

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİS(SALİSİLALDİMİN) BAĞLI POLİMER İLE Pb(II)
İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU VE
ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda DEVECİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİS(SALİSİLALDİMİN) BAĞLI POLİMER İLE Pb(II)
İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU VE
ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Seda DEVECİ


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 17.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Mustafa GÜLFEN
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Mustafa İMAMOĞLU
Üye


Doç. Dr.
Fatih SÖNMEZ
Üye

BEYAN

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



Seda DEVECİ

10/05/2019

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım boyunca beni yönlendiren ve her türlü desteği sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na en içten saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimi yaparken katkılarını gördüğüm Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünün tüm öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübesi ile desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Cahit BÜYÜKBUDAK'a sevgi ve desteklerini esirgemeyen aynı çalışma ortamını paylaştığım Dr. Ebru ÇETİNKAYA, Sevinç KARADAĞ ve B. Koray DÖNMEZ'e teşekkür ederim.

Tezime maddi destek sağlayan SAÜ Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüğüne ve Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ő. 'ye teőekkürü bir borç bilirim.

Bugüne kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman varlıklarını hissettiğim sevgili aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR TARAMASI.....	4
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	12
3.1. Cihazlar.....	12
3.1.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS).....	12
3.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FT-IR).....	12
3.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	12
3.1.4. Elementel analiz (CHN) cihazı	13
3.1.5. Peristaltik pompa	13
3.1.6. pH metre	13
3.1.7. Terazı	13
3.1.8. Deiyonize su cihazı	13
3.2. Kimyasallar.....	13

3.3. 2-[Bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin Bağlı Polimerin Sentezi.....	14
3.4. Pb(II) İyonlarının Kolon Katı Faz Ekstraksiyonu	15
3.5. Geri kazanıma etki eden faktörlerin deneysel tasarım yöntemiyle optimizasyonu.....	15
3.6. Çözelti hacminin etkisi.....	20
3.7. Matriks iyonlarının etkisi.....	20
3.8. Geliştirilen metodun analitik performansı	20
3.9. Sertifikalı referans madde ile geliştirilen yöntemin validasyonu	21
3.10. Gerçek örneklerde geliştirilen yöntem ile Pb(II) derişiminin tayini ...	21
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR.....	23
4.1. Karakterizasyon.....	23
4.1.1. Elementel analiz.....	23
4.1.2. FT-IR spektrumları.....	24
4.1.3. SEM analizi.....	25
4.2. Pb(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu.....	25
4.2.1. Box-Behnken tasarımı ile optimizasyon.....	25
4.2.2. Numune Hacminin Etkisi.....	34
4.2.3. Matriks iyonlarının Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi....	35
4.3. Geliştirilen yöntemin analitik performansı.....	36
4.4. 2-[Bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin adsorpsiyon kapasitesi.....	37
4.5. Geliştirilen yöntemin validasyonu ve gerçek örneklere uygulanması...	37
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	38
KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	48

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AC	: Aktif karbon
AFM	: Atomik kuvvet mikroskopisi
CCD	: Merkezi kompozit tasarımı
C-NMR	: C-Nükleer manyetik rezonans
d	: Yoğunluk
DETA	: Dietilentriamin
DIO	: 3,6-ditiyo-1,8-oktanediol
dk	: Dakika
DMSPE	: Dispersif mikro katı faz ekstraksiyonu
EBB	: Eriokrom mavi siyahı
ETAAS	: Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
FT-IR	: Fourier dönüşüm kızıl ötesi
g	: Gram
GF-AAS	: Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi
GO	: Grafen oksit
HNT	: Halloisit nanotüp
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
L	: Litre
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
M	: Molarite
mA	: Miliamper
MCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
mg	: Miligram

mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
μg	: Mikrogram
μL	: Mikrolitre
Na-DDTC	: Sodyum dietilditiyokarbamat
ng	: Nanogram
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
PSA	: N-2-piridilsüksinamik asit
RSD	: Bağıl standart sapma
RSM	: Cevap yüzey metodolojisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SMPA	: N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiimin
TA-GO	: Tannik asitle kaplanmış grafen oksit
TEM	: Transmisyon elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz cihazı
TREN	: Tris(2-aminoetil)amin
X-ray	: X ray cihazı
XRD	: X-ışını difraksiyonu
$^{\circ}\text{C}$: Santigrad derece
%	: Yüzde

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. 2-[Bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin sentezi.....	14
Şekil 1.2. Deneysel aşamaların şematik çizimi: (a) örneğin adsorpsiyonu; (b) elüsyon; (c) tayin.....	16
Şekil 1.3. Deney tasarım uygulama adımları.....	17
Şekil 4.1. Tris(2-aminoetil)amin bağlı polimerin bağlı polimer FT-IR spektrumu.	24
Şekil 4.2. 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin FT-IR spektrumu.....	24
Şekil 4.3. 2-[Bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin SEM görüntüsü.....	25
Şekil 4.4. Deneysel sonuçlar ve model denklem sonuçlarının karşılaştırılması.....	30
Şekil 4.5. Pb(II) geri kazanımının numune pH'sı ve numune akış hızı ile değişimi.....	31
Şekil 4.6. Pb(II) geri kazanımının numune pH'sı ve elüent derişimi ile değişimi	32
Şekil 4.7. Pb(II) geri kazanımının numune akış hızı ve eluent derişimi ile değişimi.....	33
Şekil 4.8. Numune hacmi ile Pb(II) iyonlarının geri kazanımının değişimi.....	35

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. FAAS’de Pb(II) iyonları için kullanılan parametreler	12
Tablo 3.2. Tasarım yöntemlerinin sınıflandırılması	16
Tablo 3.3. Deneysel tasarım faktörleri ve seviyeleri	18
Tablo 3.4. Box-Behnken yöntemine göre oluşturulan deney planı	18
Tablo 4.1. Polimerlerdeki C, H, N elementlerinin miktarları	23
Tablo 4.2. Box-Behnken deneysel tasarımı ve test sonuçları	26
Tablo 4.3. Cevap yüzeyi kuadratik model için ANOVA sonuçları	27
Tablo 4.4. Cevap yüzeyi kuadratik model için ANOVA-Tahmini katsayı.....	29
Tablo 4.5. Numune hacminin Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (n=3).....	34
Tablo 4.6. Pb(II) geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi (n=3).....	36
Tablo 4.7. Pb(II)’nin zenginleştirme sonrasında gözlenebilme ve tayin sınırları	36
Tablo 4.8. Sertifikalı referans madde Pb(II) analiz sonuçları (n=3)	37
Tablo 4.9. Gerçek numune örneklerinde Pb(II) analiz sonuçları (n=3)	37
Tablo 5.1. Geliştirilen metodun analitiksel performansının karşılaştırılması.....	39
Tablo 5.2. Adsorbanların Pb(II) iyonlarını maksimum adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması.....	40

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Zenginleştirme, kurşun, Schiff bazı, Box-Behnken tasarımı, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS)

Bu çalışmada, doğal su numunelerinden Pb(II) iyonunun katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilmesi için 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimer sentezlendi. Sentezlenen adsorbanın Fourier dönüşüm kızıl ötesi (FT-IR) spektroskopisi, CHN elementel analizi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapı karakterizasyonu yapıldı. Kolon katı faz ekstraksiyonu ile Pb(II) iyonlarının ön deriştirilmesine etki eden pH, akış hızı ve elüent derişimi faktörleri Box-Behnken tasarımı kullanılarak incelendi ve optimum şartlar belirlendi. Optimum koşullar altında Pb(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonuna numune hacminin etkisi incelendi. FAAS kullanılarak geliştirilen yöntemle Pb(II) iyonunun gözlenebilme sınırı 0,3 µg/L ve tayin sınırı 0,8 µg/L olarak bulundu. 0,4 mg/L Pb(II) içeren numunede Pb(II) derişiminin tayininde Pb(II) iyonlarının geri kazanımı ve bağıl standart sapması sırasıyla % 99 ve % 1 olarak bulundu (n=5). Sentezlenen adsorbanın Pb(II) için deneysel maksimum adsorpsiyon kapasitesi 26,4 mg/g olarak hesaplandı. Önerilen zenginleştirme yöntemi, sertifikalı referans madde olan Ontario göl suyuna (Kanada TM-25.4) uygulanarak doğrulandı. Musluk suyu, deniz suyu, mineralli su ve göl suyu numunelerinde eser düzeydeki Pb(II) derişimleri geliştirilen yöntem ile başarılı bir şekilde tayin edildi.

SOLID PHASE EXTRACTION OF Pb(II) IONS USING BIS(SALICYLALDIMINE) BONDED POLYMER AND DETERMINATION BY FLAME AAS

SUMMARY

Keywords: Preconcentration, lead, Schiff base, Box-Behnken design, flame atomic absorption spectrophotometer (FAAS)

In this study, 2-[bis(2-salicylaldehyde ethyl)amino]ethylamine bonded polymer was synthesized for the preconcentration of Pb(II) ions from natural water samples by solid phase extraction method. Structural characterization of the synthesized adsorbent was performed by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, CHN elemental analysis and scanning electron microscopy (SEM). The factors effecting the preconcentration of Pb(II) ions by column solid phase extraction, which are pH, flow rate and eluent concentration, were examined by using Box-Behnken design and the optimum preconcentration conditions were determined. The effect of the sample volume on the solid phase extraction of Pb(II) ions was examined under the optimum conditions. By using FAAS with the developed method, the detection and quantitation limits of Pb(II) ions were found as 0.3 µg/L and 0.8 µg/L, respectively. For the determination of Pb(II) level in the sample containing 0.4 mg/L Pb(II), the recovery of Pb(II) ions and relative standard deviation (RSD) was found to be 99 % and 1 %, respectively. The experimental maximum adsorption capacity of the synthesized adsorbent for Pb(II) was calculated as 26.4 mg/g. The proposed preconcentration method was validated by its application to the certified reference material of Ontario lake water (Canada TM-25.4). Pb(II) concentrations in tap water, sea water, mineral water and lake water samples were successfully determined by the developed method.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Düşük derişimleri bile toksik etki gösteren bazı ağır metallerin (örneğin Pb, Cd, Hg) başta sanayi kuruluşları olmak üzere çeşitli kirleticiler vasıtasıyla birlikte doğaya yayılımı artmıştır. Havaya, toprağa ve suya karışan bu metaller besin zinciri yolu ile insanlara ulaşabilmektedir. Toksik metaller içerisinde listelenen kurşunun düşük konsantrasyonları bile insan sağlığını ve ekolojik dengeyi tehdit etmektedir. Bu durum çeşitli gıda ve su numunelerinde kurşun derişiminin tayininin önemini artırmaktadır (Esen ve ark., 2009; Zhu ve ark., 2016; Batista ve ark., 2017). Kimya endüstrisindeki birçok işlevi ve özelliği sebebiyle akü imalatı, kablo imalatı, benzin katkısı, makine üretimi, boya endüstrisi vb. geniş endüstriyel kullanım alanına sahip olan kurşun, çevrede en çok bulunan ve zararlı etkiye sahip ağır metallerden birisidir (Bahar ve ark., 2017; Cui ve ark., 2017; Blanchet-Chouinard ve Lariviere, 2018) Kurşunun canlıların organlarında birikerek meydana getirdiği toksik etkileri arasında beyin hasarı, anemi ve böbrek hastalıkları gibi birçok sağlık problemleri sayılabilir (Pourreza ve Naghdi, 2014; Dasbasi ve ark., 2015; Albishri ve ark., 2017). Birçok zararlı etkisi olduğu bilinen ve çevresel numunelerde eser düzeyde bulunan Pb(II) iyonunun tayini ve kontrol altına alınması çok önemli hale gelmiştir (He ve ark., 2013).

Analitik kimyanın en önemli konularından biri olan eser elementlerin çevresel örneklerdeki analizleri için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla başlıca atomik spektroskopik teknikler olan alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS), grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometre (GF-AAS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometre (ICP-OES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometre (ICP-MS) cihazları kullanılmaktadır. Rutin olarak yapılan metal analizleri için FAAS, çevresel numunelerde metal iyonlarının hızlı ve doğru analizlerinde düşük işletim maliyeti ve kullanım kolaylığı gibi sebeplerden dolayı yaygın kullanılan tekniklerden

biridir (Teixeira Tarley ve ark., 2004; Duran ve ark., 2009; Wang ve ark., 2012; Karadaş ve Kara, 2013; Toya ve ark., 2016; Ferreira ve ark., 2018). Ancak gerçek örneklerdeki eser element konsantrasyon seviyeleri, cihazın tayin sınırından daha düşük olabilmektedir. Ayrıca matris bileşenlerinin girişim etkilerinden dolayı FAAS'nin doğrudan kullanımı bazen mümkün olamamaktadır (Chamjangali ve ark., 2011b; Pytlakowska ve ark., 2013; Durduran ve ark., 2015; Koike ve ark., 2017). Bu nedenle numunelerin analizinden önce metal iyonlarının ayrılması ve ön deriştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla sıvı-sıvı ekstraksiyonu (Kongolo ve ark., 2003; Sombhatla ve ark., 2016), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Silva ve Roldan Pdos, 2009; Sahin ve ark., 2010; Jalbani ve Soylak, 2015), katı faz ekstraksiyonu (Duran ve ark., 2007; Dasbasi ve ark., 2016) gibi zenginleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden katı faz ekstraksiyon tekniğinin diğer yöntemlere kıyasla basit ve seçici olması, farklı adsorbanlarla kesikli (off-line) ve hat üstü (on-line) olarak çalışılabilmeye uygun olması, maliyeti düşük olması, güvenilir olması ve büyük örnek hacmi ile yüksek geri kazanım faktörü elde edilebilmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Kenduzler ve ark., 2006; Duran ve ark., 2011; Pytlakowska, 2015).

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde metallerin zenginleştirilmesi için çeşitli polimerik ya da silika bazlı şelat reçineleri çok etkilidir. Bu reçinelerin yapısında metaller ile şelat yapabilen organik fonksiyonel gruplar bulunmaktadır (Ngeontae ve ark., 2007). Ayrıca polimer ve silika jelin yanında katı destek materyali olarak aktif karbon, (Ghaedi ve ark., 2008; Dimpe ve ark., 2018) karbon nanotüp (Gouda ve Al Ghannam, 2016; Feist, 2016) gibi birçok adsorban materyali de kullanılabilir. Şelat yapabilen organik fonksiyonel gruplardan olan Schiff bazları ise primer aminlerin, aldehit veya ketonlarla meydana getirdiği kondenzasyon ürünleridir. Neredeyse tüm metal iyonları ile kompleksler oluşturabilen Schiff bazlarının çok sayıda kompleksi sentezlenmiş ve incelenmiştir (Abu-Dief ve Mohamed, 2015; Rauf ve ark., 2017; Iftikhar ve ark., 2018).

Bu çalışmada adsorban olarak 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimer hazırlandı ve kolon katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle Pb(II) iyonlarının

zenginleştirilmesinde kullanıldı. Sentezlenen adsorban FT-IR, CHN elementel analiz ve SEM ile karakterize edildi. Hazırlanan adsorban ile Pb(II) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesine pH, akış hızı, elüent derişimi etkisi Box-Behnken tasarımı kullanılarak optimize edildi. Optimize edilen koşullar altında Pb(II) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyonuna numune haminin etkisi incelendi. Geliştirilen zenginleştirme metodu gerçek su örneklerine uygulanarak bu sulardaki Pb(II) derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.



BÖLÜM 2. LİTERATÜR TARAMASI

He ve arkadaşları, Pb(II)'un katı faz ekstraksiyonu için sentezledikleri N-2-piridilsüksinamik asiti (PSA), halloysit nanotüpler (HNTs) üzerine tutturarak yeni bir adsorban hazırlamışlardır. Hazırlanan adsorbanın yüzeyi FT-IR, TEM, TGA ve element analizi ile karakterize edilmiştir. Pb(II)'nin önderiştirilmesi ve geri kazanımı için pH, adsorban miktarı, elüent konsantrasyonu, elüent hacmi, örnek akış hızı ve elüent akış hızı parametreleri optimize edilmiştir. Zenginleştirme faktörü 67 olarak belirlenen HNTs-PSA'nın, Pb(II)'yi maksimum adsorplama kapasitesi 23,58 mg/g olarak bulunmuştur. Düşük maliyetle ve kolay bir şekilde hazırlanan bu yeni adsorban Pb(II)'ye karşı iyi bir seçiciliğe sahip olduğu rapor edilmiştir. Önerilen metot, gıda ve su örneklerinde Pb(II)'nin zenginleştirilmesinde ve tayininde başarıyla uygulanmıştır (He ve ark., 2013).

Zhu ve arkadaşları, Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile ön deriştirilmesi ve ICP-OES ile tayinine dayanan hassas bir yöntem geliştirmişlerdir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin (MCNTs), grafen oksit (GO) kolloidleri içinde dağılması sağlanmış ve bu karışım dietilentriamin (DETA) ile muamele edilmiştir. Elde edilen GO-MCNTs-DETA nanokompoziti, eser seviyedeki metallerin ön deriştirilmesi için katı faz ekstraksiyonunda sorbent olarak kullanılmıştır. Kullanılan bu yeni sorbentin Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 5,4; 13,8; 6,6 ve 9,5 mg/g'dır. GO-MCNTs-DETA sorbenti kullanılarak yapılan 75 kat zenginleştirme ile kirli sular içerisindeki eser düzeydeki iyonların zenginleştirilmesi ve tayini başarılı bir şekilde yapılmıştır (Zhu ve ark., 2016).

Pourreza ve Naghdi, silikon karbür nanopartiküllerini katı faz adsorbanı olarak kullanarak Pb(II) iyonunun zenginleştirilmesi üzerine çalışmışlardır. Adsorpsiyon ve

zenginleştirme üzerinde etkili pH, elüent türü, elüent hacmi, adsorban miktarı, örnek akış hızı ve örnek hacmi parametreleri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum şartlar altında, silikon karbür nanopartikülleri üzerinde adsorplanmış Pb(II) iyonu 1,5 mL HNO₃ (3 mol/L) ile elüe edilmiş ve elde edilen elüat içerisindeki Pb(II) iyonu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Pb(II)'nin katı faz adsorban üzerine maksimum adsorpsiyon kapasitesi 156,2 mg/g olarak bulunmuştur (Pourreza ve Naghdi, 2014).

Daşbaşı ve arkadaşları, su örnekleri içerisindeki Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının ön deriştirilmesi için katı faz ekstraksiyonu yöntemi önermişlerdir. Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının, güçlü bir asit katyon değişim reçinesi olan Dowex Marathon C üzerinde tutunması sağlanmıştır. Cd(II) ve Pb(II)'nin derişimlerinin tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılmıştır. Yöntemin analitik performansını etkileyen pH, elüent türü, elüent konsantrasyonu ve elüent hacmi, örnek ve elüent çözeltilisinin akış hızları, reçine miktarı ve örnek hacminin etkileri incelenerek optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Alkali ve toprak alkali iyonlarının, bu metallerin zenginleştirilmesine ve tayinine muhtemel girişim etkileri incelenmiş ve önemli bir girişim ile karşılaşılmanmıştır. Önerilen yöntem, su, gıda ve sertifikalı referans maddelere başarıyla uygulanmıştır (Dasbasi ve ark., 2015).

Albishri ve arkadaşları, Eriokrom mavi siyahı (EBB) ile fiziksel olarak modifiye ettikleri aktif karbonu (AC), su örneklerindeki Pb(II)'nin ayrılmasında katı faz ekstraktantı olarak kullanmışlardır. Ektraktantın yüzey özellikleri FT-IR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Kesikli yöntem ile Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH, karıştırma süresi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyonun tek katmanlı olduğu durumlarda başarı ile kullanılan Langmuir adsorpsiyon izotermi ile Pb(II)'nin AC-EBB üzerinde maksimum adsorpsiyonunu 127,9 mg/g olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemle, su örneklerinde Pb(II) iyonunun zenginleştirilmesi başarıyla yapılmış ve indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile tayin edilmiştir (Albishri ve ark., 2017).

Rajabi ve arkadaşları, gümüş hidroksit nanopartikülleri ve N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiimin (SMPA) şelat ajanıyla modifiye edilmiş aktif karbonu, Cr(III), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) ve Co(II) metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu (SPE) için kullanmışlardır. Metal iyonlarının ön deriştirilmesinde (pH, adsorban miktarı, ligand miktarı ve numune çözeltisinin akış hızı) ve desorpsiyonunda (elüsyon çözeltisinin hacmi, derişimi ve akış hızı) etkili parametreler merkezi kompozit tasarımı ile optimize edilmiştir. Optimum şartlar altında metal iyonlarının geri kazanımı % 98'den daha fazla ve zenginleştirme faktörleri (Nikel iyonu hariç) 100 olarak bulunmuştur. Önerilen ön deriştirme metodu gerçek numunelere başarıyla uygulanmış ve iyonların derişimi FAAS ile tayin edilmiştir (Rajabi ve ark., 2015).

Asgharinezhad ve arkadaşları, su ve gıda örneklerindeki Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının derişimlerinin FAAS ile tayininden önce zenginleştirilmeleri için müreksit ile fonksiyonelleştirilmiş manyetik Fe₃O₄ nanopartiküllerini katı faz sorbenti olarak kullanmışlardır. Metallerin ön deriştirilmesine (pH, ön deriştirme süresi ve sorbent miktarı) ve elüsyonuna (elüent konsatrasyonu, hacmi ve süresi) etki eden parametreler Box-Behnken deney tasarımı ve cevap yüzey metodu (RSM) kullanılarak optimize edilmiştir. Yeni sorbentin Pb(II) ve Cd(II) için adsorplama kapasitesi sırasıyla 125 ve 98 mg/g olarak bulmuştur (Asgharinezhad ve ark., 2015).

Eftekhari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, eser seviyedeki Pb(II) katı faz ekstraksiyon yöntemiyle ön deriştirilmiş ve ET-AAS ile tayin edilmiştir. Katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak, tannik asitle kaplanmış grafen oksit (TA-GO) kullanılmıştır. Adsorbanın analizi, taramalı elektron mikroskopu (SEM), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) ile yapılmıştır. Merkezi kompozit tasarımı (CCD) ile kombine edilmiş cevap yüzey metodu (RSM) kullanılarak pH, adsorban miktarı, ekstraksiyon süresi ve desorpsiyon süresi parametrelerinin optimum noktaları belirlenmiştir. pH 5,2; TA-GO adsorban miktarı 4,2 mg; ekstraksiyon süresi 12,05 dk ve desorpsiyon süresi 2 dk olarak belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) 0,015 ng/mL, bağıl standart sapma (RSD)

% 3,8 olarak bulunmuştur. Önerilen metot, sertifikalı referans madde ile doğrulanmıştır (Eftekhari ve ark., 2018).

Silva ve arkadaşları, sol-jel yöntemiyle hazırladıkları silikayı 3,6-ditiyo-1,8-oktanediol ile fonksiyonelleştirip (Si-DIO) sentezleyerek, Pb(II)'nin kantitatif olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için adsorban olarak kullanmışlardır. Sentezlenen adsorbanın karakterizasyonu, infrared spektroskopisi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) ile yapılmıştır. DIO'nun silika yüzeyi üzerinde immobilizasyonu ile daha yüksek termal stabilite sağlanmış ve tiyol grupları vasıtasıyla kimyasal bağlanma olasılığı artmıştır. Pb(II) iyonları, içerisinde 100 mg Si-DIO bulunan mini kolondan, optimize edilen şartlarda geçirilerek zenginleştirilmiş ve 1,4 mL HNO₃ (0,5 mol/L) ile elüe edilmiştir. Akışa enjeksiyon yöntemiyle zenginleştirilen Pb(II)'nin derişimi, FAAS ile tayin edilmiştir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 28, doğrusal çalışma aralığı 0,005-20,0 mg/L, tayin sınırı 0,001 mg/L ve bağıl standart sapması % 3,8 olarak bulunmuştur (da Silva ve ark., 2015).

Duran ve arkadaşlarının tarafından yapılan çalışmada, Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), and Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için yeni bir katı faz ekstraksiyon metodu geliştirilmiştir. Katı faz ekstraktantı olarak Amberlite XAD-2010 reçine dolgulu kolon kullanmıştır. Metaller öncelikle sodium dietilditiyokarbamat (Na-DDTC) ile kompleksleştirilmiş ve reçinenin üzerine sorbsiyonundan sonra aseton içerisindeki 1 mol/L HNO₃ ile elüe edilmiştir. Elüat içerisindeki metallerin derişimleri FAAS ile belirlenmiştir. Metal iyonlarının zenginleştirilmesinde etkili olan pH, Na-DDTC miktarı, elüent türü, örnek hacmi ve akış hızı parametreleri optimize edilmiştir. Önerilen metot, sertifikalı referans madde analizi ile valide edilmiş ve bazı çevresel örnekler içerisindeki eser düzeydeki elementlerin belirlenmesi için uygulanmıştır (Duran ve ark., 2007).

Daşbaşı ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, eser düzeydeki bazı metallerin (Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) ve Zn(II)) zenginleştirilmesi için katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiş ve metallerin derişimleri FAAS ile

tain edilmiştir. Ön deriştirme için sentezlenen poli(N-sikloheksilakrilamit-co-divinilbenzen-co-2-akrilamit-2-metil-1-propansülfonik asit) reçinesi, FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz cihazı ile karakterize edilmiştir. Metallerin ön deriştirilmesine etki eden örnek çözelti pH'sı, elüent türü, elüent konsantrasyonu, örnek akış hızı ve hacmi, ve elüent akış hızı ve hacmi, şelat reçinesinin miktarı gibi analitiksel parametreler incelenmiş ve optimum noktalar belirlenmiştir. Analitlerin tayin sınırları 0,65-1,90 µg/L aralığında, zenginleştirme faktörü 200 ve bağıl standart sapmaları $\% \leq 2$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen metot, sertifikalı referans madde ve bazı süt örnekleri içindeki analitlerin belirlenmesi için başarıyla uygulamıştır. Bu çalışma sonucunda yeni sentezlenen şelatlama reçinesinin Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II)'nin ayrılması, ön deriştirilmesi ve tayini için başarıyla kullanılabilirdiği görülmüştür (Dasbasi ve ark., 2016).

Tarley ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Cd(II) and Pb(II)'nin on-line olarak ön deriştirilmesi için yöntem geliştirilmiştir. Adsorban olarak pirinç kabuğu kullanılmıştır. Bu metallerin derişimlerinin tayini FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Doğal bir adsorban olarak kullanılan pirinç kabuklarının adsorpsiyon performansı, 0,75 mol/L NaOH çözeltisi ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş formda değerlendirilmiştir. Cd(II) ve Pb(II)'nin sorpsiyonundan etkili olası fonksiyonel grupların aydınlatılmasında, C-NMR, FT-IR, X-ray ve taramalı elektron mikroskobu kullanmıştır. Kimyasal ve akış değışkenlerinin optimizasyonu tam faktöriyel tasarım (2^4) kullanılarak gerçekleştirmiştir. Değışken parametreler olarak ön deriştirme süresi, ön deriştirme akış hızı, elüentin konsantrasyonu ve hacmi çalışılmıştır. On-line ön deriştirme için kullanılan optimum pH değıerleri, önceki tek değışkenli deneylerden alınmıştır. Cd(II) için tayin limiti 1,14 µg/L, Pb(II) için ise 14,1 µg/L olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem gerçek numunelere başarıyla uygulanmıştır (Teixeira Tarley ve ark., 2004).

Feist tarafından yapılan çalışma, kompleksleştirici olarak 1,10-fenantrolin kullanılmasıyla oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (ox-MWCNT'ler) üzerinde iz seviyedeki Pb(II) iyonlarının seçimli olarak ön deriştirilmesi için dispersif mikro katı faz ekstraksiyonu (DMSPE) yöntemini kapsamaktadır. Yeni

adsorban, diğer katyonlardan önemli ölçüde etkilenmeden sulu çözeltilerden eser seviyedeki Pb(II) iyonlarının ayrılmasında ve ön deriştirilmesinde başarıyla kullanılmıştır. Ön deriştirilen Pb(II) iyonları FAAS ve ET-AAS ile tayin edilmiştir. pH, adsorban ve 1,10-fenantrolin miktarı, karıştırma süresi, elüent konsantrasyonu ve hacmi, örnek akış hızı ve hacmi gibi çeşitli parametrelerin etkisi kesikli yöntem kullanılarak incelenmiştir. Pb(II) iyonunun tayin limitleri FAAS için 0,26 µg/L, ET-AAS için 6,4 ng/L'dir. Zenginleştirme faktörü FAAS için 200, ET-AAS için 100 olarak bulunmuştur. Adsorbanın maksimum Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi 350 mg/g olarak bulunmuştur. Önerilen metot, balık örneklerindeki kurşun seviyelerinin belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır. Ayrıca metot, çeşitli sertifikalı referans maddelere uygulanarak doğrulanmıştır (Feist, 2016).

Huang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, fonksiyonelleştirilmiş silika jelin yüzeyi, tris(2-aminoetil)amin (TREN) ile modifiye edilmiştir. Bu katı faz özütleyici, Cr(III), Cd(II) ve Pb(II)'nin ön deriştirilmesi için kullanılmıştır. Cr(III) Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının derişimleri ICP-OES ile tayin edilmiştir. SG-TREN'in yüzeyi FT-IR ile karakterize edilmiştir. Analitlerin ayrılması ve zenginleştirilmesine, pH, çalkalama süresi, örnek akış hızı ve hacmi, elüsyon şartları ve yabancı iyonların etkileri incelenmiş ve optimum noktalar belirlenmiştir. pH 4'te Cr(III), Cd(II) ve Pb(II)'nin SG-TREN'e maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 32,72; 36,42 ve 64,61 mg/g olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin tayin limitleri Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) için sırasıyla 0,61; 0,14 ve 0,55 ng/mL olarak, bağıl standart sapma % 4,0'den daha az bulunmuştur (n=11). Geliştirilen yeni yöntem, doğal su örneklerindeki eser düzeydeki Cr(III) Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının derişimlerinin belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır (Huang ve ark., 2008).

Ensafi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, turuncu ksilenol ile modifiye edilen aktif karbon doldurulmuş kolonu Pb(II) iyonlarının yüksek oranda seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanmışlardır. Hat üzerinde zenginleştirilen Pb(II) iyonlarının derişimi FAAS ile tayin edilmiştir. Pb(II)'nin ön deriştirilmesi ve kantitatif olarak geri kazanımına etki eden parametreler optimize edilmiştir. pH, sorbent miktarı, çözeltili hacmi ve akış değişkenlerinin yanı sıra yabancı iyonların

etkisi de incelenmiştir. Optimum koşullar altında, sulu bir örnekteki Pb(II)'nin zenginleştirme faktörü 200, tayin limiti 0,4 ng/mL olarak bulunmuştur. Modifiye edilen aktif karbonun Pb(II) iyonlarını adsorplama kapasitesi 0,20 mg/g bulunmuştur. Geliştirilen yöntem nehir suyu, musluk suyu, atık su ve sertifikalı referans maddelere başarıyla uygulamıştır (Ensafi ve Shiraz, 2008).

Xu ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada, Cd(II) ve Pb(II)'nin eş zamanlı olarak zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Ön işlemden geçirilmiş silika jel adsorban olarak kullanılmış ve metallerin derişimlerinin tayini FAAS ile yapılmıştır. Birlikte bulunan iyonların ön deriştirilmesine pH, çalkalama süresi ve elüsyon koşulunun etkisi incelenmiştir. Optimum şartlar altında Cd(II) ve Pb(II)'nin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 45,5 ve 27,1 mg/g, bağıl standart sapmaları % 3,2 ve %1,7, gözlenebilme sınırları ise 4,25 ve 0,60 ng/mL olarak bulunmuştur. Basit, hızlı, ucuz ve iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip bu yöntem sertifikalı referans maddede Cd(II) ve Pb(II) seviyelerinin tayini ile doğrulanmış ve arıtılmış atık su örneklerinde başarıyla uygulanmıştır. Bu çalışmanın, eser düzeydeki metallerin ön deriştirilmesi ve tayininde çevre dostu bir teknik olacağı öngörülmüştür (Xu ve ark., 2013).

Bagheri ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, yeni sentezledikleri Schiff bazı ile manyetik demir oksit-silika (Fe_3O_4/SiO_2) partiküllerini modifiye ederek, hem manyetik özellik hem de çok yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi olan bir katı faz sunmuşlardır. Sentezlenen adsorbanın yapısı FT-IR spektrometresi, X-ışını difraksiyonu (XRD) spektrometresi ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Metallerin ön deriştirilmesini etkileyen parametreler optimize edilmiştir. Geliştirilen metot, optimize şartlar altında gerçek numunelere başarıyla uygulamıştır. Hazırlanan manyetik katı faz, geniş yüzey alanına, iyi bir seçiciliğe ve büyük hacimli sulu çözeltilerden kolayca alınabilirliğe sahiptir. Bu çalışmayla, çevresel ve biyolojik numunelerde eser miktarlardaki Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) 'in ön deriştirilmesi için verimli ve düşük maliyetli bir yöntem geliştirilmiştir (Bagheri ve ark., 2012).

Ngeontae ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, aminotiyoamidoantrakinon ile kimyasal olarak silika jel yüzeyine bağlanmıştır. Hazırlanan adsorbanın yapısı, FT-IR spektrometresi, nükleer manyetik rezonans spektrometresi, kütle spektrometresi ve element analizi kullanılarak yapılmıştır. Katı faz üzerinde Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) iyonları ön deriştirilmiş ve bu iyonların tayini FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Kolon SPE metodu ile yapılan ön zenginleştirme üzerine pH, çözelti akış hızı, elüent ve örnek hacminin etkisi incelenmiştir. Ayrıca kesikli metot ile çözelti pH'sının ve temas süresinin metal iyonlarının sorpsiyonuna etkileri değerlendirilmiştir. Metallerin maksimum adsorplanma kapasiteleri, Langmuir izoterm modeline göre belirlemiştir. Önerilen yöntem, havuz suyu, musluk suyu ve içme suyu gibi doğal numunelere başarıyla uygulamıştır (Ngeontae ve ark., 2007).

Sivrikaya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada silika jele önce tris(2-aminoetil)amin grubu bağlanmış ve sonra da 2,3-dihidroksi benzaldehit ile Schiff bazına dönüştürülmüştür. Elde edilen adsorban karakterize edilmiş ve Co(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının hat üstü kolon katı faz ekstraksiyon tekniğiyle zenginleştirilmesi incelenmiştir (Sivrikaya ve ark., 2016).

Sivrikaya ve İmamoğlu tarafından yapılan çalışmada silika jele önce tris(2-aminoetil)amin grubu bağlandıktan sonra salisilaldehit ile reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen bis(salisilaldimin) bağlı silika jel karakterize edilmiş ve hat üstü kolon katı faz ekstraksiyon tekniğiyle Co(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için kullanılmıştır (Sivrikaya ve İmamoğlu, 2018).

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Cihazlar

3.1.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS)

Bu çalışmada Pb(II) iyonlarının derişiminin tayini Agilent marka, 240 FS AA model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Alev için gaz karışımı olarak hava/asetilen karışımı kullanılmıştır. FAAS'de Pb(II) iyonlarına ait ölçüm koşulları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. FAAS'de Pb(II) iyonları için kullanılan parametreler

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı (L/dk)	
				Hava	Asetilen
Pb	217,0	1,0	10,0	13,50	2,00

3.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FT-IR)

Adsorbanların infrared spektrumları, Thermo Scientific marka, Nicolet IS 10 model ATR-FT-IR spektrofotometresi kullanılarak Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş. 'de alınmıştır.

3.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Sentezlenen adsorbanın yapısının görüntüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde, EVO LS10 marka, ZEISS model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınmıştır.

3.1.4. Elementel analiz (CHN) cihazı

Karbon, hidrojen ve azot elementel analizleri, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Polimer Analiz Laboratuvarı'nda LECO, CHNS-932 elementel analiz cihazı ile yapılmıştır.

3.1.5. Peristaltik pompa

Çözeltinin kolondan kontrollü geçişini sağlamak için, 4 bağımsız kanallı Ismatec marka, Reglo ICC model peristaltik pompa ve tygon boru (iç çap: 2.54 mm) kullanılmıştır.

3.1.6. pH metre

Çalışmalarda, çözeltilerin pH ölçümleri ve ayarlamaları için Thermo Fisher marka (0-14 pH skalasında) Orion 3 Star model pH metre kullanılmıştır. pH ölçümlerinden önce pH metre pH 4, pH 7 ve pH 10 tampon çözeltileri ile kalibre edilmiştir.

3.1.7. Terazi

Çalışmada kullanılacak kimyasalların tartımları için Kern marka ABJ 220-4M model analitik terazi kullanılmıştır. Tartımlar $\pm 0,0001$ hassasiyette gerçekleştirilmiştir.

3.1.8. Deiyonize su cihazı

Çalışmada kullanılan destile suyun elde edilmesinde Millipore marka Direct Q UV 3 model saf su cihazı kullanılmıştır.

3.2. Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Çalışmada kullanılan tris(2-aminoetil)amin bağlı polistiren polimeri Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Taufkirchen, Almanya) şirketinden temin edilmiş olup tanecik boyutları 200-400 mesh aralığındadır. Bu polimer 3,5-5,0 mmol/g N içermekte ve % 1 divinilbenzen ile çapraz bağlıdır. Salisilaldehit (M_A : 122,12 g/mol) Merck KGaA,

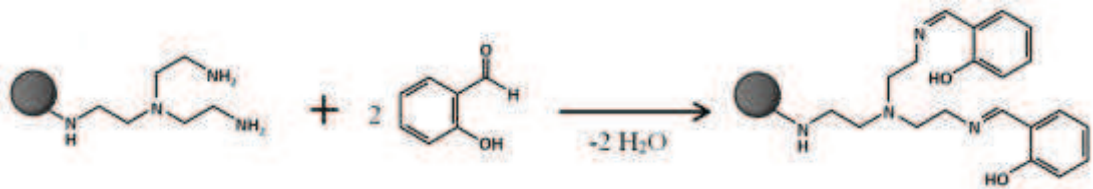
Darmstadt, Almanya şirketinden temin edilmiştir. Etanol (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya) ise kalsiyum oksit varlığında destillenerek kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

1000 µg/mL Pb(II) (%2'lik HNO₃ içerisinde) ICP standart çözeltisi (High-Purity Standards, Kuzey Charleston, ABD), günlük olarak seyreltilerek çalışma çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Elüsyon çözeltilerinin hazırlanmasında HNO₃ (d=1,40 g/mL, % 65'lik, Merck, Darmstadt, Almanya) kullanılmıştır.

Uygun hacimdeki amonyum asetat (1,0 M) ile asetik asit (1,0 M) veya amonyak (1,0 M) çözeltileri karıştırılarak pH 6,0-8,0 aralığında tampon çözeltiler hazırlanmıştır. KCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂, Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, KNO₃, K₂SO₄, Na₂HPO₄ tuzları (Merck, Darmstadt, Almanya), yabancı iyon etkisini incelemek için kullanılmıştır.

3.3. 2-[Bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin Bağlı Polimerin Sentezi

30 mL etanol içerisinde 10 mmol salisilaldehit çözülmüştür. Bu çözeltiliye 2,00 g tris(2-aminoetil)amin bağlı polimer ilave edildikten sonra 1 gece 70°C sıcaklıkta mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu işlem sonunda elde edilen sarı renkli adsorban sıvı kısımdan süzülerek ayrıldıktan sonra, etanol ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Sonrasında 60 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Katı faz ekstraksiyonu için hazırlanan adsorbanın sentez reaksiyonu Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



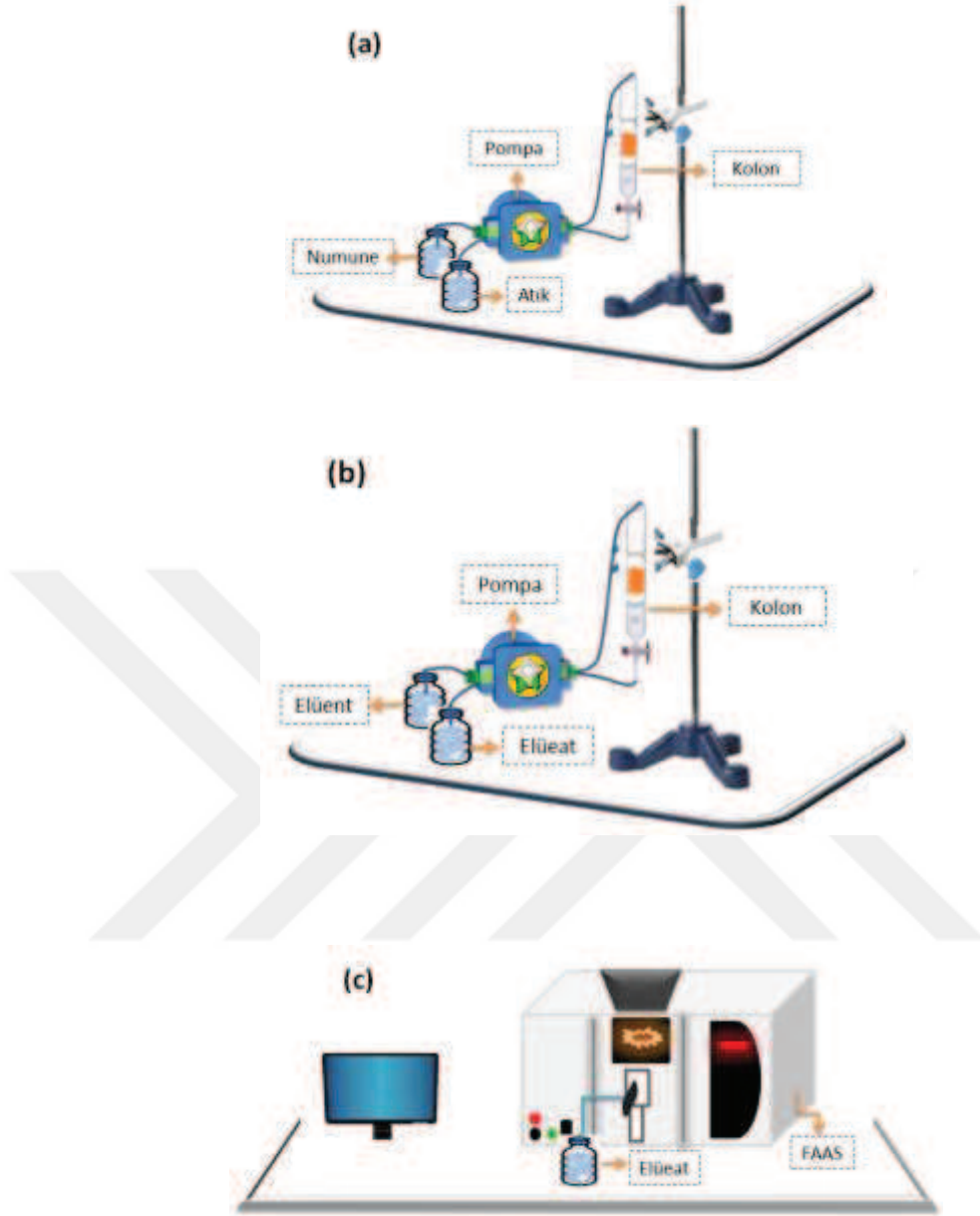
Şekil 3.1. 2-[Bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin sentezi

3.4. Pb(II) İyonlarının Kolon Katı Faz Ekstraksiyonu

Pb(II) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyon için bir tarafı şilifli diğer tarafı musluklu cam kolon kullanılmıştır. Kolonun iç çapı 8 mm ve boyu 15 cm'dir. Öncelikle kolonun içine adsorbanı tutunması için cam pamuğu yerleştirilmiş ve bunun üzerine de 0,050 g adsorban konulduktan sonra adsorbanın üzerine tekrar cam pamuğu konulmuştur. Hazırlanan kolon uygun bir desteğe tutturulmuştur. Çalışılan kolon düzeneği Şekil 3.2.'deki gibidir. Kolona çözelti gönderilmesi ve gönderilen çözeltinin çekilmesi için uygun çaplarda tubingler kullanılmıştır. 0,4 mg/L konsantrasyonunda Pb(II) iyonu içeren ve pH'sı 7,3 olan çözelti, Şekil 3.2.a'da gösterildiği gibi 3,1 mL/dk akış hızında kolondan geçirilerek, çözeltideki Pb(II) iyonlarının kolon içerisindeki adsorban tarafından adsorplanması sağlanmıştır. Şekil 3.2.b.'da gösterildiği gibi adsorban üzerinde tutunan Pb(II) iyonları, 10 mL elüent çözeltisi (0,47 mol/L HNO₃) ile elüe edilmiştir. 10 mL'lik bolonjoje içerisine toplanan elüat içerisindeki Pb(II) iyonlarının derişimi, FAAS ile tayin edilmiştir (Şekil 3.2.c.).

3.5. Geri Kazanıma Etki Eden Faktörlerin Deneysel Tasarım Yöntemiyle Optimizasyonu

Çözelti içerisindeki Pb(II) iyonlarının SPE yöntemiyle zenginleştirilmesinde etkili olan pH, numune akış hızı ve elüent derişimi faktörlerinin Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerindeki etkileri deneysel tasarım yöntemi ile optimize edilmiştir. Pb(II) iyonlarının maksimum geri kazanım veriminin sağlanabilmesi için pH, numune akış hızı ve elüent derişimi faktörlerinin optimum koşulları belirlenmiştir. Pb(II) iyonlarının SPE yöntemiyle zenginleştirilmesinde üç faktör (pH, numune akış hızı ve eluent derişimi) seçilerek Box-Behnken yöntemi ile optimize edilmiştir. Box-Behnken tasarımı, üç faktörlü, üç seviyeli bir deney sisteminde faktörlerin ve faktörlerin birbiriyle etkileşiminin cevaba (geri kazanım) olan etkisini minimum deney sayısı ile inceleyen en etkin yöntemdir. Cevap yüzeyi metotları altında yer alan Box-Behnken tasarımının sınıflandırılmasına dair açıklama Tablo 3.2.'de verilmektedir.



Şekil 3.2. Deneysel aşamaların şematik çizimi: (a) örneğin adsorpsiyonu; (b) elüsyon; (c) tayin

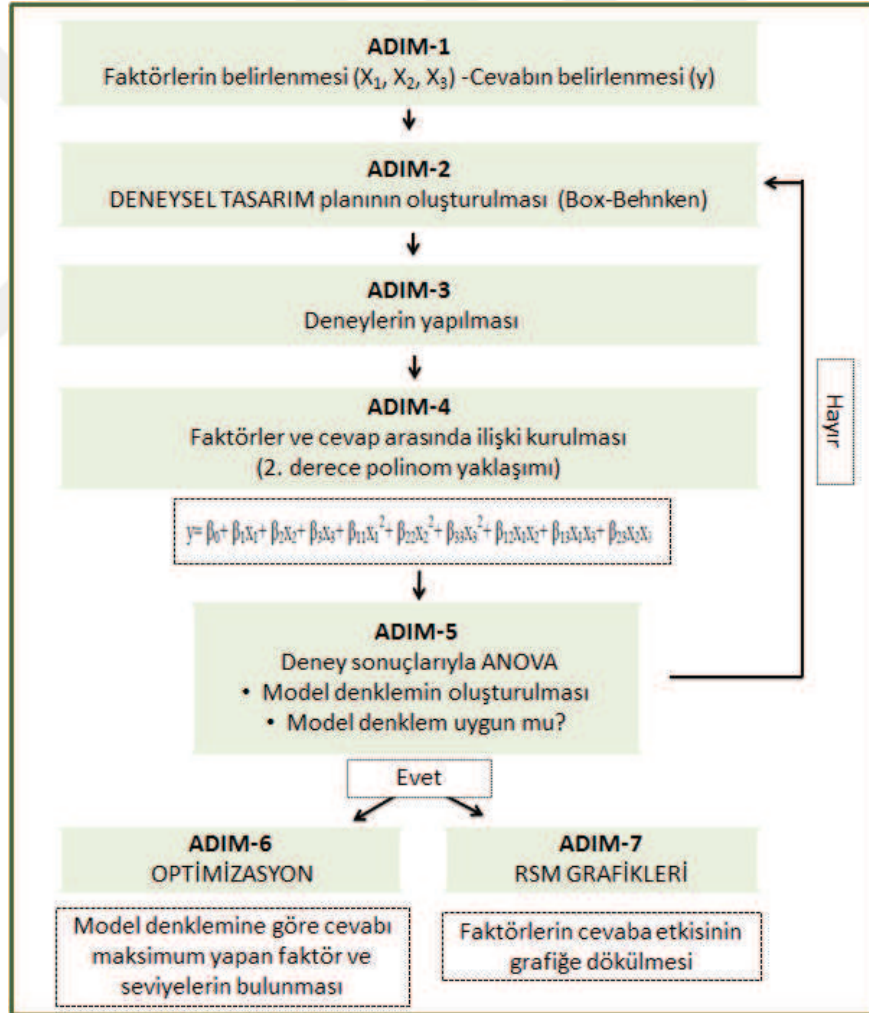
Tablo 3.2. Tasarım yöntemlerinin sınıflandırılması (<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook>)

Faktör sayısı	Karşılaştırma	Tarama	Cevap yüzey
1	1 faktörlü tamamen rastgele bir tasarım	-	-
2-4	Rastgele blok tasarımı	Tam veya kesirli faktöryel	Merkez kompozit veya Box-Behnken
5 ve üzeri	Rastgele blok tasarımı	Kesirli faktöryel veya Plackett-Burman	Faktör sayısını azaltmak için ön tarama

Box-Behnken tasarımının uygulama adımları Şekil 3.3.'de yer almaktadır.

Adım 1: İlk olarak deney sisteminin cevabı olan “geri kazanım”a etki eden üç temel faktör belirlenmiştir; pH, akış hızı ve elüent derişimi.

Adım 2: Box-Behnken deneysel tasarım planının uygulanabilmesi için geri kazanım üzerinde etkili faktörlerin seviyeleri yapılan ön deneme çalışmalarına göre belirlenmiştir. Faktörler X_1 , X_2 ve X_3 olarak; seviyeler ise minimum (-1), merkez (0) ve maksimum (+1) olmak üzere kodlanmıştır (Tablo 3.3). Kodlanan faktörler, literatürde yer alan Box-Behnken tasarımına göre kombine edilerek Tablo 3.4.'te yer alan deney planı oluşturulmuştur (Ferreira ve ark., 2007).



Şekil 3.3. Deney tasarım uygulama adımları

Tablo 3.3. Deneysel tasarım faktörleri ve seviyeleri

Parametreler	Kodlar	Seviyeler		
		-1	0	1
pH etkisi	X ₁	6	7	8
Akış hızı (mL/dk)	X ₂	3	5	7
Elüent derişimi (mol/L)	X ₃	0,2	0,4	0,6

Tablo 3.4. Box-Behnken yöntemine göre oluşturulan deney planı

Deney No	Kodlar			Gerçek Değerler		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ pH	X ₂ Akış Hızı (mL/dk)	X ₃ Elüent Derişimi (mol/L)
1	-1	-1	0	6	3	0,4
2	1	-1	0	8	3	0,4
3	-1	1	0	6	7	0,4
4	1	1	0	8	7	0,4
5	-1	0	-1	6	5	0,2
6	1	0	-1	8	5	0,2
7	-1	0	1	6	5	0,6
8	1	0	1	8	5	0,6
9	0	-1	-1	7	3	0,2
10	0	1	-1	7	7	0,2
11	0	-1	1	7	3	0,6
12	0	1	1	7	7	0,6
13	0	0	0	7	5	0,4
14	0	0	0	7	5	0,4
15	0	0	0	7	5	0,4

Adım 3: Tablo 3.3.'te oluşturulan deney planına göre çalışmalar yapılarak her bir deney koşuluna karşılık gelen geri kazanım değerleri bulunmuştur (Tablo 4.2.).

Adım 4: Elde edilen geri kazanım değerleri ile çalışılan faktörler arasında bağıntı kurmak için ikinci dereceden polinom yaklaşımı uygulanmıştır.

Üç faktörlü bir ikinci dereceden eşitlik ve eşitlikteki terimler aşağıdaki gibi ifade edilir (Brereton, 2003):

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3$$

[D1]

β_0 : Kesişim noktası

$\beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3$: Her bir faktöre bağlı lineer terimler

$\beta_{11}X_1^2 + \beta_{22}X_2^2 + \beta_{33}X_3^2$: Her bir faktöre bağlı ikinci dereceden (karesel) terimler

$\beta_{12}X_1X_2 + \beta_{13}X_1X_3 + \beta_{23}X_2X_3$: Faktörler arasındaki etkileşim terimleri

y= Cevap değişkeni

Denklemdaki terimlerden kesişim terimi belirli şartlardaki bir ortalama değerdir. Lineer terimler cevapla verilen faktör arasındaki doğrudan ilişkiyi sağlar. Karesel terimler ise lineer terimleri dengeleyen terimlerdir. Bu terimler eğim olmasını sağlayan, maksimum ve minimumun elde edilmesinde rol oynayan terimlerdir. Etkileşim terimleri iki faktörün cevap üzerine etkisini belirten terimler olmasından dolayı önemlidir (Brereton, 2003).

Adım 5: Denklem 1'deki katsayıları bulabilmek için varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır (Tablo 4.3.). Bulunan katsayıların uygunluğu $p < 0.05$ kriterine göre belirlenmiş olup önemsiz denklemlerin çıkarılmasıyla elde edilen nihai model denklemi elde edilmiştir (D2).

Adım 6: Model denklemi kullanılarak deney sistemi sınırları içerisinde geri kazanım değerini maksimum yapan faktörler bulunmuştur. Bulunan bu faktör değerleri, zenginleştirme işlemi için optimum çalışma koşullarıdır (Bkz. Bölüm 4.4.1.).

Adım 7: Son olarak model denklemi kullanılarak her bir faktörün geri kazanım üzerindeki etkisi grafiğe geçirilmiştir. Oluşturulan bu üç boyutlu grafiklere cevap yüzeyi grafikleri denilmektedir (Şekil 4.7-8-9).

3.6. Çözelti Hacminin Etkisi

Pb(II) iyonunun geri kazanımına çözelti hacminin etkisi, Box-Behnken tasarımı ile belirlenen optimum şartlarda çalışılmıştır. Bu amaçla 0,050 g adsorban içeren kolondan ve pH'sı 7,3'e ayarlanmış farklı hacimlerde çözeltiler (50, 100, 250, 500,

1000) 3,1 mL/dk hızında geçirilmiştir. Kolonda tutunan Pb(II) iyonları 10 mL 0,47 mol/L HNO₃ çözeltisi ile elüe edilmiştir. Elüat içerisindeki Pb(II) derişimleri FAAS ile tayin edilmiş ve elde edilen sonuçlardan geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır.

3.7. Matriks İyonlarının Etkisi

Geliştirilen yöntemin gerçek örneklere uygulanması durumunda girişim yapabileceği düşünülen anyon ve katyonların etkisini incelemek için; 0,4 mg/L Pb(II) içeren 250 mL bir seri çözeltiye, farklı miktarlarda alkali ve toprak alkali metallerin tuzları eklendi. pH'ları 7,3'e tamponlanan bu çözeltiler 3,1 mL/dk akış hızında kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunan Pb(II) iyonları, 0,47 mol/L HNO₃ ile elüe edilerek 10 mL'lik balonjojede toplanmıştır. Elüat içerisindeki Pb(II) derişimleri FAAS ile analiz edilmiştir. İlave edilen katyon ve anyonlara bağılı olarak değışen geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır.

3.8. Geliştirilen Metodun Analitik Performansı

Geliştirilen metodun geçerli kılınması için gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) hesaplanmış ve kesinliğı incelenmiştir. Gözlenebilme ve tayin sınırını belirlemek için 250 mL hacmindeki kör çözeltiler zenginleştirilmiş ve 10 mL 0,47 M HNO₃ ile elüe edilmiştir. Elüeat içerisindeki Pb(II) derişimleri FAAS ile analiz edilmiştir. Optimum deney şartlarında 10 paralel ölçüm yapılarak, ölçümlerin ortalaması ve standart sapması hesaplanmıştır. Standart sapmanın üç katına karşılık gelen Pb(II) konsantrasyonu gözlenebilme sınırı, on katına karşılık gelen Pb(II) konsantrasyonu ise tayin sınırı olarak alınmıştır.

Optimum deneysel şartlarda geri kazanım veriminin tekrarlanabilirliğı için 0,4 mg/L Pb(II) içeren 250 mL hacminde numune, 5 defa zenginleştirilmiş ve 10 mL 0,47 M HNO₃ ile elüe edilmiştir. Elüeat içerisindeki Pb(II) derişimleri FAAS ile analiz edilerek geri kazanım yüzdeleri hesaplanmış ve ölçüm sonuçlarının arasındaki yakınlık yüzde bağılı standart sapma hesaplanarak incelenmiştir.

3.9. Sertifikalı Referans Madde İle Geliştirilen Yöntemin Validasyonu

Environment Canada'dan temin edilen ve eser elementlerin katılmış olduğu Ontario göl suyu (Kanada, TM-25.4, lot 0914) sertifikalı referans madde geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek için kullanılmıştır. Su numunesi, amonyak ve amonyum asetat tamponu kullanılarak pH'sı 7,3 olacak şekilde ayarlandıktan sonra 3,1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirilmiştir. 10 mL 0,47 mol/L HNO₃ ile elüe edildikten sonra elüat içerisindeki Pb(II) iyonlarının derişimleri FAAS kullanılarak ölçülmüştür.

3.10. Gerçek Örneklerde Geliştirilen Yöntem İle Pb(II) Derişiminin Tayini

Geliştirilen zenginleştirme yönteminin, gerçek örneklerde kullanılabilirliğini belirlemek için musluk suyu, mineralli su, deniz suyu ve göl suyu örneklerinde Pb(II) derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir.

Musluk suyu örneği, İstanbul'un Esenyurt ilçesi Kıraç semtindeki şebeke suyundan alınmıştır. Örnek alma işlemi, musluk suyu bir müddet akıtıldıktan sonra yapılmıştır. Mineralli su olarak ticari olarak satılan sodalar (mineralli su, anyonlar, 0,9 mg/L florür; 2470 mg/L bikarbonat; 135,39 mg/L klorür; 21,99 mg/L sülfat, katyonlar, 49,58 mg/L kalsiyum; 16,57 mg/L mağnezyum; 10,86 mg/L potasyum; 776,02 mg/L sodyum; 19,24 µg/L demir) kullanılmıştır. Deniz suyu ve göl suyu örnekleri, Marmara denizi Büyükçekmece ilçesinden alınmıştır. Tüm su numuneleri alındıktan sonra derhal seyreltik nitrik asit ile pH'ları 1,0 olacak şekilde asitlendirilmiştir.

Analiz öncesi su numuneleri rejenere selülüz asetat membran filtre (gözenek çapı: 0,45 µm) kullanılarak süzölmüştür. 100 mL su numunesi alınarak seyreltik amonyak çözeltisi ile nötrale edildikten sonra tampon çözelti kullanılarak numunelerin pH değerleri 7,3'e ayarlanmıştır. Daha sonra numune çözeltileri 3,1 mL/dk akış hızında kolondan geçirilmiştir. 10 mL 0,47 mol/L HNO₃ ile elüsyon yapıldıktan sonra elüat içerisindeki Pb(II) iyonlarının derişimleri FAAS kullanılarak ölçülmüştür. Aynı deneyler numune çözeltilerinin içerisine derişimleri sırasıyla 31,3 µg/L ve 62,5 µg/L olacak şekilde Pb(II) standart çözeltisi ilave edilerek tekrar edilmiş ve Pb(II) iyonlarının yüzde geri kazanımları incelenmiştir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

4.1. Karakterizasyon

4.1.1. Elementel analiz

Tris(2-aminoetil)amin bağlı polimer ve 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimer materyallerinde elementel analiz cihazı ile karbon, azot ve hidrojen elementleri tayin edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonunda her iki materyaldeki karbon, azot ve hidrojen elementlerinin elde edilen ağırlıkça yüzde değerleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Tris(2-aminoetil)amin bağlı polimer ile mukayese edildiğinde 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin C ile H yüzdesinin arttığı ve N yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Bu değişiklikler reaksiyonun olduğunu göstermektedir.

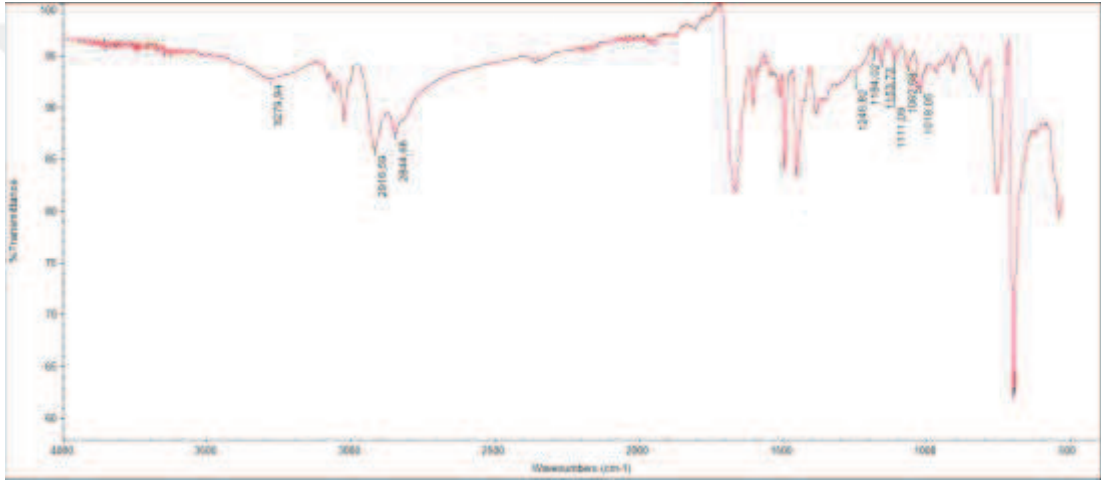
Diğer taraftan çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan tris(2-aminoetil)amin bağlı polimer, salisilaldehit ile reaksiyondan sonra Schiff bazlarının karakteristik rengi olan sarı renge bürünmüştür. Bu durum da reaksiyonun olduğunu çıplak gözle görünen kanıttır.

Tablo 4.1. Polimerlerdeki C, H, N elementlerinin miktarları

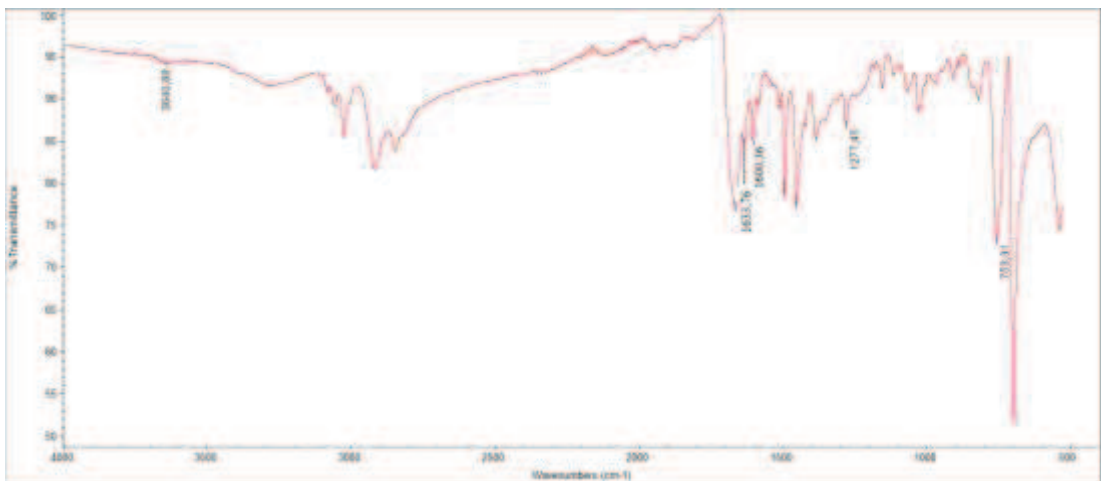
Madde	% Karbon	% Hidrojen	% Azot
Tris(2-aminoetil)amin bağlı polimer	78,76	7,41	5,35
2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimer	81,78	7,71	4,95

4.1.2. FT-IR spektrumları

Tris(2-aminoetil)amin bağlı polimer, 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimer ve Pb(II) adsorplanmış 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimer materyallerinin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1. ve 4.2.'de verilmiştir. 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin karakteristik piki C=N gerilme titreşimine ait piktir. Şekil 4.2'deki IR spektrumunda, Şekil 4.1.'deki IR spektrumundan farklı olarak 1633,76 cm^{-1} 'de C=N gerilme bandı olduğu görülmektedir.



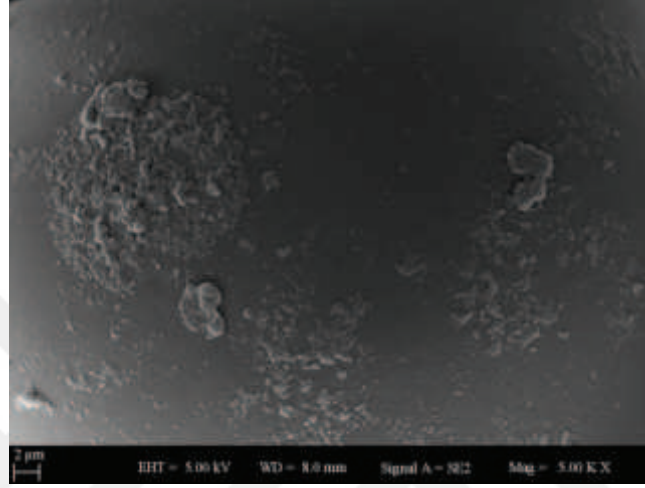
Şekil 4.1. Tris(2-aminoetil)amin bağlı polimerin bağlı polimer FT-IR spektrumu



Şekil 4.2. 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin FT-IR spektrumu

4.1.3. SEM analizi

2-[Bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin SEM gruntüsü Şekil 4.3.'de verilmektedir. SEM gruntüsü incelendiğinde, adsorbanın boyutlarının 2 μm ve daha küçük olduğu grlmektedir.



Şekil 4.3. 2-[Bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin SEM gruntüsü

4.2. Pb(II) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyon yöntemiyle Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etki eden numune pH'sı, numune akış hızı ve elüent derişimi faktörleri Box-Behnken tasarımı ile optimize edildi. Sonra geliştirilen yöntemin uygulanabileceği maksimum numune hacmini belirlemek için tespit edilen optimum Şartlarda numune hacminin etkisi incelendi.

4.2.1. Box-Behnken tasarımı ile optimizasyon

Geri kazanıma etki eden faktörlerin optimizasyonu için kullanılan Box-Behnken deneysel tasarımı, 3 faktörlü sistemler için kullanılan bir cevap yüzeyi yöntemidir (RSM) (Tablo 3.2). Cevap yüzeyi metodolojisi (RSM) genel olarak bir sistemin bağımlı ve bağımsız değişkenlerini, matematiksel bir eşitlikle ilişkilendirmeye yardımcı olur. Üç veya daha fazla faktörlü sistemlerin modellenebilmesi için farklı

cevap yüzeyi yöntemleri kullanılır (Vecino ve ark., 2012; Witek-Krowiak ve ark., 2014; Yetilmezsoy ve ark., 2009).

Bir deney sisteminde faktörler ile cevaplar arasındaki ilişkileri ve faktörlerin birbiri arasındaki etkileşimlerini analiz etmek amacıyla cevap yüzeyi yöntemleri (RSM) kullanılır. Bu yöntemlerden biri olan Box-Behnken tasarımı, ikinci dereceden polinom yaklaşımıyla modellenebilen 3 parametrelili sistemlerin optimize edilmesinde kullanılan güvenilir bir deneysel tasarım yöntemidir. Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etki eden üç temel faktör inceleneceğinden bunların optimize edilmesi için Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmıştır. Üç (3) faktör ve üç (3) seviyeli Box-Behnken tasarımı ile elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.2.'de gösterildiği gibidir.

Tablo 4.2. Box-Behnken deneysel tasarımı ve test sonuçları

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri			% Geri Kazanım
	X ₁ pH	X ₂ Akış Hızı (mL/dk)	X ₃ Elüent Derişimi (mol/L)	
1	6	3	0,4	63 ± 1
2	8	3	0,4	87 ± 2
3	6	7	0,4	48 ± 2
4	8	7	0,4	68 ± 1
5	6	5	0,2	49 ± 3
6	8	5	0,2	72 ± 2
7	6	5	0,6	54 ± 1
8	8	5	0,6	75 ± 2
9	7	3	0,2	93 ± 1
10	7	7	0,2	80 ± 2
11	7	3	0,6	98 ± 2
12	7	7	0,6	84 ± 1
13	7	5	0,4	87 ± 1
14	7	5	0,4	88 ± 1
15	7	5	0,4	87 ± 1

Sonuçlar, varyans analizi (ANOVA) ve cevap yüzey grafikleri ile değerlendirilmiştir. Model denkleminin önemli terimlerini belirlemek için varyans analizi (ANOVA) sonuçları, modelin regresyon katsayılarının önemini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3. ve 4.4. 'de gösterildiği gibidir. Box-Behnken deney tasarımı

sonuçları Design-Expert® Software Version 11, Stat-Ease kullanılarak analiz edilmiştir.

Tablo 4.3. Cevap yüzeyi kuadratik model için ANOVA sonuçları

Varyansın kaynağı	Kareler toplamı	df	Ortalama kareler	F-değeri	p-değeri	
Model	3668,68	9	407,63	297,37	< 0,0001	Önemli
X ₁	1000,49	1	1000,49	729,87	< 0,0001	
X ₂	468,63	1	468,63	341,87	< 0,0001	
X ₃	35,73	1	35,73	26,06	0,0038	
X ₁ X ₂	4,00	1	4,00	2,92	0,1483	
X ₁ X ₃	0,5893	1	0,5893	0,4299	0,5410	
X ₂ X ₃	0,4697	1	0,4697	0,3427	0,5837	
X ₁ ²	2083,29	1	2083,29	1519,79	< 0,0001	
X ₂ ²	26,32	1	26,32	19,20	0,0071	
X ₃ ²	5,28	1	5,28	3,85	0,1069	
Artık	6,85	5	1,37			
Uyum eksikliği	6,19	3	2,06	6,19	0,1423	Önemsiz
Saf hata	0,6667	2	0,3333			
Düzeltilmiş toplam	3675,53	14				
Model yeterliliği						
Standart sapma	1,17		R ²		0,9981	
Ortalama	75,45		Düzeltilmiş R ²		0,9948	
C.V. %	1,55		Tahmini R ²		0,9727	
PRESS	100,50		Yeterli hassasiyet		52,8306	
-2 Log Likelihood	30,82		BIC		57,90	
			AICc		105,82	

PRESS: Tahmini kareler toplamı C.V.: Varyasyon katsayısı df: Serbestlik derecesi

Tablo 4.3.'te görülen F değerinin 297,37 olması deneysel verilerin iyi derecede tahmin edilebildiğini, dolayısıyla anlamlı bir model elde edildiğini göstermektedir. F değerinin gürültüden kaynaklanma ihtimali sadece % 0,01'dir. Katsayıların p-değerinin (Pearson katsayısı) 0,0500'den küçük olması istatistiksel olarak % 95 güven aralığında, model denklem terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Buna göre X₁, X₂, X₃, X₁² ve X₂² önemli terimlerdir. 0,1000'den daha büyük p-değerine sahip olan X₁X₂, X₁X₃, X₂X₃ ve X₃² terimlerinin önemli olmadığı görülmektedir. Bu terimler çıkarılarak % 95 güven aralığında (p < 0,05) model denklem oluşturulmuştur (D1).

Cevaptaki değişikliklerin ne kadarının model tarafından açıklanabildiği R^2 (regresyon katsayısı) değerinden anlaşılabilir. R^2 değeri maksimum 1 olabilir ve elde edilen değer 1'e ne kadar yakın olursa model denklem, deneysel verileri o kadar iyi açıklamaktadır anlamına gelir.

Düzeltilmiş belirlilik katsayısı ($Adj R^2$) değeri ise modeldeki faktör sayısı için hesaplanmaktadır. $Adj-R^2$, faktör sayısı ve deney sayısı ile ilgilidir. Modele değişken eklenmesi R^2 değerini arttıracığından bu durumu düzeltmek için $Adj-R^2$ değeri kullanılmaktadır. $Adj-R^2$ değeri negatif olabileceği gibi daima R^2 değerinden daha küçük veya ona eşit olacaktır.

Tahmini R^2 ($Pred-R^2$), bir regresyon modelinin yeni gözlemler için verilen yanıtları, ne kadar iyi tahmin ettiğini gösterir. $Pred-R^2$ ile $Adj R^2$ değerlerinin birbirine oldukça yakın olması beklenir. $Pred-R^2$ (0,9727) ile $Adj R^2$ (0,9948) arasındaki farkın 0,2'den düşük olması kabul edilebilir bir uyum içerisinde olduklarını göstermektedir.

Yeterli hassasiyet (Adeq Precision), sinyal/gürültü oranını gösteren bir ifadedir. Tahmini maksimum değerden minimum değerin çıkarılmasıyla elde edilen değerin, tahmini ortalama standart sapmasına bölünmesiyle sinyal/gürültü oranı elde edilir. Tasarım noktalarındaki öngörülen değer aralığını, ortalama tahmin hatasıyla karşılaştırır. Bu oranın 4'ten daha büyük olması istenir. Dörtten büyük olan oranlar, yeterli model ayrımı olduğunu gösterir. Elde edilen 52,8306 oranı yeterli bir sinyali gösterdiği ve bu model tasarım alanında gezinmek için kullanılabilirliğini göstermektedir.

Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hataya, model uygunsuzluğu (Lack of fit) denmektedir. Yinelenen merkez noktaları, uyumsuzluk testi için saf hatayı tahmin etmede kullanılır. Uyumsuzluk, seçilen modelin verilere ne kadar uygun olduğunu gösterir. İdeal olarak, istatistiksel açıdan modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunun (Lack of fit) önemsiz olması gerekmektedir. Bir modelde önemli bir uyum eksikliği varsa, yanıtın iyi bir öngörücüsü değildir ve kullanılmamalıdır. Lack of fit için elde edilen p değeri

(0,1423) 0,05'ten büyük olduğu için önemsizdir, dolayısıyla model denklem cevapların tanımlanması için uygundur. Ayrıca F-değerinin 6,19 olması Lack of fit'in önemsiz olduğunu gösteren bir başka kriterdir. Model denklem terimleri ve katsayıları Tablo 4.4.'te gösterilmektedir.

Tablo 4.4. Cevap yüzeyi kuadratik model için ANOVA-Tahmini katsayı

Faktör	Tahmini katsayı	df	Standart hata	95% CI Düşük	95% CI Yüksek	VIF
Kesişim	87,33	1	0,6760	85,60	89,07	
X ₁	11,18	1	0,4139	10,12	12,25	1,000
X ₂	-7,65	1	0,4139	-8,72	-6,59	1,000
X ₃	2,11	1	0,4139	1,05	3,18	1,000
X ₁ X ₂	-1,0000	1	0,5854	-2,50	0,5048	1,000
X ₁ X ₃	-0,3838	1	0,5854	-1,89	1,12	1,000
X ₂ X ₃	-0,3427	1	0,5854	-1,85	1,16	1,000
X ₁ ²	-23,75	1	0,6093	-25,32	-22,19	1,01
X ₂ ²	2,67	1	0,6093	1,10	4,24	1,01
X ₃ ²	-1,20	1	0,6093	-2,76	0,3702	1,01

df: Serbestlik derecesi CI: Güven aralığı VIF: Varyans büyüme faktörü

ANOVA sonuçlarına göre bağımlı değişken ve bağımsız değişkenler arasında ilişki için öngörülen model denklem, kodlanmış değerler cinsinden aşağıdaki gibi gösterilmiştir (D.2).

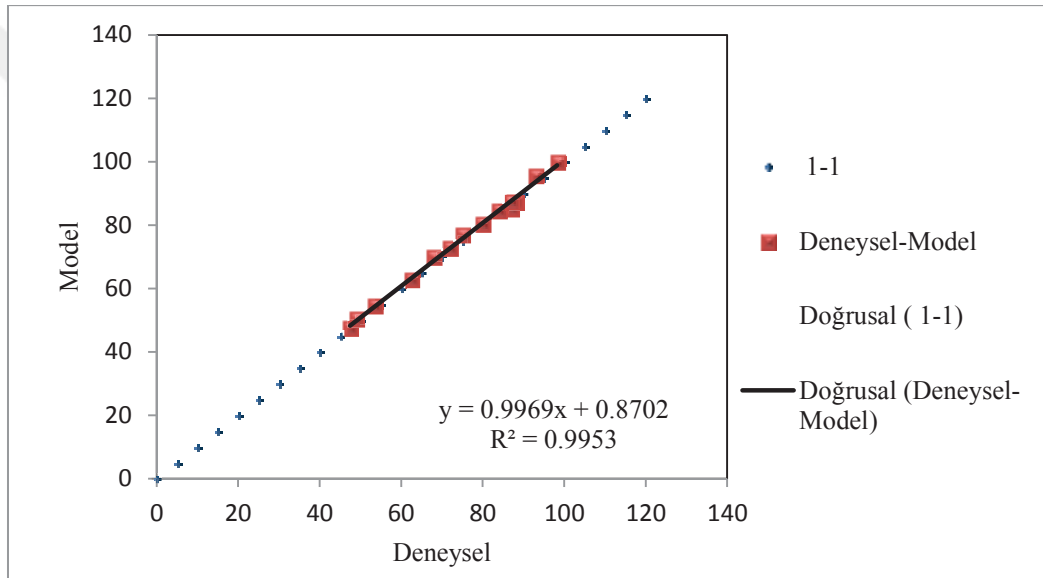
$$Y = 87.33 + 11.18 * X_1 - 7.65 * X_2 + 2.11 * X_3 - 23.75 * X_1X_1 + 2.67 * X_2X_2$$

[D.2]

Tablo 4.3. ve 4.4.'deki regresyon istatistiklerinden, % 95'lik güven aralığında önerilen modelin doğruluğu ve iyi bir uyum gösterdiği sonucuna varılabilir. Tablo 4.4.'deki model denklem katsayıları, faktörlerin etkilerini göreceli olarak tanımlamak ve parametrelerin hangi yönde daha etkin olduklarını göstermek için kullanılabilir. Her bir terim için elde edilen katsayılar incelendiğinde Pb(II) iyonunun geri

kazanıma etki eden en önemli parametrenin pH olduğu görülmektedir. Bu etkiyi sırasıyla numune akış hızı ve elüent derişimi takip etmektedir.

Model denklem (D.2) üzerinden hesaplatılan tahmini değerler ve gerçek deney sonuçları karşılaştırılmıştır. Elde edilen grafik aşağıdaki gibidir (Şekil 4.4.). Grafikten elde edilen regresyon katsayısı ($R^2 = 0,9953$), deneysel veriler ile tahmin edilen değer arasında önemli uyum olduğunu ve bağımsız değişkenlerle ilişkili olarak cevaplardaki değişimlerin % 99,5'inin model tarafından açıklanabildiğini gösterir.



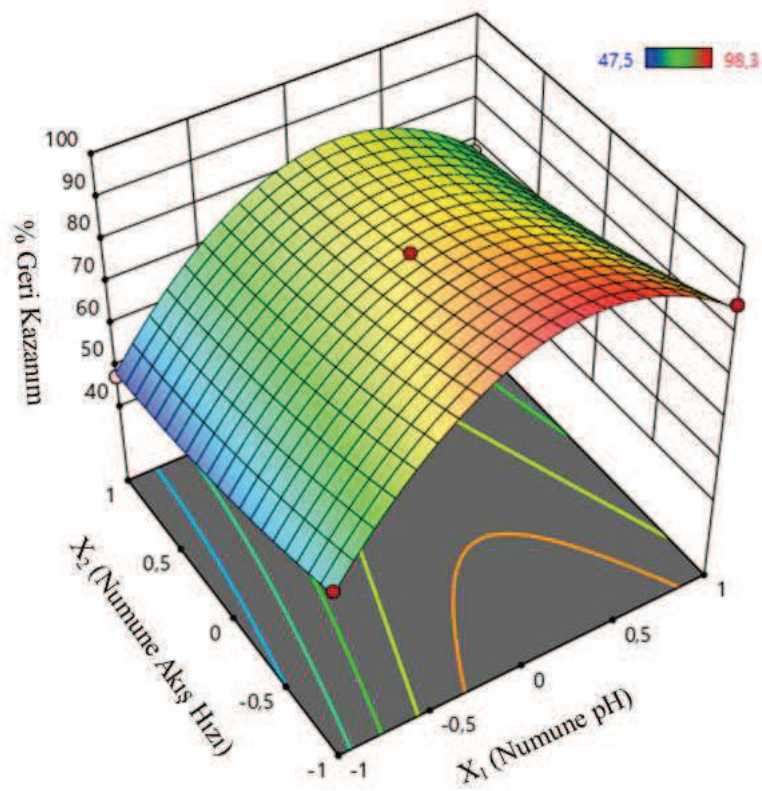
Şekil 4.4. Deneysel sonuçlar ve model denklem sonuçlarının karşılaştırılması

Cevap yüzey grafikleri, sonuç üzerinde faktörlerin etki ve etkileşimlerinin yorumlanmasında faydalıdır.

Cevap yüzey model grafikleri iki bağımsız değişkene dayalı olarak çizilmiş ve üçüncü bağımsız değişken sabit bir değerde tutulmuştur. Yani her bir grafik, bir faktörün belirli seviyesinde sabit tutulan değerinde, diğer iki faktörün birbiriyle değişimini göstermektedir. Böylelikle cevap üzerinde, faktörlerin ve onların etkileşim etkilerinin daha iyi anlaşılması sağlanmaktadır. Yapılan çalışmalar

sonucunda elde edilen cevap yüzey model grafikleri Şekil 4.5., 4.6. ve 4.7. gösterildiği gibidir.

Şekil 4.5.'de, pH değeri (X_1) ve akış hızının (X_2) bir fonksiyonu olarak elde edilen geri kazanım veriminin üç boyutlu cevap yüzey grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde pH değerinin pozitif yöndeki artışı geri kazanım veriminin artışıyla sonuçlanırken, akış hızının negatif yönde artış göstermesiyle geri kazanım veriminin arttığı görülmektedir.

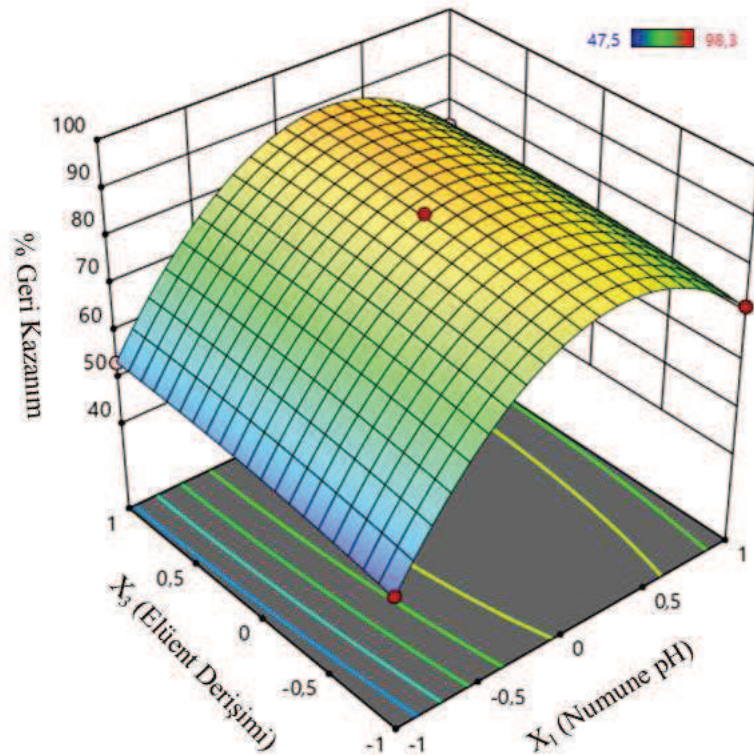


Şekil 4.5. Pb(II) geri kazanımının numune pH'sı ve numune akış hızı ile değişimi

Numune çözeltisinin pH'sı, analit iyonlarının adsorban üzerinde metalin tutunmasını etkilediği için katı faz ekstraksiyon yönteminde önemli bir faktördür (Durduran ve ark., 2015; Tobiasz ve ark., 2012; Gawin ve ark., 2010) (Duran ve ark., 2007). Bu nedenle, katı faz ekstraksiyonu yönteminde kolonda analitlerin tutunmasında etkili olan optimum pH değeri sağlanmalıdır. Analitin kolonda tutunmasında etkili olan diğer bir faktör de akış hızıdır. Adsorban ile örnek çözelti içindeki iyonların temas süresi, iyonların adsorbana tutunmasında ve elüe edilebilmesinde önemlidir (da Silva

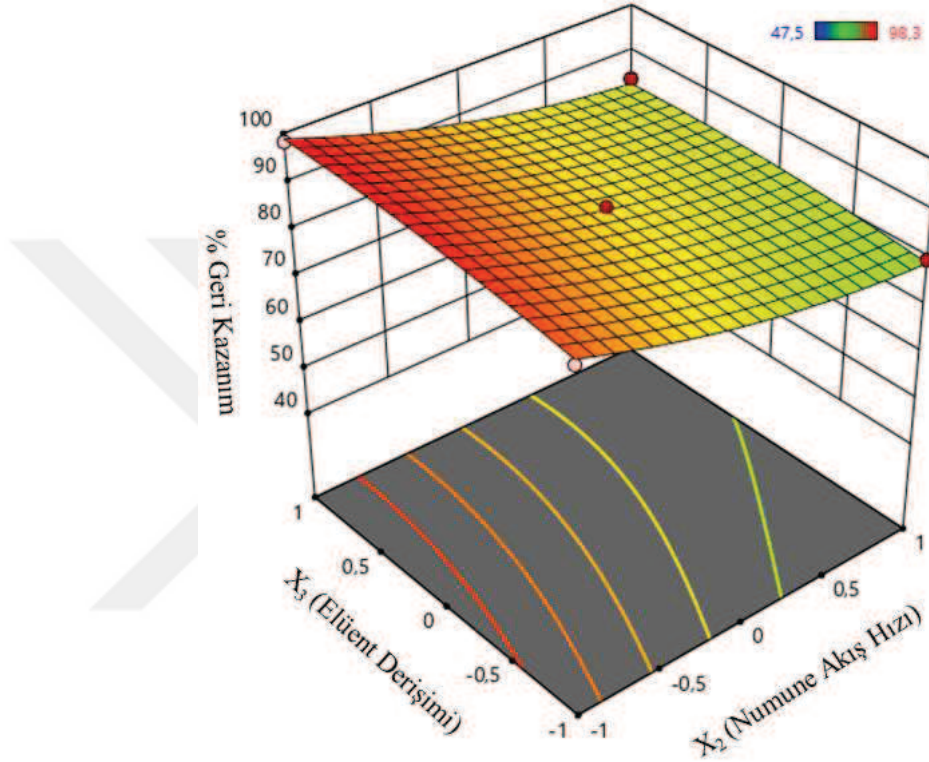
ve ark., 2015). Yüksek hızlarda analit ile katı faz arasındaki etkileşme süresi kısa olduğu için kütle transferi azalmakta, bu da geri kazanım verimini düşürmektedir. Burada önemli olan geri kazanımda önemli bir azalma olmaksızın, akış hızının mümkün olduğunca yüksek olmasıdır (Chamjangali ve ark., 2011a)

Şekil 4.6.'de, pH değeri (X_1) ve elüent derişiminin (X_3) bir fonksiyonu olarak elde edilen geri kazanım veriminin üç boyutlu cevap yüzey grafiğı görölmektedir. Grafik incelendiğinde pH değerinin pozitif yöndeki artışıyla birlikte geri kazanım veriminde artış olduğu, elüent derişiminin ise pH 'nın yanında geri kazanım verimine etkisinin düşük olduğu görölmüştür. Sistem üzerinde pH'nın, yüksek etkiye sahip olduğu görölmekle birlikte, etkili bir şekilde metal geri kazanımı elüent şartlarına da bağlıdır. Adsorbanın zarar görmemesi, tekrar tekrar kullanılması ve maksimum geri kazanımın sağlanacağı bir elüent derişimi seçimi önemlidir. Düşük elüent derişimi, adsorban üzerinden analitin desorbe edilme süresini uzatabilir (Ye ve ark., 1996).



Şekil 4.6. Pb(II) geri kazanımının numune pH'sı ve elüent derişimi ile değışimi

Şekil 4.7.'da akış hızı (X_2) ve elüent derişiminin (X_3) bir fonksiyonu olarak elde edilen geri kazanım veriminin, üç boyutlu cevap yüzey grafiği görölmektedir. Grafik incelendiğinde elüent derişimi pozitif, akış hızı ise negatif yönde arttığında, geri kazanım veriminin de arttığı görölmektedir.



Şekil 4.7. Pb(II) geri kazanımının, numune akış hızı ve eluent derişimi ile değişimi

Deneysel çalışma parametrelerinden numune pH'sı ve numune akış hızı adsorban üzerinde metalin en iyi şekilde tutunması, elüent derişimi ise kolon üzerinde tutunan metalin kolondan geri alınabilmesi amacıyla optimize edilmiştir.

Deneysel çalışma parametrelerinin optimum noktaları, yazılımın her bir parametre için verdiği kodlar dikkate alınarak hesaplanmıştır. Öncelikle, herbir parametre için verilen maksimum, merkez ve minimum (-1, 0, 1) noktaları, parametrelerin seviyelerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikten elde edilen denklemde (örneğin $y=2x+5$) x yerlerine yazılımın verdiği kodlar yazılarak, parametrelerin optimum noktaları hesaplanmıştır.

Yapılan deneysel tasarımda numune pH'sı, numune akış hızı ve elüent derişimi parametrelerinin optimum noktaları belirlenmiş ve öngörülen bu noktaların kombinasyonuna göre deneyler yapılmıştır. Optimum numune pH'sı için 7,3; akış hızı için 3,1 mL/dk; elüent derişimi için 0,47 mol/L olarak bulunmuştur. Optimum koşullara göre yapılan deney sonucunda elde edilen geri kazanım % 99,9 bulunmuştur. Deneysel tasarım programında optimum koşullar için tahmin edilen geri kazanım ise % 98,9'dur. Deneysel ve tahmini geri kazanım yüzdeleri karşılaştırılmış ve sonuçların birbirine yakın olduğu görülmüştür.

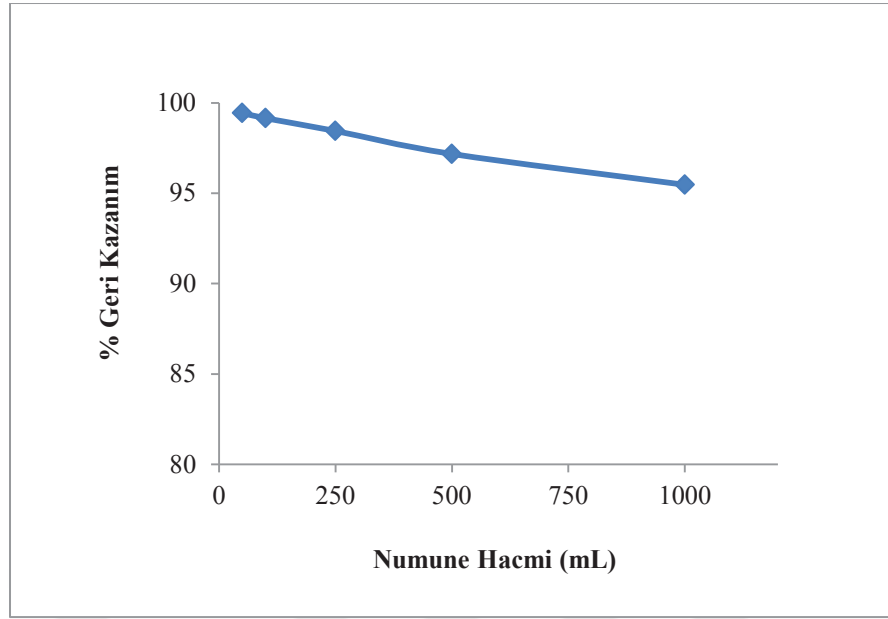
4.2.2. Numune hacminin etkisi

Numene hacminin geri kazanım üzerine etkisini incelemek için Pb(II) iyonundan 0,050 g içeren ve pH'sı 7,3 ayarlanmış farklı hacimlerde çözeltiler 3,1 mL/dk hızında kolondan geçirilmiştir. 10 ml 0,47 mol/L HNO₃ çözeltisi ile elüe edilerek FAAS ile ölçülmüştür. Elde edilen % geri kazanım verileri Tablo 4.5.'deki gibidir.

Tablo 4.5. Numune hacminin Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (n=3)

Hacim (mL)	Konsantrasyon (mg/L)	% Geri Kazanım
50	0,2	99 ± 2
100	0,1	99 ± 1
250	0,04	98 ± 1
500	0,02	97 ± 1
1000	0,01	95 ± 2

Farklı numune hacimlerinde elde edilen yüzde geri kazanım değişimleri şekildeki gibidir (Şekil 4.8.)



Şekil 4.8. Numune hacmi ile Pb(II) iyonlarının geri kazanımının değişimi

Artan çözelti hacimleri ile Pb(II) iyonunun geri kazanımı değişimi sonuçları incelendiğinde, numune hacminin artmasıyla Pb(II) geri kazanımının azalmakta olduğu görülmekle birlikte, Pb(II) iyonu 1000 mL hacmindeki numune çözeltisinden kantitatif olarak geri kazanılmış ve zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur.

4.2.3. Matriks iyonlarının Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanması durumunda Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna girişim yapan türlerin etkisi Bölüm 3.7.'de anlatıldığı gibi yapılmıştır. Metal iyonunun adsorbanla kompleks oluşumu sürecinde, örneklerde bulunabilecek matriks iyonları Pb(II) metal iyonu ile yarışabilir ve adsorpsiyonunu etkileyebilirler. Matriks iyonlarının Pb(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi incelenerek elde edilen sonuçlar Tablo 4.6.'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Pb(II) geri kazanımına matris iyonlarının etkisi (n=3)

İyon	Eklenen bileşik	İyonun Konsantrasyonu mg/L	Geri kazanım %
K ⁺	KCl	500	99 ± 1
		2000	98 ± 2
		1000	100 ± 1
Na ⁺	NaCl	5000	98 ± 3
		15000	96 ± 1
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	101 ± 1
Mg ²⁺	MgCl ₂	1000	100 ± 1
NO ₃ ⁻	KNO ₃	1000	99 ± 2
SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄	1000	97 ± 3
PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄	1000	98 ± 2
Cl ⁻	NaCl	10000	97 ± 1
		20000	96 ± 2

4.3. Geliştirilen Yöntemin Analitik Performansı

Geliştirilen metodun gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) Bölüm 3.8.'de anlatıldığı gibi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.7.'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Pb(II)'nin zenginleştirme sonrasında gözlenebilirlik ve tayin sınırları

Metal	Gözlenebilirlik sınırı* (µg/L)	Tayin Sınırı** (µg/L)
Pb(II)	0,3	0,8

*Gözlenebilirlik sınırı, $X_{\text{boş}} + 3S_{\text{boş}}/Z$ zenginleştirme faktörü **Tayin sınırı, $X_{\text{boş}} + 10S_{\text{boş}}/Z$ zenginleştirme faktörü

Pb(II) iyonlarının derişimini tayin etmek için geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin kesinliğini incelemek için 0,40 mg/L Pb(II) içeren 250 mL numunede Pb(II) iyonlarının derişimi tayin edilmiştir. Pb(II) iyonlarının geri kazanım değeri % 99±1 ve yüzde bağıl standart sapma %1 olarak bulunmuştur.

4.4. 2-[Bis(2-Salisilaldiminetil)amino]etilamin Bağlı Polimerin Adsorpsiyon Kapasitesi

2-[Bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla, 50 mL hacminde ve pH sı 7,3 olan Pb(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler ile 0,0500 g 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimer, kapaklı erlen içine konularak 24 saat süreyle 20 °C’de çalkalanmıştır. Bu işlemin sonunda süzülerek elde edilen çözeltide kalan Pb(II) iyonlarının derişimi FAAS ile tayin edilmiş ve 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimerin Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi hesaplanarak 26,4 mg/g olarak bulunmuştur.

4.5. Geliştirilen Yöntemin Validasyonu ve Gerçek Örneklerle Uygulanması

Yöntemin geçerliliğini ortaya koymak için geliştirilen zenginleştirme metodu sertifikalı referans madde, musluk suyu, mineralli su, deniz suyu ve göl suyuna uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.8. ve 4.9.’da verilmiştir.

Tablo 4.8.Sertifikalı referans madde Pb(II) analiz sonuçları (n=3)

Analit	Verilen değer (µg/L)	Bulunan değer (µg/L)	% Geri kazanım
Pb(II)	0,020 ± 0,002	0,019 ± 0,001	95 ± 3

Tablo 4.9 Gerçek numune örneklerinde Pb(II) analiz sonuçları (n=3)

Numune	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	Geri kazanım (%)
Muskuk suyu	-	< LOD*	-
	31,3	30,6 ± 0,1	98 ± 1
Mineralli su	62,5	63,1 ± 0,2	101 ± 3
	-	< LOD*	-
Deniz suyu	31,3	33,1 ± 0,1	106 ± 2
	62,5	61,3 ± 0,3	98 ± 3
Göl suyu	-	< LOD*	-
	31,3	30,0 ± 0,1	96 ± 3
	62,5	59,4 ± 0,3	95 ± 2
	-	< LOD*	-
	31,3	30,6 ± 0,4	97 ± 3
	62,5	59,3 ± 0,5	95 ± 4

*On kat zenginleştirme ile LOD 3 µg/L’dir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Tez kapsamında, tris(2-aminoetil)amin bağı polimer ile salisilaldehidin reaksiyona sokulmasıyla 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağı polimer hazırlanmıştır. Sentezlenen adsorbanın FT-IR, CNH elementel ve SEM analizleriyle yapı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Adsorbanın Pb(II) iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 26,4 mg/g olarak bulunmuştur. Sentezlenen adsorban üzerinde Pb(II) iyonunun geri kazanımına etki eden pH, akış hızı ve elüent derişimi etkisi Box-Behnken tasarımı yapılarak incelenmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir. Böylece her bir faktörün birbirine olan etkisi ve önemi belirlenmiştir. Deney sonuçları ve model denkleminde elde edilen tahmini değerler karşılaştırılmış ve regresyon katsayı değeri 0,995 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, deneysel veriler ve tahmin edilen değer arasında önemli uyum olduğunu ve bağımsız değişkenlerle ilişkili olarak cevaplardaki değişimlerin % 99,5'inin model tarafından açıklanabildiğini göstermektedir. Maksimum cevaplar için belirlenen optimum şartlar pH için 7,3; akış hızı için 3,1 mL/dk; elüent derişimi için 0,47 mol/L olarak belirlenmiştir. Faktörlerin etkilerini göreceli olarak tanımlamak için kullanılabilen model denklemin katsayıları incelendiğinde Pb(II) iyonunun geri kazanımına etki eden en önemli parametrenin pH olduğu görülmektedir. Bu etkiyi sırasıyla numune akış hızı ve elüent derişimi takip etmektedir. Optimum koşullarda (pH 7,3, akış hızı 3 mL/dk, elüent derişimi 0,5 mol/L) yapılan deney sonuçlarından elde edilen geri kazanım yüzdesi % 99,9'dur. Deneysel tasarım programında bu optimum koşullar için tahmin edilen geri kazanım yüzdesi ise % 98,9'dur. Deneysel ve tahmini sonuçlardan elde edilen geri kazanım yüzdelerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Geliştirilen SPE yöntemi kullanılarak Pb(II) iyonlarının sulu fazdan ayrılarak ve zenginleştirilerek FAAS ile tayin edilmesi yönteminin gözlenebilir sınırları, tayin sınırı ve yüzde bağı standart sapma değerleri sırasıyla 0,3 µg/L; 0,8 µg/L

ve 1 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem sertifikalı referans madde, musluk suyu, mineralli su, deniz suyu ve göl suyu numunelerine başarıyla uygulanmıştır.

Geliştirilen yöntemin analitik performansı literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılmış ve düşük gözlenebilme sınırı (LOD) ve bağıl standart sapmaya (RSD) sahip olduğu görülmüştür (Tablo 5.1.). Ayrıca sentezlenen adsorbanın yüksek adsorplama kapasitesine (Tablo 5.2.) sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 5.1. Geliştirilen metodun analitiksel performansının karşılaştırılması

Adsorban	LOD ($\mu\text{g/L}$)	% RSD	Referans
Silikon karbür nanopartikülleri	0,4	1,3	Pourreza ve Naghdi, 2014
Dowex Marathon C	0,18	4	Dasbasi ve ark., 2015
Gümüş hidroksit nanopartikülleri ve N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiimin ile modifiye edilmiş aktif karbon	4	2,58	Rajabi ve ark., 2015
Mürekkit ile fonksiyonelleştirilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri	1,0	5,0	Asgharinezhad ve ark., 2015
3,6-ditiyo-1,8-oktanediol bağlı silika jel	1,0	3,8	da Silva ve ark., 2015
Amberlite XAD-2010/DDTC reçine dolgulu kolon	0,26	5,1	Duran ve ark., 2007
Sikloheksilakrilamit-co-divinilbenzen-co-2-akrilamit-2-metil-1-propansülfonik asit reçinesi	0,90	$\leq 2,0$	Dasbasi ve ark., 2016
NaOH ile modifiye edilmiş pirinç kabuğu	14,1	$\leq 6,0$	Tarley ve ark., 2004
Turuncu ksilenol ile modifiye edilen aktif karbon	0,4	3,2	Ensafi ve Shiraz, 2008
Ön işlemden geçirilmiş silika jel	0,60	1,7	Xu ve ark., 2013
2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimer	0,3	1	Bu çalışma

Tablo 5.2. Adsorbanların Pb(II) iyonlarını maksimum adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Halloysit nanotüpler üzerine tutturulmuş N-2-piridilsüksinamik asit	23,58	He ve ark., 2013
Grafen oksit kolloidlerinde dağılarak dietilentriamin ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler	6,6	Zhu ve ark., 2016
Silikon karbür nanopartikülleri	2,22	da Silva ve ark., 2015
Amberlite XAD-2010/DDTC	5,7	Duran ve ark., 2007
Poli (sikloheksilakrilamit-co-divinilbenzen-co-2-akrilamit-2-metil-1-propansülfonik asit) reçinesi	24,2	Dasbasi ve ark., 2016
Ön işlemden geçirilmiş silika jel	27,1	Xu ve ark., 2013
2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimer	26,4	Bu çalışma

Sentezlenen 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino] etilamin bağlı polimer adsorbanı üzerinde Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ve sıyrılmasına etki eden parametreler, Box-Behnken tasarımı ile optimize edilmiş ve eser düzeydeki Pb(II) derişiminin FAAS cihazı ile tayin edilmesini sağlayacak basit, hızlı ve rutin analizlerde kullanılabilecek yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin çeşitli su örneklerinde eser düzeydeki Pb(II) derişiminin tayini ile ilgili çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abu-Dief, A. M., Mohamed, I. M. A. 2015. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, 4, 119-133.
- Albishri, H. M., Marwani, H. M., Batterjee, M. G., Soliman, E. M. 2017. Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples. Arabian Journal of Chemistry, 10, S1955-S1962.
- Asgharinezhad, A. A., Rezvani, M., Ebrahimzadeh, H., Shekari, N., Ahmadasab, N., Loni, M. 2015. Solid phase extraction of Pb(II) and Cd(II) ions based on murexide functionalized magnetic nanoparticles with the aid of experimental design methodology. Analytical Methods, 7, 10350-10358.
- Bagheri, H., Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., Khoshsafar, H. 2012. Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. Talanta, 97, 87-95.
- Bahar, S., Es'haghi, Z., Nezhadali, A., Banaei, A., Bohlooli, S. 2017. An innovative method for analysis of Pb(II) in rice, milk and water samples based on TiO₂ reinforced caprylic acid hollow fiber solid/liquid phase microextraction. Food Chemistry, 221, 1904-1910.
- Batista, A. H., Melo, V. F., Rate, A. W., Uhlmann, A., Gilkes, R. 2017. More aggressive sequential extraction procedure to access stable forms of Pb and As in clay minerals of soils. Applied Clay Science, 147, 44-53.
- Blanchet-Chouinard, G., Lariviere, D. 2018. Determination of Pb in environmental samples after cloud point extraction using crown ether. Talanta, 179, 300-306.
- Brereton, R.G. 2003. Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant, Wiley, 1-489.

- Chamjangali, M. A., Bagherian, G., Mokhlesian, A., Bahramian, B. 2011a. Synthesis and application of chloromethylated polystyrene modified with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone (PPDOT) as a new sorbent for the on-line preconcentration and determination of copper in water, soil, and food samples by A-AAS. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1641-1649.
- Chamjangali, M. A., Goudarzi, N., Mirheidari, M., Bahramian, B. 2011b. Sequential eluent injection technique as a new approach for the on-line enrichment and speciation of Cr(III) and Cr(VI) species on a single column with A-AAS detection. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 813-21.
- Cui, H.-Z., Li, Y.-L., Liu, S., Zhang, J.-F., Zhou, Q., Zhong, R., Yang, M.-L., Hou, X.-F. 2017. Novel Pb(II) ion-imprinted materials based on bis-pyrazolyl functionalized mesoporous silica for the selective removal of Pb(II) in water samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 165-177.
- Da Silva, P. A. B., De Souza, G. C. S., Leotério, D. M. D. S., Belian, M. F., Silva, W. E., Paim, A. P. S., Lavorante, A. F. 2015. Synthesis and characterization of functionalized silica with 3,6-dithia-1,8-octanediol for the preconcentration and determination of lead in milk employing multicommuted flow system coupled to A-AAS. *Journal of Food Composition and Analysis*, 40, 177-184.
- Dasbaşı, T., Saçmacı, S., Cankaya, N., Soykan, C. 2016. Synthesis, characterization and application of a new chelating resin for solid phase extraction, preconcentration and determination of trace metals in some dairy samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chem*, 211, 68-73.
- Dasbaşı, T., Saçmacı, S., Ülgen, A., Kartal, S. 2015. A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 174, 591-6.
- Dimpe, K. M., Ngila, J. C., Nomngongo, P. N. 2018. Preparation and application of a tyre-based activated carbon solid phase extraction of heavy metals in wastewater samples. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 105, 161-169.
- Duran, C., Gündoğdu, A., Bulut, V. N., Soylak, M., ELCI, L., Şentürk, H. B., Tüfekçi, M. 2007. Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (A-AAS). *Journal of Hazardous Materials*, 146, 347-55.
- Duran, C., Özdeş, D., Gündoğdu, A., İmamoglu, M., Şentürk, H. B. 2011. Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbant, for separation, preconcentration and speciation of chromium. *Analytica Chimica Acta*, 688, 75-83.

- Duran, C., Şentürk, H. B., Elçi, L., Soylak, M., Tüfekçi, M. 2009. Simultaneous preconcentration of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Cd(II) from environmental samples on Amberlite XAD-2000 column and determination by A-AAS. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 292-9.
- Durduran, E., Altundağ, H., İmamoglu, M., Yıldız, S. Z. & Tuzen, M. 2015. Simultaneous ICP-OES determination of trace metals in water and food samples after their preconcentration on silica gel functionalized with N-(2-aminoethyl)-2,3-dihydroxybenzaldimine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 245-250.
- Eftekhari, M., Gheibi, M., Akrami, M., Iranzad, F. 2018. Solid-phase extraction of ultra-trace levels of lead using tannic acid-coated graphene oxide as an efficient adsorbent followed by electrothermal atomic absorption spectrometry; response surface methodology – central composite design. *New Journal of Chemistry*, 42, 1159-1168.
- Ensafi, A. A., Shiraz, A. Z. 2008. On-line separation and preconcentration of lead(II) by solid-phase extraction using activated carbon loaded with xylene orange and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 554-9.
- Esen, C., Andaç, M., Bereli, N., Say, R., Henden, E., Denizli, A. 2009. Highly selective ion-imprinted particles for solid-phase extraction of Pb²⁺ ions. *Materials Science and Engineering: C*, 29, 2464-2470.
- Feist, B. 2016. Selective dispersive micro solid-phase extraction using oxidized multiwalled carbon nanotubes modified with 1,10-phenanthroline for preconcentration of lead ions. *Food Chemistry*, 209, 37-42.
- Ferreira, S. L. C., Bezerra, M. A., Santos, A. S., Dos Santos, W. N. L., Novaes, C. G., De Oliveira, O. M. C., Oliveira, M. L., Garcia, R. L. 2018. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. *Trends in Analytical Chemistry*, 100, 1-6.
- Ferreira, S. L. C., Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandao, G.C., da Silva, E.G.P., Portugal, L.A., dos Reis, P.S., Souza, A.S., dos Santos, W.N.L. 2007. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, 597, 179-186.
- Gawin, M., Konefal, J., Trzewik, B., Walas, S., Tobiasz, A., Mrowiec, H., Witek, E. 2010. Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 80, 1305-10.

- Ghaedi, M., Ahmadi, F., Tavakoli, Z., Montazerzohori, M., Khanmohammadi, A., Soylak, M. 2008. Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1248-55.
- Gouda, A. A., Al Ghannam, S. M. 2016. Impregnated multiwalled carbon nanotubes as efficient sorbent for the solid phase extraction of trace amounts of heavy metal ions in food and water samples. *Food Chemistry*, 202, 409-16.
- He, Q., Yang, D., Deng, X., Wu, Q., Li, R., Zhai, Y., Zhang, L. 2013. Preparation, characterization and application of N-2-Pyridylsuccinamic acid-functionalized halloysite nanotubes for solid-phase extraction of Pb(II). *Water Research*, 47, 3976-83.
- Huang, X., Chang, X., He, Q., Cui, Y., Zhai, Y., Jiang, N. 2008. Tris(2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 154-60.
- Iftikhar, B., Javed, K., Khan, M. S. U., Akhter, Z., Mirza, B., Mckee, V. 2018. Synthesis, characterization and biological assay of Salicylaldehyde Schiff base Cu(II) complexes and their precursors. *Journal of Molecular Structure*, 1155, 337-348.
- Jalbani, N., Soylak, M. 2015. Preconcentration/separation of lead at trace level from water samples by mixed micelle cloud point extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 48-51.
- Karadaş, C., Kara, D. 2013. On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection – A-AAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4. *Journal of Food Composition and Analysis*, 32, 90-98.
- Kendüzler, E., Türker, A. R., Yalçinkaya, O. 2006. Separation and preconcentration of trace manganese from various samples with Amberlyst 36 column and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 69, 835-40.
- Koike, Y., Hagiwara, K., Nakamura, T. 2017. Enhancement of the atomic absorbance of Cr, Zn, Cd, and Pb in metal furnace atomic absorption spectrometry using absorption tubes. *Analytical Chemistry Research*, 11, 9-12.
- Kongolo, K., Mwema, M. D., Banza, A. N., Gock, E. 2003. Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction. *Minerals Engineering*, 16, 1371-1374.

- Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T. 2007. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). *Talanta*, 71, 1075-82.
- Pourreza, N., Naghdi, T. 2014. Silicon carbide nanoparticles as an adsorbent for solid phase extraction of lead and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3502-3506.
- Pytlakowska, K. 2015. Dispersive micro solid-phase extraction of heavy metals as their complexes with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol using graphene oxide nanoparticles. *Microchimica Acta*, 183, 91-99.
- Pytlakowska, K., Kozik, V., Dabioch, M. 2013. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review. *Talanta*, 110, 202-28.
- Rajabi, M., Rezaie, A., Ghaedi, M. 2015. Simultaneous extraction and preconcentration of some metal ions using eucalyptus-wood based activated carbon modified with silver hydroxide nanoparticles and a chelating agent: optimization by an experimental design. *The Royal Society of Chemistry*, 5, 89204-89217.
- Rauf, A., Shah, A., Munawar, K. S., Khan, A. A., Abbasi, R., Yameen, M. A., Khan, A. M., Khan, A. R., Qureshi, I. Z., Kraatz, H.-B., Zia Ur, R. 2017. Synthesis, spectroscopic characterization, DFT optimization and biological activities of Schiff bases and their metal (II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1145, 132-140.
- Şahin, C. A., Tokgöz, I., Bektas, S. 2010. Preconcentration and determination of iron and copper in spice samples by cloud point extraction and flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 359-65.
- Silva, E. L., Roldan Pdos, S. 2009. Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 142-7.
- Sivrikaya, S., Imamoglu, M., Yıldız, S. Z., & Kara, D. (2016). Novel functionalized silica gel for on-line preconcentration of cadmium (II), copper (II), and cobalt (II) with determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Letters*, 49(7), 943-957.
- Sivrikaya, S., & Imamoglu, M. (2018). Online Solid-Phase Extraction of Cd (II), Cu (II), and Co (II) Using Covalently Attached Bis (salicylaldimine) to Silica Gel for Determination in Food and Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, 51(5), 773-791.

- Sombhatla, S. S., Kumar, A., Mashruwala, S., Rokkam, K. K., Shukla, A. 2016. Comparative study of organic solvents for extraction of copper from ammoniacal carbonate solution. *Hydrometallurgy*, 166, 94-97.
- Tarley, C.R.T., Costa Ferreira, S. L., Zezzi Arruda, M. A. 2004. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by A-AAS. *Microchemical Journal*, 77, 163-175.
- Tobiasz, A., Walas, S., Soto Hernandez, A., Mrowiec, H. 2012. Application of multiwall carbon nanotubes impregnated with 5-dodecylsalicylaldehyde for on-line copper preconcentration and determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 96, 89-95.
- Toya, Y., Itagaki, T., Wagatsuma, K. 2016. Correlation between the Gas Temperature and the Atomization Behavior of Analyte Elements in Flame Atomic Absorption Spectrometry Estimated with a Continuum-light-source Spectrometer System. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 125, 146-151.
- Vecino, X., Devesa-Rey, R., Moldes, A. B., Cruz, J. M. 2012. Optimization of batch operating conditions for the decolourization of vinasses using surface response methodology. *Microchemical Journal*, 102, 83-90.
- Wang, Y., Gao, S., Zang, X., Li, J., Ma, J. 2012. Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. *Analytica Chimica Acta*, 716, 112-8.
- Witek-Krowiak, A., Chojnacka, K., Podstawczyk, D., Dawiec, A., Pokomeda, K. 2014. Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process. *Bioresource Technology*, 160, 150-60.
- Xu, H., Wu, Y., Wang, J., Shang, X., Jiang, X. 2013. Simultaneous preconcentration of cadmium and lead in water samples with silica gel and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Environmental Sciences*, 25, S45-S49.
- Yetilmezsoy, K., Demirel, S., Vanderbei, R. J. 2009. Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box-Behnken experimental design. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 551-62.
- Ye, D., Zhang, H., Jin, Q. 1996. Flow-injection on-line column preconcentration for low powered microwave plasma torch atomic emission spectrometry. *Talanta*, 43, 535-544.

Zhu, X., Cui, Y., Chang, X., Wang, H. 2016. Selective solid-phase extraction and analysis of trace-level Cr(III), Fe(III), Pb(II), and Mn(II) Ions in wastewater using diethylenetriamine-functionalized carbon nanotubes dispersed in graphene oxide colloids. *Talanta*, 146, 358-63.

<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/> Erişim tarihi: 24.04.2019.



ÖZGEÇMİŞ

Seda DEVECİ, 02.02.1987'de Gümüşhane'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2004 yılında Selimpaşa Atatürk Lisesinden mezun oldu. 2008 yılında başladığı Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya bölümünü 2013 yılında bitirdi. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başladı. 2013 yılında Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş.'de Ar-ge Asistan mühendisi olarak çalışmaya başladı ve aynı firmada Ar-ge uzman yardımcısı olarak çalışmaya devam etmektedir.