

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**BOYAR MADDE MODİFİYE SİLİKA JEL KULLANILARAK Cd(II)
VE Pb(II) İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

GÜLÇİN ÇİL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Feyzullah TOKAY (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Sema BAĞDAT
Doç. Dr. Fatih SAYIN

BALIKESİR, OCAK - 2024

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Boyar Madde Modifiye Silika Jel Kullanılarak Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Önderiştirilmesi**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Gülçin ÇİL

ÖZET

**BOYAR MADDE MODİFİYE SİLİKA JEL KULLANILARAK Cd(II) VE Pb(II)
İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GÜLÇİN ÇİL
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. FEYZULLAH TOKAY)

BALIKESİR, OCAK - 2024

Bu çalışmada, silika jel, Coomassie brilliant blue G-250 (Asit mavisi 90) boyar maddesi ile fiziksel olarak modifiye edilmiş (Si-CBB) ve doğal su örneklerinde eser düzeyde bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi amaçlı yeni bir analitik yöntem geliştirilmesinde kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemde analit iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edilmiştir.

Silika jel esaslı hazırlanan yeni sorbentin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektrometresi ve SEM görüntüleme teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Metal iyonlarının önderiştirilmesinde etkili olan pH, sorbent miktarı, örnek çözeltinin kolondan akış hızı, örnek çözelti hacmi, elüent derişimi, elüent çözeltisinin kolondan akış hızı, elüent çözeltisinin hacmi parametreleri deneysel optimizasyon yöntemleri ile optimize edilmiştir. Hedef analitlerin eş zamanlı önderiştirilmesinde optimum çalışma koşulları; pH=5, örnek çözeltisi akış hızı=3,9 mL/dk, sorbent kütlesi=0,5 g, örnek hacmi=39,1 mL, elüsyon çözeltisi akış hızı=3,1 mL/dk, eluent HCl çözeltisi derişimi=0,6 mol/L ve eluent hacmi=5,7 mL olarak tespit edilmiştir.

Önerilen yöntemin validasyonu, standart referans madde olarak ICP çoklu element standardının analizi yapılarak gerçekleştirilmiş, Cd(II) iyonu için %96,83 ve Pb(II) iyonu için %96,00 geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Cd(II) ve Pb(II) iyonları için sırasıyla, 59,0(±3,4) µg/g ve 133,4(±9,7) µg/g iyon tutma kapasitesi olduğu belirlenen Si-CBB sorbenti kullanılarak geliştirilen önderiştirme yönteminin gözlenebilme (LOD) ve tayin (LOQ) limitlerinin, sırasıyla Cd(II) için 10,28 µg/L ve 34,26 µg/L, Pb(II) için 39,91 µg/L ve 133,04 µg/L olduğu tespit edilmiştir. Önderiştirme katsayıları, Cd(II) için 8 ve Pb(II) için 11 olarak hesaplanmıştır. Yöntem, bilinen miktarda standart analit çözeltisi ilave edilmiş (spiked) ve ilave edilmemiş (unspiked) doğal su örneklerine de başarı ile uygulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Önderiştirme, katı faz ekstraksiyonu, silika jel, coomassie brilliant blue G-250, merkezi komposit dizayn, FAAS, kurşun, kadmiyum

Bilim Kodu : 20102

Sayfa Sayısı : 68

ABSTRACT

**PRECONCENTRATION OF Cd(II) AND Pb(II) IONS USING DYE MODIFIED
SILICA GEL
MSC THESIS
GÜLÇİN ÇİL
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: PROF. DR. FEYZULLAH TOKAY)

BALIKESİR, JANUARY - 2024

In this study, silica gel was physically modified with Coomassie Brilliant Blue G-250 (Acid blue 90) dye (Si-CBB) to obtain a new solid sorbent, and used to develop an analytical method for separation and preconcentration of Cd(II) and Pb(II) ions which were found at trace levels in natural water samples. In the developed method, analyte ions were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

Structural characterization of new modified silica gel sorbent was examined using FT-IR spectrometry and SEM monitoring techniques. The parameters including, pH, sorbent amount, sample flow rate, sample volume, eluent concentration, flow rate and volume which are effective on the solid phase extraction efficiency were optimized using experimental optimization procedures. The optimized parameters for simultaneous sorption and elution of the target analytes were pH=5, sample flow rate=3,9 mL/min, sorbent mass=0,5 g, sample volume=39,1 mL, eluent flow rate=3,1 mL/min, eluent HCl concentration=0,6 mol/L and eluent volume=5,7 mL.

The validation of the proposed method was validated by the analysis of ICP multi-element standard as a reference standard and recovery values of 96,83% and 96,00% were obtained for Cd(II) and Pb(II) ions, respectively. In the developed preconcentration method, the maximum adsorption capacity values for Cd(II) and Pb(II) ions were determined as 59,0(\pm 3,4) μ g/g and 133,4(\pm 9,7) μ g/g, respectively. Also, in this method the limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were as 10,28 μ g/L and 34,26 μ g/L for Cd(II), 39,91 μ g/L and 133,04 μ g/L for Pb(II), respectively. Preconcentration factor was achieved as 8 for Cd(II) and 11 for Pb(II). Additionally, the proposed method was successfully applied to analyte spiked and unspiked natural water samples.

KEYWORDS: Preconcentration, solid phase extraction, silica gel, coomassie brilliant blue G-250, central composite design, FAAS, lead, cadmium

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Önderiştirme.....	1
1.1.1 Buharlaştırma	2
1.1.2 Sıvı-sıvı Ekstraksiyon	2
1.1.3 Birlikte Çöktürme	3
1.1.4 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	4
1.1.5 Elektroanalitik Yöntemler	4
1.1.6 Yüzdürme (Flotasyon)	5
1.1.7 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE).....	5
1.2 Silika Jel.....	9
1.3 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	11
1.4 Merkezi Kompozit Dizayn (CCD)	12
1.5 Verilerin İstatistik Değerlendirilmesi	15
1.5.1 Doğruluk	15
1.5.2 Kesinlik	15
1.5.3 Seçicilik ve Özgüllük	16
1.5.4 Duyarlık.....	16
1.5.5 Gözlenebilme Limiti ve Tayin Limiti	17
1.6 Çalışmanın Kapsamı.....	17
2. ARAÇLAR VE YÖNTEM	19
2.1 Deneylerde Kullanılan Ekipmanlar	19
2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	20
2.2.1 Stok Standart Çözelti Hazırlanışı.....	21
2.3 Silika Jel Modifikasyonu ve Karakterizasyonu.....	22
2.3.1 Silika Jelin Aktifleştirilmesi.....	22
2.3.2 Silika Jelin Coomassie Brilliant Blue ile Modifikasyonu	23
2.3.3 Si-CBB Sorbentinin Karakterizasyonu	23
2.4 Çalışılacak Ağır Metallerin Belirlenmesi ve Önerilen Yöntemi.....	24
2.5 Kesikli Sistem Çalışması	24
2.5.1 Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi	24
2.5.2 Elüsyon Çözeltisinin Seçimi	25
2.6 Kolon Çalışması	25

2.6.1 Örnek Hacminin Etkisi.....	26
2.7 Merkezi Kompozit Dizayn ile Çok Değişkenli Optimizasyon	26
2.7.1 Sorpsiyon Parametreleri Optimizasyonu.....	27
2.7.2 Elüsyon Parametreleri Optimizasyonu	28
2.8 Yöntemin Gözlenebilme Limiti (LOD) ve Tayin Limitinin (LOQ) Belirlenmesi	29
2.9 Sorbent Kapasitesinin Belirlenmesi	29
2.10 Sorbentin Tekrar Kullanılabilirliği.....	30
2.11 Yabancı İyon Etkisi.....	30
2.12 Geliştirilen Yöntemin Standart Referans Madde ve Doğal Su Örneklerine Uygulanması	30
3. BULGULAR	32
3.1 Modifiye Edilen Silika Jelin Karakterizasyonu	32
3.1.1 FT-IR Spektrumlarının Karşılaştırılması	32
3.1.2 SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi	33
3.1.3 Termal Desorpsiyon.....	34
3.1.4 Modifikasyon Süresinin Belirlenmesi.....	35
3.2 Önerilen Yöntem ile Çalışılacak Metal İyonlarının Belirlenmesi.....	35
3.3 Kalibrasyon Grafikleri	36
3.4 Kesikli Sistem Çalışması	37
3.4.1 Hedef Analitlerin Sorpsiyonunda pH Etkisi.....	37
3.4.2 Elüsyon Çözeltilisinin Belirlenmesi	38
3.5 Kolon Çalışması	39
3.5.1 Örnek Hacminin Etkisi.....	39
3.6 CCD ile Optimum Sorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi	40
3.7 CCD ile Optimum Elüsyon Koşullarının Belirlenmesi	43
3.8 Geliştirilen Yöntemin Validasyonu	46
3.9 Modifiye Silika Jel için Analit Kapasitesi	48
3.10 Sorbentin Tekrar Kullanılabilirliği.....	48
3.11 Seçicilik Çalışması	49
3.12 Gerçek Örnek Uygulamaları	50
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	52
5. KAYNAKLAR (IEEE)	63
ÖZGEÇMİŞ	68

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Katı faz ekstraksiyonu operasyon adımları	6
Şekil 1.2: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.....	12
Şekil 3.1: CBB molekül yapısı.....	32
Şekil 3.2: Si-CBB ve yalın silika jele ait FT-IR spektrumları	32
Şekil 3.3: SEM görüntüleri	34
Şekil 3.4: Modifikasyon süresinin belirlenmesinde zamana karşı CBB absorbans grafiği .	35
Şekil 3.5: Cd(II) iyonu için kalibrasyon grafiği	37
Şekil 3.6: Pb(II) iyonu için kalibrasyon grafiği	37
Şekil 3.7: pH değerlerine karşı % sorpsiyon grafiği	38
Şekil 3.8: % Elüsyon verimlerine karşı elüsyon çözeltisi grafiği	39
Şekil 3.9: % Gerikazanım değerlerine karşı sorpsiyon-elüsyon çevrimi grafiği	48
Şekil 4.1: Cd(II) sorpsiyon basamağı parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.	54
Şekil 4.2: Pb(II) sorpsiyon basamağı parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.....	56
Şekil 4.3: Cd(II) elüsyon basamağı parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.	58
Şekil 4.4: Pb(II) elüsyon basamağı parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.....	60

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: α değerlerinin hesaplanması (üç faktörlü bir CCD'de).....	13
Tablo 1.2: 3 faktörlü deneysel CCD.	14
Tablo 2.1: FAAS çalışma şartları.....	19
Tablo 2.2: Modifikasyon, çözelti hazırlığı ve elüsyon işleminde kullanılan kimyasallar...	20
Tablo 2.3: Kullanılan metal tuzları.	20
Tablo 2.4: Yabancı iyon etkisi çalışmasında kullanılan iyonlar.....	21
Tablo 2.5: 1000 ppm stok standart çözelti hazırlanışları.....	22
Tablo 2.6: CCD ile optimize edilecek parametreler ve çalışma aralıkları.	26
Tablo 2.7: Sorpsiyon basamağı faktör, kod, seviye ve gerçek değerleri.....	27
Tablo 2.8: Sorpsiyon parametrelerinin gerçek değerlerden oluşan deneysel dizaynı.	27
Tablo 2.9: Elüsyon basamağı faktör, kod, seviye ve gerçek değerleri.....	28
Tablo 2.10: Elüsyon parametrelerinin gerçek değerlerden oluşan deneysel dizaynı.	28
Tablo 3.1: Modifiye silika jel yüzeyine tutunan CBB miktarı.	34
Tablo 3.2: Metal iyonlarının % sorpsiyon verileri.....	36
Tablo 3.3: Hedef analitlerin önderiştirilmesinde örnek hacmi etkisi.....	40
Tablo 3.4: Sorpsiyon işlemine ait deney sonuçları ve yanıt değerleri.	41
Tablo 3.5: Sorpsiyon parametrelerine ait y denklemleri ve türevleri.	42
Tablo 3.6: Sorpsiyon parametrelerine ait optimum deney koşulları.....	43
Tablo 3.7: Elüsyon işlemlerine ait deney sonuçları ve yanıt değerleri.	44
Tablo 3.8: Elüsyon parametrelerine ait y denklemleri ve türevleri.	45
Tablo 3.9: Elüsyon parametrelerine ait optimum deney koşulları.	45
Tablo 3.10: Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının eş zamanlı önderiştirilmesi için optimum deney koşulları.....	45
Tablo 3.11: Doğrulama deneylerinin sonuçları (N=5).....	46
Tablo 3.12: ICP çoklu element standardının analizine ait sonuçlar.....	47
Tablo 3.13: LOD ve LOQ değerleri.....	47
Tablo 3.14: Si-CBB sorbentinin analit tutma kapasitesi.....	48
Tablo 3.15: Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sorpsiyonunda yabancı iyon tolerans limitleri	50
Tablo 3.16: Gerçek su örneklerine ait sonuçlar.....	51

SEMBOL LİSTESİ

CBB	: Coomassie brilliant blue G-250 (Asit mavisi 90, Color Index: 42655)
CCD	: Merkezi kompozit dizayn
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
FT-IR	: Fourier transform infrared spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si-CBB	: Coomassie brilliant blue ile modifiye edilmiş silika jel
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
RSD	: Bağlı standart sapma
UV-GB	: Ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi



ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana yol gösteren, bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarına ışık tutan, desteğini her zaman arkamda hissettiğim tez danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Feyzullah TOKAY'a sabrı ve özverisi için teşekkürlerimi sunarım.

Karşılaştığım her türlü sorunda desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübesine her zaman başvurduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Sema BAĞDAT'a değerli yardım ve katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında, aynı laboratuvarı paylaştığım sevgili kardeşim Refiye GÜNAYDIN'a desteği için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana her konuda destek olan, her türlü fedakarlığı gösteren, hayattaki en büyük şansım olan canım aileme; annem Gönül SEZGİN, babam Mehmet SEZGİN, ablam Gülşah KARAN ve abim Arda KARAN'a ayrı ayrı teşekkür ederim.

Her zaman bana benden daha çok inanan, her konuda sonsuz desteğiyle yanımda olan sevgili eşim Mehmet Tamer ÇİL'e sabrı, hoşgörüsü ve varlığı için teşekkür ederim.

Son olarak, mutluluk ve enerji kaynağım canım kızım Öykü ÇİL'e sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Bahkesir, 2024

Gülçin ÇİL

1. GİRİŞ

Son yıllarda gelişen sanayileşme ile ortaya çıkan endüstriyel atıkların, kentleşme, madencilik ve tarım gibi faaliyetlerin bir sonucu olarak toprak ve su ekosistemlerinde zehirli metal içeriği yüksek kirleticiler artmış, çevreyi ve insan sağlığını tehdit edici seviyelere ulaşmıştır. Bu ağır metal kirliliği, yeraltı ve yüzey sularına ulaşarak besin zinciri ve içme suyu kaynakları aracılığıyla insan vücuduna ulaşmaktadır. Ağır metal toksisitesinin insanlarda çeşitli kanser türleri, böbrek hasarı, karaciğer yetmezliği, cilt sorunları ve zihinsel bozukluklar gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olduğu bilinmektedir [1].

Önemli ağır metallere bazıları, çinko, bakır, demir, nikel, kurşun, kadmiyum, cıva ve arsenik olarak sıralanabilir. Çinko, bakır, demir, nikel gibi ağır metaller esansiyel iz elementlerdir ve çeşitli metabolik reaksiyonlara katılırlar. İnsan vücudunda eser miktarda gerekli olmalarına rağmen, toksik etkileri nedeniyle yüksek maruziyetlerinde insan sağlığına zarar vermektelerdir. Kurşun, kadmiyum, cıva ve arsenik gibi ağır metaller ise küçük miktarlarda bile oldukça toksiktir ve insan sağlığı üzerinde ciddi tehditler oluşturmaktadır [2].

İnsan sağlığı ve çevre kirliliğinin değerlendirilmesi ve izlenmesi için ağır metal miktarlarının başarılı bir şekilde tespit edilmesi gerekmektedir. Günümüz teknolojisinde ağır metaller çeşitli teknikler ile başarıyla tayin edilebilmektedir. Ancak ilgili ağır metallerin eser miktarda olması ve matriks etkileşimleri nedeniyle bir ön işleme tabii tutulması gerekmektedir. Bu nedenle eser metallerin miktar tayini öncesinde ayırma/önderiştirme yöntemleri kullanılmaktadır [3].

1.1 Önderiştirme

Önderiştirme, bir analitin içinde bulunduğu matriksten ayrılıp daha küçük hacimde yeni bir çözelti içerisine alınarak daha derişik hale getirilmesi işlemidir. Analitlerin, kullanılacak tekniğin gözlenebilme limitinden daha düşük derişimlerde olduğu ve matriks etkilerinin yüksek olduğu durumlarda tespit ve tayin öncesinde önderiştirme yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Önderiştirme yöntemleri, kullanılan analitik yöntemin duyarlılığını

artırmak ve matriks girişimlerini ortadan kaldırmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

Metal iyonları için geleneksel önderiştirme yöntemleri arasında buharlaştırma, sıvı-sıvı ekstraksiyon, birlikte çöktürme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, elektroanalitik yöntemler, yüzdürme (flotasyon) ve katı faz ekstraksiyonu gibi yöntemler bulunmaktadır.

1.1.1 Buharlaştırma

Buharlaştırma yöntemi, numune matriksinden çözücünün uzaklaştırılarak hacmin azaltılmasına ve böylece analit miktarının çözelti içerisindeki oranının artırılmasına dayanır. Buharlaştırma, bilinen en eski önderiştirme yöntemlerinden bir tanesidir. Buharlaştırma ile önderiştirme, biyolojik ve kimyasal uygulamalarda kullanılan basit bir yoldur. Analitler ile birlikte numune matriksinin tamamının deriştirilmiş olması ve uçucu metallere uygulanamaması yöntemin dezavantajlarıdır [5, 6].

Lundovskaya ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada kadmiyum, vakumlu damıtma cihazı yardımıyla seçici olarak buharlaştırılarak önderiştirilmiştir. Matriks içerisindeki 41 analit varlığında kadmiyumun seçici buharlaştırılmasında sıcaklık optimizasyonu yapılmış, 350-450°C aralığında çalışılmış ve uygun sıcaklık 390°C olarak belirlenmiştir [7].

1.1.2 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birbiri ile karışmayan iki sıvı faz arasındaki analit dağılımına dayanan, ayırma ve önderiştirme için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Genellikle fazlardan biri sulu çözelti iken diğer faz su ile karışmayan organik çözücüdür [8]. Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonu uygulamalarında yüksek hacimlerde toksik organik çözücüler kullanılmaktadır. Yöntem pahalı, zaman alıcı ve çevre açısından zararlıdır. Son dönemde yapılan çalışmalarda bu dezavantajları ortadan kaldırmak için yöntem minyatürize edilmiştir. Tek damla mikroekstraksiyon, içi boş fiber sıvı fazlı mikroekstraksiyon, dispersif (dağıtıcı) sıvı-sıvı mikroekstraksiyon, katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu gibi yeni yöntemler geliştirilmiştir [9].

Jaime ve grubunun alkolsüz içeceklerde bulunan düşük seviyelerdeki Cd ve Pb tayini üzerine yaptıkları çalışmada, dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi ile önderiştirme yapılmıştır. Analit iyonlarının tayini, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Dağıtıcı çözücü olarak, Cd için 500 µL aseton ve Pb için 700 µL asetonitril; ekstraksiyon çözücüsü olarak her iki element için 60 µL karbon tetraklorür kullanılmıştır. Gözlenebilme limiti Cd ve Pb için sırasıyla 0,006 ve 0,072 ng/L olarak belirtilmiştir. Önderiştirme faktörü 200 olarak raporlanmıştır [10].

Tokay ve Bağdat'ın raporlamış olduğu bir çalışmada, yenilebilir sıvı yağlarda Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının ayrılması için yeni ve hızlı bir sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Sunulan çalışmada, kompleks oluşturma kabiliyeti yüksek yeni bir Schiff bazı sentezlenerek karakterize edilmiştir. Analit tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemde, her iki metal için % 98,6 geri kazanım elde edilmiştir. Gözlenebilme limiti (LOD), Fe(III) için 67,3 ng/g ve Cu(II) için 15,3 ng/g olarak raporlanmıştır [11].

1.1.3 Birlikte Çöktürme

Birlikte çöktürme, bir çöktürme reaktifi ile çözünürlüğü oldukça küçük komplekslerin oluşturulmasına dayanan bir ayırma ve önderiştirme tekniğidir. Analit iyonları, organik veya inorganik bir çöktürme reaktifi kullanılarak çökeltilir. Eser miktarda ağır metal iyonlarının birlikte çöktürülmesi için metal hidroksitler sıklıkla kullanılır. Yüksek geri kazanım ve önderiştirme faktörü sağlarlar. 8-Hidroksikinolin, amonyum ditiyokarbamatpirolidin, amonyum sikloheksilditiyokarbamat, kuinaldik asit gibi organik çöktürücüler metal iyonları ile kompleks oluşturarak birlikte çökerler [12, 13].

Thubkhun ve Tangtreamjitmun yaptıkları çalışmada nikel iyonlarını, Al(OH)₃ ile birlikte çöktürerek önderiştirmiş ve FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemi gerçek numunelere de uygulamışlardır. Gözlenebilme limitini 0,05 µg/L ve önderiştirme faktörünü 200 olarak raporlamışlardır [14].

1.1.4 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, iyonik olmayan yüzey aktif maddenin belirli bir sıcaklığın üzerinde ısıtıldığında sulu ortamda miseller oluşturarak ayrı bir faz meydana getirme özelliğine dayanmaktadır. Bu sıcaklık, bulutlanma noktası veya bulut sıcaklığı olarak isimlendirilir. Eser elementler, uygun bir kompleks yapıcı reaktif ile bir hidrofobik kompleks oluşumundan sonra yüzey aktif madde bakımından zengin küçük hacimli fazda ayrılır. Önderiştirme amacıyla kullanılan bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin başlıca özellikleri hızlı, basit ve güvenli olmasıdır. Düşük toksisiteye sahip ekstraksiyon tasarımına izin verdiği için çevre dostu olarak nitelendirilir [15, 16].

Raporlanan bir çalışmada, çevresel numunelerde eser miktarda bulunan Cd(II), Pb(II), Pd(II) ve Ag(I) iyonlarının FAAS ile tayini öncesinde bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanmıştır. Yüzey aktif madde olarak Triton X-114 ve kompleks yapıcı reaktif olarak bis((1H-benzo [d] imidazol-2il) etil) sülfan (BIES) kullanılmıştır. Gözlenebilme limiti, Cd(II), Pb(II), Pd(II) ve Ag(I) için sırasıyla 1,4; 2,8; 1,6 ve 1,4 ng/mL olarak raporlanmıştır. Geliştirilen yöntemin önderiştirme faktörü 30 olarak belirtilmiştir. Yöntem, radyoloji atığı, sebze, kan ve idrar numuneleri gibi karmaşık matrisli gerçek numunelerde başarıyla uygulanmıştır [16].

1.1.5 Elektroanalitik Yöntemler

Elektrokimyasal önderiştirme yöntemi, elektroliz ilkelerine dayanmaktadır. Önderiştirme işlemi sırasında numune matrisinden ayrılan metal iyonları elektrot üzerinde biriktirilir. Metal iyonlarının elektrottan çözünmesi ile analitik sinyal elde edilir. Yöntemin basit olması ve yüksek önderiştirme faktörü elde edilmesi başlıca avantajlarıdır. Uygun indirgeme potansiyeli seçimi ile ek bir analitik adıma (analitlerin şelatlanması veya sorbent modifikasyonu gibi) gereksinim duymadan seçicilik kazanır [17, 18].

Bulska ve grubu yaptıkları çalışmada, kurşun ve kadmiyumun FAAS ile eser miktar tayini öncesinde elektrokimyasal önderiştirme işlemi uygulamışlardır. Her iki metali de camı karbon elektrot üzerinde biriktirmişlerdir. Önderiştirme faktörünü 20, gözlenebilme limitlerini Cd için 0,08 µg/L ve Pb için 1,00 µg/L olarak raporlamışlardır. Yöntemi

sertifikalı referans maddeye uyguladıklarında sertifika değerleri ile uyumlu sonuçlar elde etmişlerdir [18].

1.1.6 Yüzdürme (Flotasyon)

Yüzdürme veya flotasyon yöntemi, bir çözeltilerdeki çeşitli maddelerin küçük gaz kabarcıkları yardımıyla seçici olarak yüze çıkarıldığı bir ayırma işlemidir. Çökelti yüzdürme ve iyon yüzdürme olarak sınıflandırılır. İyon yüzdürme tekniğinde, sulu bir çözeltilerde eser miktarda bulunan iyonlar, kompleks oluşturucu maddeler ve yüzey aktif maddeler eklenerek hidrofobik türlere dönüştürülür. Daha sonra çok sayıda küçük gaz kabarcıkları yardımıyla çözeltilenin yüzeyine taşınarak ayrılır [19].

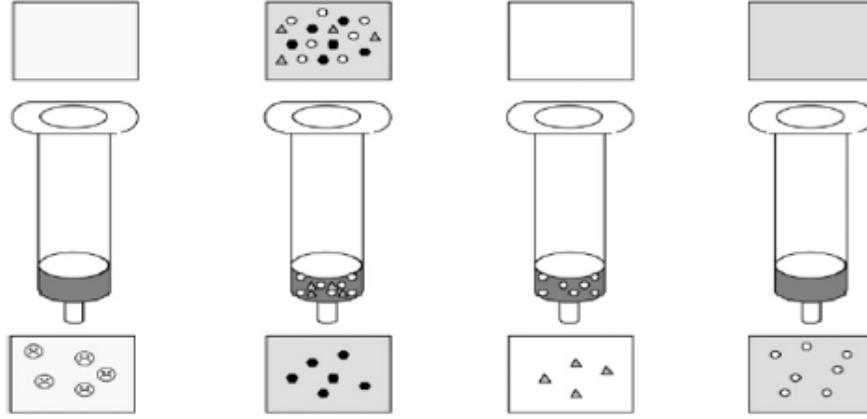
Yöntem, madencilik ve metalurji endüstrilerinde atık su arıtımında geniş kullanım alanına sahiptir. Kirliliği azaltmak ve kaynakları geri kazanmak amacıyla düşük metal derişimlerine sahip büyük hacimli atık sulardan ağır metal iyonlarının ayrılması için etkili bir şekilde kullanılır. Seçiciliğinin ve ayırma veriminin yüksek olması, alıkonma süresinin ve işletme maliyetinin düşük olması yöntemin avantajlarıdır. Bunun yanında ilk sermaye maliyetinin ve bakım maliyetlerinin yüksek olması ise yöntemin dezavantajlarıdır [20].

Raporlanan bir çalışmada, Zn(II)'nin çeşitli ortamlardan flotasyon yöntemi ile önderiştirilmesinde yeni bir reaktif olarak fenantrakinon monofenil tiosemikarbazon (PPT) kullanmışlardır. Çalışmada, eser miktardaki Zn(II) iyonları, PPT ile kompleksleştirilmiş ve daha sonra ortama oleik asit eklenerek hidrofobik hale getirilmiştir. Zn(II) kompleksini, şiddetli sallama sonucu oluşan küçük gaz kabarcıkları yardımıyla çözeltilenin yüzeyine taşıyarak ayırmışlardır. Yöntemde Zn(II) için önderiştirme faktörünü 100 olarak raporlamışlardır [19].

1.1.7 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Katı faz ekstraksiyonu; bir sıvı faz (numune) ve bir katı faz (sorbent) kullanılarak gerçekleştirilen ve analitlerin sorpsiyonuna dayanan bir ayırma tekniğidir. Uygulama ile numune çözeltilesindeki analitlerin, katı bir sorbent üzerine sorpsiyonu ile mevcut matriksinden ayrılarak deriştirilmesi ve saflaştırılması sağlanmaktadır. SPE yöntemi temel

anlamda değerlendirildiğinde, Şekil 1.1’de gösterildiği gibi dört ardışık adımdan oluşmaktadır [21].



Şekil 1.1: Katı faz ekstraksiyonu operasyon adımları [21].

Adım 1: Katı faz yani sorbent şartlandırılır. Şartlandırmada çözücü olarak sorbentin fonksiyonel gruplarını aktive edecek uygun bir çözücü veya çözelti kullanılır. Şartlandırma adımı ile başlangıçta sorbent yüzeyinde yer alan potansiyel girişimciler uzaklaştırılmış olur. Ayrıca fonksiyonel grupların analit sorpsiyonu için uygun hale gelmesi sağlanır.

Adım 2: Örnek çözeltisi uygun çalışma koşullarında sorbent üzerinden geçirilerek analitlerin sorbent yüzeyine tutunması sağlanır. Analitlerin sorbente verimli bir şekilde sorpsiyonunda örnek pH’si, hacmi ve akış hızı gibi parametreler etkilidir. Matriks bileşenlerinin bir kısmı analit ile beraber sorbente tutunsa da büyük çoğunluğu akış ile uzaklaşarak ayırma işlemi de sağlanmış olur.

Adım 3: Sorpsiyon işlemi sonrasında sorbentin yıkandığı adımı içermektedir. Analit ile birlikte sorbente tutunmuş matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması amaçlanır. Düşük elüsyon gücüne sahip uygun bir çözücü ile analit dışındaki bileşenler sorbent üzerinden yıkanarak uzaklaştırılır.

Adım 4: Katı faz yüzeyine sorpsiyonu sağlanmış analitlerin uygun bir çözücü ve çözelti ile yıkanarak (elüsyon) toplanması işlemini içermektedir. Verimli bir elüsyon için uygun elüsyon çözeltisi seçilmelidir. Bunun yanı sıra elüsyon çözeltisinin derişimi, hacmi ve akış hızı parametreleri de elüsyon veriminde oldukça etkilidir [21].

Katı faz ekstraksiyonu sahip olduğu avantajlar sebebiyle metal iyonlarının ayırma ve önderiştirilmesinde en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Katı faz ekstraksiyonunun avantajları şunlardır;

- Basit olması,
- Yüksek önderiştirme faktörü elde edilmesi,
- Seçici ve tekrarlanabilir olması,
- Reaktif tüketiminin düşük olması,
- Düşük maliyetli olması,
- Analitik cihazlarla birleştirilebilmesi,
- Kimyasal analizlere yeşil çözümler üretmesi [22, 23].

Daşbaşı ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada bazı eser metallerin ayrılması/önderiştirilmesi ve tayini için basit ve hızlı bir SPE metodu geliştirmişlerdir. Yeni bir reçine poly[2-(4-metoksifenilamino)-2-oksoetil metakrilat-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit] (MPAEMA-co-DVB-co-AMPS) sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Bu şelatlama reçinesini sorbent olarak kullanarak Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının önderiştirilmesini yapmışlardır. Bu eser metallerin önderiştirilmesinde etkili olan pH, elüsyon çözeltisinin cinsi, derişimi ve hacmi, numune ve elüsyon çözeltisinin akış hızı, sorbent miktarı ve numune hacmi parametreleri için optimum koşulları belirlemişlerdir. Önderiştirilen metal iyonlarının tayini FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu, bal örnekleri ve standart referans materyal analizleri ile kanıtlamışlardır. Analitler için yöntemin gözlenebilme limitlerinin, 0,9-2,2 µg/L aralığında olduğunu ve önderiştirme faktörünün 200 olduğunu raporlamışlardır [3].

Huang ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada çeşitli metal iyonlarının varlığında Cr(III), Cd(II) ve Pb(II)'yi seçici ayırmak için önderiştirme yöntemi olarak SPE'yi kullanmışlardır. Sorbent olarak tris (2-aminoetil) amin (TREN) ile modifiye edilmiş silika jel kullanmışlardır (SG-TREN). Önderiştirilen metal iyonlarının tayinlerini ICP-AES ile gerçekleştirmişlerdir. pH etkisi, çalkalama süresi, numune akış hızı ve hacmi, elüsyon koşulu ve girişim yapan iyonlar gibi parametreleri araştırmışlardır. pH 4'te Cr(III), Cd(II) ve Pb(II)'nin SG-TREN üzerine maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 32,72; 36,42 ve 64,61 mg/g bulmuşlardır. Hazırlanan sorbentin, Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) için yüksek afinite ve seçicilik gösterdiği sonucuna varmışlardır. Geliştirilen bu yöntemin, doğal su örneklerinde de başarılı sonuçlar verdiği raporlanmıştır. Ayrıca bu çalışma ile silika jelin çok sayıda fonksiyonel gruplar içeren ligandlar ile modifiye edilmesinin katı faz ekstraksiyonu tekniklerinin geliştirilmesi için çok uygun olduğu görüşüne varmışlardır [24].

Başka bir çalışmada Zou ve arkadaşları, SPE yöntemini Cu(II), Zn(II) ve Ni(II)'nin önderiştirilmesi için kullanmışlardır. Önderiştirme sonrasında metal iyonlarının tayinini, indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile gerçekleştirmişlerdir. Burada, silika jeli önce 3-kloropropiltrimetoksisilan ile modifiye etmişlerdir (SG-CP). Daha sonra bu modifiye edilmiş silika jelin yüzeyine sülfanilamidin yerleştirilmesi ile yeni bir sorbent elde etmişlerdir (SG-SA). Metal iyonlarının önderiştirilmesinde, sorpsiyon ve elüsyon verimini etkileyebilecek parametreleri (pH etkisi, çalkalama süresi, akış hızı, sorpsiyon kapasitesi, maksimum numune hacmi, önderiştirme faktörü ve elüsyon koşulu) incelemişlerdir. Sorbentin optimum koşullarda maksimum sorpsiyon kapasitelerini Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) için sırasıyla 34,91; 19,07 ve 23,62 mg/g olarak bulmuşlardır. Yöntemin gözlenebilir limitlerini Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) için sırasıyla 1,60; 0,50 ve 0,61 µg/L olarak belirlemişlerdir. Geliştirilen yöntemin validasyonu, standart referans materyal kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Son olarak, önerilen yöntem doğal su numunelerinin analizi için kullanılmıştır. Önerilen yöntemin basit, duyarlı ve güvenilir olduğunu vurgulamışlardır. Önerilen SG-SA sorbentinin hazırlığının nispeten basit ve hızlı olduğunu belirtmişlerdir [25].

Ghaedi ve arkadaşları, Zn(II), Ni(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının eş zamanlı önderiştirilmesi için duyarlı ve basit bir katı faz ekstraksiyon yöntemi sunmuşlar ve önderiştirme sonrasında analit tayinlerini FAAS ile gerçekleştirmişlerdir. SPE sorbenti olarak bis(2-hidroksiasetofenon)-1,3-propandiimin (BHAPN) ile modifiye edilmiş sodyum dodesil sülfat (SDS) kaplı alümina kullanmışlardır. Yöntemin optimizasyonu amacıyla, numunenin pH'ı, ligand ve sorbent miktarı, elüent türü ve derişimi, çalkalama süresi ve hızı gibi parametreleri optimize etmişlerdir. Yöntemi, bazı geleneksel gıda örneklerinde başarıyla uygulamışlardır [26].

1.2 Silika Jel

Silika jel, siloksan (Si-O-Si) ve silanol (Si-OH) gruplarından oluşan amorf inorganik bir polimerdir. Silika jel tek başına veya modifiye edilerek katı faz ekstraksiyonu işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Düşük maliyet, tekrar kullanılabilirlik, şelatlayıcı maddeler ile kolay modifikasyon, mekanik, termal ve kimyasal kararlılık ve herhangi bir çözücüde şişmemesi gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir [27].

Önderiştirme çalışmalarında kullanılan silika jel, organik veya inorganik bileşiklerle modifiye edilerek daha yüksek seçiciliğe sahip katı sorbentler elde edilmektedir. Silika jelin bir organik molekül ile modifikasyonu, metal iyonları ile kompleks oluşturabileceği fonksiyonel gruplar sağlamaktadır. Modifikasyon, fiziksel veya kimyasal yolla gerçekleştirilebilir.

Fiziksel modifikasyonda, organik şelatlaştırıcı reaktifler silika jel yüzeyindeki hidroksil grupları ile hidrojen bağı oluşturarak silika jele yüklenir. Organik bileşiklerin yüklenmesinden önce, silika jel yüzeyi aktive edilmelidir. Silika jel, HCl veya HNO₃ ile yıkanarak kirliliklerden temizlenirken aynı zamanda aktive edilmiş olur. Asitle muamele edilmiş silika jel, nötr olana kadar yıkanır. Şelatlaştırıcı organik bileşik uygun bir çözücü içerisinde çözülür ve aktive edilmiş silika jel ile belirli bir süre oda koşullarında karıştırılarak fiziksel modifikasyon gerçekleştirilir. Ortamdaki çözücü uzaklaştırılır ve modifiye edilmiş silika jel kurutulur.

Silika jelin kimyasal yolla modifikasyonu, yüzeyindeki silanol gruplar ile inorganik ve organik bileşiklerin fonksiyonel grupları arasındaki kimyasal reaksiyon ile gerçekleşir. Kimyasal modifikasyon işleminden önce de silika jel yüzeyi aktive edilmelidir [28].

Goswami ve Singh yaptıkları çalışmada (3-aminopropil)trioksisilan ile modifiye ettikleri silika jeli, 1,8 dihidroksiantrakinon (DHAQ) ile immobilize ederek yeni bir şelatlayıcı hazırlamışlardır. Silika jelin aktivasyonu, 6 M HCl çözeltisi ile yıkanarak gerçekleştirilmiştir. Aktive edilen silika jel, toluen ortamındaki (9:1) (3-aminopropil)trioksisilan ile 12 saat boyunca oda koşullarında muamele edildikten sonra, çözücü olarak kullanılan tolueni uzaklaştırmışlar ve aminli silika jel (APSG) elde etmişlerdir. Daha sonra APSG, susuz dietil eter içinde çözülmüş DHAQ ile 12 saat boyunca çalkalanmış ve ardından kurutulmuştur. Elde edilen bu sorbenti Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının önderiştirilmesinde kullanmışlardır. Metal tayinlerini FAAS ile gerçekleştirmişlerdir. Kullanılan sorbentin analit kapasitesi Pb(II), Zn(II) ve Cd(II) için sırasıyla; 76,0; 180,0 ve 70,2 $\mu\text{mol/g}$ ve önderiştirme katsayısı 200 olarak raporlanmıştır. Kantitatif geri kazanım için en düşük metal iyonu derişimi 5,0 ng/mL olarak belirlenmiştir. Yöntemi yeraltı suyu, musluk suyu ve nehir suyu numunelerinde uygulamışlardır [29].

Sadeghi ve arkadaşları tarafından literatüre sunulan bir çalışmada katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle uranyum(VI) iyonunun önderiştirilmesinde müreksit ile modifiye edilmiş silika jel kullanılmıştır. Analit iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi sırasında etkili olan pH, süre, sorbent miktarı ve numune hacmi parametrelerinin optimizasyonu ile birlikte, sorbent kapasitesi ve yabancı iyon etkisini de incelemişlerdir. Önderiştirme faktörünü 400 ve gözlenebilme limitini ise 1 $\mu\text{g/L}$ olarak raporlamışlardır. Geliştirdikleri yöntemin uygulanabilirliğini yeraltı suları ve deniz sularının analizi ile kanıtlamışlardır [30].

Xie ve grubu raporladıkları çalışmada Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirilmesinde gallik asit ile modifiye edilmiş silika jel kullanmışlardır. Önderiştirme işleminden sonra analit iyonlarının tayini için FAAS kullanmışlardır. Sorbent için en yüksek analit kapasitelerini Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) için sırasıyla 6,09; 15,38; 12,63 ve 4,62 mg/g bulmuşlardır. Önderiştirme faktörü Cd(II)

için 100, diğer iyonlar için 200 olarak raporlamışlardır. Yöntemi nehir suyu numunelerine başarıyla uygulamışlardır [31].

Doğan ve Akcin, Pb(II) iyonlarını, sulu çözeltilerden katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirdikten sonra FAAS ile tayin etmişlerdir. Sorbent olarak tiyosalisilik asit ile modifiye ettikleri silika jeli kullanmışlardır. Önderiştirme faktörünü 150 olarak bulmuşlardır. Gözlenebilme limitini 3,7 µg/L olarak raporlamışlardır. Pb(II) iyonlarını, içme suyu, maden suyu, musluk suyu ve meyve suyundan %1,5'dan daha düşük bağlı standart sapma ile kantitatif olarak geri kazanmışlardır [32].

Tokay ve Bağdat yaptıkları çalışmada Pb(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Ba(II) ve Sr(II) iyonlarının önderiştirilmesi ve tayini için sırasıyla katı faz ekstraksiyonunu ve ICP-OES kullanmışlardır. Analit iyonlarının önderiştirilmesi için fluorescein ile modifiye edilmiş silika jel hazırlamışlardır. Belirtilen analitlerin önderiştirilmesinde etkili olduğu kabul edilen pH, akış hızı, örnek hacmi, elüent derişimi ile hacmi ve akış hızı parametrelerini optimize etmişlerdir. Geliştirdikleri ve optimize ettikleri yöntemi, analit iyon ilave edilmiş ve ilave edilmemiş doğal su örneklerinin analizinde kullanmış ve ayırma ve önderiştirme işleminin yüksek doğrulukla gerçekleştirilebildiğini raporlamışlardır [33].

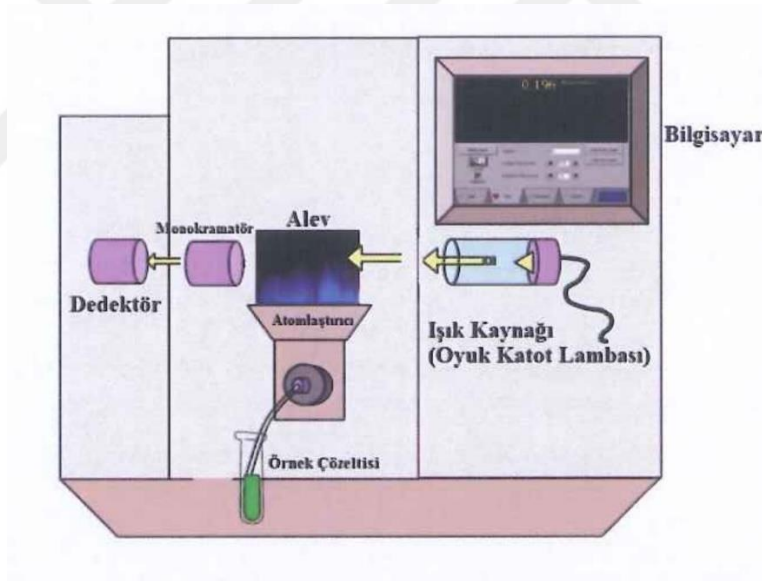
1.3 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometresi analitik kimyada en yaygın kullanılan enstrümental tekniklerden biridir. Teknik, ışığın gaz fazındaki nötral atomlar tarafından soğurulmasına dayanır. Normal koşullarda atomlar temel enerji düzeyindedir. Atomik absorpsiyonun meydana gelmesi için, temel enerji düzeyindeki atomlar, doğru dalga boyunda gönderilen ışığın enerjisini soğurarak uyarılmış enerji düzeylerine geçerler. Böylece gönderilen ışığın şiddeti azalır. Işının şiddetindeki değişim, onu absorplayan atomların derişimi ile doğru orantılıdır.

Atomik absorpsiyon spektrometresi sırasıyla şu kısımlardan oluşur; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör (dalga boyu seçici), dedektör ve kaydedici. Işık kaynağı

olarak çoğunlukla oyuk katot lambası kullanılır. Elektrotsuz deşarj lambaları gibi ışık kaynakları da kullanılabilir. En sık kullanılan atomlaştırıcı alevdir. Elektrikle ısıtılan çeşitli grafit atomlaştırıcılar ve akkor boşalımlı atomlaştırıcılar da kullanılmaktadır.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi eser element tayinlerinde sıklıkla kullanılır. Özellikle numunenin çözelti halinde olduğu veya kolayca çözüldüğü durumlarda uygulanır. Rutin laboratuvar uygulamaları açısından değerlendirildiğinde, kullanımı basit, kolay ulaşılabilir ve analiz sırasında ICP-OES ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi diğer atomik spektroskopik tekniklere kıyasla girişimlerden daha az etkilenen bir teknik olduğu bilinmektedir [34]. Işık kaynağı olarak oyuk katot lambasının kullanıldığı bir alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.2: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi [35].

1.4 Merkezi Kompozit Dizayn (CCD)

Kemometri; istatistik, temel matematik bilgisi ve yazılım programlarını kullanarak kimya alanındaki bazı sorunların çözümüne yeni, hızlı ve sistematik bakış açısı ortaya koyan bir disiplindir. Kemometri, karmaşık matrikse sahip örneklerin analizinde, deney tasarımlarında sıklıkla kullanılır. Bu sayede yöntemlerin mümkün olan en az maliyetli ve

en verimli şekilde geliştirilmesine imkan sağlanır. Merkezi kompozit dizayn optimizasyonu, en sık kullanılan yanıt yüzeyi tasarımı optimizasyon yöntemlerindedir. Bir grup aksel nokta (yıldız noktaları) ile zenginleştirilmiş, merkez noktaları olan faktöriyel veya kesirli faktöriyel bir tasarımdır. Deney sayısını azaltma imkanı sağlar. Böylece ekonomik ve zaman kazancı sağlayan deney tasarımı elde edilir.

Merkezi kompozit dizayn 2 faktörlü ise kare düzlem ile, 3 faktörlü ise küp ile ifade edilir.

Merkezi kompozit dizaynda yapılacak deney sayısı (N) aşağıdaki Eşitlik (1.1) ile hesaplanır.

$$N = 2^f + 2f + x_c \quad (1.1)$$

f : Faktör (incelenecek parametre sayısı), x_c : Tekrar deneylerin sayısı

Star değeri (α) ise çalışılacak alt ve üst limitlerin belirlenmesini sağlar. α değerlerinin hesaplanmasına ait formüller Tablo 1.1’de verilmiştir. Gerçek değer, Eşitlik (1.2) ile hesaplanır.

Tablo 1.1: α değerlerinin hesaplanması (üç faktörlü bir CCD’ de).

	Formül	α
Ortagonal	$\sqrt[4]{\left(\sqrt{2^f + 2f + x_c} - \sqrt{2^f}\right)^2 * \frac{2^f}{4}}$	1,524
Dairesel	$\sqrt[4]{2^f}$	1,682
Simetrik	\sqrt{f}	1,732

$$\alpha = \frac{\text{gerçek değer} - \text{orta değer}}{\text{orta değer ile yakın değer arasındaki fark}} \quad (1.2)$$

Bu çalışmada, sorpsiyon ve elüsyon optimizasyonu için incelenen parametre sayısı 3 olarak belirlenmiştir. $\alpha = \pm 1,682$ alınmıştır. CCD, faktörlerin her biri için ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$) olmak üzere beş seviye ile çalışılmıştır. Tablo 1.2’deki kod değerleri ile 3 faktörlü deney dizaynı yapılmıştır.

Tablo 1.2: 3 faktörlü deneysel CCD.

Seviye değerleri				Seviye değerleri			
Deney	X ₁	X ₂	X ₃	Deney	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1	11	+1,682	0	0
2	+1	-1	-1	12	0	-1,682	0
3	-1	+1	-1	13	0	+1,682	0
4	+1	+1	-1	14	0	0	-1,682
5	-1	-1	+1	15	0	0	+1,682
6	+1	-1	+1	16	0	0	0
7	-1	+1	+1	17	0	0	0
8	+1	+1	+1	18	0	0	0
9	0	0	0	19	0	0	0
10	-1,682	0	0	20	0	0	0

CCD ile yapılan optimizasyonda, aşağıdaki işlemler uygulanarak incelenen parametrelerin optimum çalışma koşulları belirlenir.

1. Faktörlerin direk etkilerini, ikinci dereceden etkilerini ve birbiriyle etkileşimlerini gösteren matematiksel matris oluşturulur (D). (Tablo 1.2)
2. Elde edilen D matrisinin transpozu alınır. (D^T)
3. Matris ile transpozu çarpılır. ($D \times D^T$)
4. ($D \times D^T$) matrisinin tersi alınır. ($(D \times D^T)^{-1}$)
5. Yapılan deneyler sonucu hesaplanan % geri kazanım değerleri yardımıyla yanıt değerleri (y) bulunur.

$$y = \frac{1}{|(100 - \% \text{ Geri kazanım})|} \quad (1.3)$$

6. b katsayıları aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$b = y \cdot D^T \cdot (D \cdot D^T)^{-1} \quad (1.4)$$

7. Elde edilen b katsayıları ile aşağıdaki y denklemini oluşturulur.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (1.5)$$

8. y denkleminin türevleri (x_1, x_2, x_3 'e göre) alınır ve sıfıra eşitlenerek Excel yardımıyla çözümü yapılarak x_1, x_2, x_3 kod değerleri bulunur.
9. Kod değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla gerçek değerlere dönüştürülerek optimum deney koşulları belirlenir [36, 37].

$$X_{kod} = \frac{\text{gerçek değer} - \text{orta değer}}{\text{orta değer ile yakın değer arasındaki fark}} \quad (1.6)$$

1.5 Verilerin İstatistik Değerlendirilmesi

1.5.1 Doğruluk

Doğruluk, ölçülen değerler ile gerçek ya da doğru kabul edilen değerler arasındaki yakınlık olarak tanımlanır. Bir analitik yöntemde, yöntemi etkileyen toplam hatayı belirler. Analitik kimya uygulamalarında sistematik bir hata olup olmadığını belirlemek için kullanılan farklı yollar bulunmaktadır. Bu amaçla kullanılan ve sistematik hatanın var olup olmadığını belirlenmesinde tercih edilen yöntemler şunlardır;

1. Bir standart referans madde ile karşılaştırma,
2. Kör matrikse bilinen miktarda eklenen analitin geri kazanımı,
3. Gerçek numuneye bilinen miktarda standart analit eklenerek geri kazanım çalışmasının yapılması,
4. Farklı bir standart analiz metodu ve yeni geliştirilen tayin tekniği uygulanarak bağımsız olarak yapılan analizlerin sonuçlarının istatistiksel olarak karşılaştırılması [38].

1.5.2 Kesinlik

Kesinlik, belirli analitik koşullar altında aynı homojen numunenin tekrarlı analizlerine ait ölçümlerin uyumunu gösterir. Kesinlik teriminin matematiksel ifadesinde; standart sapma (s), % bağıl standart sapma (% RSD) ve varyans (s^2) gibi istatistiksel terimler kullanılır [39].

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (1.7)$$

$$RSD(\%) = \frac{s * 100}{\bar{x}} \quad (1.8)$$

$$Varyans = s^2 \quad (1.9)$$

Yukarıda verilen eşitliklerde, x_i her bir deneysel sonucu, \bar{x} tüm deney sonuçlarının ortalamasını, N ölçüm sayısını ifade etmektedir.

Kesinlik 3 kategoride incelenir;

- Tekrarlanabilirlik (*Repeatability*): Aynı analitik koşullarda, aynı kişi tarafından, kısa zaman aralığında elde edilen sonuçların kesinliği olarak tanımlanır.
- Ara kesinlik (*Intermediate precision*): Aynı laboratuvarda olabilecek varyasyonları kapsayacak şekilde gün, analizci veya ekipman değişikliklerini içerir.
- Laboratuvarlar arası kesinlik (*Reproducibility*): Laboratuvar değişikliği veya analitik yöntem transferi söz konusu olduğunda uygulanır. Ölçümler hem başlangıç laboratuvarında hem de transferin yapılacağı laboratuvarda yapılır [38].

1.5.3 Seçicilik ve Özgüllük

Seçicilik, analitik yöntemin analiti matris bileşenlerinden ayırt edebilme yeteneğini ifade eder. Seçicilik ve özgüllük terimleri farklı terimlerdir. Sıklıkla karıştırılarak birbiri yerine veya hatalı olarak kullanılmaktadır. Özgüllük, bir yöntem ile yalnızca amaçlanan analit belirlendiğinde kullanılır. Analiti etkili bir şekilde tayin edebilme yeteneğidir. Seçicilik ise matriste bulunan diğer bileşenlerin etkisi olmadan belirli bir analiti veya analitleri belirleyebilmeyi ifade eder [39].

1.5.4 Duyarlık

Derişimdeki veya analit miktarındaki küçük bir değişiklik, ölçülen sinyalde büyük bir değişikliğe sebep oluyorsa, yöntem duyarlı olarak nitelendirilir. Kalibrasyon duyarlılığı, kalibrasyon eğrisinin eğimini ifade eder. Analitik duyarlık ise; kalibrasyon eğrisi eğiminin, sabit derişimdeki analitin sinyal şiddetlerinin standart sapmasına oranıdır [40].

1.5.5 Gözlenebilme Limiti ve Tayin Limiti

Kör sinyalden bağımsız olarak ölçülen en küçük sinyale karşılık gelen analit miktarı gözlenebilme limiti (LOD) olarak isimlendirilir. Tayin limiti (LOQ), örnekteki analitin kör sinyalden bağımsız olarak, belirli bir güven seviyesinde kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikle tayin edilebilen en küçük miktarıdır.

Gözlenebilme limiti ve tayin limitini belirlemede birden fazla yol olduğu bilinmektedir. Analitin doğasına, tayin için kullanılan tekniğe ve analiz yöntemine bağlı olarak değerlendirme yolu seçilir:

- Sinyal/gürültü kullanılarak değerlendirme,
- Ölçümlerin standart sapması ile değerlendirme ve,
- Kalibrasyon grafiğinin standart sapması ile değerlendirme [38].

$$LOD = 3 s/m \quad (1.10)$$

$$LOQ = 10 s/m \quad (1.11)$$

s: Standart sapma (kalibrasyon grafiğinin standart sapması veya kör örneklerin analizinden elde edilen sinyallerin standart sapması), m: Kalibrasyon grafiğinin eğimi

1.6 Çalışmanın Kapsamı

Doğal su numunelerinde, Cd(II) ve Pb(II) iyonları genellikle eser düzeyde bulunmaktadır. Bu iyonlar, FAAS cihazıyla tayin edilmek istendiğinde cihazın tayin limitinden düşük derişimlerde oldukları için bir ön işleme ihtiyaç duyulur. Bu çalışmada, Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının FAAS ile tayini için alternatif bir SPE önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir.

İlk olarak silika jel, Coomassie brillant blue ile fiziksel olarak modifiye edilmiştir (Si-CBB). Modifiye edilmiş yeni sorbentin karakterizasyonunda UV-GB spektrofotometre, FT-IR ve SEM kullanılmıştır. Sentezlenen yeni sorbent kullanılarak gerçekleştirilen ayırma

ve önderiştirme işlemleri sonrasında Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının tayini, FAAS ile gerçekleştirilmiştir.

Deneysel olarak, sulu çözeltilerden analit iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesinde etkili olduğu bilinen örnek çözeltilerinin pH'ı ve elüent çözeltisi seçimi için çalışmalar yapılmıştır. Daha sonra sorpsiyon işlemi için sorbent miktarı, örnek çözeltisinin kolondan akış hızı ve örnek çözelti hacmi parametrelerinin optimizasyonu için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elüsyon işlemi için ise elüent derişimi, elüent çözeltisinin kolondan akış hızı, elüent çözeltisinin hacmi parametreleri incelenmiş ve optimum değerleri tespit edilmiştir. Yöntemin validasyonu yapılarak, çeşme suyu ve içme suyu olarak kullanılan çeşitli gerçek örneklere uygulanmıştır.

2. ARAÇLAR VE YÖNTEM

2.1 Deneylerde Kullanılan Ekipmanlar

Silika jelin coomassie brilliant blue ile modifikasyonunda orbital çalkalayıcı (Biosan Orbital Shaker Incubator ES-20) zaman ve devir ayarı yapılarak kullanılmıştır. Kesikli sistem çalışmalarında da aynı orbital çalkalayıcı kullanılmış ve santrifüj cihazı (MSE Mistral 1000) yardımıyla sorbent ve santrifüjatin ayrılması sağlanmıştır.

Modifikasyon sonrasında, çözelti ortamında adsorplanmadan kalan coomassie brilliant blue, PG Instrument T80+ UV-GB spektrofotometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Sorbent karakterizasyonu için Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR spektrometre ve Jeol Neoscope JCM-5000 masaüstü taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Metal tayinleri, Perkin Elmer AAnalyst 200 FAAS ile yapılmıştır. Tek elementli oyuk katot lambaları kullanılmıştır. Her bir analit için FAAS ile çalışma şartları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: FAAS çalışma şartları.

	Dalga Boyu (nm)	Bant genişliği (mm)	Lambanın akımı (mA)	Asetilen akış hızı (L/dk)	Hava akış hızı (L/dk)
Cd	228,80	2,7/1,35	3	2,50	10
Ni	232,00	1,8/1,35	30	2,50	10
Cu	324,75	2,7/0,80	30	2,02	10
Pb	283,31	2,7/1,05	10	2,50	10

Sartorius TE214S analitik terazi ile kütle ölçümleri yapılmıştır. Sulu çözeltilerin pH ölçümleri, Thermo Scientific markalı pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi için Heidolph markalı MR 3001 modelli manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Eppendorf 100-1000 µL ve Vitlab 5 mL mikropipetleri kullanılarak sulu çözelti transferleri yapılmıştır.

2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Sorbent hazırlığında kullanılan silika jel, Merck markalı (Katalog No: 1.07734) ve 70-230 mesh tanecik boyutundadır. Modifikasyon işleminde kullanılan Coomassie brilliant blue G-250 boyar maddesi Sigma-Aldrich (Katalog No: 1.15444) markalıdır. Tez kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerde analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. Çözelti ve örnek hazırlığında, standart çözeltilerin seyreltilmesinde ters osmoz yöntemiyle elde edilen saf su kullanılmıştır. Modifikasyon işleminde, çözelti hazırlıklarında ve elüsyon işlemi sırasında kullanılan kimyasallar Tablo 2.2’de sunulmuştur.

Tablo 2.2: Modifikasyon, çözelti hazırlığı ve elüsyon işleminde kullanılan kimyasallar.

Kimyasal	Marka	Katalog No
HNO ₃	Merck	1.00456
CH ₃ COOH	Merck	1.00063
H ₂ SO ₄	Merck	1.00731
CH ₄ N ₂ S	Merck	1.07979
HCl	Merck	1.00317
NaOH	Merck	1.06498
CH ₃ OH	Merck	1.06009

Çözelti hazırlıklarında kullanılan 1000 ppm derişime sahip stok analit çözeltileri, Tablo 2.3’de verilen metal tuzları ile hazırlanmıştır.

Tablo 2.3: Kullanılan metal tuzları.

Metal İyonu	Metal Tuzu	Marka	Katalog No
Cd(II)	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Sigma Aldrich	229520
Ni(II)	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	1.06721
Cu(II)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Merck	1.02753
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	Merck	1.07398

Ortamdaki yabancı iyonların ilgili analitlere girişim etkilerini görmek amacıyla yapılan yabancı iyon etkisi çalışmasında kullanılan iyonlar Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4: Yabancı iyon etkisi çalışmasında kullanılan iyonlar.

İyon	Tuz	Marka	Katalog No
K^+	KCl	Merck	1.04936
Cl^-	KCl	Merck	1.04936
NO_3^-	$NaNO_3$	Merck	1.06537
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Merck	1.02121
Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	1.05853
SO_4^{2-}	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	Merck	1.06648
HCO_3^-	$NaHCO_3$	Sigma Aldrich	S6014
PO_4^{3-}	Na_3PO_4	Sigma Aldrich	342483
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	228737
Cr^{3+}	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	1.02481
Co^{2+}	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	1.02536
Cu^{2+}	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Merck	1.02753
Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	1.03883

2.2.1 Stok Standart Çözelti Hazırlanışı

Çalışma sırasında kullanılan iyonlar, ilgili tuzun saf su içerisinde çözülmesiyle elde edilmiştir. Her bir iyon için, 1000 ppm derişime sahip stok standart çözeltileri hazırlanmıştır. Stok standart çözeltilerin hazırlanışına ait bilgiler Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5: 1000 ppm stok standart çözelti hazırlanışları.

İyon	Tuzu	Kütle (g)	Hacim (mL)
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	0,6860	250
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	0,3996	250
K ⁺	KCl	0,4767	250
Cl ⁻	KCl	0,5257	250
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	0,3427	250
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1,4730	250
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2,6374	250
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	0,8391	250
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	0,3442	250
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	0,4316	250
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1,1370	250
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1,9238	250
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1,2345	250
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	0,9505	250
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1,8086	250
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1,1962	250

2.3 Silika Jel Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

2.3.1 Silika Jelin Aktifleştirilmesi

Silika jel üzerinde bulunan potansiyel organik/inorganik safsızlıkların giderilmesi amacıyla yıkama işlemi yapılarak aktive edilmiştir. 70-230 mesh boyutundaki 100 g silika jel, 250 mL 0,5 M HNO₃ ile orbital çalkalayıcıda 250 rpm çalkalama hızında 1 saat süreyle mekanik olarak karıştırılmıştır. Çalkalama sonrasında silika jel süzölmüş ve nötr olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Nötrleşme kontrolü fenolftaleyn testi ile gerçekleştirilmiştir.

2.3.2 Silika Jelin Coomassie Brilliant Blue ile Modifikasyonu

Coomassie brilliant blue (CBB) modifiye silika jel hazırlanması amacıyla 0,25 g tam tartımı alınmış CBB, 250 mL metanol içerisinde çözülmüştür. Daha sonra, aktive edilmiş silika jel (100 g) ile karıştırılan CBB çözeltisi orbital çalkalayıcıda 250 rpm çalkalama hızında 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Modifikasyon sonunda, elde edilen modifiye sorbent saf su ile yıkanarak yüzeye tutunmadan kalan CBB'nin aşırısı uzaklaştırılmıştır. Elde edilen sorbent (Si-CBB) oda sıcaklığında kurutulmuştur.

En uygun modifikasyon süresinin belirlenmesi amacıyla, çalkalama boyunca belirli zaman aralıklarında silika jel üzerindeki çözeltiden alınmış ve CBB sinyali UV-GB spektrofotometresi ile 467 nm dalgaboyunda [41] izlenmiştir. Böylece modifikasyon için gereken en az süre belirlenmiştir.

2.3.3 Si-CBB Sorbentinin Karakterizasyonu

Silika jelin modifikasyonu ile elde edilen sorbent Si-CBB'nin karakterizasyonu FT-IR spektrometresi ve SEM ile yapılmıştır. FT-IR spektrumları 600-4000 cm^{-1} aralığında incelenmiştir. Aktifleştirilmiş ve modifiye edilmiş silika jelin spektrumları ayrı ayrı alınmış ve karşılaştırma yapılmıştır.

Benzer olarak, aktive edilmiş ve CBB modifiye silika jel örneklerinin morfolojik değişimleri çeşitli büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri ile değerlendirilmiştir. SEM görüntülemesi sırasında, örneklerin yüzeyine altın kaplama yapılmış ve ardından karbon bant üzerinde fotoğraf çekimi gerçekleştirilmiştir.

Yapılan modifikasyon sonrasında, silika jel yüzeyine tutunmuş olan ligand miktarının tespiti için termal desorpsiyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla, 1 g modifiye edilmiş sorbent tartılarak 550 °C kül fırınında 3 saat süreyle bekletilmiştir. 3 paralel deney yapılarak silika jel yüzeyine tutunan CBB miktarları hesaplanmıştır.

2.4 Çalışılacak Ağır Metallerin Belirlenmesi ve Önerilen Katı Faz Ekstraksiyonu

Yöntemi

Geliştirilmesi düşünülen ayırma ve önderiştirme metodunun hangi elementler için uygun olduğuna karar verilmesi amacıyla 0,5 g Si-CBB üzerine, 5 µg Cd(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonu içeren çözelti eklenmiş ve orbital çalkalayıcıda 250 rpm hızında 30 dk süreyle çalkalanmıştır. 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilen çalışmada, analit çözeltisi dekantasyon ile sorbentten ayrılmış ve süzüntü içindeki analit miktarları FAAS ile tayin edilmiştir.

Sentezlenen Si-CBB üzerinde ayırma ve önderiştirme uygun olduğu düşünülen analitlerin belirlenmesi sonrasında, sorpsiyon ve elüsyon işlemlerinde etkili olan deneysel parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Bu parametrelerden, pH (örnek çözeltisi için) ve elüsyon çözeltisinin seçimi işlemleri kesikli sistem tekniği ile aynı anda tek değişken (*one variable at a time*) yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Sorpsiyon üzerinde etkili olduğu düşünülen örnek çözeltisinin akış hızı (mL/dk) ve hacmi (mL) ve sorbent kütlesi (g) parametreleri ile elüsyon işlemlerinde etkili olduğu düşünülen elüsyon çözeltisinin akış hızı (mL/dk), derişimi (mol/L) ve hacmi (mL) parametreleri ise kolon çalışmaları ile CCD kullanılarak optimize edilmiştir.

Optimize edilen yeni ayırma ve önderiştirme yönteminin validasyonu ve gerçek örneklere uygulanabilirliğinin kanıtlanması amacıyla standart referans madde, standart analit çözeltileri, içerisine analit iyonu katılmış (*spiked*) ve katılmamış (*unspiked*) doğal su örneklerinin analizi gerçekleştirilmiştir.

2.5 Kesikli Sistem Çalışması

2.5.1 Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi

Geliştirilen yöntemde, metal iyonlarının Si-CBB üzerine sorpsiyonunda örnek çözeltisinin pH'sının etkisi pH 3-8 aralığında incelenmiştir. Örnek çözeltilerinin pH ayarları seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. 0,5 g sorbent üzerine, pH 3-8 aralığında hazırlanan ve 1 ppm analit içeren çözeltilerden 5 mL eklenmiş ve orbital çalkalayıcıda 250 rpm hızında 30 dk süre ile çalkalanmıştır. Çalkalama sonrasında, karışım santrifüjlenmiş

ve ardından dekantasyon ile ayrılan süzüntüdeki metal iyonları FAAS ile tayin edilerek her bir analit için sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

2.5.2 Elüsyon Çözeltisinin Seçimi

Ayrırma ve önderiştirme yöntemlerinin geliştirilmesi sırasında dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi gereken en önemli etkenlerden birisi elüsyon çözeltisidir. Elüsyon işlemi, önderiştirmenin doğruluğuna etki eden çok önemli bir basamaktır. Bu sebeple, elüsyon çözeltisinin seçimi çok dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Analit iyonlarının, Si-CBB yüzeyinden elüsyonu için 0,5 mol/L derişimdeki HCl, HNO₃, CH₃COOH, H₂SO₄ ve HCl içinde hazırlanmış %1 CH₄N₂S (tiyoüre) çözeltilerinin etkileri incelenmiştir.

Bu amaçla, analit iyonu yüklenmiş 0,5 g sorbent üzerine, 0,5 mol/L potansiyel elüsyon çözeltisinden 5 mL ilave edilmiştir. Karışım, orbital çalkalayıcıda 250 rpm hızıyla 10 dk boyunca çalkalandıktan sonra santrifüjlenmiştir ve elüent dekantasyon ile ayrılmıştır. Ayrılan elüent içerisindeki analit miktarı FAAS ile tayin edilerek, her bir potansiyel elüent için elüsyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

2.6 Kolon Çalışması

Kolon yönteminde, musluklu, tabanında frit bulunan, 10 mm çapında, 100 mm uzunluğunda cam kolonlar kullanılmıştır. Cam kolon, silikon hortum kullanılarak peristaltik pompa ile bağlanmış ve önderiştirme amacıyla kullanılmıştır. Analit iyonlarının sorpsiyonunda etkili olan örnek akış hızı (mL/dk), sorbent kütlesi (g) ve örnek hacmi (mL) parametreleri ve elüsyon adımıında etkili olan elüsyon çözeltisinin derişimi (mol/L) ile akış hızı (mL/dk) ve hacmi (mL) parametrelerinin optimizasyonu kolon çalışması ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel parametrelerin optimizasyonunda CCD yöntemi kullanılmıştır.

2.6.1 Örnek Hacminin Etkisi

Katı faz ekstraksiyonu kullanılarak geliştirilen ayırma ve önderiştirme yöntemlerinde, sorbentin, geniş bir hacim aralığında örnek matrisinden etkilenmeden işlevini yerine getirmesi oldukça önemlidir. Aynı zamanda, çok küçük derişime sahip örneklerin analizinde ve yüksek önderiştirme faktörünün elde edilebilmesi için büyük örnek hacimli çözeltilerle çalışılması gerekebilmektedir. Bu çalışmada, ayırma ve önderiştirme amacıyla kullanılacak en yüksek hacimli çözeltilerin belirlenmesi amacıyla kolon içerisine yerleştirilen Si-CBB sorbenti üzerinden 5 µg Cd(II) ve 10 µg Pb(II) iyonları içeren 25, 50, 100, 250, 500, 1000 mL çözeltiler uygun akış hızında ayrı ayrı geçirilmiştir. Daha sonra, uygun elüsyon koşullarında elüsyon işlemi uygulanmıştır. Elüentler içindeki metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır.

2.7 Merkezi Kompozit Dizayn ile Çok Değişkenli Optimizasyon

Çok değişkenli optimizasyon yöntemleri, deneysel parametrelerin sonuçlar üzerindeki bireysel etkilerinin yanında birbirleri ile olan etkileşimlerinin de değerlendirildiği yöntemlerdir. Bununla birlikte, az sayıda deneysel çalışma ile daha fazla veri sunan bu yöntemler, zamandan ve ekonomik açıdan tasarruf sağlamakta ve daha az kimyasal kullanımı ile “yeşil” uygulamalar sunmaktadır. Geliştirilen yöntemde, analit iyonlarının sorpsiyon ve elüsyonunda etkili olan parametrelerin optimizasyonu CCD yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. CCD yönteminde optimize edilecek faktörler ve çalışma aralıkları Tablo 2.6’da verilmiştir.

Tablo 2.6: CCD ile optimize edilecek parametreler ve çalışma aralıkları.

Sorpsiyon Parametreleri	Çalışma aralığı
Örnek çözeltilisinin akış hızı (mL/dk)	2,3-5,7
Sorbent kütlesi (g)	0,08-0,92
Örnek çözeltilisinin hacmi (mL)	8-92
Elüsyon Parametreleri	Çalışma aralığı
Elüsyon çözeltilisinin akış hızı (mL/dk)	2,3-5,7
Elüsyon çözeltilisinin derişimi (mol/L)	0,08-0,92
Elüsyon çözeltilisinin hacmi (mL)	3,3-6,7

1. Bölüm Tablo 1.2’de verilen dizayn tablosu yardımıyla gerçek değerlerden oluşan dizayn tabloları oluşturulmuş ve deneyler yapılmıştır.

2.7.1 Sorpsiyon Parametreleri Optimizasyonu

Hedef analitlerin ayırma ve önderiştirilmesi işleminde sorpsiyon basamağının optimizasyonu için seçilen faktörler beş seviyede ($-\alpha$, -1, 0, +1, $+\alpha$) incelenmiştir. Dairesel dizayn kullanılması sebebiyle $\alpha=\pm 1,682$ olarak kullanılmıştır. Tablo 2.7’de her bir analit için, sorpsiyonda etkili faktörler, kodlar, seviyeler ve gerçek değerler verilmiştir.

Tablo 2.7: Sorpsiyon basamağı faktör, kod, seviye ve gerçek değerleri.

	-1,682	-1	0	+1	+1,682
Örnek Çözeltisinin Akış Hızı (mL/dk)	2,3	3	4	5	5,7
Sorbent Kütle (g)	0,08	0,25	0,5	0,75	0,92
Örnek çözeltisinin hacmi (mL)	8	25	50	75	92

Sorpsiyon parametrelerinin CCD ile optimizasyonunda Tablo 2.7’deki gerçek değerler kullanılarak, 20 adet deney içeren dizayn oluşturulmuş ve bu deney dizaynı Tablo 2.8’de verilmiştir.

Tablo 2.8: Sorpsiyon parametrelerinin gerçek değerlerden oluşan deneysel dizaynı.

Seviye değerleri				Seviye değerleri			
Deney	X ₁	X ₂	X ₃	Deney	X ₁	X ₂	X ₃
1	3	0,25	25	11	5,7	0,50	50
2	5	0,25	25	12	4	0,08	50
3	3	0,75	25	13	4	0,92	50
4	5	0,75	25	14	4	0,50	8
5	3	0,25	75	15	4	0,50	92
6	5	0,25	75	16	4	0,50	50
7	3	0,75	75	17	4	0,50	50
8	5	0,75	75	18	4	0,50	50
9	4	0,50	50	19	4	0,50	50
10	2,3	0,50	50	20	4	0,50	50

X_1 :Örnek Çözeltilisinin Akış Hızı (mL/dk), X_2 :Sorbent Kütlesi (g), X_3 : Örnek çözeltisinin hacmi (mL)

2.7.2 Elüsyon Parametreleri Optimizasyonu

Sorpsiyon adımıında uygulanan işlemlere benzer olarak, elüsyon basamağının optimizasyonu için seçilen faktörler de (-1,682, -1, 0, +1, +1,682) seviyelerinde incelenmiştir. Analitlerin elüsyonunda etkili faktörler, kodlar, seviyeler ve gerçek değerler Tablo 2.9’da verilmiştir.

Tablo 2.9: Elüsyon basamağı faktör, kod, seviye ve gerçek değerleri.

	-1,682	-1	0	+1	+1,682
Elüsyon Çözeltilisinin Akış Hızı (mL/dk)	2,3	3	4	5	5,7
Elüent Derişimi (mol/L)	0,08	0,25	0,5	0,75	0,92
Elüent Hacmi (mL)	3,3	4	5	6	6,7

Elüsyon parametrelerinin CCD ile optimizasyonunda Tablo 2.9’daki gerçek değerler kullanılarak oluşturulan deneysel dizayna göre 20 adet deney yapılmıştır. Bu deneylerin yer aldığı deneysel dizayn tablosu Tablo 2.10’da verilmiştir.

Tablo 2.10: Elüsyon parametrelerinin gerçek değerlerden oluşan deneysel dizaynı.

Seviye değerleri				Seviye değerleri			
Deney	X_1	X_2	X_3	Deney	X_1	X_2	X_3
1	3	0,25	4	11	5,7	0,50	5
2	5	0,25	4	12	4	0,08	5
3	3	0,75	4	13	4	0,92	5
4	5	0,75	4	14	4	0,50	3,3
5	3	0,25	6	15	4	0,50	6,7
6	5	0,25	6	16	4	0,50	5
7	3	0,75	6	17	4	0,50	5
8	5	0,75	6	18	4	0,50	5
9	4	0,50	5	19	4	0,50	5
10	2,3	0,50	5	20	4	0,50	5

X₁: Elüsyon Çözeltisinin Akış Hızı (mL/dk), **X₂**: Elüent Derişimi (mol/L), **X₃**: Elüent Hacmi (mL)

CCD standart prosedürüne göre, deneysel parametreler için optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde Bölüm 1.4’de verilen matematiksel işlemler izlenmiştir. Sorpsiyon ve elüsyon prosedürlerinin optimizasyonu çalışmalarında, her bir deneye ait geri kazanım (%) hesaplamaları Eşitlik (2.1) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$\% \text{ Geri kazanım} = \frac{\text{Deneysel değer}}{\text{Teorik değer}} \times 100 \quad (2.1)$$

2.8 Yöntemin Gözlenebilme Limiti (LOD) ve Tayin Limitinin (LOQ) Belirlenmesi

Geliştirilen ayırma ve önderiştirme yönteminde hedef analitler için gözlenebilme limitinin (LOD) ve tayin limitinin (LOQ) belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada, 0,5 g Si-CBB içeren kolondan optimize edilmiş deney koşullarında kör çözeltisi geçirilmiş ve elüsyon işlemi uygulanmıştır. Her bir iyon için 10 paralel deney yapılmış ve elüentlerin analizi FAAS ile yapılmıştır. Her bir analit iyonu için LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanması, kör numune ölçümlerinin standart sapması kullanılarak Eşitlik (1.10) ve Eşitlik (1.11) ile yapılmıştır.

2.9 Sorbent Kapasitesinin Belirlenmesi

Bu çalışma, Si-CBB’nin sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla kesikli sistem yöntemi ile yapılmıştır. 1 g modifiye edilen sorbent üzerine, 10 mg/L Cd(II) ve Pb(II) iyonları içeren pH’ı 5’e ayarlanmış çözeltilerden 25 mL ilave edilmiş ve 24 saat süre ile 250 rpm hızda orbital çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Dekantasyon ile ayrılan süzüntülerde kalan metal miktarları FAAS ile belirlenmiştir. Standart analitlerin ilk ve son miktarı arasındaki fark alınarak, her bir analit için sorbent kapasitesi belirlenmiştir. Her bir analit için 3 paralel çalışma yapılmıştır.

$$\text{Sorbent kapasitesi} = \frac{\text{Eklenen analit miktarı}(\mu\text{g}) - \text{Bulunan analit miktarı}(\mu\text{g})}{\text{Sorbent miktarı (g)}} \quad (2.2)$$

2.10 Sorbentin Tekrar Kullanılabilirliği

Modifiye edilen sorbentin tekrar kullanımı, ekonomik ve çevresel açıdan önemli bir özelliktir. Önerilen yöntemde, Si-CBB sorbentinin tekrar kullanılabilirliğini tespit etmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Kolon yöntemi yardımıyla yapılan bu çalışmada, kolon içerisine yerleştirilen 0,5 g aynı sorbent ile belirlenen optimum çalışma koşullarında ard arda sorpsiyon-elüsyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve geri kazanım (%) değerleri Eşitlik (2.1) kullanılarak tespit edilmiştir. Her bir sorpsiyon-elüsyon döngüsü sonunda sorbent nötralleşme sağlanana kadar saf su ile yıkanmıştır.

2.11 Yabancı İyon Etkisi

Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, hedef analitlerin matriks bileşenlerinden etkilenmeden ayırma ve önderiştirmesinin gerçekleştirilmesi önemli kriterlerden biridir. Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Si-CBB kullanılarak önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, doğal su örneklerinde genellikle ve sıklıkla görülen bazı anyon ve katyonların sorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, 1 mg/L Cd(II) ve Pb(II) iyonu içeren çözeltilere Bölüm 2.2’de verilen Tablo 2.4’deki anyon ve katyonlar eklenerek seçilen deneysel koşullarda önderiştirme çalışması yapılmıştır. Çalışma sonucunda, girişimciler kullanılarak hazırlanmış çözeltilerin ilk hali ve sorbent ile muamele edildikten sonra elde edilen süzüntülerin FAAS sinyalleri farkından yararlanılarak tolerans limitleri belirlenmiştir. Herhangi bir girişimci için tolerans değeri, analit geri kazanımını %10’dan daha fazla etkileyen girişimci derişimi olarak kabul edilmiştir.

2.12 Geliştirilen Yöntemin Standart Referans Madde ve Doğal Su Örneklerine

Uygulanması

Geliştirilen önderiştirme yönteminin doğruluğu, uygun oranlarda seyreltilmiş Merck marka (Katalog No: 111355.0100) ICP çoklu element standart çözeltilisinin analizi ile kontrol edilmiştir. Standart çözeltilinin sertifika değerleri ile deneysel olarak elde edilen sonuçlar *t*-testi (Student *t*) yardımıyla Eşitlik (2.3) kullanılarak karşılaştırılmıştır.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t * s}{\sqrt{N}} \quad (2.3)$$

μ :Standart çözültisinin sertifika değeri, \bar{x} :Deneysel olarak elde edilen sonuçların ortalaması, s:Standart sapma, N:Ölçüm sayısı.

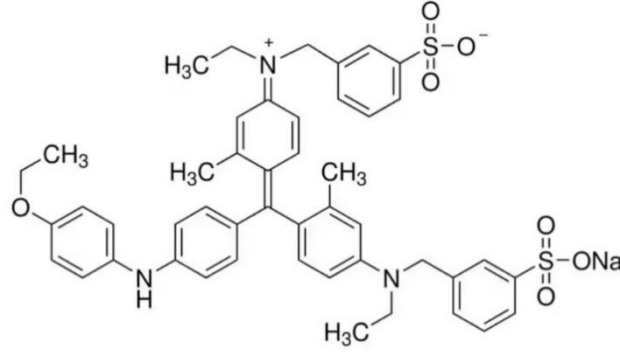
Ayrıca, geliştirilen bu yöntem, üzerine standart analit çözültisi ilave edilmiş (*spiked*) ve edilmemiş (*unspiked*) çeşme suyu ve içme suyu örneklerinin analizi için de kullanılmıştır. Deneyle, belirlenen deneysel çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar için teorik olarak eklenmiş analit derişimi kullanılarak geri kazanım (%) değerlendirmesi yapılmıştır.



3. BULGULAR

3.1 Modifiye Edilen Silika Jelin Karakterizasyonu

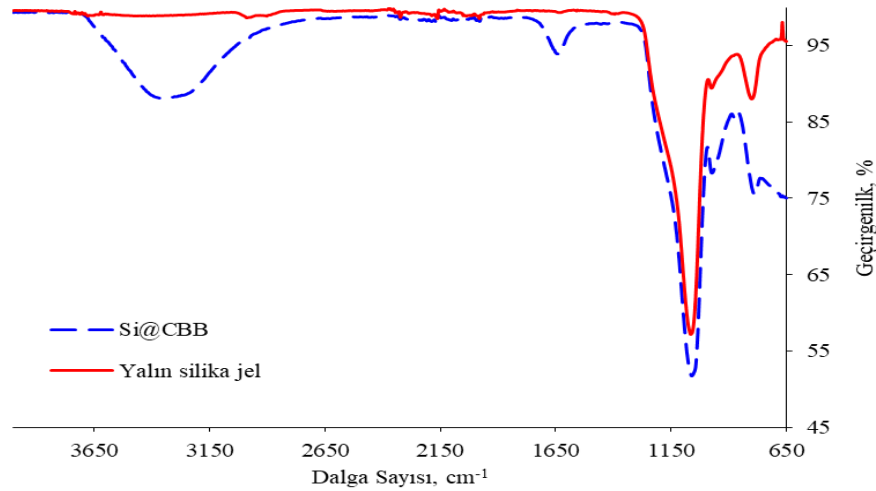
Silika jelin, Coomassie brilliant blue boyar maddesi (Şekil 3.1) ile modifikasyonu sonucunda elde edilen Si-CBB sorbentinin karakterizasyonu FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri kullanılarak yapılmıştır. Termal desorpsiyon çalışması yardımıyla modifiye edilen silika jel yüzeyine tutunan CBB miktarı hesaplanmıştır.



Şekil 3.1: CBB molekül yapısı.

3.1.1 FT-IR Spektrumlarının Karşılaştırılması

Si-CBB ve yalın silika jelin FT-IR spektrumları 650-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında karşılaştırılmış ve fonksiyonel gruplar üzerinde modifikasyonun gerçekleştiği gösterilmiştir. Şekil 3.2’de, Si-CBB ve yalın silika jele ait spektrumlar görsel olarak verilmektedir.



Şekil 3.2: Si-CBB ve yalın silika jele ait FT-IR spektrumları.

Si-CBB ve yalın silika jele ait iki spektrum genel anlamda değerlendirildiğinde, Si-CBB’de geçirgenliğin azaldığı tespit edilmiştir.

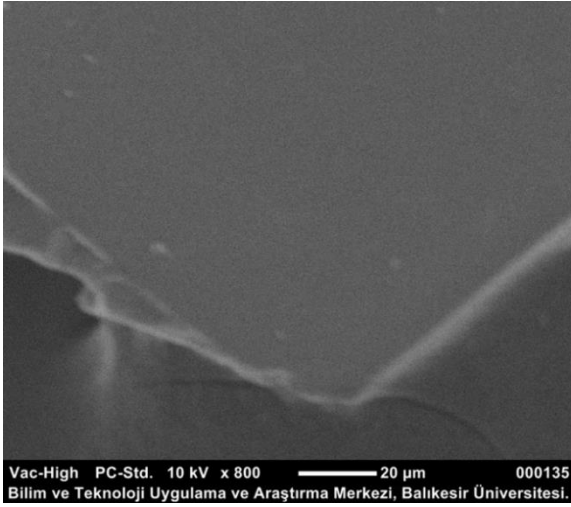
Ek olarak, modifiye edilmiş silika jel üzerine, 3326 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen geniş bandın CBB yapısında bulunan -NH grubundan kaynaklı gerilme titreşimlerine ait olabileceği düşünülmektedir. Benzer olarak, 1639 cm^{-1} dalga sayısında görüntülenen yeni band da CBB yapısındaki aromatik -C=C- fonksiyonel gruplarına ait frekanslardır. Yalın silika jel yapısında, 799 cm^{-1} ve 1064 cm^{-1} dalga sayılarında sırasıyla Si-O-Si ve Si-O gerilimleri görülmüştür. Aynı bandların, Si-CBB için elde edilen spektrumda da yer aldığı ancak band merkezlerinin Si-O-Si gerilimi için 784 cm^{-1} ve Si-O gerilimi için 1053 cm^{-1} dalga sayılarına kaydığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, band şiddetlerindeki değişimler, band merkezlerinde meydana gelen kaymalar ve modifikasyon için kullanılan organik moleküle ait fonksiyonel grupların titreşimleri ile uyumlu yeni band oluşumları, silika jel modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

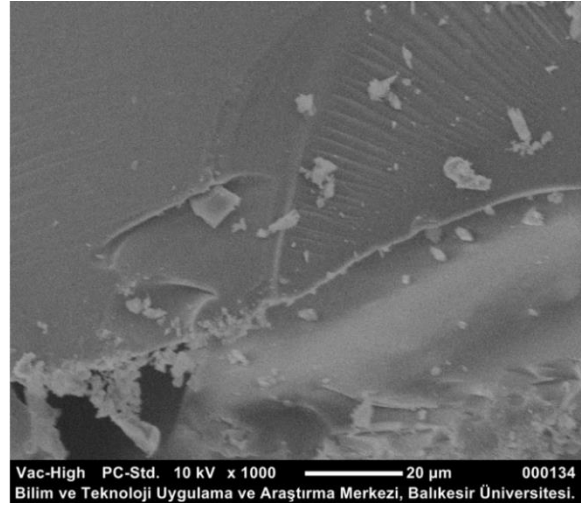
3.1.2 SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi

Coomassie brilliant blue ile modifiye silika jel ile yalın halde bulunan silika jel için SEM kullanılarak alınan görüntüler Şekil 3.3’de verilmiştir. SEM ile elde edilmiş görüntüler değerlendirilerek, silika jelin modifikasyon öncesinde ve sonrasında yüzey morfolojisi incelenmiştir.

a) Yalın silika jel



b) Si-CBB



Şekil 3.3: SEM görüntüleri.

Yalın silika jele ait SEM görüntüsü (Şekil 3.3-a) incelendiğinde, yüzeyin oldukça temiz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Bununla birlikte Şekil 3.3-b'de verilen modifiye silika jelin yüzeyinde, silika jelin ana yapısına kıyasla daha küçük parçacıklardan kaynaklı pürüzlerin yer aldığı görülmektedir. Modifikasyon sonucunda, silika jel yüzeyinin Coomassie brilliant blue ile tamamen kaplanmadığı ancak yüzeyde değişikliklerin olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu pürüzlü yüzey, modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

3.1.3 Termal Desorpsiyon

1 g modifiye edilmiş Si-CBB sorbenti 550°C kül fırınında 3 saat süreyle bekletilmiş ve kütle kaybı hesaplanarak silika jel yüzeyine tutunan CBB miktarı belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.

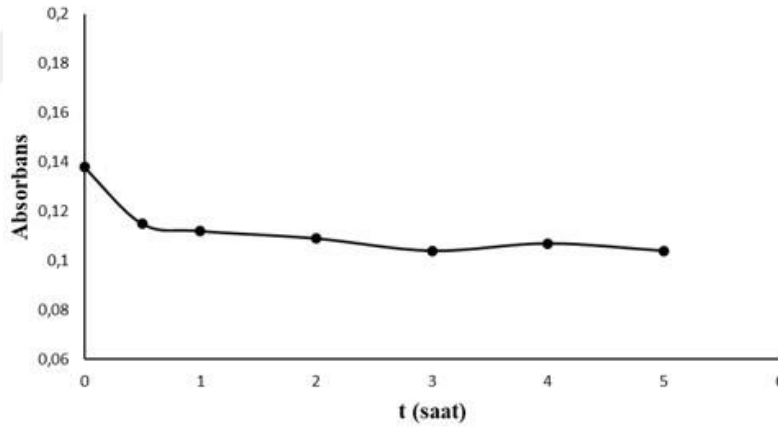
Tablo 3.1: Modifiye silika jel yüzeyine tutunan CBB miktarı.

Sorbent yüzeyine tutunan CBB miktarı:	$0,245 \pm 0,003$
(g CBB/g Si-CBB)	

Termal desorpsiyon için elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, 1 g modifiye sorbent yüzeyinde $0,245 \pm 0,003$ g CBB bulunduğu tespit edilmiştir. Bu veri, FT-IR spektrumları ve SEM görüntülerindeki başarılı modifikasyon değerlendirmelerini desteklemekle birlikte, fonksiyonel gruplarca zengin bir sorbentin hazırlandığını da kanıtlamıştır.

3.1.4 Modifikasyon Süresinin Belirlenmesi

Silika jelin Coomassie brilliant blue ile gerçekleştirilen modifikasyonu için yeterli sürenin belirlenmesi amacıyla, CBB çözeltisi ile silika jel içeren karışımlardan 30 dakika ile 5 saat zaman aralığında değişen sürelerde örnekler alınmıştır. Örnek olarak üst kısımdan alınan çözeltilerin absorbans değerleri CBB'nin maksimum absorpsiyon yaptığı 467 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Ölçülen sinyaller, zamana karşı grafiğe geçirildiğinde, Şekil 3.4'de verilen absorbans-zaman grafiği elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre 3. saat sonunda elde edilen sinyallerin bir plato oluşturduğu gözlemlenmiş ve 3 saatlik modifikasyon süresinin modifikasyon için yeterli olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.4: Modifikasyon süresinin belirlenmesinde zamana karşı CBB absorbans grafiği.

3.2 Önerilen Yöntem ile Çalışılacak Metal İyonlarının Belirlenmesi

Si-CBB sorbenti ile gerçekleştirilecek katı faz ekstraksiyonu yönteminin hangi analitler için daha elverişli olduğunu belirlemek için yapılan çalışmada, kesikli sistem yöntemi kullanılarak Cd(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) analitleri için sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her bir metal iyonu için başlangıçtaki standart çözeltinin derişimi

referans alınarak sorpsiyon yüzdeleri Eşitlik (3.1) ile hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiştir.

$$\text{Sorpsiyon(\%)} = \frac{\text{Başlangıç analit derişimi} - \text{Effluent analit derişimi}}{\text{Başlangıç analit derişimi}} \times 100 \quad (3.1)$$

Tablo 3.2: Metal iyonlarının % sorpsiyon verileri.

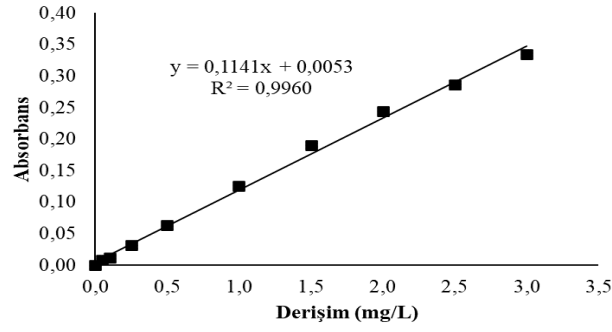
Metal İyonu	Sorpsiyon (%)
Cd(II)	83,5
Ni(II)	53,0
Cu(II)	64,4
Pb(II)	96,9

Tablo 3.2 verileri değerlendirildiğinde, yapılan ön denemelerde Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sırasıyla %83,5 ve %96,9 gibi yüksek verimle Si-CBB sorbenti üzerine tutunduğu görülmüştür. Bu sebeple, tez kapsamında Cd(II) ve Pb(II) elementleri için alternatif bir ayırma ve önderiştirme yönteminin geliştirilmesine karar verilmiştir.

3.3 Kalibrasyon Grafikleri

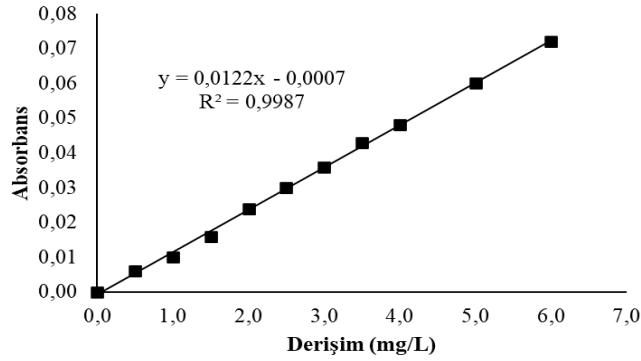
Yöntemin geliştirilmesi sırasında örnek çözeltileri, elüent ve süzüntüler içindeki analit iyonlarının tayini FAAS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FAAS ile gerçekleştirilen tüm ölçümlerde kalibrasyon grafikleri kullanılmıştır.

Cd(II) iyonu için 0,05 - 0,10 - 0,25 - 0,50 - 1,00 - 1,50 - 2,00 - 2,50 - 3,00 mg/L derişimlerde standart çözeltileri kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.5’de verilmiştir. Kalibrasyon grafiğinin denklemi $y=0,1141x+0,0053$ ve regrasyon katsayısı 0,9960 olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.5: Cd(II) iyonu için kalibrasyon grafiği.

Benzer şekilde, Pb(II) iyonunun kalibrasyon grafiği için 0,50 – 1,00 – 1,50 - 2,00 - 2,50 - 3,00 - 3,50 - 4,00 - 5,00 - 6,00 mg/L derişimlerde standart çözeltiler kullanılmıştır. Pb(II) iyonuna ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.6’da verilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiğinin denkleminin $y=0,0122x-0,0007$ ve regrasyon katsayısının 0,9987 olduğu görülmüştür.



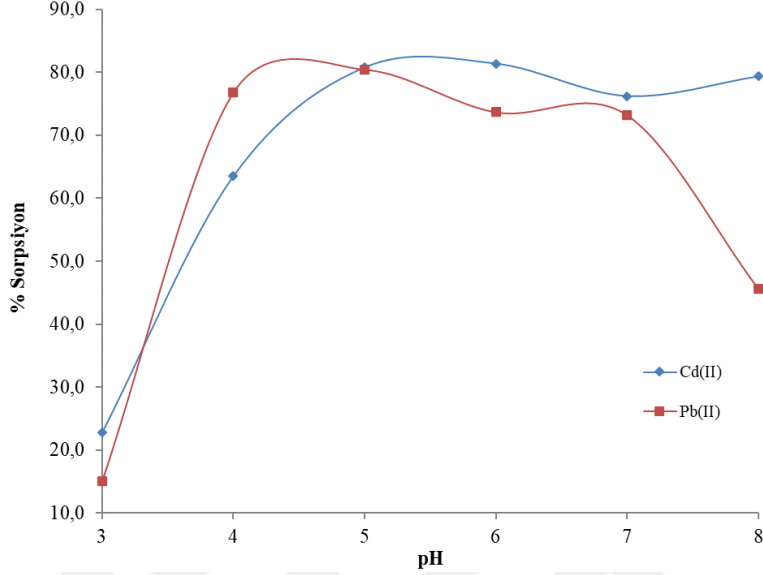
Şekil 3.6: Pb(II) iyonu için kalibrasyon grafiği.

3.4 Kesikli Sistem Çalışması

3.4.1 Hedef Analitlerin Sorpsiyonunda pH Etkisi

Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Si-CBB üzerine sorpsiyonunda örnek çözeltilisinin pH etkisi pH 3-8 aralığında incelenmiştir. Literatürde raporlanan çalışmalar incelendiğinde düşük pH değerlerinde metal iyonları ile H^+ iyonları arasında oluşan sorbent yüzeyine tutunma rekabeti sebebiyle sorpsiyon veriminde düşüş olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, yüksek pH değerlerinde metal iyonlarının hidroksit olarak çökmesi ve silika jel yapısının çözünmesi sonucu sorpsiyon verimi hatalı olarak ölçülür [42]. Bu gerçekler göz önünde bulundurularak, $pH < 3$ ve $pH > 8$ ortamlarında çalışma yapılmamıştır. Gerçekleştirilen

denemeler sonucunda elde edilen pH değerlerine karşı % sorpsiyon grafiği Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7: pH değerlerine karşı % sorpsiyon grafiği.

Deneysel sonuçlar incelendiğinde, çözelti pH değerinin sorpsiyon verimi üzerine büyük etkisi olduğu görülmüştür. Her iki analit için de $\text{pH} < 4$ olduğunda sorpsiyon verimlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Pb(II) için $\text{pH} > 7$ ortamında, sorpsiyon veriminin %50'nin altında olduğu gözlenmiştir. Her iki analit iyonu için en yüksek sorpsiyon veriminin elde edildiği $\text{pH} = 5$ değerinde eş zamanlı ayırma ve önderiştirmenin gerçekleştirilebileceği kanısına varılmıştır. Sonuç olarak, bu değer daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere en uygun pH olarak belirlenmiştir.

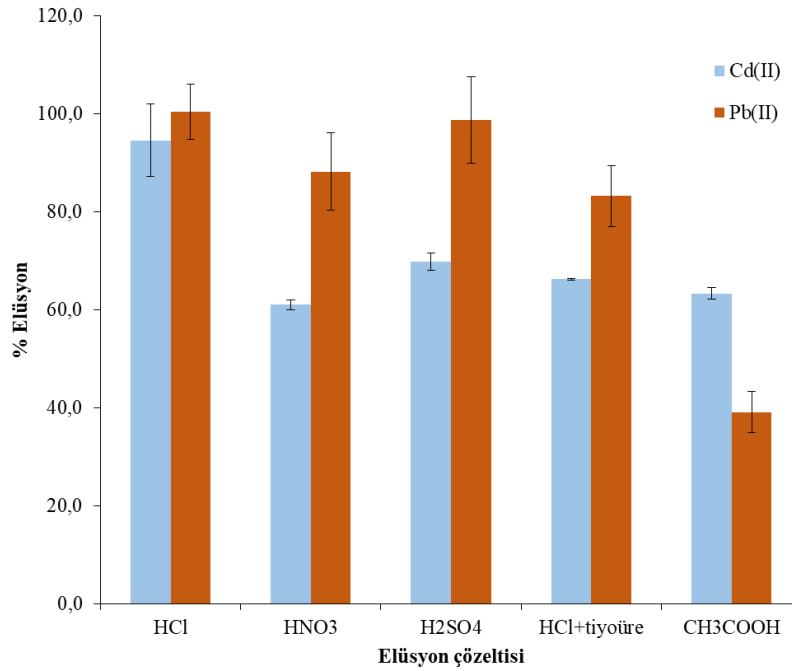
3.4.2 Elüsyon Çözeltisinin Belirlenmesi

Si-CBB sorbenti yüzeyine tutunan Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının elüsyonu için farklı elüsyon çözeltilerinin etkileri incelenmiştir. İncelenen elüsyon çözeltilerinin derişimi 0,5 mol/L olarak hazırlanmıştır. Analit yüklü Si-CBB üzerine 5 mL HCl, HNO₃, CH₃COOH, H₂SO₄ ve günlük hazırlanmış HCl içindeki %1 tiyoüre çözeltileri elüsyon amaçlı eklenmiş ve kesikli sistem yöntemi kullanılarak elüsyon işlemi gerçekleştirilmiş, süzüntüdeki metal

iyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçları için elüsyon verimleri (%) Eşitlik (3.2) ile hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 3.8’de sunulmuştur.

$$\text{Elüsyon}(\%) = \frac{C_1}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

C₀: Başlangıç analit derişimi, C₁: Elüe edilen analit derişimi.



Şekil 3.8: % Elüsyon verimlerine karşı elüsyon çözeltisi grafiği.

Sonuçlar incelendiğinde, elüent tipinin, sorbent yüzeyine tutunan analitlerin geri kazanımı üzerinde önemli etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının her ikisini birden kantitatif olarak en iyi elüe edebilen HCl çözeltisi elüsyon çözeltisi olarak belirlenmiştir. CCD yöntemi ile yapılan optimizasyonda elüsyon çözeltisi derişimi parametresinin merkez değeri 0,5 mol/L olarak kullanılmıştır.

3.5 Kolon Çalışması

3.5.1 Örnek Hacminin Etkisi

Modifiye edilen sorbentin, artan örnek hacminden etkilenmeden ayırma ve önderiştirme işlevini yerine getirmesi önemli bir özelliktir. Bu sayede, büyük örnek hacimlerine

uygulanan ayırma ve önderiştirme ile, oldukça küçük derişimlerdeki analitler kolaylıkla tayin edilebilmektedir. Si-CBB sorbenti ile Cd(II) ve Pb(II) analitlerinin önderiştirilmesinde, örnek hacminin etkisi 25-1000 mL aralığında incelenmiştir. Her bir analit için elde edilen veriler, Tablo 3.3’de özetlenmiştir.

Tablo 3.3: Hedef analitlerin önderiştirilmesinde örnek hacmi etkisi.

Örnek hacmi (mL)	Geri kazanım (%)	
	Cd(II)	Pb(II)
25	93,4	73,9
50	104,2	91,3
100	72,5	57,8
250	84,6	36,4
500	46,1	35,2
1000	4,30	33,6

Sonuçlar incelendiğinde, 50 mL’den daha büyük örnek hacimlerinde % geri kazanım değerlerinin kantitatif olmadığı (<%90) görülmüştür. Bu sebeple, hedef analitlerin ikisi için de 50 mL örnek hacmi CCD denemeleri için merkez değer olarak kabul edilmiş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmıştır.

3.6 CCD ile Optimum Sorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

Sulu çözeltilerde eser düzeyde bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, belirlenen sorpsiyon parametreleri CCD kullanılarak optimize edilmiştir.

Standart CCD prosedürü göz önünde bulundurularak gerçekleştirilen 20 denemeye ait % sorpsiyon değerleri hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, Cd(II) için elde edilen % geri kazanım değerlerinin % 69,38 – 101,00 aralığında olduğunu göstermiştir. Ayrıca, Pb(II) için % geri kazanım sonuçları %52,93 – 104,30 arasında tespit edilmiştir. Elde edilen %

geri kazanım değerleri ve Eşitlik (1.3)'ten yararlanılarak hesaplanan yanıt değerleri Tablo 3.4'te sunulmuştur.

Tablo 3.4: Sorpsiyon işlemine ait deney sonuçları ve yanıt değerleri.

Deney No	Cd(II)				Pb(II)			
	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	% Geri kazanım	Yanıt (y)	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	% Geri kazanım	Yanıt (y)
1	5,00	4,36	87,22	0,0782	10,00	5,29	52,93	0,0212
2	5,00	3,81	76,24	0,0421	10,00	5,56	55,65	0,0225
3	5,00	4,82	96,43	0,2798	10,00	9,92	99,24	1,3165
4	5,00	4,52	90,32	0,1033	10,00	8,15	81,53	0,0541
5	5,00	4,38	87,50	0,0800	10,00	9,23	92,29	0,1296
6	5,00	4,46	89,24	0,0929	10,00	8,56	85,57	0,0693
7	5,00	4,39	87,80	0,0819	10,00	8,73	87,26	0,0785
8	5,00	4,39	87,84	0,0822	10,00	9,27	92,72	0,1373
9	5,00	4,81	96,26	0,2674	10,00	10,23	102,29	0,4369
10	5,00	4,83	96,70	0,3026	10,00	9,39	93,90	0,1638
11	5,00	3,76	75,17	0,0403	10,00	5,62	56,19	0,0228
12	5,00	3,47	69,38	0,0327	10,00	7,59	75,88	0,0415
13	5,00	4,87	97,48	0,3966	10,00	10,15	101,53	0,6533
14	5,00	5,04	100,87	1,1436	10,00	9,57	95,72	0,2334
15	5,00	3,70	74,04	0,0385	10,00	7,43	74,27	0,0389
16	5,00	4,97	99,30	1,4375	10,00	9,77	97,71	0,4374
17	5,00	4,90	98,00	0,5000	10,00	9,53	95,27	0,2115
18	5,00	4,78	95,65	0,2300	10,00	9,16	91,56	0,1185
19	5,00	4,98	99,60	2,5000	10,00	10,23	102,29	0,4369
20	5,00	5,05	101,00	1,0000	10,00	10,43	104,30	0,2326

Standart CCD prosedürü izlenilerek ve deneysel verilerden elde edilen yanıt değerleri kullanılarak elde edilen 2. dereceden denklemler oluşturulmuştur. Bu denklemlerin, değişken olarak tanımlanmış X_1 (örnek çözeltisinin akış hızı), X_2 (sorbent kütlesi) ve X_3 (örnek çözeltisinin hacmi) parametreleri için ayrı ayrı türevleri alınmış ve sıfıra

eşitlenmiştir. Oluşturulan denklemler ve her bir parametre için alınmış türevleri aşağıda Tablo 3.5’te verilmiştir.

Tablo 3.5: Sorpsiyon parametrelerine ait y denklemleri ve türevleri.

Cd(II)	
$y = 0,994964 - 0,04691x_1 + 0,063403x_2 - 0,14826x_3 - 0,32712x_1^2 - 0,31187x_2^2 - 0,17881x_3^2 - 0,01913x_1x_2 - 0,02823x_1x_3 - 0,03394x_2x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,04691 - 0,65424x_1 - 0,01913x_2 - 0,02823x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,063403 - 0,62373x_2 - 0,01913x_1 - 0,03394x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,14826 - 0,35762x_3 - 0,02823x_1 - 0,03394x_2$	
Pb(II)	
$y = 0,310870 - 0,10981x_1 + 0,173736x_2 - 0,09716x_3 - 0,06819x_1^2 + 0,021615x_2^2 - 0,05306x_3^2 - 0,14306x_1x_2 + 0,157447x_1x_3 - 0,16375x_2x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,10981 - 0,13638x_1 - 0,14306x_2 + 0,157447x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,173736 + 0,04323x_2 - 0,14306x_1 - 0,16375x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,09716 - 0,10612x_3 + 0,15447x_1 - 0,16375x_2$	

Türev denklemlerinin Excel kullanılarak gerçekleştirilen çözümü ile x_1 , x_2 , x_3 için en büyük (maksimum) yanıt değerlerine karşılık gelen kod değerleri bulunmuştur. Bulunan kod değerleri kullanılarak Eşitlik (1.6) yardımıyla parametrelere ait optimum gerçek değerler elde edilmiştir. Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sorpsiyonu için elde edilen kod değerleri ve optimum gerçek değerleri Tablo 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.6: Sorpsiyon parametrelerine ait optimum deney koşulları.

	Cd(II)		Pb(II)	
	Kod değer	Gerçek değer	Kod değer	Gerçek değer
Örnek çözeltisinin akış hızı (mL/dk)	-0,1	3,9	0,4	4,4
Sorbent kütlesi (g)	0,1	0,5	-0,6	0,4
Örnek çözeltisinin hacmi (mL)	-0,4	39,1	0,6	63,8

3.7 CCD ile Optimum Elüsyon Koşullarının Belirlenmesi

Önerilen yöntemde, belirlenen elüsyon parametrelerinin optimizasyonu CCD kullanılarak yapılmıştır. CCD prosedürü izlenerek yapılan 20 denemenin % elüsyon verimleri hesaplanmış, Cd(II) için % 75,80 – 116,93 aralığında, Pb(II) için % 58,85 – 106,29 aralığında % geri kazanım değerleri tespit edilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri ve Eşitlik (1.3) ile hesaplanan yanıt değerleri Tablo 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.7: Elüsyon işlemlerine ait deney sonuçları ve yanıt değerleri.

Deney No	Cd(II)				Pb(II)			
	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	% Geri kazanım	Yanıt (y)	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	% Geri kazanım	Yanıt (y)
1	5,00	3,79	75,80	0,0413	10,00	7,74	77,40	0,0442
2	5,00	3,86	77,12	0,0437	10,00	8,34	83,39	0,0602
3	5,00	3,82	76,30	0,0422	10,00	10,34	103,38	0,2958
4	5,00	4,13	82,51	0,0572	10,00	7,65	76,51	0,0426
5	5,00	4,91	98,28	0,5800	10,00	6,80	67,98	0,0312
6	5,00	4,86	97,10	0,3454	10,00	7,98	79,83	0,0496
7	5,00	4,71	94,16	0,1714	10,00	9,83	98,34	0,6036
8	5,00	4,80	96,04	0,2522	10,00	7,54	75,38	0,0406
9	5,00	4,68	93,54	0,1548	10,00	10,63	106,29	0,1591
10	5,00	4,36	87,16	0,0779	10,00	9,22	92,23	0,1288
11	5,00	4,59	91,83	0,1225	10,00	6,33	63,30	0,0272
12	5,00	5,20	104,08	0,2449	10,00	5,89	58,85	0,0243
13	5,00	4,89	97,85	0,4645	10,00	9,82	98,19	0,5524
14	5,00	4,94	98,83	0,8536	10,00	6,63	66,26	0,0296
15	5,00	5,45	108,99	0,1112	10,00	9,47	94,68	0,1879
16	5,00	5,85	116,93	0,0591	10,00	10,23	102,34	0,4281
17	5,00	5,79	115,81	0,0632	10,00	9,55	95,52	0,2232
18	5,00	4,85	97,06	0,3404	10,00	9,08	90,82	0,1089
19	5,00	5,39	107,80	0,1283	10,00	9,55	95,52	0,2232
20	5,00	5,37	107,50	0,1334	10,00	9,84	98,39	0,6200

CCD prosedürü ile X_1 (elüsyon çözeltisinin akış hızı), X_2 (elüent derişimi), X_3 (elüent hacmi) değişkenleri ile denklemler oluşturulmuş, ayrı ayrı türevleri alınarak sıfıra eşitlenmiştir. Oluşturulan denklemler ve her bir parametre için alınan türevler Tablo 3.8’de sunulmuştur.

Tablo 3.8: Elüsyon parametrelerine ait y denklemleri ve türevleri.

Cd(II)	
$y = 0,150737 - 0,00449x_1 - 0,00865x_2 - 0,00616x_3 - 0,04398x_1^2 + 0,045994x_2^2 + 0,091140x_3^2 + 0,041010x_1x_2 - 0,02139x_1x_3 - 0,06451x_2x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,00449 - 0,08795x_1 + 0,041010x_2 - 0,02139x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = -0,00865 + 0,091988x_2 + 0,041010x_1 - 0,06451x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,00616 + 0,18228x_3 - 0,02139x_1 - 0,06451x_2$	
Pb(II)	
$y = 0,310870 - 0,10981x_1 + 0,173736x_2 - 0,09716x_3 - 0,06819x_1^2 + 0,021615x_2^2 - 0,05306x_3^2 - 0,14306x_1x_2 + 0,157447x_1x_3 - 0,16375x_2x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,10981 - 0,13638x_1 - 0,14306x_2 + 0,157447x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,173736 + 0,04323x_2 - 0,14306x_1 - 0,16375x_3$	
$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,09716 - 0,10612x_3 + 0,15447x_1 - 0,16375x_2$	

Türev denklemlerinin çözümü Excel yardımıyla yapılmış ve kod değerleri, x_1 , x_2 , x_3 parametrelerinin en büyük yanıt değerine karşılık gelecek şekilde elde edilmiştir. Eşitlik (1.6) kullanılarak her bir parametreye ait optimum gerçek değerler tespit edilmiş ve Tablo 3.9'da sunulmuştur.

Tablo 3.9: Elüsyon parametrelerine ait optimum deney koşulları.

	Cd(II)		Pb(II)	
	Kod değer	Gerçek değer	Kod değer	Gerçek değer
Elüsyon çözeltisinin akış hızı (mL/dk)	-0,01	4,0	-0,9	3,1
Elüent derişimi (mol/L)	0,1	0,5	0,4	0,6
Elüent hacmi (mL)	-0,1	4,8	0,7	5,7

Elde edilen optimum örnek hacmi ve elüent hacmi değerlerinin oranlaması ile analitlerin önderiştirme katsayıları hesaplanmış, Cd(II) için 8 ve Pb(II) için 11 olarak belirlenmiştir.

Önerilen yöntem ile Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının *eş zamanlı* önderiştirilmesi için belirlenen optimum çalışma koşulları Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10: Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının eş zamanlı önderiştirilmesi için optimum deney koşulları.

Sorpsiyon Parametreleri		Elüsyon Parametreleri	
Örnek çözeltisinin akış hızı (mL/dk)	3,9	Elüsyon çözeltisinin akış hızı (mL/dk)	3,1
Sorbent kütlesi (g)	0,5	Elüent derişimi (mol/L)	0,6
Örnek çözeltisinin hacmi (mL)	39,1	Elüent hacmi (mL)	5,7

3.8 Geliştirilen Yöntemin Validasyonu

Bir yöntemin validasyonu, geliştirilen yöntemin, amaçlanan kullanım için kabul edilebilir bir belirsizlik düzeyinde uygun olduğunun kanıtlanması sürecidir. Cd(II) ve Pb(II) iyonları için geliştirilen yöntemin doğruluk ve kesinliğinin belirlenmesi amacıyla standart çözeltiler kullanılarak optimum deneysel koşullarda 5 bağımsız deney gerçekleştirilmiştir. Standart çözeltilerin derişimleri referans alınarak hesaplanan % geri kazanım değerleri ve % bağıl standart sapma (%RSD) değerleri Tablo 3.11'de verilmiştir.

Tablo 3.11: Doğrulama deneylerinin sonuçları (N=5).

	Cd(II)	Pb(II)
Teorik eklenen miktar (µg)	5,00	10,00
Bulunan miktar (µg)	4,79	9,66
Geri Kazanım (%)	95,77 (±4,18)	96,60 (±5,17)
RSD (%)	4,36	5,35

Ek olarak, geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği ve doğruluğu, standart referans madde olarak ICP çoklu element standardının analizi ile kontrol edilmiştir. Analit iyonları için

optimum deney koşullarında gerçekleştirilen önderiştirme işleminin sonuçları Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3.12: ICP çoklu element standardının analizine ait sonuçlar.

Analit	Sertifika Değeri (mg/L)	Bulunan Değer (mg/L)	Geri Kazanım (%)	t_{deneySEL}
Cd(II)	1,00	0,96±0,06	96,83	0,95
Pb(II)	1,00	0,96±0,09	96,00	0,80

ICP çoklu element standardının 3 tekrarlı analizinden elde edilen sonuçlar ile sertifika değerleri istatistiksel olarak Student t testi ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda deneysel t değerleri Cd(II) için 0,952 ve Pb(II) için 0,800 olarak hesaplanmıştır. % 95 güven seviyesinde, serbestlik derecesi 2 için kritik t değerinin 4,30 olduğu göz önüne alındığında, deneysel olarak elde edilen sonuçlar ve sertifika değerleri arasında anlamlı bir farkın olmadığı belirlenmiştir. Kritik t değerinin, deneysel t değerlerinden yüksek olması, sertifika değerleri ve deney sonuçları arasındaki farkın sadece rastgele hatalardan kaynaklandığını göstermiştir.

Geliştirilen yöntemin gözlenebilme (LOD) ve tayin (LOQ) limitlerinin belirlenmesinde, optimum deney koşullarında analizi gerçekleştirilmiş kör çözeltilerin sinyallerinden yararlanılmıştır. 10 paralel deney sonucunda elde edilen sinyallerin standart sapmalarından ($S_{kör}$) yararlanılarak gözlenebilme limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Yönteme ait LOD ve LOQ değerleri Tablo 3.13’de verilmiştir.

Tablo 3.13: Yöntemin LOD ve LOQ değerleri.

Metal İyonu	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
Cd(II)	10,28	34,26
Pb(II)	39,91	133,04

3.9 Modifiye Silika Jel için Sorpsiyon Kapasitesi

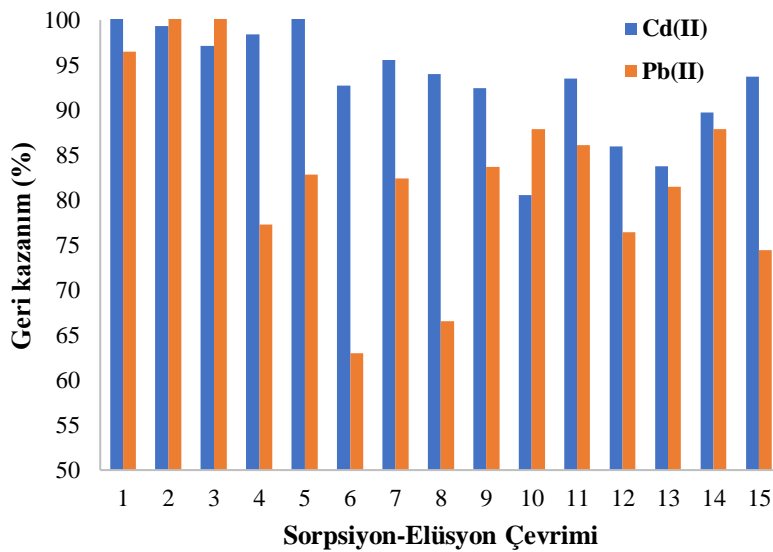
Si-CBB sorbentinin Cd(II) ve Pb(II) iyonları için sorpsiyon kapasitesi, “ μg metal iyonu/g sorbent” cinsinden belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 3.14’de verilmiştir.

Tablo 3.14: Si-CBB sorbentinin sorpsiyon kapasitesi.

Metal İyonu	Kapasite (μg metal iyonu/g Si-CBB) (N=3)
Cd(II)	59,0 \pm 3,4
Pb(II)	133,4 \pm 9,7

3.10 Sorbentin Tekrar Kullanılabilirliği

Modifiye edilen sorbent ile yapılan önderiştirme işlemlerinde aynı sorbent ile kantitatif olarak gerçekleştirilebilecek sorpsiyon-elüsyon çevrimlerinin sayısı art arda yapılan analizler ile belirlenmiştir. Aynı sorbent ile yapılan önderiştirme işlemleri sonrasında metal tayinleri yapılmış ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Cd(II) ve Pb(II) iyonları için hesaplanan % geri kazanım değerleri gerçekleştirilen analiz sayısına karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9: % Gerikazanım değerlerine karşı sorpsiyon-elüsyon çevrimi grafiği.

Sorbentin yeniden kullanılabilirliğinin test edilmesi için gerçekleştirilen 15 sorpsiyon-elüsyon çevriminin sonuçları incelendiğinde, Cd(II) iyonunun önderiştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen ilk 9 deneyde % geri kazanımın % 92,4 ile %104,3 aralığında değiştiği görülmektedir. Sorbentin 9. kez kullanımından sonra devam eden deneylerde ise kantitatif sonuçlar elde edilememiştir. Aynı veriler Pb(II) açısından değerlendirildiğinde, ilk 3 kullanımda kantitatif verilerin elde edildiği tespit edilmiştir (% 96,5-107,3). Ancak 4. ve daha sonraki çalışmalarda sorpsiyon verimi % 90'ın altında kalmıştır. Sonuçlar, analit iyonlarının eş zamanlı önderiştirilmesinin yapıldığı durumlarda sorbentin 3 kez kullanılabilirliğini göstermiştir. Önderiştirme her bir analit için ayrı ayrı gerçekleştirildiğinde ise Cd(II) için 9 kez, Pb(II) için ise 3 kez kullanılabilme imkanı sunmaktadır.

3.11 Seçicilik Çalışması

Bir analiz yönteminin seçiciliği, o yöntemin potansiyel girişimcilerden etkilenmemesi veya az etkilenmesi şeklinde ifade edilir. Metal iyonlarının önderiştirilmesi çalışmalarında, analitler ve diğer iyonlar arasında sorbentin aktif uçlarına tutunma konusunda bir yarış gerçekleşebilir. Bu sebeple, potansiyel diğer iyonların varlığında hedef analitlerin seçici olarak önderiştirilebilmesi oldukça önemlidir.

Doğal su numunelerinde sıklıkla bulunan bazı anyon ve katyonların Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine etkisi incelenmiştir. Her bir analit iyonu için ayrı ayrı gerçekleştirilen çalışmada, 2 mg/L derişimdeki analit çözeltisi üzerine, farklı derişimlerde girişimci iyonlar ilave edilmiş ve her bir çözelti optimum koşullarda analiz edilmiştir. Analit geri kazanımını % 10'dan daha fazla etkileyen girişimci derişiminin tolerans limiti olarak tespit edildiği çalışma sonuçları Tablo 3.15'de verilmiştir.

Tablo 3.15: Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sorpsiyonunda yabancı iyon tolerans limitleri.

Yabancı iyon	$C_{Girişimci}/C_{Analit}$	
	Cd(II)	Pb(II)
K^+	25	50
Cl^-	25	50
NO_3^-	50	50
Ca^{2+}	10	100
Mg^{2+}	10	10
SO_4^{2-}	25	100
HCO_3^-	100	100
PO_4^{3-}	100	100
Zn^{2+}	10	50
Cr^{3+}	5	5
Co^{2+}	10	10
Cu^{2+}	10	10
Fe^{3+}	5	5
Cd^{2+}	-	10
Pb^{2+}	10	-

Seçicilik çalışması sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde, girişimci olarak test edilen iyonların, analit iyonlarının önderiştirilmesi üzerinde düşük tolerans limitlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Belirlenen bu tolerans limitleri, geliştirilen yöntemin uygulanabileceği numune çeşidini kısıtlamaktadır. Modifiye sorbentin, analit iyonlarına seçiciliğinin yüksek olmadığı görülmekle birlikte, iyonik şiddetin yüksek olmadığı doğal su örneklerinde Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi için kullanımında bir engel olmadığı düşünülmektedir.

3.12 Gerçek Örnek Uygulamaları

Geliştirilen yöntem, optimum deney koşullarında gerçek su örneklerine uygulanmış ve metal tayinleri yapılmıştır. Ayrıca, gerçek su örneklerinin içerisine bilinen miktarda Cd(II) ve Pb(II) metal iyonları eklenerek önderiştirme yöntemi uygulanmış ve % geri kazanım sonuçları değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve hesaplanan % geri kazanım değerleri Tablo 3.16'da verilmiştir.

Tablo 3.16: Gerçek su örneklerine ait sonuçlar.

Örnek	Cd(II)			Pb(II)		
	İlave edilen (mg/L)	Bulunan (mg/L)	%Geri Kazanım	İlave edilen (mg/L)	Bulunan (mg/L)	%Geri Kazanım
İçme suyu	0,00	< LOD	-	0,00	<LOD	-
Örnek-1	1,00	0,92±0,03	92,08	2,00	2,03	101,74
İçme suyu	0,00	< LOD	-	0,00	<LOD	-
Örnek-2	1,00	0,92±0,06	91,75	2,00	1,96±0,17	98,07
İçme suyu	0,00	< LOD	-	0,00	<LOD	-
Örnek-3	1,00	0,98±0,08	98,36	2,00	1,94±0,10	97,22
İçme suyu	0,00	< LOD	-	0,00	<LOD	-
Örnek-4	1,00	1,11±0,04	110,53	2,00	1,95±0,20	97,69
Çeşme suyu	0,00	< LOD	-	0,00	<LOD	-
	1,00	0,92±0,03	91,20	2,00	1,94±0,08	96,97

Gerçek su örneklerine Cd(II) ve Pb(II) iyonları eklenmeden yapılan çalışmalarda, metal iyonlarının gözlenebilme limitinin altında olduğu tespit edilmiştir. Bilinen miktarda metal iyonu eklenmiş su numunelerine ait % geri kazanım değerleri, Cd(II) için % 91,20-110,53 aralığında, Pb(II) için % 96,97-101,74 aralığında bulunmuştur. Bilinen derişimde analit iyonu katılmış su örneklerinin analizinden elde edilen kantitatif % geri kazanım sonuçları, yöntemin iyonik şiddeti yüksek olmayan doğal su örneklerinin analizinde başarılı bir şekilde uygulanabileceğini kanıtlamaktadır.

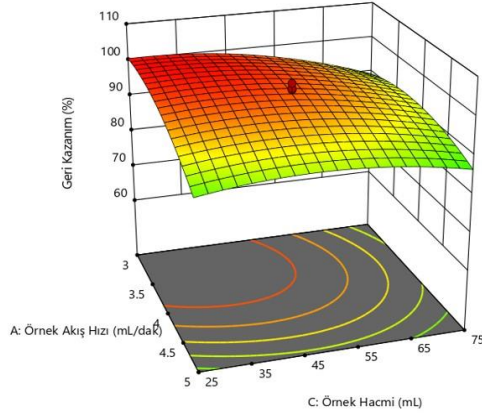
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

“Modifiye Silika Jel Kullanılarak Pb²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarının Önderiştirilmesi için Yeni Bir Analitik Yöntem” başlıklı bu tez kapsamında, sulu çözeltilerden Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının sorpsiyonu ve önderiştirilmesi için silika jel esaslı bir katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiş ve geliştirilen bu yöntem çeşitli doğal su örneklerine uygulanmıştır. Gerçekleştirilen bu çalışmada, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

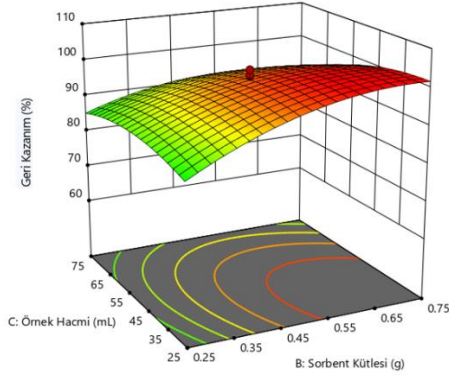
1. Katı faz ekstraksiyonlarında sorbent olarak sıklıkla kullanılan silika jel, Coomassie Brilliant Blue boyar maddesi ile modifiye edilmiştir. Silika jelin modifikasyonu metanol ortamında 3 saatte tamamlanmıştır.
2. Hazırlanan CBB modifiye silika jelin karakterizasyonu FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş silika jele ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, yalın silika jel spektrumundan farklı olarak, Coomassie Brilliant Blue molekülünün yapısında bulunan fonksiyonel gruplara ait gerilmeleri içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca, modifiye silika jele ait sinyallerde azalma, pik merkezlerinde kayma gibi spektral değişimler sebebiyle modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir. Yalın silika jel ve modifiye Si-CBB sorbentinin SEM görüntüleri alınarak yüzey morfolojileri incelenmiştir. Yalın silika jelin temiz ve pürüzsüz olan yüzey görüntüsünün, modifiye Si-CBB sorbentinde pürüzlü bir yüzeye dönüştüğü tespit edilmiş ve modifikasyonun başarıyla gerçekleştiği düşünülmüştür.
3. Yapılan termal desorpsiyon çalışması ile silika jel yüzeyine tutunan CBB miktarı, 0,245 (± 0,003) g CBB/g silika jel olarak tespit edilmiştir.
4. Sentezlenen modifiye Si-CBB sorbenti kullanılarak, toksisitesi yüksek olan Cd(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonları arasından önderiştirme için en uygun olan analit iyonları belirlenmiştir. Cd(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonları için sorpsiyon verimi sırasıyla % 83,5, %53,0, %64,4, %96,9 olarak bulunmuştur. Si-CBB sorbentinin, Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesinde yüksek sorpsiyon verimi sağladığı görülmüş ve çalışmaya bu iyonlar ile devam edilmesi uygun görülmüştür.
5. Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlarının Si-CBB yüzeyine sorpsiyonunda farklı örnek pH’leri ile çalışılmış ve en uygun örnek pH’si 5 olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalar, örnek çözelti pH’si 5 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.
6. Si-CBB sorbentine tutunmuş olan metal iyonlarının desorpsiyonu için çeşitli asit çözeltilerinin etkisi incelenmiştir. Elüsyon çözeltisi olarak 0,5 mol/L HCl çözeltisi

kullanıldığında elüsyon verimleri, Cd(II) için % 94,6(\pm 7,4) ve Pb(II) için % 100,4(\pm 5,6) olarak elde edilmiş ve bu çözeltinin elüsyon çözeltisi olarak kullanılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir. Belirlenen elüsyon çözeltisi ve derişimi, daha sonra yapılan optimizasyon çalışmasında merkez değer olarak kullanılmış ve elüsyon çözeltisi derişimi parametresi optimize edilmiştir.

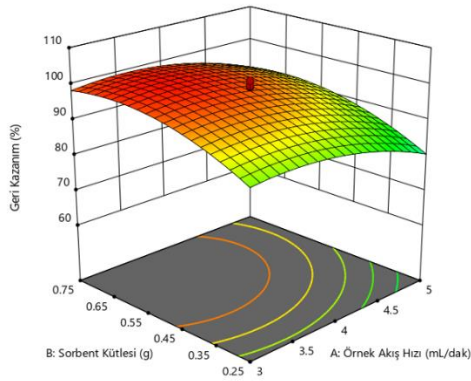
7. Önerilen önderiştirme yönteminin sorpsiyon basamağında örnek akış hızı, sorbent kütlesi, örnek hacmi parametrelerinin optimizasyonu CCD yöntemi ile yapılmış ve elde edilen optimum deneysel koşullar Tablo 3.6'da özetlenmiştir.
8. Sorpsiyon basamağındaki deneysel parametrelerin birbiri ile ilişkileri, oluşturulan yanıt yüzey diyagramları ile değerlendirilmiş ve Cd(II)'ye ait diyagramlar Şekil 4.1'de ve Pb(II)'ye ait diyagramlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



a) Cd(II) miktarı 5 μg ; sorbent kütlesi 0,5 g; örnek akış hızı 3-5 mL/dk; örnek hacmi 25-75 mL.



b) Cd(II) miktarı 5 μg ; örnek akış hızı 4 mL/dk; örnek hacmi 25-75 mL; sorbent kütlesi 0,25-0,75 g.

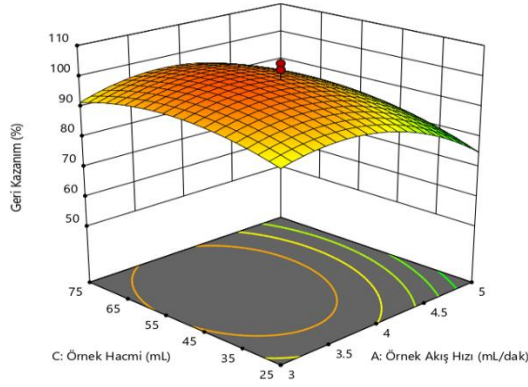


c) Cd(II) miktarı 5 μg ; örnek hacmi 50 mL; sorbent kütlesi 0,25-0,75 g; örnek akış hızı 3-5 mL/dk.

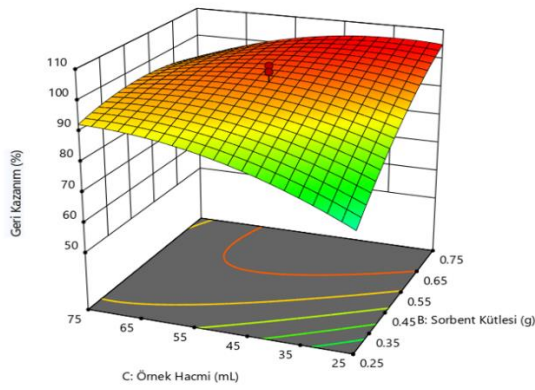
Şekil 4.1: Cd(II) sorpsiyon basamağı parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.

Şekil 4.1 (a)'da, sorbent kütlesi merkez değer alınarak (0,5 g), örnek akış hızı-örnek hacmi parametrelerinin ilişkisi incelenmiştir. Artan örnek akış hızı ile elde edilen %

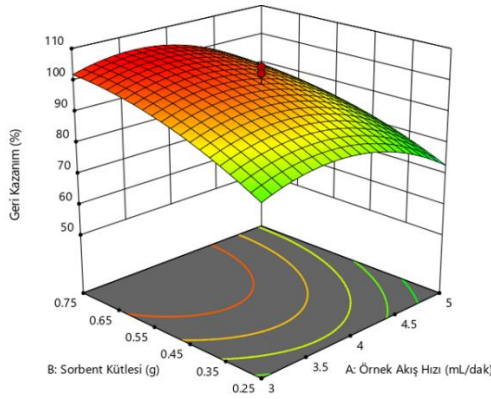
geri kazanım değerlerinde dūşūş olduğu gözlenmiştir. Bu durumun, sorbent ile örnek çözeltilisinin yeterli süre temas etmemesinden kaynaklı olduğu düşünölmektedir. Örnek hacmindeki değişimin % geri kazanım üzerinde çok büyük etkisi görölmemekle birlikte, ~40-55 mL aralığında daha iyi verim alındığı tespit edilmiştir. şekil 4.1 (b)'de, sabit örnek akış hızında (4 mL/dk), sorbent kütlesi-örnek hacmi parametrelerinin birbiri ile ilişkisi incelenmiştir. Sorbent kütlesindeki artış ile elde edilen % geri kazanımın arttığı, örnek hacmindeki değişimin önemli bir etki yaratmadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, sorbent kütlesinin önderiştirme için önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. şekil 4.1 (c)'de, örnek hacmi merkez değer alınmış (50 mL) ve sorbent kütlesi-örnek akış hızı parametrelerinin ilişkisi incelenmiştir. Artan sorbent kütlesi ile % geri kazanım veriminin arttığı gözlenmiştir. Örnek akış hızınının 3-4 mL/dk aralığında önemli bir etkisi görölmezken 4 mL/dk'nın üzerine çıkarıldığında % geri kazanımda dūşūş olduğu belirlenmiştir.



a) Pb(II) miktarı 10 μg ; sorbent kütlesi 0,5 g; örnek hacmi 25-75 mL; örnek akış hızı 3-5 mL/dk.



b) Pb(II) miktarı 10 μg ; örnek akış hızı 4 mL/dk; örnek hacmi 25-75 mL; sorbent kütlesi 0,25-0,75 g.



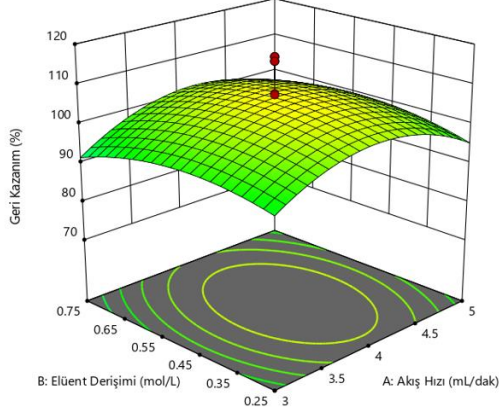
c) Pb(II) miktarı 10 μg ; örnek hacmi 50 mL; sorbent kütlesi 0,25-0,75 g; örnek akış hızı 3-5 mL/dk.

Şekil 4.2: Pb(II) sorpsiyon basamağı parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.

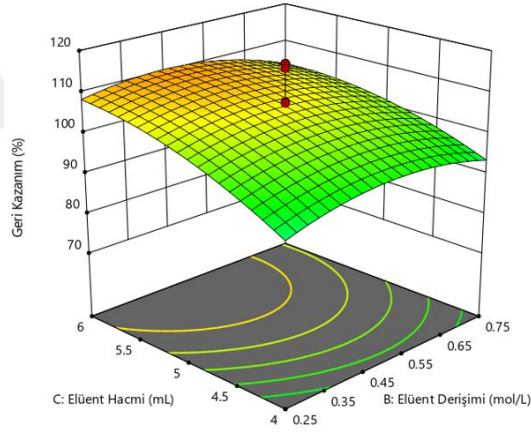
Şekil 4.2 (a)'da, Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi için örnek hacmi-örnek akış hızı parametrelerinin ilişkisi, sabit sorbent kütlesinde (0,5 g) incelenmiştir. Değişen örnek hacminin % geri kazanım üzerine çok büyük etki etmediği görülmüştür. 4,5 mL/dk üzerindeki örnek akış hızında, sorpsiyon veriminde önemli bir düşüş olduğu

tespit edilmiştir. Şekil 4.2 (b)'de örnek akış hızı 4 mL/dk alınarak, örnek hacmi-sorbent kütlesi ilişkisi incelendiğinde, örnek hacminin % geri kazanım üzerinde 55-75 mL aralığında önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiş, 55 mL'nin altında verimin büyük ölçüde düştüğü tespit edilmiştir. Artan sorbent kütlesi ile % geri kazanım değerleri artmıştır. Şekil 4.2 (c)'de sabit örnek hacminde (50 mL), sorbent kütlesi-örnek akış hızı ilişkisi incelenmiştir. Örnek akış hızı ~ 4 mL/dk'da daha verimli sonuçlar elde edilmiştir. Artan sorbent kütlesi ile sorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir.

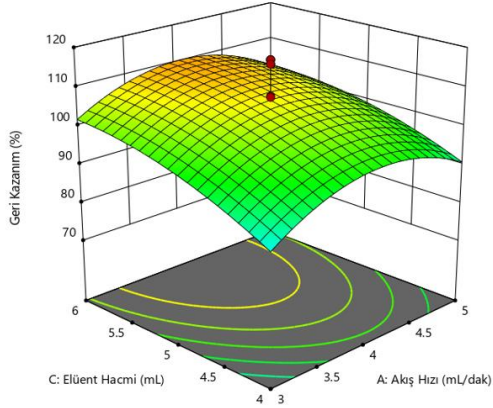
9. Geliştirilen yöntemin elüsyon basamağında; elüent akış hızı, elüent derişimi, elüent hacmi parametrelerinin optimizasyonu CCD yöntemi ile yapılmış ve elde edilen optimum deneysel koşullar Tablo 3.9'da özetlenmiştir.
10. Elüsyon basamağındaki deneysel parametrelerin ikili ilişkisi, oluşturulan yanıt yüzey diyagramları ile incelenmiş ve Cd(II) için Şekil 4.3 ve Pb(II) için Şekil 4.4'de sunulmuştur.



a) Cd(II) miktarı 5 μg ; elüent hacmi 5 mL; elüent derişimi 0,25-0,75 mol/L; elüent akış hızı 3-5 mL/dk.



b) Cd(II) miktarı 5 μg ; elüent akış hızı 4 mL/dk; elüent hacmi 4-6 mL; elüent derişimi 0,25-0,75 mol/L.



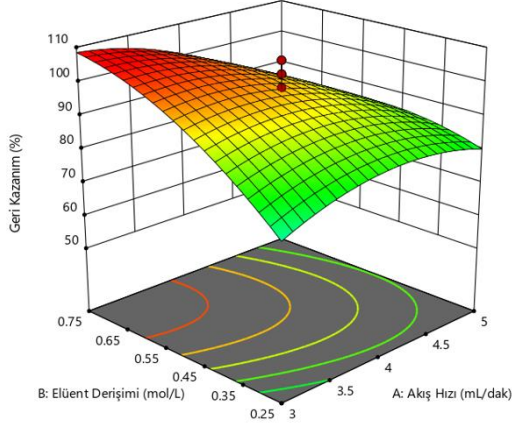
c) Cd(II) miktarı 5 μg ; elüent derişimi 0,50 mol/L; elüent hacmi 4-6 mL; elüent akış hızı 3-5 mL/dk.

4.3: Cd(II) elüsyon basamağı parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.

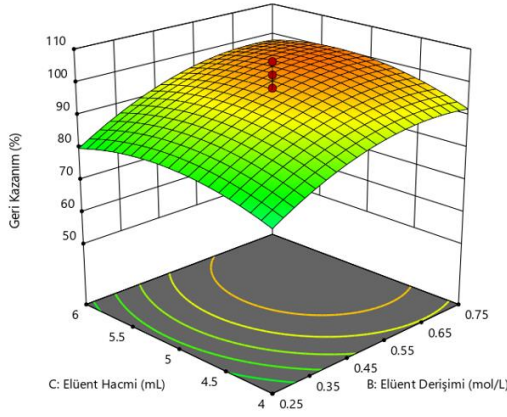
Şekil 4.3 (a)'da, sabit elüent hacminde (5 mL), elüent derişimi-elüent akış hızı parametrelerinin ilişkisi incelenmiş ve elüent derişiminin % geri kazanım üzerinde etkisinin çok olmadığı, 3,5-4,5 mL/dk elüent akış hızı aralığında daha verimli sonuçlar alındığı gözlenmiştir. Şekil 4.3 (b)'de, elüent hacmi-elüent derişimi

parametreleri, 4 mL/dk sabit elüent akış hızında incelenmiştir. Elüent derişiminin 0,5-0,6 mol/L olduğunda en iyi % geri kazanım sonuçlarının gözlendiği ve 5 mL altındaki elüent hacminde verimin düştüğü tespit edilmiştir. Şekil 4.3 (c)'de, elüent hacmi ile elüent akış hızı parametrelerinin birbiri ile ilişkisi sabit elüent derişiminde (0,50 mol/L) incelenmiştir. 4-4,5 mL/dk akış hızı ile daha verimli sonuçlar elde edilmiştir. Elüent hacmi azaldığında % geri kazanımın azaldığı gözlenmiştir.

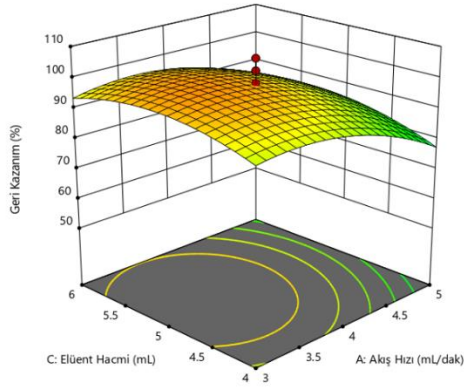




a) Pb(II) miktarı 10 µg; elüent hacmi 5 mL; elüent derişimi 0,25-0,75 mol/L; elüent akış hızı 3-5 mL/dk.



b) Pb(II) miktarı 10 µg; elüent akış hızı 4 mL/dk; elüent hacmi 4-6 mL; elüent derişimi 0,25-0,75 mol/L.



c) Pb(II) miktarı 10 µg; elüent derişimi 0,50 mol/L; elüent hacmi 4-6 mL; elüent akış hızı 3-5 mL/dk.

Şekil 4.4: Pb(II) elüsyon basamağı parametrelerinin birbiri ile ilişki.

Şekil 4.4 (a)'da elüent hacmi sabit 5 mL kullanılarak, elüent derişimi-elüent akış hızı parametrelerinin ilişkisi incelendiğinde, elüent derişimi 0,55 mol/L'nin altında olduğu durumda Pb(II) iyonları için % geri kazanımın büyük ölçüde düştüğü

gözlenmiştir. Benzer olarak, 4 mL/dk'nın altındaki elüent akış hızlarında da % geri kazanım değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Şekil 4.4 (b)'de, sabit elüent akış hızında (4 mL/dk) çalışılmış ve elüent hacmi-elüent derişimi ilişkisi incelenmiştir. Elüent derişimi $<0,55$ mol/L kullanıldığında elüsyon veriminin düştüğü belirlenmiş, elüent hacminin elüsyon verimine çok büyük etkisi olmadığı görülmüştür. Sabit elüent derişimi (0,50 mol/L) ile çalışıldığında, elüsyon hacmi-elüsyon akış hızı parametrelerinin ilişkisi Şekil 4.4 (c)'de verilen yanıt yüzey diyagramı ile incelenmiştir. Elüent hacminin, elüsyon verimine çok büyük etki etmediği ancak elüsyon akış hızı > 5 mL/dk'da elde edilen verimin düştüğü belirlenmiştir.

11. Her bir analit için önderiştirme katsayıları, optimum örnek hacmi değerinin elüent hacmi değerine oranlanması ile elde edilmiştir. Buna göre, önderiştirme katsayıları Cd(II) için 8 ve Pb(II) için 11 olarak hesaplanmıştır.
12. Önerilen yöntemin doğruluk ve kesinliği, optimum deneysel koşullarda yapılan 5 paralel deney ile araştırılmıştır. Cd(II) ve Pb(II) metal iyonları için % geri kazanım değerleri sırasıyla % 95,77($\pm 4,18$), % 96,60($\pm 5,17$) ve % RSD değerleri % 4,36 ve % 5,35 olarak elde edilmiştir. Kantitatif geri kazanım sonuçları ve % 10'dan küçük bulunan % RSD değerleri, yöntemin kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikte olduğunu göstermektedir.
13. Geliştirilen yöntem, ICP çoklu element standardına uygulanmış ve elde edilen sonuçlar, Student t testi ile karşılaştırılmıştır. Sertifika değerleri ile deneysel sonuçlar arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir fark olmadığı ve yöntemin sistematik hata içermediği belirlenmiştir.
14. Geliştirilen yöntemin, gözlenebilme (LOD) ve tayin (LOQ) limitleri, Cd(II) iyonu için sırasıyla 10,28 $\mu\text{g/L}$ ve 34,26 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, Pb(II) iyonu için gözlenebilme limitinin 39,91 $\mu\text{g/L}$, tayin limitinin 133,04 $\mu\text{g/L}$ olduğu tespit edilmiştir.
15. Si-CBB sorbentinin hedef analitler için tutma kapasitesi araştırılmış ve sonuç olarak 1,00 g Si-CBB sorbentinin 59,0($\pm 3,4$) μg Cd(II) ve 133,4($\pm 9,7$) μg Pb(II) tutma kapasitesinin olduğu belirlenmiştir.
16. Modifiye Si-CBB sorbentinin kullanılabilceği sorpsiyon-elüsyon çevrim sayısının belirlenmesi için aynı sorbent ile optimum deney koşullarında art arda önderiştirme işlemleri yapılmıştır. % Geri kazanım sonuçlarına bakıldığında Si-CBB sorbentinin, Cd(II) iyonu için 9 kez tekrar kullanılabilceği, Pb(II) iyonu için 3 kez tekrar kullanılabilceği tespit edilmiştir.

17. Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Si-CBB sorbenti ile önderiştirmesinde, matrikste bulunabilecek potansiyel yabancı iyonların etkisi incelenmiş ve her bir iyon için tolerans limitleri tespit edilmiştir. Elde edilen veriler, geliştirilen yöntemin iyonik şiddeti yüksek olmayan doğal sularda başarı ile uygulanabileceğini göstermiştir.
18. Geliştirilen yöntem, içerisine bilinen miktarda Cd(II) ve Pb(II) iyonları eklenmiş ve eklenmemiş gerçek su örneklerine uygulanmış ve metal tayinleri yapılmıştır. Analit iyonu eklenmiş su numunelerinin analizi ile elde edilen kantitatif % geri kazanım sonuçları, yöntemin başarı ile çalıştığını göstermiştir. Seçicilik çalışması sonucunda elde edilen bulgularda, test edilen girişimci iyonların tolerans limitlerinin düşük olması sebebiyle, iyonik şiddetin yüksek olduğu su örneklerinin analizine yönelik herhangi bir uygulama yapılmamıştır. Söz konusu düşük tolerans limitleri, geliştirilen yöntem ile analizi gerçekleştirilebilecek örnek çeşidini kısıtlamaktadır. Ancak, sorbentin kısa sürede modifiye edilebilir olması ve kullanılan kolon ile akışa enjeksiyona uygun hale getirilebilir olması yöntemi avantajlı kılmaktadır. Sonuç olarak, Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirilmesi için silika jel esaslı ekonomik, kolay uygulanabilir, hızlı, pratik ve literatüre alternatif bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem sayesinde, analitlerin tayini FAAS tekniğı kullanılarak yüksek duyarlık ile gerçekleştirilebilmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] P. Zhang, et al., “Water quality degradation due to heavy metal contamination: Health impacts and eco-friendly approaches for heavy metal remediation”, *Toxics*, vol. 11, p. 828, 2023.
- [2] N. Zahra, I. Kalim, M. Mahmood, and N. Naeem, “Perilous effects of heavy metals contamination on human health”, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 1-17, 2017.
- [3] T. Daşbaşı, Ş. Saçmacı, N. Çankaya, and C. Soykan, “A new synthesis, characterization and application chelating resin for determination of some trace metals in honey samples by FAAS”, *Food Chem.*, vol. 203, pp. 283-291, 2016.
- [4] A. R. Türker, “Separation, preconcentration and speciation of metal ions by solid phase extraction”, *Sep Purif Rev*, vol. 41, no. 3, pp. 169-206, 2012.
- [5] Ç. Aksu, “Yeni çöktürülmüş ditiyokarbamat bileşiklerinin eser metallerin FAAS ile tayininde önderiştirme işlemlerinde kullanılabilirliğinin araştırılması”, Yüksek lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniv., Samsun, 2005.
- [6] M. B. H. Al-Bedri and S. Al-Jobori, “Multielement determination in river water by neutron activation analysis”, *J.Radioan. Nucl. Ch. Ar.*, vol. 147, no. 2, pp. 235-241, 1991.
- [7] O. V. Lundovskaya, N. S. Medvedev, A. R. Tsygankova, A. V. Volzhenin and A. I. Saprykin, “Multi-element optical emission and mass-spectrometry analysis of high-purity cadmium with vacuum preconcentration by matrix volatilization”, *Spectrochim. Acta B.*, vol. 177, 106049, 2021.
- [8] M. G. Pereira and M. A. Z. Arruda, “Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques”, *Microchim. Acta*, vol. 141, pp. 115-131, 2003.
- [9] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, and C. Bendicho, “Miniaturized preconcentration methods based on liquid–liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review”, *Spectrochim Acta B.*, vol. 64, pp. 1-15, 2009.

- [10] J. S. Mandlate, et al., "Determination of cadmium and lead at sub-ppt level in soft drinks: An efficient combination between dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry", *Food. Chem.*, vol. 221, 907-912, 2017.
- [11] F. Tokay and S. Bağdat, "Determination of iron and copper in edible oils by flame atomic absorption spectrometry after liquid-liquid extraction" *J Am Oil Chem Soc*, vol. 92, pp 317-322, 2015.
- [12] M. Soylak, A. Aydın, and N. Kızıllı, "Multi-element preconcentration/separation of some metal ions in environmental samples by using co-precipitation", *J AOAC Int.*, vol. 99, no. 1, pp. 273-278, 2016.
- [13] F. A. Aydın and M. Soylak, "A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples", *Talanta*, vol. 73, pp. 134-141, 2007.
- [14] N. Thubkhun and N. Tangtreamjitmun, "Determination of nickel by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by coprecipitation with aluminum hydroxide", *Anal. Sci.*, vol. 34, pp. 849-851, 2018.
- [15] W. I. Mortada, "Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review", *Microchem. J.*, vol. 157, 105055, 2020, doi:10.1016/j.microc.2020.105055
- [16] M. Ghaedi, A. Shokrollahi, K. Nikham, E. Nikham, A. Najibi, and M. Soylak, "Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples", *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, 1022-1027, 2009.
- [17] M. de G. Pereira, and M. A. Z. Arruda, "Trends in preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques", *Microchim Acta*, vol. 141, pp. 115-131, 2003.
- [18] E. Bulska, M. Walcerz, W. Jedral, and A. Hulanicki, "On-line preconcentration of lead and cadmium for flame atomic absorption spectrometry using a flow-through electrochemical microcell", *Anal. Chim. Acta*, vol. 357, 133-140, 1997.

- [19] M. A. Akl, "The use of phenanthraquinone monophenyl thiosemicarbazone for preconcentration, ion flotation and spectrometric determination of zinc(II) in human biofluids and pharmaceutical samples", *B. Korean Chem. Soc.*, vol. 27, pp 725-732, 2006.
- [20] F. Arslan, and G. Bulut, "Ion flotation and its applications on concentration, recovery, and removal of metal ions from solutions", *Physicochem. Probl. MI*, vol. 58, no. 5, 152061, 2022.
- [21] V. Camel, "Solid phase extraction of trace elements", *Spectrochim Acta B*, vol. 58, pp. 1177–1233, 2003, doi:10.1016/S0584-8547(03)00072-7.
- [22] M. Soylak, M. Tüzen, and İ. Narin, "Solid phase extraction of iron and lead in environmental matrices on Amberlite XAD-1180/PV", *Quim. Nova*, vol. 29, no. 2, pp. 203-207, 2006.
- [23] A. R. Türker, "New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment", *Clean-Soil Air Water*, vol. 35 (6), pp. 548-557, 2007, doi:10.1002/clen.200700130.
- [24] X. Huang, X. Chang, Q. He, Y. Cui, Y. Zhai, and N. Jiang, "Tris(2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters", *J Hazard Mater*, vol. 157, pp. 154–160, 2008.
- [25] X. Zou, Y. Cui, X. Chang, X. Zhu, Z. Hu, and D. Yang, , "Silica gel surface modified with sulfanilamide for selective solid-phase extraction of Cu(II), Zn(II) and Ni(II)", *Int. J. Environ. An. Ch.*, vol. 89:14, pp. 1043-1055, 2009.
- [26] M. Ghaede, H. Tavallali, A. Shokrollahi, M. Zahedi, M. Montazerozohori, and M. Soylak, "Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1, 3-propanediimine chelates", *J Hazard Mater*, vol. 166, pp. 1441–1448, 2009.
- [27] F. Tokay and S. Bağdat, "Preconcentration of Cu(II), Co(II), and Ni(II) using an optimized enrichment procedure: useful and alternative methodology for flame atomic absorption spectrometry", *Appl. Spectros.*, vol. 70(3), pp. 543–551, 2016.

- [28] D. Kara, and A. Fisher, "Modified silica gels and their use for the preconcentration of trace elements", *Sep Purif Rev*, vol. 41, pp. 267-317, 2012.
- [29] A. Goswami, and A. K. Singh, "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*, vol. 58, pp. 669-678, 2002.
- [30] S. Sadeghi, and E. Sheikhzadeh, "Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples", *J Hazard Mater*, vol. 168, pp. 861-868, 2009.
- [31] F. Xie, X. Lin, X. Wu, and Z. Xie, "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*, vol. 74, pp. 836-843, 2008.
- [32] C.E. Doğan, and G. Akcin, "Solid phase extraction and determination of lead in water samples using silica gel homogeneously modified by thiosalicylic acid", *Anal Lett*, vol. 40, pp. 2524-2543, 2007.
- [33] F. Tokay, and S. Bağdat, "Preconcentration and determination of metal ions using fluorescein-modified silica gel and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry", *Anal. Lett.*, vol. 51, nos. 1-2, pp 119-132, 2018.
- [34] L. Ebdon, E. H. Evans (Ed.), A. Fisher and S. J. Hill, *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1998.
- [35] M. Koluman, "Çinko ve kurşunun [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin] modifiye silika jel ile önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini", Yüksek lisans tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2014.
- [36] F. Tokay, "Bazı metal iyonlarının N,N'-bis(4-metoksisalisiliden) etilendiamin modifiye silika jel ile önderiştirilmesi ve alevli atomic absorpsiyon spektrometresi ile tayini", Doktora tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2014.
- [37] A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Agarwal, I. Tyagi, and V. K. Gupta, "Preconcentration of Cu(II), Co(II), and Ni(II) using an optimized enrichment procedure: useful and alternative methodology for flame atomic absorption spectrometry", *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 18438-18450, 2015.

- [38] I. Gurram, M. V. S. Kavitha, M. V. Nagabhushnami B. Bonthagara, and D. N. Reddy, "Overview of validation, basic concepts and analytical method process validation", *Indo Am. J. P. Sci*, vol. 4, no. 06, pp. 1665-1680, 2017.
- [39] F. Raposo, and C. Ibelli-Bianco, "Performance parameters for analytical method validation: Controversies and discrepancies among numerous guidelines", *Trac-trend Anal Chem*, vol. 129, 115913, 2020.
- [40] I. Tavernis, M. de Loose, and E. V. Bockstaele, "Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance", *Trac-trend Anal Chem*, vol. 23, no. 8, pp. 535-552, 2004.
- [41] P. V. Preejith, C. S. Lim, A. Kishen, M. S. John and A. Asundi, "Total protein measurement using a fiber-optic evanescent wave-based biosensor", *Biotechnology Letters*, vol. 25, pp. 105-110, 2003.
- [42] F. Tokay and S. Bağdat, "Solid phase extraction and preconcentration of some metal ions using Schiff base immobilized silica gel followed by ICP-OES", *Int J Environ Anal Chem*, vol. 99, no. 15, pp. 1528-1539, 2019.