

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRİ İLE KURŞUN TAYİNİ ÖN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AYRILMASINDA MODİFİYE
SİLİKAJELİN KULLANIMI**

Yük. Kimyager Canan EKİNCİ DOĞAN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi	: 12 Şubat 2007
Tez Danışmanı	: Prof. Dr. Göksel AKÇİN (YTÜ)
Juri Üyeleri	: Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR (YTÜ)
	: Prof. Dr. Şeref GÜÇER (Uludağ Ü.)
	: Prof. Dr. Sıdıka SUNGUR (YTÜ)
	: Prof. Dr. İzzet Tor (İstanbul Ü.)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Kurşun ve Kurşun Türlerinin Fiziksel, Kimyasal Özellikleri ve Metabolizması	3
2.1.1 Kurşun bileşikleri	4
2.1.2 Kurşunun toksikliği	5
2.1.3 Kurşunun mekanizması	9
2.1.4 Kurşun tayini	9
2.1.5 Kurşunun ayrılması ve zenginleştirilmesi	10
2.1.6 Kurşun bileşiklerinin fraksiyonlanması (türlendirilmesi)	12
2.2 Katı Faz Ekstraksiyonu	17
2.2.1 Temel prensipler	18
2.2.1.1 Sorbent üzerindeki eser elementlerin tutunması	19
2.2.1.2 Sorbentten eser elementlerin geri kazanılması	22
2.2.2 İşlem	22
2.2.3 Tekniğin avantajları	24
2.2.4 Adım adım metot geliştirme	26
2.2.4.1 Katı sorbentin seçimi	26
2.2.4.1.1 İnorganik bazlı sorbentler	28
2.2.4.1.2 Organik bazlı sorbentler	29
2.2.5 Sorpsiyonu etkileyen parametreler	29
2.2.5.1 Yükleme parametreleri	30
2.2.5.2 Elüsyon parametreleri	30
2.3 Silikajelin Yapısı ve Özellikleri	31
2.3.1 3-Kloropropiltrietoksisilan yapısı ve özellikleri	34
2.3.2 Modifiye edilmiş silikajel hazırlama yöntemleri	35
2.3.2.1 Emdirme yöntemiyle modifikasyon	36
2.3.2.2 Kovalent bağlanma yöntemiyle modifikasyon	36
2.3.2.3 Sol-jel yöntemiyle modifikasyon	36
2.3.2.4 Katı destek olarak silikajelin kullanılması	37
2.4 Sorbentlerin Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddelerin Özellikleri	39
2.4.1 Silikajel	39
2.4.2 3-Kloropropiltrietoksisilan	39

2.4.3	Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin) (L1)	39
2.4.4	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol (L2)	40
2.4.5	Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) (L4)	40
2.4.6	Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) (L5)	41
2.4.7	o,o'- Dietilditiyofosfat (L6)	41
2.5	Daha önce yapılan çalışmalar	41
2.5.1	Silikajel	41
2.5.1.1	Silikajel hazırlama yöntemleri	42
2.5.2	Kurşun tayini ve zenginleştirilmesi	47
2.5.3	Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin) (L1)	58
2.5.4	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol (L2)	58
2.5.5	Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) (L4)	59
2.5.6	Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) (L5)	60
2.5.7	o,o'- Dietilditiyofosfat (L6)	60
2.6	Alkolsüz İçecek	60
2.7	Çalışmada Uygulanan Program (Visual Minteq ver.2.50)	61
3.	MALZEME VE YÖNTEM	63
3.1	Malzeme	63
3.1.1	Çalışmada kullanılan aletler ve malzemeler	63
3.1.1.1	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	63
3.1.1.2	pH-metre	63
3.1.1.3	Terazi	63
3.1.1.4	Manyetik karıştırıcı ısıtıcı	63
3.1.1.5	Saf su aleti	63
3.1.1.6	Mikropipet	63
3.1.1.7	Etüv ve vakum etüvü	63
3.1.1.8	Peristaltik pompa	64
3.1.1.9	Çalkalayıcı	64
3.1.1.10	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS)	64
3.1.1.11	Nükleer manyetik rezonans spektrometresi (NMR)	65
3.1.1.12	Elementel analiz cihazı	65
3.1.1.13	Yüzey analiz cihazı (BET)	65
3.1.1.14	X- ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS)	65
3.1.1.15	Termal gravimetri-diferansiyel termik analiz (TGA-DTA)	65
3.1.1.16	Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FT-IR)	65
3.1.2	Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler	66
3.1.2.1	Sorbent sentezinde kullanılan kimyasal maddeler	66
3.1.2.1.1	Analitik saflıktaki kimyasallar	66
3.1.2.1.2	Silikajel	66
3.1.2.1.3	Sarf edilen malzemeler	66
3.1.2.2	Kurşun(II) tayinlerinde kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler	67
3.2	Yöntem	67
3.2.1	Sorbentlerin sentezi ve karakterizasyonu	67
3.2.1.1	Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin) bağlı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu(P1)	69
3.2.1.2	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu (P2s)	70
3.2.1.3	Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı	

	silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu (P4)	72
3.2.1.4	Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu(P5)	74
3.2.1.5	o,o'-Dietilditiyofosfat bağı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu(P6) .	76
3.2.2	Batch (kesikli) ve kolon (sürekli) yöntemiyle sentezlenen sorbentlerde Pb(II) sorpsiyonunda ve geri kazanımında uygun koşulların belirlenmesi.....	78
3.2.2.1	Ölçü eğrisi.....	78
3.2.2.2	pH etkisi.....	80
3.2.2.3	Temas süresinin etkisi	84
3.2.2.4	Sorbent miktarının etkisi	87
3.2.2.5	Geri kazanım çözeltisinin cinsi ve miktarı	91
3.2.2.6	Örnek hacminin etkisi.....	91
3.2.2.7	Sorbent kapasitesi	91
3.2.2.8	Yabancı iyon etkisi	91
3.2.2.9	Pb(II) konsantrasyonunun etkisi.....	97
3.2.2.10	Örnek uygulaması.....	97
3.2.2.11	Tanınma ve tayin sınırlarının belirlenmesi	99
3.2.2.12	Kolon hazırlanması.....	99
3.2.2.13	Akış hızının etkisi	100
3.2.2.14	On-line kurşun tayini	100
3.2.3	GC-MS ile organik kurşun türlerinin belirlenmesi	101
3.2.3.1	Kalibrasyon eğrisi.....	101
3.2.3.2	Batch deneyleri ile organik fazda kalan türlerin ölçümü.....	101
3.2.3.3	Temas süresinin etkisi	101
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	105
4.1	Sorbentlerin Sentezi ve Karakterizasyonu-Yapı Aydınlatılması.....	105
4.1.1	Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin) bağı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu-yapı aydınlatılması(P1)	105
4.1.2	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu-yapı aydınlatılması (P2s).....	107
4.1.3	Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu-yapı aydınlatılması (P4).....	109
4.1.4	Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu-yapı aydınlatılması (P5)	111
4.1.5	o,o'-Dietilditiyofosfat bağı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu-yapı aydınlatılması (P6).....	112
4.2	Batch (Kesikli) ve Kolon (Sürekli) Yöntemiyle Sentezlenen Sorbentlerde Pb(II) Sorpsiyonunda ve Geri Kazanımında Uygun Koşulların Belirlenmesi.....	113
4.2.1	pH etkisi.....	113
4.2.2	Temas süresinin etkisi	114
4.2.3	Sorbent miktarının etkisi	114
4.2.4	Geri kazanım çözeltisinin cinsi ve miktarı	114
4.2.5	Örnek hacminin etkisi.....	115
4.2.6	Sorbent kapasitesi	116
4.2.7	Yabancı iyon etkisi	116
4.2.8	Pb(II) konsantrasyonu.....	117
4.2.9	Örnek uygulaması.....	117
4.2.10	Tanınma ve tayin sınırlarının belirlenmesi	117
4.2.11	Kolon hazırlanması.....	117

4.2.12	Akış hızının etkisi	118
4.2.13	On-line kurşun tayini	118
4.3	GC-MS ile Organik Kurşun Türlerinin Belirlenmesi	118
4.3.1	Batch deneyleri ile organik fazda kalan türlerin ölçümü	118
4.3.2	Temas süresinin etkisi	119
KAYNAKLAR.....		123
EKLER		132
ÖZGEÇMİŞ.....		166

KISALTMA LİSTESİ

A-AAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CPMAS NMR	Çapraz Polarizasyon Sihirli Açık- NMR
DMF	Dimetilformamid
DML	Dimetilkurşun
FT-IR	Fourier Transformlu Infrared Spektrofotometresi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
GFAAS(ETAAS)	Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Spektrofotometresi
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrofotometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrofotometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrofotometresi
L1	Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin)
L2	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol
L4	Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit)
L5	Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit)
L6	o,o' - Dietilditiyofosfat
LOD	Tanınma sınırı
LOQ	Tayin sınırı
NaBEt ₄	Sodyum tetraetil borat
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi
P1	Tiyobarbitürük asit bağı silikajel
P2	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağı silikajel
P4	Kromotropik asitin sodyum tuzu bağı silikajel
P5	Tiyosalisilik asit bağı silikajel
P6	o,o' - Dietilditiyofosfat bağı silikajel
TAL	Tetraalkilkurşun
TGA-DTA	Termal Gravimetri Analiz-Diferansiyel Termik Analiz
TML	Trimetilkurşun
XPS	X Işınlari Fotoelektron Spektrofotometresi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Katı faz ekstraksiyonunun işlem adımları (Camel, 2003)	19
Şekil 2.2 Atılabilir sorbent tutucular.....	23
Şekil 2.3 Tetraetoksisilan.....	31
Şekil 2.4 Silanol tipleri	32
Şekil 2.5 a-3-kloropropiltrietoksisilan, b-3-aminopropiltrietoksisilan	34
Şekil 2.6 Silikajel yüzeyine bağlanan silanlayıcı (birleştirici) grup ve metal iyonlarına ilgisi	38
Şekil 2.7 Silikajel.....	39
Şekil 2.8 3Kloropropiltrimetoksisilan.....	39
Şekil 2.9 Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin) (L1)	39
Şekil 2.10 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol (L2)	40
Şekil 2.11 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) (L4)	40
Şekil 2.12 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) (L5)	41
Şekil 2.13 o,o'- Dietilditiyofosfat (L6)	41
Şekil 2.14 Silikajelin OH-, CTAB ve PEG ile modifikasyonu.....	42
Şekil 2.15 Mono ve bis-naftaldehit ve salisilik aldehit Schiff bazlarının silika yüzey üzerine immobilizasyonu (Jal ve diğ., 2004)	44
Şekil 2.16 Bis-naftaldehit veya dietilentriamin bissalisilaldehit ligandlarının 3-kloropropiltrietoksisilan ile fonksiyonlaştırılan silikajel üzerine immobilize edilmesi.....	44
Şekil 2.17 Merkaptosilikajel ile etileniminin homojen ve heterojen yol ile silikajel üzerine modifikasyonu	45
Şekil 2.18 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyolün silikajel üzerine bağlanması.....	45
Şekil 2.19 Formsalisilik asitin silikajel üzerine bağlanması.....	46
Şekil 2.20 Metal katalizörlerin varlığında silika yüzeylerin modifiye edilmesi.....	47
Şekil 3.1 Sorbentlerin sentezine ilişkin çalışmalarda kullanılan yöntemin şematik gösterimi	68
Şekil 3.2 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin (P1) sentezi.....	69
Şekil 3.3 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin (P2s) sentezi	71
Şekil 3.4 Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajelin (P4) sentezi	73
Şekil 3.5 Tiyosalisilik asit bağlı silikajelin (P5) sentezi	75

Şekil 3.6	o,o'- Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin (P6) sentezi	77
Şekil 3.7	Eser miktardaki kurşunun sorpsiyon ve desorpsiyon parametrelerine ilişkin çalışmanın akım şeması	79
Şekil 3.8	Alevli AAS'de Pb(II) için ölçü eğrisi.....	80
Şekil 3.9	Tiyobarbitürük asit bağlı silikajel sorbenti (P1) için Pb(II) sorpsiyonuna pH etkisi.	81
Şekil 3.10	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajel sorbenti (P2S) için Pb(II) sorpsiyonuna pH etkisi	81
Şekil 3.11	Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajel sorbenti (P4) için Pb(II) sorpsiyonuna pH etkisi	82
Şekil 3.12	Tiyosalisilik asit bağlı silikajel sorbenti (P5) için Pb(II) sorpsiyonuna pH etkisi.	82
Şekil 3.13	o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajel sorbenti (P5) için Pb(II) sorpsiyonuna pH etkisi.....	83
Şekil 3.14	Tiyobarbitürük asit bağlı silikajel sorbenti (P1) için Pb(II) sorpsiyonuna temas süresinin etkisi	85
Şekil 3.15	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajel sorbenti (P2S) için Pb(II) sorpsiyonuna temas süresi etkisi.....	85
Şekil 3.16	Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajel sorbenti (P4) için Pb(II) sorpsiyonuna temas süresinin etkisi	86
Şekil 3.17	Tiyosalisilik asit bağlı silikajel sorb. (P5) için Pb(II) sorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	86
Şekil 3.18	o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajel sorbenti (P5) için Pb(II) sorpsiyonuna temas süresinin etkisi	87
Şekil 3.19	Tiyobarbitürük asit bağlı silikajel sorbenti (P1) için Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi.....	88
Şekil 3.20	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajel sorbenti (P2S) için Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi.....	88
Şekil 3.21	Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajel sorbenti (P4) için Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi.....	89
Şekil 3.22	Tiyosalisilik asit bağlı silikajel sorbenti (P5) için Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi	89
Şekil 3.23	o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajel sorbenti (P5) için Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi	90
Şekil 3.24	Pb-H ₂ O sistemine için pH'a karşı % Pb Türleri	98
Şekil 3.25	On-line kurşun(II)* tayini.....	100

Şekil 3.26	Tetraetil ve tetrametil kurşun türlerinin karışımına ait GC-MS Kromotogramı	103
Şekil 3.27	Tetraetil ve tetrametil kurşun türlerinin GC-MS tayinine ilişkin detayları	104
Şekil Ek 1.1	Silikajel'in tek başına FT-IR spektrumu	132
Şekil Ek 1.2	Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin)'in tek başına FT-IR spektrumu(L1)	133
Şekil Ek 1.3	Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin FT-IR spektrumu (P1)	134
Şekil Ek 1.4	Tiyobarbitürük asit bağlı silikajele Pb eklendikten sonra FT-IR spektrumu (P1Pb)	135
Şekil Ek 1.5	Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin ¹³ C CPMAS spektrumu	136
Şekil Ek 1.6	Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin TGA-DTA spektrumları	137
Şekil Ek 1.7	Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin XPS spektrumları	138
Şekil Ek 2.1	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol'ün tek başına FT-IR spektrumu(L2)	139
Şekil Ek 2.2	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin FT-IR spektrumu (P2s)	140
Şekil Ek 2.3	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajele Pb eklendikten sonra FT-IR spektrumu (P2sPb)	141
Şekil Ek 2.4	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin ¹³ C CPMAS spektrumu	142
Şekil Ek 2.5	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin TGA-DTA spektrumları	143
Şekil Ek 2.6	5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin XPS spektrumları	144
Şekil Ek 3.1	Kromotropik asitin sodyum tuzunun (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) tek başına FT-IR spektrumu(L4)	145
Şekil Ek 3.2	Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajelin FT-IR spektrumu (P4)	146
Şekil Ek 3.3	Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajele Pb eklendikten sonra FT-IR spektrumu (P4Pb)	147
Şekil Ek 3.4	Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajelin ¹³ C CPMAS spektrumu	148
Şekil Ek 3.5	Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajelin ²⁹ Si CPMAS spektrumu	149
Şekil Ek 3.6	Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajelin TGA-DTA spektrumları	150
Şekil Ek 3.7	Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajelin XPS spektrumları	151
Şekil Ek 4.1	Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit)'in tek başına FT-IR spektrumu(L5)	152
Şekil Ek 4.2	Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajele Pb eklendikten	

sonra FT-IR spektrumu (P5Pb)	153
Şekil Ek 4.3 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajelin ^{13}C CPMAS spektrumu	154
Şekil Ek 4.4 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajelin ^{29}Si CPMAS spektrumu	155
Şekil Ek 4.5 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajelin TGA-DTA spektrumları.....	156
Şekil Ek 4.6 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajelin XPS spektrumları.....	157
Şekil Ek 5.1 o,o'-Dietilditiyofosfat'ın tek başına FT-IR spektrumu(L6).....	158
Şekil Ek 5.2 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin FT-IR spektrumu (P6).....	159
Şekil Ek 5.3 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajele Pb eklendikten sonra FT-IR spektrumu (P6Pb).....	160
Şekil Ek 5.4 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin ^{13}C CPMAS spektrumu.....	161
Şekil Ek 5.5 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin ^{29}Si CPMAS spektrumu	162
Şekil Ek 5.6 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin ^{31}P CPMAS spektrumu	163
Şekil Ek 5.7 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin TGA-DTA spektrumları.....	164
Şekil Ek 5.8 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin XPS spektrumları	165

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Çevre örneklerinde karşılaşılan organik kurşun türleri (Cornelis, 2005)	14
Çizelge 2.2 Çeşitli çevre örneklerinde alkilkurşun türlerinin konsantrasyonu (Cornelis, 2005).....	17
Çizelge 2.3 Kurşun tayininde birlikte çöktürme yöntemi ile zenginleştirme işlemleri	48
Çizelge 2.4 Çözücü ekstraksiyonuna dayanan kurşunun önzenginleştirme işlemleri	49
Çizelge 2.5 Kurşun'un ayrılması ve zenginleştirilmesi için silikajele eklenen fonksiyonel gruplar.....	49
Çizelge 2.6 Katı faz ekstraksiyonu ile kurşun önzenginleştirilmesinde off-line işlemler	50
Çizelge 2.7 Katı faz ekstraksiyonu ile kurşun önzenginleştirilmesinde on-line işlemler	52
Çizelge 2.7 Katı faz ekstraksiyonu ile kurşun önzenginleştirilmesinde on-line işlemler- devam	53
Çizelge 2.8 Yağmur suyunda trimetilkurşun	55
Çizelge 2.9 Şehir tozlarında trimetilkurşun ($\mu\text{g kg}^{-1}$) (Cornelis, 2005).....	56
Çizelge 2.10 Sulu örneklerde organik kurşunun türlendirme analizleri için önzenginleştirme metotları (Rodrigues Pereira, vd., 2002)	57
Çizelge 3.1 GC-MS'de çalışma koşulları	64
Çizelge 3.2 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin (P1) BET yüzey analizi	70
Çizelge 3.3 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin (P1) elementel analiz sonuçları	70
Çizelge 3.4 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin (P1) XPS sonuçları.....	70
Çizelge 3.5 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin (P2S) BET yüzey analizi.....	71
Çizelge 3.6 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin (P2S) elementel analiz sonuçları	72
Çizelge 3.7 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin (P2S) XPS sonuçları.....	72
Çizelge 3.8 Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajelin (P4) BET yüzey analizi.....	73
Çizelge 3.9 Kromotropik Asitin sodyum tuzu bağlı silikajelin (P4) elementel analiz sonuçları	74
Çizelge 3.10 Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajelin (P4) XPS sonuçları	74
Çizelge 3.11 Tiyosalisilik Asit bağlı silikajelin (P5) BET yüzey analizi.....	75
Çizelge 3.12 Tiyosalisilik Asit bağlı silikajelin (P5) elementel analiz sonuçları.....	75
Çizelge 3.13 Tiyosalisilik asit bağlı silikajelin (P5) XPS sonuçları.....	76
Çizelge 3.14 o,o'- Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin (P6) BET yüzey analizi	77
Çizelge 3.15 o,o'- Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin (P6) elementel analiz sonuçları	77

Çizelge 3.16	o,o'- Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin (P6) XPS sonuçları	78
Çizelge 3.16a	Tüm sorbentler için elementel analiz ve TGA analiz sonucuna göre liganda bağlı olmayan SiO ₂ yüzdesi	78
Çizelge 3.17	Tüm sorbentlerin % Pb(II) sorpsiyonuna pH'ın etkisi*	83
Çizelge 3.18	Tüm sorbentlerin % Pb(II) sorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	84
Çizelge 3.19	Tüm sorbentlerin % Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi	90
Çizelge 3.20	Pb(II)'nin sorbentlerden geri kazanılmasında kullanılan çözeltiler ve konsantrasyonları.....	92
Çizelge 3.21	Pb(II) 'nin sorbentlerden maksimum geri kazanılmasında kullanılan çözeltilerin hacimleri	93
Çizelge 3.22	Pb(II) nin sorbentlerden geri kazanılmasında örnek hacminin etkisi.....	94
Çizelge 3.23	Özengınleştirme faktörü	94
Çizelge 3.24	Sorbentlerin maksimum kapasite sonuçları (µmol Pb(II) / 1 g Sorbent)	94
Çizelge 3.25	Pb(II) nin sorbentlere sorpsiyonunda yabancı anyonların etkisi	95
Çizelge 3.26	Pb(II) nin sorbentlere sorpsiyonunda yabancı katyonların etkisi.....	96
Çizelge 3.27	Sorbentlere Pb(II) sorpsiyonunda konsantrasyon etkisi.....	97
Çizelge 3.28	Yöntemin alkolsüz bir içecek olan vişne suyuna uygulanması.....	97
Çizelge 3.29	Pb-H ₂ O sistemine için pH'a karşı % Pb Türleri.....	98
Çizelge 3.30	Kolon çalışmalarının sonuçları*	99
Çizelge 3.31	P2S için akış hızı parametresi	100
Çizelge 3.32	Tetraetilkurşunun sorbentlere sorpsiyonu	101
Çizelge 3.33	Tetraetilkurşunun ((Et) ₄ Pb) sorbentlere sorpsiyonunda temas süresinin etkisi	102
Çizelge 3.34	Tetrametilkurşunun ((Met) ₄ Pb) sorbentlere sorpsiyonunda temas süresinin etkisi	102

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren ve yardımcı olan danışman hocam sayın Prof.Dr.Göksel AKÇİN'e, doktora yeterlilik ve tez izleme komitemde yer alarak, çalışmalarına katkıda bulunan, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocam sayın Prof.Dr.Hüseyin AFŞAR'a, ve tez izleme komitemde yer alarak çalışmalarına yön veren hocam sayın Prof.Dr. Şeref GÜÇER'e çok teşekkür ederim.

Çalışmamın sentez ve yorumlama aşamasında bilgisini paylaşan ve yardım eden sayın Doç.Dr Feray AYDOĞAN ve Y.Doç.Dr.Çiğdem YOLAÇAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen başta Analitik Kimya Anabilim dalı grup arkadaşlarım olmak üzere Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

25-01-02-03 sayılı proje ile tezime maddi katkı sağlayan YTÜ Bilimsel Araştırma projeleri Koordinatörlüğü sekreterliğine teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, emeklerini asla ödeyemeyeceğim canım annem Münevver EKİNCİ'ye ve 1996 yılında kaybettiğim canım babam Sezai EKİNCİ'ye çok teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olan ve sabır gösteren, umutlarımı yeşertip gönül rahatlığı ile çalışmalarımı yapmamı sağlayan; çalışkanlığına ve bilimselliğine hayran olduğum değerli bilimci, canım eşim sayın Y.Doç.Dr. Uğur DOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Ve hayatımın anlamı canım kızım Ezgi'ye, var olduğu ve gösterdiği sabır için çok teşekkür ediyorum.

ÖZET

Kurşun zehirli olduğu bilinen bir ağır metaldir. Ancak çevre, biyolojik, yiyecek ve jeolojik örneklerinde bulunan kurşun miktarı, atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS) gibi tekniklerin tayin limitlerinin altında olmasından dolayı çok zordur. Bu tayinlerin yapılabilmesi için kurşunun çeşitli ön zenginleştirme metotları ile zenginleştirilmesi gerekir.

Bu çalışmada kurşunun zenginleştirilmesi ve ayrılması için silikajel katı desteği, fonksiyonel grup içeren tiyobarbitürük asit (L1), 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol (L2), kromotropik asitin sodyum tuzu (L4), tiyosalisilik asit (L5) ve o,o'-dietilditiyofosfat (L6) gibi ligandlar ile homojen yolla modifiye edilmiştir. Modifiye edilen sorbentlerin (P1, P2S, P4, P5 ve P6) karakterizasyonu için FT-IR, ¹³C CPMAS NMR, ²⁹Si NMR ve o,o'-dietilditiyofosfat bağlı silikajel için ³¹P NMR'ı, elementel analizleri, XPS ile yüzey analizleri ve TGA-DTA ile ısı geçişleri analizleri kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen sorbentlerin BET ile yüzey alanları belirlenmiştir. Tüm tekniklerle sentezlerin yapılabildiği görülmüştür. İnorganik kurşun tayinleri AAS ile organik kurşun türleri de GC-MS'de SIM metodu ile çalışılmıştır.

İnorganik kurşunun, Pb(II), sorpsiyonu için Batch (kesikli) yöntemi ile en uygun koşullar; pH, temas süresi, sorbent miktarı, kurşun(II) konsantrasyonu, çözelti hacmi belirlenmiş ve ayrıca desorpsiyon işlemlerinde geri kazanım çözeltisinin cinsi, miktarı ve konsantrasyonu bulunmuştur. Tüm sorbentler için sorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş ve önzenginleştirme faktörleri hesaplanmıştır. Tüm sorbentler için en uygun pH 5,8, temas süresi 30 dakika ve sorbent miktarı da 0,1 g olarak bulunmuştur. Geri kazanma çözeltileri olarak P1, P2 ve P4 için EDTA çözeltisi, P5 için HNO₃ çözeltisi ve P6 için de HCl çözeltisi kullanılmıştır. Kurşunun zenginleştirilmesinde kullanılan sorbentlerin önzenginleştirme faktörleri 15 ile 150 arasında bulunmuştur. Ayrıca sorbentlerin kapasite sonuçları ortalama 46 ile 72 µmol Pb(II)/g sorbent olarak bulunmuştur.

Sentezlenen sorbentler vişne suyuna eklenen Pb(II)'nin tayininde kullanılmış ve sadece P5 sorbentinin eklenen Pb(II)'nin tamamını sorpladığı gözlenmiştir. Ayrıca sorbentler ile yabancı iyonların ortamında kurşun tayin edilmiştir. Sadece, P5 sorbenti kurşun(II)'ye seçicilik göstermiştir. Organik kurşun türleri için ise P4 numaralı sorbent performans göstermiştir. P5 sorbenti için tanınma sınırı 3,69 µg L⁻¹, tayin sınırı da 12,29 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Modifiye silikajel, Kurşun, Tiyobarbitürük asit, 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol, Kromotropik asit, Tiyosalisik asit, o,o'-Dietilditiyofosfat, A-AAS, GC-MS

ABSTRACT

Lead is recognized worldwide as a poisonous metal. Thus the determination of this element is often required in environmental, biological, food and geological samples. However, these analyses are difficult because such samples contain relatively low concentrations of which fall below the detection limit of conventional analytical techniques such as atomic absorption spectrometry (AAS). Therefore, lead should be preconcentrated to with some preconcentration methods.

In this study, silicagel was modified according to homogeneous route with ligand including functional groups such as thiobarbituric acid (L1), 5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol (L2), chromotropic acid (L4), thiosalicylic acid (L5) and o, o'-diethyldithiophosphate (L6). Modified silicagel sorbents (P1, P2s, P4, P5 and P6) was characterized by FT-IR, ^{13}C CPMAS NMR, ^{29}Si -NMR and ^{31}P -NMR for O, O'-diethyldithiophosphate modified silicagel, elemental analysis, surface analysis by XPS and heat transfer analysis with TGA-DTA. Moreover, surface area was determined by BET analysis for modified silicagel sorbents. All techniques were shown that ligands were bound to silicagel. Inorganic lead determinations were made by AAS and organic lead species (tetraethyllead and tetramethyllead) was made by Gas chromatography- Mass Spectrometer (GC-MS) with SIM method.

Optimum conditions for Pb (II) sorption parameters such as pH, contact time, amount of the sorbent, Pb (II) concentration and solution volume and for Pb (II) desorption parameters like eluent solution, its amount and concentration was determined by FAAS. For all sorbents, sorption capacities were obtained and enrichment factors were calculated. Optimum pH, contact time and sorbent amount was found as 5, 8, 30 minute and 0, 1 g, respectively, Eluent solution was chosen as a solution of EDTA for P1, P2S and P4, HNO_3 for P5 and HCl for P6. Lead preconcentration factors of sorbents were found between 15 and 150. Also, sorbent capacities were obtained as an average 46 and 72 $\mu\text{mol Pb (II)/g sorbent}$.

Synthesized sorbents were used sour cherry juice spiked Pb (II) determination and it was observed that only P5 sorbent completely sorbed to Pb (II). Also, lead in foreign ions was sorbed by sorbents and only P5 sorbent showed selectivity to Pb (II) ions. P4 sorbents showed affinity to tetraethyllead and tetramethyllead species. Limit of detection and limit of quantification were found as 3,69 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 12,29 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively, for P5 sorbent.

Key Words: Modified silicagel, Lead, Thiobarbituric acid, 5-Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-thiol, Chromotropic acid, Thiosalicylic acid and o,o'-Diethyldithiophosphate, FAAS, GC-MS

1. GİRİŞ

Kurşun bütün yaşam boyunca vücutta biriken toksik bir metaldir. Kurşun metali yiyeceklerde, içeceklerde, gıdada, toz boya parçacıklarında, doğal sularda, kristal cam eşyalarda bulunmaktadır ve özellikle asitli alkolsüz içecekler kurşunun organizmaya taşınmasında büyük rol oynamaktadır (Cornelis, 2005). Kurşun birikiminin temel sebeplerinden biri otomobil eksozlarıyken diğeri ise ekinlerde ve endüstriyel ürünlerde böcek öldürücü olarak kullanılan kurşun arsenat bileşikleridir (Yaman vd., 2000). Bu sebeple yiyecek, içecek ve toprakta biriken kurşunun toplamının ve türlerinin tayini çok önemli bir konudur.

Ağır metallerin doğada yayılması, birikimi, taşınması, depolanması ve aktifliği onların spesifik element formlarını çok kuvvetli etkiler ve elementin özelliklerini belirlerken yarar veya risklerini değerlendirmek gerekir. Elementel türlendirme veya örnekteki elementin özel kimyasal türlerinin dağılımının analizi, ayırma teknikleri ile yapılabilir. Ancak geliştirilen yöntem hızlı, basit ve duyarlı olmalıdır (Korn vd., 2006).

Metalik kurşun ve bileşikleri toksiktir. İnorganik kurşun (Pb^{2+}) ve organik kurşun (alkil kurşun türleri) vücuda solunumla veya deriden adsorpsiyonla girer. Vücuda az ama sürekli alımı daha tehlikelidir. Kurşun ilk olarak kanda eritrositlere bağlanırken sadece çok küçük bir kısmı vücuttan atılır. Onun büyük bir kısmı (yaklaşık %75'i) kemiklerde birikir. Kansızlık, kronik nefrit, beyin zedelenmesi ve merkezi sinir sistemi problemleri, vücutta kurşun birikiminin uzun dönem etkileridir.

Genelde iyonik alkil kurşun bileşikleri denilince akla tetraalkil kurşun bileşiği gelir. İyonik alkil kurşun bileşiklerinde ise Me_3Pb^+ (trimetil kurşun) bileşiği en yaygın türdür ve toplam organik kurşunun yaklaşık yarısını oluşturur (Pyrzynska, 1996).

Eser miktardaki inorganik kurşun analizleri için ICP-MS, GFAAS, ICP-AES ve A-AAS gibi spektrofotometrik teknikler mevcuttur (Korn vd., 2006, Camel, 2003). Organik kurşun türleri için ise GC tekniği ile birleştirilmiş çeşitli tayin yöntemleri uygulanabilmektedir (Rodriguez ve Carro Diaz, 2002, Salih, 2000, Centineo vd., 2004).

Bu analitik cihazların içinde alevli AAS ile metal tayinleri tayin edilecek elementin düşük konsantrasyonda olması ve girişimlerin tayini güçleştirmesinden dolayı sınırlı ve zordur (Welz ve Sperling, 1999). Bu durumda girişim yapan iyonları ortamdan uzaklaştırmak ve analizi yapılan elementin zenginleştirme yapılarak tayin edilmesi gerekir. Literatürde sayısız zenginleştirme ve ayırma teknikleri bu amaç için yaygın olarak uygulanmıştır. Bu teknikler içinde katı faz

ekstraksiyonu sahip olduğu üstünlükler sebebiyle etkin bir zenginleştirme metodudur (Korn vd., 2006, Camel, 2003).

Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan organik ve inorganik katı sorbentler karşılaştırıldığı zaman silikajeller ısısal, kimyasal ve mekanik dayanıklılıkları bakımından avantajlı durumdadırlar. Silikajellerin yüzey özelliklerini değiştirmek için onun çeşitli fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmesi gerekir. Fonksiyonel grupların içerdiği azot, oksijen, kükürt ve fosfor gibi donör atomların içinde orta kuvvette bir asit gibi davranan kurşun yumuşak bazlarda bulunan oksijen, kükürt ve fosfor gibi donör atomları ve azot içerenleri tercih etmektedir (Jal vd.,2004).

Bu çalışmanın amacı, kurşun elementinin tayininde kullanılmak üzere tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin)-L1, 5-amino 1,3,4-tiyadazol-2-tiyol-L2, kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit)-L4, tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit)-L5, o,o'-dietilditiyofosfat-L6 gibi fonksiyonel grup içeren ligandların silikajel üzerine kovalent bağlanma yolu ile modifiye edilmesi ve modifiye edilen sorbentlerin yapılarının aydınlatılmasıdır.

Ayrıca, sentezlenen sorbentlerin özellikle toksik olan organik kurşun türlerine (tetraetilkurşun ve tetrametilkurşun) seçiciliğinin incelenmesi de amaçlanmıştır. Bu nedenle GC-MS ile organik kurşun türleri belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak Visual Minteq programında alkil kurşun türlerinin bulunmaması sebebiyle tür çalışması genişletilememiştir.

Çalışmamızın uygulama kısmında gerçek örnek olarak alkolsüz içeceklerden biri olan vişne suyu kullanılmıştır. Çalışmamızın diğer bir amacı da kurşunun önzenginleştirilmesi için yukarıda bahsedilen orjinal sorbentlerin, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile kurşun tayini, önzenginleştirilmesi ve ayrılması için yöntem geliştirilmesinde kullanılmasıdır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Kurşun ve Kurşun Türlerinin Fiziksel, Kimyasal Özellikleri ve Metabolizması

Çevremizde bulunan Kurşun doğal yollardan ya da ikincil kirleticilerden gelebilir. Kurşunun ana kaynağı volkanik emisyonlar, jeokimyasal değişimler ve denizden saçılan emisyonlar olabilir. Kurşun doğal olarak 204, 206, 207 ve 208 olan dört farklı izotopa sahiptir. Onun izotopik bolluğu yani atom ağırlıkları, farklı yerlere göre değişebilir. Ortalama atomik ağırlığı ise 207, 22'dir. Kabuk elektron sayısı 4 olmasına rağmen kolayca kullandığı elektron sayısı 2'dir. Bu yüzden inorganik kurşun bileşiklerinin genellikle değeri dörtten ziyade ikidir. Kurşunun sülfür formu (galen cevheri-PbS) kurşunun yeryüzünde en çok bulunan türüdür. İkincil önemli kurşun cevheri ise PbCO₃ içeren serusit ve PbSO₄ içeren anglesit'dir. Kurşun fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından kullanışlı olarak kullanılabilen tek bileşime sahiptir. Bu özellikler yüksek yoğunluk, yüksek opaklık (γ ve X ışınlarının enerjileri), zayıf sağlam iletkenlik, düşük erime noktası (yaklaşık 327 °C), yüksek kaynama noktası (1700 °C'den büyük), elektriği göreceli zayıf iletimi, korozyon ve aside karşı yüksek dayanıklılık ile hava, su ve toprakta kurşunun kimyasal dayanıklılığı olarak sayılabilir. Kurşun çok hafif, yumuşak ve dövülebilir bir metaldir. Kolayca erir, döküm yapılabilir ve eğilebilir. Metal haliyle (hem saf hem de diğer metallerle alaşımı) veya çözeltide diğer bileşiklerle birlikte bulunabilir ya da değişik kullanımlara sahip olabilir (Cornelis, 2005).

İnsanlığın doğuşundan beri çok geniş olarak kullanılan metallerden biridir. İsadın önceki 5000'lerden önce kullanıldığına inanılmaktadır. Kurşunca zengin sırlar eski mısırdan kalan çanak ve çömleklerde bulunmuştur. Roma imparatorluğu ile kurşun eldesinin temel amacı gümüş elde etmektir, çünkü bu iki metal birlikte bulunmaktaydı. Ancak bu dönemi takip eden dönemde kurşun malzeme olarak ve farklı amaçlar için kullanılmıştır. Özellikle kozmetiklerin temel bileşeni olmuştur (pudra, maskara ve rujlarda). Çeşitli boyalarda pigment olarak, doğum kontrolü için, fermantasyonu sonlandırırken şarap koruyucu olarak, çanak ve çömleklerde yumuşak dövülebilir malzeme olarak ve para yapımında altın ve gümüş kadar kullanılmıştır.

Kurşunun en yaygın kullanımlarından biri de su akışını sağlamak için kurşundan yapılmış su borularının yapılmasıdır. Eski Mısır ve Roma zamanından bugüne kadar kullanımı genişlemiştir. Plumbing (su borusu tamirati) kelimesi de latince kurşun anlamına gelen Plumbum'dan gelmiştir.

Roma İmparatorluğunun çökmesiyle kurşunun kullanımı unutulmuşken, Avrupa'da Ortaçağ ile birlikte yeniden birçok uygulamada kullanım alanı bulmuştur. Üçüncü binyılın eşiğine geldiğimiz

şu dönemde bile, hala kurşunun bilinçsizce kullanımı devam etmektedir. Örnek olarak, bataryalarda, kablo kaplamasında, tıbbi malzemelerde, radyoaktif malzemelerden koruyucu giyeceklerde, ultrasound makinaların elektronik seramik kısımlarında, pompalarda, ekranlarda, boya ve pigmentlerde, seramik sırlarda, kurşun içeren kimi kısımlarda, pirinç ve bronzdan yapılmış ürünlerde, hala su borularında, askeri malzemelerde (jet türbin, motor pervaneleri, cephane), kurşun balık ağırlıklarda, kristal camlarda, alaşımlarda ve gazolin katkılarında olmak üzere çok değişik yerlerde kullanımları sayılabilir. Son on yılda kurşunun su borularında kullanımı, gazolinde vuruntuyu önlemek için benzin katkılarında, duvar boyalarında ve pestisitlerde kullanımı sağlığı tehdit ettiği için azaltılmıştır (Cornelis, 2005).

2.1.1 Kurşun bileşikleri

Kurşun yüzeyi kesilince parlak gümüşe benzer cilalı bir görünüme sahiptir. Havayla temas edince hemen soluklaşır ve mavimsi gri tabakayla kaplanır. Metalik Kurşun ve O_2 arasındaki hızlı reaksiyon PbO_2 'i oluşturur hemen sonrasında CO_2 ile reaksiyona girerek $PbCO_3$ koruyucu filmini oluşturur. Sülfürik asit içinde kurşun, $PbSO_4$ 'ın benzer tabakasıyla korunur ve güçlü olarak ona yapışır. Bu sebeplerle kurşun burial için kaplanma kablolarında kullanılır. Atmosferden çatıları korumak için ve sülfürik asit için tank ve borularda kullanılır. Kurşunun suda çözünmediği düşünülür ama kurşunlanmış su borularında nitratlar, amonyum tuzları ve CO_2 içeren yumuşak suda kurşunun çok az miktarı çözünür. Kurşun; nitrat asiti, asetik asit ve yiyecek asitleri gibi organik asitlerde çözünürken oda sıcaklığında sülfürik ve hidroklorik asitten çok az etkilenir.

Kurşun monoksit (PbO) kurşunun kırmızımsı-sarımsı ($489^\circ C$ 'nin üzerinde sarı) kristal tozudur ve PbO_2 'in havada ısıtılmasıyla oluşur. $300-450^\circ C$ de yavaşça Pb_3O_4 'e dönüşür ama yüksek ısıda da tekrar PbO 'e döner. Bu bileşik suda çok az çözünmesine rağmen asetik asit ile seyreltik nitrat asitinde kolayca çözünebilir. Kurşun dioksit (PbO_2), kurşun peroksit veya kahverengi Kurşun olarak bilinir. İlk olarak ısıtılınca oksijen veren koyu kahverengi Pb_3O_4 tozuna döner. HCl ve okzalik asitte çözünürken suda çözünmez.

Kurşun tetraoksit (Pb_3O_4), kırmızı Kurşun, paris kırmızısı veya satürn kırmızısı olarak bilinir. Koyu kırmızı ile turuncu-kırmızımsı renge sahiptir. Suda hemen hemen hiç çözünmezken asetik asit ile seyreltik nitrat asitinde çözünebilir.

Kurşun asetat ($(CH_3COO)_2Pb$) kurşun şekeri veya Goulard's tozu olarak bilinir. Renksiz kristal veya beyaz granül halindedir. Suda fazlaca çözünen bir tozken alkolde hafifce çözünebilir. Tatlı bir tada sahip olduğu için kurşun şekeri de denir. Tatlı ekşi şarapların yapımında kullanılır. Bu ayrıca

kurşun kaplarda şarap yapılmasının sebebidir. Kurşun subasetat bazik kurşun asetatıdır. Kurşun asetatın sulu çözeltisinde kurşun hidroksit ve PbO 'nun çözünmesi ile elde edilir. Bazik kurşun karbonat, kurşun karbonat ile kurşun hidroksitin karışımıdır. Ağır ve beyaz bir tozdur. Suda çözünmez ama asitlerde çözünür. En eski yağlı boya resimlerinin pikmenti olarak 2000 yıl önce kullanılmıştır ve bu beyaz boya pigmentidir.

Kurşun kromat ($PbCrO_4$), krom sarısı, kral sarısı veya paris sarısı olarak bilinir. Kristal sarı veya turuncumsu sarı tozdur. Kurşun asetat ile potasyum dikromatın reaksiyonu ile hazırlanır. Suda çözünmeyen tuzlardan biridir. Ayrıca asetik asitte çözünmez ama seyreltik nitrat asidinde çözünebilir.

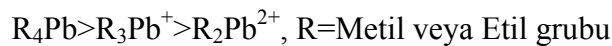
Kurşun Sülfat ($PbSO_4$), anglesit mineralinde oluşur. Bu mineral ise genelde beyaz ve sarıdır. Ama renksiz gri ya da yeşil de olabilir. Suda çok az çözünür.

Kurşun arsenat ($AsHO_4Pb$), beyaz ağır bir toz ve suda çözünmeyen bir kristaldir. Nitrat asidinde ve kostik alkalilerde çözünebilir, $280^\circ C$ civarında suyunu kaybeder ve piroarsenata dönüşür. Meyve bahçelerinde zirai gübrelere böcek öldürücü olarak geniş kullanım alanı bulmuştur. Daha sonra yerini 1950'lerde organiklere bırakmıştır.

Organik kurşun bileşiklerinin en önemli olanları tetraetilkurşun (TEL) ve tetrametilkurşun (TML) dur. TEL çok uçucu ve $200^\circ C$ civarındaki kaynama noktası ile yağda çözünen bir sıvıdır. TML ise oldukça uçucu ve yine yağlarda çözünebilir (Cornelis, 2005). Organik kurşun bileşikleri mantar öldürücü ilaçların imalatında, deniz antifouling boyar katkı maddelerinde, katalizör katkısı olarak poliüretan köpüklerin üretiminde, poliviniklorür için stabilizör olarak ve kemirgenleri imha ilaçlarında kullanılmaktadır. Bu uygulamalarla birlikte benzinde tetraalkilkurşun kullanımı birçok ülkede hala kullanılmaktadır.

2.1.2 Kurşunun toksikliği

Organik kurşun bileşikleri inorganik kurşundan daha toksiktir ve bu toksiklik elemente bağlanan organik grup sayısı arttıkça artar. Alkilkurşunun toksikliği verilen sırayla azalır:



Kurşunun alımı: kurşunun biyoyararlılığı ve toksikliği onun maruz kalınma yoluna, dozuna, kimyasal yapısına, çözünürlüğüne, partikül büyüklüğüne, matris etkisine ve fizyolojik ve fizikokimyasal faktörlerine bağlıdır. Kurşun ve kurşun bileşikleri vücuda ağız yoluyla ve solunum

yoluyla girer. Ağız yoluyla kurşun girişi onun bulunduğu yiyecek ve içeceklerin tüketilmesini içerir ama yiyecek dışı malzemelerden alımı özellikle çocuklarda ağızlarına götürmek suretiyle kurşun parçacıklarının yutulmasından olur. Bu şekilde yutulan partiküller üst solunum yollarından mukozaya sistemine geçer. Bu yolla vücuda alımı, yiyerek, soluyarak veya kurşunca kirli tırnakların ısırılması ile olabilir. Zayıf hijyenik şartlarda mesleki sebeplerle ve, kurşunca kirli çalışma yerlerinde yemek yiyerek veya sigara içerek de kurşuna maruz kalınabilir. Havada bulunan tozlardan yiyecek ve suya kurşun gelebileceği gibi, işçi kıyafetlerine de diğer objelerden kurşun gelebilir. Elden ağıza götürme davranışı genellikle okul öncesi çocuklarda çok yaygın görülen bir davranıştır. Ancak kurşun içeren ortamlarda bu büyük bir risktir ve sağlığı ciddi olarak tehdit edebilir. Sindirim borusundan kurşunun absorpsiyonu ağıza götürülen malzemenin yapısına (partikül boyutu, biyolojik ortamdaki çözünürlüğü ve türleri gibi) ve tek olarak fizyolojik durumuna (yaş, hız, midenin pH'sı ve beslenme durumu gibi) bağlıdır. Yetişkinlerde genelde Kurşunun %10'u yiyecek alındığı zaman absorbe edilirken hızlı şartlar altında absorpsiyon oranı %40 ile %70'e kadar çıkabilir. Küçük bebek ve çocuklarda kurşunun sindirim yoluyla absorpsiyonu yetişkinlere göre daha fazladır ve ağıza alınan dozun % 40'ı ile %50'si arasındadır.

Kurşunun sindirim yoluyla olan biyoyararlılığı onun türlerine bağlıdır. Yetişkinlerde kurşun nitrat, kurşun sülfid ve kurşun sisteyinin sindirim yoluyla absorpsiyon oranı % 16 ile %53 arasındayken kurşun klorürün oranı % 40 ve %70 arasındadır. Kurşun içeren camlarda depolanan alkolsüz içecekler kolayca biyolojik olarak yararlı kurşunun yüksek miktarlarını biriktirebilirler. Gönüllüler üzerinde yapılan çalışmalarda kurşunun ağızdan alınan dozunun %70'i absorplanmıştır. Tavşanlar üzerinde yapılan çalışmada ise biyoyararlılık sırasının en yüksekten başlayarak kurşun karbonat, kurşun asetat, kurşun sülfid, kurşun naftenat ve en düşük olanı da kurşun kromattır. Kurşun karbonatın gastrik asit suyundaki yüksek absorpsiyonu kurşun asetat ile karşılaştırıldığı zaman kurşun karbonatın daha fazla çözünmediği gözlenmiştir. Kurşun sülfid su ve salivaya çözeltisinde göreceli olarak çözünmemesine rağmen sentetik gastrik asit suyunda 800 kez daha çok çözünmektedir. pH 1,3'deki in vitro çalışmalarında, sentetik gastrik akışkanında kurşun sülfür çözünürlüğü % 0,94 iken pH 7,2'deki sentetik onikiparmak bağırsağının bazikliğinde çöken kurşun % 99,822'dir. Toprak tozunda veya maden atıklarındaki kurşun düşük su çözünürlüğüne sahiptir ancak yüksek derecedeki çözünürlük pH'nın 1 olduğu durumda gözlenmiştir. Ağızdan alınan partiküllerin boyutu absorpsiyonu etkileyebilir, örneğin büyük partiküller (boya parçacıkları) çok az absorplanırken ince toz partikülleri çok çabuk absorplanır. 2-3 yaşındaki çocuklarda boya parçacıklarından kurşunun absorpsiyonu % 17'dir. Yani kurşun absorpsiyonu ile partikül boyutu arasında ters ilişki vardır. Genelde kurutulmuş boya filmlerinde yer alan kurşun kromat ve kurşun

oktaattan kaynaklanan kurşunun absorpsiyonu 500 ile 1000 μm aralığından 50 μm 'e kadar azalır. In vitro gastrik asit suyunda kurşun sülfidin çözünürlüğünün 30 μm çaplı partiküllerin, 100 μm çaplı olanlardan daha fazla olduğunu göstermektedir. Kurşunun sindirim yoluyla absorpsiyonu çeşitli beslenme koşulları ve çeşitli yiyecek faktörlerinden etkilenir. Örneğin, yiyeceklerdeki kalsiyum ve fosfatın varlığı kurşunun sindirim yoluyla absorpsiyonunu etkileyebilir. Çocukların kanlarında bulunan kurşun miktarı ile kalsiyum arasında ters orantılı bir ilişki vardır; ancak, bu amaç için etkin kalsiyum kaynağı tek başına süt olamaz. Çünkü sütün içinde bulunan laktoz ve yağ, kurşun absorpsiyonunu arttıran bileşikler olarak bilinir. Kurşunun absorplanma hızı üzerine yiyecek etkisi araştırıldığında, yiyeceğin içeriğinde yer alan kalsiyum ve fosfat tuzlarına bağlı olduğu görülmüştür. Sindirim yoluyla alınan kurşun aynı oranda alınan mineral miktarını (CaCO_3 ve NaH_2PO_4) azaltır. Bu, sindirim borusundaki kalsiyum ve fosfat ile kompleks yapabilme ve ortak taşıyıcı proteinler ile rekabet olabilecek etkileşim mekanizması olarak bilinir. Gerçekte yiyecekteki kalsiyum, sindirim yoluyla alınan kurşunun absorpsiyonunu azaltan bir iyondur. Bu mekanizmada kurşun, yiyecekteki kalsiyum, kalsiyuma bağlı proteinler ve D vitamini arasındaki karmaşık ilişkiler söz konusudur. Hamilelik ve laktasyon zamanı boyunca kalsiyuma ihtiyaç arttıkça kurşun absorpsiyonu da artar. Kurşunun sindirim yoluyla absorpsiyonu temel olarak onikiparmak bağırsağında oluşur. Absorpsiyonun tam mekanizması bilinmemekle birlikte bağırsağın dış tabakasını oluşturan hücrelerde veya hücreler arasında aktif geçiş ve/veya difüzyon vardır. Burada, iyonlaşmış kurşun ile kurşunun inorganik veya organik komplekslerinin aktif geçiş yapabileceği gibi difüzyon da yapabileceği de düşünülmektedir. Ayrıca bir başka çalışma da demir eksikliğinde kurşunun absorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir.

Diğer kurşun partikülleri ile bağlanan ve eliminasyonu arttıran yiyecek bileşenleri sodyum sitrat, askorbik asit, yağlar, organik asitler, laktoz ve lifli yeşil sebzeler sayılabilir. Aksine B1 vitamini ve lif eksikliğinde ise sindirim yoluyla gelebilecek kurşun absorpsiyonu artabilir. Literatürde kurşunun biyoyararlılığı üzerine yapılan deneylerde, çeşitli bebek yiyecekleri, inek sütü, ekmek ve karaciğerle beslenen tavşanlar ile standart yiyeceklerle beslenen tavşanlar karşılaştırılmıştır; inek sütü ve meyveli yiyeceklerle beslenen tavşanlarda kurşun absorpsiyonu %17 ile 20 arasında değişirken, diğer insan diyetleri ile beslenen tavşanlardaki kurşun absorpsiyonu % 3 ile 8 arasında olmuştur. Tipik tavşan diyetleri ile beslenen tavşanlarda ise bu absorpsiyon oranı %1'in altında kalmıştır. Bu sonuçlar kurşunun biyoyararlılığının temel olarak beslenme alışkanlıklarına bağlı olduğunu göstermiştir.

Kurşuna maruz kalmanın diğer bir yolu ise solunumdur. Havadan kana geçen kurşunun hareketi iki

işlemlerle gerçekleşir: birincisi, soluk borusundaki solunan kurşunun fraksiyonunun birikmesi, diğeri de bu birikmiş kurşunun absorpsiyonudur. Kurşun partikülleri, büyüklüğe bağlı olarak soluk borusunun üst tarafı veya daha alt kısmında birikebilir. 1 µm'den daha büyük kurşun partikülleri daha alt kısımlara yerleşir. Bu partiküllerin bir kısmı asidik aerosol damlalarında çözünbildiği halde daha küçük olanlar bağlı haldedir. Partiküllerin boyutu ise emisyon süresine ve çeşitli kaynaklara bağlıdır. Yoğun trafiğin olduğu yerlerde kurşun mikronun altındaki boyuta sahip olduğu için solumayla akciğerlerin içine doğru çekilebilir. Bursa'da trafik polislerinin kanlarında bulunan kurşun Pala vd.,(2002) tarafından analiz edilmiş ve $9,4 \pm 1,6$ µg/L olarak bulunmuştur. İçeride çalışan polislerde bu değer $8,7 \pm 1,7$ µg/L olarak bulunmuştur.

Metallerin kesilmesi veya ısıtılması ile ilgili kurşun üretiminde kül ve buharlar çok küçük olduğu için yine solunabilir, bu da çok tehlikelidir. Yetişkinlerde havadaki kurşun partikülünün birikimi yaklaşık %30 ile %50 civarındadır. Solunan kurşunun kimyasal formu gözardı edilirse akciğerlerde biriken kurşunun %90 'ından fazlası absorplanma yoluyla olur. Çünkü kurşun alımının oranı akciğerlerin maruz kaldığı kurşun zamanı ile ilgilidir. Daha büyük partiküller ise solunum borusunun daha üst kısmında birikir, mukozaların geçişi ile temizlenir, yutulur ve sonrasında da sindirim borusunda farklı oranlarda absorplanır. Örneğin kurşun sülfür tozu ısıtılınca küçük boyutta ve çözünür PbO oluşturarak kolay absorplanabilir. Deri yoluyla ile alınan inorganik kurşunun minimum olduğu düşünülmektedir. Ancak inorganik kurşunun aksine, organik kurşun bileşikler deri yoluyla hızla absorplanırlar (Cornelis, 2005).

Kurşunun dağılımı: kurşunun dağılımı onun absorplanmasına benzer bir şekilde oluşur. Kurşun hücre membranlarına tam olarak anlaşılamayan çeşitli yollarla geçebilir. Kurşun vücutta homojen olarak dağılmaz. Farklı ilaç kinetik modelleri ile farklı bölmeler ve onların etkileşimleriyle karakterize edilmesi önerilmiştir. Bu bölmeler kan bölmesi, yumuşak dokular ve kemiktir.

Normal şartlar altında kanda bulunan kurşunun %98'i eritrositlerde bulunur ve eritrositlerde kurşunu bağlayan temel protein hemoglobindir. Ancak kurşuna daha fazla ilgi gösteren diğer bir protein ise ALA-D olarak bilinen Aminolevulinik asit dehidratıdır. Plazma havuzu kurşunun difüzyonuyla daha çok ilgilidir ve daha fazla biyoyararlılığa sahip olduğundan diğer bölmelerdeki kurşun miktarını doğrudan etkileyebilir. Yumuşak dokulardaki en yüksek kurşun miktarı karaciğerde bulunmuştur. Onu böbrek, akciğer ve beyin takip etmektedir. Tetraalkilkurşuna maruz kalınan kazalarda ise başta karaciğer, böbrek ve beyin zarar görürken onu pankreas, kaslar ve kalp takip eder. İskelet sistemi ise kurşunun ana deposudur. Yetişkinlerdeki toplam kurşunun % 95'i iskelet sisteminde bulunurken, çocuklarda bu oran % 75'dir. Bir kere kemiğin kristal yüzeyine

nüfuz ederse ciddi olarak zarar verebilir. İnorganik kurşun vücutta biyolojik olarak taşınmaz, fakat protein ve protein olmayan ligandlarla kompleks oluşturabilir (Cornelis, 2005).

Kurşunun atılması: absorplanmamış kurşun dışkıdan elimine olabilir. Absorplanan kurşunun % 75'i idrar yoluyla çıkarken %25'lik kısmı ise tırnaklardan, saçtan ve terden atılır (Cornelis, 2005).

2.1.3 Kurşunun mekanizması

Kurşunun temel biyokimyasal proseslerini içeren mekanizması, vücuttaki her bir organ ve sistemi etkiler. Bu mekanizmalar temel olarak aşağıdaki gibidir.

- a.) iyonlaşmış kurşun ve önemli iki değerli element olan Ca^{2+} ve Zn^{2+} 'ya benzerliği
- b.) kurşunun proteinlerle etkileşme yeteneği

Bu iki olay sıklıkla üstüste gelir. Kurşunun birçok etkisini hücrelerde metal iyon-protein etkileşimi yoluyla yaptığı düşünülür.

2.1.4 Kurşun tayini

Çevremizde bulunan sayısız kurşun kaynakları toprağın, suyun, bitki örtüsünün, hayvan yaşamının ve havanın doğal bileşeni olarak karşımıza çıkmaktadır. Korn ve arkadaşlarının (2006) yaptığı derleme çalışması ile kurşun elementinin tayin metotları detaylı olarak incelenmiştir.

Kurşunun tayininde Alevli-Atomik absorpsiyon Spektrometresi (A-AAS) pratik olarak girişimler olmadığı zaman yapılabilir ve hava-asetilen alevi gerektirir. Alüminyum ve demirden kaynaklanan girişimler askorbik asit, sitrik asit ve EDTA eklenmesiyle önlenabilir. Bu tekniğin tayin limiti olan $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ değeri eser elementlerin tayini için uygun değildir. Eser elementlerin tayinleri ancak önzenginleştirme işleminden sonra yapılabilir. Kurşunun önemli analitik dalga boyu 217,00 ve 283,31 nm'dir. 217,00 nm'lik dalgaboyu zemin absorpsiyon değeri büyük olmasına rağmen daha duyarlıdır.

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ise (ETAAS) iyi bir duyarlılıkla çeşitli tipteki örneklerden kurşunun eser miktarının tayininde iyi bir alternatiftir. Ancak kimi durumlarda önzenginleştirme ve ayırma adımları ETAAS ile analitik ölçümden önce incelenmelidir. Modifier kullanımı kurşunu dayanıklı hale getirerek, matris etkileri olmaksızın kurşun tayinine izin verir. Modifier olarak Pd-Mg karışımı en yaygın kullanılan ve en iyi sonuç verendir. Bu modifier piroliz sıcaklığını 1200°C 'den 1400°C 'ye çıkartarak girişim yapan elementlerin tayin sırasında ayrılmasını; atomlaşma sıcaklığını da 2000°C 'ye çıkartarak 16 pg üzerindeki karakteristik kütle

ulaşılmasını sağlamıştır. Amonyum fosfat da kurşun tayininde ETAAS’de çok sıklıkla kullanılan bir diğer modifier’dır. Piroliz sıcaklığının 1600 °C’ye çıkmasıyla 12 pg’lık karakteristik ktle bulunmuştur (Welz ve Sperling, 1999).

İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) eşitli tip örneklerde kurşun tayin etmek için çok sıklıkla kullanılan bir diğer tekniktir (Montaser ve Golightly, 1992). Temel emisyon dalgaboyları Pb II 220,353 nm, Pb I 216,999 nm ve Pb I 283,306 nm’dır. Bu dalgaboyları içinde en duyarlısı 220,353 nm olandır. Ancak örneklerdeki düşük miktarlardaki kurşun, bu tekniğin tayin limitinin altındadır. Bundan başka birçok spektral girişimler ICP-OES ile kurşun tayininde bildirilmiştir. Kurşunun 220,353 nm’lik analitik dalgaboyunu kullanan hemen hemen bütün fotooğaltıcılı ICP spektrometrelerde Al ve Fe’den dolayı bu dalgaboyu kayabilir. Ayrıca, Demirin 216,9 ve 283,9’daki dalgaboyları, doğrudan spektral girişime sebep olabilir. Burada, ICP-OES ile önzenginleştirme ve ayırma işlemleri karmaşık örneklerde, eser miktardaki kurşunun tayininde kullanılabilir.

2.1.5 Kurşunun ayrılması ve zenginleştirilmesi

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, bulanma noktası ekstraksiyonu ve düğümlü reaktör kullanarak, on-line birlikte çöktürme teknikleri eser miktardaki kurşunun tayininde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Birlikte ktrme, eser miktardaki geçiş metallerinin ayırma ve zenginleştirme tekniklerinde etkin olarak kullanılmaktadır. Tekniğin temel gereksinimi, örnek çözeltisinden kolayca ayrılabilen bir toplayıcı kullanımıdır. Bu işlem filtreleme, santifjleme veya çökeltinin yıkanması ile yapılabilir. Sözü edilen tekniğin avantajı zenginleştirilebilen çeşitli tayin iyonlarının basit olması ve matristen aynı anda ayrılabilmesidir. Etkin kollektör olarak genellikle inorganik ve organik keltiriler kullanılmaktadır. Ancak, bu işlem yavaştır ve örneklerin, bazen birlikte çöktürmeyi sağlayabilmek için bir gece birlikte bekletilmesi gerekebilir.

Bu teknik sulu örneklerde kurşunun zenginleştirerek tayin edilebilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemlerde mangandioksit, alüminyum, galyum, seryum(IV), erbiyum, demir(III), magnezyum, samaryum ve zirkonyum hidroksitleri farklı ortamlardaki eser miktardaki kurşunun zenginleştirerek tayin edilmesinde toplayıcı olarak kullanılmıştır.

Eser elementlerin tayininde ayırma ve önzenginleştirme amaçlı kullanılan bir metot olan sıvı- sıvı ekstraksiyonu (zc ekstraksiyonu) basitliği ve rahatlığı ile çok geniş bir alanda uygulamaya izin

vermektedir. Bu teknik iki belirsiz sıvı faz arasında (genelde organik ve sulu faz) dağıtılan metalin tayinidir. Sulu çözeltiden organik faza çekilen metal iyonu kompleks reaksiyonu ile yer değiştirir. Analitik ölçümler için, ekstrakte edilen metal iyonu ya doğrudan ya da bir sonraki ekstraksiyon adımı ile sulu çözeltide, genelde asitle, tayin edilir.

Çözücü ekstraksiyonu kullanarak ayırma ve zenginleştirme işlemi sulu ve organik fazların hacimleri arasındaki farklılıktan dolayı yüksek zenginleştirme faktörü ile sonuçlanır. Bu teknik kesikli sistemle çalışmasından dolayı, zaman kaybı ve fazla miktardaki toksik organik maddelerin tüketimine sebep olur. Çözücü ekstraksiyonu ile kurşunun ayrılması ve zenginleştirilmesindeki analitik işlemler literatürde çok geniş bir şekilde çalışılmıştır (Amorim, 2005, Carasek vd.,2002).

Eser miktardaki metallerin tayini için zenginleştirme ve ayırma metodunun diğeri olan katı faz ekstraksiyonu sıvı (örnek matrisi) ile katı faz (sorbent) arasındaki ayrılmaya dayanır. Çeşitli tayin sistemleriyle birleştirilen birkaç teknik, kurşunun tayininde zenginleştirme ve ayırma amacıyla kullanılmıştır. En temel yaklaşıma göre, sorbent içeren kolon, erlen, kartuş, tüp veya disk, örnek çözelti ile muamele edilir ve kurşun iyonları sorbent üzerine tutunur. İlk adımdan sonra uygun bir geri kazanma çözeltisi ile tutunan kurşun geri kazanılır. Bu sistemde kullanılan sorbent, doğrudan, herhangi bir kompleks yapıcı maddeyle yüklenerek veya kimyasal olarak değiştirilerek de kullanılabilir.

Diğer bir tayin yöntemi olan bulanma noktası ekstraksiyonunda, misel oluşumu söz konusudur. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde, non-iyonik veya amfoterik özelliğe sahip olan yüzey aktif madde iki ayrı faz içinde orjinal çözeltinin ayırımına sebep olur. Burada, metalik elementler yüzey aktif maddece zengin olan faza ekstrakte edilebilir (hidrofobik misel çekirdeğinde tutulurlar). Bu durum, ancak uygun koşullar altında, metal iyonu ile uygun çelatlayıcı madde arasında hidrofobik kompleks oluşumunu sağlar. Bu teknik ile faz ayırımına dayanan önzenginleştirme adımları geleneksel ekstraksiyon metodlarına alternatif olmaktadır. Buradaki dayanıklı çelat eldesi (misel oluşumu), metodun temel adımıdır. Belli şartlar altında misel amfifilik veya metalik iyonlar gibi yüklü maddelerle elektrostatik etkileşime de girebilir.

Geçen 10 yıl boyunca on-line önzenginleştirme sistemlerinde metalik komplekslerin sorpsiyonu veya birlikte çöktürmeyle tutunmasında düğümlü reaktörler de kullanılmıştır. Bu teknik mini kolonlara alternatif olarak görülmektedir. Kompleksin sorpsiyon veya birlikte çöktürmeyle tutunma mekanizması, kompleks oluşumu ve/veya birlikte çöktürme olan tüpün çeperlerine doğru düğümlerle akışın yönündeki elde edilen değişimlerle ve akışta bazı merkezkaç kuvvetleri ile ikincil bir akışın oluşumuyla sonuçlanır. Bu sistemler eser miktardaki metal analizleri için birkaç spektroskopik

teknikle on-line önzenginleştirmede akışa enjeksiyona uyarlanmıştır (Korn vd., 2006, Camel, 2003, Soylak vd., 2002).

2.1.6 Kurşun bileşiklerinin fraksiyonlanması (türlendirilmesi)

Kimyasal tür: Tanımlanan elementin izotopik yapısı, elektronik veya oksidasyon durumu / kompleks veya moleküler yapısını,

Fraksiyonlama (türlendirme) analizi: Örnekte bulunan bir veya daha fazla kimyasal türün kantitatif olarak ölçülmesi veya belirlenmesini,

Elementin spesiasyonu (türlendirmesi): Sistemde tanımlanan kimyasal türlere göre element dağılımını ifade ettiği belirtilmektedir (İzgi, 2001).

Fraksiyonlama (türlendirme) şeması; büyüklüğe, iyonik yüke, polarlık özelliğine, yükseltgenme/indirgenme basamağına, bağ oluşturma gücüne bağlı olarak kimyasal türlerin ayrılmasından yararlanılarak oluşturulmaktadır (Lund, 1990)

Fraksiyonlama (türlendirme) analizindeki çalışmalarda, öncelikle toplam element miktarı belirlenir. Bir sonraki işlem basamağının, örneğin doğal yapısı içerisinde türlerin dağılımının bozulmadan incelendiği gözlenmiştir (İzgi, 2001).

Toprak, su ve havadan yiyeceklere taşınan kurşun miktarının kimyasal formu onun toplam miktarından daha önemlidir. Bu sebeple yiyecek, içecek ve toprak örneklerindeki kurşunun fraksiyonlandırılması/türlendirilmesi, kurşunun biyolojik olarak kullanılabilirliği, fizikokimyasal reaktivitesi ve çevre ile yiyecek zinciri içindeki taşınımının kestirilmesi bakımından ciddi öneme sahiptir.

1970 yılları boyunca ve 1980'lerin başlarında kurşunun insan sağlığı üzerindeki kötü etkilerinde endişe verici artışlar meydana gelmiştir. Aynı dönemde çevre örneklerindeki kurşun türleri ve seviyeleri ilk defa gaz ve sıvı kromatografisi gibi analitik tekniklerle tayin edilerek nitel ve nicel bilgilerde ilerleme kaydedilmiştir. Zehirli olduğu bilinen kurşun bileşiklerinin çevrede, suda, toprakta, balıklarda ve bitkilerde de bulunduğu kesin bir şekilde belirlenmiştir.

Taşıtlardan yayılan tetraalkilkurşun bileşikleri, hidroksil gruplarıyla tepkimeye girerek, ve güneş ışığı ve yağmurla etkileşerek trialkilkurşun (R_3Pb^+) ve dialkilkurşuna (R_2Pb^{2+}) dönüşerek bozunmaktadır. R_4Pb 'dan daha kararlı olan bozunma ürünleri ise suda ve kanalizasyonlardaki su yüzeylerinde tortu bırakabilmektedir (Cornelis, 2005).

Pyrzynska yaptığı derleme çalışmasında (1996) çevre örneklerinde organik kurşun türlendirilmesini incelemiştir. Organik kurşun türlerinin analizindeki problemler onların miktarlarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin, alkilkurşun fraksiyonunun miktarı toplam kurşunun sadece % 0,1 ile 1'i arasındadır.

Doğada genellikle bileşikler halinde bulunan inorganik kurşun nadiren element halinde de bulunabilir. Suda ise $Pb(OH)_2$ ve $PbOH_3^-$ gibi basit inorganik çeşitleri ve $Pb_2OH_3^+$ ve $Pb_4OH_4^{4+}$ gibi polimerik kurşun iyonları şeklinde bulunabilir. Ayrıca kurşuna PbO , $PbCO_3$ ve $PbSO_4$ gibi çözünmeyen bileşikler halinde de rastlanabilir (Cornelis, 2005, Afşar ve Karşıl原因, 1987).

Yukarıda bahsedilen farklı inorganik bileşikler kimyasal tür olarak sınıflandırılmaz, ama böyle formların arasındaki ayırmalar için seçici ekstraksiyon metotları bulunmaktadır. Literatürde, İskoçya'da tarihi bir alanda toplanan akarsu sediment örneklerinin farklı fraksiyonları kurşun türlerinin nicel tayinine örnek olarak verilmektedir. Bu çalışma atomik absorpsiyon spektrometrisi ve XRD toz analizinin karşılaştırılmasıyla, akarsu tortularındaki kurşunun büyük bir oranının $PbCO_3$ formunda bulunduğunu göstermektedir. Yine de bu ve diğer çalışmalar özel fraksiyonların miktar analizlerinin doğal sınırlamalara sahip olabileceğinden bahsetmektedir. Bu özel örnekte serusit, alüvyon parçalarıyla konsantre hale gelir ama kurşun kil minerallerine, organik maddelere ve/veya amorf Fe ve Mn oksitlerine de adsorplanabilir. Ayrıca kurşunun topraktaki organik fraksiyonlu kısımlara bağlanmasına da çalışılmıştır. Örneğin, çeşitli boyutlardaki hümik ve Fulvik asitlerle kurşunun bağ yapması Lazer Ablation ile birleştirilmiş ICP-MS ile ölçülmüştür. Kurşunun çevre kimyasını araştıran çalışmaların büyük çoğunluğunda ise seçici ekstraksiyon ile inorganik kurşunun tayininden ziyade kurşun numunesindeki organikkurşunların türünün teşhisini ve ölçülmesini de açıklamıştır (Cornelis, 2005).

Çevresel örneklerde karşılaşılan muhtemel organik kurşun türleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Ayrıca monoalkilkurşun gibi diğer türler çevremizde bulunmamasına rağmen laboratuvar çalışmalarıyla izole edilmiştir.

Birkaç çalışmanın sonuçlarında kurşunun uzun dönem biyosferde birikiminden sonra serbestleşebileceği ve sulu sedimentlerde metillenebileceği gösterilmiştir (Cornelis, 2005). Kontrollü model deneylerinde, fungi ve bakterilerin kurşunun metilleme işlemleri için kullanılması araştırılmış ve seçilen deniz fitoplanktonlarıyla ve makroalglerle de daha özel deneyler yapılmıştır. Kutupsal kaynağın deniz bakterisinin karmaşık ve saf kültürleri trimetilkurşun üretimini değerlendirmek için kullanılmış ve sonuçta metilkurşunun serbestleşme oranının kullanılan

makroalgin tipiyle değiştiği bulunmuştur. Bir başka çalışmada, laminaria saccharina bakterisinin trimetilkurşunu tuttuğu ve metallerin metillenmiş bileşiklerini üretmek için kullanıldığı gösterilmiştir (Cornelis, 2005).

Çizelge 2.1 evre örneklerinde karşılaşılan organik kurşun türleri (Cornelis, 2005)

R ₄ Pb	Me ₄ Pb Me ₃ EtPb Me ₂ Et ₂ Pb MeEt ₃ Pb Et ₄ Pb
R ₃ Pb ⁺	Me ₃ Pb ⁺ Me ₂ EtPb ⁺ MeEt ₂ Pb ⁺ Et ₃ Pb ⁺
R ₂ Pb ²⁺	Me ₂ Pb ²⁺ MeEtPb ²⁺ Et ₂ Pb ²⁺

R₃Pb⁺ ve R₂Pb²⁺ gibi alkilkurşun türleri R₄Pb'nun çevresel bozunma türlerinden daha kararlıdır. R₃Pb⁺ gibi monoalkil türleri organikkurşunun, Pb²⁺ya bozunmasıyla oluşur ve bu ara ürün oldukça dayanıksızdır. Tetraalkilkurşun bileşiklerinin bozunması otomotiv endüstrisinin yarattığı temel kirliliktir. Yapılan çalışmalarda, eski Grland ve alplerin yüksek bölgelerinde, Mont Blank alanında toplanan kar ve buz örnekleri, benzin kirliliğinin sadece Pb²⁺den ziyade daha zehirli organometalik birleşmesinden de kaynaklandığını göstermiştir. Sonuçlarda, 1962'den önce hiçbir organikkurşun varlığı yokken, 1980'lere kadar miktarların arttığı ancak 1990'lardan sonra da azaldığı saptanmıştır; bu olay bu dönemde Avrupa'da benzine katılan organikkurşun kullanılmasından dolayı olmuştur. Denizlerde yapılan çalışmalar kurşun kirliliğinin doğanın her yerinde olduğunu göstermiştir. Yağmur sularının deniz sularına organik kurşun taşımasıyla, doğu Adriyatik'teki deniz organizmalarında ve midyelerde balıklardan daha çok organik kurşun biriktiği saptanmıştır. Çalışma sonuçları deniz suyundaki organikkurşun yüzdesinin yağmur suyundan daha yüksek olduğunu göstermiştir. Herşeye rağmen organikkurşun bileşiklerine, biriken tortularda çok da fazla rastlanmamıştır (0,001 ± % 0,0002) (Cornelis, 2005).

Bu amaçlarla kurşun türlerini ayrıntılı incelemek için analitik metotlar geliştirildi ve bu çalışmalar analitik adımların sırasını, çalışmasını, kurşunun kökenini bulmayı amaçladı. Tr çalışmalarındaki en popüler yaklaşım özel element dedektrndeki gaz kromatografisinin bağlantısı oldu. Başlangıçta alevli atomik absorpsiyon dedektörleri kullanılırken, son dönemde de atomik emisyon

dedektörleri, ICP-MS ve kütle spektrometreleri de sıkça kullanılmaktadır.

Örnekleme ve depolama tekniklerinin etkisi tüm analitik metotlarının gelişimini etkilemiştir. Çeşitli örnek tipleri için farklı gereksinimler vardır. Örneğin sulu örnekler için kapların ilk olarak temizliği örnek kirlenmesini önlemek için çok önemlidir. Ancak asit uzaklaştırma işlemi kabın çeperleri üzerindeki yüzey merkezlerini aktif hale getirebilir ve adsorpsiyon yoluyla analitin kaybına sebep olabilir. Bunu engellemek için örnek alınmadan önce kap örneklerle birkaç kez çalkalanmalıdır. Adsorplanan organik kurşun türlerini alırken de, örnek kabı birkaç kez organik bir çözücü ile muamele edilmelidir. Organik fazın organik kurşun içeriği daha sonra gaz kromatografisi ile tayin edilebilir. Sulu örnekleri süzmek, homojenlik sağlayabilir ama alkilkurşun gibi uçucu türlerin kaybına sebep olur. Genelde süzme işlemi ırmak, kıyı suları gibi partikül içeren su örneklerinde tavsiye edilir. Normal şartlar altında toplam kurşunun tayininden önce sulu örneklerin asitlendirilmesi gerekir. Ancak, kurşun türlerinin fizikokimyasal dağılımındaki değişimlerden ve türlelendirmede yarattığı problemlerden dolayı bu tercih edilmez. Genelde örnek analiz edilmeden önce teflon veya polietilen bir kapta saklanmalıdır. Asitlendirilmemiş doğal su örnekleri 4 °C'de ve karanlıkta kurşun türlerinin dağılımında herhangi bir ölçülebilir değişim olmaksızın 3 ay boyunca saklanabilir. Çünkü, organik kurşun türleri çözeltide gün ışığı ile mikroorganizma ve çeşitli safsızlık üreterek bozunabilir. Deniz suyunda kurşun türlerinin tayini için önerilen teknikte, analit türleri sabitlenmiş ditiyokarbamet gruplarını içeren reçineli mikrokolondan katı faz ekstraksiyonuyla zenginleştirilmiştir (Pyrzynska, 1996). Ancak organik kurşun türlerinin özellikle dietilkurşunun reçine üzerinde tutunuşunda istenen sonuç elde edilememiştir ve analitin geri kazanımları üzerindeki çözünmüş organik madde içeriği bir sonraki çalışmayı gerektirmiştir.

Alkilkurşun türlerinin analizleri çeşitli özel tayin sistemiyle gaz ve sıvı kromatografisinin birleştirilmesiyle yapılmaktadır. Bu detektörler AAS, ICP-AES ve Kütle spektrometresi olarak sayılabilir. Gaz kromatografisi tarafından ayrılan organik kurşunu, kütle spektrometresi tek iyon izleme yöntemiyle iyonlaştırır. Birçok işlemde kurşun türlelendirilmesi için etilasyon kullanılmasına rağmen bütilyasyon veya propilyasyon da başarılı bir şekilde kullanılmıştır. HPLC-ICP-MS sistemleri nebulizasyon sisteminden daha iyi bir şekilde hidrür üretimi gerçekleştirmektedir. Son dönemde yapılmış olan uygulamalar şehir ve sanayi bölgelerindeki alkilkurşun bileşiklerinin tayinini içermektedir (Cornelis, 2005).

Çevresel örneklerde kurşun türleri geniş bir şekilde çalışılırken (Çizelge 2.2), hassas türler için özel teknikler daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir çok türle çalışmak ve çevresel analiz tekniklerini yapmak için daha çok referans malzemesine ihtiyaç vardır. Ticari GC-ICP-MS aletleri bu alanda

hizmet verebilir ama daha fazla araştırma yapılmalıdır. Bu sayede hem kurşun kimyası tam olarak aydınlatılabilir hem de doğal ve insan merkezli kirleticilerin izlenmesi güvenilir bir yolla sağlanabilir.

Yetişkinler için en büyük kurşun kaynakları yiyecek ve içecekken, çocuklar ek olarak tozdan ve topraktan geçen kurşuna da maruz kalabilirler. Bu element toz ve topraktan veya beklenmedik kirlenmeden dolayı gıda katkı maddelerinde de bulunabilir. İçme suyu suyun yumuşak olduğu alanlarda kirlenileceği gibi, kurşun içeren borularda ve depolarda da bulunduğu zaman da kirlenebilir. Şarap ve Porto şarapları beslenmeyle birlikte ekstra kurşun alımına sebep olabilir. Şarabın bağ bozumu ve rengi onun kurşun içeriğini de değiştirebilir (geç bağ bozumu, kirlenmeye, erken bağ bozumundan daha meyillidir ve kırmızı şarap beyaz şaraptan daha çok kurşun içerir). Yapılmış bir çalışma sonucunda şarap yapma işlemleri değiştirilerek yapılan şarabın kurşun içeriğindeki önemli azalmalara ana kirlenme kaynağı olarak pirinç tüplerinin varlığı ve şarap fiçilerinin muslukları gösterilmiştir.

İngiltere’de kurşun kaynağı yiyecek, hava (benzinden çıkan Pb tozu) ve içme suyudur. İngiltere nüfusunda kurşuna ortalama maruz kalma 1980’lerde gün başına 0,026 mg’ken bu değer 1997’de gün başına 0,12 mg değerine ulaşmıştır. Yiyecek, içme suyu ve şaraplara kurşun gelen kaynakların azaltılması, riski azaltmada önemli bir etken olmuştur. Herhangi bir türdeki veriler ve bir elementin biyoyararlılığı beslenmeyle ilgili risk değerlendirmesine katkıda bulunabilir. Kurşunun davranışı ve zehirliliği hakkındaki in vitro ve in vivo çalışmalar öncelikle Pb^{2+} katyonu ile ilgilidir.

Son zamanlarda şaraptaki az miktarda element içeriğinin ve olası kirlenmesinin bir kaç etkeni kabul edilmiştir. Toprak tipi, şarap işleme malzemeleri, tarımsal ve üzüm yetiştirme metotları bunlardan bazılarıdır. Literatürde ICP-MS ile ve kurşun izotoplarının oran ölçümleri bazı Fransız şaraplarındaki atmosfer kirliliğinden kaynaklanan kurşunun ölçülmesinde kullanılmış ve geçen yüzyılda kurşun içeriğine endüstriyel kaynakların ve benzinin katkısı gösterilmiştir. Literatürde yine şarap kaplarının pirinç tüplerinin ve musluğun ana kirlenme kaynağı olduğu belirtilmiştir. Şarap yapma işlemleri değiştirilerek şaraptaki kurşun içeriğinde önemli azalmalar sağlanmıştır.

Yiyecek, içme suyu ve şaraptaki kurşun konsantrasyonunun tanınmasında ve azaltılmasında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Ancak kurşuna uzun dönem alçak düzey maruz kalınmasının etkisi anlaşılamazsa canlılara yiyecekten geçen kurşun türüne ait çalışmalarda hata yapılabileceği düşünülmektedir. Kurşun tarafından oluşan riski anlamının anahtarı gerçek maruz kalma düzeylerini anlatan güvenilir bilgiye (matris çalışmalarındaki kimyasallara) sahip olmaktır.

Çizelge 2.2 Çeşitli çevre örneklerinde alkilkurşun türlerinin konsantrasyonu (Cornelis, 2005)

Örnekler	Aralık
Yağmur suyu	9-65 ng L ⁻¹ 10-96 ng L ⁻¹
Deniz suyu	2-6,0 ng L ⁻¹ 0,5-12,5 ng L ⁻¹
Nehir suyu	<0,5-7,5 ng L ⁻¹
Göl suyu	0,4-2.4 ng L ⁻¹
İçme suyu	0,5-10 ng L ⁻¹
Kanalizasyon suyu	7,5-27,5 ng L ⁻¹
Kar/Buz	0,1 - 3.0 pg g ⁻¹ DML 0,8 - 3,4 pg g ⁻¹ TML 0,1 - 5,7 pg g ⁻¹ DEL 0,1 - 0,13 pg g ⁻¹ TEL 15 - 800 fg g ⁻¹
Sedimentler	0,001 %
Balık	20-80 ng g ⁻¹
Midye	6,0-80, ng g ⁻¹ 0,2-43,6 ng g ⁻¹ TAL
Hava	15,5 ng m ⁻³

2.2 Katı Faz Ekstraksiyonu

Atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi seçici ve duyarlı analitik tekniklerden dolayı, çeşitli sulu örneklerdeki eser elementlerin çok düşük miktarların analizinden önce eser elementlerin zenginleştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca, toksik olmayan bileşenlerin yüksek miktarlarının analizi yapılacak element ile birlikte bulunmasından dolayı, temizleme adımı her zaman gereklidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve matris bileşenlerinin uzaklaştırılması için bilinen bir yöntemdir. Katı faz ekstraksiyonu (SPE) ise sayısız önemli yararları olan diğer bir yaklaşımdır. Çünkü bu yöntem çözücü kullanımını, onun etkisini, atık fiyatlarını ve örnek

hazırlanması için ekstraksiyon zamanını azaltır. Sonuç olarak son yıllarda Camel'in (2003) ayrıntılı olarak yaptığı literatür çalışmasında, katı faz ekstraksiyonunun sulu örneklerde metal iyonlarının ayrılması ve duyarlı tayini için başarılı bir şekilde kullanıldığı gösterilmiştir. Bu tekniğin teorisi verildikten sonra, birçok eser elementin deriştirilmesi için katı faz ekstraksiyonuna dayanan metotların geliştirilmesindeki yöntemler verilecektir.

Katı faz ekstraksiyonunun temeli iki faz arasındaki solların ayrımını içeren sıvı-sıvı ekstraksiyonuna benzer. Ancak, iki bulanık sıvı fazın yerine, katı faz ekstraksiyonunda bir sıvı ve bir katı faz (sorbent) arasındaki ayrım söz konusudur. Bu teknik katı sorbent üzerine sorpsiyon ile çözeltiden tayini yapılacak elementin miktarını ve saflaştırılmasını yeterli hale getirir. En temel yaklaşım, analizi yapılacak elementi içeren çözelti ile analizi yapılacak elemente uygun adsorbantı içeren kolon, kartuş, tüp veya disk yoluyla sıvı örneğin muamele edilmesidir. Örneğin tümü sorbent ile muamele edildikten sonra tayin elementi uygun bir çözücü ile elue edilerek geri kazanılır. Katı faz ekstraksiyonun ilk deneysel uygulamasına 50 yıl önce başlanmış, ancak örnek hazırlanmasında sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif yaklaşımın gelişimi 1970'lerin ortalarında popüler olmuştur. Bu yöntem ile sulu örneklerde pestisitler gibi organik mikrokirliliklerin deriştirilerek tayin edilmesi geçtiğimiz 15 yılda geniş olarak kullanılmaya başlanmasına rağmen türlendirme çalışmaları için de bu tekniğin büyük bir potansiyel olduğu bildirilmiştir.

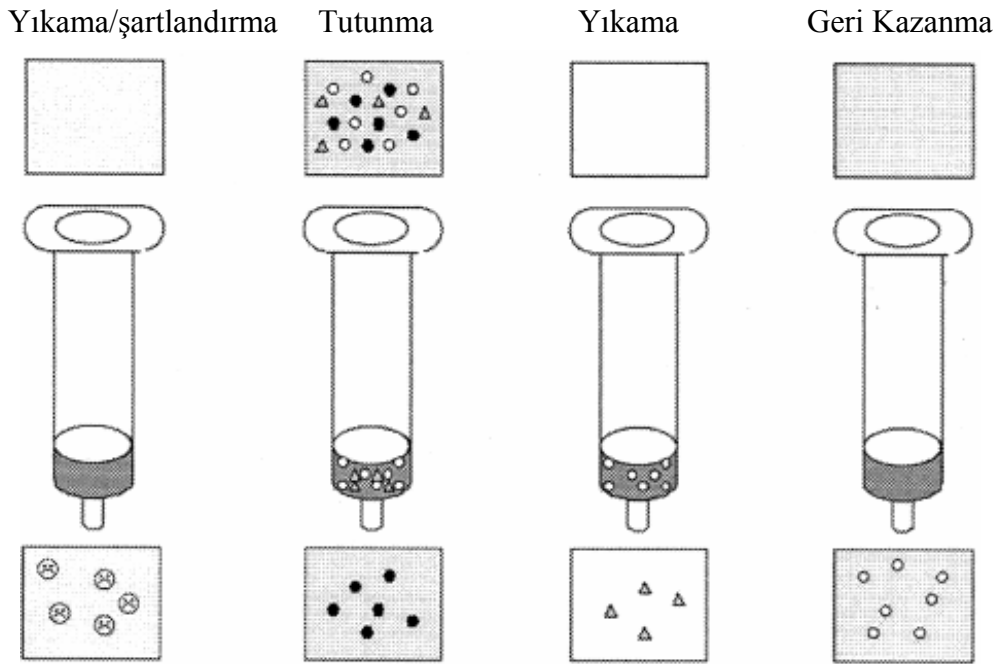
2.2.1 Temel prensipler

Katı faz ekstraksiyon metodu daima birbirini takip eden adımlar içerir (Şekil 2.1). Birincisi katı sorbent uygun bir çözücü kullanılarak şartlandırılır. Bu adım, hazırlanmış malzemenin ıslanması ve fonksiyonel grupların solvatasyonu için çok önemlidir. Bu sayede sorbent veya hazırlanmış malzemede bulunan olabilecek safsızlıklar uzaklaştırılır. Ayrıca bu adım kolonda bulunan havanın uzaklaşmasını ve çözücü ile boş hacminin doldurulmasını sağlar. Şartlandırılmış çözücünün yapısı katı sorbentin yapısına bağlıdır. Tipik olarak ters faz sorbenti için (oktadesil bağlı silika-C₁₈) sıklıkla kullanılan metanolü takiben su veya sulu tamponun pH ile iyonik gücü örneğinkine benzer. Bu adımların arasının kuru kalmamasına dikkat edilmelidir, çünkü tayini yapılacak element çok düşük bir verimle kazanıldığı gibi verim elde edilemeyebilir. Bu yüzden, eğer sorbent birkaç dakikadan daha fazla süre kuru kalırsa yeniden şartlandırılmalıdır.

İkinci adım, örneğin katı sorbent ile muamele edilmesidir. Kullanılan sisteme bağlı olarak hacim 1 mL ile 1 L aralığında olabilir. Örnek çözelti, pompalanarak, vakumla çekilerek veya otomatik bir sistemle kolona uygulanabilir. Sorbentten örneğin akışı analizi yapılacak eser elementin etkin geri

kazanılmasına yetecek kadar düşük ve aynı zamanda duraklamasına izin vermeyecek kadar hızlı olmalıdır. Bu adım boyunca element sorbente tutunabilmeli, matris bileşenleri katı sorbentten geri kazanılabilmeli ve örneğin saflaştırılması da yapılabilmelidir. Seçimli olarak da yapılabilen üçüncü adım düşük elüsyon gücüne sahip uygun bir çözücü ile sorbentin yıkanması ve bu sayede de tayini yapılacak element yer değiştirmeksizin katı sorbentten geri alınan matris bileşenlerinin uzaklaştırılmasıdır. Kurutma adımı da denilen bu adım katı sorbentten suyun çok küçük miktarını sulu matristen uzaklaştırmak için tavsiye edilir. Kimi durumlarda suyun varlığı ortamdan mutlaka uzaklaştırılmalıdır çünkü bu analize engel olabilir.

Dördüncü adım ise geri kazanılan matris bileşenlerini uzaklaştırmaksızın uygun çözücü ile tayin edilecek elementin geri kazanılmasını içerir. Analitin kantitatif geri kazanılmasını düşük seyreltmeyle elde edebilmek için çözücü hacmi ayarlanmalıdır. Çözücü hacmi iki fraksiyon olarak verilebildiği gibi katı sorbent çözücüye batırılarak da geri kazanmaya izin verilmelidir.



Şekil 2.1 Katı faz ekstraksiyonunun işlem adımları (Camel, 2003)

2.2.1.1 Sorbent üzerindeki eser elementlerin tutunması

Katı sorbent üzerindeki eser elementlerin adsorpsiyonu önzenginleştirme için gerekmektedir. Tutunma mekanizması, basit adsorpsiyon, çelatlama veya iyon değişimi şeklinde olup sorbentin

yapısına bağılı olarak değişir. Ayrıca, eser elementler için iyon paylaşımlı katı faz ekstraksiyonu da kullanılabilir.

Adsorpsiyon: Eser elementler katı faz üzerine genelde Van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşimlerle adsorplanırlar. Hidrofobik etkileşimler katı sorbentin ters fazı apolar olduğunda oluşur. Bu etkileşimler söz konusu olduğunda en yaygın olarak kullanılan sorbent oktadesil bağılı silikadır (C_{18} -silika). Geri kazanma genelde metanol veya asetonitril gibi organik çözücülerle yapılır. Bu gibi etkileşimler genellikle on-line sistemlerinde tercih edilir, çünkü bu tip çözücüler yeterince kuvvetli olduğu için hızlı bir şekilde de bozunabilir. Ancak, çoğu eser element türleri de iyonik olduğu için kimi sorbentlere bu tip tutunma olmaz.

Çelatlama: Bazı fonksiyonel grupların atomları eser elementleri çelatlama kapasitesine sahiptir. Bu atomlar azot (azot içeren gruplar amin, azo, amid, nitril), oksijen (oksijen içeren gruplar karboksilik, hidroksil, fenolik, eter, karbonil, fosforil) ve kükürttür (kükürt içeren gruplar tiyol, tiyokarbamet, tiyoeter). Bu atomları içeren fonksiyonel grupların yapısı eser elementin ilgi gösterdiği ligandın seçiciliğine bağılıdır. Pratikte, inorganik katyonlar 3 gruba ayrılır:

Grup I-sert katyonlar: elektrostatik etkileşimlerle tercihli olarak reaksiyona girebilirler (hidrat suyu moleküllerinin oryantasyonunda değişime sebep olan entropiyi arttırabilir); Bu grup, alkali ve toprak alkali metallerini içerir (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+}) ve sadece bu metaller oksijen gibi sert ligandlarla zayıf, küre dışı kompleksler yaparlar.

Grup II-ara katyonlar: bu katyonlar sert ile yumuşak katyonların arasında özellik gösterirler. Bu grup Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Mn^{2+} yı içerir. Bu orta sertliğe sahip katyonlar hem sert hem de yumuşak ligandlara ilgi gösterirler.

Grup III- Yumuşak katyonlar: bu katyonlar kovalent bağ yapmaya eğilim gösterirler. Cd^{2+} ve Hg^{2+} biraz sert biraz yumuşak özelliğe sahip azotu ve yumuşak bir baz olan kükürtü tercih ederler.

Yumuşak metaller için, donör atom ilgisi $O \langle N \langle S$ sırasındadır. Ters sıra sert katyonlar için söylenebilir. İki dişli ligandlarla bağ yapan yumuşak metallerin ilgisi donör atomun toplam yumuşaklığı ile artar. Bu sıra da $(O,O) \langle (O,N) \langle (N,N) \langle (N,S)$ şeklindedir. Sert metaller için bu sıranın tersi geçerlidir. Genelde, oksijen merkezi için özellikle Grup I ve Grup II'yi içeren metaller yarışırken, azot ve kükürt için Grup II ve Grup III'ü içeren metaller yarışır. Grup I ve Grup III metalleri arasındaki rekabet ise çok zayıftır. Çelatlama ajanları eser elementlerin çelatlanması için örneğe doğrudan eklendiği gibi, daha sonra bu çelatlar uygun bir sorbente de tutturulabilir.

Alternatif olarak da sorbent içine fonksiyonel çelatlayıcı gruplar da eklenebilir.

Bu amaçlara uygun olarak sorbentler üç şekilde geliştirilebilir: birincisi, bazı gruplar içeren yeni sorbentlerin sentezi (yeni sorbent) ikincisi varolan sorbentler üzerine bazı grupların kimyasal olarak bağlanması (fonksiyonlaştırılmış sorbent) ve üçüncüsü de çelatlayıcı ligandları içeren çözeltiye katı sorbentin emdirilmesiyle sorbent üzerine grupların fiziksel bağlanması (emdirme, kaplama veya yüklenmiş sorbentler) olarak sayılabilir. Üçüncü grubun tek dezavantajı analitik uygulamalar sırasında emdirilen sorbentin ömrü azalacağı için katı sorbentten çelatlayıcı grubun ayrılmasıdır. Çeşitli katı matrisin üzerine sabitlenen farklı ligandlar eser elementlerin metal iyonlarının önzenginleştirme, ayırma ve tayini için başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Camel, 2003). Hidrofobik grup içeren çelatlayıcı ajanlar hidrofobik sorbentler üzerine tutunurlar (C₁₈-silika gibi). Metal iyonlarının liganda bağlanması aşağıdaki özelliklere bağlıdır:

I metalin yapısı, yükü, metal iyonunun boyutu,

II ligandda bulunan donör atomun yapısı

III uygun tampon çözelti ve metalin bağlanacağı aktif donör atom ve grup,

IV katı desteğin yapısıdır (polimerler için çapraz bağlanma derecesi).

Kimi durumlarda çelatlanmış sorbentlerin çelatlayıcı grupları ile metal arasındaki oluşum sabiti belirlenebilir ancak bu değer reaksiyon ortamında bulunan katı sorbentin etkisinden dolayı değişebilir ve böylece homojen ortamda gözlenenden farklı bir stokiyometri ile kompleks oluşumu gözlenebilir.

İyon paylaşımı: Apolar sorbent kullanıldığı zaman iyon paylaşım maddesi sorbente eklenebilir. Kimi iyon paylaşım maddeleri hem apolar kısım (örneğin uzun alifatik hidrokarbon zinciri) hem de polar kısım (asit veya baz) içerebilir. Tipik iyon paylaşım maddeler kuarter amonyum tuzu ve sodyumdodesilsülfat'dır. Apolar kısmı, ters faz apolar sorbent ile etkileşirken, matriste bulunan iyonik türlerle de polar kısımlar iyon paylaşımı yaparlar.

İyon değişimi: İyon değiştirici sorbentler genellikle katyonik veya anyonik fonksiyonel gruplar içerebilirler. Kuvvetli merkezler daima herhangi bir pH'da iyon değişim merkezleri gibi davranırken, zayıf merkezler de pka'dan daha büyük veya küçük belli pH değerlerinde iyon değişim merkezlerini kullanabilirler.

Kuvvetli merkez olarak sulfonik asit grupları (katyon değişim) ve kuarter aminler (anyon değişim);

zayıf merkezler olarak da karboksilli asit grupları (katyon değişim) veya primer, sekonder ve tersiyer aminler (anyon değişim) sayılabilir. Bu gruplar silikajel veya polimere (genelde stiren-divinilbenzen kopolimer) kimyasal olarak bağlanır ve sonrasında geniş pH aralığında çalışmaya izin verirler.

İyon-değişimi, reçinenin kapasitesi ile fonksiyonel aktif grubun etkin sayısından hesaplanır. Teorik değer, malzemenin yapısına ve reçinenin formuna bağlıdır. Ancak kolonun çalışması sırasında kapasitesi genelde teorik olandan daha düşüktür. Çünkü akış hızı, sıcaklık, partikül boyutu ve çözelti konsantrasyonu gibi birkaç deneysel faktör söz konusudur.

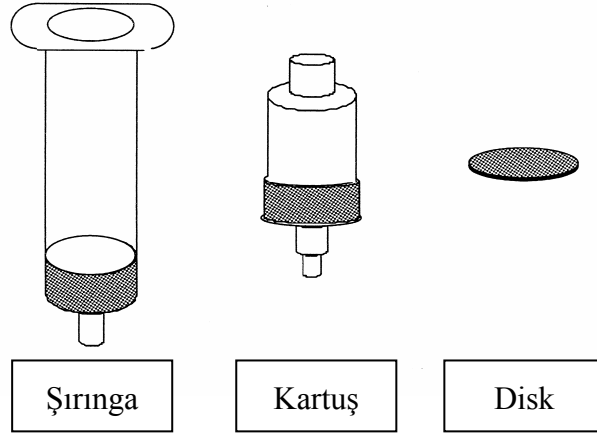
İyon değiştiriciler üzerine tutunma, reçine üzerindeki iyonun dağılma oranına, değişim kinetiğine ve diğer rekabet eden iyonların varlığına bağlıdır. İyon değiştiriciler hidrate olmuş iyonları, yüklenmiş kompleksleri ve kompleksleşmiş iyonları geri vermesine rağmen, seçiciliğin düşük olması ve istenmeyen ana iyonları da tutmasından dolayı, eser elementlerinin deriştirilmesi için oldukça sınırlı kullanıma sahiptir.

2.2.1.2 Sorbentten eser elementlerin geri kazanılması

Geri kazanma adımı çözücünün tipine bağlı olarak doğru bir şekilde seçilerek ve sorbentle etkileşimi bozmaktan ziyade çözücünün elemente daha kuvvetle ilgi göstermesini gerektirmektedir (Şekil 2.1). Burada eser metalle hızlı bir şekilde kompleks oluşturan çelatlayıcı madde de çözücü içermelidir. Geri kazanma asit kullanılarak yapılmalı, metal ile çelatlayıcı madde arasındaki kompleksi bozabilmeli ve serbest eser elementle yer değiştirebilmelidir. Benzer olarak eğer tutunma iyon değişiminden dolayısıyla, pH'a bağımlı ise, asidik pH'larda geri kazanma yapabilmelidir.

2.2.2 İşlem

Sorbentler farklı formatlarda hazırlanabilir. Doldurulmuş mikrokolonlar, kartuşlar, şırınga ve disk gibi atılabilir sorbentler Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Çeşitli örneklerden eser elementlerin ekstraksiyonu için mikrokolonlar çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikrokolonların avantajı arzu edilen sorbentle kolonun hazırlanmasını sağlamak, ticari atılabilir malzemeler kullanılarak daha geniş bir uygulama seçimi sunmak ve ek olarak kolonun büyüklüğünü örnek hacmine uyarlamak şeklinde sayılabilir. Ayrıca, daha büyük hacimlerin kullanımına izin verir ve düşük konsantrasyonlarda metal iyonlarının ön zenginleştirilmesini sağlar.



Şekil 2.2 Atılabilir sorbent tutucular

Ancak kimi kolonlar yeniden kullanılabilirler ama kirlilikten sakınılmalıdır. Ek olarak dar iç yarı çaplı kolonların limiti, çözeltinin akış hızını dakikada 1 ile 10 mL arasında olacak şekilde çalışmasına izin vermelidir.

Son günlerde off-line tasarımlarda çok sıklıkla kullanılan kartuş ve şırıngalar genelde polipropilen veya polietilenden yapılmakta ve farklı fonksiyonel gruplara sahip malzemelerle doldurulmaktadır. Katı sorbentler 2 tane 20 µm çaplı polipropilen malzeme arasına doldurulmaktadır. Farklı, ticari olarak bulunan bu sistemler içerdiği sorbentlerin tipine göre büyük seçicilik sağlarlar. Ek olarak atılabilir olanlar mümkün kirlilikleri önlerler. Kartuşların içerdiği sorbent miktarı 100 mg ile 1 g arasında olduğu gibi daha fazla da olabilir. Şırıngalarda bu miktar aralığı ise 1 ile 25 ml boyutunda ve 50 mg ile 10 g arasındadır. Çözelti deposu toplam hacmi arttırmak için (50-100 ml) şırınganın en üstünde bulunmalıdır. Şırınga çeşitli katı faz ekstraksiyonuna uygun vakumla kullanılabilen standart bağlantı içerir.

Kartuş ve şırıngaların dezavantajı, düşük örnek işleme hızlarına sahip olduğu için partiküllerle adsorplanan bileşenleri tutamamasıdır. Bunun nedeni ise, küçük ters alana sahip olmasından kaynaklanır. Kanallar kartuşun kapasitesini azaltırken, analitin adsorplanması için üretim ve paketleme işlemlerinden kaynaklanan safsızlıkları da izole ederek analitin kirlenmesine sebep olabilirler.

Düz disklerin kullanımı kolon, kartuş ve tüplerle karşılaştırıldığı zaman tüm problemleri önlediği için avantajlıdır. Paketlenmiş malzeme genelde inert bir matris olan politetrafloroetilene (PTFE) yerleştirilir. Bu malzemenin tipik bileşeni % 90 a/a sorbent ve % 10 a/a PTFE fiberden oluşur. Diğer tip disklerin kullanımı sorbent partiküllerini tutmak için cam-fiber matrisinin kullanımını

sağlar, böylece yeterince yüksek akış hızı sağlanır. Disklerin çapları genelde 4 mm'den 90 mm'ye kadar değişir. Sıklıkla kullanılan büyüklük 47 mm'dir. Onlar filtrasyon malzemesiyle su buharlaşma aparatına bağlıdır. Mevcut girişimleri uzaklaştırmak ve ilgili elementin optimum ekstraksiyonunu sağlamak için kullanılmadan önce disk temizlenmeli ve çözücü ile şartlandırılmalıdır.

Düşük hava hacmi ve küçük partiküllerle birleştirilen yüksek yüzey alanlı kartuşlarla karşılaştırıldığı zaman analitin ayrılması için diskler tercih edilir. Diskler hem şartlandırma hem de elüsyon adımları için azalan çözelti hacmi ile avantaj sağlarlar. Ek olarak, yüksek akış hızla kullanımı ve onun yatak genişliği elementin tutunması için avantaj sağlar. Klasik diskler büyük hacimleri ile katı faz ekstraksiyonu için yapılmıştır ama özellikle biyolojik örneklerde küçük hacimli disklerin kullanımı da yeni sistemlerin gelişimine sebep olmuştur.

Kullanılan disklerin dezavantajlarından biri breakthrough (kopma) hacmini azaltmasıdır. Ek olarak diskler kartuşlardan daha düşük kapasiteye sahiptir. Ancak, diskler analit ile sorbent arasındaki etkileşim kuvvetli olduğu zaman tavsiye edilir.

2.2.3 Tekniğin avantajları

Eser elementlerin klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile tayinleri zaman alıcı ve yoğun laboratuvar çalışmasına sebep olduğu için dezavantajlıdır. Ayrıca, sıcaklık, pH ve iyonik kuvvet gibi ekstraksiyon şartlarını da yerine getirmek gerektiği için yerini katı faz ekstraksiyonuna bırakmıştır. Çünkü çözücünün tüketimini, atık fiyatlarını ve ekstraksiyon zamanını azaltır. Ayrıca yüksek geri kazanımlara ve daha yüksek zenginleştirme faktörlerine izin verir. Farklı örneklerden eser elementlerin önzenginleştirilmesi için oldukça güvenlidir. Çünkü çözeltide daha kararlı kimyasal forma sahip katı yüzey üzerinde hedeflenen türlerin sorpsiyonuna izin verir. Sonuçta katı faz ekstraksiyonu geniş olarak seçilebilen katı sorbentten dolayı sıvı-sıvı ekstraksiyonundan daha geniş bir uygulama alanı bulur.

Önzenginleştirme: Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yüksek saflıktaki çözücünün büyük hacimlerinin kullanımını gerektirir. Katı faz ekstraksiyonu ise eser elementlerin aynı anda önzenginleştirilmesi ve girişimlerin uzaklaştırılmasını sağlar. Ayrıca kirlenmeye sebep olan organik çözücülerin kullanımını azaltır. Zenginleştirme faktörü olarak 1000 ve daha yukarısı da elde edilebilir.

Türlerin korunması ve saklanması: Bu yöntemde katı fazda tutunan türlerin dayanabilmesi ön muamele görmüş türlerin basit olarak depolanmasını ve taşınmasını takip eden işlemlere izin verir.

Özellikle türlendirme çalışmalarında eser elementlerin taşınması sırasında türlerin değişmesi sebebiyle katı faz ekstraksiyonu avantaj sağlar.

Yüksek seçicilik: İlgilenilen eser elementin seçici ekstraksiyonu ve önzenginleştirilmesinde katı faz ekstraksiyonu çok işe yarar. Çünkü, yüksek konsantrasyonda bulunan demir ve çinko gibi toksik olmayan metallerin uzaklaştırılmasını sağlarken, biyolojik örneklerde yağimsı bileşiklerin metal tayinlerini engellediği bilinmektedir.

On-line olarak birleştirilmiş analiz teknikleri: Katı faz ekstraksiyonu kolayca otomatik hale getirilebilir On-line işlemlerle önzenginleştirme ve analiz adımları arasında örnek kullanımından sakınılmalıdır. Bunun nedeni ise analit kaybı ve kirlilik riskinden dolayı tekrarlılığın kötü olmasıdır. Ek olarak, kullanılan örnek hacmi yeterli olmalıdır. Ancak, kompleks örneklerde off-line katı faz ekstraksiyonunun daha esnek olması ve sorbentin tekrar tekrar analiz edilme şansı olduğu için tercih edilmelidir.

Sıvı-sıvı kromatografisi ile oluşturulan on-line sistemler genelde mikrokolon kullanımını gerektirir. Seçilen sorbent analitin hem verimliliğini arttırmalı hem de kromatografik kolonda hazırlanmış katı faz ile uyum içinde olmalıdır. İki farklı sorbent kullanıldığı zaman ön kolonda analitin tutunması, onun analitik kolonda tutunmasından daha düşüktür. Birkaç detektör on-line sistemle (UV detektör veya ICP-MS gibi) birleştirilmiştir. Tayin limiti ise 0,05 ile 50 µg/L aralığında bulunmuştur. Ek olarak Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonla birleştirilmiş katı faz ekstraksiyonu ile iyon kromatografisi de mümkündür. Akışa enjeksiyonlu katı faz Ekstraksiyonu ve sıvı kromatografisi ile birleştirilmiş ve zenginleştirme faktörü de yaklaşık 850 olarak bulunmuştur.

Fang vd., (1984, 1988) on line akışa enjeksiyonunu katyon değiştirici mikrokolon kullanarak ve tayini de alevli AAS'de on-line olarak gerçekleştirerek akışa enjeksiyonlu sorbent ekstraksiyonuyla önzenginleştirme sistemini tanımlamışlardır. Bu sistem için model olarak eser miktarda kurşun elementi seçilip elektrotermal AAS'de kullanılmıştır. Daha sonra, Cu(II), Cr(VI) ve Pb(II) tayinleri için akışa enjeksiyon aparatı takılan alevli AAS ile on-line zenginleştirme yapılmıştır. Sorbent, akışa enjeksiyon sisteminde kullanılan analitin hızlı sorpsiyonunu ve yine hızlıca desorpsiyonunu sağlamalıdır. Pratikte, C₁₈-silika çok sıklıkla kullanılır, çünkü metanol gibi organik çözücüler alevli AAS'de yüksek duyarlılık veren elüsyon çözücüleridir ve bu yüzden kompleks yapıcı maddeler eser elementin etkin tutunması için C-18 silikaya ilave edilir. Bu kompleks yapıcı maddelerin seçimi metallerle çabuk reaksiyon veren DDTTC (dietilditiyokarbamet) ve APDC (amonyum pirolidinditiyo karbamet) gibi maddelerdir. Ancak bu maddeler diğer maddelere göre düşük seçiciliğe sahiptir. Örneğin 1,10-fenantrolin, PAR (4-(2-piridilazo)rezorsin), TAN (1-(2-tiyazolazo)-2-naftol) veya

PADMAP (2-(2-piridilazo)-5-dimetilaminofenol), DDTP (O,O-dietilditiyofosfat), NN (1-nitroso-2-naftol) gibi maddeler daha seçici özelliğe sahiptir.

Akışa enjeksiyon önzenginleştirilmesinde C₁₈ kolon çok sıklıkla katı destek olarak kullanılmasına rağmen, literatürde diğer katı destekler de geniş kullanım alanı bulmaktadır. Örneğin fonksiyonlu grup içeren silika, alümina, aktif karbon, PUF (poliüretan köpük) veya PTFE (politetraflorotilen) hortumlar gibi. Bu amaca yönelik özellikle reaktörler geliştirilmiştir. Bu reaktör tipi PTFE'den yapılan uygun düğümlü uzun özel hortumlar içerir. Eser element türleri SEM cihazı ile takip edildiği zaman türlerin tüplerin iç çeperlerine adsorplandığı gözlenmiştir. Bu reaktör mikrokolonlardan daha fazla örnek yükleme hacmine sahiptir. Ek olarak iç çeperler eser elementlerin adsorpsiyonu için hidrofobik bir ligandla kaplanabilir, ancak zenginleştirme faktörleri mikrokolonlarla karşılaştırınca daha düşüktür. Bunun sebebi ise eser elementlerin mikrokolonlarda daha düşük konsantrasyondaki tayinler için tercih edilmesidir.

Yaklaşık 20 sene önce ICP-AES ile uyumlu akışa enjeksiyon on-line önzenginleştirme tekniği ortaya çıkmıştır. O dönemden beri ZrO₂ veya fonksiyonel grup içeren silikajel gibi farklı sorbentler bu amaç için kullanılmıştır.

Spektrofotometre ile birleştirilmiş on-line sistemler pahalı olmaması ve çok yaygın kullanılması avantajına sahiptir. Ek olarak seçici olmayan madde seçimiyle çoklu metal tayinleri mümkün olmaktadır. Akışa enjeksiyon analizleri ile birleştirilen spektrofotometreler ile çalışmak çok pratiktir. Bu sistemlerdeki, katı sorbent hem ticari olarak alınabilir hem de sıradan akış hücreleriyle yapılabilir. Bu tip sistemlerde adsorplanan analit periyodik olarak asit veya kompleks yapıcı bir çözelti ile geri kazanılabilir ya da atılabilir.

2.2.4 Adım adım metot geliştirme

Katı faz ekstraksiyonunun gelişimi iki adımlı işlem olarak düşünülmelidir. İlki uygulama için en uygun sorbentin seçilmesi, ikincisi de optimizasyonu etkileyen parametreleri incelemektir. Analizler önce eser element eklenmiş sentetik çözeltiler kullanılarak; daha sonra serifikalı referans maddeler ile veya eser element eklenmiş gerçek örneklerle yapılmalıdır. Çünkü matris bileşenleri (ligand ve diğer iyonlar gibi) sorbent üzerindeki eser element adsorpsiyonunu değiştirebilir ve hedeflenen geri kazanımı azaltabilir.

2.2.4.1 Katı sorbentin seçimi

Katı sorbentler hidrofobik veya polar olabilir. Genelde bu tarz sorbentler ters faz sorbenti olarak

bilinir ve hazırlanmış malzeme örnekten daha hidrofobik olmalıdır. Ancak bu yapıları ile sulu örneklerde kullanılabilirler. Yani, normal faz sorbentleri örnekten daha polar malzemeleri işaret ederler ve genelde hedeflenen bileşiği içeren örnek organik çözücü olduğu zaman kullanılır. Hidrofobik destekler kullanıldığı zaman iyonik metal türlerinin tutunması ile hidrofobik komplekslerin oluşumu söz konusu olur. Bu, örneğe uygun maddenin eklenmesiyle veya hidrofobik katı sorbent üzerinde maddenin sabitlenmesi ile elde edilir. Örneğe eklenen element analizinden önce türlendirilmeli ya da kararsız metal türleri sabitlenmelidir. Sorbentin yapısı, özellikle metalik türlerin etkin adsorpsiyonunda temel öneme sahiptir. Sorbentin seçimi katı faz ekstraksiyon metodunun geliştirilmesinde çok önemlidir. Pratikte katı sorbent için temel gereksinimler aşağıdaki gibidir:

I bütün pH aralıklarında birçok eser elementin ekstraksiyonu mümkün olmalı;

II hızlı ve kantitatif sorpsiyon ve elüsyon yapabilmeli;

III yüksek kapasiteye sahip olmalı;

IV yeniden kullanılabilirmeli;

V kolay elde edilebilir olmalıdır.

Ayrıca hızlı reaksiyon vermesi de tercih edilir. Hazırlanan sorbent yeterince hızlı ekstraksiyon yapabilmesi kadar yüksek yükleme kapasitesi de sağlamalıdır. Örneğin hidrofilik makro gözenekli polimerler, selüloz veya fiber malzemelere dayanan sorbentler çok iyi kinetik özellik sağlarlar. Uygun sorbentlerin geniş çeşitliliği seçicilikte katı faz ekstraksiyonunun gücünü göstermektedir.

Sorbentler organik tabanlı (doğal polimerler kadar sentetik polimerler) ve inorganik tabanlı (silikajel, SiO_2 ; alümina, Al_2O_3 ; magnezya, MgO ve diğer oksit türleri) olmak üzere ikiye ayrılırlar. Katı sorbentin yüzeyi üzerindeki organik bileşiklerin sabitlenmesi yüksek seçicilikteki metal ekstraksiyonları için hedeflenen fonksiyonel gruplarla yüzeyin değiştirilmesi amacıyla yapılır. Belli metal iyonlarına seçicilik gösteren yüzeyi değiştirilmiş katı fazlar birkaç iyi bilinen faktöre katkıda bulunurlar. Bunlar sorbenti modifiye etmekte kullanılan organik bileşiklerin boyutu, yüklenmiş yüzey gruplarının aktivitesi ve etkileşime girilen fonksiyonel grubun tipidir. Ancak analizi engelleyen iyonların varlığında eser elementin veya eser elementin tek başına sorbentle bağ yapması farklıdır çünkü iyonlar varlığında eser element ile analizi engelleyen iyonların rekabeti söz konusudur. Kimi uygulamalarda iki sorbent birleşimi tavsiye edilir. Örnek olarak eser ve ana elementlerin tayinine olanak veren birbirini takip eden iki çelatlayıcı reçineyle su örnekleri analiz

edilebilir.

2.2.4.1.1 İnorganik bazlı sorbentler

Genelde bu tarz sorbentler silikajelden yapılmıştır. Silikajele dayanan sorbentler kimi şartlarda mekanik, ısısal ve kimyasal dayanıklılığından dolayı avantajlıdır. Genelde verilen metal iyonlarına yüksek seçicilik gösterir. Ancak, bütün silika bazlı sorbentler farklı kimyasal çevreye maruz kalırlar. Burada, kalan yüzey silanol gruplarının varlığı ve dar pH aralığı dezavantajlarıdır.

Silikajel çok başarılı bir adsorplama maddesidir; kesinlikle şişme yapmaz, mekanik dayanıklılığı iyidir ve ısı muamelesine tabi tutulabilir. Ek olarak çelatlayıcı maddeler silikajele kolayca yüklenir veya desteğe kimyasal olarak bağlanır ve yüksek dayanıklılık gösterir.

Silikajelin yüzeyi zayıf iyon değiştirici olarak bilinen düşük etkileşimli iyonik türlerle bağlanıp ekstrakte edilebilen Si-OH bağıyla karakterize edilebilir. Sorpsiyon kapasitesi pH 7,5 ile 8 üzerindeki pH'larda kantitatif adsorpsiyon ile örnek pH'sına bağlıdır. Çünkü asidik şartlarda Si-OH grupları protonlanır ve silikajelin iyon değiştirici kapasitesi çok düşer, hatta 0 pH'ların altına dahi iner. Ek olarak bu sorbent çok düşük seçiciliğe sahiptir, bazik pH'larda da hidroliz olma riski vardır.

Sonuçta silikajel yüzeyinin değiştirilmesi büyük seçicilik sağlayan katı sorbent elde etmek için önemlidir. Spesifik organik bileşiklerle yüzeyin yüklenmesi için iki yaklaşım vardır. Birincisi kimyasal immobilizasyon (sabitleme) ikincisi ise fiziksel adsorpsiyondur. Birinci yaklaşımda organik bileşik (fonksiyonlaştırılmış sorbent) ve silikajelin yüzey grupları arasında oluşan kimyasal bağdır. İkinci yaklaşımda ise organik bileşikler silikajel yüzeyinin silanol gruplarına doğrudan adsorplanır ya da adsorban ile organik bileşik adsorbana batırılarak emdirilir. Emdirme maddeleri iyon değiştiriciler veya çelatlayıcı bileşikler olabilir. Bu bileşikler eser elementlerin tutunma kapasitesini ve seçiciliğini artırır. Sorbentin dayanıklılığını artırmak için silikajel üzerinde çelatlayıcı fonksiyonel gruplar kimyasal olarak bağlanarak da elde edilebilir. Bağlanmış çelatlayıcı grupların dikkatli seçimi ile sorbentler türlendirme çalışmalarında da kullanılabilir. Örneğin, ditizonun çeşitli eser elementlerle reaksiyon verdiği bilinmesine rağmen silikajelin ditizon ile fonksiyonlaştırılması Hg(II) için seçicidir (Mahmoud vd., 2000).

Silikajel yüzeyi üzerindeki fonksiyonel gruplar kimyasal bağlanmasına rağmen silikajelin serbest silanol grupları serbest halde bulunmaktadır. Bu uçta bulunan hidroksil grupları eser elementlerin pka'larının üzerindeki pH'larda (iyonlaşmış form) çökme yapabilirler. Bu da istenmeyen bir durumdur.

Çok çeşitli bağlı fazlar kullanılmasına rağmen oktadesil bağlı silikajel popüler bir faz olarak kullanılmaktadır. Özellikle organik metal bileşikler sorbent üzerine mümkün hidrofobik etkileşimlerden dolayı tutunabildiği gibi C₁₈-silikanın sahip olduğu silanol gruplarının varlığı ile de tutunabilir. Ancak pratikte C₁₈ silikanın hidrofobik karakteri eser element türlerinin sıklıkla polar ve iyonik olması sebebiyle tutunmasına uygun değildir. C₁₈ silika üzerine tutunma, örneğe ligand maddesinin eklenmesiyle arttırılabilir. Ligandın hidrofobik kısmı C₁₈ ile hidrofobik etkileşim yaparken eser elementle de fonksiyonel grubuyla çelat yapar. Bu maddeler arasında 8-hidroksikinolin, APDC veya 1,10-fenantrolin sayılabilir.

Alternatif yaklaşımda, sabitlenmiş madde içeren C₁₈-silika ile örnek kompleks oluşturmaktadır. Eser elementlerin önzenginleştirilmesinde geniş uygulamalara rağmen bağlı silika fazların (hem C₁₈ silika hem de fonksiyonlaştırılmış silikajel) sınırlı pH aralığından dolayı dezavantajlıdır. Asidik (2 ve 4'ün altında) ve bazik (8'in üzerinde) alanda hidrolizler oluşabilir. Bu da eser element ve sorbent arasında etkileşimlerin değişimine sebep olabilir.

2.2.4.1.2 Organik bazlı sorbentler

Organik bazlı sorbentler polimerik ve polimerik olmayan sorbentler olarak ikiye ayrılır. Polimerik sorbentler eser element önzenginleştirmesinde geniş pH aralığı sunduğu için silikaya göre avantajlı olmasına rağmen kullanılmadan önceki yıkama adımının çok zaman alıcı olması sebebiyle karımıza dezavantaj olarak çıkmaktadır. Polimerik fazlar üzerine çok geniş çalışmalar literatürde bulunmaktadır (Kantipuly vd.,1990, Huck ve Bonn, 2000). Masque vd. (1998) doğal sularda polar organik mikrokirliliklerin katı faz ekstraksiyonda kullanılan sorbentleri geniş olarak gözden geçirmiştir.

2.2.5 Sorpsiyonu etkileyen parametreler

Birinci adım olan olan yıkama eser ve özellikle ultra eser elementlerin tayini için tavsiye edilmektedir. Çünkü eser düzeyde Zn, Cu ve Fe içeren blank ekstraktlarına C₁₈ silikadan kirlilik olarak gelebilir. İkinci olarak çözücü şartlandırılması gelir. Bazı sorbentler bu adım olmaksızın kullanılamaz. Bu adım sorbent yatağında kalan kirlilikleri ve havayı uzaklaştırmak için yapılır. Ek olarak bazı durumlarda bu adım analitin başarılı olarak tutunması için çok önemlidir. Şartlandırma için kullanılan çözücünün yapısı fonksiyonel grupların ıslanması için katı sorbentin yapısına uygun olmalıdır. Örneğin C₁₈-silika gibi hidrofobik bir destek için yeterince polar organik bir çözücü olan metanol kullanılmalıdır. Örneğe benzemesi için sorbent daha sonra çözücü ile şartlandırılmalıdır.

2.2.5.1 Yükleme parametreleri

Yükleme parametreleri için ilk etken örnek hacmidir. Katı faz ekstraksiyonunda breakthrough hacmini kontrol etmek için önemli bir parametredir. Breakthrough hacmi aynı sorbent üzerinde analitin kromatografik tutunmasıyla bağlantılıdır ve hem sorbent hem de eser elementin yapısına bağlıdır. Bu hacim deneysel olarak yapılabilir ve birkaç metotla kestirilebilir. Örneğin yapısı açıklanmalıdır. Çünkü ligandların varlığı breakthrough hacmini oldukça azaltırlar.

Sorbent üzerinde eser elementlerin etkin tutunması için örnek pH'sı çok önemlidir. Onun etkisi kullanılan sorbentin yapısına bağlıdır. Bu parametrelerin dikkatli optimize edilmesi eser elementlerin yeterli kantitatif tutunması için çok önemlidir. Özellikle iyon değiştiricilerde örnek pH'sın doğru ayarlanması ile iyi bir önzenginleştirme sağlanır.

Bir başka parametre olan örnek matrisindeki ligandların varlığı, eser element tutunmasını etkileyebilir. Burada eğer metaller örnekte kuvvetli kompleksler halinde bulunuyorsa onlar sorbent üzerindeki serbest metalin tutunmamasıyla sonuçlanan disosiasyon yapabilirler. Gerçek örneklerde doğal organik maddeler varlığında eser elementler kompleks yapabilir ama bazı durumlarda ligandların varlığı seçiciliği arttırmak için değerli bir araç olabilir. Kompleks yapmak için eklenen ligand dikkatle seçilmelidir, özellikle sorbent üzerine tutunmamasına dikkat edilmelidir.

Sonuçta, örneğin iyonik gücü etkili katı faz ekstraksiyonun kontrolü için önemli bir parametredir. Çünkü eser elementlerin tutunmasını etkileyebilir ve verilen sorbent için breakthrough hacminin değerini etkiler.

2.2.5.2 Elüsyon parametreleri

Elüsyon parametreleri incelendiği zaman, elüsyon çözücünün yapısı birincil öneme sahiptir ve üç kritere sahip olmalıdır. Verimlilik, seçicilik ve uyumluluk. Ek olarak önzenginleştirme faktörünü sağlayabilmek için çözücünün çok küçük hacminde analit geri kazanılmalıdır. Eluent organik bir çözücü olabileceği gibi (ters faz sorbentleri kullanıldığı zaman asit) genellikle iyon değiştiriciler veya kompleks yapıcı maddeler de olabilir.

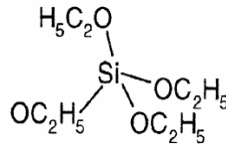
İlk olarak elüsyon çözücüsü, tutunmuş hedeflenen türlerin verimli bir şekilde geri kazanımını sağlamalıdır. Elüsyon çözücüsünün sonraki özelliği seçici olmasıdır. Düşük veya orta şiddette bir çözücü kullanarak daha az tutunmuş analitler daha kuvvetle tutunmuş bileşikler halinde geri kazanılabilir. Burada eğer ilgilenilen element için sorbent üzerinde kalan daha fazla element varsa çözücüsü ve diğer bir elüsyon adımı ile kantitatif geri kazanım sağlayacaktır. Bu yolla girişim

yapan analitler ilk elüsyon adımı boyunca uzaklaştırılacaktır (yani yıkama adımı). Aksine eğer ilgilenilen bileşikler sorbent üzerinde daha az tutunursa düşük veya orta şiddetteki elüsyon çözücüsü ile seçici bir geri kazanım sağlanabilir. Çünkü girişim yapan bileşikler katı destek üzerindeki güçlü etkileşimlerden dolayı sorbentte kalabilir. Sonuçta elüsyon çözücüsü analiz tekniği ile uyumlu olmalı ve özellikle alevli ve elektrotermal AAS tekniği kullanıldığı zaman HNO_3 diğer asitlere göre (H_2SO_4 , HCl) daha çok tercih edilmelidir. Çünkü nitrat iyonu daha kabul edilebilir matristir.

Katı sorbentlerin üzerinde eser elementlerin tutunması pH'a bağlı olduğu için dikkatli elüsyon çözücüsü seçimi ile katı faz ekstraksiyonunun seçiciliği artırılır.

2.3 Silikajelin Yapısı ve Özellikleri

Silika düzgün dört yüzlü olarak dizilmiş bağlı SiO_4 içeren silisilik asidin polimeridir ve SiO_4 stokiyometrisine sahiptir. Silikajel gözeneklidir (silikanın granül formundadır) ve sodyum silikattan sentetik olarak üretilir veya silikon tetraklorür ile yer değiştirilmiş klorsilan / ortosilikat çözeltisidir. Silikajelin sodyum silikat çözeltisinden sentezlenmiş hali literatürde verilmiştir. Literatürde katalizör olarak NH_3 kullanılarak tetraetoksisilandan (Şekil 2.3) küresel silika partiküllerinin sentezi verilmiştir (Jal vd., 2004).



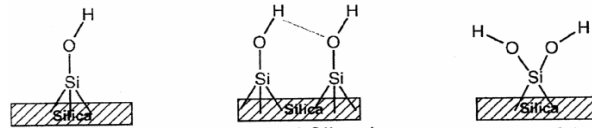
Şekil 2.3 Tetraetoksisilan

Silika sentezlerinde sol-jel yöntemi kullanılmaktadır. Sol-jel işlemlerinde asit veya baz varlığında sodyum silikat veya alkoksisisilanın hidrolizi ile $\text{Si}(\text{OH})_4$ oluşur ve kontrollü kondenzasyonla sonuçlanır. Hidroliz ve kondenzasyon aynı anda devam eden işlemlerdir. Asidik şartlarda hidroliz kondenzasyondan daha hızlıdır ve merkez silisyum atomunun çevresinde bağlı siloksanların sayısının artışıyla zayıf dallanmış polimerik ağ oluşturur. Bazik şartlarda kondenzasyon hidrolize göre daha hızlanır ve daha fazla siloksan bağı oluşur. Burada, yüksek dallanmış ağ, halka yapısı ile oluşur. Çünkü polimerik ağ giriş hacmine doğru genişler, sol jele doğru kalınlaşır. Peptitleşme ve çöktürme metotları ayrıca silisilik asit çözeltisinden silika sentezleri için kullanılmaktadır. Çöktürme reaksiyonlarında silika hazırlama koşulları jel oluşumunu önler ve çökelmeye başlar. Alev sentezleme metotları silika partiküllerinin buhar faz sentezi için kullanılmaktadır.

Herbir küçük silikajel granülünün internal yapısı inter bağı mikroskobik gözeneklerinin geniş ağının birleşimidir. Böylece fiziksel adsorpsiyon ve kapiler kondenzasyonla nem tutulur ve bu nem hareket eder.

Büyük yüzey alanlı aktif silika yüzeyi adsorpsiyon ve iyon değişiminde büyük öneme sahiptir. Silika yüzeyinin şekli temel olarak bilinmemesine rağmen bu özellikleri çok çalışılmıştır (Jal vd., 2004). Silika veya modifiye edilmiş silikanın dış yüzeyinin direk ölçümünü içeren tek metot atomik kuvvet mikroskopudur (AFM). AFM ölçümü özel bir proba yüzeyin taranmasına dayanır. Yüzeyde oksijen atomlarıyla siloksan gruplarının ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$) veya silanol gruplarının ($\equiv \text{Si}-\text{OH}$) birkaç oluşumu söz konusudur.

Silanol grupları serbest silanol grupları olarak izole edilebilir, yüzey silisyum atomları geniş hacimli yapısı içinde üç bağ yapar ve dördüncü OH grubu serbest haldedir. İkinci türü vicinal veya köprülenmiş silanol grubuyken (yani iki izole edilmiş silanol grubu iki farklı silisyum atomuna bağlanmış ve H bağlarıyla köprülenmiş), silanollerin üçüncü tipi de geminal silanol olarak bilinir ve o da silisyum atomuna iki hidroksil grubunun bağlanmasını içerir (Şekil 2.4) (Jal vd., 2004).



Şekil 2.4 Silanol tipleri

Yüzey karakterizasyonunda kullanılan çeşitli spektroskopik yöntemler silika yüzeyleri üzerinde geminal hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir.

^1H -NMR'in kullanımı ile izole vicinal ve geminal silanollerin ayrılmasının mümkün olmadığı gösterilmiştir, ancak ^{29}Si NMR spektrumu ile bu silanoller ayrılabilmiştir.

IR spektroskopisi ile silika partikülleri üzerindeki yüzeye bağlı grupların nicel tayini, özellikle izole silanoller için, CCl_4 'de silika tozunun süspansiyonunun kullanılmasıyla elde edilmiştir.

$400-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde IR'de adsorbe su ile gerçek yüzey silanolleri arasındaki farklılandırmayı yapmak zordur. Kiselev tarafından 1936'daki silika yüzey üzerindeki silanol gruplarının keşfinden beri teorik hesaplamalara dayanan fiziksel ve kimyasal metotlar silanol gruplarının sayısını belirlemek için geliştirilmiştir (Jal vd., 2004).

Silanol grupları zayıf asidik ve 423 K (150°C)'deki aktivasyonundan sonra silikajel yüzeyi

üzerindeki silanol konsantrasyonu silikanın tipine bağlı olarak 4,5-8,0 gruplar/nm² olarak bulunmuştur. Son yıllarda gözenekli silika yüzeyi üzerindeki kabul edilebilir OH grubu, silanol grup başına 20,4 ile 21,7 A⁰ ortalama yüzey alanı ile 4-5 OH gruplar/nm²'dir. Ancak silanolün bölgesel yoğunluğu yerinden yerine değişir ve sıcaklığın fonksiyonu olarak silanol grup sayısı da değişir. Fiziksel olarak absorplanan su molekülleri silika örneğinin 440 K (167 °C)'e kadar ısıtılmasıyla uzaklaştırılabilir. Bu sıcaklığın üzerinde yüzey silanol grupları serbestleşen su moleküllerinin tekrar yoğunlaşmaya başlamasına ve 673 K (400 °C)'de silanol gruplarının hemen hemen yarısının uzaklaşmasına sebep olur. 1023 K (750 °C)'de sadece izole silanoller silika yüzeyinde kalır.

Termogravimetrik analiz silanol sayısının kestirilmesinde çok geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Üç temel parametre silika yüzeyinin fiziksel karakterizasyonu için yeterlidir. Bu parametreler aşağıdaki gibidir:

1. spesifik yüzey alanı (m² g⁻¹)
2. spesifik gözenek hacmi (gözenek çapının dağılımı veya gözenek alanı)
3. partikül büyüklüğü

Silikajelin spesifik yüzey alanının tam olarak bilinmesi reaktif yüzey türlerinin konsantrasyonunu açıklamak için önemlidir. Böylece silikanın sorpsiyon özelliği, partikül boyutu, yüzey alanı ve gözenekliliği açıklanabilir.

Silika yüzeyi, kromatografideki ayırma tekniklerine katkı yapan önemli bir faktördür. Yüzey geometrisi adsorpsiyon sitelerine ulaşabilirliği belirler. Temel olarak, yüzey hidroksil grupları adsorpsiyon özelliklerinden sorumludur. Silika yüzey üzerindeki alkil gruplarının belli miktarının bağlanması, ayırma mekanizmalarını etkileyen adsorban geometrisini de değiştirir. Bağlı alkil fazı silikanın boş gözeneginin iç hacmini doldurur ve beklendiği gibi silikanın orjinal por hacminin azalmasına sebep olur.

Adsorban yüzey alanı ve ortalama gözenek çapındaki sözü edilen azalma ayrıca göz önüne alınır ve por hacmi, yüzey alanı ve por çapındaki azalma, rapor edilen alkil zincir uzunluğundaki artışa sebep olur. Ustugi yüzey modifikasyonunda artışı BET metodundan elde edilen yüzey alanındaki azalma ile olduğunu göstermiştir (Jal vd., 2004).

Modifiye silika üzerindeki suyun adsorpsiyonu fonksiyonel grubuna ve sentez metoduna göre azalır. Kimyasal olarak bağlanmış alkil zincirlerinin konformasyonunun sıcaklığa, gerçek zincir uzunluğuna ve zincir pozisyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Oktıl ve desil zincirleri gibi kısa alkil

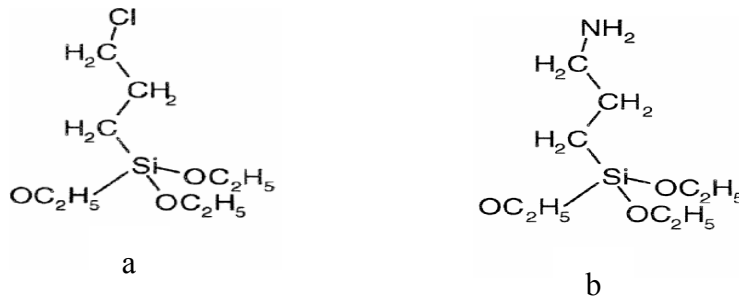
zincirler yüksek serbestlik derecesine ve azalan serbestlik derecesine göre de alkil zincir uzunluğunun artması söz konusudur.

2.3.1 3-Kloropropiltriethoksisilan yapısı ve özellikleri

Cam, alumina, silisyum ve geçiş metalleri gibi maddelerin yüzeyini değiştirmek için kullanılan polar ve apolar bileşik grubunun bir üyesidir. Bu bileşik farklı polar ve hidrofobik etkileşimlere izin verir. Hidrofobik sınıflandırma karbon sayısı 2 ile 22 arasında olan zincir uzunluğundan alkoksi veya klorsilan fonksiyonel gruba sahip alkileri gösterir. Bu bileşikle muamele edilen yüzeylerin ayrılan grupların sayesinde ıslanabilirliğinin azaltılmasında kullanıldığı gibi hareketli fazdaki seyreltmelerle muamele edilen sorbentlerin hidrofobik etkileşimlerini arttırmak için de kullanılabilir. Reaktif sınıf alkoksi veya kloro fonksiyonel silanları içerir. 3-kloropropiltrimetoksisilan bu sınıfa girer. Bu silanlar ek olarak epoksi, akril, vinil veya merkaptto gibi labil grupları da içerebilir. Bu labil gruplar elastomer veya biyopolimerik gruplar üzerine kovalentli bağlanırlar ve fonksiyonlu silan grupları böylece katı desteğe kuvvetle tutunurlar. Silika ve alumina gibi sorbentler bu polar reaktif gruplarla muamele edildiği zaman farklı hidrojen veya iyonik etkileşimler gösterirler. Bu etkileşimleri optimize etmek için pH'ı değiştirerek iyi bir ayırma sağlanır. Bu uygulamalar, biyosensör, analitik ve medikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu ara silanlayıcı maddelerin uygulamaları Jal ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan detaylı literatür çalışmasında gösterilmiştir. Bu silan maddeleri klor uç grubu içerdiği gibi amin ve tiyol de içermektedir.

3-aminopropiltriethoksisilanla (Şekil 2.5-b) [APTS] ile modifiye edilmiş silikajelin yapısal karakterizasyonu için ^{29}Si ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılmıştır (Jal vd., 2004).



Şekil 2.5 a-3-kloropropiltriethoksisilan, b-3-aminopropiltriethoksisilan

APTS modifiye silikanın ^{13}C CPMAS NMR sonuçları kuru toluende hazırlanan örneklerdeki amino gruplarının hem hidrojen bağları hem de silikajel yüzeyindeki asidik silanollerle protonlandığını göstermiştir. Protonlu yapının miktarı silika yüzeyinde var olan su miktarı ile artmıştır ve hidrotasyonun silika yüzeyinde varolan amino gruplarının kimyasal çevresini etkilediği görülmüştür.

APTS ile modifiye edilmiş silikanın hazırlanması sırasında oluşan misel kaplanmış silika (MTS) yüzeyi 3-kloropropiltrietoksisilan (Şekil 2.5-a) ile susuz toluen içinde klor modifiye silika (Cl-MTS) elde etmek için kullanılmış ve bu yüzeyi karakterize etmek için de buhar fazında hekzametildisilan (HMDZ) ile uç grubu kapatılmıştır. Ancak, trimetilsiloksan gruplarının sterik engelinden dolayı, Cl-MTS yüzeyinde kalan silanol gruplarının ucunun tam olarak kapanmadığı ve çevrelenen silanol gruplarının korumasından dolayı da şemsiye gibi davrandığı görülmüştür.

2.3.2 Modifiye edilmiş silikajel hazırlama yöntemleri

Yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirmek için silika yüzeyleri de değiştirilebilmelidir. Yüzey hem fiziksel olarak hem de kimyasal olarak (silika yüzeyinin kimyasal özelliğinde değişimlere sebep olur) değiştirilebilir. Modifikasyonla adsorpsiyen özellikleri değişir ve silika yüzey üzerindeki çelatlayıcı molekülün sabit kimyasal sorpsiyonu ile yeni yüzeyin mekanik dayanıklılığı artar ve suda çözünmeme sağlanır. Bu sayede analitik uygulamalardaki verimlilik, duyarlılık ve seçicilik gibi özellikler de artar (Jal vd., 2004). Silikajel yüzeyi iki farklı proses ile modifiye edilebilir:

- organik fonksiyonlaştırma (organik grubun modifiye edici madde olarak kullanılması)
- inorganik fonksiyonlaştırma (yüzey üzerinde çapa şeklinde tutulan grup, metalik oksit veya organometalik bileşim olabilir).

Sorbentleri modifiye ettikten sonra kimyasal ve analitik özelliklerinin değişimlerini hedef alan olasılıklar hemen hemen sınırsızdır. Organik çelatlayıcı gruplarla silika yüzeyinin kimyasal modifikasyonu sonucu silikajel iyon değiştirici reçine gibi davranır ve bu hali ile geleneksel iyon değiştiricinin sahip olduğu seçicilikten daha fazlasını gösterir. Kimyasal olarak modifiye edilen yüzeyi geliştirmekte tercih edilen yol, yüzey üzerine grupların basit sabitlenmesi ile elde edilir. Bu genelde adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, hidrojen bağ oluşumu veya diğer tip etkileşimlerle mümkün olur. Modifier çözeltisinin basit emdirilmesi veya kovalent bağlanması yoluyla (silika matrisine çelatlayıcı molekülün kovalent grafting) elde edilen fonksiyonlu silika yüzeylerinin geliştirilmesinde yaygın ve pratik bir yoldur.

2.3.2.1 Emdirme yöntemiyle modifikasyon

Emdirme, fonksiyonel grup içeren fonksiyonel madde ve katı destek arasındaki fiziksel etkileşim ile ilgilidir ve katı desteğin gözeneklerine nüfuz edebildiği gibi adhezyen işlemi veya elektrostatik etkileşim ile de olabilir. Jal ve arkadaşları (2004) yaptıkları detaylı literatür çalışmasında bu tür modifikasyon için örnekler vermişlerdir.

2.3.2.2 Kovalent bağlanma yöntemiyle modifikasyon

İyon çelatlayıcı organik moleküller, silanlama işlemi (kovalent grafting içeren) yoluyla silika yüzeyine bağlanabilir (Jal vd., 2004). Ancak istenen iyon çelatlayıcı grupların sayısı silanlanmış yüzeye kimyasal bağlanma için uygun reaktif fonksiyonel grupları içermez. Bu gibi durumlarda katı destek üzerinde çelatlayıcı maddelerin fiziksel adsorpsiyonu kullanılır. Bu adsorpsiyon silanlanmış yüzey üzerindeki metil gruplarının ve çelatlayıcı grupların yapısındaki karbon zincirleri arasındaki Van der Waals etkileşimi gibi hidrofobik hareketlerle elde edilir. Silikajel üzerine istenen organik bileşiklerin sabitlenmesinin avantajı bağlanan grupların fonksiyon özelliğinin değişmesi ve bu sayede de organik bir çözücü veya su ile yüzeyden uzaklaştırılmaya dayanıklı olmasıdır.

Organik moleküllerin sabitlenmesi için öncü olarak davranan yaygın silan birleştirici maddeleri ile yüzey hidroksil gruplarını içeren kimyasal rotalarla yapılan silika yüzey modifikasyonu geleneksel bir metottur.

Normalde bu silanlama maddeleri tek adımda yüzey silanol grupları ile reaksiyona girer. Bu adım yüzeyde istenen uç fonksiyonel grubun yer almasına izin verir. Yüzey modifikasyonunun bu rotasında Si-O-Si-C dilimi tek fonksiyonlu bir ortam (silika matrisine bağlanmayı sağlar ve daha sonraki modifikasyonlara izin verir) ve yüksek kimyasal dayanıklılık sağlar.

2.3.2.3 Sol-jel yöntemiyle modifikasyon

Sol-jel işlemleri organik olarak modifiye edilen silikajellerin (ormosils) oluşumu için büyük ilgi duyulan bir yöntemdir. En fazla kullanılan yaklaşımlardan biri sol-jel hibridlerinin hazırlanmasını içerir ve alkil alkoksisilanlar ile inorganik oksitlerin özellikle silikaların kombinasyonunu içerir. Bunun dışında, silan maddeleriyle kovalent grafting veya sol-jel işlemlerin yanında, silika yüzeylerinin modifikasyonunda alternatif metotlara da literatürde rastlanmıştır. Silika faza bağlı alkilerin hazırlanması anhidrit aprotik çözücü, halojenleştirilmiş silikanın yüzey hidroksil gruplarının reaksiyonuyla silanol gruplarının halojenlendirilmesini içerir. Bunların devamında grignard maddeleri veya organolityum bileşikleriyle reaksiyonlar devam eder (Jal vd., 2004).

2.3.2.4 Katı destek olarak silikajelin kullanılması

Son yıllarda; kromatografik ayırmalarda, sulu ve sulu olmayan çözücülerden katyonların ekstraksiyonunda, katalitik veya iyon-değişim reaksiyonlarında, elektronikler ve seramikler ile biyomühendislikteki bir çok uygulamalarda mekanik kararlılığa sahip sentetik ya da doğal katı maddelerinin kullanımına güçlü bir eğilim artmaktadır. Bu anlamda geliştirilen en önemli özelliklerinden biri eser metallerinin kompleks karışımların bulunduğu yerde tayinini açıklayabilmek için katı yüzey üzerinde önzenginleştirme veya ayrılmasını gösteren adsorpsiyon ile ilgili olanıdır.

Polimerik reçinelerin en büyük dezavantajı, modüler şartlarda, yavaş kinetik reaksiyonlar vermesi, organiklerin geri dönüşsüz adsorpsiyonu, şişme yapması, birçok kimyasal çevredeki duyarlılık ve mekanik dayanıklılığın kaybı olarak sayılabilmektedir. Bu problemler polimerik reçinelerin yerine inorganik desteklerin kullanımını destekler. İnorganik desteklerin avantajları ise iyi bir seçiciliğe sahip olması, şişme özelliğinin olmaması, metal iyonlarını hızlı sorplaması ve iyi bir mekanik dayanıklılığa sahip olması olarak sayılabilir. Bu problemler sebebiyle polimerik reçineler yerine inorganik desteklerin kullanımı hala büyük ilgi uyandırmaktadır.

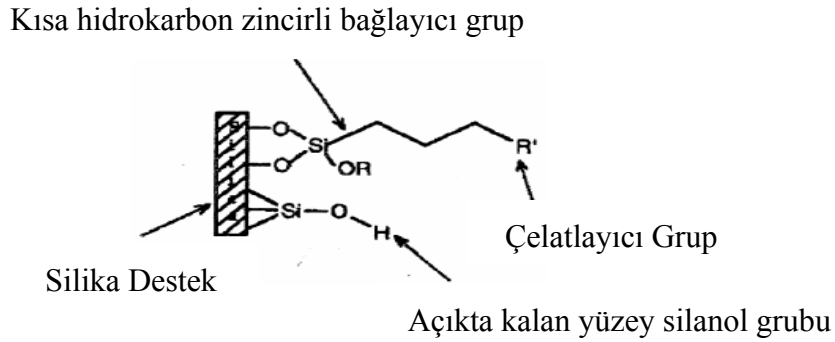
İnorganik yüzeylere çelatlayıcı grupların doğrudan bağlanması onun temel halindeki yüzeyinin göreceli inertliğinden dolayı zordur. Ancak bu zorluk yüzeyin aktif hale getirilmesinden sonra giderilebilir.

Farklı adsorbanlar içinde özellikle silikajelin metal çelatlama kabiliyetli çeşitli organik bileşiklerle sabitlenmesi büyük ilgi uyandırmaktadır. Silikajel yüzeyinin üzerinde organik fonksiyonel grupların sabitlenmesi modifiye edilmiş silikanın çeşitliliğini arttırmak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tip işlemlerde istenen fonksiyonel grubu içeren organik madde ya da sentezlenmiş organik molekül, destek maddesine doğrudan bağlanabilir veya seçici adsorpsiyonu arttıracak diğer temel merkezlerin bulunduğu yerdeki ana zinciri arttırmak için bir dizi reaksiyon ile katı desteğe orjinal zincir olarak bağlanabilir. Bu alandaki ilerleme silanlama işlemi ile birleştirilir ve bu silanlama işlemi, birleştirme maddesi elde etmeye yarayan önceden belirlenmiş özel uygulamaları tamamlamakta kullanılan sabitleme maddesidir (Şekil 2.6).

Silanlanmış organofonksiyonel gruplar çok koordinasyon kabiliyetlidir. Silika yüzey ile silan maddesi arasındaki kovalent bağ oluşturarak ilişki sağlar. Silika yüzeyine organik fonksiyonel grubun girişi ile organofilik özellikleri elde etmeye yarayan organofonksiyonel yüzeyin, silan yüzeyine kısmi dönüşümünü sağlar. Burada silikaya graft edilmiş ligand orjinal matristen tamamen

farklı bir seri yüzey özelliğine sahip olur.

Çelatlayıcı molekül silika yüzeyine doğrudan adsorplanırken silanol merkezlerindeki sterik zorlanmalara sebep olur ve bu yüzden silika yüzeyine çelatlayıcı moleküllerin bağlandığı yere gelecek moleküllerin sayısını sınırlar. Böylece reaksiyon sırasında serbest uca sahip çelatlayıcı molekül silika yüzeyine bağlanabilir. Şekil 2.6'da silikajel yüzeyine bağlanan birleştirici grubun ve metal iyonlarının etkisi görülmektedir.



Şekil 2.6 Silikajel yüzeyine bağlanan silanlayıcı (birleştirici) grup ve metal iyonlarına ilgisi

Organofonksiyonel grupların sabitlenmesinin sistematik kullanımı, özellikle silika üzerine, geçen 30 yıl boyunca artmıştır. Bunun nedeni ise, bu destek maddesinin diğer organik ve inorganik desteklere göre aşağıdaki verilen birçok avantaja sahip olmasıdır:

- silikanın sabitlenmesi çok çeşitli silanlama maddeleri ile yapılabilir, inorganik çalışmalarda bu durum fonksiyonel grupların bağlanmasına izin verir,
- silika yüzeylerine herhangi bir grubun bağlanması organik polimerik desteklere göre daha kolaydır, çünkü çapraz bağlarının sayısı yüksektir,
- silikajel yüzey çalışmaları için daha popüler bir katı destektir, çünkü ilk ticari olarak edinilen yüzey alanı yüksek bir malzemedir ve sabit bir bileşene sahiptir. Ayrıca sonuçların yorumlanmasına ve kolay analiz yapılmasına olanak sağlar,
- silikajel, yüksek ağırlık değişim özelliğine sahiptir ve şişme göstermez,
- silika destek maddesi organik çözücülere karşı dayanıklılık gösterir
- silika çok yüksek ısı dayanıklılığına sahiptir.

Ancak, metal iyonlarının geri dönüşsüz bağlanması ve seçiciliğin eksikliği ligand bağlanmış silikanın temel dezavantajıdır. Özellikle tekrarlı çalışmalarda ve geri kazanma işlemlerinde bu problemle karşılaşılmaktadır.

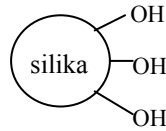
Metal iyonlarının ekstrakte edilen miktarının yanında silikajelin yüzeyinin değiştirilmesi,

geliştirilmiş yeni özelliğidir ve katalitik veya iyon değişim reaksiyonları ve kromatografide kimyasal olarak bağlanmış fazlarda uygulaması mevcuttur. Silika yüzeyleri enzim, protein ve DNA gibi biyomoleküllerle biyokimyasal olarak modifiye edilerek biyoteknolojide kullanılmaktadır.

2.4 Sorbentlerin Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddelerin Özellikleri

2.4.1 Silikajel

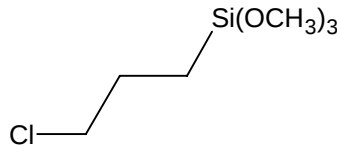
Çalışmada kullanılan silikajelin özellikleri: gözenek çapı 60 °A, Gözenek hacmi 0,75 cm³/g, partikül boyutu 70-230 mesh (kolon kromatografisi için), Molekül ağırlığı 60 g/mol ve BET yüzey alanı yaklaşık 500 m²/g şeklindedir. Yapısı Şekil 2.7’de verildiği gibidir.



Şekil 2.7 Silikajel

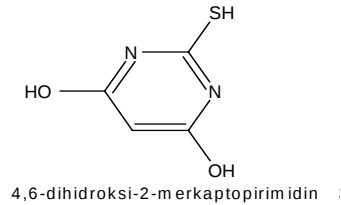
2.4.2 3-Kloropropiltrimetoksisilan

Çalışmada kullanılan 3-(kloropropil)-trimetoksisilanın molekül ağırlığı 198,72 g/mol ve yoğunluğu 1,09 g/ mL’dir. Yapısı Şekil 2.8’de verildiği gibidir.



Şekil 2.8 3-Kloropropiltrimetoksisilan

2.4.3 Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin) (L1)

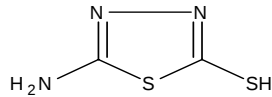


Şekil 2.9 Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin) (L1)

Barbitürük asitler, kimyasal yapıları ve benzer farmakolojik etkileri yakın sentetik maddelerin sınıfını içeren sakinleştirici ilaçların genel adıdır. Bu yapılar kokusuz, beyaz kristalimsi çok az suda çözünür özelliğe sahiptir ve genelde ağızdan alınması gerekir. Onların sodyum tuzları içeren yapıları da vücuda enjeksiyonla verilebilir. Barbitürük asitin geniş sınıfı Von Baeyer tarafından 1860'larda elde edilmiştir. Von Baeyer ürik asit ve türevlerini çalışırken tesadüfen bu yapıyı izole etmiştir. Barbitürük asitin altı üyeli heterosiklik halka sistemi ve ayrıca yapısında iki azot, dört karbon ve onun üçünün bitişik olduğu gösterilmiştir. (Levi, 1957).

Bu çalışmada kullanılan 2-tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin)'in molekül ağırlığı 144,15 g/mol'dür. Yapının rengi kirli beyazdır (Şekil 2.9) (Levi, 1957).

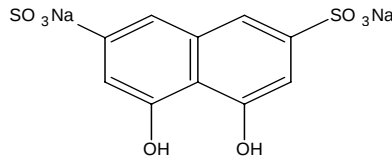
2.4.4 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol (L2)



Şekil 2.10 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol (L2)

Yapısı Şekil 2.10'da verilmiştir. Heterosiklik yapıdaki $-N=C-S$ grubundan dolayı bakteri öldürücü özelliği bulunmaktadır. 2,5-disübsitiye 1, 3,4-tiyadazol grubunun herbisit, radyoprotektif, diüretik ve bakteriyostatik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur (Srivastava, 2006). (2-benzoilaminometil)-1,3,4-tiyadazolün asetamid türevlerinin de antiritmik, antimetastatik, psikonöroz, fungusit, herbisit ve pestisit aktiviteleri mevcuttur.

2.4.5 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) (L4)

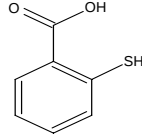


Şekil 2.11 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) (L4)

Hem analitik kimya hem de boya endüstrisinde genişçe kullanılan sayısız azo boyar maddelerin sentezinde ara madde olarak kullanılmaktadır. Kuzey Amerika'da formaldehit analizinde kromojen

oluşturucu madde olarak geniş bir kullanım alanı vardır. Şekil 2.11’de Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) (L4) görülmektedir.

2.4.6 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) (L5)

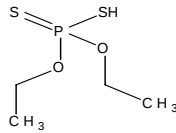


Şekil 2.12 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) (L5)

Tiyosalisilik asit (Şekil 2.12) heterodifonksiyonel ligand özelliğine sahiptir. Hem mono anyon hem de dianyon gibi metal merkezlerine bağlanabilir ve bağlanmasına göre koordinasyon sayısı değişebilir.

2.4.7 o,o’- Dietilditiyofosfat (L6)

Bu tür ligandlar (Şekil 2.13) birden fazla kullanıma sahiptir. Geçiş metallerinin geniş aralığında tek dişli ligand gibi bağlanabilir, çelat veya köprülü bağ yapabilir. Bu tür ligandlar katalizör katkısı olarak da kullanılmaktadır (Yih vd., 2002, 2003).



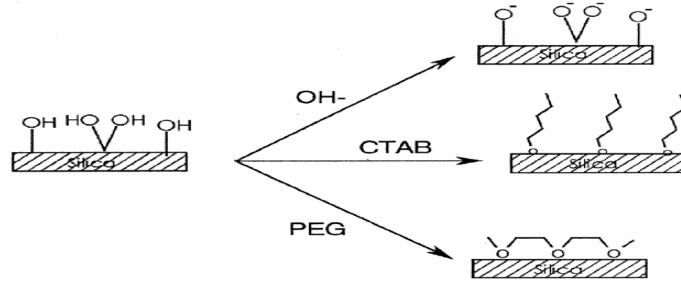
Şekil 2.13 o,o’- Dietilditiyofosfat (L6)

2.5 Daha önce yapılan çalışmalar

2.5.1 Silikajel

Literatürde silikajelin yüzey özellikleri ve kullanım alanları Jal ve arkadaşlarının (2004) yaptıkları derleme çalışmaları ile biraraya getirilmiştir. Katı faz olarak modifiye edildikten sonraki kullanımı ile ilgili çalışmalar, silikajelin modifiye edilme yöntemleri ve kurşun tayini kısımlarında yer almaktadır. 8-hidroksikinolin (Sturgeon vd., 1981) silikajel üzerine immobilize edildikten sonra aktif silika ile basitçe karıştırılıp metal iyonlarının ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Bardina (2001),

silika yüzeyinin adsorpsiyon özelliklerini polietilenglikol (PEG) ile modifiye etmeden önce ve modifiye ettikten sonra çalışmıştır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Silikajelin OH-, CTAB ve PEG ile modifikasyonu

Silikajel yüzeyinin üzerinde PEG'in önemsiz miktarlarının birikmesiyle silanol grup aktivitesini bastırdığını ve burada yüzeyin düzenlilik derecesinin arttığını göstermiştir. Bunun sebebi, silikajel yüzeyindeki Si-OH gruplarının varlığından dolayı elektron akseptör özelliklerinin baskın olmasıdır. Burada PEG'in tek tabakası ile modifiye edilen örnek yüzeyi PEG'in sahip olduğu eter gruplarına ait oksijen atomlarının varlığından dolayı elektron donör özelliklerine sahiptir (Bardina vd., 2001)

Parida ve Mishra (1996, 1998), bazı katyonik boyaları silikajel üzerine modifiye etmiş ve adsorpsiyon davranışlarını incelemiştir. Onlar silika yüzeyindeki hidroksil iyonlarını anyonik setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) ile muamele ederek hidrofobik ve polietilenglikol ile muamele ederek de oksietilen gruplarınca zengin bir yüzey elde etmişlerdir (Şekil 2.14).

Yüzey özelliklerine göre boyaların modifiye silikalar üzerinde farklı tipte oryantasyonlarının olduğu bulunmuştur. Aletler ile yapılan ölçümler ve kimyasal problemlerin kullanımı modifiye silikajelin yüzey yapısının çalışılması için kullanışlıdır. IR, UV-absorpsiyon spektroskopisi, foto-akustik spektroskopisi ve katı hal NMR spektrometrisi silikajel üzerine sabitlenen asetoasetamid için çalışılmıştır (Leyden vd., 1982).

2.5.1.1 Silikajel hazırlama yöntemleri

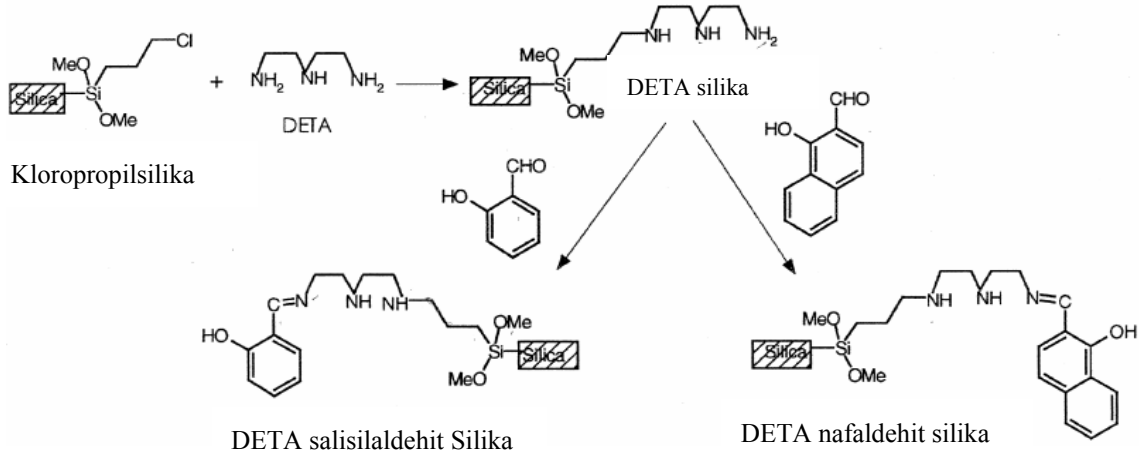
Emdirme yöntemi: Eriokrom black T ile silikajel modifikasyonu ECB-T'nin etanolü çözeltisi ile silikajel 30 dakika karıştırılarak yapılmıştır. Diğer bir araştırmacı bu katı fazı Zn(II), Mg(II) ve Ca(II) iyonları için kullanmıştır. Borik asit silikajel üzerine emdirilmiştir. Özellikle vicinal cis-hidroksil gruplarını içeren maddelerin kromatografik ayırımı için kullanılmıştır. Silika yüzey üzerine immobilize edilen subsitiye benzaldehitler homojen atomlarla alkilasyon için karşılaştırıldığı zaman Grignard maddeleri kullanarak daha fazla alkilenmiş oran elde edilmiştir.

Mono ve dietanolamin silikajel üzerine emdirilmiştir. Bu sorbent Hidrojen sülfür (H_2S), karbondisülfid (CS_2), metiltiyo (CH_3SH) ve sülfürdioksit (SO_2) gibi gaz bileşiklerinin sorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. N-propil-p-benzoyilbenzamid çelatlayıcı molekül kuru toluende p-benzoik asit ve tiyonil klorür reaksiyonundan hazırlanmış ve sonrasında n-propilaminle yoğunlaştırılmıştır. Daha sonra bu yapı trans-stilber'in fotoizomerizasyonundaki kullanımı için silika yüzeyi üzerine adsorplanmıştır. Silikajel'in yüzeyine 1-aminoantrokinonin fiziksel ve kovalent bağ ile bağlanarak modifiye edilmiştir. Daha sonra, iki farklı sorbent immobilize silika fazının yüzeyine organik grubun azot ve oksijen atomuna kovalent olarak bağlanmasıyla sentezlenmiştir. Ayrıca, silikejel yüzeyine bu maddenin fiziksel adsorpsiyonu ile diğer silika faz elde edilmiştir. Üç yeni sentezlenmiş silikajel fazların stabilitesi pH 1 ile 6 aralığındaki farklı tampon çözeltilerle çalışılmıştır. Fiziksel olarak adsorplanan silikajel fazı maksimum olarak hidroliz olurken kovalent bağ ile bağlanmış fazların hidrolize daha dayanıklı olduğu bulunmuştur (Jal vd., 2004).

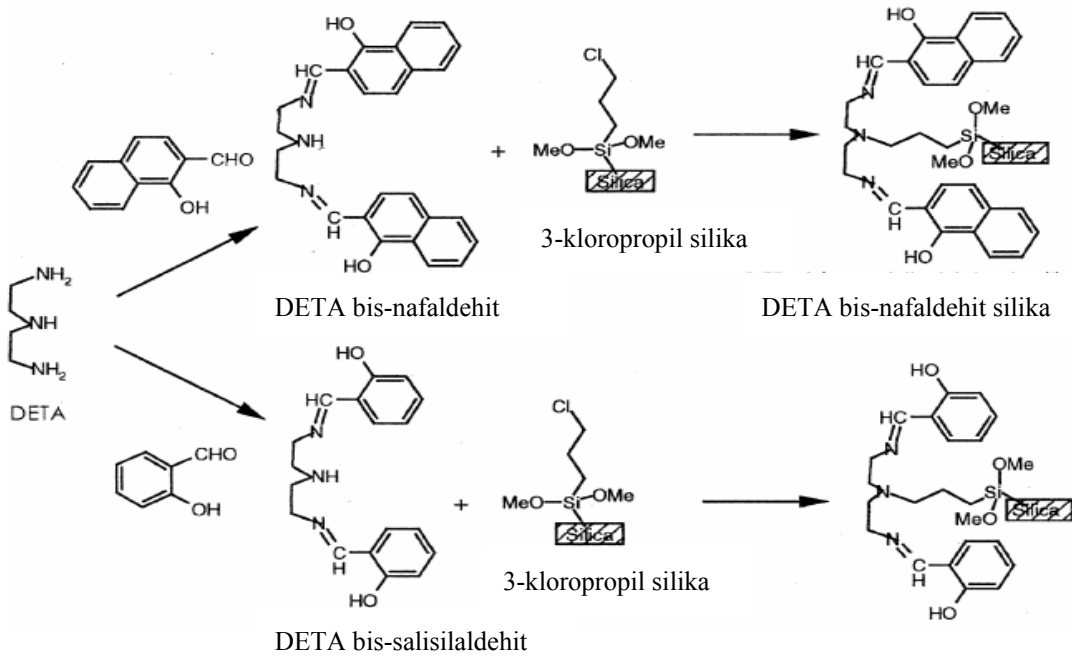
Kovalent bağlanma yöntemi: Hümkik asit aminopropil ile modifiye edilmiş silikaya immobilize edilmiştir. Bu işlem 1 g silika başına 72 mg kaplama elde etmek için DMF veya alkali ortamda modifiye silika ile hümkik asitin muamelesi sonucu elde edilmiştir. Yine Jal vd., (2004) derleme çalışmasında gluteraldehit ile modifiye edilmiş aminopropil silika üzerine silikanın gramı başına 16 mg hümkik asit ile immobilize edildiği bildirilmiştir. Aminopropil silika % 5 gluteraldehit çözeltisi ile aktive edilmiştir. Kırmızı ürün hümkik asit çözeltisi ile 8 saat oda ısısında karıştırılarak elde edilmiştir. Fenol türevleri (2-piridilazo) rezorsinol (PAR), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ve 8-hidroksikinolin tek kısımlı Manik reaksiyon yoluyla silika yüzeyine kovalent bağ ile bağlanmıştır. Silika yüzeyine bağlanan ligand konsantrasyonu 2.8×10^{-5} , 8.5×10^{-5} ve 2.7×10^{-4} mol g^{-1} , sırayla, olarak bulunmuştur. Silikajel bağlı 2-merkaptobenzotiyazol (MBT) ve silikajel ile modifiye edilmiş aminopropiltrioksasilan arasındaki manik reaksiyon ile sentezlenmiştir. Metot aminopropilsilan faz, etanol, MBT ve formaldehitin 6 saat boyunca ısıtma ile reflux edilmesini içermektedir.

Soliman vd., (2001) mono ve bis-naftaldehit ve salisil aldehit schiff baz ligandlarını 2 farklı yol ile silika yüzey üzerine immobilize ederek sentezlemiştir (Şekil 2.15). Çalışmada 3-kloropropiltrimetoksasilan ile fonksiyonlaştırılan silikajel dietilentriamin (DETA) ile muamele edilmiş ve ürün daha sonra 2-hidroksi-1 naftaldehit veya salisilaldehit ile muamele edilmiştir. Diğer yolda, naftaldehit veya salisilaldehit ile dietilentriamin karıştırılarak dietilentriamin bis-naftaldehit veya dietilentriamin bissalisilaldehit ligandları 3-kloropropiltrioksasilan ile fonksiyonlaştırılan silikajel üzerine immobilize edilmiştir (Şekil 2.16). Silikajel 420 K ve 10^{-3} Torr'da önce aktive

edildikten sonra azot ortamında kuru ksilde 3-kloropropiltrietoksilen ile reaksiyona sokulmuştur. Kloropropilsilika daha sonra saf dimetilformamid (DMF) çözücüsünde benzimidazol ile benzimidazol modifiye silika vermek üzere karıştırılmıştır.



Şekil 2.15 Mono ve bis-naftaldehit ve salisilik aldehit Schiff bazlarının silika yüzey üzerine immobilizasyonu (Jal ve diğ., 2004)

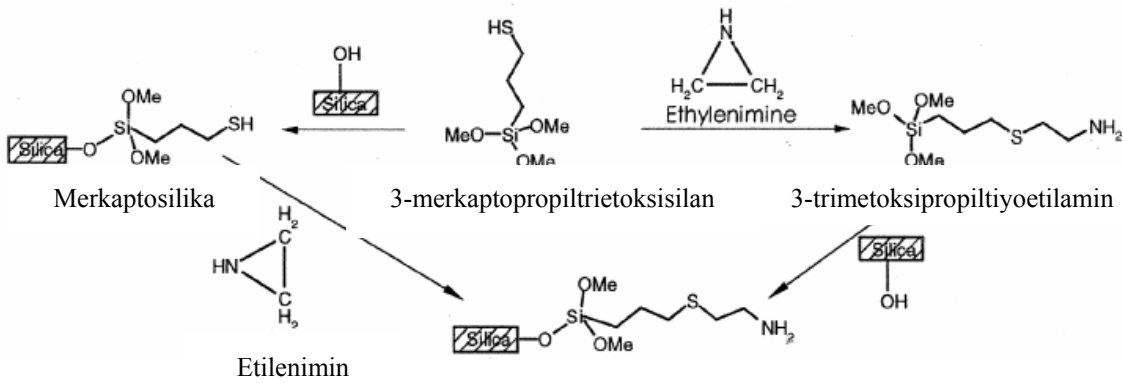


Şekil 2.16 Bis-naftaldehit veya dietilentriamin bissalisilaldehit ligandlarının 3-kloropropiltrietoksilen ile fonksiyonlaştırılan silikajel üzerine immobilize edilmesi

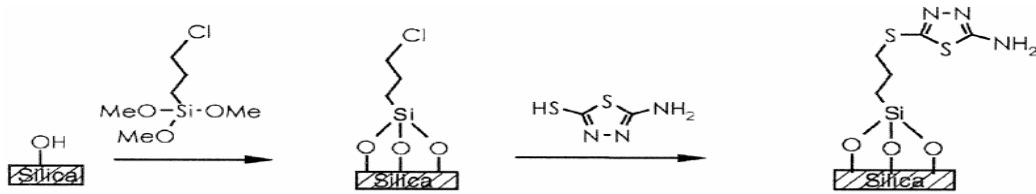
Heterojen yol ile öncü silanlama madde olan 3- merkaptopropiltrimetoksilen (MTS) silikajel

üzerine graft edilmiştir ve daha sonra etilenimin (ETN) molekülüne kondense edilmiştir (Şekil 2.16). Homojen yolda MTS, ETN ile 3-trimetoksisilanpropiltiyoetilamin (MPTT) elde etmek için reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra silikajel üzerine kovalent bağ ile bağlanmıştır (Şekil 2.17).

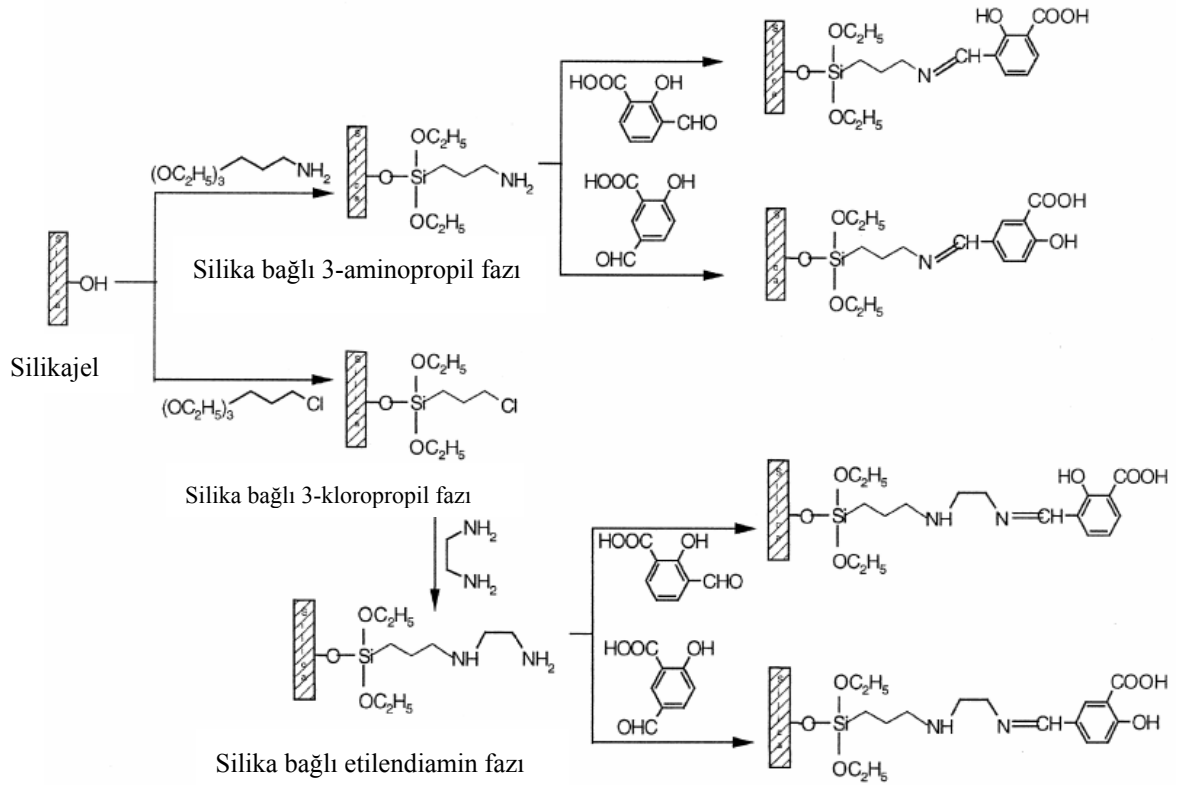
3-klorotrimetoksisilan aktif silikaya kuru ksilen ve azot ortamında ilave edilmiş ve üzerine 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol DMF çözücüsüyle eklenerek reflux yapılmıştır (Şekil 2.18) (Melo Gomes vd., 1998). Şekil 2.19'de formsalisilik asit silika üzerine bağlanmıştır (Mahmoud ve Soliman, 1997).



Şekil 2.17 Merkaptosilikajel ile etileniminin homojen ve heterojen yol ile silikajel üzerine modifikasyonu



Şekil 2.18 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyolün silikajel üzerine bağlanması



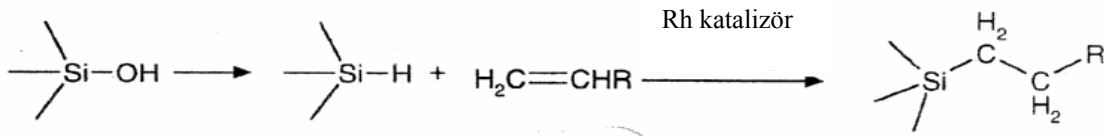
Şekil 2.19 Formsalisilik asitin silikajel üzerine bağlanması

Sol-jel yöntemi: Enzimler silika nanopartiküllerinin üzerine başarılı bir şekilde sabitlenmiş ve çok iyi enzim aktivitesine ve tayin kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Silika partiküller Stober metotuna (1968) göre sentezlenmiştir (Jal vd., 2004). Bu metotta ortosilikat ve etanol (%95) karıştırılmış ve 273 K'de soğutulmuştur. Çözeltiye NH_4OH (28-30%) eklenmiş ve bir saat karıştırılmıştır. Silika nanopartikülleri 1 mM asetik asit içinde 1% DETA 'ya 30 dakikada oda sıcaklığında batırılmıştır. DETA bağlı silika yıkandıktan sonra argon atmosferinde 6 saat karıştırılarak %10'luk süksinik anhidrit ile DMF içinde muamele edilmiştir. Karboksilat bağlı partiküller yıkandıktan sonra glutamat ve laktat enzimleri ile fonksiyonlaştırılmıştır.

Vücuttaki spesifik hedef bölgesine ilaç dağıtımı yapılması amacıyla silika nano hücreler hafif altın kolloidler üzerine silikanın bir tabakasına sentezlenmiştir (Jal vd., 2004).

Diğer yöntemler: Pesek ve Swedberg (1990) silika malzeme içeren hidroksilli yüzeye modifiye edilen grubun olefinik olarak doymamış yüzey elde etmek için yeni bir metotun patentini almışlardır. Bu sayede asit ve baza dayanıklı modifiye silika yüzey olefinik bağlarla daha sonraki

fonksiyonlaştırmaya uygun hale gelir. Önerilen metot ile silika matrisine doğrudan karbon atomunun bağlanmasını sağlar. Anhidrid aprotik çözücünde silikanın yüzey hidroksil gruplarının yerdeğiştirmesini sağlar, böylece çözücünden izole edilen ve halojenleştirilen maddenin fazlası yıkama ile uzaklaştırılır. Doymamış Grignard maddeleri ($\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{Mg Br}$) ve organolityum maddeleri ($\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{Li}$) içeren gruplar ile yıkanmış halojenlenmiş silika malzemesinin muamelesi silisyum atomuna karbonun doğrudan kovalent bağlanmasını sağlar. Silikahidrürün yüzey ile klorbenzenin reaksiyonu silika yüzey üzerinde Si – C bağıyla kimyasal olarak modifiye edilen silikanın hazırlanması için gereken reaksiyondur (Jal vd., 2004).



Şekil 2.20 Metal katalizörlerin varlığında silika yüzeylerin modifiye edilmesi

Şekil 2.20 metal katalizörlerin varlığında uç olefinlerin birleşmesini takip eden yüzey silanollerin yüzey hidrürüne dönüşümüyle silika yüzeyler modifiye edilebilir. Modifiye edilmiş yüzey başarısı yüzey silanollerin yüzey hidrüre başarılı dönüşümüne bağlıdır. Bu da LiAlH_4 ile indirgenmesini takip eden SOCl_2 ile yüzey silanollerinin klorinasyonu kadar HSi(OH)_3 ile yani silantriolün kontrollü kemisorpsiyonu ile olabilir. Burada silantriol silika yüzeyine kovalent olarak bağlandığı kadar siloksan zincirindeki bitişik silanollerin bağlanmasıdır. Bu metot Si–H'nin yüksek derecede kaplanmasını sağlar. Hidrür fonksiyonel gruba sahip silikajelin yüzey modifikasyonunu içeren önerilen diğer metotlar silika ile hem triklorosilan hem de metil diklorosilan reaksiyonlarını içerir.

2.5.2 Kurşun tayini ve zenginleştirilmesi

Kurşun tayinine ve zenginleştirilmesine ilişkin yapılan daha önceki çalışmalar çizelgelerde verilmiştir. Burada kullanılan yöntemler esas alınmıştır.

Çizelge 2.3 Kurşun tayininde birlikte çöktürme yöntemi ile zenginleştirme işlemlerini göstermektedir. Bu teknik sulu örneklerde kurşunun zenginleştirilerek tayin edilebilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemlerde mangandioksit, alüminyum, galyum, seryum(IV), erbiyum, demir(III), magnezyum, samaryum ve zirkonyum hidroksitleri farklı ortamlardaki eser miktardaki kurşunun zenginleştirilerek tayin edilmesinde toplayıcı olarak kullanılmıştır. Eser elementlerin tayininde ayırma ve özenginleştirme amaçlı kullanılan bir metot olan sıvı- sıvı ekstraksiyonu (çözücü ekstraksiyonu) basitliği ve rahatlığı ile çok geniş bir alanda uygulamaya izin vermektedir.

Ancak, bu teknik kesikli sistemle çalışmasından dolayı, zaman kaybı ve fazla miktardaki toksik organik maddelerin tüketimine sebep olur. Çözücü ekstraksiyonu ile kurşunun ayrılması ve zenginleştirilmesindeki analitik işlemler literatürde çok geniş bir şekilde çalışılmıştır. Çeşitli çalışmalar Çizelge 2.4’da bulunmaktadır.

Çizelge 2.3 Kurşun tayininde birlikte çöktürme yöntemi ile zenginleştirme işlemleri

Örnek	Toplayıcı	Teknik	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R.S.D (%)	Referans
Yeraltı suyu	Mangandioksit	A-AAS	-	3,3-8,3	Umashankar vd., 2002
Yağmur suyu	Mangandioksit	A-AAS	-	-	Peck vd., 2000
Deniz ve Mineral suyu	Aluminyum	A-AAS	16	2,0-3,0	Doner ve Ege, 2005
Deniz suyu içme Suyu, sediment	Seryum(IV)	A-AAS	7	8	Divrikli vd., 2002
Bebek maması ve ürünleri	Amonyum pirolidin ditiyokarbamet	A-AAS	0.04 ^a	-	Dabeka vd., 1989
Su	Lantanyum fosfat	ICP-OES	-	11,6	Kagaya vd., 2001
Deniz Suyu	Hekzametilen ditiyokarbamat	A-AAS	0,290	-	Kojuncu vd.,2004
Su örnekleri	Kobalt(III)Hekzametilen ditiyokarbamet	ET-AAS	0,129	-	Ay vd., 2004

^a ng g⁻¹

Çizelge 2.5’de kurşun tayininde kullanılmak üzere silikajele eklenen fonksiyonel grup içeren ligandlara ilişkin literatürden seçilmiş örnekler bulunmaktadır. Burada görüldüğü gibi kurşun tayininde kullanılmak üzere çok çeşitli ligandlar silikajel üzerine bağlanmıştır. Bu organik ligandlar genelde kükürt, oksijen veya azot gibi kurşuna duyarlı atomlar içermektedir.

Kurşun tayininde kullanılan off-line ve on-line çalışmalar ayrıntılı olarak Çizelge 2.6 ve Çizelge 2.7’de örneklerle gösterilmiştir. Çizelge 2.6’da kurşun tayininde kullanılan çeşitli tipteki organik ve

inorganik sorbentlerin kullanıldığı literatür çalışmaları bulunmaktadır. Burada, çeşitli su ve sentetik örneklerde kurşun analiz edilmiş ve zenginleştirme faktörleri 20 ile 500 arasında bulunmuştur. Çizelge 2.7’de görülen on-line çalışmalarda ise yeni ve farklı tipte kullanılmış sorbentler bulunmaktadır.

Çizelge 2.4 Çözücü ekstraksiyonuna dayanan kurşunun önzenginleştirme işlemleri

Örnek	Teknik	Kompleks yapıcı madde	Çözücü	Zenginleştirme Faktörü	Referans
Tuz	A-AAS	Ditizon	MIBK ^a	99	Amorim vd., 2005
Kirli su	A-AAS	HBDAP ^b	HNO ₃ /HCl	-	Alkan ve Kara 2004
Doğal su	A-AAS	Ditizon	Ksilen	-	Carasek vd., 2002
Su	A-AAS	APDC ^c	MIBK	-	Ansari vd., 1999

^a: Metilzobutylketon

^b: N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2 diaminopropan

^c: Amonyum pirolidinditiyokarbamet

Çizelge 2.5 Kurşun’un ayrılması ve zenginleştirilmesi için silikajele eklenen fonksiyonel gruplar

Fonksiyonel grup	Referans
1,5-Bis(di-2-piridil)metilen tiyokarbohidrazid ve Metiltiyosalisilat	Zougagh vd., 2004
Resatofenon	Goswami ve Singh, 2002a
1,8-Dihidroksiantrokinonin	Goswami ve Singh, 2002b
2-Hidroksi-1-naftaldehit	Osman vd., 2003
4-Amino-3-hidroksi-2-(2-klorbenzen)-azo-1-naftalen	Mahmoud vd., 2003
4-aminoantipiren	Dias vd., 1995
8-Hidroksikinolin	Goswami vd., 2003
Aminopropiltrietoksisilan	Ekinci ve Köklü , 2000
Makrosiklik	Yan vd., 1997, 1999
O-Dihidroksibenzen	Venkatesh vd., 2004
1-(2-tiyazolilazo)-2-naftol(TAN)	Tagle ve Rosias, 2005

Çizelge 2.6 Katı faz ekstraksiyonu ile kurşun önzenginleştirilmesinde off-line işlemler

Örnek	Sorbent	Teknik	Tayin Lim ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zeng.Fak.	Referans
Deniz suyu	Amberlite XAD-1180	A-AAS	-	-	Mustafa vd., 2002
Çevre örnekleri	Amberlite XAD-4	A-AAS	-	-	Tuzen vd, 2004
Deniz suyu	Amberlite XAD-16	A-AAS	-	150	Tokalioğlu vd., 2002
Toprak ve su örnekleri	Chromosorb-102	A-AAS	2.00	-	Elçi vd., 2000
Su örnekleri, kırmızı biber ve siyah çay	C-18 bağlı bis(2,4-dimetoksibenzaldehit)etilendiimin	ICP-OES	0,15	500	Ganjali vd., 2004
Su örnekleri	O-dihidroksibenzen bağlı silikajel	A-AAS	4,00	250	Venkatesh vd., 2004
Su	Ticari C-18	A-AAS	0,20	129	Maltez vd., 2004
Su örnekleri	Chromosorb-105	A-AAS	0,04	100	Cai vd., 2002
Endüstriyel ve nehir suyu	Zirkonyum fosfat ile bağlı silikajel	A-AAS	6,10	30	Matoso vd., 2003

Çizelge 2.6 Katı faz ekstraksiyonu ile kurşun önzenginleştirilmesinde off-line işlemler-devam

Örnek	Sorbent	Teknik	Tayin Lim ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zeng.Fak.	Referans
Su	Aktif Karbon	A-AAS	3,0	63	Da Silva vd., 2001
Su	Poliüretan köpük	A-AAS	0,8	294	Da Silva vd., 2001
Deniz suyu	Mikrokristal naftalen	A-AAS	-	-	Korn vd., 2005
Sulu ortam-sentetik örnek	Polimerik mikrobead üzerine bağlanmış Difeniltiyokarbozon	GC-AAS	0,28	180	Salih, 2000
Sulu çözelti	2-merkaptto-5-fenilamino-1,3,4-thiadazol bağlı silikajel	A-AAS	-	20	Roman vd., 1996
Sentetik çözelti ve maden suyu	Etanamin,N,N'-bis(2-tiyenil metilen) bağlı silikajel	A-AAS	16,7	-	Hashemi vd., 2001
yemeklik yağ örnekleri	Aktif Karbon	A-AAS	0,03	-	Kowalewska vd., 2005; Yaman ve Güçer, 1995
Model Çözelti	Su sümbülü (Bitki)	A-AAS	-	-	Akcin vd.,1994

Çizelge 2.7 Katı faz ekstraksiyonu ile kurşun önzenginleştirilmesinde on-line işlemler

Örnek	Sorbent	Teknik	Tayin Lim ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zeng.Fak.	Referans
su, meyve suyu ve ilaç	Vermicompost	A-AAS	8,80	62	Pereira vd., 2004
Şarap	Hümik asit	A-AAS	11	36	Fernandes vd., 2003
Şarap	Polietilen	A-AAS	19	22	Fernandes vd., 2003
Şarap	Kresol Yüklü poliüretan köpük	A-AAS	1,00	26	Lemos vd., 2002
Alkolsüz içecekler	sentetik zeolit	A-AAS	1,40	140	Pena vd., 2004
Su ve kırmızı şarap	modifiye edilmiş Pirinç kabukları	A-AAS	14,10	46	Tarley vd., 2004
Doğal su	kontrol edilmiş gözenekli cam	iyon Kro.	8,27	-	Bin Abas vd., 2002
Referans malzeme	Diaion HP-20	A-AAS	2,00	-	Soylak vd., 2002

Çizelge 2.7 Katı faz ekstraksiyonu ile kurşun önzenginleştirilmesinde on-line işlemler-devam

Örnek	Sorbent	Teknik	Tayin Lim ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zeng.Fak.	Referans
Çeşitli su örnekleri ve şarap	Pb-Spec(immobilize edilmiş Taç eter)	A-AAS	10	-	Bakircioglu vd.,2003
Su, çay ve bitkisel ilaç örnekleri	Düğümlü reaktör	A-AAS	8	57	Li vd., 2002
Model çözelti	C-18 silika, aktif karbon, poliüretan köpük üzerinde O,O'-dietilditiyofosfat ile kompleks	A-AAS	0,3-3	23-166	Quinaia vd., 2001
Sertifikalı referans madde	Sr.Spec TM	A-AAS	0,09	-	Jakmunee vd, 2001
Deniz suyu örnekleri	Chelax-100 8-hidroksikinolin bağlı kopolimer Kelax-100/C18	A-AAS	0,25	-	Bravo-Sanchez vd., 2001
Yüzey suları	4-4'-nitrofenilazo-1-naftol bağlı silikajel	A-AAS	2,00	-	Rychlovsky vd., 1995
Doğal su	2-aminotiyazol bağlı silikajel	A-AAS	-	-	De Alcantara vd., 2004
Biyolojik ve su örnekleri	Düğümlü reaktör	ETAAS	-	-	Ivanova vd., 1997

İyonik alkil türleri organik çözücü (hekzan veya pentan) içinde dietilditiyokarbamet, tetraetilenditiyokarbamet veya ditizon ile kompleks yaptırıldıktan sonra sulu örneklerden kolayca ekstrakte edilmiştir. Ayrıca, çelatlayıcı maddeleri EDTA ile kompleksleştirerek inorganik kurşunla birlikte çökmesi engellenmiştir. Pentanda metilkurşun türlerinin analizi (dietilditiyokarbamet ile kompleks yaptıktan sonra) sadece sınırlı pH aralığında yapılmıştır. pH 9'un üzerinde metilkurşunun geri kazanımı hidroksi komplekslerinin oluşumu sebebiyle hızla düşmüştür. Trialkil kurşun türleri için spesifik ekstraksiyon prosedürü önerilmiştir. Bu prosedürdeki amaç, NaCl ile sulu fazı doyurarak bu türleri organik çözücü içine klorürleri olarak ekstrakte etmektir. Organik kurşun türlerinin içinde sadece tetraalkilkurşun bileşikleri doğrudan gaz kromatografisi tekniği ile tayin edilebilmektedir. Diğer iyonik alkil türleri alkillenmiş maddeler kullanılarak uçucu tetraalkil kurşun bileşiğine türevlendirilmelidir. Tetraalkil türlerin ayrılması için polar olmayan fazlar önerilmiştir. Bunların en popülerleri % 3 ile %10 arasında OV-101 içeren Chromosorb ve Carbowax içeren paketli kolondur. Bu kolonlar güvenle kullanılabilir ve büyük örnek kapasitelerine sahiptir (Pyrzynska, 1996).

Bu sistemle türlerin ısıtma ile bozunmasından sakınılmalıdır. Avantajı ise mobil faz ve sabit fazın değiştirilebilme olanağının olmasıdır. Tetraalkilkurşun ve tetrametil kurşun bileşikleri PAR (4-(2-piridilazo) rezorsinol) ile spektrofotometrik tayinde renkli bileşik oluşturmaktadır. İyodin ile indirgenme aşaması PAR ile reaksiyona giren dialkil kurşun bileşikleri için geçerlidir.

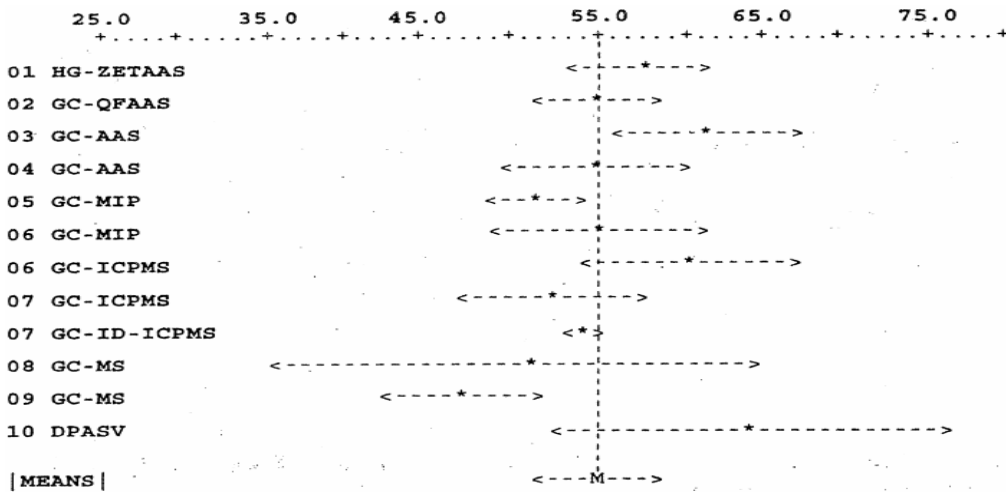
Kurşun'un önzenginleştirilmesini kolaylaştırmak için popüler bir diğer yaklaşım da on-line özel bir tuzak kullanmaktır. Bu yöntemde -175 °C de silanlanmış cam yünü ile GC-ICP-MS sistemi 15,5 ng M⁻³ teki hava numunelerinde tetraalkilkurşunun bulunduğunu kaydetmiştir. GC-ICP-MS kullanılan benzer bir çalışma sonucunda da havada organikkurşun türünün 10 fg'den daha az olduğu belirlenmiştir. Yerel hava incelemeleri sırasıyla dimetilkurşun için 1,6 ile 3,8 pg M⁻³ arasında ve dietilkurşun için de 5,5 ile 23,5 pg M⁻³ arasında olduğunu kaydetmiştir. Modifiye edilen örnek giriş sistemleri literatürde bildirilmiştir (Rodriguez Pereiro vd., 2002). Örneğin, doğrudan nebulizere enjekte edilen sistem ile doğrudan yüksek hızda çalışan nebulizere enjekte edilen sistemin kullanımı buna örnektir. Bu örneklerin ilkinde fuse edilmiş silika kapilerin yüzeyi bir katyon değişimiyle aktif organik molekülle kaplanarak değiştirilmiştir. İkinci örnekte de nebulizer modifiye edilmezken, ters faz ve iyon-paylaşım kolonlarıyla birlikte kullanılmıştır. Nebulizer ucunda hareketli fazda organik değiştiricilerin kullanılması durumunda da hiçbir plazma kararsızlığına ya da karbon yüklenmesine rastlanmamıştır.

Yapılan bir başka çalışmada sorplanacak türler C-60 fulleren kolon üzerinde dietilditiyokarbamet

ile kompleks yaptırılıp hekzan ve izobutilketon ile elue edilmiştir. Katıda, inorganik kurşun $PbCrO_4$ ile çöktürülüp asitte yeniden çözülmüştür. Tetraetilkurşun ile tetrametilkurşun NaDDC (sodyum dietilditiyokarbamet) ile kompleks yapılmış ve sonra C-60 fullerene kolonda bu kompleks tutturularak sırasıyla yine hekzan ve izobutilketon ile elue edilmiştir. Türevlendirmeyi takiben türendirme GC-MS ile yapılmıştır ve tayin sınırları 1 ile 4 ng L⁻¹ arasında bulunmuştur (Cornelis, 2005). Aynı çalışanlar bir çelatlayıcı grubun inorganik kurşun kullanımında fullerene çekirdeğine bağlandığını da göstermiştir.

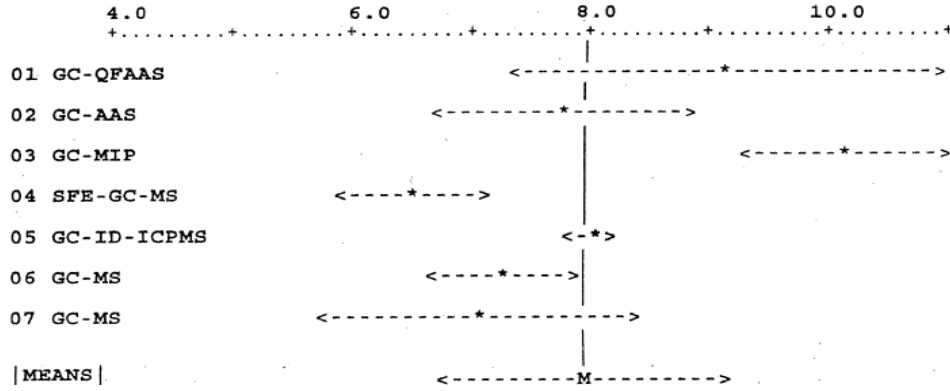
Sonuç olarak çevresel örneklerde kurşun sayısız projesinin konusu olmuştur. Alkilkurşun bileşiklerinin tayinindeki metotların karmaşıklığı sebebiyle, Avrupa topluluklarının Ölçüm ve Test Programı (BCR) çerçevesinde bir proje yapılması önerilmiştir. Projenin hedefi çözümde alkilkurşun bileşiklerinin kararlılığını araştıran çalışmasını tamamlayarak birkaç onaylı referans malzemesi üretmektir. İlk sonuçlar suda dialkilkurşun ve trietilkurşun bileşiklerinin yeterince kararlı olmadığını sadece trimetilkurşunun herhangi bir bozunma olmaksızın depolanabileceğini gösterdi. Bu çalışma 1990'ların ortasında şehir tozunda ve yapay yağmur suyunda trimetilkurşun bulunduğunu rapor etti. On farklı laboratuvar da trimetilkurşunun kararlılığı için yağmur suyundan trimetilkurşun elde edildi (Çizelge 2.8). Bu belgelerin ardından teknik tartışmalar olmuş, ancak istatistiksel değerlendirmelerin sonunda kabul edilmiştir. Çizelge 2.8'de gösterilen sonuçlar çeşitli tekniklerle elde edilen verinin kalitesini göstermektedir. Çizelge 2.9'de görüldüğü gibi, şehre ait tozda trimetilkurşun çalışmaları görülmektedir ve CRM 605 nolu örnekte şehir tozlarındaki trimetilkurşun miktarı da $7,9 \pm 1,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Cornelis, 2005).

Çizelge 2.8 Yağmur suyunda trimetilkurşun



Çizelge 2.8’de sonuçlar %95 duyarlılıkta ve Me_3Pb^+ (ng Kg^{-1} TML) olarak verilmiştir. Ortalama laboratuvar değerleri TML olarak $55,2 \pm 3,5 \text{ ng kg}^{-1}$ bulunmuştur (Cornelis, 2005).

Çizelge 2.9 Şehir tozlarında trimetilkurşun ($\mu\text{g kg}^{-1}$) (Cornelis, 2005)



Szpunar vd. (1999) ayrıca meyvelerde ve sebzelerde metal - karbonhidrat komplekslerinin türünü araştırmıştır. Kurşun için (Be, Sr, Ce ve B kadar) yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat ve polisakkarit fraksiyonlarını örneklerin suda çözünmeyen katı kısımlarında analiz etmiştir. Elma ve havuç numunelerindeki enzimatik sindirim ile türlerin ayrılması sağlanmış ve ICP-MS ile tayin edilmiştir. Mounicou, vd.(2003) tarafından hazırlanan çalışmada kakao ürünlerindeki Pb ve Cd nin türü, konsantrasyonu ve biyoyararlılığı gösterilmiştir. Kakao ve çikolatanın önemli anahtarı çocuklardır ve bu iki ürüne olan ilgi de onların biyoyararlılığından kaynaklanır. Kakaonun coğrafi kaynağı neresi olursa olsun in-vitro gastrointestinal sindiriminin kurşun biyoyararlılığının % 5 – 10’u aşmadığı gözlenmiştir. Ölçüm tekniklerindeki ilerlemeler karmaşık yiyecek matrislerindeki kimyasal formun nitel değerlendirmesine sınırlı bir şekilde izin vermektedir. Kurşun zehirlenmesi için öncelikle Pb^{2+} temizlenmesinde çelatlama terapisi temel alınır ama beyin ve kemik dokusundaki kurşun başarılı bir şekilde bulunduğu yerden çıkartılamaz.

Çizelge 2.10, sulu örneklerde organik kurşunun türlendirme analizleri için önzenginleştirme metotlarını göstermektedir. (Rodrigues Pereiro, vd., 2002). Bu çalışmada literatür örnekleri özetlenmiştir. Türevlendirme maddesi olarak çoğunlukla NaBEt_4 , ekstraksiyon yöntemi olarak da sıvı-sıvı ekstraksiyon ve katı faz mikroekstraksiyon teknikleri kullanılmıştır.

Çizelge 2.10 Sulu örneklerde organik kurşunun türleştirme analizleri için önzenginleştirme metotları (Rodrigues Pereiro, vd., 2002)

Örnek hacmi	Ekstraksiyon işlemi	Türevlendirme Maddesi	Teknik	Tayin Limiti (ngL ⁻¹)
100-150 mL	LLE ^a hekzan	PrMgCl ^b	PTV ^c GC-MIP-AED ^e	0,1
75-120 g (kar)	LLE Hekzan	PrMgCl	PTV GC-MIP-AED	10 fgg ⁻¹
25 mL	SPME ^d	NaBEt ₄	GC-ICP-MS	0,1
10(üre)	SPME	NaBEt ₄	GC-MS	7,0
20 mL	SPME	NaBEt ₄	GC-MS	83-130
50 mL	LLE Hekzan	PrMgCl	GC-ICP-MS	0,05-0,08
5 mL	SPME	NaBEt ₄	GC-MS*	0,02-0,04

^a: Sıvı sıvı ekstraksiyonu

^b: propilmagnezyum klorür

^c:Programlanmış sıcaklık ile gaz hale getirme

^d: Katı faz mikroekstraksiyon

^e: gaz kromatografisi-mikrodalga uyarmalı helyum plazma-atomik emisyon detektör

*:Centineo vd., 2004.

2.5.3 Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin) (L1)

Bu ligand, 2-tiyobarbitürük asit testi (TBA) yağ içeren yiyeceklerin kalite kontrolünde kullanılan testin etkin maddesidir, özellikle balık, et ve tavuk ürünlerindeki peroksidasyonu gözlemek için uygulanır. Osawa, vd. (2005) TBA test metotlarını çalışmışlardır. Botsoglou, vd. (1994) çalışmasında tiyobarbitürük asit metodu, çeşitli hayvan hücreleri, yiyecekler ve dondurulmuş yiyecek örneklerinde yağ peroksidasyonunun işareti olarak malendialdehit ölçümü için tiyobarbitürük asitin ekstraksiyonunu çalışmıştır.

Slkorskatomicka ve Wawrzynczak (1991) osmiyum (VIII) 'u tiyobarbitürük ve onun imid grubu ile 1:2 (metal:ligand) oranında kompleks yaptırmışlardır. Osmiyum-tiyobarbitürük asit kompleksinin disosiasyon sabitini pK 3,03 ve osmiyum-tiyobarbiturimit kompleksinin de pK 'sını 3,30 bulmuşlardır. Yeni bir spektrofotometrik metotla tiyobarbitürük asitin tayinini gerçekleştirmişler ve bu metot fizyolojik çözeltilerde, suda ve ilaçta (tiyopentalsodyum) tiyobarbitürüklerin tayininde kullanılmıştır. Kadoma (2005) çeşitli metaller için monomer oluşumunu arttıran yapıştırıcı içeren reçinelerin yapıştırıcılık özelliğini ve kinetik polimerizasyon davranışlarını incelemiştir. Bu monomerlerden biri de 2-tiyobarbitürük asit içermektedir. Ancak bu yapının adhesive monomer özelliğine sahip olmadığı görülmüştür.

Zaki ve Mohamed (2000) 2-tiyobarbitürük asit komplekslerinin spektral ve termal özelliklerini çalışmışlardır. Fe (II), Fe (III), Co (II), Cu (II), Zn (II) ve Cd (II) metallerini kullanmışlardır. Adonaylo ve Oteiza (1999) tavşan beyinlerini kurşuna maruz bırakarak antioksidant savunması ve oksidatif zararı incelemişlerdir. Bu çalışmada beyindeki kurşun varlığı ile oluşan oksidatif zarar Pb toksikliğini içeren tek bir mekanizma ile önerilmiştir. Bu hipotezi incelemek için kronik olarak 1 ppm kurşun asetatlı içme suyu tavşanlara 8 hafta boyunca verilmiştir. 8 haftadan sonra tavşanlarda kilo kaybı daha düşük hematokrit ve 5-aminolevunik ile asit aktivitesi gözlenmiştir. Beyindeki 2-tiyobarbitürük asit içeriği (lipid oksidasyondan sorumlu olan) Pb^{2+} 'lı su içen hayvanlarda daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca antioksidant enzimlerinin daha yüksek aktivitesi bulunmuştur. Sonuçta kronik Pb^{2+} alımları tavşan beyinlerinde oksidatif gerilimi etkilemektedir.

2.5.4 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol (L2)

Srivastava ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada 2,5-disübsitiye 1,3,4-tiyadazol grubunun herbisit, radyoprotektif, diüretik ve bakteriyostatik özelliklere sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiyadazol bakır(II), nikel(II), demir(II), kobalt(II), çinko(II),

kadmiyum(II)ve gümüş(I) ile 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bileşiğinin de rutenyum, rodyum ve iridyum ile kompleks yapabildiğini bildirmişlerdir. Dias ve arkadaşları (1998) sodyum montmorilloniti hegzadesiltrimetilamonyum katyonlarının sulu çözeltisi ile muamele edilen organik killeri kullanmışlardır. Organik moleküllerin (2-merkapt-5-amino-1,3,4 tiyadazol organik fonksiyonel grubu) kuvvetli sorpsiyon kapasitesi gösterdiği organik killeri incelemiştir (Dias vd., 2006). Bu kil seçici olarak Hg(II) sorpsiyonunda kullanılmıştır. Kesikli ve kromatografik kolon teknikleri bu sorpsiyonu incelemek için kullanılmıştır. Özenleştirilen Hg(II) karbon pasta elektroduna kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Chufan (1997), 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol ile Cu(II)'nin Infrared spektrumlarını çalışmıştır. Olar ve arkadaşları (2005) 1,3,4-tiyadazol sahip ligandların bazı komplekslerinin sentezlerini, karakterizasyonunu ve termal özelliklerini çalışmışlardır. Prado ve arkadaşları (2004) silikajel yüzeyi üzerine heterojen ve homojen yollarla 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol'ün silika üzerine sabitlenmesini çalışmışlardır. Dias (1998) bu ligand ile modifiye edilmiş silikajel yüzeyine absorplanan bakır komplekslerini çalışmıştır. Melo Gomes (1998) bu ligand ile silikajeli modifiye ederek doğal sularda ve etanolde metal iyonlarını zenginleştirip tayin etmekte kullanmışlardır.

2.5.5 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) (L4)

Reyes ve arkadaşları (2005) içme suyunda alüminyum için kompleks yapıcı madde olarak bu ligandı kullandılar. Burada katı faz olarak C-18 kolon kullanılmış ve pH 4,1 'de spektrofotometrik olarak ve akışa enjeksiyon sistemiyle çalışılmıştır. Li, vd. (2004) akışa enjeksiyonlu floresans tayiniyle ultrasaf suda kromotropik asit ile borun arasındaki kompleks ile borun çok duyarlı tayinini yapmışlardır. Bu kompleks sulu ortamda pH 6'da gerçekleşmiştir. Yine bir başka çalışmada Economou, vd. (2004) florimetrik tayin ve ardarda enjeksiyon analiziyle su ve ilaç örneklerinde bor tayinini gerçekleştirmişlerdir. Guo ve arkadaşları (2004) 2-(2-sülfo-4-asetilfenilazo)-7-(2,4,6 triklorofenilazo) kromotropik asitini (başka bir türevi) kullanarak spektrofotometrik olarak kurşun tayin etmişlerdir. Destandau ve arkadaşları (2004) kromotropik asit ile alüminyum kompleksini florimetrik olarak tayin etmişler ve sonuçları A-AAS ile karşılaştırıp iyi bir uyum içinde olduğunu göstermişlerdir. Tewari ve Singh (2002), XAD-2 ve XAD-7 üzerine kromotropik asiti sabitleyerek kurşunun tayini ve zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Duda (1994) kromotropik asitin ve türevlerinin biyolojik aktivitelerini, reaktivitesini ve kullanımını incelemiştir.

2.5.6 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) (L5)

Sokolov, vd. (2001) Re(V) ile tiyosalisilik asitin kompleksini incelemişlerdir. Handerson, vd. (2001) tiyosalisilik asit ve dimerik rodyum (III), iridyum (III) ve rutenyum (II) komplekslerini elektrospray kütle spektrometresi ile incelemişlerdir. Daha sonraki çalışmalarında biyolojik aktivitelerini araştırmışlardır. Ferrer ve Williams (1997) tiyosalisilik asit ve piridin Cu (II) ile dimerik kompleksinin sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Nomiya ve grubu (1995) tiyosalisilik asitin Ag (I) ile kompleksini ve onun antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir. 1:1 oranında (metal : ligand) reaksiyona girdiği gözlenmiştir.

Chhakkar ve Kakkar (1993) palladyumun spektrofotometrik olarak tiyosalisilik asit ve hekzilaminle tayinini incelemişlerdir. Metal:ligand oranı 1:2 bulunmuştur. Vanadyum ve Toryum (IV) tiyosalisilik asit ile kompleks yapıp, spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir (Abubakr vd.,1992; Sallinas vd., 1992). Tewari ve Singh (2002) Amberlite XAD-2 ve XAD-7'ye tiyosalisilik asit ligandını emdirerek kurşun tayininde kullanmışlardır.

2.5.7 o,o'- Dietilditiyofosfat (L6)

Bu bileşik ardıl enjeksiyon ile eser metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için Long vd., (2004) tarafından kullanılmışlardır. Yih ve arkadaşları (2002, 2003) tungsten ve molibden ile o,o'- dietilditiyofosfat komplekslerinin sentezini, reaktivitesini ve yapısını incelemişlerdir. Wang ve Hansen (2002) ETAAS ile kadmiyumun tayininde PTFE kolon kullanarak on-line zenginleştirilmesini çalışmışlardır. Carasek (2000) sulu örneklerde A-AAS ile eser metallerin tayininde bu ligandı kullanmışlardır. Maranhao ve arkadaşları (2005) Grafit fırınlı AAS ile biyolojik örneklerde kadmiyum ve kurşunun tayininde Bulanma noktası ekstraksiyonunda kullanmışlardır. Dos Santos vd. (2005) yaptığı çalışmada biyolojik örneklerde Amberlite XAD-4 üzerinde o,o'-dietilditiyofosfat ile kadmiyumun on-line kompleksleşmesini ve zenginleştirilmesini çalışmışlardır. Selenyum tayininde Dias vd. (2003) kompleks yapıcı madde olarak, Wang ve Hansen (2000) akışa enjeksiyonlu sistem ile grafit fırınlı AAS'yi birleştirmişler ve on-line olarak biyolojik ve çevre örneklerinde bizmutu çalışmışlardır. Yan ve Adams (1997) kurşun ve bizmutu düğümlü reaktör kullanarak on-line olarak tayin etmişlerdir.

2.6 Alkolsüz İçecek

Toksik bir element olan kurşunun doğal sularda, içme sularında ve alkolsüz içeceklerdeki (karbonatlı içecekler- kola, fanta, sprite, meyve suları, sporcu ve enerji içecekleri, çay, meyveli çay,

diyet içecekleri, yoğurtlu içecekler, sütlü karışım içecekleri, alkolsüz bira ve şarap) miktarları alevli AAS ile doğrudan tayin edebilme sınırının altında kalmaktadır. İçmeye hazır içeceklerde ki kurşun miktarı 0,2 mg/kg, seyreltilmeksizin alkolsüz içeceklerdeki miktar 0,2 mg/kg, meyve sularında 0,5 mg/kg ve çaylarda 5 mg/kg'dır (Ministry of Agriculture). Onianwa, vd. (1999)'nin yaptığı çalışmada alkolsüz içeceklerdeki kurşun miktarının aralığı şöyledir: Çay (0,16-1,32 ppm), meyve suları (0,003-0,19 ppm), gazlı içecekler (0,020-0,050 ppm), alkolsüz şarap (0,003-0,028 ppm). Alkolsüz içeceklerin içerdiği kurşun miktarı ülkeden ülkeye de değişmektedir. Örneğin alkolsüz içeceklerdeki kurşun miktarı Kanada'da 0,01 ppm, Hindistan'da 2,2-5,2 ppm (çay), İtalya'da 0,10-0,80 ppm (meyve suyu), 1,04 ppm (gazlı içecek) ve 0,69 ppm (şarap), Japonya'da 0,6-1,8 ppm (çay), İspanya'da 0,15 ppm (meyve suyu) ve 0,55 ppm (şarap) değerlerine sahiptir. Yetişkinlerde meslek dışı kurşuna maruz kalınma miktarı nadiren 100-150 $\mu\text{g L}^{-1}$ seviyesini aşmıştır. 2000 yılı Birleşmiş Milletler İş Sağlığı ve Güvenliği kurallarına göre kandaki Pb miktarı erkeklerde 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, 45 yaşın altındaki kadınlarda 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve hamile ve emziren kadınlarda 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ miktarını aşmamalıdır. Gıda tüzüğüne göre içme sularında, doğal kaynak suyunda ve maden suyunda 0,01 ppm'e kadar, şarapta 0,6 ppm'e kadar, meyve suyunda 0,3 ppm'e kadar, limon suyunda ve sirke'de 1 ppm'e kadar ve alkolsüz içekte 0,1 ppm'e kadar izin verilmektedir. Ayrıca seramik malzemeden geçen kurşun limiti 0,8 mg/dm² (iç derinliği 25 mm'yi geçmeyen doldurulabilen ve doldurulamayan malzeme), 4 mg/L (doldurulabilen tüm malzemeler) ve 1,5 mg/L (pişirme kabı, paketleme ve saklama kapları)'dır (Hatipoğlu, 2003).

Çalışmamızda alkolsüz içecek olarak, Türk vişne suyu seçilmiştir. Füzfai vd. (2004) sentetik vişne sularındaki malik asit miktarını 1155,1 mg/L, sitrik asit miktarını 1298,1 mg/L, fruktoz miktarını 3026,5 mg/L ve glukoz miktarını da 2403,8 mg/L olarak belirlemiştir. Karadeniz ve Ekşi (1999) yaptıkları çalışmada Türk vişne sularında bulunan organik asit (malik ve sitrik asit), glukoz, fruktoz ve mineral madde içeriklerini bildirmişlerdir. Buna göre Türk vişne sularındaki malik asit miktarı 14,1-19,3 g/L arasında, sitrik asit miktarı 51-112 mg/L arasında, glukoz miktarı 47,0-50,2 g/L arasında ve fruktoz miktarı da 42,5-48,1 mg/L arasında bulunmuştur. Mineral maddeler mg/kg olarak çoktan aza doğru, potasyum (1595-2055), fosfat (431-599), magnezyum (93-122), kalsiyum (39-76), sodyum (4-16) ve demir (2-4) olarak sıralanmaktadır.

2.7 Çalışmada Uygulanan Program (Visual Minteq ver.2.50)

Çalışmamızda kullanılan Visual Minteq ver.2.50 programı MinteqA2 ver.4.0 programının temeline dayanmaktadır. Orjinal program Fortran 77'de yazılmış ve 1999'da CEAM, EPA, ABD'de

kullanıma açılmıştır. Tezde kullanılan programın versiyonu Visual Basic 6.0'da Jon Peter Gustafsson (Stockholm,Sweden) tarafından yazılmıştır.

Bilindiği gibi kurşun Pb(II) iyonu haliyle kompleks yapabilir. Daha sonra ortamda bulunan iyonlar ile kurşun türleri oluşmaya başlar. Ancak kurşun türlerinin sorbent ile kompleks yapma yeteneği kalmadığından çözeltide bulunan çıplak Pb(II)'nin belirlenmesi için Visual Minteq ver.2.50 sıklıkla kullanılmaktadır.

Bu program sulu sistemlerde denge türlendirme modelinin kullanılması için pratik bir yöntemdir ve burada çeşitli termodinamik bilgilerine dayanan algoritma kullanılır. Visual Minteq ver.2.50 programını kullanabilmek için ilgilenilen sistem için temel kimyasal bileşimler ve sabitler bilinmelidir. Bu program ile konsantrasyonlar ve pH arasındaki ilişki ile % türler tespit edilmektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Malzeme

3.1.1 Çalışmada kullanılan aletler ve malzemeler

3.1.1.1 Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

Analitik absorpsiyon spektrofotometri ölçümleri Analytic Jena-Nova 300 model alevli atomik absorpsiyon (hava-asetilen) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kurşun elementine ait 283.3 nm'lik dalga boyu kullanılmıştır. Slit genişliği 0.2 nm ve lamba akımı 5 mA'dır. Cihazın kullanma kılavuzundaki kurşuna ait bilgiler otomatik olarak yüklendikten sonra Pb(II) tayinleri yapılmıştır.

3.1.1.2 pH-metre

Deney çözeltilerinin pH'larının ölçülmesi ve ayarlanmasında Metrohm Herisau (0-14 pH skalasında) E-510 model pH-metre ve cam elektrod kullanılmıştır. Elektrod ölçümlerinden önce pH 4 ve pH 7 tamponları aracılığı ile pH metre kalibre edilmiştir.

3.1.1.3 Terazi

Ölçümler sırasında çözelti hazırlama işlemleri için Mettler AE200 marka analitik terazi kullanılmıştır. Ölçümler $\pm 0,0001$ hassasiyetinde gerçekleştirilmiştir.

3.1.1.4 Manyetik karıştırıcı ısıtıcı

Sorbentlerin sentezinde Chiltern marka HS31 model manyetik karıştırıcı ısıtıcı kullanılmıştır.

3.1.1.5 Saf su aleti

Analizlerde kullanılan destile su Elga marka bidistile su cihazı ile elde edilmiştir

3.1.1.6 Mikropipet

Çalışmada Biohit marka 100-1000 μ L aralığındaki otomatik pipet kullanılmıştır.

3.1.1.7 Etüv ve vakum etüvü

Silikajelin aktif hale getirilmesi için Heraeus Vacutherm marka T16A model vakum etüvü,

sentezlenen sorbentlerin kurutulması için de Heraeus marka etüv kullanılmıştır.

3.1.1.8 Peristaltik pompa

Kolon çalışmalarında kolondan yüklenen çözeltiyi çekmek için 302S Watson-Marlow marka peristaltik pompa kullanılmıştır.

3.1.1.9 Çalkalayıcı

Batch (Kesikli) deneylerinde SL350 Nüve mekanik çalkalayıcı kullanılmıştır.

3.1.1.10 Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS)

Agilent Technologies, 6890 Network GC-sistem ile bağlantılı, 5973 inert kütle seçici detektör ile çalışan GC-MS kullanılmıştır. Deneysel ve aletsel koşullar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 GC-MS’de çalışma koşulları

Kromatografik sistem : Agilent 6890 GC

İnlet : Split/splitless

Detektör : Agilent 5973 N MSD

Kolon : 30 m x 0,25 mm id x 0,25 µm HP-5 MS (Agilent Part No:19091s-433)

Kullanılan Program

İnlet Sıcaklığı : 280 °C

Enjeksiyon miktarı ve

Modu : 1 µL, Splitless, purge zamanı: 1 dakika, purge akış: 50 ml/dakika

Taşıyıcı Gaz : Helyum

Head basıncı : 50 °C’de 45 kPa, 50 °C’de 34 cm/sn

Fırın Sıcaklığı : 5 °C/dakika, 10 °C/dakika-300 °C/ 4 dakika

Transfer line sıcaklığı : 300 °C

Detektör : tarama (40-550 amu), başlangıç 100, MS quand 150 °C, MS kaynağı
230 °C, çözücü gecikmesi 4 dakika

SIM modu :50 ms herbir iyon için alıkonma zamanı

3.1.1.11 Nükleer manyetik rezonans spektrometresi (NMR)

Katı ^{13}C CPMAS (çapraz polarizasyon sihirli aç), ^{29}Si ve ^{31}P NMR'leri ODTÜ merkez Laboratuvarına yaptırılmıştır. Örnekler analize gönderilmeden önce kurutulmuştur. Katı Hal Yüksek Güçlü 300 MHz NMR Spektrometresinin özellikleri: Bruker marka süper iletken FT NMR Spektrometre Avance TM 300 MHz WB Mıknatıs : Yüksek güç ultra korumalı TM 300 MHz süper iletken mıknatıs Prob: 4 mm MAS , 7 mm MAS geniş probalar kullanılmıştır

3.1.1.12 Elementel analiz cihazı

Örneklerin elementel analizleri ODTÜ merkez Laboratuvarına yaptırılmıştır. Elementel analiz cihazı Leco marka, CHNS-932 modeldir. Sonuçlar $\pm\%3$ hata ile verilmiştir.

3.1.1.13 Yüzey analiz cihazı (BET)

Örneklerin tek noktali yüzey analizleri ODTÜ merkez Laboratuvarına yaptırılmıştır. Kullanılan cihaz Quantachrome Corperation, Autosorb-1-C/MS markadır.

3.1.1.14 X- ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS)

Analiz ODTÜ merkez laboratuvarına yaptırılmıştır. X ışını kaynağı olarak 200 Watt Mg k-alfa, 10 kV olarak kullanılmıştır. Spektral kalibrasyon C1S 284,5 eV ile yapılmıştır. Örnekler hem genel tarama hem de kısmi tarama yaptırılmıştır.

3.1.1.15 Termal gravimetri-diferansiyel termik analiz (TGA-DTA)

Analiz ODTÜ merkez laboratuvarında yaptırılmıştır. Analizlerde Perkin Elmer marka Pyris1 TGA model kullanılmıştır. Analizler 25 °C ile 1000 °C arasında yapılmıştır.

3.1.1.16 Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FT-IR)

Sentezlenen sorbentlerin yapı aydınlatılmasında Perkin Elmer Spectrum One B V 5.0 (KBr tekniği ile) marka FT-IR spektrometresinde KBr ile pelet hazırlanarak ölçüm yapılmıştır. Ligand ve silikajel tek başına, sentezlenen ligand bağlı silikajel ve Pb(II) eklendikten sonra FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Kurşun ile sorbentler 2 saat çalkalanmış, çözücüsü uzaklaştırılmış ve 70°C'de etüvde kurutulduktan sonra sorbentPb olarak FT-IR spektrumları elde edilmiştir.

3.1.2 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler

3.1.2.1 Sorbent sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

3.1.2.1.1 Analitik saflıktaki kimyasallar

Fluka, 2-tiyobarbitürük asit ($C_4H_4N_2O_2S$; MA:144,15;EN:245°C)

Fluka, 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadazol ($C_2H_3N_3S_2$; MA:133,19;EN:245°C)

Merck, 2-aminotiyofenol (C_6H_7NS , MA:125,19; d_4^{20} :1,17 g mL⁻¹)

Fluka, kromotropik asit disodyum tuzu ($C_{10}H_6Na_2O_8S_2 \cdot 2H_2O$; MA:400,29)

Fluka, tiyosalisilik asit ($C_7H_6O_2S$; MA:154,19;EN:164-167°C)

Aldrich, dietilditiyofosfat,teknik%90 ($C_4H_{11}O_2PS_2$; MA:186,23;KN 60°C; d_4^{20} :1,21 g mL⁻¹)

Fluka, (3-kloropropil)trimetoksisilan($C_6H_{15}ClO_3Si$; MA:198,72; d_4^{20} :1,081 g mL⁻¹;KN:195-196 °C)

Fluka, tetrametilkurşun

Fluka, tetraetil kurşun

Fluka, trietilamin ($C_6H_{15}N$; MA:101,19;KN:88-89°C; d_4^{20} :0,727 g mL⁻¹)

Riedel de Haen, ksilen (C_8H_{10} ; d_4^{20} :0,866 g mL⁻¹)

Fluka, dimetilformamid (DMF)

3.1.2.1.2 Silikajel

Silikajel (Aldrich), partikül boyutu 70-230 mesh, ortalama gözenek çapı 60 °A, gözenek hacmi 0,75 cm³/g, molekül ağırlığı 60 g/mol, BET yüzey alanı 500 m²/g. Silikajel kullanılmadan önce 423 K (150 °C) 'de 32 saat vakum etüvünde ısıtılarak aktif hale getirilmiştir.

3.1.2.1.3 Sarf edilen malzemeler

Deneylerde kullanılan cam malzemeler saf su ile temizlenip aseton ile çalkalanarak kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.1.2.2 Kurşun(II) tayinlerinde kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler

Standart 1000 mg L⁻¹ Pb(NO₃)₂ çözeltisi atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi için hazır satın alınmıştır. Stok metal çözeltisi çalışmalarda çeşitli oranlarda seyreltilerek kullanılmıştır. Hazırlanan stok çözeltiler polietilen kaplarda saklanarak korunmuştur.

Tampon çözeltiler: 0,1 M HCl-KCl ile pH 2 ve 3; pH 4 ve 5 için 0,1 M CH₃COOH-CH₃COONa; pH 6 ve 7 için 0,1 M CH₃COONa- CH₃COOH ; pH 8 ve 9 için 0,1 M NH₄Cl-NH₄OH çözeltisi karıştırılarak elde edilmiştir.

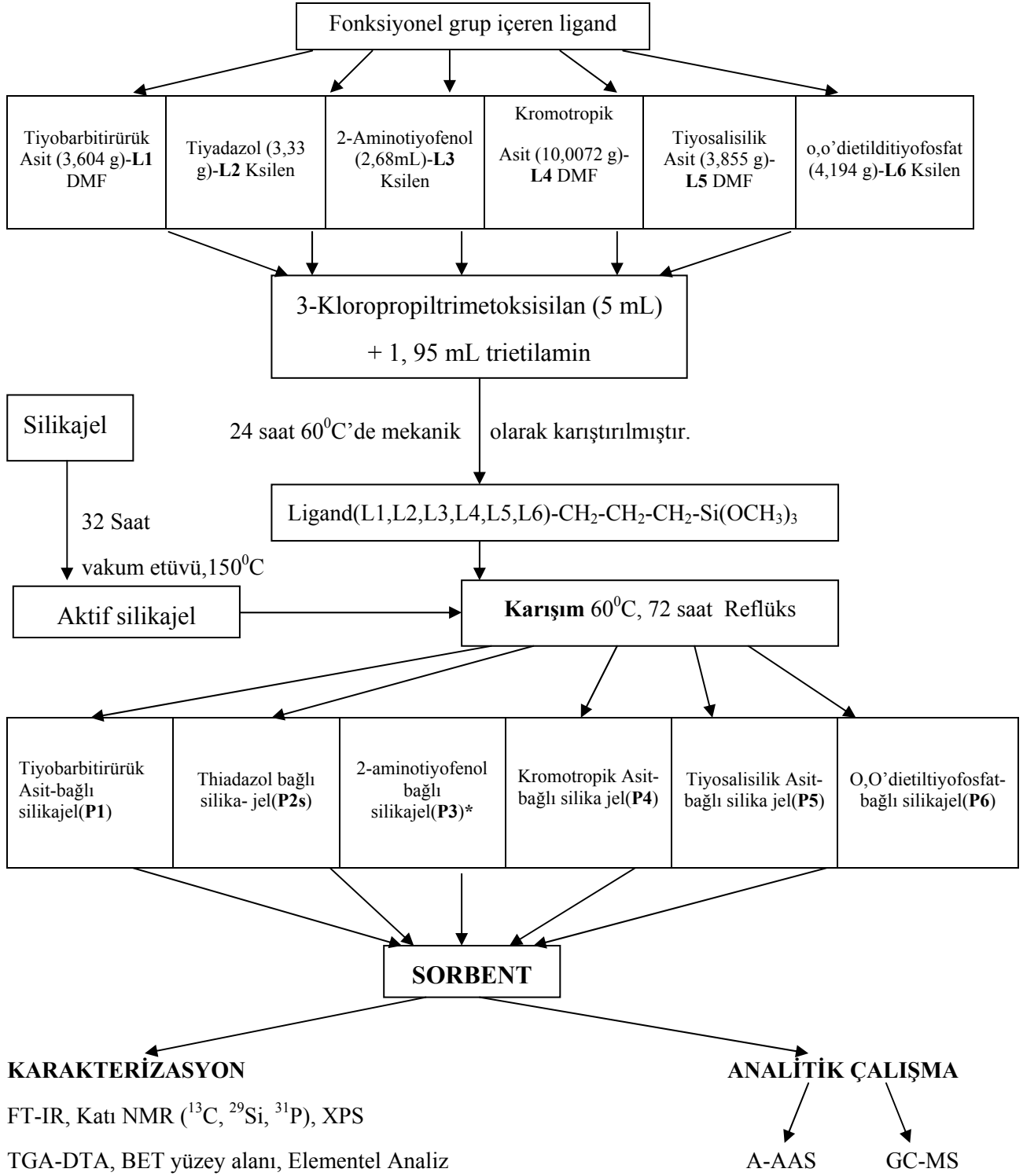
Riedel, NH₃, KCl, NH₄Cl, CH₃COONa.3H₂O, CH₃COOH, HCL, HNO₃; Fluka H₂SO₄;

Yabancı İyon Etkisi için; Merck NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, Sodyum sitrat, Askorbik asit, Tartarik asit, KNO₃, KCl, Ca₃(PO₄)₂, MgCl₂ katılarından uygun miktarlarda stok hazırlanıp istenen miktarlara seyreltilerek hazırlandı, 1000 mg L⁻¹ Cu(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Fe(III) ve Zn(II) AAS standartları da istenilen miktara seyreltilerek stoktan hazırlanmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Sorbentlerin sentezi ve karakterizasyonu

Şekil 3.1’de sentez reaksiyonları şematize edilmiştir. Silikajel kullanılmadan önce vakum etüvünde 150 °C’de 32 saat ısıtılarak aktif hale getirilmiştir. 2-tiyobarbitürük asit, kromotropik asit ve tiyosalisilik asit DMF’de; 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadazol, 2-aminotiyofenol ve o,o’-dietilditiyofosfat Ksilen’de çözülerek 5,0 mL kloropropiltrimetoksisilan ve üzerine 1,95 mL trietilamin ilave edildikten sonra 24 saat 60 °C’de geri soğutucu altında mekanik olarak karıştırılmıştır. Oluşan ürünün üzerine 5,0 g aktif hale getirilmiş silikajel ve yeterince çözücü ile birlikte 60 °C’de 72 saat mekanik olarak karıştırılarak reflüks edilmiştir. Sonuç katı ürün filtre edilmiş, çözücüsü ile yıkanmış (birkaç kez) ve en son da su ile yıkanarak 24 saat 70 °C’lik etüvde kurutularak, desikatöre alınmıştır. Daha sonra ağzı kapaklı polietilen kapta karanlıkta saklanmıştır (Prado vd., 2004). Elde edilen ürünün karakterizasyonu için ¹³C, ²⁹Si ve 6 numaralı sorbent için ek olarak ³¹P CP MAS NMR, Elementel analiz, FT-IR, BET yüzey analizi, X ışınları Fotoelektron spektroskopisi ile yüzey karakterizasyonu ve TGA-DTA ile ısı geçişleri analizleri yapılmıştır.

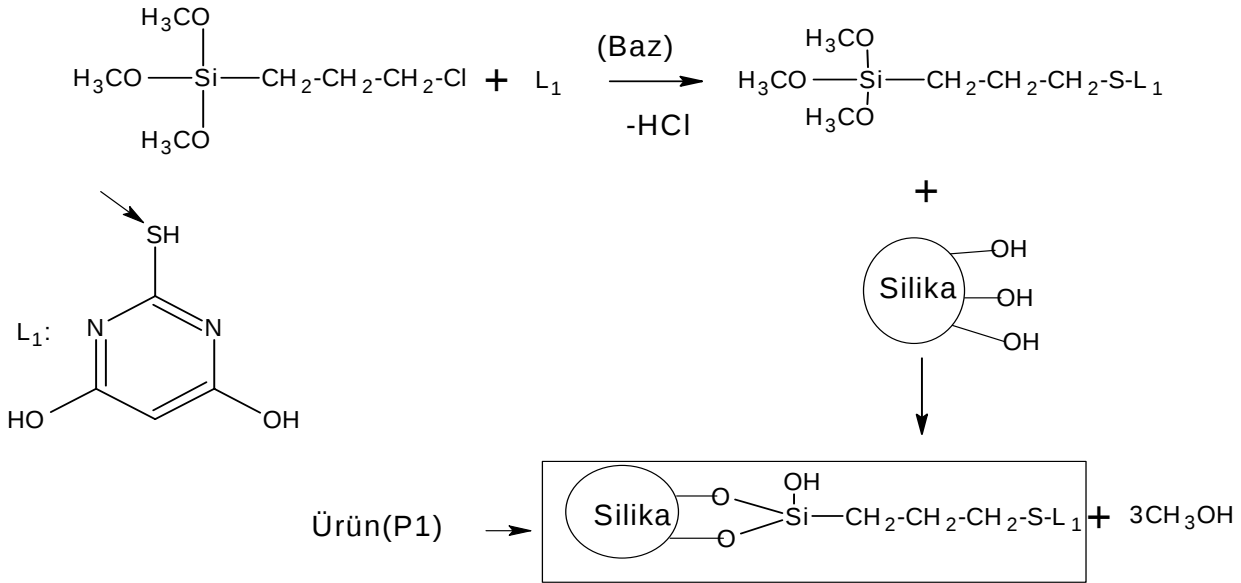


Şekil 3.1 Sorbentlerin sentezine ilişkin çalışmalarda kullanılan yöntemin şematik gösterimi

*Analitik çalışmalar sırasında Pb sorpsiyonunda anlamlı sonuç alınamadığı için tezde kullanılmamıştır.

3.2.1.1 Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin) bağlı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu(P1)

Sentez reaksiyonlarında, 3,604 g tiyobarbitürük asit ve çözücü olarak DMF kullanılmıştır. Başlangıçta kirli beyaz olan ligandın rengi reaksiyon sonunda kiremit rengine dönmüştür. Reaksiyonlar üç kez tekrarlanmış ve ürünler birleştirilmiştir.



Şekil 3.2 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin (P1) sentezi

Tiyobarbitürük asit bağlı silikajel Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı ve Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterildiği gibi sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünün karakterizasyonu için 4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin (Tiyobarbitürük asit-L1) tek başına, aktif hale getirilen silikajel tek başına, tiyobarbitürük asit silikajele sabitlendikten sonra (P1) ve Pb(II) ilave ettikten sonra (P1Pb) elde edilen katıların FT-IR spektrumları çekilmiştir. Ek Şekil 1.1, 1.2, 1.3 ve 1.4 sırasıyla Silikajel, L1, P1 ve P1 ile P1Pb’u birlikte göstermektedir. ^{13}C CPMAS NMR spektrumu Ek Şekil 1.5’de verilmiştir. BET yüzey alanı analizi Çizelge 3.2’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Elementel analiz sonuçları Çizelge 3.3’de verilmiştir. Malzemenin termal dayanıklılığını incelemek için termogravimetrik ve diferansiyel termik analiz deneyleri yaptırılmıştır. Sonuçlar Ek Şekil 1.6’da verilmiştir. Liganda bağlı olmayan SiO_2 yüzdesi karbon, azot ve kükürte göre elementel analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Ayrıca TGA analizine göre de liganda bağlı olmayan SiO_2 yüzdesi de TGA-DTA grafiklerinden elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.16a’da gösterilmiştir. XPS tekniği, karbon, silisyum, oksijen, azot ve kükürtün bandlarının fotoelektron takibiyle yüzey tabakanın kimyasal bileşimini karakterize etmek için duyarlı bir metottur (Zougagh vd., 2005). Bu bandların

integrasyonu ve dataların doğrulanması ile hesaplanan tabakanın atom içerikleri % olarak verilebilir. Çizelge 3.4’de XPS sonuçları % olarak verilmiştir. Ayrıca XPS spektrumları Ek Şekil 1.7’de verilmiştir. Yapı aydınlatılması Bölüm 4.1.1’de yapılmıştır.

Çizelge 3.2 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin (P1) BET yüzey analizi

Quantachrome Autosorb Atomik gaz sorpsiyon sistem raporu, Windows® Version 1.27

Örnek ismi: P1, Örnek ağırlığı: 0,0652 g, Adsorban: azot

Dışarıdan verilen gazın sıcaklığı: 140 °C, Çapraz kesit alanı: 16,2 Å²/molekül

Dışarıdan verilen gazın zamanı: 1,5 saat, Analiz zamanı: 48,9 dakika

İdeallikten sapma değeri: 6,580E-05 P/Po, Moleküler ağırlık: 28,0134 g/mol

Dengeye gelme zamanı: 2 saat, Banyo sıcaklığı: 77,35 °C, Tek Noktalı BET

Tek gözenek alanı = 216,87 m²/g, P/Po = 0,29984

Çizelge 3.3 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin (P1) elementel analiz sonuçları

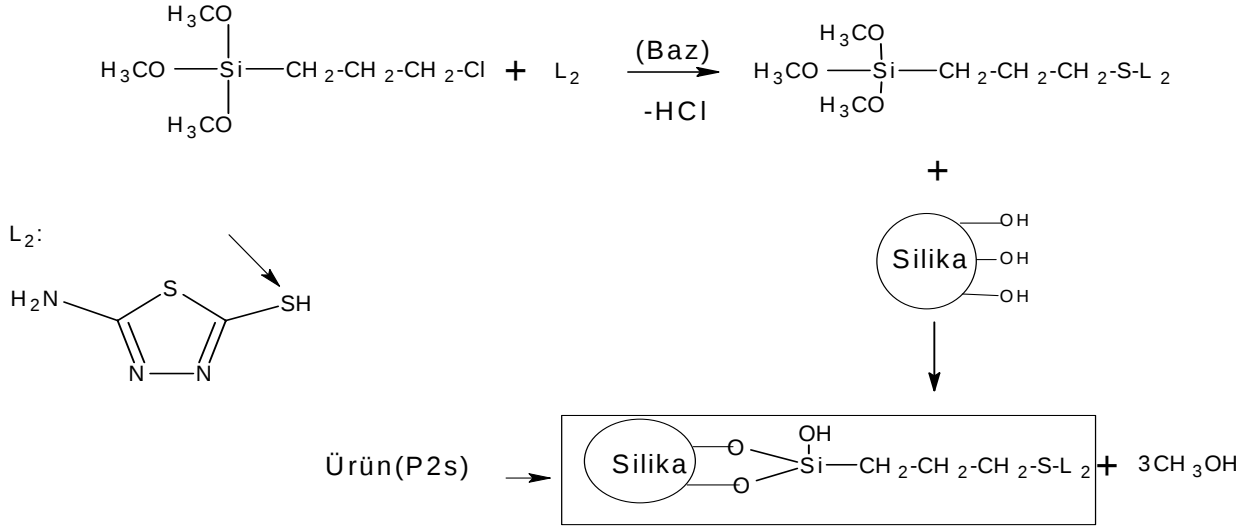
	%C	%H	%N	%S
Teorik	19,04	2,04	6,35	7,25
Deneysel	12,63	2,24	3,20	2,26

Çizelge 3.4 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin (P1) XPS sonuçları

Element	Atom(%)	Orbit
C	37,0	1s
N	4,6	1s
O	43,2	1s
Si	13,8	2p
S	1,4	2p

3.2.1.2 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu (P2s)

Sentez reaksiyonlarında, 3,33 g 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol ve çözücü olarak Ksilen kullanılmıştır. Başlangıçta beyaz rengi olan ligand reaksiyon sonunda sarıya dönmüştür. Reaksiyonlar üç kez tekrarlanmış ve ürünler birleştirilmiştir.



Şekil 3.3 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin (P2s) sentezi

5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajel yukarıdaki reaksiyonlarla (Şekil 3.1 ve 3.3) ve Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünün karakterizasyonu için 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol (L2) tek başına, 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol silikajele sabitlendikten sonra (P2S) ve Pb(II) ilave ettikten sonra (P2SPb) ürün süzülüp kalan ürün kurutulmuş ve FT-IR spektrumları çekilmiştir. Ek Şekil 2.1, Ek Şekil 2.2 ve Ek Şekil 2.3 sırasıyla L2, Silikajel ve P2S ile P2SPb’u göstermektedir. ¹³C CPMAS spektrumu Ek Şekil 2.4’de verilmiştir. BET yüzey alanı analizinin sonucu Çizelge 3.5’de ayrıntılı olarak görülmektedir. Yapı aydınlatılması Bölüm 4.1.2’de yapılmıştır.

Çizelge 3.5 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin (P2S) BET yüzey analizi

Quantachrome Autosorb Atomik gaz sorpsiyon sistem raporu, Windows® Version 1.27

Örnek ismi : P2S, Örnek ağırlığı: 0,1640 g, Adsorban: azot,

Dışarıdan verilen gazın sıcaklığı: 140 °C, Çapraz kesit alanı: 16,2 Å²/molekül

Dışarıdan verilen gazın zamanı: 1,5 saat, Analiz zamanı: 48,9 dakika

İdeallikten sapma değeri 6,580E-05 P/Po, Moleküler ağırlık: 28,0134 g/mol

Dengeye gelme zamanı: 2 saat, Banyo sıcaklığı: 77,35 °C

Tek Noktalı BET, Tek gözenek alanı = 15,43 m²/g , P/Po = 0,29928

Elementel analiz sonuçlarına ilişkin alet çıktısı Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.6 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin (P2S) elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Teorik	13,95	1,86	9,77	14,88
Deneyisel	17,39	3,45	8,77	13,14

Malzemenin termal dayanıklılığını incelemek için termogravimetrik ve diferansiyel termik analiz deneyleri yaptırılmıştır. Sonuçlar Ek Şekil 2.5’de verilmiştir. Liganda bağlı olmayan SiO₂ yüzdesi karbon, azot ve kükürte göre elementel analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Ayrıca TGA analizine göre de liganda bağlı olmayan SiO₂ yüzdesi de TGA-DTA grafiklerinden elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.16a’da gösterilmiştir. XPS tekniği, karbon, silisyum, oksijen, azot ve kükürtün bandlarının fotoelektron takibiyle yüzey tabakanın kimyasal bileşimini karakterize etmek için duyarlı bir metottur. Bu bandların integrasyonu ve dataların doğrulanması ile hesaplanan tabakanın atom içerikleri % olarak verilmektedir (Çizelge 3.7). XPS sonuçları Ek Şekil 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.7 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin (P2S) XPS sonuçları

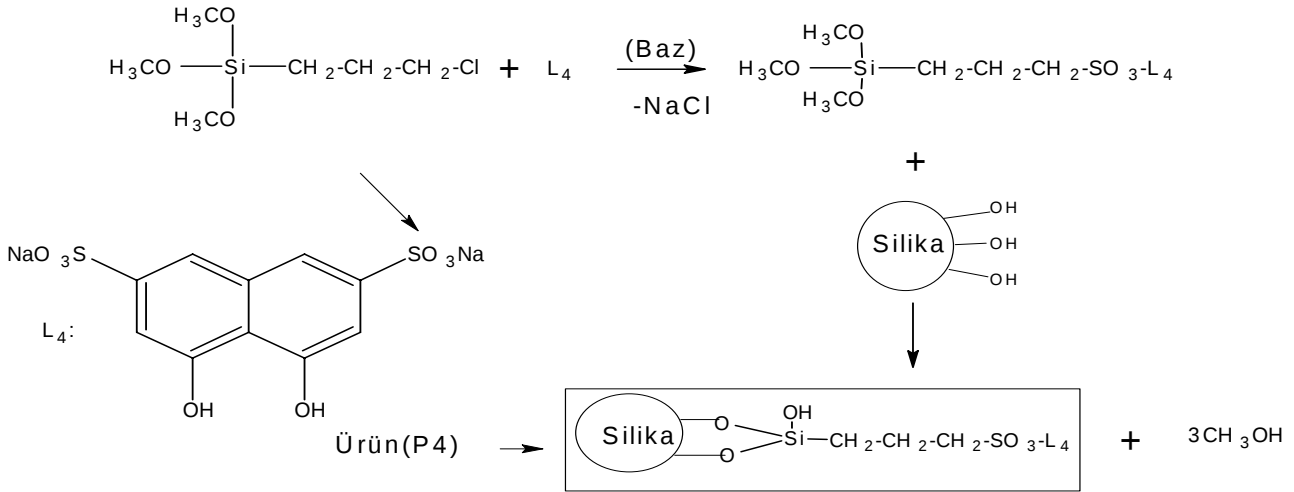
Element	Atom(%)	Orbit
C	40,1	1s
N	14,5	1s
O	27,4	1s
Si	10,4	2p
S	7,6	2p

3.2.1.3 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu (P4)

Sentez reaksiyonlarda, 10,0072 g kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) ve çözücü olarak DMF kullanılmıştır. Başlangıçta sütlü kahverengi olan ligand reaksiyon sonunda koyu yeşile dönmüştür. Reaksiyonlar üç kez tekrarlanmış ve ürünler birleştirilmiştir. Kromotropik asitin sodyum tuzuna (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajel Şekil 3.1 ve Şekil 3.4’de gösterildiği ve Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünün karakterizasyonu için kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) (L4) tek başına, kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) silikajele sabitlendikten sonra (P4) ve Pb(II) ilave ettikten

sonra (P4Pb) ürün süzülüp kalan ürün kurutulmuş ve FT-IR'leri alınmıştır.

Ek Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 sırasıyla L4, P4 ve P4 ile P4Pb'ü göstermektedir. ^{13}C CPMAS spektrumu Ek Şekil 3.4'da verilmiştir. Ek Şekil 3.5'de ^{29}Si NMR spektrumu görülmektedir. BET yüzey alanı analizi Çizelge 3.8'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Elementel analiz sonuçları aşağıdaki Çizelge 3.9'da verilmiştir. Malzemenin termal dayanıklılığını incelemek için termogravimetrik ve diferansiyel termik analiz deneyleri yaptırılmıştır. Sonuçlar Ek Şekil 3.6'da verilmiştir. Liganda bağlı olmayan SiO_2 yüzdesi karbon ve kükürte göre elementel analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Ayrıca TGA analizine göre de liganda bağlı olmayan SiO_2 yüzdesi de TGA-DTA grafiklerinden elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.16a'da gösterilmiştir. XPS spektrumları Ek Şekil 3.7'de % atomik değerleri de Çizelge 3.10'da verilmiştir. Yapı aydınlatılması Bölüm 4.1.3'de yapılmıştır.



Şekil 3.4 Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajelin (P4) sentezi

Çizelge 3.8 Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajelin (P4) BET yüzey analizi

Quantachrome Autosorb Atomik gaz sorpsiyon sistem raporu, Windows® Versiyon 1.27

Örnek ismi: P4, Örnek ağırlığı: 0,1070 g, Adsorban: azot

Dışarıdan verilen gazın sıcaklığı: 140 °C, Çapraz kesit alanı: 16,2 Å²/molekül

Dışarıdan verilen gazın zamanı: 1,5 saat, Analiz zamanı: 48,9 dakika

İdeallikten sapma değeri: 6,580E-05 P/Po, Moleküler ağırlık: 28,0134 g/mol,

Dengeye gelme zamanı: 2 saat, Banyo sıcaklığı: 77,35 °C

Tek Noktalı BET, Tek gözenek alanı = 295,54 m²/g, P/Po = 0,29728

Çizelge 3.9 Kromotropik Asitin sodyum tuzu bağlı silikajelin (P4) elementel analiz sonuçları

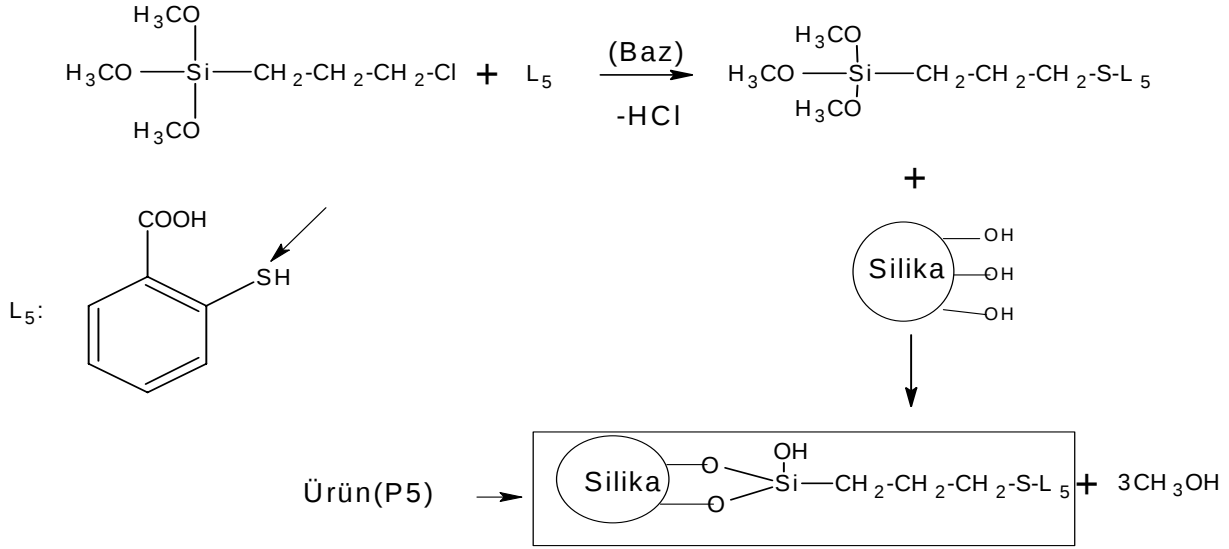
	%C	%H	%S
Teorik	24,41	1,87	10,01
Deneyisel	27,56	3,45	3,74

Çizelge 3.10 Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajelin (P4) XPS sonuçları

Element	Atom(%)	Orbit
C	17,6	1s
O	52,2	1s
Na	11,3	1s
Si	16,8	2p
S	2,0	2p

3.2.1.4 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu(P5)

Sentez reaksiyonlarda, 3,855 g tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) ve çözücü olarak DMF kullanılmıştır. Başlangıçta beyaz olan ligand reaksiyon sonunda açık kahverengine dönmüştür. Reaksiyonlar üç kez tekrarlanmış ve ürünler birleştirilmiştir. Tiyosalisilik Asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajel Şekil 3.1, Şekil 3.5 ve Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünün karakterizasyonu için tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) (L5) tek başına, tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) silikajele sabitlendikten sonra (P5) ve Pb(II) ilave ettikten sonra (P5Pb) ürün süzülüp kalan ürün kurutulmuş ve FT-IR’leri alınmıştır. Ek Şekil 4.1 ve 4.2 sırasıyla L5, ve P5 ile P5Pb’u göstermektedir. ¹³C CP MAS spektrumu Ek Şekil 4.3’de görülmektedir. ²⁹Si NMR spektrumu Ek Şekil 4.4’de verilmiştir. BET yüzey alanı analizi Çizelge 3.11’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Elementel analiz sonuçları Çizelge 3.12’de verilmiştir. Malzemenin termal dayanıklılığını incelemek için termogravimetrik ve diferansiyel termik analiz deneyleri yaptırılmıştır. Sonuçlar Ek Şekil 4.5’de verilmiştir. Liganda bağlı olmayan SiO₂ yüzdesi karbon ve kükürte göre elementel analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Ayrıca TGA analizine göre de liganda bağlı olmayan SiO₂ yüzdesi de TGA-DTA grafiklerinden elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.16a’da gösterilmiştir. XPS spektrumları Ek Şekil 4.6’de % atomik değerleri ise Çizelge 3.13’de verilmiştir. Yapı aydınlatılması Bölüm 4.1.4’de yapılmıştır.



Şekil 3.5 Tiyosalisilik asit bağlı silikajelin (P5) sentezi

Çizelge 3.11 Tiyosalisilik Asit bağlı silikajelin (P5) BET yüzey analizi

Quantachrome Autosorb Atomik gaz sorpsiyon sistem raporu, Windows® Versiyon 1.27

Örnek ismi: P5, Örnek ağırlığı: 0,0803 g, Adsorban: azot

Dışarıdan verilen gazın sıcaklığı: 140 °C, Çapraz kesit alanı: 16,2 Å²/molekül

Dışarıdan verilen gazın zamanı: 1,5 saat, Analiz zamanı: 48,9 dakika

İdeallikten sapma değeri: 6,580E-05 P/Po, Moleküler ağırlık: 28,0134 g/mol

Dengeye gelme zamanı: 2 saat, Banyo sıcaklığı: 77,35 °C

Tek Noktalı BET, Tek gözenek alanı = 236,46 m²/g, P/Po = 0,30231

Çizelge 3.12 Tiyosalisilik Asit bağlı silikajelin (P5) elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%S
Teorik	26,60	2,44	7,09
Deneyisel	15,30	2,7	4,08

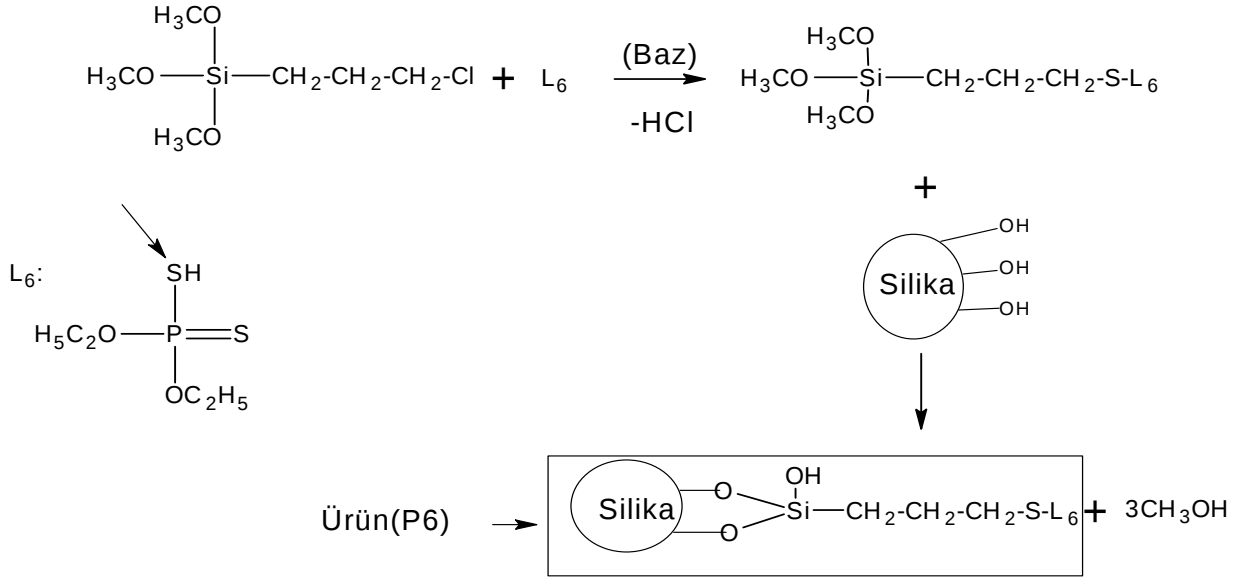
Çizelge 3.13 Tiyosalisilik asit bağlı silikajelin (P5) XPS sonuçları

Element	Atom(%)	Orbit
C	28,5	1s
O	52,7	1s
Si	18,1	2p
S	0,8	2p

3.2.1.5 o,o'- Dietilditiyofosfat bağlı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu(P6)

Sentez reaksiyonlarda, 4,194 mL (d=1,11 g/mL) o,o'-dietilditiyofosfat ve çözücü olarak Ksilen kullanılmıştır. Başlangıçta renksiz sıvı olan ligand reaksiyon sonunda beyaz bir katıya dönüşmüştür. Reaksiyonlar üç kez tekrarlanmış ve ürünler birleştirilmiştir.

o,o'-Dietilditiyofosfat Şekil 3.1 ve Şekil 3.6'da görüldüğü gibi ve Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünün karakterizasyonu için o,o'- dietilditiyofosfat tek başına (L6), o,o'- dietilditiyofosfat silikajele sabitlendikten sonra (P6) ve Pb(II) ilave ettikten sonra (P6Pb) FT-IR'ları alınmıştır. Ek Şekil 5.1, Ek Şekil 5.2 ve Ek Şekil 5.3 sırasıyla L6, P6 ve P6 ile P6Pb'ü göstermektedir. ¹³C CP MAS NMR spektrumu Ek Şekil 5.4'de, ²⁹Si NMR spektrumu Ek Şekil 5.5'de ve ³¹P NMR spektrumu da Ek Şekil 5.6'da görülmektedir. BET yüzey alanı analizi Çizelge 3.14'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Elementel analiz sonuçları Çizelge 3.15'de verilmiştir. Malzemenin termal dayanıklılığını incelemek için termogravimetrik ve diferansiyel termik analiz deneyleri yaptırılmıştır. Sonuçlar Ek Şekil 5.7'de verilmiştir. Liganda bağlı olmayan SiO₂ yüzdesi karbon ve kükürte göre elementel analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Ayrıca TGA analizine göre de liganda bağlı olmayan SiO₂ yüzdesi de TGA-DTA grafiklerinden elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.16a'da gösterilmiştir. XPS tekniği, karbon, silisyum, oksijen, azot ve kükürtün bandlarının fotoelektron takibiyle yüzey tabakanın kimyasal bileşimini karakterize etmek için duyarlı bir metottur. Bu bandların integrasyonu ve dataların doğrulanması ile hesaplanan tabakanın atom içerikleri % olarak verilebilir (Çizelge 3.16). XPS sonuçları Ek Şekil 5.8'de verilmiştir. Yapı aydınlatılması Bölüm 4.1.5'de yapılmıştır.



Şekil 3.6 o,o'- Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin (P6) sentezi

Çizelge 3.14 o,o'- Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin (P6) BET yüzey analizi

Quantachrome Autosorb Atomik gaz sorpsiyon sistem raporu, Windows® Version 1.27

Örnek ismi: P6, Örnek ağırlığı: 0,1080 g, Adsorban: azot

Dışarıdan verilen gazın sıcaklığı: 140 °C, Çapraz kesit alanı: 16,2 Å²/molekül

Dışarıdan verilen gazın zamanı: 1,5 saat, Analiz zamanı: 48,9 dakika

İdeallikten sapma değeri: 6,580E-05 P/Po, Moleküler ağırlık: 28,0134 g/mol

Dengeye gelme zamanı: 2 saat, Banyo sıcaklığı: 77,35 °C

Tek Noktalı BET, Tek gözenek alanı = 194,34 m²/g at P/Po = 0,30378

Çizelge 3.15 o,o'- Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin (P6) elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%S
Teorik	17,39	3,31	13,25
Deneyisel	13,87	3,36	4,77

Çizelge 3.16 o,o'- Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin (P6) XPS sonuçları

Element	Atom(%)	Orbit
C	23,7	1s
O	53,5	1s
Si	19,7	1s
P	1,6	2p
S	1,4	2p

Çizelge 3.16a Tüm sorbentler için elementel analiz ve TGA analiz sonucuna göre liganda bağlı olmayan SiO₂ yüzdesi

Sorbent	Elementel analize göre liganda bağlı olmayan SiO ₂ oranı				TGA analizine göre liganda bağlı olmayan %SiO ₂ oranı
	%C	%N	%S	%ortalama	
P1	33,66	49,60	68,81	50,69	39,06
P2s	0	10,24	11,69	10,97	11,50
P4	0	-	62,64	62,64	57,85
P5	42,48	-	42,45	42,47	41,00
P6	20,24	-	64,00	42,12	45,85

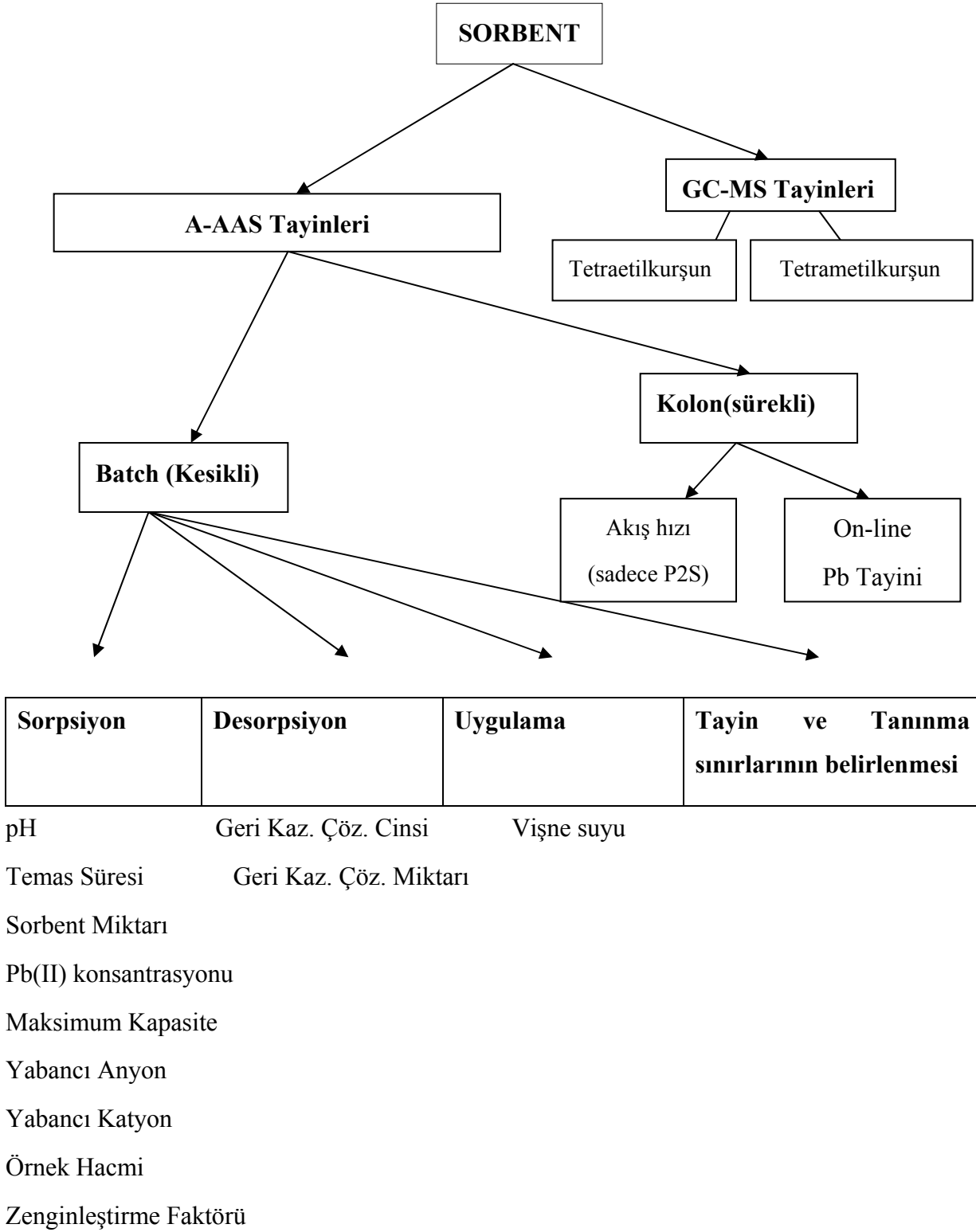
3.2.2 Batch (kesikli) ve kolon (sürekli) yöntemiyle sentezlenen sorbentlerde Pb(II) sorpsiyonunda ve geri kazanımında uygun koşulların belirlenmesi

Şekil 3.7’de eser miktardaki kurşunun sorpsiyon ve desorpsiyon parametrelerine ilişkin çalışmalar şematize edilmiştir. Deneylerde kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Tüm çalışmalarda deiyonize su kullanılmış ve deneyler üçer kez tekrarlanarak ortalama değerleri bulunmuştur.

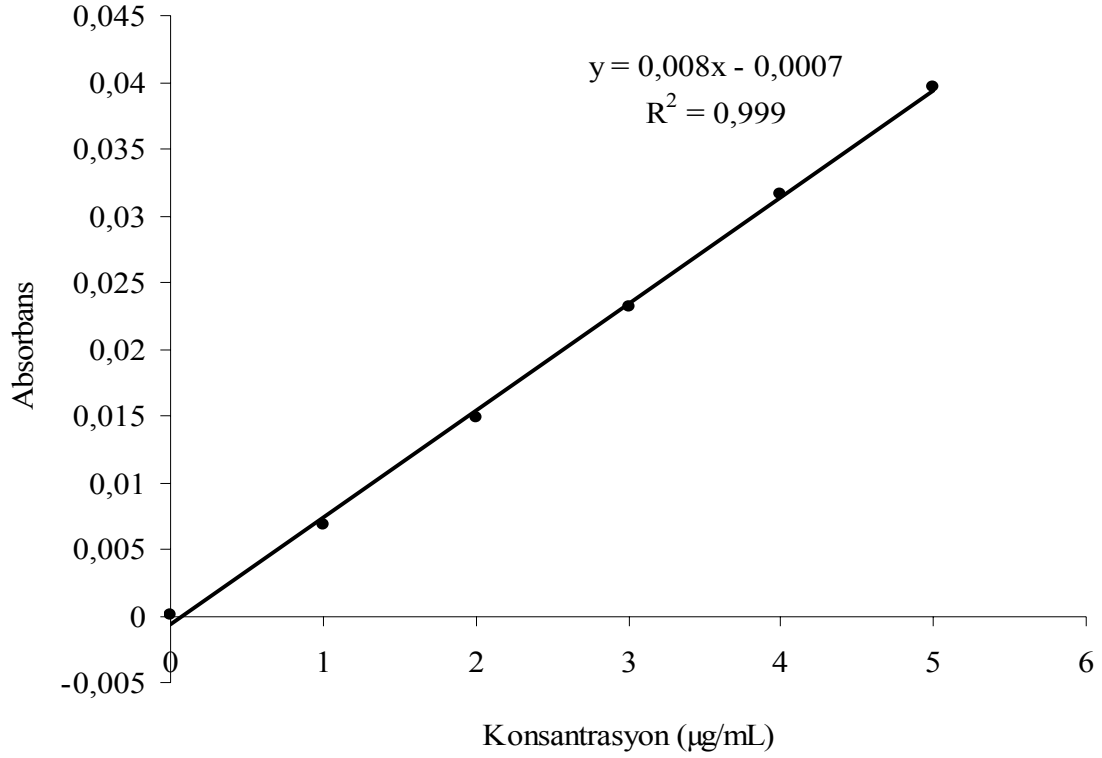
3.2.2.1 Ölçü eğrisi

Alevli AAS’yi kalibre etmek için Pb(II) çözeltileri, önce 1000 mg/L stok Pb(NO₃)₂ çözeltisinden seyreltilerek 100 mg/l çözelti hazırlanmış ve polietilen bir şişede saklanmıştır. 1,0 ile 5,0 mg/L arasındaki çözeltiler 100 mg/L’lik çözeltiden seyreltilerek hazırlanmış ve yine polietilen kaplarda

saklanmıştır. Cihaz her bir ölçüm öncesi 1,0 ile 5,0 mg/L arasındaki standart Pb(II) kalibrasyon çözeltileri ile kalibre edilmiştir (Şekil 3.8).



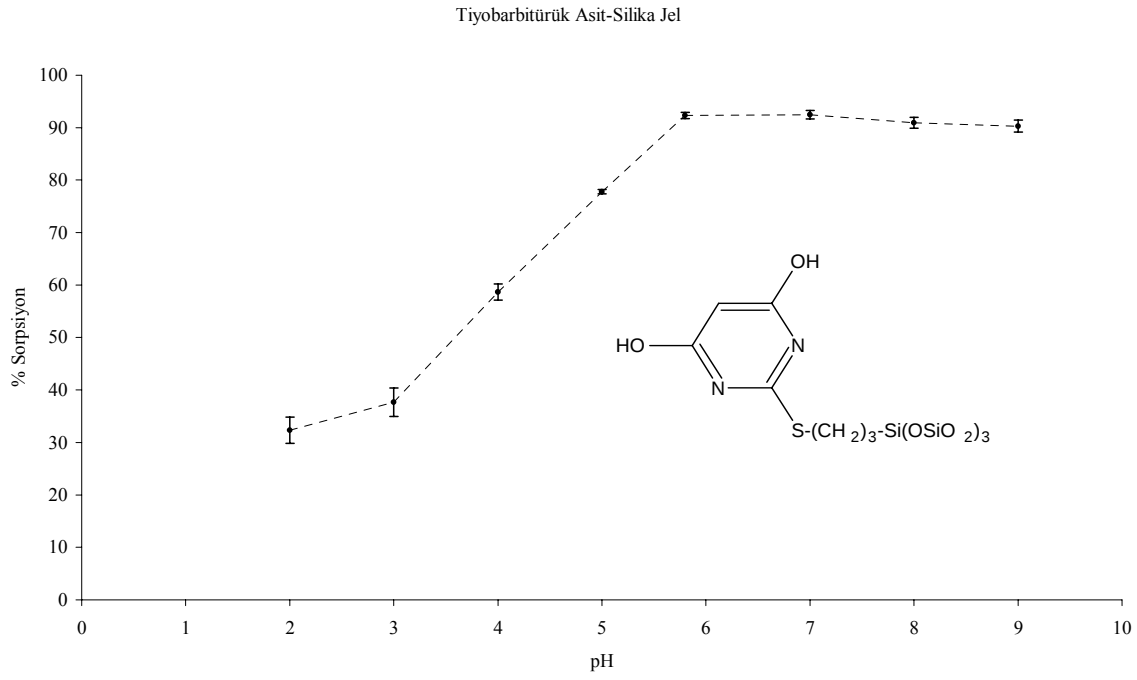
Şekil 3.7 Eser miktardaki kurşunun sorpsiyon ve desorpsiyon parametrelerine ilişkin çalışmanın akım şeması



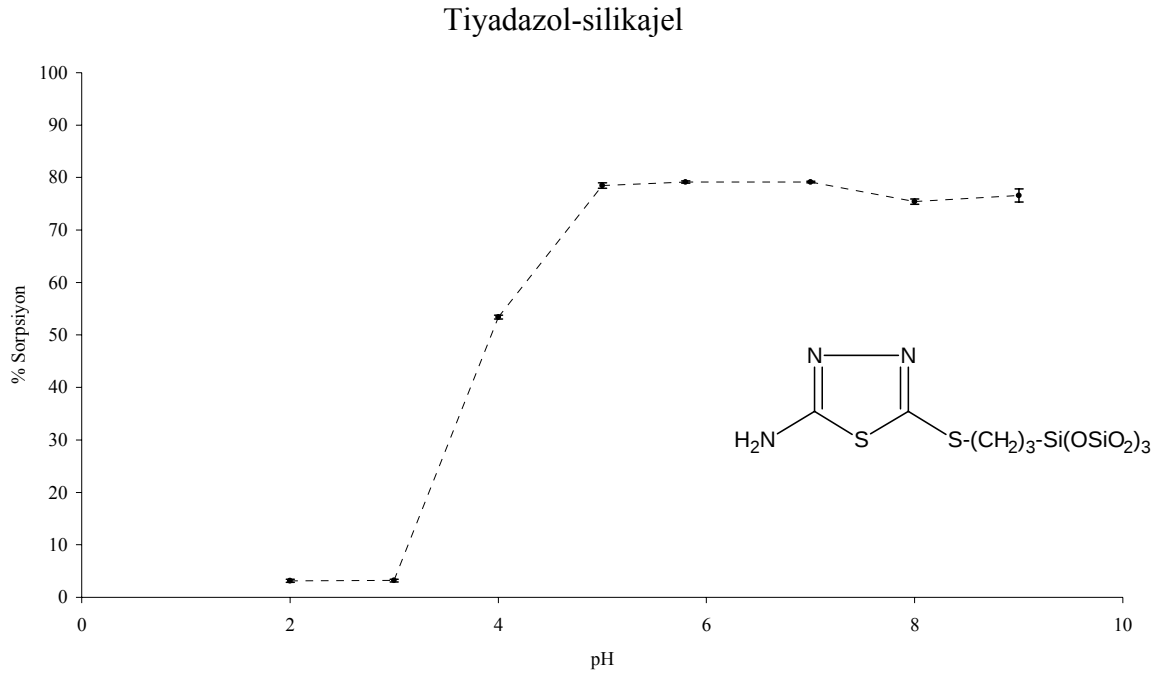
Şekil 3.8 Alevli AAS’de Pb(II) için ölçü eğrisi

3.2.2.2 pH etkisi

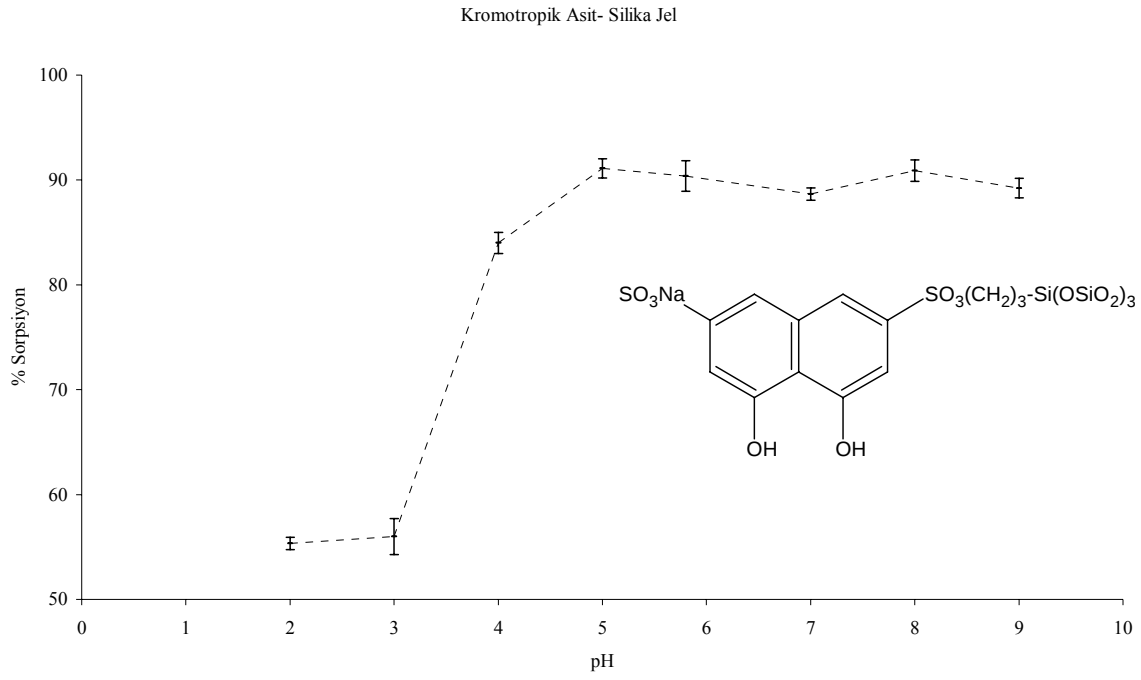
1 mL 100 mg/L Pb(II) 10 mL pH’sı 2 ile 10 arasındaki tampon çözeltilerle karıştırılmış ve çözelti hacmi 25 mL’ye tamamlanmıştır. Bu çözelti karışımına 0,100 g sentezlenmiş sorbent ilave edilerek, erlende dakikada 250 devir hızla çalışan mekanik çalkalayıcıda 30 dakika çalkalanmıştır. İlk süzüntüden ölçüm yapılarak sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Tüm sorbentler için aynı denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Bölüm 4.2.1’de yorumlanmıştır. P3 sorbenti ile Pb(II) sorpsiyonunda anlamlı sonuç alınamadığı için bu sorbent analitik çalışmalarda kullanılmamıştır. Sorbentlere kurşun sorpsiyonunda pH etkisi Şekil 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 ve 3.13’de ve Çizelge 3.17’de görülmektedir



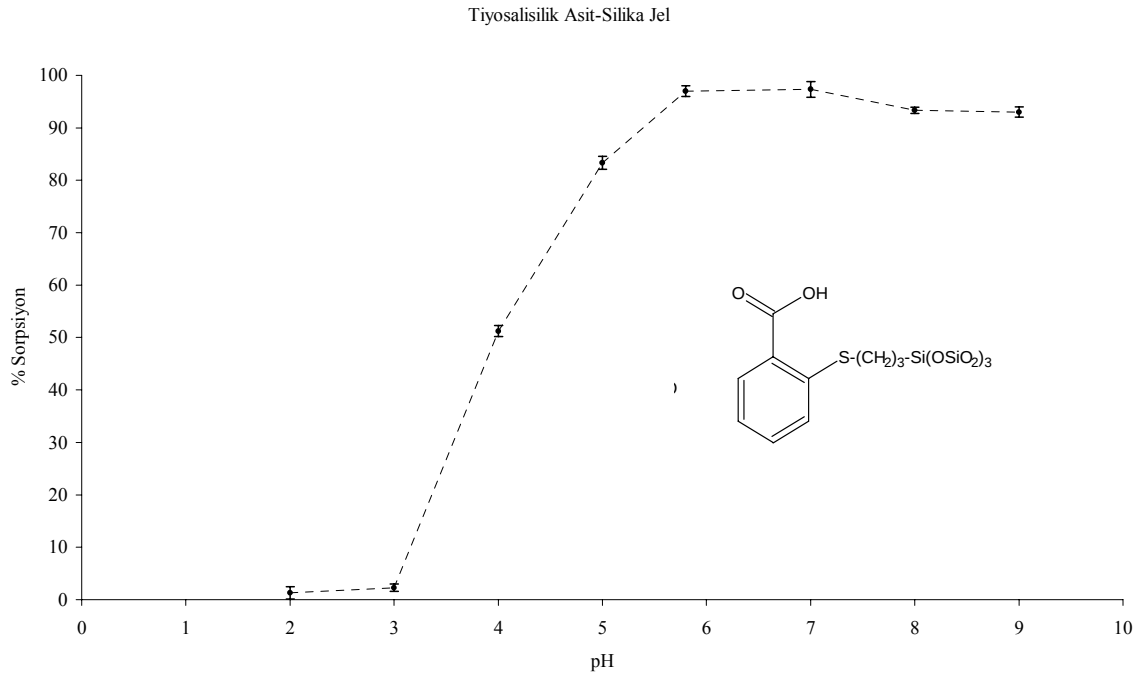
Şekil 3.9 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajel sorbenti (P1) için Pb(II) sorpsiyonuna pH etkisi



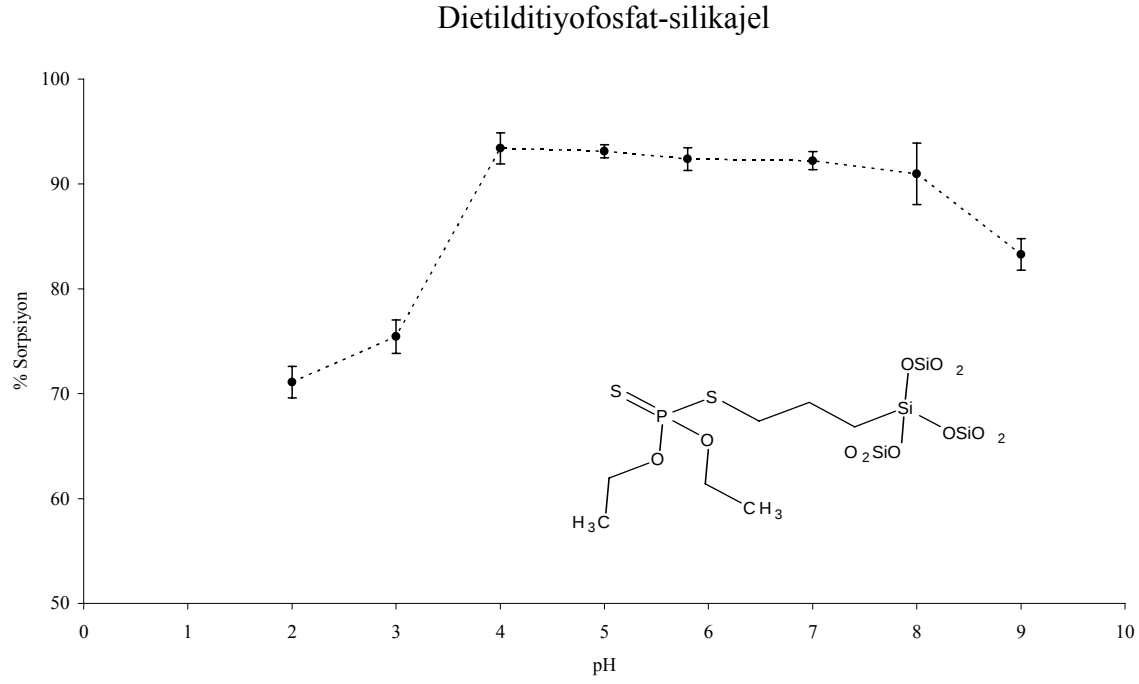
Şekil 3.10 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajel sorbenti (P2S) için Pb(II) sorpsiyonuna pH etkisi



Şekil 3.11 Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajel sorbenti (P4) için Pb(II) sorpsiyonuna pH etkisi



Şekil 3.12 Tiyosalisilik asit bağlı silikajel sorbenti (P5) için Pb(II) sorpsiyonuna pH etkisi



Şekil 3.13 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajel sorbenti (P5) için Pb(II) sorpsiyonuna pH etkisi

Çizelge 3.17 Tüm sorbentlerin % Pb(II) sorpsiyonuna pH'nın etkisi*

Sorbent pH	P1 Tiyobarbitürük Asit-Silikajel	P2 Tiyadazol- Silikajel	P4 Kromotropik Asit-Silikajel	P5 Tiyosalisilik asit-Silikajel	P6 Dietilditiyofosfat- Silikajel
2	32,33±2,52	3,17±0,29	55,33±0,58	1,30±1,18	71,11±1,50
3	37,67±2,72	3,20±0,26	56,00±1,73	2,30±0,70	75,44±1,58
4	58,68±1,53	53,4±0,36	84,00±1,00	51,23±1,08	93,41±1,48
5	77,77±0,40	78,5±0,50	91,12±0,91	83,33±1,23	93,12±0,63
5,8	92,33±0,58	79,16±0,20	90,38±1,47	97,00±1,00	92,38±1,08
7	92,45±0,81	79,13±0,15	88,67±0,58	97,33±1,53	94,22±0,86
8	90,93±1,01	75,43±0,51	90,89±1,02	93,30±0,58	90,96±2,93
9	90,30±1,13	76,57±1,25	89,22±0,93	93,00±1,00	83,30±1,50

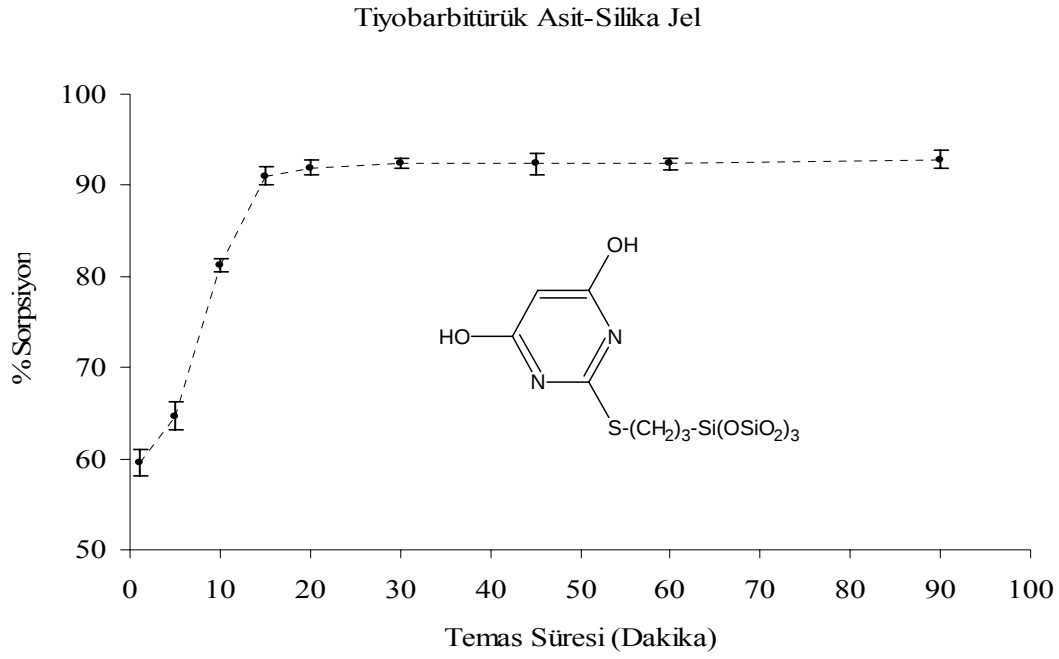
*: sonuçlar üçer kez tekrarlanmış ve standart sapmaları ile verilmiştir.

3.2.2.3 Temas süresinin etkisi

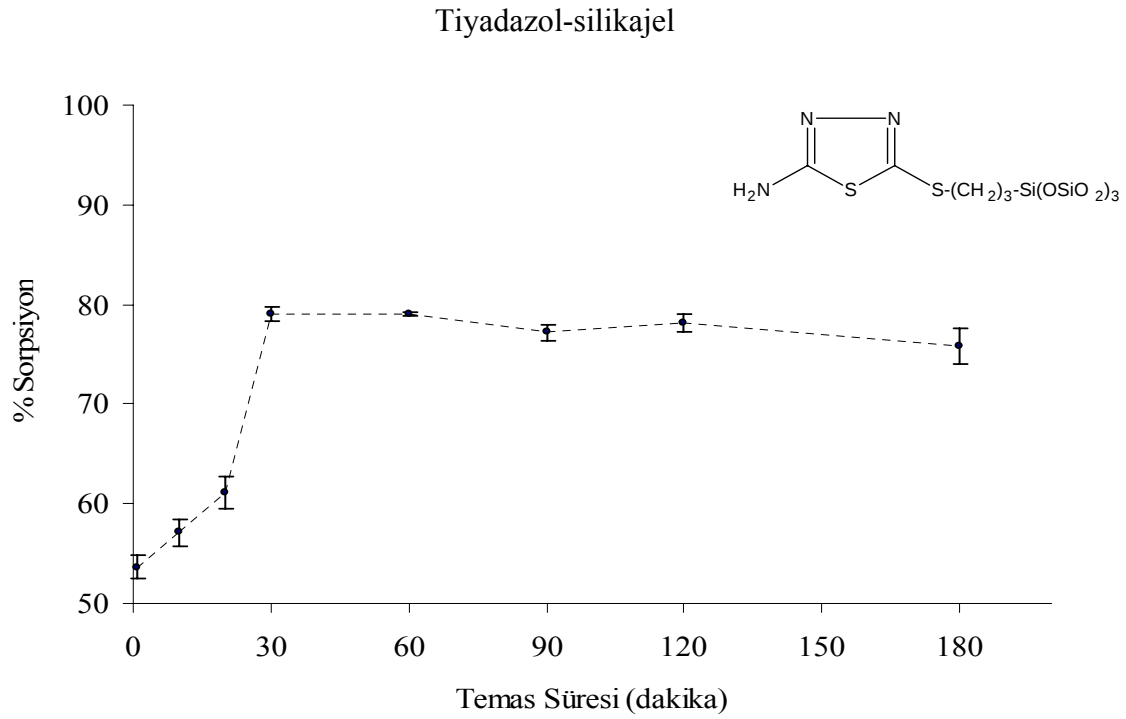
En uygun pH’da 25 mL ‘de 4 mg/L Pb(II) ve 10 mL tampon içeren çözelti 0,100 g sorbent ile oda sıcaklığında dakikada 250 devir hızla mekanik çalkalayıcıda 1 ile 100 dakika arasında çalkalanarak temas ettirilmiş ve Pb(II) sorpsiyonu için gerekli minumum süre bulunmuştur. Deneyler tüm sorbentler için tekrarlanmıştır. Sonuçlar yorumlarıyla birlikte Bölüm 4.2.2 ‘de verilmiştir. Sorbentlere kurşun sorpsiyonunda temas süresinin etkisi Şekil 3.14, 3.15, 3.16, 3.17 ve 3.18’de ve Çizelge 3.18’de görülmektedir.

Çizelge 3.18 Tüm sorbentlerin % Pb(II) sorpsiyonuna temas süresinin etkisi

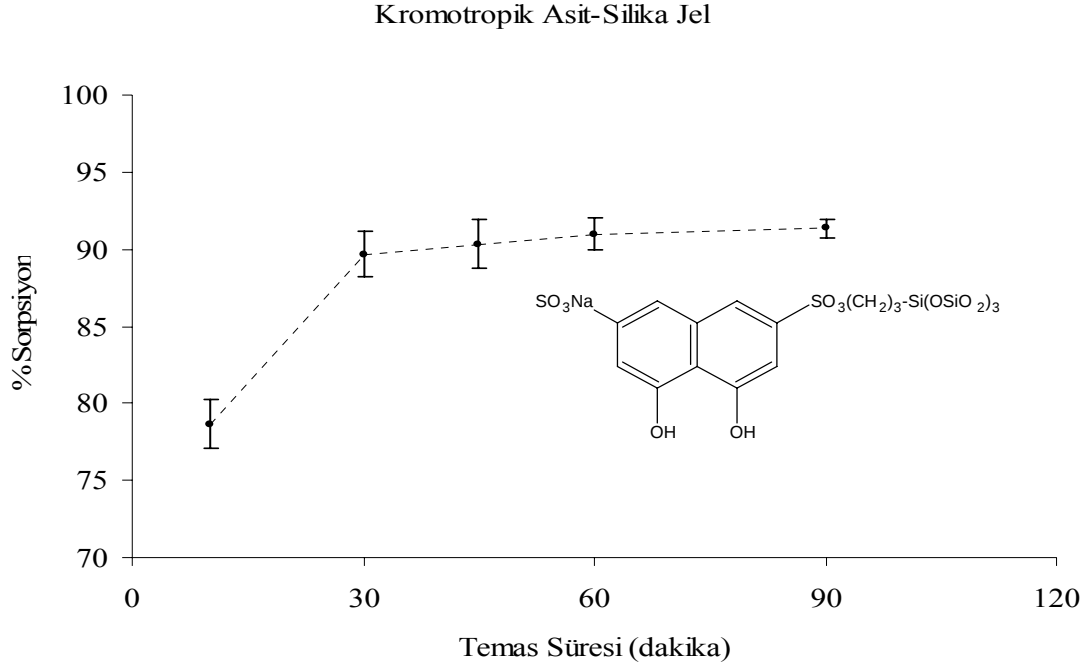
Sorbent Temas Süresi (dak.)	P1 Tiyobarbitürük Asit-Silikajel	P2 Tiyadazol-Silikajel	P4 Kromotropik Asit- Silikajel	P5 Tiyosalisilik asit- Silikajel	P6 Dietilditiyofosfat- Silikajel
1	59,60±1,50	53,62±1,20	-	-	-
5	64,68±1,54	-	-	50,17±0,29	81,67±2,08
10	81,24±0,68	57,13±1,32	78,67±1,53	-	-
15	91,04±0,95	-	-	95,60±0,53	87,67±2,52
20	91,93±0,80	61,17±1,61	-	-	-
30	92,47±0,57	79,00±0,73	89,69±1,45	97,43±0,60	90,33±0,58
45	92,33±1,15	-	90,33±1,58	98,20±0,80	93,33±1,53
60	92,33±0,58	79,00±0,20	91,00±1,00	98,37±1,10	93,00±1,00
90	92,83±0,96	77,17±0,76	91,33±0,58	-	-
120	-	78,10±0,85	-	-	-
180	-	75,83±1,76	-	-	-



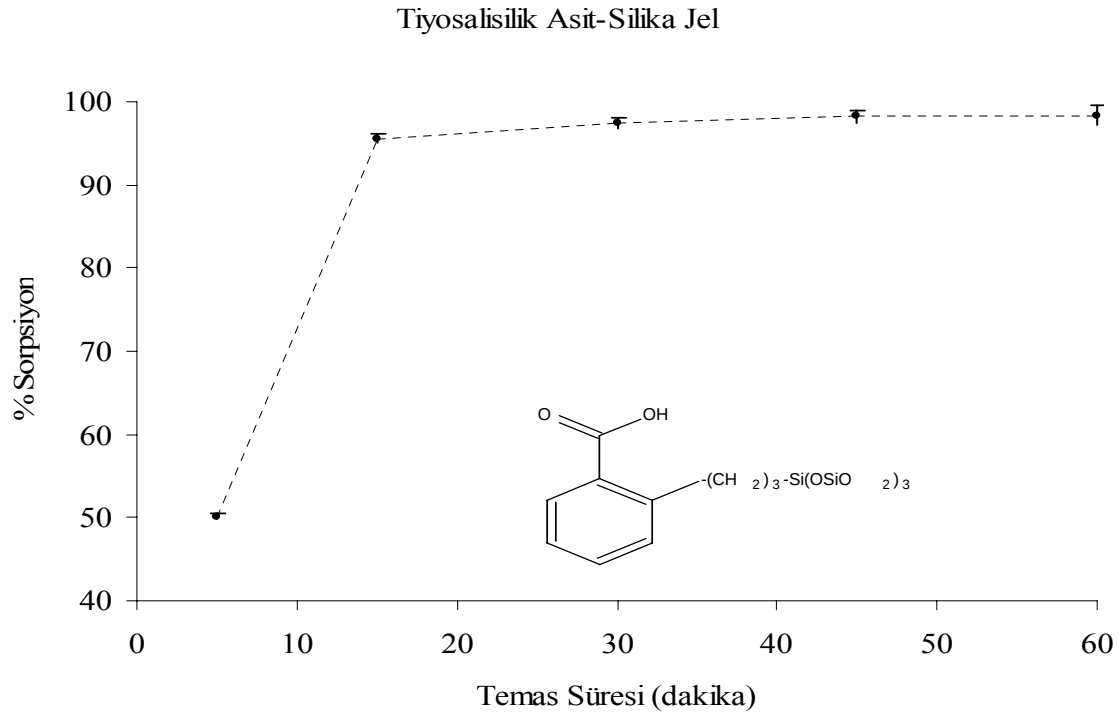
Şekil 3.14 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajel sorbenti (P1) için Pb(II) sorpsiyonuna temas süresinin etkisi



Şekil 3.15 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajel sorbenti (P2S) için Pb(II) sorpsiyonuna temas süresi etkisi

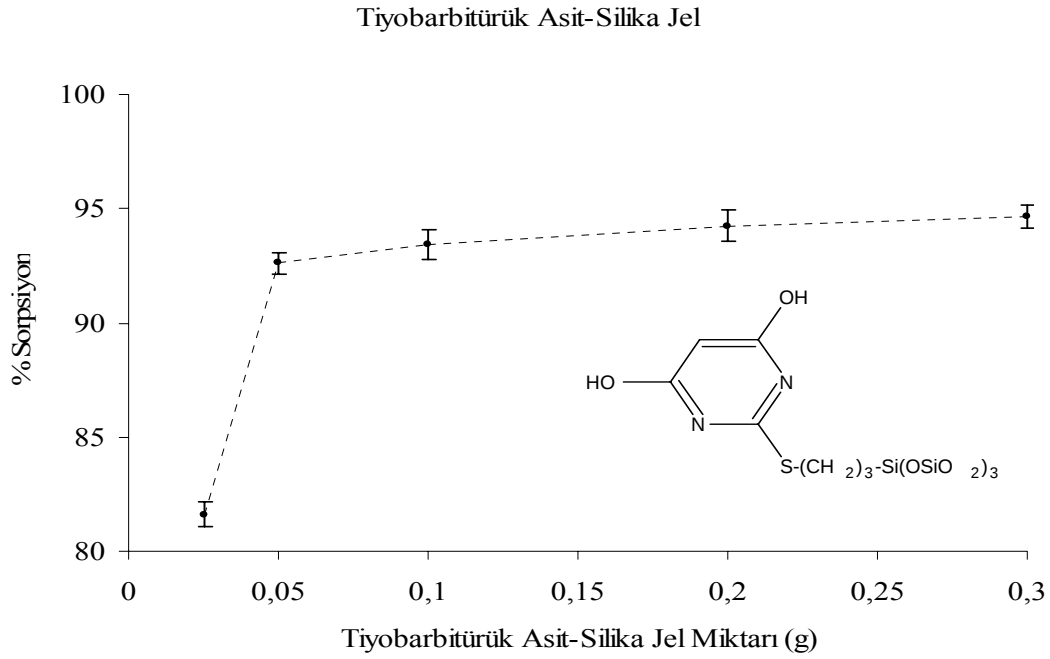


Şekil 3.16 Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajel sorbenti (P4) için Pb(II) sorpsiyonuna temas süresinin etkisi

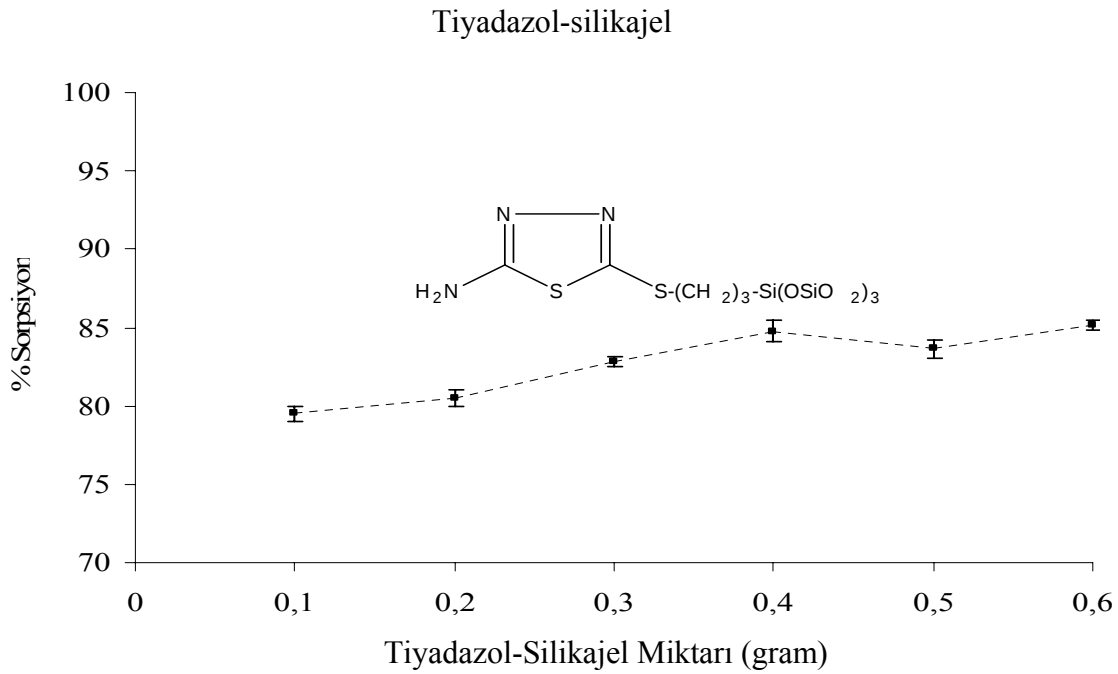


Şekil 3.17 Tiyosalisilik asit bağlı silikajel sorb. (P5) için Pb(II) sorpsiyonuna temas süresinin etkisi

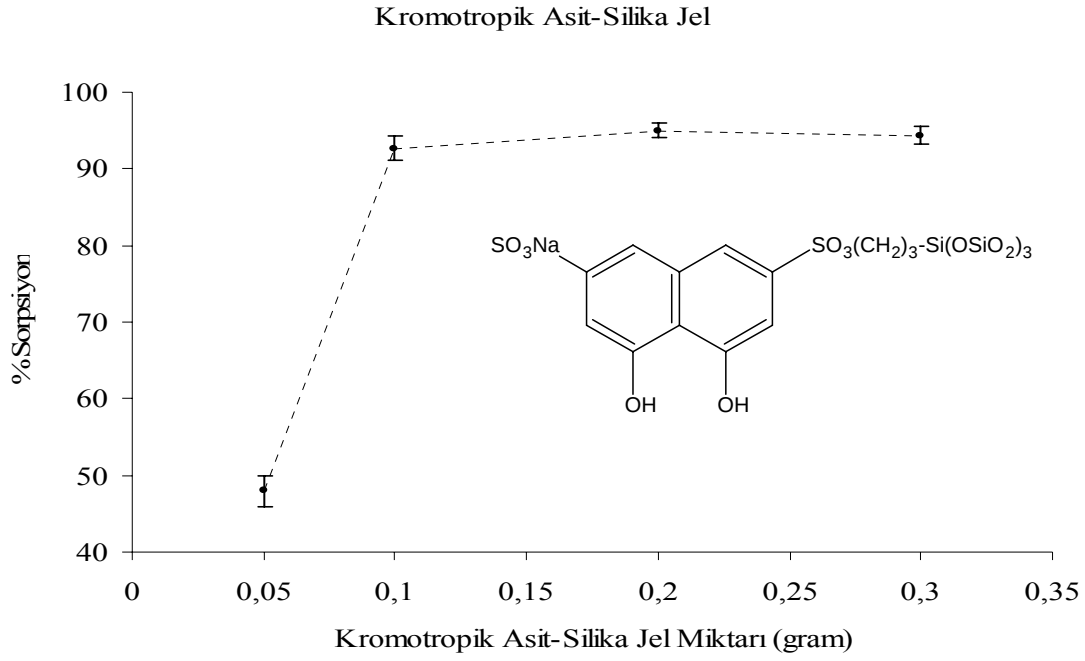
En uygun pH 'da 25 mL'de 4 mg/L Pb(II) ve 10 mL tampon içeren çözelti 0,025 ile 0,600 g arasındaki farklı miktarda sorbentlerle optimum sürede çalkalanmıştır. Süzüntüden okuma yapılarak sonuçlar hesaplanmıştır. Deneyler tüm sorbentler için tekrarlanmıştır. Bölüm 4.2.3'de sonuçlar irdelenmiştir. Sorbentlere kurşun sorpsiyonunda temas süresinin etkisi Şekil 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 ve 3.23'de ve Çizelge 3.19'da görülmektedir.



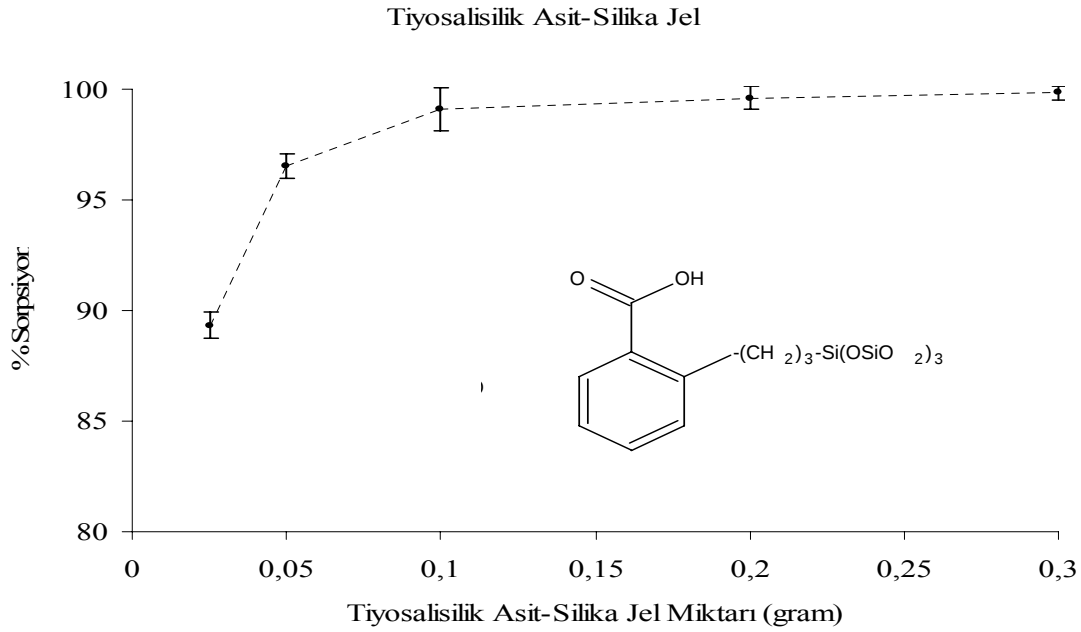
Şekil 3.19 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajel sorbenti (P1) için Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi



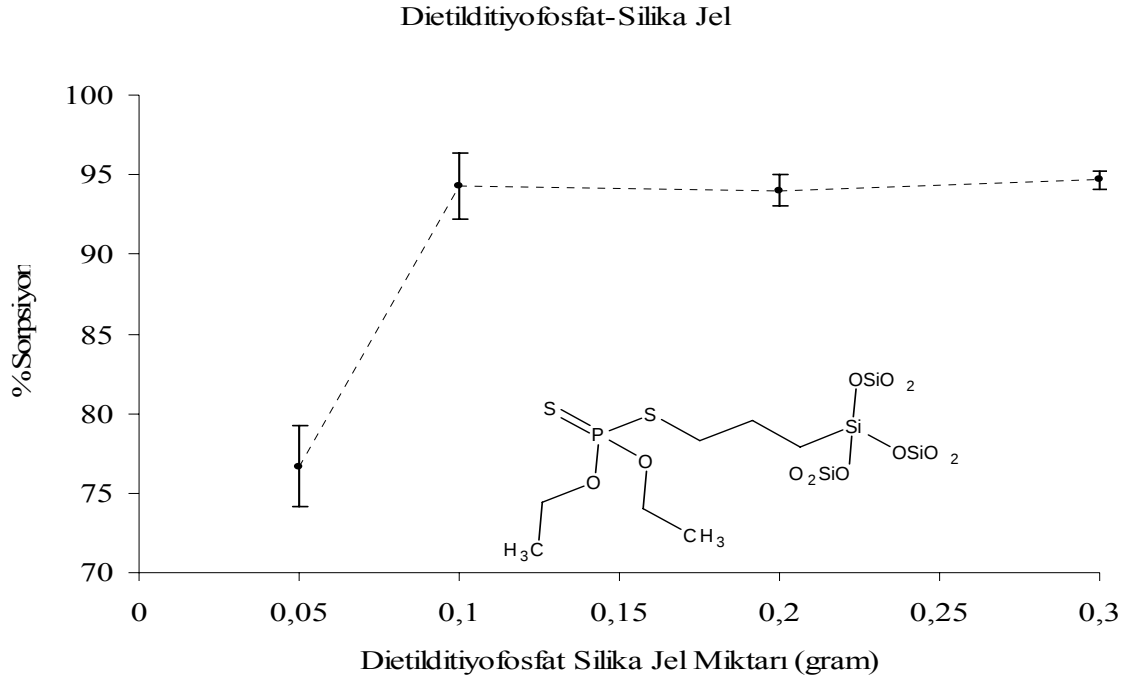
Şekil 3.20 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajel sorbenti (P2S) için Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi



Şekil 3.21 Kromotropik asitin sodyum tuzu bağlı silikajel sorbenti (P4) için Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi



Şekil 3.22 Tiyosalisilik asit bağlı silikajel sorbenti (P5) için Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi



Şekil 3.23 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajel sorbenti (P5) için Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi

Çizelge 3.19 Tüm sorbentlerin % Pb(II) sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi

Sorbent Miktar(g)	P1 Tiyobarbitürük Asit-Silikajel	P2s Tiyadazol- Silikajel	P4 Kromotropik Asit-Silikajel	P5 Tiyosalisilik asit- Silikajel	P6 Dietilditiyofosfat- Silikajel
0,025	81,61±0,53	-	-	89,33±0,58	-
0,050	92,60±0,46	-	48,00±2,00	96,53±0,55	76,67±2,52
0,100	93,43±0,67	79,5±0,50	92,67±1,53	99,10±0,95	94,33±2,08
0,200	94,23±0,68	80,5±0,50	95,00±1,00	99,60±0,53	94,00±1,00
0,300	94,67±0,50	82,83±0,29	94,33±1,15	99,83±0,29	94,67±0,58
0,400	-	84,77±0,68	-	-	-
0,500	-	83,67±0,58	-	-	-
0,600	-	85,17±0,29	-	-	-

3.2.2.5 Geri kazanım çözeltisinin cinsi ve miktarı

En uygun koşullarda Pb(II)'yi sorplayan sorbentlerden Pb(II)'yi geri kazanmak için HCl, HNO₃, ve EDTA çözeltilerinin değişik konsantrasyonları ve miktarları denenmiştir. Geri kazanım verimini arttırmak için sözü edilen çözeltilerle çalkalama işlemi yapılmıştır. Geri kazanım çözeltilerinin içerdiği Pb(II) miktarları AAS ile ölçüldükten sonra geri kazanım miktarları hesaplanmıştır. Sonuçlar Bölüm 4.2.4'de yorumlanmıştır. Çizelge 3.20'de Pb(II)'nin sorbentlerden geri kazanılmasında kullanılan çözeltiler ve konsantrasyonları görülmektedir. Çizelge 3.21'de sonuçlar verilmiştir.

3.2.2.6 Örnek hacminin etkisi

Önderiştirme işleminin yapılabileceği en yüksek örnek hacmini saptayabilmek için 0,1 mg/L Pb(II) içeren çözelti 100 ile 1000 mL arasında farklı hacimleri içeren 0,5 gram sorbent ile temas ettirilmiştir. Çözelti süzölmüş ve kalıntı en uygun geri kazanım çözeltisinin 5 mL'si ile geri kazanılmıştır. Geri kazanım çözeltisinin absorbandsı AAS'de okunup gerekiyorsa seyreltme yapıp sonuç hesaplanmıştır. Sonuçlar Bölüm 4.2.5'de yorumlanmıştır. Çizelge 3.22 Pb(II) nin sorbentlerden geri kazanılmasında örnek hacminin etkisini ve Çizelge 3.23 önzenginleştirme faktörünü göstermektedir.

3.2.2.7 Sorbent kapasitesi

En uygun koşullarda 100 mg/L 25 mL Pb(II) çözeltisi sentezlenen sorbentler ile çalkalanmış ve süzöntüde okuma yapılmıştır. Kalibrasyon garfiğinin dışına çıkılması durumunda gerekli seyreltmeler yapıp tekrar çözeltilerin absorbands değerlerinden kapasiteler 1 g sorbent başına μmol Pb(II) olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Bölüm 4.2.6 'da irdelenmiştir. Çizelge 3.24 Sorbentlerin maksimum kapasite sonuçlarını (μmol Pb(II) / 1 g Sorbent) göstermektedir.

3.2.2.8 Yabancı iyon etkisi

Sorbentlerin Pb(II) sorpsiyonuna çeşitli anyon ve katyonların etkisini incelemek için 25 mL 4 mg/L Pb(II) ($19,3 \cdot 10^{-6}$ M) içeren çözeltiye anyon ve katyonların farklı konsantrasyonları ilave edilerek optimum şartlardaki deneyler tekrarlanmıştır. Süzöntüde AAS ile absorbandslar ölçölerek gerekli hesaplar yapılmış ve Pb(II) 'nin bu anyon ve katyonları tolere edebildiği miktarlar bulunmuştur. Sonuçlar Bölüm 4.2.7'de yorumlanmıştır. Çizelge 3.25 Pb(II) nin sorbentlere sorpsiyonunda yabancı anyonların, Çizelge 3.26 yabancı katyonların etkisini göstermektedir.

Çizelge 3.20 Pb(II)'nin sorbentlerden geri kazanılmasında kullanılan çözeltiler ve konsantrasyonları

Geri Kazanma Çözeltisinin cinsi	P1 Tiyobarbitürük Asit-Silikajel	P2s Tiyadazol- Silikajel	P4 Kromotropik Asit-Silikajel	P5 Tiyosalisilik asit- Silikajel	P6 Dietilditiyofosfat -Silikajel
1 M HCl (2 saat karıştırıldıktan sonra)	72,20±1,31	-	-	-	
2 M HCl (2 saat karıştırıldıktan sonra)	86,37±0,55	71,15±0,31	58,73±3,52	84,22±1,83	85,70±3,09
2 M HCl	48,93±0,89	29,80±1,32	28,11±1,84	43,48±1,02	44,71±2,55
4 M HCl	79,77±0,68	84,80±1,21	57,00±2,00	-	
5 M HCl	-	-	-	-	98,33±1,53
1 M HNO ₃ (2 saat karıştırıldıktan sonra)	75,67±0,58	-	-	-	
2 M HNO ₃ (2 saat karıştırıldıktan sonra)	85,57±0,51	64,83±1,61	80,71±2,15	82,80±1,39	79,33±2,08
2 M HNO ₃	72,03±1,05	37,87±1,55	25,10±2,15	54,46±3,84	40,93±2,90
4 M HNO ₃	73,33±2,01	77,00±0,80	84,00±1,00	99,73±0,31	81,31±2,30
0,001 M EDTA (2 saat karıştırıldıktan sonra)	72,53±0,50	-	-	-	-
0,01 M EDTA	78,50±0,50	-	-	81,74±3,06	75,94±1,65
0,01 M EDTA (2 saat karıştırıldıktan sonra)	98,43±0,40	54,78±1,58	95,60±0,53	-	-
0,05 M EDTA (2 saat karıştırıldıktan sonra)	93,94±0,40	85,10±1,56	77,60±2,51	77,80±1,59	73,54±1,03
0,01 M EDTA	-	60,50±1,00	-	-	-

Çizelge 3.21 Pb(II) 'nin sorbentlerden maksimum geri kazanılmasında kullanılan çözeltilerin hacimleri

Sorbent	0,01 M EDTA			5 M HCl			4 M HNO ₃	
	5 mL	10 mL	20 mL	5 mL	10 mL	20 mL	5 mL	10mL
P1Tiyobarbitürük Asit-Silikajel	89,83 ± 0,76	95,17 ± 0,77	96,00 ± 0,30	78,43 ± 0,5	80,40 ± 0,53			
P2s Tiyadazol-Silikajel	85,40 ± 0,46	86,10 ± 0,85	87,43 ± 0,51					
P4 Kromotropik Asit-Silikajel	90,00 ± 0,30	95,10 ± 0,85	95,00 ± 1,00				65,57 ± 1,91	66,37 ± 0,55
P5 Tiyosalisilik asit-Silikajel							99,60 ± 0,53	99,47 ± 0,50
P6 Dietilditiyofosfat-Silikajel				95,43 ± 0,5	95,67 ± 0,58	96,67 ± 0,58		

Çizelge 3.22 Pb(II) nin sorbentlerden geri kazanılmasında örnek hacminin etkisi

Çözelti Hacmi mL	P1 Tiyobarbitürü Asit-Silikajel	P2s Tiyadazol-Silikajel	P4 Kromotropik Asit-Silikajel	P5 Tiyosalisilik asit-Silikajel	P6 Dietilditiyofosfat-Silikajel
100	99,37 ± 0,55	87,50 ± 0,50	-	-	-
150	97,01 ± 0,93	56,03 ± 1,05	94,54 ± 0,94	-	-
250	87,70 ± 1,56	-	89,66 ± 0,43	98,72 ± 0,63	95,08 ± 0,89
500	38,54 ± 1,40	-	58,91 ± 1,86	96,95 ± 0,93	86,95 ± 1,30
750	-	-	-	94,09 ± 1,14	87,89 ± 2,36
1000	-	-	-	91,06 ± 1,09	-

Çizelge 3.23 Önzenginleştirme faktörü

Sorbent	Çözelti Hacmi (mL)	Geri Kazanma Çözeltisi Hacmi(mL)	Önzenginleştirme Faktörü (Çözelti Hacmi/Geri Kazanma Çözeltisi)
P1-TiyobarbitürükAsit-Silikajel	150	10	15
P2s-Tiyadazol-Silikajel	100	5	20
P4-Kromotropik Asit-Silikajel	150	10	15
P5- Tiyosalisilik asit-Silikajel	750	5	150
P6- Dietilditiyofosfat-Silikajel	250	5	50

Çizelge 3.24 Sorbentlerin maksimum kapasite sonuçları (µmol Pb(II) / 1 g Sorbent)

Sorbent	1.tekrar	2.tekrar	3.tekrar
P1 iyobarbitürük Asit-Silikajel	49,5	49,4	48,2
P2s Tiyadazol-Silikajel	44,0	44,7	49,2
P4 Kromotropik Asit-Silikajel	71,0	68,6	78,1
P5 Tiyosalisilik asit-Silika Jel	69,9	64,4	67,3
P6 Dietilditiyofosfat-Silikajel	65,3	65,5	68,7

Çizelge 3.25 Pb(II) nin sorbentlere sorpsiyonunda yabancı anyonların etkisi

		P1 Tiyobarbitürük Asit- Silikajel	P2s Tiyadazol-Silikajel	P4 Kromotropik Asit- Silikajel	P5 Tiyosalisilik asit- Silika Je	P6 Dietilditiyofosfat- Silikajel
Pb(II)	$19,6 \cdot 10^{-6}$ M	$94,67 \pm 0,58$	$86,67 \pm 0,58$	$92,33 \pm 0,58$	$99,5 \pm 0,50$	$94,5 \pm 0,50$
NaCl	0,004 M	$93,83 \pm 0,76$	-	-	-	-
	0,05 M	$85,01 \pm 0,12$	-	-	-	-
	0,1 M	$78,25 \pm 0,25$	$58,59 \pm 0,40$	$82,58 \pm 0,52$	$96,58 \pm 0,52$	$85,89 \pm 0,18$
CH ₃ COONa	0,01 M	$88,50 \pm 0,5$	$61,22 \pm 2,11$	$88,00 \pm 2,65$	$96,50 \pm 0,50$	$89,3 \pm 0,61$
	0,002 M	$91,40 \pm 1,10$	$79,00 \pm 0,73$	$92,47 \pm 0,57$	-	$93,00 \pm 1,00$
Na ₃ PO ₄	0,05M	$93,36 \pm 1,58$	$82,32 \pm 1,15$	$92,07 \pm 1,10$	$83,60 \pm 2,25$	$88,00 \pm 1,00$
NaNO ₃	0,0025M	$94,00 \pm 1,00$	$70,50 \pm 1,50$	$90,00 \pm 1,00$	$98,50 \pm 0,50$	$95,00 \pm 1,00$
	0,1M	$76,42 \pm 1,67$	$30,38 \pm 1,60$	$70,33 \pm 1,53$	$92,82 \pm 0,74$	$77,76 \pm 2,54$
	0,15M	$74,33 \pm 1,53$	-	-	-	-
Na ₂ SO ₄	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$91,60 \pm 1,04$	$57,32 \pm 2,07$	$89,57 \pm 0,51$	$92,44 \pm 1,32$	$86,71 \pm 2,06$
	0,004 M	$95,05 \pm 1,08$	-	-	-	-
	0,08 M	$36,27 \pm 2,19$	-	-	-	-
Sodyumsitrat	0,0005M	$70,37 \pm 1,60$	$15,47 \pm 2,20$	$44,42 \pm 4,16$	$89,00 \pm 1,00$	$51,07 \pm 2,76$
	0,001 M	$48,57 \pm 1,91$	-	-	-	-
	0,01 M	$26,13 \pm 1,96$	-	-	-	-
	0,05 M	$19,67 \pm 0,58$	-	-	-	-
Askorbik asit	0,001 M	$65,4 \pm 3,62$	$62,71 \pm 2,15$	$66,80 \pm 1,06$	$99,40 \pm 0,53$	$78,89 \pm 1,16$
	0,01 M	$61,98 \pm 1,71$	-	-	-	-
Tartarik asit	0,001 M	$50,40 \pm 0,69$	$50,67 \pm 2,08$	$61,56 \pm 0,96$	$99,37 \pm 0,55$	$78,10 \pm 1,85$
	0,01 M	$30,33 \pm 0,58$	-	-	-	-
KNO ₃	0,0025 M	$94,00 \pm 1,00$	$75,40 \pm 0,54$	$90,96 \pm 2,93$	-	$93,41 \pm 1,48$
	0,05 M	$90,33 \pm 0,68$	$66,73 \pm 1,55$	$86,74 \pm 0,44$	$97,77 \pm 0,40$	$89,67 \pm 2,08$
	0,1 M	$77,68 \pm 1,15$	-	-	-	-
KCl	0,0025 M	$95,33 \pm 0,58$	$85,50 \pm 1,50$	$92,00 \pm 1,00$	-	$94,00 \pm 1,50$
	0,05 M	$83,97 \pm 0,96$	$68,40 \pm 1,04$	$89,67 \pm 0,58$	$99,03 \pm 0,15$	$90,44 \pm 0,76$

Çizelge 3.26 Pb(II) nin sorbentlere sorpsiyonunda yabancı katyonların etkisi

Yabancı Katyonlar	P1 Tiyobarbitürük Asit- Silikajel	P2s Tiyadazol-Silikajel	P4 Kromotropik Asit- Silikajel	P5 Tiyosalisilik asit- Silika Je	P6 Dietilditiyofosfat- Silikajel
Pb(II) 19,6.10 ⁻⁶ M	94,67 ± 0,58	86,67 ± 0,58	92,33 ± 0,58	99,5 ± 0,50	94,5 ± 0,50
Ca(II) 0,005 M	97,27 ± 0,31	61,98 ± 2,61	75,76 ± 2,24	97,97 ± 0,95	93,49 ± 0,46
Mg(II) 0,005 M	96,37 ± 0,29	64,07 ± 2,72	74,53 ± 1,36	97,34 ± 0,59	92,74 ± 0,29
Cu(II) 3,1.10 ⁻⁵ M 6,3.10 ⁻⁵ M	86,03 ± 1,05	71,73 ± 1,55	90,50 ± 0,50	99,33 ± 0,58	81,11 ± 1,17
	61,10 ± 1,50	-	-	-	-
Cd(II) 18.10 ⁻⁵ M 36.10 ⁻⁵ M	73,05 ± 1,00	37,43 ± 2,68	88,60 ± 0,87	99,23 ± 0,25	92,57 ± 0,51
	57,09 ± 2,14	-	-	-	-
Ni(II) 51.10 ⁻⁵ M 68.10 ⁻⁵ M	89,56 ± 0,29	44,50 ± 3,28	90,50 ± 0,5	99,33 ± 0,58	88,69 ± 1,07
	80,13 ± 1,00	-	-	-	-
Co(II) 50,8.10 ⁻⁵ M 67,8.10 ⁻⁵ M	89,69 ± 0,45	37,63 ± 3,00	83,93 ± 1,90	97,83 ± 0,29	87,57 ± 0,31
	78,50 ± 0,62	-	-	-	-
Fe(III) 3,57.10 ⁻⁵ M 7,14.10 ⁻⁵ M	77,71 ± 0,62	52,74 ± 2,62	50,39 ± 1,63	99,50 ± 0,50	87,94 ± 0,31
	66,03 ± 1,05	-	-	-	-
Zn(II) 3,07.10 ⁻⁵ M 6,15.10 ⁻⁵ M	80,67 ± 0,49	32,7 ± 3,11	77,73 ± 2,19	94,30 ± 0,44	83,71 ± 1,23
	56,30 ± 3,16	-	-	-	-

3.2.2.9 Pb(II) konsantrasyonunun etkisi

0,1 ile 4,0 mg/L arasında Pb(II) içeren çözelti optimum şartlarda, sorbentle muamele edilip absorbanlar AAS'de okunmuştur. Sonuçlar Bölüm 4.2.8 'de verilmiştir. Çizelge 3.27 Sorbentlere Pb(II) sorpsiyonunda konsantrasyon etkisini göstermektedir.

Çizelge 3.27 Sorbentlere Pb(II) sorpsiyonunda konsantrasyon etkisi

Sorbent	4,0 mg/L	2,0 mg/L	1,0 mg/L	0,5 mg/L	0,1 mg/L
P1	94,39 ± 3,74	90,84 ± 0,20	85,85 ± 0,19	85,74 ± 0,37	87,45 ± 1,64
P2s	83,55 ± 0,51	81,33 ± 0,55	79,35 ± 0,57	82,92 ± 0,60	85,71 ± 4,30
P4	92,43 ± 0,50	89,41 ± 0,50	89,50 ± 0,56	88,23 ± 0,90	86,74 ± 3,02
P5	97,67 ± 0,49	92,72 ± 0,58	96,58 ± 0,50	97,55 ± 1,40	96,75 ± 1,77
P6	92,50 ± 0,61	89,24 ± 0,58	88,66 ± 0,89	78,57 ± 0,41	79,66 ± 2,07

3.2.2.10 Örnek uygulaması

100 mg/L Pb(II) içeren çözeltiden 250 µL (1 mg/L Pb) ve 10 mL Vişne suyu örneği, 0,1 g sorbentle karıştırılarak hazırlanan çözeltinin pH'sı 5,8'e ayarlanmış ve absorbanlar AAS'de okunmuştur. Sonuçlar Çizelge 3.28'de gösterilmiş ve Bölüm 4.2.9 'da irdelenmiştir.

Çizelge 3.28 Yöntemin alkolsüz bir içecek olan vişne suyuna uygulanması

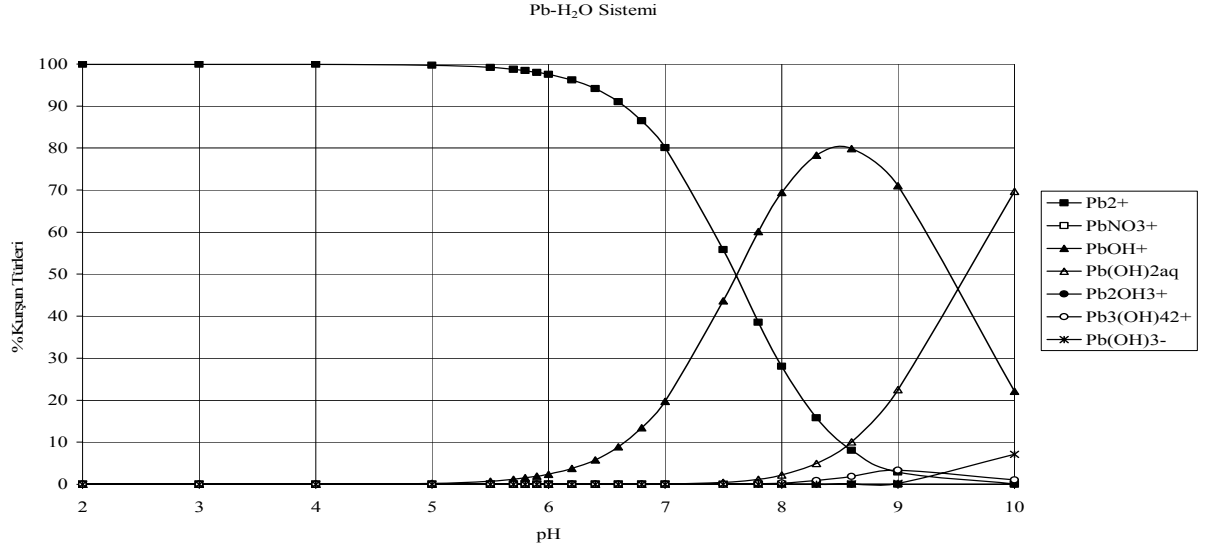
Kurşun Türü	Vişne suyu*	P1**	P4**	P5**	P6**
Blank	0,012 mg/L	TSA ¹	TSA ¹	TSA ¹	TSA ¹
Örnek	0,990 mg/L	0,501 mg/L	0,307 mg/L	TSA ¹	0,660 mg/L

TSA¹:Tayin sınırının altında

*:Blank değeri 5 mL vişne suyu ve 20 mL tampon çözeltinin karıştırılması ile elde edilmiştir. Örnek için 1 mg/L Pb(II), 5 mL vişne suyu ve 20 mL tampon çözeltinin karıştırılması ile elde edilmiştir.

** : Blank değeri 0,1 g sorbent, 20 mL tampon çözelti ve 5 mL vişne suyu karıştırılarak çalkalanmış ve süzütüden okuma yapılmıştır. Örnek için 0,1 g sorbent, 1 mg/L Pb(II), 20 mL tampon çözelti ve 5 mL vişne suyu karıştırılarak çalkalanmış ve süzütüden okuma yapılmıştır.

Sulu sistemde Pb(II) ve türlerini bulabilmek için Visual Minteq-ver.2.50 programı kullanılmıştır. Sadece kurşun, Pb(II) iyonu haliyle kompleks yapabilir. Daha sonra ortamda bulunan iyonlar ile kurşun türleri oluşmaya başlar. Ancak kurşun türlerinin sorbent ile kompleks yapma yeteneği kalmadığından çözeltide bulunan çıplak Pb(II)'nin belirlenmesi için sözü edilen bu program sıklıkla kullanılan pratik bir yöntemdir. Bu program ile belirlenen kurşunun sulu ortamdaki türleri Şekil 3.24 ve Çizelge 3.29'da görülmektedir. Çalışmada kullanılan Pb(II) miktarı 4,0 mg/L, NO₃⁻ miktarı ise 2,4 mg/L'dir.



Şekil 3.24 Pb-H₂O sistemine için pH'a karşı % Pb Türleri

Çizelge 3.29 Pb-H₂O sistemine için pH'a karşı % Pb Türleri

	Pb ²⁺	PbNO ₃ ⁺	PbOH ⁺	Pb(OH) ₂ aq	Pb ₂ OH ₃ ⁺	Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺	Pb(OH) ₃ ⁻
2,00	99,96	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3,00	99,95	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4,00	99,92	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
5,00	99,70	0,06	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00
5,50	99,17	0,06	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00
5,70	98,73	0,06	1,22	0,00	0,00	0,00	0,00
5,80	98,42	0,06	1,53	0,00	0,00	0,00	0,00
5,90	98,03	0,06	1,92	0,00	0,00	0,00	0,00
6,00	97,54	0,06	2,40	0,00	0,00	0,00	0,00
6,20	96,19	0,05	3,76	0,00	0,00	0,00	0,00
6,40	94,12	0,05	5,82	0,00	0,00	0,00	0,00
6,60	91,01	0,05	8,93	0,01	0,00	0,00	0,00
6,80	86,47	0,05	13,45	0,03	0,00	0,00	0,00
7,00	80,13	0,05	19,76	0,06	0,01	0,00	0,00
7,50	55,86	0,031	43,63	0,44	0,02	0,02	0,00
7,80	38,52	0,02	60,11	1,20	0,02	0,13	0,00
8,00	28,04	0,02	69,42	2,20	0,01	0,31	0,00
8,30	15,84	0,00	78,30	4,94	0,00	0,89	0,00
8,60	8,10	0,00	79,90	10,06	0,00	1,89	0,04
9,00	2,87	0,00	71,08	22,48	0,00	3,33	0,23
10,00	0,09	0,00	22,11	69,70	0,00	1,01	7,09

3.2.2.11 Tanınma ve tayin sınırlarının belirlenmesi

Tanınma ve tayin sınırının hesaplanması için boş deneme çözeltisi sorbent ile 30 dakika çalkalanıp süzöntü AAS ile 10 defa ölçülüp ortalaması ve standart sapması hesaplanmıştır. Standart sapmanın üç katına karşılık gelen metal konsantrasyonu tanınma sınırının, on katına karşılık gelen metal konsantrasyonu tayin sınırının değerini vermektedir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2.10'da verilmiştir.

3.2.2.12 Kolon hazırlanması

Kolon çalışmasının yapılabilmesi için 1 cm çapında 10 cm'lik kolonun (özel büret) en altına temizlenmiş bir miktar cam yünü yerleştirilmiştir. 1 g sorbent düzgün bir şekilde kuru kuruya içine yerleştirilmiş ve sorbentin üzerine de yine temiz bir miktar cam yünü yerleştirilmiştir. Kolon bu haliyle HCl ile temizlenip içinde hiç klor iyonu kalmayana dek destile su ile yıkanıp tampon çözelti ile ortamın pH'sı ayarlanmıştır. Çözeltiler peristaltik bir pompa yardımıyla kolondan geçirilmiştir. 100 mL uygun pH'da hazırlanmış 4 mg/L Pb(II) çözeltisi kolondan geçirilmiş, tutunan Pb(II) 5 mL geri kazanım çözeltisi ile elue edilmiş ve absorbanslar AAS ile okunmuştur. Sonuçlar Çizelge 3.30'de verilmiş ve Bölüm 4.2.11 'de irdelenmiştir

Çizelge 3.30 Kolon çalışmalarının sonuçları*

Silikajel Bağlı Sorbent	%Sorpisyon**	Akış Hızı (mL/dakika)	% Geri Kazanım***
P1 Tiyobarbitürük Asit-Silikajel	98,26	0,5	98,28
P2S Tiadazol-Silikajel	83,17	0,5	70,00
P4 Kromotropik Asit-Silikajel	97,67	0,5	95,02
P5 Tiyosalisilik asit-Silikajel	99,15	1,0	96,03
P6 Dietilditiyofosfat-Silikajel	99,84	0,5	100

*: Sonuçlar iki kez tekrarlanmıştır.

** : 100 mL'de 4 ppm Pb(II) içeren çözelti kolondan geçirildi.

***: En fazla performans gösteren geri kazanma çözeltisinin 5 mL'si kullanılmıştır.

3.2.2.13 Akış hızının etkisi

Sözü edilen kolon deneylerinde farklı akış hızları sadece iki nolu sorbent (P2S) için denenmiştir. Diğer sorbentlerin tanecik boyutlarının çok küçük olması akış hızını azalttığı için tek bir akış hızıyla kolon çalışmaları tamamlanarak absorbans değerleri AAS ile okunmuş ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.31’de gösterilmiş ve Bölüm 4.2.12’de yorumlanmıştır.

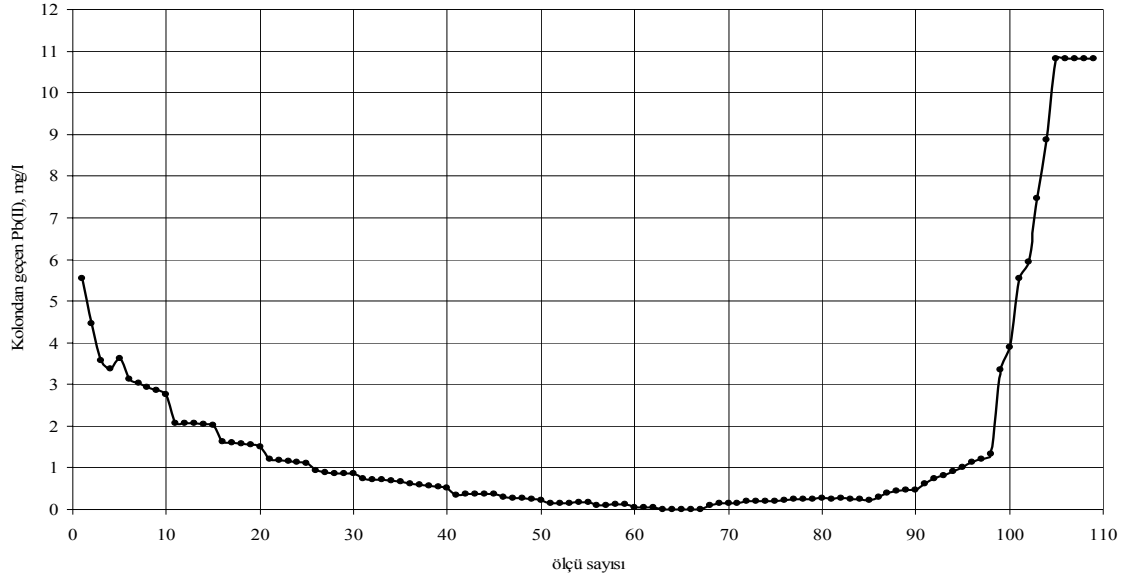
Çizelge 3.31 P2S için akış hızı parametresi

Akış Hızı(mL/dakika)	% Sorpsiyon	% geri kazanma*
0,5	83,0	70,0
1,0	78,0	55,0
2,0	73,0	53,3
3,0	57,0	50,0

*: Geri kazanma çözeltisi olarak 5 ml 0,05 m EDTA çözeltisi kullanılmıştır.

3.2.2.14 On-line kurşun tayini

Hazırlanan P5 sorbenti içeren kolondan önce 20 mL pH 5,8 olması için tampon çözelti geçirildikten sonra 100 mL 10 mg/L Pb(II) çözeltisi kolondan peristaltik pompa ile geçirilirken aynı anda her 20 saniyede bir AAS ile ölçüm alınmıştır. Sonuçlar Bölüm 4.2.13’de verilmiştir. Şekil 3.26’de On-line kurşun(II)* tayini gösterilmiştir.



Şekil 3.25 On-line kurşun(II)* tayini

*: 50 mL’lik 10 ppm ‘lik çözelti on-line olarak bir beherde toplanıp aynı anda A-AAS’nin kapileri ile nebulizere çekilmiştir.

3.2.3 GC-MS ile organik kurşun türlerinin belirlenmesi

Bu bölümde sentezlenen sorbentlerin özellikle toksik olan organik kurşun türlerine (tetraetilkurşun ve tetrametilkurşun) seçiciliği GC-MS ile incelenmiştir.

3.2.3.1 Kalibrasyon eğrisi

GC-MS'i kalibre etmek için tetraetilkurşun ve tetrametilkurşun içeren çözeltiden stok olarak kullanılacak 1000 mg/L'lik çözelti balonjoje içerisinde ksilen ile belirli hacme tamamlanmıştır. Çözeltiler uçucu özelliğe ve güneş ışığı ile bozunma özelliğine sahip olduğu için karanlıkta ve buzdolabında bekletilerek korunmuştur. Kalibrasyon çözeltileri günlük olarak hazırlanmış ölçüm aşamasına kadar karanlıkta ve buzdolabında bekletilmiştir. Şekil 3.26'da Tetraetil ve tetrametil kurşun türlerinin karışımına ait GC-MS kromatogramı, Şekil 3.27'de Tetraetil ve tetrametil kurşun türlerinin GC-MS tayinine ilişkin detayları görülmektedir.

3.2.3.2 Batch deneyleri ile organik fazda kalan türlerin ölçümü

0,1 g sorbent ile 1,0 mg/L tetraetil kurşun ve tetrametil kurşun bileşikleri ayrı ayrı ksilen ile 30 dakika karanlıkta çalkalanmış ve süzüntüden alınan örnekler GC-MS'e enjekte edilmiştir. Sonuçlar Bölüm 4.3.2'de irdelenmiştir. Çizelge 3.32'de tetraetilkurşunun sorbentlere sorpsiyon yüzdesi görülmektedir.

Çizelge 3.32 Tetraetilkurşunun sorbentlere sorpsiyonu

Sorbent	Eklenen (mg/L)	Sorplanan Tetraetilkurşun (%)
P1	1,0	38,47
P4	1,0	42,90
P5	1,0	48,70
P6	1,0	46,40

3.2.3.3 Temas süresinin etkisi

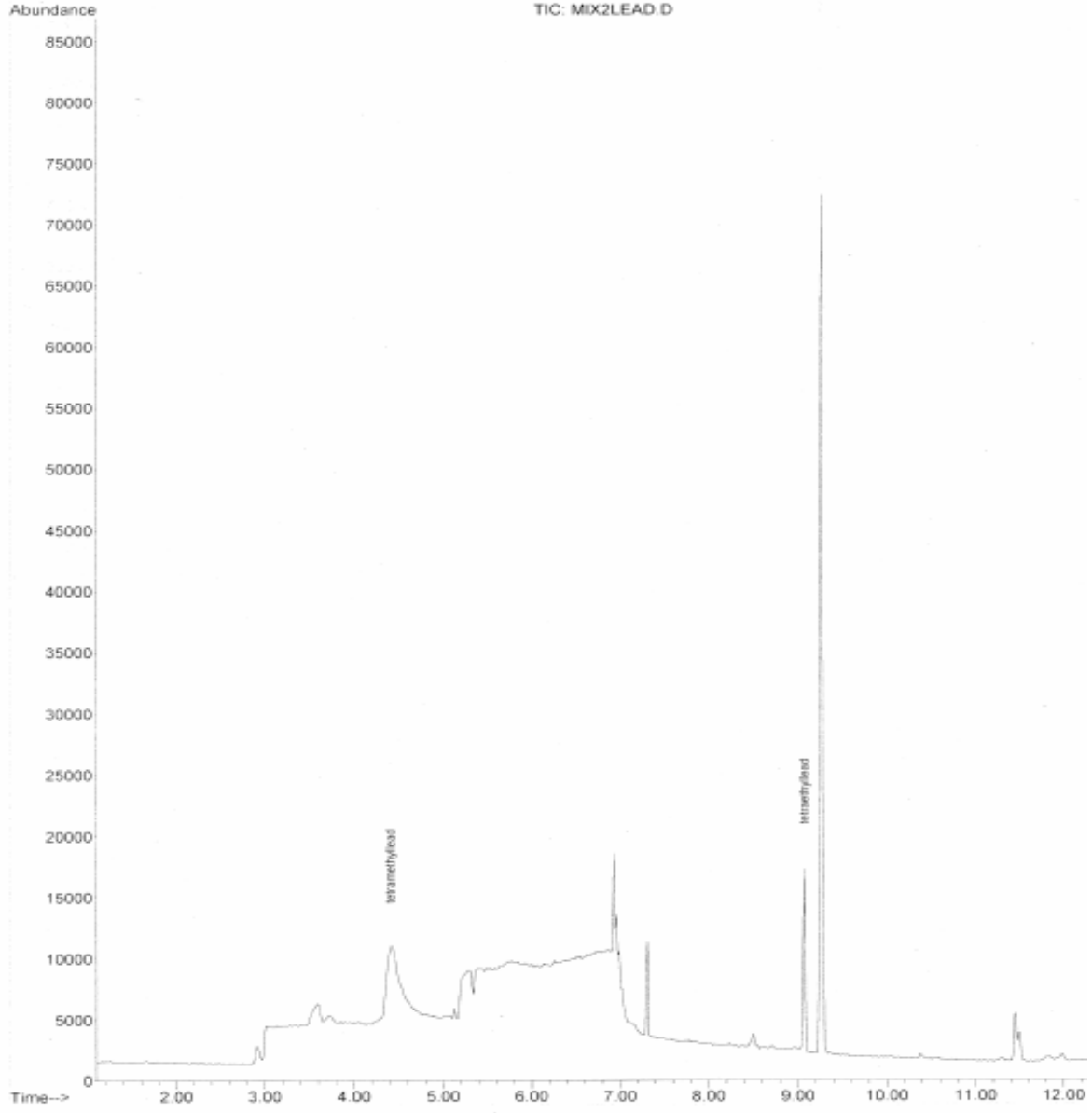
10 mL uygun konsantrasyondaki tetraetil ve tetrametil kurşun, 0,1 g sorbent ile ayrı ayrı 1, 2,5 ve 3,5 saat çalkalanmış ve süzüntüden 1 µL örnek GC-MS'e enjekte edilmiştir. Sonuçlar Bölüm 4.3.3'de yorumlanmıştır. Çizelge 3.33'de Tetraetilkurşunun ((Et)₄Pb), Çizelge 3.34'de de tetrametilkurşunun ((Met)₄Pb) sorbentlere sorpsiyonunda temas süresinin etkisini göstermektedir.

Çizelge 3.33 Tetraetilkurşunun ((Et)₄Pb) sorbentlere sorpsiyonunda temas süresinin etkisi

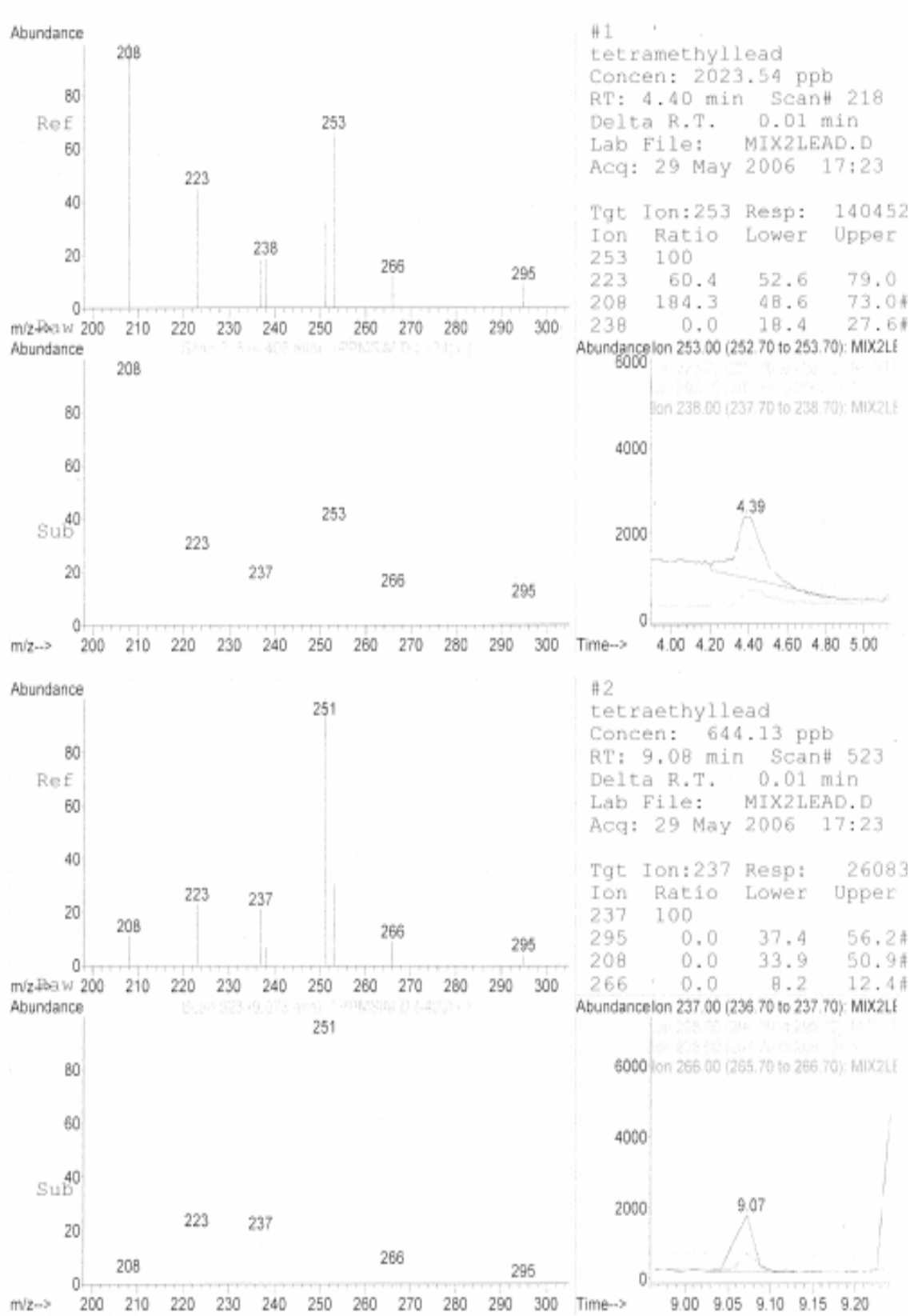
Sorbent	Eklenen (Et) ₄ Pb (Met) ₄ Pb mg/L		60 Dak. Temas çözeltide kalan (Et) ₄ Pb (Met) ₄ Pb mg/L		150 Dak temas çözeltide kalan (Et) ₄ Pb (Met) ₄ Pb mg/L		210 Dak temas çözeltide kalan (Et) ₄ Pb (Met) ₄ Pb mg/L	
P1	1,91	-	2,12	0,05	2,36	0,05	1,66	0,02
P4	1,91	-	0,52	0,06	0,00	1,08	1,90	0,05
P5	1,91	-	0,29	0,02	2,53	0,05	2,01	0,02
P6	1,91	-	2,35	0,02	2,08	0,03	1,20	0,02

Çizelge 3.34 Tetrametilkurşunun ((Met)₄Pb) sorbentlere sorpsiyonunda temas süresinin etkisi

Sorbent	Eklenen (Et) ₄ Pb (Met) ₄ Pb mg/L		60 Dak. Temas çözeltide kalan (Et) ₄ Pb (Met) ₄ Pb mg/L		150 Dak. temas çözeltide kalan (Et) ₄ Pb (Met) ₄ Pb mg/L		210 Dak. temas çözeltide kalan (Et) ₄ Pb (Met) ₄ Pb mg/L	
P1	-	1,56	-	1,01	-	1,52	-	0,63
P4	-	1,56	-	0,80	-	0,04	-	0,05
P5	-	1,56	-	1,46	-	1,05	-	1,13
P6	-	1,56	-	1,89	-	1,50	-	1,97



Şekil 3.26 Tetraetil ve tetrametil kurşun türlerinin karışımına ait GC-MS Kromotogramı



Şekil 3.27 Tetraetil ve tetrametil kurşun türlerinin GC-MS tayinine ilişkin detayları

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Sorbentlerin Sentezi ve Karakterizasyonu-Yapı Aydınlatılması

Bu çalışmada kurşun türlerinin zenginleştirilmesi ve ayrılması için, silikajel katı desteği tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin)-L1, 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol-L2, kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit)-L4, tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit)-L5 ve o,o'-dietilditiyofosfat-L6 ligandları ile modifiye edilmiştir. Elde edilen sorbentlerin (P1, P2, P4, P5, P6) karakterizasyonu FT-IR, ^{13}C CPMAS NMR, ^{29}Si NMR ve o,o'-dietilditiyofosfat bağlı silikajel için ^{31}P NMR'ı, elementel analizleri, XPS ile yüzey analizleri ve TGA-DTA ile ısı geçişleri analizleri kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca modifiye edilen silikajel sorbentlerinin yüzey alanları BET yüzey alanı analizi ile belirlenmiştir.

4.1.1 Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin) bağlı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu-yapı aydınlatılması(P1)

Tiyobarbitürük asit Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı ve Şekil 3.1 ile Şekil 3.2'de gösterildiği gibi sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünün karakterizasyonu için 4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin (tiyobarbitürük asit-L1) tek başına, aktif hale getirilen silikajel tek başına, tiyobarbitürük asit silikajele sabitlendikten sonra (P1) ve Pb(II) ilave ettikten sonra (P1Pb) elde edilen katıların FT-IR spektrumları çekilmiştir. Ek Şekil 1.1, 1.2, 1.3 ve 1.4 sırasıyla Silikajel, L1, P1 ve P1 ile P1Pb'ü birlikte göstermektedir. Ek Şekil 1.1'de $3235,37$ ve $3109,35\text{ cm}^{-1}$ 'deki ikiye yarılmış keskin pik N-H pikini (molekül içi hidrojen bağlı), $1527,85\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik N-H, 1681 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=N, 1200 cm^{-1} 'deki pik C=S, 1351 cm^{-1} 'deki pik N-C=S, 700 ile 900 arasındaki $801,44\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik S-O, 633 cm^{-1} 'deki pik CH-S ve CH_2SCH_2 'yi göstermektedir (Erdik, 1999). Aktif hale getirilmiş silikajelin FT-IR'na bakılırsa 1099 cm^{-1} 'deki pik Si-O, $3459,23\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik Si-OH, $1630,0\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, suyun deformasyon pikinin kalıntısını göstermektedir. Sentezlenen sorbentte ligandın piklerinin silikajele ait geniş ve baskın piklerinden dolayı çıkmadığı bilinmektedir (Prado, vd., 2004). Silikajele ait geniş bandın ligand eklendikten sonra keskin ve göreceli olarak darlaşması ligandın silikaya eklendiği fikrini vermektedir. Ayrıca eklenen ara klor silan maddesine ait propil grupları $2923,07\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bundan başka, 450 ile 900 cm^{-1} arasındaki liganda ait keskin fonksiyonel grupları içeren piklerin P1'de küçük olması silikajele ait hacimli Si-O pikinden dolayı görülememektedir. Ayrıca bu yapıda varolan enol-tiyol tautomerisi de metal ile barbitürük asit arasında kompleks oluşumunu gösteren bir kanıt olarak düşünülmektedir. Liganda ait $1636,45\text{ cm}^{-1}$ 'deki keskin pik, P1'de $1643,36\text{ cm}^{-1}$ 'e, metal ile kompleksinden sonra da $1635,15$ 'e kaymıştır. Burada enol-tiyol tautomerisine izin verilmekte ve metal ile kompleks yapılabilmektedir.

^{13}C CPMAS NMR spektrumu yapının heterojen olduğunu ve ana ürün ile birlikte silikajele farklı bir şekilde bağlanma olacağını göstermektedir. Ürün hiç bir organik çözücünde çözünmemektedir. 3 farklı CH_2 grubuna ait pikler 11, 24 ve 40 ppm'de çıkmıştır. 155 ppm'deki pik heteroaromatik yapıdaki karbon atomlarını (üç tip- 158, 170 ve 178 ppm) göstermektedir (Ek Şekil 1.5).

Silikajelin yaklaşık $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık yüzey alanı değeri $216, 87 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür (Çizelge 3.2). Bunun sebebi silikajelin merkezlerinin organik fonksiyonel bir grup olan tiyobarbitürük asit gruplarınca doldurulmasıdır (Zougagh vd., 2005 ve Goswami vd., 2002). Bu da BET analizinde örneğe yollanan azot molekülünün sorbente adsorplandığını göstermiştir. BET yüzey analizi ile belirlenen yüzey alanındaki bu azalma kurşun sorpsiyonunu arttırmaktadır. Sentezlenen P1 sorbentine elementel analiz yapılmıştır. Bu analiz silikajel bağlı tiyobarbitürük asite ait karbon, azot ve kükürt yüzde oranlarını vermekten ziyade ligandın silise (SiO_2) bağlanma oranını bulabilmek için yapılmıştır (Çizelge 3.3). Bu bakımdan, elementel analiz sonuçları incelendiği zaman karbon, azot ve kükürt oranlarına göre SiO_2 'e bağlı olmayan ligand oranları hesaplanmıştır. Bu oranlar Çizelge 3.16a'da verilmiştir. Kükürte göre, liganda bağlı olmayan SiO_2 oranına bakıldığı zaman, tiyobarbitürük asit ligandının yapısında bulunan kükürtten dolayı bu oran azot ve karbon yüzdesinden farklı çıkmıştır. Çünkü bu ligandın yapısında bulunan kükürt grupları çabuk bozunabilen ve başka türlere dönüşebilen yapıda olduğu için azot ve karbon yüzdeleri ile karşılaştırılmamaktadır. Malzemenin termal dayanıklılığını incelemek için termogravimetrik ve diferansiyel termik analiz deneyleri yaptırılmıştır (Zougagh vd., 2005). Sonuçlar Ek Şekil 1.6'da verilmiştir. Bu profile göre 100°C ile 700°C arasındaki %25 'lik ağırlık kaybı toplam organik madde (20,33 %) ve su kaybını (%4 civarında) göstermektedir. 700°C 'den sonra bir kayıp söz konusu değildir. Diferansiyel termik analizinde 38°C , 220°C , 370°C ve 525°C 'de dört azalma piki gözlenmektedir. Bu analizde 600°C 'ye kadar sorbente bağlı ligandın içerdiği organik gruplar ısıyla parçalanarak yapıdan ayrılmıştır. Ayrılan gruplar yukarıda da belirtildiği gibi ürünün %25'idir. Buradan çıkarılan sonuç liganda bağlanmayan SiO_2 oranının %40 olduğunu göstermektedir. Karbon ve azota göre elementel analiz ile sonuçlar birbirini desteklemektedir. Ancak liganda bağlı olmayan silikajel miktarı azaldıkça ligandın işlevselliği artacağı için kurşunun bağlanması artacaktır. Burada liganda bağlı olan silis miktarı yaklaşık %55 civarındadır. Bu orana göre kurşun bağlanması göreceli olarak yüksek olacaktır.

XPS tekniği, karbon, silisyum, oksijen, azot ve kükürtün bandlarının fotoelektron takibiyle yüzey tabakanın kimyasal bileşimini karakterize etmek için duyarlı bir metottur (Zougagh vd., 2005). Bu bandların integrasyonu ve dataların doğrulanması ile hesaplanan tabakanın atom içerikleri % olarak verilebilir. Çizelge 3.4'de XPS sonuçları % olarak verilmiştir. Ayrıca XPS spektrumları Ek Şekil

1.7’de verilmiştir. Sonuçlarda azot ve kükürtün varlığı sentezin yapılabildiğinin göstergesidir. Literatürde bu ligandın çeşitli metallerle komplekslerine ilişkin çalışma sonuçları mevcuttur (Zaki ve Mohamed, 2000). Ancak bu ligandın silikajele bağlanarak onun fonksiyonluğunu artırması amaçlı bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu bakımından orjinal bir çalışmadır.

4.1.2 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu-yapı aydınlatılması (P2s)

5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajel Şekil 3.1 ve Şekil 3.3’de gösterildiği ve Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünün karakterizasyonu için 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol (L2) tek başına, 5-amino-1,3,4- tiyadazol-2-tiyol silikajele sabitlendikten sonra (P2s) ve Pb(II) ilave ettikten sonra (P2sPb) ürün süzülüp kalan ürün kurutulmuş ve FT-IR spektrumları çekilmiştir. Ek Şekil 2.1, Ek Şekil 2.2 ve Ek Şekil 2.3 sırasıyla L2, Silikajel ve P2S ile P2SPb’u göstermektedir. Ek Şekil 2.1’de Ligandın tek başına FT-IR spektrumu görülmektedir. Burada 1609 cm^{-1} , 3339 cm^{-1} , $3250,66\text{ cm}^{-1}$ ve $3125,63\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler NH ve NH_2 gruplarına ait pikleri göstermektedir. Bu pikler silikajel bu liganda bağlandıktan sonra da 1607 cm^{-1} , 3393 cm^{-1} , 3274 cm^{-1} ve 3125 cm^{-1} ’de bulunmaktadır. $675,63\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik $\text{CH}_3\text{-S}$ ’i işaret etmektedir. Bu pik silikajele bağlandığında $691,41\text{ cm}^{-1}$ ’ye kaymıştır. 1476 cm^{-1} ’deki pik -N=N- grubunu göstermektedir. $1363,03\text{ cm}^{-1}$ ve $1328,95\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler aromatik aminleri göstermektedir. Silikajel bağlı liganda 1063 cm^{-1} ’deki Si-O geniş banda rağmen liganda ait pikler görülmektedir. Ayrıca bağlanan ara silanlayıcı maddeye ilişkin propil karbonlarına ait bandlar 2900 cm^{-1} ’lerde bulunmaktadır. $3393,06$ ‘daki -NH_2 bandı da ligand bağlı silikajel spektrumunda görülmektedir. P2S’e kurşun ilavesinden sonra pikler yayvanlaşmıştır ve -NH_2 ’ye ait pik $3435,90\text{ cm}^{-1}$ ve 1600 cm^{-1} ‘e kaymıştır. P2s-Pb’nun FT-IR spektrumunda propil grubu hariç diğer fonksiyonel gruplar görülmemektedir. Bu da bu fonksiyonel grupların kurşun ile bağ yapması anlamına geldiğini düşündürmektedir. Bu yapıda kurşunun -NH_2 grubundan mı yoksa SH grubundan mı bağlanacağına ilişkin olarak yapılan literatür çalışmasında SH tarafından bağlandığını ve -NH_2 grubunun piklerinin daha baskın olduğu görülmüştür (Prado vd., 2004).

^{13}C CP MAS spektrumunda yapının heterojen bir yapı olduğu görülmektedir. 17, 18 ve 27 ppm’deki pikler propil grubuna ait pikleri, 40 ppm ‘deki pik propil grubuna bağlı kükürte bağlı karbona ait C-S pikini, 150 ile 180 ppm arasındaki piklerin de halkadaki karbonlara ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca muhtemel yapının yanında parçalanmış olabilecek heterosiklik halkaya ilişkin karbonlar da olabilir (Ek Şekil 2.4). BET yüzey alanı analizi Çizelge 3.5’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Silikajelin yaklaşık 500 m²/g 'lik yüzey alanı değeri 15,43 m²/g'e kadar düşmüştür. Bunun sebebi silikajelin merkezlerinin organik fonksiyonel bir grup olan 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol ile doldurulmasından kaynaklanmaktadır. Elementel analiz sonuçları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi, kükürt ve azot değerleri teorik değerlere yakındır. Beklenen ve deneysel N/S oranları birbiri ile uyum içerisinde olup sırasıyla 0,656 ve 0,667'dir. Bu analiz silikajele bağlı 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyole ait karbon, azot ve kükürt yüzde oranlarını vermekten ziyade ligandın silise (SiO₂) bağlanma oranını bulabilmek için yapılmıştır. Bu oranlar Çizelge 3.16a'da verilmiştir. Azot ve kükürte göre sonuçlar sırasıyla %10,24 ve %11,69'dur. Bu bakımdan elementel analiz sonuçları incelendiği zaman liganda bağlı olmayan ortalama SiO₂ oranı %10,96'dır.

Yine elementel analiz sonucu elde edilen karbon değerinin beklenenin üzerinde çıkması karbonizasyon olduğunu göstermektedir. Bu durum ¹³C CPMAS spektrumunda 5 ile 40 ppm arasındaki propil grubundaki karbonları gösteren piklerin beklenenden fazla olması ile de ilgilidir.

Malzemenin termal dayanıklılığını incelemek için termogravimetrik ve diferansiyel termik analiz deneyleri yaptırılmıştır. Sonuçlar Ek Şekil 2.5'de verilmiştir. Bu profile göre 100 ile 950 °C arasındaki ağırlık kaybı % 42 civarındadır. Bu ağırlık kaybı organik madde ve suyun kaybını göstermektedir. Bu profilden elde edilen liganda bağlı olmayan SiO₂ oranı (400 °C'ye kadar ki madde kaybı %35 'tir) %11,50'dir. Bu sonuç elementel analize ait olan liganda bağlı olmayan ortalama SiO₂ oranı olan %10,96 değeri ile uyum içerisindedir. Liganda bağlı olan silikajel miktarı daha yüksek olduğu için kurşun bağlanmasının daha yüksek olması beklenmektedir. Ayrıca, diferansiyel termik analizi sonucunda 50 °C(su piki), 240 °C ve 350 °C'de olmak üzere üç pik gözlenmiştir.

XPS tekniği, karbon, silisyum, oksijen, azot ve kükürtün bandlarının fotoelektron takibiyle yüzey tabakanın kimyasal bileşimini karakterize etmek için duyarlı bir metottur. Bu bandların integrasyonu ve dataların doğrulanması ile hesaplanan tabakanın atom içerikleri % olarak verilmektedir (Çizelge 3.7). XPS sonuçları Ek Şekil 2.6'da verilmiştir. Sonuçlarda azot ve kükürtün varlığı sentezin yapılabildiğinin göstergesidir. Bu fonksiyonel grup orjinal bir grup olmayıp Prado vd.(2004) tarafından aynı reaksiyon şartları ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sözü edilen fonksiyonel grup homojen ve heterojen olmak üzere iki farklı reaksiyon tipi ile silikajele modifiye edilmiştir. Sonuçlarda; homojen yol ile yapılan reaksiyonlarda %N kaplanma miktarının arttığı ve bu yüzden de daha başarılı olunduğu düşünülmüştür. Diğer yol ile yapılan reaksiyonda, silikajele silanlayıcı madde (klor-propiltrimetoksilan) kurutulmuş çözücü ortamında ilave edilmiş ve daha sonra sözü edilen ligand eklenerek reaksiyona devam edilmiştir. Elementel analiz sonuçları (Çizelge

3.6) silikajele bağlanan ligandın bağlanma oranının başarılı olduğunu göstermektedir.

4.1.3 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu-yapı aydınlatılması (P4)

Kromotropik Asitin sodyum tuzuna bağlı silikajel (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) Şekil 3.1 ile Şekil 3.4’de gösterildiği ve Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir.

Sentezlenen ürünün karakterizasyonu için Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) (L4) tek başına, Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) silikajele sabitlendikten sonra (P4) ve Pb(II) ilave ettikten sonra (P4Pb) ürün süzülüp kalan ürün kurutulmuş ve FT-IR’leri alınmıştır. Ek Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 sırasıyla L4, P4 ve P4 ile P4Pb’u göstermektedir. Ek Şekil 3.1’de Ligandın tek başına FT-IR spektrumu gözükmemektedir. Ligandın tek başına verdiği spektrumda 3410 cm^{-1} ’deki OH grubuna ait keskin pik kromotropik asit eklenmiş silikajel (P4) spektrumunda $3435,64\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymış ve yayvanlaşmıştır. $2928,57\text{ cm}^{-1}$ ve $2840,65\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler propil grubuna ait piklerdir. Propil grubu, klorpropiltrimetoksi grubundan kaynaklanan gruptur. Kromotropik asitten kaynaklanan naftelen grubuna ait pik $1665,08\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir (Ek Şekil 3.7). Silikajele eklendikten sonra bu pik 1626 cm^{-1} ’e, kurşun eklendikten sonra da 1628 cm^{-1} ’e kaymıştır. Kromotropik asite ait (L1) 1375 cm^{-1} ’deki pik $>\text{S}=\text{O}$ ’ ait piktir. Bu pik P4’de $1366,28\text{ cm}^{-1}$ ’e kurşun eklendikten sonra da $1364,46\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymıştır. Liganda ait pikler büyük hacimli Silikajele ait Si-O bağlarına rağmen zayıf olarak Ek Şekil 3.2’de görülmektedir. Kurşun eklendikten sonra piklerin yerlerinde büyük miktarda kaymalar gözlenmemiştir.

^{13}C CPMAS spektrumunda yapının heterojen bir yapı olduğu görülmektedir. Ayrıca pikler zayıf ve gürültülüdür. Burada 15 farklı karbona ait pikleri içeren bir karışım söz konusudur. Yapıda bulunan propil grupları 0-40 ppm arasında bulunmaktadır. 100 ile 160 ppm’deki gürültülü pikler naftelen grubuna ait aromatik karbonlarının piklerini göstermektedir (Ek Şekil 3.4). Ek Şekil 3.5’de verilen ^{29}Si NMR spektrumunda -121 ppm’de keskin, -70 ppm’de de yayılmış ama küçük iki pik bulunmaktadır. -121 ppm’deki propil grubuna bağlı silisyum atomunu gösterirken, küçük ama geniş pik de silikajelde bulunan silisyuma ait olduğunu göstermektedir.

BET yüzey alanı analizi Çizelge 3.8’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Silikajelin yaklaşık $500\text{ m}^2/\text{g}$ ’lik yüzey alanı değeri $295,54\text{ m}^2/\text{g}$ ’a düşmüştür. Bunun sebebi silikajelin merkezlerinin organik fonksiyonel bir grup olan Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) ile doldurulmasından kaynaklanmaktadır. Bu da BET analizinde örneğe yollanan azot molekülünün sorbente adsorplandığını göstermektedir. Bu sonuç diğer sorbent sentezleri ile

karşılaştırıldığı zaman göreceli olarak daha az yüzey alanında azalmaya sebep olduğu için göreceli olarak daha az kurşun sorpsiyonunu sağlayabilir.

Elementel analiz sonuçları Çizelge 3.9’da verilmiştir. Burada beklenenin üzerinde çıkan karbon ve hidrojen atomları yapıda silikaya farklı şekillerde bağlanmış ligand atomlarının bulunduğunu ve yapının homojen değil heterojen bir yapı olduğunu göstermektedir. Bu analiz silikajele bağlı kromotropik asitin sodyum tuzuna ait karbon, azot ve kükürt yüzde oranlarını vermekten ziyade ligandın silise (SiO_2) bağlanma oranını bulabilmek için yapılmıştır. Bu oranlar Çizelge 3.16a’da verilmiştir. Bu bakımdan elementel analiz sonuçları incelendiği zaman liganda bağlı olmayan (kükürte göre) SiO_2 oranı %62,64’dür.

Heterojen yapı ^{13}C CPMAS spektrumunda 5 ile 40 ppm arasındaki piklerin beklenenden fazla olmasından dolayı da kanıtlanmaktadır. %S değeri beklenenden azdır. Bu da ligandın yapısındaki kükürt atomlarının birden fazla oksijene bağlı olduğu için sterik açıdan engelli olduğunu düşündürmektedir. Yapıdaki toplam organik madde miktarı %34,78’dir.

Malzemenin termal dayanıklılığını incelemek için termogravimetrik ve diferansiyel termik analiz deneyleri yaptırılmıştır. Sonuçlar Ek Şekil 3.6’da verilmiştir. Bu profile göre 25 ile 1000 °C arasındaki ağırlık kaybı % 27 civarındadır. Bu ağırlık kaybı organik madde ve suyun kaybını göstermektedir. Bu analizde 600 °C’ye kadar sorbente bağlı ligandın içerdiği organik gruplar ısıyla parçalanarak yapıdan ayrılmıştır. Ayrılan gruplar yukarıda da belirtildiği gibi ürünün %25’dir. Buradan çıkarılan sonuç liganda bağlanmayan SiO_2 oranının %57,85 olduğunu göstermektedir. Elementel analiz ile bu sonuç birbirini desteklemektedir. Bu sonuca göre, liganda bağlı silis miktarı yaklaşık %40 civarındadır ve göreceli olarak kurşun bağlanmasının daha düşük olması beklenmektedir. Diferansiyel termik analizi ile de 50 °C (su piki), 180 °C ve 470 °C’de üç pik gözlenmiştir.

XPS spektrumları Ek Şekil 3.7’de % atomik değerleri de Çizelge 3.10’da verilmiştir. Sonuçlarda kükürtün varlığı (%2,0) sentezin yapılabildiğinin bir başka göstergesidir.

Literatürde bu ligand polimerik bir reçine olan XAD-2 reçinesine bağlanmıştır (Tewari ve Singh, 2002). Bu çalışmadaki bağlanmada kromotropik asit yapısında bulunan iki OH grubundan birisi korunmamıştır. Bağlanma OH gruplarının birinden yapılmıştır. Literatürde yine kromotropik asitin özellikle bor ve alüminyum gibi metaller ile kompleks yapmasından faydalanarak duyarlı çalışmalar yapılmıştır (Reyes vd., 2005, Li vd., 2004). Bu çalışmaların önemi kromotropik asitin yapısında bulunan naftalen molekülüne bağlı iki OH grubunun korunmasıdır. Silikajele bağlanarak kurşun iyonuna karşı fonksiyonluk sağlanması literatürde bulunmamaktadır.

4.1.4 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağılı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu-yapı aydınlatılması (P5)

Tiyosalisilik Asit (2-merkaptobenzoik asit) Şekil 3.1 ile Şekil 3.6 ve Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünün karakterizasyonu için tiyosalisilik Asit (2-merkaptobenzoik asit) (L5) tek başına, tiyosalisilik Asit (2-merkaptobenzoik asit) silikajele sabitlendikten sonra (P5) ve Pb(II) ilave ettikten sonra (P5Pb) ürün süzülüp kalan ürün kurutulmuş ve FT-IR’leri alınmıştır. Ek Şekil 4.1 ve 4.2 sırasıyla L5, ve P5 ile P5Pb’u göstermektedir. Ek Şekil 4.1’de Ligandın tek başına FT-IR spektrumu gözükmemektedir. Ligandın tek başına verdiği spektrumda keskin fonksiyonel gruba ait pikler görülmektedir. Disübsitiye 1,2-benzen’e ait yapının karakterizasyonunda, $770-735\text{ cm}^{-1}$ ’de çok şiddetli pikler olarak aranmalıdır. Ligandda bu pik $742,12\text{ cm}^{-1}$ ’de bulunmaktadır. Yine $2517,31\text{ cm}^{-1}$, $2654,72\text{ cm}^{-1}$ ve $2832,97\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler OH dimer yapısını göstermektedir. Ayrıca $1676,89\text{ cm}^{-1}$ ’deki keskin pik C=O’i gösterir. Bu çok şiddetli bir piktir. Silikajele eklenen ligandın (P5) FT-IR spektrumuna bakılırsa, silikajele ait $1099,10$ daki geniş banddan dolayı liganda ait kimi pikler kapanmıştır. Yine de Ek Şekil 4.2’de COOH grubuna ait pik $1709,20\text{ cm}^{-1}$ ’de açığa çıkmıştır. Ayrıca silikajele ait $1099,10\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik kurşun eklendikten sonra $1098,71\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymıştır. $2939,56\text{ cm}^{-1}$ ’de propil grubuna ait pikler de görülmektedir.

^{13}C CPMAS spektrumunda yapının heterojen bir yapı olduğu görülmektedir. Ayrıca pikler zayıf ve gürültülüdür. Yapıda bulunan propil grupları $0-40\text{ ppm}$ arasında bulunmaktadır. Aromatik karbon pikleri $135, 142$ ve 155 ppm ’de bulunmaktadır. 185 ppm ’de COOH piki bulunmaktadır (Ek Şekil 4.3). ^{29}Si NMR spektrumunda yine iki tip pik gözlenmiştir. Bu pikler propil grubuna bağlı silisyum atomunu ve silikajele ait silisyum atomunu göstermektedir (Ek Şekil 4.4).

BET yüzey alanı analizi Çizelge 3.11’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Silikajelin yaklaşık $500\text{ m}^2/\text{g}$ ’lik yüzey alanı değeri $236,46\text{ m}^2/\text{g}$ ’a düşmüştür. Bunun sebebi silikajelin merkezlerinin organik fonksiyonel bir grup olan tiyosalisilik Asit (2-merkaptobenzoik asit) atomları ile doldurulmasından kaynaklanmaktadır. Bu da BET analizinde örneğe yollanan azot molekülünün sorbente adsorplandığını göstermektedir.

Elementel analiz sonuçları Çizelge 3.12’de verilmiştir. Toplam organik madde miktarı beklenenden azdır. Yapıda bulunan toplam organik madde miktarı $\%22,08$ ’dir. Beklenen ve deneysel C/S oranları birbirine eşit çıkmıştır($3,75$). Bu analiz yapıda bulunan karbon, azot ve kükürt miktarını bulmaktan ziyade liganda bağlı olmayan silis miktarını belirleyebilmek için yapılan bir analizdir. Bu oranlar Çizelge 3.16a’da verilmiştir. Bu analiz sonucu karbona ve kükürte göre liganda bağlı olmayan SiO_2 oranı sırasıyla $\%42,48$ ve $\%42,45$ (ortalama $42,47$) olarak bulunmuştur.

Malzemenin termal dayanıklılığını incelemek için termogravimetrik ve diferansiyel termik analiz deneyleri yaptırılmıştır. Sonuçlar Ek Şekil 4.5’de verilmiştir. Bu profile göre 25 ile 700 °C arasındaki ağırlık kaybı % 27 civarındadır. Bu ağırlık kaybı organik madde ve suyun kaybını göstermektedir. Bu analiz sonucu bağlanmayan SiO₂ oranı %41,00’dır ve bu sonuç elementel analiz sonucu ile uyum içerisindedir. Liganda bağlı silis oranı ise %60 civarındadır. Bu sonuca göre ligand bağlı silikajelin kurşun bağlanması daha iyi olacaktır. Ayrıca diferansiyel termik analizinde 50 °C (su piki), 220 °C, 380 °C ve 520 °C’de olmak üzere dört pik bulunmaktadır.

XPS spektrumları Ek Şekil 4.6’de % atomik değerleri ise Çizelge 3.13’de verilmiştir. Sonuçlarda kükürtün varlığı (%0,8) sentezin yapılabildiğinin bir başka göstergesidir.

Bu ligand polimerik bir reçine olan XAD-2 reçinesine bağlanmıştır (Tewari ve Singh, 2002). Silikajele bağlanarak kurşun iyonuna karşı fonksiyonluk sağlanması literatürde bulunmamaktadır.

4.1.5 o,o’-Dietilditiyofosfat bağlı silikajel sorbentinin sentezi ve karakterizasyonu-yapı aydınlatılması (P6)

o,o’- Dietilditiyofosfat Şekil 3.7’de görüldüğü ve Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünün karakterizasyonu için o,o’- dietilditiyofosfat tek başına, o,o’- dietilditiyofosfat silikajele sabitlendikten sonra (P6) ve Pb(II) ilave ettikten sonra (P6Pb) FT-IR’leri alınmıştır. Ek Şekil 5.1, Ek Şekil 5.2 ve Ek Şekil 5.3 sırasıyla L6, P6 ve P6 ile P6Pb’u göstermektedir. Ek 5.1’de 2982,29 cm⁻¹’de etil gruplarını, 1159,96 cm⁻¹’de etoksi grubunu, 760,73 cm⁻¹’de ise –P = S- grubunu, 2455,52 cm⁻¹’de P-H gruplarını göstermektedir.

Sentezlenen sorbentte ligandın piklerinin silikajele ait geniş ve baskın piklerinden dolayı çıkmadığı bilinmektedir (Prado vd., 2004). Ancak bu sorbentte propil grupları 2928,57 cm⁻¹’de ve 2455,52 cm⁻¹’de 760,73 cm⁻¹’de –P = S- grubunun pikleri sentezlenen sorbentte ve kurşun eklendikten sonra görülmemektedir. P-H gruplarının piki de 2494,50 de çok zayıf olarak görülmektedir.

¹³C CPMAS NMR spektrumu (Ek Şekil 5.4) ile yapıdaki düz zincirli karbonlar 0 ile 60 ppm arasında görülmektedir. ²⁹Si NMR (Ek Şekil 5.5) spektrumunda yine iki tip pik gözlenmiştir. Bu pikler propil grubuna bağlı silisyum atomunu ve silikajele ait silisyum atomunu göstermektedir. ³¹P NMR spektrumunda (Ek Şekil 5.6) fosfor atomuna ait pikler bulunmaktadır. Bu pikler silikaya bağlanmasına ve kimyasal çevrelerinin farklılığına göre çeşitlenmiş ya da yapıda parçalanma ürünleri olabileceğini göstermektedir.

BET yüzey alanı analizi Çizelge 3.14’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Silikajelin yaklaşık

500 m²/g 'lik yüzey alanı değeri 194,34 m²/g'a düşmüştür. Bunun sebebi silikajelin merkezlerinin organik fonksiyonel bir grup olan o,o'-dietilditiyofosfat atomları ile doldurulmasından kaynaklanmaktadır. Bu da BET analizinde örneğe yollanan azot molekülünün sorbente adsorplandığını göstermektedir.

Elementel analiz sonuçları Çizelge 3.15'de verilmiştir. Liganda bağlanmayan SiO₂ oranı % 42,12'dir (Çizelge 3.16a).. Malzemenin termal dayanıklılığını incelemek için termogravimetrik ve diferansiyel termik analiz deneyleri yaptırılmıştır. Sonuçlar Ek Şekil 5.7'de verilmiştir. Bu profile göre 100 °C ile 700 °C arasındaki %25 'lik ağırlık kaybı toplam organik madde (22 %) ve su kaybını (%3 civarında) göstermektedir. Bu analiz sonucu ise bağlanmayan SiO₂ oranı % 45,85'dir ve elementel analiz sonucu ile uyum içerisindedir. Liganda bağlı silis oranı ise % 55 civarındadır. Bu sonuca göre bu sorbente kurşun bağlanması göreceli olarak yüksek olacaktır. Ayrıca TGA-DTA analizinde 700 °C'den sonra bir kayıp söz konusu değildir ve 40 °C, 180 °C, 360 °C ve 525 °C'de dört azalma piki gözlenmiştir.

XPS tekniği, karbon, silisyum, oksijen, azot ve kükürtün bandlarının fotoelektron takibiyle yüzey tabakanın kimyasal bileşimini karakterize etmek için duyarlı bir metottur. Bu bandların integrasyonu ve dataların doğrulanması ile hesaplanan tabakanın atom içerikleri yüzde değer olarak verilebilir (Çizelge 3.16). XPS sonuçları Ek Şekil 5.8'de verilmiştir. Sonuçlarda fosfor (%1,6) ve kükürtün (%S) varlığı sentezin yapılabildiğinin göstergesidir.

Bu ligand Bölüm 2.5.7'de anlatıldığı gibi literatürde analitik amaçlı olarak kullanılmıştır. Yalnız bu çalışmalar onun doğrudan metallerle kompleksleşmesi ile ilgilidir. Silikajele bağlanarak metallerin tayinine ilişkin kullanımına literatürde rastlanmamıştır.

4.2 Batch (Kesikli) ve Kolon (Sürekli) Yöntemiyle Sentezlenen Sorbentlerde Pb(II) Sorpsiyonunda ve Geri Kazanımında Uygun Koşulların Belirlenmesi

Bu bölümde, kurşunun sentezlenen sorbentlere sorpsiyonunu ve desorpsiyonunu etkileyen etmenler araştırılmıştır. Ayrıca sorbentlerin kapasiteleri belirlenmiş, örnek uygulaması, tayin limitleri ve on-line kurşun tayini gerçekleştirilmiştir. Tayinler alevli AAS ile yapılmıştır. GC-MS ile tetraetil kurşun ve tetrametil kurşun sorpsiyonları incelenmiştir. Şekil 3.7'de yöntem kısaca akım şeması halinde özetlenmiştir.

4.2.1 pH etkisi

Pb(II) çözeltisinin P1, P2S, P4, P5 ve P6 sorbentlerine en fazla sorplandığı pH'yı bulmak için pH 2

ile 9 arasında Bölüm 3.2.2.2’de anlatıldığı gibi çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13 elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.17’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Tüm sorbentler için en uygun pH, 5,8 olarak seçilmiştir. Bu pH değeri türleştirme grafiğinde %98,42 oranında Pb(II)’nin bulunduğu değerdir (Şekil 3.24). Deneysel koşullarda Pb(II) türlerinin H₂O ortamında verdiği Visual Minteq-ver.2.50 sonuçları Şekil 3.24 ve Çizelge 3.29’da görülmektedir. Bu durumda Pb(II) ancak pH 6,6’dan sonra OH⁻ iyonları ile çökme oluşturmaktadır. Bu değer ise % 0,01’dir. Çökme pH 7,8’den sonra etkin hale gelmekte ve % 1,2 düzeyinde Pb(OH)₂ çökme yapmaktadır.

4.2.2 Temas süresinin etkisi

En uygun pH’da, oda sıcaklığında Pb(II) ile Bölüm 3.2.2.3’de anlatıldığı gibi 1 ile 100 dakika arasında temas ettirilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18’de ve Çizelge 3.18’de verilmiştir. P6 hariç tüm sorbentlerde 30 dakikalık temas süresinden sonra sorpsiyon yüzdesi değişmemektedir (yaklaşık ± 1 birim). P6 sorbentindeki değişim ise temas süresi 30 dakikadan 45 dakikaya çıkartıldığında % sorpsiyon ancak 3 birim kadar artmıştır. Bu sebeple temas süresi olarak 30 dakika, tüm sorbentler için uygun bulunmuştur.

4.2.3 Sorbent miktarının etkisi

Bölüm 3.2.2.4’de anlatıldığı gibi, en uygun pH ‘da Pb(II), sentezlenen sorbentlerin 0,025 ile 0,600 g arasındaki farklı miktarlarıyla optimum sürede çalkalanarak temas ettirilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.19, 3.20, 3.21, 3.22, 3.23’de ve Çizelge 3.19’da verilmiştir. Kurşun(II)’nin kantitatif sorpsiyonunda, en uygun miktar, P1 ve P4 için 0,2 g; P2s için 0,6 g; P5 ve P6 için 0,1 g yeterli olmaktadır.

4.2.4 Geri kazanım çözeltisinin cinsi ve miktarı

Bölüm 3.2.2.5’de anlatıldığı gibi, en uygun koşullarda Pb(II)’yi sorplayan sorbentlerden Pb(II)’yi geri kazanmak için HCl, HNO₃, ve EDTA çözeltilerinin değişik konsantrasyonları ve miktarları denenmiştir. Geri kazanım verimini arttırmak için sözü edilen çözeltilerle sorbentlerin temas süresi arttırılarak geri kazanma verimini artırma yoluna gidilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.20’de toplu olarak görülmektedir. Bu sonuçlara göre P1 sorbenti için Pb(II) ‘nin kantitatif geri kazanılmasında kullanılan en uygun çözelti 0,01 M EDTA ve 2 M HCl’dir. Ancak, 0,01 M EDTA çözeltisi ile geri kazanma verimini arttırmak için Pb(II)’yi sorplamış P1 sorbenti 2 saat kadar 0,01 M EDTA ile çalkalanarak temas ettirilmiştir ve geri kazanma verimi %98,43 $\pm$ 0,040’a kadar yükselmiştir. Genellikle, iyon değiştirici reçinelerinde olduğu gibi bazı fonksiyonel grup içeren silikajel sorbentlerinde, asit veya baz kullanarak yapılan rejenerasyon yeterli olmamaktadır. Bunun sebebi,

ligandın yapısında bulunan aktif donör merkezlerinin protonlanması ve asit veya baz muamelesi ile silikajele eklenen ligandın hidroliz olmasıdır. Bu yüzden EDTA çözeltileri gibi bir başka kuvvetli kompleks yapıcı madde, bu tip sorbentlere sorplanan metal iyonlarının rejenerasyonu için kullanılabilir. EDTA sorbentlere zarar vermez ve uzun süreli kullanımına izin verir. Ancak, eser miktardaki metal çalışmalarında kirlilik yaratabilir (Soliman vd., 2002). P1 sorbentinde EDTA'nın 0,001 M'lık ve 0,05 M'lık çözeltisi sorplanan kurşun(II)'nin geri kazanılmasında yeterli gelmemektedir. 0,01 M EDTA çözeltisi (2 saat karıştırıldıktan sonra) P4 sorbentine sorplanan Pb(II)'nin geri kazanılmasında da başarılı olmuştur (%95,60±0,53). 2 nolu sorbent için 0,05 M EDTA çözeltisi 2 saat P2S sorbenti ile temas ettirildikten sonra ancak %85 oranında kurşun(II)'nin geri kazanılmasını sağlamıştır. P5 sorbenti için 4 M HNO₃ çözeltisi Pb(II)'nin kantitatif geri kazanılmasında kullanılmıştır (%99,73±0,31). P6 sorbenti için ise 5 M HCl, kurşun(II)'nin kantitatif geri kazanılmasında başarılı olmuştur (%98,33±1,53). P1, P2S ve P4 sorbentleri için kullanılan geri kazanma çözeltilerinin 10 mL, P5 ve P6 sorbentleri için kullanılan geri kazanma çözeltilerinin miktarı 5 mL olmuştur (Çizelge 3.21). Ancak, P1, P2S ve P4 sorbentlerinde sorplanan Pb(II)'nin kantitatif geri kazanılması için 5 mL de yeterli olabilmektedir. Geri kazanma çözeltisinin miktarının az olması beklenen bir durumdur. Çözücü tüketimi zenginleştirme faktörünü arttırmak için mümkün olduğunca az olmalıdır (Camel 2003).

4.2.5 Örnek hacminin etkisi

Zenginleştirme işleminin yapılabileceği en yüksek örnek hacmini saptayabilmek için Bölüm 3.2.2.6'da anlatıldığı gibi 100 ile 1000 mL arasında farklı hacimlerdeki 0,1 mg/L Pb(II) içeren çözelti 0,5 gram sorbent ile optimum şartlarda temas ettirilmiştir. Pb(II) en uygun geri kazanım çözeltisi ve hacmi ile geri kazanılmıştır. Geri kazanım çözeltilerinin absorbansları AAS'de okunup gerekiyorsa seyreltme yapıp sonuçlar hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.22'de görülmektedir. Kurşun sorpsiyonunda en başarılı sorbent P5>P6>P2S>P1=P4 sırasındadır. Bu çalışma ile P5 sorbenti ile kurşun(II)'nin 150 kat zenginleştirilmesi sağlanabilmektedir (Çizelge 3.23). Bu değer literatürde benzer örnekler ile uyum içerisindedir. Goswami ve Singh (2002a, 2003) ve Vanketesh vd.(2004) önzenginleştirme faktörünü 250 olarak bulmuşlardır. Yine Korn vd.(2006) 'nin yaptığı derleme çalışmasına göre çeşitli örnekler içinde katı faz ekstraksiyonu ile yapılan çalışmalarda alevli AAS kullanıldığı zaman önzenginleştirme faktörü 0,5 ile 12000 arasında değişmektedir. Ancak katı destek maddesi silikajele bağlı çeşitli ligandlar olduğu zaman önzenginleştirme faktörleri küçülmektedir.

4.2.6 Sorbent kapasitesi

Bölüm 3.2.2.7’de anlatıldığı gibi, en uygun koşullarda 100 mg/L Pb(II) çözeltisi sentezlenen sorbentler ile muamele edilmiş ve sorbentlerin kapasiteleri 1 g sorbent başına μmol Pb(II) olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.24’de verilmiştir. Sorbentlerin içinde Pb(II)’nin sorpsiyonunda maksimum kapasite miktarları göreceli en yüksek olanlar P4, P5 ve P6’ya aittir. P4 sorbentinin kapasitesinin tekrarlığı düşüktür. P5 ve P6 sorbentlerinin maksimum kapasite sonuçları ise birbirine yakındır. Sentezlenen sorbentlerin kapasiteleri literatürdeki benzerleri ile uyum içerisindedir. Vanketesh vd.(2004) yaptığı çalışmada sorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmıştır. Bu çalışmaya göre silikajelin kapasitesi: silikajel rasetofenon ile modifiye edildiğinde 66,6 $\mu\text{g/g}$, 1,8-dihidroksi antrokinonin ile modifiye edildiğinde 76,7 $\mu\text{g/g}$, ditizon ile modifiye edildiğinde 40,0 $\mu\text{g/g}$ ve ditiyokarbamet ile modifiye edildiğinde 233,0 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur.

4.2.7 Yabancı iyon etkisi

Sorbentlerin Pb(II) sorpsiyonuna çeşitli anyon ve katyonların etkisini incelemek için Bölüm 3.2.2.8’de anlatıldığı gibi 25 mL 4 mg/L Pb(II) ($19,6 \cdot 10^{-6}$ M - yaklaşık $2 \cdot 10^{-5}$) içeren çözeltiye anyon ve katyonların farklı konsantrasyonları (Goswami ve Singh (2002a), Goswami ve Singh (2002b), Goswami, vd., (2003), Mahmoud, vd.,1997, 2000, 2003) ilave edilerek optimum şartlardaki deneyler tekrarlanmıştır. Süzüntüde AAS ile absorbanslar ölçülerek gerekli hesaplar yapılmış ve Pb(II) ‘nun bu anyon ve katyonları tolere edebildiği miktarlar bulunmuştur. Çizelge 3.25 ve Çizelge 3.26’de sorbentlere Pb(II) sorpsiyonunda yabancı anyon ve katyonların etkileri görülmektedir. P2S sorbentinin Pb(II) sorpsiyonunda yabancı anyon ve katyonlar kuvvetli bir şekilde girişim yapmaktadırlar. Literatürde bu sorbentin diğer katyonlar için başarılı bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir (Padilha, vd., 1990). P1 sorbenti Pb(II) sorpsiyonunu, ana anyonların konsantrasyonlarının 100 katına kadar tolere ederken; sodyum sitrat (5 kat), askorbik asit (50 kat) ve tartarik asit (50 kat) anyonları için bu mümkün olmamaktadır. Yabancı katyonlardan Ca(II) ve Mg(II)’nin 250 katına kadar Pb(II) sorpsiyonu yapılabilir. Ancak diğer iki iyonlu katyonların da bu ligandın boş merkezlerini doldurabileceği Çizelge 3.26’dan görülmektedir. Pb(II) için seçici bir sorpsiyon söz konusu değildir. Ancak su örneklerinde bu sorbentin Pb(II) ile diğer toksik metallerin sorpsiyonunda başarılı bir şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir. P4 sorbenti anyonların bulunduğu ortamda P1 sorbenti ile benzerlik göstermektedir. Özellikle fosfat içeren ortamda her iki sorbent de başarılı olmaktadır (2500 kata kadar). Ancak P4 sorbenti Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) hariç diğer katyonların yanında kurşun sorpsiyonunda seçicilik gösterememektedir. P5 sorbentinin ise çeşitli anyon ve katyonların yanında Pb(II)’ye seçici olduğu görülmektedir. Çünkü incelenen katyonların içinde, Zn(II) (%94,30 $\pm$ 0,44) hariç, Pb(II) sorpsiyonu ancak maksimum %

2,2 değişmiştir. Anyonların yüksek miktarlarında ise en çok sodyum sitrat (Pb(II) sorpsiyonu 89 ± 1.0) ve sodyum fosfat (Pb(II) sorpsiyonu $83,60 \pm 2,25$) Pb(II) sorpsiyonunu azaltmıştır. P6 sorbenti için katyonların etkisine bakılırsa, Pb(II) sorpsiyonunu en çok Cu(II) ($81,11 \pm 1,17$) ve Zn(II) ($83,71 \pm 1,23$) etkilemiştir. Diğer katyonların etkisi en fazla %7 kadar olmuştur. Anyonların içinde de en çok sodyum sitrat Pb(II) sorpsiyonunu etkilemiştir ($51,07 \pm 0,2,76$) Yine askorbik asit, tartarik asit ve sodyum nitrat kurşun sorpsiyonunu etkilemişlerdir (yaklaşık % 17 civarında).

4.2.8 Pb(II) konsantrasyonu

Bölüm 3.2.2.9’da anlatıldığı gibi 0,1 ile 4,0 mg/L arasında Pb(II) içeren çözelti optimum şartlarda sorbentle muamele edilip absorbanslar AAS’de okunmuştur. Kurşun konsantrasyonun sorbentlere sorpsiyonu P5 sorbentinde değişmemektedir. P1, P4 ve P6 sorbentinde 1 mg/L ve daha seyreltik çözeltilerde kantitatif sorpsiyon azalmaktadır (Çizelge 3.27).

4.2.9 Örnek uygulaması

Bölüm 3.2.2.10’da anlatıldığı gibi deneyler gerçekleştirilmiştir. Gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra sonuçlar Çizelge 3.28’de verilmiştir. Alınan sonuçlarda, P5 sorbentinin vişne suyunda Pb(II) iyonunun tamamını sorpladığı görülmektedir (Çizelge 3.28). P2S sorbentine bu uygulama yapılmamıştır. Çünkü Pb(II) sorpsiyonu yeterli değildir.

4.2.10 Tanınma ve tayin sınırlarının belirlenmesi

Tanınma ve tayin sınırının hesaplanması için boş deneme çözeltisinin içerdiği kurşun miktarı Bölüm 3.2.2.11’de anlatıldığı gibi A-AAS’den okundu. Standart sapmanın üç katına karşılık gelen metal konsantrasyonu tanınma sınırının, on katına karşılık gelen metal konsantrasyonu da tayin sınırının değerini vermektedir. P5 numaralı sorbent için tanınma sınırı (LOD) $3,69 \mu\text{gL}^{-1}$, tayin sınırı (LOQ) da $12,29 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Goswami vd.’nin çalışmasında LOD değeri $0,92 \mu\text{gL}^{-1}$ ve LOQ değeri de μgL^{-1} olarak bulunmuştur (2003, 2002-a). Vanketesh vd.’nin (2004) çalışmasında da LOD değeri $4,0 \mu\text{gL}^{-1}$ ve LOQ değeri de $5,0 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak verilmiştir. Yine Korn vd.’nin (2006) yaptığı derleme çalışmasında alevli AAS ile kurşun tayininde kullanılan çeşitli katı faz maddeleri ile elde edilen LOD değerleri 1×10^{-3} ($0,001$) μgL^{-1} ile $50 \mu\text{gL}^{-1}$ arasında değişmektedir.

4.2.11 Kolon hazırlanması

Kolon Bölüm 3.2.2.12’de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.30’da verilmiştir. P2S sorbenti hariç tüm sorbentlerin kolonda performansları artmıştır. Çözeltinin kolondan

geçirilmesinde kullanılan pompanın performansının düşük olması akış hızının değiştirilmesini engellemiştir.

4.2.12 Akış hızının etkisi

Sözü edilen kolon deneylerinde (Bölüm 3.2.2.13) farklı akış hızları sadece P2s sorbenti için denenmiştir. Diğer sorbentlerin tanecik boyutlarının çok küçük olması akış hızını azalttığı için tek bir akış hızıyla kolon çalışmaları tamamlanmıştır (1 ml/dakika). Absorbans değerleri AAS ile okunup gerekli hesaplamalar yapılmıştır. P2S için akış hızı parametresi Çizelge 3.31’de verilmiştir. Burada, akış hızı arttıkça kolonda Pb(II)’ye duyarlı fonksiyonel grupların Pb iyonları ile karşılaşma şansları azaldığı için sorpsiyon da azalmaktadır (Goswami ve Singh, 2002b).

4.2.13 On-line kurşun tayini

Bölüm 3.2.2.14’de anlatıldığı gibi on-line Pb(II) tayini yapılmıştır. Sorbentlerin içinde en başarılı sorbent olan P5 numaralı sorbent kullanılmıştır. Şekil 3.25’de on-line kurşun(II) sorpsiyonu görülmektedir. Şekil 3.25’de görüldüğü gibi yapılan ön çalışmalar sırasında 1,0, 5,0 ve 7,0 mg/L içeren 100 mL Pb(II) örnekleri ile on-line çalışılmış ancak sorbent bu miktardaki metali sorpladığı için desorpsiyon miktarları adım adım izlenememiştir. Bu sebeple on-line Pb (II) tayininde, 10 mg/L Pb(II) içeren çözelti kullanılmıştır. Çalışmada, ilk ölçümde sorbent (20 saniye içinde) 10 ppm’lik çözeltinin ancak yaklaşık yarısını tutabilmektedir. Bu konsantrasyonun sorbentin kapasitesine göre yüksek olması, zamanın kısa olması ve böylece sorbentin bağ yapan merkezleriyle kurşunun karşılaşma şansının az olması sebebiyle kurşunun tamamının sorplanamadığı görülmüştür. Ancak, zamanla 55. ölçümden 70. ölçüme kadar kurşun sorbente sorplanmış ve daha sonra sorbent sorpladığı kurşun iyonlarını geri bırakmıştır (115. ölçüm).

4.3 GC-MS ile Organik Kurşun Türlerinin Belirlenmesi

4.3.1 Batch deneyleri ile organik fazda kalan türlerin ölçümü

0,1 g sorbent ile 1 mg/L tetraetil kurşun ve tetrametil kurşun bileşikleri ayrı ayrı Ksilen ile 30 dakika karanlıkta çalkalanmış ve süzüntüden alınan örnekler GC-MS’e enjekte edilmiştir. Sonuçlar tetraetilkurşun için Çizelge 3.32’de verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi P1 ve P4 sorbentleri tetraetilkurşunun yaklaşık % 40’ını tutabilmektedir. P5 ve P6 sorbentlerinde bu oran %50’lere yaklaşmıştır. 0,5 mg/L Tetraetilkurşun ve 2,0 mg/L tetrametilkurşun karışımı GC-MS’e enjekte edilmiş ve kromotogram Şekil 3.26’da iyonların alıkonma zamanına karşı bolluğu, iyon bollukları ve ilgili detaylar da Şekil 3.27’de verilmiştir.

4.3.2 Temas süresinin etkisi

10 mL 1,91 mg/L tetraetil ve 1,56 mg/L tetrametil kurşun, 0,1 g sorbent ile ayrı ayrı 60 dakika, 150 dakika ve 210 dakika çalkalanmış ve süzüntüden 1 µL örnek GC-MS'e enjekte edilmiştir. Çözeltide kalan alkil kurşun türleri Çizelge 3.33 ve 3.34'de verilmiştir. Çalışmada eklenen tetraetilkurşun miktarı 1,91 mg/L'dir. Bazı sorbentlerle tetraetilkurşun temas ettirildikten sonra çözeltide kalan tetraetilkurşun miktarları eklenenden daha yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi, kullanılan organik çözücünün (ksilen) spektroskopik saflıkta olmayışından gelebilecek kirlenmeden ya da silikajele tamamının bağlandığı düşünülen ligandların muhtemelen bağlanmayan kısımlarının çözünmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada kısaca özetleyecek olursak: kurşunun zenginleştirilmesi ve ayrılması için, silikajel katı desteği tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin)-L1, 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol-L2, Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) -L4, tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit)-L5 ve o,o'-dietiltiyofosfat-L6 ligandları ile homojen yol ile (Prado, vd., 2004) modifiye edilmiştir. Elde edilen sorbentlerin (P1, P2, P4, P5, P6) karakterizasyonu FT-IR, ¹³C CPMAS NMR, ²⁹Si NMR ve o,o'-ditiyofosfat bağlı silikajel için ³¹P NMR'ı, elementel analizleri, XPS ile yüzey analizleri ve TGA-DTA ile ısı geçişleri analizleri kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca modifiye edilen silikajel sorbentlerinin yüzey alanları BET yüzey alanı analizi ile belirlenmiştir.

Katı NMR sonuçları ile de yapıların içinde parçalanma ürünlerinin de olabileceği görülmektedir. Ayrıca ²⁹Si NMR'ı ile sorbentlerin yapısındaki silikajele ait ve silanlayıcı ara maddede bulunan silisyuma ait olmak üzere iki farklı silisyum atomuna ilişkin pikler görülmektedir. P6 sorbentinin yapısında bulunan fosfor atomu da ³¹P NMR'ı ile belirlenmiştir. Tüm sorbentlerin ¹³C CPMAS katı NMR sonuçlarında silikajel ile ligandları bağlayan kloropropiltrimetoksisilana ait propil gruplarının pikleri 0 ile 40 ppm arasında bulunmaktadır. Heterosiklik halkaya ait pikler ise 100 ppm'den sonra görülmüştür (Erdik, 1998). FT-IR sonuçlarında ise silikajele ait geniş Si-O (1100 cm⁻¹) bandları dolayı diğer piklerin yerini kısmen kapatmıştır. Ayrıca silikajelin yüzeyine ait yaklaşık 500 m²/g'lık alanında (Jal, vd., 2004, Goswami ve Singh, 2002a ve 2002b, Melo Gomes, vd., 1998, Parida ve Mishra, 1996) fonksiyonel gruplarda bulunan donör atomlar silikajelin merkezlerini doldurduğu için azalma görülmüştür. Bu sonuç ile ligand atomları ile yüzey alanı azalan silikajelin kurşun(II) iyonunun sorpsiyonunu yapabileceği açıktır.

Sentezlerde oluşan renk değişimi sentezlerin yapılabilirliğine ilişkin önemli bir anahtardır. Bu çalışmada sentezlenen fonksiyonel grup bağlı silikajellerin renkleri fonksiyonel grubu oluşturan renkten tamamen farklı olmuştur. Ayrıca TGA-DTA analizleri ile yapıların yaklaşık 200 °C'ye

kadar stabil olduğu, sonrasında stabilitenin bozularak ağırlık azalması ile organik grupların parçalandığı ve yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir (Zougagh, vd., 2005). Ayrıca liganda bağlı olmayan SiO_2 grupları elementel analiz ve TGA/DTA analizleri ile belirlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda P1 hariç tüm sorbentlerde elementel analiz ve TGA-DTA analizi yoluyla bulunan liganda bağlı olmayan SiO_2 miktarları uyum içerisindedir. Bu analize göre liganda bağlı olan silis miktarı arttıkça metal bağlama kapasitesi de artacaktır. Liganda bağlı olan silis miktarı %60'lık değeri ile en fazla P5 ve P6 sorbentlerindedir. P2s sorbentinde bu değer %90 oranındadır. Ancak bu ligandın çalışmada en az metal bağlama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Silikajele eklenen fonksiyonel gruplardan 5-amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol literatürde Pb(II) tayininde çalışılmıştır (Padilha, vd., 1990, Melo Gomes, vd, 1998, Prado, vd., 2004). Ancak bu çalışma ile aynı şartlara ulaşamamıştır. Diğer sorbentler ise orjinal olup literatürde silikajelin modifiye edilmesinde kullanılmamıştır. Tiyosalisilik asit ve kromotropik asit literatürde XAD-2 polimerik reçinesine bağlanarak kurşunun tayininde kullanılmıştır (Tewari ve Singh, 2002). Bu çalışmada kromotropik asitin yapısında bulunan naftelen grubuna bağlı iki hidroksil grubunun biri üzerinden XAD reçinesine bağlanma olmuştur. Ancak çalışmamızda hidroksil gruplarının korunduğu düşünülmektedir.

Sentezlenen orjinal sorbentlerin (P2s hariç) kurşun, tetraetil kurşun ve tetrametil kurşuna duyarlı olduğu batch (kesikli) deneyleriyle belirlenmiştir. İnorganik kurşun, Pb(II), tayinleri Alevli AAS ile yapılmış ve organik kurşun türleri de GC-MS'de SIM metodu ile çalışılmıştır.

Kurşun(II)'nin önzenginleştirilmesi için Batch (kesikli) yöntemi ile kurşunun sorpsiyonundaki en uygun koşullar, pH, temas süresi, sorbent miktarı, kurşun(II) konsantrasyonu, çözelti hacmi, ve desorpsiyon işlemlerinde ise geri kazanım çözeltisinin cinsi, miktarı ve konsantrasyonu elde edilmiştir. Tüm sorbentler için sorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş ve önzenginleştirme faktörleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak, tüm sorbentler için en uygun pH 5,8, temas süresi 30 dakika ve sorbent miktarı da 0,1 g olarak bulunmuştur. Pb(II)'nin P5 sorbentine kantitatif sorpsiyonu için 30 dakikalık temas süresinin ve 0,1 g'lık sorbent miktarının yeterli olduğu görülmüştür.

Geri kazanma çözeltileri olarak P1 ve P2S ve P4 için EDTA çözeltisi, P5 için HNO_3 çözeltisi ve P6 için de HCl çözeltisi kullanılmıştır. EDTA çözeltileri gibi bir başka kuvvetli kompleks yapıcı maddeler, P1, P2s ve P4 gibi sorbentlere sorplanan metal iyonlarının rejenerasyonu için kullanılabilir. Çünkü, genellikle, iyon değiştirici reçinelerde olduğu gibi bazı fonksiyonel grup içeren silikajel sorbentlerinde, asit veya baz kullanarak yapılan rejenerasyon yeterli olmamaktadır. Bunun sebebi, ligandın yapısında bulunan aktif donör merkezlerinin protonlanması ve asit veya baz muamelesi ile silikajele eklenen ligandın hidroliz olmasıdır. Ayrıca, EDTA sorbente zarar vermez

ve sorbentlerin yeniden kullanımına da izin vermektedir (Soliman, vd., 2002). Kurşunun zenginleştirilmesinde kullanılan sorbentlerin önzenginleştirme faktörleri 15 ile 150 arasında, sorbentlerin kapasite sonuçları da ortalama 46 ile 72 $\mu\text{mol Pb(II)}/\text{g}$ sorbent olarak bulunmuştur. Alevli AAS ile ölçümlerde P5 numaralı sorbent için tanınma sınırı 3,69 $\mu\text{g L}^{-1}$, tayin sınırı da 12,29 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Kurşunun zenginleştirilmesi için en başarılı sorbent olarak P5 numaralı sorbent bulunmuştur (zenginleştirme faktörü 150). Kurşunun zenginleştirme işleminde kolon yöntemi de denenmiştir. P2S sorbenti hariç kantitatif sorpsiyon miktarlarında artış görülmüştür. Sorbentlerin tanecik boyutları küçük olduğu için P2S sorbenti hariç tüm sorbentlerde akış hızı parametresi denenememiştir. Tüm sorbentler için akış hızı 1,0 mL/dakika olarak uygulanmıştır. Daha sonraki çalışmalarda sorbentlerin tanecik boyutlarının homojen olarak büyütülmesi amaçlanmaktadır.

P5 sorbentinin sorpsiyon mekanizmasının kompleks oluşumu şeklinde olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, çalışmalar sonucunda yabancı katyonların ortamında kantitatif kurşun(II) sorpsiyonunun etkilenmediği (yaklaşık $\pm 1,5$) görülmüştür. Ancak 20 mg/L Zn(II) içeren çözeltide, Pb(II)'nin 5 katı kadar, % kurşun sorpsiyonu yaklaşık %5 kadar azalmaktadır. Ayrıca vişne suyu örneğinde de P5 sorbenti ilave edilen tüm Pb(II) iyonunu sorplamıştır. Bu sonuçlardan bu sorbentin Pb(II)'ye seçici olduğu görülmektedir.

Ayrıca on-line kurşun tayini Pb(II) sorpsiyonunda en başarılı sorbent olan P5 ile yapılmıştır. 50. ölçümde P5 sorbenti kurşun (II)'yi tutmaya ve 70. ölçüm'de aldığını geri bırakmaya başlamıştır. Daha sonra başlangıçta kolona ilave edilen kurşunun tamamını 115. ölçümde geri vermiştir.

GC-MS çalışmaları SIM metodunda yapılmıştır. Tetrametil kurşun 4,40. dakikada, tetraetil kurşun da 9,08. dakikada pik vermişler ve birbirlerinden kolayca ayrılmışlardır. Tetraetil kurşun tetrametil kurşundan daha duyarlı olup piki de daha keskindir. Yapılan çalışmalar sonucunda, tetrametil kurşun türlerinin sorpsiyonunda P4 sorbentinin başarılı olduğu görülmüştür.

Ayrıca, sentezlenen sorbentlerin özellikle toksik olan organik kurşun türlerine (tetraetilkurşun ve tetrametilkurşun) seçiciliğinin incelenmesi de amaçlanmıştır. Bu nedenle GC-MS ile organik kurşun türleri belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak Visual Minteq programında alkil kurşun türlerinin bulunmaması sebebiyle tür çalışmasına ilişkin gerekli çalışmalar sürmektedir.

Bu çalışmada kullanılan tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin)-L1, kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit)-L4, tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit)-L5 ve o,o'-dietiltiyofosfat-L6 ligandları silikajele bağlanarak sorbent sentezleri gerçekleştirilmiştir. Yapıları aydınlatılan fonksiyonel grup içeren ligand bağlı bu yeni silikajel

sorbentleri orjinaldir. Sentezlenen bu sorbentlerden sadece P5 sorbenti, kurşun metalinin eser miktarının girişim yapan iyonların bulunduğu sulu ortamda ve alkolsüz içeceklerdeki tayininde kullanılması açısından da yenilik getirdiği ve bu çalışmaların diğer araştırmacılara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abubakr, M.S., Idriss, K.A.ve Khalil, M.M., (1992), "Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Thorium(IV)", *Annali Di Chimica*, 82(7-8):431-445.
- Adonaylo, V.N. ve Oteiza, P.I., (1999), "Lead Intoxication: Antioxidant Defenses and Oxidative Damage in Rat Brain", *Toxicology*, 135(2-3):77-85.
- Afşar, H. ve Karşıl原因, H., (1987), "Kalitatif Analiz-Analitik Kimya I Lab. Notları", Yıldız Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi, İstanbul.
- Akcin,G., Saltabas, O. ve Afsar, H.,(1994), "Removal of Lead by Water Hyacinth (*Eichhornia-Crassipes*", *J.Environmental Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering and Toxic and Hazardous Substance Control*, 29(10):2177-2183.
- Alkan, M. ve Kara, D., (2004), "Preconcentration of Heavy Metal Ions from Wastewater by Solvent Extraction Using N,N'-bis(2-Hydroxy-5-bromo-benzyl)-1,2 Diaminopropane Prior to Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Instrum. Sci. Technol.*, 32(3):291-299.
- Amorim, F.A.C. ve Ferreira, S.L.C., (2005), "Determination of Cadmium and Lead in Table Salt by Sequential Multi-Element Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Talanta*, 65(4):960-965.
- Ansari, I.A., Dewani, V.K. ve Khuhawar, M.Y., (1999), "Evaluation of Metal Contents in Phulleli Canal and Hyderabad CitySewage by Flame Atomic Absorption Spectrophotometer" *J. Chem. Soc. Pak.* 21(4): 359-368.
- Ay,U., Cundeva, K., Akcin G., Stafilov, T., Zajkova, V.P. ve Pavloska, G.,(2004), "Cobalt(III) hexamethylenedithiocarbamate as a New Collector for Flotation Preconcentration of Iron, Nickel, Lead and Zinc Prior to ETAAS", *Analytical Letters*, 37 (4):695-710.
- Bardina, I.A., Kovaleva, N.V., Nikitin, Y.S., (2001), "Surface Properties of Initial and Polyethylene Glycol Modified Silica Gels", *Russ. J.Phys. Chem.*, 75(3): 442-445.
- Bakircioglu, Y., Segade, S.R., Yourd, E.R. ve Tyson, J.F., (2003), " Evaluation of Pb-Spec for Flow Injection Solid-Phase Extraction Preconcentration for the Determination of Trace Lead in Water and Wine by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 485:9-18.
- Bin Abas, M.R., Takruni, I.A., Abdullah, Z. ve Tahir, N.M., (2002), "On-line Preconcentration and Determination of Trace Metals Using a Flow Injection System Coupled to Ion Chromatography", *Talanta*, 58(5):883-890.
- Botsoglou, N.A., Fletouris, D.J. ve Papageorgiou, G.E., (1994), "Rapid, Sensitive and Specific Thiobarbituric Acid Method for Measuring Lipid-Peroxidation in Animal Tissue, Food and Foodstuff samples", *J.Agr. Feedstuff. Chem.*, 42(9):1931-1937.
- Bravo-Sanchez, L.R., De La Riva, B.S.V., Costa-Fernandez, J.M., Pereiro, R.,Sanz-Medel, A., (2001), "Determination of Lead and Mercury in Sea Water by Preconcentration in a Flow Injection system Followed by Atomic Absorption Detection", *Talanta* 55:1071-1078.
- Cai, Y., Jiang, G.B., Liu, J.F. ve Liang, X., (2002), "Solid Phase Extraction of Trace Amounts of Lead Derivatized with 8-hydroxyquinoline Using a GC Stationary Phase Mini-Column Packed with Chromosorb 105", *At. Spectrosc.*, 23(2):52-58.
- Camel V., (2003), "Review Solid Phase Extraction of Trace Elements", *Spectrochimica Acta Part B*, 58:1177-1233.

- Carasek, E., (2000), "A Low-Cost Flame Atomic Absorption Spectrometry Method for Determination of Trace Metals in Aqueous Samples", *Talanta*, 51(1):173-178.
- Carasek, E., Tonjes, J.W. ve Scharf, M., (2002), "A Liquid-Liquid Microextraction System for Pb and Cd Enrichment and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Quim. Nova* 25(5): 748-754.
- Centineo, G., Gonzalez, E.B. ve Sanz-Medel, A., (2004), "Multielemental Speciation Analysis of Organometallic Compounds of Mercury, Lead and tin in Natural Water Samples by Head Space Solid Phase Microextraction Followed by Gas Chromatography Mass Spectrometry", *J. of Chromatograph A*, 1034:191-197.
- Chhakkar, A.K. ve Kakkar, L.R., (1993), "Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Palladium using Thiosalicylic Acid and Hexylamine", *Fresenius Journal of Analytical Chem.*, 347(12):483-485.
- Chufan, E.E, Pedrogosa, J.C. ve Borrás J., (1997), "Spectroscopic Behaviour of Metal-Drug Complexes. Infrared Spectra of Cu(II) Complexes with 5-Amino-1,3,4-thiadazole-2-Thiol (HATM)", *Vibrational Spectroscopy*, 15(2):191-199.
- Cornelis, R., (2005), *Handbook of Elemental Speciation II-Species in the Environment Food, Medicine and Occupational Health*, John Wiley & Sons, West Sussex, England.
- Da Silva, J.B.B., Quinaia, S.P. ve Rollemberg, M.C.E., (2001), "On-line preconcentration with Different Solid Adsorbents for Lead Determination" *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369(78):657-660.
- Dabeka, R.W., (1989), "Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lead, Cadmium, Cobalt and Nickel in Infant Formulas and Evaporated Milks after Nitric-Perchloric Acid Digestion and Coprecipitation with Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate", *Sci. Total Environ.* 89(3):271-277.
- De Alcantara, I.L., Roldan, P.S., Margionte, M.A.L., Castro, G.R., Padilha, C.C.F., Florentino, A.O. ve Padilha, P.M., (2004), "Determination of Cu, Ni and Pb in Aqueous Medium by FAAS After Pre-concentration on 2-aminothiazole Modified Silica Gel", *J. Braz. Chem. Soc.*, 15(3):366-371.
- Destandau, E., Alain, V. ve Bardez, E., (2004), "Chromotropic Acid, a Fluorogenic Chelating Agent for Aluminium(III)", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(2):402-410.
- Dias N.L., Gushikem Y., Polito W.L., Moreira J.C., Ehirim E.O. (1995), "Sorption and Preconcentration of Metal ions in Ethanol Solution with a Silica Gel Surface Chemically Modified with Benzimidazole", *Talanta* 42(11):1625-1630.
- Dias N.L., (1998), "Study of Copper Complexes Absorbed on Silica Gel Surface Chemically Modified with 5-amino-1,3,4-thiadazol-2-thiol", *J. Colloid and Interface Science*, 206(1):131-137.
- Dias, V.M.C., Cadore, S. ve Baccan, N., (2003), "Determination of Selenium in sSome Food Matrices by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with Diethyldithiophosphate", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(7):783-786.
- Dias, N.L., Carmo, D.R. ve Rosa, A.H., (2006), "Selective Sorption of Mercury(II) from Aqueous Solution with and Organically Modified and Clay and Its electroanalytical Application", *Separation Science and Technology*, 41(4):733-746.
- Divrikli, U. ve Elci, L., (2002), "Determination of Some Trace Metals in Water and Sediment Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Coprecipitation with Cerium (IV) Hydroxide", *Anal. Chim. Acta* 452(2):231-237.

- Doner, G. ve Ege, A. (2005), "Determination of Copper, Cadmium and Lead in Seawater and Mineral Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Aluminum Hydroxide", *Anal. Chim. Acta* 547(1):14-19.
- Dos Santos, E.J., Herrmann, A.B., Ribeiro, A.S. ve diğ., (2005), "Determination of Cd in Biological Samples by Flame AAS Following on-line Preconcentration by Complexation with 0,0-Diethyldithiophosphate and Solid Phase Extraction with Amberlite XAD-4", *Talanta*, 65(2):593-597.
- Duda, J., (1994), "Biological-Activity, Reactivity and Use of Chromotropic Acid and Its Derivatives", *Chemical Society Reviews* 23(6):425-430.
- Economou, A., Themelis, D.G. ve Bikou, H., (2004), "Determination of Boron in water and Pharmaceuticals by Sequential-Injection Analysis and Fluorimetric Detection", *Analytica Chimica Acta*, 510(2):219-224.
- Ekinci C, Köklü Ü (2000), "Determination of Vanadium, Manganese, Silver and Lead by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration on Silica-Gel Modified with 3-aminopropyltriethoxysilane", *Spectrochim Acta B* 55(9):1491-1495.
- Elci, L., Arslan, Z. ve Tyson, J.F., (2000), "Flow Injection Solid Phase Extraction with Chromosorb 102: Determination of Lead in Soil and Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B* 55(7):1109-1116.
- Erdik, E., (1998), *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, İkinci baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Fang, Z., Ruzicka, J. ve Hansen, E.H., (1984), "An Efficient Flow Injection System with on-line Ion-Exchange Preconcentration for the Determination of Trace amounts of Heavy Metals by AAS", *Anal. Chim. Acta*, 214:23-35.
- Fang, Z., Zhu, Z., Zhang, S., Xu, S., Guo, L. ve Sun, L., (1988), "On-line Separation and Preconcentration in Flow Injection Analysis", *Anal. Chim. Acta* 214: 41-51.
- Fernandes, A.P. ve Moraes, M., J.A.G. Neto, (2003), "Flow Injection AAS Determination of Cd, Cu, and Pb at Trace Levels in Wine Using Solid Phase Extraction", *At. Spectrosc.*, 24(5):179-184.
- Ferrer, E.G. ve Williams, P.A.M., (1997), "Synthesis and Characterization of a Dimeric Complex of Cu-II with Thiosalicylic Acid and Pyridine", *Polyhedron* 16(19):3323-3325.
- Füzai, Z., Katona, Z.F., Kovacs, E. ve Molnar-Perl, I., (2004), "Simultaneous Identification and Quantification of the Sugar, Sugar Alcohol, and Carboxylic Acid Contents of Sour Cherry, Apple, and Ber Fruits, as Their Trimethylsilyl Derivatives, by Gas Chromatography-Mass Spectrometry", *J. Agric. Food Chem.*, 52:7444-7452.
- Ganjali, M.R., Pourjavid, M.R., Babaei, L.H. ve Salavati-Niasari, M., (2004), "Octadecyl Silica Membrane Disks Modified with a New Schiff's Base for the Preconcentration of Lead and Copper before Their Determination in Water Samples", *Annali Di Chimica*, 94(5-6): 447-456.
- Goswami, A., Singh, A.K., (2002a), "Silica Gel Functionalized with Resacetophenone: Synthesis of a New Chelating Matrix and its Application as Metal Ion Collector for Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination", *Anal. Chim. Acta*. 454(2):229-240.
- Goswami, A., Singh, A.K., (2002b), "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.

- Goswami, A., Singh, A.K., Venkataramani, B., (2003), "8-Hydroxyquinoline Anchored to Silica Gel via New Moderate Size Linker: Synthesis and Applications as a Metal Ion Collector for Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination", *Talanta* 60(4):1141-1154.
- Guo, Y., Din, B.J. ve Liu, Y.W.,(2004), "Determination of Lead Using a New Chromogenic Reagent 2-(2-sulfo-4-acetylphenylazo)-7-(2,4,6-trichlorophenylazo)-1,8-Dihydroxynaphthalene-3,6-Disulfonic acid", *Microchimica Acta* 144(4):257-261.
- Handerson, W., Nicholson, B.K., Oliver, A.G. ve Rickard, C.E.F., (2001), "Dimeric Rhodium(III), Iridium(III) and Ruthenium (II) Thiosalicylate Complexes", *J.Organometallic Chemistry*", 625(1):40-46.
- Hashemi, O.R., Kargar, M.R., Raoufi, F., Moghimi, A., Aghabozorg, H. ve Ganjali, M.R., (2001), "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.
- Hatipoğlu, M. (2003), "Açıklamalı-İçtihatlı Gıda – Tarım Hayvancılık ve Sağlık Rehberi-Türk Gıda Kodeksi", Türkiye Diyanet Vakfı, Ankara.
- Huck, C.W. ve Bonn, G.K., (2000), "Recent Developments in Polymer-Based Sorbents for Solid-Phase Extraction", *J. Chromatogr. A* 885 (51).
- Ivanova, E., Yan, X.P. ve Adams, F., (1997), "Determination of Bismuth in Cod Muscle, Lake and River Sediment by Flow Injection on-line Sorption Preconcentration in a Knotted Reactor Coupled with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 354(1-3):7-13.
- İzgi, B. (2001), *Biyolojik ve Gıda Örneklerinde Selenyum tayini ve Fraksiyonlama/Türlendirme Çalışmaları*, Doktora Tezi, Bursa.
- Jal, P.K., Patel, S. ve Mishra, B.K., (2004), "Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions" *Talanta*, 62:1005-1028.
- Jakmune, J., Sooksamiti, P., Geckies, H. ve Grudpan, K., (2001), "Flow Injection Sample Pretreatment for Determination of Lead by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry", *Analytical Sciences* 17:1415-1418.
- Kadoma, Y., (2005), "Adhesive Properties and Kinetic Polymerization Behaviour of Resins Containing Adhesion Promoting Monomer for Precious Metal", *Dental Materials Journal*, 24:335-341.
- Kagaya, S., Saiki, M., Malek, Z.A., Araki, Y. ve Hasegawa, K., (2001), "Coprecipitation with Lanthanum Phosphate as a Technique for Separation and Preconcentration of Iron(III) and Lead", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 371(3):391-393.
- Kantipuly, C., Katragadda, S., Chow, A. ve Gesser, H.D., (1990), "Chelating Polymers and Related Supports for Separation and Preconcentration of Trace Metals", *Talanta* 37(5):491-517.
- Karadeniz, F., Ekşi, A.,(1999), "Mayşe Enzimasyonunun Vişne Suyu Randımanı ve Kimyasal Bileşimi Üzerine Etkisi", *Tr.J.of Agriculture and Forestry* 23:347-353.
- Kojuncu, I., Bundelavska, J.M., Ay, U., Cundeva, K., Stafilov, T. Ve Akcin G., (2004), "Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn and Tl Traces in seawater Following Flotation Separation", *Separation Science and Technology*, 39(11):2751-2765.

- Korn, M.D.A., Bispo, M.R.S., Korn, M., Costa, A.B., Mattos, J.C.P., Paniz, J.N.G. ve Flores, E.M.D., (2005), "Solid Sampling Analysis by Flame Atomic Absorption Spectrometry for Lead Determination in Seawater Samples After Pre-concentration Using Cocrystallized Alizarin Red-Naphthalene", *J. Braz. Chem. Soc.*, 16(6A):1241-1247.
- Korn, M.D.A., Andrade, Jesus, B.J.D., Lemos, V.a., Bandeira M.L.S.F., Santos, W.N.L., Bezerra, M.A., Amorim, F.A.C., Souza, A.S. ve Ferreira S.L.C., (2006), "Separation and Preconcentration Procedures for the Determination of Lead Using Spectrometric Techniques: A Review", *Talanta* 69: 16-24.
- Kowalewska, Z., Izgi, B., Saracoglu, S. ve Gucer, S., (2005), "Application of Liquid-liquid Extraction and Adsorption on Activated Carbon of the Determination of Different Forms of Metals Present Edible Oils", *Chemia Analityczna* 50(6):1007-1019.
- Lemos, V.A., De La Guardia, M. ve Ferreira, S.L.C., (2002), "An On-line System for Preconcentration and Determination of Lead in Wine Samples by FAAS", *Talanta*, 58(3):475-480.
- Levi, L., (1957), "The Barbituric Acids, Their Chemical Structure, Synthesis and Nomenclature", Food and Drug Lab. Dept. of National Health and Welfare Ottawa (Canada).
- Li, Z.H., Oshima, M. ve Motomizu, S., (2004), "Highly Sensitive Determination of Boron with 1,8-Dihydroxynaphthalene-3,6-Disulphonic Acid in Ultrapurified Water by Fluorescence Detection/Flow Injection Analysis", *Bunseki Kagaku*, 53(4):345-351.
- Li, Y., Jiang, Y., Yan, X.P., Peng, W.J. ve Wu, Y.Y., (2002), "A Flow Injection On-line Multiplexed Sorption Preconcentration Procedure Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Trace Lead in Water, Tea, and Herb Medicines", *Anal. Chem.*, 74:1075-1080.
- Long, X.B., Chomchoel, R., Gala, P. ve diğ., (2004), "Evaluation of a Novel PTFE Material for use as a Means for Separation and Preconcentration of Trace Levels of Metal ions in Sequential Injection (SI) and Sequential Injection lab-on valve (SI-LOV) Systems-Determination of Cadmium (II) with Detection by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (ETAAS)", *Analytica Chimica Acta*, 523(2):279-286.
- Lund, W., (1990), "Speciation Analysis-Why and How?", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 337:557-564.
- Lyden, D.E., Kendall, D.S., Burggraf, L.W., Pern, F.J. ve deBello, M., (1982), "Fourier Transform Infrared Spectrometry, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, and Photoacoustic Spectroscopy of a Silica-Immobilized Ligand", *Anal. Chem.*, 54(1):101- 105
- Mahmoud, M.E. ve Soliman, E.M., (1997), "Silica-Immobilized Formylsalicylic Acid as a Selective Phase for the Extraction of Iron(III)", *Talanta*, 44(1):15-19.
- Mahmoud, M.E., Osman, M.M. ve Amer, M.E., (2000), "Selective Pre-concentration and Solid Phase Extraction of Mercury(II) from Natural Water by Silica Gel-Loaded Dithizone Phases", *Anal. Chim. Acta*, 33.
- Mahmoud, M.E., Soayed, A.A., Hafez, O.F., (2003), "Selective Solid Phase Extraction and Pre-Concentration of Heavy Metals from Seawater by Physically and Chemically Immobilized 4-Amino-3-Hydroxy-2-(2-Chlorobenzene)-Azo-1-Naphthalene Sulfonic Acid Silica Gel", *Microchim Acta* 143(1):65-70.
- Maltez, H.F., Melo, L.F.C., Queiroz, S.C.D., Jardim, I.C.S.F., Curtius, A.J. ve Carasek, E., (2004), "A Comparative Study of Homemade C-18 and Commercial C-18 Sorbents for Preconcentration of Lead by Minicolumn Solid Phase Extraction", *Microchim. Acta*, 144(1-3):17-21.

- Maranhao, T.D., Borges, D.L.G., da Veiga M.A.M.S. ve diğ., (2005), "Cloud Point Extraction for the Determination of Cadmium and Lead in Biological samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 60(5):667-672.
- Masque, N., Marce, R.M. ve Borrull, F., (1998), "New Polymeric and Matrices, Other Types of Sorbents for Solid-phase Extraction of Polar Organic Micropollutants from Environmental Water", *Trends Anal. Chem.*, 17.
- Matoso, E., Kubota, L.T. ve Cadore, S., (2003), "Use of Silica Gel Chemically Modified with Zirconium Phosphate for Preconcentration and Determination of Lead and Copper by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Talanta*, 60(6):1105-1111.
- Melo Gomes, L.A., Padilha, P.M., Moreira, J.C. ve Federici, C.C., (1998), "Determination of Metal Ions in Fuel Ethanol After Preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadazol-2-thiol Modified Silica gel" *J. of Braz. Chem.Soc.*, 9(5):494-498.
- Ministry of Agriculture, Fisheries and Food/Department of Health (1997), Food Safety Information Bulletin No:88.
- Montaser, A., Golightly, D.W., (1992), "Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, Second edition, New York
- Mounicou, S., Szpunar, J., Andrey, D., Blake, C. ve Lobinski, R., (2003), "Concentrations and Bioavailability of Cadmium and Lead in Cocoa Powder and Related Products", *Food Addit. Contem.*, 20(4):343-352.
- Mustafa, S.A., Saracoglu, S., Elci, L. ve Dogan, M., (2002), "Determination of Trace Metallons in Seawater by Atomic Absorption Spectrometry after Separation/Preconcentration with Calmagite on Amberlite XAD-1180", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 82(4):225-231.
- Nomiya, K., Kondoh, Y., Onoue, K. ve diğ., (1995), "Synthesis and Characterization of Polymeric Anionic Thiosalicylato-Ag(I) Complexes with Antimicrobial Activities", *J. of Inorganic Biochemistry*, 58(4):255-267.
- Olar, R., Badea, M. ve Stanica, N., (2005), "Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of Some Complexes with Ligands Having 1,3,4-Thiadazole Moieties", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82(2):417-422.
- Onianwa, P.C., Adetola, I.G., Iwegbue, C.M.A, Ojo, M.F. ve Tella, O.O., (1999), "Trace Heavy Metals Composition of Some Nigerian Beverages and Food Drinks", *Food Chemistry*, 66:275-279.
- Osawa, C.C, Felicio, P.E. ve Goncalves, L.A.G., (2005), "TBA Test Applied to Meats and Their Products: Traditional, Modified and Alternative methods", *Quimica Nova*, 28:4:655-663.
- Osman, M.M., Kholeif, S.A., Al-Maaty, N.A.A., Mahmoud, M.E. (2003), "Metal Sorption, Solid Phase Extraction and Preconcentration Properties of Two Silica Gel Phases Chemically Modified with 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde", *Microchim Acta* 143(1):25-31
- Pala, K., Akiş, N., İzgi, B., Gucer, S., Aydın, N. ve Aytakin, H., (2002), "Blood Lead Levels of Traffic policemen in Bursa, Turkey", *Int.J.Hygiene and Environmental Health* 205(5):361-365
- Parida, S.K. ve Mishra, B.K., (1996), "Adsorption of Styryl Pyridinium Dyes on Silica gel ", *J. Colloid Interface Sci.*, 182(2):473-477.
- Parida, S.K. ve Mishra, B.K., (1998), "Adsorption of Styryl Pyridinium Dyes on Polyethylene-glycol-Treated Silica", *Colloids Surf., A* 134(3):249-255.

- Peck, G.A. ve Smith, J.D., (2000), "Determination of ^{210}Po and ^{210}Pb in Rainwater Using Measurement of ^{210}Po and ^{210}Bi ", *Anal. Chim. Acta* 422(1): 113-119.
- Pena, Y.P., Paredes, B., Rondon, W., Burguera, M., Burguera, J.L., Rondon, C., Carrero, P. ve Capote, T., (2004), "Continuous Flow System for Lead Determination by FAAS in Spirituous Beverages with Solid Phase Extraction and On-line Copper Removal", *Talanta*, 64(5):1351-1358.
- Pereira, M.D. ve Arruda, M.A.Z., (2004), "Preconcentration of Cd(II) and Pb(II) Using Humic Substances and Flow Systems Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Microchim. Acta*, 146(34):215-222.
- Pesek, J.J. ve Swedberg, S.A., (1990), US Patent 4, 904, 632.
- Prado, A.G.S, Sales, J.A.A. ve Carvalho R.M., (2004), "Immobilization of 5-amino-1,3,4-Thiadazol-Thiol Onto Silica Gel Surface by Heterogeneous and Homogeneous Route", *J.of Non-Crystalline Solids*, 333(1):61-67.
- Padilha P.M., Melo Gomes, L.A., Federici, C.C. ve Moreira, J.C., (1990) "Determination of Metal Ions in Natural Waters by Flame-AAS after Preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadazol-2-thiol Modified Silica gel" *Analytical letters*, 32(9):1807-1820.
- Pyrzynska K., (1996), "Organolead Speciation in Environmental Samples:a Review", *Mikrochimica Acta*, 122, 279-293.
- Reyes, J.F.G., Barrales, P.O. ve Diaz, A.M., (2005), "Development of a Solid Surface Fluorescence Based Sensing System for Aluminium Monitoring in Drinking Water", *Talanta*, 65(5):1203-1208.
- Rodriguez, P.I. ve Carro Diaz, A., (2002), "Speciation of Mercury, Tin and Lead Compounds by Gas Chromatography with Microwave Induced Plasma and Atomic Emission Detection (GC-MIP-AED)", *Anal. Bioanal. Chem.*, 372:74-90.
- Roman, L., Florean, E., Sandulescu, R. ve Mirel, S., (1996), "Preconcentration of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Hg(II) with 2-Mercapto-5-Phenylamino-1,3,4-Thiadiazole Impregnated on Silica Gel", *J. of Pharm. and Biomed. Anal.*, 14(8-10):1003-1006.
- Rychlovsky, P., Bily, J. ve Bazakasova, E., (1995), "Preconcentration and Determination of Cadmium and Lead by Ion Pair Solid Phase Extraction on Silica Gel Followed by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Collection of Czechoslovak Chem. Comm.*, 60(1):76-84.
- Quinaia, S.p., Da Silva, J.B.B., Rollemberg, M.D.C.E, Curtius, A.J., (2001), "Preconcentration of Lead Complexes O,O-diethyldithiophosphate by Column Solid-Phase Extraction Using Different Sorbents in a Flow Injection System Coupled to a Flame atomic Spectrometry", *Talanta* 54:687-696.
- Salih, B., (2000), "Speciation of Inorganic and Organolead Compounds by Gas Chromatography-Atomic Absorption Spectrometry and the Determination of Lead Species after Pre-concentration onto Diphenylthiocarbazone-Anchored Polymeric Microbeads", *Spectrochim. Acta Part B*, 55(7):1117-1127.
- Salinas, F., Martinezvidal, J.L. ve Martinezgalena, M., (1992), "Extraction Spectrophotometric Determination of Vanadium in Steels with Thiosalicylic Acid (TSA)", *Bulletion Des Societes Chimiques Belges*, 101(11):931-933.
- Slkorskatomicka, H. ve Wawrzynczak, W., (1991), "The Analytical Application of Osmium(VIII) Reaction with Thiobarbituric Acid and Its Imide", *Chem. Anal.*, 36(1):41-47.

- Sokolov, M., Fyodorova, N., Pervukhina, N. ve Fedorov, V., (2001), "Re(V) Thiosalicylate Complexes. Crystal Structure of $(\text{Ph}_4\text{As})[\text{ReO}(\text{Sc}_6\text{H}_4\text{CO}_2)(2)\text{py}]\text{center dot H}_2\text{O}$ ", *Inorganic Chemistry Communications*, 4(5):261-263.
- Soliman, E.M., Mahmoud, M.E. ve Ahmed, S.A., (2001), "Synthesis, Characterization and Structure Effects on Selectivity Properties of Silica Gel Covalently Bonded Diethylenetriamine mono- and Bis-Salicylaldehyde and Naphthaldehyde Schiff's Bases Towards some Heavy Metal Ions", *Talanta*, 54(2):243-253.
- Soliman, E.M., Mahmoud, M.E. ve Ahmed, S.A., (2002), "Reactivity of Thioglycolic Acid Physically and Chemically Bound to Silica Gel as New Selective Solid Phase Extractors for Removal of Heavy Metal Ions from Natural Water Samples", *Inter.J.Environ.Anal.Chem.*, 82(6):403-413.
- Soylak, M., Elci, L., Akkaya, Y. ve Dogan, M., (2002), "On-line Preconcentration System for Determination of Lead in Water and Sediment Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Anal. Lett.*, 35(3):487-499.
- Srivastava, S.K., Pandey, O.P. ve Sengupta, S.K., (2006), "Synthesis, Spectral and Antimicrobial Studies of Bis (cyclopentadienyl)titanium(IV) Derivatives with Schiff Bases Derived from 2-amino-5-Phenyl-1,3,4-thiadiazole", *Bioorganometallic Chemistry for Nature and life*, Milan, Italy
- Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Willie, S.N. ve Desaulniers, J.A.H., (1981), "Preconcentration of Trace Elements from Seawater with Silica-Immobilized 8-hydroxyguinoline", *Anal. Chem.*, 53:2337-2340.
- Szpunar, J., Pellerin, P., Markarov, A., Doco, T. ve Lobinski, R., (1999), "Speciation of Metal-Carbohydrate Complexes in Fruit and Vegetable Samples by Size-Exclusion HPLC-ICP-MS", *JAAS*, 14 (4): 639-644.
- Tagle, M.V. ve Rosias, M.F.G., (2005), "Study of the Extraction Metals in Modified C-18 with 1-(2-tiazolilazo)-2-Naphtol(TAN) in Water", *Afinidad*, 62(517):217-224.
- Tarley, C.R.T., Ferreira, S.L.C. ve Arruda, M.A.Z., (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 FAAS" *Microchem. J.*, 77(2):163-175.
- Tewari, P.K., Singh, A.K., (2002), "Preconcentration of Lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 Based Chelating Resins for its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Talanta* 56(4):735-744.
- Tokalioglu, S., Kartal, S. Ve Elci, L, (2002), "Determination of Trace Metals in Waters by FAAS After Enrichment as Metal-HMDTC Complexes Using Solid Phase Extraction", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23(5):693-695.
- Tuzen, M., Narin, I., Soy lak, M. ve Elci, L., (2004), "XAD-4/PAN Solid Phase Extraction System for Atomic Absorption Spectrometric Determinations of Some Trace Metals in Environmental Samples", *Anal. Lett.*, 37(3): 473-489.
- Umashankar, V., Radhamani, R., Ramadoss, K. ve Murty, D.S.R., (2002), "Simultaneous Separation and Preconcentration of Trace Elements in Water Samples by Coprecipitation on Manganese Dioxide using D-glucose as Reductant for KMnO_4 ", *Talanta*, 57(6): 1029-1036.
- Venkatesh, G., Singh, A.K., Venkataramani, B., (2004), "Silica Gel Loaded with o-Dihydroxybenzene: Design, Metal Sorption Equilibrium Studies and Application to Metal

Enrichment Prior to Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Microchim Acta* 144(4):233-241.

Wang, J.H. ve Hansen, E.H., (2000), "Flow Injection on-line Two Stage Solvent Extraction Preconcentration Coupled with ET-AAS for Determination of Bismuth in Biological and Environmental Samples", *Analytical Letters*, 33(13):2747-2766.

Wang, J.H. ve Hansen, E.H., (2002), "Sequential Injection On-line Matrix Removal and Trace Metal Preconcentration using a PTFE Beads Packed Column as Demonstrated for the Determination of Cadmium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(3):248-252.

Welz, B., Sperling, M., (1999), "Atomic Absorption Spectrometry", Third edition, Wiley-VCH, New York.

Yaman, M., Dilgin, Y., ve Güçer, S., (2000), "Speciation of Lead in Soils and Relation with Its Concentration", *Analytica Chimica Acta*, 410:119-125.

Yaman, M. ve Güçer, S., (1995), "Determination of Cadmium and Lead in Vegetables after Activated-carbon Enrichment by Atomic Absorption Spectrometry", *Analyst*, 120:101-107.

Yan, X.P. ve Adams, F., (1997), "Flow Injection On-line Sorption Separation and Preconcentration in a Knotted Reactor for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lead in Biological and Environmental Samples", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(4):459-464.

Yan, X.P., Sperling, M., Welz, B. (1999), "Application of a Macrocyclic Immobilized Silica Gel Sorbent to Flow Injection On-Line Microcolumn Preconcentration and Separation Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Interference-Free Determination of Trace Lead in Biological and Environmental Samples", *Anal. Chem* 71(19):4216-4222.

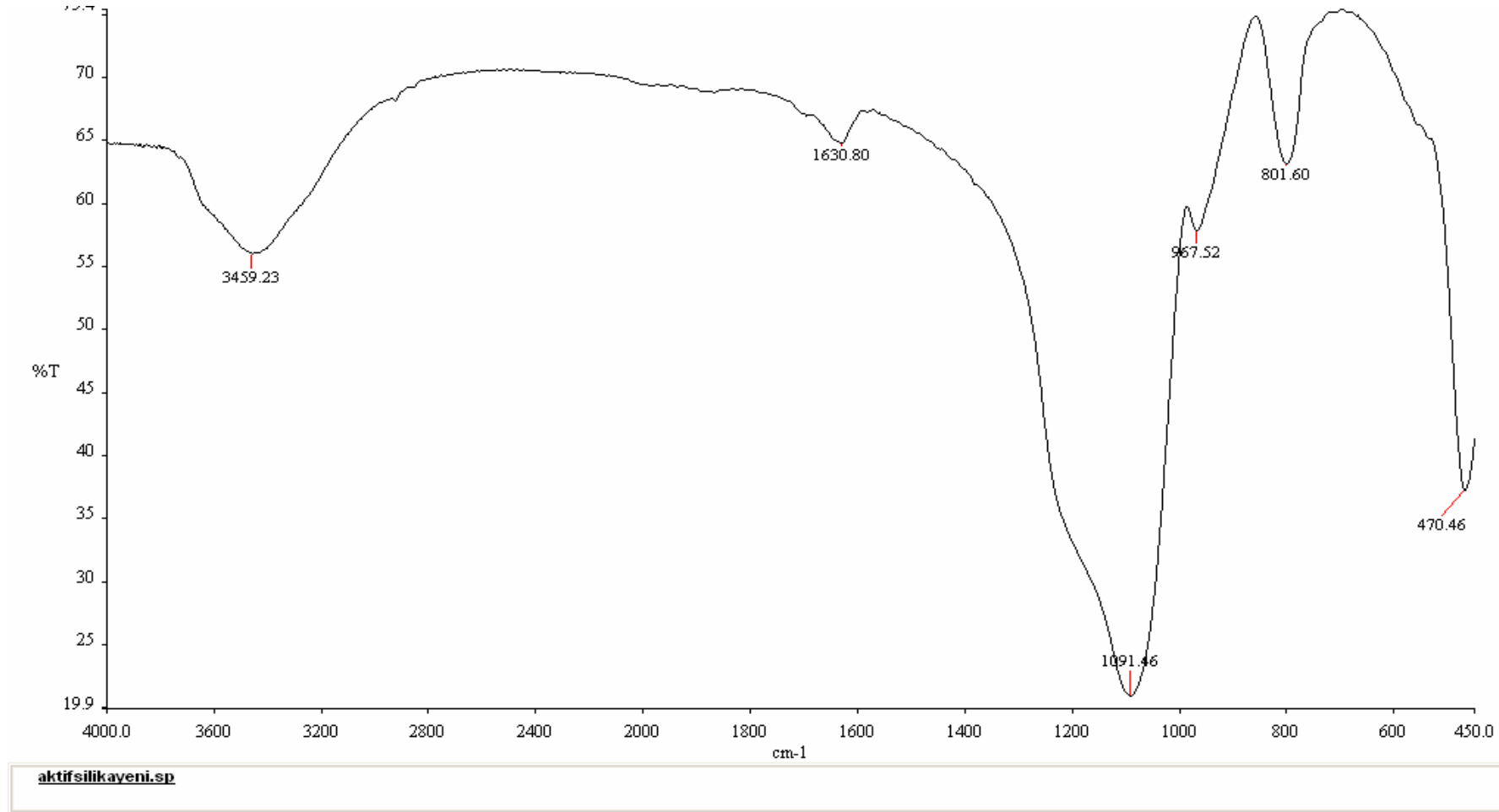
Yih, K.H., Lee, G.H., Huang, S.L. ve diğ., (2002), "Synthesis, Reactivity and Structures of Diethyldithiophosphate Molybdenum Complexes: Crystal Structures of $[\text{Mo}\{\eta(2)\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt}_2)\}_2(\text{PhC} \text{ equivalent to } \text{CPh})(2)]$ and $[\text{Mo}\{\eta(3)\text{-C}_3\text{H}_5\}\{\eta(1)\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt}_2)\}(\text{Phen})(\text{CO})(2)]$ ", *Journal of Organometallic Chemistry*, 658(1-2):191-197.

Yih, K.H., Lee, G.H., Huang, S.L. ve diğ., (2003), "Reactivity and Crystal Structures of the first Dithiocarbamate Chromium(0) and Dithiophosphate Tungsten(0) Complexes: Crystal Structures of $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cr}(\eta(2)\text{-S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})(\text{CO})(4)]$ and $[\text{Et}_4\text{N}][\text{W}\{\eta(2)\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt})(\text{CO})(4)\}]$ ", *Journal of Organometallic Chemistry*, 665(1-2):114-121.

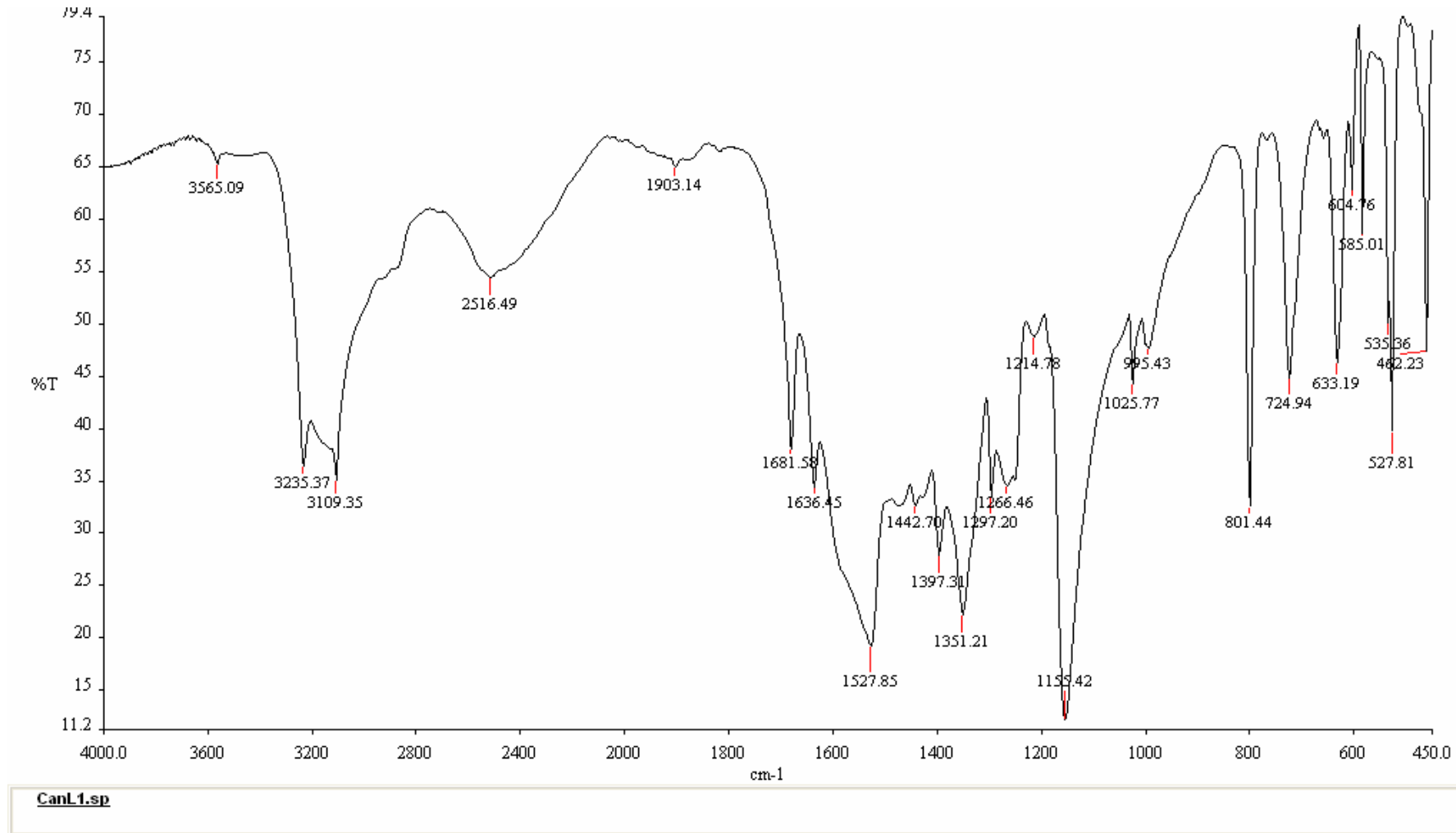
Zaki, Z.M. ve Mohamed, G.G., (2000), "Spectral and Thermal Studies of Thiobarbituric Acid Complexes", *Spectro Chimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56(7): 1245-1250.

Zougagh, M., García, A., Vereda, E., Cano, J.M., (2004), "Automatic On- line Preconcentration and Determination of Lead in Water by ICP-AES using a TS-microcolumn", *Talanta* 62(3):503-510.

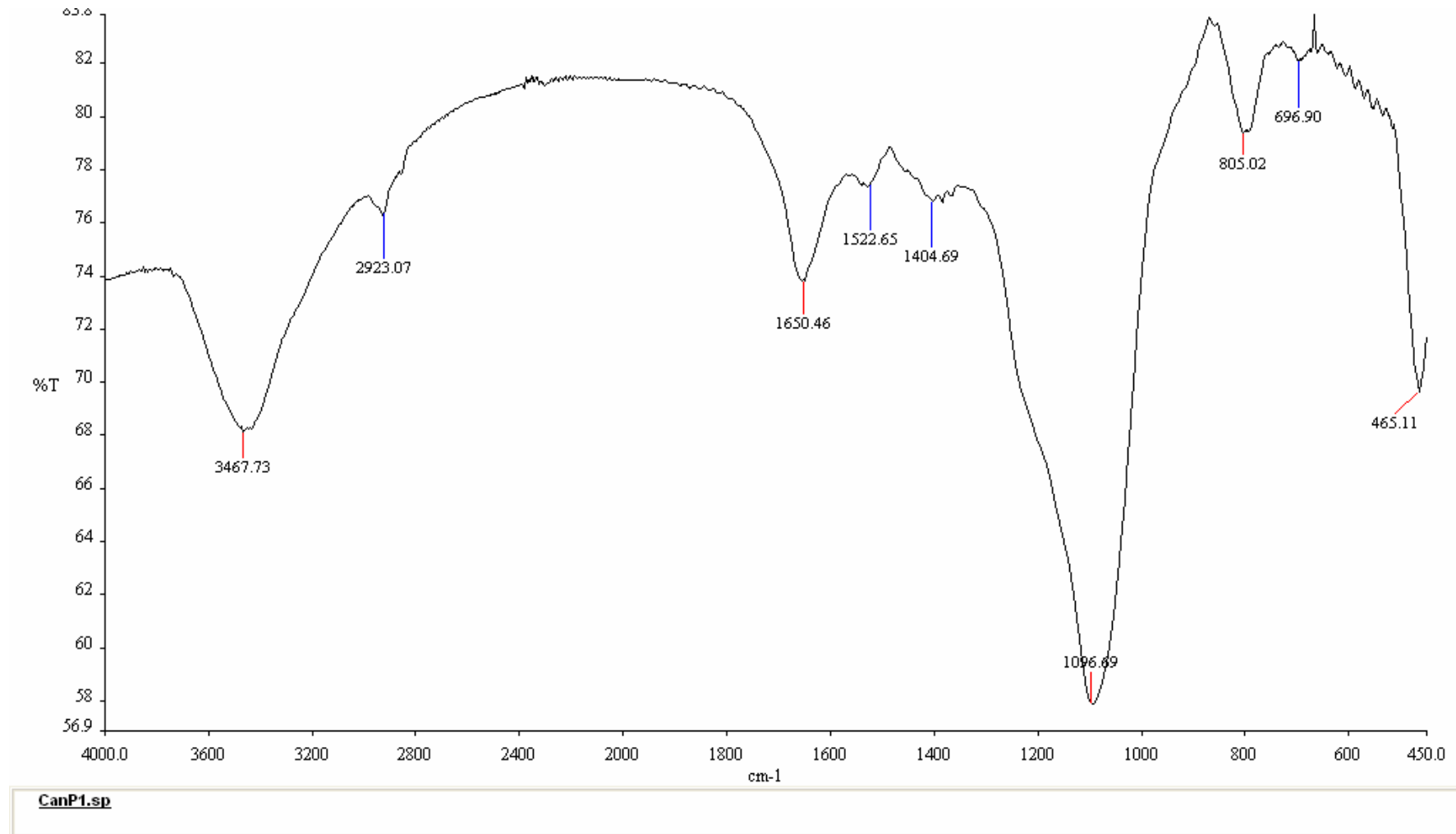
Zougagh, M., Cano Pavon, J.M. ve Garcia Torres, A., (2005), "Chelating Sorbents Based on Silica Gel and Their Application in Atomic Spectrometry, Review", *Anal. Bioanal. Chem.*, 381:1103-1133.

EKLER

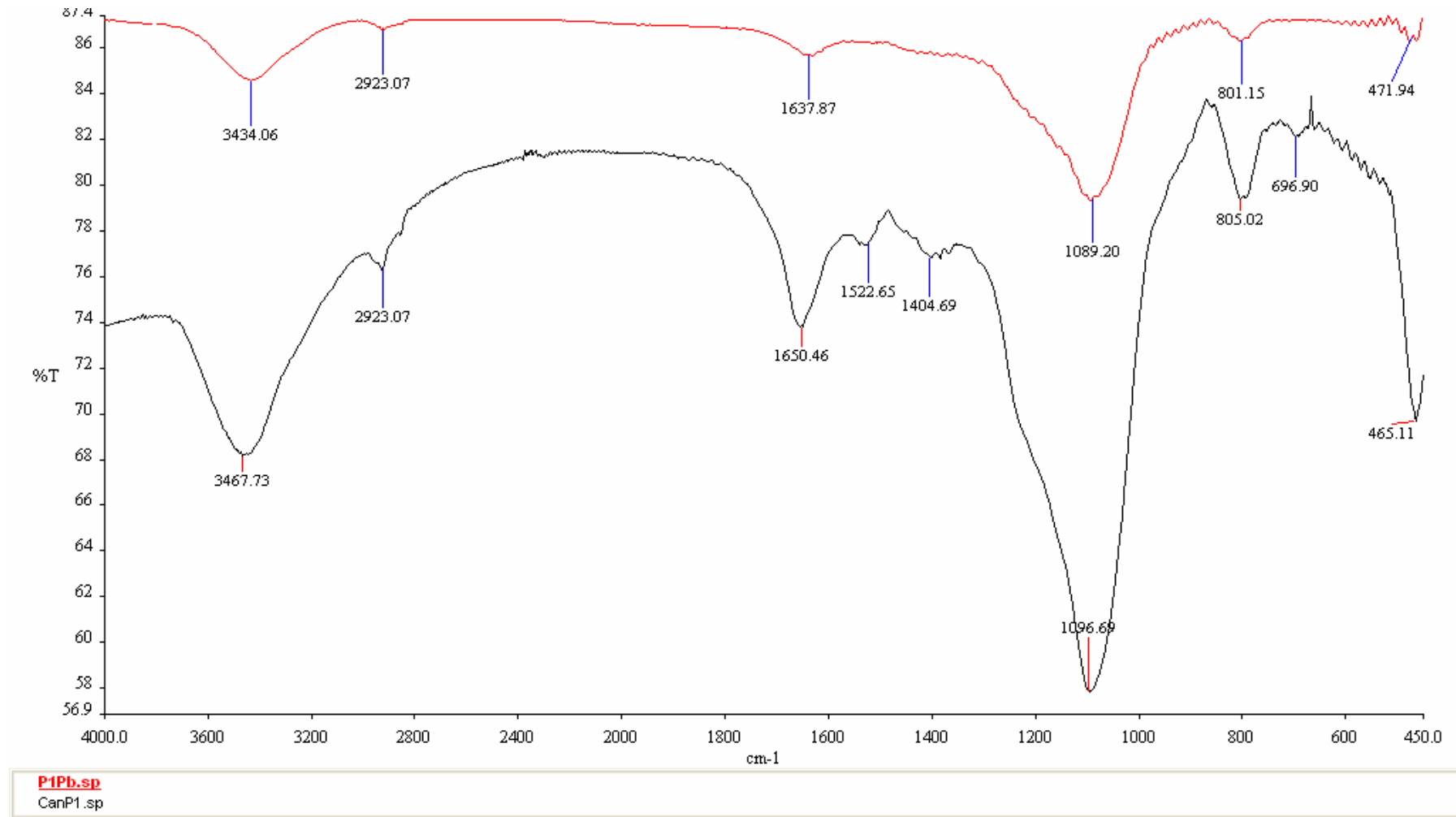
Şekil Ek 1.1 Silikajel'in tek başına FT-IR spektrumu



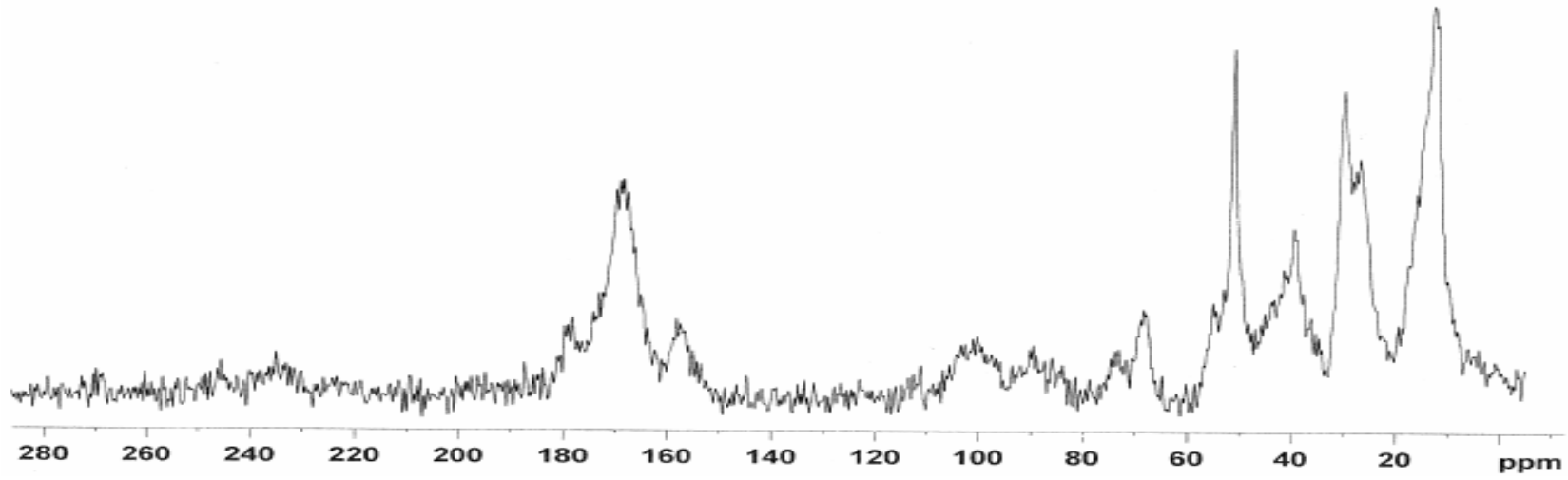
Şekil Ek 1.2 Tiyobarbitürük asit (4,6-dihidroksi-2-merkaptopirimidin)'in tek başına FT-IR spektrumu(L1)



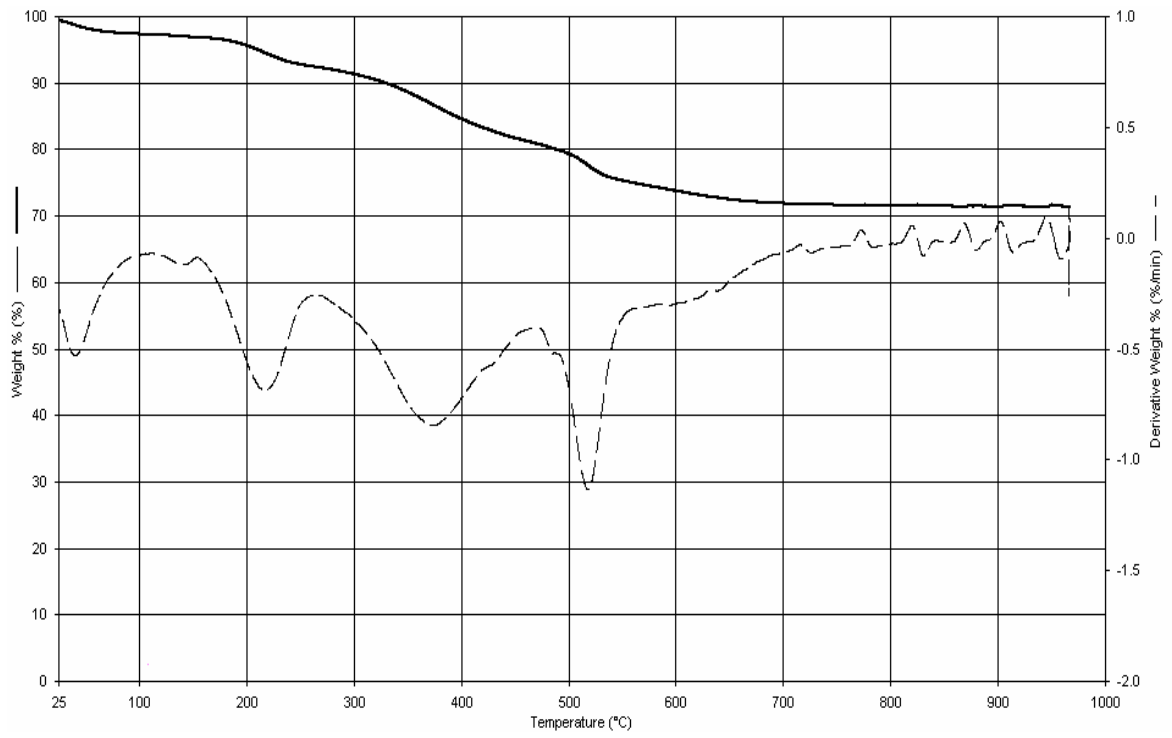
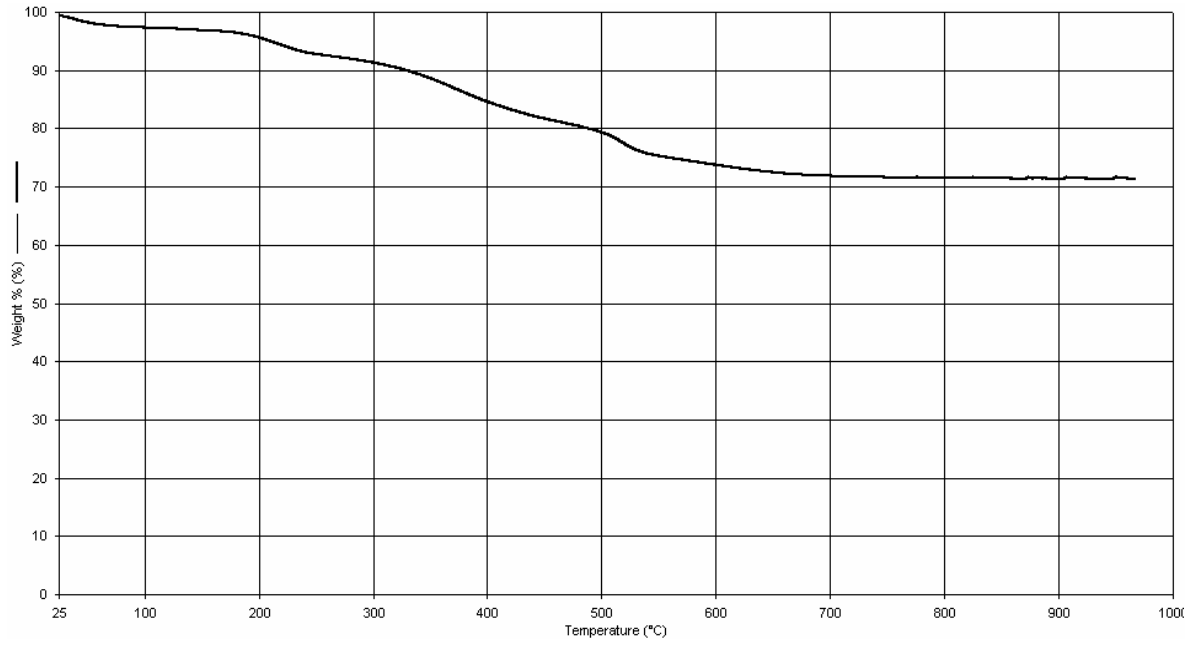
Şekil Ek 1.3 Tiobarbitürük asit bağlı silikajelin FT-IR spektrumu (P1)



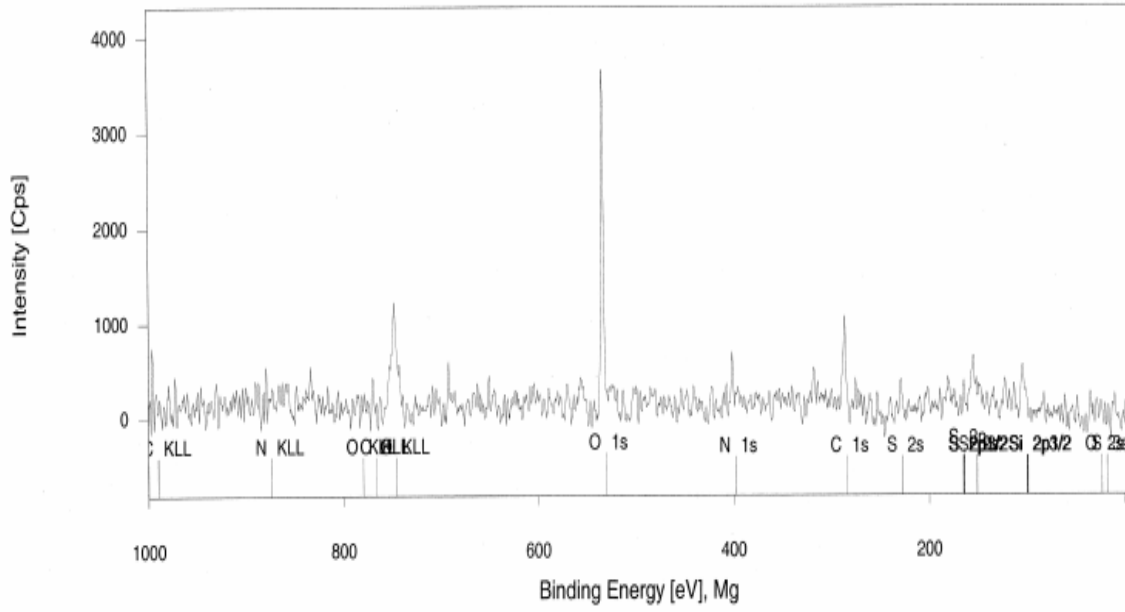
Şekil Ek 1.4 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajele Pb eklendikten sonra FT-IR spektrumu (P1Pb)

P1- ^{13}C CP/MAS Spectrum

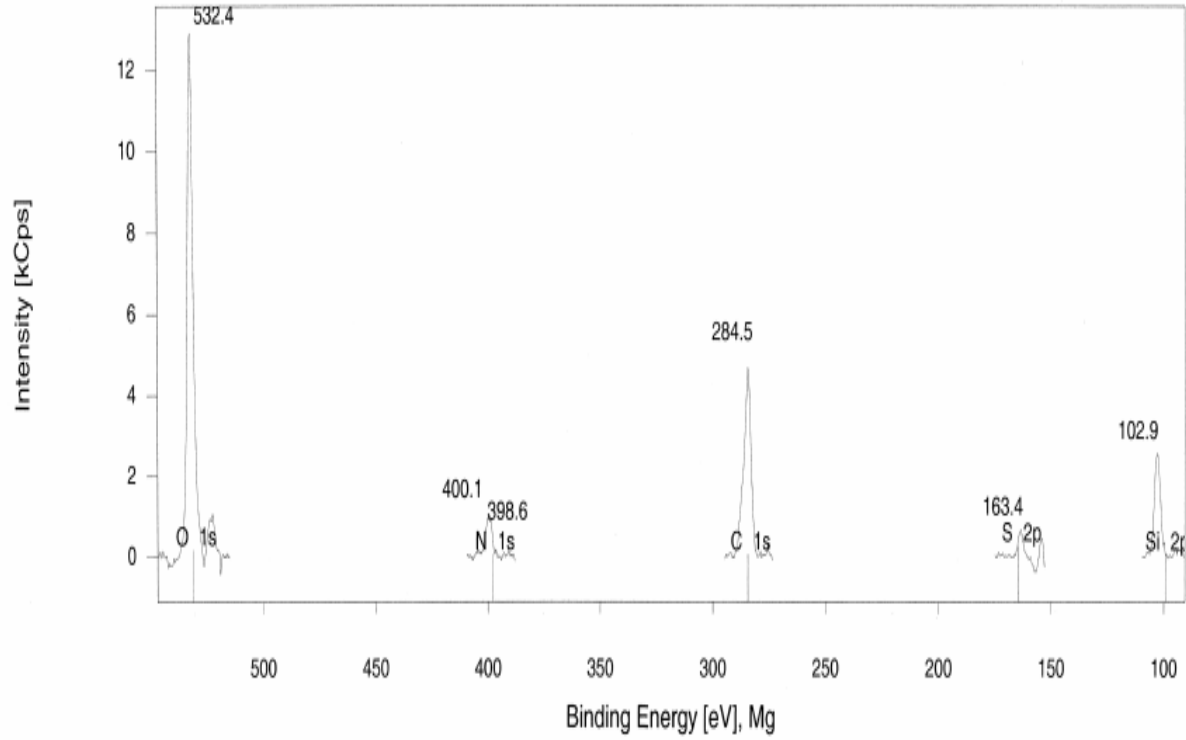
Şekil Ek 1.5 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin ^{13}C CPMAS spektrumu



Şekil Ek 1.6 Tiyobarbitürük asit bağlı silikajelin TGA-DTA spektrumları

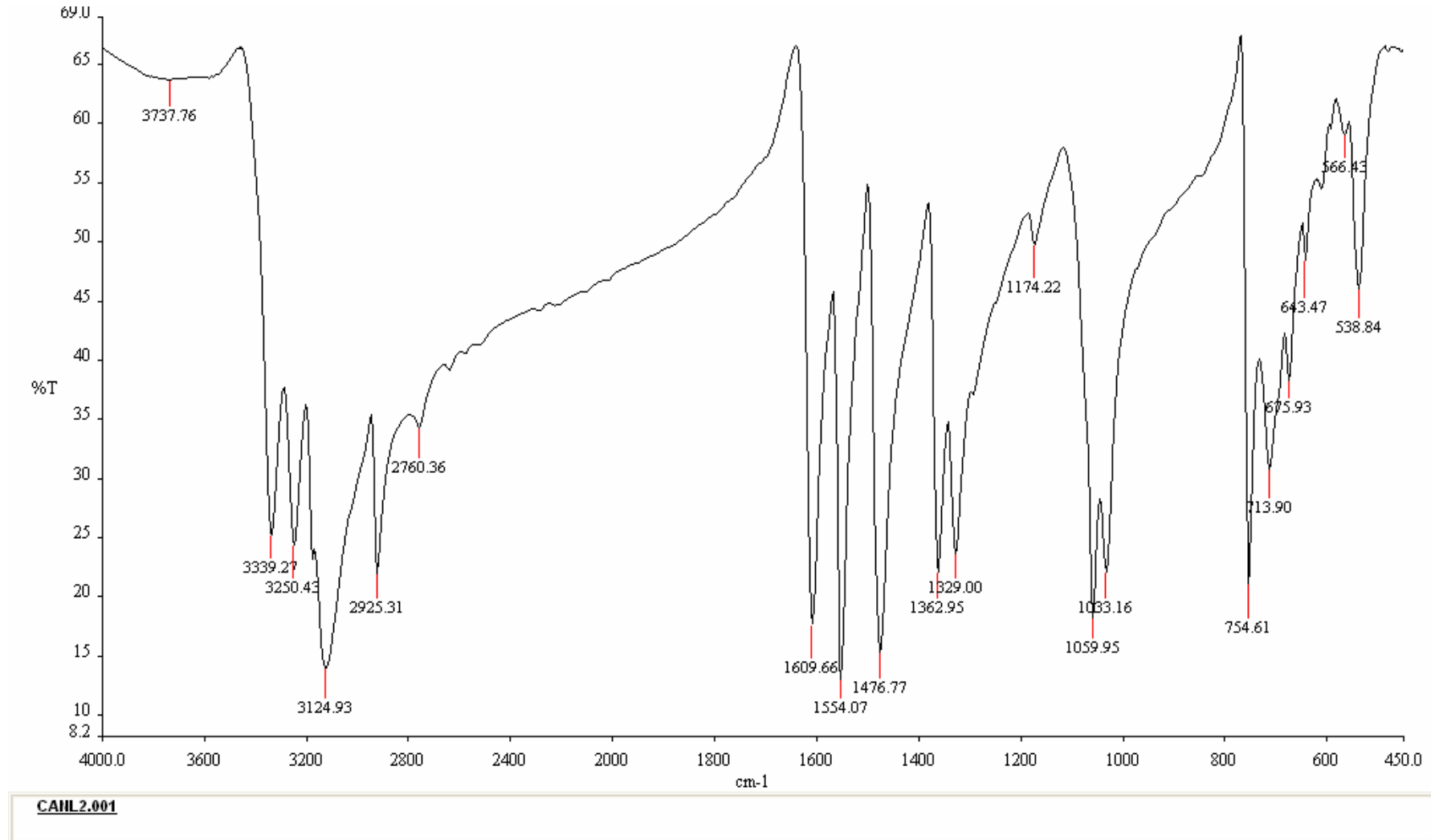


#	Method	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Date	File	Tag
---	--------	-------	-----	------	-------	-------	-------	------	------------	------	------	-----

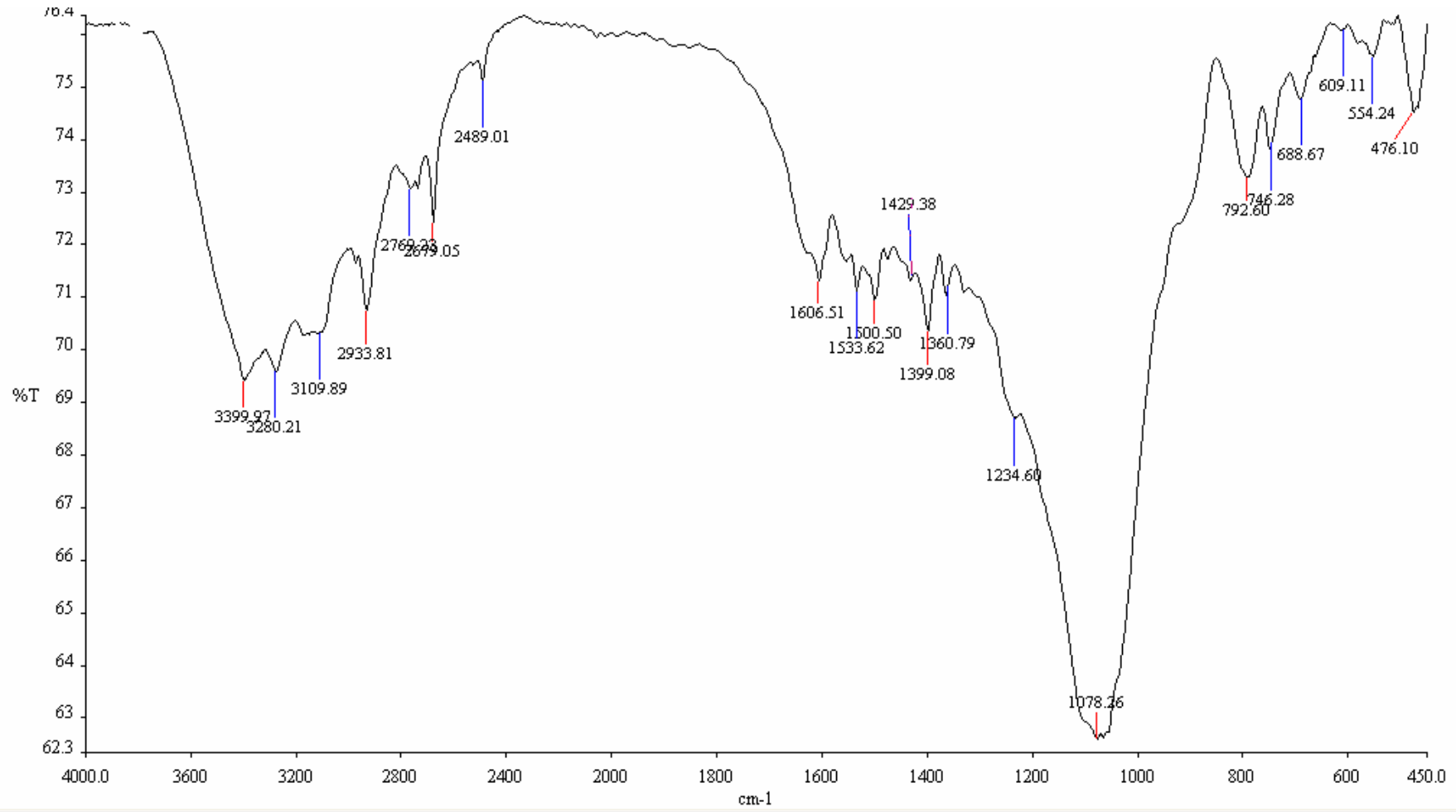


#	Method	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Date	File	Tag
a2	XPS	549.00	517.00	0.40	1.90	1	1.00	144	Mg 14W	25.Apr 2006	784-xSK-P1	O 1s
a3	XPS	411.20	390.00	0.40	1.90	1	1.00	144	Mg 198W	25.Apr 2006	784-xSK-P1	N 1s
a4	XPS	296.80	275.60	0.40	1.90	1	1.00	144	Mg 197W	25.Apr 2006	784-xSK-P1	C 1s
a5	XPS	176.80	154.80	0.40	1.90	1	1.00	144	Mg 197W	25.Apr 2006		S 2p
a6	XPS	111.60	92.40	0.40	1.90	1	1.00	144	Mg 197W	25.Apr 2006		Si 2p

Şekil Ek 1.7 Tiobarbitürük asit bağlı silikajelin XPS spektrumları

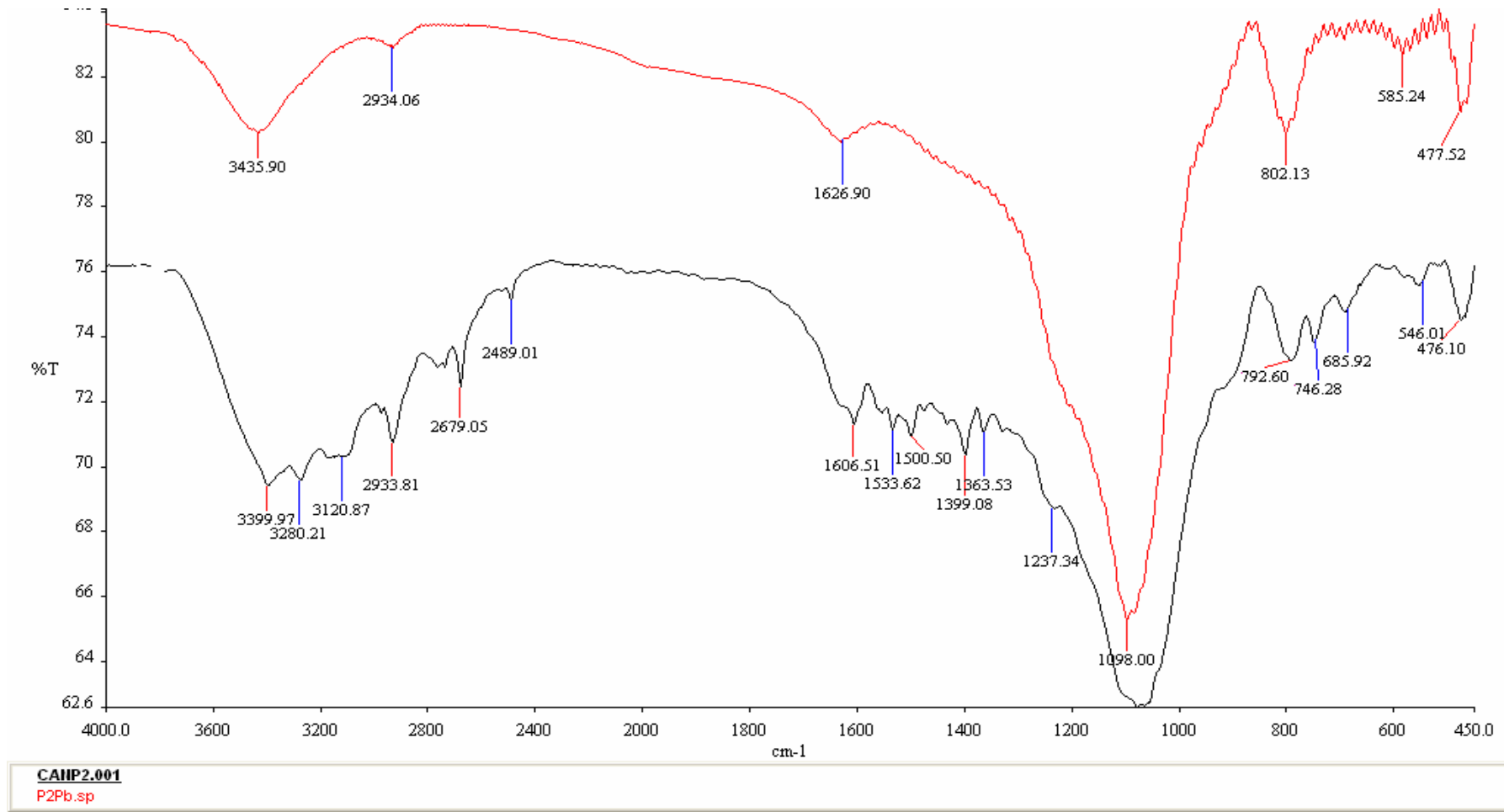


Şekil Ek 2.1 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol'ün tek başına FT-IR spektrumu(L2)

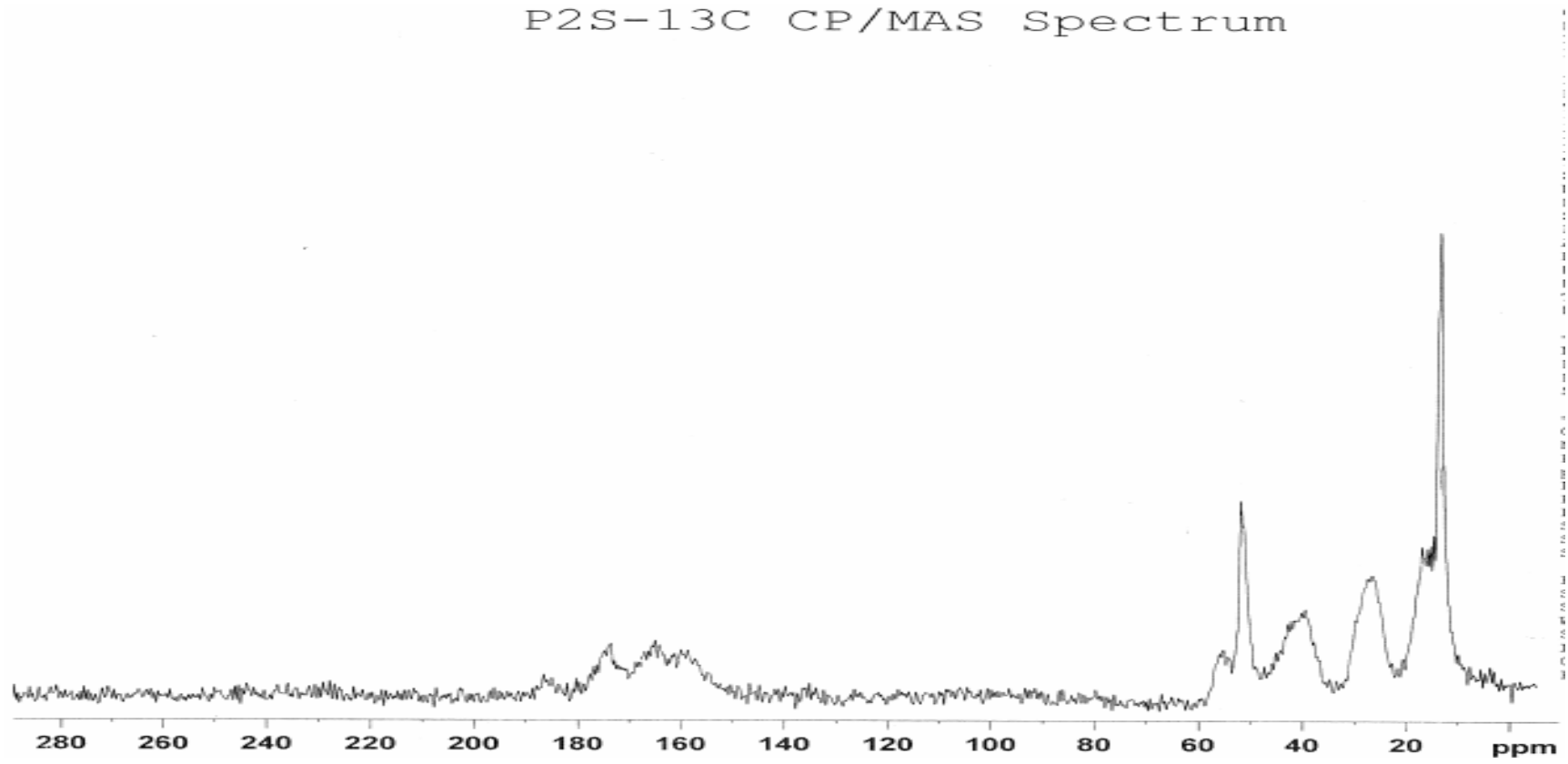


CAHP2.001

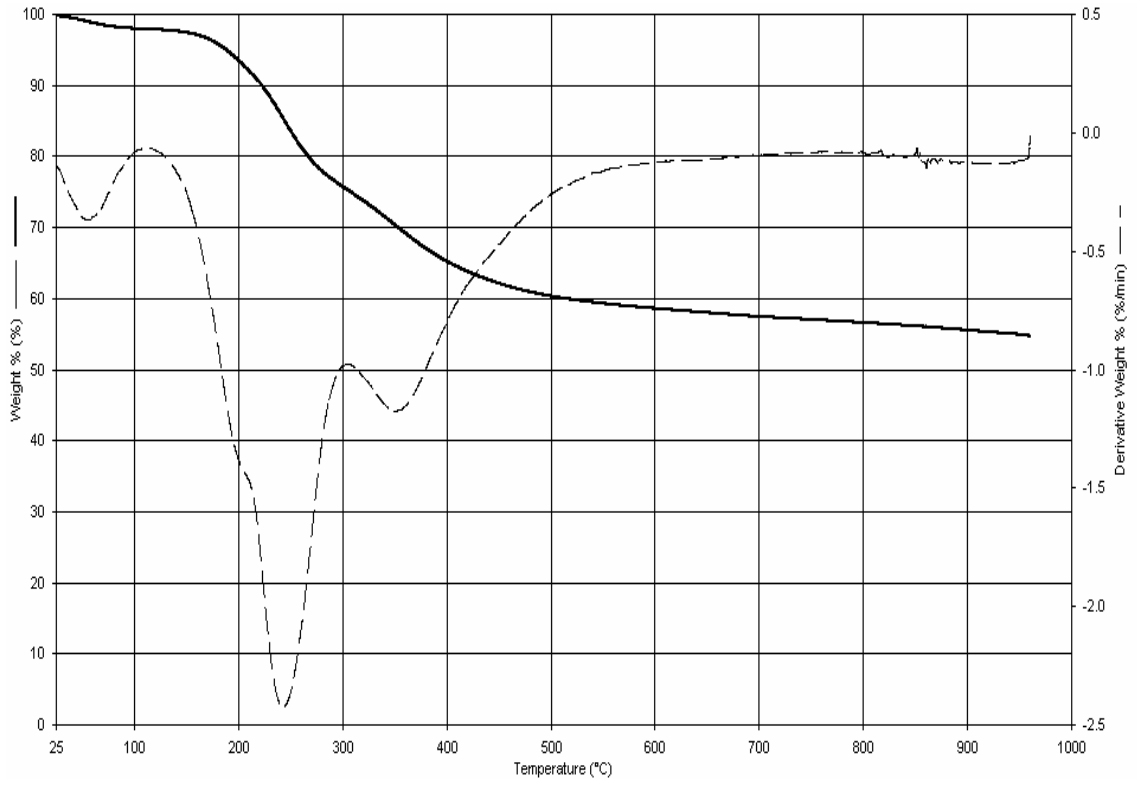
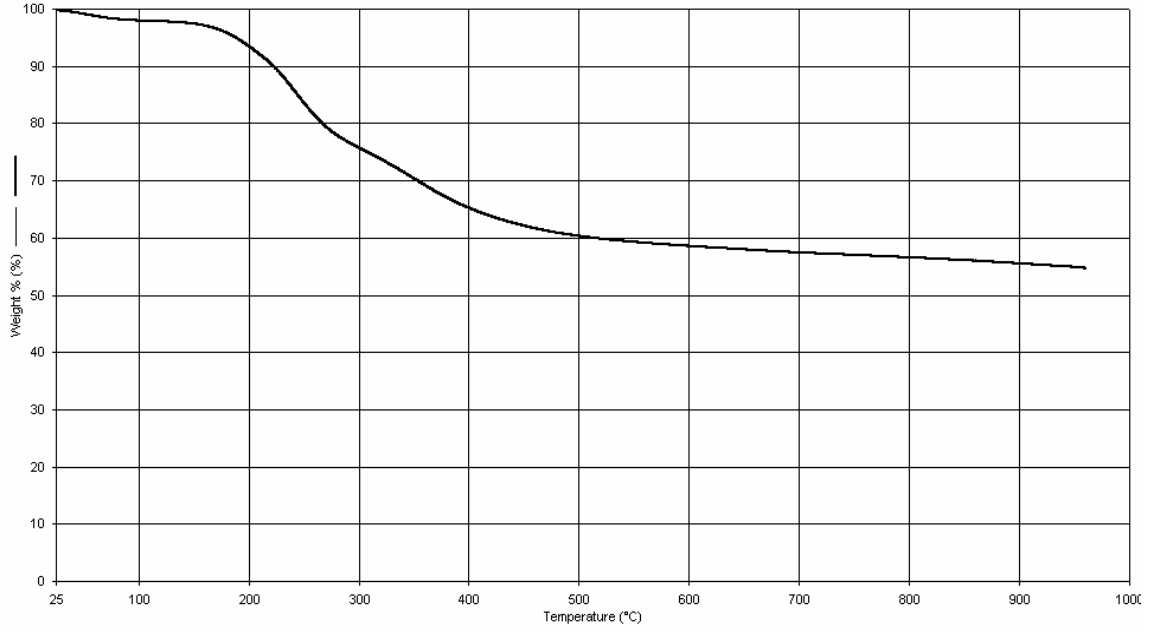
Şekil Ek 2.2 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin FT-IR spektrumu (P2s)



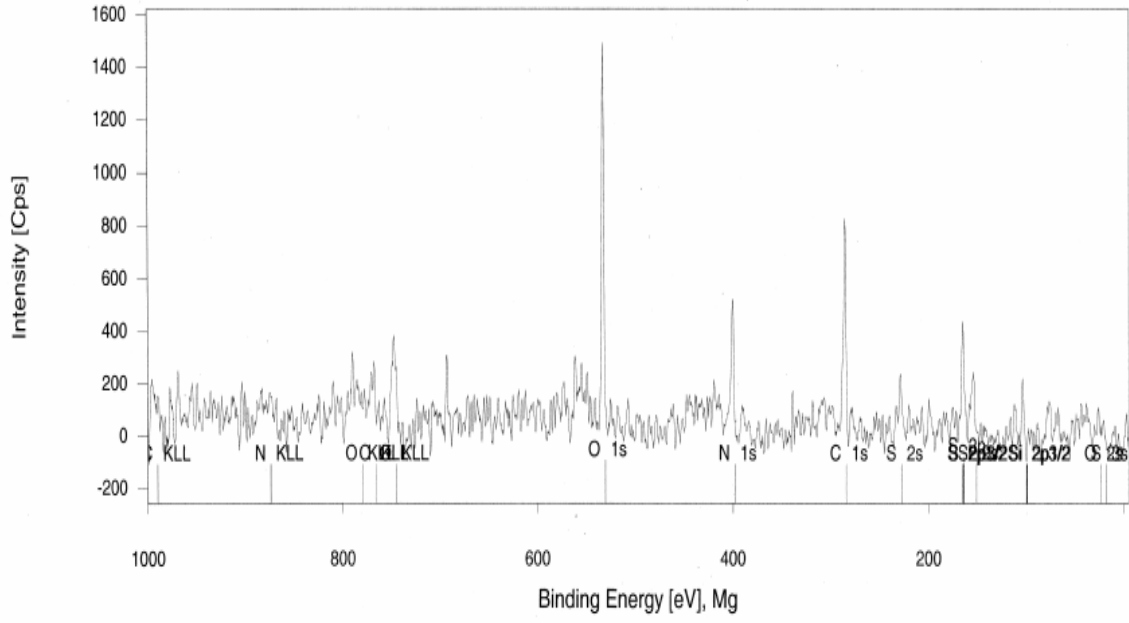
Şekil Ek 2.3 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajele Pb eklendikten sonra FT-IR spektrumu (P2sPb)



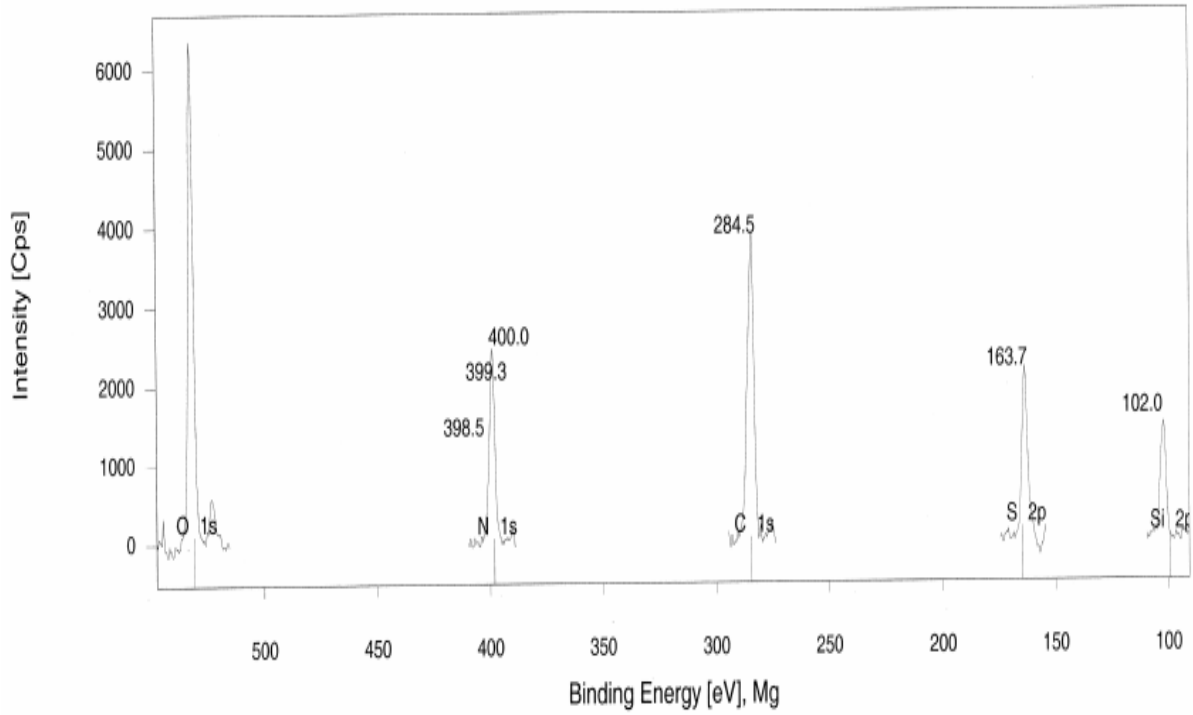
Şekil Ek 2.4 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin ^{13}C CPMAS spektrumu



Şekil Ek 2.5 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin TGA-DTA spektrumları

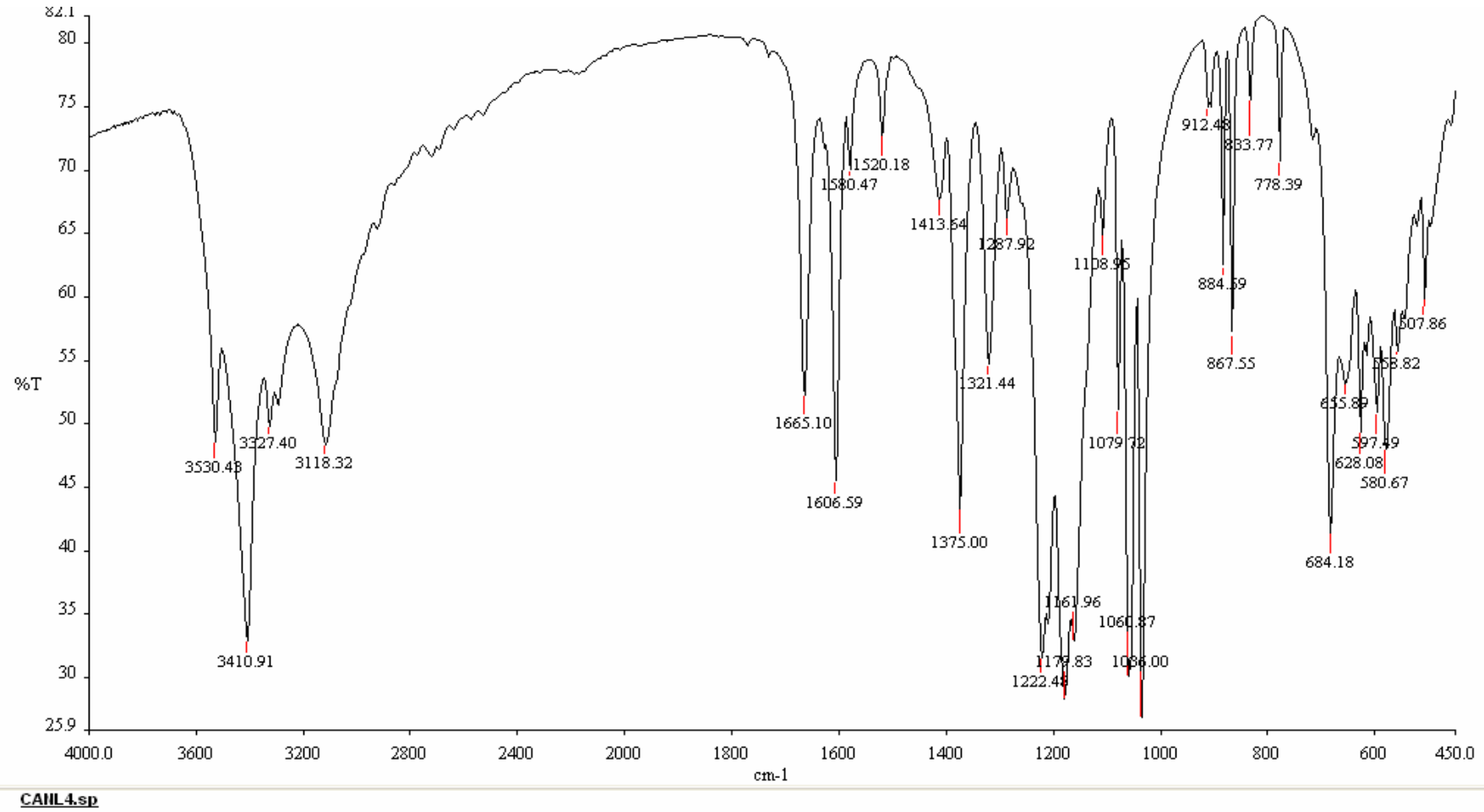


#	Method	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Date	File	Tag
a1	XPS	1000.00	-4.800	0.40	0.000	1	0.30	48	Mg 197W	25.Apr 2006	784-2-xSK-P2S	survey scan P2S

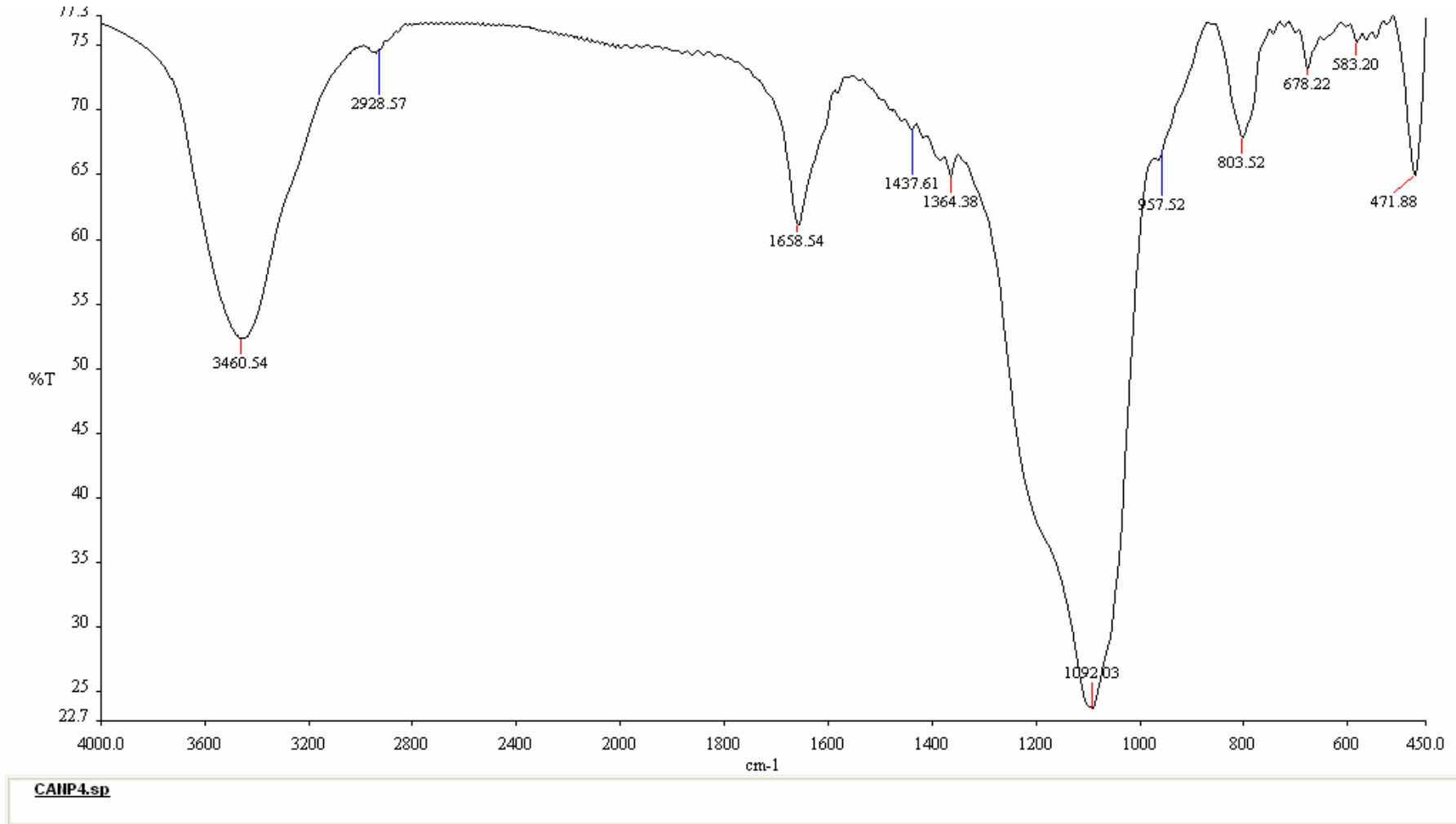


#	Method	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Date	File	Tag
a2	XPS	549.00	517.00	0.40	1.50	1	1.00	144	Mg 198W	25.Apr 2006	784-2-xSK-P2S	O 1s
a3	XPS	411.00	390.20	0.40	1.50	1	1.00	144	Mg 198W	25.Apr 2006	784-2-xSK-P2S	N 1s
a4	XPS	296.00	275.20	0.40	1.50	1	1.00	144	Mg 197W	25.Apr 2006	784-2-xSK-P2S	C 1s
a5	XPS	176.00	156.00	0.40	1.50	1	1.00	144	Mg 197W	25.Apr 2006	784-2-xSK-P2S	S 2p
a6	XPS	111.00	92.20	0.40	1.50	1	1.00	144	Mg 198W	25.Apr 2006	784-2-xSK-P2S	Si 2p

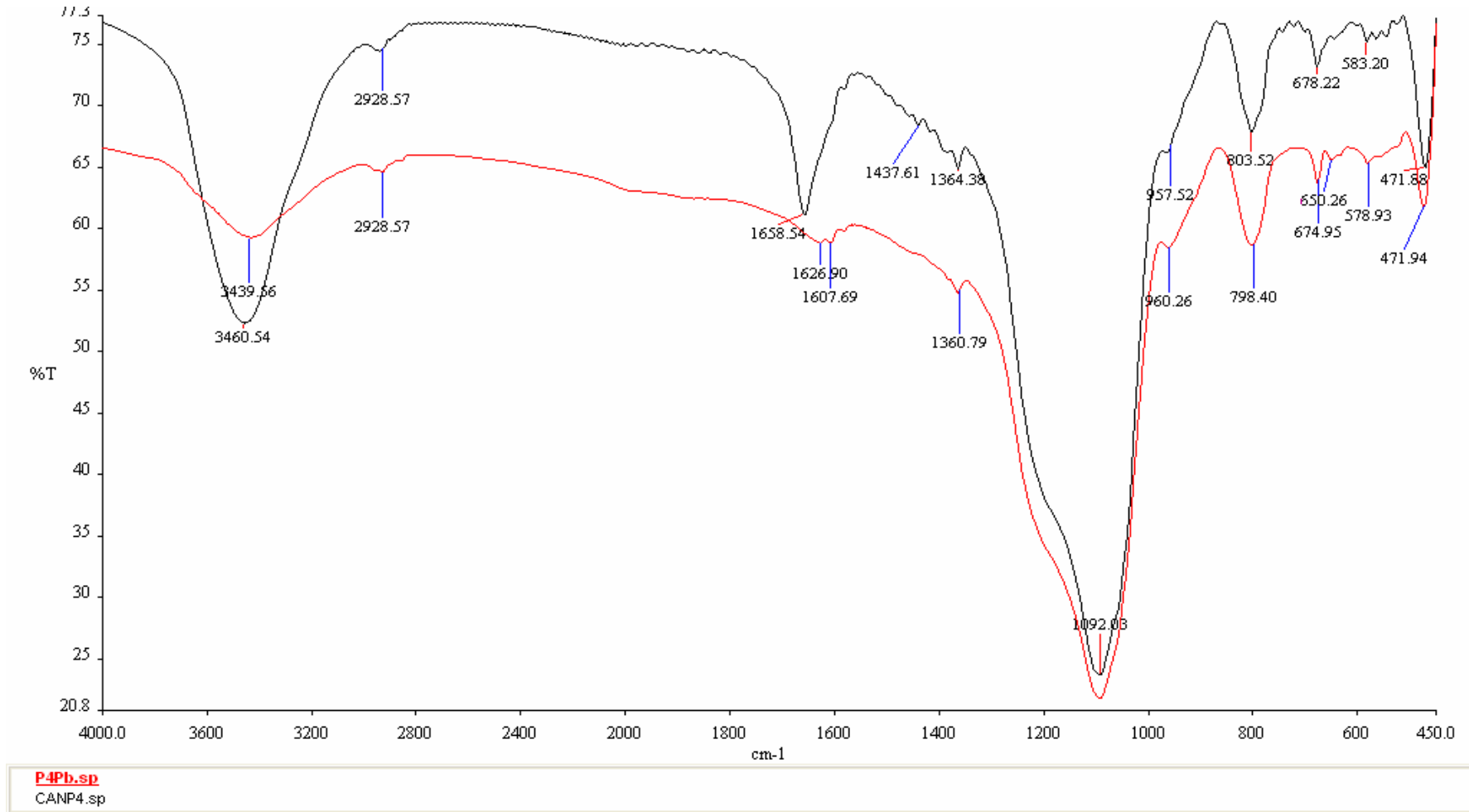
Şekil Ek 2.6 5-Amino-1,3,4-tiyadazol-2-tiyol bağlı silikajelin XPS spektrumları



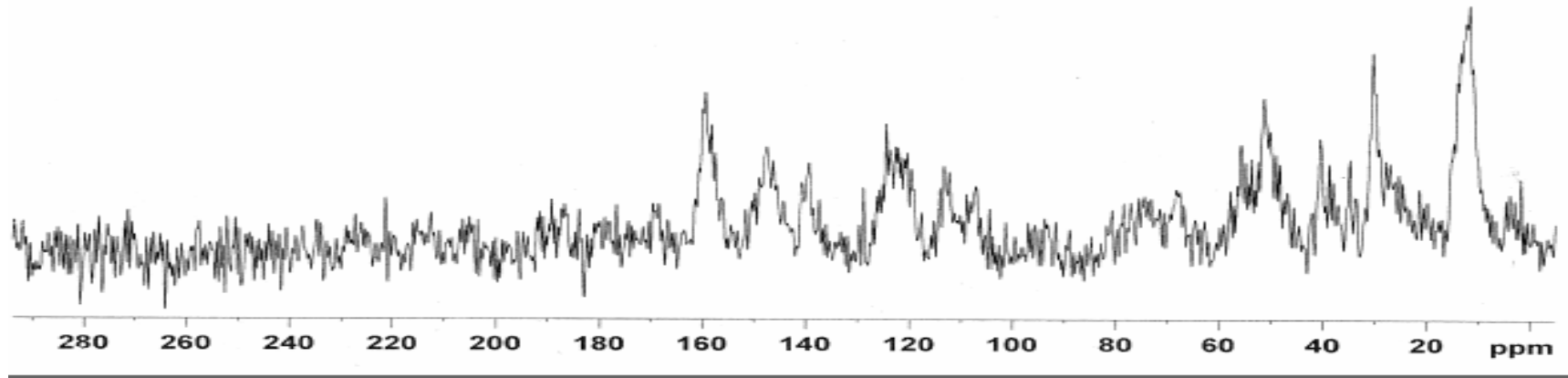
Şekil Ek 3.1 Kromotropik asitin sodyum tuzunun (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) tek başına FT-IR spektrumu(L4)



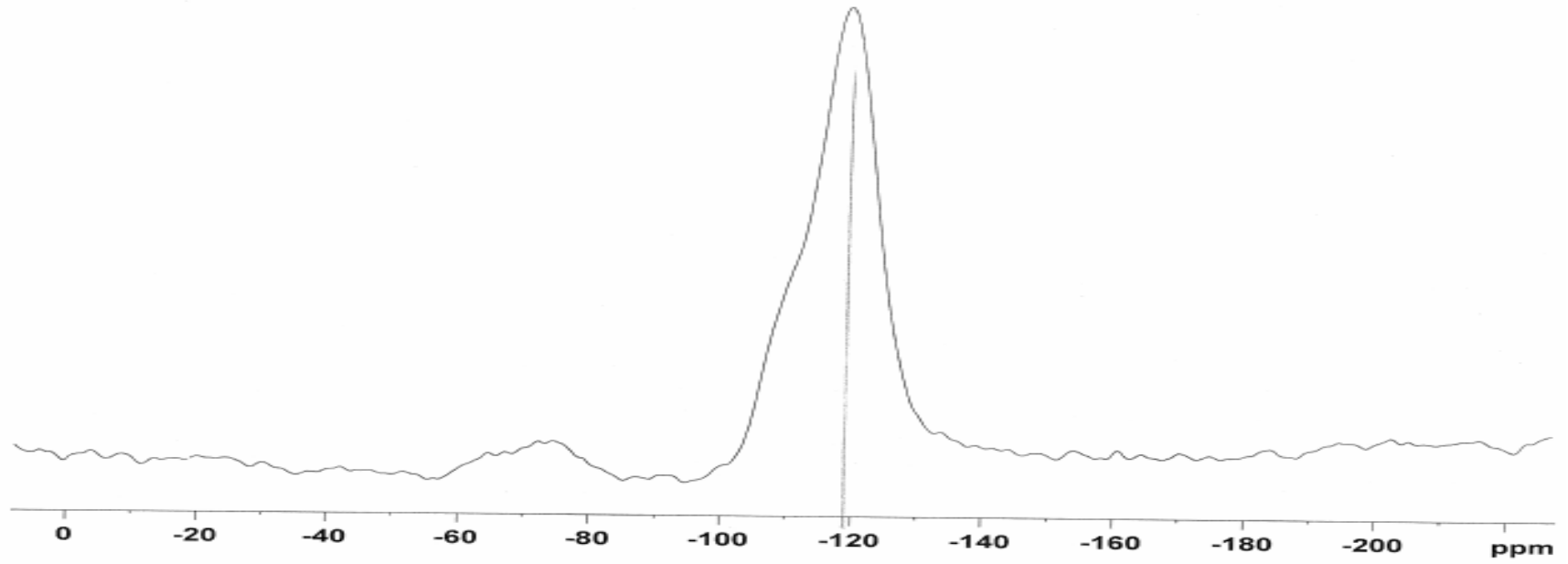
Şekil Ek 3.2 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajelin FT-IR spektrumu (P4)



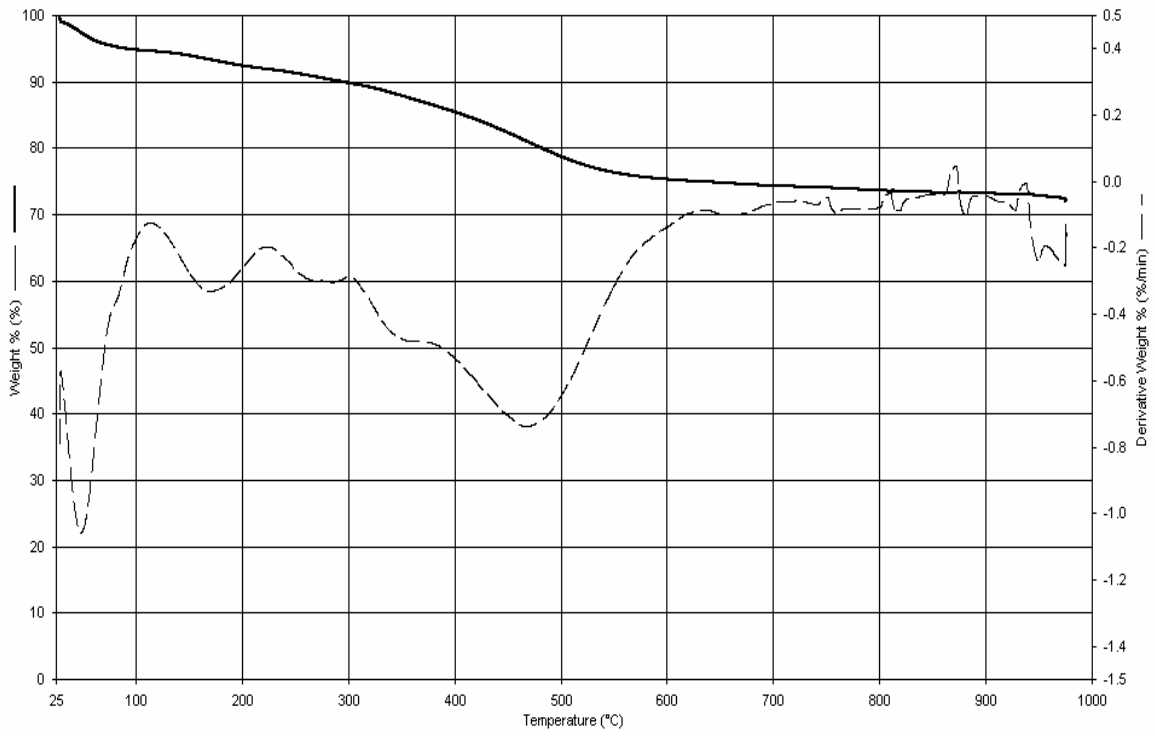
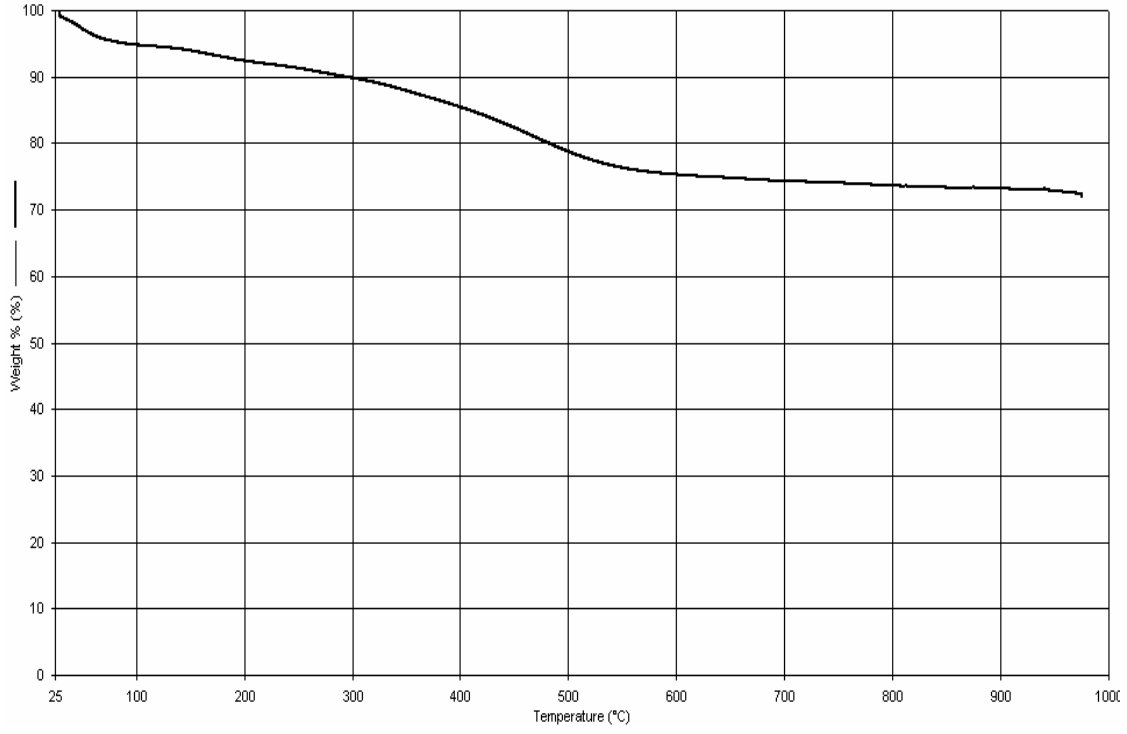
Şekil Ek 3.3 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajele Pb eklendikten sonra FT-IR spektrumu (P4Pb)

P4- ^{13}C CP/MAS Spectrum

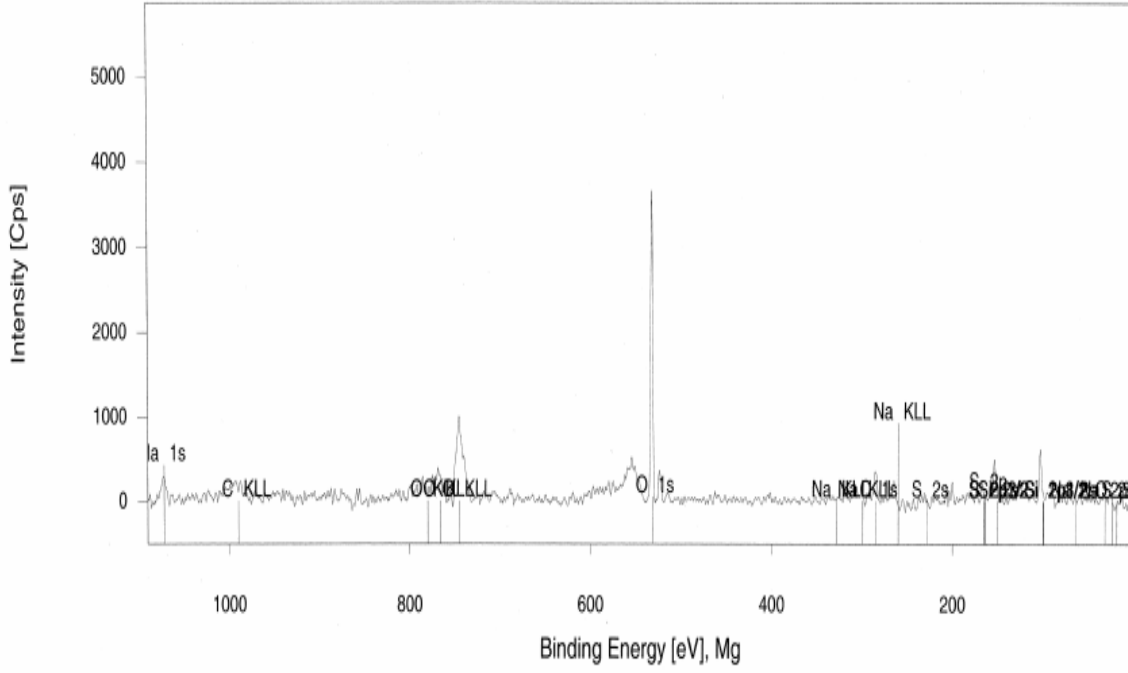
Şekil Ek 3.4 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajelin ^{13}C CPMAS spektrumu

P4- ^{29}Si NMR Spectrum

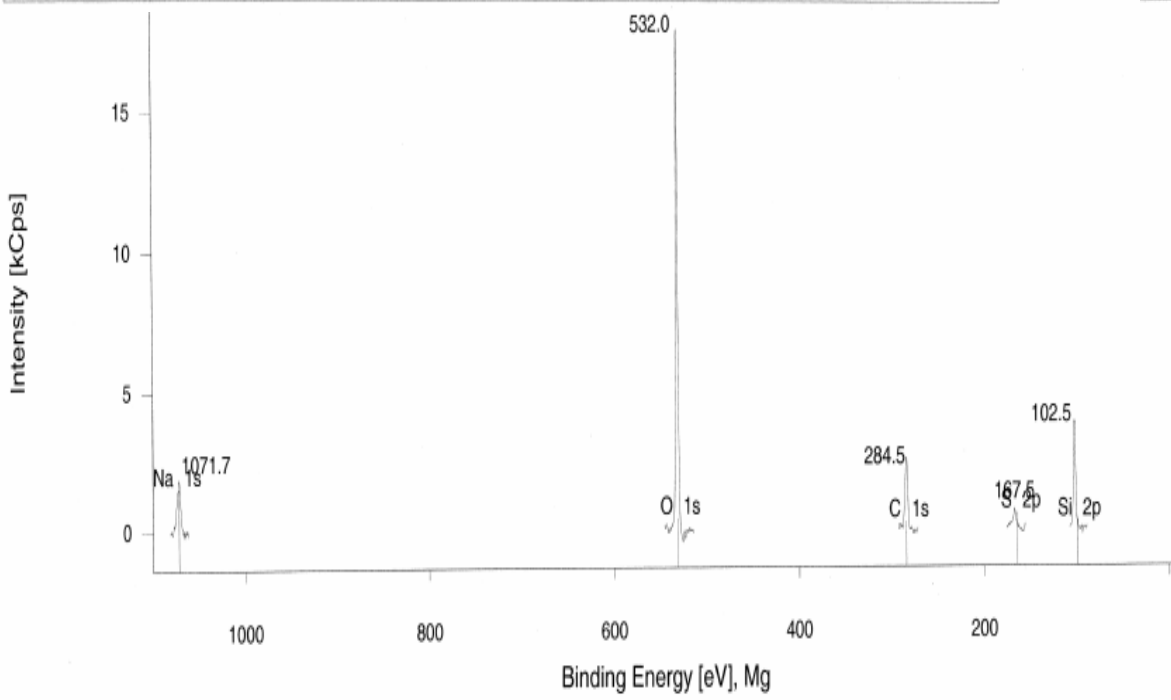
Şekil Ek 3.5 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajelin ^{29}Si CPMAS spektrumu



Şekil Ek 3.6 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajelin TGA-DTA spektrumları

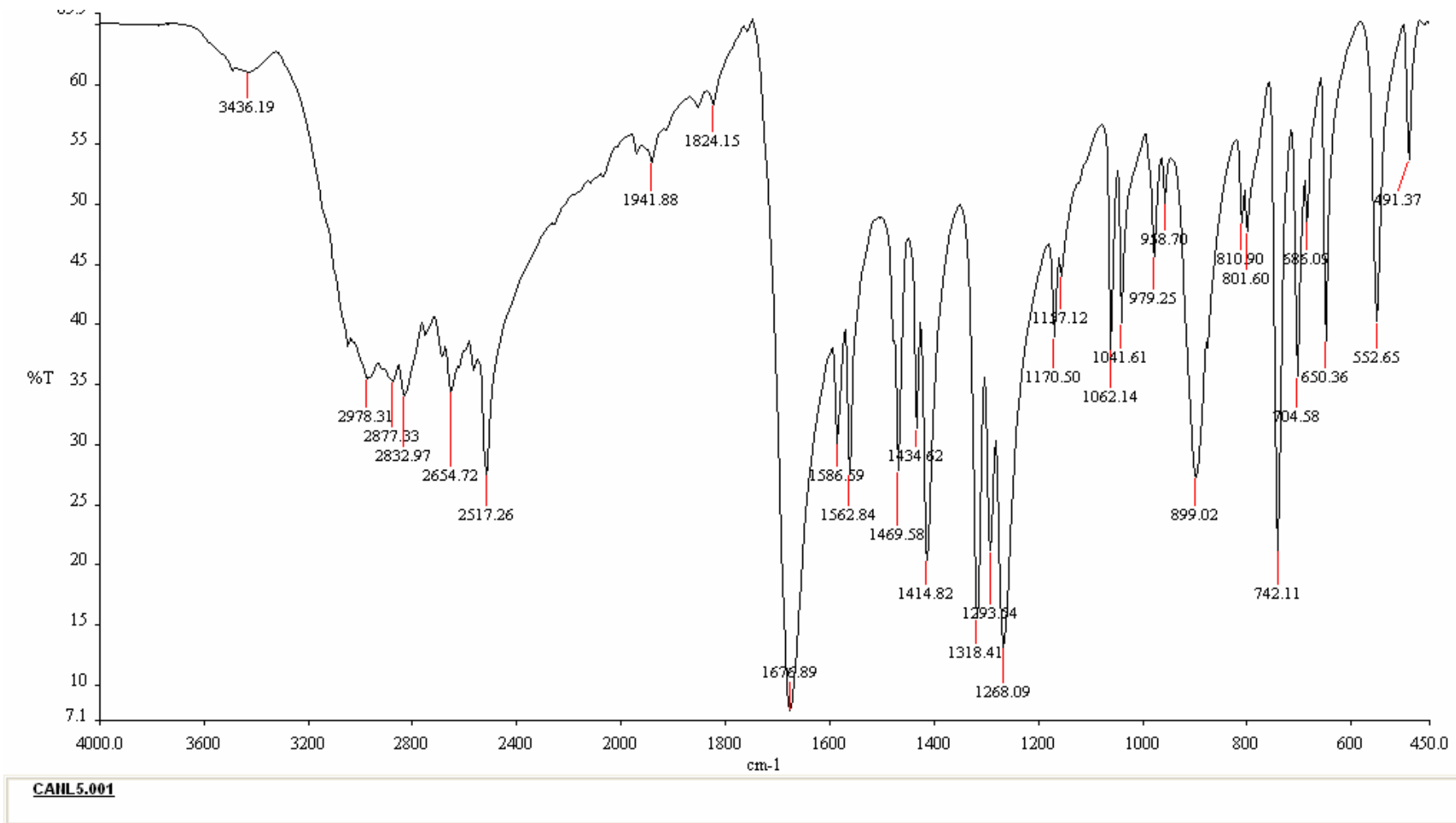


#	Method	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Date	File	Tag
a1	XPS	1100.00	0.000	0.40	3.10	1	0.30	48	Mg 197W	25.Apr 2006	784-3-xSK-P4	survey scan P4

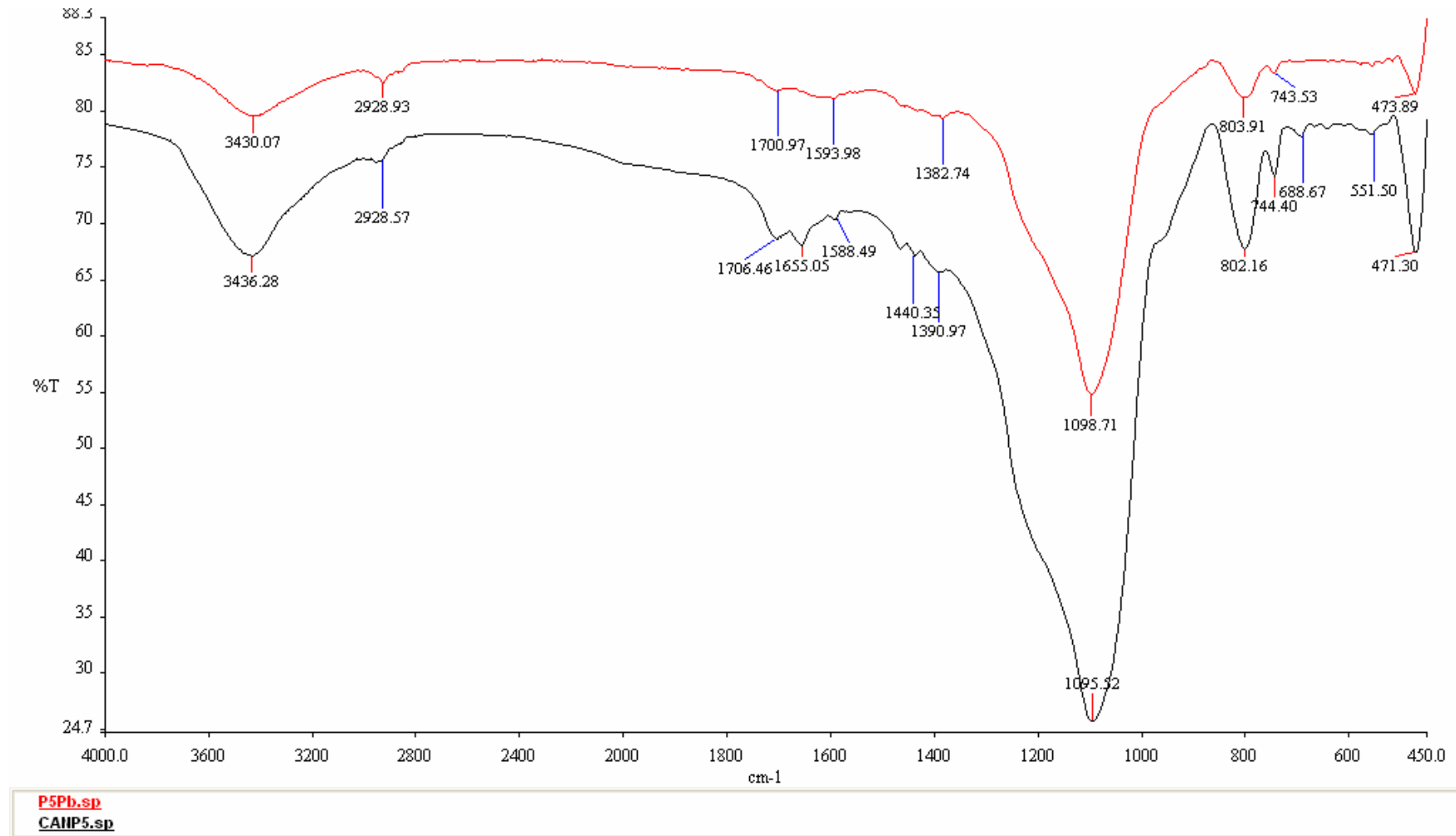


#	Method	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Date	File	Tag
a2	XPS	549.00	517.00	0.40	3.10	1	1.00	144	Mg 12W	25.Apr 2006	784-3-xSK-P4	O 1s
a3	XPS	1084.00	1065.20	0.40	3.10	1	2.00	144	Mg 197W	25.Apr 2006	784-3-xSK-P4	Na 1s
a4	XPS	296.00	275.20	0.40	3.10	1	1.00	144	Mg 197W	25.Apr 2006	784-3-xSK-P4	C 1s
a5	XPS	179.10	159.10	0.40	3.10	1	2.00	144	Mg 17W	25.Apr 2006	784-3-xSK-P4	S 2p
a6	XPS	111.00	92.20	0.40	3.10	1	2.00	144	Mg 198W	25.Apr 2006	784-3-xSK-P4	Si 2p

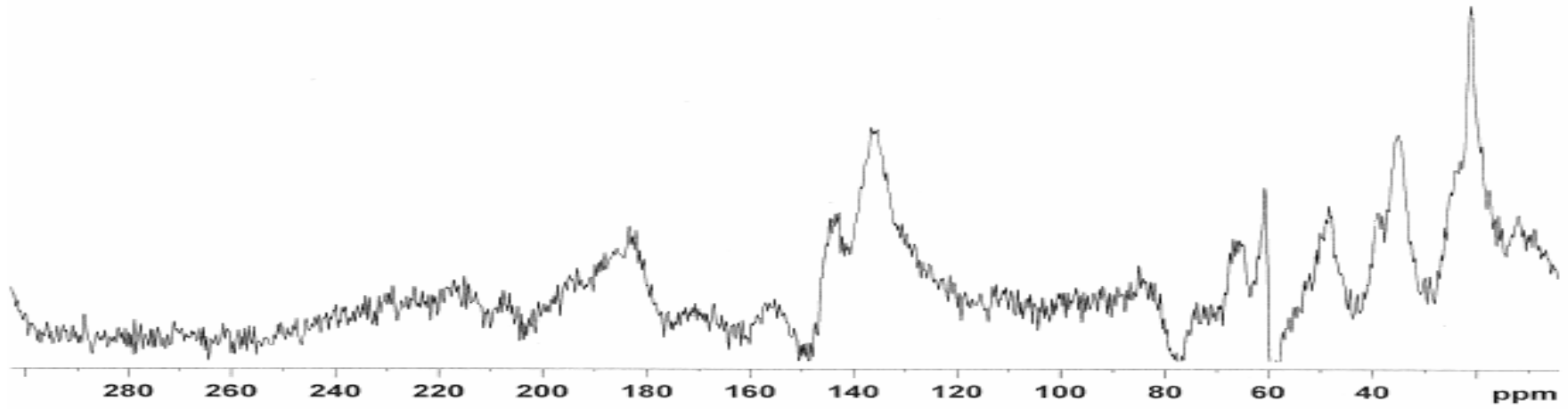
Şekil Ek 3.7 Kromotropik asitin sodyum tuzu (4,5 dihidroksi-2,7-naftelen disülfonik asit) bağlı silikajelin XPS spektrumları



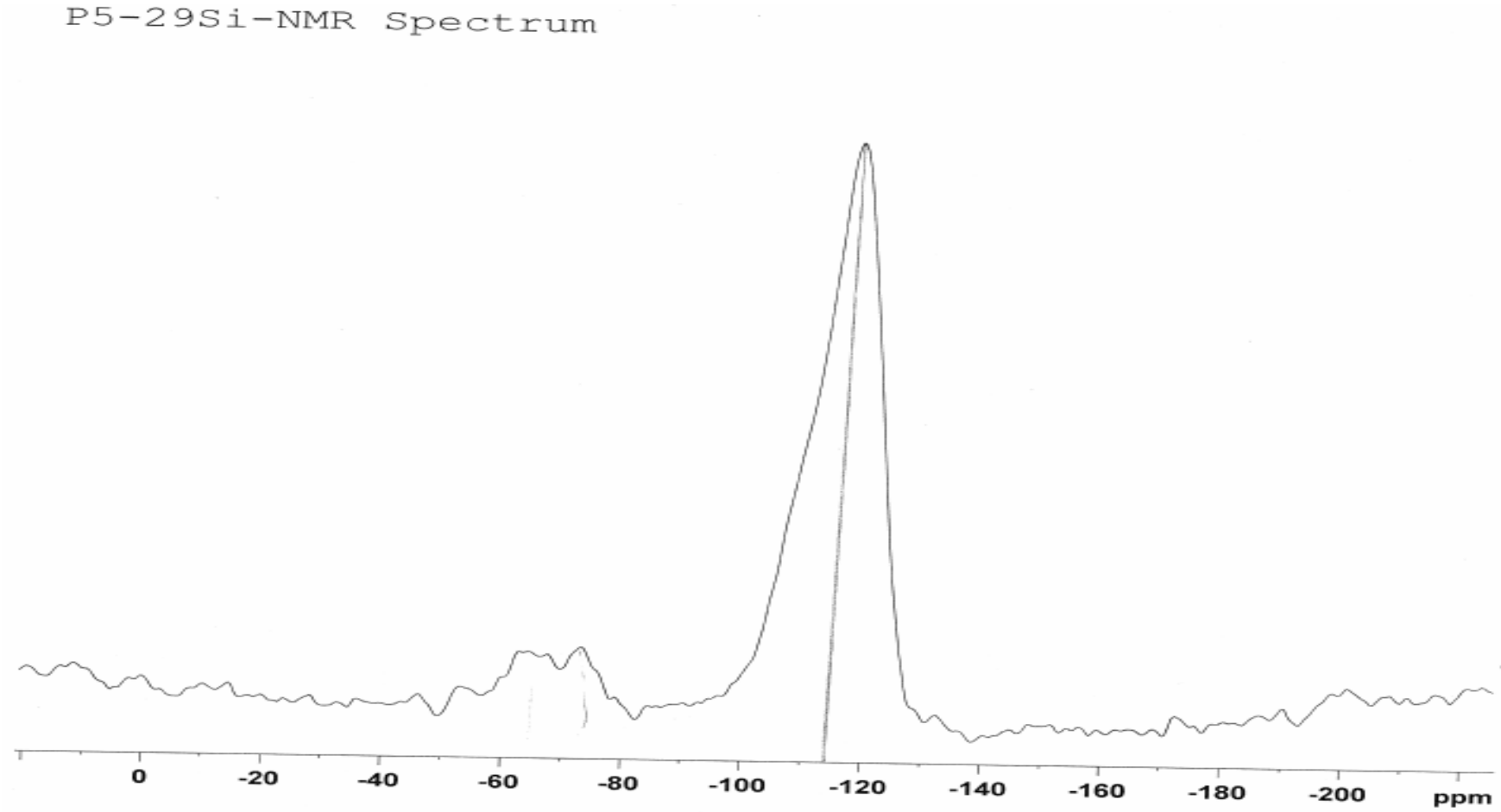
Şekil Ek 4.1 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit)'in tek başına FT-IR spektrumu(L5)



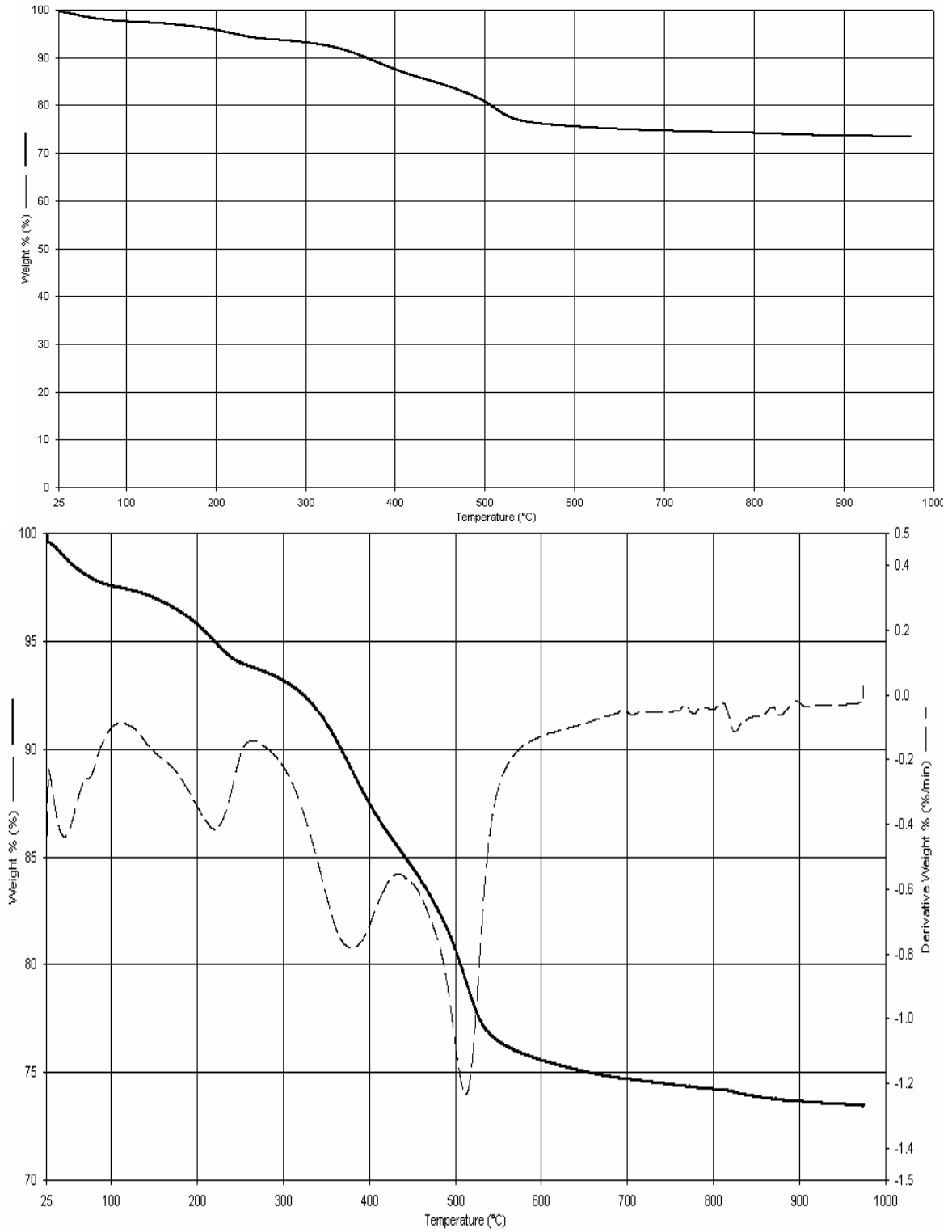
Şekil Ek 4.2 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajele Pb eklendikten sonra FT-IR spektrumu (P5Pb)

P5- ^{13}C CP/MAS Spectrum

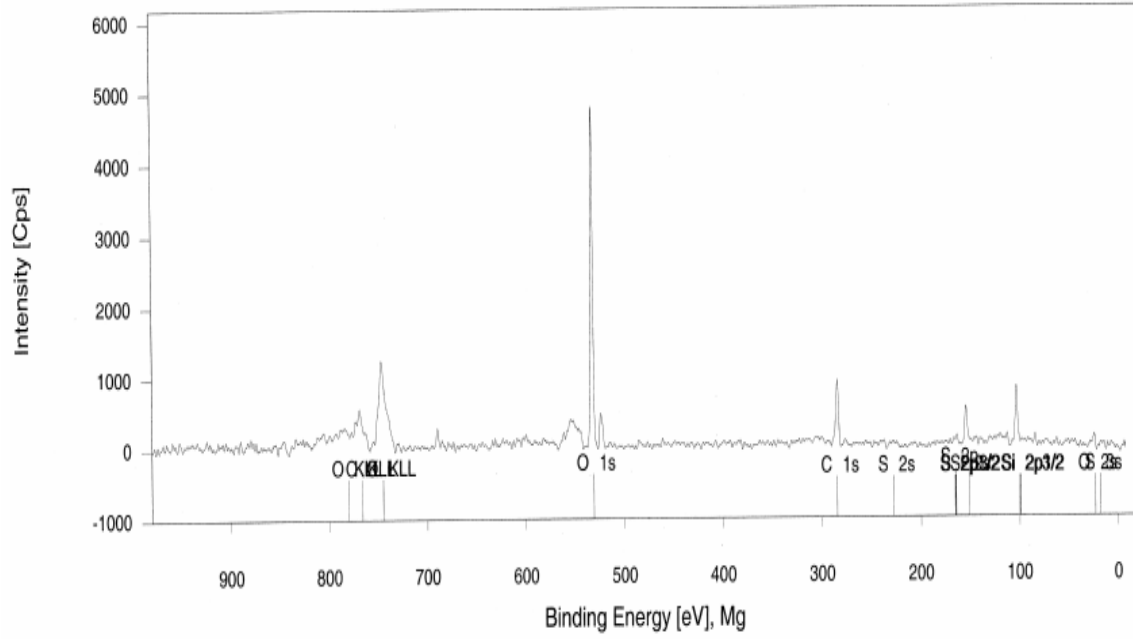
Şekil Ek 4.3 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajelin ^{13}C CPMAS spektrumu



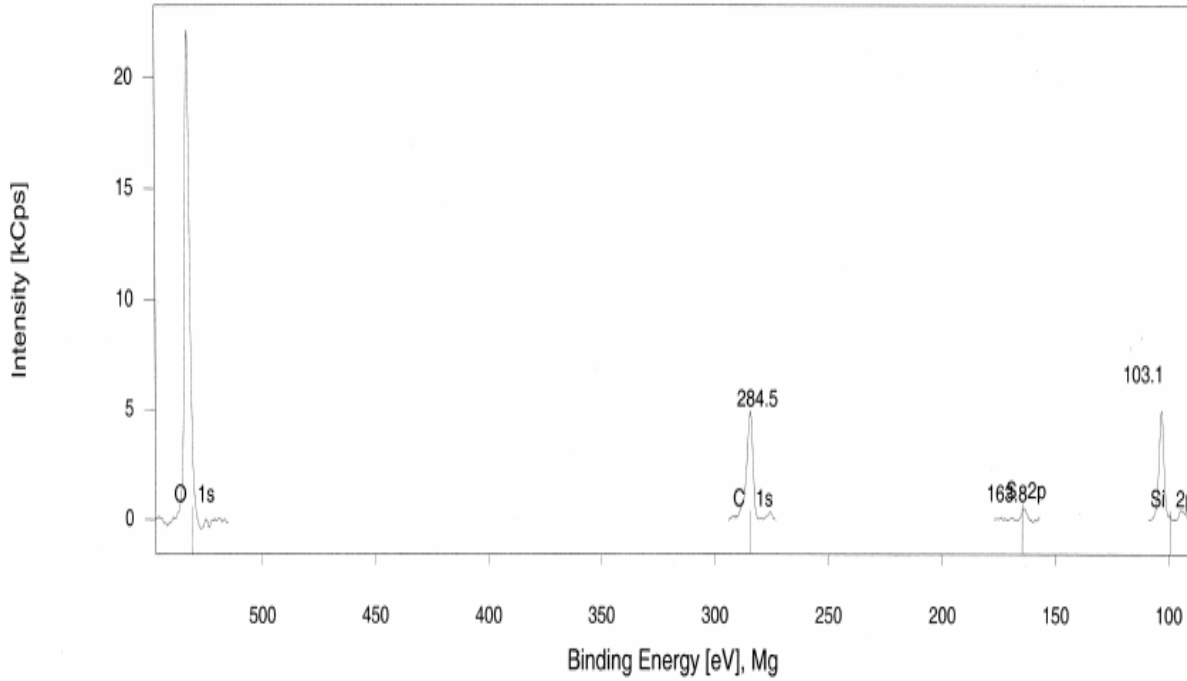
Şekil Ek 4.4 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajelin ^{29}Si CPMAS spektrumu



Şekil Ek 4.5 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajelin TGA-DTA spektrumları

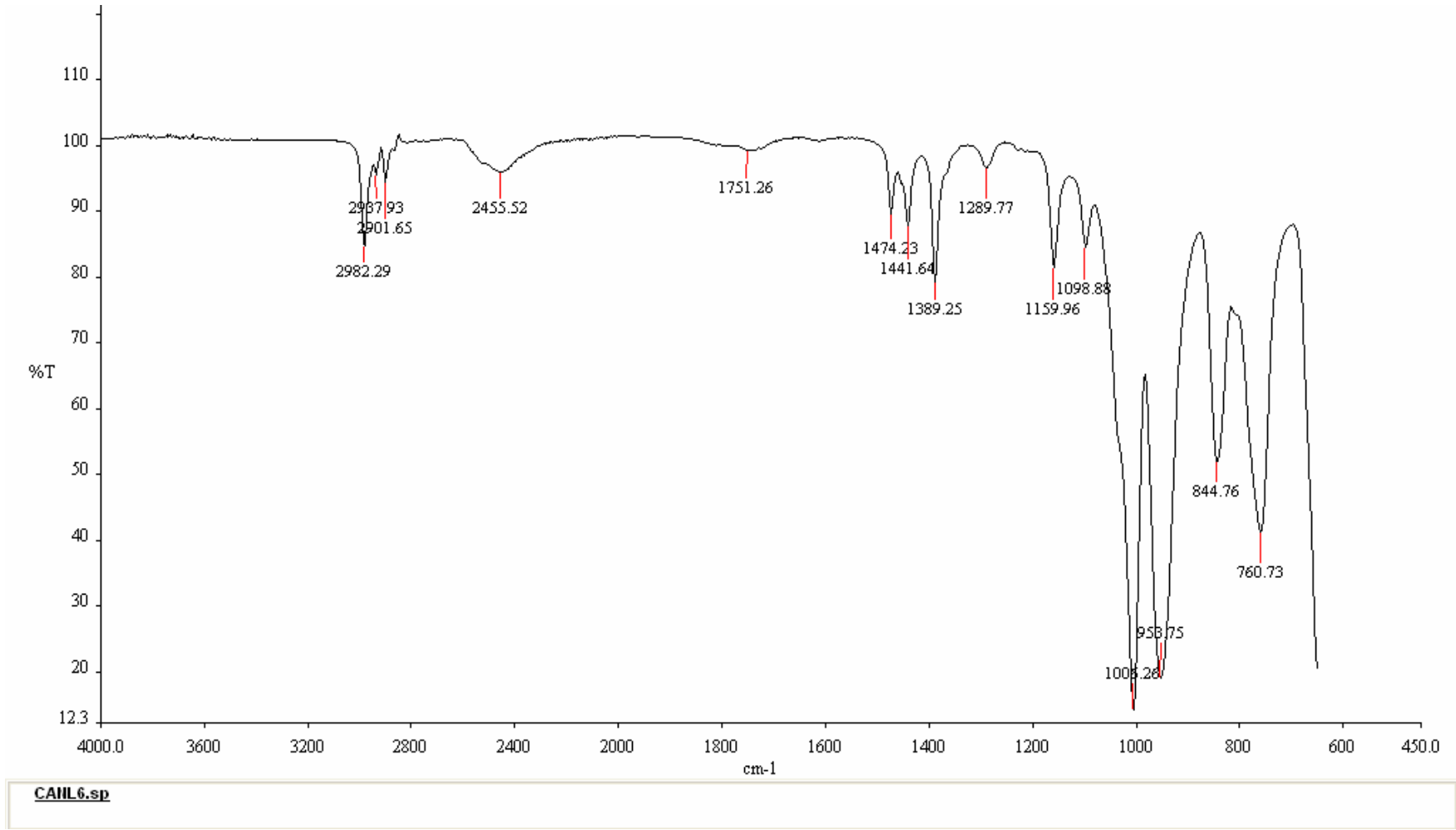


#	Method	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Date	File	Tag
a1	XPS	1000.00	4.800	0.40	2.20	1	0.40	48	Mg 198W	25.Apr.2006	784-4-xSK-P5	survey scan P5

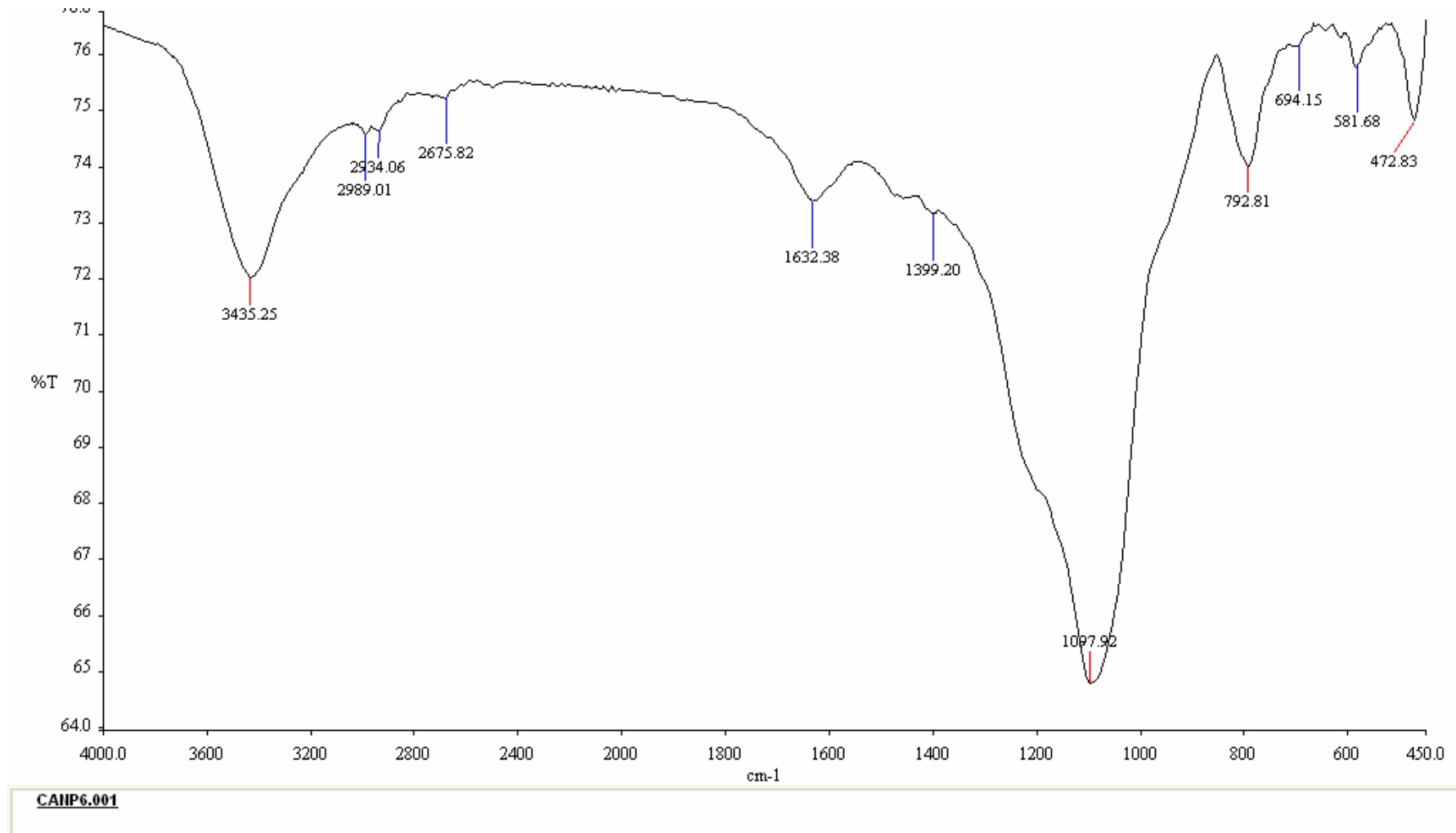


#	Method	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Date	File	Tag
a2	XPS	549.00	517.00	0.40	1.90	1	1.00	144	Mg 198W	25.Apr.2006	784-4-xSK-P5	O 1s
a3	XPS	296.00	275.20	0.40	1.90	1	1.00	144	Mg 198W	25.Apr.2006	784-4-xSK-P5	C 1s
a4	XPS	179.00	159.00	0.40	1.90	1	2.00	144	Mg 197W	25.Apr.2006	784-4-xSK-P5	S 2p
a5	XPS	111.00	92.20	0.40	1.90	1	2.00	144	Mg 197W	25.Apr.2006	784-4-xSK-P5	Si 2p

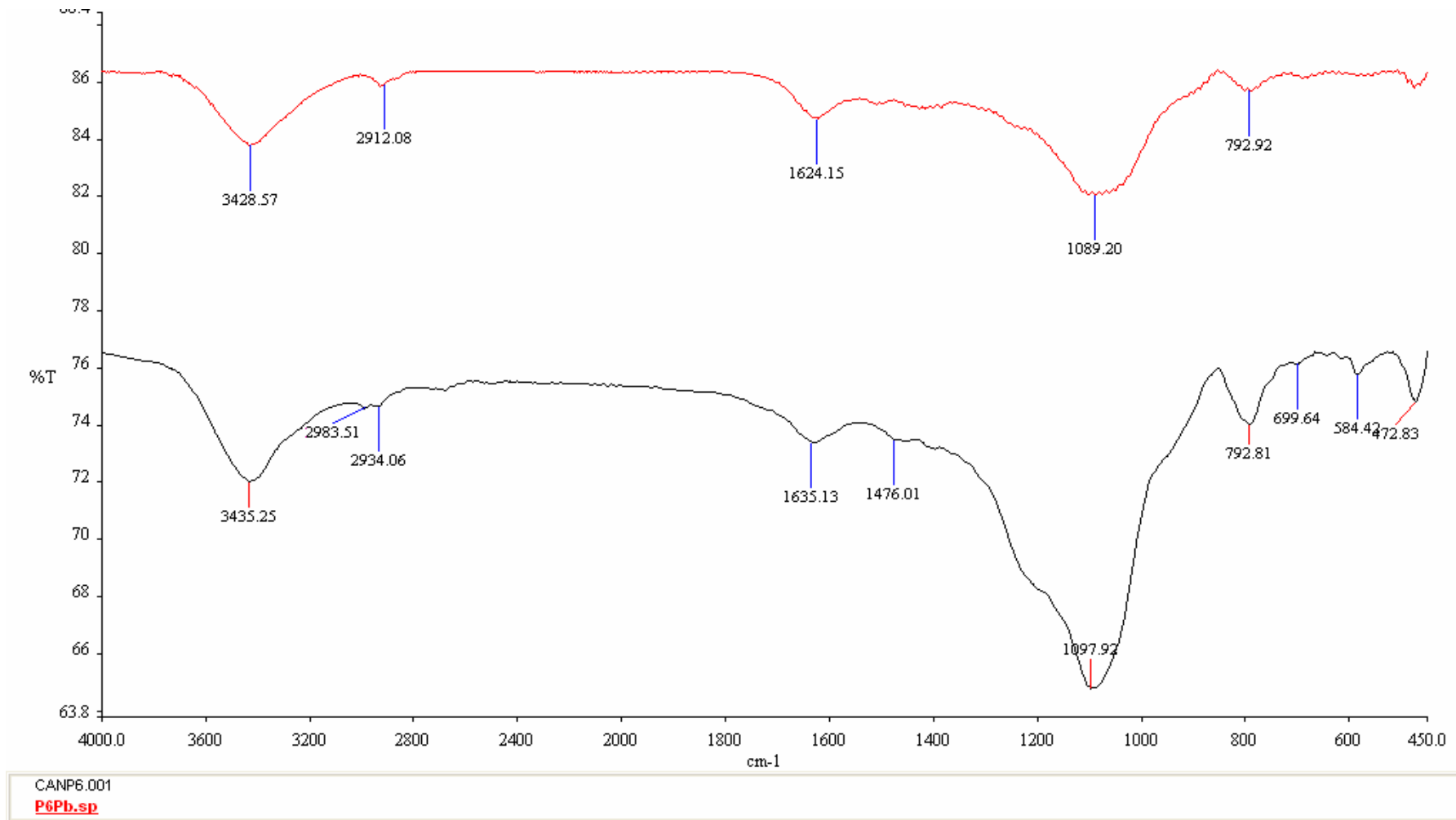
Şekil Ek 4.6 Tiyosalisilik asit (2-merkaptobenzoik asit) bağlı silikajelin XPS spektrumları



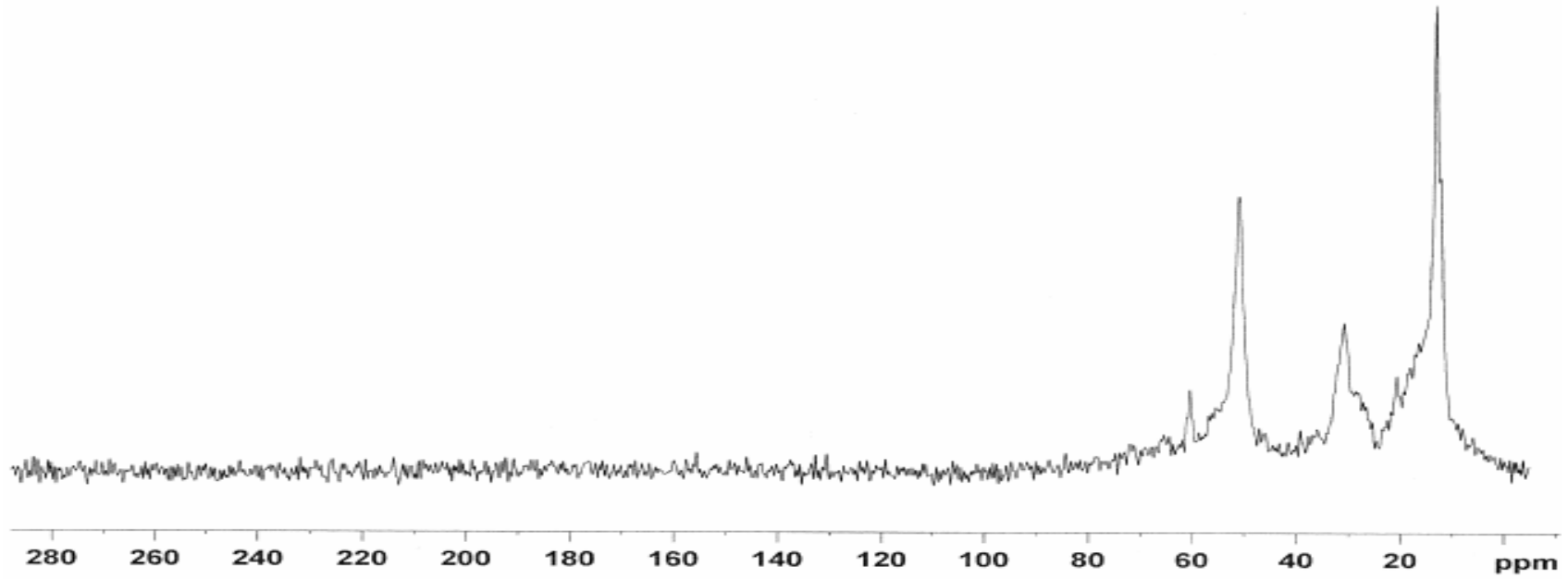
Şekil Ek 5.1 o,o'-Dietilditiyofosfat'ın tek başına FT-IR spektrumu(L6)



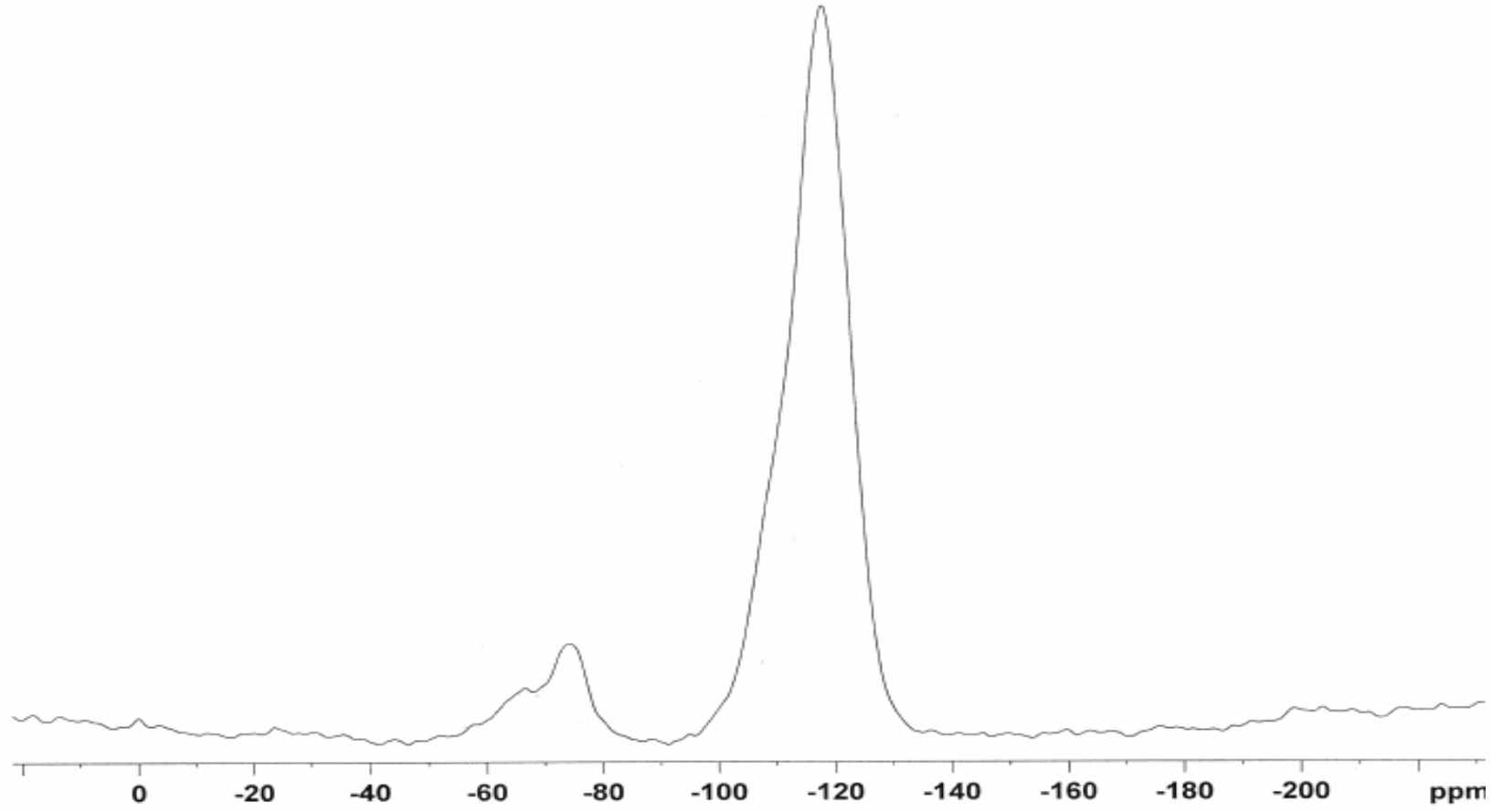
Şekil Ek 5.2 o,o'-Dietilditiyofosfat bağılı silikajelin FT-IR spektrumu (P6)



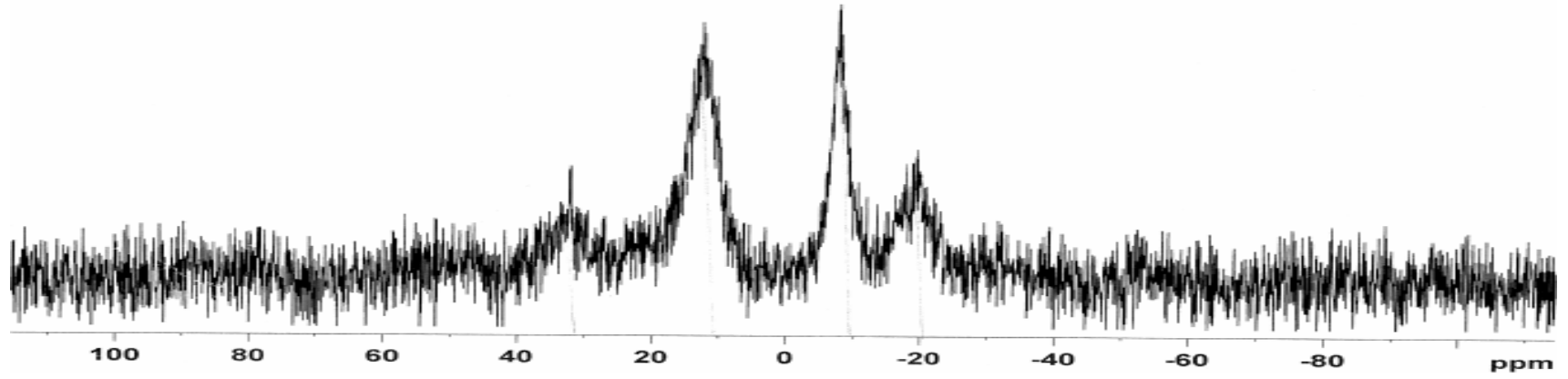
Şekil Ek 5.3 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajele Pb eklendikten sonra FT-IR spektrumu (P6Pb)

P6- ^{13}C CP/MAS Spectrum

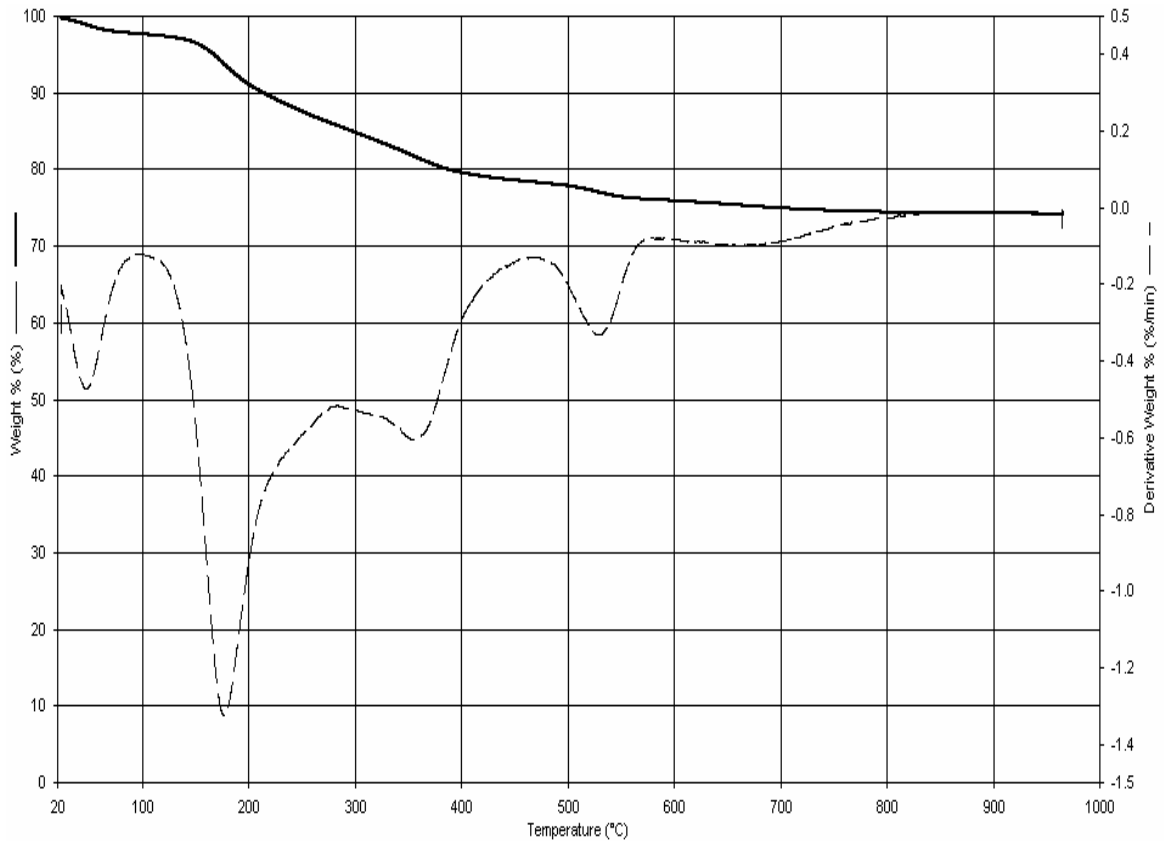
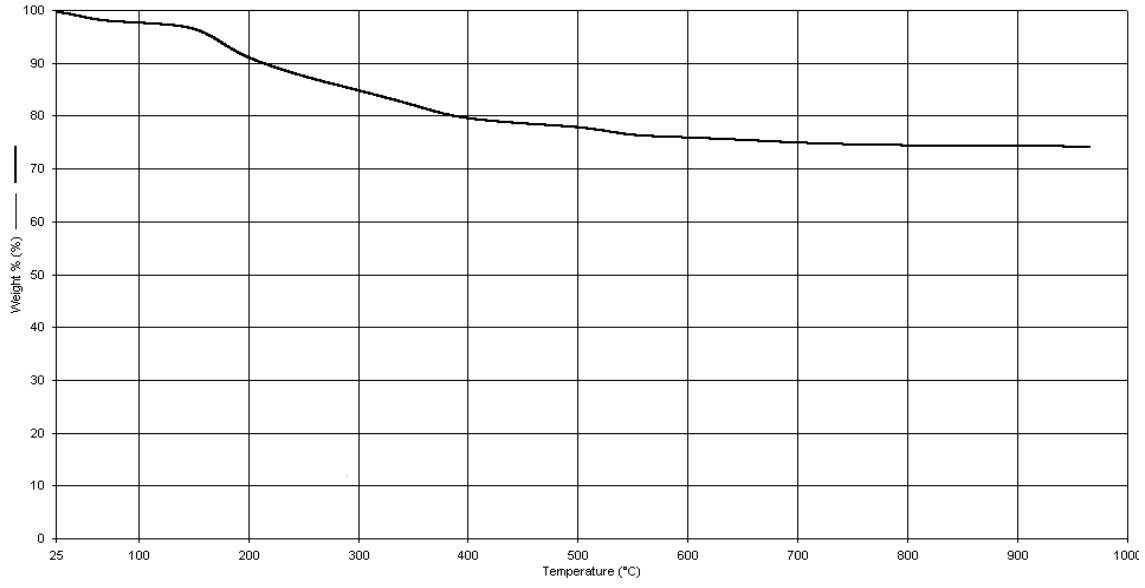
Şekil Ek 5.4 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin ^{13}C CPMAS spektrumu



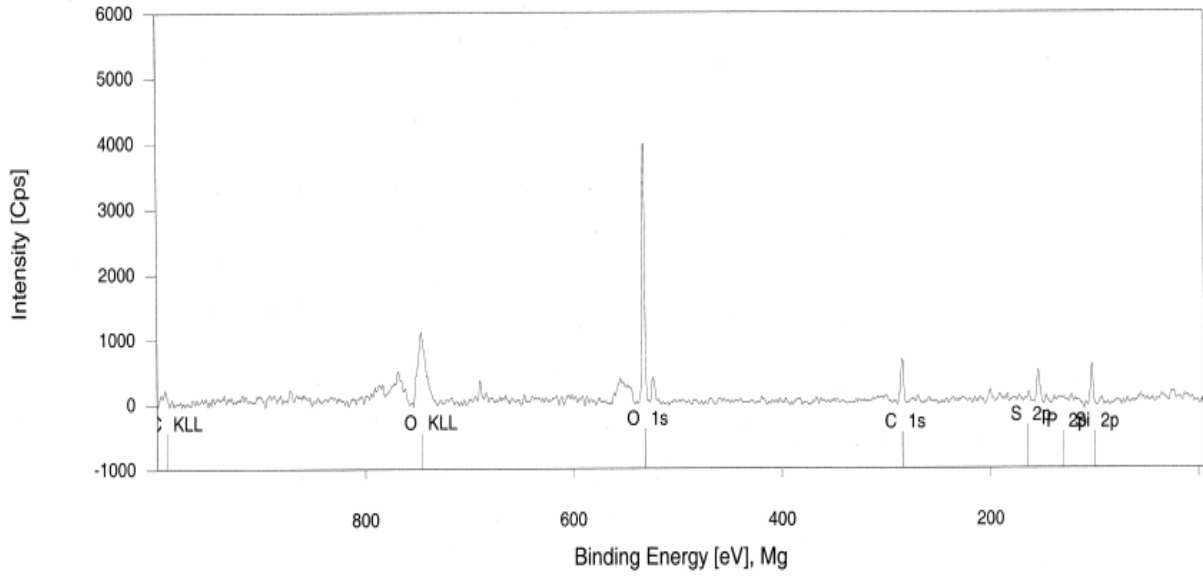
Şekil Ek 5.5 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin ^{29}Si CPMAS spektrumu

P6- ^{31}P NMR Spectrum

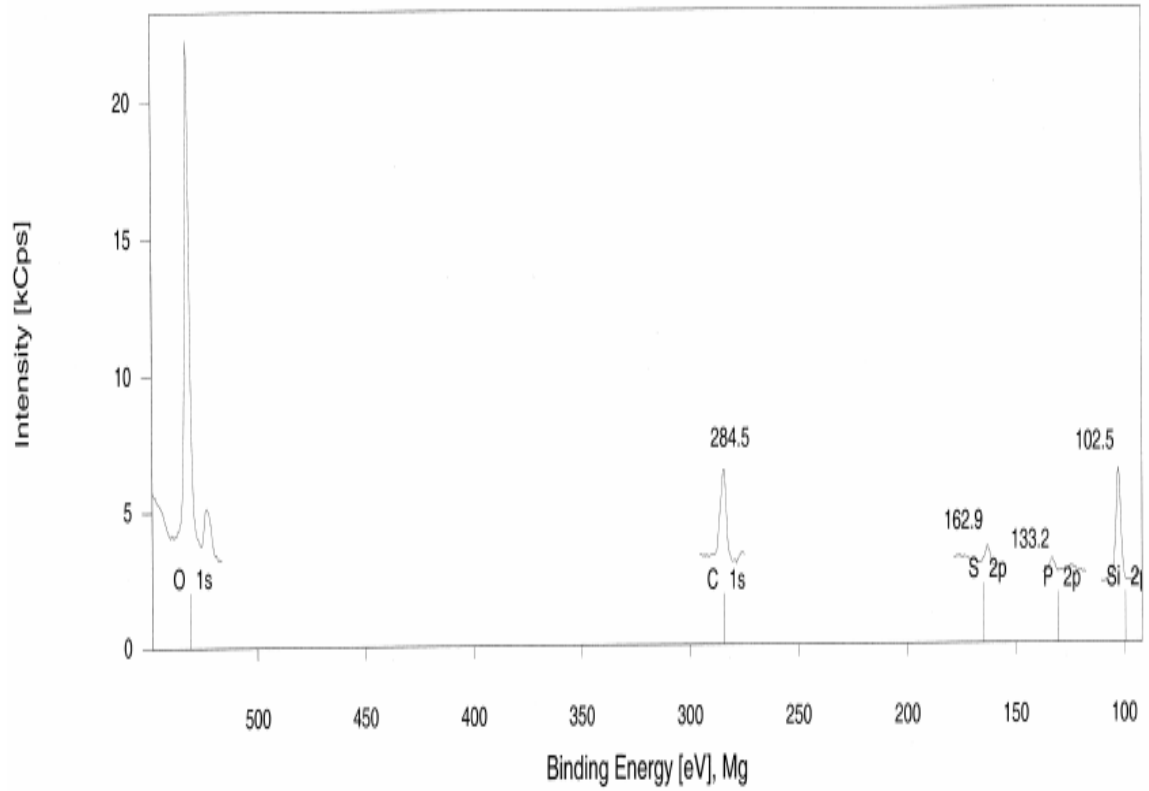
Şekil Ek 5.6 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin ^{31}P CPMAS spektrumu



Şekil Ek 5.7 o,o'-Dietilditiyofosfat bağı silikajelin TGA-DTA spektrumları



#	Method	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Date	File	Tag
a1	XPS	1002.20	2.600	0.40	2.40	1	0.40	48	Mg 197W	25.Apr 2006	784-5-xSK-P6.exp	survey scan P6



#	Method	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Date	File	Tag
a2	XPS	550.90	518.90	0.40	2.40	1	1.00	144	Mg 198W	25.Apr 2006	784-5-xSK-P6.exp	O 1s
a3	XPS	297.90	277.10	0.40	2.40	1	1.00	144	Mg 198W	25.Apr 2006	784-5-xSK-P6.exp	C 1s
a4	XPS	180.90	160.90	0.40	2.40	1	2.00	144	Mg 198W	25.Apr 2006	784-5-xSK-P6.exp	S 2p
a5	XPS	112.90	94.10	0.40	2.40	1	2.00	144	Mg 198W	25.Apr 2006	784-5-xSK-P6.exp	Si 2p
a6	XPS	140.00	120.00	0.40	2.40	1	2.00	144	Mg 197W	25.Apr 2006	784-5-xSK-P6.exp	P 2p

Şekil Ek 5.8 o,o'-Dietilditiyofosfat bağlı silikajelin XPS spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	17.03.1975
Doğum Yeri	Malatya
Lise	1989-1992 Bostancı Hayrullah Kefoğlu Lisesi
Lisans	1992-1996 İstanbul Teknik Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Hazırlık	1996-1997 İstanbul Teknik Üniversitesi İngilizce Hazırlık Bölümü
Yüksek Lisans	1997-1999 İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik programı
Doktora	1999-2002 İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik programı-Yatay geçiş 2002-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya programı
Çalıştığı Kurumlar	1998-2002 İstanbul Teknik Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi 2001 4 ay-Darmstadt Teknik Üniversitesi (Almanya) Malzeme Bilimleri Bölümü Analitik Kimya Dalı Misafir Araştırmacı (Prof.Dr.H.M.Ortner'in danışmanlığı altında) 2002 7 ay-Calgary Üniversitesi (Kanada) Kimya Bölümü Misafir Araştırmacı (Prof.Dr. C.H.Langford'un danışmanlığı altında) 2002- devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi