışmalarda akış hızı 10 mL/dak. olarak çalışıldı.



Şekil 5.4. Nikel (II) geri kazanımının akış hızı ile değişimi

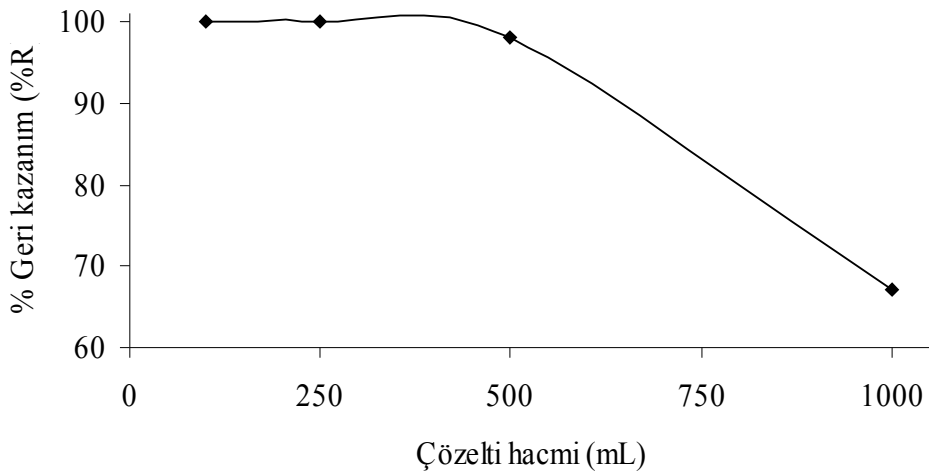
5.2.4. Çözelti hacminin etkisi

EDA-silika jel ile nikel (II) adsorpsiyonunda çözelti hacminin geri kazanıma etkisini incelemek için 0,02 mg nikel (II) içeren değişik hacimde pH'sı 8,0 olan çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler 10 mL/dak. akış hızıyla kolondan geçirildiler. Kolon 10 mL'lik 2M HCl çözeltileriyle elue edilerek elüatlar 10 mL'lik balon jöjelerde toplandı. Alevli AAS ile toplanan bu çözeltilerdeki Ni (II) konsantrasyonlarının ölçümü yapıldı. Yapılan ölçümler sonucu ele geçen sonuçlarla geri kazanımlar hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 5.5'de verildi ve Şekil 5.5.'de gösterildi.

Sonuçlardan görüldüğü gibi Ni (II) nin kantitatif geri kazanımı için uygulanabilecek en yüksek çözelti hacmi 500 mL'dir. Çözelti hacmi 1000 mL olduğunda geri kazanım önemli düzeyde düştüğü gözlenmektedir.

Tablo 5.5. Çözelti hacminin nikel (II) geri kazanımına etkisi

Konsantrasyon (mg/L)	Çözelti hacmi(mL)	% Geri kazanım (%R)
0,2	100	100 ± 3
0,08	250	100 ± 2
0,04	500	98 ± 2
0,02	1000	67 ± 2



Şekil 5.5. Nikel (II) geri kazanımına çözelti hacminin etkisi

5.2.5. Matris iyonlarının geri kazanıma etkisi

Matriks iyonlarının nikel (II) geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla 100 mL hacminde 0,2 mg/L konsantrasyonunda nikel (II) içeren çözeltilere değişik miktarlarda hazırlanmış anyon ve katyonlar ilave edildi. Bu çözeltiler 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan nikel (II) 10 mL'lik 2M HCl çözeltileri ile elue edilerek 10 mL'lik balon jöjelerde toplandı. Bu çözeltilerde alevli AAS ile ölçüm yapılarak elde edilen sonuçlar ile geri kazanımlar hesaplandı. İlave edilen anyon, katyon ve bunların konsantrasyonlarına bağlı olarak değişen geri kazanım değerleri Tablo 5.6'da gösterilmiştir.

Tablo 5.6. Matriks iyonlarının nikel (II) geri kazanımına etkisi

Matriks iyonları	Hazırladığı Bileşik	Konsantrasyon (mg/L)	% Geri kazanım (%R)
Sodyum	NaCl	1000	102 ± 2
		5000	100 ± 1
		10000	101 ± 1
Potasyum	KCl	1000	99 ± 1
		2000	97 ± 1
Kalsiyum	Ca(NO ₃) ₂	500	101 ± 1
		1000	101 ± 1
Magnezyum	MgSO ₄	500	101 ± 1
		1000	100 ± 2
Klorür	NaCl	5000	102 ± 1
		10000	101 ± 1
Nitrat	Ca(NO ₃) ₂	500	102 ± 1
		1000	101 ± 1
Sülfat	MgSO ₄	500	101 ± 1
		1000	101 ± 3
Fosfat	K ₂ HPO ₄	500	94 ± 1
		1000	88 ± 2

Matriks iyonlarının nikel (II) geri kazanımına etkisinin sonuçları incelendiğinde fosfat anyonu hariç matriks iyonlarının geri kazanımları önemli derecede etkilemediği gözükmektedir. 1000 mg/L konsantrasyondaki fosfat anyonunun geri kazanımı % 88'e düşürdüğü gözükmektedir. Buna göre etilendiamin-silika materyalinin 500 mg/L den az fosfat içeren numunelerdeki nikel (II)'nin zenginleştirilmesi için uygun bir materyal olduğuna karar verildi.

5.2.6. Optimum şartlar altında nikel (II)'nin % geri kazanım kesinliği

Nikel (II) katyonunun zenginleştirilmesi için yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi sonucunda optimum şartların; çözelti pH'sı 8,0, çözelti akış hızının 10 mL/dak. olacağı, elüsyon çözeltisi olarak da 10 mL 2 M HCl

çözeltilisinin yeterli olacağı belirlenmiştir. Nikel (II) zenginleştirilmesinde optimum şartlarda maksimum geri kazanım veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bu amaç doğrultusunda nikel (II) için tespit edilen optimum şartlarda sekiz ayrı zenginleştirme işlemi yapılarak sonuçların bağıl standart sapmaları ve % 95 güven seviyesinde geri kazanım verimleri hesaplandı ve 100 ± 3 olarak bulundu.

Kolonun tekrar kullanılıp kullanılmayacağını anlamak için tespit edilen optimum şartlar altında art arda otuz kez zenginleştirme çalışması yapılmış ve % geri kazanım değerinde önemli bir azalma gözlenmemiştir.

5.2.7. Nikel (II) iyonunun gözlenebilme sınırı

Nikel (II) iyonunun gözlenebilme sınırını tespit etmek için blank (kör) çözeltide alevli AAS ile on defa ölçüm alınarak bu ölçümlerin standart sapmaları hesaplandı. Gözlenebilme sınırı standart sapmaların üç katına karşılık gelecek konsantrasyon olarak alındı. Böylece nikel elementi için kullanılan cihaza ait gözlenebilme sınırı (Enstrümental Gözlenebilme Sınırı) hesaplanmıştır. Nikel için hesaplanan gözlenebilme sınırı $16 \mu\text{g} / \text{L}$ olarak bulundu.

Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı (Analitiksel G.S.) ise, cihaza ait gözlenebilme sınırlarının uygulanabilir zenginleştirme katsayısı olan 50'ye bölünmesiyle elde edildi ve $0,32 \mu\text{g} / \text{L}$ olarak bulundu [43,80,81]

5.3. Uygulama

5.3.1. Sentetik deniz suyunda nikel (II) tayini

Belirli miktarlarda sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum içeren sentetik deniz suyu, bu elementlerin klorür tuzlarından gerekli miktarlarda alınarak hazırlandı.

Hazırlanan bu sentetik deniz suyu numunesinden 100'er mL hacminde örnekler alınıp içlerine 10, 20 veya $30 \mu\text{g}$ nikel içeren çözeltiler ilave edildi. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları 8,0'e ayarlandıktan sonra kolondan 10 mL/dak. akış hızında

geçirildi. Ardından 10 mL 2 M HCl çözeltileri ile elue edildiler ve 10 mL'lik balon jöjelerde toplandılar. Elüatlardaki Ni (II) konsantrasyonları alevli AAS ile ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.7.'da gösterildi.

Tablo 5.7. Sentetik deniz suyunda EDA-silika ile nikel (II) tayini

Eklene nikel miktarı	Bulunan miktar $\pm s$	% Bağıl hata
10	9,9 \pm 0,1	1,0
20	19,0 \pm 0,2	5,0
30	28,1 \pm 1,1	6,3

5.3.2. Standart referans madde olan göl suyunda nikel(II) tayini

Su numunesinden 15 mL alınarak optimum şartlarda zenginleştirme yapıldı. Elüattaki Ni (II) konsantrasyonu FAAS ile ölçüldü ve $324 \pm 14 \mu\text{g/L}$ olarak bulundu. Sonucun yüzde bağıl hatası ise 3,9 olarak hesaplandı.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada etilendiamin silika materyali sol jel yöntemiyle sentezlendi, FT-IR, elementel analiz ve BET yüzey alanı analizleri ile karakterize edildi. Hazırlanan sorbent ile Ni (II) iyonunun zenginleştirilme şartları araştırıldı. Geliştirilen yöntem ile sentetik deniz suyunda ve standart referans madde olan göl suyunda nikel tayinleri yapıldı.

FT-IR spektroskopisi sonuçları EDA-silika materyalindeki organik grupların varlığını ortaya koymaktadır. Elementel analiz ile C,H ve N miktarları bulunmuştur. Modifiye silikanın azot içeriğine göre 1,45 mmol fonksiyonel grup (etilendiamin, EDA) içerdiği ortaya konulmuştur. Bu yöntemle saf silika jelin modifiye edilerek EDA bağlanmasından daha fazla miktarda fonksiyonel grup içeren sorbent hazırlanmıştır [63,79]

Nikel (II) iyonunun kolon yöntemiyle zenginleştirilmesi için optimum şartların; çözelti pH'sı 8,0, çözelti akış hızı 10 mL/dak., elüent 10 mL 2 M HCl çözeltisi olarak belirlenmiştir.

Azot içeren gruplar ile modifiye edilen silikaların sulu çözeltinin pH'sının hafif asidik, nötr ve bazik bölgede metal iyonları ile koordinasyon bileşiği oluşturmakta, çözelti pH'sının düşmesiyle azot atomu protonlandığından metal iyonları ile koordinasyon bileşiği oluşturamamaktadır. Bu çalışmada da pH 8.0'de maksimum geri kazanım verimi elde edilmiştir. Diğer taraftan, yüksek akış hızlarında bile kantitatif geri kazanım verimleri elde edilmiştir. Benzer sonuçlar literatürde görülmektedir [43,81].

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile sentetik deniz suyunda ve standart referans madde olan göl suyunda nikel tayinleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçların yüzde bağıl hatası 10'dan düşüktür.

Sonuç olarak su numunelerinde Ni (II) iyonunun etilendiamin-silika materyali dolgulu kolonda zenginleştirilerek AAS ile tayini amacıyla kullanılabilceği ortaya konularak eser nikel tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] GÜNDÜZ, T., Kalitatif Analiz Ders Kitabı, *Bilge Yayıncılık*, Ankara, 1989.
- [2] TUNÇELİ, A., Altın, Gümüş ve Paladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1998.
- [3] http://tr.wikipedia.org/wiki/Analitik_kimya, 2008.
- [4] TERADA, K., Preconcentration of Trace Elements by Sorption, *Analytical Science*, 1991; (7):187-198.
- [5] TOWNSHEND, A., Trends And Developments in On-Line Preconcentration, I. Ege Analitik Kimya Günleri, 18-20 Kasım 1998, Ege Üniv. Fen Fak. Kimya Böl., İzmir, 1998.
- [6] EVANS, E.H., (Editor) EBDON, L., EVANS, E.H., FISHER, A., HILL, S.J., An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry, *John & Wiley Sons Ltd.*, England, 1998.
- [7] MINCZEWSKI, J., CHWASTOWSKA, J. and DYBEZYNSKI, R., Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, *Ellis Horwood*, New York, 1982.
- [8] MIZUIKE, A., Enrichment Techniques For Inorganic Trace Analysis, *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg*, New York, 1983.
- [9] MARCZENKO, Z., BALCERZAK, M., Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, *Elsevier Science*, Poland, 2000.
- [10] ZOLOTOV, Yu. A., Preconcentration in Inorganic Trace Analysis, *Pure&Appl. Chem.*, 1978; 50:129-148.
- [11] İMAMOĞLU, M., Altın, Paladyum ve Bakırın Modifiye Silika Jel İle Zenginleştirme Şartlarının Aranması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2003.
- [12] 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* 2001; 54:197-202.
- [13] DURAN, C., GUNDOĞDU, A., BULUT, V., N., SOYLAK, M., ELCİ, L., SENTURK, H., B., TUFEKCI, M., Solid-Phase Extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions From Environmental Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), *Journal of Hazardous Materials* 2007;146:347-355.
- [14] EFENDİOĞLU, A., YAĞAN, M., BATI, B., Bi(III) 4-Methylpiperidinedithiocarbamate Coprecipitation Procedure for Separation-preconcentration of Trace Metal Ions in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Journal of Hazardous Materials*, 2007; 149:160-165.
- [15] ULUSOY, E., BAŞER, İ., Sistematik Analitik Kimya, İstanbul Üniv. Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, *İstanbul Üniversitesi Yayınları* Sayı: 2945, İstanbul, 1985.
- [16] ARISOY, K., ŞENER, A., Katı Faz Ekstraksiyonu, *Ekoloji Dergisi*, 1994; 12:16-20.
- [17] YAŞAR, S. B., ÖZCAN, M., Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu ile Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2004; 6.2:50-58.
- [18] ZOLOTOV, Yu. A., KUZMIN, N.M., Preconcentration of Trace Elements, *Elsevier Science Publisher B.V.*, Netherland, 1990.
- [19] KARA, D., ALKAN, M., Preconcentration and Separation of Copper (II) with Solvent Extraction Using N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2 diaminopropane, *Microchemical Journal*, 2002; 71:29-39.
- [20] MIZUIKE, A., HIRAIDE, M., Separation and Preconcentration of Trace Substances-III, Flotation as a Preconcentration Technique, *Pure & Appl.Chem.*, 1982; 54 (8):1555-1563.
- [21] DURAN, C. Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Analizleri, Doktora Tezi, KTÜ Fen Bil. Ens. TRABZON, 2000.
- [22] ALFASSI, Z. B., WAI, C. M., Preconcentration Techniques for Trace Elements, *CRC Pres Inc.* USA, 1992.
- [23] KOLTHOFF, M., SANDELL, E. B., Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Third Edition, *The Macmillan Company*, New York, 1952.
- [24] FLOOD, E. A., The Solid Gas Interface, *Marcel Dekker*, New York, 1966.
- [25] FIFIELD, F. W., KEALEY, D., Principles and Practice of Analytical

- Chemistry, Fifth Edition, *Blackwell Science Ltd.*, United Kingdom, 2000.
- [26] DAĞLI S, Lütfi AKÇA, Yapay sulakalan sisteminde fosfor giderimine ortam malzemesinin etkisi, *itüdergisi/emühendislik*, 2007; 17 (1):51-59.
- [27] MASEL, I. R., Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, *Jhon Wiley & Sons Inc.* New York, 1996.
- [28] <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Hangar/5555/flotasyo.htm>, 2008.
- [29] YALÇIN, E., DURUCAN, Ş., Ampirik Metan Adsorpsiyon Eşitliklerinin Deneysel Sonuçlarla Karşılaştırılması, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 10. Kongresi, Ankara, 1987, 163-178.
- [30] http://www.cem.yildiz.edu.tr/belgeler/ders_notlari/2006-07-1/kti/kti-dn11.pdf
- [31] Alkan, M., Celikcapa, S., Demirbas, O., Dogan, M., Removal Of Reactive Blue 221 And Acid Blue 62 Anionic Dyes From Aqueous Solutions By Sepiolite. *Dyes Pigments*, 2005; 65 (3):251-259.
- [32] BERKEM, A. R., BAYKUT, S., Fizikokimya, *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, İstanbul, 1992.
- [33] YILDIZ, S., Fizikokimya, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak., Konya, 1995.
- [34] SARIKAYA, Y., Fizikokimya, *Gazi Büro*, Ankara, 1997.
- [35] YENER, J., AKSU, Z., Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu, *Tr. J. Engineering and Environmental Science*, 1999; 23:93-104.
- [36] ÇOKADAR, H., İLERİ, R., ATEŞ, A., İZGİ, B., Nikel(II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) İle Giderilmesi, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 2003; Cilt:12, Sayı:46, 38-42.
- [37] VANSANT, E. F., VAN DER VOORT, P., VRANCKEN, K. C., Characterization and Chemical Modification of The Silica Surface, *Elsevier Science B.V.*, Netherlands, 1997.
- [38] ROLDAN, P. S., ALCANTARA, I. L., PADILHA, C. F., PADILHA, P. M., Determination of Copper, Iron, Nickel and Zinc in Gasoline by FAAS After Sorption and Preconcentration on Silica Modified with 2-Aminotiazole Groups, *Fuel*, 2005; 84:305-309.
- [39] SCOTT, R.P.W., Silica Gel and Bonded Phases, *John Wiley & Sons*, England, 1993.

- [40] ILER, R. K., The Chemistry of Silica, *John Wiley & Sons*, New York, 1979.
- [41] LEGRAND, A.P.(Editor), The Surface Properties of Silicas, *John Wiley & Sons*, England, 1998.
- [42] 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, *Separation and Purification Methods*, 1994; 23 (2):77-348.
- [43] 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*, 2008; 36:105–116.
- [44] VORONKOV, M.G., VLASOVA, N.N., POZHIDAEV, Yu. N., Organosilicon Ion-Exchange and Complexing Adsorbents, *Appl. Organometal. Chem.*, 2000; 14:287-303.
- [45] MAHMOUD, M.E., Comparison Of Metal Uptake Properties Of Silica Gel-Bound Ion Exchangers And Some Amine Derivatives, *Anal. Lett.* 1996; 29 (10):1791–1804.
- [46] STURGEON, R.E., BERMAN, S.S., WILLIE, S.N., DESAULNIERS, J.A.H., Preconcentration Of Trace Elements From Sea Water With Silica-Immobilized 8 Hydroxyquinoline, *Anal. Chem.*, 1981; 53:2337–2340.
- [47] TONG, A., AKAMA, Y., TANAKA, S., Selective Preconcentration Of Au (III), Pt (IV) And Pd (II) On Silica-Gel Modified With α -aminopropyl-triethoxysilane, *Anal. Chim. Acta.*, 1990; 230 (1):179–181.
- [48] INCE, H., AKMAN, S., KOKLU, U., Sorption And Preconcentration Of Copper And Cadmium On Silica-Gel Modified With 3-Aminopropyltriethoxysilane, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 1992; 342 (7):560–562.
- [49] MOREIRA, J.C., GUSHIKEM, Y., Preconcentration Of Metal-Ions On Silica-Gel Modified With 3(1-Imidazolyl)Propyl Groups, *Anal. Chim. Acta.*, 1985; 176:263–267.
- [50] DOGAN, C.E., KOKLU, U., Sorption And Preconcentration Of Vanadium, Chromium, Manganese, And Lead On Silica Gelmodifiedwith (3-Mercaptopropyl) Trimethoxysilane, *Instrum. Sci. Technol.*, 2006; 34 (3):359–366.
- [51] KOREZ, A., EROGLU, A.E., Volkan, M., Ataman, O.Y., Speciation And Preconcentration Of Inorganic Tellurium From Waters Using A Mercaptosilica Microcolumn And Determination By Hydride Generation

- Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2000; 15 (12): 1599–1605.
- [52] MAHMOUD, M.E., SOLİMAN, E.M., Silica-Immobilized Formylsalicylic Acid As A Selective Phase For The Extraction Of Iron (III), *Talanta* 1997; 44 (1):15–22.
- [53] RUDNER, P.C., PAVON, J.M.C., ROJAS, F.S., DE TORRES, A.G., Use Of Flow Injection Cold Vapour Generation And Preconcentration On Silica Functionalized With Methylthiosalicylate For The Determination Of Mercury In Biological Samples And Sea-Water By Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1998; 13 (10):1167–1171.
- [54] GARG, B.S., SHARMA, R.K., BİST, J.S.; BHOJAK, N., MİTTAL, S., Separation And Preconcentration Of Metal Ions And Their Estimation In Vitamin, Steel And Milk Samples Using O-Vanillin-Immobilized Silica Gel., *Talanta* 1999; 48 (1):49–55.
- [55] GOSWAMI, A., SINGH, A.K., 1,8-Dihydroxyanthraquinone Anchored On Silica Gel: Synthesis And Application As Solid Phase Extractant For Lead(II), Zinc(II) And Cadmium(II) Prior To Their Determination By Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 2002; 58 (4):669–678.
- [56] SAFAVI, A., IRANPOOR, N., SAGHIR, N., MOMENI, S., Glycerol–Silica Gel: A New Solid Sorbent For Preconcentration And Determination Of Traces Of Cobalt (II) Ion. *Anal. Chim. Acta.*, 2006; 569:139–144.
- [57] KRAMER, J., DHLADHIA, N.E., KOCH, K.R., Guanidinium Functionalised Silica-Based Anion Exchangers Significantly Improve The Selectivity Of Platinum Group Metal Recovery From Process Solutions. *Sepr. Purif. Technol.*, 2006; 49 (2):181–185.
- [58] PEREZ-QUINTANILLA, D., DEL HIERRO, I., FAJARDO, M., SIERRA, I., Mesoporous Silica Functionalized With 2-Mercaptopyridine: Synthesis, Characterization And Employment For Hg (II) Adsorption. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006; 89:58–68.
- [59] SALES, J.A.A., FARIÁ, F.P., PRADO, A.G.S., AIROLDI, C., Attachment Of 2 Aminomethylpyridine Molecule Onto Grafted Silica Gel Surface And Its Ability In Chelating Cations., *Polyhedron*, 2004; 23:719–725.
- [60] SALES, J.A.A., AIROLDI, C., Calorimetric Investigation Of Metal Ion Adsorption On 3-Glycidoxypropyltrimethylsiloxane Propane-1,3-Diamine Immobilized On Silica Gel., *Thermochim. Acta.*, 2005; 427:77–83.
- [61] SOLİMAN, E.M., Synthesis And Metal Collecting Properties Of Mono, Di, Tri And Tetramine Based On Silica Gel Matrix, *Anal. Lett.*, 1997; 30 (9):1739–1751.

- [62] AIROLDI, C., GUSHIKEM, Y., ESPINOLA, J.G.P., Adsorptions Of Divalent Cations On The Silica Gel Surface Modified With N-(2-Aminoethyl-3-Aminopropyl) Groups, *Coll. Surf.*, 1986; 17:317–323.
- [63] IMAMOGLU, M., AYDIN, A.O., DUNDAR, M.S., Determination Of Gold, Palladium And Copper By Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration On Silica Gel Modified With 3-(2-Aminoethylamino)Propyl Group, *Central Eur. J. Chem.*, 2005; 3 (2):252–262.
- [64] MAHMOUD, M.E., EL-ESSAWI, M.M., KHOLEIF, S.A., FATHALLA, E.M.I., Aspects Of Surface Modification, Structure Characterization, Thermal Stability And Metal Selectivity Properties Of Silica Gel Phases-Immobilized-Amine Derivatives, *Anal. Chim. Acta.*, 2004; 525 (1):123–132.
- [65] KATO, M., SAKAI-KATO, K., TOSHIMASA, T., Silica Sol-Gel Monolithic Materials And Their Use In A Variety Of Applications, *Journal of Separation Science*, 2005; Volume 28, Issue 15 , Pages 1893 – 1908.
- [66] TEKİN, S., Preconcentration And Speciation Of Iron By Using Renewable Surface Flow Injection System (RS-FIA), Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 2003.
- [67] HELVACI, A., Sol-Jel Yöntemiyle Gözeneksiz Seramik Membranların Hazırlanması Ve Pervaporasyon Prosesine Uygulanması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2007.
- [68] VENKATATHRI, N., SRIVASTAVA, R., YUN, D.S., YOO J.W., Synthesis Of A Novel Class Of Mesoporous Hollow Silica From Organic Templates, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, baskıda.
- [69] HOFFMANN, F., CORNELIUS, M., MORELL, J., FRÖBA, M., Silika-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006; 45:3216 – 3251.
- [70] BRADY, R., WOONTON, B., GEE, M., L., O'CONNOR, A., J., Hierarchical Mesoporous Silica Materials For Separation Of Functional Food Ingredient-a review, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2008; 9:243–248.
- [71] PAVAN, F., A., COSTA, T., M., H., BENVENUTTI, E., V., Adsorption of CoCl_2 , ZnCl_2 and CdCl_2 on Aniline/Silica Hybrid Material Obtained By Sol-Gel Method. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2003; 226:95–100.
- [72] FYFE, C., A., ZHANG, Y., AROCA, P., An Alternative Preparation of

- Organofunctionalized Silica Gels and Their Characterization by Two-Dimensional High-Resolution Solid-state Heteronuclear NMR Correlation Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992; 114:3252-3255.
- [73] CESTARİ, A., R., AIROLDI, C., Diamine Immobilization on Silica Gel through the Sol-Gel Process and Increase in the Organic Chain by Using Glutaraldehyde followed by Ethylenediamine, *Langmuir* 1997; 13:2681-2686.
- [74] HÜSİNG, N., SCHUBERT, N., H., MEZEİ, R., FRATZİ, P., RİEGEL, B., KİEFER, W., KOHLER, D., MADER, W., Formation and Structure of Gel Networks from $\text{Si}(\text{OEt})_4/(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NR}'_2$ Mixtures (NR'_2) NH_2 or $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, *Chem. Mater.*, 1999; 11:451-457.
- [75] SENEVIRATNE, J., COX, J., A., Sol-Gel Materials For The Solid Phase Extraction Of Metals From Aqueous Solution, *Talanta*, 2000; 52:801-806.
- [76] PAVAN, F., A., FRANKEN, L., MOREİRA, C., A., COSTA, T., M., H., BENVENUTTI, E., V., GUSHIKEM, Y., Synthesis of a Thermally Stable Silica/p-Anisidine Sol-Gel Powdered Material, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001; 241:413-416.
- [77] LEE, J., S., SALAZAR, G., TALVARIDES, L.,L., Synthesis Of Thiol Functionalized Organo-Ceramic Adsorbent By Sol-Gel Technology, *Reactive & Functional Polymers*, 2001; 49:159-172.
- [78] SÜRDEM, S., On-Line Preconcentration, Speciation And Determination Of Chromium By Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) And Chemiluminescence (CL), Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 2004.
- [79] CANTLE, J.E., (Editör) Atomic Absorption Spectrometry, *Elsevier Scientific Publishing Company*, The Netherlands, 1982.
- [80] BAYTAK, S., TURKER, A.R., Determination Of Lead And Nickel In Environmental Samples By Flame Atomic Absorption Spectrometry After Column Solid-Phase Extraction On Amborsorb-572 with EDTA, *Journal of Hazardous Materials B*, 2006; 129:130-136.
- [81] GÜNEŞ, V., TETA Bağlı Silika Jel İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bil. Ens. Sakarya, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Emir Akdemir 29.03.1984 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. İstanbul Şişli Yunus Emre Lisesini bitirdikten sonra 2002 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya EABD'da Yüksek Lisans öğrenimine başladı.