

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



**BAZI METAL İYONLARININ N,N'- bis(4-METOKSİSALİSİLİDEN)
ETİLENDİAMİN MODİFİYE SİLİKA JEL İLE
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ**

DOKTORA TEZİ

FEYZULLAH TOKAY

BALIKESİR, MAYIS - 2014

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



BAZI METAL İYONLARININ N,N'-bis(4-METOKSİSALİSİLİDEN)
ETİLENDİAMİN MODİFİYE SİLİKA JEL İLE
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

DOKTORA TEZİ

FEYZULLAH TOKAY

BALIKESİR, MAYIS - 2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

FEYZULLAH TOKAY tarafından hazırlanan “BAZI METAL İYONLARININ N-N’-bis(4-METOKSİSİLİDEN) ETİLENDİAMİN MODİFİYE SİLİKA JEL İLE ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 27.05.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Doç. Dr. Sema BAĞDAT



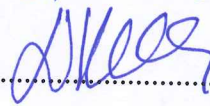
Üye

Prof. Dr. Hatice İsmet GÖKÇEL



Üye

Prof. Dr. Derya KARA FISHER



Üye

Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU



Üye

Doç. Dr. Belgin İZGİ



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi tarafından 2012/40 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**BAZI METAL İYONLARININ N,N'- bis(4-METOKSİSİLİSİLİDEN)
ETİLENDİAMİN MODİFİYE SİLİKA JEL İLE ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE
ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ
DOKTORA TEZİ
FEYZULLAH TOKAY
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. SEMA BAĞDAT)

BALIKESİR, MAYIS - 2014

Çalışma kapsamında, N,N'-bis(4-metoksisilisiliden) etilendiamin (MSE) Schiff bazı modifiye edilmiş silika jel (Si-MSE) ile Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının doğal su örneklerinden önderiştirilmesi için ekonomik, hızlı, doğruluğu ve kesinliği yüksek alternatif bir analitik yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir. Metal iyonlarının tayininde alevli atomik absorpsiyon (FAAS) kullanılmıştır.

Sentezlenen yeni sorbentin karakterizasyonu FT-IR ve XRD spektrometreleri kullanılarak yapılmıştır. Metal iyonlarının, Si-MSE üzerine sorpsiyonunda, pH, örnek akış hızı, örnek hacmi parametreleri, elüsyonunda ise elüsyon çözeltisinin akış hızı, derişimi ve hacmi parametreleri merkezi kompozit dizayn (CCD) yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyon ile elde edilen veriler, yanıt yüzey diyagramları (RSM) kullanılarak değerlendirilmiş ve söz konusu metal iyonlarının ortam pH'sı göz önüne alınarak, grup önderiştirmeye uygun olduğuna karar verilmiştir. Buna göre, Fe(III) ve Cr(III) iyonları pH=4,1-4,4, Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları pH=7,0, Mn(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları pH=5,0 ortamında grup önderiştirme işlemine tabi tutulmuştur. Geliştirilen yöntemde, önderiştirme katsayısı, Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için 200; Mn(II) ve Zn(II) iyonları için 100; Cr(III) iyonu için 71,4 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, CRM(Ontario göl suyu) ile kontrol edilmiş ve % 98,9-108,1 geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Yöntem, ayrıca, bilinen miktarda standart eklenmiş ve eklenmemiş doğal su örneklerine de uygulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER:Katı faz ekstraksiyonu, önderiştirme, merkezi kompozit dizayn optimizasyonu, yanıt yüzey metodolojisi, FAAS, doğal su örnekleri,

ABSTRACT

PRECONCENTRATION OF SOME METAL IONS WITH N,N'-bis(4-METHOXY-SALICYLIDENE) ETHYLENEDIAMINE MODIFIED SILICA GEL AND DETERMINATION BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER
PH.D THESIS
FEYZULLAH TOKAY
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. SEMA BAĞDAT)

BALIKESİR, MAY 2014

In this study, it was aimed to develop cheap, fast, accurate and precise alternative technique for preconcentration of Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) ions from natural water samples using N,N'-bis(4-metoksisalisiliden) etilendiamin (MSE) coated silica gel. Flame atomic absorption spectrometer (FAAS) was utilized for determination of metal ions.

New sorbent (Si-MSE) was characterized by using XRD and FT-IR spectrometers. pH, sample flow rate, sample volume parameters, in sorption step; and flow rate, concentration and volume of eluent parameters in elution step, were optimized for metal preconcentration on Si-MSE by central composite design (CCD) procedure. The data obtained in optimization procedure was evaluated response surface methodology (RSM) and considering the pH, it was decided to apply group preconcentration for certain metal ions. Accordingly, preconcentration was performed for Fe(III) and Cr(III) at pH=4.1-4.4; for Cu(II), Co(II) and Ni(II) at pH=7.0; for Mn(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) at pH=5.0. Preconcentration factor was achieved as 200 for Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) and Pb(II); 100 for Mn(II) and Zn(II) and 71.4 for Cr(III). Accuracy of the developed procedure was tested with CRM (Ontario lake water) and recoveries were between 98.9-109.1 %. The proposed procedures were also applied to spike and unspiked natural water samples.

KEYWORDS: Solid phase extraction, preconcentration, central composite design optimisation, response surface methodology, FAAS, natural water samples

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ.....	viii
SEMBOL LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 ÖNDERİŞTİRME	1
1.1.1 Buharlaştırma	2
1.1.2 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme	2
1.1.3 Flotasyon	3
1.1.4 Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu.....	4
1.1.5 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	5
1.1.6 Elektroanalitik Teknikler.....	5
1.1.7 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE).....	6
1.2 SİLİKA JEL	10
1.2.1 Silika Jelin Kimyasal Modifikasyonu	11
1.2.2 Silika Jelin Fiziksel Modifikasyonu	12
1.2.3 Silika Jelin Önderiştirme Amaçlı Analitik Uygulamaları	12
1.3 Schiff Bazları.....	17
1.4 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	20
1.5 Kemometri.....	22
1.5.1 Deneysel Dizayn.....	23
1.5.2 Merkezi Kompozit Dizayn	26
1.6 Analitik Ölçümlerin Değerlendirilmesi.....	30
1.6.1 Doğruluk.....	30
1.6.2 Kesinlik, Tekrarlanabilirlik ve Uyarlık	30
1.6.3 Duyarlık.....	31
1.6.4 Doğrusal Aralık (Dinamik Çalışma Aralığı).....	32
1.6.5 Özgüllük (<i>Specificity</i>) ve Seçicilik (<i>Selectivity</i>).....	33
1.6.6 Uyumluluk (<i>Ruggedness</i>) ve Sağlamlık (<i>Robustness</i>)	33
1.7 Çalışmanın İçeriği	34
2. ARAÇLAR VE YÖNTEM.....	35
2.1 Deneyselerde Kullanılan Cihazlar	35
2.2 Deneyselerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	38
2.2.1 Anyon ve Katyon Standart Çözeltilerinin Hazırlanması	40
2.2.2 N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)etilendiamin (MSE) Schiff Bazı	40
2.2.3 Standart Referans Madde ve Gerçek Örnekler	41
2.3 Silika Jelin Modifikasyonu ve Karakterizasyonu.....	42
2.3.1 Aktifleştirme.....	42
2.3.2 MSE ile Modifikasyon	42
2.3.3 Si-MSE'nin Karakterizasyonu	43
2.4 FAAS Çalışmaları	43

2.5	Si-MSE Kullanılarak Su Örneklerinden Metal İyonlarının Önderiştirilmesi	44
2.6	Batch Çalışmaları	44
2.6.1	Çalışma Çözeltisinin Derişiminin Belirlenmesi	44
2.6.2	Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi	45
2.6.3	Elüsyon Çözeltisinin Seçimi	45
2.7	Kolon Çalışmaları.....	46
2.7.1	Örnek Çözeltisi Akış Hızı	46
2.7.2	Elüsyon Çözeltisi Akış Hızı	46
2.7.3	Örnek Hacminin Etkisi.....	47
2.8	Merkezi Kompozit Dizayn Optimizasyonu.....	47
2.8.1	Sorpsiyon Parametrelerinin Optimizasyonu.....	48
2.8.2	Elüsyon Parametrelerinin Optimizasyonu.....	50
2.9	Optimum Önderiştirme Koşullarının Yanıt Yüzey Diyagramları (RSM) ile Değerlendirilmesi	53
2.10	Yabancı İyon Etkisi	53
2.11	Geliştirilen Yöntemin Sentetik Örneklere Uygulanması.....	53
2.12	Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı(LOD) ve Tayin Sınırının(LOQ) Belirlenmesi.....	54
2.13	Modifiye Sorbentin İyon Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi.....	54
2.14	Standart Referans Madde (CRM) Uygulamaları.....	54
2.15	Geliştirilen Yöntemin Doğal Su Örneklerine Uygulanması.....	55
3.	BULGULAR.....	56
3.1	Modifiye Silika Jelin Karakterizasyonu	56
3.1.1	FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	56
3.1.2	XRD Desenlerinin Değerlendirilmesi	58
3.1.3	Modifikasyon Süresinin Belirlenmesi	58
3.2	FAAS Çalışmaları ve Kalibrasyon Grafikleri	60
3.3	Batch Metodu ile Si-MSE Üzerine Sorpsiyon Çalışmaları	63
3.3.1	En Uygun Çalışma Çözeltisinin Derişiminin Belirlenmesi.....	63
3.3.2	Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi Çalışmaları	67
3.3.3	Elüsyon Çözeltilerinin Seçimi.....	70
3.4	Si-MSE ile Yapılan Kolon Metodu Çalışmaları.....	75
3.4.1	Örnek Akış Hızı.....	75
3.4.2	Elüsyon Çözeltisi Akış Hızı	78
3.4.3	Örnek Hacminin Etkisi ve Önderiştirme Katsayısının Belirlenmesi.....	81
3.5	Optimum Sorpsiyon-Elüsyon Koşullarının Merkezi Kompozit Dizayn Yöntemi ile Belirlenmesi	83
3.5.1	Metal İyonları için Optimizasyon Bulguları	84
3.6	Doğrulama Deneyleri	119
3.6.1	Önderiştirme Çalışmaları	121
3.7	Önderiştirme Yöntemi Kullanılarak Hazırlanan Kalibrasyon Grafikleri	122
3.8	Seçicilik Çalışmaları.....	124
3.9	Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı(LOD) ve Tayin Sınırı(LOQ)	128
3.10	Modifiye Sorbentin İyon Tutma Kapasitesi	129
3.11	Standart Referans Madde Uygulamaları	129
3.12	Gerçek Örnek Uygulamaları.....	131

3.13 Su Örneklerinin ICP-OES ile Analizi	133
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	136
5. KAYNAKLAR	146
6. EKLER.....	164
6.1 Verilerin Yüzey Yanıt Diyagramı ile Değerlendirilmesi	164
6.1.1 Sorpsiyon Parametrelerinin RSM ile Değerlendirilmesi.....	164
6.1.1.1 Fe(III) İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	164
6.1.1.2 Cu(II) İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	166
6.1.1.3 Mn(II) İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	168
6.1.1.4 Zn(II) İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	170
6.1.1.5 Ni(II) İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	172
6.1.1.6 Cr(III) için Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	174
6.1.1.7 Co(II) için Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	176
6.1.1.8 Cd(II) için Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	178
6.1.1.9 Pb(II) için Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	180
6.1.2 Elüsyon Parametrelerinin RSM ile Değerlendirilmesi	182
6.1.2.1 Fe(III) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	182
6.1.2.2 Cu(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	184
6.1.2.3 Mn(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	186
6.1.2.4 Zn(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	188
6.1.2.5 Ni(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	190
6.1.2.6 Cr(III) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	192
6.1.2.7 Co(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları,	194
6.1.2.8 Cd(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	196
6.1.2.9 Pb(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları	198

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Katı Faz Ekstraksiyonu Şematik Gösterimi.....	6
Şekil 1.2: Silika jel yüzeyinde bulunan hidroksil grupları; (a) tekli hidroksil grubu, (b) ikili (Geminal) hidroksil grubu, (c) üçlü hidroksil grubu	10
Şekil 1.3: Silika jelin yüzeyinde silanol gruplarının görünümü.....	11
Şekil 1.4: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	20
Şekil 1.5: Atomlaştırma sırasında gerçekleşen olaylar	21
Şekil 1.6: Kemometrinin kullanım alanları	22
Şekil 1.7: CCD'nin (a) iki faktörlü kare düzlem, (b) üç faktörlü küp görseli..	26
Şekil 1.8: Kalibrasyon grafiği örneği.....	32
Şekil 2.1: MSE Schiff bazının sentezi ve yapısal formülü.....	41
Şekil 3.1: MSE, silika jel ve modifiye sorbent Si-MSE' ye ait FT-IR spektrumları	57
Şekil 3.2: Aktif Silika jel ve Si-MSE'ye ait XRD pikleri	58
Şekil 3.3: 1×10^{-5} M MSE çözeltisine ait UV-GB spektrumu.....	59
Şekil 3.4: Modifikasyon süresinin tespitinde, MSE derişiminin zamana bağlı değişimi.....	60
Şekil 3.5: Absorbansın metal iyonu derişimine karşı değişimi grafiği	61
Şekil 3.6: Metal iyonu derişimlerinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafikleri	62
Şekil 3.7: Sorpsiyon veriminin metal iyonu miktarına bağlı olarak değişimi grafiği	65
Şekil 3.8: Önderiştirme üzerine pH etkisi	69
Şekil 3.9: Metal iyonları için elüsyon verimi-elüsyon reaktifi ilişkisini belirten grafikler	72
Şekil 3.10: Örnek çözeltisi akış hızının sorpsiyon üzerine etkisi.....	77
Şekil 3.11: Elüsyon çözeltisi akış hızının elüsyon üzerine etkisi.....	80
Şekil 3.12: Önderiştirme prosedürü uygulanarak hazırlanan kalibrasyon grafikleri	123
Şekil 6.1: Fe(III) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi	165
Şekil 6.2: Cu(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi.....	167
Şekil 6.3: Mn(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi.....	169
Şekil 6.4: Zn(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi.....	171
Şekil 6.5: Ni(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi	173
Şekil 6.6: Cr(III) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi	175
Şekil 6.7: Co(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi.....	177
Şekil 6.8: Cd(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi.....	179
Şekil 6.9: Pb(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi	181
Şekil 6.10: Fe(III) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi	183
Şekil 6.11: Cu(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi.....	185
Şekil 6.12: Mn(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi.....	187
Şekil 6.13: Zn(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi.....	189
Şekil 6.14: Ni(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi	191
Şekil 6.15: Cr(III) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi	193
Şekil 6.16: Co(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi.....	195

Şekil 6.17: Cd(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi.....	197
Şekil 6.18: Pb(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi	199

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Önderiştirme teknikleri	8
Tablo 1.2: Silika jel ile yapılan benzer önderiştirme çalışmaları	16
Tablo 1.3: Sıklıkla kullanılan deneysel dizayn yöntemleri [112-114]	25
Tablo 1.4: Üç faktörlü bir CCD' de α değerlerinin hesaplanması	27
Tablo 1.5: Üç faktörlü deneysel dizayn	28
Tablo 2.1: FAAS çalışma koşulları	36
Tablo 2.2: ICP-OES Çalışma Koşulları	37
Tablo 2.3: Modifikasyon, pH ve elüsyon işlemlerinde kullanılan kimyasallar	38
Tablo 2.4: Stok metal çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar	39
Tablo 2.5: Tolerans limitlerinin belirlenmesinde kullanılan iyonlar ve tuzları	39
Tablo 2.6: Stok çözeltilerin hazırlanması	40
Tablo 2.7: Metal iyonlarının analitik çalışma amaçlı kullanılan derişim aralıkları	43
Tablo 2.8: Metal iyonlarının optimizasyonu yapılacak parametreler ve merkez değerleri	48
Tablo 2.9: Sorpsiyon parametrelerine ait kod ve seviye değerleri	49
Tablo 2.10: Deneysel dizayn tablosu	50
Tablo 2.11: Elüsyon parametrelerine ait kod ve seviye değerleri	51
Tablo 2.12: Faktörler ve kod değerleri kullanılarak oluşturulan D matrisi	52
Tablo 3.1: Metal iyonu çözeltilerinin derişimleri ve FAAS ile alınan sinyaller	61
Tablo 3.2: En uygun çalışma çözeltilisinin derişiminin belirlenmesi çalışmasına ait deneysel veriler	64
Tablo 3.3: Metal iyonlarının sorpsiyon verimi üzerinde pH etkisi (N=3)	68
Tablo 3.4: CCD optimizasyonu için pH değerleri	70
Tablo 3.5: Metal iyonlarının elüsyonu için kullanılan reaktifler ve elde edilen % elüsyon verimleri	71
Tablo 3.6: Metal iyonları için akış hızının sorpsiyon üzerine etkisi (N=3)	76
Tablo 3.7: CCD optimizasyonu için örnek çözeltisi akış hızı değerleri	78
Tablo 3.8: Metal iyonları için elüent akış hızının desorpsiyon üzerine etkisi (N=3)	79
Tablo 3.9: CCD optimizasyonu için elüsyon çözeltisi akış hızı değerleri	81
Tablo 3.10: Örnek hacmine bağlı metal iyonlarına ait sorpsiyon veriminin izlenmesi ve önderiştirme katsayısı	82
Tablo 3.11: Fe(III) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları	85
Tablo 3.12: Cu(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları	87
Tablo 3.13: Mn(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları	89
Tablo 3.14: Zn(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları	91

Tablo 3.15: Ni(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları	93
Tablo 3.16: Cr(III) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları	95
Tablo 3.17: Co(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları	97
Tablo 3.18: Cd(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları	99
Tablo 3.19: Pb(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları	101
Tablo 3.20: Sorpsiyon için yapılan merkezi kompozit dizayn deneylerinden elde edilen <i>b</i> değerleri.....	104
Tablo 3.21: Elüsyon için yapılan merkezi kompozit dizayn deneylerinden elde edilen <i>b</i> değerleri.....	105
Tablo 3.22: Fe(III) iyonları için elde edilen <i>y</i> denklemleri ve türevleri.....	107
Tablo 3.23: Cu(II) iyonları için elde edilen <i>y</i> denklemleri ve türevleri.....	108
Tablo 3.24: Mn(II) iyonları için elde edilen <i>y</i> denklemleri ve türevleri.....	109
Tablo 3.25: Zn(II) iyonları için elde edilen <i>y</i> denklemleri ve türevleri.....	110
Tablo 3.26: Ni(II) iyonları için elde edilen <i>y</i> denklemleri ve türevleri.....	111
Tablo 3.27: Cr(III) iyonları için elde edilen <i>y</i> denklemleri ve türevleri.....	112
Tablo 3.28: Co(II) iyonları için elde edilen <i>y</i> denklemleri ve türevleri.....	113
Tablo 3.29: Cd(II) iyonları için elde edilen <i>y</i> denklemleri ve türevleri.....	114
Tablo 3.30: Pb(II) iyonları için elde edilen <i>y</i> denklemleri ve türevleri.....	115
Tablo 3.31: Si-MSE üzerinde metal iyonlarının optimum önderiştirme koşulları	117
Tablo 3.32: Optimum önderiştirme koşullarında yapılan doğrulama deneyleri (N=10).....	120
Tablo 3.33: Grup önderiştirme ön çalışması.....	122
Tablo 3.34: Önderiştirme yöntemi ve direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon eşitlikleri.....	124
Tablo 3.35: Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) ve Cr(III) iyonlarının sorpsiyonuna matriks iyonlarının etkisi.....	125
Tablo 3.36: Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sorpsiyonuna matriks iyonlarının etkisi	127
Tablo 3.37: Geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ sınırları	128
Tablo 3.38: Si-MSE'nin metal iyonu kapasitesi.....	129
Tablo 3.39: Ontario Göl suyu analiz sonuçları	130
Tablo 3.40: ICP çoklu element standardı analiz sonuçları	131
Tablo 3.41: Su örneklerinde metal iyonlarının tayini ve geri kazanım değerleri (N=3)	132
Tablo 3.42: Su örneklerinin ICP-OES analiz sonuçları (N=3)	134
Tablo 3.43: Deneysel <i>t</i> ve <i>F</i> değerleri.....	134
Tablo 4.1: Fe(III) ve Cr(III) için literatürde yer alan silika jel bazlı sorbentler ile yapılmış önderiştirme çalışmaları	142
Tablo 4.2: Mn(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) için literatürde yer alan silika jel bazlı sorbentler ile yapılmış önderiştirme çalışmaları	143
Tablo 4.3: Cu(II), Co(II) ve Ni(II) için literatürde yer alan silika jel bazlı sorbentler ile yapılmış önderiştirme çalışmaları	144

SEMBOL LİSTESİ

SPE	:	Katı faz ekstraksiyonu
MSE	:	[N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-etilendiamin]
Si-MSE	:	Modifiye silika jel
CCD	:	Merkezi kompozit dizayn
RSM	:	Yanıt yüzey metodu
CRM	:	Sertifikalı standart referans madde
AAS	:	Atomik absorpsiyon spektrometresi
FAAS	:	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
FT-IR	:	Fourier transform infrared spektrometresi
XRD	:	X-ray difraktometresi
UV-GB	:	Ultraviyole-görünür bölge spektrometresi
¹H NMR	:	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³C NMR	:	¹³ C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
LC-MS	:	Sıvı Kromatografisi Kütle Spektroskopisi
ICP	:	İndüktif eşleşmiş plazma
HPLC	:	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
RSD	:	Bağıl standart sapma
ICP-OES	:	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi

ÖNSÖZ

Çalışmamın doktora tezi olarak seçiminde, araştırma ve deneylerin yürütülmesinde, bilgi ve önerileriyle bana rehberlik eden, karışlaştığım problemlerin çözümünde bilimsel desteğini esirgemeyen, tez danışmanım ve değerli hocam Doç. Dr. Sema BAĞDAT'a hoşgörü ve sabrından dolayı saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin yürütülmesi sırasında ve laboratuvar çalışmalarında karışlaştığım problemler ile ilgili bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Derya KARA FISHER ve Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAHAN ve Devran UYSAL'a yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmaların yürütülmesinde, maddi destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine ve gerekli ekipmanı sağlayan Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü çalışanları ve yöneticilerine teşekkür ederim. Ayrıca, Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında, desteklerini her zaman yanımda hissettiğim değerli arkadaşlarım Ferit KARANFİL, Dr. Eda KÖSE BARAN, Murat KOLUMAN ve Ebru ULUTAŞ'e teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım sırasında, maddi ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim annem Nuray TOKAY ve babam Mustafa TOKAY'a sonsuz teşekkürler.

Tez dönemim boyunca gösterdiği sabır ve hoşgörü için değerli hayat arkadaşım, eşim Esra TOKAY'a desteğinden dolayı şükranlarımı sunarım.

Son olarak, bu çalışmayı biricik oğlum Kerem TOKAY'a ithaf ediyorum.

1. GİRİŞ

İnsan yaşamı ve çevreye olan etkileri sebebi ile eser metal tayini analitik kimyacıların en önemli hedeflerinden biri haline gelmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde, bilim insanlarının çevresel, biyolojik ve klinik örneklerde ng/L düzeyindeki eser metal tayini üzerinde yoğunlaştıkları görülmektedir.

Kobalt, nikel, bakır, demir, mangan ve çinko gibi elementler, insan gelişimi ve metabolik faaliyetlerin devamı açısından esansiyel elementlerdir. Ancak, fazla alınmaları durumunda metabolizma üzerinde toksik etkiye sahip olurlar.

Ağır metal kirlilikleri endüstrinin yoğun olduğu bölgelerde hızla büyüyen problemler arasında yer almaktadır. Kurşun, cıva, bakır, kadmiyum gibi toksik metaller içeren ve gelişigüzel doğaya bırakılan endüstriyel ve tarımsal atıklar ekosistem ve insan sağlığı açısından büyük tehdit oluşturmakta ve günden güne gelişen modern teknoloji ile bu tehdit katlanarak artmaktadır.

Bugünün enstrümantal cihazları göz önüne alındığında, eser metallerin tayinin başarıyla yapıldığı görülmektedir. Ancak, tayini yapılacak elementin çok düşük düzeyde olması ve matriks etkisinin giderilmesinin gerekli olduğu bazı durumlarda, örnek herhangi bir işleme tabi tutulmadan (çözünürleştirme veya seyreltme gibi) ölçümün yapılması mümkün değildir. Bu sebeple, eser düzeydeki metallerin yüksek doğruluk ve kesinlikle tayininin yapılabilmesi için bir önderiştirme veya ayırma basamağının kullanılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

1.1 ÖNDERİŞTİRME

Önderiştirme diğer bir ismi ile *zenginleştirme*, bir analitin orijinal matriksindeki oranının artırılması ve bu analitin tayini için uygun ve yeni bir matrikse alınmasını belirten genel bir tanımlamadır. Analiz sırasında uygulanan önderiştirme işlemi sayesinde gözlenebilirlik sınırı (LOD) düşer, duyarlılık artar ve yüksek doğrulukta sonuçlar elde edilir.

Önderiştirme teknikleri, fiziksel, fiziko-kimyasal ve kimyasal gibi farklı temellere dayanmaktadır. Analitik kimyada, buharlaştırma (*volatilization*), çöktürme (*precipitation*), birlikte çöktürme (*co-precipitation*), flotasyon (*flotation*), sıvı sıvı ekstraksiyonu (*liquid-liquid extraction*), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (*cloud point extraction*), elektro analitik teknikler vesorpsiyon (*sorption*) sıklıkla kullanılan önderiştirme teknikleri arasında yer almaktadır.

1.1.1 Buharlaştırma

Buharlaştırma, çözgenin uzaklaştırılarak analitin zenginleştirildiği en basit analit önderiştirme tekniğidir. Geniş kullanım alanı, hızlı ve basit olması yöntemin avantajları arasındadır. Buharlaştırma ile önderiştirme tekniği, su, asit ve organik çözgenlerde eser bileşenlerin tayininde sıklıkla kullanılır. Yöntemde, matriks küçük bir hacme veya kuruluğa kadar buharlaştır ve uygun bir tayin tekniği ile analit miktarı belirlenir.

Boutron ve Martin'in yapmış olduğu çalışmada, kar örneklerinde Na, Mg, K, Ca, Fe, Al, Mn, Pb, Cd, Cu, Zn ve Ag için önderiştirme için buharlaştırma yöntemini kullanmışlardır [1].

Eser metallerin uçucu formlarının çözelti ortamından ayrılması veya elementlerin, buharlaştırma sırasında kullanılan malzeme yüzeyine sorpsiyon gibi problemler yöntemin dezavantajlarıdır.

1.1.2 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Çöktürme, ayırma ve önderiştirme işlemlerinde kullanılan en eski tekniklerden birisidir. Çöktürme ile ayırma tekniğinde, çözelti ortamına reaktifler eklenerek analit ile çözünmeyen türler oluşturulur ve analit çöktürülerek çözelti ortamından ayrılır. Birlikte çöktürme işleminde ise, analit toplayıcı (*collector*) üzerine adsorbe edilerek çöktürülür. Çöktürme ve birlikte çöktürme ile önderiştirme işlemlerinde, metal hidroksitler, elementel sülfür, metal oksitler gibi inorganik çöktürücüler, 8-hidroksikinolin, kupferon, tiyosiyonat, bütül ksantat, tetrahidrofurfuril

ksantat, fenolftaleyn ve β -diketonlar gibi organik çöktürücülerin kullanıldığı raporlanmıştır [2, 3].

Feist ve Mikula, patates, havuç ve bezelye gibi sebze örneklerindeeser düzeydeki Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının önderiştirilmesi amacıyla 8-hidroksikinolin reaktifini kullanmışlardır. Örneklerin metal iyonlarının tayini, indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile yapılmıştır. Yöntemin dedeksiyon limiti, Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla, 0,31; 2,9; 1,4; 3,2 ve 1,2 $\mu\text{g/L}$ olarak raporlanmıştır. Yöntemin önderiştirme faktörü, her bir metal iyon için 60 olarak belirlenmiştir [4]. Deniz suyu ile yapılan benzer bir çalışmada, Fe(III), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II) ve Pb(II) hidroksit ve sülfidleri şeklinde ayrı ayrı çöktürülerek portatif X-Ray floresans spektrometresi (XRF) ile tayin edilmişlerdir. Gözlenebilme sınırlarının, hidroksit ile çöktürmede 1,31-7,84 $\mu\text{g/L}$ ve sülfid ile çöktürmede 1,94-11,0 $\mu\text{g/L}$ arasında olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak yöntemin saha çalışmaları için uygun olduğu sonucuna varılmıştır [5].

1.1.3 Flotasyon

Flotasyon veya *yüzdürme* ile önderiştirme tekniği madenlerde değerli elementlerin ayrılması amaçlı kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonraki analitik uygulamalarda, zararlı bileşenlerin, mikroorganizmaların, süspanse katıların içme suyu ve deniz suyundan uzaklaştırılması amacıyla da kullanıldığı görülmektedir. Flotasyon işleminde, analit, 2-naftol, ditiyokarbomat gibi hidrofobik reaktifler ile süspanse bileşikler oluşturur. Sodyum dodesil sülfat (SDS) veya oktadesilamin (ODA) gibi yüzey aktif madde içeren ortamdan hava geçirilerek oluşan baloncuklara tutunan süspanسیون, çözelti yüzeyine taşınır ve ayrılması sağlanır [2, 6]. Stafilov ve grubu, alçıtaşı (jips) ve dolomit örneklerinde Ag, Cd, Cr, Mn, Tl ve Zn iyonlarının FAAS ile tayini öncesinde yüksek matriks etkisinin (Ca ve Mg) giderilmesi için flotasyon ile önderiştirme tekniğini kullanılmışlardır. Flotasyon toplayıcı olarak demir(III) heksametilenditiyokarbomat, $\text{Fe}(\text{HMDTC})_3$ ve yüzey aktif olarak SDS kullanılmıştır [7].

1.1.4 Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı sıvı ekstraksiyonu, sıklıkla kullanılan bir ayırma ve önderiştirme tekniğidir. Yöntemin uygulanışında, analitin birbirine karışmayan iki sıvı arasında çözünürlük farkından dolayı dağılımından yararlanır. Genel olarak, fazlardan biri su iken diğeri organik çözügendir. Denge konumunda, fazların içerdiği analit derişimlerinin oranı, ilk derişimden bağımsız olarak sabit bir değere ulaşır. Bu sabit değere *dağılım katsayısı* adı verilir;

$$K_D = \frac{C_{organik}}{C_{su}} \quad (1.1)$$

Burada K_D , dağılım katsayısı, $C_{organik}$ ve C_{su} , organik ve sulu fazların içinde dağılmış analitin denge derişimidir [3].

Ekstraksiyon veriminin artırılması amacıyla taç eterler, tribütil fosfat (TBP), sodyum dietil ditiyokarbomat (NaDDTC), 8-hidroksikinolin, dimetil glioksim, di-2-etil heksil fosforik asit ve çeşitli Schiff bazları şelatlaştırıcı reaktifler olarak kullanılmıştır [8-11]. Bağdat ve grubunun yenilebilir sıvı yağlarda metal tayini amaçlı geliştirdikleri yöntemler incelendiğinde, Fe, Cu, Zn ve Ni katyonlarının yağ fazından, sulu faza ekstrakte edilerek ayrıldığı ve derişimlerininalevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edildiği görülmüştür. Ekstraksiyonda şelatlaştırıcı reaktif olarak, sudaki çözünürlüğü ve kompleksleşme yeteneği yüksek Schiff bazları kullanılmıştır [9,12, 13]. Bir Rus çalışma grubunun raporladığı çalışmada, radyoaktif atıklardan, asidik ortamda sezyum, stronsiyum, lantanit ve aktinitlerin ekstraksiyonu için bir yöntem sunulmuştur. Ekstraksiyon işlemi feniltriflorometil sülfon ortamında klorinlenmiş kobalt dikarbolit, karbamoilmetil fosfin oksit ve polietilen glikol karışımı kullanılarak yapılmıştır [14].

Ekstraksiyon işlemi hızlı ve basittir. Ancak yüksek oranda toksik organik çözügen kullanımı yöntemin en büyük dezavantajıdır. Gelişen teknoloji bu dezavantajı pozitif yönde değiştirmiş ve sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi minyatürize edilmiştir. Daha ucuz ve çözügen kullanımının daha az olduğu *tek damla mikroekstraksiyonu*, *sıvı faz mikroekstraksiyonu* ve *mikro poröz membran mikroekstraksiyonu* gibi yeni örnek hazırlama teknikleri geliştirilmiştir [15, 16].

1.1.5 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Triton X-100 ve TritonX-114 gibi iyonik olmayan yüzey aktif maddeler sulu çözeltilerde miseller oluştururlar ve bu miseller *bulutlanma noktası sıcaklığı* da denilen uygun sıcaklığa ulaştıklarında çözelti ortamında ayrı bir faz meydana getirirler. Sulu çözelti ortamında bulunan metal iyonları uygun bir reaktif ile düşük çözünürlüklü komplekslere dönüştürüldüğünde, daha küçük hacimli bu yüzey aktif maddenin bulunduğu faz içerisine toplanabilirler. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu adı verilen bu önderiştirme tekniği, yüksek önderiştirme faktörü, birçok analit için yüksek kapasitesi ve düşük maliyeti sebebiyle uygulama alanı oldukça fazladır [17].

Raporlanan bir çalışmada, su ve besin örneklerinde Co(II) eser metalinin FAAS ile tayini öncesinde Triton X-114 yüzey aktif maddesi ve 4-metoksi-2-sülfobenzendiazoaminoazo-benzen (MOSDAA) şelatlaştırıcısı kullanılarak 80 °C'de bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemin, gözlenebilme sınırının 0,47 ng/mL ve zenginleştirme faktörünün 19 olduğu bildirilmiştir [18].

1.1.6 Elektroanalitik Teknikler

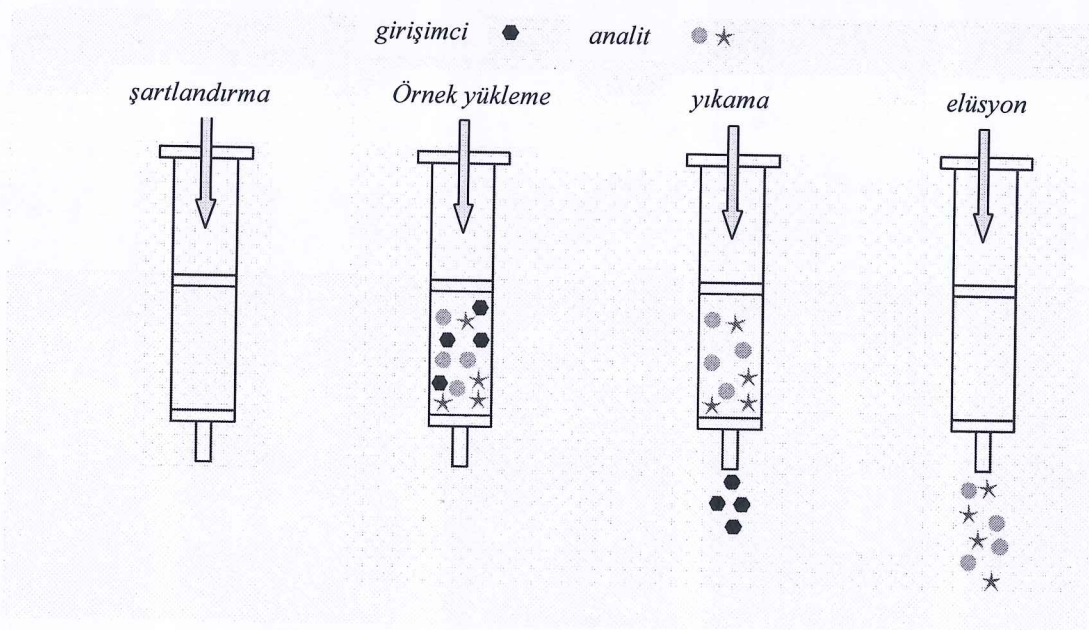
Elektrokimyasal önderiştirme teknikleri, doğal ve endüstriyel örneklerin analizinde sıklıkla kullanılmaktadır. Kimyasal reaktiflere bağımlılığının az olması, tekniklerin laboratuarlarda kullanımını kolaylaştırmaktadır [3].

Elektrodepozisyon (*electrodeposition*) [19], sementasyon (*cementation*) [20], elektroçözünürleştirme (*electrodissolution*) [21], elektrodializ (*electrodialysis*) [22], elektro osmoz (*electroosmosis*) [23], elektroforez (*electrophoresis*) [24], elektrodifüzyon (*electrodifffusion*) [25] literatürde sıklıkla kullanılan elektrokimyasal önderiştirme teknikleridir.

Elektroanalitik önderiştirme tekniklerinin, örnek matriksinden ciddi ölçüde etkilenmesi ve uygulama konusunda uzmanlaşmış kişilere ihtiyaç duyulması sebebiyle rutin analizlerde kullanılabilirliği oldukça sınırlıdır.

1.1.7 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

SPE, analitin biri sabit diğeri hareketli olan iki faz arasında dağılımı üzerine kurulmuş olan bir ayırma tekniğidir. Burada hareketli faz analitin içerisinde bulunduğu matriks, katı faz ise üzerine analitin tutunmasının kolaylaştırıldığı bir grubu ihtiva eden sorbenttir. SPE, herhangi bir analitin, saflaştırılması ve önderiştirilmesi amacıyla kullanılabilir. Yöntem, basit olarak, sıvı örneğin kolon, kartuş, tüp veya disk üzerinden geçirilerek analitin sorbent üzerine tutturulması ve sonrasında bir elüsyon çözeltisiyle elüe edilmesine dayanır.



Şekil 1.1: Katı Faz Ekstraksiyonu Şematik Gösterimi

SPE tekniği, sıvı-sıvı ekstraksiyon ile kıyaslandığında daha yeni bir uygulamadır. Ancak, yüksek önderiştirme faktörü, düşük çözügen kullanımı, ucuzluğu ve zamandan tasarrufu, on-line veya off-line olarak tayine olanak sağlaması, SPE'nin diğer önderiştirme tekniklerine göre daha çok tercih edilmesini sağlamaktadır [26,27].

Katı faz ekstraksiyonunda kullanılacak olan bir sorbentin aşağıdaki özellikleri taşınması beklenmektedir:

- Birçok analit için geniş pH aralığında çalışabilmesi,
- Hızlı ve kantitatif elüsyon ve sorpsiyona olanak sağlaması,
- Yüksek kapasiteye sahip olması,

- Rejenerasyonunun ve erişebilirliğinin kolay olması

Katı faz ekstraksiyonu ile ilgili raporlanan çalışmalar incelendiğinde, eser düzeydeki metal iyonlarının önderiştirilmesinde silika jel [28], alümina [29], polistiren divinil benzen reçineleri [30], poliakrilat polimerleri [31], karbon nano tüpler [32], aktif karbon [4] ve selüloz [33] gibi organik ve inorganik bazlı sorbentlerin kullanıldığı görülmüştür.

Ezoddin ve grubunun, destek maddesi olarak alümina kullandıkları çalışmada, su ve bitki örneklerinde, FAAS ile Cd ve Pb tayini için yeni bir önderiştirme işlemi sunulmuştur. Uygulamada, nano boyuttaki alümina, SDS ve 1-(2-piridilazo)-2-naftol kullanılarak modifiye edilmiştir. Modifiye katı fazın sorpsiyon kapasitesinin Cd ve Pb için sırasıyla 11,1 ve 16,4 mg/g ve önderiştirme faktörünün 500 olduğu belirtilmiştir [34]. Cd iyonlarının önderiştirilmesi için yapılan benzer başka bir çalışmada, Afkhami ve grubu, nano alümina parçacıklarını SDS ve 3-(4-klorobenzilidenamino)-2-tiyoksotiyoozoadin-4-on Scihff bazı kullanarak modifiye etmişlerdir. Elüsyon için 2 mol/L HNO₃ çözeltisinin kullanıldığı yöntemde metal tayini FAAS ile yapılmıştır. Geliştirilen metot, su, besin maddeleri ve biyolojik örneklerde başarıyla uygulanmıştır. Yöntemin, dedeksiyon limiti 0,14 mg/L, önderiştirme faktörü 75 ve katı fazın sorpsiyon kapasitesi 4.90 mg/g olarak raporlanmıştır [35].

Saçmacı ve grubu, poly-2-(5-metilizosaksozol) metakrilamit-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit-ko-divinilbenzen reçinesini sentezleyerek su ve besin maddelerinde Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi yapmışlardır. Çalışmada sorpsiyon üzerinde etkili olan, pH, sorbent miktarı, örnek hacmi ve girişimci iyon etkileri gibi parametreler incelenmiştir. Cr iyonlarının tayini için FAAS kullanılan çalışmada, önderiştirme faktörü 200, dedeksiyon limiti 0,01 µg/L ve adsorpsiyon kapasitesi 34,3 mg/g olarak raporlanmıştır [36].

Tablo 1.1' de organik ve inorganik sorbentler kullanılarak yapılmış önderiştirme çalışmalarına ait özetliteratür bilgileri sunulmuştur.

Tablo 1.1: Önderiştirme teknikleri

Katı Destek	Modifiye Edici Reaktif	Matrix	Analit	Elüsyon Çözeltilisi	Tayin Tekniği	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	PF	Kapasite	Ref
Al_2O_3	Polipropilen oyuk fiber	Su	Cu(II) Mn(II) Ni(II)	2,5 M HCl	ICP-OES	Cu(II) 0,88 Mn(II) 0,61 Ni(II) 0,38	10	Cu(II) 6,6 Mn(II) 8,7 Ni(II) 13,3	[37]
Stiren divinil benzen	4-(5'bromo-2'-tiazolilazo) orsinol	Atık Su	Co(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II)	1,0 M HNO_3	ICP-MS	Co(II) 0,0024 Cd(II) 0,014 Pb(II) 0,010 Ni(II) 0,011 Cu(II) 0,35	-	-	[38]
Aktif Karbon	N, N'-bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin	Su	Cu(II)	0,1 M EDTA	FAAS	13,3	250	26,98 mg/g	[39]
Dowex	1-feniltiyosemikarbazit	Su ve besin maddeleri	Cu(II), Pb(II), Fe(III)	2 M HCl	FAAS	Cu(II) 0,64 Pb(II) 0,55 Fe(III) 0,82	62,5	Cu(II) 7,8 Pb(II) 6,5 Fe(III) 8,3	[40]
Selüloz nitrat membran	Amonyum pirolidin ditiyokarboamat	Su, besin maddeleri ve biyolojik örnekler	Ni(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Pb(II),	1,0 M HNO_3	FAAS	Ni(II) 55 Cd(II) 1,1 Cu(II) 33 Co(II) 10 Pb(II) 31	125-175	-	[41]
Manyetik Nano Parçacık	3-(trimetoksisilil)-1-propaniol (kaplama) 2-amino-5-merkaptotiazol (modifiye edici)	Su	Ag(I) Cd(II) Cu(II) Zn(II)	1 M HCl + %4 (h/a) tiyoüre	ICP-OES	Ag(I) 0,12 Cd(II) 0,12 Cu(II) 0,13 Zn(II) 0,11	170-194	Ag(I) 10,4 Cd(II) 4,7 Cu(II) 3,8 Zn(II) 5,3	[42]

Tablo 1.1(Devamı)Önderiştirme teknikleri

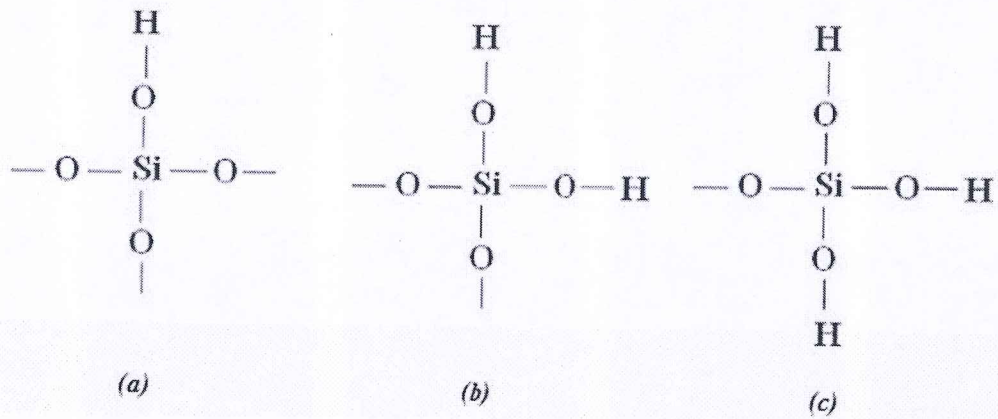
Katı Destek	Modifiye Edici Reaktif	Matrix	Analit	Elüsyon Çözültüsü	Tayin Tekniği	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	PF	Kapasite	Ref
Çok duvarlı karbon nanotüp	-	Su ve besin maddeleri	Fe(III), Cu(II), Mn(II), Pb(II)	1,0 M HNO ₃ (aseton içinde)	FAAS	Fe(III) 4,9 Cu(II) 6,5 Mn(II) 3,5 Pb(II) 8,0	20	-	[44]
			Cr(III), Fe(III)	1,0 M HNO ₃	FAAS	Cr(III) 4,08 Fe(III) 2,12	-	-	[45]
Tek duvarlı karbon nanotüp	8-hidroksi-2-kinolin karbosaldehit	Su	Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), Mn(II), Ni(II)	1,0 M HNO ₃	FAAS	Cd(II) 0,14 Co(II) 0,70 Cu(II) 0,35, Pb(II) 2,92 Mn(II) 0,26 Ni(II) 0,72	20,2-27,6	65,4-212 $\mu\text{mol/g}$	[30]

PF: Önderiştirme Katsayısı (*preconcentration factor*)

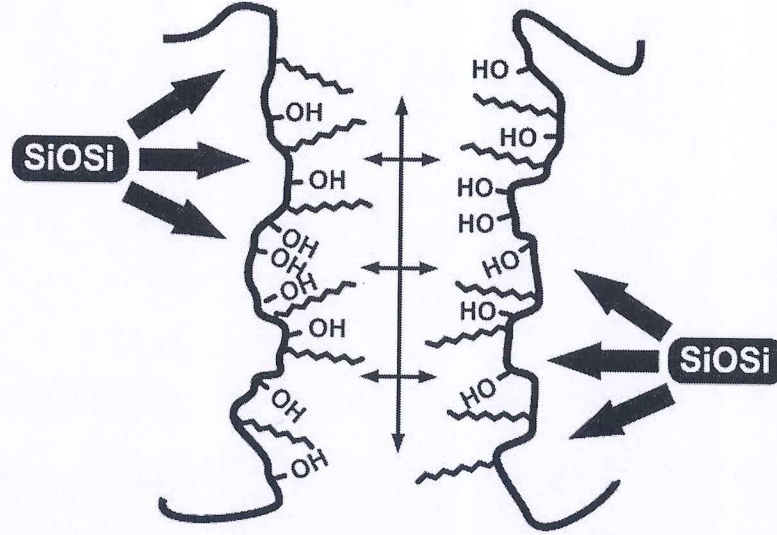
1.2 SİLİKA JEL

Katı faz ekstraksiyonu ile ilgili raporlanan çalışmalar incelendiğinde, katı faz olarak %90 oranında silika jelin kullanıldığı görülmektedir. %10'luk grubu ise alümina, aktif karbon ve sentetik polimerler oluşturmaktadır.

Amorf ve gözenekli yapıya sahip silika jel, yeryüzünde en çok bulunan silisyum ve oksijenden oluşan silikanın (SiO_2) hidratlaşmış formudur. Silika jel, sıcaklık ve basınç değişikliği gibi durumlarda veya farklı çözücüler içerisinde büzülme ve şişmeye karşı dayanıklı bir yapıya sahip olmasının yanında, düşük maliyeti, rejenerasyonunun kolaylığı, sahip olduğu hidroksil grupları sayesinde fonksiyonel gruplar ile kolaylıkla modifiye edilebilirliği gibi sebeplerle önderiştirme çalışmalarında tercih edilmektedir. SPE amaçlı kullanılan silika jelin genel formülü $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Yapıda bulunan su molekülleri, silanol gruplarını oluşturmaktadır ve bu polar gruplar sayesinde silika jel yüzeyi kolaylıkla modifiye edilebilmektedir. Şekil 1.2'de silika jel yüzeyinde bulunan 3 farklı silanol grubu ve Şekil 1.3'de bu silanol gruplarının silika jel üzerindeki görünümleri yer almaktadır.



Şekil 1.2: Silika jel yüzeyinde bulunan hidroksil grupları; (a) tekli hidroksil grubu, (b) ikili (Geminal) hidroksil grubu, (c) üçlü hidroksil grubu



Şekil 1.3: Silika jelin yüzeyinde silanol gruplarının görünümü

Tekli, *Geminal* ve üçlü hidroksil grupları, silika jel yüzeyinde, sırasıyla üçlü, ikili ve tekli siloksan (Si-O-Si) ile yer alır.

Önderiştirme çalışmalarında, destek maddesi olarak kullanılan silika jel, *kimyasal* ve *fiziksel* olarak iki farklı şekilde modifiye edilebilmektedir [24-26].

1.2.1 Silika Jelin Kimyasal Modifikasyonu

Silika jelin kimyasal modifikasyonu iki farklı yolla yapılabilmektedir:

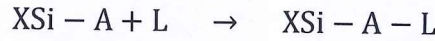
- i) Silika jel üzerindeki silanol grupları, silanlayıcı bir reaktif kullanılarak daha uygun bağlanma yüzeyi elde edilir. Daha sonra bu silanlanmış olan silika jel, şelatlaştırıcı bir reaktif kullanılarak modifiye edilir. İzlenilen yol şu şekilde özetlenebilir:



A; silanlayıcı reaktifin fonksiyonel grubu,

L; şelatlaştırıcı reaktif

- ii) İlk yöntemden farklı olarak, silanlayıcı grup önce şelatlaştırıcı reaktif ile bağlanır ve sonrasında silika jel bu fonksiyonel grup ile modifiye edilir.



A: silanlayıcı reaktifin fonksiyonel grubu,

L: şelatlaştırıcı reaktif

Silanlayıcı reaktifler, oluşan Si-O bağı sayesinde sentezlenen katı desteğin termal açıdan daha kararlı olmasını sağlamaktadır [47].

1.2.2 Silika Jelin Fiziksel Modifikasyonu

HNO₃ veya HCl asit ile yıkama yapılarak, alkali metaller, kalsiyum ve magnezyum gibi kirliliklerden temizlenen silika jel aktifleştirilmiş olmaktadır. Daha sonra, silika jelin fiziksel modifikasyonu, şelatlaştırıcı reaktif ile uygun çözen ortamında belli bir süre karıştırılması ile gerçekleştirilir. İşlem sona erdiğinde, çözen ortamdan uzaklaştırılır ve modifiye sorbent oda sıcaklığında kurutulur. Raporlanan çalışmalar incelendiğinde, fiziksel olarak modifiye edilmiş silika jelin, emdirilmiş (*impregnated*), kaplanmış (*coated*), yüklü (*loaded*) silika jel olarak farklı şekillerde ifade edildiği görülmüştür [26].

1.2.3 Silika Jelin Önderiştirme Amaçlı Analitik Uygulamaları

Modifiye edilmiş silika jel, çeşitli matrislerde, metallerin ayrılması ve önderiştirilmesinde *batch* veya kolon metodu kullanılarak farklı uygulama alanları bulmaktadır.

N, N'-bis(salisiliden) fenilen-1,3-diamin Schiff bazının silika jel üzerine fiziksel bağlanması ile elde edilen sorbent ile yapılan bir çalışmada, Cd(II), Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) iyonlarının doğal su örneklerinde önderiştirilmesi amaçlanmıştır. Tayin tekniği olarak FAAS kullanılan yöntemde, önderiştirmeye pH, örnek hacmi, silika jel miktarı ve eluent hacmi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Söz konusu metaller için gözlenebilir sınırlarının 3 ve 5 ng/L aralığında değiştiği raporlanmıştır [49]. Khorrami ve grubu, 2,2'-[1,6-hekzandil bis (nitriloetiliden)]bis-1-naftol(HDN)

kullanarak C-18 silika disklerini modifiye etmişlerdir. Çevresel örneklerde Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Ni(II) tayini için geliştirilen yöntemde, 10 mL 0,01 M HNO₃ ile elüe edilen örneklerdeki metal miktarı ICP-OES ile tayin edilmiştir. Yöntemin önderiştirme katsayısı her bir metal için 100 olarak belirlenmiştir. Modifiye disklerin maksimum iyon kapasitesi, Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Ni(II) için sırasıyla 60±3, 130±2, 120±3 ve 46±4 olarak raporlanmıştır. Alternatif bir SPE yöntemi olarak sunulan çalışma, Caspian deniz suyu ve Chalous nehir suyuna uygulanmıştır[50]. Silika jelin, Schiff bazı kullanılarak modifiye edildiği bir başka çalışmada, şelatlaştırıcı reaktif olarak N,N'-bis-(α -metilsalisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propandiimin (SBTD) kullanılmıştır. 4 saat süre ile HCl kullanılarak yıkanan ve aktifleştirilen silika jel, SBTD ile karıştırılarak (9:1 a/a) aseton ortamında 8 saat çalkalanmıştır. Çözücü olarak kullanılan aseton, ortamdan uçurularak uzaklaştırılmıştır. Kolon metodunun kullanıldığı çalışmada, Cr(VI) varlığında Cr(III) tayini amaçlanmıştır. Sorpsiyon ve elüsyon üzerine, pH, akış hızı, örnek hacmi, sorbent miktarı, eluent cinsi /derişimi ve yabancı iyon etkisi gibi parametreler model çözeltiler kullanılarak incelenmiş ve çözeltilerin Cr(III) içerikleri grafit fırınlı AAS (GF-AAS) kullanılarak tayin edilmiştir. Musluk ve yüzey suları ile yapılan uygulamalarda, elüsyon çözeltisi olarak 1 mol/L HNO₃ kullanılmıştır. Yöntemin önderiştirme katsayısı 50 ve dedeksiyon limiti 0,024µg/L olarak tespit edilmiştir [51]. Alonso ve grubu, 1,5-bis-(2-piridil)-3-sülfofenil metilen tiyokarbonhidrazid kullanarak, kimyasal modifikasyonunu sağladıkları silika jel ile deniz ürünlerinde cıva türlemesi yapmışlardır. Çalışmada, standart referans madde (CRM) olarak köpek balığı karaciğeri (CRM DOLT-1) ve ıstakoz pankreası (CRM TORT-1), gerçek örnek olarak ise ıstiridye ve midye kullanılmıştır. Akışa enjeksiyon soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresinin (FI-CV-AAS) tayin amaçlı kullanıldığı çalışmada, tayin sınırı 10 ng/L ve bağıl standart sapma (RSD) %3,5 olarak belirlenmiştir [52].

4-kloroisonitroasetofenon 4-aminobenzilhidrazon (CAAH) ile kimyasal olarak modifiye edilen silika jel, su örneklerinde Cu(II) iyonlarının önderiştirilmesi amaçlı kullanılmıştır. 3- kloropropiltrimetoksi silan kullanılarak silanlanan silika jel, CAAH ile 90°C'de 72 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtılmıştır (*reflux*). Elde edilen sorbentin karakterizasyonu, elementel analiz, infrared spektroskopisi ve termogravimetri ile yapılmıştır. Sıcaklık, pH ve derişim gibi, sorpsiyon verimini etkileyen parametrelerindeki değişikliklerin Freundlich, Langmuir ve Dubinin-

Raduskevich (D-R) izotermlerine uygulugu araştırılmıstır. Elde edilen sonuçlara göre sorpsiyon işleminin, Freundlich ve Langmuir izotermlesinin her ikisine de uygun olduğu belirlenmiştir. Termodinamik parametrelerin de incelendiği çalışmada sorpsiyonun endotermik olduğu raporlanmıştır [53]. Benzer bir başka çalışmada, modifikasyon benzofenon 4-aminobenzoilhidrazon (BAH) ile yapılmıştır. Sorbentin, sulu zeltelerde Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarının ucuz ve etkili bir şekilde sulu zeltelerden uzaklaştırılması için uygun olduğu vurgulanmıştır [54]. Yüksek saflıktaki molibden standardı içerisinde Be, Al, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Tl, Pb ve Bi elementlerinin grup önderiştirmesi amaçlı yapılan çalışmada, benzen sülfonik asit ile modifiye edilmiş silika jel kullanılmıştır. pH, eluent derişimi ve eluent hacmi parametrelerinin incelendiği çalışmada, 2 mol/L 10 mL HNO₃ zeltisi elüsyon amaçlı kullanılmış ve metal tayinleri ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde, çalışılan metaller için dedeksiyon limitlerinin 0,012 ve 3,85 ppb olduğu belirtilmiştir [28]. Kara ve Tekin, doğal sularda Hg(II) iyonunun seçici olarak nderiştirilmesi için, N,N'-bis(2-merkaptofenil)etandiamid Schiff bazını kullanmışlardır. Katı destek olarak 70-230mesh silika jelin kullanıldığı çalışmada, ligand ve metal iyonları çözelti ortamında kompleksleştirilmiş ve ardından silika jel üzerinden uygun akış hızlarında geçirilmiştir. 5 mL aseton kullanılarak elue edilen zeltelerdeki Hg(II) miktarı 523 nm'de UV-Vis spektrofotometre ile belirlenmiştir. Yöntemin nderiştirme faktörü 2,3-73,7 mg/L alışma aralığı için 2, 0,09-2,95 mg/L alışma aralığı için 50 olarak belirlenmiştir. Her bir çalışma aralığı için dedeksiyon limitinin sırasıyla 0,34 ve 0,015 mg/L olduğu raporlanmıştır [55].

Shamsipur ve grubu, 2,2'-[1,2-etandiil bis(nitriloetilidin)] bis(1-naftalen) kullanarak, oktadesil silika membran disklerini modifiye etmişlerdir. Su örneklerinde ultra eser düzeyde Cu(II) tayini amaçlı yapılan söz konusu çalışmada, pH, akış hızı, elüsyon çözeltisinin cinsi ve derişimi parametreleri incelenmiştir. Tayin tekniği olarak AAS kullanılan yöntemde, önderiştirme faktörü >500 ve dedeksiyon limiti 4 ng/Lolarak belirlenmiştir [56]. Oktadesil membran disklerin kullanıldığı benzer çalışmalarda, modifikasyon amaçlı 3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metil-propilidenamino)-etilamino]-etil-imino}-butan-2-on oksim [57], bis-(3-metoksi salisilaldehit)-1,6-diaminoheksan [58], N,N'-disalisiliden-1,2-fenilendiamin [59], Bis-(4-nitrofenil azo) salisilidine-1,3-diamino propan [60], Bis(5-bromo-2-

hidroksibenzaldehit)-1,2-propanediimin [61], N,N'-disalisiliden etilendiamin [62] ve Bis(2,4-dimetoksi benzaldehit) etilen dimin [63], 2-[(2-merkaptofenilimino)metil] fenol [64] reaktifleri kullanılarak Cu(II), Zn(II), Fe(III), Hg(II) ve Pb(II) iyonlarının, farklı matrislerde önderiştirilmesi ve tayini hedeflenmiştir.

Silika jel ile yapılmış bazı benzer çalışmalara ait özet bilgiler Tablo 1.2'de verilmiştir. Söz konusu tabloda çalışmaya ait, şelatlaştırıcı reaktif, tayin tekniği, analit, yöntemin dedeksiyon limiti, önderiştirme katsayısı, sorbentin kapasitesi, uygulama yapılan matris, eluent cinsi ve derişimi bilgileri yer almaktadır.

Tablo 1.2: Silika jel ile yapılan benzer önderiştirme çalışmaları

Numune	Şelatlaştırıcı Reaktif	Analit	Elüsyon Çözeltisi	Tayin Tekniği	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	PF	Kapasite	Ref
Doğal Su örnekleri	N-(2-aminoetil)salisilaldimin	Cu(II)	0,25 M HCl	FAAS	Cu(II) 0,2	100	Cu(II) 0,332	[65]
		Ni(II)			Ni(II) 0,3		Ni(II) 0,261	
		Cd(II)			Cd(II) 0,1		Cd(II) 0,130	
		Zn(II)			Zn(II) 0,1		Zn(II) 0,375	
Çay, havuç, pirinç, doğal su örnekleri	Allil 6-metil-4-fenil-2-tiokso-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5-karboksilat	Pb(II)	1,0 M HCl	FAAS	0,53	150	5 mg g ⁻¹	[66]
Benzin	2-aminotiazole	Cu(II)	0,25-2,0 M HCl	FAAS	Cu(II) 0,2	-	Cu(II) 1,20	[67]
		Fe(III)			Fe(III) 3		Fe(III) 1,20	
		Ni(II)			Ni(II) 2		Ni(II) 1,10	
		Zn(II)			Zn(II) 0,1		Zn(II) 0,90	
Doğal Su örnekleri	Bis-(2-Hidroksiasetofenon)-2,2-Dimetil-1,3-Propan Diimin	Mn(II)	5 M HNO ₃ + metanol (1:1)	FAAS	Mn(II) 0,20	200	Mn(II) 0,82	[68]
		Ni(II)			Ni(II) 0,15		Ni(II) 0,87	
Doğal Su örnekleri	2,4,6-trimorfolin-1,3,5-triazin	Ag(I)	0,05 M tiyosülfat	FAAS	-	130	384 $\mu\text{g g}^{-1}$	[69]
Çevresel örnekler	8-hidroksikinolin	Cu(II)	1,0 M HNO ₃	ICP-OES	Cu(II) 0,42	-	Cu(II) 0,098	[43]
		Co(II)			Co(II) 0,16		Mn(II) 0,091	
		Zn(II)			Zn(II) 0,46			
		Ni(II)			Ni(II) 0,31			
		Pb(II)			Pb(II) 3,21			
Doğal Su örnekleri, şeker	polietilen glikol	Cu(II)	1,0 M HNO ₃	FAAS	Cu(II) 0,66	66,6	Cu(II) 490	[70]
		Cd(II)			Cd(II) 0,33		Cd(II) 69	
		Mn(II)			Mn(II) 1,20		Mn(II) 102	

PF: önderiştirme katsayısı (preconcentration factor)

1.3 Schiff Bazları

Alman kimyager Hugo Schiff tarafından 1860'lı yıllarda sentezlenen Schiff bazları, 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır. Schiff bazları, basit olarak bir primer amin ve aldehidin kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenirler ve imin veya azometin (-C=N-) fonksiyonel grubu içerirler. Sentezlenmeleri ve yapılarının tasarlanabilirliğinin kolay olmasının yanında, yüksek kompleksleşebilme özellikleri Schiff bazları ile çalışmanın çekiciliğini arttırmaktadır. Analitik, inorganik ve biyolojik uygulamaları sebebiyle, Schiff bazları, organik bileşikler arasında geniş kullanım alanına sahiptir.

Ligand olarak yaygın kullanımları sebebiyle Schiff bazlarının koordinasyon kimyasının gelişmesindeki rolü büyüktür [71-73]. Morshedi ve grubu, sentezledikleri 4 dişli N,N'-bis-(trans-sinnamaldehit)-1,2-di(o-iminofeniltiyo) ethane Schiff bazı ile kloroform ortamında Cu(I) kompleksi oluşturmuşlardır. Sentezlenen kompleksin karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, UV-Vis ve ¹H-NMR spektrometreleri ile yapılmıştır [74]. Chandra ve Sharma, sentezledikleri 2,6-diasetilpridin-bis-(karbohidrazon) ligandının Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişler ve elementel analiz ve spektroskopik teknikler kullanarak yapılarını aydınlatmışlardır [75]. Karahan ve grubu, N,N'-bis(3,5-diklorosalisiliden)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan ligandı kullanarak hazırladıkları Cu(II) kompleksinin karakterizasyonunu X-ışınları ile yapmış ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Sunulan çalışmada, termal analiz, IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrometreleri kompleksin karakterizasyonu amacıyla kullanılmıştır [76]. Benzer olarak, farklı Schiff bazları ve bunların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(III), Sn(III), Gd(III), Mo(II), Ti(III), V(III), VO(IV), Mn(II) komplekslerine ait yapı aydınlatma çalışmaları literatürde yer almaktadır [77 - 82].

Tıbbi ve farmasotik kimya alanlarında, Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin antimikrobiyal [83], antifungal [84], antitümör [85], ağrı kesici, antitüberküloz, antiparazit, antioksidan [86] ve antiviral [87] aktiviteleri ile ilgili birçok raporlanmış çalışma bulunmaktadır. Pandeya ve grubu, izatin (indolin-2,3-dion) ve bu bileşiğin 5-kromo ve 5-bromo türevlerini kullanarak Schiff bazları sentezlemişlerdir. Sentezlenen Schiff bazlarının karakterizasyonu IR ve ¹H-NMR ve

elementel analizle yapılmıştır. Reaktiflerin antibakteriyel ve antifungal özellikleri 28 patojenik bakteri ve 8 patojenik mantar üzerinde incelenmiştir. Ayrıca MT-4 hücre hatları, kullanılarak anti-HIV aktivitesi çalışılmıştır. Elde edilen Schiff bazları arasında, 1-[N,N-dimetilaminometil]-5-bromoizatin-3-{1'-[4''-(p-klorofenil) tiyazol-2''-il] tiyo semikarbazon} bileşiğinin en iyi antimikrobiyal aktiviteyi gösterdiği raporlanırken, sentezlenen reaktiflerin anti-HIV aktivitelerinin bulunmadığı belirtilmiştir [88]. 8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin ve o-fenilendiamin/ethylen diaminin kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen iki farklı tetradentat Schiff bazı ve bunların La(III), Th(IV) ve VO(IV) komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal aktivitelerinin incelendiği başka bir çalışmada, hem komplekslerin ve hemde ligandların yüksek aktiviteye sahip olduğu raporlanmıştır [89]. Jubie ve grubu, 4-(amino)-5-fenil-1-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol ve 4 farklı aldehit grubu kullanarak yeni Schiff bazları sentezledikleri çalışmalarında, söz konusu bileşiklerin biyolojik etkilerini incelemişlerdir. Sentezlenen Schiff bazlarının karakterizasyonu için kromatografik ve spektroskopik yöntemleri kullanan grup, anti anksiyete (kaygı, korku) ve antidepresan etkilerinin incelenmesi için fareler üzerinde labirent yöntemi ve yüzme testleri uygulamışlardır. Sonuç olarak, 2,4-dikloro benzaldehit, benzaldehit, furfuraldehit, dimetilaminobenzaldehit ve vanilin içeren Schiff bazlarının kontrol grubuna göre yüksek anti anksiyete ve antidepresan aktiviteye sahip olduğu raporlanmıştır [90].

Raporlanan çalışmalar incelendiğinde, Schiff bazlarının oksidasyon, hidroliz ve indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldığı belirtilmiştir [91]. Stamatis ve arkadaşları, asetilaseton bazlı iki yeni simetrik Schiff bazı sentezledikleri çalışmalarında [92], ligandların Mn(II) komplekslerini alkenlerin epoksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmışlardır. Benzer bir çalışmada, Bagherzadeh ve Amini [93], salisiliden benzoil hidrazin Schiff bazının Fe(III) kompleksini, sülfidin oksidasyon ile sülfoksite dönüştüğü reaksiyonda katalizör olarak kullanılmış ve reaksiyonun yüksek verim ve kolaylıkla gerçekleştiği raporlanmıştır. Benzer başka bir çalışmada, 2,6-piridindikarbaldehit türevli 4 farklı Schiff bazı ve bunların Mn(II) kompleksleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin, sikloheksanın oksidasyonu üzerinde etkisi incelenmiştir. Sonuçlar olarak, oda sıcaklığı ve normal atmosfer basıncında en iyi katalitik etkiyi N, N-(2,6-

piridindikarbaldehit)bis(2-hidroksi-4-metilbenzamin) ligandının ait Mn(II) kompleksinde görüldüğü raporlanmıştır [94].

Schiff bazlarının, floresan etkileri sayesinde, optik sensörler olarak kullanıldığı birçok çalışma yayınlanmıştır. Derinkuyu ve grubunun rapor ettiği çalışmada, dimetilamino grubu içeren iki Schiff bazı, pH sensörü olarak kullanılmıştır. İçerdiği floresan grupları sayesinde pH 2,0-7,0 ve 8,0-12,0 için ayrı ayrı hazırlanan bileşikler, etil selüloz ve PVC ile kaplanarak kullanılmıştır [95]. Schiff bazlarının, Hg(II), Ni(II), Zn(II), Al(III), Ce(III), Co(II), Fe(III), Ru(III), klorür, siyanür, iyot gibi iyonik türler ve CO₂ gibi moleküler türlerin kantitatif olarak belirlenmesinde sensör olarak kullanıldığı raporlanmıştır [96 - 104].

Metal iyonları ile oluşturabildiği kararlı kompleksler sebebi ile Schiff bazları, analitik kimya alanında da oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir. Metallerin, ekstraksiyonu, önderiştirilmesi ve türlemesi konusunda raporlanmış birçok çalışma mevcuttur. Baran ve Bağdat, yenilebilir yağlarda metal ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini için geliştirdikleri yöntemde, N,N'-bis(salisiliden-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin Schiff bazını kullanmışlardır. Zn(II) ve Ni(II) iyonlarının, yağ fazından su-etanol karışımına ekstrakte edildiği çalışmada, yağ miktarı/Schiff bazının karıştırma oranı, karıştırma süresi ve karıştırma sıcaklığı gibi ekstraksiyon verimi üzerine etkisi bulunan parametreler merkezi kompozit dizayn (CCD) optimizasyon yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Bağdat ve grubunun raporlamış olduğu benzer çalışmalarda, N,N'-bis(4-metoksi-salisiliden)-etilendiamin [105], N,N'-bis(5-metoksi salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin, N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin, N,N'-bis(5-metoksi salisiliden)-1,3-propandiamin, N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin [106], N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin [107], N,N'-bis(5-bromo-salisiliden) -1,3-propandiamin [108] ve N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-etilendiamin [109] Schiff bazları kullanılarak Fe(III), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metallerinin, yağdan ekstraksiyonu ve tayini yapılmıştır. Sunulan yöntemlerin, yağ matriksinin çözünürleştirilmesine gerek kalmadan, metal iyonlarının sulu etanol fazına ekstraksiyonu ve tayinine imkân vermesinin yanında, basit, hızlı ve ucuz olduğu belirtilmiştir. Pehlivan ve Kara, SPE tekniği kullanarak, doğal su örneklerinde demir türlemesi yapmışlardır. Çalışmada, çözelti ortamında, N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromobenzil)-2-hidroksi-1,3-diiminpropan Schiff bazı ile kompleksleştirilen Fe(II) ve Fe(III) iyonları, silika jel üzerinde

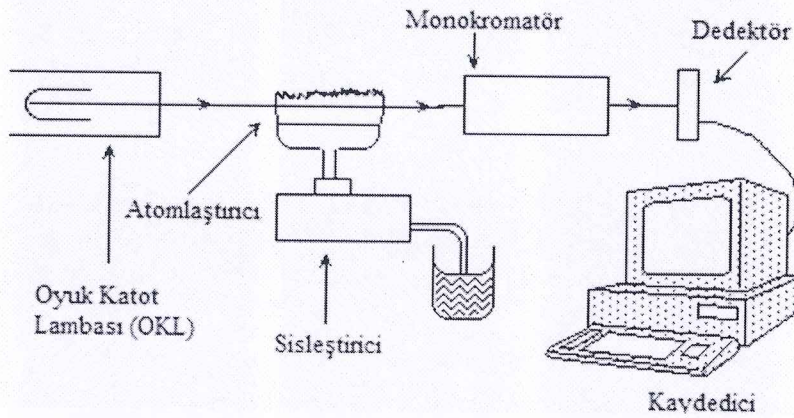
önderiştirilmiş, % 2,5 HNO₃ içeren aseton ile elüe edilmiş ve Fe tayininde FAAS kullanılmıştır. Yöntemin doğruluğu nehir sediment standart referans maddesi ile kontrol edilmiş ve % 102 geri kazanım sağlandığı rapor edilmiştir [110].

1.4 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Spektroskopi, elektromanyetik ışımaya ile madde arasındaki etkileşimi inceleyen bilim dalıdır. Atomik ve moleküler spektroskopiyi içine alan geniş bir analitik yöntem grubu olan spektrometrik yöntemler, elektromanyetik ışımaya dayanır.

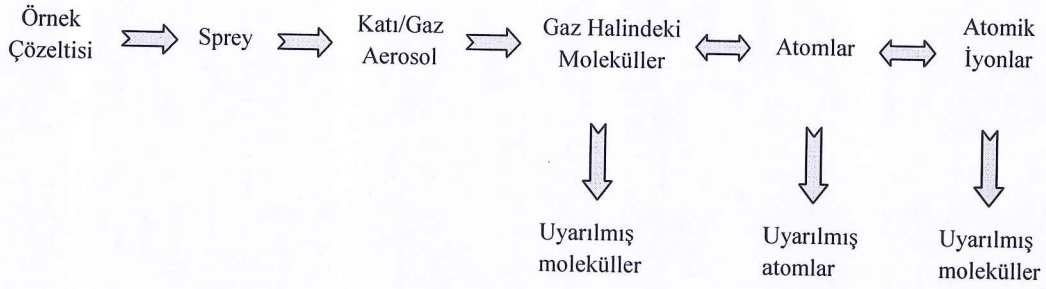
Işın katı, sıvı veya gaz tabakasından geçtiğinde, bazı frekanslar absorpsiyon ile soğurular ve ışın enerjisi atom, iyon veya moleküllere aktarılır. Bu durumda, söz konusu parçacıklar, buldukları temel halden bir üst enerji seviyesine uyarılırlar.

Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri, ışık kaynağı, atomlaştırıcı, dalga boyu seçici, dedektör ve kaydedicidir. AAS'de en yaygın atomlaştırıcı alevlidir, ancak elektrotermal (grafit tüp) ve akkor boşalimli atomlaştırıcılar da kullanılan diğer atomlaştırıcı türleridir. Atomlaştırıcı olarak alevin kullanıldığı atomik absorpsiyon cihazının şematik gösterimi Şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.4: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

FAAS'de numune çözeltisi, yükseltgen gaz akışıyla sisleştiriciye taşınır ve Şekil 1.5'de gösterilen olaylar sırası ile gerçekleşerek atomlar uyarılır.



Şekil 1.5: Atomlaştırma sırasında gerçekleşen olaylar

Çözücünün uzaklaşmasıyla aerosol haline gelen analit ve yanıcı gaz, gaz halindeki molekülleri, atomları ve iyonları oluşturur. FAAS'de, atomlaştırma basamağı, tayinin duyarlılığı ve ölçümlerin kesinliğini etkileyen en kritik basamaktır ve tayini yapılacak analitin atomlaştırılabilmesi için uygun yanıcı/yakıcı gaz karışımı seçilmelidir. Yükseltgen olarak havanın kullanıldığı karışımlarda sıcaklık en fazla 2400 °C sıcaklığa ulaşabilmektedir. Atomlaştırma için kullanılacak gaz çiftleri analizin türüne ve elementlerin uyarılma sıcaklığına bağlı olarak seçilir [111].

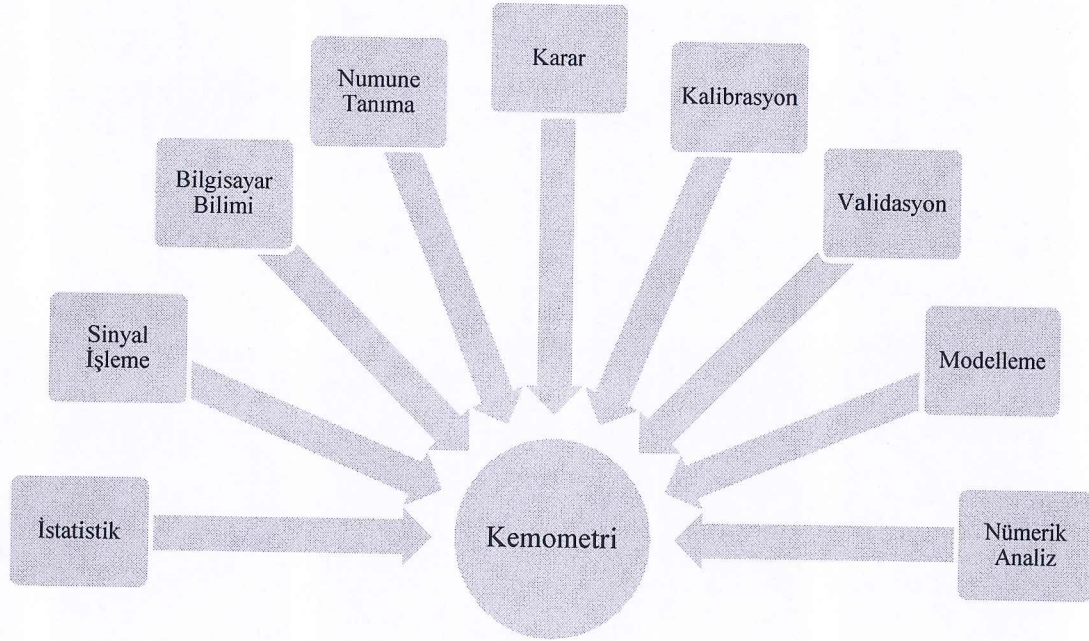
AAS, her elementin kendine özgü olan elektronik geçiş enerjileri ve atomik absorpsiyon çizgilerinin oldukça dar (0,002-0,005 nm) olması sebebiyle oldukça spesifiktir. AAS'de kullanılan ışın kaynakları oyuk katot lambaları (OKL), Xe-ark ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır (EDL). Yaygın olarak kullanılan OKL, 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içerisinde, bir tarafı kapalı silindirik ve analizi yapılacak metalden oluşan bir katot ve bir tungstenden yapılmış anottan oluşur. Katotun birkaç elementin karışımından oluştuğu lambalar sayesinde birkaç elementin tayini aynı lamba kullanılarak da yapılabilmektedir. Elektrotsuz boşalım lambaları, tayini yapılacak elementin küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta inert argon gazı içeren kapalı kuvars tüpten ibarettir. EDL, elektrot içermediği için, atomların uyarılması radyo frekansı veya mikrodalga ışının sağladığı elektromanyetik alanla yapılır [111].

1.5 Kemometri

Kemometri, terim olarak ilk 1971 yılında, matematiksel ve istatistiksel modellemelerin kimya dalında kullanılmasıyla ortaya çıkmıştır. Kemometri, kimya, istatistik, matematik ve bilgisayar bilimini bir araya getiren multidisipliner bir alandır. Kemometrinin bazı uygulama alanları;

- 1- Kalibrasyon ve validasyon testleri
- 2- Deneysel prosedür ve kimyasal ölçümlerin optimizasyonu
- 3- Kimyasal verilerin değerlendirilmesi

Son 30 yılda gerçekleşen hızlı teknolojik değişimler ve gelişmeler, özellikle, analitik kimyada, işletim sistemlerine sahip enstrümantal cihazların kullanımının artması ve bunun yanında geliştirilen yeni yöntemlere ait verilerin işlenmesi, kemometrinin gelişmesine olağan üstü katkılar sağlamıştır. Şekil 1.6'da kemometrinin kullanım alanları ile ilgili bir şema verilmiştir. Söz konusu şekilde de belirtildiği gibi, kemometri, istatistik, modelleme, validasyon gibi çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır.



Şekil 1.6: Kemometrinin kullanım alanları

1.5.1 Deneysel Dizayn

Temel istatistik yöntemlerinin anlaşılması ve araştırmalara uygulanması oldukça önemlidir. İyi planlamış ve doğru uygulanmış yöntemlerle alınan sonuçlar ile daha fazla *kullanışlı* bilgi elde edilir. Dizayn yöntemlerinin, deneysel sonuçlara farklı uygulanma sebepleri bulunmaktadır;

- 1- **Gözlemeleme (*Screening*)**: Deneysel dizaynın kurulumu için hangi parametrelerin önemli olduğunun belirlenmesi için kullanılır. Örneğin bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesinde etkili olabilecek parametreler; çözücü miktarı, katalizör derişimi, sıcaklık, pH, karıştırma oranıdır. Bu faktörlerin optimize edilip edilmeyeceğine ilişkin bilgilerin toplanması için faktöriyel veya Plackett-Burman dizaynları kullanılabilir.
- 2- **Optimizasyon (*Optimization*)**: Kimya dalında en çok kullanılan uygulamalardanır. Metodların optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlı kullanılabilir. Karışım (*Mixture*) dizaynı, merkezi kompozit (*central compositedizayn*), tek yönlü (*simplex*) dizayn optimizasyon amaçlı kullanılan dizaynlardır.
- 3- **Zaman kazanma (*Saving Time*)**: Endüstriyel ölçekte kullanılır. Küçük bir moleküle ait veriler, büyük ölçekteki birimlere uygulanabilir. Bu sayede zamandan büyük tasarruf sağlanır. Fraksiyonel faktöriyel, Taguchi ve Plackett-Burman dizaynları örnek olarak verilebilir.
- 4- **Kantitatif Modelleme (*Quantitative Modelling*)**: Analitik kimyada, basit bir lineer kalibrasyon hazırlamadan kompleks fiziksel proseslerin yer aldığı deneylere kadar her şey matematiksel bir modelleme gerektirmektedir. Deneysel dizaynların hepsi bu ihtiyaca karşılık verebilmektedir.

Herhangi bir deneysel dizayn uygulanmadan önce aşağıdaki adımlar dikkate alınmalıdır,

- 1- Araştırmanın amaçları belirlenmeli,
- 2- Deneysel veriler (yanıt) tanımlanmalı,
- 3- Faktörler ve seviyeleri belirlenmeli,
- 4- Dizayn yöntemi seçilmeli,

Hazırlanan deneysel dizayn sayesinde, klasik tek değişkenlerin incelendiği çalışmalara kıyasla, zaman kaybı önlenir ve her bir parametrenin birbiri üzerindeki etkisi incelenebilir [112]. Tablo 1.3’de deneysel amaca cevap verebilecek farklı dizayn yöntemleri yer almaktadır.

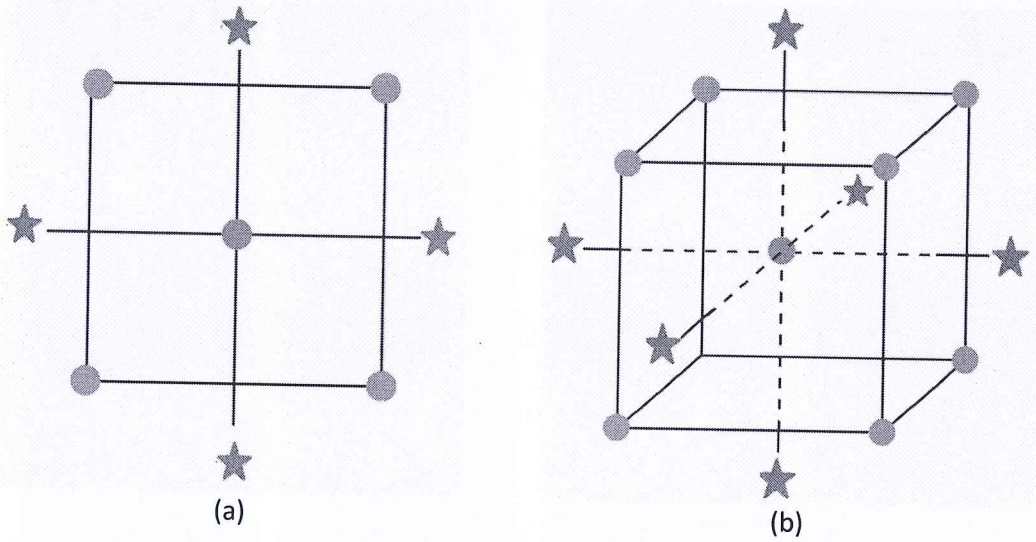
Tablo 1.3: Sıklıkla kullanılan deneysel dizayn yöntemleri [112-114]

Tek Faktör Dizaynları	İzleme Dizaynları	Üç Seviyeli Dizaynlar (Yüzey yanıt yöntemi dizaynları)	Karışım Dizaynları
➤ Randomize Blok Dizaynı	➤ Faktöriyel Dizayn	➤ Merkezi Kompozit Dizayn	➤ Basit Merkez Dizaynları
➤ Latin Kare Dizaynı	➤ Fraksiyonel faktöriyel dizayn	➤ (Box-Wilson Dizayn)	➤ (Simplex Centroid Designs)
➤ Greco-Latin Kare Dizaynı	➤ Plackett-Burman Dizaynı	➤ Box-Behnken Dizaynı	➤ Basit Kafes Dizaynı (simplex Lattice Design)
	➤ Taguchi Dizaynı	➤ Doehlert Dizaynı	➤ Bölünmüş Parseller Dizaynı (Split-Plot Design)

1.5.2 Merkezi Kompozit Dizayn

Merkezi kompozit dizayn, ikinci dereceden yanıt yüzeyleminin tahmini için diğer dizayn yöntemlerine göre basit yapısı sebebiyle sıklıkla kullanılan bir optimizasyon yöntemidir. Box ve Wilson, fraksiyonel faktöriyel (fractional factorial), full faktöriyel, star veya aksiyel noktaları ve tekrar deneylerinin bileşkesinden meydana gelen merkezi kompozit dizayn optimizasyonu, ekonomik ve zamandan tasarruf etmek amacıyla geliştirmişlerdir [113].

İki faktörlü bir merkezi kompozit dizayn kare düzlem ile gösterilirken, 3 faktörlü merkezi kompozit dizayn küp üzerinde gösterilebilir [114]. Şekil 1.7a ve Şekil 1.7b'de iki ve üç faktörlü merkezi kompozit dizayn görselleri verilmiştir.



Şekil 1.7: CCD'nin (a) iki faktörlü kare düzlem, (b) üç faktörlü küp görseli

Box-Wilson dizaynında, deney sayısı (N), incelenecek olan parametre sayısına yani faktör (f) sayısına bağlıdır ve aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$N = 2^f + 2f + x_c \quad (1.2)$$

Eşitlikte yer alan, 2^f , full faktöriyel, $2f$, star noktalarındaki, x_c ise tekrar deneylerin sayısını ifade eder. Raporlanan çalışmalar incelendiğinde, deneysel hataların tespiti için yapılan tekrar deney sayılarının 3 veya 5 olduğu görülmektedir.

Dizayn içerisinde yer alan star (α) değerleri, çalışma aralığındaki alt ve üst limitleri belirler. Deney şartlarına bağlı olarak α 'nın sayısal değeri, 1 ile \sqrt{f} arasında yer alır. CCD içerisinde yer alan star noktaları, ortagonal, dairesel veya simetrik olarak hesaplanabilir. $\alpha=1$ olduğunda, CCD, yüzey merkezli (*face centered*) CCD olarak adlandırılırken, $\alpha>1$ olduğunda sınırlandırılmış (*circumscribed*) CCD olarak isimlendirilir [115]. Tablo 1.4'de 3 faktörlü bir CCD için farklı şekillerde hesaplanmış α değerleri verilmiştir.

Tablo 1.4: Üç faktörlü bir CCD' de α değerlerinin hesaplanması

Star değerinin hesaplanması	Formül	Star Değeri
Ortogonal	$\sqrt[4]{(\sqrt{2f} + 2f + x_c - \sqrt{2f})^2 * \frac{2f}{4}}$	1,524
Dairesel	$\sqrt[4]{2f}$	1,682
Simetrik	\sqrt{f}	1,732

CCD içerisinde, α değerinin 1'den farklı olması durumunda, gerçek değer aşağıdaki eşitlikle hesaplanır;

$$\alpha = \frac{\text{gerçek değer} - \text{orta değer}}{\text{orta değer ile yakın değer arasındaki fark}} \quad (1.3)$$

Çalışmamızda, sorpsiyon ve elüsyon işlemlerinin optimizasyonundaüçer parametre incelenilmiş ve dairesel dizaynda $\alpha=\pm 1,682$ alınmıştır. Her bir faktör için beş seviyede ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$) CCD hazırlanmıştır. Tablo 1.5' de kod değerleri içeren 3 faktörlü deney dizaynı verilmiştir.

Tablo 1.5: Üç faktörlü deneysel dizayn

Deney	X ₁	X ₂	X ₃	Deney	X ₁	X ₂	X ₃
	Seviye değerleri				Seviye değerleri		
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 çalışmalar sonucunda incelenen faktörleri (f), ölçümler sonucunda alınan yanıt değerlerini (y) ve regresyon katsayılarını (β) içeren aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 \quad (1.4)$$

Yüzey yanıt diyagramları içinde kullanılan bu ikinci dereceden model, faktörlerin direk olarak etkisini (x_i), birbirleri ile olan etkileşimini ($x_i x_j$) ve kuadratik etkileri (x_i^2) içerir.

CCD'nin uygulanması ve sonuçların elde edilmesini gösteren basamaklar şu şekildedir [116, 117],

- 1- Veriler üzerinde etkisi olan/olacak faktörler belirlenir (x),
- 2- Her bir faktör için çalışma aralığı ve seviyeler belirlenir,
- 3- Tekrar deneylerinin sayısı belirlenir,
- 4- Kod değerleri kullanılarak, deneysel dizayn oluşturulur,
- 5- Oluşturulan dizayn kapsamında, deneyler yapılır ve sonuçlar yanıt (y) değerlerine dönüştürülür,
- 6- Faktörlerin direk etkilerini, birbirleri ile etkileşimlerini ve ikinci dereceden etkilerini gösteren 20x10 boyutunda ve kod değerlerden oluşan matematiksel matris oluşturulur (D),
- 7- Elde edilen D matrisine, Excel® kullanılarak şu işlemler sırası ile uygulanır,

- i) Matrisin transpozu alınır (D^{\perp}),
- ii) Matrisin transpozu ile kendisi çarpılarak bilgi matrisi (*information matrix*) ($D^{\perp} \times D$) elde edilir,
- iii) Bilgi matrisinin tersi alınarak, dağılım matrisi (*dispersion matrix*) ($(D^{\perp} \times D)^{-1}$) elde edilir,

8- 5. adımda elde edilen y değerleri, D metrisinin transpozu ve dağılım matrisi kullanılarak aşağıdaki eşitlikten regresyon (b) katsayıları hesaplanır,

$$b = y \cdot D^{\perp} \cdot (D^{\perp} \cdot D)^{-1} \quad (1.5)$$

9- b değerleri kullanılarak eşitlik 1.6'da verilen denklem oluşturulur,

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (1.6)$$

10- Elde edilen y denkleminin x_1 , x_2 ve x_3 'e göre türevleri alınır ($\frac{\partial y}{\partial x_1}$, $\frac{\partial y}{\partial x_2}$, $\frac{\partial y}{\partial x_3}$) ve sıfıra eşitlenerek Excel® de çözümü yapılır.

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = b_1 + 2b_{11}x_1 + b_{12}x_2 + b_{13}x_3 = 0 \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = b_2 + 2b_{22}x_2 + b_{12}x_1 + b_{23}x_3 = 0 \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = b_3 + 2b_{33}x_3 + b_{13}x_1 + b_{23}x_2 = 0 \quad (1.9)$$

11- Kod değerleri bulunan faktörler aşağıdaki eşitlik kullanılarak optimum koşulları belirten gerçek değerlere dönüştürülür.

$$X_{kod} = \frac{\text{gerçek değer} - \text{orta değer}}{\text{orta değer ile yakın değer arasındaki fark}} \quad (1.10)$$

Yukarıda belirtilen adımlar izlenerek, deneysel bir prosedürde etkisinin olduğu düşünülen parametreler için optimum çalışma koşulları, zamandan tasarruf edilerek belirlenebilir.

1.6 Analitik Ölçümlerin Değerlendirilmesi

1.6.1 Doğruluk

Birçok analitik çalışmada ortaya çıkan en önemli soru, elde edilen deneysel verilerin, ölçülmeye çalışılan gerçek derişim veya miktara ne kadar yakın olduğu sorusudur. Bu yakınlık deneylerin doğruluğu olarak ifade edilir. Doğruluk tanımı, Uluslar arası Standartlaştırma Kurumu (ISO) tarafından, *bir büyüklük için ölçülen deneysel değerle, bu büyüklük için kabul edilmiş bir referans değer arasındaki yakınlık* olarak tanımlanmıştır. Herhangi bir büyüklüğün, gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Bu sebeple *doğru değer* yerine *doğru kabul edilen değer* teriminin kullanılması daha uygundur.

Doğruluğun ölçüsü, genellikle yapılan hatanın büyüklüğü şeklinde ifade edilir. Deneysel sonuçlara ait hatalar, *mutlak hata (E)* veya *bağıl hata (E_r)* olarak ifade edilebilir.

$$E = x_i - x_t \quad (1.11)$$

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100 \quad (1.12)$$

Eşitliklerde yer alan x_t , doğru kabul edilen değeri, x_i ise deneysel değeri ifade etmektedir. Mutlak hatanın işareti, ölçülen değerin yüksek veya düşük olduğunu gösterir. Ölçülen sonuç, doğru kabul edilen değerden küçük ise negatif, büyük ise pozitif hata vardır [118].

1.6.2 Kesinlik, Tekrarlanabilirlik ve Uyarlık

Kesinlik, tamamen aynı yollar ile ve kısa zaman dilimi içerisinde veya bir oturumda elde edilmiş sonuçların birbirine olan yakınlığını ifade eder. Kesinliğin ifadesi için, başta standart sapma (s) olmak üzere varyans (V), bağıl standart sapma (RSD) ve yüzde bağıl standart sapma (% RSD) terimleri kullanılır.

Deneysel verilerin standart sapmasının hesaplanması için,

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (1.13)$$

eşitliği kullanılır. 20 veya daha fazla deneysel veri bulunduğunda serbestlik derecesi (N-1) yerine ölçüm sayısı (N) kullanılır.

Kesinliğin ifadesi için kullanılan varyans (V), bağıl standart sapma (RSD) ve yüzde bağıl standart sapma (%RSD) ile ilgili matematiksel eşitlikler de aşağıdaki gibidir.

$$\text{Varyans (V)} = s^2 \quad (1.14)$$

$$\text{Bağıl standart sapma (BSS)} = \frac{s}{\bar{x}} \quad (1.15)$$

$$\% \text{ Bağıl standart sapma (\%BSS)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (1.16)$$

Doğruluk ve kesinliğin ayrımının iyi yapılması, ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi basamağında oldukça önemlidir. Bir dizi ölçüm sonucunda elde edilen verilerin birbirine yakın olması, o ölçüme ait kesinliğin iyi olduğunu belirtir. Ancak kesinliği iyi olan bu ölçümlerin ortalaması da kesinlikle *doğrudur* denilemez.

Uyarlık ve *tekrarlanabilirlik*, analitik kimyada sıklıkla kullanılan ve terminolojik olarak karıştırılan iki terimdir. Tekrarlanabilirlik *işlem içi* tekrarların kesinliğini tanımlamaktadır. Herhangi bir deney sırasında, aynı reaktifler kullanılarak, aynı kişi ve aynı laboratuvar koşullarında (sıcaklık, nem vs.) alınan ölçüm sonuçlarının kesinliği tekrarlanabilirlik olarak tanımlanır. Deney sırasında farklı en az bir durum olması halinde alınan ölçümlerin kesinliği *uyarlık* olarak tanımlanır. Ayrıca uyarlık terimsel olarak "*işlemler arası tekrarlanabilirlik*" şeklinde de tanımlanabilir [119].

1.6.3 Duyarlık

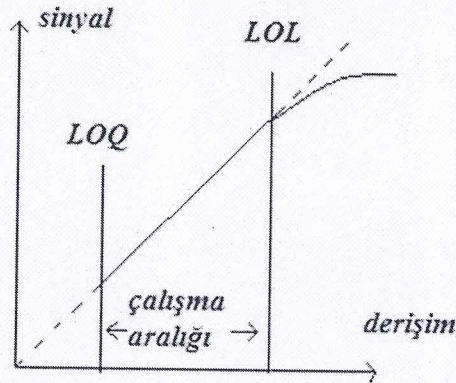
Duyarlık, sinyalin en küçük değişimine karşılık derişimdeki değişimi ifade eden bir özelliktir. Duyarlık, ölçüm cihazının duyarlılığına bağlı olan *kalibrasyon duyarlılığı* ve cihaz duyarlılığına bağlı olmayan *analitik duyarlık* olmak üzere ikiye ayrılır.

Kalibrasyon duyarlığı, ölçülen sinyalin derişime bağlı olarak değişimi grafiğindeki doğrunun eğimi (kalibrasyon grafiğinin eğimi) olarak ifade edilir. Kalibrasyon grafiğinin eğiminin yüksek olması kalibrasyon duyarlığının yüksek olduğunu göstermektedir. Analitik duyarlık ise kalibrasyon grafiği eğiminin, sabit derişim için analitik sinyalin standart sapmasına orandır.

Tayin sırasında, zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen ancak miktarı belirlenemeyen en küçük analit derişimi gözlenebilme sınırı (LOD) olarak adlandırılır. Uygun doğruluk ve kesinlikle saptanabilecek en küçük derişim ise tayin sınırı (LOQ) olarak isimlendirilir [118].

1.6.4 Doğrusal Aralık (Dinamik Çalışma Aralığı)

Bir yöntemin doğrusal aralığı, kalibrasyon eğrisinde tayin sınırı ile doğrusallık sınırı (LOL) arasında yer alır. Dinamik çalışma aralığı olarak da isimlendirilen doğrusal aralıkta alınan ölçümlerde, analit miktarı belirli bir güven seviyesinde kabul edilebilir bir doğruluk ve kesinlikle saptanabilir. Şekil 1.8'de LOQ ve LOL arasında yer alan doğrusal aralık şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.8: Kalibrasyon grafiği örneği

1.6.5 Özgüllük (*Specificity*) ve Seçicilik (*Selectivity*)

Latince “*seligo*” kökünden gelen ve anlamı “*seçmek*” olan “*seçicilik*” terimi, analitik kimyada, analitin yeni duyar metotlar kullanılarak, analit tayininde, analite benzeyen veya benzemeyen matriks bileşenlerinden etkilenmeden tayin edilebilmesini ifade etmektedir. Uygulanan yöntemlerde, kullanılan cihazlara da bağlı olarak seçiciliğin artırılması mümkün olabilmektedir. Örneğin metal tayinlerinde, FAAS kullanılması tayinin seçiciliğini, kromatografik tekniklerin kullanılması ayırma seçiciliğini, birleştirilmiş (hyphenated) tekniklerin kullanılması ise hem tayin hem de ayırma seçiciliğini artırmaktadır.

Seçicilik ve özgüllük terimleri, birbiri içerisinde sıklıkla karıştırılan iki terim olarak karşımıza çıkmaktadır. “*Özgüllük*” terimi anlam olarak, tek bir analite cevap veren yöntemler için kullanılmaktadır. IUPAC’a göre bu karışıklığın, mutlak bir anlama sahip olan “*özgüllük*” için talihsizlik olduğu belirtilmektedir. Bu sebeple IUPAC, iki terimin birbiri ile karıştırılmaması için, seçiciliğin derecelendirilmesi gerekliliğini raporlamıştır [120,121].

1.6.6 Uyumluluk (*Ruggedness*) ve Sağlamlık (*Robustness*)

Uyumluluk, değişik koşullar altında (farklı laboratuvar, analizci, cihaz, çözeltiler, vs.) elde edilen sonuçların uyumudur. Uyumluluk, %RSD ile verilmektedir.

Sağlamlık, yöntemin çalışma parametrelerindeki küçük, fakat kasıtlı değişimler yapıldığında elde edilen sonuçların değişmeden kalabilme özelliğidir. Bir başka deyişle, optimum deney parametrelerinden uzaklaşıldığında, doğruluk ve kesinliğin ne kadar etkilendiğinin bir ölçütüdür. Sağlamlık, yöntemin bir veya birden daha fazla göstergesi değiştirildiğinde tekrar validasyona ihtiyacı olup olmadığına karar verilmesini sağlar [122].

1.7 Çalışmanın İçeriği

Su numunelerinde, eser düzeyde metal iyonlarının yüksek doğruluk ve kesinlikle tayini oldukça önemlidir. FAAS gibi rutin çalışmalarda kullanılan tayin cihazları ile bu iyonların herhangi bir ön işlem uygulanmadan miktarlarının belirlenmesi mümkün değildir. Çalışmamız dahilinde, bu iyonların FAAS ile tayininde kullanılabilecek alternatif bir SPE ile önderiştirilmesi tekniği sunulmuştur.

Bu kapsamda ilk olarak, silika jel, kompleks oluşturma yeteneği yüksek N,N'-bis(4-metoksisalisiliden) etilendiamin (MSE) Schiff bazı ile fiziksel olarak modifiye edilmiştir. Modifiye edilen Si-MSE sorbenti, Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının FAAS ile tayini öncesinde, önderiştirilmesinde kullanılmıştır. Çalışmada, sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine etkisi olan, örnek çözeltisinin pH'sı, örnek çözeltisinin kolondan akış hızı, örnek hacmi, elüsyon çözeltisinin akış hızı, elüsyon çözeltisinin derişimi ve hacmi parametreleri için ön çalışmalar yapılmış ve sonrasında bu parametreler, CCD yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. CCD ile elde edilen sonuçlar, yanıt yüzey diyagramları (RSM) kullanılarak incelenmiş ve parametrelerin birbiri arasındaki ilişkiler değerlendirilmiştir. Alternatif bir önderiştirme tekniği olarak sunulan çalışmamızda, son olarak gerçek örnek uygulamaları da (kar suyu, çeşme suyu, mineralli su, içme suyu (şişe su), İkişce Tepeler Baraj gölü suyu) yapılmıştır.

2. ARAÇLAR VE YÖNTEM

2.1 DeneYlerde Kullanılan Cihazlar

Kütle ölçümleri için 0,1 mg hassasiyetli Sartorius TE 214 S model analitik terazi kullanılmıştır.

Çözeltilerin pH ölçümleri sırasında, Thermo Orion 5 Star pH metre kullanılmıştır. Karıştırma ve ısıtma işlemlerinde Heidolph marka MR 3001 K model magnetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Çözelti transferleri, İsolab marka 10-100 µL, Biohit Proline marka 50-200 µL, Eppendorf Research marka 100-1000 µL ve Vitlab marka 500-5000 µL mikropipetler kullanılmıştır.

Silika jelin, MSE ile modifikasyonu sırasında ve batch metodu çalışmalarında, devir ve zaman ayarlı GFL 3005 orbital çalkalayıcı kullanılmıştır. Silika jelin, çözeltiden ayrılması Elektromag marka M 815 P model santrifüj ile yapılmıştır.

Modifikasyon işlemi sırasında, çözelti ortamında yüklenmeden bulunan MSE sinyali PG Instrument T80+ UV-GB spektrofotometresi kullanılarak izlenmiştir. Hazırlanan sorbentin, karakterizasyonu Perkin Elmer Spectrum 65 FTIR-ATR spektrometre ve Philips PANanalytical X'Pert-Pro difraktometre (Cu K α λ =1,54060 Å, 30 mA, 40 kV) kullanılarak yapılmıştır.

Sulu çözeltilerdeki metal tayinleri, Perkin Elmer marka AAnalyst200 model döteryum zemin düzeltmeli FAAS ile yapılmıştır. Analizlerde, Fe, Cr, Co, Mn, Ni ve Cu için Lumina multi element oyuk katot lambası ve Cd, Pb ve Zn için Lumina tek element oyuk katot lambaları kullanılmıştır. FAAS için çalışma koşulları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: FAAS çalışma koşulları

	Dalga boyu (nm)	Bant Genişliği (mm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen akış Hızı (L/dak)	Hava Akış Hızı (L/dak)
Fe	248,33	1,8/1,35	30	2,18	10
Cu	324,75	2,7/0,80	30	2,02	10
Mn	279,48	1,8/0,60	30	2,50	10
Zn	213,86	2,7/1,80	15	2,50	10
Ni	232,0	1,8/1,35	30	2,50	10
Cr	357,87	2,7/0,80	30	2,34	10
Co	240,73	1,8/1,35	30	2,50	10
Cd	228,80	1,8/1,35	3	2,50	10
Pb	283,31	2,7/1,05	10	2,50	10

Önerilen yöntem ile elde edilen sonuçların kıyaslanması amacıyla örneklerdeki Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) derişimleri Perkin Elmer marka 3100 XL model aksiyal ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Tablo 2.2’de ICP-OES için çalışma koşulları görölmektedir.

Tablo 2.2: ICP-OES Çalışma Koşulları

Polikromatör	Echelle bazlı polikromatör, UV bölge (167-403 nm)
Torch pozisyonu	Aksiyal
Tekrar kalibrasyon sistemi	Hg lambası
Dedektör	Segmented array charge coupled device detector
RF jeneratör	40 MHz, free running, 750-1000 Watts
Sisleştirici	Cyclonic chamber
Plazma gaz akışı	15 L/dak
Auxiliary gaz akışı	0,5 L/dak
Sisleştirici gaz akışı	0,5 L/dak
View height	15 mm
Örnek akış hızı	1 mL/dak
Örnek fişkırtma (flush) zamanı	4 s
Örnek fişkırtma (flush) hızı	4,0 mL/dak
Okuma süresi (Delay time)	60 s
Yıkama hızı	1,5 mL/dak
Yıkama süresi	20 s
Dalgaboyları (nm)	238,204 (Fe); 327,393 (Cu); 257,610 (Mn); 206,200 (Zn); 231,604 (Ni); 267,716 (Cr); 228,616 (Co); 228,802 (Cd); 220,349 (Pb);

Önderiştirme amaçlı kolon uygulamalarında, 10x100 mm boyutlarında, musluklu cam kolon kullanılmıştır. Örneklerin kolondan geçiş hızlarının kontrolü polietilen kapiler bağlantılı Velp Scientifica marka SP311 model peristaltik pompa ile sağlanmıştır.

2.2 DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

DeneYlerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Çözeltilerin ve sentetik örneklerin hazırlanması sırasında kullanılan saf su ters osmoz yöntemiyle elde edilmiştir. Sorbentin hazırlanması için katı destek olarak Merck marka 1.07734 katalog numaralı 70-230 mesh (0,063-0,200 mm) silika jel kullanılmıştır. Silika jelin modifikasyonu, çözeltilerin pH ayarlamaları ve elüsyon işlemlerinde Tablo 2.3'de verilen organik ve inorganik kimyasallar kullanılmıştır.

Tablo 2.3: Modifikasyon, pH ve elüsyon işlemlerinde kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Marka	Katalog No
HNO ₃	Merck	1.00456
HCl	Merck	1.00317
H ₂ SO ₄	Merck	1.00731
H ₂ O ₂	Merck	1.00897
NaOH	Merck	1.06498
CH ₃ COOH	Merck	1.00063
CH ₃ COCH ₃	Merck	1.00014
CH ₃ COH	Merck	1.06008
C ₂ H ₅ OH	Sigma Aldrich	32221

Önerilen önderiştirme prosedürün geliştirilmesi sırasında hazırlanan, sentetik çözeltiler ve kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılacak olan stok metal çözeltileri Tablo 2.4'de verilen metal tuzları kullanılarak hazırlanmıştır.

Tablo 2.4: Stok metal çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar

Metal İyonu	Metal Tuzu	Marka	Katalog No
Fe(III)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Merck	1.03883
Cu(II)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Merck	1.02753
Mn(II)	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	1.05940
Zn(II)	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Alfa Aesar	A16282
Ni(II)	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	1.06721
Cr(II)	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Merck	1.02481
Co(II)	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	1.02536
Cd(II)	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	A12228
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	Merck	1.07398

Önderiştirme işlemlerinde, analit üzerine girişim etkilerinin belirlenmesi amaçlı yapılan yabancı iyon etkisi çalışmasında, Tablo 2.5’de verilen iyonlar kullanılmıştır.

Tablo 2.5: Tolerans limitlerinin belirlenmesinde kullanılan iyonlar ve tuzları

İyon	Kullanılan Tuz	Marka	Katalog No
K ⁺	KCl	Merck	1.04936
Cl ⁻	KCl	Merck	1.04936
Na ⁺	NaNO ₃	Merck	1.06537
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	Merck	1.06537
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	1.02121
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	1.05853
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	Merck	1.06648

2.2.1 Anyon ve Katyon Standart Çözeltilerinin Hazırlanması

Yöntemin geliştirilmesi esnasında kullanılan, metal iyonlarını ve girişimli iyonları içeren stok çözeltiler saf su içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Her bir katyon ve anyon stok çözeltisinin hazırlanmasına ait bilgiler Tablo 2.6'da verilmiştir.

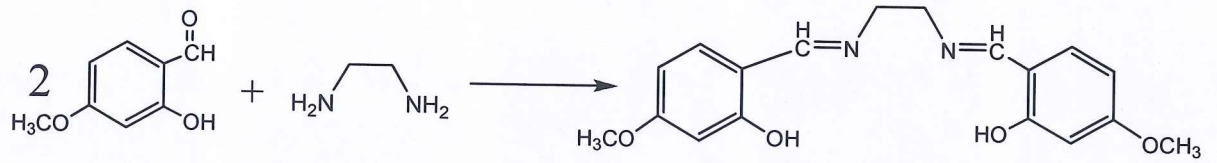
Tablo 2.6: Stok çözeltilerin hazırlanması

Metal İyonu	Metal Tuzu	Kütle (g)	Hacim (mL)	Stok Derişimi (mg/L)
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1,8082	250	1000
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	0,9505	250	1000
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1,1422	250	1000
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1,0995	250	1000
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1,1962	250	1000
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1,9240	250	1000
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1,2345	250	1000
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	0,6860	250	1000
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	0,3995	250	1000
K ⁺	KCl	2,3838	250	5000
Cl ⁻	KCl	2,6275	250	5000
Na ⁺	NaNO ₃	4,6188	250	5000
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	1,7138	250	5000
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	7,3650	250	5000
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	13,1875	250	5000
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	4,1925	250	5000

2.2.2 N,N'-bis(4-metoksi salisiliden)etilendiamin (MSE) Schiff Bazı

Silika jelin modifikasyonu için kullanılan N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)etilendiamin (MSE)Schiff bazının sentezi ve yapı aydınlatma çalışmaları Tübitak TBAG-105T153 projesi kapsamında yapılmıştır. Schiff bazının yapısının aydınlatılmasında, ¹H NMR spektroskopisi, ¹³C NMR spektroskopisi, LC-MS, FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz kullanılmıştır. Literatürde, MSE'nin, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile yenilebilir sıvı yağlarda Cu(II), Fe(III), Ni(II) ve

Zn(II) tayini için kullanıldığı raporlanmıştır [13, 105]. 4-metoksisalisiliden ve etilen diaminin kondenzasyon reaksiyonu ve MSE' nin açık yapısı Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1: MSE Schiff bazının sentezi ve yapısal formülü

Silika jelin modifikasyonunda, aseton içerisinde 1 mg/mL derişimde anlık olarak hazırlanmış MSE çözeltisi kullanılmıştır.

2.2.3 Standart Referans Madde ve Gerçek Örnekler

Önerilen metodun doğruluk ve kesinliğinin belirlenmesinde Kanada Ulusal İç Suların Çevresel Test Laboratuvar'ında hazırlanan eser element katılmış kalibrasyon standardı olarak sunulan ve Ontario göl suyu sertifikalı standart referans maddesi (TMDA-53.3, lot 0310) ve Merck marka 1.11355.0100 katalog numaralı 1000 ppm ICP çoklu element standart çözeltisi kullanılmıştır. CRM, polipropilen kap içerisinde +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Ontario göl suyu standart referans maddesi optimum deney koşullarında herhangi bir işleme tabi tutulmadan analiz edilirken, ICP çoklu element standardı 100 ppb olacak şekilde seyreltilerek analiz edilmiştir.

Geliştirilen metot, Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının tayini öncesinde, kar suyu, çeşme suyu, maden suyu (mineralli su), içme suyu (şişe su), İkizce Tepeler Baraj gölü sularına uygulanmıştır. Ticari olarak satın alınan içme suyu ve mineralli su örnekleri herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan, polietilen kaplara aktararak +4°C'de muhafaza edilmiştir. Çeşme suyu örneği, laboratuvar çeşmesinden örneklenmiştir. Örnekleme öncesinde, borularda beklemiş suyun alınmaması için çeşme 5 dakika boyunca akıtılmış ve örnekleme bundan sonra yapılmıştır. Alınan çeşme suyu numunesi polietilen kaplarda diğer su örnekleri ile aynı koşullarda saklanmıştır. Kar suyu örneği, 11.12.2013 tarihinde, Balıkesir Üniversitesi, Çağış Yerleşkesi, Fen-edebiyat Fakültesi çatısından örneklenmiştir. Laboratuvara getirilen kar örneği, laboratuvar

koşullarında eritildikten sonra polietilen kaplarda ve buzdolabında +4°C'de saklanmıştır. Balıkesir-İzmir karayolu üzerinde bulunan İkizce Tepeler Baraj gölüne ait örnekleme, 04.06.2013 tarihinde yapılmıştır. Göl suyu numunesi, süzülerek polietilen kaplara aktarılmış ve diğer su örnekleri ile aynı koşullarda analize kadar saklanmıştır.

2.3 Silika Jelin Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

2.3.1 Aktifleştirme

70-230 mesh tanecik boyutundaki silika jel üzerindeki organik ve/veya inorganik safsızlıkların giderilerek aktif hale getirilmesi amacıyla yıkama işlemi uygulanmıştır. 10 g silika jel, 25 mL 0,5 M HNO₃ ile karıştırılmış ve orbital çalkalayıcı kullanılarak 300 rpm'de karıştırılmıştır. Çalkalama sonrasında süzülen silika jel nötral olana kadar (fenolftalein ile kontrol edilerek) saf su ile yıkanmıştır.

2.3.2 MSE ile Modifikasyon

Aktive edilen silika jel (10 g), aseton ile hazırlanmış 1mg/mL derişiminde 25 mL MSE çözeltisi ile karıştırılmış ve 24 saat boyunca 300 rpm devirde orbital çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Silika jelin fiziksel modifikasyonu sonunda, saf su ile yıkanarak tutunmadan kalan fazla MSE ortamdan uzaklaştırılmış ve elde edilen yeni sorbent (Si-MSE) oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Çalkalama sırasında, belli aralıklarla silika jel üzerindeki çözeltiden alınarak, ortamda bulunan MSE sinyali UV-GB spektrofotometresi ile izlenmiş ve yükleme için gerekli en az süre tespit edilmiştir.

2.3.3 Si-MSE'nin Karakterizasyonu

Modifiye sorbent Si-MSE'nin karakterizasyonu FT-IR spektrometresi ve X-Ray difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. FT-IR spektrumları 600-4000 cm^{-1} arasında ve XRD spektrumları ise 10-90 position [$^{\circ}$ 2 theta] arasında incelenmiştir. Kullanılan her iki teknik ile aktifleştirilmiş ve modifiye edilmiş silika jelin ayrı ayrı ölçümleri alınarak kıyaslamalar yapılmıştır.

2.4 FAAS Çalışmaları

Önderiştirmesi yapılacak Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) elementlerinin analitik çalışma aralıklarının belirlenmesi amacıyla, artan miktarlarda metal iyonu içeren bir seri sulu çözelti hazırlanmış ve FAAS ile ölçümü alınmıştır. Kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan % 5 saptığı nokta ile tayin sınırı arasında kalan bölge çalışma aralığı olarak seçilmiştir. Metal iyonları için hazırlanan çözeltilerin derişim aralıkları Tablo 2.7'de verilmiştir.

Tablo 2.7: Metal iyonlarının analitik çalışma amaçlı kullanılan derişim aralıkları

Metal iyonu	Derişim Aralığı
Fe(III)	0-12,5 (mg/L)
Cu(II)	0-12,5 (mg/L)
Mn(II)	0-15,0 (mg/L)
Zn(II)	0-15,0 (mg/L)
Ni(II)	0-12,5 (mg/L)
Cr(III)	0-25,0 (mg/L)
Co(II)	0-12,5 (mg/L)
Cd(II)	0-10,0 (mg/L)
Pb(II)	0-30,0 (mg/L)

2.5 Si-MSE Kullanılarak Su Örneklerinden Metal İyonlarının Önderiştirilmesi

Eser düzeydeki Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlarının FAAS ile tayini öncesinde, Si-MSE kullanılarak önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, batch ve kolon yöntemleri kullanılmıştır. Metal tayinler için standart kalibrasyonu kullanılarak, FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Her bir metal iyonu için maksimum sorpsiyon kapasitesi, sorpsiyon üzerine pH etkisi ve elüsyon çözeltisinin seçimi batch metodu uygulanarak yapılmıştır. Örneğin akış hızı, elüsyon çözeltisinin akış hızı, örnek hacminin sorpsiyon üzerine etkisi, yabancı iyonların tolerans limitleri gibi parametreler kolon metodu ile çalışılmıştır.

Geliştirilen yöntemin, sorpsiyon ve elüsyon parametreleri CCD kullanılarak optimize edilmiştir. Elde edilen optimum koşullarda CRM analizi yapılarak yöntemin doğruluğu ve kesinliği test edilen alternatif önderiştirme tekniği son olarak gerçek su numunelerine uygulanmıştır. Söz konusu çalışmaların her bir adımında yeni sorbent kullanılmıştır.

2.6 Batch Çalışmaları

2.6.1 Çalışma Çözeltisinin Derişiminin Belirlenmesi

Si-MSE sorbentinin, Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını maksimum tutma kapasitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan batch çalışmada, yaklaşık 1 g sorbent üzerine, 20-1000 µg metal iyonu içeren 10 mL çözelti ilave edilmiş ve 1 saat süre ile 300 rpm devirde çalkalanmıştır. Dekantasyon ile sorbentten ayrılan çözeltideki, tutunmadan kalan metal iyonlarının derişimi FAAS ile tayin edilerek % sorpsiyon miktarı hesaplanmıştır.

2.6.2 Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi

Si-MSE üzerinde, metal iyonlarının sorpsiyonuna pH, etkisi farklı pH değerlerinde incelenmiştir. pH etkisi denemeleri, her bir metal iyonunun maksimum sorpsiyon kapasitesi gösterdiği derişimdeki çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Literatürde, metal iyonlarının kompleksleşme özelliklerinin incelendiği çalışmalarda, ortam pH'sının önemli olduğu vurgulanmış ve $\text{pH} \geq 8$ olduğu durumlarda, metal iyonlarının hidroksitleri şeklinde çöktüğü bildirilmiştir [123, 124]. Ayrıca Schiff bazları ve özellikleri ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, imin bağının $\text{pH} < 2$ olduğu durumlarda parçalandığı raporlanmıştır [125]. Literatür verileri göz önüne alınarak, önderiştirme çalışmalarında pH etkisi 3-7 aralığında çalışılmıştır. Buna göre, yaklaşık 1 g sorbent üzerine, pH değeri 3-7 arasında değişen çözeltilerden 10 mL hacimde eklenmiş ve 300 rpm'de orbital çalkalayıcıda 1 saat süre ile çalkalanmıştır. pH ayarlamaları seyreltik HNO_3 ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. İşlem sonucunda karışım santrifüjlenip ardından dekantasyon ile ayrılan çözeltideki kalan metal iyonu derişimi FAAS ile belirlenmiş ve sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

2.6.3 Elüsyon Çözeltilisinin Seçimi

Önderiştirme çalışmalarında, elüsyon basamağı çalışmanın doğruluğu üzerine etki eden en önemli etkenler arasında yer almaktadır. Bu sebeple doğru elüsyon çözeltilisinin seçimi oldukça önemlidir. Elüsyon çözeltilisinin seçiminde HNO_3 , HCl , H_2O_2 , H_2SO_4 ve CH_3COOH gibi inorganik ve organik asitler ile bunlara ilave edilmiş aseton ile denemeler yapılmıştır.

Bu amaçla, maksimum sorbe edebileceği miktarda iyon yüklenmiş 1 g sorbent üzerine aksi belirtilmediği sürece, 5 mL 0,5 mol/L elüent çözeltisi ilave edilmiş ve 10 dakika boyunca batch olarak 300 rpm'de çalkalanmıştır. İşlem sonunda, santrifüj ve dekantasyon ile ayrılan çözeltideki metal iyonlarının miktarı FAAS ile tayin edilerek, elüsyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

2.7 Kolon Çalışmaları

Kolon uygulamalarında, örnek akış hızı, elüent akış hızı ve örnek hacminin sorpsiyon üzerindeki etkisi gibi parametreler, 10x100 mm cam kolonlar kullanılarak çalışılmıştır. 0,5 g sorbent tartılmış kolonların üzerinden Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını içeren çözeltiler geçirilerek, her bir parametre değişiminin sorpsiyon/elüsyon yüzdeleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.

2.7.1 Örnek Çözeltisi Akış Hızı

Metal iyonlarının, sorbent ile etkileşimi için yeterli sürenin sağlanması önderiştirme çalışmalarında oldukça önemlidir. Bu amaçla, metal iyonlarının, Si-MSE üzerine sorpsiyonunda, akış hızı etkisinin belirlenmesi amacıyla uygun pH değerinde 2,5 µg Zn(II), 5 µg Fe(III), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve 10 µg Cr(III), Co(II) içeren çözeltiler 4-20 mL/dak akış hızlarında kolondan geçirilmiş ve seçilen elüsyon çözeltisi kullanılarak elüe edilmiştir. Eluat içerisindeki metal iyonlarının derişimi FAAS ile belirlenerek akış hızının sorpsiyon üzerine etkisi belirlenmiştir.

2.7.2 Elüsyon Çözeltisi Akış Hızı

Önderiştirme işlemlerinde doğru elüsyon çözeltisi kullanımı ve doğru akış hızı, geliştirilen yöntemin doğruluğu ve kesinliği açısından oldukça önemlidir. Kolon içindeki dolgu maddesi üzerine sorbe edilen metal iyonlarının elüsyonu, uygun hızda geçirilen bir çözelti ile elüe edilir ve uygun tayin yöntemiyle miktarları belirlenebilir.

En iyi elüsyon veriminin elde edilmesi amacıyla yapılan çalışmada, 2,5 µg Zn(II), 5 µg Fe(III), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve 10 µg Cr(III), Co(II) yüklenmiş 0,5 g sorbent üzerinden 5 mL Zn(II), Cu(II), Mn(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) için 0,5 mol/L HNO₃, Ni(II) için 1 mol/L HNO₃, Fe(III) için 2 mol/L HNO₃ ve Cr(III) için ise %10 aseton içeren 2 mol/L HNO₃ çözeltileri 3-10 mL/dak akış

hızlarında kolondan geçirilmiş ve elüatlardaki metal derişimleri FAAS ile tayin edilerek, elüsyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

2.7.3 Örnek Hacminin Etkisi

SPE uygulamaları başta olmak üzere, tüm önderiştirme çalışmalarında, önderiştirme faktörü önemlidir.

Si-MSE kullanılarak Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlarının ayrılmasında önderiştirme faktörünün belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada, 2,5 µg Zn(II), 5 µg Fe(III), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve 10 µg Cr(III), Co(II) iyonlarını içeren 25, 50, 100, 250, 500, 1000 mL çözeltiler uygun akış hızlarında geçirildikten sonra, 5 mL hacimdeki eluat çözeltisi içine elüe edilmiştir. FAAS ile tayin edilen metal derişimlerinden faydalanarak önderiştirme faktörleri hesaplanmıştır.

2.8 Merkezi Kompozit Dizayn Optimizasyonu

Metal iyonlarının, Si-MSE üzerine sorpsiyonunu etkileyen ve ön denemeleri yapılan örnek çözeltisinin pH değeri, örneğin kolondan akış hızı ve örnek hacmi parametreleri ile elüsyonu etkileyen ve ön denemeleri yapılan; elüsyon çözeltisinin akış hızı, elüsyon çözeltisinin derişimi ve elüsyon çözeltisinin hacmi parametrelerinin optimum değerlerinin tespit edilmesinde CCD yöntemi kullanılmıştır. Ön denemelerde belirlenen ve CCD ile her bir metal iyonunun sorpsiyonu ve elüsyonu için incelenen faktörler ve merkez değerleri Tablo 2.8'de verilmiştir.

Tablo 2.8: Metal iyonlarının optimizasyonu yapılacak parametreler ve merkez değerleri

Metal İyonu	Sorpsiyon Parametreleri			Elüsyon Parametreleri		
	pH	Akış Hızı (mL/dak)	Örnek Hacmi (mL)	Akış Hızı (mL/dak)	Elüent Derişimi (mol/L)	Elüent Hacmi (mL)
Fe(III)	5	4	50	4	2	5
Cu(II)	7	5	50	4	0,5	5
Mn(II)	6	6	50	4	0,5	5
Zn(II)	5	6	50	6	0,5	5
Ni(II)	7	6	50	4	1	5
Cr(III)	5	5	50	4	2	7
Co(II)	7	6	50	4	0,5	5
Cd(II), Pb(II)	5	4	50	4	0,5	5

Çalışmamızda, sorpsiyon ve elüsyon işlemleri için 3 faktör optimizasyon amaçlı seçilmiştir ve beş seviyede (- α , -1, 0, +1, + α) inceleme yapılmıştır. Faktör sayısı 3 olduğundan, α değeri $\pm 1,682$ olarak kullanılmıştır ($\alpha = \pm \sqrt[4]{2^f}$). Star veya eksen noktalarındaki gerçek değerler Eşitlik 1.10'a göre hesaplanmıştır.

2.8.1 Sorpsiyon Parametrelerinin Optimizasyonu

Tablo 2.8'de verilen sorpsiyon işlemleri için 3 faktörlü optimizasyon seçilmiş ve beş seviyede (- α , -1, 0, +1, + α) inceleme yapılmıştır. Faktör sayısı 3 olduğundan, α değeri $\pm 1,682$ olarak kullanılmıştır. Sorpsiyon parametrelerinin, kod, gerçek değer ve seviyelerini içeren bilgiler Tablo 2.9'da verilmiştir.

Tablo 2.9: Sorpsiyon parametrelerine ait kod ve seviye değerleri

		-1,682	-1	0	+1	+1,682
Fe(III),	pH(X_1)	3,3	4	5	6	6,7
Cd(II),	Akış Hızı (mL/dak)(X_2)	2,3	3	4	5	5,7
Pb(II)	Örnek Hacmi (mL) (X_3)	8,0	25	50	75	92,0
	pH(X_1)	5,3	6	7	8	8,7
Cu(II)	Akış Hızı (mL/dak)(X_2)	3,3	4	5	6	7,7
	Örnek Hacmi (mL) (X_3)	8,0	25	50	75	92,0
	pH(X_1)	4,3	5	6	7	7,7
Mn(II)	Akış Hızı (mL/dak)(X_2)	4,3	5	6	7	7,7
	Örnek Hacmi (mL) (X_3)	8,0	25	50	75	92,0
	pH(X_1)	3,3	4	5	6	6,7
Zn(II)	Akış Hızı (mL/dak)(X_2)	4,3	5	6	7	7,7
	Örnek Hacmi (mL) (X_3)	8,0	25	50	75	92,0
	pH(X_1)	5,3	6	7	8	8,7
Ni(II)	Akış Hızı (mL/dak)(X_2)	4,3	5	6	7	7,7
	Örnek Hacmi (mL) (X_3)	8,0	25	50	75	92,0
	pH(X_1)	3,3	4	5	6	6,7
Cr(III)	Akış Hızı (mL/dak)(X_2)	3,3	4	5	6	6,7
	Örnek Hacmi (mL) (X_3)	8,0	25	50	75	92,0
	pH(X_1)	5,3	6	7	8	8,7
Co(II)	Akış Hızı (mL/dak)(X_2)	4,3	5	6	7	7,7
	Örnek Hacmi (mL) (X_3)	8,0	25	50	75	92,0

Tablo 2.9' da metal iyonlarının sorpsiyon parametrelerine ait gerçek değerler kullanılarak Tablo 2.10' a göre 20 adet deney yapılmıştır.

Tablo 2.10: Deneysel dizayn tablosu

Deney	X ₁	X ₂	X ₃	Deney	X ₁	X ₂	X ₃
Seviye değerleri				Seviye değerleri			
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

2.8.2 Elüsyon Parametrelerinin Optimizasyonu

Tablo 2.8'de verilen elüsyon işlemleri için 3 faktörlü optimizasyonu seçilmiş ve sorpsiyon işlemlerinde olduğu gibi beş seviyede (-1,682, -1, 0, +1, +1,682) inceleme yapılmıştır. Elüsyon parametrelerinin, kod, gerçek değer ve seviyelerini içeren bilgiler Tablo 2.11'de verilmiştir.

Tablo 2.11: Elüsyon parametrelerine ait kod ve seviye değerleri

Metal İyonu	Parametre	-1,682	-1	0	+1	+1,682
Fe(III)	Akış Hızı (mL/dak) (X_1)	2,3	3	4	5	5,7
	Elüent Derişimi (mol/L) (X_2)	1,2	1,5	2	2,5	2,8
	Elüent Hacmi (mL) (X_3)	0,8	2,5	5	7,5	9,2
Cu(II), Co(II), Mn(II), Cd(II) ve Pb(II)	Akış Hızı (mL/dak) (X_1)	2,3	3	4	5	5,7
	Elüent Derişimi (mol/L) (X_2)	0,08	0,25	0,50	0,75	0,92
	Elüent Hacmi (mL) (X_3)	3,32	4	5	6	6,68
Zn(II)	Akış Hızı (mL/dak) (X_1)	4,3	5	6	7	7,7
	Elüent Derişimi (mol/L) (X_2)	0,08	0,25	0,50	0,75	0,92
	Elüent Hacmi (mL) (X_3)	3,32	4	5	6	6,68
Ni(II)	Akış Hızı (mL/dak) (X_1)	2,3	3	4	5	5,7
	Elüent Derişimi (mol/L) (X_2)	0,2	0,5	1	1,5	1,8
	Elüent Hacmi (mL) (X_3)	3,3	4	5	6	6,7
Cr(III)	Akış Hızı (mL/dak) (X_1)	2,3	3	4	5	5,7
	Elüent Derişimi (mol/L) (X_2)	1,2	1,5	2	2,5	2,8
	Elüent Hacmi (mL) (X_3)	5,3	6	7	8	8,7

Tablo 2.8' de metal iyonlarının elüsyon parametrelerine ait gerçek değerler kullanılarak Tablo 2.10' a göre 20 adet deney yapılmıştır.

CCDOptimizasyonu kapsamında yapılan 20 denemenin sonuçları, sorpsiyon ve elüsyon işlemleri için % geri kazanım olarak hesaplanmıştır. % geri kazanım değerlerinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik aşağıda verilmektedir:

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

Elde edilen % geri kazanım sonuçları ile eşitlik 1.5 kullanılarak yanıt (y) değerleri hesaplanmıştır.

Hesaplanan y değerleri kullanılarak, D matrisinin hazırlanması, uygulanması ve sonuçların elde edilmesini gösteren basamaklar (bkz. Sayfa 28) izlenerek matematiksel işlemler yapılmıştır.

Faktörlerin direk etkilerini, birbirleri ile etkileşimlerini ve ikinci dereceden etkilerini gösteren 20x10 boyutunda ve kod değerlerden oluşan matematiksek matris (D), Tablo 2.12’de verilmiştir.

Tablo 2.12: Faktörler ve kod değerleri kullanılarak oluşturulan D matrisi

DENEY	x0	x1	x2	x3	x11	x22	x33	x12	x13	x23
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
4	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
5	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1
6	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
7	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1
8	1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1
9	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1
10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
11	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	1	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0
13	1	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0
14	1	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0
15	1	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0
16	1	0	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0
17	1	0	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0
18	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Oluşturulan bu matris ve yapılan işlemler sonucunda, faktörlerin direk, ikinci dereceden ve birbirleriyle etkileşim derecelerine bağlı olarak elde edilen denklemlerin çözümü Excel® programı kullanılarak yapılmıştır. Bu denklem çözümlerinden, her bir iyon için deneysel değişkenlere ait optimum değerler bulunmuştur.

2.9 Optimum Önderiştirme Koşullarının Yanıt Yüzey Diyagramları (RSM) ile Değerlendirilmesi

Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi çalışmalarındaki bulgular, Design Expert 8 bilgisayar programı ile yüzey yanıt diyagramları oluşturularak değerlendirilmiştir. Çalışmada, sorpsiyon ve elüsyon üzerine etkisi incelenen üç parametreden birinin sabit tutularak diğer ikisinin değişken olduğu koşullardaki geri kazanım yüzdesi değişimi incelenmiştir.

2.10 Yabancı İyon Etkisi

Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlarının Si-MSE üzerinde sorpsiyonunda matriks iyonlarının etkisinin incelenmesi amacıyla belirli bir derişimde analit iyonu içeren (Fe(III) için 1 mg/L; Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) için 100 µg/L; Zn(II) için 50 µg/L; Mn(II) için 500 µg/L; Cr(III) ve Pb(II) için 2 mg/L) 1 mL çözelti ve aynı derişimdeki analit çözeltisi üzerine Tablo 2.3 ve Tablo 2.4'de verilen anyon veya katyonlardan eklenmiş çözeltiler kolondan geçirilmiştir. Girişimci eklenmiş ve eklenmemiş çözeltilerin sinyallerindeki farklılıklardan yararlanarak, her bir iyonun girişim etkisi ve tolerans limiti değerleri belirlenmiştir.

2.11 Geliştirilen Yöntemin Sentetik Örneklere Uygulanması

Sulu örneklerde, Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntem, tespit edilen optimum koşullarda sentetik örnekler üzerine uygulanmıştır. Bu kapsamda 2,5 µg Zn(II); 5 µg Fe(III), Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Cd(II); 10 µg Cr(II), Co(II) ve Pb(II) içeren sentetik örnek çözeltileri hazırlanmıştır. 0,5 g Si-MSE içeren kolondan geçirilmiş ve sonrasında elüe edilerek, eluat metal derişimleri FAAS ile ölçülmüştür. Her bir analit iyonu için denemeler 10 kez tekrarlanmış, sorpsiyon ve elüsyon çalışmaları ise optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar

değerlendirilerek, yöntemin standart sapması ve bağıl standart sapması hesaplanmıştır.

2.12 Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı(LOD) ve Tayin Sınırının(LOQ) Belirlenmesi

Optimum deneysel koşullarda, kör çözeltileri 0,5 g Si-MSE içeren kolondan geçirilmiş ve elüe edilmiştir. Her bir analit iyonu için 10 paralel yapılan denemeler sonucunda, eluatların sinyalleri FAAS kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sinyallerin standart standart sapmaları kullanılarak, LOD ($3S_{bl}/m$) ve LOQ ($10S_{bl}/m$) değerleri belirlenmiştir.

2.13 Modifiye Sorbentin İyon Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Si-MSE'nin optimum koşullarda analit iyonu sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla, 2500 µg Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını içeren 50 mL çözeltiler yaklaşık 1g sorbent üzerine ilave edilerek 1 saat süre batch sistem kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Her bir analit iyonu için 3 kez tekrarlanan çalışmada, süzüntülerde kalan metal iyonu derişimi FAAS ile belirlenmiştir. Eklenen metal iyonu derişiminden, süzüntüde kalan ve FAAS ölçümü ile belirlenen derişimin farkı alınarak, Si-MSE için sorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

2.14 Standart Referans Madde (CRM) Uygulamaları

Geliştirilen yöntemin doğruluğunun kontrolü, Ontario göl suyu sertifikalı standart referans maddesi ve ICP çoklu element standardı kullanılarak yapılmıştır. Optimum koşullarda, Si-MSE içeren kolondan geçirilen standart çözeltiler, yine optimum koşullarda elüe edilmiştir. Elüent içerisindeki metal iyonu derişimleri FAAS ile tayin edilmiş ve elde edilen deneysel veriler, sertifika değerleri ile t-testi kullanılarak karşılaştırılmıştır.

2.15 Geliştirilen Yöntemin Doğal Su Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen yöntem, çeşme suyu, şişe suyu, mineralli su, Selimiye Baraj gölü suyu ve kar suyu örneklerine uygulanmıştır. CCD verileri kullanılarak hazırlanan RSM diyagramları Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının deriştirilmesinde grup önderiştirme yapılabilmesine uygun olduğu konusunda fikirler vermiş ve buna göre söz konusu dokuz metal iyonu, çözelti ortamının uygun pH değerine göre üç gruba ayrılmıştır. Buna göre gerçek örneklerde, Fe(III) ve Cr(III) iyonları pH 4,1-4,4; Mn(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları pH 5,0; Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları pH 7,0 civarında önderiştirilmiş ve FAAS ile tayini yapılmıştır. Her bir gerçek örneğin, metal iyonu katılmış (*spiked*) ve katılmamış (*unspiked*) laboratuvar numunesi 3 tekrarlı olarak analiz edilmiş ve yüzde geri kazanımları hesaplanmıştır.

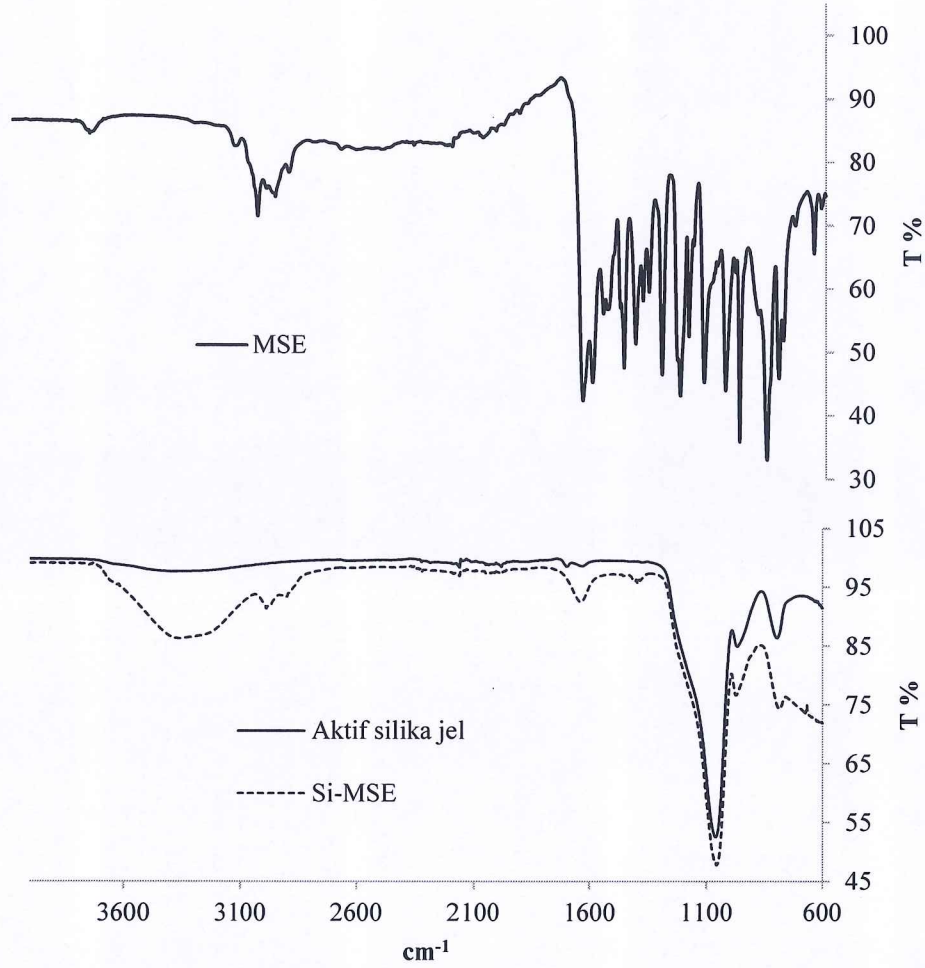
3. BULGULAR

3.1 Modifiye Silika Jelin Karakterizasyonu

Sentezlenen modifiye silika jelin (Si-MSE) karakterizasyonu FT-IR ve XRD teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen spektrumların aralarındaki farklılıklar göz önüne alınarak modifikasyonun gerçekleştiği gösterilmiştir.

3.1.1 FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Çalışmamızda kullanılan, N, N'-bis(4-metoksisilisiliden)-etilendiamin ligandı, destek maddesi silika jel ve modifiye Si-MSE sorbentinin FT-IR spektrumları alınarak modifikasyonun gerçekleştiği gösterilmiştir. MSE, silika jel ve Si-MSE'ye ait spektrumlar Şekil 3.1' de verilmiştir.

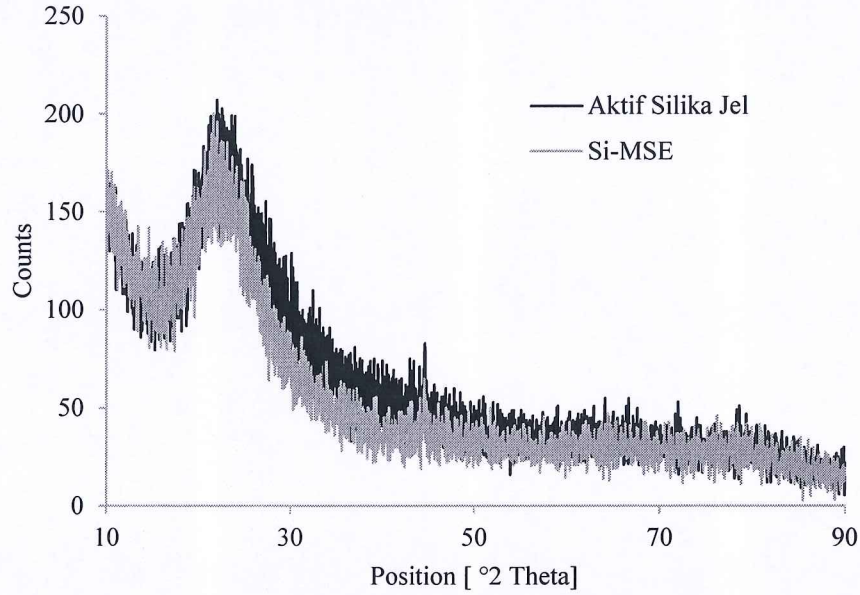


Şekil 3.1: MSE, silika jel ve modifiye sorbent Si-MSE' ye ait FT-IR spektrumları

Silika jel ve Si-MSE'ye ait FTIR spektrumları incelendiğinde, simetrik Si-O-Si bağ titreşimi literatür bilgileri ile uyumlu olarak 805 cm^{-1} de, Si-O gerilimi ise 1031 cm^{-1} de görülmüştür. Hem silika jel hem de modifiye Si-MSE spektrumlarında görünen 3400 cm^{-1} civarındaki geniş piklerin adsorblanmış su molekülleri olduğu düşünülmektedir. Si-MSE'ye ait FTIR spektrumunda 2932 ve 2988 cm^{-1} de görünen piklerin (C-H) ve 1394 cm^{-1} civarında görünen piklerin (C-C) bağı gerilimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, 1667 cm^{-1} de Schiff bazları için karakteristik olan (C=N) geriliminin görülmesi sebebiyle silika jelin başarıyla modifiye edildiği düşünülmektedir.

3.1.2 XRD Desenlerinin Değerlendirilmesi

Silika jelin, MSE ile modifikasyonunun kontrolü için ayrıca XRD analizi yapılmıştır. Aktif ve modifiye silika jel için alınan sonuçlar Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Qu ve grubunun, silika jel ve modifikasyonuna ait çalışmasında (Applied Surface Science, 2008), XRD ölçümleri yorumlanmış ve buna göre silika jele ait amorf difraksiyon piklerinin 24° ’de görüldüğü ve organik moleküller ile modifiye edilen materyallere ait difraksiyon pik şiddetlerinde azalma olduğu raporlanmıştır. Belirtilen bu bilgiler ışığında ölçümünü aldığımız SiO_2 ve Si-MSE’ye ait sonuçların literatür sonuçları ile uyumlu olduğu, Si-MSE’ye ait difraksiyon pik şiddetinin yüklenmemiş olan silika jele göre daha düşük olduğu görülmüştür. Elde edilen analiz sonuçlarına göre silika jelin, MSE ile başarılı bir şekilde modifiye edildiğine karar verilmiştir.

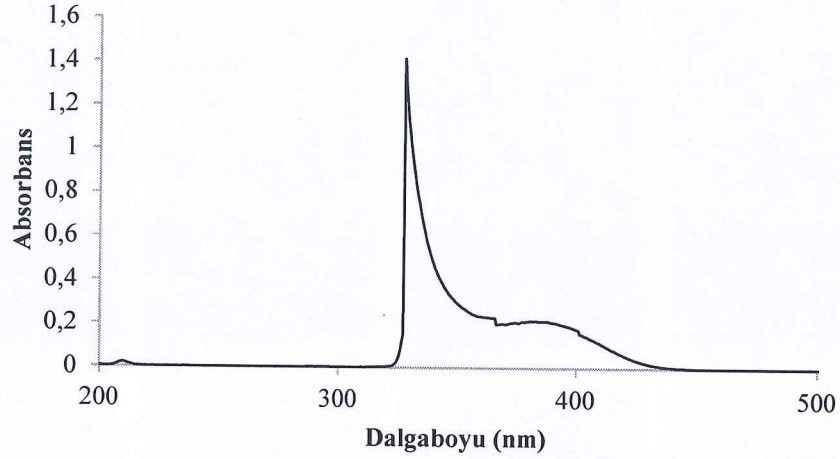


Şekil 3.2: Aktif Silika jel ve Si-MSE’ye ait XRD pikleri

3.1.3 Modifikasyon Süresinin Belirlenmesi

Modifikasyon süresinin belirlenmesi çalışmasında, ilk olarak aseton içerisinde hazırlanmış 1×10^{-5} M MSE çözeltisinin 200-900 nm arasında spektrumu alınmıştır. 500 nm dalga boyundan büyük değerlerde absorban sinyallerinin çok

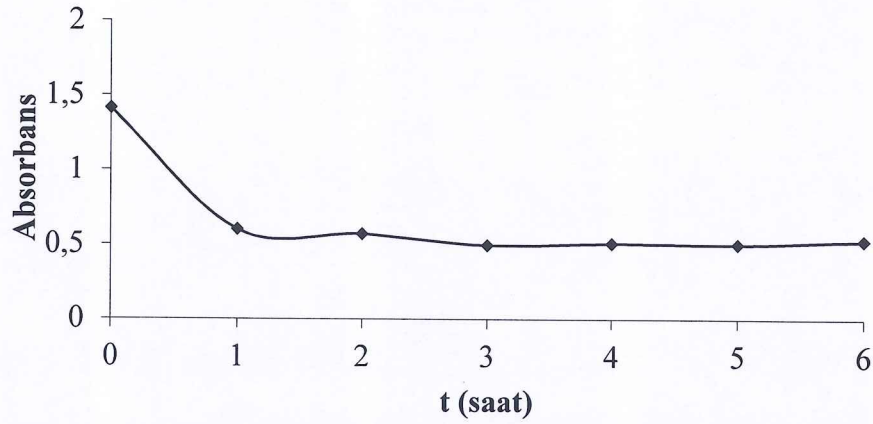
küçük olması sebebiyle Şekil 3.3'de 200-500 nm aralığını içeren UV-GB spektrumu verilmiştir.



Şekil 3.3: 1×10^{-5} M MSE çözeltisine ait UV-GB spektrumu

Elde edilen spektrumdan 328 nm'de keskin bir pikin varlığı tespit edilmiş ve modifikasyon süresinin kontrolünde bu dalga boyundan yararlanılmıştır.

Modifikasyon süresinin belirlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada, 300 rpm'de çalkalanmakta olan MSE çözeltisi ve silika jel karışımından belirli zaman aralıklarında alınarak, MSE çözeltisinin 328 nm'de absorbans değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar, absorbans-zaman grafiğine dönüştürüldüğünde (Şekil 3.4), 1 saatlik çalkalama süresinin modifikasyon için yeterli olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.4: Modifikasyon süresinin tespitinde, MSE derişiminin zamana bağı değişimi

3.2 FAAS Çalışmaları ve Kalibrasyon Grafikleri

Tez kapsamında önderiştirilmesi yapılan Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlarının tayini FAAS kullanılarak yapılmıştır. Söz konusu metal iyonlarının analitik çalışma aralıklarının belirlenmesi amacıyla çeşitli derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmış ve FAAS ile sinyalleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 3.1 ve bu veriler kullanılarak hazırlanmış kalibrasyon eğrileri Şekil 3.5’de verilmiştir.

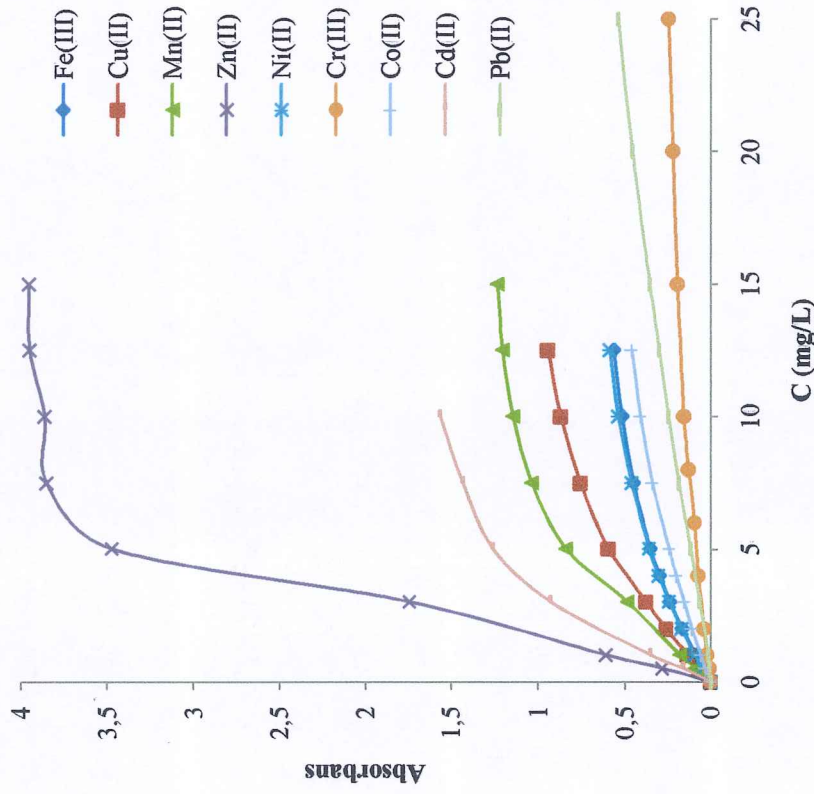
Elde edilen sinyallerden yararlanılarak,

$$\%S = \left| \left(\frac{y_i}{\hat{y}} - 1 \right) \right| \times 100 \quad (3.1)$$

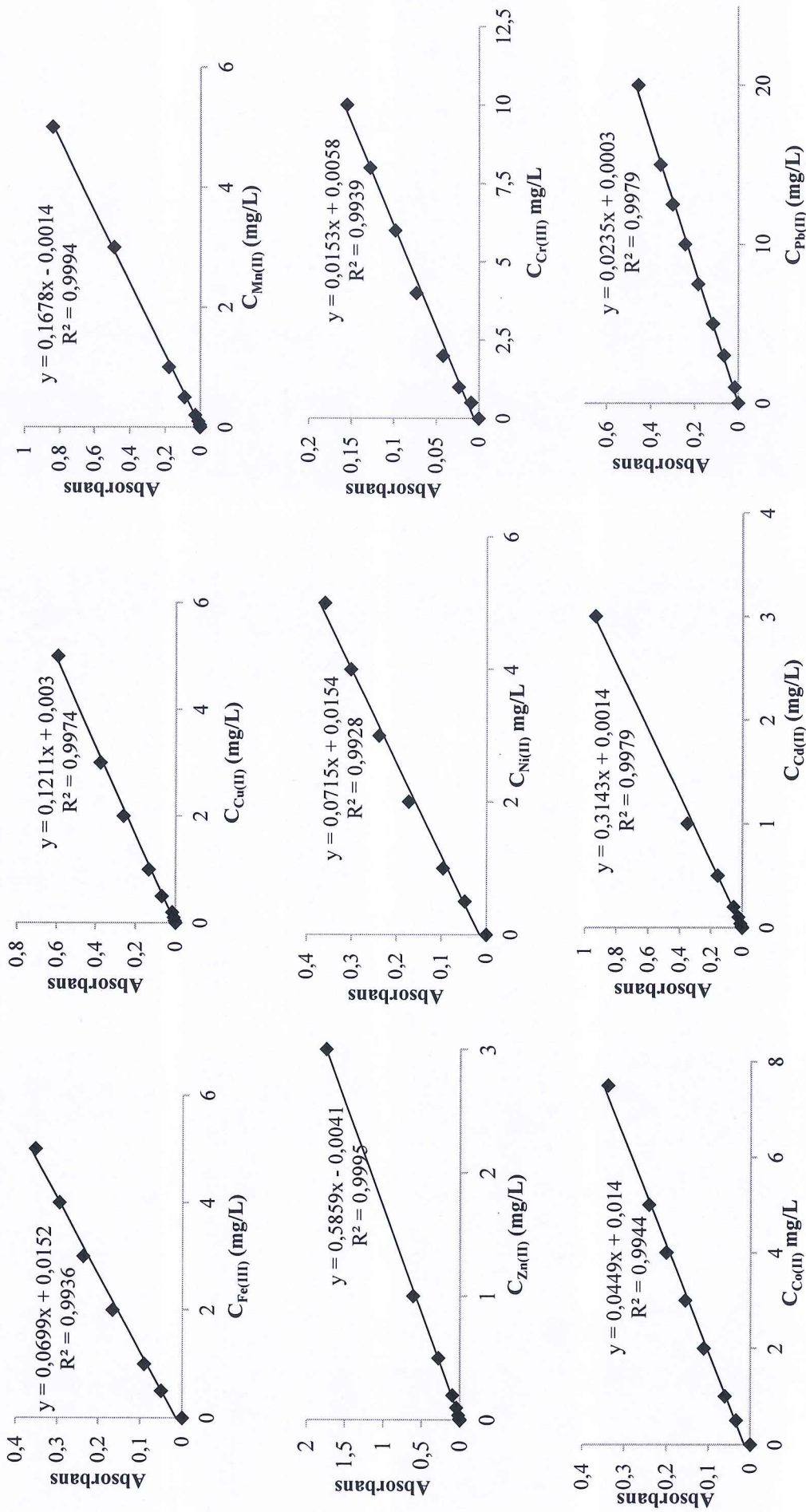
eşitliği ile her bir metal iyonu için FAAS sinyallerinde (S) doğrusallıktan % 5 sapmanın gözleendiği doğrusallık sınırı belirlenmiştir. Doğrusallık sınırı, ölçülen sinyal (y_i) ve ölçülmesi beklenen sinyal (\hat{y}) kullanılarak hesaplanmıştır [122]. Her bir metal iyonu için, çalışma aralığı, doğru denklemi ve korelasyon katsayısı Şekil 3.6’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Metal iyonu çözeltilerinin derişimleri ve FAAS ile alınan sinyaller

Derişim mg/L	Fe(III)	Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cr(III)	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)
0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	0,050	0,068	0,089	0,280	0,047	0,009	0,034	0,158	0,008
1,0	0,090	0,134	0,179	0,610	0,096	0,023	0,061	0,352	0,016
2,0	0,166	0,261	-	-	0,172	0,042	0,111	-	-
3,0	0,236	0,377	0,490	1,747	0,239	-	0,156	0,933	0,066
4,0	0,295	-	-	-	0,302	0,073	0,201	-	-
5,0	0,352	0,594	0,842	3,477	0,360	-	0,242	1,260	0,117
6,0	-	-	-	-	-	0,098	-	-	-
7,5	0,452	0,759	1,039	3,856	0,463	-	0,339	1,436	0,184
8,0	-	-	-	-	-	0,128	-	-	-
10,0	0,519	0,872	1,147	3,866	0,540	0,155	0,409	1,569	0,244
12,5	0,566	0,948	1,206	3,953	0,589	-	0,462	-	0,301
15,0	-	-	1,236	3,956	-	0,193	-	-	0,356
20,0	-	-	-	-	-	0,218	-	-	0,458
25,0	-	-	-	-	-	0,243	-	-	0,539
30,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,607



Şekil 3.5: Absorbansın metal iyonu derişimine karşı değişimi grafiği



Şekil 3.6: Metal iyonu derişimlerinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafikleri

3.3 Batch Metodu ile Si-MSE Üzerine Sorpsiyon Çalışmaları

3.3.1 En Uygun Çalışma Çözeltisinin Derişiminin Belirlenmesi

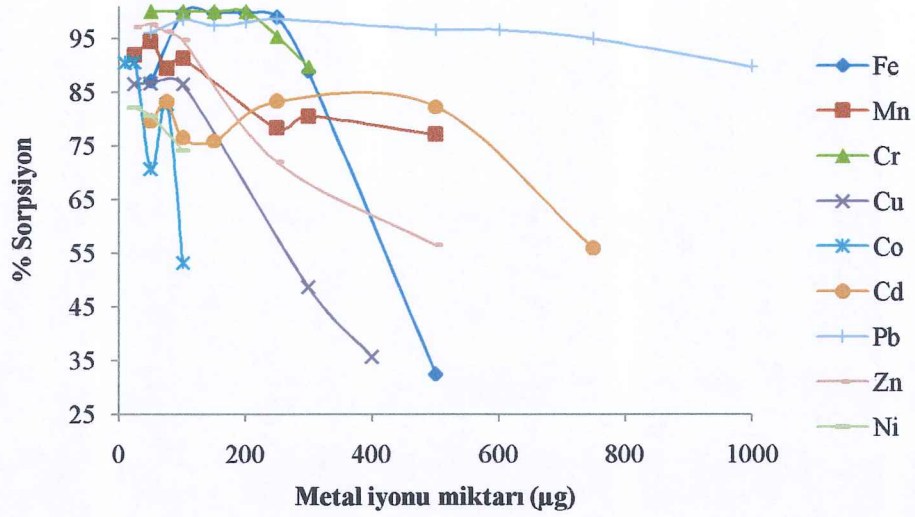
Aynı miktarda sorbent üzerine çeşitli derişimlerde metal iyonu içeren 10'ar mL çözelti ilave edilerek, Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Si-MSE üzerindeki sorpsiyon verimleri incelenmiştir.

Tablo 3.2'de Si-MSE üzerine yüklenen µg cinsinden metal miktarları ve % sorpsiyon değerleri verilmiştir. Sonuçlar, Şekil 3.7'de sorpsiyon veriminin artan metal iyonu miktarına bağlı olarak değişimi grafiğinde değerlendirilmiştir.

Tablo 3.2: En uygun çalışma çözeltisinin derişiminin belirlenmesi çalışmasına ait deneysel veriler

Metal miktarı (µg)	Fe(III)	Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cr(III)	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)
10,0	-	-	-	-	-	-	90,5±0,8	-	-
25,0	-	86,5±1,1	91,9±0,2	97,1±0,1	82,1±2,7	100,0±0,0*	90,6±0,4	-	-
50,0	87,1±7,5	86,7±0,05	94,4±1,2	97,6±0,3	80,6±0,8	-	70,7±7,9	76,9±2,0	96,1±0,04
75,0	-	-	89,4±0,4	96,3±0,6	-	-	82,9±0,4	83,2±1,3	-
100,0	99,8±0,3	86,5±0,2	91,3±1,7	94,7±0,6	74,2±0,2	100,0±0,0*	53,2±5,6	76,5±5,0	98,5±0,5
150,0	99,8±0,03	-	-	-	-	100,0±0,0*	-	76,0±1,7	97,4±0,2
200,0	99,8±0,01	-	-	-	-	100,0±0,0*	-	-	98,0±0,1
250,0	99,0±0,1	-	78,3±8,1	72,0±0,2	-	95,4±1,1	-	83,3±0,5	98,6±0,2
300,0	88,9±8,4	48,7±0,6	-	-	-	89,8±5,7	-	-	-
400,0	-	35,7±4,7	-	-	-	-	-	-	-
500,0	32,4±7,8	-	-	56,5±0,2	-	-	-	82,3±8,4	96,6±0,2
750,0	-	-	-	-	-	-	-	55,9±2,0	94,9±0,7
1000,0	-	-	-	-	-	-	-	-	89,7±0,7

*FAAS ile alınan ölçümlerde sinyalin negatif çıkması sebebiyle eklenen tüm metal iyonlarının tamamının sorbe edildiği düşünülerek hesaplama yapılmıştır



Şekil 3.7: Sorpsiyon veriminin metal iyonu miktarına bağlı olarak değişimi grafiği

Elde edilen verilere göre, 1 g Si-MSE üzerinde sorbe edilen Fe(III) miktarı 300 µg civarındadır. Fe(III) miktarı 500 µg' a artırıldığında, sorpsiyon veriminin %32,5±7,8' e düştüğü görülmektedir. Bunun sebebinin, Si-MSE'nin aktif yüzeylerinin 300 µg Fe(III) yüklemesi yapıldığında tamamen doldurulmuş olduğu düşünülmektedir.

Cu(II) iyonu için elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 1 g Si-MSE için 25-100 µg Cu(II) kullanıldığında sorpsiyon veriminde ciddi bir değişikliğin olmadığını göstermiştir. Ancak, yüklenen Cu(II) miktarı artırıldığında, sorpsiyon veriminde ciddi azalmaların olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, sonraki çalışmalarda, 100 µg Cu(II) içeren çözeltilerin kullanılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir.

Benzer şekilde, Mn(II) için elde edilen sonuçlar incelendiğinde, Mn(II) iyonu için 25-100 µg aralığında makul sorpsiyon verimlerinin elde edildiği, 250 µg Mn(II) yüklendiğinde ise sorpsiyon veriminin azaldığı belirlenmiştir. Bunun sebebi olarak, Si-MSE'nin aktif uçlarının Mn(II) iyonları ile tamamen doldurulmuş olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple, sorpsiyon veriminin % 91,3 ± 1,7 olduğu, 100 µg Mn(II) içeren çözeltisinin sonraki çalışmalar için uygun olduğuna karar verilmiştir.

Si-MSE üzerine, 25-100 µg Zn(II) yüklendiğinde sorpsiyon veriminin % 94,7-97,6 aralığında olduğu belirlenmiştir. Mn(II) iyonu için elde edilen sonuçlara benzer olarak, 100 µg'dan daha fazla Zn(II) içeren çözeltilere ait sorpsiyon

ciddi olarak azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 1 g Si-MSE için en fazla 100 µg Zn(II) kullanılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir.

Ni(II) iyonları için elde edilen veriler, yaklaşık 1 g Si-MSE üzerine 25 – 100 µg aralığında yapılan yüklemelerde, 25 ve 50 µg Ni(II) için sorpsiyon verimlerinin yaklaşık sabit olduğu belirlenmiştir. Sorpsiyon verimlerinin nispeten küçük olması sebebiyle çalışma çözeltilerinin 25 µg Ni(II) içermesine karar verilmiştir.

Cr(III) iyonlarının Si-MSE üzerine sorpsiyonu ile ilgili olarak, 50 – 250 µg aralığında yapılan metal iyonu yüklemelerinde sorpsiyon veriminin kantitatif olduğu ancak yükleme miktarı 300 µg' a ulaştığında verimin (% 89,8) azaldığı tespit edilmiştir. Buna göre 1 g Si-MSE için 250 µg yükleme yapılması uygun görülmüştür.

Yaklaşık 1 g Si-MSE üzerine 10 ve 25 µg Co(II) yüklendiğinde sorpsiyon veriminin % 90 civarında olduğu tespit edilmiştir. Yüklenen miktar artırıldığında, verimin ciddi şekilde azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak, Si-MSE üzerinde yer alan aktif yüzeylerin Co(II) iyonları tarafından tamamen doldurulduğu düşünülmektedir. İleriki çalışmalarda kullanılmak üzere, 25 µg içeren Co(II) çözeltilerin kullanılmasına karar verilmiştir.

1 g Si-MSE üzerine yapılan çeşitli miktarlardaki Cd(II) miktarların ait sorpsiyon verileri, 50 – 500 µg aralığında ciddi farklılıkların olmadığını göstermiştir. 750 µg yükleme yapıldığında ise sorpsiyon veriminin % $55,9 \pm 2,0$ ' a düştüğü görülmüştür. Çalışma çözeltisi olarak, 250 µg Cd(II) içeren çözeltilerin kullanılmasına karar verilmiştir.

Yaklaşık 1 g Si-MSE üzerine yapılan çeşitli miktarlardaki Pb(II) miktarlarına ait sorpsiyon verileri, 50 – 750 µg aralığında ciddi farklılıkların olmadığını göstermiştir. Ancak miktar 1000 µg' a artırıldığında sorpsiyon veriminde azalma olduğu tespit edilmiştir. Pb(II) iyonu için geliştirilecek önderiştirme prosedüründe, kullanılacak çözeltilerin 250 µg Pb(II) içermesinin uygun olduğuna karar verilmiştir.

Maksimum kapasitenin her metal iyonu için belirlenmesi çalışmasının ardından, maksimum miktarlarda metal iyonu yüklenmiş Si-MSE üzerinde elüsyon çözeltisinin cinsinin belirlenmesi ve pH çalışmalarına geçilmiştir.

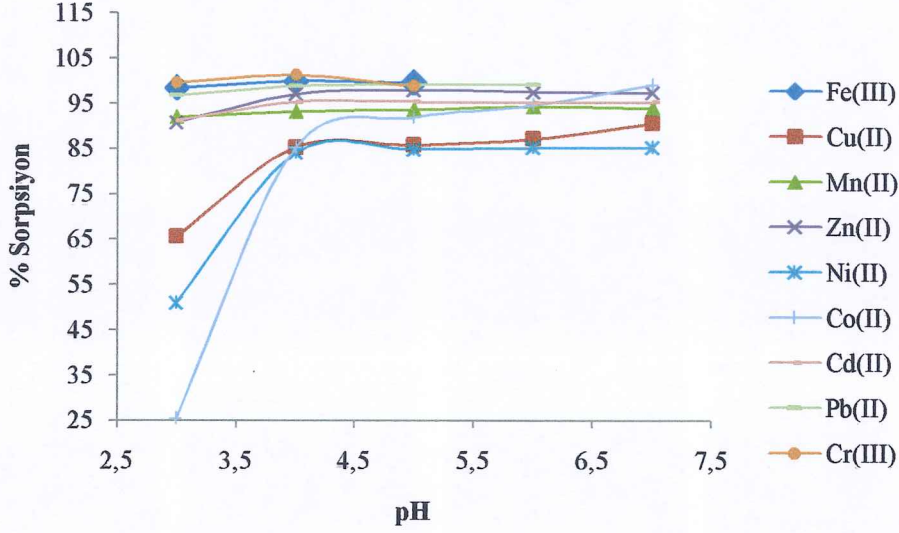
3.3.2 Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi Çalışmaları

Her bir metal iyonunun, Si-MSE üzerinde alıkonmasında örnek pH' sının etkisinin, pH 3-7 arasında incelendiği çalışmaya ait sorpsiyon verimleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3: Metal iyonlarının sorpsiyon verimi üzerinde pH etkisi (N=3)

pH	Fe(III)	Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cr(III)	Co(III)	Cd(II)	Pb(II)
3	98,5(±0,9)	65,6(±1,1)	92,0(±0,3)	90,8(±0,2)	51,0(±1,5)	99,6(±0,1)	25,4(±4,1)	91,2(±0,1)	96,8(±0,4)
4	100,0(±1,3)	85,3(±0,3)	93,2(±0,5)	97,1(±0,2)	84,1(±0,8)	101,3(±3,6)	85,3(±3,6)	95,3(±0,1)	98,9(±0,1)
5	99,6(±1,6)	85,8(±0,4)	93,7(±0,1)	97,9(±0,4)	84,9(±0,7)	98,9(±1,1)	91,9(±1,4)	95,4(±0,2)	99,1(±0,1)
6	-	87,2(±0,8)	94,3(±0,2)	97,6(±0,2)	85,2(±0,6)	-	94,7(±0,7)	95,2(±0,2)	99,3(±0,1)
7	-	90,6(±0,4)	94,0(±0,3)	97,4(±0,1)	85,2(±0,5)	-	99,1(±0,6)	95,4(±0,1)	-

Fe(III) ve Cr(III) iyonları için $\text{pH} > 5$ ve Pb(II) için $\text{pH} > 6$ olduğunda hidroksitleri şeklinde çökelmeler meydana geldiğinden bu noktalarda deneysel çalışma yapılamamıştır. Elde edilen deneysel veriler Şekil 3.8’de grafik halinde sunulmuştur.



Şekil 3.8: Önderiştirme üzerine pH etkisi

pH ve sorpsiyon arasındaki ilişkinin incelediği çalışmada, Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) için incelenen pH değerlerinin sorpsiyon veriminde ciddi etkilerinin olmadığı ve pH 3-7 aralığında sorpsiyon veriminin $> \% 95$ olduğu belirlenmiştir. pH 3 ortamında, Cu(II), Ni(II) ve Co(II) için sorpsiyon veriminin sırasıyla 65,6; 51,0 ve 25,4 olduğu tespit edilmiştir. Ortam pH'ı 4'ün üzerine çıktığında, sorpsiyon veriminin söz konusu 3 metal iyonu için % 80 sorpsiyon veriminin üzerine çıktığı görülmüştür. Deneysel sonuçlar, Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde alıkonmasında, ortam pH'ının etkisinin büyük olduğunu göstermiştir. Mn(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının önderiştirilmesinde, pH etkisinin, büyük etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ancak, örnek pH'ının, $\text{pH} \geq 4$ olduğu durumlarda daha iyi sorpsiyon sonuçları elde edilmiştir.

Merkezi kompozit dizayn optimizasyon deneylerinde faktör olarak belirlenen pH parametresinin merkez değeri elde edilen deneysel verilerden yararlanılarak seçilmiş ve Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4: CCD optimizasyonu için pH değerleri

Metal İyonu	Fe(III)	Mn(II)	Cu(II)	Cr(III)	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ni(II)
pH	5	6	7	5	7	5	5	5	7

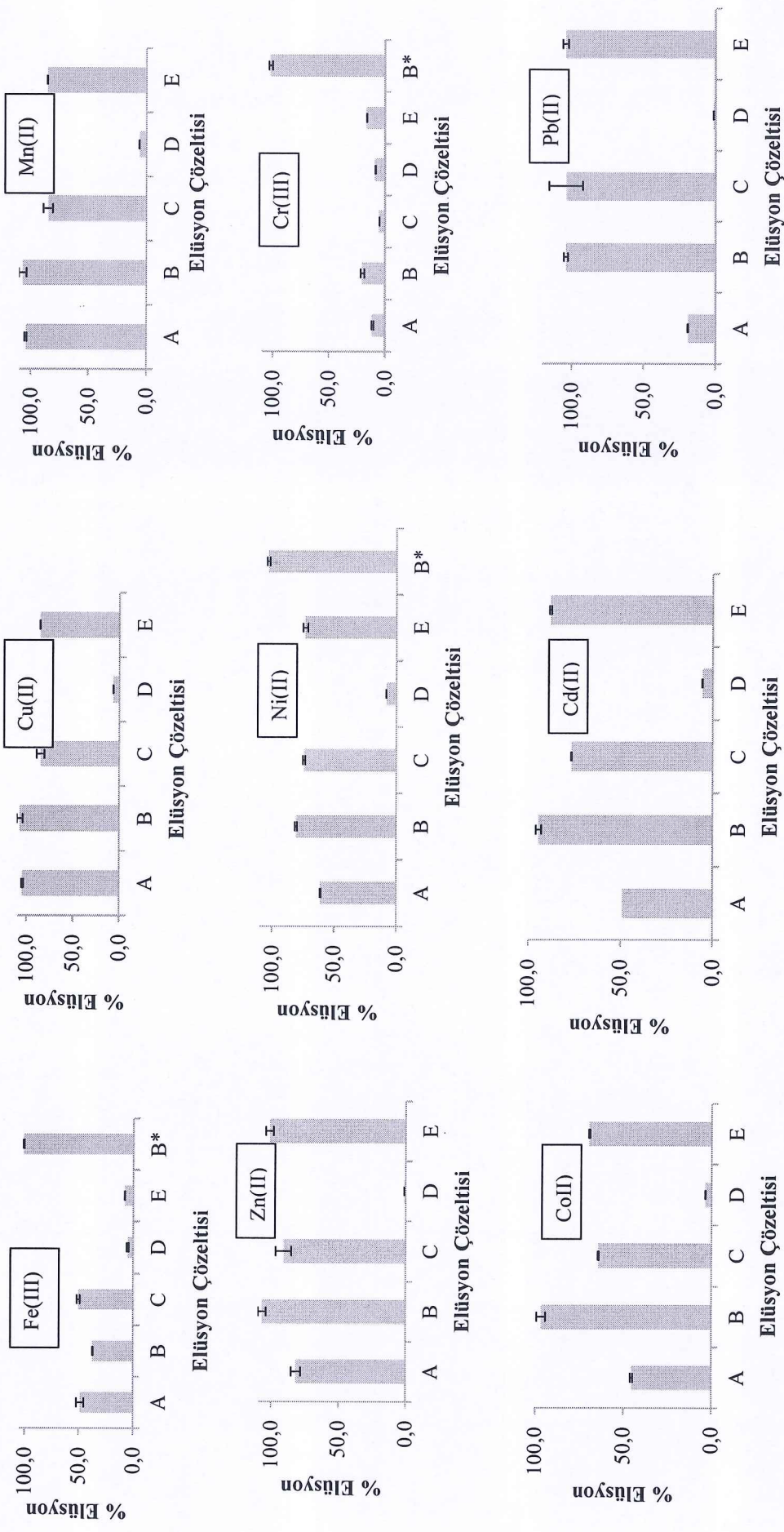
3.3.3 Elüsyon Çözeltilerinin Seçimi

Si-MSE üzerinden metal iyonlarının elüsyonu için yapılan deneysel çalışmalara ait sonuçlar Tablo 3.5 ve Şekil 3.9’da sunulmuştur. Elüsyon basamağının optimizasyonu için yapılacak olan CCD deneylerinde, faktör olarak belirlenen elüsyon çözeltisinin derişimi parametresinin merkez değeri bu çalışmadan alınan sonuçlar olarak kabul edilmiştir. Elüsyon çözeltisi olarak kullanılan reaktiflerin derişimleri aksi belirtilmedikçe 0,5 mol/L olarak hazırlanmıştır. 5,0 mL elüent çözeltisi ilave edilmiş metal iyonu yüklü Si-MSE, 10 dakika boyunca batch olarak 300 rpm’de çalkalanmıştır. İşlem sonunda, santrifüj ve dekantasyon ile ayrılan çözeltideki metal iyonlarının miktarı FAAS ile tayin edilerek, elüsyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

Tablo 3.5: Metal iyonlarının elüsyonu için kullanılan reaktifler ve elde edilen % elüsyon verimleri

Çözelti Kodu	Elüsyon Çözeltisi	Fe(III)	Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cr(III)	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)
A	H ₂ SO ₄	48,8±3,5	104,4±0,9	27,5±0,3	81,8±3,5	60,9±0,5	11,0±0,9	45,5±0,7	48,8	19,0±0,2
B	HNO ₃	37,0±0,4	107,1±3,2	97,4±0,4	107,0±3,0	80,9±0,9	20,2±1,6	96,6±2,5	94,2±1,5	104,2±1,4
C	HCl	50,3±1,4	84,9±4,2	50,1±0,3	91,0±5,7	74,5±0,9	5,0±0,0	64,1±0,3	76,7±0,2	103,8±11,8
D	H ₂ O ₂	5,1±0,8	6,2±0,1	1,3±0,3	1,1±0,0	8,3±0,1	8,4±0,2	3,5±0,1	5,7±0,2	1,3±0,1
E	CH ₃ COOH	7,8±0,1	85,6±0,1	71,7±1,8	101,4±2,9	73,5±2,0	16,3±0,0	69,2±0,4	87,9±0,6	104,1±2,0
B*	HNO ₃	101,2±0,4	-	-	-	103,0±1,2	101,7±1,7	-	-	-

B* Fe(III)= 2 mol/L HNO₃, B* Ni(II)= 1 mol/L HNO₃, B* Cr(III)=% 10 aseton + 2 mol/L HNO₃



Şekil 3.9: Metal iyonları için elüsyon verimi-elüsyon reaktifi ilişkisini belirten grafikler

Çözelti ortamında yapılan çalışmalarda, Fe(III)-MSE kompleksinin yüksek oluşum sabitine sahip olduğu belirlenmiştir ($K_{Fe-MSE}=(1,8\pm 0,4)\times 10^4$) [105]. Benzer şekilde, söz konusu iyonun, Si-MSE üzerinde kuvvetli bir şekilde tutunduğu düşünülmektedir. 0,5 mol/L asit çözeltileri kullanıldığında, elüsyon veriminin düşük olması, bu düşüncemizi kuvvetlendirmektedir. H_2O_2 ve CH_3COOH çözeltileri kullanılarak elde edilen elüsyon verimlerinin % 10' un altında olduğu tespit edilmiştir. 0,5 mol/L H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 çözeltileri ile elde edilen elüsyon verimleri % 37,0-50,3 aralığında tespit edilmiştir. Fe(III) iyonu için kantitatif elüsyon verimi, 2 mol/L HNO_3 çözeltisi kullanılarak, % $101,2\pm 0,4$ olarak belirlenmiştir. Bu sebeple, Fe(III) iyonlarının yüksek verimle elüe edilebildiği, 2 mol/L HNO_3 çözeltisi elüent olarak seçilmiştir. Cu(II) iyonunun, Si-MSE üzerinden desorpsiyonunda, H_2O_2 çözeltisinin etkili olmadığı ve elüsyon veriminin % 6,2 olduğu tespit edilmiştir. CH_3COOH ve HCl çözeltileri Cu(II) iyonlarının desorpsiyonunda kullanıldığında, % 85 civarında elüsyon verimi elde edilmiştir. Ancak kantitatif sonuçlar, 0,5 mol/L HNO_3 ve H_2SO_4 çözeltileri kullanıldığında tespit edilebilmiştir. Elüsyon çalışmasına ait veriler, 0,5 mol/L HNO_3 ve H_2SO_4 çözeltilerinin, Si-MSE üzerinden desorpsiyonu için yeterli olduğunu göstermektedir. Ortak kullanıma uygun olması sebebiyle, elüsyon reaktifi olarak 0,5 mol/L HNO_3 çözeltisinin kullanımına karar verilmiştir. Mn(II) iyonlarının, sorbent üzerinden desorpsiyonu için yapılan çalışmada, H_2O_2 ve H_2SO_4 çözeltileri kullanıldığında, elüsyon veriminin çok düşük olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde, 0,5 mol/L CH_3COOH ve HCl çözeltileri kullanıldığında da kantitatif sonuçlar elde edilememiştir. % $97,4\pm 0,4$ elüsyon verimiyle, Mn(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden desorpsiyonunda 0,5 mol/L HNO_3 çözeltisinin uygun olduğuna karar verilmiştir. Zn(II) iyonlarının, desorpsiyonu için yapılan benzer çalışmada, H_2O_2 çözeltisinin elüsyon için etkili olmadığı gözlenmiştir. 0,5 mol/L H_2SO_4 ve HCl çözeltileri kullanıldığında da kantitatif elüsyon verimi elde edilememiştir. HNO_3 ve CH_3COOH çözeltileri ile Zn(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden desorpsiyonunda makul elüsyon verimleri elde edilmiştir. Elüent olarak CH_3COOH çözeltisi kullanımının FAAS' de girişim etkilerinesebeb olacağı düşünülerek, HNO_3 çözeltisinin, elüent olarak kullanımına karar verilmiştir. Si-MSE üzerinde önderiştirilen Ni(II) iyonunun, desorpsiyonu elüent olarak H_2O_2 kullanıldığında % $8,3 \pm 0,1$ elüsyon verimi elde edilebilmiştir. 0,5 mol/L H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ve CH_3COOH çözeltilerinin kullanımında da makul elüsyon verimleri elde edilememiştir. Çalışmada, grup önderiştirme yapılma ihtimali düşünülerek, diğer

metal iyonlarının elüsyonunda kullanılan HNO₃ çözeltisinin derişimi artırılarak (1 mol/L) yapılan denemelerde %103,0±1,2 elüsyon verimi elde edilmiştir ve daha sonra yapılacak çalışmalarda bu çözeltinin kullanımının uygun olacağına karar verilmiştir. MSE ile yüksek kompleksleşme sabitine sahip Fe(III) iyonunun, Si-MSE üzerinde de çok iyi tutunduğu ile ilgili düşüncemizin, +3 yüklü Cr(III) iyonu içinde geçerli olduğunu düşünmekteyiz. Deneysel veriler, Fe(III) iyonuna benzer şekilde, Cr(III) iyonunun da Si-MSE üzerinde kararlı kompleksler oluşturduğunu ve derişimi düşük asit çözeltilerinin desorpsiyon amaçlı kullanılmayacağını göstermiştir. Cr(III) iyonlarının Si-MSE üzerinden desorpsiyonunda, şelatlaştırıcı reaktifin de destek üzerinden sıyrılarak elüsyon işleminin tamamlanması için, MSE' nin çözünürlüğünün yüksek olduğu aseton ve HNO₃ birlikte kullanılmıştır. % 10 aseton içeren 2 mol/L HNO₃ çözeltisi ile % 101,7 ± 1,7 elüsyon verimi elde edilmiş ve sonraki çalışmalarda bu karışımını kullanımına karar verilmiştir. Co(II) iyonlarının, Si-MSE üzerinden elüsyonu için yapılan denemelerde, H₂O₂ çözeltisinin uygun olmadığı ve H₂SO₄, HCl ve CH₃COOH çözeltileri kullanılarak da kantitatif elüsyon veriminin elde edilemediği görülmüştür. Aynı çalışmada, 0,5 mol/L HNO₃ çözeltisi kullanıldığında % 96,6 ± 2,5 elüsyon verimi elde edilmiş ve daha sonra yapılacak olan çalışmalarda bu çözeltinin elüent olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Cd(II) iyonlarının, desorpsiyonu için yapılan benzer çalışmada, H₂O₂ çözeltisinin elüsyon için etkili olmadığı gözlenmiştir. 0,5 mol/L H₂SO₄, HCl ve CH₃COOH çözeltileri kullanıldığında ancak % 48,8 – 87, 9 aralığında elüsyon verimi elde edilebilmiştir. Kantitatif elüsyon verimi, 0,5 mol/L HNO₃ çözeltisi ile % 94,2 ± 1,5 olarak elde edilmiş ve bu çözeltinin elüent olarak kullanımına karar verilmiştir. Pb(II) iyonlarının elüsyonu ile ilgili yapılan deneysel çalışmada, H₂O₂ ve H₂SO₄ çözeltilerinin desorpsiyon için uygun olmadığı görülürken, HNO₃, HCl ve CH₃COOH çözeltileri kullanıldığında kantitatif sonuçların elde edildiği tespit edilmiştir (% 103,8 - 104,2). Grup önderiştirme çalışmalarının yapılması planlandığından, HNO₃ çözeltisinin elüent olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

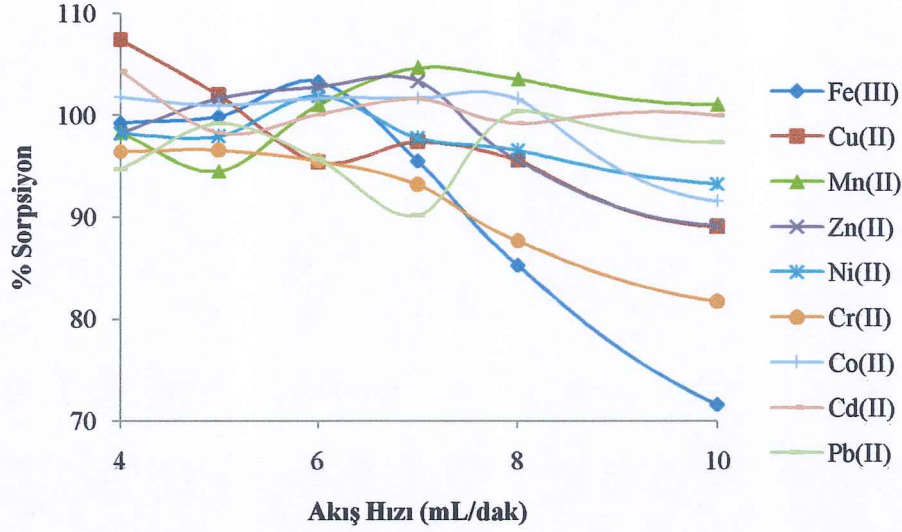
3.4 Si-MSE ile Yapılan Kolon Metodu Çalışmaları

3.4.1 Örnek Akış Hızı

Metal iyonlarının, Si-MSE üzerinde alıkonmasında örnek akış hızı etkisinin, 4 – 20 mL/dak aralağında incelendiği çalışmaya ait sorpsiyon verimleri Tablo 3.6 ve Şekil 3.10' da verilmiştir.

Tablo 3.6: Metal iyonları için akış hızının sorpsiyon üzerine etkisi (N=3)

Akış Hızı (mL/dak)	Fe(III)	Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cr(II)	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)
4	99,3 ± 1,3	107,5 ± 3,1	98,3 ± 0,9	98,3 ± 6,9	98,2 ± 3,3	96,5 ± 0,7	101,8 ± 6,5	104,4 ± 0,7	94,7 ± 0,8
5	99,9 ± 2,0	102,0 ± 1,4	94,6 ± 2,2	101,7 ± 2,1	98,0 ± 5,3	96,6 ± 1,3	101,0 ± 1,6	98,3 ± 2,7	99,2 ± 0,3
6	103,3 ± 0,6	95,4 ± 3,8	101,0 ± 0,4	102,8 ± 2,8	102,0 ± 0,4	95,5 ± 1,2	101,7 ± 0,9	100,1 ± 1,2	95,7 ± 0,3
7	95,6 ± 2,9	97,4 ± 1,0	104,7 ± 1,6	103,4 ± 4,0	97,8 ± 2,2	93,2 ± 1,4	101,7 ± 2,2	101,6 ± 3,2	90,2 ± 0,5
8	85,3 ± 7,4	95,6 ± 3,5	103,6 ± 3,2	95,6 ± 9,1	96,6 ± 8,4	87,8 ± 5,7	101,6 ± 2,0	99,2 ± 2,1	100,4 ± 0,5
10	71,6 ± 6,9	89,0 ± 2,2	101,0 ± 5,7	89,2 ± 1,4	93,3 ± 8,4	81,7 ± 0,2	91,6 ± 3,2	100,0 ± 1,1	97,3 ± 0,9
20	30,9 ± 1,4	91,8 ± 6,0	103,6 ± 3,5	90,6 ± 2,0	90,0 ± 9,5	79,6 ± 1,7	89,0 ± 2,1	85,3 ± 2,2	102,0 ± 0,9



Şekil 3.10: Örnek çözeltisi akış hızının sorpsiyon üzerine etkisi

Akış hızı çalışmaları, Fe(III) ve Cr(III) iyonları için 7mL/dak akış hızına kadar sorpsiyon verimlerinin kantitatif olduğunu göstermektedir. Akış hızı artırıldığında, örnek çözeltisi ve sorbent etkilişimi için gerekli olan sürenin azalması sebebiyle sorpsiyon verimlerinde ciddi azalmalar olduğu tespit edilmiştir. Mn(II) ve Pb(II) iyonlarının, örnek çözeltisi akış hızına bağlı sorpsiyon verimindeki değişiklikler incelendiğinde, artan akış hızının sorpsiyon verimini etkilemediği tespit edilmiştir. Ancak, gerçek örneklerde bulunan yabancı iyonlarının kompleksleşme üzerine etkisi olabileceği düşünüldüğünden, her iki metal iyonu için de düşük akış hızlarında çalışılması tercih edilmiştir. Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) iyonlarının, Si-MSE üzerinde alıkonmasına, örnek çözeltisinin akış hızının etkileri incelendiğinde 8 mL/dak akış hızına kadar elde edilen sorpsiyon verimlerinin % 95,6 – 101,6 aralığında yer aldığı tespit edilmiştir. Artan akış hızlarında sorpsiyon verimi azalmış ancak Co(II) ve Cd(II) dışındaki diğer iyonlarda, verimin % 90 değerinin altına düşmediği görülmüştür. Bu iyonlar için de, Mn(II) ve Pb(II) iyonlarında olduğu gibi, matriks iyonlarının sorpsiyon üzerine etkisi olabileceği düşünülerek düşük akış hızlarında çalışılması planlanmıştır.

Belirlenen akış hızları, Tablo 3.31' de özetlenmiş ve CCD deneylerinde faktör olarak belirlenen *örnek çözeltisinin akış hızı* parametresinin merkez değeri olarak kabul edilmiştir.

Tablo 3.7: CCD optimizasyonu için örnek çözeltisi akış hızı değerleri

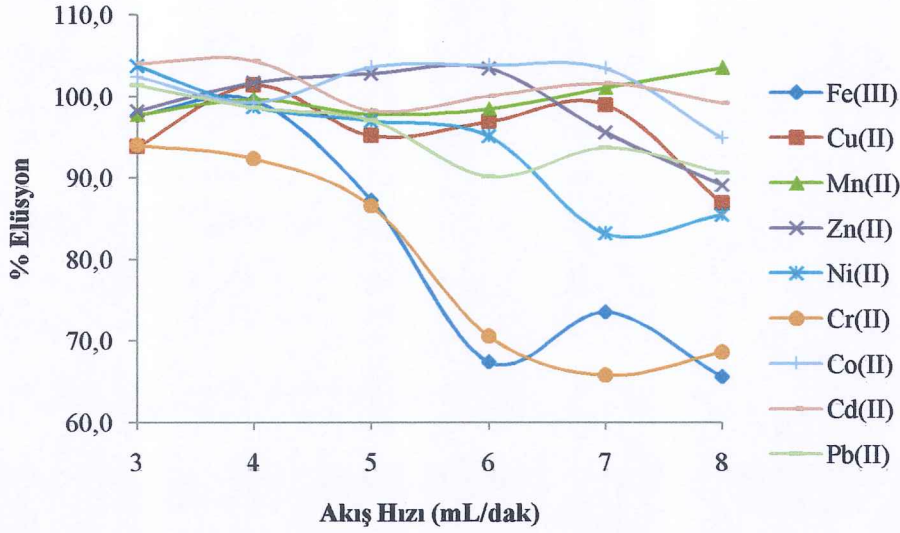
Metal İyonu	Fe(III)	Mn(II)	Cu(II)	Cr(III)	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ni(II)
Akış Hızı (ml/dak)	4	6	5	5	6	4	4	4	4

3.4.2 Elüsyon Çözeltisi Akış Hızı

Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden desorpsiyonunda, elüsyon verimi üzerine elüent akış hızının etkisinin belirlenmesi için yapılan denemelere ait sonuçlar Tablo 3.8 ve Şekil 3.11'de verilmiştir.

Tablo 3.8: Metal iyonları için elüent akış hızının desorpsiyon üzerine etkisi (N=3)

Akış Hızı (mL/dak)	Fe(III)	Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cr(III)	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)
3,0	97,7 ± 0,2	93,8 ± 0,1	97,8 ± 0,5	98,3 ± 6,9	103,8 ± 0,5	94,0 ± 3,3	102,4 ± 2,4	104,1 ± 7,9	101,4 ± 1,6
4,0	99,5 ± 3,4	101,4 ± 0,7	99,6 ± 1,7	101,7 ± 2,1	98,8 ± 3,0	92,4 ± 0,7	99,3 ± 2,9	104,4 ± 0,7	98,7 ± 0,3
5,0	87,3 ± 8,9	95,2 ± 4,8	97,8 ± 2,6	102,8 ± 2,8	97,0 ± 0,5	86,6 ± 1,1	103,6 ± 3,2	98,3 ± 2,7	97,1 ± 1,1
6,0	67,5 ± 3,7	96,9 ± 5,3	98,5 ± 1,4	103,4 ± 4,0	95,1 ± 6,1	70,6 ± 3,3	103,8 ± 1,6	100,1 ± 1,2	90,2 ± 2,4
7,0	73,5 ± 0,4	99,0 ± 2,4	101,1 ± 5,1	95,6 ± 9,1	83,2 ± 2,9	65,8 ± 1,8	103,4 ± 1,0	101,6 ± 3,2	93,7 ± 0,5
8,0	65,7 ± 0,7	86,9 ± 2,7	103,5 ± 1,5	89,2 ± 1,4	85,4 ± 5,2	68,6 ± 1,0	94,9 ± 0,3	99,2 ± 2,1	90,7 ± 1,0



Şekil 3.11:Elüsyon çözeltisi akış hızının elüsyon üzerine etkisi

Elüsyon çözeltisinin akış hızının, elüsyon verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada, Fe(III) ve Cr(III) iyonlarına ait elüsyon veriminin 4 mL/dak akış hızından sonra azaldığı ve yeterli olmadığı görülmektedir. Her iki iyonunda, Si-MSE üzerinde kuvvetli tutunmuş olmasına bağlı olarak sorbent ile elüsyon çözeltisinin temas süresinin azalması elüsyon veriminin azalmasına neden olduğu düşünülmektedir. Akış hızı 5 mL/dak akış hızının üzerine çıktığında, elüsyon veriminin % 90' ın altında olduğu tespit edilmiştir. Cu(II) ve Zn(II) iyonları için elde edilen sonuçlar, 7 mL/dak akış hızına kadar elüsyon veriminin kantitatif olduğunu göstermektedir. Artan akış hızı, sorbent – elüent temas süresini kısıtladığı için elüsyon veriminin azaldığı görülmüştür. Söz konusu durum, Ni(II), Co(II) ve Pb(II) iyonları içinde geçerli olup, sırasıyla 6, 7 ve 5 mL/dak akış hızından sonra elüsyon verimlerinin kantitatif olmadığı tespit edilmiştir. Akış hızı için 4 – 8 mL/dak akış hızı aralığında yapılan elüsyon denemeleri, Mn(II) ve Cd(II) iyonlarının desorpsiyonunda akış hızının etkisinin olmadığını göstermiştir. Çalışılan akış hızı aralığında Mn(II) ve Cd(II) iyonları için elüsyon verimlerinin sırasıyla, % 97,8 – 103,5 ve % 98,3 – 104,4 aralığında yer aldığı belirlenmiştir.

Si-MSE ve elüsyon çözeltisinin, temas süresinin yeterli olmasına dikkat edilerek belirlenen akış hızları, CCD deneylerinde faktör olarak belirlenen *elüsyonçözeltisinin akış hızı* parametresinin merkez değeri olarak kabul edilmiştir. Söz konusu akış hızları Tablo 3.9’ da verilmektedir.

Tablo 3.9: CCD optimizasyonu için elüsyon çözeltisi akış hızı değerleri

Metal İyonu	Fe(III)	Mn(II)	Cu(II)	Cr(III)	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ni(II)
Akış Hızı (ml/dak)	4	4	4	4	4	4	4	6	4

3.4.3 Örnek Hacminin Etkisi ve Önderiştirme Katsayısının Belirlenmesi

Önderiştirme amaçlı kullanılan sorbentlerin, örnek hacmine bağlı olarak sürekli örnek akışından kaynaklı bir deformasyona uğramadan zenginleştirme yapabilmeleri oldukça önemlidir. Bu durum ayrıca sorbentin önderiştirme katsayısını da belirlemektedir. Tarafımızdan hazırlanan silika jel bazlı Si-MSE modifiye sorbentinin önderiştirme katsayısının belirlenmesi amacıyla, yaklaşık 0,5 g sorbent üzerinden uygun miktarlarda metal iyonu içeren 25-1000 mL aralığında çeşitli hacimlerde çözeltiler geçirilmiş, sonrasında da kolondan elüe edilerek FAAS ile tayinleri yapılmıştır. Her bir metal iyonu için elde edilen sonuçlar Tablo 3.10’da verilmiştir.

Tablo 3.10: Örnek hacmine bağlı metal iyonlarına ait sorspasyon veriminin izlenmesi ve önderiştirme katsayısı

		Fe(III)			Cu(II)			Mn(II)			Zn(II)			Ni(II)		
Hacim	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	K	
(mL)	Fe (µg)	Kazanım	Cu (µg)	Kazanım	Mn (µg)	Kazanım	Zn (µg)	Kazanım	Ni (µg)	Kazanım	Zn (µg)	Kazanım	Ni (µg)	Kazanım	K	
25,0	5,4	106,4	5	4,8	97,0	5	5,3	105,2	5	2,7	107,4	5	5,3	106,0	5	
50,0	5,2	101,6	10	5,0	100,0	10	5,4	107,9	10	2,7	109,7	10	4,9	98,8	10	
100,0	5,2	102,6	20	4,7	94,2	20	5,2	104,3	20	2,7	109,6	20	5,1	101,6	20	
250,0	5,3	105,0	50	5,0	100,0	50	4,8	96,2	50	2,4	97,4	50	5,2	103,8	50	
500,0	4,8	94,9	100	4,9	98,1	100	4,7	94,7	100	2,7	106,4	100	5,3	106,7	100	
1000,0	5,4	105,9	200	5,3	106,0	200	3,9	77,4	-	1,7	67,2	-	5,0	101,0	200	
		Cr(III)			Co(II)			Cd(II)			Pb(II)					
Hacim	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	Deneysel	% Geri	K	
(mL)	Cr (µg)	Kazanım	Co (µg)	Kazanım	Cd (µg)	Kazanım	Pb (µg)	Kazanım	Cr (µg)	Kazanım	Pb (µg)	Kazanım	Cr (µg)	Kazanım	K	
25,0	10,0	99,7	5	10,6	106,5	5	5,2	104,0	5	4,7	94,0	5	5	5	5	
50,0	10,2	101,6	10	10,2	101,5	10	5,3	106,0	10	5,2	104,0	10	10	10	10	
100,0	9,3	92,8	20	9,9	98,9	20	5,3	106,0	20	5,2	104,0	20	20	20	20	
250,0	11,0	109,6	50	9,7	96,8	50	5,0	100,0	50	4,8	96,0	50	50	50	50	
500,0	10,5	105,0	100	10,5	105,4	100	5,4	108,0	100	5,0	100,0	100	100	100	100	
1000,0	8,7	87,2	-	9,7	97,0	200	4,9	98,7	200	4,9	98,7	200	200	200	200	

K : Önderiştirme katsayısı

Metal iyonlarının önderiştirilmesi üzerine hacmin etkisini incelediğimiz bu çalışmada, Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) için örnek hacminin 1000 mL değerine kadar arttırılması sonucunda, Si-MSE'nin formunun bozulmadan işlevini yerine getirdiği gözlenmiştir. 5 mL elüent hacmi göz önüne alındığında söz konusu iyonların önderiştirme katsayısı 200 olarak belirlenmiştir.

Deneysel veriler, Mn(II) iyonları için 500 mL örnek hacmi uygulandıktan sonra Si-MSE'nin işlevini tam olarak yerine getiremediğini göstermektedir. 1000 mL örnek hacmi uygulaması ile elde edilen sorpsiyon veriminin % 77,4 olduğu tespit edilmiştir. 5 mL elüemt hacmi ve 500 mL örnek hacmi göz önüne alındığında önderiştirme katsayısı 100 olarak hesaplanmıştır. Mn(II) iyonu için elde edilen sonuçlara benzer şekilde, Zn(II) iyonları için de 500 mL örnek hacminden sonra Si-MSE'nin işlevini tam olarak yerine getiremediğini belirlenmiş ve önderiştirme katsayısı 100 olarak hesaplanmıştır.

Deneysel sonuçlar, Cr(III) iyonları için 500 mL örnek hacmine kadar deriştirmenin sorunsuz olarak gerçekleştiğini ancak daha büyük hacimde Si-MSE'nin işlevini tam olarak yerine getiremediği görülmektedir. Bu duruma göre, 7 mL elüsyon hacmi ve 500 mL örnek hacmi göz önüne alındığında önderiştirme katsayısı 71,4 olarak belirlenmiştir.

3.5 Optimum Sorpsiyon-Elüsyon Koşullarının Merkezi Kompozit Dizayn Yöntemi ile Belirlenmesi

Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının su bazlı örneklerde önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yeni yöntemde, sorpsiyon ve elüsyon koşulları belirlenen parametreler için merkezi kompozit dizayn ile optimize edilmiştir. Belirlenen parametreler, parametrelerin kod ve gerçek değerleri, seviyeler ve deneysel dizaynlar ile ilgili detaylı bilgi 2. Bölüm'de (Araçlar ve Yöntem), 2.8 Merkezi Kompozit Dizayn Optimizasyonu başlığı altında yer almaktadır.

3.5.1 Metal İyonları için Optimizasyon Bulguları

Konu başlığı 2.8'de belirlenen koşullarda her bir metal iyonunun sorpsiyonu ve elüsyonu için 20'şer adet ayrı deneyler yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 3.11-3.19'da verilmiştir. CCD prosedürüne göre, % geri kazanımlar, yanıt değerlerine dönüştürülerek 2. dereceden denklemlerin eldesinde kullanılmıştır. Parametrelerin ikili ilişkileri daha sonra RSM diyagramları ile incelenecektir.

Tablo 3.11: Fe(III) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları

Deney No.	Sorpsiyon				Elüsyon			
	Eklenen Fe (µg)	Bulunan Fe (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)	Eklenen Fe (µg)	Bulunan Fe (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)
1	5,00	5,24	104,70	0,2128	5,00	4,64	92,81	0,1391
2	5,00	4,13	82,50	0,0571	5,00	4,12	82,48	0,0571
3	5,00	5,10	102,00	0,5000	5,00	5,08	101,61	0,6229
4	5,00	4,22	84,40	0,0641	5,00	4,89	97,78	0,4510
5	5,00	5,11	102,20	0,4545	5,00	4,50	90,08	0,1008
6	5,00	4,38	87,60	0,0806	5,00	4,10	81,90	0,0553
7	5,00	5,10	101,90	0,5263	5,00	4,91	98,26	0,5762
8	5,00	4,43	88,60	0,0877	5,00	5,50	109,92	0,1008
9	5,00	4,81	96,20	0,2632	5,00	5,09	101,89	0,5278
10	5,00	3,66	73,20	0,0373	5,00	4,35	86,94	0,0766
11	5,00	4,41	88,10	0,0840	5,00	4,66	93,22	0,1476
12	5,00	5,36	107,10	0,1408	5,00	4,33	86,54	0,0743
13	5,00	4,19	83,70	0,0613	5,00	5,13	102,64	0,3781
14	5,00	4,09	81,70	0,0546	5,00	3,75	75,04	0,0401
15	5,00	4,56	91,20	0,1136	5,00	4,51	90,21	0,1021

Tablo 3.11: (Devam) Fe(III) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları

16	5,00	5,07	101,40	0,7143	5,00	4,81	96,13	0,2585
17	5,00	5,11	102,10	0,4762	5,00	5,22	104,42	0,2263
18	5,00	4,76	95,20	0,2083	5,00	4,90	97,93	0,4838
19	5,00	4,82	96,30	0,2703	5,00	4,97	99,37	1,5985
20	5,00	5,08	101,50	0,6667	5,00	5,09	101,71	0,5832

Fe(III) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi için geliştirilen prosedürde, sorpsiyon ve elüsyon verimleri üzerine etkisi bulunan, örnek çözeltilisinin pH'sı, akış hızı, hacmi, elüsyon çözeltilisinin akış hızı, hacmi ve derişimi parametreleri optimize edilmiştir. Bu kapsamda yapılan denemeler sonucunda, sorpsiyon verimlerinin % 73,20 – 107,10 aralığında, elüsyon verimlerinin % 75,04 – 109,92 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sorpsiyon veriminin düşük olduğu deneyler incelendiğinde, söz konusu denemelerin ortak özelliği çözelti pH'ının 6 olmasıdır. Düşük pH değerlerinde ise (pH<6) daha yüksek sorpsiyon verimleri elde edilmiştir. Benzer incelemeler, elüsyon deneyleri için yapıldığında, düşük verimlerin, -1 seviyesinde uygulaması yapılan elüent hacmi (4 mL) veya elüent derişimi (1,5 mol/L) parametrelerinde görüldüğü belirlenmiştir.

Tablo 3.12: Cu(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları

Deney No.	Sorpsiyon				Elüsyon			
	Eklenen Cu (µg)	Bulunan Cu (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)	Eklenen Cu (µg)	Bulunan Cu (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)
	1	5,00	4,34	86,90	0,0763	5,00	5,15	102,92
2	5,00	2,23	44,69	0,0181	5,00	4,85	96,99	0,3321
3	5,00	5,07	101,38	0,7250	5,00	4,74	94,74	0,1902
4	5,00	2,34	46,90	0,0188	5,00	4,65	92,94	0,1417
5	5,00	5,57	111,31	0,0884	5,00	5,25	105,03	0,1987
6	5,00	2,45	48,97	0,0196	5,00	4,91	98,16	0,5427
7	5,00	5,50	109,93	0,1007	5,00	4,87	97,35	0,3771
8	5,00	3,32	66,34	0,0297	5,00	4,93	98,70	0,7672
9	5,00	5,14	102,90	0,3452	5,00	4,85	97,08	0,3423
10	5,00	5,21	104,20	0,2381	5,00	4,89	97,75	0,4450
11	5,00	1,91	38,21	0,0162	5,00	4,82	96,40	0,2781
12	5,00	3,06	61,24	0,0258	5,00	4,06	81,24	0,0533
13	5,00	3,10	62,07	0,0264	5,00	4,55	91,01	0,1113
14	5,00	4,23	84,60	0,0649	5,00	4,81	96,17	0,2610
15	5,00	4,24	84,83	0,0659	5,00	4,92	98,32	0,5965

Tablo 3.12: (Devam) Cu(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları

16	5,00	4,89	97,79	0,4531	5,00	4,90	97,98	0,4944
17	5,00	4,88	97,66	0,4265	5,00	4,92	98,43	0,6357
18	5,00	4,93	98,62	0,7250	5,00	4,91	98,20	0,5563
19	5,00	4,94	98,76	0,8056	5,00	4,90	97,98	0,4944
20	5,00	4,92	98,34	0,6042	5,00	4,85	96,97	0,3296

Cu(III) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi için geliştirilen prosedürde, benzer şekilde, sorpsiyon ve elüsyon basamaklarına ait parametreler optimize edilmiştir. Bu kapsamda yapılan denemeler sonucunda, sorpsiyon verimlerinin % 38,21 – 111,31 aralığında, elüsyon verimlerinin % 81,24 – 105,03 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sorpsiyon veriminin düşük olduğu deneyler incelendiğinde, söz konusu denemelerde çözelti pH'ının ortak olarak 8 olduğu (+1 seviye) görülmüştür. Sonuç olarak, Cu(II) iyonlarının deriştirilmesinde örnek çözeltisi pH değerinin oldukça önemli olduğu düşünülmektedir. Benzer incelemeler, elüsyon deneyleri için yapıldığında, düşük verimlerin, elüent hacmine bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.13: Mn(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları

Deney No.	Sorpsiyon				Elüsyon			
	Eklenen Mn (µg)	Bulunan Mn (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)	Eklenen Mn (µg)	Bulunan Mn (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)
	1	5,00	5,05	101,08	0,9244	5,00	4,92	98,34
2	5,00	4,31	86,18	0,0723	5,00	4,91	98,24	0,5678
3	5,00	5,17	103,36	0,2972	5,00	4,64	92,83	0,1396
4	5,00	4,28	85,70	0,0699	5,00	4,89	97,76	0,4457
5	5,00	5,21	104,29	0,2330	5,00	4,68	93,51	0,1541
6	5,00	4,31	86,30	0,0730	5,00	4,34	86,71	0,0752
7	5,00	5,14	102,88	0,3467	5,00	4,79	95,83	0,2396
8	5,00	4,20	84,01	0,0626	5,00	4,45	89,02	0,0911
9	5,00	4,83	96,51	0,2869	5,00	5,48	109,65	0,1036
10	5,00	5,20	103,97	0,2521	5,00	5,27	105,43	0,1842
11	5,00	4,33	86,66	0,0750	5,00	4,99	99,76	4,1450
12	5,00	4,63	92,55	0,1342	5,00	4,90	97,95	0,4876
13	5,00	5,16	103,25	0,3079	5,00	4,92	98,43	0,6377
14	5,00	4,82	96,39	0,2773	5,00	5,25	104,93	0,2030
15	5,00	5,15	103,02	0,3315	5,00	4,93	98,63	0,7292

Tablo 3.13: (Devam) Mn(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları

16	5,00	5,23	104,52	0,2210	5,00	5,08	101,57	0,6377
17	5,00	5,30	106,03	0,1658	5,00	5,10	102,05	0,4876
18	5,00	5,25	104,99	0,2005	5,00	5,13	102,65	0,3768
19	5,00	5,23	104,64	0,2155	5,00	5,15	102,90	0,3454
20	5,00	4,88	97,60	0,4160	5,00	4,94	98,79	0,8290

Si-MSE üzerinde Mn(II) iyonlarının deriştirilmesinde optimizasyon prosedürü izlenerek yapılan deneyleri kazanım sonuçlarına göre, sorpsiyon verimlerinin % 84,01 – 106,03 aralığında, elüsyon verimlerinin ise % 86,71 – 109,65 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Diğer metal iyonlarında olduğu gibi sorpsiyon üzerinde pH parametresinin etkili olduğu ve + 1 seviyesinde uygulanan deneylerde düşük sorpsiyon veriminin elde edildiği gözlenmiştir. Elüsyon veriminin düşük olduğu deneylerde de, örnek hacminin etkili olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3.14: Zn(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları

Deney No.	<i>Sorpsiyon</i>				<i>Elüsyon</i>			
	Eklene Zn	Bulunan Zn	% Geri	y (yanıt)	Eklene Zn	Bulunan Zn	% Geri	y (yanıt)
	(µg)	(µg)	Kazanım		(µg)	(µg)	Kazanım	
1	2,50	2,53	101,20	0,8333	2,50	2,45	97,94	0,4854
2	2,50	2,47	98,80	0,8333	2,50	2,17	86,90	0,0763
3	2,50	2,58	103,20	0,3125	2,50	2,25	90,10	0,1010
4	2,50	2,56	102,20	0,4545	2,50	2,46	98,26	0,5747
5	2,50	2,49	99,40	1,6667	2,50	2,68	107,29	0,1371
6	2,50	2,14	85,40	0,0685	2,50	2,57	102,73	0,3659
7	2,50	2,64	105,60	0,1786	2,50	2,68	107,29	0,1371
8	2,50	2,74	109,40	0,1064	2,50	2,45	97,93	0,4839
9	2,50	2,51	100,20	5,0000	2,50	2,38	95,36	0,2155
10	2,50	2,25	89,80	0,0980	2,50	2,63	105,36	0,1866
11	2,50	2,37	94,60	0,1852	2,50	2,53	101,16	0,8621
12	2,50	2,56	102,20	0,4545	2,50	2,62	104,96	0,2016
13	2,50	0,80	31,80	0,0147	2,50	2,64	105,56	0,1799
14	2,50	2,47	98,73	0,7876	2,50	1,89	75,69	0,0411
15	2,50	2,73	109,00	0,1111	2,50	2,80	112,05	0,0830

Tablo 3.14: (Devam) Zn(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu deney sonuçları

16	2,50	2,64	105,40	0,1852	2,50	2,22	88,76	0,0890
17	2,50	2,39	95,60	0,2273	2,50	2,37	94,76	0,1908
18	2,50	2,53	101,00	1,0000	2,50	2,32	92,96	0,1420
19	2,50	2,48	99,00	1,0000	2,50	2,44	97,76	0,4464
20	2,50	2,54	101,60	0,6250	2,50	2,39	95,76	0,2358

Zn(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi için geliştirilen prosedürde, sorpsiyon ve elüsyon verimleri üzerine etkisinin olduğu düşünülen parametreler optimize edilmiştir. Bu kapsamda yapılan denemeler sonucunda, sorpsiyon basamağına ait verimlerin % 31,30 – 109,40 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sorpsiyon veriminin en düşük olduğu (% 31,80) deneme incelendiğinde, örnek pH ve hacminin merkez değerinde (seviye 0), akış hızının ise + 1,682 star seviyesinde (7,7 mL/dak) uygulandığı tespit edilmiştir. Sorpsiyon veriminin düşük olmasının azalan sorbent – örnek çözeltisi temas süresine bağlı olduğu düşünülmektedir. Sorpsiyon veriminin % 90' ın altında yer aldığı diğer denemeler incelendiğinde (Deney no 6 ve 10), bu çalışmalarda pH parametresinin +1 seviyesinde ve -1,682 star seviyesinde uygulandığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre, Zn(II) iyonunun Si-MSE üzerinde alkonmasında pH parametresinin önemli rol oynadığı söylenebilir. Zn(II) iyonlarının elüsyonu için yapılan deneylerde, verimlerin % 75,69 – 112,05 aralığında yer aldığı belirlenmiştir. En düşük elüsyon veriminin elde edildiği deneyde (deney no 14), uygulanan elüent hacminin 3,32 mL olduğu görülmüştür. Düşük elüsyon hacminin, Zn(II) iyonlarının desorpsiyonu için yeterli olmadığı düşünülmektedir.

Tablo 3.15: Ni(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları

Deney No.	Sorpsiyon				Elüsyon			
	Eklene n Ni (µg)	Bulun an Ni (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)	Eklene n Ni (µg)	Bulun an Ni (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)
	1	5,00	4,08	81,50	0,0541	5,00	4,75	95,04
2	5,00	3,54	70,70	0,0341	5,00	4,96	99,12	1,1364
3	5,00	4,48	89,60	0,0962	5,00	4,58	91,68	0,1202
4	5,00	3,73	74,50	0,0392	5,00	4,72	94,32	0,1761
5	5,00	5,02	100,40	2,5000	5,00	4,93	98,52	0,6757
6	5,00	3,01	60,10	0,0251	5,00	5,32	106,44	0,1553
7	5,00	5,34	106,70	0,1493	5,00	5,11	102,24	0,4464
8	5,00	3,96	79,10	0,0478	5,00	4,64	92,88	0,1404
9	5,00	4,66	93,10	0,1449	5,00	5,08	101,60	0,6250
10	5,00	5,58	111,50	0,0870	5,00	5,20	104,00	0,2500
11	5,00	3,35	66,90	0,0302	5,00	4,45	88,90	0,0901
12	5,00	4,32	86,30	0,0730	5,00	4,93	98,50	0,6667
13	5,00	4,33	86,60	0,0746	5,00	4,63	92,50	0,1333
14	5,00	4,46	89,20	0,0926	5,00	4,52	90,44	0,1046
15	5,00	4,36	87,10	0,0775	5,00	4,84	96,86	0,3185

Tablo 3.15: (Devam) Ni(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları

16	5,00	5,00	99,90	10,0000	5,00	4,93	98,50	0,6667
17	5,00	4,97	99,40	1,6667	5,00	4,96	99,10	1,1111
18	5,00	5,00	99,90	10,0000	5,00	4,87	97,40	0,3846
19	5,00	4,77	95,30	0,2128	5,00	5,00	99,90	10,0000
20	5,00	4,66	93,20	0,1471	5,00	4,99	99,70	3,3333

Si-MSE üzerinde Ni(II) iyonlarının deriştirilmesinde standart optimizasyon prosedürü izlenerek yapılan deneylerin geri kazanım sonuçlarına göre sorpsiyon verimlerinin % 60,10 – 111,50 aralığında, elüsyon verimlerinin ise % 88,90 – 106,44 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sorpsiyon verimlerinin kantitatif olmadığı uygulamalar incelendiğinde, pH parametresinin +1 seviyesinde (pH=8) uygulandığı görülmüştür. Sorpsiyon veriminin düşük olduğu diğer uygulamalar incelendiğinde, akış hızının Ni(II) iyonlarının sorbent üzerinde alkonmasında etkili olduğu belirlenmiştir. Ni(II) iyonlarının sorbent üzerinden desorpsiyonu için yapılan deneme sonuçları incelendiğinde, elüsyon verimlerinin % 88,90 – 106,44 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Desorpsiyon veriminin % 95 değerinin altında olduğu uygulamalar incelendiğinde, verimdeki bu düşüşün, sorbent ile etkileşen elüsyon çözeltisi hacminin ve/veya temas süresinin kısalmasına bağlı olduğu görülmüştür.

Tablo 3.16: Cr(III) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları

Deney No.	Sorpsiyon				Elüsyon			
	Eklenen Cr (µg)	Bulunan Cr (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)	Eklenen Cr (µg)	Bulunan Cr (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)
	1	10,00	10,05	100,46	2,1950	10,00	7,08	70,86
2	10,00	8,73	87,30	0,0787	10,00	5,83	58,31	0,0240
3	10,00	8,80	87,98	0,0832	10,00	9,99	99,90	9,7426
4	10,00	8,32	83,20	0,0595	10,00	9,80	98,04	0,5099
5	10,00	10,89	108,94	0,1118	10,00	8,73	87,35	0,0791
6	10,00	7,95	79,50	0,0488	10,00	5,81	58,13	0,0239
7	10,00	9,83	98,29	0,5853	10,00	4,67	46,67	0,0188
8	10,00	8,58	85,82	0,0705	10,00	7,59	75,89	0,0415
9	10,00	9,40	93,96	0,1657	10,00	9,87	98,75	0,7991
10	10,00	7,40	73,97	0,0384	10,00	5,77	57,73	0,0237
11	10,00	8,77	87,70	0,0813	10,00	8,69	86,91	0,0764
12	10,00	8,54	85,36	0,0683	10,00	7,68	76,79	0,0431
13	10,00	8,09	80,87	0,0522	10,00	7,39	73,90	0,0383
14	10,00	8,20	82,00	0,0556	10,00	6,49	64,92	0,0285
15	10,00	10,39	103,93	0,2545	10,00	7,09	70,97	0,0344

Tablo 3.16: (Devam) Cr(III) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları

16	10,00	10,93	109,34	0,1070	10,00	10,29	102,90	0,3443
17	10,00	9,07	90,72	0,1077	10,00	9,30	93,06	0,1440
18	10,00	9,35	93,51	0,1540	10,00	9,64	96,40	0,2778
19	10,00	10,55	105,49	0,1822	10,00	10,22	102,18	0,4583
20	10,00	10,56	105,63	0,1776	10,00	10,21	102,09	0,4781

Cr(III) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi için geliştirilen prosedürde, sorpsiyon ve elüsyon basamaklarının optimizasyonu için yapılan deneyler sonucunda sorpsiyon verimlerinin % 73,97 – 109,34 aralığında, elüsyon verimlerinin ise % 46,67 – 102,90 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sorpsiyon veriminin düşük olduğu deneyler incelendiğinde, söz konusu denemelerde çözelti pH'ının ve akış hızının star değerlerinde olduğu tespit edilmiştir. Benzer incelemeler, elüsyon deneyleri için yapıldığında, elüsyon çözeltisinin yüksek akış hızı ve düşük elüent derişiminin desorpsiyon verimi üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.17: Co(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları

Deney No.	<i>Sorpsiyon</i>				<i>Elüsyon</i>			
	Eklene	Co	Bulun	% Geri	Eklene	Co	Bulun	% Geri
	(µg)		(µg)	Kazanım	(µg)		(µg)	Kazanım
1	10,00	9,87	98,66	0,7458	10,00	9,38	93,81	0,1616
2	10,00	8,35	83,46	0,0605	10,00	9,69	96,92	0,3243
3	10,00	10,45	104,53	0,2210	10,00	8,66	86,61	0,0747
4	10,00	8,28	82,85	0,0583	10,00	9,52	95,15	0,2062
5	10,00	9,04	90,42	0,1044	10,00	10,43	104,28	0,2337
6	10,00	8,28	82,79	0,0581	10,00	10,25	102,54	0,3943
7	10,00	9,77	97,74	0,4420	10,00	10,14	101,40	0,7160
8	10,00	8,33	83,30	0,0599	10,00	9,86	98,61	0,7218
9	10,00	9,23	92,32	0,1302	10,00	9,79	97,88	0,4711
10	10,00	9,77	97,68	0,4313	10,00	9,90	99,02	1,0229
11	10,00	8,01	80,14	0,0504	10,00	9,72	97,21	0,3580
12	10,00	10,00	99,97	35,8000	10,00	8,01	80,11	0,0503
13	10,00	9,83	98,32	0,5967	10,00	10,36	103,60	0,2775
14	10,00	7,88	78,77	0,0471	10,00	9,88	98,77	0,8100
15	10,00	9,11	91,15	0,1129	10,00	10,69	106,92	0,1446

Tablo 3.17: (Devam) Co(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları

16	10,00	9,13	91,28	0,1147	10,00	9,49	94,89	0,1956
17	10,00	9,55	95,53	0,2237	10,00	9,99	99,89	8,9500
18	10,00	9,70	97,01	0,3346	10,00	10,07	100,70	1,4320
19	10,00	9,27	92,71	0,1372	10,00	9,38	93,77	0,1605
20	10,00	9,30	92,99	0,1426	10,00	9,58	95,81	0,2387

Co(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi için geliştirilen prosedürde, sorpsiyon ve elüsyon verimleri üzerine etkisinin olduğu düşünülen parametreler optimize edilmiştir. Bu kapsamda yapılan denemeler sonucunda, sorpsiyon basamağına ait verimlerin % 78,77 – 106,92 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde, sorpsiyon verimi üzerinde, örnek pH'ının, çözeltinin akış hızı ve hacminden daha önemli olduğu görülmüştür. Benzer incelemeler, elüsyon sonuçları için de yapılmış olup, elüsyon verimlerinin % 80,11 – 106,92 aralığında yer aldığı belirlenmiş ve değişkenlerin elüsyon verimi üzerinde yaklaşık olarak aynı etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 3.18: Cd(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları

Deney No.	<i>Sorpsiyon</i>				<i>Elüsyon</i>			
	Eklenen Cd		Bulunan Cd		Eklenen Cd		Bulunan Cd	
	(µg)	(µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)	(µg)	(µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)
1	5,00	5,00	99,91	11,3636	5,00	5,03	100,56	1,7857
2	5,00	5,23	104,58	0,2185	5,00	4,78	95,60	0,2273
3	5,00	5,62	112,41	0,0806	5,00	5,28	105,68	0,1761
4	5,00	4,12	82,40	0,0568	5,00	4,84	96,88	0,3205
5	5,00	5,68	113,56	0,0738	5,00	5,37	107,40	0,1351
6	5,00	0,66	13,10	0,0115	5,00	5,42	108,36	0,1196
7	5,00	5,67	113,47	0,0742	5,00	5,21	104,28	0,2336
8	5,00	4,96	99,30	1,4200	5,00	5,04	100,80	1,2500
9	5,00	5,03	100,62	1,6229	5,00	4,98	99,60	2,5000
10	5,00	4,07	81,40	0,0538	5,00	4,94	98,80	0,8333
11	5,00	3,62	72,30	0,0361	5,00	4,80	95,90	0,2439
12	5,00	4,80	96,00	0,2500	5,00	5,28	105,50	0,1818
13	5,00	4,10	81,91	0,0553	5,00	5,12	102,30	0,4348
14	5,00	4,98	99,56	2,2720	5,00	2,74	54,78	0,0221
15	5,00	4,84	96,83	0,3156	5,00	5,42	108,35	0,1198

Tablo 3.18: (Devam)Cd(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları

16	5,00	5,57	111,44	0,0874	5,00	4,78	95,60	0,2273
17	5,00	5,18	103,61	0,2771	5,00	4,85	96,90	0,3226
18	5,00	5,66	113,12	0,0762	5,00	5,13	102,50	0,4000
19	5,00	5,27	105,37	0,1862	5,00	5,04	100,80	1,2500
20	5,00	5,05	100,97	1,0327	5,00	4,94	98,80	0,8333

Si-MSE üzerinde Cd(II) iyonlarının deriştirilmesinde, CCDoptimizasyon prosedürü izlenerek yapılan deneylerin geri kazanım sonuçlarına göre sorpsiyon verimlerinin % 13,10 – 113,56 aralığında, elüsyon verimlerinin ise % 54,78 – 108,35 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Deneysel veriler incelendiğinde, pH \geq 6 olduğu durumlarda sorpsiyon veriminde azalmalar meydana geldiği tespit edilmiştir. Elüsyon veriminin düşük olduğu deney sonucunun % 54,78 olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu deneyde, parametrelerin seviyeleri incelendiğinde, elüent hacminin -1,687 seviyesinde (3,32 mL) uygulandığı görülmüştür. Düşük elüent hacminin, Cd(II) iyonlarının Si-MSE yüzeyinden desorpsiyonu için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Elüent derişimi ve akış hızının, desorpsiyon üzerinde ciddi farklılıklar meydana getirmediği de tespit edilmiştir.

Tablo 3.19: Pb(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları

Deney No.	Sorpsiyon				Elüsyon			
	Eklene n Pb (µg)	Bulun an Pb (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)	Eklene n Pb (µg)	Bulun an Pb (µg)	% Geri Kazanım	y (yanıt)
	1	10,00	9,62	96,19	0,2625	10,00	9,46	94,57
2	10,00	5,35	53,51	0,0215	10,00	8,58	85,81	0,0705
3	10,00	9,47	94,70	0,1888	10,00	9,04	90,35	0,1036
4	10,00	2,80	27,98	0,0139	10,00	9,36	93,57	0,1555
5	10,00	10,01	100,13	7,7600	10,00	10,11	101,06	0,9425
6	10,00	5,83	58,30	0,0240	10,00	10,01	100,08	12,2249
7	10,00	3,31	33,10	0,0149	10,00	10,29	102,90	0,3442
8	10,00	6,89	68,87	0,0321	10,00	10,30	103,05	0,3282
9	10,00	10,53	105,32	0,1881	10,00	10,51	105,14	0,1946
10	10,00	1,28	12,78	0,0115	10,00	9,49	94,91	0,1966
11	10,00	4,39	43,90	0,0178	10,00	10,05	100,47	2,1277
12	10,00	10,98	109,76	0,1024	10,00	9,63	96,27	0,2684
13	10,00	9,77	97,68	0,4308	10,00	10,69	106,85	0,1459
14	10,00	10,39	103,93	0,2545	10,00	10,65	106,46	0,1547
15	10,00	9,10	90,98	0,1109	10,00	10,23	102,31	0,4323

Tablo 3.19: (Devam) Pb(II) iyonu sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait merkezi kompozit dizayn deney sonuçları

16	10,00	9,52	95,17	0,2069	10,00	9,73	97,28	0,3676
17	10,00	10,71	107,14	0,1400	10,00	9,96	99,56	2,2602
18	10,00	10,38	103,75	0,2667	10,00	9,84	98,42	0,6328
19	10,00	9,88	98,84	0,8622	10,00	9,62	96,16	0,2602
20	10,00	10,17	101,75	0,5727	10,00	10,54	105,44	0,1838

Pb(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi için geliştirilen prosedürde, sorpsiyon ve elüsyon basamaklarının optimizasyonu için yapılan deneyler sonucunda sorpsiyon verimlerinin % 12,78 – 109,76 aralığında, elüsyon verimlerinin ise % 85,81 – 106,85 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sorpsiyon veriminin düşük olduğu deneyler incelendiğinde, örnek pH'ının sınıfın analit iyonlarının sorbent üzerinde alkonmasında ciddi bir etkisinin olduğu gözlenirken, örnek hacminin, deney sonuçları üzerinde önemli farklılıklar oluşturmadığı da belirlenmiştir. Elüsyon verimi üzerinde yapılan incelemelerde ise incelenen değişkenlerin yaklaşık olarak aynı etkiye sahip oldukları gözlenmiştir.

Her bir metal iyonu için hesaplanan “y” değerleri kullanılarak konu başlığı *1.5.2 Merkezi Kompozit Dizayn* altında geniş bir şekilde anlatılan basamaklar adım adım uygulandığında “b” değerleri elde edilmiştir. Sorpsiyon ve elüsyon işlemleri için elde edilen b değerleri Tablo 3.20 ve Tablo 3.21’de verilmiştir.

Tablo 3.20: Sorpsiyon için yapılan merkezi kompozit dizayn deneylerinden elde edilen *b* değerleri

	Fe	Mn	Cu	Cr	Co	Cd	Pb	Zn	Ni
<i>b</i> ₀	0,427132	0,249929	0,556996	0,138886	0,383637	0,512149	0,343881	1,328455	3,678689
<i>b</i> ₁	-0,09704	-0,13336	-0,09353	-0,19371	-0,14037	-0,72568	-0,59481	-0,10117	-0,20124
<i>b</i> ₂	0,017523	-0,01715	0,049258	-0,12174	-4,349	-0,70171	-0,53199	-0,22622	-0,16679
<i>b</i> ₃	0,030343	-0,04083	-0,0438	-0,09265	-0,02274	-0,98307	0,520031	-0,1136	0,181082
<i>b</i> ₁₁	-0,09218	-0,02425	-0,13376	0,035103	-1,31103	0,051656	0,062889	-0,35049	-1,1769
<i>b</i> ₂₂	-0,07789	-0,00393	-0,16948	0,035256	5,036344	0,171216	0,151948	-0,31762	-1,17152
<i>b</i> ₃₃	-0,08389	0,025555	-0,15557	0,068743	-1,36787	0,493081	0,122292	-0,24171	-1,16754
<i>b</i> ₁₂	-0,04312	0,062581	-0,08126	0,205103	0,023353	1,565725	0,977413	0,208504	0,292065
<i>b</i> ₁₃	-0,02762	0,079415	0,078075	0,19526	0,05246	1,556098	-0,91287	-0,22655	-0,31244
<i>b</i> ₂₃	-0,02692	0,091613	-0,07838	0,328277	0,108295	1,606256	-0,95694	-0,06882	-0,29689

Tablo 3.21: Elüsyon için yapılan merkezi kompozit dizayn deneylerinden elde edilen *b* değerleri

	Fe	Mn	Cu	Cr	Co	Cd	Pb	Zn	Ni
<i>b₀</i>	0,60804	0,489466	0,472835	0,375419	1,908025	0,913764	0,6098	0,218855	2,678184
<i>b₁</i>	-0,04799	0,491124	0,028905	-0,67261	-0,04815	-0,10284	1,058149	0,130053	-0,00767
<i>b₂</i>	0,139814	-0,0168	0,011568	0,742658	0,072274	0,010101	-0,92959	0,014304	-0,15982
<i>b₃</i>	-0,02435	-0,0226	0,10571	-0,74223	0,013163	-0,04444	1,009865	-0,00316	0,010499
<i>b₁₁</i>	-0,14433	0,430146	-0,02301	0,142681	-0,43065	-0,08026	0,44385	0,114713	-0,83315
<i>b₂₂</i>	-0,10398	-0,13609	-0,12173	0,139383	-0,61676	-0,16167	0,10629	-0,0032	-0,75187
<i>b₃₃</i>	-0,15881	-0,17022	0,000737	0,136119	-0,506	-0,24557	0,136802	-0,04868	-0,81849
<i>b₁₂</i>	-0,06494	0,033677	0,000983	-1,14305	-0,02325	0,341846	-1,39162	0,125103	-0,08306
<i>b₁₃</i>	-0,03338	-0,06257	0,099102	1,151318	-0,01598	0,301853	1,41604	0,063863	-0,22712
<i>b₂₃</i>	-0,04459	0,085581	0,09319	-1,27961	0,12684	0,343164	-1,56242	0,000508	0,099706

b_1, b_3, b_2 faktörlerin temel etkilerini, b_{11}, b_{33}, b_{22} kuadratik etkileri, b_{12}, b_{13}, b_{23} ise iki faktörün birbiri ile olan etkileşimini gösteren katsayılarıdır. Elde edilen b değerleri kullanılarak, her bir metal iyonu için Eşitlik 1.6' da verilen y denklemine benzer şekilde denklemler oluşturulmuştur.

Tablo 3.22-Tablo 3.30'da sırasıyla Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonunda, deney koşullarının etkilerini ifade eden "y" denklemleri verilmiştir.

Tablo 3.22: Fe(III) iyonları için elde edilen y denklemleri ve türevleri

$$y = 0,427132 - 0,09704x_1 + 0,017523x_2 + 0,030343x_3 - 0,09218x_1^2 - 0,07789x_2^2 - 0,08389x_3^2 - 0,04312x_1x_2 - 0,02762x_1x_3 - 0,02692x_2x_3$$

Sorpsiyon

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,09704 - 0,18437x_1 - 0,04312x_2 - 0,02762x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,017523 - 0,15579x_2 - 0,04312x_1 - 0,02692x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,030343 - 0,16777x_3 - 0,02762x_1 - 0,02692x_2$$

$$y = 0,60804 - 0,04799x_1 + 0,139814x_2 - 0,02435x_3 - 0,14433x_1^2 - 0,10398x_2^2 - 0,15881x_3^2 - 0,06494x_1x_2 - 0,03338x_1x_3 - 0,04459x_2x_3$$

Elüsyon

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,04799 - 0,28866x_1 - 0,06494x_2 - 0,03338x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,139814 - 0,20796x_2 - 0,06494x_1 - 0,04459x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,02435 - 0,31763x_3 - 0,03338x_1 - 0,04459x_2$$

Tablo 3.23: Cu(II) iyonları için elde edilen y denklemleri ve türevleri

$$y = 0,556996 - 0,09353x_1 + 0,049258x_2 - 0,0438x_3 - 0,13376x_1^2 - 0,16948x_2^2 - 0,15557x_3^2 - 0,08126x_1x_2 + 0,078075x_1x_3 - 0,07838x_2x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,09353 - 0,26751x_1 - 0,08126x_2 + 0,078075x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,049258 - 0,33895x_2 - 0,0126x_1 - 0,07838x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,0438 - 0,31114x_3 + 0,078075x_1 - 0,07838x_2$$

$$y = 0,472835 + 0,028905x_1 + 0,011568x_2 + 0,10571x_3 - 0,02301x_1^2 - 0,12173x_2^2 + 0,000757x_3^2 + 0,000983x_1x_2 + 0,099102x_1x_3 + 0,09319x_2x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = 0,028905 - 0,04602x_1 + 0,000983x_2 + 0,099102x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,011568 - 0,24346x_2 + 0,00983x_1 + 0,09319x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = 0,10571 + 0,000737x_3 + 0,099102x_1 + 0,09319x_2$$

Tablo 3.24: Mn(II) iyonları için elde edilen y denklemleri ve türevleri

$$y = 0,249929 - 0,13336x_1 - 0,01715x_2 - 0,04083x_3 - 0,02425x_1^2 - 0,00393x_2^2 + 0,025555x_3^2 + 0,062581x_1x_2 + 0,079415x_1x_3 + 0,091613x_2x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,13336 - 0,0485x_1 + 0,062581x_2 + 0,079415x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = -0,01715 - 0,00786x_2 + 0,062581x_1 + 0,091613x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,044083 + 0,051109x_3 + 0,079415x_1 + 0,091613x_2$$

Sorpsiyon

$$y = 0,489466 + 0,491124x_1 - 0,0168x_2 - 0,02226x_3 + 0,430146x_1^2 - 0,13609x_2^2 - 0,17022x_3^2 + 0,033677x_1x_2 - 0,06257x_1x_3 + 0,085581x_2x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = 0,491124 + 0,860291x_1 + 0,033677x_2 - 0,06257x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = -0,0168 - 0,27217x_2 + 0,033677x_1 + 0,085581x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,02226 - 0,34043x_3 - 0,06257x_1 + 0,085581x_2$$

Elüsyon

Tablo 3.25: Zn(II) iyonları için elde edilen y denklemleri ve türevleri

$$y = 1,328455 - 0,101117x_1 - 0,226222x_2 - 0,1136x_3 - 0,35049x_1^2 - 0,31762x_2^2 - 0,24171x_3^2 + 0,208504x_1x_2 - 0,22655x_1x_3 - 0,06882x_2x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,101117 - 0,70099x_1 + 0,208504x_2 - 0,22655x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = -0,226222 - 0,63525x_2 + 0,208504x_1 - 0,06882x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,1136 - 0,24171x_3 - 0,22655x_1 - 0,06882x_2$$

$$y = 0,218855 + 0,130053x_1 + 0,014304x_2 - 0,00316x_3 + 0,114713x_1^2 - 0,0032x_2^2 - 0,04868x_3^2 + 0,125103x_1x_2 + 0,063863x_1x_3 + 0,000508x_2x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = 0,130053 + 0,229427x_1 + 0,125103x_2 + 0,063863x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,014304 - 0,00639x_2 + 0,125103x_1 + 0,000508x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,00316 - 0,09736x_3 + 0,063863x_1 + 0,000508x_2$$

Tablo 3.26: Ni(II) iyonları için elde edilen y denklemleri ve türevleri

$$y = 3,678689 - 0,20124x_1 - 0,16679x_2 + 0,181082x_3 - 1,1769x_1^2 - 1,17152x_2^2 - 1,16754x_3^2 + 0,292065x_1x_2 - 0,31244x_1x_3 - 0,29689x_2x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,20124 - 2,35379x_1 + 0,292065x_2 - 0,31244x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = -0,16679 - 2,34303x_2 + 0,29206x_1 - 0,29689x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = 0,181082 - 2,33508x_3 - 0,31244x_1 - 0,29689x_2$$

Sorpsiyon

$$y = 2,678184 - 0,00767x_1 - 0,15982x_2 - 0,010499x_3 - 0,83315x_1^2 - 0,75187x_2^2 - 0,81849x_3^2 - 0,08306x_1x_2 - 0,22712x_1x_3 + 0,099706x_2x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,00767 - 1,6663x_1 - 0,088306x_2 - 0,22712x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = -0,15982 - 1,50374x_2 - 0,08306x_1 - 0,22712x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = 0,010499 - 1,63698x_3 - 0,22712x_1 + 0,099706x_2$$

Elüsyon

Tablo 3.27: Cr(III) iyonları için elde edilen y denklemleri ve türevleri

$$y = 0138886 - 0,19371x_1 - 0,12174x_2 - 0,09265x_3 + 0,035103x_1^2 + 0,035256x_2^2 + 0,068743x_3^2 + 0,205103x_1x_2 + 0,19526x_1x_3 + 0,328277x_2x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,19371 + 0,070205x_1 + 0,205103x_2 + 0,19526x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = -0,12174 + 0,070512x_2 + 0,205103x_1 + 0,328277x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,09265 + 0,137485x_3 + 0,19526x_1 + 0,328277x_2$$

$$y = 0,375419 - 0,67261x_1 + 0,742658x_2 - 0,74223x_3 + 0,142681x_1^2 + 0,139383x_2^2 + 0,136119x_3^2 - 1,14305x_1x_2 + 1,151318x_1x_3 - 1,27961x_2x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = 0,67261 + 0,285362x_1 - 1,14305x_2 + 1,151318x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,742658 + 0,278766x_2 - 1,14305x_1 - 1,27961x_3$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,74223 + 0,272239x_3 + 1,151318x_1 - 1,27961x_2$$

Tablo 3.28: Co(II) iyonları için elde edilen y denklemleri ve türevleri

	$y = 0,383637 - 0,14037x_1 - 4,349x_2 - 0,02274 - 1,31103x_1^2 + 5,036344x_2^2 - 1,36787x_3^2 + 0,0233353x_1x_2$ $+ 0,05246x_1x_3 + 0,108295x_2x_3$
Sorpsiyon	$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,14037 - 2,62205x_1 + 0,0233353x_2 + 0,05246x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = -4,349 + 10,07269x_2 + 0,0233353x_1 + 0,108295x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,02274 - 2,73574x_3 + 0,05246x_1 + 0,108295x_2$
	$y = -1,908025 - 0,04815x_1 + 0,072274x_2 + 0,013163x_3 - 0,43065x_1^2 - 0,61676x_2^2 - 0,506x_3^2 - 0,02325x_1x_2$ $- 0,01598x_1x_3 + 0,12684x_2x_3$
Elüsyon	$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,04815 - 0,86131x_1 - 0,02325x_2 - 0,01598x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,072274 - 1,23353x_2 - 0,02325x_1 + 0,12686x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = 0,013163 - 1,0123x_3 - 0,01598x_1 + 0,12684x_2$

Tablo 3.29: Cd(II) iyonları için elde edilen y denklemleri ve türevleri

	$y = 0,512149 - 0,72568x_1 - 0,70171x_2 - 0,98307x_3 + 0,051656x_1^2 + 0,171216x_2^2 + 0,493081x_3^2 + 1,565725x_1x_2$ $+ 1,556098x_1x_3 + 1,606256x_2x_3$
Sorpsiyon	$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,72568 + 0,103313x_1 + 1,565725x_2 + 1,556098x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = -0,70171 + 0,34243x_2 + 1,565725x_1 + 1,606256x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,98307 + 0,98616x_3 + 1,556098x_1 + 1,606256x_2$
	$y = 0,683354 + 0,018073x_1 + 1,220284x_2 + 0,130563x_3 - 0,57667x_1^2 + 1,235323x_2^2 - 0,33237x_3^2 + 0,071216x_1x_2$ $- 0,06881x_1x_3 - 0,07954x_2x_3$
Elüsyon	$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = 0,018073 - 1,15333x_1 + 0,071216x_2 - 0,06881x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 1,220284 + 2,470646x_2 + 0,071216x_1 - 0,07954x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = 0,130563 - 0,66474x_3 - 0,06881x_1 - 0,07954x_2$

Tablo 3.30: Pb(II) iyonları için elde edilen y denklemleri ve türevleri

	$y = 0,343881 - 0,59481x_1 - 0,53199x_2 + 0,520031x_3 + 0,062889x_1^2 + 0,151948x_2^2 + 0,122292x_3^2 + 0,977413x_1x_2 - 0,91287x_1x_3 - 0,95694x_2x_3$
Sorsiyon	$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = 0,59481 + 0,125779x_1 + 0,977413x_2 - 0,91287x_3$
	$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = -0,53199 + 0,303897x_2 + 0,977413x_1 - 0,95694x_3$
	$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = 0,520031 + 0,244583x_3 - 0,91287x_1 - 0,95694x_2$
	$y = 0,6098 + 1,058149x_1 - 0,92959x_2 + 1,009865x_3 + 0,44385x_1^2 + 0,10629x_2^2 + 0,136802x_3^2 - 1,39162x_1x_2 + 1,41604x_1x_3 - 1,56242x_2x_3$
Elüsyon	$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = 1,058149 + 0,8877x_1 - 1,39162x_2 + 1,41604x_3$
	$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,92959 + 0,21258x_2 - 1,39162x_1 - 1,56242x_3$
	$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = 1,009865 + 0,273604x_3 + 1,41604x_1 - 1,56242x_2$

Denklemlerin türevlerinin alınmasıyla elde edilen eşitliklerin, Microsoft® Excel ile çözümü sonucunda, faktörlerin optimum değerleri kod değerleri olarak bulunmuştur ve Eşitlik 1.10 kullanılarak sorpsiyon ve elüsyon için optimum gerçek değerlere dönüştürülmüştür.

Metal iyonları için için elde edilen y denklemlerinin çözümü ile ulaşılan, sorpsiyon elüsyon işlemlerine ait kod değerleri ve gerçek değerler Tablo 3.31'de verilmiştir.

Tablo 3.31: Si-MSE üzerinde metal iyonlarının optimum önderiştirme koşulları

	Fe(III)			Cu(II)			Mn(III)			Zn(II)			Ni(II)		
	Kod	Gerçek	Deger	Kod	Gerçek	Deger	Kod	Gerçek	Deger	Kod	Gerçek	Deger	Kod	Gerçek	Deger
		Deger		Deger		Deger	Deger		Deger	Deger		Deger	Deger		Deger
Sorpisyon	X_1 (pH)	-0,6	4,4	-0,6	6,4	6,4	-0,7	5,3	-0,2	4,8	-0,1	6,9			
	X_2 (Akış Hızı)(mL/dak)	0,2	4,2	0,4	5,4	5,4	0,7	6,7	-0,4	5,6	-0,1	5,9			
	X_3 (Örnek Hacmi)(mL)	0,2	56,1	-0,4	40,6	40,6	0,7	68,2	-0,2	46,3	0,1	52,6			
Elüsyon	X_1 (Akış Hızı)(mL/dak)	-0,3	3,7	-1,4	2,6	2,6	-0,6	3,4	-0,2	5,8	0,0007	4,0			
	X_2 (Elüent Derişimi)(mol/L)	0,8	2,4	0,4	0,6	0,6	0,1	0,5	-0,7	0,3	-0,1	1,0			
	X_3 (Elüent Hacmi)(mL)	-0,2	4,6	-0,9	4,1	4,1	0,0048	5,0	-0,1	4,9	-0,0002	5,0			
	Cr(III)			Co(III)			Cd(II)			Pb(II)					
	Kod	Gerçek	Deger	Kod	Gerçek	Deger	Kod	Gerçek	Deger	Kod	Gerçek	Deger			
Sorpisyon	X_1 (pH)	-0,9	4,1	-0,05	6,95	6,95	0,2	5,2	0,4	5,4					
	X_2 (Akış Hızı)(mL/dak)	0,5	5,5	0,4	5,6	5,6	0,3	4,3	-1,4x10 ⁻⁶	4,0					
	X_3 (Örnek Hacmi)(mL)	0,8	70,6	0,01	50,20	50,20	0,2	55,0	-0,6	35,1					
Elüsyon	X_1 (Akış Hızı)(mL/dak)	0,3	4,3	-0,1	3,9	3,9	-0,03	4,00	-0,4	3,6					
	X_2 (Elüent Derişimi)(mol/L)	-0,3	1,9	0,1	0,5	0,5	-0,5	0,4	0,3	0,6					
	X_3 (Elüent Hacmi)(mL)	0,3	7,3	0,02	5,0	5,0	0,3	4,8	-0,2	4,8					

Fe(III) iyonlarının önderiştirilmesi sırasında, elüsyon işleminde, yüksek derişimde küçük elüent hacmi kullanımının analit iyonlarının desorpsiyonu için uygun olduğu sonucu elde edilmiştir. Hem örnek çözeltilsinin hem de elüentin optimal akış hızları, sorbent ile çözeltilerin temas süresinin uzun olması gerekliliğini ortaya koymuştur. Optimum önderiştirme koşullarına göre, modifiye Si-MSE sorbentinin Cu(II) iyonlarının sorpsiyonunda, en iyi verimin, pH değeri 6,4 olan 40,6 mL örnek çözeltilsinin 5,4 mL/dak akış hızı ile Si-MSE içeren kolondan geçirilmesi ve sonrasında aynı kolondan 2,6 mL/dak akış hızı ile 4,1 mL 0,6 mol/L HNO₃ çözeltilisi geçirilerek elde edilebileceği belirlenmiştir. Mn(II) iyonlarının, modifiye Si-MSE sorbenti kullanılarak deriştirilmesi için kullanılması için önerilen optimum koşullar değerlendirildiğinde, sorpsiyon için pH değeri 5,3 olan bir örnek çözeltilsinin 6,7 mL/dak akış hızı ile kolondan geçirilmesi gerekirken, elüsyon için, 5 mL 0,5 mol/L HNO₃ çözeltilsinin daha düşük bir akış hızının (3,4 mL/dak) uygulanması gerektiği görülmüştür. Zn(II) iyonlarının deriştirilmesi için elde edilen optimum deneysel koşullar göz önüne alındığında, diğer metal iyonlarına göre daha yüksek akış hızı ile sorbe ve desorbe edilebildiği belirlenmiştir. Ayrıca, desorpsiyon işleminin, derişimi küçük HNO₃ çözeltilisi (0,3 mol/L) kullanılarak gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Optimum önderiştirme koşullarında, Ni(II) iyonlarının sorpsiyonunda, en iyi verimin, pH değeri 6,9 olan 52,6 mL örnek çözeltilsinin 5,9 mL/dak akış hızı ile Si-MSE içeren kolondan geçirilmesi ve sonrasında aynı kolondan 4,0 mL/dak akış hızı ile 5 mL 1,0 mol/L HNO₃ çözeltilisi geçirilerek elde edilebileceği ortaya çıkarılmıştır. Ni(II) iyonlarının desorpsiyonu için gerekli elüentin, +2 yüklü diğer iyonlar için kullanılan elüent derişiminden daha büyük olduğu görülmüştür. Optimum önderiştirme koşullarına göre Cr(III) iyonlarının sorpsiyonunda, en iyi verimin, pH değeri 4,1 olan 70,6 mL örneğin 5,5 mL/dak akış hızı ile Si-MSE içeren kolondan geçirilmesi ve sonrasında aynı kolondan 4,3 mL/dak akış hızı ile 7,3 mL 1,9 mol/L HNO₃ içeren % 10' luk aseton çözeltilisi geçirilerek elde edilebileceği ortaya çıkarılmıştır. Co(II) iyonlarının önderiştirilmesi için belirlenen optimum pH değerinin (pH=6,95), su örneklerinin doğal pH değerlerine yakın olduğu görülmüştür. Söz konusu durumun Co(II) tayini için bir avantaj olduğu düşünülmektedir. Sorpsiyon işlemlerinde, yüksek akış hızı kullanılarak deriştirme işlemi yapılabilirken, elüsyon basamağında, elüent ile sorbent etkileşiminin artırılması için daha düşük bir akış hızının kullanılması gerektiği ortaya çıkarılmıştır. Optimum önderiştirme koşullarına göre Cd(II) iyonlarının iyonlarının deriştirilmesinde, en iyi verimin, pH değeri 5,2 olan

55,0 mL örneğin 4,3 mL/dak akış hızı ile Si-MSE içeren kolondan geçirilmesi ve sonrasında aynı kolondan 4,8 mL/dak akış hızı ile 4,8 mL 0,4 mol/L HNO₃ çözeltisinin geçirilerek elde edilebileceği ortaya çıkarılmıştır. Benzer değerlendirmeler, Pb(II) iyonlarının sorpsiyonunda, en iyi verimin, pH değeri 5,4 olan 35,1 mL örnek çözeltisinin 4,0 mL/dak akış hızı ile Si-MSE içeren kolondan geçirilmesi ve sonrasında aynı kolondan 3,6 mL/dak akış hızı ile 4,8 mL 0,6 mol/L HNO₃ çözeltisi kullanılarak elüe edilmesiyle sağlanabileceği ortaya çıkarılmıştır.

3.6 Doğrulama Deneyleri

Optimum deneysel koşullarda, 5 µg Fe(III), Mn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II); 10 µg Cr(III), Co(II) ve 2,5 µg Zn(II) içeren 10 adet model sulu çözelti Si-MSE içeren kolondan geçirilerek, metal iyonlarının sorpsiyonu sayesinde matriksten ayrılması sağlanmıştır. Sonrasında kolonda sorbe edilen iyonlar elüe edilmiş ve eluatlardaki metal derişimleri FAAS kullanılarak tayin edilmiştir. Yöntemin, kesinliği (% RSD) ve doğruluğu (% bias), geri kazanım değerleri üzerinden hesaplanarak belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 3.32'de verilmiştir.

Tablo 3.32: Optimum önderiştirme koşullarında yapılan doğrulama deneyleri (N=10)

	Fe(III)	Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cr(III)	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)
Ortalama	5,2±0,1	5,0±0,4	4,9±0,1	2,4±0,1	5,0±0,2	9,9±0,2	9,7±0,4	5,1±0,2	9,8±0,2
% Geri Kazanım	104,0±2,4	100,2±7,5	97,2±2,4	96,0±3,5	100,6±4,4	99,0±2,2	96,8±4,5	102,0±4,0	98,0±2,0
% RSD	2,3	7,5	2,5	3,6	4,4	2,2	4,6	3,9	2,0
% Bias	4,0	0,4	-2,0	-4,2	0,6	-1,0	-3,0	2,0	-2,0

Her bir metal iyonu için elde edilen veriler Q testi yapılarak değerlendirilmiş ve % 95 güven seviyesinde atılacak değer olmadığı görülmüştür. Ortalama geri kazanım değerlerinin Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) için sırasıyla % 104,0±2,4; 100,2±7,5; 97,2±2,4; 96,0±3,5; 100,6±4,4; 99,0±2,2; 96,8±4,5; 102,0±4,0 ve 98,0±2,0 olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen % geri kazanım değerleri geliştirilen yöntemin rastgele hata sınırları dahilinde makul bir doğrulukla çalıştığını göstermektedir. Gerçekliğin ifadesi olan % bias değerlerinin ± 5 aralığında yer alması sonuçların kabul edilebilir olduğunu belirtmektedir. Ayrıca % RSD değerinin % 5'den küçük olması kesinlik açısından da yöntemin kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.

3.6.1 Önderiştirme Çalışmaları

Önderiştirme çalışmalarında deneysel koşulların optimizasyonuna ait veriler, yüzey yanıt diyagramları (RSM) ile de değerlendirilmiştir. Hem sorpsiyon hem de elüsyon parametrelerinin değerlendirildiği RSM grafikleri EK-1 bölümünde ayrıca verilmektedir. Söz konusu değerlendirilmelerde, sorpsiyon basamağı için, sabit örnek hacminde pH-akış hızı; sabit pH değerinde akış hızı-örnek hacmi; sabit akış hızında örnek hacmi-pH ilişkisi ve geri kazanım yüzdeleri göz önüne alınmıştır. Elüsyon basamağında ise, sabit elüent derişiminde akış hızı-elüent hacmi; sabit akış hızında elüent hacmi-elüent derişim; sabit elüent hacminde elüent derişimi-akış hızı ilişkisi ve geri kazanım yüzdeleri değerlendirilmiştir. Elde edilen diyagramlar sayesinde, Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için grup önderiştirme yapılabileceği kanaatine varılmıştır. Buna göre, Fe(III) ve Cr(III) iyonları için pH ≈ 4 ortamında kolon üzerinde birlikte sorbe edilebilir ve % 10 aseton içeren 2 mol/L HNO₃ çözeltisi ile de elüe edilebilir olduğu gözlenmiştir. Benzerşekilde, Co(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları için pH 6,5-7 aralığında sorpsiyonun ve 1 mol/L HNO₃ çözeltisi ile de elüsyonun yapılabileceği görülmektedir. Mn(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için pH ≈ 5 ortamında sorpsiyon ve 0,5 mol/L HNO₃ çözeltisi ile de elüsyon yapılabilmektedir. Bu çalışma kapsamında, önderiştirilmesi hedeflenen 9 adet metal iyonunun uygun sorpsiyon ve elüsyon koşulları göstermeleri sayesinde, üç farklı gruba ayrılarak birlikte çalışma imkanı oluşmuştur. Grup

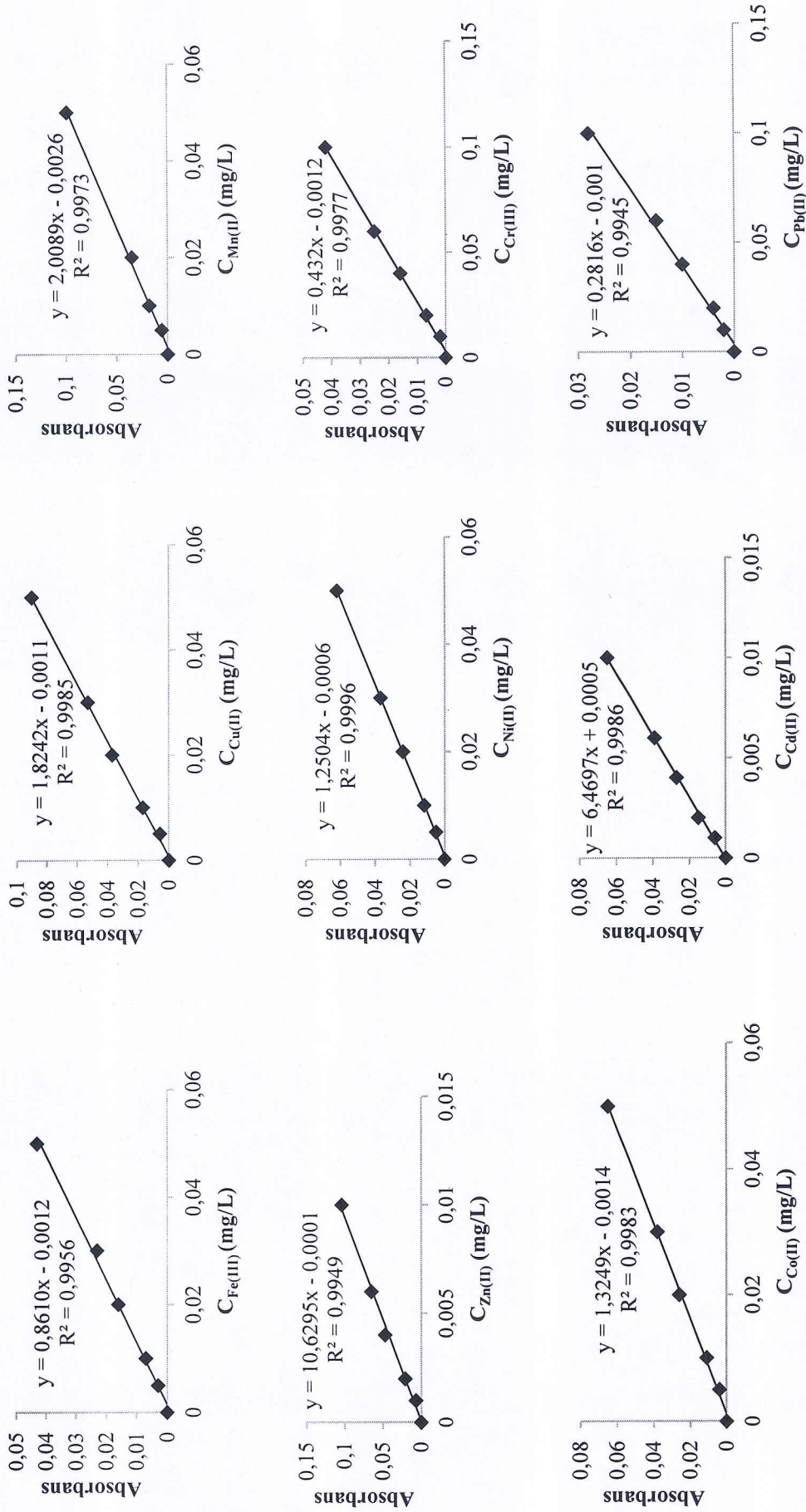
önderiştirilme çalışmaları kapsamında, 5 µg Fe(III) ve 10 µg Cr(III) içeren (Çözelti A); 5 µg Cu(II), Ni(II) ve 10 µg Co(II) içeren (Çözelti B) ve 5 µg Mn(II), Zn(II), Cd(II) ve 10 µg Pb(II) içeren (Çözelti C) üç farklı sentetik örnek çözeltisi oluşturulmuş, 3 paralel çalışma yapılarak analiz edilmiş ve sonuçlar geri kazanım yüzdeleri şeklinde Tablo 3.33' de verilmiştir.

Tablo 3.33: Grup önderiştirme ön çalışması

	Metal İyonu	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	% Geri Kazanım
Çözelti A	Fe(III)	5,0	5,0±0,1	100,0(±1,8)
	Cr(III)	10,0	9,8±0,6	98,0(±5,8)
Çözelti B	Cu(II)	5,0	4,9±0,1	98,0(±2,5)
	Ni(II)	5,0	5,1±0,2	102,0(±3,9)
	Co(II)	10,0	9,8±0,6	98,0(±6,2)
Çözelti C	Mn(II)	5,0	4,9±0,1	98,0(±2,3)
	Zn(II)	5,0	5,1±0,1	102,0(±2,1)
	Cd(II)	5,0	4,9±0,1	98,0(±2,3)
	Pb(II)	10,0	10,3±0,6	103,0(±5,4)

3.7 Önderiştirme Yöntemi Kullanılarak Hazırlanan Kalibrasyon Grafikleri

Geliştirilen önderiştirme yöntemi ile optimum deneysel koşullarda Fe(III), Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) için 5,0 – 10,0 – 20,0 – 30,0 – 50,0 µg/L; Zn(II) ve Cd(II) için 1,0 – 2,0 – 4,0 – 6,0 – 10,0 µg/L; Cr(III) ve Pb(II) için 10,0 – 20,0 – 40,0 – 60,0 – 100,0 µg/L derişimindeki çözeltiler kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Elde edilen kalibrasyon grafikleri Tablo 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12: Önderiştirme prosedürü uygulanarak hazırlanan kalibrasyon grafikleri

Geliştirilen yöntemin optimum deneysel koşullarındaki önderiştirme katsayısı, önderiştirme yöntemin ile elde edilen kalibrasyon grafiklerinin eğiminin Şekil 3.6'da verilen ve çözeltilerin direk aspirasyonu ile hazırlanan kalibrasyon grafiklerinin eğimine oranı ile belirlenmiştir. Kalibrasyon denklemlerine ait bilgiler ve hesaplanan önderiştirme katsayıları Tablo 3.34'de verilmiştir.

Tablo 3.34: Önderiştirme yöntemi ve direk aspirasyon ile elde edilen kalibrasyon eşitlikleri

Metal İyonu	Önderiştirme Yöntemi		Direk Aspirasyon		Önderiştirme Katsayısı*
	Kalibrasyon Eşitliği	Regrasyon Katsayısı (R ²)	Kalibrasyon Eşitliği	Regrasyon Katsayısı (R ²)	
Fe(III)	$y=0,8610x-0,0012$	0,9956	$y=0,0699x+0,0152$	0,9936	12,32
Cu(II)	$y=1,8242x-0,0011$	0,9985	$y=0,1211x+0,003$	0,9974	15,06
Mn(II)	$y=2,0089x-0,0026$	0,9973	$y=0,1678x-0,0014$	0,9994	11,97
Zn(II)	$y=10,6295x-0,0001$	0,9949	$y=0,5859x-0,0041$	0,9995	18,14
Ni(II)	$y=1,2504x-0,0006$	0,9996	$y=0,0715x+0,0154$	0,9928	17,49
Cr(III)	$y=0,4320x-0,0012$	0,9977	$y=0,0153x+0,0058$	0,9939	28,24
Co(II)	$y=1,3249x-0,0014$	0,9983	$y=0,0449x+0,014$	0,9944	29,49
Cd(II)	$y=6,4697x+0,0005$	0,9986	$y=0,3143x+0,0014$	0,9979	20,58
Pb(II)	$y=0,2816x-0,001$	0,9945	$y=0,0235x+0,0003$	0,9979	11,96

*Hesaplanan önderiştirme katsayısı optimum koşullarda elde edilmiştir

3.8 Seçicilik Çalışmaları

Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlarının Si-MSE üzerinde sorpsiyonunda yabancı iyonlarının etkisinin incelenmesi amacıyla, analit iyonunun yanı sıra çeşitli anyon veya katyonları içeren sentetik örnek çözeltileri ile çalışılmıştır. Si-MSE kolonundan geçirilen bu örnek çözeltilerin absorban sinyallerindeki değişimler izlenerek, her bir yabancı iyonun analitin sorpsiyonu üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Analit sinyalini % 10 ve daha fazla oranda etkileyen yabancı iyon derişimi o iyon için tolerans limiti olarak raporlanmıştır. Her bir metal iyonu için tolerans limitleri Tablo 3.35 ve 3.36' da verilmiştir.

Tablo 3.35: Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) ve Cr(III) iyonlarının sorpsiyonuna matris iyonlarının etkisi

Yabancı İyon	Fe(III)		Cu(II)		Mn(II)		Zn(II)		Ni(II)		Cr(III)	
	C (mg/L)	% Sorpsiyon	C (mg/L)	% Sorpsiyon	C (mg/L)	% Sorpsiyon	C (mg/L)	% Sorpsiyon	C (mg/L)	% Sorpsiyon	C (mg/L)	% Sorpsiyon
Fe ³⁺	-	-	100	100,0	75	93,7	250	100,0	100	95,7	75	99,0
Cd ²⁺	750	97,5	250	100,0	500	97,5	250	100,0	250	100,0	500	100,0
Cu ²⁺	250	97,7	-	-	500	100,0	500	100,0	250	96,4	100	96,0
Mn ²⁺	750	100,0	250	100,0	-	-	100	100,0	250	100,0	500	100,0
Zn ²⁺	500	100,0	100	98,2	500	96,1	-	-	250	95,0	500	99,6
Ni ²⁺	250	97,5	250	95,0	250	96,1	250	91,4	-	-	250	100,0
Cr ³⁺	100	100,0	250	100,0	75	90,9	500	95,6	100	96,2	-	-
Co ²⁺	250	100,0	250	95,0	750	91,3	500	95,6	250	96,4	250	96,0
Pb ²⁺	750	96,7	250	100,0	500	98,8	250	98,4	250	100,0	500	100,0
K ⁺	2000	95,2	500	100,0	750	90,2	500	94,1	500	95,4	1000	100,0
Ca ²⁺	2000	96,7	250	100,0	250	95,0	250	100,0	500	95,0	2000	96,0
Mg ²⁺	1000	95,0	250	100,0	500	97,5	500	98,4	250	95,0	2000	92,0
Cl ⁻	2000	95,2	500	100,0	750	90,2	500	94,1	500	95,4	1000	100,0
SO ₄ ²⁻	2000	95,2	500	100,0	750	96,2	500	100,0	500	95,0	2000	95,6
NO ₃ ⁻	2000	96,8	750	100,0	500	97,4	750	100,0	500	100,0	2000	100,0
Na ⁺	1000	92,3	500	100,0	500	100,0	1000	92,7	250	100,0	500	100,0

C_{Fe(III)}= 1 mg/L; C_{Cu(II)}=C_{Ni(II)}= 100 µg/L; C_{Mn(II)}= 500 µg/L; C_{Zn(II)}= 50 µg/L; C_{Cr(III)}= 2 mg/L

Tablo 3.82’de verilen sonuçlar incelendiğinde, Fe(III) iyonunun Si-MSE ile önderiştirilmesi işleminde, Cr^{3+} iyonu için 100 kat; Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} iyonları için 250 kat; Zn^{2+} iyonu için 500 kat; Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} iyonları için 750 kat; Mg^{2+} ve Na^+ iyonu için 1000 kat ve K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ve NO_3^- iyonları için ise 2000 kat tolerans değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde, Cu(II) iyonunun Si-MSE ile önderiştirilmesi işleminde, Fe^{3+} ve Zn^{2+} iyonları için 1000 kat; Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları için 2500 kat; K^+ , SO_4^{2-} ve Na^+ iyonları için 5000 kat; NO_3^- iyonu için 7500 kat tolerans değerleri belirlenmiştir. Mn(II) iyonunun Si-MSE ile önderiştirilmesi işleminde, Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonları için 150 kat; Ni^{2+} ve Ca^{2+} iyonları için 500 kat; Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , NO_3^- , Na^+ , Co^{2+} ve Mg^{2+} iyonları için 1000 kat; Co^{2+} , K^+ , Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları için 1500 kat tolerans değerleri elde edilmiştir. Zn(II) iyonunun, Si-MSE üzerine sorpsiyonuna, Mn^{2+} iyonunun 2000 kat; Fe^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının 5000 kat; Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} ve Na^+ iyonlarının 10000 kat; NO_3^- iyonunun 15000 kat; Na^+ iyonunun ise 20000 katına kadar etkilemediği tespit edilmiştir. Benzer şekilde yapılan işlemler sonucunda, Ni(II) iyonunun Si-MSE ile önderiştirilmesi işleminde, Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonları için 1000 kat; Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} ve Na^+ iyonları için 2500 kat; K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ve NO_3^- iyonları için 5000 kat tolerans değerleri elde edilmiştir. Cr(III) iyonu için Si-MSE içeren kolonda önderiştirilmesi sırasında Fe^{3+} iyonu için 37,5 kat; Cu^{2+} iyonu için 50 kat; Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonları için 125 kat; Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Na^+ iyonları için 250 kat; K^+ ve Cl^- iyonları için 500 kat; Ca^{2+} , SO_4^{2-} ve NO_3^- iyonları için 1000 kat tolerans değerleri elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar, Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının Si-MSE kolonu üzerinde alıkonmasına, K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} ve NO_3^- iyonlarına ait etkilerin az olduğu görülmektedir. Söz konusu iyonların, yüksek kompleksleşme yeteneklerine bağlı olarak, yabancı iyonlardan etkilenmeden, yüksek verimle deriştirilebildikleri düşünülmektedir.

Tablo 3.36: Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sorpsiyonuna matris iyonlarının etkisi

Yabancı İyon	Co(II)		Cd(II)		Pb(II)	
	C (mg/L)	% Sorpsiyon	C (mg/L)	% Sorpsiyon	C (mg/L)	% Sorpsiyon
Fe ³⁺	100	100,0	75	95,0	100	95,0
Cd ²⁺	250	95,5	-	-	250	100,0
Cu ²⁺	100	95,0	250	95,2	250	97,5
Mn ²⁺	100	95,5	75	97,9	500	97,4
Zn ²⁺	100	96,7	200	100,0	500	100,0
Ni ²⁺	100	100,0	250	100,0	500	100,0
Cr ³⁺	100	90,0	250	96,1	100	100,0
Co ²⁺	-	-	250	95,8	500	97,5
Pb ²⁺	250	95,0	200	100,0	-	-
K ⁺	250	100,0	100	95,0	1000	100,0
Ca ²⁺	250	95,5	250	100,0	750	100,0
Mg ²⁺	100	100,0	250	100,0	500	100,0
Cl ⁻	250	100,0	100	95,0	1000	100,0
SO ₄ ²⁻	250	100,0	500	96,1	1000	97,5
NO ₃ ⁻	500	100,0	1000	97,9	1000	100,0
Na ⁺	250	95,0	300	100,0	1000	100,0

$C_{Co(II)} = C_{Cd(II)} = 100 \mu\text{g/L}$; $C_{Pb(II)} = 2 \text{ mg/L}$

Tablo 3.83değerlendirildiğinde, Co(II) iyonunun Si-MSE ile önderiştirilmesi işleminde, Cr³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺ iyonları için 1000 kat; Cd²⁺, Pb²⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ ve Na⁺ iyonları için 2500 kat; NO₃⁻iyonu için 5000 kattolerans değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde, Cd(II) iyonunun Si-MSE ile önderiştirilmesi işleminde, Fe³⁺ ve Mn²⁺ iyonları için 750 kat; K⁺ ve Cl⁻ iyonları için 1000 kat; Zn²⁺ ve Pb²⁺ iyonları için 2000 kat; Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları için 2500 kat;Na⁺ iyonu için 3000 kat;SO₄²⁻ iyonu için 5000 kat; NO₃⁻iyonu için 10000 kat tolerans değerleri elde edilmiştir. Pb(II) iyonunun Si-MSE ile önderiştirilmesi işleminde, Fe³⁺ ve Cr³⁺ iyonları için 50 kat; Cd²⁺ ve Cu²⁺ iyonları için 125 kat;Co²⁺,Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ ve Mg²⁺ iyonları için 250 kat; Ca²⁺ iyonu için 375 kat; K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ ve Na⁺ iyonları için 500 kat tolerans değerleri elde edilmiştir.

3.9 Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı(LOD) ve Tayin Sınırı(LOQ)

Her bir metal iyonu için uygun pH değerlerinde hazırlanmış 10 adet paralel kör örnek çözeltilisi, 0,5 g MSE içeren kolondan geçirilmiş ve yine uygun eluentler kullanılarak elüe edilmiş ve FAAS ile sinyalleri okunmuştur. Elde edilen sinyallerin standart sapması kullanılarak LOD (3S_b/m) ve LOQ (10S_b/m) değerleri hesaplanmıştır. Tablo 3.37' de çalışılan metal iyonları için yöntemle ait bulunan LOD ve LOQ değerleri yer almaktadır.

Tablo 3.37: Geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ sınırları

Metal iyonu	LOD (µg/L)	LOQ(µg/L)
Fe ³⁺	4,7	15,5
Mn ²⁺	1,4	4,6
Cu ²⁺	1,1	3,6
Cr ³⁺	22,9	68,7
Co ²⁺	7,4	24,4
Cd ²⁺	0,05	0,17
Pb ²⁺	1,3	4,3
Zn ²⁺	0,5	1,6
Ni ²⁺	7,5	24,8

3.10 Modifiye Sorbentin İyon Tutma Kapasitesi

Modifiye Si-MSE sorbentinin Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını tutma kapasitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada, 1,0000 g sorbentin tutabileceği iyon miktarı “ μg ” ve “ μmol ” cinsinden Tablo 3.38’de verilmiştir.

Tablo 3.38: Si-MSE’nin metal iyonu kapasitesi

Metal İyonu	Kapasite	
	(μg metal iyonu/ g Si-MSE)	(μmol metal iyonu/ g Si-MSE)
Fe(III)	264,13 \pm 1,71	4,73 \pm 0,03
Cu(II)	466,29 \pm 26,08	7,34 \pm 0,41
Mn(II)	247,52 \pm 0,17	4,51 \pm 0,00
Zn(II)	246,23 \pm 0,05	3,77 \pm 0,00
Ni(II)	194,06 \pm 2,91	3,31 \pm 0,05
Cr(III)	712,45 \pm 6,49	13,70 \pm 0,12
Co(II)	150,01 \pm 8,69	2,55 \pm 0,15
Cd(II)	866,18 \pm 20,89	7,71 \pm 0,19
Pb(II)	1010,95 \pm 25,21	4,88 \pm 0,12

3.11 Standart Referans Madde Uygulamaları

Geliştirilen yöntemin doğruluğu, Ontario göl suyu standart referans maddesi ve ICP çoklu element standardı kullanılarak kontrol edilmiştir. Optimum deney koşullarında her bir metal iyonu için önderiştirme yapılmış ve Tablo 3.39 ve 3.40’da verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 3.39: Ontario Göl suyu analiz sonuçları

Metal İyonu	Sertifika	N ^a	Bulunan	N ^b	% Geri Kazanım	t _{deneySEL}
	Değeri (µg/L)		Değer (µg/L)			
Fe(III)	325±16,4	151	327,6±2,1	3	101,4	1,44
Cu(II)	308±12,8	168	317,1±16,5	3	107,8	0,95
Mn(II)	360±14,6	158	372,4±42,4	3	103,4	0,51
Zn(II)	385±19,4	169	403,6±21,8	3	106,1	1,47
Ni(II)	311±12,2	155	325,3±38,6	3	105,2	0,65
Cr(III)	340±13,6	160	336,1±35,4	3	98,9	0,19
Co(II)	251±10,8	147	260,0±20,8	3	106,4	0,75
Cd(II)	118±4,6	160	115,9±11,7	3	108,1	0,31
Pb(II)	349±18,1	164	356,7±13,2	3	102,2	0,99

N^a: Sertifikalı değerin analiz tekrar sayısı, N^b: Önerilen yöntem için analiz tekrar sayısı, t_{kritik}=1,96

Sonuçlar arasında anlamlı bir farkın bulunup bulunmadığı t-testi uygulanarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, deneysel olarak bulunan ortalama sonuçlar ile sertifika değeri arasındaki farkın % 95 güven seviyesinde, t_{deneySEL} < t_{kritik} olduğundan sonuçlar arasında Null hipotezine göre anlamlı bir farkın olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.40: ICP çoklu element standardı analiz sonuçları

Metal İyonu	Sertifika Değeri (µg/L)	Bulunan Değer (µg/L)	% Geri Kazanım	t _{deneysel}
Fe(III)	100,00	99,02±8,86	99,02	0,19
Cu(II)	100,00	97,90±3,16	97,90	1,15
Mn(II)	100,00	95,48±4,65	95,48	1,68
Zn(II)	100,00	97,67±2,18	97,67	1,85
Ni(II)	100,00	98,01±2,28	98,01	1,51
Cr(III)	100,00	96,34±5,17	96,34	1,23
Co(II)	100,00	100,03±2,82	100,03	0,02
Cd(II)	100,00	96,50±2,23	96,50	2,72
Pb(II)	100,00	103,51±3,04	103,51	2,00

ICP çoklu element standardının önerilen yöntem kullanılarak analiz edildiğinde, elde edilen sonuçlar ve sertifika değerleri arasında anlamlı bir farkın bulunup bulunmadığı Student t testi uygulanarak belirlenmiştir. Hesaplanan deneysel t değerlerinin % 95 güven seviyesinde, kritik t değerinden (4,30) küçük olması sonuçlar arasında anlamlı bir farkın olmadığını göstermiştir.

3.12 Gerçek Örnek Uygulamaları

Geliştirilen yöntem, optimum koşullarda, çeşme suyu, Selimiye baraj gölü suyu, mineralli su, kar suyu ve şişe suyu örneklerine uygulanmıştır. İçerisine metal iyonu katılmış ve katılmamış su örneklerinin, önerilen yöntemle göre yapılan analiz sonuçları Tablo 3.87' de verilmiştir.

Tablo 3.41: Su örneklerinde metal iyonlarının tayini ve geri kazanım değerleri (N=3)

Element (LOD, µg/L)	Çeşme Suyu		Göl Suyu		Minerali Su		Kar Suyu		Şişe Suyu	
	Bulunan µg/L	% Geri Kazanım	Bulunan µg/L	% Geri Kazanım	Bulunan µg/L	% Geri Kazanım	Bulunan µg/L	% Geri Kazanım	Bulunan µg/L	% Geri Kazanım
Fe(III) (4,7)	47,60±1,80	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-
	144,40±7,00	96,80	104,80±4,00	104,80	95,00±3,40	95,00	91,60±1,00	91,60	95,60±3,407	95,60
Cu(II)	<LOD	-	1,67±0,55	-	2,06±0,32	-	<LOD	-	<LOD	-
(1,1)	100,20±3,80	100,20	101,80±4,40	100,13	105,20±9,80	104,88	98,80±2,20	98,80	98,80±2,20	98,80
Mn(II)	1,96±0,29	-	3,12±0,29	-	3,62±0,26	-	<LOD	-	<LOD	-
(1,4)	101,20±8,20	99,24	98,10±1,20	94,98	99,52±1,60	95,90	92,80±3,60	92,80	101,20±6,60	101,20
Zn(II)	825,60±43,60	-	8,60±0,40	-	<LOD	-	20,80±1,80	-	<LOD	-
(0,5)	874,00±2,40	96,80	60,80±0,40	104,40	51,20±5,60	102,40	67,20±3,60	92,80	47,60±3,80	95,57
Ni(II)	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-
(7,5)	99,00±2,60	99,00	97,00±3,40	97,00	97,00±3,20	97,00	95,00±4,60	95,00	95,00±1,00	95,00
Cr(III)	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-
(22,9)	203,20±1,40	101,60	191,60±3,60	95,80	194,20±2,00	97,10	191,60±15,20	95,80	200,80±4,00	100,40
Co(II)	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-
(7,4)	194,60±12,20	97,30	200,20±15,80	100,10	192,80±8,20	96,40	190,20±1,40	95,10	210,60±11,60	105,30
Cd(II)	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-
(0,05)	101,80±8,20	101,90	103,00±4,60	103,00	90,80±5,40	90,80	92,40±3,60	92,40	94,80±3,60	94,80
Pb(II)	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-
(1,3)	193,80±6,40	96,90	197,60±4,20	98,80	193,20±3,00	96,60	196,20±8,80	98,10	181,00±2,80	90,50

Çeşme suyu örneğinin analizi sonucunda, bilinen miktarda metal iyonu katılmış örneklerdeki geri kazanımların % 96,80-101,90 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Su numunesinin, $47,6 \pm 1,8$ µg/L Fe(III), $1,96 \pm 0,29$ µg/L Mn(II) ve $825,6 \pm 43,6$ µg/L Zn(II) içerdiği belirlenirken, diğer metal iyonlarının dedeksiyon limitinin altında olduğu tespit edilmiştir. Baraj gölü suyunun analiz sonuçlarına göre, metal iyonu katılmış örneklerdeki geri kazanımlar % 94,98-104,80 arasında yer almaktadır. Metal iyonu katılmamış numunenin, $1,67 \pm 0,55$ µg/L Cu(II), $3,12 \pm 0,29$ µg/L Mn(II) ve $8,6 \pm 0,4$ µg/L Zn(II) içerdiği belirlenirken, diğer metal iyonlarının dedeksiyon limitinin altında olduğu belirlenmiştir. Mineralli suyun analizi sonucunda, metal iyonu katılmış örneklerde, geri kazanım değerlerinin % 90,80-105,20 aralığında bulunduğu ve numunenin $2,06 \pm 0,32$ µg/L Cu(II) ve $3,62 \pm 0,26$ µg/L Mn(II) içerdiği tespit edilmiştir. Diğer metal iyonlarının ise dedeksiyon limitinin altında olduğu belirlenmiştir. Kar suyunun analizi sonucunda, metal iyonu katılmış örneklerin geri kazanım değerlerinin, % 91,60-98,80 arasında olduğu belirlenmiştir. Numune içerisinde Zn(II) hariç diğer iyonların dedeksiyon limitinin altındaki derişimlerde bulunduğu tespit edilmiştir. Önderiştirme sonucunda, örnekteki Zn(II) miktarı $20,8 \pm 1,8$ µg/L olarak belirlenmiştir. Şişe suyu örneğinin analizi sonucunda, metal iyonu katılmış örneklerde, geri kazanım değerleri % 90,50-105,30 aralığında bulunmuştur. Metal iyonu katılmamış örneklerde ise tüm metal iyonlarının dedeksiyon limitinin altında olduğu belirlenmiştir.

3.13 Su Örneklerinin ICP-OES ile Analizi

Geliştirilen yöntemle analizi yapılan su örnekleri, elde edilen deneysel verilerin karşılaştırılması amacıyla başka bir yöntemle de analiz edilmiştir. Su örneklerinin metal derişimlerinin belirlenmesinde ICP-OES tekniği kullanılmıştır. Elde edilen veriler Tablo 3.42'de verilmiştir.

Tablo 3.42: Su örneklerinin ICP-OES analiz sonuçları (N=3)

Metal İyonu	Çeşme Suyu	Selimiye Baraj Gölü Suyu	Mineralli Su	Kar Suyu	Şişe Suyu
	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)
Fe(III)	48,2±2,6	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
Cu(II)	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7	<3,7
Mn(II)	<6,0	<6,0	<6,0	<6,0	<6,0
Zn(II)	840,0±10,5	<10,5	<10,5	22,5±2,6	<10,5
Ni(II)	<8,3	<8,3	<8,3	<8,3	<8,3
Cr(III)	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Co(II)	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Cd(II)	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2
Pb(II)	<4,7	<4,7	<4,7	<4,7	<4,7

Geliştirilen yöntemin sonuçlarını test etmek için, ICP-OES ile elde edilen ölçüm sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Çeşme suyu ve kar suyu örnekleri için iki yöntemle elde edilen veri takımının ortalamaları arasında anlamlı bir fark olup olmadığını incelemek için t-testi ve yöntemlerin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark olup olmadığını incelemek için F-testi yapılmıştır. % 95 güven seviyesinde, t kritik değeri 2,78 ve F kritik değeri 19,00' dir. Tablo 3.43' de yer alan deneysel t ve F değerlerinin, kritik değerlerden küçük olduğu görülmektedir. Bu değerlendirmeden de anlaşılacağı gibi, iki yöntemle elde edilen sonuçlar arasında doğruluk ve kesinlik açısından, istatistiksel olarak bir fark olmadığı ve % 95 olasılıkla bu değerler arasındaki farklılığın sadece rastgele hatalardan kaynaklandığı söylenebilir.

Tablo 3.43: Deneysel t ve F değerleri

	Çeşme Suyu		Kar Suyu	
	t _{deneysel}	F _{deneysel}	t _{deneysel}	F _{deneysel}
Fe(III)	0,82	2,07	-	-
Zn(II)	0,81	17,24	2,31	2,07

t-testi ve F-testi bulguları, yöntemimizin doğruluğu ve kesinliği açısından kullanılan diğer bir tayin yöntemi ile önemli bir farkın gözlenmediğini göstermektedir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

“Bazı Metal İyonlarının N,N'-bis(4-Metoksisalisiliden) Etilendiamin Modifiye Silika Jel ile Önderiştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini” isimli doktora tez çalışmasında aşağıda ifade edilen sonuçlar elde edilmiştir.

1. Modifiye Si-MSE sorbentine ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 2932 ve 2988 cm^{-1} de görünen piklerin (C-H) ve 1394 cm^{-1} civarında görünen piklerin (C-C) bağı gerilimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, 1667 cm^{-1} de Schiff bazları için karakteristik olan (C=N) geriliminin görülmesi sebebiyle silika jelin başarıyla modifiye edildiği düşünülmektedir. Hazırlanan sorbentin modifikasyonu ile ilgili mekanizma çalışılması yapılmamıştır ancak bağlanmanın fiziksel olduğu düşünülmektedir.
2. Silika jelin, MSE ile modifikasyonunun kontrolü için ayrıca XRD analizi yapılmıştır. Belirtilen bu bilgiler ışığında, ölçümünü aldığımız SiO_2 ve Si-MSE' ye ait pik şiddetleri incelendiğinde, Si-MSE'ye ait difraksiyon pik şiddetinin yüklenmemiş olan silika jele göre daha düşük olduğu görülmüştür. Silika jelin, MSE ile başarılı bir şekilde modifiye edildiği XRD desenleri ile de desteklenmiştir.
3. Silika jelin, aseton ortamında MSE ile modifikasyonunun 1 saat içerisinde tamamlandığı belirlenmiştir.
4. Modifiye Si-MSE ile yapılacak Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sorpsiyonu çalışmalarında, kullanılacak çözeltilerin içereceği metal iyonu miktarının, Fe(III) için 300 μg ; Cu(II), Mn(II) ve Zn(II) için 100 μg ; Ni(II) ve Co(II) için 25; Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) için 250 μg olması gerektiği belirlenmiştir.
5. Metal iyonlarının, çözeltiden katı faz yüzeyine sorpsiyonu için uygun pH değerleri, Fe(III) Zn(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) için 5; Cu(II), Ni(II) ve Co(II) için 7; Mn(II) için 6 olarak belirlenmiştir. Belirlenen en uygun pH değerlerinde % sorpsiyon verimleri, Fe(III) için % 99,6($\pm 1,6$), Cu(II) için % 90,6($\pm 0,4$), Mn(II) için % 94,3($\pm 0,2$), Zn(II) için % 97,9($\pm 0,4$), Ni(II) için % 85,2($\pm 0,5$), Cr(III) için % 98,9($\pm 1,1$), % Co(II) için % 99,1($\pm 0,6$), Cd(II) için % 95,4($\pm 0,2$) ve Pb(II) için % 99,1($\pm 0,1$) olarak tespit edilmiştir. Her bir iyon

için yapılan pH çalışmaları daha sonra yapılacak çalışma koşullarının optimizasyonu çalışmalarında belirlenecek pH aralıkları için ışık tutucu olacaktır.

6. Katı faz üzerinde sorbe edilmiş metal iyonlarının elüsyonunda elüent çözeltisinin cinsi ve derişimi belirlenmiştir. Fe(III) için 2 mol/L HNO₃; Cu(II), Mn(II), Zn(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) için 0,5 mol/L HNO₃; Ni(II) için 2 mol/L HNO₃; Cr(II) için % 10 aseton içerisinde hazırlanmış 2 mol/L HNO₃ çözeltilerinin kullanımının elüsyon için uygun olduğuna karar verilmiştir. Söz konusu çözeltiler kullanıldığında elüsyon verimleri, Fe(III) için % 101,2(±0,4); Cu(II) için % 107,1(±3,2); Mn(II) için % 97,4(±0,4); Zn(II) için % 107,0(±3,0); Ni(II) için % 103,0(±1,2); Cr(III) için % 101,7(±1,7); Co(II) için % 96,6(±2,5); Cd(II) için % 94,2(±1,5); Pb(II) için 104,2(±1,4) olarak elde edilmiştir.
7. Modifiye Si-MSE sorbenti kullanılarak metal iyonu önderiştirmesi çalışmasında, uygun bir verimin elde edilebildiği sorpsiyon süresi yeterince kısa olduğundan işlemin kolon metoduna çok uygun olduğu görünmektedir. Yöntemin otomasyonu için, 1 g Si-MSE içeren 10x100 mm ebatlı cam kolon ve akış hızı kontrollü peristaltik pompa kullanılarak “*offline*” akışa enjeksiyon sistemi oluşturulabilir.
8. Yapılan kolon çalışmaları, örnek çözeltisi akış hızının Fe(III) ve Cr(III) için 4-7 mL/dak aralıklarında; Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) için 4-8 mL/dak aralıklarında; Mn(II) ve Pb(II) için 4-20 mL/dak aralıklarında; Co(II) ve Cd(II) için 4-10 mL/dak aralıklarında sorpsiyon üzerinde büyük bir farklılık oluşturmadığı gözlenmiştir.
9. Elüentin akış hızı için yapılan benzer çalışmada, Fe(III) ve Cr(III) için 3-4 mL/dak aralıklarında; Cu(II) ve Zn(II) için 3-7 mL/dak aralıklarında; Mn(II), Co(II) ve Cd(II) için 3-8 mL/dak aralıklarında; Ni(II) için 3-6 mL/dak; Pb(II) için 3-5 mL/dak aralıklarında uygulanan akış hızının elüsyon üzerinde büyük bir farklılık oluşturmadığı tespit edilmiştir.
10. Geliştirilen yöntemin önderiştirme katsayısı, Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için 200; Mn(II) ve Zn(II) iyonları için 100; Cr(III) iyonu için 71,4 olarak belirlenmiştir.

11. Daha önce yapılmış çalışmalarla uygun aralıkları tespit edilen deneysel koşullar için optimum değerler, CCD optimizasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Her bir iyon için optimum çalışma koşulları Tablo 3.63-3.71' de özetlenmiştir.
12. Elde edilen optimum sorpsiyon ve elüsyon koşullarında her bir analit için 10 paralel deney yapılarak, önerilen yöntemin doğruluk ve kesinliği araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre 9 metal iyonu için geri kazanımların % 96,0 – 104,0; % RSD değerlerinin % 2,0 – 7,6; % bias değerlerinin % 0,1 – 4,0 aralığında yer aldığı tespit edilmiştir. Geri kazanım ve bias verilerine göre geliştirilen yöntemin, rastgele hata sınırları dahilinde makul bir doğrulukla çalıştığı düşünülmektedir. Ayrıca, % RSD değerlerinin %10' un altında olması kesinlik açısından da yöntemin kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.
13. Deneysel veriler kullanılarak hazırlanan RSM diyagramları ile sorpsiyon ve elüsyon parametrelerinin birbiri ile olan ikili ilişkileri değerlendirilmiştir. Elde edilen diyagramlar değerlendirildiğinde, sorpsiyon basamağında verim üzerinde en büyük etkinin pH parametresine ait olduğu belirlenmiştir. Sorpsiyona uygun pH değerleri metal iyonlarının gruplara ayrılarak grup önderiştirme çalışmalarının yapılabilmesine imkan vermiştir. Buna göre, Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının sorpsiyonu için $pH \approx 4$; Mn(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sorpsiyonu için $pH \approx 5$; Co(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının sorpsiyonu için $pH \approx 7$ değerine sahip örnek çözeltisi kullanılarak deriştirme yapılmıştır.
14. Yüzey yanıt diyagramları yardımıyla 3 gruba ayrılan 9 metal iyonu için sentetik çözeltiler kullanılarak yapılan 3 paralel deney sonucunda, geri kazanımlar Fe(III) için $100,0(\pm 1,8)$; Cu(II) için $98,0(\pm 2,5)$; Mn(II) için $98,0(\pm 2,3)$; Zn(II) için $102,0(\pm 2,1)$; Ni(II) için $102,0(\pm 3,9)$; Cr(III) için $98,0(\pm 5,8)$; Co(II) için $98,0(\pm 6,2)$; Cd(II) için $98,0(\pm 2,3)$; Pb(II) için $103,0(\pm 5,4)$ olarak elde edilmiştir. Elde edilen geri kazanımlar, geliştirilen yöntemin, metal iyonlarının grup önderiştirilmesi için kullanılabileceğini göstermiştir.
15. Si-MSE üzerinde Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi amacıyla önerilen yöntemde, matris iyonlarının etkileri de göz önünde bulundurulmuş ve % 95 güven seviyesinde

tolerans limitleri belirlenmiştir. +3 yüklü Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının, diğer analitlerin sorpsiyonu üzerinde nispeten daha büyük girişim etkisine sahip olduğu görülmüştür. Diğer geçiş metallere de, analit iyonlarının sorpsiyonu üzerinde 100-750 mg/L derişim aralığında girişimlerde bulunduğu saptanmıştır. K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının sorpsiyonunda 1000-2000 mg/L derişime kadar etkili olmadığı, diğer analit iyonları için ise nispeten daha düşük derişimlerde (250-1000 mg/L) girişim etkisinin bulunduğu gözlenmiştir. Na^+ iyonunun, Ni(II) ve Co(II) iyonlarının sorpsiyonunda 250 mg/L; Cd(II) iyonunun sorpsiyonunda 300 mg/L; Cu(II), Mn(II) ve Cr(III) iyonlarının sorpsiyonunda 500 mg/L; Fe(III), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının sorpsiyonunda ise 1000 mg/L derişimden sonra etkili olduğu tespit edilmiştir.

16. Geliştirilen yöntemin, FAAS uygulamaları için LOD ve LOQ değerleri, optimum koşullarda hazırlanmış ve analizi yapılmış kör çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir. Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için LOD değerleri sırasıyla 4,7; 1,1; 1,4; 0,5; 7,5; 22,9; 7,4; 0,05; 1,3 $\mu g/L$ ve LOQ değerleri sırasıyla 15,5; 3,6; 4,6; 1,6; 24,8; 68,7; 24,4; 0,17; 4,3 $\mu g/L$ olarak hesaplanmıştır. Önerilen yeni önderiştirme tekniği sayesinde, örnek içerisinde bulunan iyon derişimleri, tespit edilebilir düzeye çıkarılmıştır.
17. Modifiye Si-MSE sorbentinin Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını tutma kapasitesi belirlenmiştir. Çalışma sonucunda 1,0000 g sorbent için 264,13 μg Fe(III); 466,29 μg Cu(II); 247,52 μg Mn(II); 246,23 μg Zn(II); 194,06 μg Ni(II); 712,45 μg Cr(III); 150,01 μg Co(II); 866,18 μg Cd(II); 1010,95 μg Pb(II) tutma kapasitesinin olduğu tespit edilmiştir. Sorbentin kapasitesinin, söz konusu metal iyonları için Pb(II)>Cd(II)>Cr(III)>Cu(II)>Fe(III)>Mn(II)>Zn(II)>Ni(II)>Co(II) şeklinde olduğu gözlenmiştir.
18. Su bazlı örneklerden, Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemin doğruluğu göl suyu standart referans maddesi ve ICP çoklu element standardı kullanılarak test edilmiştir. Her iki CRM' nin analizi sonucunda, Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için geri kazanım değerlerinin makul sınırlar içerisinde yer aldığı tespit edilmiştir.

Deneysel sonuçlar, sertifika değerleri ile kıyaslandığında (*t* testi) % 95 güven seviyesinde sonuçlar arasında anlamlı bir farkın olmadığı tespit edilmiştir.

19. Silika jel bazlı modifiye Si-MSE sorbenti kullanılarak Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini için önerilen ve geliştirilen yöntem kullanılarak gerçek su örneklerinin analizi yapılmıştır. Bu uygulama kapsamında, bilinen miktarda standart eklenmiş (*spiked*) ve eklenmemiş (*unspiked*) çeşme suyu, içme (şişe su) suyu, kar suyu, mineralli su ve Selimiye Baraj gölü suyu numunelerinin analizleri yapılmıştır. Bilinen miktarda standart eklenmiş doğal su örneklerinin analizi sonucunda, Fe(III) iyonu için % 91,60 – 104,80; Cu(II) iyonu için % 98,80 – 105,20; Mn(II) iyonu için % 92,80 – 101,20; Zn(II) iyonu için % 92,80 – 104,40; Ni(II) iyonu için % 95,00 – 99,00; Cr(III) iyonu için % 95,80 – 101,60; Co(II) iyonu için % 95,10 – 105,30; Cd(II) iyonu için % 90,80 – 103,00; Pb(II) iyonu için % 90,50 – 98,80 aralığında geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Metal iyonu katılmamış örneklerin analizi ile ilgili sonuçlar Tablo 3.41' de verilmiştir.

20. Önerilen yöntem kullanılarak elde edilen analiz sonuçlarının karşılaştırılması için, aynı örnekler ICP-OES tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen veri takımının ortalamaları arasında anlamlı bir fark olup olmadığını incelemek için *t*-testi ve yöntemlerin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark olup olmadığını incelemek için *F*-testi yapılmıştır. Değerlendirme sonucunda deneysel *t* ve *F* değerlerinin % 95 güven seviyesinde kritik *t* ve *F* değerlerinde küçük olduğu tespit edilmiştir. *t*-testi ve *F*-testi bulguları, yöntemimizin doğruluğu ve kesinliği hakkında hiçbir şüphe bırakmamaktadır.

21. Si-MSE sorbentinin sentezi, karakterizasyonu, önderiştirme prosedürünün optimizasyonu ve gerçek örneklerle ait uygulama verileri, önerilen yöntemin, ucuz, pratik ve kolay uygulama olanağı sunduğunu göstermektedir.

Si-MSE sorbenti kullanılarak Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi için önerilen yöntem, uygulama amaçlı üç gruba ayrılan iyonlar göz önüne alınarak, önderiştirme prosedürünün silika jel bazlı modifiye sorbentler kullanılarak uygulandığı literatür çalışmaları ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma verileri, Fe(III) ve Cr(III) iyonları için Tablo 4.1'de,

Mn(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları için Tablo 4.2'de, Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları için Tablo 4.3'de yer almaktadır.

Tablo 4.1: Fe(III) ve Cr(III) için literatürde yer alan silika jel bazlı sorbentler ile yapılmış önderiştirme çalışmaları

Şelatlaştırıcı reaktif	Modifikasyon	Ölçüm Tekniği	Çalışılan Metal İyonları	Önderiştirme Faktörü	LOD µg/L	Kapasite µg/g mmol/g*	% RSD	Uygulanılan Örnekler	Ref
N,N'-bis-(α-metilsalisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propan diimin	Fiziksel	GF-AAS	Cr(III)	50	0,024	-	3.1	-	[50]
2-aminotiazol	Kimyasal	FAAS	Fe(III)	-	3	1,2 *	-	Akaryakıt	[67]
8-hidroksikinolin	Fiziksel	ICP-OES	Fe(III)	40	0,19	-	4,7	Deniz suyu	[126]
N,N'-bis-(2-hidroksi-5-bromobenzil)-2-hidroksi-1,3-diiminopropan	Fiziksel	FAAS	Fe(III)	71,4	19	200	-	Doğal su örnekleri	[110]
5-formil-3-(1'-karboksifenilazo) salisilik asit	Kimyasal	FAAS	Fe(III) Cr(III)	100	0,07-0,014	0,27-0,43*	-	Doğal su örnekleri	[127]
p-toluenstülfonilamid	Kimyasal	ICP-OES	Cr(III)	125	0,61	4900	3,7	Besin maddeleri	[128]
p-dimetilaminobenzaldehit	Kimyasal	ICP-OES	Cr(III)	125	1,10	0,58*	5	Doğal su örnekleri	[129]
N,N'-bis(4-metoksalisiliden)etilendiamin	Fiziksel	FAAS	Fe(III) Cr(III)	Fe(III) 200 Cr(III) 71,4	Fe(III) 4,7 Cr(III) 22,9	Fe(III) 264,1 Cr(III) 712,4	Fe(III) 3,7 Cr(III) 3,7	Doğal Su örnekleri	Önerilen çalışma

Tablo 4.2: Mn(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) için literatürde yer alan silika jel bazlı sorbentler ile yapılmış önderiştirme çalışmaları

Şelatlaştırıcı reaktif	Modifikasyon	Ölçüm Tekniği	Çalışılan Metal İyonları	Önderiştirme Faktörü	LOD $\mu\text{g/L}$ ng/mL^*	Kapasite $\mu\text{g/g}$ mmol/g^*	% RSD	Uygulanılan örnekler	Ref
N-(2-aminoetil)salisilaldimin	Kimyasal	FAAS	Cd(II) Zn(II)	100	Cd(II) 0,1 Zn(II) 0,1	Cd(II) 0,130* Zn(II) 0,375*	Cd(II) 2,0 Zn(II) 2,0	Nehir suları	[65]
Bis-(2-Hidroksiasetofenon)-2,2-Dimetil- 1,3-Propan Diimin	Fiziksel	FAAS	Mn(II)	200	0,20	820	2,5	Doğal su örnekleri	[68]
2-aminotiazol	Kimyasal	FAAS	Zn(II)	-	0,1	0,90*	-	Akaryakıt	[67]
6-metil-4-fenil-2-tiokso-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5-karboksilat	Kimyasal	FAAS	Pb(II)	150	0,53*	5000	2,6	Sebze ve su örnekleri	[66]
N,N'-bis(salisiliden)fenilen-1,3-diamin	Fiziksel	FAAS	Cd(II) Zn(II)	200	Cd(II) 3* Zn(II) 5*	Cd(II) 303 Zn(II) 409	Cd(II) 2,1 Zn(II) 2,4	Doğal su örnekleri	[49]
8-hidroksikinolin	Fiziksel	ICP-OES	Mn(II),		Mn(II) 0,001		Mn(II) 5,3		
			Zn(II),	40	Zn(II) 1,13		Zn(II) 3,5		
			Cd(II),		Cd(II) 0,04		Cd(II) 3,7		
			Pb(II)		Pb(II) 0,03		Pb(II) 5,2		Deniz suyu
N,N'-bis(4-metoksalisiliden)etilendiamin	Fiziksel	FAAS	Mn(II),		Mn(II) 1,4	Mn(II) 247,5	Mn(II) 2,5		
			Zn(II),		Zn(II) 0,5	Zn(II) 246,2	Zn(II) 3,7	Doğal su	Önerilen
			Cd(II),		Cd(II) 0,05	Cd(II) 866,2	Cd(II) 3,9	örnekleri	çalışma
			Pb(II)		Pb(II) 1,3	Pb(II) 1011,0	Pb(II) 2,0		

Tablo 4.3: Cu(II), Co(II) ve Ni(II) için literatürde yer alan silika jel bazlı sorbentler ile yapılmış önderiştirme çalışmaları

Şelatlaştırıcı reaktif	Modifikasyon	Ölçüm Tekniği	Çalışılan Metal İyonları	Önderiştirme Faktörü	LOD $\mu\text{g/L}$ ng/L^*	Kapasite $\mu\text{g/g}$ mmol/g^*	% RSD	Uygulanan Örnekler	Ref
2,2'-[1,6-hekzandil bis (nitriloetilidim)]bis-1-naftol	Fiziksel	ICP-OES	Cu(II)	100	Cu(II) 0,2	Cu(II) 60	Cu(II) 2,0	Deniz ve Nehir suyu	[50]
			Co(II)		Co(II) 0,6	Co(II) 120	Co(II) 2,0		
			Ni(II)		Ni(II) 0,8	Ni(II) 46	Ni(II) 1,8		
N-(2-aminoetil)salisilaldimin	Kimyasal	FAAS	Cu(II)	100	Cu(II) 0,2	Cu(II) 0,332*	Cu(II) 1,0	Nehir suları	[65]
			Ni(II)		Ni(II) 0,3	Ni(II) 0,261*	Ni(II) 1,0		
Bis-(2-Hidroksiasetofenon)-2,2-Dimetil- 1,3-Propan Diimin	Fiziksel	FAAS	Ni(II)	200	0,15	870	2,3	Doğal su örnekleri	[68]
2-aminotiazol	Kimyasal	FAAS	Cu(II)	-	Cu(II) 0,8	Cu(II) 1,20*	-	Akaryakıt	[67]
			Ni(II)		Ni(II) 2,0	Ni(II) 1,10*			
N,N'-bis(salisiliden) fenilen-1,3-diamin	Fiziksel	FAAS	Cu(II)	200	Cu(II) 5,0*	Cu(II) 1980	Cu(II) 1,50	Doğal su örnekleri	[49]
			Ni(II)		Ni(II) 4,7*	Ni(II) 2350	Ni(II) 3,43		
8-hidroksikinolin	Fiziksel	ICP-OES	Cu(II)	40	Cu(II) 0,02	-	Cu(II) 6,3	Deniz suyu	[126]
			Ni(II)		Ni(II) 0,03	Ni(II) 0,2			
N,N'-bis(4-metoksalisiliden)etilendiamin	Fiziksel	FAAS	Cu(II)	200	Cu(II) 1,1	Cu(II) 466,3	Cu(II) 7,6	Doğal su örnekleri	Önerilen çalışma
			Co(II)		Co(II) 7,4	Co(II) 150,0	Co(II) 4,6		
			Ni(II)		Ni(II) 7,5	Ni(II) 194,1 μg	Ni(II) 4,4		

SPE önderiştirme tekniği kullanılarak, Fe(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının tayini için geliştirilen yöntem, dedeksiyon limiti, önderiştirme faktörü ve analiz maliyeti gibi parametreler açısından literatür çalışmaları ile kıyaslandığında, daha iyi olduğu veya benzer özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Cr(III) ve Fe(III) iyonlarının önderiştirilmesi için, N,N'-bis-(α -metilsalisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propan diimin, p-toluensülfonilamid ve p-dimetilaminobenzaldehit reaktifleri ile modifiye edilmiş sorbentlerin kullanıldığı çalışmalarda daha düşük dedeksiyon limitlerinin elde edildiği görülmektedir [50, 128, 129]. Söz konusu yöntemler için önderiştirme faktörleri ve tayin teknikleri göz önüne alındığında, önerilen yöntemin analiz maliyetleri açısından daha avantajlı olduğu düşünölmektedir. Mn(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının tayini için raporlanan çalışmalarda, kullanılan tayin tekniğine bağlı olarak düşük dedeksiyon limitlerinin elde edildiği belirlenmiştir [126]. Ancak, oldukça küçük olduğu görölen önderiştirme faktörü ve analiz maliyeti göz önüne alındığında, iyonların tayini için modifiye Si-MSE sorbenti kullanılarak geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğinin daha iyi olduğu düşünölmektedir. 8-hidroksikinolin ve 2,2'-[1,6-hekzandil bis (nitriötilidin)]bis-1-naftol kullanılarak modifiye edilen silika jel bazlı sorbentin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) tayinleri için kullanıldığı yöntemlerde de tayin tekniğine bağlı olarak daha düşük dedeksiyon limitlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Ancak, diğer analitik özellikler ve analiz maliyetleri göz önüne alındığında önerilen yöntemin bu iyonların tayini için daha avantajlı olduğu düşünölmektedir. Modifikasyon süresinin oldukça kısa olması, ölçüm tekniği, önderiştirme faktörü, dedeksiyon limiti, sorbent kapasitesi ve yöntemleri kesinlikleri karşılaştırıldığında önerilen SPE tekniğinin, literatürde sunulan tekniklere alternatif olarak önderiştirme çalışmalarında kullanılabileceği düşünölmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Cited, L., "Preconcentration of dilute solutions at the 10-12 g / g level by nonboiling evaporation with variable variance calibration curves", *Anal. Chem*, 51 (1),140–145, (1979).
- [2] Starvin,A. M., "Offline and online solid phase extraction / preconcentration", Ph.D Thesis, *Cochin University of Science and Technology*, India, (2005).
- [3] Zolotov, Y. A. and Kuz'min, N. M., "*Preconcentration of Trace Elements*", Rusya: Elsevier Science, (1990).
- [4] Feist, B. and Mikula, B., "Preconcentration of some metal ions with lanthanum-8-hydroxyquinoline co-precipitation system",*Food Chem.*, 147, 225–229, (2014).
- [5] Yuan-zhen, P., Yong-ming, H., Dong-xing, Y., Yan, L. I. and Zhen-bin, G., "Rapid analysis of heavy metals in coastal seawater using preconcentration with precipitation / co-precipitation on membrane and detection with x-ray fluorescence",*Chinese J. Anal. Chem.*, 40 (6),877–882, (2012).
- [6] Chemie, V. F., "Schiff's bases complexation and solid phase extraction for improved trace element analysis", Ph.D Thesis, *der Universität Duisburg-Essen*, Duisburg, (2009).
- [7] Zendelovska, D., Pavlovska, G. and Cundevea, K., "Determination of trace elements in dolomite and gypsum by atomic absorption spectrometry: overcoming the matrix interference by flotation separation", *Spectrochim. Acta Part B*, 57, 907–917, (2002).
- [8] Baran, E. K. Yaşar, S. B., "Copper and iron determination with [N,N'-bis(salicylidene)-2,2'-dimethyl-1,3-propanediaminato] in edible oils without digestion", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 87 (12),1389–1395, (2010).

- [9] Baran, E. K. and Yaşar, S. B., “Zinc and nickel determination in liquid edible oils by FAAS after the extraction”, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 114 (11), 1320–1326, (2012).
- [10] Mellah, A. and Benachour, D., “The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent”, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 45 (8), 684–690, (2006).
- [11] Wei, G. T., Yang, Z. and Chen, C. J., “Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions”, *Anal. Chim. Acta*, 488 (2), 183–192, (2003).
- [12] Baran, E. K. and Yaşar, S. B., “Determination of iron in edible oil by FAAS after extraction with a schiff base”, *Food Anal. Methods*, 6 (2), 528–534, (2012).
- [13] Tokay, F. ve Yaşar, S. B., “Yemeklik yağlarda çinko tayini için yeni bir analitik yöntem”, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26, 57-68, (2011).
- [14] Romanovskiy, V. N., Smirnov, I. V., Babain, V, Todd, T., Herbst, R. S., Law, J. D. and Brewer, K. N., “The universal solvent extraction (unex) process. 1. development of the unex process solvent for the separation of cesium, strontium, and the actinides from acidic radioactive waste”, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 19 (1), 1–21, (2001).
- [15] Wang, Y. Y., Zhao, G. Y., Chang, Q. Y., Zang, X. H., Wang, C. and Wang, Z., “Developments in liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop”, *Chinese J. Anal. Chem.*, 38 (10), 1517–1522, (2010).
- [16] Psillakis, E. and Kalogerakis, N., “Developments in liquid-phase microextraction”, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 22 (9), 565–574, (2003).

- [17] Xing, W. and Chen, L., "Micelle-mediated extraction and cloud point preconcentration of bergenin from *Ardisia japonica*", *Sep. Purif. Technol.*, 110, 57–62, (2013).
- [18] Wang, S., Meng, S. and Guo, Y., "Cloud point extraction for the determination of trace amounts of cobalt in water and food samples by flame atomic absorption spectrometry", *J. Spectrosc.*, 2013, 1–7, (2013).
- [19] Naja, N. M., "Separation and preconcentration of ultra traces of some heavy metals in environmental samples by electrodeposition technique prior to flame atomic absorption spectroscopy determination (ED-FAAS)", *Scientia Iranica*, 17 (2), 144–151, (2010).
- [20] Zaabar, A., Aitout, R., Makhloufi, L. Alilat, K., Maziz, S. and Saidani, B., "Effect of nettle plant extract on the cementation of copper onto zinc in acidic sulfate solutions", *Hydrometallurgy*, 136, 58–64, (2013).
- [21] Giacomozzi, C. A., Queiroz, R. R. U., Souza, I. G. and Neto, J. A. G., "High current-density anodic electrodisolution in flow-injection systems for the determination of aluminum, copper and zinc in non-ferroalloys by flame atomic absorption spectrometry", *Journal of Automated Methods & Management in Chemistry*, 21 (1), 17–22, (1999).
- [22] Rao, T. P., Metilda, P. and Gladis, J. M., "Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination-an overview", *Talanta*, 68 (4), 1047–1064, (2006).
- [23] Hsieh, M. M., Tseng, W. L. and Chang, H. T. "On-column preconcentration and separation of DNA fragments using polymer solutions in the presence of electroosmotic flow", *Electrophoresis*, 21 (14), 2904–2910, (2000).
- [24] Pazourek, J., González, G., Revilla, L. and Havel, J., "Separation of polyphenols in Canary Islands wine by capillary zone electrophoresis without preconcentration", *J. Chromatogr. A*, 874 (1), 111–119, (2000).

- [25] Kafle, B. P., Rubinstein, I. and Katz, E., "Analytical model of electrodiffusion of metals in fullerene thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (4B), 2803–2805, (2005).
- [26] Camel, V., "Solid phase extraction of trace elements", *Spectrochim. Acta Part B*, 58, 1177–1233, (2003).
- [27] Lemos, V. A., Teixeira, L. S. G., Bezerra, M. D. A., Costa, A. C. S., Castro, J. T., Cardoso, L. A. M., de Jesus, D. S., Santos, E. S., Baliza, P. X. and Santos, L. N., "New materials for solid-phase extraction of trace elements", *Appl. Spectrosc. Rev.*, 43 (4), 303–334, (2008).
- [28] Hasegawa, S., Yamaguchi, H., Yamada, K. and Kobayashi, T., "Determination of trace elements in high-purity molybdenum by solid-phase extraction/ICP-MS", *Mater. Trans.*, 45 (3), 925–929, (2004).
- [29] Tavallali, H., Deilamy-Rad, G. and Peykarimah, P., "Preconcentration and speciation of Cr (III) and Cr (VI) in water and soil samples by spectrometric detection via use of nanosized alumina-coated magnetite solid phase", *Environ. Monit. Assess*, 185, 7723–7738, (2013).
- [30] Karadaş, C. and Kara, D., "On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection – FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4", *Journal of food Composition and Analysis*, 32, 90–98, (2013).
- [31] Sert, R., Höl, A., Kartal, A. A., Akdoğan, A., Elçi, A., Baig, J. A., Divrikli, Ü. and Elçi, L., "Simultaneous Solid Phase Chelate Extraction for Ultratrace Determination of Copper , Nickel , and Zinc by Microsample Injection System Coupled Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Analytical Letters*, 46 (16), 37–41, (2013).
- [32] Soliman, E. M., Marwani, H. M. and Albishri, H. M., "Novel solid-phase extractor based on functionalization of multi-walled carbon nano tubes with 5-aminosalicylic acid for preconcentration of Pb (II) in water samples prior to

- determination by ICP-OES”, *Environ. Monit. Assess*, 185, 10269–10280, (2013).
- [33] Pyrzyńska, K. and Trojanowicz, M., “Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 29 (4), 313-321, (1999).
- [34] Ezoddin, M., Shemirani, F., Abdi, K., Saghezchi, M. K. and Jamali, M. R., “Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of Cd and Pb in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination”, *J. Hazard. Mater.*, 178 (1–3), 900–905, (2010).
- [35] Afkhami, A., Madrakian, T. and Ahmadi, R., “Chemically modified alumina nanoparticles for selective solid phase extraction and preconcentration of trace amounts of Cd(II)”, *Microchim Acta*, 177, 69–77, (2011).
- [36] Saçmacı, Ş. Kartal, Ş., Yılmaz, Ş., Saçmacı, M. and Soykan, C., “A new chelating resin : Synthesis , characterization and application for speciation of chromium (III)/(VI) species”, *Chemical Engineering Journal*, 182, 746–753, (2012).
- [37] Cui, C., He, M. and Hu, B., “Membrane solid phase microextraction with alumina hollow fiber on line coupled with ICP-OES for the determination of trace copper , manganese and nickel in environmental water samples”, *J. Hazard. Mater.*, 187 (1–3), 379–385, (2011).
- [38] Santelli, R. E., Freire, A. S., Oliveira, E. P., Lemos, V. A. and Bezerra, M. A., “Use of functionalized resin for matrix separation and trace elements determination in petroleum produced formation water by inductively coupled plasma mass spectrometry”, *ISRN Analytical Chemistry*, 2012, 1-8, (2011).
- [39] P. Taylor, M. B. Gholivand, F. Ahmadi, and E. Ra, “Solid Phase Extraction and Determination of Ultra Trace Amounts of Copper using Activated Carbon Modified by N,N'-Bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine”, *Separation Science and Technology*, 42 (4), 897-910, (2007).

- [40] Yıldız, O., Çitak, D., Tuzen, M. and Soylak, M. "Determination of copper , lead and iron in water and food samples after column solid phase extraction using 1-phenylthiosemicarbazide on Dowex Optipore L-493 resin", *Food Chem Toxicol*, 49 (2), 458–463, (2011).
- [41] Narin, I. and Soylak, M., "Enrichment and determinations of nickel (II), cadmium (II), copper (II), cobalt (II) and lead (II) ions in natural waters , table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration – flame atomic absorption", *Analytica Chmica Acta*, 493 (2), 205–212, (2003).
- [42] Mashhadizadeh, M. H. and Karami, Z., "Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propantiol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP", *J. Hazard. Mater.*, 190 (1–3), 1023–1029, (2011).
- [43] Alsuhami, A. O. and Mccready, T., "Rapid immobilisation of 8-hydroxyquinoline onto silica materials and its application for on-line solid-phase extraction of transition metals from environmental samples before ICP-OES determination", *Global Nest Journal*, 14 (1), 55–65, (2012).
- [44] Gollu,S.,Satiroglu, N. and Soylak, M. "Column solid phase extraction of iron (III), copper (II), manganese (II) and lead (II) ions food and water samples on multi-walled carbon nanotubes", *Food Chem. Toxicol.*, 48 (8–9), 2401–2406, (2010).
- [45] Soylak M. and Unsal, Y. E., "Chromium and iron determinations in food and herbal plant samples by atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) disk", *Food Chem. Toxicol.*, 48 (6), 1511–1515, (2010).
- [46] Kara D. and Fisher, A., "Modified silica gels and their use for the preconcentration of trace elements", *Sep. Purif. Rev.*, 41 (4), 267–317, (2012).

- [47] Sharma, R. K., Mittal, S. and Koel, M., "Analysis of trace amounts of metal ions using silica-based chelating resins: A green analytical method", *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 33 (3), 183–197, (2003).
- [48] Telepchak, M. J., August, T. F. and Chaney, G. (Eds.), *Forensic and clinical applications of solid phase extraction*, Bristol: Humana Press, (2004).
- [49] Shemirani, F., Mirroshandel, A. A., Niasari, M. S. and Kozani, R. R., "Silica gel coated with schiff's base: synthesis and application as an adsorbent for cadmium, copper, zinc, and nickel determination after preconcentration by flame atomic absorption spectrometry", *J. Anal. Chem.*, 59 (3), 228–233, (2004).
- [50] Khorrami, A. R., Fakhari, A. R. and Shamsipur, M., "Pre-concentration of ultra trace amounts of copper, zinc, cobalt and nickel in environmental water samples using modified C18 extraction disks and determination by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry", *International journal of environmental*, 89 (5), 37–41, (2009).
- [51] Bartyzel, A. and Cukrowska, E. M. "Solid phase extraction method for the separation and determination of chromium(III) in the presence of chromium(VI) using silica gel modified by N,N'-bis-(α -methylsalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediimine", *Anal. Chim. Acta*, 707 (1–2), 204–209, (2011).
- [52] Alonso, E. V, Cordero, M. T. S., de Torres, G., Rudner, P. C. and Pavón, J. M. C., "Mercury speciation in sea food by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry using selective solid phase extraction", *Talanta*, 77 (1), 53–59, (2008).
- [53] Gubbuk, İ. H., Gup, R., Kara, H. and Ersöz, M., "Adsorption of Cu(II) onto silica gel-immobilized Schiff base derivative", *Desalination*, 249 (3), 1243–1248, (2009).

- [54] Gübbük, I. H., Güp, R. and Ersöz, M., "Synthesis, characterization, and sorption properties of silica gel-immobilized Schiff base derivative", *J. Colloid Interface Sci.*, 320 (2), 376–82, (2008).
- [55] Kara, D. and Tekin, N., "Solid-Phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of mercury in natural samples", *Microchim Acta*, 198, 193–198, (2005).
- [56] Shamsipur, M., Ghiasvand, A. R., Sharghi, H. and Naeimi, H., "Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base", *Anal. Chim. Acta*, 408 (1–2), 271–277, (2000).
- [57] Dalman, Ö., Karaböcek, S., Demirak, A. and Tüfekçi, M., "Solid phase extraction of copper (II) by modified octadecyl silica membrane disks with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)- ethylamino]- ethyl-imino}-butan-2-one oxime", *Turk J Chem*, 27, 649–656, (2003).
- [58] Mashhadizadeh, M. H., Pesteh, M., Talakesh, M., Sheikhshoaei, I., Ardakani, M. M. and Karimi, M. A., "Solid phase extraction of copper (II) by sorption on octadecyl silica membrane disk modified with a new Schiff base and determination with atomic absorption spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 63 (8), 885–888, (2008).
- [59] Shabany, M., Shabani, A. M. H., Dadfarnia, S., Gorji, A. and Ahmadi, S. H., "Solid phase extraction of zinc with octadecyl silica membrane disks modified by N,N'-disalicylidene-1,2-phenyldiamine and determination by flame atomic absorption spectrometry", *Eclat. Quim*, 33, 61–66, (2008).
- [60] Mashhadizadeh, M. H., Azimi, M. S., Pesteh, M., Sheikhshoaei, I., Ardakani, M. M. and Karimi, M. A., "Flame atomic absorption spectrometric determination of μg amounts of Fe (III) ions after solid phase extraction using modified octadecyl silica membrane disks", *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 63 (8), 889–892, (2008).

- [61] Fathi, S. A. M. and Yaftian, M. R. "Enrichment of trace amounts of copper(II) ions in water samples using octadecyl silica disks modified by a Schiff base ionophore prior to flame atomic absorption spectrometric determination", *J. Hazard. Mater.*, 164 (1), 133–137, (2009).
- [62] Moghimi, A., "Solid Phase Extraction of trace copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified with N,N'-disalicylideneethylenediamine", *Chinese Journal of Chemistry*, 25 (12), 1842–1848, (2007).
- [63] Ganjali, M. R., Pourjavid, M. R., Babaei, H. L. and Niasari, M. S., "Octadecyl silica membrane disks modified with a new Schiff's base for the preconcentration of lead and copper before their determination in water samples", *Ann Chim*, 94 (5-6), 447-456, (2004).
- [64] Ashkenani, H., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Jaffari, A. A. and Behjat, A., "Preconcentration, speciation and determination of ultra trace amounts of mercury by modified octadecyl silica membrane disk/electron beam irradiation and cold vapor atomic absorption spectrometry", *J. Hazard. Mater.*, 161 (1), 276–280, (2009).
- [65] Özcelik, G., İmamoglu, M., Yildiz, S. Z. and Kara, D., "Chemically Modified Silica Gel with N-(2-aminoethyl)-Salicylaldimine for Simultaneous Solid Phase Extraction and Preconcentration of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) in waters", *Water Air Soil Pollut.*, 223 (8), 5391–5399, (2012).
- [66] Sabermahani, F., Hassani, Z. and Faramarzpoor, M., "The use of silica gel modified with allyl 6-methyl-4-phenyl-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate for selective separation and preconcentration of lead in environmental samples", *Environ. Monit. Assess.*, 185 (6), 4969–4976, (2013).
- [67] Roldan, P. S., Alcântara, I. L., Padilha, C. C. F. and Padilha, P. M., "Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups", *Fuel*, 84 (2–3), 305–309, (2005).

- [68] Rahnama, R. and Jamali, M. R., "Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Manganese and Nickel from Natural Water Samples by a Diimine Derivative Schiff Base-Coated Silica-Gel Minicolumn", *J. Chem.*, 2013, 1–6, (2013).
- [69] Madrakian, T., Afkhami, A., Zolfigol, M. A. and Solgi, M., "Separation, preconcentration and determination of silver ion from water samples using silica gel modified with 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin", *J. Hazard. Mater.*, 128 (1), 67–72, (2006).
- [70] Pourreza, N., Mirzajani, R., Kiasat, A. R. and Abdollahzadeh, R., "Simultaneous preconcentration of Cu(II), Cd(II) and Mn(II) on silica-polyethylene glycol and determination by flame atomic absorption spectrometry", *Quim. Nova*, 35 (10), 1945–1949, (2012).
- [71] M. Dolaz, V. McKee, A. Gölcü, and M. Tümer, "Synthesis, structural characterization, thermal and electrochemical studies of the N,N'-bis[(3,4-dichlorophenyl)methylidene]cyclohexane-1,4-diamine and its Cu(II), Co(II) and Ni(II) metal complexes", *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 71, no. 5, pp. 1648–54, Jan. 2009.
- [72] MacLachlan, M. J., Park, M. K. and Thompson, L. K., "Coordination compounds of Schiff-base ligands derived from diaminomaleonitrile (DMN): mononuclear, dinuclear, and macrocyclic derivatives", *Inorg. Chem.*, 35, 5492-5499, (1996).
- [73] Baran, K. E., "Yenilebilir yağlarda alevli atomik absorpsiyonspektrometresi ile bakır ve demir tayininde bazı Schiff bazları ile ekstraksiyona dayalı yeni yöntemlerin geliştirilmesi", Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2012).
- [74] Morshedi, M., Amirasr, M., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D. and Khalaji, A. D., "Synthesis and coordination chemistry of new tetradentate N₂S₂ donor Schiff-base ligand ca₂-dapte: Mononuclear and dinuclear copper(I) complexes [Cu(ca₂dapte)]ClO₄ and [{Cu(PPh₃)(X)}₂(ca₂dapte)] (X=I and Br)", *Polyhedron*, 28 (1), 167–171, (2009).

- [75] Chandra, S. and Sharma, A. K., "Nickel(II) and copper(II) complexes with Schiff base ligand 2,6-diacetylpyridine bis(carbohydrazone): synthesis and IR, mass, (1)H NMR, electronic and EPR spectral studies", *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 72 (4), 851–857, (2009).
- [76] Karahan, A., Yardan, A., Yahsi, Y., Kara, H. and Kurtaran, R., "N₂O₂ tipi Schiff bazı ligandı ile sentezlenen Cu(II) kompleksinin X-Işını yapısı ve termal özelliği", *SDU Journal of Science*, 8 (2), 163–174, (2013).
- [77] Taher, N. H. and Mohammed, A. A., "Synthesis and Characterization of Some New Binuclear Complexes of Schiff Base as a Dibasic Tetradentate Ligand", *Iraqi National Journal of Chemistry*, 42, 207–216, (2011).
- [78] Dib, A. "Synthesis and characterization of schiff bases derived from acetylacetone and their theoretical study", *International Journal of ChemTech Research*, 5 (1), 204–211, (2013).
- [79] Salehzadeh, S., Bayat, M., Davoodi, L., Golbedaghi, R. and Izadkhah, V., "Synthesis and characterization of a heptadentate (n₄o₃) schiff base ligand and associated La(III), Sm(III) and Gd(III) complexes, and a theoretical study", *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 24 (1), 59–66, (2010).
- [80] Mohammed, L. A., Kadhim, A. J. and Aubaid, N. H., "Ligand with its some complexes derived from 4-amino antipyrine, sulphadiazine and acetoacetanilide", *Acta Chim. Pharm. Indica*, 3 (2), 111–118, (2013).
- [81] Rai, A., Kr, A. and Sirohi, R., "Synthesis & characterization of schiff base legands derived from 4-aminoantipyrine & 4-nitro salicyldehyde, benzene-1,2-diamine & its complex with molybdenum tricarbonyl", *VSRD Technical & Non-Technical Journal*, 2 (8), 352–357, (2011).
- [82] Saxena, A., "Synthesis and characterization of schiff base salicylaldehyde and thiohydrazones and its metal complexes", *Advances in applied sciences research*, 4 (4), 152–154, (2013).

- [83] İspir, E., "The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes", *Dye. Pigment.*, 82 (1), 13–19, (2009).
- [84] Dharmaraj, N., Viswanathamurthi, P. and Natarajan, K., "Ruthenium (II) complexes containing bidentate Schiff bases and their antifungal activity", *Transition metal chemistry*, 26, 105–109, (2001).
- [85] Cai,W.,Hassani,M., Karki,R., Walter,E. D., Koelsch,K. H., Seradj,H., Lineswala,J. P., Mirzaei,H., York,J. S., Olang,F., Sedighi,M., Lucas,J. S., Eads,T. J., Rose,A. S., Charkhzarrin,S., Hermann,N. G., Beall,H. D. and Behforouz,M., "Synthesis, metabolism and in vitro cytotoxicity studies on novel lavendamycin antitumor agents", *Bioorg. Med. Chem.*, 18 (5), 1899–909, (2010).
- [86] Kajal,A., Bala,S., Kamboj,S., Sharma,N. and Saini,V., "Schiff bases: A versatile pharmacophore", *Journal of catalysts*, 2013, 1-14, (2013).
- [87] Zhang, R., Wang, Q., Li, Q. and Ma, C., "Syntheses and characterization of triorganotin(IV) complexes of Schiff base derive from 4-amino-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol and 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol with p-phthalaldehyde", *Inorganica Chim. Acta*, 362 (8), 2762–2769, (2009).
- [88] Pandeya,S. N., Sriram,D., Nath,G. and Declercq,E., "Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4(-4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide", *Eur J Pharm Sci*, 9, 25–31, (1999).
- [89] Kulkarni, A., Patil, A. and Badami,P. S., "Synthesis, characterization, DNA cleavage and in vitro antimicrobial studies of La(III), Th(IV) and VO(IV) complexes with Schiff bases of coumarin derivatives", *Eur. J. Med. Chem.*, 44 (7), 2904–2912, (2009).
- [90] Jubie,S., Sikdar,P., Antony,S., Kalirajan,R., Gowramma,B., Gomathy,S. and Elango,K., "Synthesis and biological evaluation of some schiff bases of [4-

- (amino)-5-phenyl-4H-1, 2,4-triazole-3-thiol]”, *Pak. J. Pharm. Sci.*, 24 (2),109–112, (2011).
- [91] Kumar,S., Dhar,D. N. and Saxena,P. N., “Applications of metal complexes of Schiff bases-A review”, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68, 181–187, (2009).
- [92] Stamatis,A., Doutsis,P., Vartzouma,C., Christoforidis,K. C., Deligiannakis,Y. and Louloudi,M., “Epoxidation of olefins with H₂O₂ catalyzed by new symmetrical acetylacetone-based Schiff bases/Mn(II) homogeneous systems: A catalytic and EPR study”, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 297 (1), 44–53, (2009).
- [93] Bagherzadeh, M. and Amini,M., “Synthesis, characterization and catalytic study of a novel iron(III)-tridentate Schiff base complex in sulfide oxidation by UHP”, *Inorg. Chem. Commun.*, 12 (1), 21–25, (2009).
- [94] Li, Z., Liu, C., Tang, R. and Liu, G., “Novel pyridine Schiff base–manganese(II) complexes: synthesis, characterization and catalytic reactivity of the epoxidation of cyclohexene”, *RSC Adv.*, 3 (25), 9745-9751, (2013).
- [95] Derinkuyu, S., Ertekin, K., Oter, O., Denizalti, S. and Cetinkaya, E., “Emission based fiber optic pH sensing with Schiff bases bearing dimethylamino groups”, *Dye. Pigment.*, 76 (1), 133–141, (2008).
- [96] Wang, L., Ye, D. and Cao, D., “A novel coumarin Schiff-base as a Ni(II) ion colorimetric sensor”, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 90,40–44, (2012).
- [97] Ganjali,M. R., Norouzi,P. and Alizadeh,T., “Synthesis of a new hexadendates Schiff’s base and its application in the fabrication of a highly selective mercury (II) sensor”, *Bull. Korean Chem.*, 28 (1), 68–72, (2007).
- [98] Jimenez-Sanchez, A., Farfan, N. and Santillan, R., “A reversible fluorescent–colorimetric Schiff base sensor for Hg²⁺ ion”, *Tetrahedron Lett.*, 54 (39), 5279–5283, (2013).

- [99] Ganjali, M. R., Pourjavid, M. R., Rezapour, M., Poursaberi, T., Daftari, A. and Salavati-Niasari, M., "Ruthenium(III) Schiff's base complex as novel chloride selective membrane sensor", *Electroanalysis*, 16 (11), 922–927, (2004).
- [100] Chen, L. X., Niu, C. G., Xie, Z. M., Long, Y. Q. and Song, X. R., "Fiber-optic sensor for iodine based on a covalently immobilized aminobenzanthrone Schiff base", *Anal. Sci.*, 22 (7), 977–981, (2006).
- [101] Topal, S. Z., Ertekin, K., Yenigül, B. and Erçağ, A., "A new absorption based CO₂ sensor based on Schiff base doped ethyl cellulose", *Turk J Chem*, 36, 503–514, (2012).
- [102] Yan, M., Li, T. and Yang, Z., "A novel coumarin Schiff-base as a Zn(II) ion fluorescent sensor", *Inorg. Chem. Commun.*, 14 (3), 463–465, (2011).
- [103] Chen, C. H., Liao, D. J., Wan, C. F. and Wu, A. T., "A turn-on and reversible Schiff base fluorescence sensor for Al³⁺ ion", *Analyst*, 138 (9), 2527–2530, (2013).
- [104] Lee, J. H., Jeong, R., Shin, I. S., Kim, H. J. and Hong, J. I., "Fluorescence turn-on sensor for cyanide based on a cobalt(II)-coumarinylsalen complex", *Org. Lett.*, 12 (4), 764–767, (2010).
- [105] Tokay, F., "[N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,2-diaminoetan] ligandı kullanarak zeytin yağından bakır, demir, nikel, çinko metallerinin ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009) .
- [106] Baran, E. K., "[N, N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin] komplekslerinden yararlanılarak zeytinyağında metal analizleri", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006) .
- [107] Ergin, H. Y., "[N, N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-etilendiamin] ligandı kullanarak zeytin yağından bakır, nikel ve demir ekstraksiyonu ve tayini",

Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2010) .

- [108] Dönmez, B., “[N,N'-bis(5-bromo-salisiden)-1,3 propadiamin ligandı kullanılarak yenilebilen sıvı yağlardan bazı metallerin ekstraksiyonu ve tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2012) .
- [109] Serbest, H., “[N,N'-bis(5-bromo-salisiden)-etilendiamin] ligandı kullanılarak yenilebilen yağlardan bakır, demir, nikel ve çinko ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini”,Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2012).
- [110] Pehlivan, E. and Kara, D., “Iron speciation by solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry using N,N'-bis-(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-2-hydroxy-1,3-diiminopropan”, *Microchim Acta*, 158, 137–144, (2007).
- [111] Skoog,D. A., Holler,F. J. and Nieman,T. A., *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, (Çev: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H.), Bilim Yayıncılık, 206-227, (2000).
- [112] Hanrahan, G.,*Environmental Chemometrics: Principles and Modern Applications*, Los Angeles: CRC Press, (2008).
- [113] Mark, H. and Workman, J., *Chemometrics in Spectroscopy*,Oxford: Elsevier, (2007).
- [114] Breeton, R. G., *Applied chemometrics for scientists*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, (2007).
- [115] Brereton,R. G.,*Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, (2003).
- [116] Gemperline, P. (Ed.), *Practical Guide to Chemometrics*, Boca Raton: CRC Press, (2006).
- [117] Varmuza, K. (Ed.),*Chemometrics in practical applications*, InTech, (2012).

- [118] Skoog, D. A., Holler, F. J. and Donald, M. W., *Principles of Instrumental Analysis*, Philadelphia: Saunders Collage, 1980.
- [119] Miler, J. N., *Analitik Kimyacılar için İstatistik ve Kemometri*, (Çev: A. Uyanık), Pagem Akademi, (2012).
- [120] Ertaş, Ö. S. ve Kayalı, A., “Analitik yöntem geçerliliği ne genel bir bakış”, *Ankara Ecz. Fak. Derg.*, 34(1), 41–57, (2005).
- [121] Vessman, J., Stefan, R. I., Staden, J. F. V., Danzer, K., Lindner, W., Burns, D. T., Fajgelj, A. and Müller, H., “Selectivity in analytical chemistry, (IUPAC Recommendations 2001)”, *Pure Appl. Chem.*, 73 (8), 1381–1386, (2001).
- [122] Nakiboğlu, N., “Elektrokimyasal yöntemlerde validasyon”, (Eds: S. C. Sultan, S. Timur ve Ü. Tanık), *I.Uluslar arası Katılımlı Elektrokimya Çalıştayı*, Muğla, 249-278, (2013).
- [123] Christensen, J. B. and Christensen, T. H., “The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater”, *Wat. Res.*, 34 (15), 3743-3754, (2000).
- [124] Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. and Mentasti, E., “Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances”, *Water Research*, 37 (7), 1619–1627, (2003).
- [125] Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H. and Wheatley, R. A., “Cd (II) and Cu (II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity”, *Inorganica Chimica Acta*, 358 (6), 1785–1797, (2005).
- [126] Otero-Romani, J., Moreda-Pineiro, A., Bermejo-Barrera, A. and Bermejo-Barrera, P., “Evaluation of commercial C18 cartridges for trace elements solid phase extraction from seawater followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry determination”, *Analytica Chimica Acta*, 536 (1-2), 213-218, (2005).

- [127] Aki, M. A. A., Kenawy, I. M. M. and Lasheen, R. R., "Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems", *Microchemical Journal*, 78 (2), 143-156, (2004).
- [128] He, Q., Chang, X., Huang, X. and Hu, Z., "Determination of trace elements in food samples by ICP-AES after preconcentration with *p*-toluenesulfonylamide immobilized on silica gel and nanometer SiO₂", *Microchim Acta*, 160 (1-2), 147-152, (2008).
- [129] Cui, Y., Chang, X., Zhu, X., Luo, H., Hu, Z., Zou, X. and He, Q., "Chemically modified silica gel with *p*-dimethylaminobenzaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by ICP-OES", *Microchemical Journal*, 87 (1), 20-26, (2007).

EKLER

6. EKLER

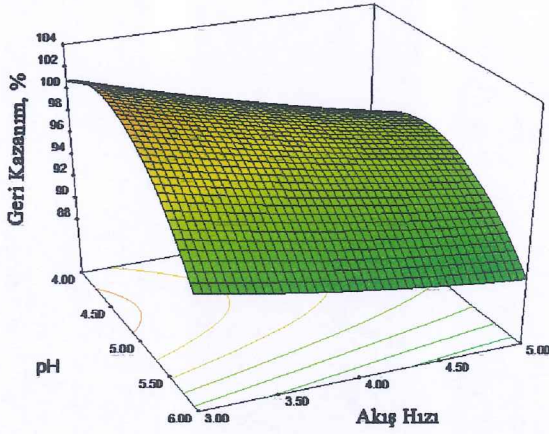
6.1 Verilerin Yüzey Yanıt Diyagramı ile Değerlendirilmesi

Yanıt yüzey diyagramları (RSM), deneysel parametrelerin birbiri ile olan ilişkilerini göstermek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Çalışmamızda, elde edilen deneysel veriler kullanılarak, Design Expert 8.0.7.1 bilgisayar programı ile sorpsiyon ve elüsyon için RSM diyagramları oluşturulmuş ve iki değişkenin birbirleri ile etkileri ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

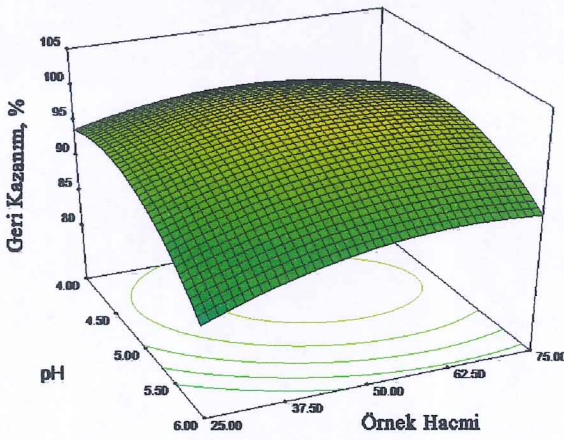
6.1.1 Sorpsiyon Parametrelerinin RSM ile Değerlendirilmesi

6.1.1.1 Fe(III) İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

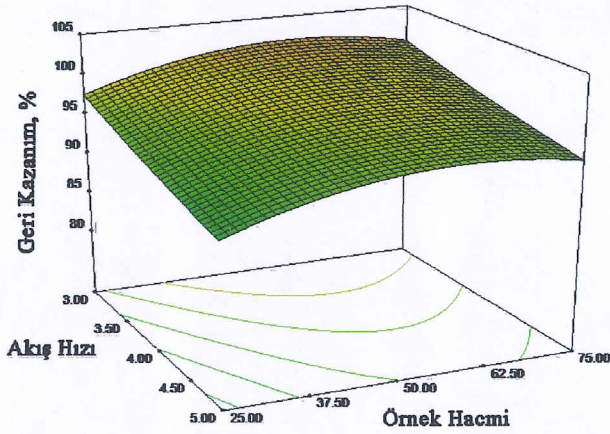
Fe(III) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, CCD optimizasyon verileri RSM diyagramları ile değerlendirilmiştir. pH-akış hızı, pH- örnek hacmi ve akış hızı- örnek hacmi değişkenlerinin ikili ilişkilerinin incelendiği diyagramlar Şekil 3.44'de verilmiştir.



(a) Fe(III) miktarı 5 μg ; örnek hacmi 50 mL; pH 4-6; akış hızı 3-5 mL/dak



(b) Fe(III) miktarı 5 μg ; akış hızı 4 mL/dak; pH 4-6; örnek hacmi 25-75 mL



(c) Fe(III) Fe miktarı 5 μg ; pH=5; akış hızı 3-5 mL/dak; örnek hacmi 25-75 mL

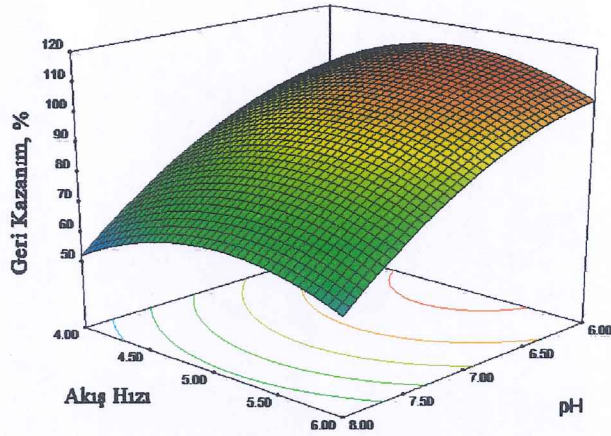
Şekil 6.1: Fe(III) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Şekil 6.1(a)'da sabit örnek hacminde pH-Akış hızı parametrelerinin geri kazanım üzerine etkileri incelenmiştir. Söz konusu diyagrama göre, pH değeri 4-5 civarında sorpsiyon verimi yüksek iken pH=5'in üzerine çıktığında verim

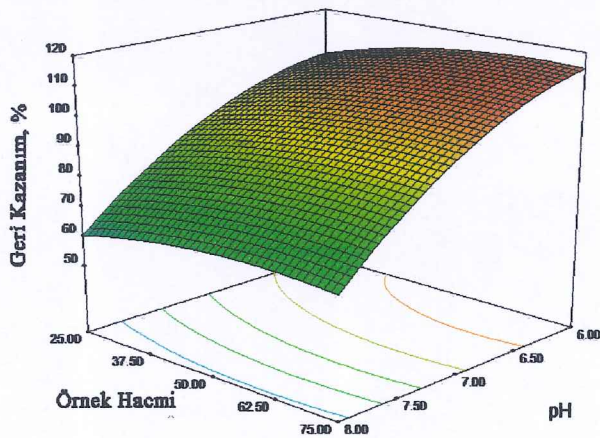
düşmektedir. Aynı şekilde akış hızının artması ile sorpsiyon veriminin düştüğünü göstermektedir. Şekil 6.1(a) diyagramı dikkatli bir şekilde incelendiğinde, en iyi verimin, $\text{pH} < 5$ ve akış hızı < 4 mL/dak kombinasyonu ile elde edilebileği sonucuna varılmıştır. Şekil 6.1(b)'de sabit akış hızında, pH-örnek hacmi ilişkisi incelenmiştir. Söz konusu diyagramda, yüksek pH ve düşük örnek hacimlerinde sorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir. $\text{pH} < 5$ olduğu durumlarda, hacim etkisinin çok büyük etkiye sahip olmadığı görülmüştür. İki değişkenin bileşke etkisinin, en iyi geri kazanım sağladığı bölgenin merkez değerleri civarında yer aldığı görülmüştür. Akış hızı-örnek hacmi ilişkisinin gösterildiği Şekil 6.1(c)'de, $\text{pH}=5$ 'de, yüksek akış hızı ve düşük örnek hacminde sorpsiyon veriminin düştüğü görülmüştür. İki parametrenin, geri kazanım üzerindeki ortak etkileri incelendiğinde, $\text{pH} < 4,5$ olduğunda, uygulanan hacmin büyük farklılık oluşturmadığı saptanmıştır.

6.1.1.2 Cu(II) İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

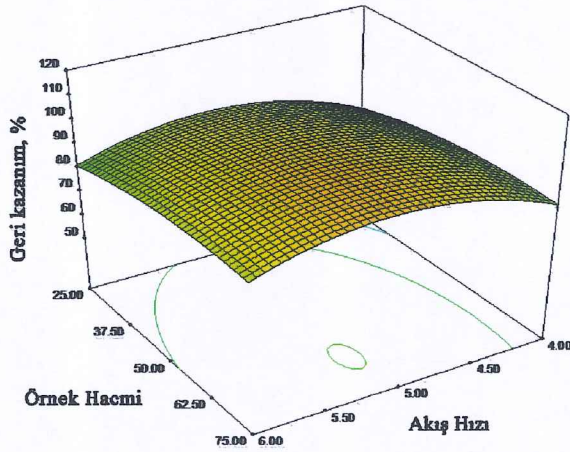
Cu(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, deneysel veriler, RSM diyagramları ile değerlendirilmiştir. pH- akış hızı, pH- örnek hacmi ve akış hızı-örnek hacmi ilişkilerinin incelendiği diyagramlar Şekil 3.45'de verilmiştir.



(a) Cu(II) miktarı 5 μg ;
örnek hacmi 50 mL; pH 6-8;
akış hızı 4-6 mL/dak



(b) Cu(II) miktarı 5 μg ; akış
hızı 5 mL/dak; pH 6-8;
örnek hacmi 25-75 mL



(c) Cu(II) 5 μg ; pH=7; akış
hızı 4-6 mL/dak; örnek
hacmi 25-75 mL

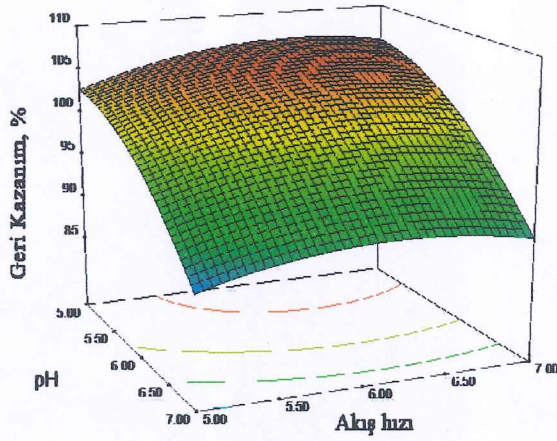
Şekil 6.2: Cu(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Şekil 6.2(a)'da, Cu(II) iyonunun Si-MSE üzerinde sorpsiyonu, sabit örnek hacminde (50 mL), pH ve akış hızı parametrelerinin ilişkisi incelenmiştir. Buna göre, pH>6,5 olduğu durumlarda, sorpsiyon veriminin ciddi oranda azaldığı tespit

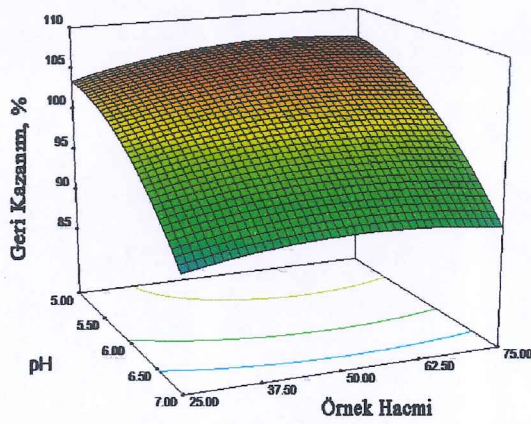
edilmiştir. Bununla birlikte, akış hızının, sorpsiyon üzerine pH parametresi kadar etkili olmadığı da gözlenmiştir. Şekil 6.2(b)'de, sabit akış hızında, pH-örnek hacmi ilişkisi incelenmiştir. Diyagramdan, sorpsiyon veriminin, pH yükseldikçe düştüğü görülürken, örnek hacmi değişikliğinden ciddi şekilde etkilenmediği saptanmıştır. Cu(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde sorpsiyonu üzerine örnek hacmi-akış hızı ilişkisi Şekil 6.2(c)'de verilmiştir. Elde edilen veriler, 4,5-5,5 mL/dak akış hızı aralığında sorpsiyon veriminin kantitatif olduğu ancak bu aralığın dışında, örnek hacminden büyük ölçüde bağımsız olarak düştüğü tespit edilmiştir.

6.1.1.3 Mn(II) İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yüze Yant Diyagramları

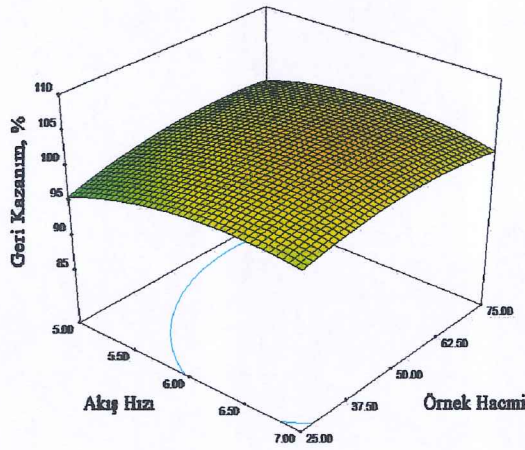
Mn(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, RSM diyagramları ile değerlendirilen verilere göre pH- akış hızı, pH-örnek hacmi ve akış hızı-örnek hacmi ilişkilerini gösteren diyagramlar Şekil 3.46'da verilmektedir.



(a) Mn(II) miktarı 5 µg; örnek hacmi 50 mL; pH 5-7; akış hızı 5-7 mL/dak



(b) Mn(II) miktarı 5 µg; akış hızı 6 mL/dak; pH 5-7; örnek hacmi 25-75 mL



(c) Mn(II) miktarı 5 µg; pH=6; akış hızı 5-7 mL/dak; örnek hacmi 25-75 mL

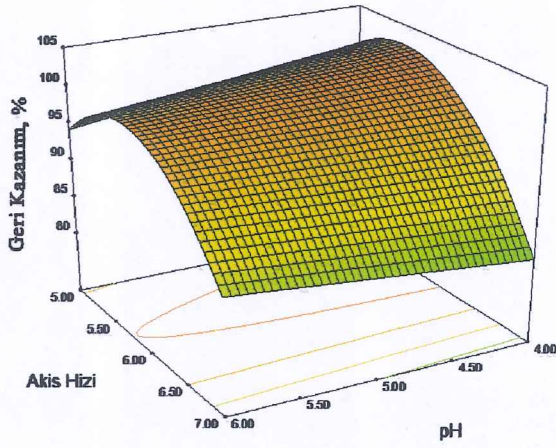
Şekil 6.3: Mn(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Şekil 6.3(a)'da Mn(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde alıkonmasında pH-akış hızı ilişkisini gösteren diyagrama göre, sorpsiyon veriminin pH'ya büyük ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. pH <6 olduğu durumlar haricinde, akış hızı parametresinin sorpsiyon verimi üzerinde etkisinin büyük olmadığı tespit edilmiştir. Şekil

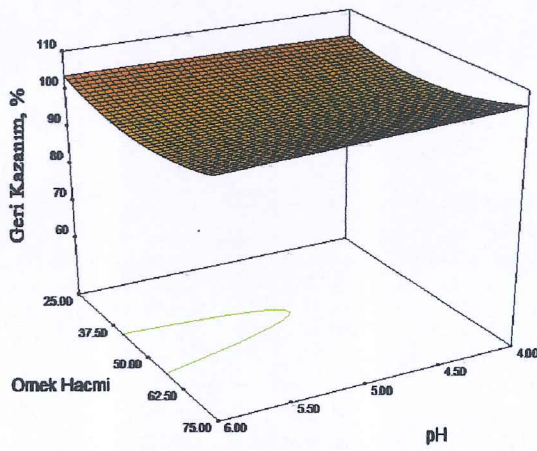
6.3(b)'de verilen pH-örnek hacmi grafiğinde de, örnek hacminin, sorpsiyon verimini, pH kadar etkilemediği ve $pH < 6$ olan su bazlı örnekler için 25-75 mL hacim aralığında çalışılabileceği görülmüştür. Sabit pH değerinde ($pH=6$) elde edilen akış hızı-örnek hacmi diyagramı (Şekil 6.3(c), sorpsiyon veriminin bu iki parametreden büyük oranda etkilenmediğini göstermiştir. Önerilen deriştirme prosedüründe, 25-75 mL aralığında örnek çözeltisi için 5,5 mL/dak ve daha büyük akış hızı uygulandığında makul geri kazanımların elde edilebileceği saptanmıştır.

6.1.1.4 Zn(II) İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

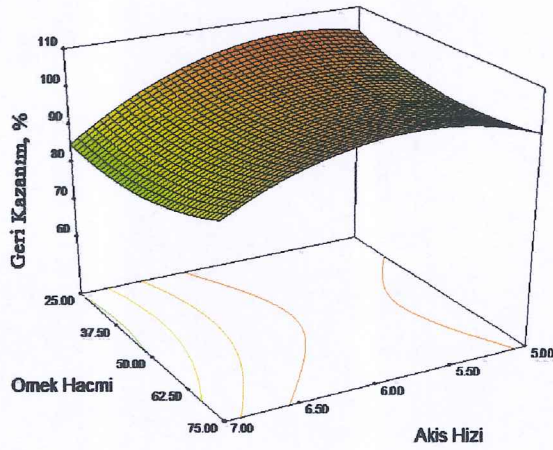
Zn(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, deneysel veriler RSM diyagramları ile değerlendirilmiştir. pH- akış hızı, pH- örnek hacmi ve akış hızı-örnek hacmi ilişkilerinin incelendiği diyagramlar Şekil 3.47'de verilmiştir.



(a)Zn(II) miktarı 2,5 µg; örnek hacmi 50 mL; pH 4-6; akış hızı 5-7 mL/dak



(b)Zn(II) miktarı 2,5 µg; akış hızı 6 mL/dak; pH 4-6; örnek hacmi 25-75 mL



(c)Zn(II) miktarı 2,5 µg; pH=5; akış hızı 5-7 mL/dak; örnek hacmi 25-75 mL

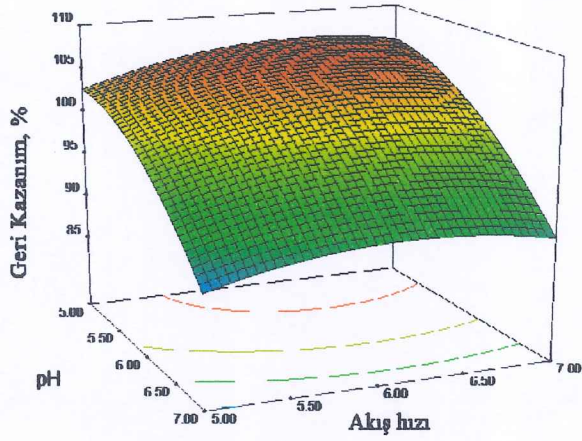
Şekil 6.4:Zn(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Zn(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde sorpsiyonuna ilişkin veriler kullanılarak hazırlanan pH-akış hızı diyagramı (Şekil 6.4(a)) incelendiğinde, akış hızı 5,5-6 mL/dak aralığında, sorpsiyon veriminin pH'dan etkilenmediğini ortaya koymuştur. Akış hızı arttığında, sorpsiyon veriminin ciddi oranda azaldığı tespit edilmiştir. Şekil

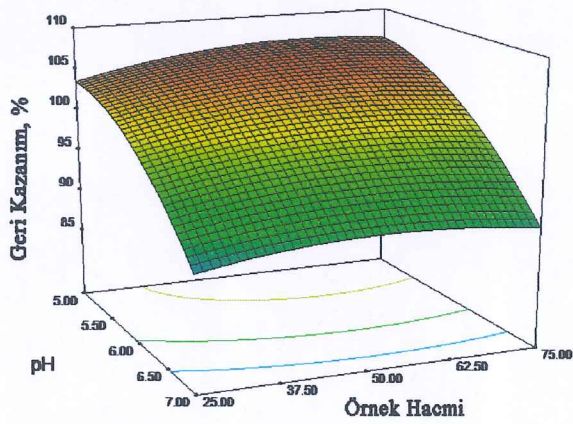
6.4(b)'de verilen örnek hacmi-pH diyagramı, iki parametrenin, tek başına sorpsiyon verimi üzerinde etkisinin bulunmadığını ortaya koymuştur. Şekil 6.4(c)'de, sabit pH değerinde (pH=5) elde edilen örnek hacmi-akış hızı diyagramı, Şekil 6.4(a) diyagramını destekleyerek, akış hızının Zn(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde alıkonmasında en önemli parametre olduğunu göstermiştir. Söz konusu diyagrama göre, 25-75 mL aralığında yer alan örnek çözeltisi için, 5,5-6 mL/dak akış hızı uygulandığında kantitatif geri kazanımların elde edilebileceği düşünülmektedir.

6.1.1.5 Ni(II) İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

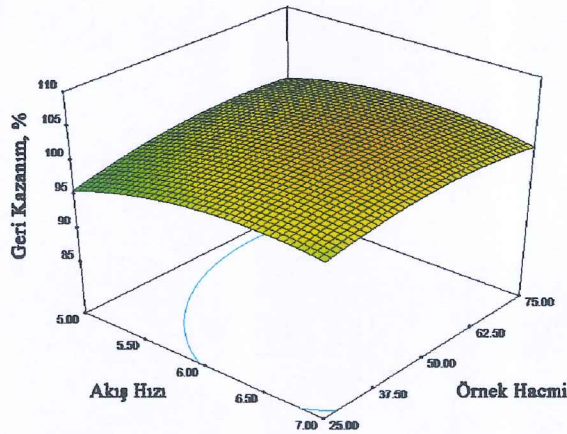
Ni(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, deneysel veriler RSM diyagramları ile değerlendirilmiştir. pH- akış hızı, pH- örnek hacmi ve akış hızı-örnek hacmi ilişkilerini gösteren diyagramlar Şekil 6.5'de verilmiştir.



(a) Ni(II) miktarı 5 μg ; örnek hacmi 50 mL; pH 6-8; akış hızı 5-7 mL/dak



(b) Ni(II) miktarı 5 μg ; akış hızı 6 mL/dak; pH 6-8; örnek hacmi 25-75 mL



(c) Ni(II) miktarı 5 μg ; pH=7; akış hızı 5-7 mL/dak; örnek hacmi 25-75 mL

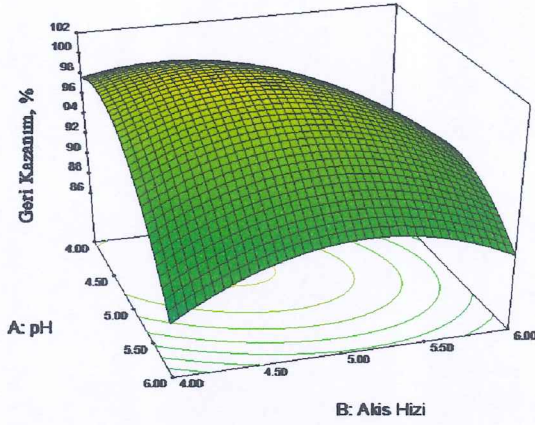
Şekil 6.5: Ni(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Ni(II) iyonlarının, Si-MSE üzerinde sorpsiyonuna ait optimizasyon verileri kullanılarak hazırlanan Şekil 6.5(a), pH-akış hızı diyagramı ve Şekil 6.5(b), pH-örnek hacmi diyagramı, Ni(II) sorpsiyonunda, en önemli parametrenin pH olduğunu göstermektedir. $\text{pH} < 6$ olduğu durumlarda, akış hızı ve örnek hacminin, sorpsiyon

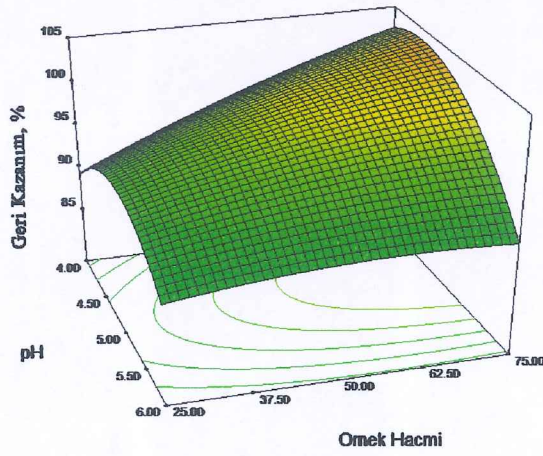
üzerinde kritik bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Şekil 6.5(c)'de verilen akış hızı-örnek hacmi diyagramı, yine Şekil 6.5(a) ve (b)'yi destekleyerek iki parametrenin tek başına Ni(II) sorpsiyonunda büyük etkisinin olmadığını göstermiştir.

6.1.1.6 Cr(III) için Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

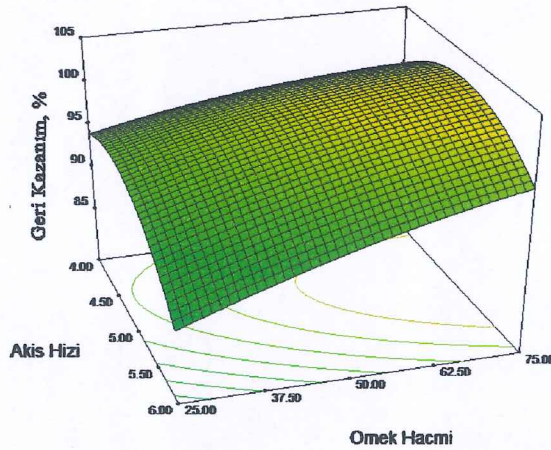
Cr(III) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, deneysel veriler kullanılarak, pH- akış hızı, pH- örnek hacmi ve akış hızı-örnek hacmi ilişkileri Şekil 6.6'da RSM diyagramları ile değerlendirilmiştir.



(a) Cr(III) miktarı 10 μ g; örnek hacmi 50 mL; pH 4-6; akış hızı 4-6 mL/dak



(b) Cr(III) miktarı 10 μ g; akış hızı 5 mL/dak; pH 4-6; örnek hacmi 25-75 mL



(c) Cr(III) miktarı 10 μ g; pH=5; akış hızı 4-6 mL/dak; örnek hacmi 25-75 mL

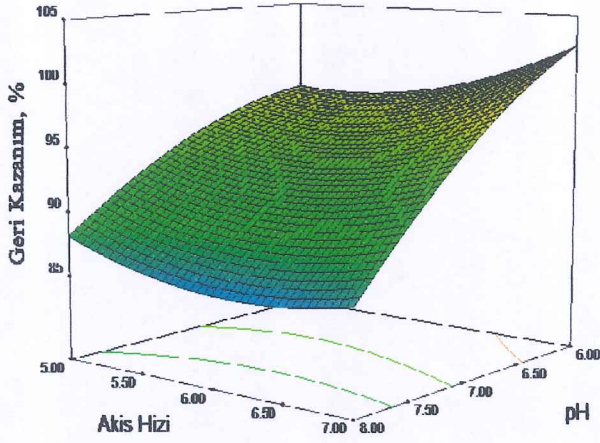
Şekil 6.6: Cr(III) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Cr(III) iyonlarının Si-MSE üzerinde sorpsiyonuna ilişkin pH-akış hızı ilişkisinin incelendiği Şekil 6.6(a)'da, akış hızı ve pH değerlerinin yükselmesiyle, sorpsiyon veriminin ciddi oranlarda azaldığı tespit edilmiştir. Kantitatif sorpsiyon

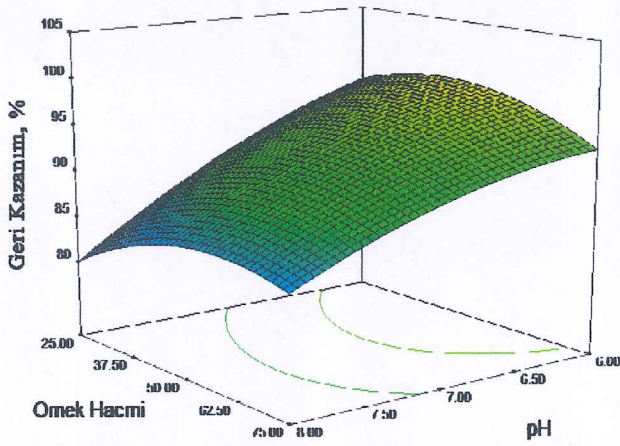
verimlerinin elde edilebilmesi için, örnek çözeltisine, $\text{pH} < 4,5$ ve akış hızı < 5 mL/dak kombinasyonunun uygulanması gerektiği belirlenmiştir. pH -örnek hacmi ilişkisinin incelendiği Şekil 6.6(b), örnek çözeltisi için $\text{pH} < 5$ ve hacim > 50 mL olduğu durumlarda kantitatif sorpsiyon sonuçlarının alındığını göstermiştir. Yüksek pH değerlerinde, sorpsiyon veriminde ciddi azalmalar olduğu tespit edilmiştir. Akış hızı-örnek hacmi ilişkisini gösteren Şekil 6.6(c) incelendiğinde, akış hızının sorpsiyon verimi üzerinde kritik bir etkiye sahip olduğunu, 5 mL/dak değerinin üzerine çıkıldığında ciddi azalmalar meydana geldiğini desteklemiştir.

6.1.1.7 Co(II) için Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

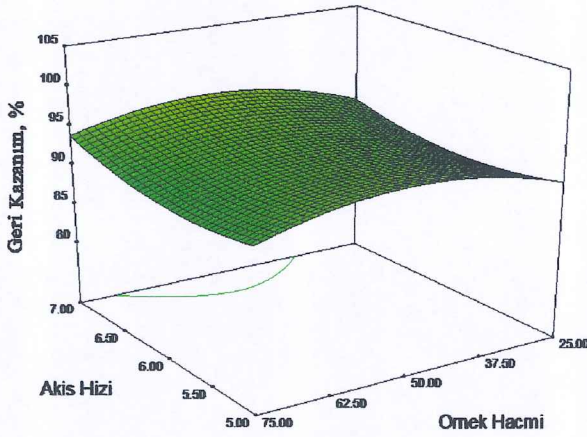
Co(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, CCDoptimizasyon verileri RSM diyagramları ile değerlendirilmiştir. pH -akış hızı, pH -örnek hacmi ve akış hızı-örnek hacmi değişkenlerine ait ilişkilerin incelendiği diyagramlar Şekil 6.7'de verilmiştir.



(a)Co(II) miktarı 10 µg;
örnek hacmi 50 mL; pH 6-8;
akış hızı 5-7 mL/dak



(b)Co(II) miktarı 10 µg; akış hızı 6 mL/dak; pH 6-8; örnek hacmi 25-75 mL



(c)Co(II) miktarı 10 µg;
pH=7; akış hızı 5-7 mL/dak;
örnek hacmi 25-75 mL

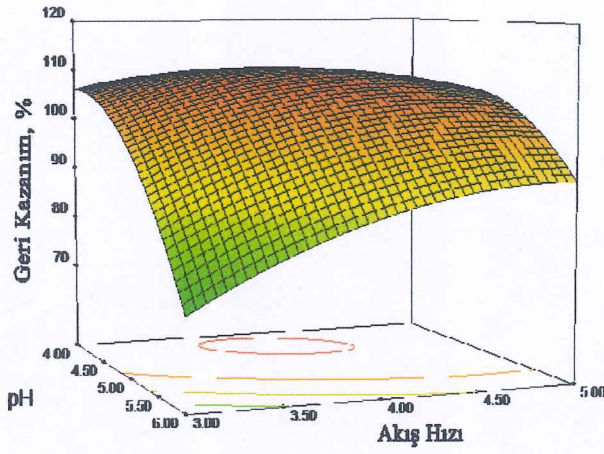
Şekil 6.7:Co(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Co(II) iyonlarının, Si-MSE üzerinde sorpsiyonuna ilişkin, pH-akış hızı parametrelerinin ilişkisi Şekil 6.7(a)'da incelenmiştir. Söz konusu şekle göre, pH>6,5 olduğu durumlarda, sorpsiyon verimi, akış hızına en az düzeyde bağlı olarak ciddi

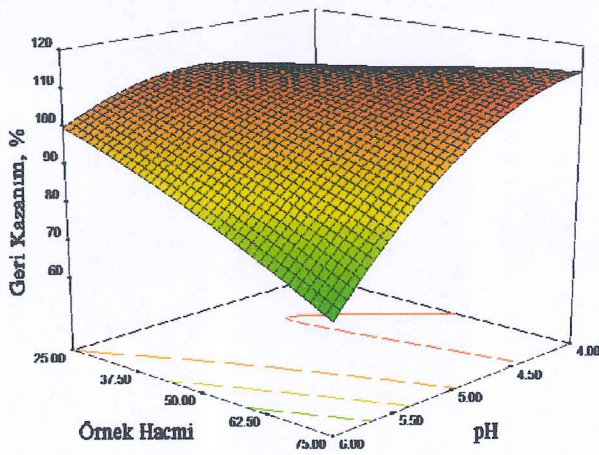
şekilde azalmaktadır. Söz konusu iki parametre için, $pH > 6,5$ ve akış hızı > 6 mL/dak olduğu uygulamalarda en iyi sorpsiyon veriminin elde edildiği gözlenmiştir. Örnek hacmi-pH ilişkisinin incelendiği Şekil 6.7(b), 50 mL örnek hacmi ve buna yakın noktalarda, uygun pH değerinde ($pH \approx 6$), sorpsiyon veriminin yüksek olduğunu göstermektedir. Örnek hacmi, incelenen uç noktalara (+1 ve -1 seviyeleri) yaklaştıkça sorpsiyon veriminde kritik azalmalar olduğu tespit edilmiştir. Örnek hacmi- akış hızı diyagramı (Şekil 6.7(c)), her iki parametre için merkez noktalar etrafında, akış hızı için ≈ 6 mL/dak ve örnek hacmi için ≈ 50 mL, sorpsiyon veriminin kantitatif olduğunu, bu noktalar dışında, çok ciddi olmamakla birlikte verimde azalmalar olduğunu göstermektedir.

6.1.1.8 Cd(II) için Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

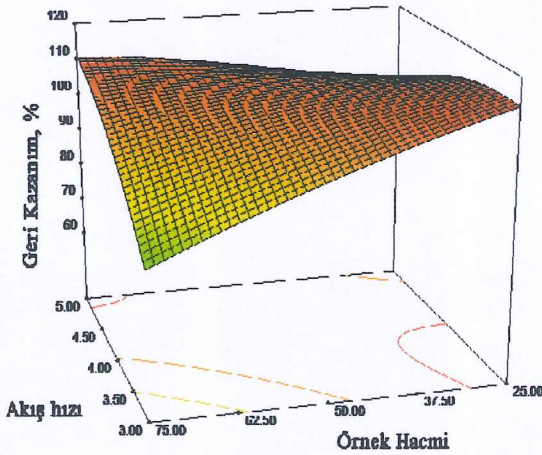
Cd(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, deneysel veriler kullanılarak, pH- akış hızı, pH- örnek hacmi ve akış hızı- örnek hacmi ilişkileri Şekil 6.8' de RSM diyagramları ile değerlendirilmiştir.



(a)Cd(II) miktarı 5 µg; örnek hacmi 50 mL; pH 4-6; akış hızı 3-5 mL/dak



(b)Cd(II) miktarı 5 µg; akış hızı 4 mL/dak; pH 4-6; örnek hacmi 25-75 mL



(c)Cd(II) miktarı 5 µg; pH=5; akış hızı 3-5 mL/dak; örnek hacmi 25-75 mL

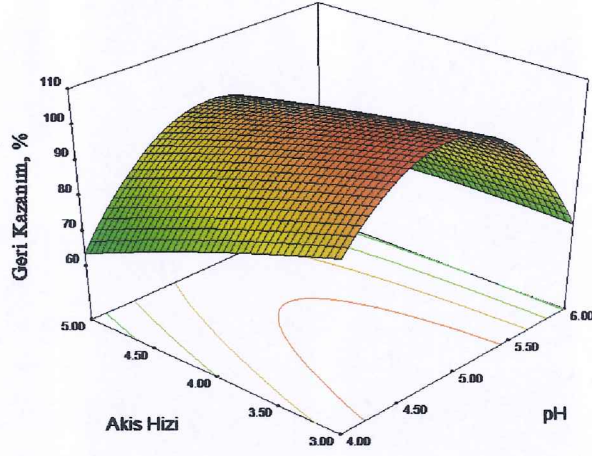
Şekil 6.8: Cd(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Cd(II) iyonlarının, Si-MSE üzerinde sorpsiyonunda, pH ve akış hızı ilişkisi Şekil 6.8(a)'da incelenmiştir. Söz konusu şekilde, pH>5 olduğu durumlarda, sorpsiyon veriminde ciddi azalmalar olduğu tespit edilmiştir. En iyi sorpsiyon

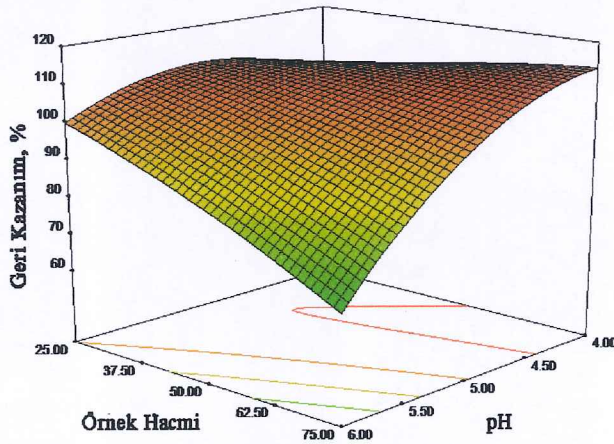
veriminin, $pH \leq 5$ ve akış hızı $< 3,5$ mL/dak kombinasyonu ile elde edilebileceği görülmüştür. Benzer şekilde, sabit akış hızında, örnek hacmi-pH ilişkisinin incelendiği Şekil 6.8(b)'de, yüksek pH ve yüksek örnek hacmi parametreleri birleştirildiğinde, sorpsiyon veriminin %60 seviyesine kadar azaldığı görülmektedir. Sabit pH değerinde, akış hızı-örnek hacmi ilişkisinin incelendiği Şekil 6.8(c) her iki parametre için uç noktalarda (+1 ve -1 seviyelerinde) sorpsiyon veriminin azaldığını göstermiştir.

6.1.1.9 Pb(II) için Sorpsiyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

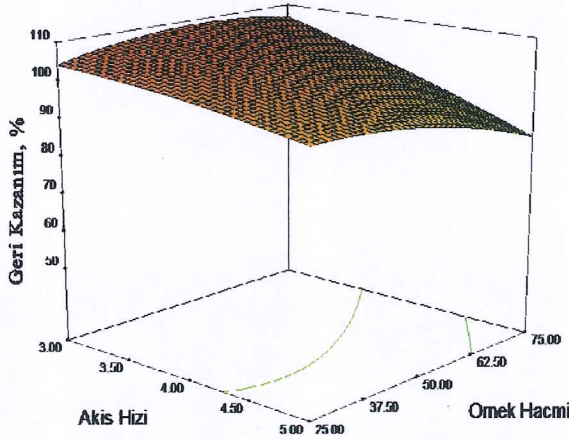
Pb(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, deneysel veriler RSM diyagramları ile değerlendirilmiştir. pH- akış hızı, pH- örnek hacmi ve akış hızı-örnek hacmi ilişkilerinin incelendiği diyagramlar Şekil 6.9'da verilmiştir.



(a)Pb(II) miktarı 10 µg; örnek hacmi 50 mL; pH 4-6; akış hızı 3-5 mL/dak



(b)Pb(II) miktarı 10 µg; akış hızı 4 mL/dak; pH 4-6; örnek hacmi 25-75 mL



(c)Pb(II) miktarı 10 µg; pH=5; akış hızı 3-5 mL/dak; örnek hacmi 25-75 mL

Şekil 6.9:Pb(II) sorpsiyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

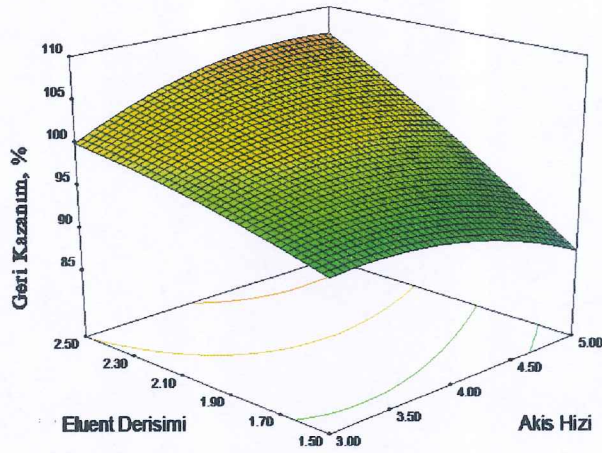
Pb(II) iyonlarının Si-MSE üzerinde sorpsiyonu ile ilgili olarak pH-akış hızı diyagramı, Şekil 6.9(a)'da verilmiştir. Buna göre, pH 4,5-5,5 aralığında ve akış hızı <4,5 mL/dak olduğunda kantitatif sorpsiyon verileri elde edildiği görülmüştür.

Yüksek pH değerlerinde, ($\text{pH} > 5,5$) sorpsiyon veriminin, akış hızından bağımsız olarak azaldığı tespit edilmiştir. pH-örnek hacmi ilişkisinin incelendiği Şekil 6.9(b)'de yüksek örnek hacmi ve yüksek pH değerlerinde, sorpsiyon veriminin ciddi oranda azaldığı belirlenmiştir. Örnek hacmi-akış hızı parametrelerinin, sabit pH değerinde (Şekil 6.9(c)), yüksek örnek hacimleri haricinde (≈ 75 mL), sorpsiyon verimini ciddi olarak etkilemediği sonucuna varılmıştır.

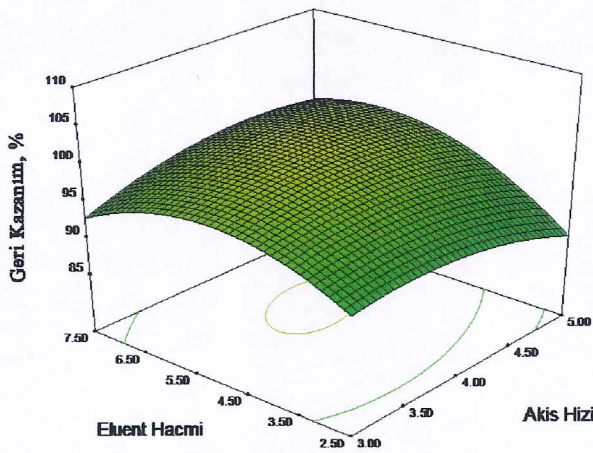
6.1.2 Elüsyon Parametrelerinin RSM ile Değerlendirilmesi

6.1.2.1 Fe(III) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

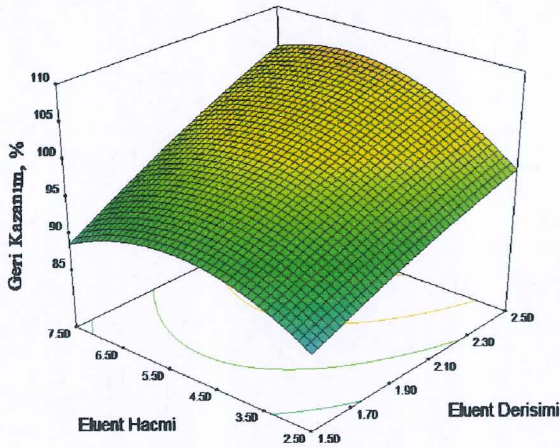
Fe(III) iyonlarının Si-MSE üzerinden elüsyonunda, deneysel veriler ile RSM diyagramları oluşturularak değişkenlerin birbirleri ile olan ilişkileri değerlendirilmiştir. Akış hızı- elüent derişimi, elüent hacmi-akış hızı ve elüent hacmi-elüent derişimi ilişkileri Şekil 6.10'da verilmiştir.



(a) Fe(III) miktarı 5 µg; $V_{\text{elüent}}$ 5 mL; akış hızı 3-5 mL/dak; C_{eluent} 1,5-2,5 mol/L



(b) Fe(III) miktarı 5 µg, C_{eluent} 2 mol/L; akış hızı 3-5 mL/dak; $V_{\text{elüent}}$ 2,5-7,5 mL



(c) Fe(III) miktarı 5 µg; akış hızı 4 mL/dak; C_{eluent} 1,5-2,5 mol/L; $V_{\text{elüent}}$ 2,5-7,5 mL

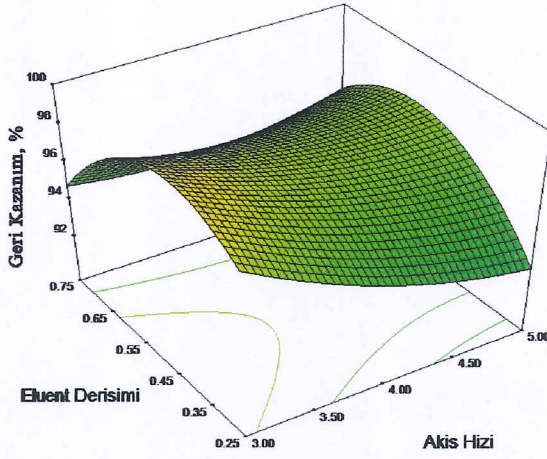
Şekil 6.10: Fe(III) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Fe(III) iyonlarının Si-MSE üzerinden elüsyonu için, elüent derişimi-akış hızı parametrelerinin ilişkisi Şekil 6.10(a)'da incelenmiştir. Elde edilen diyagrama göre, elüsyon veriminin elüent derişiminin 2 mol/L veya daha büyük olduğu durumlarda

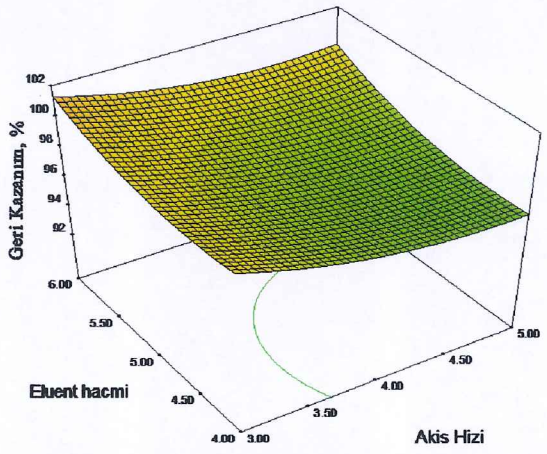
yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca diyagramdan, akış hızı parametresinin, Elüent derişimi parametresi kadar, elüsyon verimi üzerinde etkili olmadığı da görülmüştür. Elüent hacmi ve akış hızı parametrelerinin incelendiği Şekil 6.10(b)'de, her iki değişken için merkez değerlere yakın noktalarda, elüsyon veriminin kantitatif olduğu ancak uç noktalara (-1 ve +1 seviyeleri) gidildikçe verimin düştüğü tespit edilmiştir. Şekil 6.10(c)'de, elüent hacmi ve elüent derişimi parametrelerinin ilişkisi incelenmiştir. Söz konusu incelemede, elüent derişiminin 2 mol/L'den daha derişik ve elüent hacminin 4,5 mL'den daha büyük olduğu koşullarda elüsyon veriminin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

6.1.2.2 Cu(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

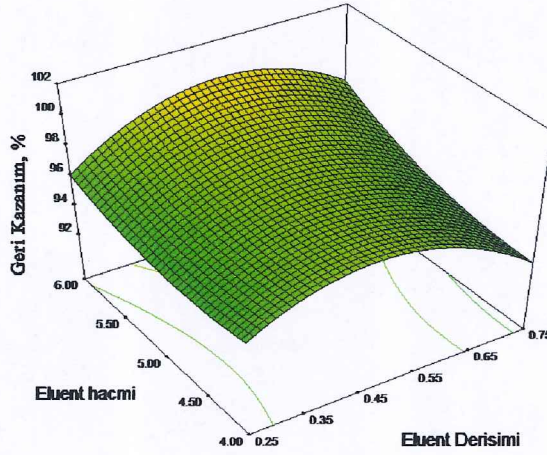
Cu(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden elüsyonunda, deneysel optimizasyon verileri kullanılarak RSM diyagramları oluşturulmuştur. Akış hızı- elüent derişimi, elüent hacmi-akış hızı ve elüent hacmi-elüent derişimi değişkenlerinin ilişkileri Şekil 6.11'de verilmiştir.



(a)Cu(II) miktarı 5 μg ; $V_{\text{elüent}}$ 5 mL; akış hızı 3-5 mL/dak; $C_{\text{elüent}}$ 0,25-0,75 mol/L



(b)Cu(II) miktarı 5 μg , $V_{\text{elüent}}$ 0,5 mol/L; akış hızı 3-5 mL/dak; $C_{\text{elüent}}$ 4-6 mL



(c)Cu(II) miktarı 5 μg ; akış hızı 4 mL/dak; $C_{\text{elüent}}$ derişimi 0,25-0,75 mol/L; $V_{\text{elüent}}$ 4-6 mL

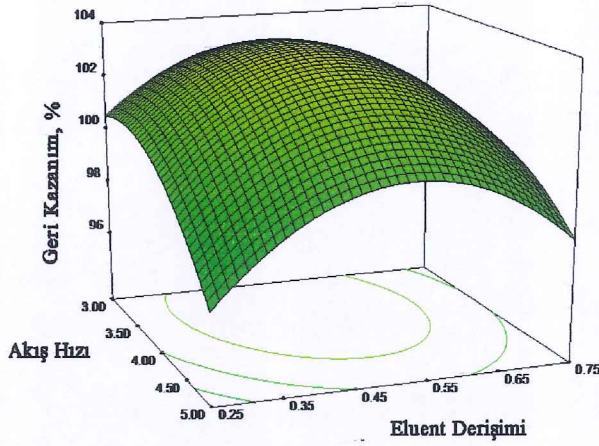
Şekil 6.11:Cu(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Şekil 6.11(a), Cu(II) elüsyonu için sabit elüent hacminde, elüent derişimi-akış hızı parametreleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Diyagrama göre, artan akış hızının, elüsyon verimini negatif olarak etkilediği görülmektedir. Elüent derişimi ile

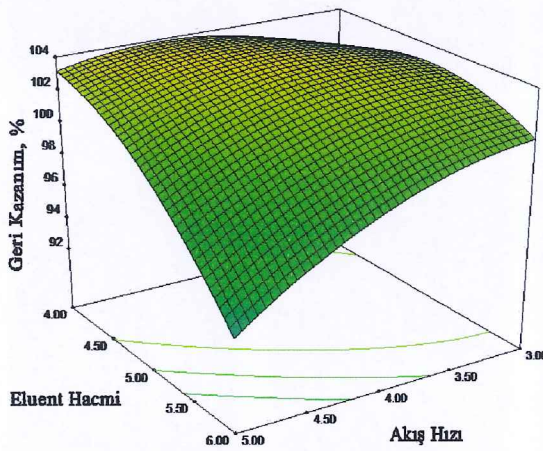
ilgili olarak, merkez değerinde (0,5 mol/L HNO₃) elüsyon verimi kantitatif iken, +1 seviyesinde, verimin azaldığı belirlenmiştir. Söz konusu iki değişken için, akış hızı < 4 mL/dak ve elüent derişimi < 0,6 mol/L olduğunda elde verimin makul olduğu düşünölmektedir. Elüent hacmi-akış hızı etkisinin incelendiği Şekil 6.11(b), düşük akış hızlarında, elüent hacmi parametresinin, elüsyon verimi üzerinde ciddi etkisinin olmadığı, ancak akış hızı artırıldığında, elüsyon veriminin de azaldığını göstermektedir. Söz konusu durum Şekil 6.11(c)'de de desteklenmiş ve elüent hacminin elüsyon verimini büyük ölçüde etkilemediği saptanmıştır.

6.1.2.3 Mn(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

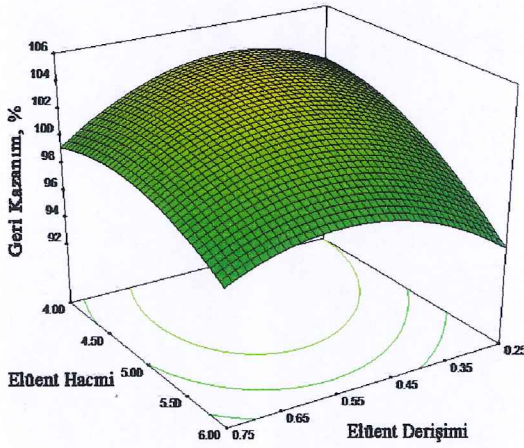
Mn(II) iyonlarının elüsyonu için elde edilen deneysel veriler kullanılarak akış hızı - elüent derişimi, elüent hacmi - akış hızı ve elüent hacmi - elüent derişimi değişkenlerinin birbirleri ile olan ilişkilerinin incelenmesi için hazırlanan RSM diyagramları Şekil 6.12' de verilmiştir.



(a) Mn(II) miktarı 5 μg ; $V_{\text{elüent}}$ 5 mL; akış hızı 3-5 mL/dak; $C_{\text{elüent}}$ 0,25-0,75 mol/L



(b) Mn(II) miktarı 5 μg , $C_{\text{elüent}}$ 0,5 mol/L; akış hızı 3-5 mL/dak; $V_{\text{elüent}}$ 4-6 mL



(c) Mn(II) miktarı 5 μg ; akış hızı 4 mL/dak; $C_{\text{elüent}}$ 0,25-0,75 mol/L; $V_{\text{elüent}}$ 4-6 mL

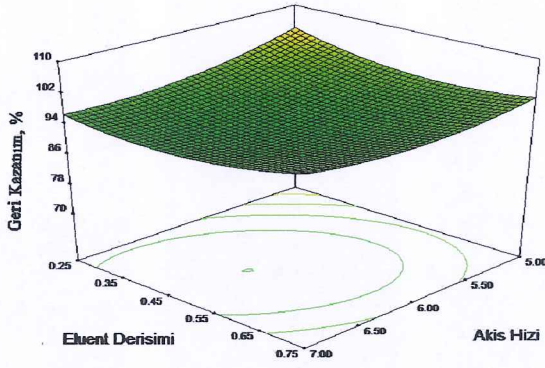
Şekil 6.12: Mn(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Mn(II) iyonlarının elüsyonunda, akış hızı-elüent derişimi parametrelerinin ilişkilerini gösteren Şekil 6.12(a) incelendiğinde, elüent derişimi 0,35-0,65 ve akış hızı 3-4 mL/dak olduğunda en iyi elüsyon veriminin elde edildiği görülmüştür.

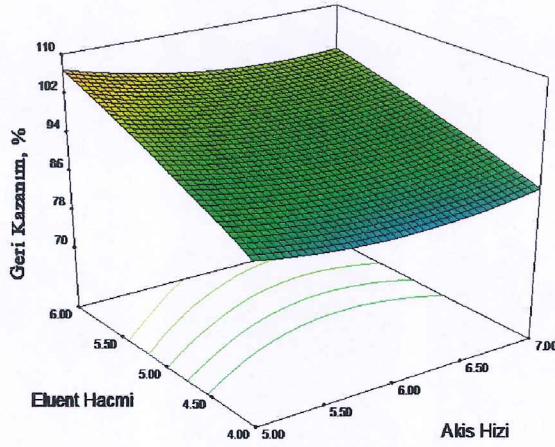
Elüent hacmi-akış hızı ilişkisinin incelendiği Şekil 6.12(b), iki parametrenin +1 seviyeleri haricinde, elüsyon verimi üzerinde büyük etkiye sahip olmadıkları görülmüştür. Şekil 6.12(c), ilk iki diyagramın sonuçlarını desteklemiş ve elüsyon verimi üzerinde elüent hacmi ve elüent derişiminin ciddi bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Mn(II) iyonlarını elüsyonu için, 4-5 mL aralığında 0,35-0,65 mol/L derişim aralığındaki HNO₃ çözeltisi kullanılarak makul elüsyon veriminin elde edilebileceği saptanmıştır.

6.1.2.4 Zn(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

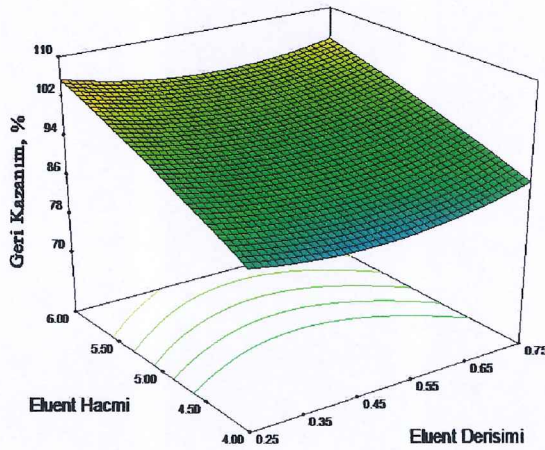
Zn(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden elüsyonunda, deneysel optimizasyon verileri kullanılarak RSM diyagramları oluşturulmuştur. Akış hızı - elüent derişimi, elüent hacmi - akış hızı ve elüent hacmi - elüent derişimi değişkenlerinin ilişkileri Şekil 6.13’de verilmiştir.



(a) Zn(II) miktarı 2,5 µg; $V_{elüent}$ 5 mL; akış hızı 5-7 mL/dak; $C_{elüent}$ 0,25-0,75 mol/L



(b) Zn(II) miktarı 2,5 µg, $C_{elüent}$ 0,5 mol/L; akış hızı 5-7 mL/dak; $V_{elüent}$ 4-6 mL



(c) Zn(II) miktarı 2,5 µg; akış hızı 6 mL/dak; $C_{elüent}$ 0,25-0,75 mol/L; $V_{elüent}$ 4-6 mL

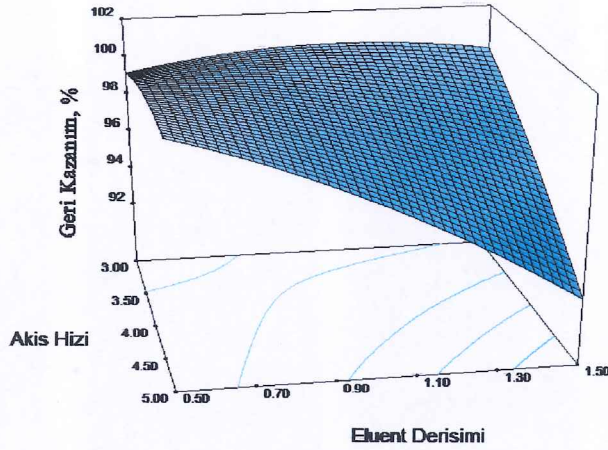
Şekil 6.13: Zn(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Zn(II) iyonunun Si-MSE üzerinden elüsyonu için yapılan deneysel veriler kullanılarak hazırlanan elüent derişimi-akış hızı diyagramı Şekil 6.13(a)' da verilmiştir. Sabit elüent hacminde hazırlanan diyagram incelendiğinde, elüent derişiminin elüsyon verimi üzerinde ciddi bir etkisinin olmadığı görülmüştür ayrıca düşük akış hızlarında verimin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Elüent hacmi-

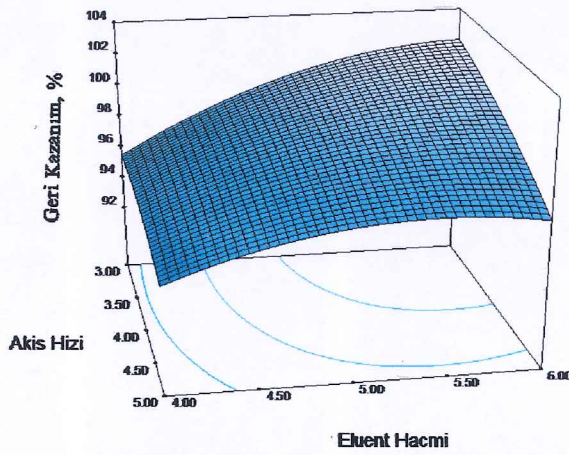
akış hızı ilişkisinin incelendiği Şekil 6.13(b), elüsyon hacmi azaldığında ve akış hızı artırıldığında elüsyon veriminin düştüğünü göstermektedir. Kantitatif elüsyon sonuçları, akış hızı 6 mL/dak'dan küçük ve elüent hacmi 5 mL'den büyük olduğunda elde edilebildiği belirlenmiştir. Şekil 6.13(c)'de gösterilen elüent hacmi-elüent derişimi diyagramında, düşük elüent hacminde (< 5 mL), elüent derişiminden bağımsız olarak, elüsyon veriminin düştüğü görülmüştür (< %95).

6.1.2.5 Ni(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

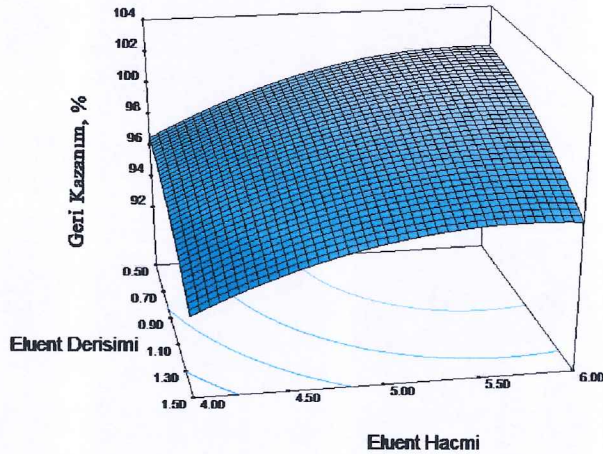
Ni(II) iyonlarının elüsyonu için elde edilen deneysel veriler kullanılarak akış hızı - elüent derişimi, elüent hacmi - akış hızı ve elüent hacmi - elüent derişimi değişkenlerinin birbirleri ile olan ilişkilerinin incelenmesi için hazırlanan RSM diyagramları Şekil 6.14' de verilmiştir.



(a) Ni(II) miktarı 5 μg ; $V_{\text{elüent}}$ 5 mL; akış hızı 3-5 mL/dak; $C_{\text{elüent}}$ 0,5-1,5 mol/L



(b) Ni(II) miktarı 5 μg , $C_{\text{elüent}}$ 1,0 mol/L; akış hızı 3-5 mL/dak; $V_{\text{elüent}}$ 4-6 mL



(c) Ni(II) miktarı 5 μg ; akış hızı 4 mL/dak; $C_{\text{elüent}}$ 0,5-1,5 mol/L; $V_{\text{elüent}}$ 4-6 mL

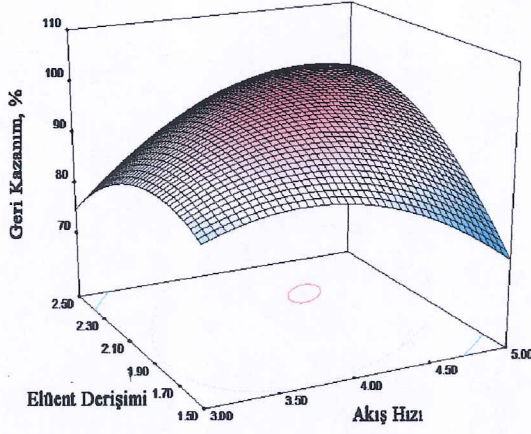
Şekil 6.14: Ni(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Ni(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden elüsyonu için incelenen parametrelerden akış hızı ve elüent derişimi arasındaki ilişki Şekil 6.14(a)'da verilmiştir. Söz konusu diyagramda, elüsyon veriminin, akış hızına ciddi olarak bağlı olduğu görülmektedir.

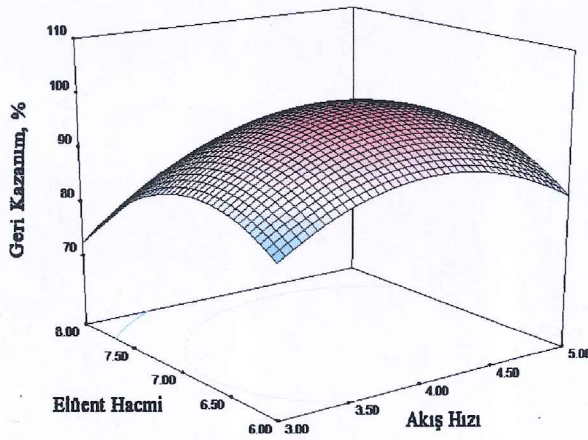
Akış hızı 4 mL/dak değerini aşması, elüsyon çözeltisinin derişiminden bağımsız olarak azalmaktadır. Söz konusu diyagrama göre 4 ml/dak akış hızı uygulanarak düşük derişimli HNO₃ çözeltisi ile kantitatif elüsyon veriminin elde edilebileceği görülmüştür. Elüsyon çözeltisinin derişimi sabit tutularak, akış hızı ve elüsyon çözeltisinin hacmi arasındaki ilişki incelendiğinde (Şekil 6.14(b)), düşük akış hızı (≤ 4 mL/dak) ve yüksek elüsyon hacmi (≥ 5 mL) kullanılarak kantitatif elüsyon verimi elde edilebileceği görülmektedir. Sabit akış hızında (4 mL/dak), elüent derişimi ve elüent hacmi parametreleri Şekil 6.14(c)'de incelendiğinde, elüsyon hacminin 5 mL veya daha büyük olması gerektiği doğrulanmıştır.

6.1.2.6 Cr(III) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

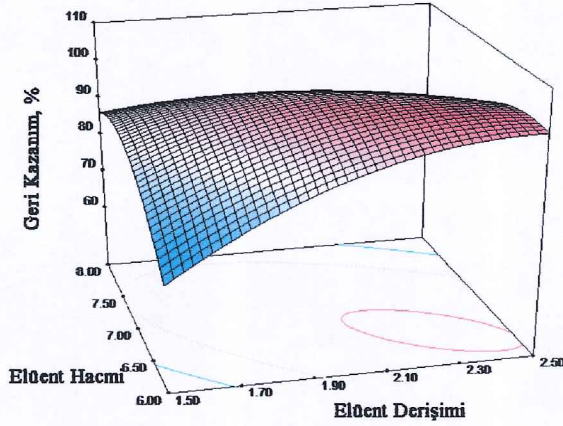
Cr(III) iyonlarının elüsyonu için elde edilen deneysel veriler kullanılarak akış hızı - elüent derişimi, elüent hacmi - akış hızı ve elüent hacmi - elüent derişimi değişkenlerinin birbirleri ile olan ilişkilerinin incelenmesi için hazırlanan RSM diyagramları Şekil 6.15' de verilmiştir.



(a)Cr(III) miktarı 10 µg; $V_{elüent}$ 7 mL; akış hızı 3-5 mL/dak; $C_{elüent}$ 1,5-2,5 mol/L



(b)Cr(III) miktarı 10 µg, $C_{elüent}$ 2,0 mol/L; akış hızı 3-5 mL/dak; $V_{elüent}$ 6-8 mL



(c)Cr(III) miktarı 10 µg; akış hızı 4 mL/dak; $C_{elüent}$ 1,5-2,5 mol/L; $V_{elüent}$ 6-8 mL

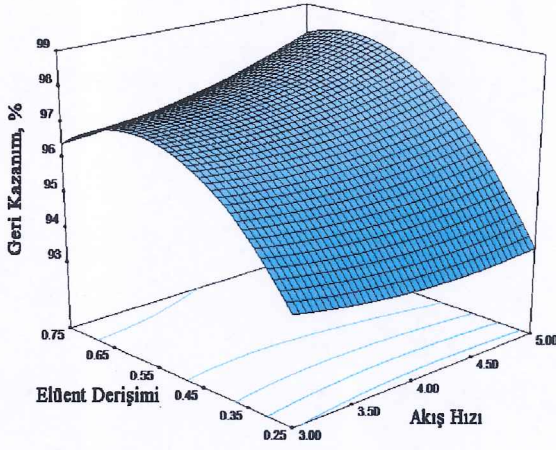
Şekil 6.15:Cr(III) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Şekil 6.15(a), Cr(III) iyonlarının Si-MSE üzerinden, sabit elüsyon hacminde, elüent derişimi ve akış hızı parametrelerinin ilişkisinin incelenmesi için hazırlanmıştır. Söz konusu diyagramda, 2 mol/L ve daha büyük HNO_3 derişimlerinde

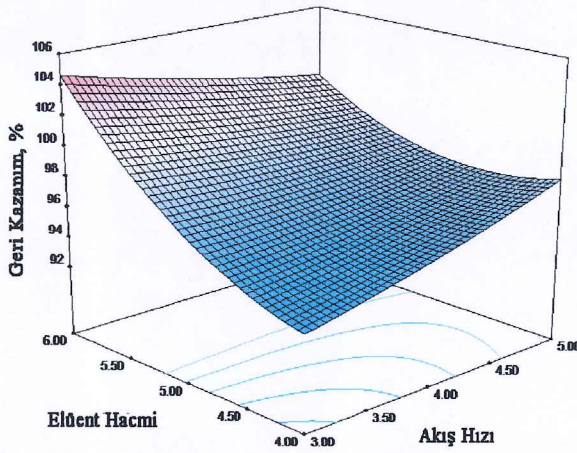
elüsyon veriminin yükseldiği görölmektedir. Aynı Şekil, akış hızı aÇısından incelendiğinde, uygun elüsyon iÇin, akış hızının ≥ 4 mL/dak olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Diyagrama göre, % 10 aseton iÇeren 2 mol/L veya daha yüksek derişimli 7 mL HNO₃  zeltisinin, 4 mL/dak akış hızı uygulanarak Si-MSE kolonundan geŐirildiđinde, makul elüsyon verimlerinin elde edilebileceği d Ő n lmektedir. Elüent hacmi ve akış hızı ilişkisinin incelendiği Şekil 6.15(b), akış hızının 4 mL/dak veya daha büyük olması gerektiğini dođrulamıŐtır. Sabit akış hızında, elüent hacmi ve elüent derişimi parametrelerine ait verilerin grafiğe döküldüğü Şekil 6.15(c), elüent derişiminin ve elüsyon hacminin, elüsyon verimi iÇin önemli olduğunu göstermiştir.

6.1.2.7 Co(II) iÇin Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları,

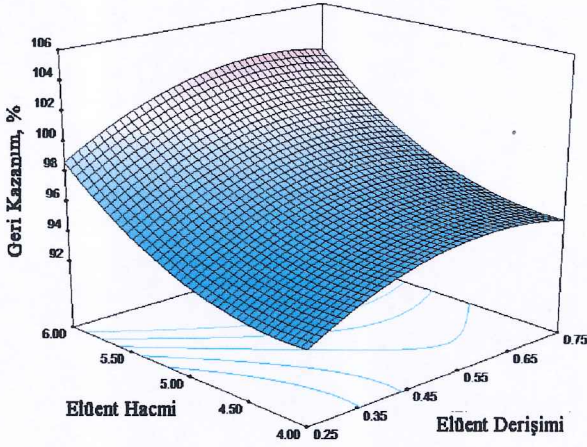
Co(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden elüsyonunda, deneysel optimizasyon verileri kullanılarak RSM diyagramları oluşturulmuştur. Akış hızı - elüent derişimi, elüent hacmi - akış hızı ve elüent hacmi - elüent derişimi değişkenlerinin ilişkileri Şekil 6.16'da verilmiştir.



(a)Co(II) miktarı 10 µg; $V_{elüent}$ 5 mL; akış hızı 3-5 mL/dak; $C_{elüent}$ 0,25-0,75 mol/L



(b)Co(II) miktarı 5 µg, $C_{elüent}$ 0,5 mol/L; akış hızı 3-5 mL/dak; $V_{elüent}$ 4-6 mL



(c)Co(II) miktarı 5 µg; akış hızı 4 mL/dak; $C_{elüent}$ 0,25-0,75 mol/L; $V_{elüent}$ 4-6 mL

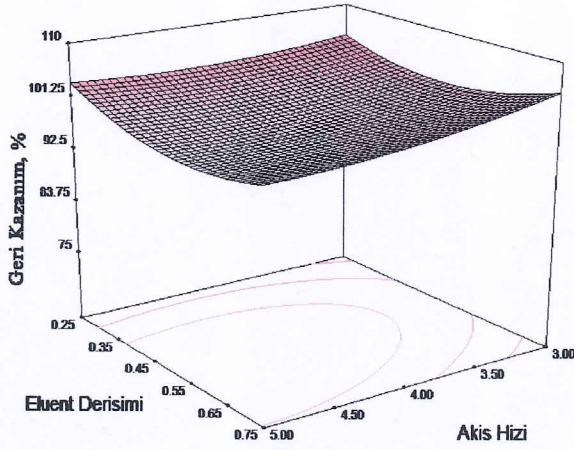
Şekil 6.16:Co(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Co(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden elüsyonu için incelenen parametrelerden akış hızı ve elüent derişimi arasındaki ilişki Şekil 6.16(a)'da verilmiştir. Söz konusu diyagramda, elüsyon veriminin, elüsyon çözeltisinin derişimine ciddi olarak bağlı

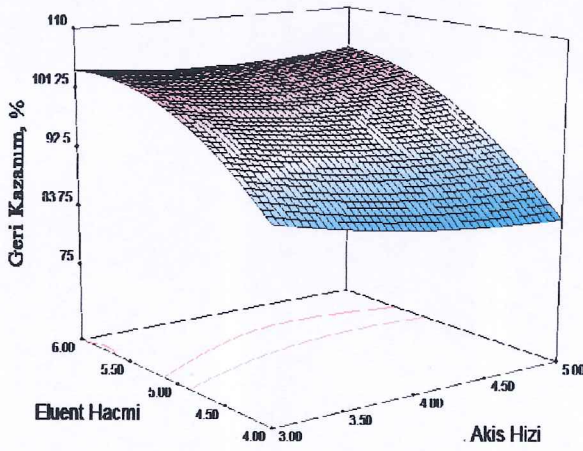
iken akış hızından çok fazla etkilenmediği görülmektedir. Diyagrama göre, elüsyon çözeltisinin derişimi $\geq 0,5$ M olduğunda, elüsyon veriminin kantitatif olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde, elüsyon çözeltisinin hacmi ve akış hızı parametrelerinin incelendiği Şekil 6.16(b)' ye göre, 5 mL ve daha büyük elüsyon hacminin, tatmin edici bir elüsyon verimi için uygun olduğu görülmektedir. Sabit akış hızında, elüent hacmi ve elüsyon çözeltisinin derişimi değişkenlerine ait ilişkilerin incelendiği Şekil 6.16(c)'ye göre, elüsyon çözeltisi derişiminin 0,45-0,75 mol/L aralığında ve elüent hacminin 5 mL veya daha büyük olması gerekliliği saptanmıştır.

6.1.2.8 Cd(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

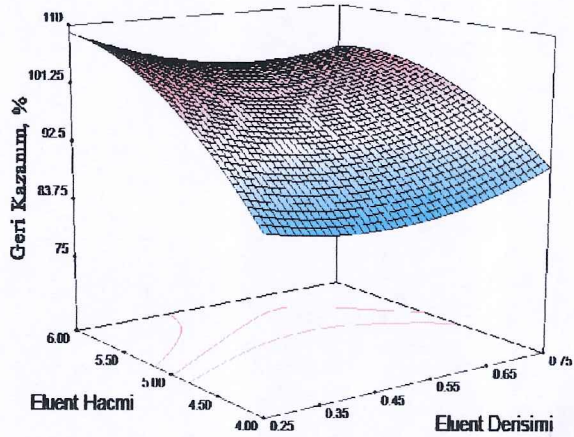
Cd(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden elüsyonunda, deneysel optimizasyon veriler kullanılarak RSM diyagramları oluşturulmuştur. Akış hızı - elüent derişimi, elüent hacmi - akış hızı ve elüent hacmi - elüent derişimi değişkenlerinin ilişkileri Şekil 6.17'de verilmiştir.



(a)Cd(II) miktarı 5 μg ; $V_{\text{elüent}}$ 5 mL; akış hızı 3-5 mL/dak; $C_{\text{elüent}}$ 0,25-0,75 mol/L



(b)Cd(II) miktarı 5 μg , $C_{\text{elüent}}$ 0,5 mol/L; akış hızı 3-5 mL/dak; $V_{\text{elüent}}$ 4-6 mL



(c)Cd(II) miktarı 5 μg ; akış hızı 4 mL/dak; $C_{\text{elüent}}$ 0,25-0,75 mol/L; $V_{\text{elüent}}$ 4-6 mL

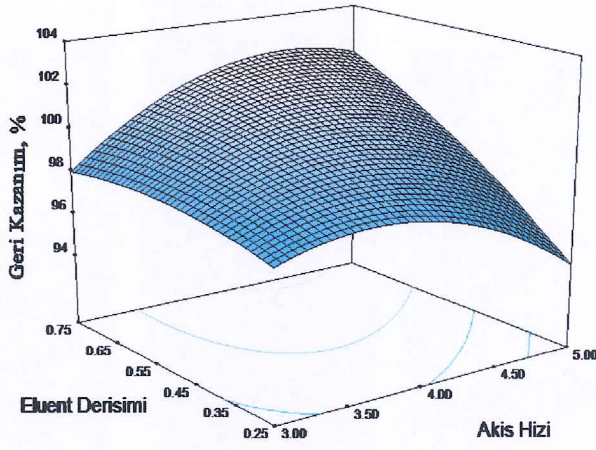
Şekil 6.17: Cd(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Şekil 6.17(a)'da, Cd(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden elüsyonu için, sabit elüsyon hacminde, elüent derişimi ve akış hızı parametrelerinin ilişkisi incelenmiştir. Söz konusu diyagrama göre, bu parametrelerin Cd(II) iyonlarının elüsyon verimi

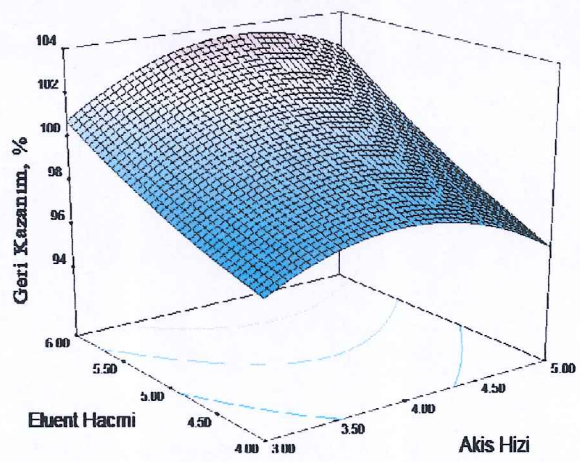
· üzerinde ciddi bir etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Şekil 6.17 (b) ve (c) incelendiğinde, her iki diyagramda ortak incelenen parametre olan elüent hacmi parametresinin elüsyon verimi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Buna göre, 5 mL'den daha küçük elüsyon hacimlerinde, elüsyon veriminin %70 seviyesine kadar indiği belirlenmiştir. Söz konusu diyagramlardaki diğer değişkenlerin, (elüent derişimi ve akış hızı) belirtilen aralıklarda, elüsyon verimi üzerinde ciddi etkilerinin olmadığı tespit edilmiştir.

6.1.2.9 Pb(II) için Elüsyon Parametrelerinin Yüzey Yanıt Diyagramları

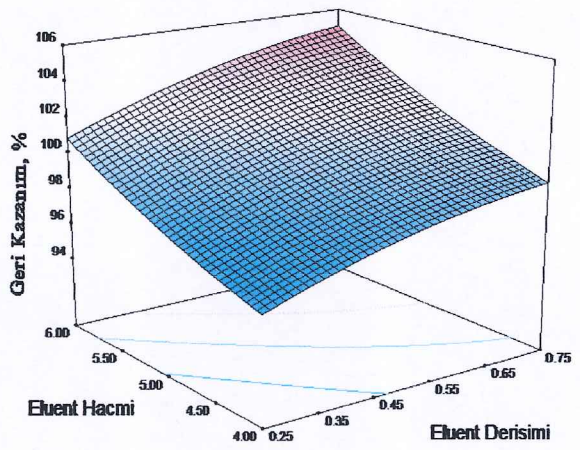
Cd(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden elüsyonunda, deneysel veriler kullanılarak RSM diyagramları oluşturulmuştur. Akış hızı - elüent derişimi, elüent hacmi - akış hızı ve elüent hacmi - elüent derişimi değişkenlerinin ilişkileri Şekil 6.18'de verilmiştir.



(a)Pb(II) miktarı 10 µg; $V_{elüent}$ 5 mL; akış hızı 3-5 mL/dak; $C_{elüent}$ 0,25-0,75 mol/L



(b)Pb(II) miktarı 10 µg, $C_{elüent}$ 0,5 mol/L; akış hızı 3-5 mL/dak; $V_{elüent}$ 4-6 mL



(c)Pb(II) miktarı 10 µg; akış hızı 4 mL/dak; $C_{elüent}$ 0,25-0,75 mol/L; $V_{elüent}$ hacmi 4-6 mL

Şekil 6.18:Pb(II) elüsyonunda değişkenlerin birbirleri ile ilişkisi

Pb(II) iyonlarının Si-MSE üzerinden elüsyonu için incelenen parametrelerden akış hızı ve elüent derişimi arasındaki ilişki Şekil 6.18(a)'da verilmiştir. Söz konusu diyagramda, elüsyon veriminin, elüsyon çözeltisinin >0,45 mol/L ve akış hızının

3,50-4,50 mL/dak olduğu durumlarda tatmin edici değerlere ulaştığı görülmektedir. Benzer Şekilde, sabit elüent derişiminde, elüent hacmi ve akış hızının incelendiği Şekil 6.18(b)'ye göre de elüent hacminin $\geq 4,5$ mL olması gerektiği görülmüştür. Şekil 6.18(c)'de elüent hacmi küçüldüğünde ve elüsyon çözeltisinin derişimi azaldığında elüsyon veriminin bu işlemden negatif yönde etkilendiği gözlenmiştir. Kantitatif elüsyon veriminin, 5,5 mL 0,6 mol/L HNO₃  zeltisi kullanılarak elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.