

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



**ÇİNKO VE KURŞUN' UN [N,N'-BİS(4-METOKSİSALİSİLİDEN)-
1,3-PROPANDİAMİN] MODİFİYE SİLİKA JEL İLE
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT KOLUMAN

BALIKESİR, ŞUBAT - 2014

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



**ÇİNKO VE KURŞUN' UN [N,N'-BİS(4-METOKSİSALİSİLİDEN)-
1,3-PROPANDİAMİN] MODİFİYE SİLİKA JEL İLE
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT KOLUMAN

BALIKESİR, ŞUBAT - 2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

MURAT KOLUMAN tarafından hazırlanan “ÇİNKO VE KURŞUN' UN [N,N'-BİS(4-METOKSİSİLİDEN)-1,3-PROPANDİAMİN] MODİFİYE SİLİKA JEL İLE ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 05.02.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

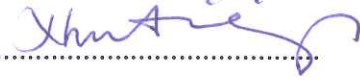
Danışman
Doç. Dr. Sema BAĞDAT



Üye
Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU



Üye
Yrd. Doç. Dr. Nursen AZİZOĞLU



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 alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi tarafından 2013-59 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**ÇİNKO VE KURŞUN' UN [N,N'-BİS(4-METOKSİSİLİDİN)-1,3-
PROPANDİAMİN] MODİFİYE SİLİKA JEL İLE ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE
FAAS İLE TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MURAT KOLUMAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ.DR. SEMA BAĞDAT)

BALIKESİR, ŞUBAT - 2014

Bu çalışmanın amacı, aktifleştirilmiş silika jelin yüzeyine [N,N'-bis(4-metoksilisiliden)-1,3-propandiamin] (MSPA) Schiff bazını modifiye ederek, yeni bir sorbentin (Si-MSPA) hazırlanması ve Si-MSPA' nın Zn^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının önderiştirilmesinde kullanılmasıdır.

Zn^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının, Si-MSPA üzerine sorpsiyonunda etkili olan parametreler pH, örnek akış hızı ve örnek hacmi; elüsyonda ise, elüent akış hızı, elüent hacmi ve elüent derişimidir. Bu çalışma koşullarının optimum değerleri merkezi kompozit dizayn (MKD) yöntemi ile belirlenmiştir. Zn^{+2} için bulunan optimum değerler pH=7,0; örnek akış hızı 5,3 mL/dak. ve örnek hacmi 50,8 mL' dir; Pb^{+2} için de aynı sıra ile pH=5,4; örnek akış hızı 5,5 mL/dak. ve örnek hacmi 39,9 mL' dir. Zn^{+2} ve Pb^{+2} analit iyonları için elüsyon parametrelerinin optimum değerleri sırasıyla, elüent akış hızı 5,3 ve 5,1 mL/dak.; elüsyon çözeltisi hacmi 4,8 ve 5,0 mL; elüent derişimi 0,4 ve 0,52 mol/L olarak bulunmuştur. Zn^{+2} ve Pb^{+2} iyonları için belirlenen önderiştirme faktörleri sırasıyla 50 ve 200' dür. Geliştirilen yöntem, doğruluk testi için Ontario göl suyu (TMDA-53.3, lot 0310) sertifikalı standart referans maddesine uygulanmıştır. Ayrıca, geliştirilen yöntem, metal iyonu eklenmiş ve eklenmemiş kar suyu, çeşme suyu, içme suyu, göl suyu ve mineralli su gibi gerçek örneklere uygulanmıştır. Zn^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının tayini FAAS ile yapılmıştır. % Geri kazanım testi sonuçları Zn^{+2} için % 96.5 - 98.3 ve Pb^{+2} için de % 96.6 - 101.6' dır.

ANAHTAR KELİMELER: Katı faz ekstraksiyonu, silika jel, modifikasyon, modiye silika jel, Schiff bazı, çinko, kurşun, önderiştirme, metal tayini, doğal su örnekleri, atomik absorpsiyon spektrometresi

ABSTRACT

PROCONCENTRATION OF LEAD AND ZINC IONS USING [N,N'-BIS(4-METOXHYSALICYLIDENE)-1,3-PROPANEDIAMINE] MODIFIED SILICA GEL AND THEIR DETERMINATION BY FAAS

MSC THESIS

MURAT KOLUMAN

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

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

BALIKESİR, FEBRUARY 2014

The aim of this study is to prepare a silica gel based new sorbent which is coated with [N,N'-bis(4-metoxhysalicylidene)-1,3-propanediamine] (MSPA) and to use it for preconcentration of Zn^{+2} ve Pb^{+2} ions.

The effective parameters for the sorption of Zn^{+2} ve Pb^{+2} ions on Si-MSPA are pH, sample flow rate and sample volume; for the elution are eluent flow rate, eluent volume and concentration. The optimal working conditions are determined using central composite desing (CCD) optimization procedure. The optimum conditions for Zn^{+2} and Pb^{+2} ions are pH 7.0 and 5.4; sample flow rate of 5.3 and 5.5 mL/min and sample volume of 50.8 and 39.9 mL, respectively. The optimum elution parameters determined for Zn^{+2} ve Pb^{+2} ions are follow eluent flow rate of 5.3 and 5.1 mL/min; eluent volume of 4.8 and 5.0 mL; eluent concentration of 0.4 and 0.52 mol/L, respectively. The enrichment factors are obtained as 50 for Zn^{+2} and 200 for Pb^{+2} ions. The developed procedure was applied to certified standard reference material (CRM) Ontario Lake water (TMDA-53.3, lot 0310) for testing the accuracy. The method was also applied to various spiked and unspiked real samples such as snow water, tap water, drinking water, lake water and mineral water. Zn^{+2} and Pb^{+2} contents of the samples were determined by FAAS. The recoveries obtained are within the range of 96.5 - 98.3 % for Zn^{+2} and 96.6 - 101.6 % for Pb^{+2} , respectively.

KEYWORDS: Solid phase extraction, silica gel, modification, modified silica gel, Schiff base, zinc, lead, preconcentration, determination of metal, natural water samples, atomic absorption spectrometer

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|-----------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| İÇİNDEKİLER..... | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | v |
| TABLO LİSTESİ..... | vii |
| KISALTMALAR LİSTESİ..... | ix |
| ÖNSÖZ..... | x |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Ayırma/Önderiştirme Yöntemleri..... | 3 |
| 1.1.1 Buharlaştırma..... | 3 |
| 1.1.2 Birlikte Çöktürme..... | 4 |
| 1.1.3 Elektrokimyasal Önderiştirme..... | 4 |
| 1.1.4 İyon Değiştirme..... | 4 |
| 1.1.5 Adsorpsiyon..... | 5 |
| 1.1.6 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu..... | 5 |
| 1.1.7 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)..... | 6 |
| 1.2 Katı Faz Ekstraksiyonun Prensipleri..... | 7 |
| 1.2.1 Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları..... | 9 |
| 1.2.2 Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Sorbentler..... | 9 |
| 1.2.2.1 Katı Faz Ekstraksiyonunda Silika Jel Kullanımı..... | 11 |
| 1.3 Schiff Bazları ve Özellikleri..... | 11 |
| 1.4 Literatür Özeti..... | 13 |
| 1.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi..... | 15 |
| 1.6 Kemometri..... | 18 |
| 1.7 Analitik Verilerin Değerlendirilmesi..... | 21 |
| 1.7.1 Doğruluk..... | 21 |
| 1.7.2 Kesinlik..... | 22 |
| 1.7.3 Seçicilik..... | 22 |
| 1.7.4 Duyarlık..... | 22 |
| 1.7.5 Dedeksiyon Limiti (Gözlenebilme Sınırı)..... | 23 |
| 1.7.6 Tayin Sınırı..... | 23 |
| 1.7.7 Doğrusal Aralık (Analitik Çalışma Aralığı)..... | 23 |
| 1.7.8 Uyumluluk ve Sağlamlık..... | 24 |
| 1.8 Çalışmanın Amacı..... | 24 |
| 2. MATERYAL VE METOT..... | 26 |
| 2.1 Kullanılan Aletler..... | 26 |
| 2.2 Kullanılan Kimyasallar..... | 27 |
| 2.2.1 Kullanılan Kimyasalların Hazırlanması..... | 29 |
| 2.3 Kullanılan Schiff Bazı..... | 31 |
| 2.4 Modifikasyon..... | 31 |
| 2.4.1 Silika Jelin Aktifleştirilmesi..... | 31 |
| 2.4.2 Silika Jelin Modifikasyonu ve Karakterizasyonu..... | 32 |
| 2.5 Hedeflenen Önderiştirme Yöntemi..... | 32 |
| 2.5.1 Batch Metodu..... | 32 |
| 2.5.1.1 Maksimum Kapasite Çalışması..... | 33 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2.5.1.2 | Elüsyon Çözeltisinin Seçimi | 33 |
| 2.5.1.3 | pH Etkisi | 34 |
| 2.5.1.4 | Süre Etkisi | 34 |
| 2.5.2 | Kolon Metodu | 34 |
| 2.5.2.1 | Örneğin Akış Hızı | 35 |
| 2.5.2.2 | Elüsyon Çözeltisinin Akış Hızı | 35 |
| 2.5.2.3 | Örnek Hacmi Etkisi | 35 |
| 2.5.2.4 | Seçicilik Çalışmaları | 36 |
| 2.6 | Doğal Su Örneklerinin Hazırlanması ve Saklanması | 36 |
| 3. | BULGULAR | 37 |
| 3.1 | Si-MSPA' nın Karakterizasyonu | 37 |
| 3.1.1 | FT-IR Spektrometre Spektrumları | 37 |
| 3.1.2 | X-Ray Difraktometre Desenleri | 38 |
| 3.1.3 | UV-GB Spektrometre Spektrumları | 38 |
| 3.2 | Hedeflenen Yönteminin Uygulanacağı Metal İyonlarının Belirlenmesi | 40 |
| 3.3 | Zn ⁺² ve Pb ⁺² Metal İyonlarının Lineer Aralıklarının Belirlenmesi | 40 |
| 3.4 | Maksimum Kapasite Çalışması | 43 |
| 3.5 | Elüsyon Çözeltisinin Seçimi | 45 |
| 3.6 | pH Etkisi | 46 |
| 3.7 | Süre Etkisi | 48 |
| 3.8 | Akış Hızı Etkisi | 49 |
| 3.8.1 | Zn ⁺² İyonu İçin Örneğin ve Elüsyon Çözeltisinin Akış Hızı | 50 |
| 3.8.2 | Pb ⁺² İyonu İçin Örneğin ve Elüsyon Çözeltisinin Akış Hızı | 51 |
| 3.9 | Örnek Hacminin Etkisi | 53 |
| 3.10 | Merkezi Kompozit Dizayn İle Optimum Koşulların Belirlenmesi | 54 |
| 3.11 | Yanıt Yüzey Diyagramları | 69 |
| 3.11.1 | Zn ⁺² İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yanıt Yüzey Diyagramları | 69 |
| 3.11.2 | Zn ⁺² İçin Elüsyon Parametrelerinin Yanıt Yüzey Diyagramları | 71 |
| 3.11.3 | Pb ⁺² İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yanıt Yüzey Diyagramları | 72 |
| 3.11.4 | Pb ⁺² İçin Elüsyon Parametrelerinin Yanıt Yüzey Diyagramları | 74 |
| 3.12 | Seçicilik Çalışmaları | 75 |
| 3.13 | Sertifikalı Standart Referans Madde (CRM) Uygulaması | 77 |
| 3.14 | Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme ve Tayin Sınırlarının Belirlenmesi ... | 78 |
| 3.15 | Geliştirilen Yöntem ile Doğal Su Örneklerinde Zn ⁺² ve Pb ⁺² Tayini | 79 |
| 4. | SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 81 |
| 5. | KAYNAKLAR | 87 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1: Katı faz ekstraksiyonunun adımları..... | 8 |
| Şekil 1.2: FAAS cihazının şematik gösterimi | 16 |
| Şekil 1.3: Derişime bağlı absorbands grafiği..... | 17 |
| Şekil 1.4: Lineer kalibrasyon grafiği | 24 |
| Şekil 2.1: [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin] (MSPA)..... | 31 |
| Şekil 2.2: Çalışmalarda kullanılan SPE kolonları..... | 34 |
| Şekil 3.1: Aktifleştirilmiş ve MSPA bağlı silika jele ait FT-IR spektrumları | 37 |
| Şekil 3.2: Aktifleştirilmiş silika jel ve Si-MSPA' ya ait XRD desenleri..... | 38 |
| Şekil 3.3: 200-500 nm arasında MSPA' nın aseton içerisindeki UV-GB spektrumu | 39 |
| Şekil 3.4: Modifikasyon sırasında MSPA' nın (328 nm) zamana bağlı absorbands değişim grafiği..... | 39 |
| Şekil 3.5: Zn ⁺² iyonuna ait absorbands-derişim grafiği..... | 41 |
| Şekil 3.6: Zn ⁺² iyonu için kalibrasyon grafiği | 42 |
| Şekil 3.7: Pb ⁺² iyonuna ait absorbands-derişim grafiği | 42 |
| Şekil 3.8: Pb ⁺² iyonu için kalibrasyon grafiği | 43 |
| Şekil 3.9: Zn ⁺² iyonu için maksimum kapasite çalışmasına ait % sorpsiyon grafiği | 44 |
| Şekil 3.10: Pb ⁺² iyonu için maksimum kapasite çalışmasına ait % sorpsiyon grafiği | 45 |
| Şekil 3.11: Zn ⁺² iyonu için pH - % sorpsiyon grafiği..... | 47 |
| Şekil 3.12: Pb ⁺² iyonu için pH - % sorpsiyon grafiği | 47 |
| Şekil 3.13: Zn ⁺² iyonu için süre - % sorpsiyon grafiği | 48 |
| Şekil 3.14: Pb ⁺² iyonu için süre - % sorpsiyon grafiği | 49 |
| Şekil 3.15: Örnek akış hızının Zn ⁺² iyonun sorpsiyonuna etkisi | 50 |
| Şekil 3.16: Elüsyon çözeltisinin akış hızının Zn ⁺² iyonlarının desorpsiyonuna etkisi | 51 |
| Şekil 3.17: Örnek akış hızının Pb ⁺² iyonunun sorpsiyonuna etkisi | 52 |
| Şekil 3.18: Elüsyon çözeltisinin akış hızının Pb ⁺² iyonlarının desorpsiyonuna etkisi | 53 |
| Şekil 3.19: Zn ⁺² iyonunun sorpsiyonunda pH-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı..... | 69 |
| Şekil 3.20: Zn ⁺² iyonunun sorpsiyonunda örnek hacmi-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı..... | 70 |
| Şekil 3.21: Zn ⁺² iyonunun sorpsiyonunda pH-örnek hacmi için yanıt yüzey diyagramı..... | 70 |
| Şekil 3.22: Zn ⁺² iyonunun elüsyonunda akış hızı-elüent hacmi için yanıt yüzey diyagramı..... | 71 |
| Şekil 3.23: Zn ⁺² iyonunun elüsyonunda elüent derişimi-elüent hacmi için yanıt yüzey diyagramı | 71 |
| Şekil 3.24: Zn ⁺² iyonunun elüsyonunda elüent derişimi-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı..... | 72 |
| Şekil 3.25: Pb ⁺² iyonunun sorpsiyonunda pH-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı..... | 72 |

| | |
|--|----|
| Şekil 3.26: Pb ⁺² iyonunun sorpsiyonunda akış hızı-örnek hacmi için yanıt yüzey diyagramı..... | 73 |
| Şekil 3.27: Pb ⁺² iyonunun sorpsiyonunda pH-örnek hacmi için yanıt yüzey diyagramı..... | 73 |
| Şekil 3.28: Pb ⁺² iyonunun elüsyonunda elüent hacmi-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı..... | 74 |
| Şekil 3.29: Pb ⁺² iyonunun elüsyonunda elüent derişimi-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı..... | 74 |
| Şekil 3.30: Pb ⁺² iyonunun elüsyonunda elüent derişimi-elüent hacmi için yanıt yüzey diyagramı | 75 |

TABLO LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Tablo 1.1: Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan farklı sorbentlere bağlı bazı gruplar | 10 |
| Tablo 1.2: Merkezi kompozit dizayn (MKD) tablosu..... | 19 |
| Tablo 1.3: Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan X matrisi..... | 20 |
| Tablo 2.1: FAAS cihazının çalışma şartları | 26 |
| Tablo 2.2: Stok metal çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan metal tuzları..... | 28 |
| Tablo 2.3: Kullanılan inorganik ve organik çözücüler..... | 28 |
| Tablo 2.4: Seçicilik çalışmalarında kullanılan kimyasallar | 29 |
| Tablo 2.5: Stok metal çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan tuzların miktarları ... | 29 |
| Tablo 2.6: Seçicilik çalışmalarında kullanılan iyonların hazırlanması | 30 |
| Tablo 2.7: Elüsyon için kullanılan inorganik asit çözeltilerinin hazırlanması | 30 |
| Tablo 3.1: Metal iyonlarının (12,5 µg) % sorpsiyon sonuçları | 40 |
| Tablo 3.2: Zn ⁺² ve Pb ⁺² iyonları için hazırlanan standart çözeltiler ve sinyalleri | 41 |
| Tablo 3.3: Zn ⁺² iyonu için maksimum kapasite çalışmasına ait % sorpsiyon sonuçları | 43 |
| Tablo 3.4: Pb ⁺² iyonu için maksimum kapasite çalışmasına ait % sorpsiyon sonuçları | 44 |
| Tablo 3.5: Zn ⁺² iyonlarının desorpsiyonunda kullanılan elüentlerin % elüsyon sonuçları | 45 |
| Tablo 3.6: Pb ⁺² iyonlarının desorpsiyonunda kullanılan elüentlerin % elüsyon sonuçları | 46 |
| Tablo 3.7: Zn ⁺² iyonu için pH çalışma aralığı ve % sorpsiyon sonuçları (N=3)..... | 46 |
| Tablo 3.8: Pb ⁺² iyonu için pH çalışma aralığı ve % sorpsiyon sonuçları (N=3)..... | 47 |
| Tablo 3.9: Zn ⁺² iyonu için çalışılan süre aralığı ve % sorpsiyon sonuçları (N=3).... | 48 |
| Tablo 3.10: Pb ⁺² iyonu için çalışılan süre aralığı ve % sorpsiyon sonuçları (N=3) .. | 49 |
| Tablo 3.11: Örnek akış hızının Zn ⁺² iyonun sorpsiyonuna etkisi | 50 |
| Tablo 3.12: Elüsyon çözeltilisinin akış hızının Zn ⁺² iyonlarının desorpsiyonuna etkisi | 51 |
| Tablo 3.13: Örnek akış hızının Pb ⁺² iyonunun sorpsiyonuna etkisi..... | 52 |
| Tablo 3.14: Elüsyon çözeltilisinin akış hızının Pb ⁺² iyonlarının desorpsiyonuna etkisi | 53 |
| Tablo 3.15: Zn(II) metali için örnek hacminin etkisinin incelenmesi..... | 54 |
| Tablo 3.16: Pb(II) metali için örnek hacminin etkisinin incelenmesi..... | 54 |
| Tablo 3.17: Zn ⁺² ve Pb ⁺² iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon faktörlerinin merkez değerleri..... | 55 |
| Tablo 3.18: Merkezi kompozit dizayn (MKD) tablosu..... | 55 |
| Tablo 3.19: Zn ⁺² iyonlarının sorpsiyonu için seviyelerin aldığı gerçek değerler..... | 56 |
| Tablo 3.20: Zn ⁺² metal iyonlarının elüsyonu için seviyelerin aldığı gerçek değerler..... | 56 |
| Tablo 3.21: Pb ⁺² metal iyonlarının sorpsiyonu için seviyelerin aldığı gerçek değerler..... | 56 |
| Tablo 3.22: Pb ⁺² metal iyonlarının elüsyonun için seviyelerin aldığı gerçek değerler..... | 57 |

| | |
|---|----|
| Tablo 3.23: Zn ⁺² iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için gerçek değerlerden oluşan deneysel dizayn..... | 58 |
| Tablo 3.24: Pb ⁺² iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için gerçek değerlerden oluşan deneysel dizayn..... | 59 |
| Tablo 3.25: Zn(II) metalinin sorpsiyon ve elüsyonun işlemlerine ait MKD deney sonuçları ve yanıt değerleri | 60 |
| Tablo 3.26: Pb(II) metalinin Sorpsiyon ve Elüsyon işlemlerine ait MKD deney sonuçları ve yanıt değerleri | 61 |
| Tablo 3.27: Sorpsiyon ve elüsyon için yapılan merkezi kompozit dizayn deneylerinden elde edilen <i>b</i> değerleri..... | 63 |
| Tablo 3.28: Zn ⁺² iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için oluşturulan <i>y</i> denklemleri ve her bir değişkene göre <i>y</i> denklemlerinin türevi | 64 |
| Tablo 3.29: Pb ⁺² iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için oluşturulan <i>y</i> denklemleri ve her bir değişkene göre <i>y</i> denklemlerinin türevi | 65 |
| Tablo 3.30: Zn(II) metalinin sorpsiyon parametrelerinin optimum değerleri | 66 |
| Tablo 3.31: Zn(II) metalinin elüsyon parametrelerinin optimum değerleri | 66 |
| Tablo 3.32: Pb(II) metalinin sorpsiyon parametrelerinin optimum değerleri | 66 |
| Tablo 3.33: Pb(II) metalinin elüsyon parametrelerinin optimum değerleri | 67 |
| Tablo 3.34: Zn ⁺² metal iyonu için optimum koşullarda yapılan doğrulama deneyleri | 67 |
| Tablo 3.35: Pb ⁺² metal iyonu için optimum koşullarda yapılan doğrulama deneyleri | 68 |
| Tablo 3.36: Zn ⁺² iyonlarının (0,5 ppm) sorpsiyonuna matriks iyonlarının etkisi | 76 |
| Tablo 3.37: Pb ⁺² iyonlarının (1 ppm) sorpsiyonuna matriks iyonlarının etkisi | 77 |
| Tablo 3.38: Sertifikalı standart referans madde (CRM) analiz sonuçları (N=3)..... | 77 |
| Tablo 3.39: LOD ve LOQ değerleri | 79 |
| Tablo 3.40: Geliştirilen yöntem ile doğal su örneklerinde Zn ⁺² tayini (N=3)..... | 79 |
| Tablo 3.41: Geliştirilen yöntem ile doğal su örneklerinde Pb ⁺² tayini (N=3)..... | 80 |
| Tablo 4.1: Zn ⁺² ve/veya Pb ⁺² metal iyonlarının önderiştirilmesi ve tayini için literatürde yer alan bazı çalışmalar..... | 81 |

KISALTMALAR LİSTESİ

| | | |
|---------------------------|---|--|
| SPE | : | Katı faz ekstraksiyonu |
| MSPA | : | [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin] |
| Si-MSPA | : | Modifiye silika jel |
| MKD | : | 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 |
| BSS | : | Bağlı standart sapma |

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, bilgi ve önerileriyle deneysel çalışmalarımı şekillendiren, bilimsel anlamda bir adım daha yürümemi ve hayata bakış açımı değiştirmemi sağlayan, her türlü sorunumda anne şefkatini en derinden hissettirerek yanımda olan, öğrencisi olmaktan onur ve gurur duyduğum değerli hocam Doç. Dr. Sema BAĞDAT' a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Karşılaştığım her türlü sorunda, yardım ve desteklerini benden esirgemeyen, bilgilerine her ihtiyaç duyduğumda sabır ve özveri göstererek bana yardımcı olan, birçok şeyi borçlu olduğum kıymetli abim Feyzullah TOKAY' a ve ablam Eda KÖSE BARAN' a teşekkürü bir borç bilir ve saygılarımı sunarım.

Bana analitik düşünmeyi öğreten ve hayat görüşüm haline dönüştürmemi sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU' na teşekkürü bir borç bilirim. Eğitimim boyunca ilgisini benden eksik etmeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Yasemin TURHAN' a ve Yrd. Doç. Dr. Onur TURHAN' a saygılarımı sunarım.

Karşılaştığım teknik problemleri aşmamda bana yardımcı olan ve manevi desteğini hiç esirgemeyen abim Mevlüt ALNIAÇIK' a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bana destek olan laboratuvar arkadaşlarım Betül DÖNMEZ' e, Hicran SERBEST' e, Burak ÇAKIR' a, Özgecan KULAĞİDELİKOĞLU' na ve Özge HACI' ya teşekkür ederim.

Beni yalnız bırakmayan, desteğini ve sevgisini benden hiçbir zaman esirgemeyen, hayatıma anlam katan ve birçok şeyi borçlu olduğum Şeyma SOMUNKIRANOĞLU' na sonsuz teşekkür ederim.

Her türlü desteği benden esirgemedi, bu günlere ulaşmamda en büyük payı olan canım annem Melek KOLUMAN' a, babam Ali KOLUMAN' a ve kardeşlerime teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, dostluk adına güzel şeyler paylaştığım ve paylaşmaya devam edeceğim dostlarıma, bende özel yeri olan tüm güzel insanlara teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Günümüzde sanayileşmenin ve daha modern bir yaşam sağlama amacı ile sürdürülen çalışmaların doğal sonucu olarak ortaya çıkan çevre kirlenmelerinin neden olduğu sağlık sorunları ve ekonomik kayıplar, toplum sağlığını tehdit eden en önemli sorunlardan biridir. Gıda maddelerine bulaşan kirleticiler içinde, insan sağlığını en fazla tehdit eden ve zararlı olarak bilinenler ağır metallerdir. Toksikite, derişime bağılı olarak değişim gösterir. Toksik ağır metallere en zararlı çevre kirleticileri arasında yer alırlar.

Yerkürede doğal olarak bulunan 90 element içinde 60 tanesi insan ve hayvan vücudunda bulunmaktadır. Fizyolojik faaliyetlerin devamı için gerekli olan makro elementler kalsiyum, magnezyum, potasyum ve sodyumdur. Eser düzeyde bulunan elementler ise demir, iyot, bakır, çinko, mangan, kobalt, molibden, selenyum, krom ve kalaydır. Bunların dışında nikel, flor, brom, arsenik, vanadyum, kadmiyum, baryum ve stronsiyum gibi elementlerin organizmadaki fonksiyonları ise tam olarak bilinmemektedir. Arsenik, kurşun, kadmiyum, civa gibi elementler de toksik etkili olarak bilinmektedir. Bu elementler belirli miktarlardan fazla alındıklarında sağlık üzerinde olumsuz etkileri vardır ve vücutta birikim yaparak zehirlenmelere yol açmaktadırlar. Bu elementlere toksik metal veya ağır metal adı verilir [1, 2].

Ağır metallere biyosfere volkanik faaliyetler ve insan faaliyetleri gibi kaynaklardan girmektedir. Madencilik faaliyetleri ve endüstriyel faaliyetler sonucu atmosferik kirlenme, ısıtma sistemleri, hayvan gübreleri, katı sıvı atıkların tarımda kullanımı, pestisit kullanımı gibi etkenlerle ağır metal kirliliği suda ve çevrede oluşmaktadır.

Yeryüzünde toksik metal bileşikleri, nehir, yağmur ve kar sularıyla deniz, gölet ve baraj gibi yeryüzü sularına ulaşır. Bunun yanında, yağmur ve kar sularıyla topraktan eser düzeyde yer altı sularına da karışabilir. Bu nedenle bazı yer altı suları da çeşitli toksik metallere ihtiva edebilir. İçme suları da bu kaynaklardan temin edilebildiğinden çeşitli toksik metallere içerebilirler.

Su yeryüzünde hayatın her alanında en bol bulunan ve en çok kullanılan kaynaktır. İnsan popülasyonunun artması ile kirlilik içeren sular doğada arttığı gibi, temiz su ihtiyacı da artmaktadır. Suda neden oldukları etkilere göre pek çok kirlenici madde tipi vardır. Genel olarak bunları organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayırabiliriz. İnorganik kirliliklerin bir çeşidi ağır metal kirliliğidir.

Eser düzeyde ağır elementlerin miktarlarının belirlenmesinde birçok tayin tekniği ve yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin uygulanmasında, cihazdan, analit özelliklerinden ve yöntemden kaynaklanan birçok analitik problem vardır. Aletli tekniklerde kullanılan kalibrasyon standartları, mümkün olduğunca örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun hazırlanmalıdır. Eser ağır metal tayinlerinde karşılaşılabilecek problemleri çözmek ve daha iyi sonuç almak için tayin öncesi eser element ile matrisin birbirinden ayrılması ve derişiminin artırılması (önderiştirme) gerekebilir. Eser metallerin derişiminin artırılması son çözümlerde yapılır, bu işlemlere de genel olarak “önderiştirme” denir. Eser metal tayinlerinde karşılaşılan sorunların giderilmesinde en çok kullanılan yöntemler ayırma ve önderiştirmedir.

Bağıl olarak daha az organik çözücü kullanılması, hızlı olması, büyük hacimli çözümlerle çalışma olanağı sunması, yüksek önderiştirme faktörü sağlaması, ucuz ve basit olması, yüksek geri kazanım ve örnek başına çok az miktarda katı faz gerektirmesi sebebiyle katı faz ekstraksiyon yöntemleri daha yaygındır. Üstelik akışa enjeksiyonlu sistemlerle katı faz ekstraksiyonunun daha kolay kombine edilebilmesi diğer yöntemlere üstünlük sağlamaktadır.

Katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile eser metal iyonlarının önderiştirme çalışmalarında, kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında aktif karbon, Amberlite XAD reçineleri, Ambersorb 563 ve 572 reçineleri, silika jel, C-18, C-60 ve C-70 gibi birçok sorbent kolon dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu katı fazların temel özellikleri arasında geniş yüzey alanına sahip olmaları, safsızlık içermemeleri, gözenekli (poröz) yapıda olmaları gibi özellikler sayılabilir. Katı faz üzerinde tutulan analitler uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir ve analiti içeren elüsyon çözeltisi uygun analitik teknikle tayin edilmektedir.

Eser analizde önemli bir araştırma alanı, SPE' de kullanılan yeni sorbentlerin kullanılabilme alanlarının araştırılmasıdır. Bu konuyla ilgili olarak son yıllarda özellikle silika jelin yeni sorbent olarak kullanılması dikkat çekmektedir.

Eser element tayininde, Schiff bazlarının fiziksel veya kimyasal olarak silika jele bağlanması ile elde edilmiş yeni sorbentlerle ilgili çeşitli analitik araştırmalar mevcuttur. Çünkü çeşitli organik ve inorganik maddelerin kullanımı metallerin basit ve ucuz olarak tayinine imkan tanır. Bu bileşiklerin, eser miktarda metal iyonlarının önderiştirilmesinde veya ayrılmasında kullanıldığı birçok çalışmaya rastlanmıştır [3].

Eser metal iyonlarının tayininde ayırma ve önderiştirilmesinde oldukça etkin olarak kullanılan yöntemler; buharlaştırma, birlikte çöktürme, elektrokimyasal biriktirme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu gibi yöntemlerdir.

1.1 Ayırma/Önderiştirme Yöntemleri

1.1.1 Buharlaştırma

Buharlaştırma yöntemi eser elementlerin önderiştirilmesinde yaygın olarak kullanılan en basit yöntemlerden biridir. Genellikle ya eser elementler buharlaştırılır, matriks buharlaştırılmaz veya matriks buharlaştırılır eser element buharlaştırılmaz. Bu amaçla analiz edilecek çözeltinin fizikokimyasal özelliklerinden yararlanılır. Çözeltideki uçucu bileşenler; destilasyon, buharlaştırma, gaz faza alma veya süblimleşme işlemleri ile ayrılabilir.

Eser elementlerin buharlaştırılmasında genellikle kimyasal reaksiyonlar, ısıtma ve gaz kabarcıklarının yardımı ile örnek çözeltisindeki eser elementler buharlaştırılarak matriks elementleri çözeltide bırakılır [4]. Buharlaşan bileşikler ya uygun bir çözeltide absorplanır veya soğuk bir yüzeyde yoğunlaştırılır. Çözeltiden matriksin buharlaştırılması için örnek çözeltisi basit olarak bir beher, kapsül veya krozede çözücü ve matriks elementlerinin uçurulması için ısıtılır.

1.1.2 Birlikte Çöktürme

Bu yöntem, sıvı fazda çözünen maddelerin, oluşturulan çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları biçiminde tanımlanabilir. Mekanizması; hapsetme, sürüklenme, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyon ile açıklanabilir. Birlikte çöktürme, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman tercih edilmeyen ancak eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde tercih edilen bir yöntemdir.

Geleneksel çöktürme yöntemleriyle bir sulu çözeltide 1 mg/L' den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi zor veya mümkün değildir. Birlikte çöktürme yöntemi, istenilen elementin çok düşük konsantrasyonda olmasından dolayı çöktürülemediği durumlarda kullanılır. Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltide bulunan eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan, miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli bir çökelek üzerinde çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır [5, 6].

1.1.3 Elektrokimyasal Önderiştirme

Önderiştirme amacıyla kullanılan yöntem çok etkili bir ayırım ve zenginleştirme sağlamalıdır. Analiz çözeltisi içerisindeki metal iyonları önderiştirme işlemi süresince matriksten ayrılır ve elektrot üzerinde birikir. Elektrot üzerinde biriken metalin elektrottan çözünerek ayrılması ve analitik sinyalinin ölçülmesi işlemlerini içerir [7].

Metal iyonlarının elektrokimyasal önderiştirilmesi, elektrolit ve numunenin bileşimine, şekline ve elektroliz hücreğine bağlıdır. Ayrıca ortamda bulunan oksijen, yüzey aktif maddeler ve inert tuzlar yöntemin analitik performansını sınırlandırır.

1.1.4 İyon Değişirme

İyon değişirme ile yapılan zenginleştirmede, katı maddenin yapısında bulunan iyonlar, çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla yer değiştirirler. İyon değişirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler iyon değiştirici reçinelerden

geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir.

Bu yöntemde matriks bileşenlerinin dağılma katsayısının küçük, eser elementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların ilgisi ve uygun elüent bulunması dikkate alınmalıdır [8].

1.1.5 Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutulan katı taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümmlenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay yani, adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa, bu olaya da sorpsiyon denir.

Adsorpsiyon yöntemi, metal tayinleri için oldukça fazla kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara yüzey üzerinde metalin birikmesi ve derişiminin artması olarak ifade edilebilir.

Bu yöntemde analit uygun bir reaktifle uygun bir bileşik haline dönüştürülür ve katı bir madde üzerine tutunması sağlanır. Adsorpsiyona dayalı önderiştirme işlemlerinde özellikle aktif karbon, killer, iyon değiştirici reçineler, silika jel, alümina, bitkisel ve hayvansal kökenli atık maddeler, naftalin ve üzerine çeşitli şelat yapıcı maddeler tutturulmuş çeşitli destek maddeler adsorban olarak kullanılmaktadır [9].

1.1.6 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında çözünenin dağılması esasına dayanır. Sulu bir çözeltideki metaller organik bir çözücü (eter,

MIBK, CCl₄, kloroform, vb.) içerisine alınır. Bu işlem inorganik eser maddelerin analizlerinde genellikle çok kullanılır.

Kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskisi olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, organik bileşik ve metal iyonlarının saflaştırılmasında ve değiştirilmesinde kullanılan en etkili metotlardan birisidir [6–8]. Ayırma birbiriyle karışmayan iki sıvı faz içinde element veya bileşiklerin çözünürlüklerinin farklılığı esasına dayanır. Genellikle fazlardan biri su, diğer faz ise su ile karışmayan organik bir çözücüdür. Basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yere sahip olan bu yöntem, özellikle çözüldüden analizlerin yapıldığı AAS ölçüm tekniği ile metal tayinlerinde kullanılır [11].

1.1.7 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Günümüzde analitik ayırmalarda, analizin doğruluğu, duyarlılığı, seçiciliği gibi parametreler çok önem kazanmıştır. Numune çok bileşenli ve karmaşık olduğunda, sıklıkla tercih edilen ayırma yöntemi ise katı faz ekstraksiyonudur. SPE'nin temel prensibi, sulu faz içinde bulunan analitlerin katı faz üzerinde tutunmasıdır. SPE, başta sıvı-sıvı ekstraksiyonu olmak üzere, diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında basit, ucuz, hızlı ve yüksek önderiştirme faktörü gibi bazı avantajlara sahiptir.

Prensip olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonuna benzer olan SPE' de fazlardan biri katı, diğeri sıvıdır. SPE, katı ve sıvı olan bu fazlar arasındaki etkileşime dayanır. Tayini yapılacak madde molekülleri ile sabit fazdaki etkin gruplar arasındaki etkileşimler ile ayrılma gerçekleşir. Bu uygulama yöntemi, örnek içinde bulunan analit iyonlarının katı faz üzerinde tutunması ile ayırma ve önderiştirme imkanı sağlar. Yöntem, genellikle sıvı veya çözelti halindeki örneğin, analitleri tutan bir katı içeren bir kolon, kartuş ya da diskten geçirilmesi şeklinde uygulanır. Örneğin tamamı katı fazdan geçirildikten sonra, analitler uygun bir çözücü kullanılarak elue edilir. 1970'lerin ortasına kadar sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif bir yöntem olarak gelişmiştir olan SPE yöntemi son yıllarda daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [13, 14].

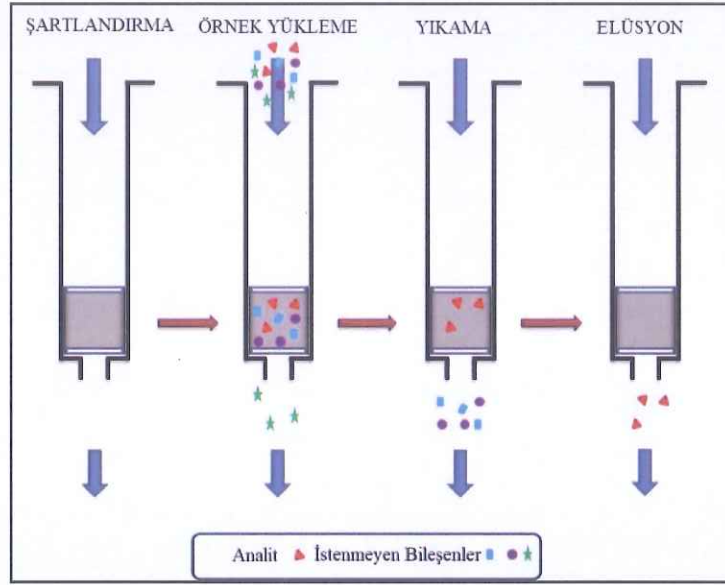
1.2 Katı Faz Ekstraksiyonun Prensibi

Analiz öncesi yapılması gereken örnek hazırlama işlemleri, çoğu zaman zor, pahalı ve zaman alıcıdır. Yıllardan beri en sık kullanılan örnek hazırlama yöntemi olan sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlar, fazla miktarda saf ve pahalı çözücü harcanması, ekstraksiyon sırasında emülsiyon fazı oluşması, gerekli saflığa sahip olmayan ekstraktların elde edilebilmesi ve sonrasında çözücülerin yeterince uzaklaştırılmaması olarak sıralanabilir. Dolayısı ile duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlara neden olabilmektedir. Bu nedenle kimyasal analiz yapan kişiler her zaman daha pratik ve basit yöntem arayışı içindedirler.

Örnek hazırlama işleminin basitleştirilmesi, zaman kaybının önlenmesi ve analiz maliyetinin azaltılması amacıyla, 1970'li yılların ortalarında klasik metotlara alternatif olarak yeni bir teknik olan SPE metodu kullanılmaya başlanmıştır [15, 16]. Günümüzde en etkili örnek hazırlama yöntemlerinden olan SPE, özellikle ilaç analizlerinde en fazla kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir [17, 18].

SPE metodunda maddelerin birbirinden ayrılması, tayini yapılacak tür ile tutucu madde üzerindeki (sorbent üzerindeki) etkin grupları arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanır. Tayini yapılacak tür, sorbent üzerindeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol bağları ile bağlanır.

SPE, şartlandırma, örneğin uygulanması, yıkama ve elüsyon şeklinde Şekil 1.1' de de görülen dört adım üzerinden tamamlanır.



Şekil 1.1: Katı faz ekstraksiyonunun adımları

1. Şartlandırma: kolondan uygun çözelti geçirilerek, sorbentin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır. Polar olmayan sorbentler, suyla karışabilen metanol, tetrahidrofuran, izopropanol gibi polar çözücülerle, polar sorbentler ise polar olmayan çözücülerle şartlandırılmaktadır.

2. Örneğin yüklenmesi: Uygun koşullarda tayini yapılacak analitin katı faza (sorbente) tutunması adımıdır. Örneğin kolondan geçirilmesi sonucu analit ile sorbent arasında bir etkileşim gerçekleşecektir. Bu etkileşim sayesinde analit sorbent yüzeyine tutunacaktır ve tutunmayan diğer bileşenler örnek çözeltisi ile kolondan ayrılacaktır.

3. Yıkama: Belirlenen yıkama çözeltisinin analit ile herhangi bir etkileşime girmemesi gerekir. Uygun yıkama çözeltisi kolondan geçirilerek, katı fazda tutunmayan türler giderilir. Analitin sorbent ile etkileşimi sayesinde, sorbent yüzeyinde yalnızca analitin kalması sağlanır.

4. Elüsyon: Son adım da ise, uygun bir elüsyon çözeltisi kullanılarak, analitin katı fazdan sıyrılarak alınması adımıdır. Elüsyon için seçilen çözügen veya çözügen karışımının analite karşı yüksek ilgiye sahip olması gerekir. Analitin, elüsyon çözeltisi ile toplanmasının ardından uygun bir teknik kullanılarak tayin işlemi yapılır.

1.2.1 Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları

SPE metodunun diğer örnek hazırlama yöntemlerine, özellikle sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre daha fazla tercih edilmesinin nedenleri ve önemli avantajları şu şekilde özetlenebilir:

- SPE metodu klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre daha hızlı sonuç verir ve bu nedenle örnek hazırlama süresi oldukça kısadır [19].
- SPE, çok pratik ve bütün laboratuvarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir yöntemdir [20, 21].
- Bu yöntemde çözücü ve diğer kimyasal maddeler daha az kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir.
- Uygun katı fazlar seçildiği takdirde, geri kazanım oranı yüksek ayırmalar yapılabilir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanımlar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir [19, 21].
- Yüksek doğrulukta sonuç alınabilir [22].
- Düşük miktarda örnek işlendiğinden sıvı-sıvı ekstraksiyondaki gibi emülsiyon oluşma problemi yoktur [19].
- SPE yönteminde en az düzeyde buharlaşmaya ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir [19, 21].
- Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır ve ayrıca daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenli bir metottur. Ayrıca çevreyi kirletme riski daha düşüktür [20, 21].
- Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde tayinine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir [19, 20, 22].

1.2.2 Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Sorbentler

Katı faz ekstraksiyon metodu için, önderiştirme/ayırma işleminde kullanılan sorbent büyük önem taşımaktadır.

Katı faz ekstraksiyonunda sorpsiyon olayı önemli bir yer tutmakta ancak buna eşlik eden başka faktörler de bulunmaktadır. Gözlenen sorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında sorbentin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Katılar, metaller, plastikler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Sorpsiyon gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silika jeller ve özel polimerlerdir. Tablo 1.1’ de katı faz ekstraksiyon yönteminde kullanılan bazı sorbentlerin kimyasal yapıları verilmiştir.

Tablo 1.1: Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan farklı sorbentlere bağlı bazı gruplar

| Gruplar | Formülü |
|------------------------|--|
| Silika jel | SiOH |
| Alumina | Al ₂ O ₃ |
| Florisil | MgSiO ₃ |
| Oktadesil (C18) | (CH ₂) ₁₇ CH ₃ |
| Oktil (C8) | (CH ₂) ₇ CH ₃ |
| Etil (C2) | CH ₂ CH ₃ |
| Siyano | CN |
| Fenil | C ₆ H ₅ |
| Sikloheksil | C ₆ H ₁₁ |
| Amino | NH ₂ |
| Diol | COHCOH |
| Kuartern amin | N ⁺ |
| Aromatik sülfonik asit | C ₆ HSO ₃ H |
| Karboksilik asit | COOH |

Eser metal iyonlarının SPE ile zenginleştirilmesi çalışmalarında kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında silika jel [23, 24], C-18 [25], naftalin [26], aktif karbon [27], Amberlite XAD türü reçineler [1, 28] yer almaktadır.

1.2.2.1 Katı Faz Ekstraksiyonunda Silika Jel Kullanımı

En yaygın karşılaşılan SPE absorbanlarından biri silika jeldir. Silika jelin içyapısını siloksan bağları (silisyum-oksijen-silisyum bağları; Si-O-Si) oluştururken, yüzeyinde ise jelleşme esnasında kondenzasyon reaksiyonuna katılmamış olan hidroksil grupları (Si-OH) bulunmaktadır. Yüzeydeki bu hidroksil grupları silanol grubu olarak adlandırılmaktadır. Silika jelin yüzey kimyası ve reaktivitesi esas olarak bu yüzey hidroksil gruplarına bağlıdır. Silikanın yüzeyi bu hidroksil gruplarından dolayı polardır. Diğer taraftan silika jel, bu silanol gruplarının silan bileşikleri ile reaksiyonu sonucu kimyasal olarak modifiye edilebilir. Silika jelin yüzeyinde birden fazla türde silanol grubu, kuvvetli ve zayıf bağlı su molekülleri bulunmaktadır.

Silika jel yüzeyi hem fiziksel olarak hem de kimyasal olarak modifiye edilebilir. Organik veya inorganik moleküller ile modifiye edilmiş silika jel kullanılarak SPE uygulamaları yapmak mümkündür. Silika yüksek derecede polardır ve suyla çok iyi ıslanır. Higroskopik özelliğinden dolayı nem tutucu veya giderici olarak kullanılır. Modifikasyonla adsorpsiyon özellikleri değişir; yeni yüzeyin mekanik dayanıklılığı artar ve suda çözünürlüğü azaltılır. Bu sayede analitik uygulamalardaki verimlilik, duyarlılık ve seçicilik gibi özellikler de artar [29].

SPE' de, silika jelin yüzeyini modifikasyonunda Schiff bazı kullanımı son yıllarda önemli bir araştırma alanı olmuştur. Analite spesifik, hızlı, basit ve ucuz tayin yapabilme imkanı tanıdığından bir çok çalışmada, silika jelin, Schiff bazı kullanılarak modifiye edildiği gözlenmiştir [29-32].

1.3 Schiff Bazları ve Özellikleri

İlk olarak 1869 yılında Alman Kimyacı H.Schiff tarafından hazırlanmalarından dolayı Schiff bazı adıyla anılmaktadırlar. Schiff bazlarının bilimsel alanda ilk kullanılmaları 1932 yılında başladığı ve özellikle 2-hidroksi benzaldehitten hazırlanan Schiff bazları ile çeşitli renklerde onlarca sentezlenen kompleksler Schiff bazlarını koordinasyon kimyası alanına dahil olduğu rapor edilmiştir [33]. 1932 yılından sonra Schiff bazları anorganik kimyanın daha doğrusu koordinasyon kimyasının vazgeçilmez bir grubu haline gelmiştir. Özellikle II. Dünya

Savaşı'ndan sonra Schiff bazları tabanlı yüzlerce patentli pigment boya ortaya çıkmıştır. Fakat endüstriyel olarak 1950-1980 yılları arasında Schiff bazları çok fazla kullanım alanı bulamamış, daha çok bilimsel araştırmalarda kullanılmışlardır.

1980 sonrasında Schiff bazları ve onların kompleksleri tıpta, sensör üretiminde, sıvı kristal üretiminde, HPLC cihazları gibi ileri teknoloji ürünlerinde boya endüstrisinde, elektronik materyallerde, ilaç sanayinde ve plastik sanayinde oldukça fazla kullanılmakta ve bu konuda araştırmalar devam etmektedir [28, 29]. Schiff bazlarının polimerleştirilmesiyle de bu alan daha da artmaktadır; katı halde pillerde, anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide, katyon değiştirici reçinelerde, yanmaz malzemelerde, yapay diş yapımında, metal seçici absorban yapımında, nükleer kimyada (su kirliliğinin kontrolünde) da yerlerini almışlardır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemleri giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılmaları üzerinde araştırmalar devam etmektedir [36].

Endüstride kullanılan birçok katalizör de esas itibariyle koordinasyon bileşiğidir. Ayrıca pek çok metabolik olayda C=N çift bağı yani Schiff bazı oluşumu söz konusudur [37].

Salisilaldehitin türevleri kullanılarak sentezlenen Schiff bazları, geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks bileşikler oluştururlar. Bu özelliği ile Schiff bazları iyon seçici elektrot yapımında kullanıldığı gözlenmiştir [38]. Metal komplekslerinin canlı organizmalardaki etkinliğinin tespit edilmesi de çalışmaların artmasına sebep olmuştur [37]. Bu yüzden Schiff bazları ve komplekslerinin yapılarının aydınlatılması daha önemli hale gelmiştir.

Koordinasyon kimyası literatürlerinde de Schiff bazlarına çok sık rastlanır. Koordinasyon kimyası yayınlarının hemen hemen hepsinde bir Schiff bazı çalışmasına rastlanmaktadır. Schiff bazları son derece ilginç bileşikler olup, geometrik izomeri gösterirler ve kolaylıkla indirgenirler. Ancak buna karşın kolayca yükseltgenemezler ve geometrik yapılarına bağlı olarak son derece kuvvetli ligandlardır.

Metal tayinleri için, Schiff bazlarının metaller ile iyi kompleks yapma özelliğinden yararlanılarak bir çok çalışma yapılmıştır. [39, 40] Yapılan çalışmalar

incelendiğinde, ağır metallerin tayini için farklı özelliklerde Schiff bazları kullanıldığı görülmüştür. Schiff bazları her metal için farklı kompleksleşme özelliğine sahiptir. Bu özelliği sayesinde bazı metallerin analizine seçicilik kazandırabilir [41, 42]. Böylece Schiff bazlarının metal analizlerinde kullanımının önemini de anlaşılmaktadır.

Schiff bazlarının metallerle kompleks yapma özelliği, SPE yöntemi için de önemli bir araştırma alanı olmuştur. Silika jelin bir Schiff bazı kullanılarak modifiye edilmesi sonucunda elde edilen modifiye silika jeller çeşitli metal tayinlerinde kullanılmıştır [43, 44].

1.4 Literatür Özeti

Schiff baz kimyası, kimya literatüründe hala artan bir ilgi paylaşım alanıdır. Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri çok farklı amaçlar için kullanılabilir özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu ligandlar metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturabilir ve özel metal iyonları için seçici yeni sistemler tasarlamada fırsat sağlayabilir. Bu ligandların çeşitli geçiş metalleri ile verdikleri komplekslerin, antibakteriyel, antiviral, antimikrobiyal, antifungal ve anti-tümör aktivite gibi biyolojik açıdan önemli özelliklere sahip olduğu literatürde rapor edilmiştir [3, 45]. Koordinasyon kimyasının gelişmesinde oldukça etkili olan Schiff bazlarının kullanım alanı oldukça geniştir ve kompleks bileşiklere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Literatür incelendiğinde, Schiff bazları ile ilgili birçok çalışma yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmalarda elde edilen Schiff bazlarının çeşitli metaller ile komplekslerinin yapısal incelemesi ve çeşitli uygulama alanları rapor edilmiştir. Schiff bazları geçiş metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturabildiği gibi, polimerik membranların iyon taşıyıcıları olarak görev yapabilirler. Köse Baran, [N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin] Schiff bazını kullanarak zeytinyağı örneklerinde, metal miktarlarının tayini için bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntem ile yağ bozundurma işlemi uygulanmadan ekstraksiyon ile bazı metal iyonlarının tayin edildiği gözlenmiştir [46].

Kocjan ve grubu, metal iyonlarının önderiştirilmesi, izolasyonu ve ayrılmasında bazı şelatlar ile modifiye edilmiş silika jelin kullanıldığını belirtmiştir

[47]. Schiff bazları ve metallere kompleks yapan birçok ligand kullanılarak metallere önderiştirilmesinde ve ayrılmasında katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle çalışılmıştır. Katı faz ekstraksiyonun, metal iyonlarının önderiştirilmesinde ve tayininde birçok avantajı olduğundan analizciler tarafından kullanılan önemli yöntemler arasında yer almaktadır.

Katı faz ekstraksiyonun, uzun zamandan bu yana bilindiği ve kullanıldığı, ancak gerçek anlamda sadece 1970'li yıllarda bilimsel bir teknik olarak değerlendirilmeye başlandığı rapor edilmiştir [48]. Fan ve arkadaşları çalışmalarında, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme ve iyon değişimi gibi geleneksel ayırma ve önderiştirme yöntemlerinde sağlığa zararlı olan ve çeşitli çevre sorunlarına neden olan yüksek saflıktaki organik çözücüler gerektiğini rapor etmişlerdir. Katı faz ekstraksiyonunun, yüksek zenginleşme faktörü, güvenlik ve daha az reaktif kullanımı nedeniyle ucuzluk gibi avantajlarının olduğu bilinmektedir. İlaç, klinik, çevre ve gıda kimyasında, analize hazırlanan örneklerde safsızlıkların ve matriksten kaynaklı girişimlerin giderilmesinde de katı faz ekstraksiyonu rutin olarak uygulanmaktadır [49]. Çalışmada, metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi, karıştırma zamanı ve akış hızı gibi parametreleri incelemişlerdir. Fan ve arkadaşları, katı faz ekstraksiyonu ile musluk suyu ve deniz suyu gibi çeşitli su örneklerinde cıva(II) iyonunun ayrılmasını ve önderiştirmesini çalışmıştır. Asidik ortamda, 20 µg Hg(II) içeren 20 mL çözeltiyi 0,7 mL/dak. akış hızı ile kolondan geçirmiş, ve 0,8 mol/L HClO₄ ile 0,3 mL/dak. akış hızında elüe ederek spektrofotometre ile tayin etmişlerdir. Geri kazanım ve önderiştirme için sonuçlar incelediğinde 20 µg Hg(II) içeren 20 mL çözeltide geri kazanımın %100, önderiştirme faktörünün ise 333 olduğunu rapor etmişlerdir [49].

Literatür incelendiğinde, çeşitli ligandlar kullanılarak birçok eser element önderiştirmesi yapıldığı gözlenmiştir ve birçok araştırmacı tarafından sonuçlar rapor edilmiştir. Aksuner ve arkadaşları çeşme suyu ve çay örneklerinde Cu(II) iyonu tayini yapabilmek için yeni bir sensör geliştirmişlerdir. Bu sensörü polivinil klorür membranı üzerine 4-(1-fenil-1-metilsiklobütan-3-yl)-2-(2-hidroksi-5-bromobenziliden)aminotiyazol ligandını modifiye ederek hazırladıklarını ve analizlerde kullandıklarını belirtmişlerdir [50]. Yapılan çalışmalar daha detaylı incelendiğinde, ligandlar silika jel ve C₁₈ gibi farklı katı destekler üzerine değişik

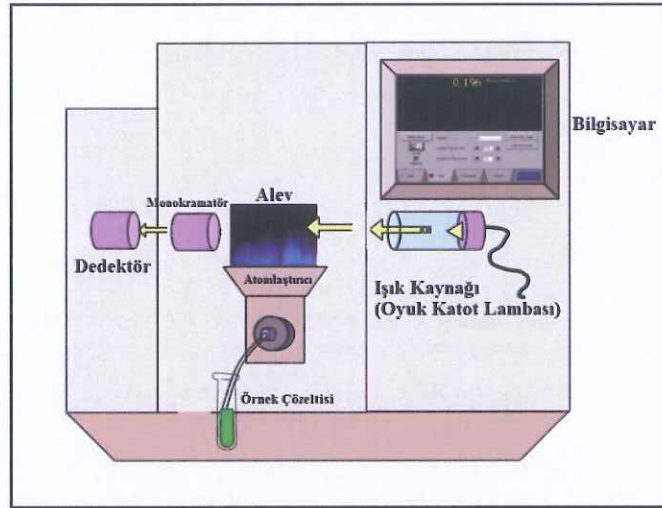
yöntemlerle modifiye edilerek önderiştirme amaçlı kullanıldığı görülmektedir [51–56]. Yapılan çalışmalarda özel tasarlanan membran diskler veya kartuşlar da kullanıldığı belirtilmiştir [57, 58]. Pourreza ve arkadaşları, FAAS ile nikel ve kobaltın önderiştirilmesinde, yeni bir adsorban olarak silika jel üzerine modifiye edilmiş polietilen glikolü kullandıklarını belirtmişlerdir. Çalışmalarında elüsyon parametreleri, adsorbent miktarının etkisi, adsorbentin yeniden kullanılabilirliği ve kararlılığı, örnek akış hızı ve örnek hacminin etkisi gibi değişkenlerin incelendiği görülmüştür. Geliştirdikleri yöntemi kullanarak siyah çay, pirinç ve susam örneklerinde kobalt(II) ve nikel(II) iyonlarını FAAS ile tayin ederek sonuçları rapor halinde sunmuşlardır [59]. Sadeghi ve arkadaşları, katı faz ekstraksiyonu için silika jeli mureksit ile modifiye ederek yeraltı suları ve deniz sularında uranyum(VI) iyonu önderiştirmesi ve tayini yapmışlardır. Çalışmalarında, yabancı iyon etkisi, zaman etkisi, sorbent miktarı ve örnek hacminin etkisi, sorbent kapasitesi ve pH etkisi gibi parametreleri incelemişlerdir ve rapor etmişlerdir [60]. Xie ve arkadaşlarının, gallik asit ile modifiye ettikleri silika jeli kullanarak kurşun(II), bakır(II), kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarını SPE ile önderiştirip, FAAS ile tayin ettiği gözlenmiştir. Bu çalışmada, ölçüm için lineer aralık Pb(II), Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) için sırasıyla 1,0-5,0; 0,4-2,6; 0,2-1,0 ve 1,0-5,0 µg/mL olarak bulunmuştur. Pb(II), Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) için sırasıyla tayin sınırlarını 1,08; 1,23; 0,87; 1,26 µg/mL, gözlenebilir sınırlarını da 0,58; 0,86; 0,65 ve 0,92 µg/mL olarak belirledikleri gözlenmiştir. Yöntem validasyonu için bir nehir sediment referans materyali (GBW 08301, China) kullanıldığı rapor edilmektedir. Önerdikleri yeni yöntemle bulunan sonuçları teorik değerleri ile karşılaştırdıklarında, % bağıl hatanın Pb(II), Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) için sırasıyla 8,9; 10,4; 11,8 ve 7,8 olarak bulunduğu rapor edilmektedir [61].

1.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann eşitliği ile verilir.

Absorpsiyon işleminde atom düşük bir enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılır. Atomların dönme ve titreşim düzeyleri olmadığı için ve bütün elektronik geçişleri temel düzeyde olduğu için atomik absorpsiyon spektrumları sadece birkaç dar çizgiden (hat spektrumu) ibarettir.

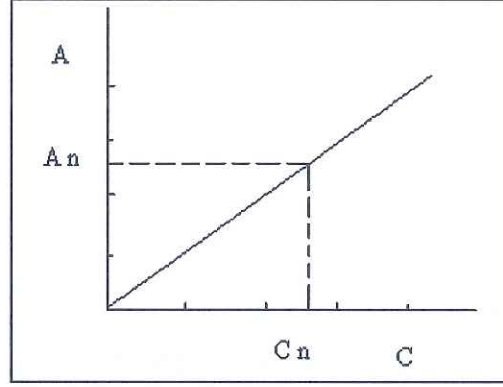
Atomik soğurum spektrumun ilk temel prensipleri 1860' dan önce atılmıştır. Daha sonra Walsh ve arkadaşları tarafından ilk olarak ortaya kondu ve 1955 yılından sonra geliştirilerek modern bir alet haline getirildi. 1960 yılında ise ticari bir cihaz olarak piyasaya sürülmüş ve laboratuvarlarda birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Sulu çözeltilerdeki metallerin tayini için kullanılan tekniklerin yerini almıştır [4].



Şekil 1.2: FAAS cihazının şematik gösterimi

Şekil 1.2' de şematik olarak gösterilen alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), özellikle eser metallerin tayininde kullanılan bir tekniktir. Atomik absorpsiyon spektrometre (AAS) ile 60-70 kadar eser düzeydeki metallerin miktarları tayin edilebilmektedir. AAS örneklerdeki toplam metal miktarı ile ilgilenir. Yöntemin en önemli avantajlarından birisi, tayinlerin diğer elementlerin varlığında da yapılabilmesidir. Bu da, örnekteki analiti diğer elementlerden ayırmayı gereksiz kılmaktadır. Analiti ayırma zorunluluğunun olmaması büyük zaman kazandırmaktadır ve yöntem birçok hata kaynağını gidermektedir.

AAS ile nicel analiz Lambert-Beer yasasına ($A = \epsilon.b.c$) dayanır, yani optik hücreye gelen ışın şiddetinin (I_0), ortamdaki ışın şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanan absorptans (A), ilgililenen elementin derişimiyle ve ışın yolunun uzunluğuyla doğru orantılıdır [62, 63].



Şekil 1.3: Derişime bağı absorptans grafiğı

Bir elementin atomik absorpsiyon spektrometresiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir. Ancak FAAS' nin duyarlılığı yukarıda bahsedilen atomik spektroskopik tekniklere göre nispeten daha kötüdür.

Atomik absorpsiyon spektrometresi eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Cihazın kullanımı pek çok cihaza göre daha kolaydır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağıdır. Genellikle bu düzey alevde $\mu\text{g/mL}$, grafit fırında ise ng/mL 'dir. Bu gözlenebilme düzeyi, toprak, sediment ve kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir.

1.6 Kemometri

Kemometri, istatistik ve matematiksel yöntemler ile bilgisayar yazılımları kullanılarak kimyasal metotlarla elde edilen çok değişkenli verilerin analizidir. Kemometri, kimyasal verilerin analizinde maksimum kimyasal bilgiyi minimum sayıda deney yaparak elde etmemizi sağlayan bir kimya dalıdır. Kemometrinin temel uygulama alanlarından biri analitik kimyadır. Analitik kimya, kemometrik yöntem uygulamalarının gelişmesine önemli ölçüde katkı sağlamıştır [64].

Kemometrik yöntemler, kimyasal verilere etki eden parametreleri, parametrelerin etkisinin ne ölçüde olduğunu ve parametreler arasındaki etkileşimi belirlemek amaçlı geliştirilmiştir. Verilerin kemometrik yöntemlerle analizinde MATLAB, VISUAL BASIC, C++ ve Design Expert gibi bilgisayar programları kullanılmaktadır.

Bir kimyasal analizde optimum koşulların belirlenebilmesi için deneysel dizaynlar oluşturulur. Bu dizaynlar deneysel çalışmaların planlı bir şekilde, zaman kaybı olmadan ve yeterli sayıda deneme yapılarak sonuçlanmasını sağlarlar [65].

Deneysel dizayn da sık sık karşılaşılabilecek terimlerden bazıları faktör, yanıt ve seviyedir. Deneyin sonucunu etkileyen deneysel değişkenler faktör, deneyden elde edilen sonuç yanıt, faktörlerin aldığı değerler seviye olarak ifade edilir.

Merkezi kompozit dizayn (MKD), full faktöriyel veya fraksiyonel faktöriyel ve star dizaynın kombinasyonu şeklindedir. Deney sayısı aşağıdaki formülle belirlenir:

$$\text{Deney sayısı} = 2^k + 2k + 1 \quad (k=\text{faktör sayısı}) \quad (1.1)$$

2^k full faktöriyel veya fraksiyonel faktöriyel dizayndaki deney sayısını, $2k$ star dizayn deney sayısını ve 1 ' de orta seviyedeki deney sayısını belirtmektedir [66].

Merkezi kompozit dizayn yöntemiyle;

- Faktörlerin etkisi incelenebilir,
- Faktörler arasındaki etkileşim incelenebilir,
- Tekrarlanan deneyler ile deneysel hatanın olup olmadığı anlaşılabilir,

- Optimum koşullar belirlenebilir.

Merkezi kompozit dizaynda, deneysel hataların saptanabilmesi için orta seviyede 5 tekrar deneyi yapılır. Deneysel dizayn tablosu oluşturulurken kodlanmış değerler kullanılır. 2^k daki seviyeler (-1) ve (+1) , $2k$ dakiler $\pm\alpha$ ve 1'deki seviye (0) olarak alınır. Merkezi kompozit dizaynda, dairesel star değerler (α) aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

3 faktör için star değerleri;

Dairesel dizaynda; $\alpha = \pm 1,682$ ' dir. (Star seviyelerinde faktörlerin aldığı kod değerleri için $\alpha = \pm \sqrt[4]{2^k}$)

Star değerler, çalışma aralığındaki alt ve üst sınırları belirtmektedir. Star seviyelerinde faktörlerin aldığı değerler aşağıdaki formülle hesaplanır:

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

Star seviyelerinde faktörlerin aldığı değerler elde edilir ve MKD tablosu oluşturulur.

Tablo 1.2: Merkezi kompozit dizayn (MKD) tablosu

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

MKD yönteminde her bir deney için değiştirilecek parametrelerin tespitinde matematiksel bir matris oluşturulur. Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan matris Tablo 1.3' de verilmektedir.

Tablo 1.3: Değişkenler ve çalışma aralığındaki değerlerin kodlanmasıyla oluşturulan X matrisi

| Deney | X ₀ | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₁₁ | X ₂₂ | X ₃₃ | X ₁₂ | X ₁₃ | X ₂₃ |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 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 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 1 | -1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 1 | 1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 1 | 0 | -1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | 1 | 0 | 1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | 1 | 0 | 0 | -1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 1 | 0 | 0 | 1,682 | 0 | 0 | 2,829 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 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 |

Tablo 1.3' deki X matrisinin oluşturulmasından sonra bilgisayar yardımı ile yapılması gereken işlemler aşağıdaki gibidir:

- Tablo 1.3' deki matrisin türevi alınır, (X')
- X matrisinin türevi ile kendisi çarpılır, ($X' * X$)
- ($X' * X$) matrisinin tersi alınır, ($(X' * X)^{-1}$)
- Denemeler sonunda, $y = \frac{1}{|(100-\% \text{ Geri kazanım})|}$ eşitliğinden yanıt değerleri bulunur.
- Elde edilen yanıt değerleri ile ($(X' * X)^{-1} * X'$) çarpılması sonucu b değerleri elde edilir. [$b = (X' * X)^{-1} * X' * y$]
- b değerlerinin belirlenmesinden sonra aşağıdaki denklem oluşturulur.

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

(Yukarıdaki eşitlikte görülmekte olan b_1, b_2, b_3 temel etkileri; b_{11}, b_{22}, b_{33} kuadratik etkileri; b_{12}, b_{13}, b_{23} iki faktör arasındaki etkileşimleri belirten katsayılarıdır).

- Düzenlenen denklemin X_1, X_2, X_3 'e göre türevleri alınır ve yeni denklemler elde edilir. Bu denklemler sıfıra eşitlenerek çözüldüğünde X_1, X_2, X_3 kod değerleri bulunur.

Elde edilen kodların gerçek değerlere dönüştürülmesiyle seçilen faktörlerin optimum değerleri belirlenmiş olur [67–69].

1.7 Analitik Verilerin Değerlendirilmesi

1.7.1 Doğruluk

Basitçe ölçüm sonucunun, ölçülenin gerçek değerine veya doğru değere yakınlığı olarak tanımlanabilir. Ancak, gerçek değer bilinemez, tayin edilemez ve bu nedenle pratikte doğru kabul edilen değer kullanılır. Bu durumda doğruluk, deneysel olarak ölçülen değer ile doğru kabul edilen değer arasındaki uyumun bir ölçüsüdür.

Doğru kabul edilen değer, genellikle uzman laboratuvarların aynı örneği analiz etmesi ve tüm sonuçların toplanarak istatistiksel değerlendirilmesi ile elde edilen ortalamadır. Bu değerin doğru olduğu kabul edilir ve bu değer bir belirsizliğe sahiptir [70].

1.7.2 Kesinlik

Bir örnek birkaç kez analiz edildiğinde veya bir ölçüm birkaç kez yapıldığında aynı sonuçlar elde edilemez. Elde edilen sonuçlar bir nokta etrafında yayılım gösterir. Kesinlik, bu yayılımın veya aynı yolla yapılan tekrarlı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının bir ölçüsüdür. Kesinliğin detaylı ifadesinde tekrarlanabilirlik, ara kesinlik ve uyarlık kavramları kullanılmaktadır [70].

1.7.3 Seçicilik

Bir analitik yöntemin seçiciliği, yöntemin örnek matriksinden etkilenmeden analiti tayin edebilme özelliğidir. Diğer bir deyimle bir analitik yöntem, eğer ölçülen sinyal sadece örnekteki analit miktarının bir fonksiyonu olarak ölçülebiliyorsa seçimlidir. Seçicilik problemleri, özellikle analitin derişiminin çok küçük miktarlarda olduğu durumlarda daha büyüktür. Bunun yanında sinyalleri kimyasal reaktiviteye bağlı olan yöntemlerin seçiciliği düşüktür ve bu nedenle girişimcilerden daha fazla etkilenir [70].

1.7.4 Duyarlık

Yöntemin duyarlılığı, o yöntemle ölçülebilen en küçük derişim olarak ifade edilmektedir. Duyarlılık; ölçüm cihazının duyarlılığına bağlı olan kalibrasyon duyarlılığı ve cihaz duyarlılığına bağlı olmayan analitik duyarlılık olmak üzere ikiye ayrılır. Kalibrasyon grafiklerinin eğimlerinin yüksek olması kalibrasyon duyarlılığının yüksek olduğunun göstergesidir [70].

1.7.5 Dedeksiyon Limiti (Gözlenebilme Sınırı)

Bir yöntemin dedeksiyon limiti, belirli bir istatistiksel güvenle saptanabilecek en küçük analit miktarıdır. IUPAC tanımlamasına göre dedeksiyon limiti, reaktif tanık sinyalinin anlamlı olarak farklılaştırılabilen en küçük sinyale karşılık gelen en küçük analit miktarı ya da analit derişimidir.

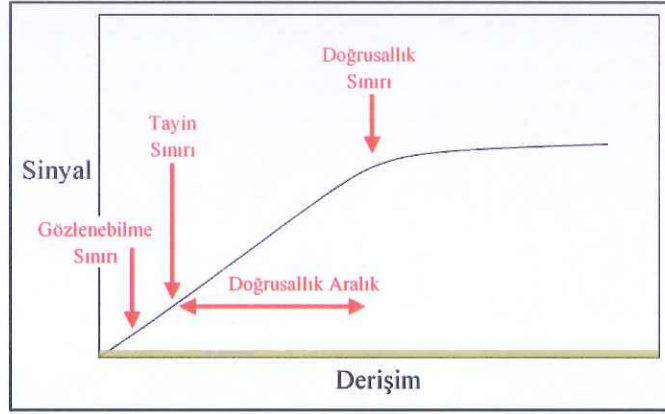
Dedeksiyon limiti, kör sinyalinin standart sapmasının genellikle üç katının kör sinyaline eklenmesi ile elde edilen sinyal değerinin, kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemde yerine konulması ile bulunan derişim değeridir. Basit olarak dedeksiyon limiti, kör sinyallerinin standart sapmasının 3 katının eğime oranı ile hesaplanır [70].

1.7.6 Tayin Sınırı

Bir yöntemin tayin sınırı, kabul edilebilir bir doğruluk ve kesinlikle tayin edilebilecek en düşük madde miktarı ya da analit değişimi olarak tanımlanmaktadır. Tayin sınırı uygulamada gözlenebilme sınırı hesaplanırken kullanılan 3 çarpanı yerine, 10 çarpanı kullanılarak aynı yolla hesaplanır. Yani, kör sinyallerinin standart sapmasının 10 katının eğime oranı ile hesaplanır [70].

1.7.7 Doğrusal Aralık (Analitik Çalışma Aralığı)

Bir yöntemin doğrusal aralığı, kalibrasyon eğrisinde tayin sınırı ile doğrusallık sınırı arasındaki derişim aralığıdır. Analit miktarı bu aralıkta belirli bir güven seviyesinde kabul edilebilir bir doğruluk ve kesinlikle saptanabilir [70].



Şekil 1.4: Lineer kalibrasyon grafiği

1.7.8 Uyumluluk ve Sağlamlık

Uyumluluk, değişik koşullar altında (farklı laboratuvar, analizci, alet, reaktif, gün vb.) elde edilen sonuçların uyumudur ve % RSD ile verilir. Sağlamlık ise, yöntemin çalışma parametrelerindeki küçük, kasıtlı değişimlerden metodun etkilenmeden kalabilme özelliğidir. Bir metodun sağlamlığı, pH, iyonik şiddet, sıcaklık, organik madde içeriği, tampon derişimi, kromatografide enjeksiyon hacmi ve dedektör dalgaboyu vb. parametrelerin değiştirilmesi ve analiz sonucuna etkisi incelenerek ortaya konur. Metodun sağlamlığı, metodun geliştirilmesi sırasında dikkate alınır [70].

1.8 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, silika jel yüzeyi [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin] (MSPA) ile modifiye edilerek yeni bir sorbent olan Si-MSPA'nın sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen Si-MSPA ile Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının katı faz ekstraksiyon yöntemi (SPE) ile önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini hedeflenmiştir.

Hedeflenen yöntem ile kar suyu, çeşme suyu, içme suyu, göl suyu ve mineralli su gibi doğal su örneklerindeki Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonları önderiştirilerek

FAAS ile derişimleri belirlenecektir. Ayrıca yöntemin doğruluğu, sertifikalı standart referans madde ve doğal su örneklerinde geri kazanım sonuçları ile test edilecektir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Kullanılan Aletler

Metal tayinleri, Perkin Elmer marka Aanalyst200 model döteryum zemin düzeltmeli FAAS ile yapılmıştır. Ölçümlerde, oyuk katot lambası ve asetilen-hava alevi kullanılmıştır. Aletsel değişkenler Tablo 2.1' de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: FAAS cihazının çalışma şartları

| Aletsel Değişkenler | Zn(II) | Pb(II) |
|----------------------------------|---------|---------|
| Dalga Boyu (nm) | 213,86 | 261,42 |
| Slit Genişliği (mm) | 2,7/1,8 | 1,8/0,6 |
| Lamba Akımı (mA) | 15 | 12 |
| Oksidant Akış Hızı (L/dak.) | 10 | 10 |
| Asetilen Gazı Akış Hızı (L/dak.) | 2,5 | 2,5 |

Modifikasyon işlemi sırasında, MSPA derişiminin zamana göre değişimi PG Instrument T80+ UV-GB Spektrometre kullanılarak incelenmiştir.

Silika jelin modifikasyonu çalışmalarında, MSPA' nın silika jel yüzeyine tutturulması Perkin Elmer Spectrum 65 FTIR-ATR spektrometre kullanılarak incelenmiştir.

Philips PANalytic X'Pert-Pro difraktometre (Cu K α λ =1.54060 Å, 30 mA, 40 kV) cihazı ile modifikasyon çalışmalarında, silika jel yüzeyine MSPA' nın yüklenmesi incelenmiştir.

Kolon uygulamalarında, örnekleri belirli akış hızlarında kolondan geçirebilmek için polietilen kapiler bağlantılar ile Velp marka SP311 model peristaltik pompa kullanılmıştır.

GFL 3005 mekanik çalkalayıcı modifikasyon işleminde ve batch metodu ile yapılan çalışmalarda örnekleri belirli zamanda ve belirli devirde çalkalama amaçlı kullanılmıştır.

Katı faz kolunu, kolon metoduyla yapılan çalışmalara uygun olarak tasarlanmıştır. Kolon, içerisinde tutucu bir por bulunan 10 cm uzunluğunda 1 cm iç çaplı musluklu cam malzemeden yapılmıştır.

Çözeltilerin ve örneklerin pH ayarlamalarını yapmak için Hanna marka HI 221 model pH metre ve kombine cam elektrot kullanılmıştır. Ölçümlerden önce pH metrenin kalibrasyonu pH 4,01 ve 7,00 standart tampon çözeltileri ile yapılmıştır.

Çalışmalarda, kütle ölçümleri Sartorius marka TE215S model hassas terazi ile yapılmıştır. Karıştırma ve ısıtma işlemleri için Heidolph MR 3001 K model ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Sıvı çözeltilerin belirli hacimlerde alınması ve çözelti hazırlamalarında Eppendorf marka mikropipetler kullanılmıştır. Örnekler ve çözeltiler +4 °C' de Arçelik marka buzdolabında muhafaza edilmiştir.

2.2 Kullanılan Kimyasallar

Katı destek olarak, Merck marka 1.07734 ürün kodlu 70-230 mesh boyutlarında silika jel (0,063-0,200 mm) kullanılmıştır.

Stok metal iyonu çözeltilerinin hazırlanmasında, Tablo 2.2' de verilen metal tuzları kullanılmıştır.

Tablo 2.2: Stok metal çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan metal tuzları

| Metal | Metal Tuzu | Marka ve Ürün Kodu |
|--------------|--|---------------------------|
| 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 (III) | 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 | Alfa Aesar - 12228 |
| Pb (II) | Pb(NO ₃) ₂ | Merck – 1.07398 |

Modifikasyon, pH ve elüsyon çalışmalarında Tablo 2.3’ de verilen organik ve inorganik çözücüler kullanılmıştır.

Tablo 2.3: Kullanılan inorganik ve organik çözücüler

| Çözücü | Marka ve Seri No |
|-----------------------------------|-------------------------|
| HNO ₃ | Merck – 1.00456 |
| HCl | Merck – 1,00317 |
| H ₂ SO ₄ | Merck – 1.00731 |
| H ₂ O ₂ | Merck – 1.00897 |
| CH ₃ COOH | Merck – 1.00063 |
| CH ₃ COCH ₃ | Merck – 1.00014 |
| CH ₃ OH | Merck – 1.06008 |
| C ₂ H ₅ OH | Sigma Aldrich – 2221 |

Seçicilik çalışmalarında, analit dışındaki iyonların tolerans değerlerinin belirlenmesi için uygulamalarda Tablo 2.4’ de verilen tuzlar kullanılmıştır.

Tablo 2.4: Seçicilik çalışmalarında kullanılan kimyasallar

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

2.2.1 Kullanılan Kimyasalların Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan metal iyonlarının standart çözeltileri, metallerin tuzları kullanılarak deiyonize saf su içerisinde hazırlanmıştır. Metal iyonlarının Si-MSPA yüzeyine tutunmasına etkisi olacağı düşünüldüğünden standart çözeltilere HNO₃ ilave edilmemiştir. Hazırlanan standart metal iyonu çözeltileri, kullanılan tuzları ve gerekli hesaplamalar Tablo 2.5' de belirtilmiştir.

Tablo 2.5: Stok metal çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan tuzların miktarları

| Metal | Metal Tuzu | Miktar (g) | Hacim (mL) | Stok Derişimi (mg/L) |
|----------|--|------------|------------|----------------------|
| Fe (III) | Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O | 0,7233 | 100 | 1000 |
| Cu (II) | Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O | 0,3802 | 100 | 1000 |
| Mn (II) | Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O | 0,4569 | 100 | 1000 |
| Zn (II) | Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | 0,4398 | 100 | 1000 |
| Ni (II) | Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | 0,4785 | 100 | 1000 |
| Cr (III) | Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O | 0,7696 | 100 | 1000 |
| Co (II) | Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | 0,4938 | 100 | 1000 |
| Cd (II) | Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O | 0,2744 | 100 | 1000 |
| Pb (II) | Pb(NO ₃) ₂ | 0,1598 | 100 | 1000 |

Yabancı iyonların tolerans değerlerinin hesaplanmasında, kullanılan iyonların tuzları, stok çözeltilerinin derişimleri ve çözeltilerin hazırlanması için gerekli miktarlar Tablo 2.6' da verilmiştir.

Tablo 2.6: Seçicilik çalışmalarında kullanılan iyonların hazırlanması

| İyon | Kullanılan Tuzu | Miktar (g) | Hacim (mL) | Stok Derişimi (mg/L) |
|-------------------------------|--|------------|------------|----------------------|
| K ⁺ | KCl | 0,1907 | 100 | 1000 |
| Cl ⁻ | KCl | 0,2102 | 100 | 1000 |
| SO ₄ ⁻² | Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O | 0,3354 | 100 | 1000 |
| NO ₃ ⁻ | NaNO ₃ | 0,1371 | 100 | 1000 |
| Ca ⁺² | Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O | 0,5892 | 100 | 1000 |
| Mg ⁺² | Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | 1,0550 | 100 | 1000 |
| Na ⁺ | NaNO ₃ | 0,3695 | 100 | 1000 |

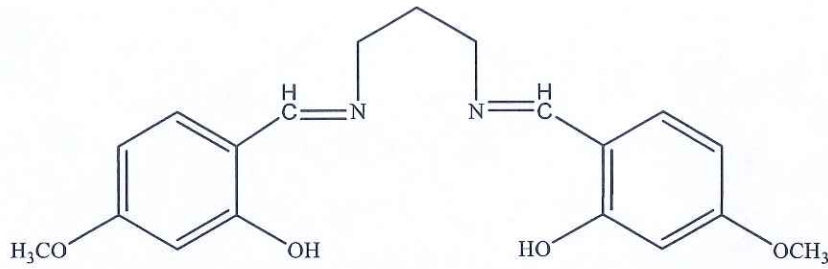
Si-MSPA yüzeyine sorbe olan metal iyonlarını elüe etmek için Tablo 2.7' de verilen farklı asit çözeltileri hazırlanmıştır. 0,5 g Si-MSPA' ya her bir metal iyonu maksimum tutma kapasitesinde yüklenerek 0,5 mol/L HNO₃, HCl, H₂SO₄, H₂O₂ ve CH₃COOH çözeltileri ile elüe edilmiştir.

Tablo 2.7: Elüsyon için kullanılan inorganik asit çözeltilerinin hazırlanması

| İnorganik Çözücü | Stok Derişimi (mol/L) | Miktar (mL) | Hacim (mL) | Hazırlanan Derişim (mol/L) |
|--------------------------------|-----------------------|-------------|------------|----------------------------|
| HNO ₃ | 14,34 | 3,487 | 100 | 0,5 |
| HCl | 12,08 | 4,139 | 100 | 0,5 |
| H ₂ SO ₄ | 18,01 | 2,776 | 100 | 0,5 |
| H ₂ O ₂ | 9,79 | 5,107 | 100 | 0,5 |
| CH ₃ COOH | 16,99 | 2,943 | 100 | 0,5 |

2.3 Kullanılan Schiff Bazı

Çalışmada, Tübitak TBAG-105T153'nolu proje kapsamında sentezlenerek yapısı ^1H NMR spektroskopisi, ^{13}C NMR spektroskopisi, LC-MS, FT-IR spektroskopisi ve element analizi sonuçları ile aydınlatılmış olan [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin] (MSPA) Schiff bazı kullanılmıştır. Şekil 2.1' de verilen MSPA' nın metal komplekslerinden yararlanılarak, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile zeytinyağında Cu(II), Fe(III), Ni(II) ve Zn(II) metallereinin tayininin yapıldığı da rapor edilmiştir [71].



Şekil 2.1: [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin] (MSPA)

2.4 Modifikasyon

2.4.1 Silika Jelin Aktifleştirilmesi

Modifikasyonun ilk adımı olan bu çalışma, silika jel yüzeyinin aktif hale getirilmesi ve özellikle silika jel yüzeyinde adsorbe olmuş metal iyonlarını uzaklaştırmak için yapılan önemli bir işlemdir.

Silika jel yüzeyinin aktive edilmesi için HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Aktive edilecek 100 g silika jel, 250 mL 1 M HNO_3 ile 24 saat 300 rpm' de mekanik çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Sonrasında, silika jel, nötral olana kadar (fenolftaleyn ile kontrol edilmiştir) deiyonize saf su ile tekrar tekrar yıkanmıştır.

2.4.2 Silika Jelin Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

Aktive edilen silika jel, 250 mL aseton içerisinde hazırlanan MSPA (1 mg/mL) çözeltisi ile 12 saat boyunca 300 rpm devirde mekanik çalkalayıcıda çalkalanmıştır. MSPA' nın silika jel yüzeyine tutunması bu aşamada gerçekleşmiştir. Modifiye edilen silika jel deiyonize saf su ile tekrar tekrar yıkanarak ortamdan fazla MSPA uzaklaştırılmış ve Si-MSPA oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Si-MSPA' nın karakterizasyonu IR spektrometresi, X-ray difraktometresi ve UV-GB spektrometresi teknikleri ile yapılmıştır. IR spektrometresi ve X-ray difraktometresi ile aktifleştirilmiş silika jelin ve Si-MSPA' nın spektrumları incelenmiştir. Modifikasyon işlemi sırasında MSPA derişiminin değişimi UV-GB spektrumları ile incelenmiştir.

2.5 Hedeflenen Önderiştirme Yöntemi

Önderiştirme için en uygun çalışma koşullarının belirlenmesinde hem batch hem de kolon metotları kullanılmıştır. Batch metotla maksimum kapasite, elüsyon çözeltisinin seçimi, pH etkisi ve süre etkisi çalışmaları yapılmıştır. Kolon metoduyla ise örneğin akış hızı, elüsyon çözeltisinin akış hızı, örnek hacminin etkisi, seçicilik çalışmaları yapılmıştır. Merkezi kompozit dizayn yöntemi ve gerçek örnek uygulamaları da kolon metoduyla çalışılmıştır.

2.5.1 Batch Metodu

Batch metodunda çalışmalar mekanik çalkalayıcı kullanılarak yapılmıştır. Zn^{+2} veya Pb^{+2} içeren örnek çözeltileri (5 mL), 50 mL hacimli polietilen tüp içerisindeki 0,5 g sorbent üzerine eklenerek mekanik çalkalayıcıda 1 saat boyunca 300 rpm devirde çalkalanmıştır. İlk süzütünün, FAAS ile ölçümü alınarak sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

Elüsyon çözeltisinin belirlenmesi dışındaki çalışmalarda, çalkalama işleminden sonraki ilk süzütünün ölçümleri alınmıştır. Elüsyon çözeltisinin belirlenmesinde ise, örnek yükleme işlemi tamamlandıktan sonra ilk süzüntü

dekantasyon ile ortamdan uzaklaştırılmış ve polietilen tüp içerisine elüsyon çözeltisi (5 mL) eklenerek 1 saat boyunca 300 rpm devirde tekrar çalkalanmıştır. Bu aşamada sorbent yüzeyine tutunan metal iyonları sıyrılarak çözelti içerisine alınmıştır. Tekrar santrifüj edilmiş ve sorbent ayrılmıştır. İkinci süzütünün (metal iyonlarını içeren elüsyon çözeltisi) FAAS ile ölçümleri alınarak ve elüsyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

2.5.1.1 Maksimum Kapasite Çalışması

Kapasite çalışması, Si-MSPA yüzeyine her metal farklı miktarlarda sorbe olacağı için, sorbentin Zn^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonlarını maksimum ne kadar tutabildiğini belirlemek amacıyla çalışılmıştır.

Örnek çözeltilerindeki Zn^{+2} veya Pb^{+2} metal iyonlarının miktarı 12,5-250 μg yükleme aralığında yüklenerek çalışılmıştır. 0,5 g Si-MSPA üzerine 12,5-250 μg arasında metal içeren örnek çözeltisi (5 mL) yüklenerek 1 saat boyunca 300 rpm devirde mekanik çalkalayıcıda çalkalanmıştır. İlk süzütünün FAAS ile ölçümü alınarak sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

2.5.1.2 Elüsyon Çözeltisinin Seçimi

Elüsyon verimini doğrudan etkileyen bu adımda, elüsyon çözeltisinin seçimi için HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_2O_2 ve CH_3COOH gibi inorganik ve organik asit çözeltileri hazırlanmıştır.

Zn^{+2} ve Pb^{+2} metalleri, 0,5 g Si-MSPA üzerine kapasite çalışmasında belirlenen maksimum miktarlarında yüklenerek 1 saat boyunca 300 rpm devirde çalkalanmıştır ve ilk süzüntü ortamdan uzaklaştırılmıştır. Metal iyonlarını yüzeyinde sorbe eden Si-MSPA üzerine her bir asit çözeltisi (5 mL) 0,5 M derişiminde yüklenerek 1 saat boyunca 300 rpm devirde tekrar çalkalanmıştır. İkinci süzütünün FAAS tekniği ile ölçümleri alınarak elüsyon verimlerine göre Zn^{+2} veya Pb^{+2} metal iyonlarının desorpsiyonu için uygun elüsyon çözeltisi belirlenmiştir.

2.5.1.3 pH Etkisi

pH, sorbent yüzeyine sorbe olan metal miktarını etkilediği için önemli bir parametredir. Si-MSPA yüzeyine sorbe olan maksimum Zn^{+2} ve Pb^{+2} miktarlarında çalışılmıştır.

Zn^{+2} veya Pb^{+2} metal iyonlarını içeren örnek çözeltilerinin (5 mL) pH' sı 3 ile 8 aralığında ayarlanarak çalışılmıştır. pH ayarlamalarında, seyreltik HNO_3 ve seyreltik $NaOH$ çözeltileri kullanılmıştır. Çalışılacak pH' ya ayarlanan örnek çözeltileri 0,5 g Si-MSPA ile mekanik çalkalayıcıda 1 saat boyunca 300 rpm devirde çalkalanmıştır. İlk süzütünün FAAS ile ölçümü alınarak sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

2.5.1.4 Süre Etkisi

Süre etkisi, Zn^{+2} veya Pb^{+2} metal iyonlarının sorbent yüzeyine tutunması işleminin ne kadar sürede tamamlandığını belirlemek için çalışılmıştır.

Zn^{+2} veya Pb^{+2} metal iyonlarını içeren 5 mL örnek çözeltisi, 0,5 g sorbent üzerine yüklenerek 10 ile 60 dakika arasında 300 rpm devirle mekanik çalkalayıcıda çalkalanmıştır. İlk süzütünün ölçümü alınarak sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

2.5.2 Kolon Metodu



Şekil 2.2: Çalışmalarda kullanılan SPE kolonları

Çalışmalarda, Şekil 2.2' de gösterildiği gibi cam kolonlar kullanılmıştır. 0,5 g Si-MSPA tartılarak kolon içerisine eklenmiştir. Zn^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonları ile Si-MSPA arasındaki etkileşim sayesinde, metal iyonları Si-MSPA yüzeyine sorbe olmuştur. Uygun elüsyon çözeltisi kolondan geçirilerek Si-MSPA yüzeyine sorbe olan Zn^{+2} veya Pb^{+2} metal iyonları desorpsiyonu sağlanmıştır. Elüent içerisindeki Zn^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonları FAAS ile tayin edilmiştir.

2.5.2.1 Örneğin Akış Hızı

Zn^{+2} veya Pb^{+2} metal iyonlarının Si-MSPA üzerine sorpsiyonunda, sulu çözeltinin kolondan akış hızı oldukça önemlidir. Bu sebeple metal iyonlarını içeren sentetik çözeltiler farklı akış hızlarında kolondan geçirilerek akış hızının sorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

Sorpsiyon akış hızını belirlemek için, Zn^{+2} veya Pb^{+2} metal iyonlarını içeren 5 mL sentetik çözelti, 0,5 g sorbent içeren kolon içerisinden 3-20 mL/dak. akış hızlarında geçirilerek yüklenmiştir. Yükleme işleminden sonra, belirlenen elüsyon çözeltisi (5 mL) ile elüe edilmiş ve FAAS ile analit derişimleri ölçülmüştür.

2.5.2.2 Elüsyon Çözeltisinin Akış Hızı

Metal iyonlarının elüsyonunda, elüsyon yüzdesinin yüksek olduğu akış hızını belirlemek için Zn^{+2} veya Pb^{+2} metal iyonlarını içeren örnek çözeltisi (5 mL), kolon içerisindeki 0,5 g sorbent üzerine sorpsiyon için belirlenen akış hızında yüklenmiştir. Yükleme işleminden sonra elüsyon çözeltisini (5 mL) 3-20 mL/dak. akış hızlarında geçirilmesi ile metal iyonları elüe edilmiştir. Elüsyondan sonra, Zn^{+2} veya Pb^{+2} metal iyonlarını içeren çözeltinin FAAS ile ölçümleri alınmıştır.

2.5.2.3 Örnek Hacmi Etkisi

Önderiştirme çalışmaları, yüksek önderiştirme faktörü ile düşük derişimde önderiştirme sağlayabilmek için uygulanmıştır.

Çalışmalarda, 5 µg Zn⁺² ve Pb⁺² içeren 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 mL hacminde örnek çözeltileri hazırlanmıştır. Kolondan geçirilen çözeltiler uygun elüsyon çözeltisi ile 5 mL hacme elüe edilmiştir. Elüent içerisindeki metal iyonları FAAS ile tayin edilmiş ve sorbentin önderiştirme katsayısı belirlenmiştir.

2.5.2.4 Seçicilik Çalışmaları

Bu çalışmada, gerçek örnek uygulamalarında Zn⁺² veya Pb⁺² metal iyonlarının tayini için örnek içerisinde bulunan diğer iyonların tolerans değerlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, çalışmalarda Tablo 2.4' de verilen iyonların stok çözeltileri hazırlanmıştır. Zn⁺² veya Pb⁺² metali ile her bir iyonu ayrı ayrı ve belirli miktarlarda içeren 1 mL örnek çözeltileri kolon içerisindeki 0,5 g Si-MSPA üzerinden uygun akış hızında geçirilmiş ve effluentin FAAS ile sinyalleri incelenmiştir.

2.6 Doğal Su Örneklerinin Hazırlanması ve Saklanması

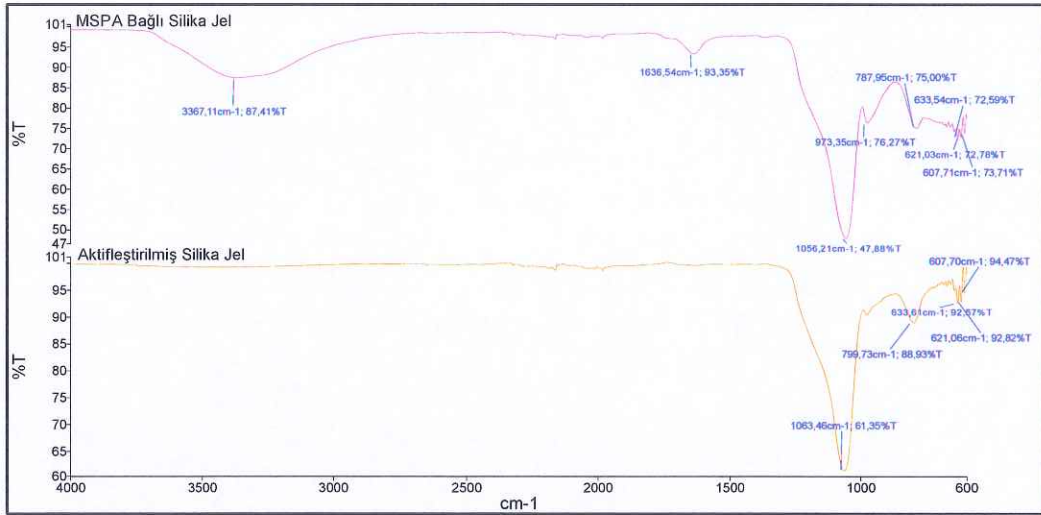
Kar suyu örnekleri, Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi etrafında belirli bölgeler tespit edilmiş ve örnekler başka bir yüzeye temas ettirilmeden temiz laboratuvar eldivenleri kullanılarak toplanmıştır. İçme suyu örnekleri, ticari olarak satılan içme suyundan temin edilmiştir. Çeşme suyu örnekleri, laboratuvar musluğundan belirli bir süre su akıtıldıktan sonra toplanmıştır. Göl suyu örnekleri, Balıkesir Selimiye barajından alınmış ve süzüldükten sonra saklanmıştır. Mineralli su örnekleri ise, sodaların içerisindeki gazın tamamının uçurulması ile hazırlanmıştır. Tüm örnekler, temizliği gerekli işlemlerle yapılmış polietilen kaplar içerisinde +4 °C' de muhafaza edilmiştir.

3. BULGULAR

3.1 Si-MSPA' nın Karakterizasyonu

3.1.1 FT-IR Spektrometre Spektrumları

Modifikasyonun incelenmesi için aktive edilmiş silika jelin, modifikasyondan önce ve sonra alınan FT-IR spektrumları Şekil 3.1' de yer almaktadır.

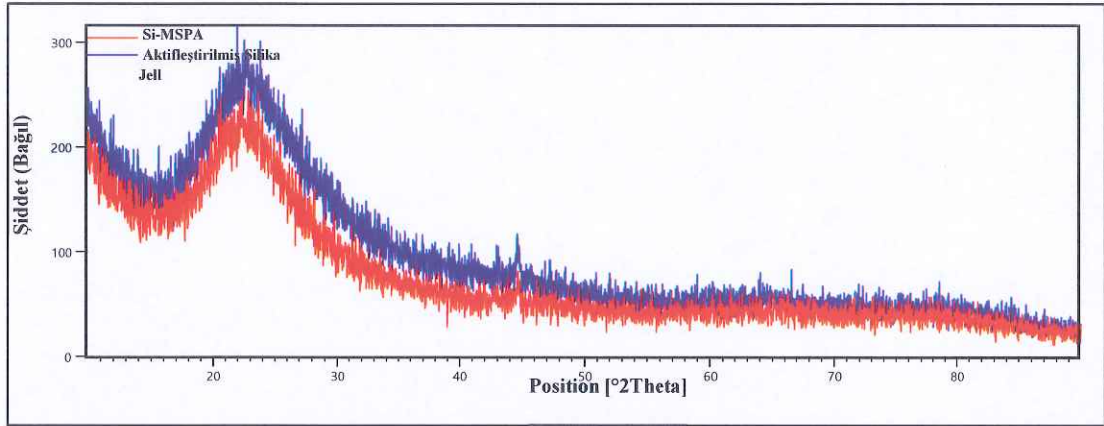


Şekil 3.1: Aktifleştirilmiş ve MSPA bağlı silika jele ait FT-IR spektrumları

Aktifleştirilmiş silika jele ait spektrum incelendiğinde, silika jele ait simetrik Si-O-Si bağ titreşimi 805 cm^{-1} ' de, 1056 cm^{-1} ' de Si-O bağ gerilimlerinin pikleri tespit edilmiş ve yaklaşık olarak 1250 cm^{-1} ' den sonra pik olmadığı gözlenmiştir. MSPA bağlı silika jele ait spektrumda ise, 1250 cm^{-1} ' den sonra MSPA' nın yapısında bulunan -C=N ve -OH bağlarına ait spesifik piklerin varlığı tespit edilmiştir. MSPA' nın yapısında bulunan gruplara ait piklerin varlığı ile modifikasyonun gerçekleştiği gözlenmiştir. Literatürde FT-IR spektrumları incelendiğinde, benzer şekilde $3696\text{--}3319\text{ cm}^{-1}$ ' de -OH ve 1650 cm^{-1} civarında -C=N bağ gerilimlerinin görüldüğü rapor edilmiştir [72].

3.1.2 X-Ray Difraktometre Desenleri

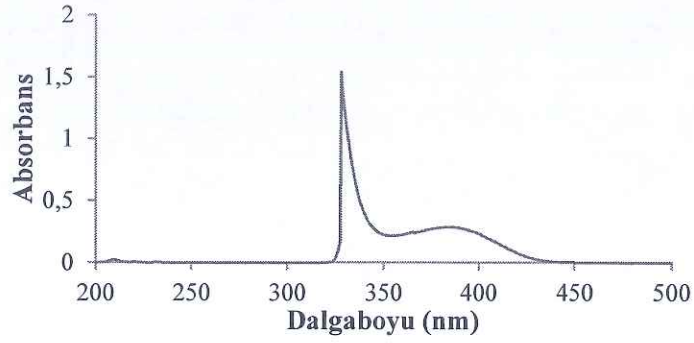
MSPA' nın silika jel yüzeyine tutturulduğunu anlamak amacıyla XRD cihazı ile aktifleştirilmiş silika jele ve Si-MSPA' ya ait difraksiyon pikleri alınmış ve Şekil 3.2' de gösterilmiştir. Amorf silika jele ait difraksiyon piklerinin yaklaşık olarak 24° de görüldüğü belirlenmiştir. $0-90^\circ$ arası elde edilen desen incelendiğinde, aktifleştirilmiş silika jele ait piklere göre Si-MSPA' ya ait piklerde beklendiği gibi bir şiddet azalmasının olduğu tespit edilmiştir. Görülen şiddet azalmasının silika jel yüzeyine bağlanan MSPA' dan dolayı olduğu tespit edilmiştir. Organik moleküller ile modifiye edilen materyallere ait pik şiddetlerinde azalma olduğu literatürde rapor edilmiş ve yapılan çalışmanın literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [73].



Şekil 3.2: Aktifleştirilmiş silika jel ve Si-MSPA' ya ait XRD desenleri

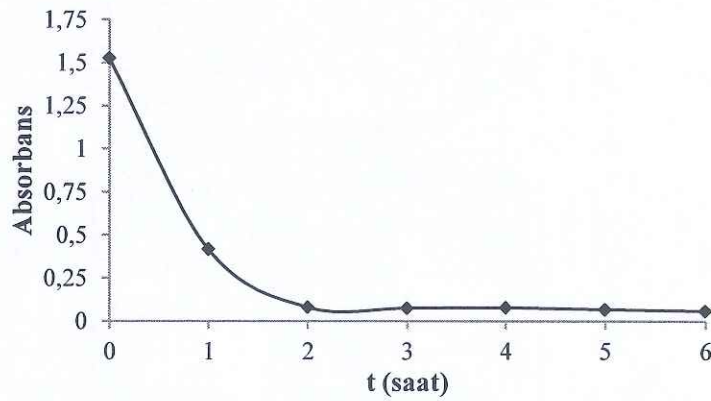
3.1.3 UV-GB Spektrometre Spektrumları

Aseton içerisinde hazırlanan MSPA' nın UV-GB spektrometre ile alınan spektrumu Şekil 3.3' de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, MSPA' nın 328 nm ve ~ 380 nm' de keskin bir pik verdiği gözlenmiştir.



Şekil 3.3: 200-500 nm arasında MSPA' nın aseton içerisindeki UV-GB spektrumu

Modifikasyon işleminde, polietilen bir kap içerisinde bulunan aktifleştirilmiş silika jel üzerine aseton içerisinde hazırlanan MSPA çözeltisi eklenmiş ve modifikasyon süresince karışım çalkalanmıştır. Çalkalama süresi boyunca belirli zamanlarda polietilen kap içerisindeki MSPA' nın UV-GB spektrometre ile spektrumları alınmıştır. Spektrumlar incelendiğinde, MSPA' nın 328 nm' de verdiği pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. MSPA absorbansının zamana bağlı değişim grafiği Şekil 3.4' de verilmiştir. 2 saat çalkalama ile MSPA absorbansında belirgin bir azalma olduğu, 2. saatten sonra ise absorbansın sabit hale geldiği belirlenmiştir. Buna göre, silika jelin, MSPA ile modifikasyonu için 2 saat çalkalama süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.4: Modifikasyon sırasında MSPA' nın (328 nm) zamana bağlı absorbans değişim grafiği

3.2 Hedeflenen Yönteminin Uygulanacağı Metal İyonlarının Belirlenmesi

Pb⁺², Zn⁺², Fe⁺³, Cr⁺³, Ni⁺², Cu⁺², Cd⁺², Mn⁺² ve Co⁺² metal iyonlarının Si-MSPA yüzeyine sorpsiyonu için çalışmalar yapılmıştır. 0,5 g Si-MSPA üzerine 12,5 µg metal içeren örnek çözeltileri (5 mL) yüklenerek batch metodu ile çalışılmış ve % sorpsiyon sonuçları Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1: Metal iyonlarının (12,5 µg) % sorpsiyon sonuçları

| Metal iyonu | Co ⁺² | Cr ⁺³ | Mn ⁺² | Cd ⁺² | Ni ⁺² | Cu ⁺² | Zn ⁺² | Pb ⁺² | Fe ⁺³ |
|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| % Sorpsiyon | 22,6 | 98,1 | 72,5 | 84,4 | 61,3 | 34,0 | 95,0 | 100,0 | 99,9 |

Sonuçlar incelendiğinde, Pb⁺², Zn⁺², Fe⁺³ ve Cr⁺³ metal iyonlarının diğer metal iyonlarına göre Si-MSPA yüzeyine daha fazla miktarlarda sorbe olabildikleri belirlenmiştir. Fe⁺³ ve Cr⁺³ metal iyonlarının önderiştirme çalışmalarında, kolon metoduna adapte edilemediği tespit edilmiş ve hedeflenen yöntemin Zn⁺² ve Pb⁺² metal iyonlarına uygulanmasına karar verilmiştir.

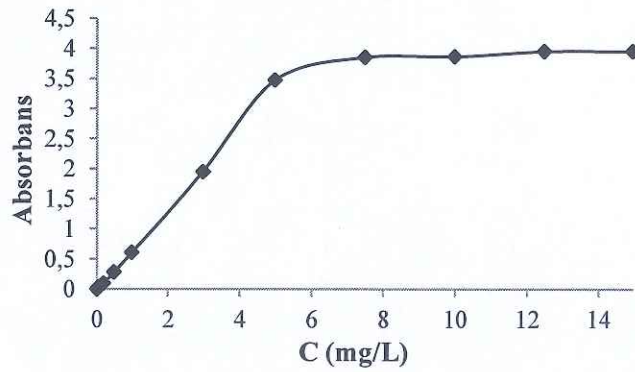
3.3 Zn⁺² ve Pb⁺² Metal İyonlarının Lineer Aralıklarının Belirlenmesi

Zn⁺² ve Pb⁺² iyonlarının tayini FAAS ile yapılmıştır. Analitik çalışma aralıklarını belirlemek için metal iyonlarının standart çözeltileri hazırlanarak FAAS ile sinyalleri ölçülmüştür. Zn⁺² için standart çözeltilerin derişimleri 0-17,5 mg/L, Pb⁺² için ise 0-35 mg/L aralığında hazırlanmıştır. Tablo 3.2' de Zn⁺² ve Pb⁺² iyonları içeren standart çözeltilerin absorbanları verilmiştir. Zn⁺² ve Pb⁺² iyonlarına ait derişim-absorbans grafikleri sırasıyla Şekil 3.5' de ve Şekil 3.7' de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Zn⁺² ve Pb⁺² iyonları için hazırlanan standart çözeltiler ve sinyalleri

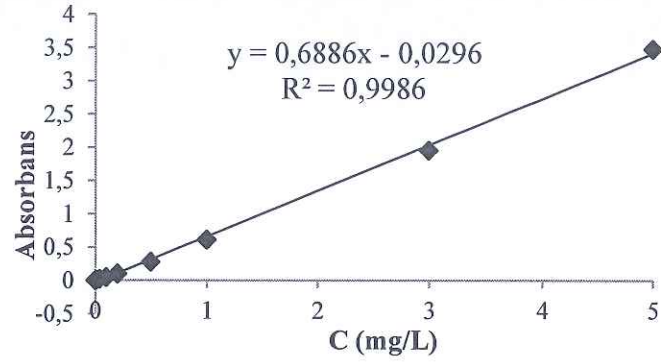
| Zn ⁺² Standart Çözeltileri (mg/L) | Absorbans | Pb ⁺² Standart Çözeltileri (mg/L) | Absorbans |
|---|-----------|---|-----------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,005 | 0,001 | 1 | 0,023 |
| 0,01 | 0,006 | 2 | 0,047 |
| 0,04 | 0,019 | 3 | 0,069 |
| 0,1 | 0,047 | 4 | 0,093 |
| 0,2 | 0,098 | 5 | 0,117 |
| 0,5 | 0,28 | 7,5 | 0,181 |
| 1 | 0,61 | 10 | 0,241 |
| 3 | 1,953 | 12,5 | 0,301 |
| 5 | 3,477 | 15 | 0,356 |
| 7,5 | 3,856 | 20 | 0,458 |
| 10 | 3,866 | 25 | 0,539 |
| 12,5 | 3,953 | 27,5 | 0,575 |
| 15 | 3,956 | 30 | 0,607 |
| 17,5 | - | 35 | 0,672 |

$|(\frac{y_i}{\hat{y}} - 1)| \times 100$ formülü kullanılarak % 5 sapmayla doğrusallık sınırı belirlenmiştir. Burada, y_i , ölçümle bulunan sinyali, \hat{y} ise hesaplanarak bulunan sinyali belirtmektedir.

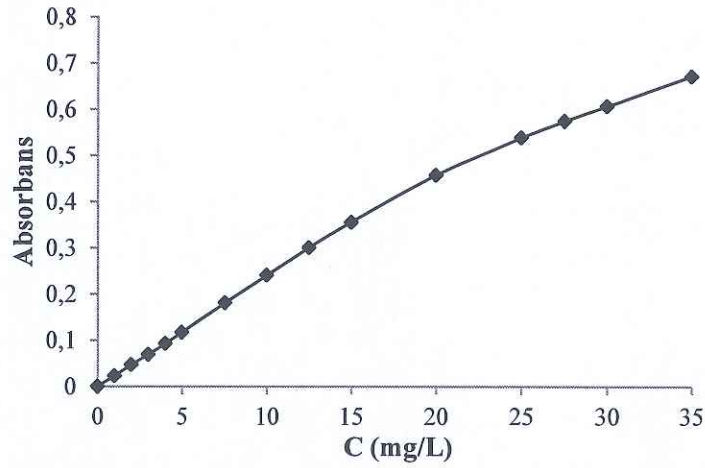


Şekil 3.5: Zn⁺² iyonuna ait absorbans-derişim grafiği

Zn^{+2} iyonunun lineer çalışma aralığı $36 \mu\text{g/L} - 5000 \mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiş ve bulgulardan çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.6' da verilmiştir.

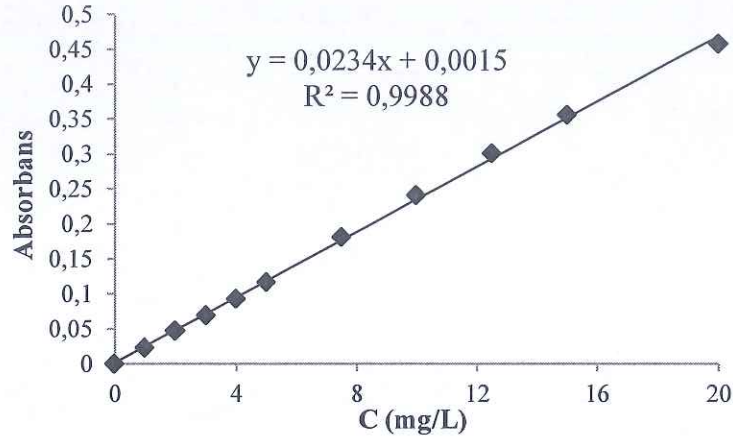


Şekil 3.6: Zn^{+2} iyonu için kalibrasyon grafiği



Şekil 3.7: Pb^{+2} iyonuna ait absorban-derişim grafiği

Pb^{+2} iyonunun, %5 sapmaya göre doğrusallık sınırı 20 mg/L olarak belirlenmiştir. Lineer çalışma aralığı $334 \mu\text{g/L} - 20000 \mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiş ve bulgulardan çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.8' de verilmiştir.



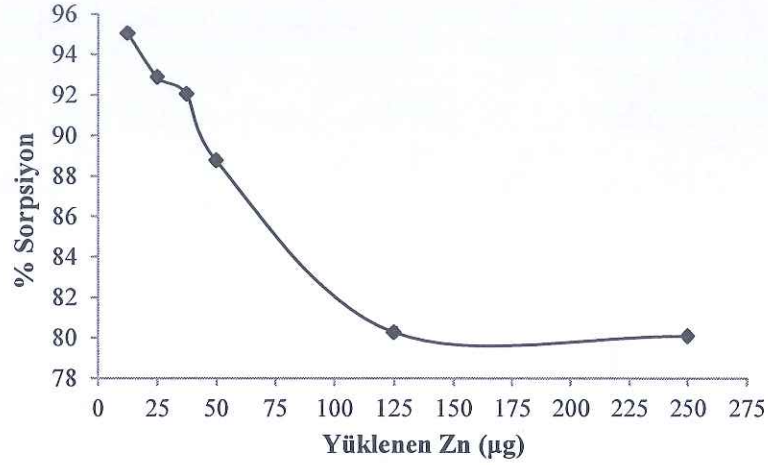
Şekil 3.8: Pb²⁺ iyonu için kalibrasyon grafiği

3.4 Maksimum Kapasite Çalışması

Bu çalışma ile 0,5 g Si-MSPA yüzeyine tutunabilen maksimum Zn⁺² ve Pb⁺² miktarları belirlenmiştir. Tablo 3.3 ve Şekil 3.9' da yüklenen Zn⁺² miktarları ve % sorpsiyon sonuçları verilmiştir. 0,5 g Si-MSPA yüzeyine tutunabilen maksimum Zn⁺² miktarı 12,5 µg olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.3: Zn⁺² iyonu için maksimum kapasite çalışmasına ait % sorpsiyon sonuçları

| Yüklenen Zn (µg) | Bulunan Zn (µg) | % Sorpsiyon | ±s (N=3) |
|------------------|-----------------|-------------|----------|
| 12,5 | 0,62 | 95,0 | 0,01 |
| 25 | 1,78 | 92,9 | 0,04 |
| 37,5 | 2,98 | 92,0 | 0,02 |
| 50 | 5,62 | 88,8 | 0,06 |
| 125 | 24,66 | 80,3 | 0,01 |
| 250 | 49,75 | 80,1 | 0,08 |

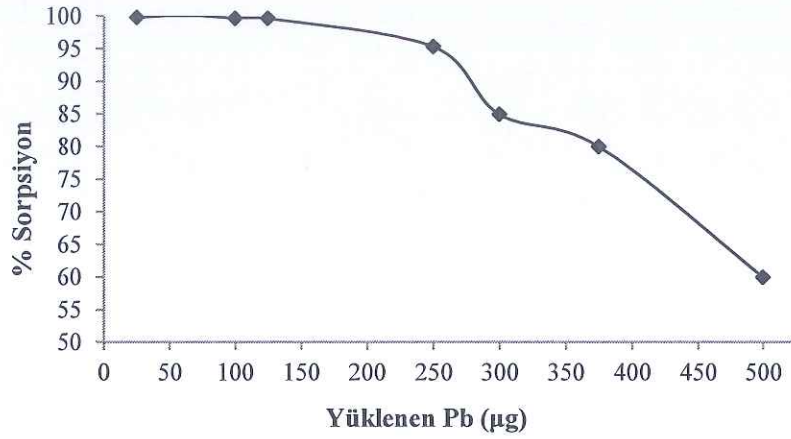


Şekil 3.9: Zn⁺² iyonu için maksimum kapasite çalışmasına ait % sorpsiyon grafiği

Benzer çalışmalar Pb⁺² içinde tekrar edilmiş ve yüklenen Pb⁺² miktarlarına karşılık % sorpsiyon sonuçları Tablo 3.4 ve Şekil 3.10' da verilmiştir. % Sorpsiyon sonuçları incelendiğinde, Si-MSPA yüzeyinin maksimum tutabildiği Pb⁺² miktarı 250 µg olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.4: Pb⁺² iyonu için maksimum kapasite çalışmasına ait % sorpsiyon sonuçları

| Yüklenen Pb (µg) | Bulunan Pb (µg) | % Sorpsiyon | ±s (N=3) |
|------------------|-----------------|-------------|----------|
| 25 | 0,05 | 99,8 | 0,02 |
| 50 | -0,05 | 100,1 | 0,03 |
| 75 | -0,05 | 100,1 | 0,02 |
| 100 | 0,33 | 99,7 | 0,04 |
| 125 | 0,46 | 99,6 | 0,12 |
| 250 | 11,71 | 95,3 | 0,03 |
| 300 | 36,75 | 84,9 | 0,06 |
| 375 | 50,05 | 80,0 | 0,04 |
| 500 | 100,6 | 60,0 | 0,14 |



Şekil 3.10: Pb²⁺ iyonu için maksimum kapasite çalışmasına ait % sorpsiyon grafiği

3.5 Elüsyon Çözeltilisinin Seçimi

Si-MSPA yüzeyine sorbe olan Zn²⁺ iyonlarını desorbe edebilmek için kullanılan elüent çözeltilerinin % elüsyon sonuçları belirlenmiş ve Tablo 3.5' de verilmiştir.

Tablo 3.5: Zn²⁺ iyonlarının desorpsiyonunda kullanılan elüentlerin % elüsyon sonuçları

| Elüent Çözeltilisi | % Elüsyon | ±s (N=3) |
|--------------------------------------|-----------|----------|
| 0,5 M HNO ₃ | 96,2 | 0,13 |
| 0,5 M H ₂ O ₂ | 2,8 | 0,05 |
| 0,5 M H ₂ SO ₄ | 80,8 | 0,13 |
| 0,5 M HCl | 87,3 | 0,13 |
| 0,5 M CH ₃ COOH | 15,2 | 0,03 |

Si-MSPA yüzeyinden Pb²⁺ iyonlarının yüksek verimle desorpsiyonu için kullanılan elüent çözeltilerinin % elüsyon değerleri belirlenmiş ve Tablo 3.6' da verilmiştir.

Tablo 3.6: Pb⁺² iyonlarının desorpsiyonunda kullanılan elüentlerin % elüsyon sonuçları

| Elüent Çözeltisi | % Elüsyon | ±s (N=3) |
|--------------------------------------|-----------|----------|
| 0,5 M HNO ₃ | 99,98 | 1,3 |
| 0,5 M H ₂ O ₂ | 5,2 | 0,8 |
| 0,5 M H ₂ SO ₄ | 16,4 | 2,5 |
| 0,5 M HCl | 79,8 | 0,1 |
| 0,5 M CH ₃ COOH | 83,1 | 4,9 |

% Elüsyon sonuçlarına göre, her iki metal iyonunun desorpsiyonunda kullanılacak elüent 0,5 M HNO₃ olarak belirlenmiştir.

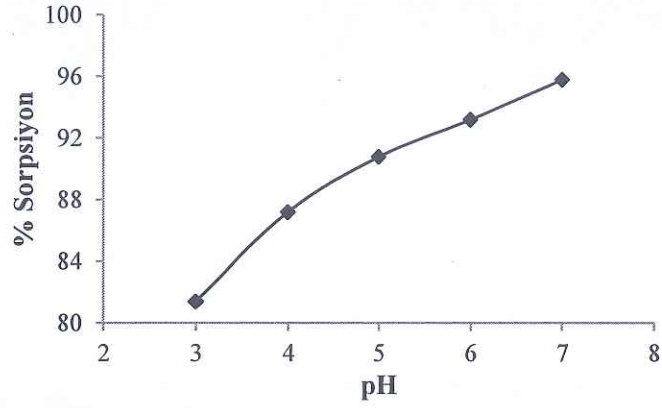
3.6 pH Etkisi

Literatürde [71], pH' nın kompleksleşmeye etkisi olduğu rapor edildiğinden uygun çalışma pH' sının belirlenmesi amaçlanmıştır. Her iki metal için pH 3 ile 7 arasında çalışılmıştır. pH 3' ün altında Schiff bazlarının yapısı bozulması, bazik ortamda ise metallerin hidroksitleri şeklinde çökmesi nedeni ile pH 7' nin üzerinde çalışılmamıştır. pH ayarlamalarında, seyreltik HNO₃ ve seyreltik NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Zn⁺² metal iyonlarının Si-MSPA yüzeyine sorpsiyosununda pH etkisi incelendiğinde, Tablo 3.7 ve Şekil 3.11' de verilen % sorpsiyon sonuçlarına göre en uygun çalışma pH' sı 7 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.7: Zn⁺² iyonu için pH çalışma aralığı ve % sorpsiyon sonuçları (N=3)

| pH | % Sorpsiyon |
|----|-------------|
| 3 | 81,4 |
| 4 | 87,2 |
| 5 | 90,8 |
| 6 | 93,2 |
| 7 | 95,8 |

Sonuçların standart sapması, virgülden sonra 3. hanede olduğundan, belirlenemeyecek kadar çok küçük olduğu düşünüldüğü için tablolarda verilmemiştir.

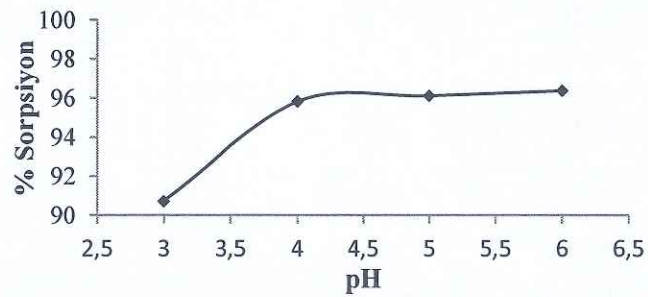


Şekil 3.11: Zn⁺² iyonu için pH - % sorpsiyon grafiği

Pb⁺² metal iyonlarına pH' nın etkisi olduğu için pH 3-6 arasında çalışılmıştır. Tablo 3.8 ve Şekil 3.12' de verilen % sorpsiyon sonuçları incelendiğinde, en uygun çalışma pH' sı 5 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.8: Pb⁺² iyonu için pH çalışma aralığı ve % sorpsiyon sonuçları (N=3)

| pH | % Sorpsiyon |
|----|-------------|
| 3 | 90,7 |
| 4 | 95,8 |
| 5 | 96,1 |
| 6 | 96,4 |



Şekil 3.12: Pb⁺² iyonu için pH - % sorpsiyon grafiği

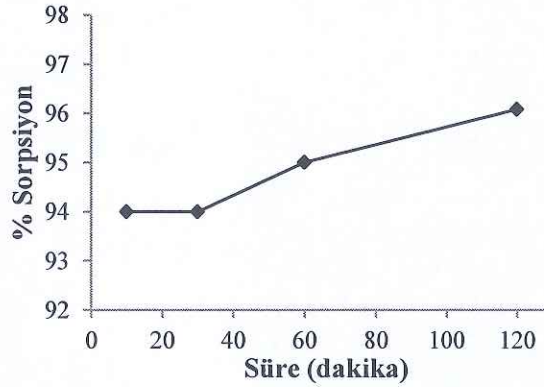
3.7 Süre Etkisi

Zn^{+2} metali için batch metoduyla çalışılan süreler 10-30-60-120 dakika olarak belirlenmiştir. Çalışılan çalkalama süreleri için Tablo 3.9 ve Şekil 3.13' de verilen % sorpsiyon sonuçları incelendiğinde, Si-MSPA üzerine metal iyonlarını içeren çözelti yüklendikten sonra sorpsiyon işleminin yüksek verimle gerçekleştiği gözlenmiştir.

Tablo 3.9: Zn^{+2} iyonu için çalışılan süre aralığı ve % sorpsiyon sonuçları (N=3)

| Süre (dakika) | % Sorpsiyon |
|---------------|-------------|
| 10 | 94,0 |
| 30 | 94,0 |
| 60 | 95,0 |
| 120 | 97,0 |

Sonuçların standart sapması, virgülden sonra 3. hanede olduğundan, belirlenemeyecek kadar çok küçük olduğu düşünüldüğü için tablolarda verilmemiştir.

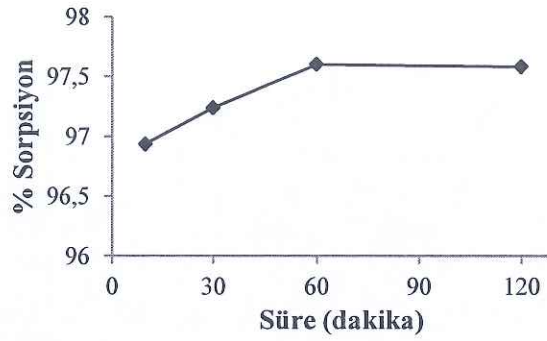


Şekil 3.13: Zn^{+2} iyonu için süre - % sorpsiyon grafiği

Pb^{+2} metali için de batch metoduyla süre etkisi çalışılmıştır. Çalışılan çalkalama süreleri için Tablo 3.10 ve Şekil 3.14' de verilen % sorpsiyon sonuçları incelendiğinde, Si-MSPA üzerine metal iyonlarını içeren çözelti yüklendikten sonra sorpsiyon işleminin yüksek verimle gerçekleştiği gözlenmiştir.

Tablo 3.10: Pb⁺² iyonu için çalışılan süre aralığı ve % sorpsiyon sonuçları (N=3)

| Süre (dakika.) | % Sorpsiyon |
|----------------|-------------|
| 10 | 97,0 |
| 30 | 97,2 |
| 60 | 97,6 |
| 120 | 97,6 |



Şekil 3.14: Pb⁺² iyonu için süre - % sorpsiyon grafiği

Zn⁺² ve Pb⁺² metal iyonlarını önderiştirilmesi yönteminde, her iki metal iyonunun sorpsiyonu için gereken süreler dikkat edildiğinde, sorpsiyon hızının yüksek olduğu ve çok kısa sürede yüksek sorpsiyon verimlerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu çalışmalar sonucunda, batch metodu ile deneysel çalışmaları sürdürülen sorbent ile kolon çalışmalarının da yapılabileceği kanısına varılmıştır. Si-MSPA sorbenti ile kolon metodunun uygulanabilmesi için gereken çalışma parametrelerinin etkisinin incelenmesine geçilmektedir.

3.8 Akış Hızı Etkisi

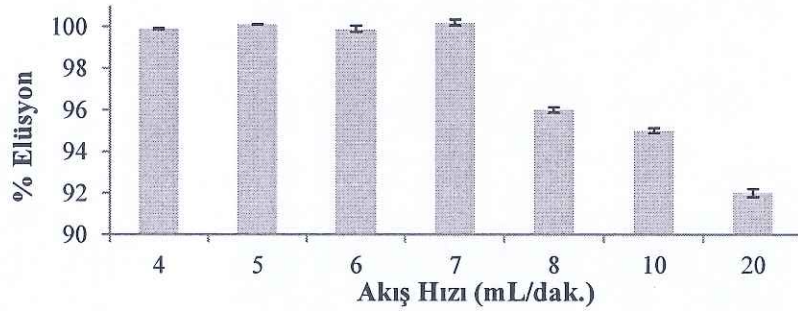
Kolon çalışmalarında, örnek çözeltisi ve elüentin uygun akış hızlarının belirlenebilmesi amaçlanmıştır.

3.8.1 Zn⁺² İyonu İçin Örneğin ve Elüsyon Çözeltilisinin Akış Hızı

2,5 µg Zn⁺² metal iyonu içeren örnek çözeltileri kolonda bulunan 0,5 g Si-MSPA üzerinden 4-20 mL/dak. akış hızı aralığında geçirilmiş ve her bir akış hızı için % sorpsiyon değerleri incelenmiştir. Tablo 3.11 ve Şekil 3.15' de örnek akış hızının Zn⁺² metal iyonunun sorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre, Zn⁺² iyonları içeren örneğin yüklenmesinde kullanılacak uygun akış hızı 5 mL/dak. olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.11: Örnek akış hızının Zn⁺² iyonun sorpsiyonuna etkisi

| Akış Hızı (mL/dak.) | % Sorpsiyon | ±s (N=3) |
|---------------------|-------------|----------|
| 4 | 99,9 | 0,02 |
| 5 | 100,1 | 0,01 |
| 6 | 99,9 | 0,16 |
| 7 | 100,2 | 0,14 |
| 8 | 96,0 | 0,13 |
| 10 | 95,0 | 0,13 |
| 20 | 92,0 | 0,19 |



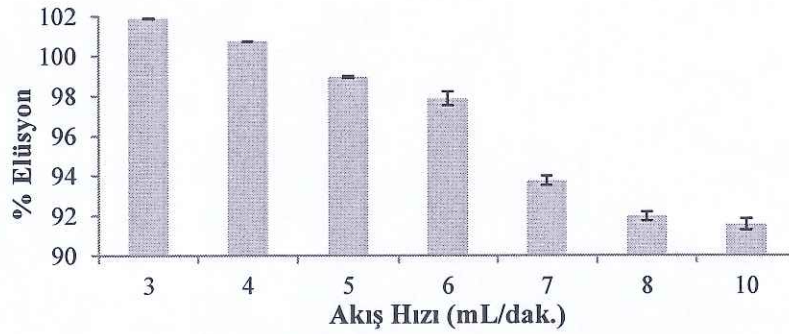
Şekil 3.15: Örnek akış hızının Zn⁺² iyonun sorpsiyonuna etkisi

Si-MSPA yüzeyine sorbe olan Zn⁺² metal iyonlarını desorbe etmek için elüsyon çözeltisi 3-10 mL/dak. akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Pb⁺² metal iyonunun desorpsiyonuna elüsyon çözeltisinin akış hızı Tablo 3.12 ve Şekil 3.16' da

incelenmiştir. Sonuçlara göre, elüsyon çözeltisi için uygun akış hızı 5 mL/dak. olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.12: Elüsyon çözeltisinin akış hızının Zn^{+2} iyonlarının desorpsiyonuna etkisi

| Akış Hızı (mL/dak.) | % Elüsyon | $\pm s$ (N=3) |
|---------------------|-----------|---------------|
| 3 | 101,9 | 0,02 |
| 4 | 100,8 | 0,01 |
| 5 | 98,9 | 0,06 |
| 6 | 97,9 | 0,34 |
| 7 | 93,7 | 0,23 |
| 8 | 92,0 | 0,23 |
| 10 | 91,6 | 0,29 |



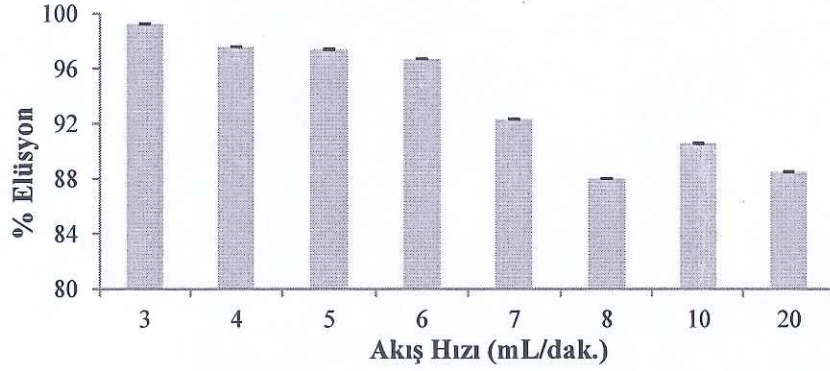
Şekil 3.16: Elüsyon çözeltisinin akış hızının Zn^{+2} iyonlarının desorpsiyonuna etkisi

3.8.2 Pb^{+2} İyonu İçin Örneğin ve Elüsyon Çözeltisinin Akış Hızı

5 μg Pb^{+2} metal iyonu içeren örnek çözeltileri, 0,5 g Si-MSPA doldurulmuş olan kolondan 3-20 mL/dak. aralığındaki akış hızlarında geçirilmiş ve her bir akış hızı için % sorpsiyon değerleri hesaplanmıştır. Tablo 3.13 ve Şekil 3.17' de örnek akış hızının Pb^{+2} metal iyonunun sorpsiyonuna etkisi incelenmiştir ve sonuçlara göre, örneğin yüklenmesinde kullanılacak uygun akış hızı 5 mL/dak. olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.13: Örnek akış hızının Pb^{+2} iyonunun sorpsiyonuna etkisi

| Akış Hızı (mL/dak.) | % Sorpsiyon | $\pm s$ (N=3) |
|---------------------|-------------|---------------|
| 3 | 99,3 | 0,03 |
| 4 | 97,6 | 0,03 |
| 5 | 97,4 | 0,05 |
| 6 | 96,7 | 0,02 |
| 7 | 92,3 | 0,03 |
| 8 | 88,0 | 0,02 |
| 10 | 90,6 | 0,04 |
| 20 | 88,5 | 0,05 |

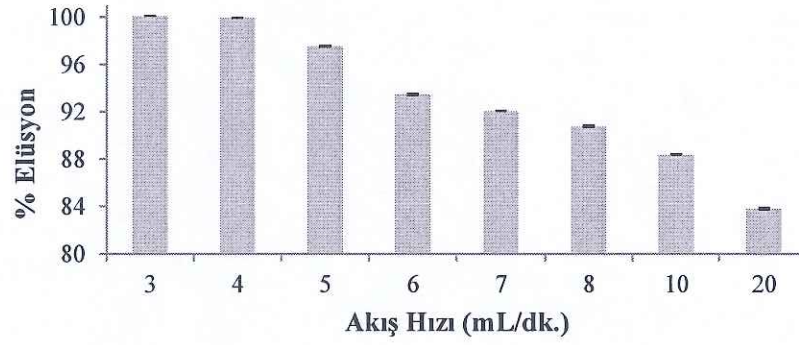


Şekil 3.17: Örnek akış hızının Pb^{+2} iyonunun sorpsiyonuna etkisi

Si-MSPA yüzeyine sorbe olan Pb^{+2} metal iyonlarını desorbe etmek için elüsyon çözeltisi 3-20 mL/dak. akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Pb^{+2} metal iyonunun desorpsiyonuna elüsyon çözeltisinin akış hızı Tablo 3.14 ve Şekil 3.18' de incelenmiştir ve sonuçlara göre, elüsyon çözeltisi için uygun akış hızı 5 mL/dak. olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.14: Elüsyon çözeltisinin akış hızının Pb^{+2} iyonlarının desorpsiyonuna etkisi

| Akış Hızı (mL/dak.) | % Elüsyon | $\pm s$ (N=3) |
|---------------------|-----------|---------------|
| 3 | 100,1 | 0,01 |
| 4 | 100,0 | 0,01 |
| 5 | 97,5 | 0,04 |
| 6 | 93,5 | 0,06 |
| 7 | 92,1 | 0,02 |
| 8 | 90,8 | 0,05 |
| 10 | 88,4 | 0,04 |
| 20 | 83,8 | 0,08 |



Şekil 3.18: Elüsyon çözeltisinin akış hızının Pb^{+2} iyonlarının desorpsiyonuna etkisi

3.9 Örnek Hacminin Etkisi

Önderiştirme üzerine örnek hacminin etkisinin belirlenebilmesi için $2,5 \mu g$ Zn^{+2} ve $5 \mu g$ Pb^{+2} içeren 25-1000 mL örnek çözeltileri kolon içerisindeki 0,5 g Si-MSPA üzerinden uygun akış hızlarında geçirilmiştir. Kolonda tutunan metal iyonları uygun elüsyon çözeltisi ile 5 mL hacime elüe edilerek, önderiştirme katsayıları belirlenmiştir. Tablo 3.15' de örnek hacminin Zn^{+2} metal iyonlarının sorpsiyonuna etkisi yorumlanmıştır ve önderiştirme faktörü 50 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.15: Zn(II) metali için örnek hacminin etkisinin incelenmesi

| | | | | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| Zn miktarı (μg) | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,50 |
| Hacim | 25 | 50 | 100 | 250 | 500 | 1000 |
| Elüsyon Hacmi (mL) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Deneysel Zn miktarı (μg) | 2,51 | 2,54 | 2,6 | 2,26 | 1,67 | 1,43 |
| % Geri Kazanım | 100,2 | 101,7 | 104,1 | 90,5 | 66,9 | 57,4 |
| Önderiştirme Faktörü | 5 | 10 | 20 | 50 | - | - |

Tablo 3.16' da örnek hacminin Pb^{+2} metal iyonlarının sorpsiyonuna etkisi yorumlanmış ve önderiştirme faktörü 200 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.16: Pb(II) metali için örnek hacminin etkisinin incelenmesi

| | | | | | | |
|---------------------------------------|-------|------|------|-------|------|-------|
| Pb miktarı (μg) | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| Hacim | 25 | 50 | 100 | 250 | 500 | 1000 |
| Elüsyon Hacmi (mL) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Deneysel Pb miktarı (μg) | 5,09 | 4,85 | 4,88 | 5,08 | 4,99 | 5,15 |
| % Geri Kazanım | 101,7 | 96,9 | 97,7 | 101,5 | 99,8 | 103,1 |
| Önderiştirme Faktörü | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 |

3.10 Merkezi Kompozit Dizayn İle Optimum Koşulların Belirlenmesi

Çalışmamızda, sorpsiyon ve elüsyon şartlarının optimum değerlerinin bulunabilmesi amacıyla, 3 faktör optimizasyonu seçilmiştir ve beş seviyede ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$) denemeler yapılmıştır. Zn^{+2} ve Pb^{+2} metalleri için sorpsiyon ve elüsyon faktörlerinin merkez değerleri Tablo 3.17' de verilmiştir.

Tablo 3.17: Zn⁺² ve Pb⁺² iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon faktörlerinin merkez değerleri

| | Sorpsiyon | | Elüsyon | |
|--------|-------------|--------------|-----------------|--------------|
| | Faktör | Merkez Değer | Faktör | Merkez Değer |
| Zn(II) | pH | 7 | Akış Hızı | 5 |
| | Akış Hızı | 5 | Elüent Hacmi | 5 |
| | Örnek Hacmi | 50 | Elüent Derişimi | 0,5 |
| Pb(II) | pH | 5 | Akış Hızı | 5 |
| | Akış Hızı | 5 | Elüent Hacmi | 5 |
| | Örnek Hacmi | 50 | Elüent Derişimi | 0,5 |

Merkez değerler kullanılarak, Tablo 3.18' de verilen dizayn tablosundaki seviyelerin aldığı değerler belirlenmiştir.

Tablo 3.18: Merkezi kompozit dizayn (MKD) tablosu

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

Faktör sayısı 3 olduğundan, α değeri $\pm 1,682$ olarak kullanılmıştır ($\alpha = \pm \sqrt[4]{2^3}$). Star veya eksen noktalarındaki gerçek değerler aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\alpha = \frac{x - \text{orta değer}}{\text{orta değer ile en yakın değer arasındaki fark}} \quad (3.1)$$

Zn⁺² iyonlarının sorpsiyonundaki optimum değerlerini belirlemek için faktörlerin merkez değerlerinden, incelenen seviyelerin aldığı gerçek değerler hesaplanmıştır ve Tablo 3.19' da verilmiştir.

Tablo 3.19: Zn⁺² iyonlarının sorpsiyonu için seviyelerin aldığı gerçek değerler

| | | - α | -1 | 0 | +1 | + α |
|-------------------|---------------------|------------|----|----|----|------------|
| X_1 (1. faktör) | pH | 5,318 | 6 | 7 | 8 | 8,682 |
| X_2 (2. faktör) | Akış Hızı (mL/dak.) | 3,318 | 4 | 5 | 6 | 6,682 |
| X_3 (3. faktör) | Örnek Hacmi (mL) | 7,95 | 25 | 50 | 75 | 92,05 |

Si-MSPA yüzeyine sorbe olan Zn⁺² iyonlarının elüsyondaki faktörlerin merkez değerleri kullanılarak, incelenen seviyelerde aldığı gerçek değerler belirlenmiş ve Tablo 3.20' de gösterilmiştir.

Tablo 3.20: Zn⁺² metal iyonlarının elüsyonu için seviyelerin aldığı gerçek değerler

| | | - α | -1 | 0 | +1 | + α |
|-------------------|-------------------------|------------|------|-----|------|------------|
| X_1 (1. faktör) | Akış Hızı (mL/dak.) | 3,318 | 4 | 5 | 6 | 6,682 |
| X_2 (2. faktör) | Elüent Hacmi (mL) | 3,318 | 4 | 5 | 6 | 6,682 |
| X_3 (3. faktör) | Elüent Derişimi (mol/L) | 0,08 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 0,92 |

Pb⁺² iyonlarının sorpsiyonunda faktörlerin optimum değerlerini belirlemek için incelenen seviyelerde aldığı gerçek değerleri hesaplanmıştır ve Tablo 3.21' de verilmiştir.

Tablo 3.21: Pb⁺² metal iyonlarının sorpsiyonu için seviyelerin aldığı gerçek değerler

| | | - α | -1 | 0 | +1 | + α |
|-------------------|---------------------|------------|----|----|----|------------|
| X_1 (1. faktör) | pH | 3,318 | 4 | 5 | 6 | 6,682 |
| X_2 (2. faktör) | Akış Hızı (mL/dak.) | 3,318 | 4 | 5 | 6 | 6,682 |
| X_3 (3. faktör) | Örnek Hacmi (mL) | 7,95 | 25 | 50 | 75 | 92,05 |

Si-MSPA yüzeyine tutunan Pb^{+2} iyonlarının elüsyonunda faktörlerin incelenen seviyelerde aldığı gerçek değerleri belirlenmiş ve Tablo 3.22' de gösterilmiştir.

Tablo 3.22: Pb^{+2} metal iyonlarının elüsyonun için seviyelerin aldığı gerçek değerler

| | | - α | -1 | 0 | +1 | + α |
|-------------------|-------------------------|------------|------|-----|------|------------|
| X_1 (1. faktör) | Akış Hızı (mL/dak.) | 3,318 | 4 | 5 | 6 | 6,682 |
| X_2 (2. faktör) | Elüent Hacmi (mL) | 3,318 | 4 | 5 | 6 | 6,682 |
| X_3 (3. faktör) | Elüent Derişimi (mol/L) | 0,08 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 0,92 |

Seviyelerin aldığı değerler, Tablo 3.18' de verilen MKD tablosunda yerlerine yazılarak, Tablo 3.23' de gösterildiği gibi Zn^{+2} iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için deneysel dizayn oluşturulmuştur.

Tablo 3.23: Zn⁺² iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için gerçek değerlerden oluşan deneysel dizayn

| Deney No. | Sorpsiyon | | | Elüsyon | | |
|-----------|---------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | X ₁ (pH) | X ₂ (Akış Hızı) | X ₃ (Örnek Hacmi) | X ₁ (Akış Hızı) | X ₂ (Elüent Hacmi) | X ₃ (Elüent Derişimi) |
| 1 | 6 | 4 | 25 | 4 | 4 | 0,25 |
| 2 | 8 | 4 | 25 | 6 | 4 | 0,25 |
| 3 | 6 | 6 | 25 | 4 | 6 | 0,75 |
| 4 | 8 | 6 | 25 | 6 | 6 | 0,75 |
| 5 | 6 | 4 | 75 | 4 | 4 | 0,25 |
| 6 | 8 | 4 | 75 | 6 | 4 | 0,25 |
| 7 | 6 | 6 | 75 | 4 | 6 | 0,75 |
| 8 | 8 | 6 | 75 | 6 | 6 | 0,75 |
| 9 | 7 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |
| 10 | 5,318 | 5 | 50 | 3,318 | 5 | 0,5 |
| 11 | 8,682 | 5 | 50 | 6,682 | 5 | 0,5 |
| 12 | 7 | 3,318 | 50 | 5 | 3,318 | 0,08 |
| 13 | 7 | 6,682 | 50 | 5 | 6,682 | 0,92 |
| 14 | 7 | 5 | 7,95 | 5 | 5 | 0,5 |
| 15 | 7 | 5 | 92,05 | 5 | 5 | 0,5 |
| 16 | 7 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |
| 17 | 7 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |
| 18 | 7 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |
| 19 | 7 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |
| 20 | 7 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |

Pb⁺² metal iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için faktörlerin incelenen seviyelerde aldığı değerler de Tablo 3.18' de verilen MKD tablosunda yerlerine yazılmış ve Tablo 3.24' de gösterildiği gibi deneysel dizayn oluşturulmuştur.

Tablo 3.24: Pb⁺² iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için gerçek değerlerden oluşan deneysel dizayn

| Deneysel No. | Sorpsiyon | | | Elüsyon | | |
|--------------|------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| | X ₁ (pH) | X ₂ (Akış Hızı) | X ₃ (Örnek Hacmi) | X ₁ (Akış Hızı) | X ₂ (Elüent Hacmi) | X ₃ (Elüent Derişimi) |
| 1 | 4 | 4 | 25 | 4 | 4 | 0,25 |
| 2 | 6 | 4 | 25 | 6 | 4 | 0,25 |
| 3 | 4 | 6 | 25 | 4 | 6 | 0,25 |
| 4 | 6 | 6 | 25 | 6 | 6 | 0,25 |
| 5 | 4 | 4 | 75 | 4 | 4 | 0,75 |
| 6 | 6 | 4 | 75 | 6 | 4 | 0,75 |
| 7 | 4 | 6 | 75 | 4 | 6 | 0,75 |
| 8 | 6 | 6 | 75 | 6 | 6 | 0,75 |
| 9 | 5 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |
| 10 | 3,318 | 5 | 50 | 3,318 | 5 | 0,5 |
| 11 | 6,682 | 5 | 50 | 6,682 | 5 | 0,5 |
| 12 | 5 | 3,318 | 50 | 5 | 3,318 | 0,5 |
| 13 | 5 | 6,682 | 50 | 5 | 6,682 | 0,5 |
| 14 | 5 | 5 | 7,95 | 5 | 5 | 0,0795 |
| 15 | 5 | 5 | 92,05 | 5 | 5 | 0,9205 |
| 16 | 5 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |
| 17 | 5 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |
| 18 | 5 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |
| 19 | 5 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |
| 20 | 5 | 5 | 50 | 5 | 5 | 0,5 |

Tablo 3.25' de gösterildiği gibi Zn⁺² iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için dizayn tablosuna göre deneyler yapılmıştır ve % geri kazanım sonuçları hesaplanarak $y = \frac{1}{(100 - \% \text{ Geri kazanım})}$ eşitliğinden yanıt değerleri belirlenmiştir. Pb⁺² iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için de oluşturulan deneysel dizayn ile % geri kazanım sonuçlarına göre yanıt değerleri belirlenmiş ve Tablo 3.26' da verilmiştir.

Tablo 3.25: Zn(II) metalinin sorpsiyon ve elüsyonun işlemlerine ait MKD deney sonuçları ve yanıt değerleri

| Deney No. | Sorpsiyon | | | | Elüsyon | | | |
|-----------|--------------------|--------------------|-------------------|--------|--------------------|--------------------|-------------------|--------|
| | Eklenen Zn (µg) | Bulunan Zn (µg) | % Geri Kazanım | yanıt | Eklenen Zn (µg) | Bulunan Zn (µg) | % Geri Kazanım | yanıt |
| | 1 | 2,5 | 2,35 | 93,9 | 0,1646 | 2,5 | 3,66 | 146,6 |
| 2 | 2,5 | 1,23 | 49,3 | 0,0197 | 2,5 | 3,50 | 140,1 | 0,0249 |
| 3 | 2,5 | 2,20 | 88,2 | 0,0846 | 2,5 | 2,86 | 114,5 | 0,0689 |
| 4 | 2,5 | 1,21 | 48,4 | 0,0194 | 2,5 | 2,45 | 98,1 | 0,5242 |
| 5 | 2,5 | 2,70 | 107,9 | 0,1269 | 2,5 | 3,23 | 129,3 | 0,0341 |
| 6 | 2,5 | 1,20 | 48,0 | 0,0192 | 2,5 | 3,17 | 126,9 | 0,0371 |
| 7 | 2,5 | 2,37 | 94,9 | 0,1965 | 2,5 | 2,50 | 99,8 | 5,5560 |
| 8 | 2,5 | 2,71 | 108,5 | 0,1171 | 2,5 | 2,11 | 84,3 | 0,0636 |
| 9 | 2,5 | 2,50 | 100,2 | 6,0900 | 2,5 | 0,66 | 26,3 | 0,0136 |
| 10 | 2,5 | 2,60 | 103,9 | 0,2538 | 2,5 | 0,64 | 25,5 | 0,0134 |
| 11 | 2,5 | 1,49 | 59,4 | 0,0247 | 2,5 | 0,68 | 27,2 | 0,0137 |
| 12 | 2,5 | 2,51 | 100,3 | 3,0450 | 2,5 | 3,73 | 149,1 | 0,0204 |
| 13 | 2,5 | 2,47 | 98,8 | 0,8700 | 2,5 | 2,08 | 83,0 | 0,0590 |
| 14 | 2,5 | 2,92 | 116,9 | 0,0591 | 2,5 | 2,68 | 107,1 | 0,1403 |
| 15 | 2,5 | 2,37 | 94,9 | 0,1965 | 2,5 | 2,68 | 107,3 | 0,1362 |

Tablo 3.25 (devam): Zn(II) metalinin sorpsiyon ve elüsyonun işlemlerine ait MKD deney sonuçları ve yanıt değerleri

| Deneysel No | Eklenen Pb (µg) | Bulunan Pb (µg) | % Geri Kazanım | yanıt | Eklenen Pb (µg) | Bulunan Pb (µg) | % Geri Kazanım | yanıt |
|-------------|-----------------|-----------------|----------------|--------|-----------------|-----------------|----------------|--------|
| 16 | 2,5 | 2,57 | 102,6 | 0,3806 | 2,5 | 2,56 | 102,4 | 0,4209 |
| 17 | 2,5 | 2,44 | 97,7 | 0,4350 | 2,5 | 2,76 | 110,4 | 0,0965 |
| 18 | 2,5 | 2,59 | 103,4 | 0,2900 | 2,5 | 2,59 | 103,7 | 0,2724 |
| 19 | 2,5 | 2,46 | 98,5 | 0,6767 | 2,5 | 2,62 | 104,7 | 0,2105 |
| 20 | 2,5 | 2,52 | 100,9 | 1,0150 | 2,5 | 2,51 | 100,4 | 2,3150 |

Tablo 3.26: Pb(II) metalinin Sorpsiyon ve Elüsyon işlemlerine ait MKD deney sonuçları ve yanıt değerleri

| Deneysel No. | Sorpsiyon | | | | Elüsyon | | | |
|--------------|-----------------|-----------------|----------------|--------|-----------------|-----------------|----------------|---------|
| | Eklenen Pb (µg) | Bulunan Pb (µg) | % Geri Kazanım | yanıt | Eklenen Pb (µg) | Bulunan Pb (µg) | % Geri Kazanım | yanıt |
| 1 | 10 | 11,23 | 112,1 | 0,0814 | 10 | 10,79 | 107,9 | 0,1271 |
| 2 | 10 | 5,56 | 55,6 | 0,0225 | 10 | 6,01 | 60,1 | 0,0250 |
| 3 | 10 | 11,11 | 111,1 | 0,0900 | 10 | 9,43 | 94,3 | 0,1765 |
| 4 | 10 | 5,12 | 51,2 | 0,0205 | 10 | 5,22 | 52,2 | 0,0209 |
| 5 | 10 | 11,91 | 119,1 | 0,0524 | 10 | 10,01 | 100,1 | 15,0000 |
| 6 | 10 | 7,11 | 71,1 | 0,0346 | 10 | 7,25 | 72,5 | 0,0364 |
| 7 | 10 | 11,88 | 118,8 | 0,0531 | 10 | 8,64 | 86,4 | 0,0735 |

Tablo 3.26 (devam): Pb(II) metalinin Sorpsiyon ve Elüsyon işlemlerine ait MKD deney sonuçları ve yanıt değerleri

| | | | | | | | | |
|----|----|-------|-------|--------|----|-------|-------|---------|
| 8 | 10 | 6,56 | 65,6 | 0,0290 | 10 | 6,69 | 66,9 | 0,0302 |
| 9 | 10 | 9,93 | 99,3 | 1,3909 | 10 | 10,13 | 101,3 | 0,7895 |
| 10 | 10 | 3,90 | 38,9 | 0,0164 | 10 | 3,97 | 39,7 | 0,0166 |
| 11 | 10 | 3,51 | 35,1 | 0,0154 | 10 | 3,58 | 35,8 | 0,0156 |
| 12 | 10 | 9,82 | 98,2 | 0,5667 | 10 | 10,02 | 100,2 | 5,0000 |
| 13 | 10 | 8,99 | 89,9 | 0,0994 | 10 | 9,17 | 91,7 | 0,1210 |
| 14 | 10 | 10,44 | 104,4 | 0,2250 | 10 | 10,65 | 106,5 | 0,1531 |
| 15 | 10 | 10,05 | 100,5 | 2,1857 | 10 | 9,33 | 93,3 | 0,1485 |
| 16 | 10 | 9,96 | 99,6 | 2,5500 | 10 | 10,16 | 101,6 | 0,6250 |
| 17 | 10 | 10,03 | 100,3 | 3,8250 | 10 | 10,23 | 102,3 | 0,4412 |
| 18 | 10 | 10,10 | 101,0 | 1,0200 | 10 | 10,30 | 103,0 | 0,3333 |
| 19 | 10 | 9,80 | 98,0 | 0,5100 | 10 | 10,01 | 100,1 | 10,0000 |
| 20 | 10 | 9,77 | 97,7 | 0,4371 | 10 | 9,97 | 99,7 | 3,0000 |

MKD yönteminde yapılması gereken işlemlere göre, Tablo 3.25 ve 3.26' da verilen yanıt değerleri kullanılarak b değerleri hesaplanmıştır. Zn^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için hesaplanan b değerleri Tablo 3.27' de verilmiştir.

Tablo 3.27: Sorpsiyon ve elüsyon için yapılan merkezi kompozit dizayn deneylerinden elde edilen b değerleri

| | Sorpsiyon | | Elüsyon | |
|----------|-----------|----------|----------|----------|
| | Zn(II) | Pb(II) | Zn(II) | Pb(II) |
| b_0 | 1,500618 | 2,495315 | 0,530444 | 1,156794 |
| b_1 | -0,05729 | -1,11773 | -0,36829 | 0,067111 |
| b_2 | -0,26147 | -1,69085 | 0,451011 | 0,00479 |
| b_3 | 0,029458 | 1,082344 | 0,369328 | 0,047539 |
| b_{11} | -0,60162 | -0,65179 | -0,0316 | -0,26635 |
| b_{22} | 0,041085 | 0,24757 | -0,02238 | -0,4619 |
| b_{33} | -0,60566 | -0,60418 | 0,012467 | -0,25538 |
| b_{12} | 0,013505 | 1,858346 | -0,63046 | 0,005717 |
| b_{13} | 0,002883 | -1,84366 | -0,74351 | 0,000341 |
| b_{23} | 0,030977 | -1,87224 | 0,625206 | -0,00687 |

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. Zn^{+2} ve Pb^{+2} için elde edilen b değerleri ile y denklemleri oluşturularak her bir değişkene göre y denkleminin türevleri alınmış ve sırasıyla Tablo 3.28 ve Tablo 3.29' da verilmiştir.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (3.2)$$

Tablo 3.28: Zn⁺² iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için oluşturulan y denklemleri ve her bir değişkene göre y denklemlerinin türevi

| | |
|------------------|---|
| | $y = 1,500618 - 0,05729x_1 - 0,26147x_2 + 0,029458x_3 - 0,60162x_1^2 + 0,041085x_2^2 - 0,60566x_3^2$ $+ 0,013505x_1x_2 + 0,002883x_1x_3 + 0,030977x_2x_3$ |
| Sorpsiyon | $\partial_y/\partial_{x_1} = 0 = -0,05729 - 1,20324x_1 + 0,013505x_2 + 0,002883x_3$ $\partial_y/\partial_{x_2} = 0 = -0,26147 + 0,08217x_2 + 0,013505x_1 + 0,030977x_3$ $\partial_y/\partial_{x_3} = 0 = 0,029458 - 1,21132x_3 + 0,002883x_1 + 0,030977x_2$ |
| | $y = 0,530444 - 0,36829x_1 - 0,451011x_2 + 0,369328x_3 - 0,0316x_1^2 - 0,02238x_2^2 - 0,012467x_3^2$ $- 0,63046x_1x_2 - 0,74351x_1x_3 + 0,625206x_2x_3$ |
| Elüsyon | $\partial_y/\partial_{x_1} = 0 = -0,36829 - 0,06319x_1 - 0,63046x_2 - 0,74351x_3$ $\partial_y/\partial_{x_2} = 0 = 0,451011 - 0,04475x_2 - 0,63046x_1 + 0,625206x_3$ $\partial_y/\partial_{x_3} = 0 = 0,369328 + 0,024933x_3 - 0,74351x_1 + 0,625206x_2$ |

Tablo 3.29: Pb⁺² iyonlarının sorpsiyonu ve elüsyonu için oluşturulan y denklemleri ve her bir değişkene göre y denklemlerinin türevi

| | |
|------------------|--|
| | $y = 2,495315 - 1,11773x_1 - 1,69085x_2 + 1,082344x_3 - 0,65179x_1^2 + 0,24757x_2^2 - 0,60418x_3^2$ $+ 1,858346x_1x_2 - 1,84366x_1x_3 - 1,87224x_2x_3$ |
| Sorpsiyon | $\partial_y/\partial_{x_1} = 0 = -1,11773 - 1,30358x_1 + 1,858346x_2 - 1,84366x_3$ $\partial_y/\partial_{x_2} = 0 = -1,69085 + 0,495139x_2 + 1,858346x_1 - 1,87224x_3$ $\partial_y/\partial_{x_3} = 0 = 1,082344 - 1,20835x_3 - 1,84366x_1 - 1,87224x_2$ |
| | $y = 1,156794 + 0,0671x_1 + 0,00479x_2 + 0,047539x_3 - 0,26635x_1^2 - 0,4619x_2^2 - 0,25538x_3^2 + 0,005717x_1x_2$ $+ 0,000341x_1x_3 - 0,00687x_2x_3$ |
| Elüsyon | $\partial_y/\partial_{x_1} = 0 = 0,067111 - 0,5327x_1 + 0,005717x_2 + 0,000341x_3$ $\partial_y/\partial_{x_2} = 0 = 0,00479 - 0,92381x_2 + 0,005717x_1 - 0,00687x_3$ $\partial_y/\partial_{x_3} = 0 = 0,047539 - 0,51075x_3 + 0,000341x_1 - 0,00687x_2$ |

x_1 , x_2 ve x_3 ' e göre türevleri alınıp sıfıra eşitlenen denklemlerin çözümü ile faktörlerin kod değerleri belirlenmiştir. Kod değerlerden, aşağıdaki eşitlik yardımıyla gerçek değerler hesaplanmıştır.

$$X_{kod} = \frac{|X_{gerçek\ değer} - orta\ değer|}{orta\ değer\ ile\ en\ yakın\ değer\ arasındaki\ fark} \quad (3.3)$$

Zn^{+2} metal iyonlarının Si-MSPA yüzeyine sorpsiyonundaki faktörlerin optimum değerleri hesaplanmış ve Tablo 3.30' da verilmiştir.

Tablo 3.30: Zn(II) metalinin sorpsiyon parametrelerinin optimum değerleri

| Faktör | Kod Değer | Gerçek Değer |
|-----------------------------|-----------|--------------|
| X_1 (pH) | -0,04402 | 7 |
| X_2 (Akış Hızı) (mL/dak.) | 0,31330 | 5,3 |
| X_3 (Örnek Hacmi)(mL) | 0,03223 | 50,8 |

Si-MSPA yüzeyine sorbe olan Zn^{+2} iyonlarının elüsyonunda, faktörlerin optimum değerleri Tablo 3.31' de verilmiştir.

Tablo 3.31: Zn(II) metalinin elüsyon parametrelerinin optimum değerleri

| Faktör | Kod Değer | Gerçek Değer |
|---------------------------------------|-----------|--------------|
| X_1 (Akış Hızı) (mL/dak.) | 0,34529 | 5,3 |
| X_2 (Elüsyon Çöz. Hacmi) (mL) | -0,16475 | 4,8 |
| X_3 (Elüsyon Çöz. Derişimi) (mol/L) | -0,38498 | 0,4 |

Pb^{+2} iyonlarının Si-MSPA yüzeyine sorpsiyonunda, MKD ile belirlenen kod değerlerden faktörlerin optimum değerleri hesaplanmış ve Tablo 3.32' de verilmiştir.

Tablo 3.32: Pb(II) metalinin sorpsiyon parametrelerinin optimum değerleri

| Faktör | Kod Değer | Gerçek Değer |
|-----------------------------|-----------|--------------|
| X_1 (pH) | 0,37856 | 5,4 |
| X_2 (Akış Hızı) (mL/dak.) | 0,46612 | 5,5 |
| X_3 (Örnek Hacmi)(mL) | -0,40409 | 39,9 |

Si-MSPA yüzeyine sorbe olan Pb^{+2} iyonlarının elüsyonunda, faktörlerin kod değerlerinden optimum değerleri belirlenmiş ve Tablo 3.33' de verilmiştir.

Tablo 3.33: Pb(II) metalinin elüsyon parametrelerinin optimum değerleri

| Faktör | Kod Değer | Gerçek Değer |
|---------------------------------------|-----------|--------------|
| X_1 (Akış Hızı) (mL/dak.) | 0,12700 | 5,1 |
| X_2 (Elüsyon Çöz. Hacmi) (mL) | 0,00527 | 5,0 |
| X_3 (Elüsyon Çöz. Derişimi) (mol/L) | 0,09309 | 0,52 |

Doğrulama Deneyleri

Faktörlerin optimum değerlerinde, Zn^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonlarının önderiştirilmesi için 10 paralel deneme yapılmıştır.

Zn^{+2} iyonları için önerilen önderiştirme metodunda, belirlenen optimum sorpsiyon ve elüsyon koşullarında, 2,5 μg Zn^{+2} içeren standart çözeltiler ile denemeler gerçekleştirilmiş ve % geri kazanım sonuçları, % BSS ve % bias sonuçları Tablo 3.34' de verilmiştir.

Tablo 3.34: Zn^{+2} metal iyonu için optimum koşullarda yapılan doğrulama deneyleri

| | Teorik Zn (μg) | Bulunan Zn (μg) | % Geri Kazanım |
|----|-------------------------|------------------------|----------------|
| 1 | 2,50 | 2,40 | 96,0 |
| 2 | 2,50 | 2,48 | 99,1 |
| 3 | 2,50 | 2,53 | 101,4 |
| 4 | 2,50 | 2,47 | 98,6 |
| 5 | 2,50 | 2,44 | 97,4 |
| 6 | 2,50 | 2,38 | 95,3 |
| 7 | 2,50 | 2,61 | 104,4 |
| 8 | 2,50 | 2,40 | 96,0 |
| 9 | 2,50 | 2,45 | 98,1 |
| 10 | 2,50 | 2,44 | 97,4 |
| | Ortalama % geri kazanım | | 98,4 \pm 2,7 |
| | % BSS | | 2,79 |
| | % Bias | | 1,6 |

% Geri kazanım ortalamasının % 95 - % 105 (± 5) gerçeklik değeri aralığında yer aldığı belirlenmiştir. % BSS değerinin % 10' dan küçük olması kesinliğin kabul edilebilir olduğunun bir göstergesidir. Bias ile gerçeklik ifade edilir. Bulunan % bias değerinin 5' den küçük olması ise yöntemin gerçekliğinin kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.

Pb⁺² iyonları için önerilen önderiştirme metoduna göre 10 µg Pb⁺² içeren standart çözeltiler ile denemeler yapılmış ve bulunan % geri kazanım, % BSS ve % bias sonuçları Tablo 3.35' de verilmiştir.

Tablo 3.35: Pb⁺² metal iyonu için optimum koşullarda yapılan doğrulama deneyleri

| | Teorik Pb (µg) | Bulunan Pb (µg) | % Geri Kazanım |
|----|--------------------------------|-----------------|----------------|
| 1 | 10,00 | 9,61 | 96,1 |
| 2 | 10,00 | 9,81 | 98,1 |
| 3 | 10,00 | 10,2 | 102,4 |
| 4 | 10,00 | 9,86 | 98,6 |
| 5 | 10,00 | 9,64 | 96,4 |
| 6 | 10,00 | 9,93 | 99,3 |
| 7 | 10,00 | 10,14 | 101,4 |
| 8 | 10,00 | 9,61 | 96,1 |
| 9 | 10,00 | 10,31 | 103,1 |
| 10 | 10,00 | 9,82 | 98,2 |
| | Ortalama % geri kazanım | | 99,0 \pm 2,6 |
| | | % BSS | 2,55 |
| | | % Bias | 1,4 |

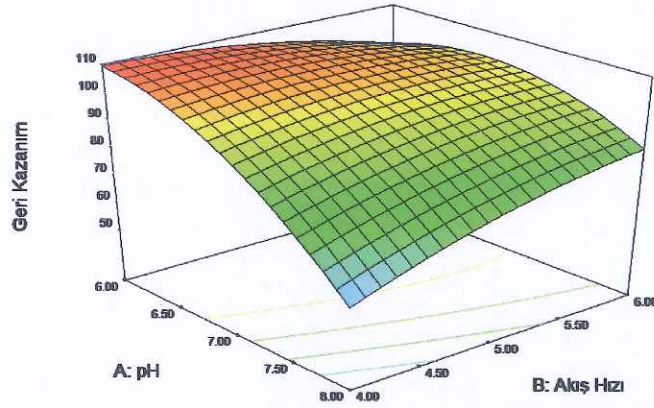
Tablo 3.35' de verilen bulgular incelendiğinde, % 99,0 geri kazanım sonuçlarının ortalaması gerçeklik değeri (\pm % 5) aralığında yer almaktadır. 2,55 bulunan % BSS değerinin 10' dan küçük olması kesinliğin kabul edilebilir olduğunun göstergesidir. % Bias değerinin 5' den küçük olması ise yöntemin gerçekliğinin kabul edilebilir olduğunun göstergesidir.

3.11 Yanıt Yüzey Diyagramları

Yanıt yüzey metodu (RSM) uygulanarak bulunan diyagramlar Design-Expert 8.0.7.1 bilgisayar programı ile elde edilmiştir.

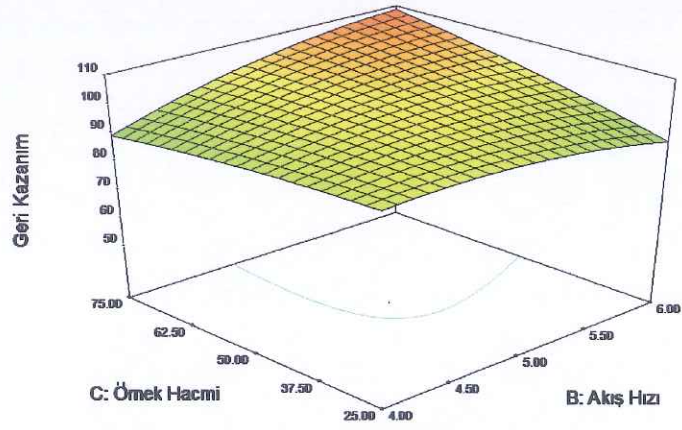
MKD ile elde edilen sonuçların yanıt yüzey diyagramlarıyla gösterilmesi sayesinde iki parametrenin birbiri ile ilişkisi yorumlanmıştır. Bu çalışma, sorpsiyon ve elüsyon parametrelerine ayrı ayrı uygulanmıştır.

3.11.1 Zn^{+2} İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yanıt Yüzey Diyagramları



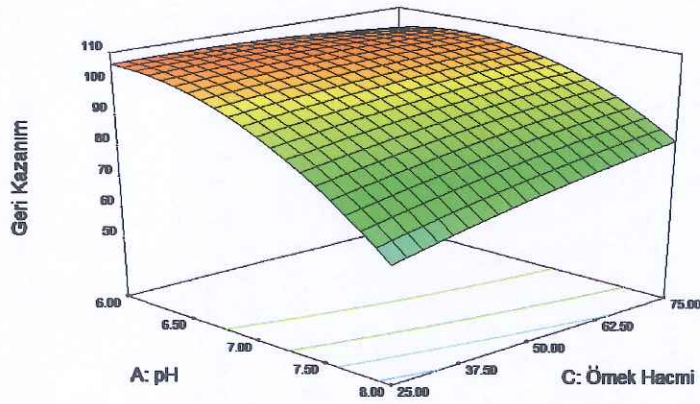
Şekil 3.19: Zn^{+2} iyonunun sorpsiyonunda pH-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı

Şekil 3.19' da pH-akış hızı diyagramı yer almaktadır. Örnek hacmi merkez değerde alınarak, pH değeri 7 ve üzerine çıkarıldığında % geri kazanım değerinde ciddi azalma olduğu tespit edilmiştir. Geri kazanım yüzdelерinin yüksek olduğu bölge, şekilden de görüleceği üzere pH=6 ve 4 mL/dak. gibi düşük örnek akış hızlarının yer aldığı bölgedir. pH 6' dan 7' ye çıkarıldığında % geri kazanım değerleri düşmekle birlikte % 95 civarındadır. Bu diyagram, sabit örnek hacminde, sadece pH-akış hızı ilişkisini göstermesi açısından anlamlıdır.



Şekil 3.20: Zn^{+2} iyonunun sorpsiyonunda örnek hacmi-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı

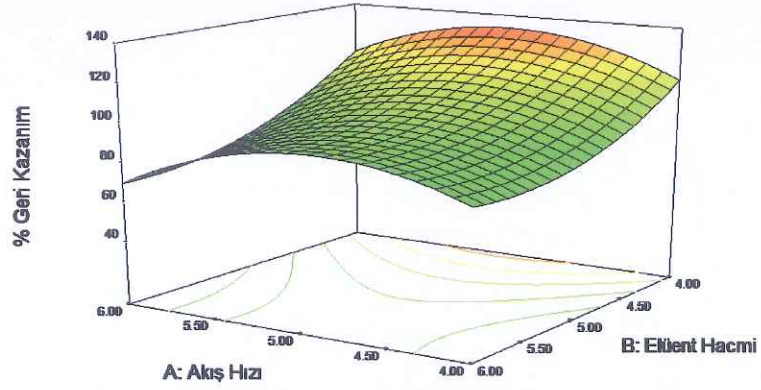
Şekil 3.20' de sabit pH değerinde, örnek hacmi-akış hızı ilişkisi incelenmiştir. Görüldüğü üzere örnek hacmi-örnek akış hızı ilişkisi geri kazanım verimleri üzerinde büyük etkilere sahip değildir.



Şekil 3.21: Zn^{+2} iyonunun sorpsiyonunda pH-örnek hacmi için yanıt yüzey diyagramı

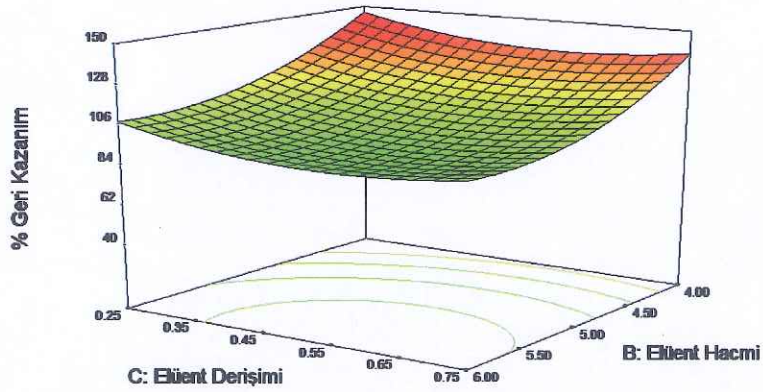
Şekil 3.21' de sabit akış hızı değerinde, pH-örnek hacmi ilişkisi incelenmiştir. RSM ile elde edilen diyagramda görüldüğü gibi örnek hacminin çok önemli bir etkisinin olmadığı ama pH' nın önemli bir etkisinin olduğu gözlenmiştir.

3.11.2 Zn^{+2} İçin Elüsyon Parametrelerinin Yanıt Yüzey Diyagramları



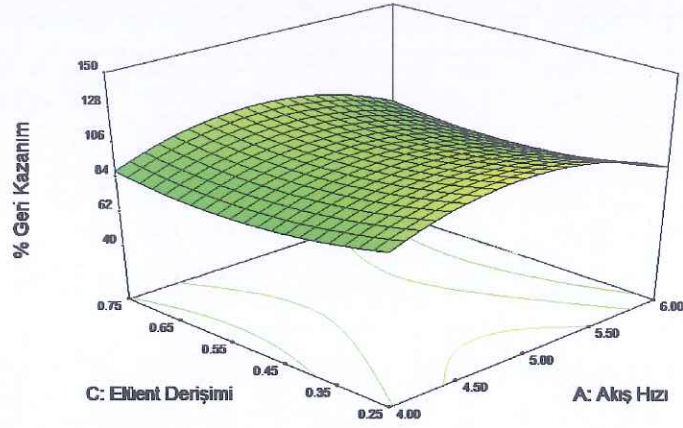
Şekil 3.22: Zn^{+2} iyonunun elüsyonunda akış hızı-elüent hacmi için yanıt yüzey diyagramı

Şekil 3.22' de sabit elüent derişiminde akış hızı-elüent hacmi ilişkisi incelenmiştir. Orta değerde akış hızında ve yüksek elüent hacminde % geri kazanımın arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.23: Zn^{+2} iyonunun elüsyonunda elüent derişimi-elüent hacmi için yanıt yüzey diyagramı

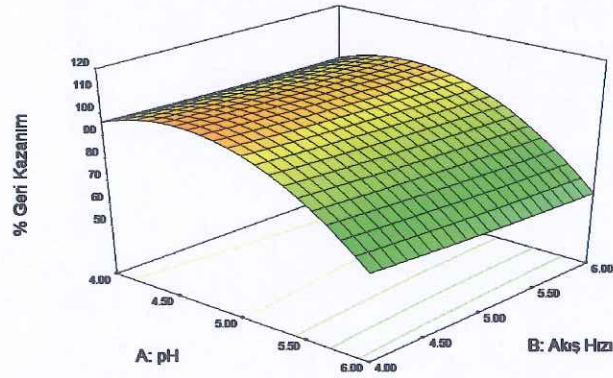
Şekil 3.23' de sabit akış hızında elüent derişimi-elüent hacmi ilişkisi incelenmiştir. Elüent derişiminin küçük ve elüent hacminin ise büyük olduğu değerlerde % geri kazanımın arttığı gözlenmiştir.



Şekil 3.24: Zn^{+2} iyonunun elüsyonunda elüent derişimi-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı

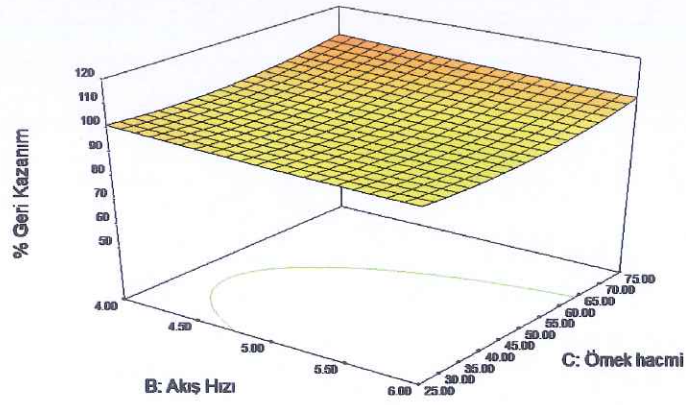
Sabit elüent hacminde elüent derişimi-akış hızı ilişkisi Şekil 3.24' de incelenmiştir. Elde edilen grafiğe göre, elüent derişiminin ve akış hızının çok önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

3.11.3 Pb^{+2} İçin Sorpsiyon Parametrelerinin Yanıt Yüzey Diyagramları



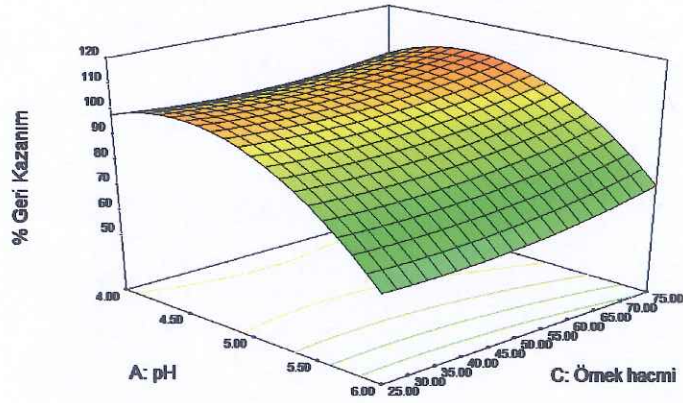
Şekil 3.25: Pb^{+2} iyonunun sorpsiyonunda pH-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı

Pb^{+2} iyonlarının sorpsiyonunda, sabit örnek hacminde pH-akış hızı ilişkisi Şekil 3.25' de verilen diyagram ile incelenmiştir. pH' nın sorpsiyona önemli bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.26: Pb^{+2} iyonunun sorpsiyonunda akış hızı-örnek hacmi için yanıt yüzey diyagramı

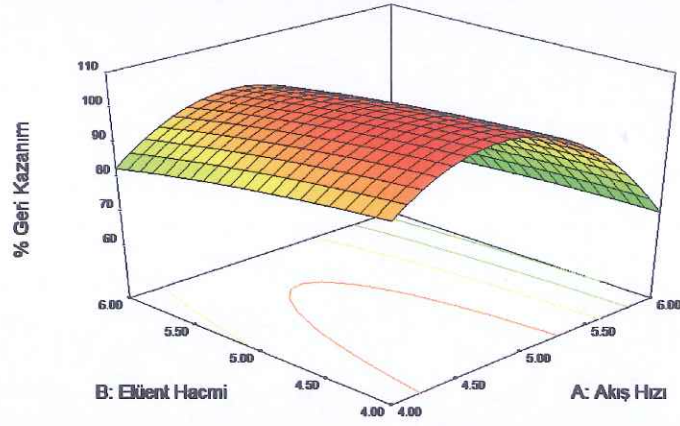
Şekil 3.26' da sabit pH değerinde akış hızı-örnek hacmi ilişkisi incelenmiştir. Diyagramda görüldüğü üzere örnek hacmi-örnek akış hızı ilişkisi % geri kazanım sonuçlarına etkisinin çok olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 3.27: Pb^{+2} iyonunun sorpsiyonunda pH-örnek hacmi için yanıt yüzey diyagramı

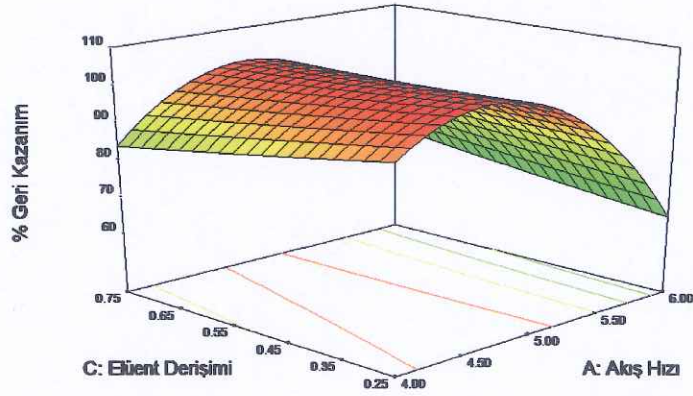
Sabit akış hızında pH-örnek hacmi ilişkisi RSM diyagramı ile incelenmiş ve elde edilen diyagram Şekil 3.27' de verilmiştir. Görüldüğü üzere, örnek hacminin önemli etkisinin olmadığı, pH' nın ise önemli bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

3.11.4 Pb^{+2} İçin Elüsyon Parametrelerinin Yanıt Yüzey Diyagramları



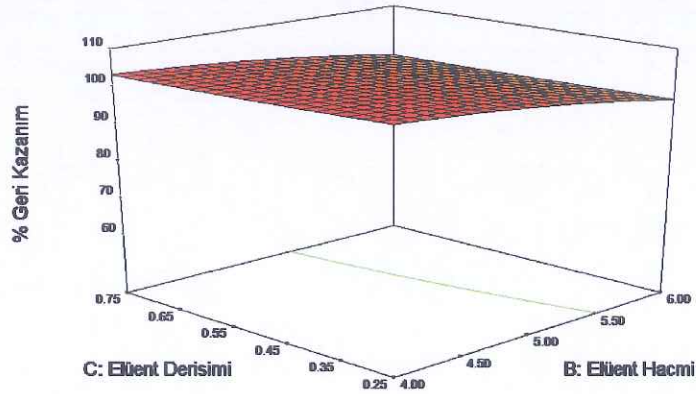
Şekil 3.28: Pb^{+2} iyonunun elüsyonunda elüent hacmi-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı

Şekil 3.28' de sabit elüent derişiminde elüent hacmi-akış hızı ilişkisi incelenmiştir. Elüsyon üzerine elüent hacminin etkisinin çok önemli olmadığı fakat akış hızının önemli bir etkisinin olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.29: Pb^{+2} iyonunun elüsyonunda elüent derişimi-akış hızı için yanıt yüzey diyagramı

Şekil 3.29' da elüent derişimi-akış hızı ilişkisi sabit elüent hacminde incelenmiştir. Diyagramda görüldüğü üzere, elüent derişiminin önemli bir etkisinin olmadığı fakat akış hızının önemli bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.30: Pb^{+2} iyonunun elüsyonunda elüent derişimi-elüent hacmi için yanıt yüzey diyagramı

Sabit akış hızında elüent derişimi-elüent hacmi ilişkisi Şekil 3.30' da verilen diyagram ile incelenmiştir. Görüldüğü üzere her iki parametrenin de etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

3.12 Seçicilik Çalışmaları

$0,5 \mu g Zn^{+2}$ veya $1 \mu g Pb^{+2}$ iyonu ile her bir yabancı iyonu ayrı ayrı ve belirlenen miktarlarda içeren 1 mL örnek çözeltileri kolondan geçirilmiş ve absorbanları incelenmiştir. Tolerans değerleri, % 5 absorban değişimi kriter alınarak belirlenmiştir.

Yapılan denemeler sonucunda, Zn^{+2} iyonun sorpsiyonunda yabancı iyonların tolerans değerleri Tablo 3.36' da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, K^+ , Cl^- , Fe^{+3} , Cd^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} için 200 kat, Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} için 500 kat, SO_4^{-2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+2} , Pb^{+2} için 1000 kat ve NO^{-3} için de 2000 kat tolerans değerleri elde edilmiştir.

Tablo 3.36: Zn⁺² iyonlarının (0,5 ppm) sorpsiyonuna matris iyonlarının etkisi

| Yabancı İyon | $\frac{C_{girişimci}}{C_{analit}}$ |
|-------------------------------|------------------------------------|
| K ⁺ | 200 |
| Cl ⁻ | 200 |
| SO ₄ ²⁻ | 1000 |
| NO ₃ ⁻ | 2000 |
| Ca ²⁺ | 1000 |
| Mg ²⁺ | 1000 |
| Na ⁺ | 1000 |
| Fe ³⁺ | 200 |
| Cd ²⁺ | 200 |
| Mn ²⁺ | 500 |
| Pb ²⁺ | 1000 |
| Co ²⁺ | 500 |
| Cu ²⁺ | 200 |
| Ni ²⁺ | 500 |
| Cr ³⁺ | 200 |

Tablo 3.37' de verilen Pb⁺² metal iyonlarının sorpsiyonuna matriste bulunan anyon ve katyonların tolerans değerleri de absorbansdaki % 5' lik değişim kriter alınarak tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, Fe⁺³ için 100, Zn⁺², Cu⁺², Cr⁺³ için 250, Cd⁺², Mn⁺², Co⁺², Ni⁺² için 500, Ca⁺², Mg⁺² için 750, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ ve Na⁺ için de 1000 kata kadar tolerans değeri tespit edilmiştir.

Tablo 3.37: Pb⁺² iyonlarının (1 ppm) sorpsiyonuna matriks iyonlarının etkisi

| Yabancı İyon | $\frac{C_{girişimci}}{C_{analit}}$ |
|-------------------------------|------------------------------------|
| K ⁺ | 1000 |
| Cl ⁻ | 1000 |
| SO ₄ ²⁻ | 1000 |
| NO ₃ ⁻ | 1000 |
| Ca ²⁺ | 750 |
| Mg ²⁺ | 750 |
| Na ⁺ | 1000 |
| Fe ³⁺ | 100 |
| Cd ²⁺ | 500 |
| Mn ²⁺ | 500 |
| Zn ²⁺ | 250 |
| Co ²⁺ | 500 |
| Cu ²⁺ | 250 |
| Ni ²⁺ | 500 |
| Cr ³⁺ | 250 |

3.13 Sertifikalı Standart Referans Madde (CRM) Uygulaması

Geliştirilen yöntemin validasyonu, Ontario göl suyu sertifikalı standart referans maddesi (TMDA-53.3, lot 0310) kullanılarak yapılmıştır. Optimum koşullarda, tarafımızdan modifiye edilen sorbentle doldurularak hazırlanan SPE kolonunda önderiştirilmesi ve tayini yapılan Zn⁺² ve Pb⁺² içeren örnek çözeltilerine ait sonuçlar Tablo 3.38' de verilmiş ve sertifika değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.38: Sertifikalı standart referans madde (CRM) analiz sonuçları (N=3)

| | Sertifika Değeri (µg/L) | Bulunan Değer (µg/L) | % Gerçeklik | Bias ($ \bar{x} - \mu $) | t _{deneysel} |
|--------|----------------------------|-------------------------|-------------|-------------------------------|-----------------------|
| Zn(II) | 385,0 ± 38,8 | 378,0 ± 20,3 | 98,2 | 7,0 | 0,60 |
| Pb(II) | 349,0 ± 36,2 | 355,3 ± 31,2 | 101,8 | 6,3 | 0,35 |

Gerçek derişimler ile ölçülen derişimlerin sonuçlarını karşılaştırmak için Student t testi uygulanmıştır.

$$|\bar{x} - \mu| = \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (3.4)$$

Burada, μ , sertifikalı standart referans maddenin gerçek değerini; \bar{x} , deneysel olarak bulunan ortalama değeri; s , standart sapmayı; N ise ölçüm sayısını göstermektedir.

% 95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 ($N-1$) için t_{kritik} değeri 4,30' dur. Belirlenen t_{deneysel} değerleri t_{kritik} değerinden küçük olduğundan, Null hipotezine göre sonuçlar arasında anlamlı bir fark yoktur.

3.14 Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme ve Tayin Sınırlarının Belirlenmesi

Kör çözeltileri 0,5 g Si-MSPA üzerinden uygun sorpsiyon koşullarında geçirilmiştir ve uygun elüsyon koşullarında elüe edilmiştir. 10 paralel deneme sonucunda önderiştirme yapılarak, FAAS ile' de sinyalleri alınmıştır. Doğal su örneklerinde Zn^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonlarının tayin yöntemi için kör örnek sinyallerinden yararlanılarak, gözlenebilme sınırı ($3s$) (LOD) ve tayin sınırı ($10s$) (LOQ) hesaplanmıştır. Zn^{+2} ve Pb^{+2} için LOD ve LOQ değerleri Tablo 3.39' da verilmiştir.

Zn^{+2} için kör çözeltilerin sinyallerinin ortalaması ve standart sapması sırasıyla 0,001111 ve 0,000782; Pb^{+2} iyonu için elde edilen değerler de aynı sıra ile 0,105846 ve 0,002478 olarak tespit edilmiştir.

$$LOD = 3s/m \quad LOQ = 10s/m \quad (3.5)$$

Burada, s , kör sinyalinin standart sapması; m ise, kalibrasyon grafiğinin eğimini ifade etmektedir.

Tablo 3.39: LOD ve LOQ değerleri

| | LOD ($\mu\text{g/L}$) | LOQ ($\mu\text{g/L}$) |
|------------------|-------------------------|-------------------------|
| Zn^{2+} | 1,1 | 3,6 |
| Pb^{2+} | 10,0 | 33,4 |

3.15 Geliştirilen Yöntem ile Doğal Su Örneklerinde Zn^{+2} ve Pb^{+2} Tayini

Zn^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonlarının önderiştirilerek tayini için geliştirilen yöntem, gerçek su örneklerine uygulanmıştır. Kar suyu, içme suyu, çeşme suyu, göl suyu ve mineralli su örneklerinde, Zn^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonlarının tayini için belirlenen optimum koşullarda önderiştirme işlemi yapılmıştır. Gerçek örnekler üzerine 5 μg metal eklenerek de (spiked sample) yöntem optimum koşullarda uygulanmıştır ve FAAS' de ölçümler alınmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgulardan % geri kazanımlar hesaplanmıştır.

Doğal su örneklerindeki, Zn^{+2} iyonunun tayini sonucunda bulunan % geri kazanım değerleri Tablo 3.40' da verilmiştir.

Tablo 3.40: Geliştirilen yöntem ile doğal su örneklerinde Zn^{+2} tayini (N=3)

| | Zn^{+2} | | % Geri Kazanım |
|--------------|---------------------------|---------------------------|----------------|
| | Eklenen (μg) | Bulunan (μg) | |
| Kar Suyu | 0,00 | 1,42 \pm 0,07 | 97,6 |
| | 5,00 | 6,30 \pm 0,23 | |
| İçme Suyu | 0,00 | 0,51 \pm 0,03 | 96,5 |
| | 5,00 | 5,33 \pm 0,08 | |
| Çeşme Suyu | 0,00 | 7,47 \pm 0,05 | 97,7 |
| | 5,00 | 12,36 \pm 0,11 | |
| Göl Suyu | 0,00 | 0,81 \pm 0,09 | 97,9 |
| | 5,00 | 5,71 \pm 0,04 | |
| Mineralli Su | 0,00 | 0,67 \pm 0,07 | 98,3 |
| | 5,00 | 5,59 \pm 0,04 | |

Geliştirilen yöntem ile doğal su örneklerinde Pb⁺² tayini yapılmış ve elde edilen bulgulardan hesaplanan % geri kazanım sonuçları Tablo 3.41' de verilmiştir.

Tablo 3.41: Geliştirilen yöntem ile doğal su örneklerinde Pb⁺² tayini (N=3)

| | Pb ⁺² (µg) | | % Geri Kazanım |
|--------------------|-----------------------|-------------|----------------|
| | Eklene (µg) | Bulunan(µg) | |
| Kar Suyu | 0,00 | 1,15 ± 0,11 | 98,8 |
| | 5,00 | 6,09 ± 0,35 | |
| İçme Suyu | 0,00 | < LOD | 101,6 |
| | 5,00 | 5,08 ± 0,25 | |
| Çeşme Suyu | 0,00 | < LOD | 98,5 |
| | 5,00 | 4,92 ± 0,16 | |
| Göl Suyu | 0,00 | < LOD | 100,2 |
| | 5,00 | 5,01 ± 0,22 | |
| Minerali Su | 0,00 | < LOD | 96,6 |
| | 5,00 | 4,83 ± 0,23 | |

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tablo 4.1: Zn⁺² ve/veya Pb⁺² metal iyonlarının önderiştirilmesi ve tayini için literatürde yer alan bazı çalışmalar

| Analit | Yöntem | Kompleksleştirici | Teknik | Önd. Faktörü | LOD (µg/L) | % BSS | Kaynak |
|--------------------------------------|--|---|---------|----------------|--------------|--------------------|--------|
| Pb ⁺² | Birlikte çöktürme | Kobalt (II) ve Amonyum pirolidin ditiyokarbomat | FAAS | 20 | 22,0 | <6 | [6] |
| Zn ⁺² ve Pb ⁺² | İyon değiştirme | N-(1-karboksi-6-hidroksi) benzilidenpropilamin | AAS | 100 | 0,07-0,14 | <5 | [8] |
| Pb ⁺² | Dispersif Sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu | Amonyum dietilditiyofosfat | FAAS | 265 | 0,54 | <5 | [11] |
| Pb ⁺² | Katı faz ekstraksiyonu | 1,10 fenantrolin | ICP-OES | 50 | 70,8 | <10 | [74] |
| Zn ⁺² | Katı faz ekstraksiyonu | Trietanolaminin | FAAS | 50 | 9,8 | - | [75] |
| Zn ⁺² ve Pb ⁺² | Bulutlanma noktası ekstraksiyonu | 8-hidroksikikolinin | ICP-OES | 18,85 ve 10,54 | 0,05 ve 0,34 | <6 (Zn) <5 (Pb) | [76] |
| Pb ⁺² | Sıvı-sıvı ekstraksiyonu | Ditizon | GFAAS | 50 | 0,05 | <5 | [77] |
| Pb ⁺² | Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu | Amonyum pirolidinditiyokarbomat | FAAS | 40 | 1,5 | - | [78] |

“[N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin] ile Modifiye Edilmiş Reçinelerle Bazı Metallerin Katı Faz Ekstraksiyonu” isimli yüksek lisans tez çalışmasında aşağıda ifade edilen sonuçlar elde edilmiştir.

1. Son yıllarda birçok kullanım alanına sahip olan silika jelin özellikleri (iyi mekanik kuvvet, uygun tanecik boyutu, dayanıklılık) ile Schiff bazının metal kompleksi oluşturabilme özelliği birleştirilerek metal önderiştirme ve tayini için yeni ve özgün bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, [N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin] Schiff bazının silika jel üzerine sorbe edilmesi ile hazırlanan Si-MSPA modifiye silika jeli sorbent olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda, 70-230 mesh boyutlarında silika jel kullanılmıştır. Modifikasyon işleminin mekanizması çalışılmamıştır ancak ligandın silika jel yüzeyine fiziksel olarak bağlandığı düşünülmektedir. FT-IR spektrometre ve X-Ray difraktometre kullanılarak modifikasyonun gerçekleştiği gösterilmiştir.
2. Zn^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonlarının tayininde FAAS kullanılmıştır. Analit iyonlarının derişiminin belirlenmesinde kullanılacak olan kalibrasyon grafiklerinin lineer aralığı Zn^{+2} ve Pb^{+2} için $36 \mu\text{g/L} - 5000 \mu\text{g/L}$ ve $334 \mu\text{g/L} - 20000 \mu\text{g/L}$ dir.
3. Si-MSPA sorbenti yüzeyinde tutunabilecek maksimum iyon miktarları için sorbent kapasitesi çalışmaları yapılmıştır. Zn^{+2} iyonunun maksimum sorpsiyon miktarının belirlenmesinde, 0,5 g sorbent kullanılarak $12,5-250 \mu\text{g}$ aralığında analit iyonu çözeltileri çalışılmış ve sorbentin bu metal iyonu için maksimum sorpsiyon kapasitesi $25,0 \mu\text{g/g}$ bulunmuştur. Benzer çalışmalar, 0,5 g Si-MSPA sorbent üzerine $25-500 \mu\text{g}$ aralığında Pb^{+2} içeren çözeltilerle tekrarlanmıştır. Sorbentin Pb^{+2} iyonu için maksimum sorpsiyon kapasitesi $500 \mu\text{g/g}$ bulunmuştur.
4. Sorbentin tekrar kullanılabilirliği düşünüldüğünde elüsyonun önemi görülmektedir. Analit iyonlarının etkin bir şekilde desorpsiyonunu sağlayan elüentün seçilebilmesi için $0,5 \text{ M HNO}_3$, $0,5 \text{ M HCl}$, $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0,5 \text{ M H}_2\text{O}_2$ ve $0,5 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ çözeltileri ile denemeler yapılmıştır. Bu denemeler sonucunda, her iki analit iyonu için $0,5 \text{ M HNO}_3$ çözeltisinin elüent olarak uygun olduğuna karar verilmiştir.

5. Analit iyonlarının sorbent üzerine tutunması, bu iyonların silika jel yüzeyindeki Schiff bazı ile kompleksleşmesine dayandığından pH sorpsiyon verimi üzerinde etkili bir parametredir. Bu nedenle pH 3-7 aralığında değiştirilerek sorpsiyona etkisi incelenmiştir. Zn^{+2} ve Pb^{+2} , nin Si-MSPA yüzeyine maksimum verimle sorbe olduğu pH değerleri sırasıyla 7 ve 5 olarak tespit edilmiştir.
6. Analit iyonlarının sabit faz üzerindeki fonksiyonel gruplarla kompleksleşme reaksiyonunun dengeye gelme süresi, yöntemin uygulanma şeklini (batch veya kolon) belirlemektedir. Bu amaçla sorpsiyon veriminin zamanla değişimi incelenmiştir. Her iki analit iyonu için de kısa süre içerisinde yüksek verim ile sorpsiyonun 10 dakikadan daha kısa sürede sonuçlandığı tespit edilmiştir.
7. 10 cm boyunda 1 cm iç çaplı, iç hacmi 10 mL olan cam kolonlar içine hazırlanmış olan modifiye silika jel doldurularak SPE kolonları hazırlanmıştır. Bu kolonlar peristaltik pompaya bağlanarak istenilen akış hızında örnek çözeltisi veya elüentin akması sağlanmaktadır. Kolonlar bu haliyle akışa enjeksiyon sistemleri şeklinde kullanılarak direk FAAS ye bağlanabilir özelliktedir.
8. Si-MSPA modifiye sorbentinin kolon içerisine alınmasıyla gerçekleştirilen çalışmalarda, sorpsiyon veriminin üzerine örnek akış hızının etkisi 3-20 mL/dak. aralığında incelenmiştir. Zn^{+2} iyonu için 4-7 mL/dak. aralığında örnek akış hızının etkisi farklandırıcı bir etkisi görülmemekte ve yüksek sorpsiyon verimleri ölçülmektedir. Daha büyük akış hızlarında ise sorpsiyon veriminin biraz düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenlerle, Zn^{+2} iyonunu içeren çözeltilerin örnek akış hızı 5 mL/dak. olarak seçilmiştir. Kolonda tutunan Zn^{+2} nin desorpsiyonu için elüsyon çözeltisinin akış hızı 3-10 mL/dak. aralığında çalışılmış ve 5 mL/dak. elüsyon çözeltisinin akış hızı olarak seçilmiştir.
9. Pb^{+2} iyonu için de benzer çalışmalar aynı akış hızı aralıklarında incelenmiştir. Sorpsiyon ve elüsyon verimleri dikkate alınarak örnek ve elüsyon çözeltisi akış hızlarının 5 mL/dak. değerinde uygun olduğuna karar verilmiştir.
10. Si-MSPA sorbenti kullanılarak uygulanan SPE yönteminin uygulanma amacı ayırma ve bu sayede de önderiştirme yapmaktır. Önderiştirme çalışmalarında, örnek çözeltisi içerisindeki analitin derişimi çok küçük olacağından, elüsyondan sonraki çözeltide analit derişiminin kullanılan ölçüm tekniğinin

tayin sınırları üzerine çıkarılabilmesi kolona yüklenebilen örnek hacmine doğrudan bağlıdır. Bu amaçla, aynı miktar analit içeren farklı hacimlerdeki örnek çözeltileri ile çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, Zn^{+2} ve Pb^{+2} iyonları için belirlenen önderiştirme faktörleri sırasıyla 50 ve 200' dür.

11. Zn^{+2} ve Pb^{+2} , nin Si-MSPA üzerine sorpsiyonunda etkili olan pH, örnek akış hızı ve örnek hacmi parametrelerinin optimum değerlerinin belirlenmesi için MKD optimizasyon yöntemi kullanılmıştır. Zn^{+2} için belirlenen optimum değerler pH=7,0; örnek akış hızı 5,3 mL/dak. ve örnek hacmi 50,8 mL' dir. Pb^{+2} için bulunan optimum değerler ise aynı sıra ile pH=5,4; örnek akış hızı 5,5 mL/dak. ve örnek hacmi 39,9 mL' dir. Benzer yaklaşımla, elüent akış hızı, elüsyon çözeltilisinin hacmi ve derişimi parametrelerinin optimum değerleri de MKD optimizasyon prosedürü kullanılarak hesaplanmıştır. Zn^{+2} ve Pb^{+2} analit iyonları için optimum değerler sırasıyla, elüent akış hızı 5,3 ve 5,1 mL/dak.; elüsyon çözeltilisi hacmi 4,8 ve 5,0 mL; elüent derişimi 0,4 ve 0,52 mol/L olarak bulunmuştur.
12. Ön denemeler sonucu belirlenen merkez değerler ile MKD sonuçlarının uyumlu olması model eşitliğinin de anlamlı olduğunun bir göstergesidir
13. Önerilen SPE önderiştirme metodunun, tespit edilen optimum sorpsiyon ve elüsyon koşullarında 2,5 μg Zn^{+2} ve 10 μg Pb^{+2} içeren standart çözeltiler ile 10 paralel doğruya deneyleri yapılmıştır. Bulunan % geri kazanım ortalamaları Zn^{+2} ve Pb^{+2} için sırasıyla % 98,4 \pm 2,7 ve % 99,0 \pm 2,6 değerlerindedir. % Geri kazanım ortalamalarının % 95 - % 105 gerçeklik değeri aralığında yer aldığı belirlenmiştir. % BSS değerlerinin 10' dan küçük olması ise kesinliğin kabul edilebilir olduğunun göstergesidir. Bulunan % bias değerlerinin 5' den küçük olması da yöntemin gerçekliğinin kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.
14. Geliştirilen yöntemde, RSM ile oluşturulan diyagramlar kullanılarak iki parametrenin birbirleriyle ilişkisi incelenmiştir. Elde edilen diyagramlar sonucunda, pH' nın her iki metalin sorpsiyonunda önemli etkiye sahip olduğu gözlenirken, akış hızının belirgin bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Örnek hacmi etkisinin ise, Zn^{+2} iyonlarının sorpsiyonunda nispeten daha fazla etkili olduğu gözlenmiştir. Elüsyon parametreleri için oluşturulan diyagramlar incelendiğinde, akış hızının, Pb^{+2} iyonlarının elüsyonu üzerine daha fazla etkisinin olduğu gözlenirken, Zn^{+2} iyonlarının elüsyonunda ise bu

etkinin nispeten daha az olduğu tespit edilmiştir. Her iki metal için elüent hacmi ve elüent derişimi parametrelerinin önemli bir etkisininin olmadığı da belirlenmiştir.

15. Geliştirilen yöntemin Zn^{+2} ve Pb^{+2} önderiştirilmesi uygulamalarında, yabancı iyon etkileri göz önünde bulundurulmuştur. Analit iyonunun Zn^{+2} olması durumunda; K^+ , Cl^- , Fe^{+3} , Cd^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} için 200 kat, Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} için 500 kat, SO_4^{-2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+2} , Pb^{+2} için 1000 kat ve NO_3^- için de 2000 kat tolerans değerleri elde edilmiştir. Pb^{+2} önderiştirilmesinde, yabancı iyon tolerans değerleri ise; Fe^{+3} için 100, Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} için 250, Cd^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} için 500, Ca^{+2} , Mg^{+2} için 750, K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ve Na^+ için de 1000 kat olarak tespit edilmiştir.
16. Si-MSPA sorbenti ile hazırlanan SPE kolonunun Zn^{+2} ve Pb^{+2} önderiştirilmesi ve tayininde kullanılması için geliştirdiğimiz yöntemin, bir CRM kullanılarak doğruluk ve kesinlik açısından test edilmiştir. Sertifikalı değerler dikkate alındığında, deneysel değerlerin % gerçeklik sonuçları Zn^{+2} ve Pb^{+2} için sırasıyla % 98,2 ve 101,8 bulunmuştur. Bu sonuçlar, yöntemin validasyonu açısından tatmin edicidir. Ayrıca, teorik ve deneysel değerler Student t testi yapılarak da karşılaştırılmıştır. Deneysel t değerleri Zn^{+2} ve Pb^{+2} için sırasıyla 0,60 ve 0,35' dir ve bu değerler % 95 güven seviyesinde kritik t değerinden daha küçük olduğundan, bu değerler arasında anlamlı bir farkın gözlenmediği görülmektedir.
17. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme (LOD) ve tayin sınırları (LOQ) da hesaplanmıştır. Zn^{+2} ve Pb^{+2} için LOD değerleri sırasıyla 1,1 ve 10,0 $\mu g/L$; LOQ değerleri ise sırasıyla 3,6 ve 33,4 $\mu g/L$ ' dir. FAAS' nin gözlenebilme ve tayin sınırları diğer tekniklere göre yüksek olduğu için örnek içerisindeki eser metallerin FAAS ile tayini zordur. FAAS ile örnek içerisindeki analitin derişiminin belirlenmesi için analite bir önderiştirme işleminin uygulanması gerekmektedir. FAAS ile Zn^{+2} ve Pb^{+2} metal tayinlerini yapabilmek için geliştirilen önderiştirme yöntemi sayesinde, örnek içerisinde bulunan analit derişimi tespit edilebilir hale getirilmiş ve tayine imkan sağlanmıştır.
18. Geliştirmiş olduğumuz yöntemin, kar suyu, içme suyu, çeşme suyu, göl suyu ve mineralli su gibi doğal su örneklerinde Zn^{+2} ve Pb^{+2} tayini için de uygulaması yapılmıştır. Bilinen miktarda standart eklenmiş (spiked sample) doğal su örneklerinde, Zn^{+2} için % geri kazanım değerleri % 96,5 - 98,3 ve

Pb⁺² için ise % 96,6 - 101,6 aralığında bulunmuştur. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi bu metal iyonlarının tayini için yöntem oldukça güvenli bir şekilde çalışmaktadır. Geliştirilen yöntem ile doğal su örneklerindeki eser metal iyonlarının önderiştirilmesi ve FAAS ile tayininin kolaylıkla yapılabileceği tespit edilmiştir. Organik matriks açısından zengin olan örneklerdeki uygulamalar henüz denenmemiş olup, ileriki çalışmalarımızda tespit edilecektir. Ayrıca, bu çalışmanın benzeri çalışmalara kaynak olabileceği kanısına varılmıştır.

19. Sentezlenen Si-MSPA' ile Fe⁺³, Cr⁺³, Ni⁺², Cu⁺², Cd⁺², Mn⁺² ve Co⁺² gibi metal iyonlarının denemeleri de yapılmıştır. Sentezlenen Si-MSPA ile belirtilen metal iyonlarının önderiştirilmesi ve FAAS ile tayininin yapılabileceği tespit edilmiştir. Fe⁺³ ve Cr⁺³ metal iyonlarının önderiştirme çalışmalarında, kolon metoduna adapte edilemediği de belirlenmiştir.
20. Hazırlanan SPE kolonlarının ucuz, kolay uygulanabilir ve zaman kaybını önleyen özellikleri sayesinde, bu kolonların üretiminin ve kullanımının ticari anlamda da faydalarının olacağı belirlenmiştir.

Geliştirilen yöntemin, önerilen yöntemlerle karşılaştırılması için literatürde yer alan bazı çalışmalar Tablo 4.1' de verilmiştir. Tablo incelendiğinde, önerilen yöntemlere göre daha yüksek önderiştirme faktörlerinin ve daha düşük LOD değerlerinin elde edilmesi geliştirdiğimiz yöntemin belirgin avantajları arasında yer almaktadır. Geliştirdiğimiz yöntemde, elde edilen % bias değerleri gerçekliğin, % BSS değerleri ise kesinliğin kabul edilebilir olduğunun bir göstergesidir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Ferreira, S. L., Ferreira, J. R., Dantas, A. F., Lemos, V. A., Araújo, N. M. and Spinola Costa, A. C., "Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlite XAD-2 loaded with calmagite", *Talanta*, 50, 1253-1259, (2000).
- [2] Ergün, H., "Katı Faz Ekstraksitını ile Fe (III) Zenginleştirilmesi ve Faas ile Tayini", Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, (2009).
- [3] 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", *Analytica Chimica Acta*, 707, 204-209, (2011).
- [4] Muharrem, İ., "Ultra eser düzeydeki ağır metallerin Amberlite-XAD ile önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrofotometriyle tayini", Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, (2005).
- [5] Uluozlu, O. D., Tuzen, M. and Soylak, M., "Speciation and separation of Cr(VI) and Cr(III) using coprecipitation with Ni²⁺/2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and determination by FAAS in water and food samples", *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2601-2605, (2009).
- [6] Hu, X., "Rapid coprecipitation-separation and flame atomic absorption spectrometric determination of lead and cadmium in water with cobalt (II) and ammonium pyrrolidine dithiocarbamate", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 91 (3), 263-271, (2011).
- [7] Abdollahi, S., "Preconcentration and determination of Pb²⁺ at an AlPO₄ containing carbon paste electrode", *Analytica Chimica Acta*, 304, 381-388, (1995).

- [8] Mahmoud, M. E., Kenawy, I. M. M., Hafez, M. A. H. and Lashein, R. R., "Removal, preconcentration and determination of trace heavy metal ions in water samples by AAS via chemically modified silica gel N-(1-carboxy-6-hydroxy) benzylidenepropylamine ion exchanger", *Desalination*, 250, 62-70, (2010).
- [9] Karadaş, C. "Yeni modifiye amberlit XAD-4 reçineleri ile bazı ağır metallerin on-line akışa enjeksiyon-alevli AAS ile tayini ", Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2012).
- [10] Wanichacheva, N., Watpathomsub, S., Lee, V. S. and Grudpan, K., "Synthesis of a novel fluorescent sensor bearing dansyl fluorophores for the highly selective detection of mercury (II) ions", *Molecules*, 15, 1798-1810, (2010).
- [11] Anthemidis, A. N. and Ioannou, K.-I. G., "On-line sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples", *Talanta*, 79, 86-91, (2009).
- [12] Leng, G., Yin, H., Li, S., Chen, Y. and Dan, D., "Speciation analysis of mercury in sediments using vortex-assisted liquid-liquid microextraction coupled to high-performance liquid chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry", *Talanta*, 99, 631-636, (2012).
- [13] Mashhadizadeh, M. H., Amoli-Diva, Shapouri, M., M. R. and Afruzi, H., "Solid phase extraction of trace amounts of silver, cadmium, copper, mercury, and lead in various food samples based on ethylene glycol bis-mercaptoacetate modified 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol coated Fe₃O₄ nanoparticles", *Food Chemistry*, 151, 300-305, (2014).
- [14] Ghaedi, M., Tavalli, H., Keshavarz, M. And Niknam, K., "Determination of copper and zinc ions by Flame-AAS after preconcentration using sodium dodecyl sulfate coated alumina modified with 3-((1H-indol-3-yl)-3,4,5-trimethyl)-1H-indole", *Chinese Journal of Chemistry*, 27, 2066-2072, (2009).

- [15] Pichon, V., "Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water", *Journal Of Chromatography A*, 885, 195-215, (2000).
- [16] Rosenfeld, J. M., "Solid-phase analytical derivatization: enhancement of sensitivity and selectivity of analysis", *Journal Of Chromatography A*, 843, 19-27, (1999).
- [17] Stevenson, D., "Immuno-affinity solid-phase extraction", *Journal Of Chromatography B*, 745, 39-48, (2000).
- [18] Hennion, M. C., "Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography", *Journal Of Chromatography A*, 856, 3-54, (1999).
- [19] Yavuz, O. Ve Aksoy, A., "Örnek hazırlamada kati faz ekstraksiyonu metodu", *Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 20, 259-269, (2006).
- [20] Biziuk, M., "Solid phase extraction technique—trends, opportunities and applications", 15 (5), 677-690, (2006).
- [21] Majors, R. E., "New designs and formats in solid-phase extraction", *LC-GC North America*, 19 (7), 678-687, (2001).
- [22] Yilmaz, V., Arslan, Z., Hazer, O. and Yilmaz, H., "Selective solid phase extraction of copper using a new Cu(II)-imprinted polymer and determination by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)", *Microchemical Journal*, 114, 65-72, (2014).
- [23] Alan, M., Kara, D. and Fisher, A., "Preconcentration of heavy metals and matrix elimination using silica gel chemically modified with 2,3-dihydroxybenzaldehyde", *Separation Science and Technology*, 42, 879-895, (2007).
- [24] Fan, J., Wu, C., Xu, H., Wang, J. and Peng, C., "Chemically functionalized silica gel with alizarin violet and its application for selective solid-phase extraction of lead from environmental samples", *Talanta*, 74, 1020-1025, (2008).

- [25] 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, 213-218, (2005).
- [26] Taher, M. A. and Puri, B. K., "Differential pulse polarographic determination of tin in alloys and environmental samples after preconcentration with the ion pair of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and tetradecyldimethylbenzylammonium chloride onto microcrystalline naphthalene or by column method", *Talanta*, 48, 355-362, (1999).
- [27] Li, Z., Chang, X., Hu, Z., Huang, X., Zou, X., Wu, Q. and Nie, R., "Zincon-modified activated carbon for solid-phase extraction and preconcentration of trace lead and chromium from environmental samples", *Journal of Hazardous Materials*, 166, 133-137, (2009).
- [28] Marahel, F., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Biyareh, M. N., Kokhdan, S. N. and Soylak, M., "Solid-phase extraction and determination of trace amount of some metal ions on Duolite XAD 761 modified with a new Schiff base as chelating agent in some food samples", *Food and Chemical Toxicology*, 49, 208-214, (2011).
- [29] Jal, P. K., Patel, S. and Mishra, B. K., "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions", *Talanta*, 62, 1005-1028, (2004).
- [30] Kara, D. and Fisher, A., "Modified silica gels and their use for the preconcentration of trace elements", *Separation & Purification Reviews*, 41, 267-317, (2012).
- [31] Alcindor, C. and Bowe, I., "Use of silica-supported adsorbents, modified silica gel, modified montmorillonite ksf and magnetite in the remediation of selected heavy metals from aqueous media", MSc Thesis, *University of South Florida*, Florida, (2003).

- [32] Karbasi, M.-H., Jahanparast, B., Shamsipur, M. and Hassan, J., "Simultaneous trace multielement determination by ICP-OES after solid phase extraction with modified octadecyl silica gel", *Journal of Hazardous Materials*, 170, 151-155, (2009).
- [33] Elvan, H., "Schiff bazlarının sentezi, karakterizasyonu ve termal davranışlarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, (2009).
- [34] Di Bella, S., Fragala, I., Leonardi, N. and Sortino, S., "Self-assembled monolayers of bis(salicylaldiminato)nickel(II) Schiff-base complexes: synthesis and structure", *Inorganica Chimica Acta*, 357, 3865-3870, (2004).
- [35] Taylor, M. K., Reglinski, J. and Wallace, D., "Coordination geometry of tetradentate Schiff's base nickel complexes: the effects of donors, backbone length and hydrogenation", *Polyhedron*, 23, 3201-3209, (2004).
- [36] Ghassemzadeh, M., Fallahnedjad, L., Heravi, M. M. and Neumüller, B., "Synthesis, characterization and crystal structure of new silver(I) and palladium(II) complexes containing 1,2,4-triazole moieties", *Polyhedron*, 27, 1655-1664, (2008).
- [37] Atıcı, S., "Bazı Schiff bazlarının sentezi ve geçiş metalleri ile kompleks oluşumlarının çözelti ortamında FT-IR ile incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2013).
- [38] Abbaspour, A., Esmailbeig, A. R., Jarrahpour, A. A., Khajeh, B. and Kia, R., "Aluminium(III)-selective electrode based on a newly synthesized tetradentate Schiff base", *Talanta*, 58, 397-403, (2002).
- [39] Köse Baran, E. and Bağdat Yaşar, S., "Determination of iron in edible oil by FAAS after extraction with a Schiff base", *Food Anal. Methods*, 6, 528-534, (2012).

- [40] Köse Baran, E. and Bağdat Yaşar, S., “Zinc and nickel determination in liquid edible oils by FAAS after the extraction”, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 114, 1320-1326, (2012).
- [41] Soylak, M. and Ercan, O., “Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes”, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1527-1531, (2009).
- [42] Kara, D., Alkan, M. and Güçer, Ş., “Selective preconcentration and determination of cobalt(II) using N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)-1,2-diaminopropane”, *Analytical Letters*, 35 (15), 2577–2592, (2002).
- [43] Shemirani, F., Mirroshandel, A. A., Salavati Niasari, M. and Rahnama Kozani, 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”, *Journal of Analytical Chemistry*, 59 (3), 228-233, (2004).
- [44] Ozcelik, G., Imamoglu, M., Yildiz, S. Z. and Kara, D., “Chemically modified silica gel with N-(2-aminoethyl)-salicylaldehyde for simultaneous solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) in waters”, *Water Air Soil Pollut*, 223, 5391-5399, (2012).
- [45] Sundaravel, K., Suresh, E. and Palaniandavar, M., “Synthesis, structures, spectral and electrochemical properties of copper(II) complexes of sterically hindered Schiff base ligands”, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 199-207, (2009).
- [46] Köse Baran, E., “[N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin] Komplekslerinden Yararlanılarak Zeytinyağında Metal Analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2006).
- [47] Kocjan, R., “Silica gel Modified with some sulfonated chelating reagents as a sorbent for the preconcentration, isolation and separation of metal ions”, *Chem. Anal.*, 41, 501-519, (1996).

- [48] Goswami, A. and Singh, A. K., "1,8-Dihydroxyanthraquinone anchored on silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead(II), zinc(II) and cadmium(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 58, 669-678, (2002).
- [49] Fan, J., Wu, C., Wei, Y., Peng, C. and Peng, P., "Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application for preconcentration-separation of mercury from waters", *Journal of Hazardous Materials*, 145, 323-330, (2007).
- [50] Aksuner, N., Henden, E., Yilmaz, I. and Cukurovali, A., "A highly sensitive and selective fluorescent sensor for the determination of copper(II) based on a schiff base", *Dyes and Pigments*, 83, 211-217, (2009).
- [51] Hashemi, O. R., Kargar, M. R., Raoufi, F., Moghimi, A., Aghabozorg, H. and Ganjali, M. R., "Separation and preconcentration of trace amounts of lead on octadecyl silica membrane disks modified with a new S-containing Schiff's base and its determination by flame atomic absorption spectrometry", *Microchemical Journal*, 69, 1-6, (2001).
- [52] Rofouei, M. K., Payehghadr, M., Shamsipur, M. and Ahmadalinezhad, A., "Solid phase extraction of ultra traces silver(I) using octadecyl silica membrane disks modified by 1,3-bis(2-cyanobenzene) triazene (CBT) ligand prior to determination by flame atomic absorption", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1184-1187, (2009).
- [53] 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", *Journal of Hazardous Materials*, 164, 133-137, (2009).
- [54] Shamsipur, M., Raoufi, F. and Sharghi, H., "Solid phase extraction and determination of lead in soil and water samples using octadecyl silica membrane disks modified by bis[1-hydroxy-9,10-anthraquinone-2-methyl]sulfide and flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 52, 637-643, (2000).

- [55] Mashhadizadeh, M. H., Pesteh, M., Talakesh, M., Sheikhshoae, 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", *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 885-888, (2008).
- [56] Y. Yamini, N. Alizadeh, and M. Shamsipur, "Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of mercury (II) using octadecyl silica membrane disks modified by hexathia-18-crown-6-tetraone and cold vapour atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 355, 69-74, (1997).
- [57] Jiang, N., Chang, X., Zheng, H., He, Q. and Hu, Z., "Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent", *Analytica Chimica Acta*, 577, 225-231, (2006).
- [58] Chai, X., Chang, X., Hu, Z., He, Q., Tu, Z. and Li, Z., "Solid phase extraction of trace Hg(II) on silica gel modified with 2-(2-oxoethyl)hydrazine carbothioamide and determination by ICP-AES", *Talanta*, 82, 1791-1796, (2010).
- [59] Pourreza, N., Zolgharnein, J., Kiasat, A. R. and Dastyar, T., "Silica gel-polyethylene glycol as a new adsorbent for solid phase extraction of cobalt and nickel and determination by flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 81, 773-777, (2010).
- [60] Sadeghi, S. and Sheikhzadeh, E., "Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples", *Journal of Hazardous Materials*, 163, 861-868, (2009).
- [61] Xie, F., Lin, X., Wu, X. and Xie, Z., "Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 74, 836-843, (2008).
- [62] Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A., *Enstrümental Analiz İlkeleri*, (Çev: E. Kılıç, F. Köseoğlu ve H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, 1998

- [63] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. and Crouch, S. R., *Analitik Kimya Temel İlkeler*, (Çev: E. Kılıç ve H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, 2007
- [64] Köse Baran, E., “Yenilenebilir yağlarda alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile bakır ve demir tayininde bazı schiff bazları ile ekstraksiyona dayalı yeni yöntemlerin geliştirilmesi”, Doktora Tezi, *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2011).
- [65] Dönmez, B., “[N,N'-bis(5-bromo-salisiliden)-1,3-propadiamin ligandı kullanılarak yenilebilen sıvı yağlardan bazı metallerin ekstraksiyonu ve tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2012).
- [66] Tokay, F., “[N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,2-diaminoetan] ligandı kullanılarak zeytinyağından bakır, demir, nikel, çinko metallerinin ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2009).
- [67] Gemperline, P. (Ed.), *Practical Guide to Chemometrics*, Boca Raton: Taylor & Francis Group, (2006).
- [68] Miler, J. N. and Miler, J. C., *Analitik Kimyacılar İçin İstatistik ve Kemometri*, (Çev: A. Uyanık), Pegem Akademi Yayıncılık, (2012).
- [69] Hanrahan, G., *Environmental Chemometrics: Principles and Modern Applications*, Portland: CRC Press, (2008).
- [70] Nakiboğlu, N., “Elektrokimyasal Yöntemlerde Validasyon”, (eds: S. C. Sultan, S. Timur ve Ü. Anık), *Nanoyapı Modifiye Elektrokimyasal ve Biyoelektrokimyasal Sistemler*, Muğla: Sıtkı Koçman Üniversitesi, 249-278, (2013).
- [71] Barak, C., “[N,N'-bis(4-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin]' nin metallerle komplekslerinden yararlanılarak zeytinyağında Cu, Fe, Ni ve Zn metallerinin analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2007).

- [72] Uruş, S., Purtaş, S., Ceyhan, G. and Erkenez, T., “Highly effective solid phase extraction of some heavy metal ions using a cartridge filled with imprinted silica-supported N_4O_4 type bis(diazoimine) ligands”, *Separation and Purification Technology*, 118, 432-447, (2013).
- [73] Qu, R., Wang, M., Sun, C., Zhang, Y., Ji, C., Chen, H., Meng, Y. and Yin, P., “Chemical modification of silica-gel with hydroxyl- or amino-terminated polyamine for adsorption of Au(III)”, *Applied Surface Science*, 255, 3361-3370, (2008).
- [74] Mikula, B. and Puzio, B., “Determination of trace metals by ICP-OES in plant materials after preconcentration of 1,10-phenanthroline complexes on activated carbon”, *Talanta*, 71, 136-140, (2007).
- [75] Caner, B., Amberlit XAD-7 reçinesi ile metal zenginleştirilmesi ve AAS ile tayinleri”, Yüksek Lisans Tezi, *OnDokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, (2006).
- [76] Zhao, L., Zhong, S., Fang, K., Qian, Z. and Chen, J., “Determination of cadmium(II), cobalt(II), nickel(II), lead(II), zinc(II), and copper(II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 206-212, (2012).
- [77] Khajeh, M., “Response surface modelling of lead pre-concentration from food samples by miniaturised homogenous liquid-liquid solvent extraction: Box- Behnken design”, *Food Chemistry*, 129, 1832-1838, (2011).
- [78] Soylak, M. And Yilmaz, E., “Ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction of lead as pyrrolidinedithiocarbamate chelate prior to its flame atomic absorption spectrometric determination”, *Desalination*, 275, 297-301, (2011).