

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N-(2-AMİNOETİL)-2,3-DİHİDROKSİBENZALDİMİN
BAĞLI SİLİKA JEL İLE BAZI METAL İYONLARININ
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra DURDURAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

Ekim 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N-(2-AMİNOETİL)-2,3-DİHİDROKSİBENZALDİMİN
BAĞLI SİLİKA JEL İLE BAZI METAL İYONLARININ
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra DURDURAN


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 21/10/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mustafa Ş. DÜNDAR

Jüri Başkanı


Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

Üye


Yrd. Doç. Dr. Sezen
SİVRİKAYA

Üye

BEYAN

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

Esra DURDURAN

21/10/2016

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın başından sonuna kadar bilgileri, tecrübeleri ve sabrı ile bana yol gösteren, hoşgörülerini ve desteğini esirgemeyen Danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAğ'a,

Tüm deneysel çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, yorumları ve eleştirileriyle çalışmama yön veren Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOğLU ve Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a

Çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Sayın Arř. Gör. Dr. Can Serkan KESKİN'e,

Bu çalışmayı 2013-50-01-023 nolu proje ile destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonuna,

Hayatım boyunca yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme, eşim Onur NAL'a ve tüm dostlarıma sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME	
2.1. Eser Elementler.....	3
2.2. Zenginleştirme.....	4
2.3. Silika Jelin Yapısı ve Modifiye Edilmesi.....	7
2.4. Zenginleştirilen Elementlerin Genel Özellikleri.....	9
2.4.1. Kadmiyum (Cd).....	9
2.4.2. Bakır (Cu).....	10
2.4.3. Nikel (Ni).....	10
2.4.4. Kurşun (Pb).....	11
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT.....	12
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	12
3.2. Kullanılan Kimyasallar.....	13

3.3. Deneysel Yöntem.....	13
3.3.1. N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlı silika jelin sentezi.....	13
3.3.2. Zenginleştirme deneyleri.....	15
3.3.3. Kesikli adsorpsiyon işlemi.....	17
3.3.4. Geliştirilen yöntemin validasyonu ve uygulanması	17
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR	19
4.1. Modifiye Edilmiş Silika Jelin Karakterizasyonu	19
4.1.1. Modifiye edilmiş silika jelde elementel analiz.....	19
4.1.2. Aktifleştirilmiş ve modifiye edilmiş silika jellerin infrared spektrumları.....	19
4.2. Kolon Çalışmaları.....	21
4.2.1. Numune pH'nın etkisi	21
4.2.2. Elüsyon çözeltisinin konsantrasyonu ve hacmi	22
4.2.3. Numune akış hızının etkisi	23
4.2.4. Çözelti hacminin etkisi	24
4.2.5. Matriks iyonlarının etkisi	26
4.2.6. Optimum şartlarda geri kazanımın kesinliği ve gözlenebilme sınırı.....	27
4.3. AEDHB-SG'in Adsorpsiyon Kapasitesi.....	28
4.4. Metodun Validasyonu.....	28
4.5. Geliştirilen Metodun Gerçek Numunelere Uygulanması.....	29
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	31
KAYNAKLAR.....	32
ÖZGEÇMİŞ.....	38

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AEDHB-SG	: N- (2-aminoetil) -2,3-dihidroksibenzaldimin
°C	: Santigrad derece
cm	: Santimetre
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
C ₀	: Başlangıç Konsantrasyonu
C _t	: Denge Konsantrasyonu
dak.	: Dakika
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
GF-AAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP-AES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
L	: Litre
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
M	: Molarite
m	: Kütle
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
ng	: Nanogram
ppb	: µg/L düzeyinde derişim

pg	: Pikogram
ppm	: mg/L düzeyinde derişim
ppt	: ng/L düzeyinde derişim
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
% R	: % Geri kazanım
V	: Hacim
v/v	: Hacimce yüzde
q _t	: Dengede adsorbentin gramı başına adsorplanan miktarı
µg	: Mikrogram

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Katı faz ekstraksiyonu metodunun basamakları.....	6
Şekil 2.2.	Silika jelin suyu çok tabakalı olarak adsorplaması.....	7
Şekil 2.3.	Silika jel yüzeyindeki silanol grubu çeşitleri.....	8
Şekil 3.1.	3-(2-aminoetilamino)propil bağlı silika jel.....	14
Şekil 3.2.	N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlı silika jel.....	15
Şekil 3.3.	Zenginleştirme çalışmaları için kullanılan kolon düzeneği.....	16
Şekil 4.1.	Aktive edilmiş silika jel, 3-(2-aminoetilamino)propil bağlı silika jel ve N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlı silika jelin FT-IR spektrumları.....	20
Şekil 4.2.	Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımlarının pH ile değişimi.....	22
Şekil 4.3.	Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımlarının çözelti hacmiyle değişimi	25

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	ICP-OES cihazının çalışma koşulları.....	12
Tablo 4.1.	Modifiye silika jelde C, H, N elementlerinin miktarları.....	19
Tablo 4.2.	Cd (II), Cu(II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi.....	21
Tablo 4.3.	Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımına elüsyon çözeltisinin hacmi ve konsantrasyonunun etkisi.....	23
Tablo 4.4.	Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımına numune akış hızının etkisi	24
Tablo 4.5.	Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımına çözelti hacminin etkisi.....	25
Tablo 4.6.	Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi	26
Tablo 4.7.	Farklı teknikler kullanılarak Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının LOD ve zenginleştirme faktörü karşılaştırması.....	28
Tablo 4.8.	Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının belirlenmesi için geliştirilen metodun sertifikalı referans maddelere uygulanması...	29
Tablo 4.9.	Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının belirlenmesi için metodun gıda numunelerine uygulanması.....	30
Tablo 4.10	Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının belirlenmesi için metodun su numunelerine uygulanması.....	30

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Zenginleştirme, modifiye silika jel, eser element, ICP-OES, su ve gıda örnekleri

Bu çalışmada, silika jel, N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin grubu ile fonksiyonelleştirilmiş (AEDHB-SG), elementel analiz ve FT-IR spektroskopisiyle karakterize edilmiştir. Katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak AEDHB-SG dolu kolon üzerinde Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının zenginleştirme koşulları araştırılmıştır. pH, çözelti hacmi, akış hızı, matriks iyonları gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. AEDHB-SG için adsorpsiyon kapasiteleri Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) için sırasıyla 0,40, 0,56, 0,50, 0,23 mmol g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu sertifikalı referans maddeler ile teyit edilmiştir. Optimize edilmiş yöntem ICP-OES kullanılarak eser metallerin belirlenmesi için su ve gıda örneklerine uygulanmıştır.

SOLID PHASE EXTRACTION OF SOME METAL IONS WITH N-(2-AMINOETHYL)-2,3-DIHYDROXYBENZALDIMINE BONDED SILICA GEL

SUMMARY

Keywords: Preconcentration, modified silica gel, trace metals, ICP-OES, water and food samples

In this study, silica gel was functionalized with N-(2-aminoethyl)-2,3-dihydroxybenzaldimine group (AEDHB-SG) and characterized by elemental analysis and FT-IR spectroscopy. Preconcentration conditions of Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Pb (II) were investigated on the AEDHB-SG loaded column using a solid phase extraction technique. The effects of parameters such as the pH, sample volume, flow rates, matrix ions were examined. Adsorption capacity of AEDHB-SG for Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Pb (II) was 0,40, 0,56, 0,50 and 0,23 mmol g⁻¹. The accuracy of the developed method was confirmed by certified reference materials. Optimized method was applied to water and food samples for the determination of trace metals using ICP-OES.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kurşun, kadmiyum ve nikel gibi ağır metaller insan, hayvan ve çevre sağlığı için toksiktir. Bakır ise eser seviyelerinde gerekli bir ağır metaldir. Eğer bir insan ya da hayvan yüksek miktarda bakır tüketir ise, sağlığı olumsuz etkilenebilir [1-3]. Su ve gıdalar insanlar için gerekli olan metallerin ana kaynaklarıdır ve aynı zamanda çeşitli zehirli ağır metallere maruz kalabileceğimiz etkenlerdir [4]. Sebzeler ağır metalleri alıp, yenilebilir [5] ve yenilmeyen kısımlarında yüksek miktarlarda biriktirir ve bu durum metalle zengin bitkileri tüketen insan ve hayvanlarda klinik sorunlara neden olur [6,7].

Ağır metaller genel olarak su numunelerinde $\mu\text{g L}^{-1}$ seviyelerinde bulunur. Su ve çevre örneklerinde ağır metallerin düşük seviyelerde bulunması nedeniyle, ICP-OES tekniği kullanılarak doğrudan belirlenmesi mümkün değildir [8,9]. Alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metali iyonları gibi eşlik eden iyonların matriks etkisi bir analit sinyaline pozitif veya negatif etkiye neden olabilir. Bu sorunu çözmek ve cihazın algılama düzeyini artırmak amacıyla, sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu [10], bulutlanma noktası ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme gibi çeşitli ayrıştırma ve zenginleştirme prosedürleri kullanılmıştır [11-15].

Son yıllarda karbon nanotüp [16], silika jel [11,17-19], zeolit, biyosorbent, reçine [3,20] ve aktif karbon [21,22] gibi çeşitli adsorbanlar yeni malzemelerin geliştirilmesi için modifiye edilmiştir ve katı faz ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonuyla ayrılması ve zenginleştirilmesi için genellikle modifiye silika jel kullanılmıştır. Çünkü saf silika jelin adsorpsiyon özellikleri yeterli düzeyde değildir. Silika jel etilendiamin [23], ditizon [24], N-(1-karboksi-6-hidroksi) benziliden propil amin [25], trietilentetramin [26], gallik asit

[27,28], 2-(2-okso etil) hidrazin, karbotiyoamid [29], 4-amino-2-merkaptopyrimidin [30], dietilentriamin [31], 1-(2-aminoetil)-3-fenilüre [32], ketoimin [33] ve bis (3-aminopropil) amin [19] gibi çeşitli organik fonksiyonel gruplarla modifiye edilir. Literatür araştırmalarımıza göre, N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin modifiye silika jel ayırma, zenginleştirme ve eser metal iyonlarının eş zamanlı belirlenmesinde kullanılmamıştır.

Bu çalışmada, silika jel N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin grubu ile fonksiyonelleştirilmiştir (AEDHB-SG), elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının zenginleştirme koşulları AEDHB-SG yüklü kolon üzerinde katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Çeşitli analitik parametreler optimize edilmiştir. Optimize edilmiş yöntem Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının ICP-OES ile eş zamanlı tespiti için çeşitli su ve gıda örneklerine uygulanmıştır.

BÖLÜM 2. ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME

2.1. Eser Elementler

Eser elementler, çevre ve canlı bünyesi gibi çeşitli ortamlarda ana bileşenlerin yanında ppm (mg/L), ppb ($\mu\text{g/L}$) ve ppt (ng/L) düzeylerinde derişimlere sahip elementlerdir. Çok düşük derişimlere sahip olmalarına rağmen bu elementler, canlı sağlığı açısından ve endüstriyel anlamda önemli role sahiptirler. Bazı eser elementler biyolojik aktiviteler için gerekli olsa da bazılarının çok düşük konsantrasyonlarda canlı bünyesinde bulunması bile toksik etki yaratabilmektedir. Endüstriyel atıkların neden olduğu çevre kirliliği canlı sağlığı için tehlike arz etmektedir. Bu nedenle çevresel örneklerdeki eser element derişimlerinin ve türlerinin belirlenmesi analitik kimyanın en önemli çalışma alanlarından birisidir.

1879 yılında Gutzeit tarafından nitel Marsh deneyi temel alınarak yapılan arsenik tayini ilk eser element analizidir [34]. Bundan sonraki yıllarda eser elementlerin derişimlerinin belirlenebilmesi için çeşitli metodlar geliştirilmiştir.

Son yıllarda 10^{-9} g/g (ng/g) ve 10^{-12} g/g (pg/g) gibi çok küçük derişimlerdeki elementler uygun analitik yöntemlerle yüksek doğruluk ve güvenilirlikle tayin edilebilmektedir [35]. Ancak eser elementlerin tayininde bazı problemler ile karşılaşmaktadır. Bunlardan bazıları;

- Eser element derişiminin doğrudan tayin edilemeyecek kadar düşük olması,
- Ortamda tayin edilecek elementlerle birlikte girişim yapabilecek matriks elementlerin bulunması,
- Numunenin radyoaktif olması,
- Tayin edilecek elementlerin ortamda homojen olarak dağılmaması,

- Numunenin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin direkt tayin için uygun olmamasıdır.

2.2. Zenginleştirme

Tayin edilecek element ya da elementlerin yeterli duyarlılık ve doğruluk sağlayabilmek için buldukları ortamdan daha düşük hacimli bilinen başka bir ortama alınmasına ön deriştirme ya da zenginleştirme denir.

Zenginleştirme işlemleri sayesinde derişimin artması ile bağıl ve mutlak tayin limiti büyütülür, matriks girişimi en aza indirilir, sonuçların doğruluğu ve kesinliği arttırılabilir, seçimlilik arttırılırken zemin girişimi azaltılabilir.

Eser elementlerin analizi için kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin performanslarının değerlendirilmesinde genellikle iki kriter kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, orijinal numunedeki eser elementlerin ne kadarının analiz numunesine alındığını gösteren geri kazanım verimidir. R ile gösterilir ve genellikle % olarak verilir (Denklem 2.1).

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

Q: Zenginleştirme sonrası analiz numunesinde mevcut eser element miktarı

Q₀: Zenginleştirme öncesinde numunede mevcut eser element miktarı

İdeal bir zenginleştirme işleminde R % 100 olmalıdır. Ancak her uygulamada % 100'ü elde etmek mümkün değildir. Düşük konsantrasyonlarda çalışıldığı durumlarda % 90 ve % 95'lik geri kazanım verimleri yeterli olarak kabul edilmektedir [36, 37].

İkincisi ise $K_{T/M}$ ile gösterilen zenginleştirme katsayısıdır (Denklem 2.2).

$$K_{T/M} = \frac{C_t/C_m}{Q_t/Q_m} \quad (2.2)$$

M: Matriks

T: Söz konusu eser elementi gösteren indisler

Q_t ve Q_m : Örnekteki T ve M derişimi

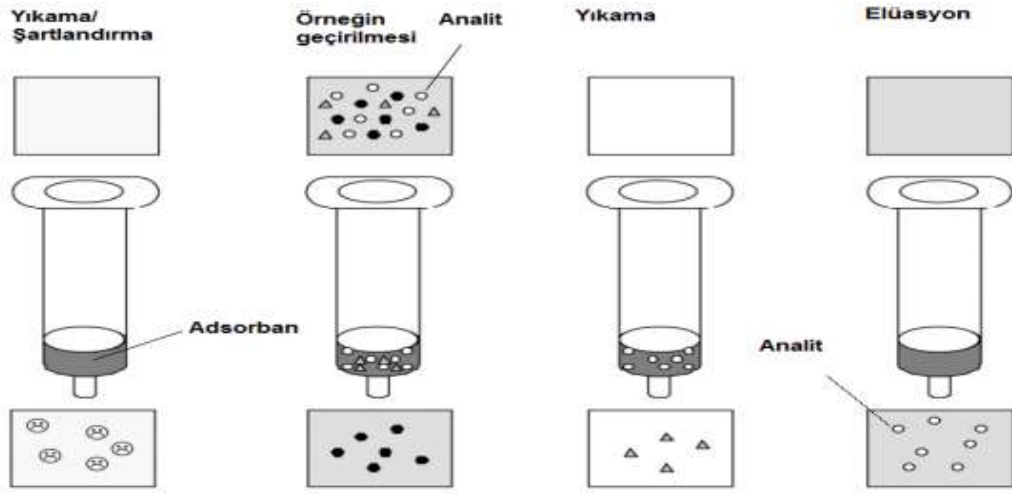
C_t ve C_m : Zenginleştirme sonrası T ve M derişimi

Günümüzde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), nötron aktivasyon analizi (NAA), spark kaynaklı kütle spektrometresi gibi modern enstrümantal cihazların geliştirilmiş olması zenginleştirme tekniğinin gerekliliğini ortadan kaldırmamıştır [38,39].

Eser element analizi yapılmadan önce analiti matriksten ayırarak kullanılacak cihazların algılama düzeylerini arttırmak amacıyla sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu [10], iyon değişimi, elektrokimyasal biriktirme ve çöktürme [40], bulutlanma noktası ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme gibi çeşitli ayrıştırma ve zenginleştirme prosedürleri kullanılmıştır [11-15].

Sıvı faz içinde bulunan analitin katı faz üzerinde toplanmasına dayanan katı faz ekstraksiyonu diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilmektedir. Bunun nedeni ekstraksiyon sırasında daha az organik çözücü kullanılması, basit ve ucuz olması, akışa enjeksiyon tekniği ile birlikte kullanılabilmesi ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesidir [41].

Katı faz ekstraksiyonu basamakları Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Katı faz ekstraksiyonu metodunun basamakları [42].

İlk olarak katı sorbent uygun bir çözücü kullanılarak şartlandırılmalıdır. Materyallerin ıslanması ve fonksiyonel grupların şartlandırılmasını sağlayan bu adım çok önemlidir. Ayrıca başlangıçta bulunan yabancı maddelerin temizlenmesi sağlanır ve hava boşlukları çözücü ile doldurulmuş olur. Kolonun koşullandırılması ve numune geçirilmesi sırasında sorbentin kuru olmaması gerekmektedir. Aksi halde analitler sorbente tam olarak tutunamazlar ve düşük geri kazanım değerleri elde edilir [42].

İkinci adım numune çözeltisinin katı sorbentten geçirilmesidir. Numune kolondan yerçekimi etkisi, pompalama, vakum ya da otomatik bir sistemle geçirilebilir. Numunenin kolondan geçiş hızı analitlerin etkin tutunmasını sağlayacak kadar düşük, geçişin uzun sürmesini önleyecek kadar yüksek hızlı olmalıdır. Bu adımda analitler sorbent üzerinde tutunur. Bazı matriks bileşenleri de katı sorbent üzerinde tutunabilir ya da kolondan doğrudan geçebilir [42].

Üçüncü adımda, isteğe bağlı olarak katı sorbent tarafından tutulan matriks bileşenlerinin giderilmesi için analiti etkilemeyecek kadar düşük elüasyon kuvvetine sahip uygun bir çözücüyle yıkama yapılabilir [42].

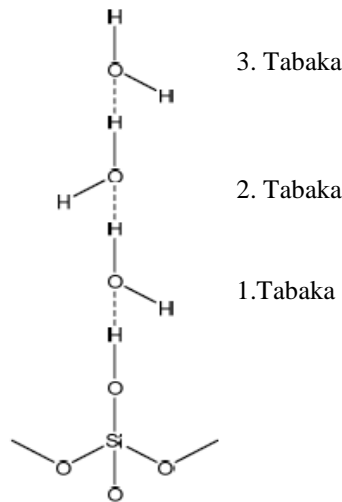
Son adımda ise, matriks bileşenlerine etki etmeden katı sorbent tarafından tutulmuş olan analite uygun bir elüentle elüsyon yapılmasıdır. Elüent hacmi ve elüent akış hızı analitlerin kantitatif olarak geri kazanımını sağlayacak şekilde ayarlanmalıdır [42].

Uygun sorbent seçimi katı faz ekstraksiyonu prosedüründe yüksek geri kazanım ve yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için kritik bir faktördür. Aktive edilmiş karbon, XAD reçineler, selüloz, nanometre titanyum dioksit, yumurta kabuğu zarı, silika jel ve iyon değişimli reçineler gibi birçok sorbent metal iyonlarının zenginleştirilmesi için kullanılmaktadır [43].

2.3. Silika Jelin Yapısı ve Modifiye Edilmesi

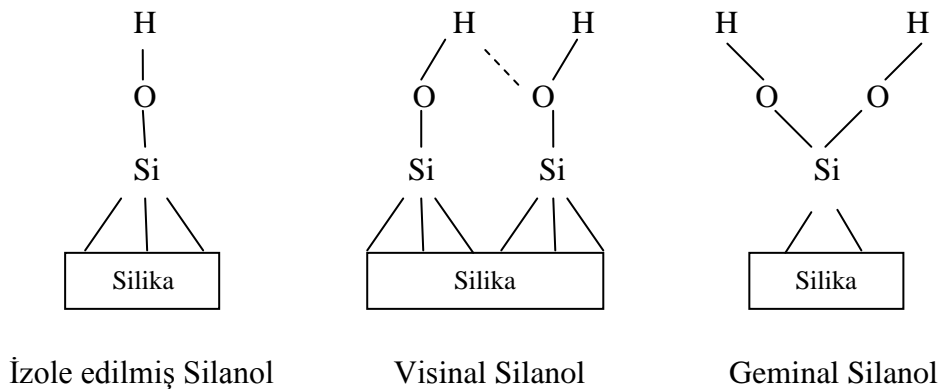
Silika jel geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, gözenekli yapısı ve yüksek saflıkta bir standart olması nedeniyle çevre kirliliği kontrolünde mevcut kullanımda önemli bir adsorplayıcıdır [43]. Rutubetsiz, kuru ortam istenilen her yerde kullanılabilen bir malzemedir.

Silika jelin su tutma kapasitesi oldukça yüksektir. Silika jelin suyu adsorplaması 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 ise daha kuvvetli tutunduğundan silika jelin ancak 150-200 °C'ye ısıtılması ile kopar (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Silika jelin suyu çok tabakalı olarak adsorplaması

Silika jel yüzeyinde siloksan (Si-O-Si) ve silanol (Si-OH) grupları içermektedir. Yüzeydeki silanol grupları silikanın asit baz özelliğini, reaktivitesini ve polarizasyonunu belirlemektedir. Silanol grupları silika jel yüzeyinde üç farklı şekilde bulunabilir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Silika jel yüzeyindeki silanol grubu çeşitleri

Silika jelin adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için fiziksel ya da kimyasal yollarla modifiye edilmesi gerekmektedir. Modifiye işlemleri silika jel yüzeyindeki siloksan veya silanol konsantrasyonlarının fiziksel yöntemlerle değiştirilmesiyle ya da kimyasal yöntemlerle silika yüzeyinin yapısının değiştirilmesiyle gerçekleştirilmektedir.

İmpregnasyon (fiziksel tutunma) tekniği ile silika jelin modifiye edilmesinde, katı adsorban şelat yapıcı bir reaktif çözeltisinin içinde bir süre çalkalanır veya kolona doldurulmuş olan adsorban üzerinden reaktif çözeltisi geçirilerek adsorban yüzeyi şelatlayıcı ile kaplanır. Bu yöntemde adsorban yüzeyi ile şelatlaştırıcı reaktif yüzeyi arasında adsorpsiyon, hidrojen bağı oluşumu, elektrostatik etkileşim gibi fiziksel bir kuvvet oluşur. Fiziksel yöntemlerle modifiye edilen silika jellerin adsorpsiyon kapasiteleri kimyasal yöntemlerle modifiye edilen silika jellerden daha azdır [44].

Silika jel yüzeyi, belirli bir organik veya inorganik bileşik ile silika jel yüzeyindeki hidroksil grupların tepkimeye girmesiyle kimyasal olarak değiştirilebilir [45].

Kimyasal modifikasyon fonksiyonel grupların silika jel yüzeyine kovalent bağlar ile bağlanması şeklinde gerçekleşmektedir. Silika-jel yüzeyindeki silanol gruplarının aktif H atomları, inorganik destek silika jelde bazı organik yapılar oluşturmak için organosilan grupları ile reaksiyon verir. Kimyasal maddeler ile silika jel yüzey modifikasyonunun metotları, organik maddelerin immobilizasyonu için başlatıcı olan ticari silan maddeleri ile yüzey hidroksil grubunun reaksiyonunu içerir. Bu silanlama maddeleri oluşturulmak istenilen uç fonksiyonel grup için yüzeydeki silanol grupları ile reaksiyon verir. Bu şekilde oluşturulan Si-O-Si-C kısmı yüksek kimyasal kararlılığa sahip olur [46].

2.4. Zenginleştirilen Elementlerin Genel Özellikleri

2.4.1. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, ağırlıklı olarak yer kabuğunda bulunan bir elementtir. Sanayide çinko, bakır, kurşun çıkarımı sırasında yan ürün olarak oluşmaktadır [47]. Günümüzde kadmiyum, nikel/kadmiyum pillerde, gemi sanayi, boya sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca gübre ve pestisitlerde, deterjanlarda, rafine petrol türevlerinde bulunduğu yaygın kullanımı sonucu önemli derecede kadmiyum kirliliği açığa çıkmaktadır [48].

İnsanlarda kadmiyum alımı genellikle gıda yoluyla gerçekleşir. Ciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, kakao tozu gibi kadmiyum açısından zengin gıda maddeleri organlardaki kadmiyum konsantrasyonunu artırır. Metal rafineri sektöründe çalışan ya da bu kuruluşların çevresinde yaşayan insanlar da hava yoluyla kadmiyuma maruz kalmaktadırlar.

Kadmiyum, mide ağrısı, kusma, ishal, kısırlık, merkezi sinir sisteminin ve bağışıklık sisteminin zarar görmesi, DNA hasarı ve kanser gelişimi gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır [47].

2.4.2. Bakır (Cu)

Bakır, yumuşak, kolayca işlenebilen, ısı ve elektriği iyi ileten bir metaldir. Bu nedenle elektrik-elektronik sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca dayanıklı ve korozyona dirençli olduğundan madeni para ve silah yapımı, kuyumculuk gibi alanlarda kullanılan metal alaşımları bakır içermektedir.

Bakır insan sağlığı için gerekli olan bir elementtir. Buna rağmen çok fazla konsantrasyonlarda alınımı çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilir. Bakır sadece memeliler için değil bitki ve küçük oluşumlu organizmalar içinde hayati önem taşımaktadır [49].

Çeşitli gıdalarda, sularda bakır bulunabilir. Bu nedenle günlük hayatımızda çeşitli yollarla önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Bakır, suda çözünebilir bileşiklerin tarımda kullanılması nedeniyle de çevrede bulunabilmektedir.

Uzun süreli bakıra maruz kalma durumlarında baş ağrısı, baş dönmesi, mide bulantısı, ağız, burun ve göz tahrişleri gibi etkilere neden olabilir. Bakırın vücutta özellikle beyin ve karaciğerde birikmesiyle Wilson Hastalığı ortaya çıkmaktadır.

2.4.3. Nikel (Ni)

Nikel, ısı ve korozyon direncinin yüksek olması nedeniyle paslanmaz çelik başta olmak üzere çeşitli alaşımların elde edilmesinde kullanılmaktadır. Saf nikelin başlıca kullanım alanları; kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplama ve alkali piller, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlar, elektrik fişleri, makine parçaları ve tıbbi protezlerdir [50,51].

Nikel içeren ürünlerin fazla tüketilmesi, nikel ve bileşiklerinin üretilmesi, kullanılması ve geri kazanılması sırasında açığa çıkan çevre kirliliği kaçınılmazdır. Bu kirlilik sonucunda insanlar solunum yoluyla, ağız yoluyla, içme suyuyla, bazı gıdaların tüketilmesiyle nikel maruz kalabilir. Nikelin deriyle temasından oluşan

nikel alerjisi, akciğer kanseri, gırtlak kanseri ve böbrek hastalıkları gibi önemli rahatsızlıklara yol açmaktadır [52,53].

2.4.4. Kurşun (Pb)

Kurşun, yumuşak, dövülerek kolayca şekillendirilebilir ve düşük iletkenliğe sahip bir metaldir. Korozyona karşı çok dayanıklıdır. Bu özelliği nedeniyle yer altı haberleşme kablolarının izolasyonunda, aşındırıcı sıvıların saklanacağı kapların yapımında ve su taşınması için kullanılan boruların yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca akü imalatında, radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle bu ışınlardan korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında da kurşun kullanılmaktadır [54].

Kurşun, insan vücuduna % 65'i gıdalardan, % 20'si sudan ve % 15'i havadan girmektedir. Düşük dozlarda kurşun alınımlarında akut etkiler çoğunlukla hissedilmemektedir. Ancak yüksek miktarlarda alınan kurşun ağızda metalik tat, mide ağrısı, kusma ve ishalden başlayan, sinir sistemi hasarına bağlı koma, solunum durması ve ölüme kadar giden sonuçlar doğurabilir [55].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının konsantrasyonlarının belirlenmesi için Spectro marka indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) kullanılmıştır. ICP-OES'e ait çalışma koşulları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. ICP-OES cihazının çalışma koşulları

Cihazlar	Şartlar
RF gücü	1450 W
Yardımcı argon akış hızı	0,7 L dak ⁻¹
Plazma gazı akış hızı	13 L dak ⁻¹
Nebulizer akış hızı	0,8 L dak ⁻¹
Nebulizer	Modifiye Lichte
Sprey haznesi	Siklonik
Örnek aspirasyon hızı	2,0 mL dak ⁻¹
Örnek pompa hızı	25 rpm

Deneysel çalışmalar boyunca hazırlanan çözeltilerin pH değerleri pHenomenal marka pH 1000 L model pH metre ile ölçülmüştür. Katı numuneleri çözmek için Milestone Ethos D marka mikrodalga kapalı sistem (maksimum basınç 1450 psi, maksimum sıcaklık 300 °C) kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyi için IKA KS 4000 model inkübatör çalkalayıcı kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Deneyleerde kullanılacak tüm cam ve plastik malzemeler bir gece % 10 v/v HNO₃ çözeltisi içerisinde bekletilmiş ve destile deiyonize sudan geçirilmiştir. Çalışma boyunca Milli-Q Millipore 18,2 MΩ cm⁻¹ dirençli makineden elde edilen destile deiyonize su kullanılmıştır. Gerçekleştirilen tüm deneyleerde Merck KGaA firması tarafından üretilen analitik saflıktaki kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarını içeren çalışma çözeltileri Merck tarafından üretilen 1000 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki standart çözeltilerinden seyreltilerek günlük olarak hazırlanmıştır. Çözelti pH'ları amonyak/amonyum asetat tamponu (pH=8), 1 mol L⁻¹ NaOH ve 1 mol L⁻¹ HCl çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır.

Silika jel, 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoksisilan, 2,3-dihidroksibenzaldehit Merck marka olup herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Etanol, dietiler ve toluen gibi organik çözücüler Merck marka olup saflaştırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

3.3. Deneysel Yöntem

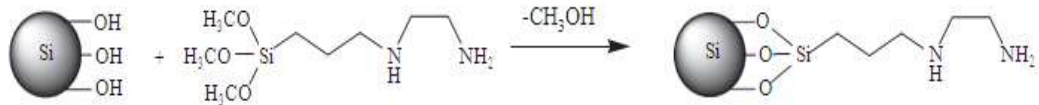
N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlı silika jel sentezlenerek katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının zenginleştirme şartları araştırılıp optimum koşullar belirlenmiştir. Kesikli yöntem kullanılarak silika jelin adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. Sertifikalı referans maddelerle valide edilen yöntem çeşitli gıda ve su numunelerine uygulanmıştır.

3.3.1. N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlı silika jelin sentezi

12 g silika jel ve 6 M 100 mL HCl çözeltisi 250 mL hacminde iki boyunlu balon içerisine konulup 4 saat boyunca refluks edilmiştir. Reaksiyon sonunda aktifleşmiş silika jel vakum pompası yardımıyla gooch krozesiyle süzülerek deiyonize su ile

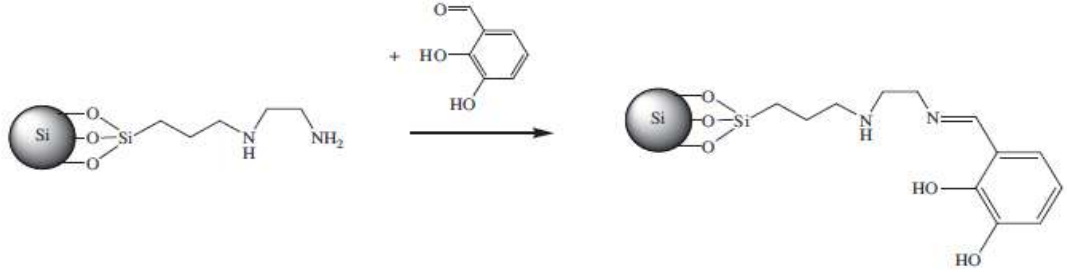
yıkama suyundan klor gelmeyinceye kadar yıkanmıştır. Klor kontrolü 0,1 M AgNO₃ çözeltisiyle yapılmıştır. Saat camı üzerine önce silikadan gelen yıkama suyu alınmıştır ve üzerine AgNO₃ çözeltisi eklenerek kontrol edilmiştir. Bulanıklık kaybolana kadar saf suyla yıkamaya devam edilmiştir. Yıkanan silika jel 24 saat boyunca 150 °C’ deki etüvde kurutulmuştur. Kullanılacak tüm cam malzemeler iyice temizlendikten sonra 80 °C’ deki etüve konularak kurutulmuştur.

Kurutulan silika jelin tamamı içerisinde 30 mL saflaştırılmış ve kurutulmuş toluen olan iki boyunlu balona alınmıştır ve üzerine 12 mL 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoksisilan konularak 95 °C’de 24 saat argon atmosferinde mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen ürün olan 3-(2-amioetilamino)propil bağlı silika jel süzülüp sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkanmıştır. Yıkanan silika jel 60 °C de 6 saat kurutulmuştur. Gerçekleşen reaksiyon Şekil 3.1.’de gösterilmiştir.



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

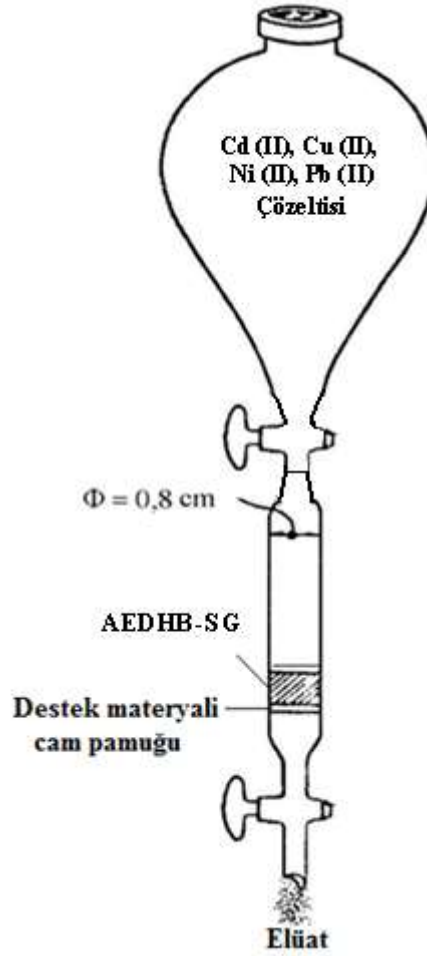
N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlı silika jelin sentezi için 3-(2-aminoetilamino)propil bağlı silika jelin 8 gramı 20 mL destile etanol içine konulmuştur. Üzerine 2,2 g 2,3-dihidroksibenzaldehit ilave edilerek, mekanik karıştırıcıyla birlikte yavaşça karıştırılarak 24 saat süreyle reflüks edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım sıcak olarak vakumla süzölmüştür ve yıkama suyundan sarı renk gelmeyinceye kadar katı faz etanolle yıkanmıştır. Daha sonra aseton ve dietil eter ile yıkanan silika jel gece boyunca vakumlu bir etüvde 40 °C’de kurutulmuştur. N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlı silika jelin sentez reaksiyonu Şekil 3.2.’de verilmiştir.



Şekil 3.2. N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlı silika jel

3.3.2. Zenginleştirme deneyleri

Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının zenginleştirilmesi kolon katı faz ekstraksiyon yöntem ile yapılmıştır. Bu yöntem için 15 cm uzunluğunda, 0,8 mm çapında bir tarafı musluklu diğer tarafı şilifli cam kolon kullanılmıştır. Kolonun alt kısmına silika jeli tutması için bir miktar cam pamuğu konularak üzerine 0,5 g AEDHB-SG konulmuştur. Silika jelin stabilizasyonu için üzerine bir miktar daha cam pamuğu yerleştirilmiştir. Kolona konulan silika jelin yüksekliği yaklaşık olarak 5 cm'dir. Kolonun şilifli olan üst kısmına geçirilecek çözeltilerin koyulabileceği altı musluklu bir cam balon takılmıştır. Kolon düzeneği Şekil 3.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Zenginleştirme çalışmaları için kullanılan kolon düzeneği

Kolona Ismatec marka ISM597M model, 0-600 devir/dak. aralığında çalışabilen peristaltik pompa bağlanarak numune çözeltilerinin uygun akış hızlarında kolondan geçmesi sağlanmıştır.

Cu (II), Cd (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının aynı çözelti içinde zenginleştirilebilmesi için gerekli olan optimum koşullar belirlenmiştir. Bunun için zenginleştirme işlemine etki eden numune pH'sı, elüsyon çözeltilisinin konsantrasyonu ve hacmi, numune akış hızı, çözelti hacmi, matriks iyonları etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Her kullanımdan önce destile su ile yıkanıp tampon çözelti geçirilen kolon istenilen pH değerine getirilmiştir. $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarını içeren, pH'sı 8, 50 mL hacminde hazırlanan çözelti AEDHB-SG dolu kolondan 5 mL dak^{-1} akış hızında geçirilmiştir. Kolonda tutulan analit iyonları $5 \text{ mL } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl çözeltisi ile elüe edilmiştir. Zenginleştirme adımından sonra elüattaki metal iyonları

konsantrasyonunu belirlemek için ICP-OES'te ölçüm yapıp % geri kazanım (% R) hesaplanmıştır.

Tüm deneyler üçer kez tekrarlanmıştır ve bulunan değerlerin ortalaması alınarak standart sapmaları hesaplanmıştır. Zenginleştirme deneyleri optimum şartlar altında 8 kez tekrarlanarak yöntemin güvenilirliği araştırılmıştır.

3.3.3. Kesikli adsorpsiyon işlemi

50 mg AEDHB-SG tartım kağıdına tartılıp erlen içine alınmıştır. Üzerine 50 mg L⁻¹ konsantrasyonunda Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarını içeren 50 mL çözelti ilave edilmiştir. Belirli bir süre karıştırıcıda karıştırılan karışım süzülerek kalan çözeltideki metal iyonları konsantrasyonunu belirlemek için ICP-OES'te ölçüm alınmıştır. Adsorplanan Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) miktarları aşağıdaki eşitlik yardımıyla (Denklem 3.1) hesaplanmıştır.

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{m} \quad (3.1)$$

C_o (mg L⁻¹) çözeltideki Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu; C_t (mg L⁻¹) t zamanında çözeltide kalan Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) konsantrasyonu; V (L) çözelti hacmi; m (g) AEDHB-SG miktarı.

3.3.4. Geliştirilen yöntemin validasyonu ve uygulanması

Geliştirilen zenginleştirme prosedürünün validasyonu için Tea Leaves (INCT-TL-1) ve Tomato Leaves (SRM 1573a) standart referans maddeleri içindeki Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) miktarları belirlenmiştir. Standart referans maddelerinden 0,25 g tartılıp, üzerlerine 6 mL ultra saf HNO₃ (% 65) ve 2 mL konsantre H₂O₂ (% 30) ilave edilerek mikrodalga sisteminde parçalanmıştır. Parçalama programı olarak 2 dak. 250 W, 2 dak. 0 W, 6 dak. 250 W, 5 dak. 400 W, 8 dak. 550 W, soğutma: 8 dak. kullanılmıştır. Parçalanma işlemi sonucunda elde edilen çözeltilerin pH'ları 8' e

ayarlanarak hacimleri 100 mL'ye tamamlanmıştır. Optimum şartlarda zenginleştirme adımı gerçekleştirildikten sonra ICP-OES ile Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının konsantrasyonu tayin edilmiştir.

Geliştirilen bu yöntem Sakarya'da yerel marketler ve pazarlardan satın alınan elma, patates, kültür mantarı, ıspanak gibi gıda numunelerine uygulanmıştır. Elma, patates, kültür mantarı ve ıspanak önce çeşme suyu daha sonra deiyonize destile su ile iyice yıkanıp küçük parçalara bölünmüştür. Saat camına alınan gıda numuneleri 105 °C etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kuruyan numuneler porselen havanda öğütülmüştür. Toz haline getirilmiş numunelerden 1,0 g tartılarak, üzerlerine 6 mL ultra saf HNO₃ (% 65) ve 2 mL konsantre H₂O₂ (% 30) konulup mikrodalgada parçalanmıştır. İşlem sonunda elde edilen çözelti hacmi 100 mL'ye deiyonize su ve derişik NaOH çözeltisiyle pH 8 olacak şekilde tamamlanmıştır. Optimum şartlarda zenginleştirme işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen çözeltideki Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının konsantrasyonu ICP-OES ile tayin edilmiştir.

Çeşitli su örneklerinin analizi yapılmadan önce, Ontario Lake Water (NWTMDA-54.4) sertifikalı referans maddesi kullanılarak Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının belirlenmesiyle yöntem valide edilmiştir. Bunun için sertifikalı referans maddenin pH'ı seyreltik NaOH ve amonyak/amonyum asetat tamponu ile 8'e ayarlanmıştır ve zenginleştirme işleminden sonra ICP-OES ile Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının tayini yapılmıştır. Geliştirilen yöntem daha sonra Sapanca Gölü, Çark Deresi, Sakarya Nehri ve çeşme suyundan alınan örneklerde Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Alınan örnekler % 1 v/v'lik HNO₃ asit ile asitlendirilerek analiz gününe kadar saklanmıştır. Analiz günü tüm su numuneleri 0,45 µm membran filtre ile süzöldükten sonra (100 mL) pH'ları 8'e ayarlanarak optimum şartlarda AEDHB-SG ile doldurulmuş kolondan geçirilerek zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözeltideki metal iyonları konsantrasyonu ICP-OES ile tayin edilmiştir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

4.1. Modifiye Edilmiş Silika Jelin Karakterizasyonu

4.1.1. Modifiye edilmiş silika jelde elementel analiz

3-(2-aminoetilamino)propil bağlı silika jel ve N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlı modifiye silika jellerde bulunan azot, karbon ve hidrojen yüzdeleri elementel analiz cihazı ile tayin edilmiştir. Bulunan ağırlıkça yüzde değerleri Tablo 4.1.'de verilmiştir.

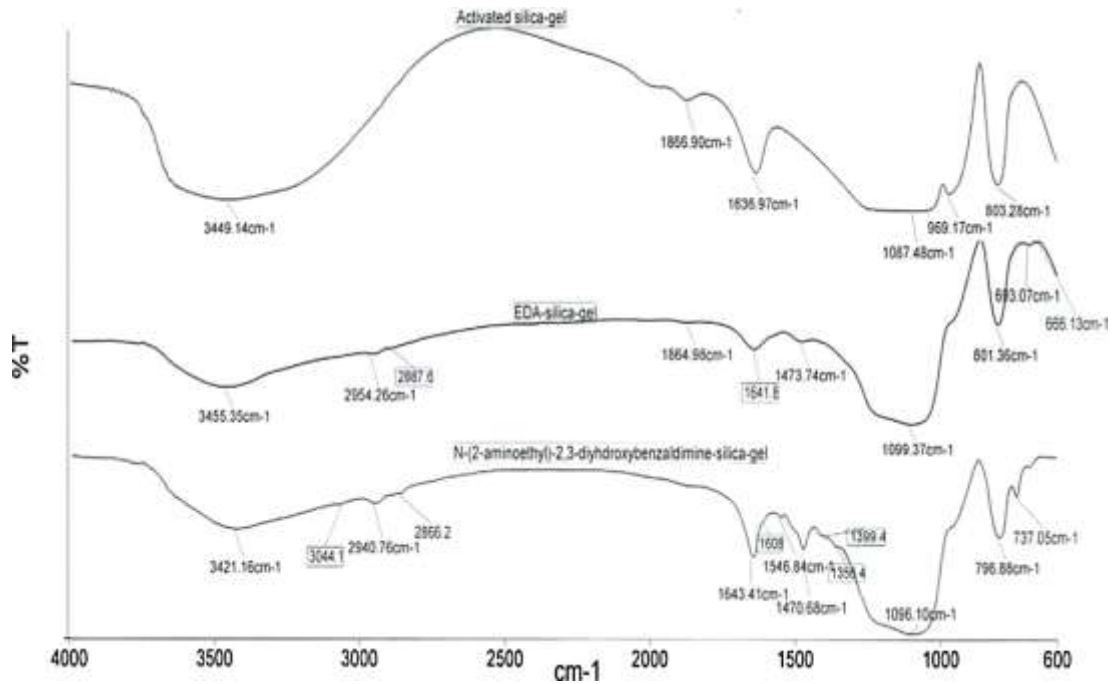
Tablo 4.1. Modifiye silika jelde C, H, N elementlerinin miktarları

Madde	% Azot	% Karbon	% Hidrojen
3-(2-aminoetilamino)propil bağlı silika jel	% 2,72	% 15,26	% 2,27
N- (2-aminoetil) -2,3- dihidroksibenzaldimin bağlı silika jel	% 3,1	%7,53	%2,77

4.1.2. Aktifleştirilmiş ve modifiye edilmiş silika jellerin infrared spektrumları

FT-IR spektroskopisi ve C, H, N ve S element analizi organik veya inorganik bir katı faza bağlanmış organik fonksiyonel grupların karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılmıştır.

Aktive edilmiş silika jel, 3-(2-aminoetilamino)propil bağlı silika jel ve N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlanmış silika jelin FT-IR spektrumları Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Aktive edilmiş silika jel, 3-(2-aminoetilamino)propil bağlı silika jel ve N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlı silika jelin FT-IR spektrumları

Aktive edilmiş silika jelin spektrumu incelendiğinde sırasıyla 3449, 1867 ve 1637 cm^{-1} de OH pikleri, 1087 cm^{-1} de Si–O–Si pikleri ve 969 cm^{-1} de Si–O pikleri görülmüştür. 3-(2 aminoetilamino)propil bağlı silika jel spektrumunda aktive edilmiş silika jele ait piklere ek olarak 2954 ve 2888 cm^{-1} de C–H pikleri ile 1647 ve 1474 cm^{-1} de N–H ve C–H deformasyon pikleri gözlenmiştir.

N- (2-aminoetil) -2,3-dihidroksibenzaldimin bağlı silika jelin yapısını açıklamak için spektrumunda 1643 cm^{-1} de görülen C=N gerilimi en karakteristik sinyal olmuştur. Fenol grubunun OH titreşim 3421 cm^{-1} de belirgin olarak gözlenirken, aromatik C–H gerilimi 3044 cm^{-1} de gözlenmiştir. 2941 ve 2866 cm^{-1} deki pikler alifatik propil gruplarının karakteristik C-H gerilme çeşitleridir. Aromatik C=C–H deformasyonu 1608 cm^{-1} de, 1475 ve 1356 cm^{-1} aralığında ise C–C–H ve N–H deformasyon pikleri belirlenmiştir.

FT-IR spektrumundaki farklılıklar ve element analizleri N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin bağlanmış silika jelin son halinin silika jelin başarılı bir modifikasyonu olduğunu göstermektedir.

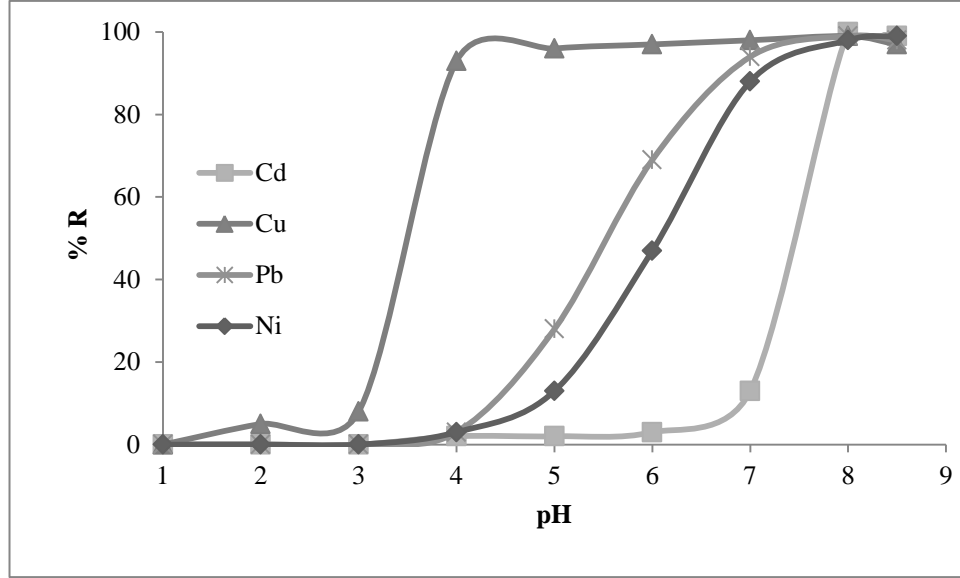
4.2. Kolon Çalışmaları

4.2.1. Numune pH'nın etkisi

Analit iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için pH önemli bir parametredir. Bu nedenle AEDHB-SG kolonu üzerinde Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi diğer parametreler sabit tutularak pH 1-8,5 aralığı arasında değişen çözeltiler hazırlanarak araştırılmıştır. 0,2 mg L⁻¹ konsantrasyonunda ve 50 mL hacminde hazırlanan numune çözeltilerinin pH değerlerinin ayarlanması için amonyak / amonyum asetat tamponu (pH=8), seyreltik NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. pH' ı ayarlanmış kolondan 5 mL dak⁻¹ akış hızında geçirilen çözeltiler 0,5 mol L⁻¹ HCl çözeltisiyle elüe edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2.'de verilmiştir ve bu sonuçlarla çizilen grafik Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.

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

pH	Geri Kazanım (%R)			
	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
1	0	0	0	0
2	0	5	0	0
3	0	8±1	0	0
4	2	93±1	3	3
5	2	96±1	13±2	28±1
6	3	97±1	47±3	69±4
7	13±1	98±1	88±4	94±2
8	100±2	99±1	98±1	99±1
8,5	99±1	97±1	99±2	98±2



Şekil 4.2. Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımının pH ile değişimi

Farklı pH değerlerindeki numune çözeltilerinden elde edilen sonuçlara göre, Cu (II) iyonları için pH 4-8,5 aralığında, Cd (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonları için pH 8-8,5 kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre yapılan çalışmalarda optimum pH 8 olarak seçilmiştir.

4.2.2. Elüsyon çözeltisinin konsantrasyonu ve hacmi

Sentezlenen modifiye silika jel tarafından adsorplanan iyonlar küçük hacimdeki uygun bir çözeltiyle elüe edilebilmelidir. Bu nedenle hazırlanan farklı konsantrasyon ve hacimdeki HCl çözeltileri ile kolonda adsorplanan Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanım değerleri incelenmiştir. pH'ı 8 olan $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ konsantrasyonundaki 50 mL çözeltiler hazırlanarak 5 mL dak^{-1} akış hızında kolondan geçirilmiştir. Silika jel tarafından adsorplanan iyonlar, 5 mL dak^{-1} akış hızıyla kolondan geçirilen farklı çözeltilerle elüe edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hesaplanan geri kazanım verimleri Tablo 4.3.'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımına elüsyon çözeltisinin hacim ve konsantrasyonun etkisi

Elüsyon Çözeltisi	Çözelti Hacmi (mL)	Akış Hızı (mL dak ⁻¹)	Geri Kazanım (%R)			
			Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
0,10 mol L ⁻¹ HCl	5	5	90±2*	88±1	72±2	92±2
0,25 mol L ⁻¹ HCl	5	5	94±1	95±2	90±2	95±2
0,50 mol L ⁻¹ HCl	5	5	100±2	99±1	98±1	99±1
0,10 mol L ⁻¹ HCl	10	5	95±2	94±1	87±2	95±1
0,25 mol L ⁻¹ HCl	10	5	97±1	98±3	94±2	97±2
0,50 mol L ⁻¹ HCl	10	5	100±2	99±2	98±1	98±2

*Ortalama ± standart sapma

Tablo 4.3.'te verilen sonuçlar incelendiğinde kantitatif geri kazanımlar 5-10 mL 0,5 mol L⁻¹ konsantrasyonundaki HCl çözeltileri kullanılarak elde edilmiştir. Bundan dolayı çalışmanın sonraki basamaklarında elüsyon çözeltisi olarak 5 mL 0,5 mol L⁻¹ HCl çözeltisi kullanılmıştır.

4.2.3. Numune akış hızının etkisi

Numune çözeltisinin kolondan akış hızının Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb iyonlarının AEDHB-SG üzerinde adsorpsiyonuna etkisini incelemek için hem 0,2 mg L⁻¹ konsantrasyonunda pH'ı 8 olan 50 mL hacminde ki çözeltiler hem de 20000 mg L⁻¹ konsantrasyonunda Cl⁻ iyonu içeren çözelti kullanılmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler, 1-7,5 mL dak⁻¹ arasında değişen akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Silika jelde adsorplanan iyonlar 5 mL hacmindeki 0,5 mol L⁻¹ HCl ile elüe edilmiştir. Elde edilen çözeltilerde yapılan ölçümlerin sonuçlarına göre geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 4.4.'te verilmiştir.

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

Numune Akış Hızı (mL dak ⁻¹)	Geri Kazanım (%R)			
	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
1,0	100±1*	100±1	99±2	100±1
2,5	99±1	99±1	99±1	100±2
5,0	100±2	99±1	98±1	99±1
7,5	98±2	98±1	95±1	96±1
7,5**	93±1	92±2	90±2	89±1

*ortalama±standart sapma **20000 Cl⁻ eklenmiş çözelti

Tablo 4.4.'te görüldüğü gibi analit iyonlarını içeren çözeltiler için 7,5 mL dak⁻¹ akış hızında kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. Ancak 20000 mg L⁻¹ Cl⁻ iyonu içeren çözelti kullanıldığında 7,5 mL dak⁻¹ akış hızında Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanım değerleri sırasıyla 93±1, 92±2, 90±2 ve 89±1 olarak bulunmuştur. Yöntemin uygulanacağı gerçek numuneler çeşitli matris iyonları içereceğinden optimum numune akış hızı 5 mL dak⁻¹ olarak seçilmiştir.

4.2.4. Çözelti hacminin etkisi

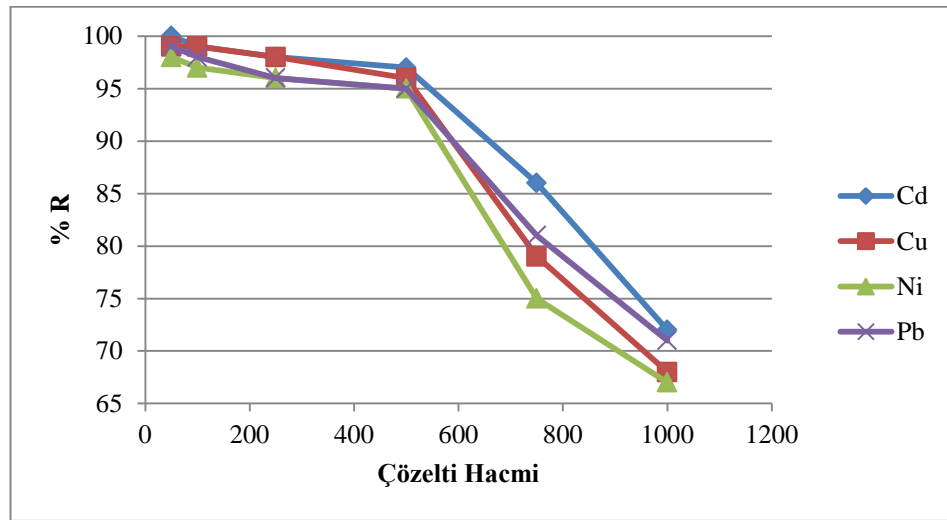
Katı faz ekstraksiyonlarında yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için numune hacmi önemli bir faktördür [10]. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisini incelemek için hacimleri 50-1000 mL aralığında değişen, 0,2 mg L⁻¹ konsantrasyonunda Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarını içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler 5 mL dak⁻¹ akış hızında kolondan geçirilmiştir. 5 mL hacmindeki 0,5 mol L⁻¹ HCl ile elüe edilerek toplanan çözeltiler ICP-OES ile ölçüm yapılmıştır. Elde edilen değerlerle geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 4.5.'te verilmiştir.

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

Çözelti Hacmi (mL)	Geri Kazanım (%R)			
	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
50	100±2*	99±1	98±1	99±1
100	99±2	99±2	97±1	98±1
250	98±1	98±4	96±1	96±2
500	97±1	96±2	95±1	95±2
750	86±3	79±2	75±4	81±4
1000	72±2	68±3	67±2	71±1

*Ortalama ±standart sapma

Aynı miktarda Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonları içeren farklı hacimdeki çözeltilerde elde edilen geri kazanım yüzde değişimleri Şekil 4.3.' te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımlarının çözelti hacmiyle değişimi

Sonuçlar incelendiğinde 500 mL hacme kadar analit iyonlarında kantitatif olarak geri kazanım elde edilebildiği, ancak bu hacmin üstünde yeterli adsorpsiyon gerçekleşmediği için kantitatif geri kazanım elde edilemediği görülmüştür. Bu çalışmada zenginleştirme faktörü en yüksek çözelti hacmi (500 mL) ve en düşük elüent hacmi (5 mL) oranı ile 100 olarak hesaplanmıştır.

4.2.5. Matriks iyonların etkisi

Gerçek numuneler çeşitli matriks iyonları içereceğinden kullanılan zenginleştirme yönteminin bu durumdan nasıl etkilendiğini gözlemlemek için, 0,2 mg L⁻¹ konsantrasyonunda Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarını içeren çözeltilere değişik miktarlarda çeşitli tuzlar ilave edilmiştir. Zenginleştirme işlemi gerçekleştirildikten sonra toplanan çözeltilere ICP-OES ile ölçüm yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplanmış ve Tablo 4.6.'da verilmiştir.

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

Matriks İyonu	Bileşiği	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%R)			
			Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
Cl ⁻	NaCl	20000	97±3*	101±1	97±1	97±3
SO ₄ ⁻²	Na ₂ SO ₄	1000	100±1	99±1	97±1	98±2
NO ₃ ⁻	KNO ₃	1000	98±2	98±1	99±2	99±1
F ⁻	NaF	1000	97±1	97±3	96±1	96±1
PO ₄ ⁻³	Na ₃ PO ₄	2000	98±2	95±3	95±4	95±2
Na ⁺	NaCl	10000	97±2	100±1	96±2	97±2
K ⁺	KCl	1000	97±1	99±1	98±2	100±1
Ca ⁺²	CaCl ₂	1000	100±1	99±2	95±1	98±1
Mg ⁺²	MgCl ₂	1000	97±1	99±1	96±1	98±1
Zn ⁺²	ZnSO ₄	50	100±2	98±3	96±3	100±3
Mn ⁺²	MnSO ₄	50	99±2	96±1	95±1	98±1
Al ⁺³	Al(NO ₃) ₃	50	96±2	96±1	96±3	97±1

*Ortalama ±standart sapma

Sonuçlardan Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanımının hem klorür, florür, sülfat, fosfat, nitrat gibi anyonlardan hem de alkali, torak alkali ve geçiş metallere varlığından önemli derecede etkilenmediği anlaşılmaktadır. Bu nedenle geliştirilen metod yüksek tuzlu çevresel örneklere başarılı bir şekilde uygulanabilir.

4.2.6. Optimum şartlarda geri kazanımın kesinliği ve gözlenebilme sınırı

AEDHB-SG ile Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının zenginleştirme işleminin gerçekleştirilebilmesi için gerekli optimum şartlar; çözelti akış hızı 5 mL dak⁻¹, çözelti pH'ı 8,0, elüent 5 mL 0,5 mol L⁻¹ HCl çözeltisi, akış hızı 5 mL dak⁻¹, uygulanabilir maksimum çözelti hacmi 500 mL olarak belirlenmiştir. Optimum şartlar altında yöntemin doğruluğunu değerlendirmek için işlemler 8 kez tekrarlanarak iyonların geri kazanım yüzdeleri ve bağıl standart sapma yüzdeleri bulunmuştur. Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) iyonları için geri kazanım yüzdeleri sırasıyla 98,8±1, 99,4±1, 97,5±2, 97,8±1, bağıl standart sapma yüzdeleri 1,26, 1,19, 1,81 ve 1,38'dir.

Kolonun kararlılığı ve potensiyel rejenerasyonu araştırılmıştır. Kolon sırasıyla 10 mL 0,5 mol L⁻¹ HCl ve 20 mL destile deiyonize su ile yıkandıktan sonra tekrar tekrar kullanılmıştır. Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanılmasında önemli bir azalma olmaksızın en az 30 adsorpsiyon-elüsyon döngüsünde stabildir.

IUPAC tanımına dayanarak enstrümental gözlenebilme sınırı (LOD) ICP-OES ile kör (blank) çözeltisinin 25 kez ölçümü yapılarak elde edilen sonuçların standart sapmalarının 3 katına (3σ) göre hesaplanmıştır. Analitik gözlenebilme sınırı ise enstrümental gözlenebilme sınırının zenginleştirme faktörüne (100) bölünmesiyle hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ve benzer çalışmalara ait sonuçlar Tablo 4.7.'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Farklı teknikler kullanılarak Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının LOD ve zenginleştirme faktörü karşılaştırması

Analitik Teknik	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$), zenginleştirme faktörü				Referanslar
	Cd	Cu	Ni	Pb	
SPME-ICP-OES	0,19, 17	0,29, 18	0,44, 20	0,47, 17	[56]
SPE-ICP-OES	0,18, 80	0,073, 120	-	-	[57]
MSPE-ICP-OES	-	0,024, 25	0,007, 25	-	[58]
SPME-ICP-OES	-	0,88, 10	0,38, 10	-	[59]
SPE-ICP-OES	-	0,005, 100	-	-	[60]
MSPE-ICP-OES	0,3, 20	-	0,4, 20	1,1, 20	[61]
SPE-ICP-OES	0,012, 100	0,098, 100	0,056, 100	0,14, 100	Bu çalışma

4.3. AEDHB-SG'nin Adsorpsiyon Kapasitesi

AEDHB-SG'nin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla kesikli adsorpsiyon metodu kullanılmıştır. 50 ppm Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarını içeren, pH'ı 8'e ayarlanmış 50 mL çözelti ve 50 mg silika jel kapaklı bir erlen içine konularak optimum koşullar altında 4 saat süreyle karıştırılmıştır. 4 saat sonunda erlendeki silika jel mavi bant süzgeç kağıdı ile süzümüştür. Kalan çözeltideki metal iyonları konsantrasyonlarını belirlemek için ICP-OES ile ölçüm alınmıştır.

Silika jel için adsorpsiyon kapasiteleri Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) için sırasıyla 0,40, 0,56, 0,50, 0,23 mmol g^{-1} olarak bulunmuştur.

4.4. Metodun Validasyonu

Önerilen zenginleştirme metodunun validasyonu katı maddeler için Tea Leaves (INCT-TL-1) ve Tomato Leaves (SRM 1573a) sertifikalı referans maddelerinin mikrodalgada çözündürülmüş halleri kullanılarak, sıvı maddeler için ise Ontario

Lake Water (NWTMDA-54.4) sertifikalı referans maddesi kullanılarak Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının belirlenmesiyle yapılmıştır. İşlemler 3 kez tekrar edilmiştir ve çıkan sonuçların ortalaması alınmıştır. Sonuçlar Tablo 4.8.'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının belirlenmesi için geliştirilen metodun sertifikalı referans maddelere uygulanması

Numune	Sertifika Değeri				Bulunan Değer			
	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
Tea Leaves (INCT-TL-1) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,03 $\pm 0,004^*$	20,4 $\pm 1,5$	6,12 $\pm 0,52$	1,78 $\pm 0,24$	TSA	20,07 $\pm 0,33$	6,09 $\pm 0,07$	1,72 $\pm 0,08$
Tomato Leaves (1573a) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,52 $\pm 0,04$	4,70 $\pm 0,14$	1,59 $\pm 0,07$	-	1,51 $\pm 0,05$	4,55 $\pm 0,11$	1,57 $\pm 0,01$	TSA
Ontario Lake water (NWTMDA- 54.4) (mg L^{-1})	0,158 $\pm 0,017^*$	0,443 $\pm 0,037$	0,337 $\pm 0,031$	0,514 $\pm 0,045$	0,160 $\pm 0,002$	0,436 $\pm 0,004$	0,326 $\pm 0,004$	0,497 $\pm 0,080$

TSA: tespit sınırının altında

*Ortalama \pm standart sapma

Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, deneysel verilerle sertifika verilerinin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Böylece kullanılan metodun doğruluğu sertifikalı değerlerle teyit edilmiştir. Sonuçlar bu metodun kolayca su, gıda ve çevresel numunelere uygulanabilirliğini göstermektedir.

4.5. Geliştirilen Metodun Gerçek Numunelere Uygulanması

Geliştirilen metod mikrodalgada parçalanmış elma, patates, kültür mantarı, ıspanak katı gıda numunelerine ve Sapanca Gölü, Çark Deresi, Sakarya Nehri, çeşme suyu numunelerine uygulanmıştır. Katı gıda numuneleri için elde edilen sonuçlar Tablo 4.9.'da, su numuneleri için elde edilen sonuçlar Tablo 4.10.'da verilmiştir.

Tablo 4.9. Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pd (II) iyonlarının belirlenmesi için metodun gıda numunelerine uygulanması (n=3)

Gıda Numuneleri	(µg g ⁻¹)			
	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
Elma	0,16±0,01*	1,90±0,07	0,76±0,01	0,37±0,006
Patates	0,21±0,01	7,33±0,02	1,27±0,07	0,20±0,01
Kültür Mantarı	0,17±0,01	30,5±0,38	0,99±0,05	0,28±0,03
Ispanak	0,63±0,02	9,86±0,63	2,05±0,05	0,36±0,03

*Ortalama ±standart sapma

Tablo 4.10. Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pd (II) iyonlarının belirlenmesi için metodun su numunelerine uygulanması (n=3)

Numune	Eklenen Miktar (µg L ⁻¹)	Bulunan Değer (µg L ⁻¹)				Geri Kazanım(%)				RSD (%)			
		Cd	Cu	Ni	Pb	Cd	Cu	Ni	Pb	Cd	Cu	Ni	Pb
Sapanca Gölü	-	1,6±0,1*	1,6±0,1	1,6±0,1	TSA	-	-	-	-	6,3	6,3	6,3	-
	5	6,5±0,1	6,6±0,1	6,6±0,2	5,4±0,1	99	100	100	108	1,5	1,5	3,0	1,9
	10	11,7±0,2	11,6±0,2	11,1±0,1	10,3±0,1	101	100	96	103	1,7	1,7	0,9	1,0
Çark Deresi	-	1,6±0,1	1,8±0,1	4,3±0,1	TSA	-	-	-	-	6,3	5,6	2,3	-
	5	6,4±0,2	6,9±0,1	9,2±0,2	5,3±0,1	97	101	99	106	3,1	1,5	2,2	1,9
	10	11,8±0,1	11,9±0,4	13,8±0,1	10,5±0,1	102	101	97	105	0,9	3,4	0,7	1,0
Sakarya Nehri	-	0,6±0,1	3,2±0,1	15,3±0,9	1,9±0,1	-	-	-	-	7,8	3,1	5,9	5,3
	5	5,5±0,1	8,0±0,2	20,4±0,2	7,1±0,1	98	98	101	103	1,8	2,5	1,0	1,4
	10	10,4±0,2	13,1±0,2	24,0±1,2	11,8±0,5	98	99	95	99	1,9	1,5	5,0	4,2
Çeşme Suyu	-	TSA	3,3±0,2	1,3±0,1	TSA	-	-	-	-	-	6,1	7,7	-
	5	5,1±0,1	8,0±0,1	6,0±0,1	5,2±0,1	102	96	95	104	2,0	1,3	1,7	1,9
	10	10,2±0,2	12,8±0,4	11,1±0,1	10,3±0,5	102	96	98	103	2,0	3,1	0,9	5,0

TSA: tespit sınırının altında

*Ortalama ±standart sapma

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının sentezlenen AEDHB-SG ile zenginleştirilmesi için gerekli olan optimum koşullar belirlenmiştir. Bu optimum koşullar, pH 8’de 0,2 mg L⁻¹ Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) iyonlarını içeren 50 mL’lik çözelti için 5 mL dak⁻¹ akış hızı, 5 mL 0,5 mol L⁻¹ HCl elüsyon çözeltisi ile 20000 mg L⁻¹ Cl⁻¹ matriks etkisinde dahi kantitatif geri kazanımların elde edilebildiği bulunmuştur.

AEDHB-SG’ nin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla kolon deneylerine ek olarak kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır.

Önerilen zenginleştirme metodunun validasyonu sıvı maddeler için Ontario Lake Water (NWTMDA-54.4) sertifikalı referans maddesi, katı maddeler için Tea Leaves (INCT-TL-1) ve Tomato Leaves (SRM 1573a) sertifikalı referans maddeleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar sertifika değerleriyle uyumlu bulunmuştur. Metod çeşitli su ve gıda numunelerine uygulanmıştır.

Sonuç olarak bu çalışma ile gıda ve su numunelerinde eser miktarlarda bulunan Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının modifiye N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin üzerinde zenginleştirilerek ICP-OES ile belirlenmesine dayanan basit, hızlı, duyarlı, ekonomik ve güvenilir yeni bir teknik geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Altundag, H., Tuzen, M., Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES. *Food Chem. Toxicol.*, 49, 2800-2807, 2011.
- [2] Dundar, M.S., Altundag, H., Heavy metal determinations of house dusts in Adapazari City, Turkey after Earthquake. *Trace Elem. Electrol.*, 19(2), 55–58, 2002.
- [3] Altundag, H., Dundar, M.S., Speeding up of a thallium speciation using ion exchange column system. *Fresen. Environ. Bull.*, 18(11), 2102-2107, 2009.
- [4] Mapanda, F., Mangwayana, E.N., Nyamangara, J., Giller, K.E., The effects of long-term irrigation using water on heavy metal contents of soils under vegetables. *Agriculture, Ecosystem and Environment*, 107, 151–156, 2005.
- [5] Bahemuka, T.E., Mubofu, E.B., Heavy metals in edible green vegetables grown along the sites of the Sinza and Msimbazi rivers in Dar es Salaam, Tanzania. *Food Chemistry*, 66, 63–66, 1991.
- [6] Alam, M.G.M., Snow, E.T., Tanaka, A., Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Santa village, Bangladesh. *Science of the Total Environment*, 308, 83–96, 2003.
- [7] Tuzen, M., Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 80, 119–123, 2003.
- [8] Isen, H., Altundag, H., Keskin, C.S., Determination of heavy metal contamination in roadside surface soil from Sakarya, Turkey by sequential extraction. *Polish Journal of Environmental Studies*, 94(5), 1381-1385, 2013.
- [9] Ozcan, N., Altundag, H., Speciation of Heavy Metals in Street Dust Samples from Sakarya I. Organized Industrial District using the BCR Sequential Extraction Procedure by ICP-OES. *Bulletin of The Chemical Society of Ethiopia*, 27(2), 205-212, 2013.
- [10] Tuzen, M., Saygi, K.O., Soylak, M., Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater*, 152, 632-639, 2008.

- [11] Huang, X., Chang, X., He, Q., Cui, Y., Zhai, Y., Jiang, N., Tris(2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 154–160, 2008.
- [12] Naeemullah, Tuzen, M., Kazi, T.G., Citak, D., Soylak, M., Pressure-assisted ionic liquid dispersive microextraction of vanadium coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry*, 28, 1441-1445, 2013.
- [13] Citak, D., Tuzen, M., A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 1399-1404, 2010.
- [14] Tuzen, M., Citak, D., Mendil, D., Soylak, M., Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation- hydride generation atomic absorption spectrometry combination. *Talanta*, 78, 52-56, 2009.
- [15] Chen, H., Dua, P., Chen, J., Hu, S., Li, S., Liu, H. Separation and preconcentration system based on ultrasonic probe-assisted ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction for determination trace amount of chromium(VI) by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 81, 176–179, 2010.
- [16] Sitko, R., Zawisza, B., Malicka, E., Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions. *Trends in Analytical Chemistry*, 37, 22-31, 2012.
- [17] Akyuz, E., Imamoglu, M., Altundag, H., Selective Determination of Cr(VI) by FAAS After Solid Phase Extraction on Bis(3-aminopropyl)amine-Bonded Silica Gel. *Atomic Spectroscopy*, 34(4), 146-153, 2013.
- [18] Ozcelik, G., Imamoglu, M., Yildiz, S.Z., Kara, D., Chemically modified silica gel with N-(2-aminoethyl)-salicylaldehyde for simultaneous solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) in waters. *Water Air Soil Pollut.*, 223, 5391–5399, 2012.
- [19] Sivrikaya, S., Altundag, H., Zengin, M., Imamoglu, M., Separation, Preconcentration, and Recovery of Pd (II) Ions using Newly Modified Silica Gel with Bis(3-Aminopropyl). Amine. *Sep. Sci. Technol.*, 46, 2032-2040, 2011.
- [20] Anthemidis, A.N., Xidia, S., Giakisikli, G., Study of bond Elut[®] Plexa[™] PCX cation exchange resin in flow injection column preconcentration system for metal determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 97, 181–186, 2012.

- [21] Zhao, Y., Liu, C., Feng, M., Chen, Z., Li, S., Tian, G., Wang, L., Huang, J., Li, S., Solid phase extraction of uranium (VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 119–124, 2010.
- [22] He, Q., Hu, Z., Jiang, Y., Chang, X., Tu, Z., Zhang, L., Preconcentration of Cu(II), Fe(III) and Pb (II) with 2-((2-aminoethylamino)methyl)phenol-functionalized activated carbon followed by ICP-OES determination. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 710–714, 2010.
- [23] Imamoglu, M., Albayrak, S., FAAS determination of Au and Pd after selective preconcentration on ethylenediamine silica material prepared by the sol-gel method. *Atom. Spectrosc.*, 33, 30-35, 2012.
- [24] Yu, H., Song, H., Chen, M., Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 85, 625-630, 2011.
- [25] Mahmoud, M.E., Kenawy, I.M.M., Hafez, M.M.A.H., Lashein, R.R., Removal, preconcentration and determination of trace heavy metal ions in water samples by AAS via chemically modified silica gel N-(1-carboxy-6-hydroxy) benzylidenepropylamine ion exchanger. *Desalination*, 250, 62-70, 2010.
- [26] Imamoglu, M., Gunes, V., Solid Phase Extraction of Au and Pd by Silica Gel Functionalized With Triethylenetetramine for Determination by FAAS. *Atom. Spectrosc.*, 33, 205-211, 2012.
- [27] Hassanien, M.M., Kenawy, I.M., Mostafa, M.R., El-Dellay, H., Extraction of gallium, indium and thallium from aquatic media using amino silica gel modified by gallic acid. *Microchim. Acta*, 172, 137-145, 2011.
- [28] Xie, F., Lin, X., Wu, X., Xie, Z., Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 74, 836–843, 2008.
- [29] Chai, X., Chang, X., Hu, Z., He, Q., Tu, Z., Li, Z., Solid phase extraction of trace Hg(II) on silica gel modified with 2-(2-oxoethyl)hydrazine carbothioamide and determination by ICP-AES. *Talanta*, 82, 1791-1796, 2010.
- [30] Pereira, A., Ferreira, G., Caetano, L., Martines, M., Padilha, P., Santos, A., Castro, G., Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 175, 399-403, 2010.

- [31] Imamoglu, M., Aydin, A.O., Column solid phase extraction of gold, palladium and copper at trace levels on modified silica gel for their atomic absorption spectrometric determination. *Fresen. Environ. Bull.*, 14, 940-946, 2005.
- [32] Tu, Z., Hu, Z., Chang, X., Zhang, L., He, Q., Shi, J., Gao, R., Silica gel modified with 1-(2-aminoethyl)-3-phenylurea for selective solid-phase extraction and preconcentration of Sc(III) from environmental samples. *Talanta*, 80, 1205-1209, 2010.
- [33] Rykowska, I., Wasiak, W., Chemically modified silica gel for selective solid-phase extraction and preconcentration of heavy metal ions. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 91, 1466-1476, 2011.
- [34] Minczewski, J., Chwastowski, J., Dybezyński, R., Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis. Ellis Horwood, Newyork, 1982.
- [35] Baytak, S., Mn (II), Co (II), Fe (III) ve Cr (III) iyonlarının mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 kullanılarak katı faz özütlemeye tekniği ile zenginleştirilme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2003.
- [36] Tunçeli, A., Altın, Gümüş ve Paladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 1998.
- [37] Mizuike, A., *Enrichment Techniques For Inorganic Trace Analysis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1983.
- [38] Zolotov, Y.A., Kuzmin, N.M., *Preconcentration of Trace Elements*, Elsevier Science Publisher B.V., Netherland, 1990.
- [39] Fardy, J.J., *Preconcentration of Trace Elements by Ions Exchangers*, *Preconcentration Techniques for Trace Elements*, CRC Press Inc., USA, 1992.
- [40] Knappek, J., Komarek, J., Krasensky, P., Determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry using electrochemical separation in a microcell. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 60 (3), 393-398, 2005.
- [41] Çıtak, D., Katı Faz Ekstraksiyonu, Birlikte Çöktürme ve Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Bazı Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2010.

- [42] Camel, V., Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1177–1233, 2003.
- [43] Hongbo X., Yun W., Jian W., Xuwei S., Xiaojun J., Simultaneous preconcentration of cadmium and lead in water samples with silica gel and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Environmental Sciences*, 25(Suppl.), S45–S49, 2013.
- [44] Akyüz, E., Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonu ve zenginleştirilmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [45] Kara, D., Fisher, A., Modified Silica Gels and Their Use for the Preconcentration of Trace Elements. *Separation & Purification Reviews*, 41, 267–317, 2012.
- [46] Torun, M., Silika jel yüzeyine 4-amino-2-hidroksiasetofenon bileşiğinin immobilizasyonu ve Cu(II) , Co (II), Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [47] <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm>, Erişim Tarihi: 01.09.2016.
- [48] Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., "Metallerin Çevresel Etkileri-I", TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, No. 136, 47-53, 2003.
- [49] Shabani, A.M.H., Dadfarnia, S., Dehghani, Z., On-line solid phase extraction system using 1,10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium. *Talanta*, 79, 1066-1070, 2009.
- [50] Kartal G., Kahvecioğlu Ö., Güven A., Timur S., "Metallerin Çevresel Etkileri-II", TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, No. 137, 46-51, 2004.
- [51] http://www.nickelinstitute.org/index.cfm/ci_id/19020/la_id/1/document/1/re_id/0 Erişim Tarihi: 10.06.2010.
- [52] Eke, M., Nikel hiperakümülatörü Thlaspi Elegans Boiss'den nikelin asitle ekstraksiyonu ve elektrokimyasal yolla metal olarak geri kazanımının araştırılması. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [53] Kasprzak, K.S., Sunderman, Jr. F.W., Salnikow, K., "Nickel Carcinogenesis. *Mutation Research*, 533: 67-97, 2003.

- [54] Oral, Varhan, E., 1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi)bütan ile modifiye edilmiş amberlit xad-16 reçinesinden yararlanılarak kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonlarının önderiştirilmeleri ve çözeltilerden ayrılmasının incelenmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2009.
- [55] WHO. Major Poisoning episodes from environmental chemicals. Geneva, 3-15, 1992.
- [56] Seresti, H., Heravi, Y.E., Samadi, S., Optimized ultrasound-assisted emulsification microextraction for simultaneous trace multielement determination of heavy metals in real water samples by ICP-OES. *Talanta*, 97, 235–241, 2012.
- [57] Puzio, B., Mikula, B., Feist, B., Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) by solid phase extraction on cyanopropyl modified silica columns using 1,10-phenanthroline as the complexing agent. *Microchim Acta*, 160, 197–201, 2008.
- [58] Suleiman, J.S., Hu, B., Pu, X., Huang, C., Jiang, Z., Nanometer-sized zirconium dioxide microcolumn separation/preconcentration of trace metals and their determination by ICP-OES in environmental and biological samples. *Microchim Acta*, 159, 379–385, 2007.
- [59] Cui, C., He, M., Hu, B., Membrane solid phase microextraction with alumina hollow fiber on line coupled with ICP-OES for the determination of trace copper, manganese and nickel in environmental water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 379–385, 2011.
- [60] Karbasia, M.H., Jahanparast, B., Shamsipur, M., Hassani, J., Simultaneous trace multielement determination by ICP-OES after solid phase extraction with modified octadecyl silica gel. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 151–155, 2009.
- [61] Suleiman, J.S., Hu, B., Huang, C., Zhang, N., Determination of Cd, Co, Ni and Pb in biological samples by microcolumn packed with black Stone (Pierre noire) online coupled with ICP-OES. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 410–417, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

Esra Durduran, 27.03.1987 yılında Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2005 yılında Arifiye Anadolu Öğretmen Lisesi'nden mezun oldu. 2005 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünden 2010 yılında mezun oldu. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.