

**LİGAND KATKILI MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA
KULLANARAK Cu(II) İYONLARININ KOLORİMETRİK
TAYİNİ VE ADSORPSİYONU**

**COLORIMETRIC DETECTION AND ADSORPTION OF
Cu(II) IONS USING LIGAND DOPED MESOPOROUS
SILICA**

AYŞE ERİM

PROF.DR. NURAY ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim- Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2017

AYŞE ERİM'in hazırladığı "Ligand Katkılı Mezogözenekli Silika Kullanarak Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini ve Adsorpsiyonu" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU
Başkan



Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU
Danışman



Prof. Dr. Uğur TAMER
Üye



Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI
Üye



Prof. Dr. Serdar ABACI
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**
(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)
- Tezimin 18/12/2020 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**
(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)
- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**
- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

18 / 12 / 2017



Ayşe ERİM

Canım Ailem'e...

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

13/12/2017



AYŞE ERİM

ÖZET

LİGAND KATKILI MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA ADSORBENT KULLANARAK Cu(II) İYONLARININ KOLORİMETRİK TAYİNİ VE ADSORPSİYONU

Ayşe ERİM

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Aralık 2017, 93 sayfa

Bu çalışmanın amacı, konjüge materyal olarak ligand katkılı mezo gözenekli silikanın su örneklerinden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması ve tayini için etkinliğini değerlendirmektir. Bu çalışmada mezogözenekli monolitik silika tetraetilortosilikat (TEOS) ve iyonik olmayan yüzey aktif madde Brij 56 kullanılarak asidik ortamda sentezlenmiştir. Suda çözünebilen indikatör Pyrokatekol violet N-Setil pridinyum klorür ile bir iyon çifti yapısında (PV-CP) lipofilize edilmiş ve ardından mezo gözenekli silikaya immobilize edilmiştir (Si-PV-CP). Elde edilen malzeme FT-IR, SEM, BET, elementel analiz ve X-ışını mikrotomografi ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan Si-PV-CP partiküller, Cu(II) iyonlarının varlığında sarıdan koyu maviye doğru belirgin bir renk değişikliği göstermiştir.

Cu(II) adsorpsiyon deneylerinde çözelti pH'ı, etkileşim zamanı, Cu(II) iyonlarının başlangıç derişimi, yabancı iyonlar ve tekrar kullanım gibi bazı etkiler incelenmiştir. Deneysel verilerden, pH 6,0'da Si-PV-CP partiküllerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 41.6 mg/g Cu (II) olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesine kısa bir etkileşim süresinde (30 dakika) ulaşılmıştır. Sonuçlar, Cu (II) iyonu yüklenmiş konjüge malzemenin, 0.05 mol/L HCl ve 0.05 mol/L EDTA karışımı kullanılarak etkili bir şekilde

geri kazanıldığını göstermiştir. Yabancı iyonların varlığında Cu(II) adsorpsiyon verimi etkilememiştir.

Bu çalışmanın üçüncü bölümünde Cu(II) iyonlarının görsel tayini için optik test şeridi hazırlanmıştır. Test şeridinin hazırlanmasında, spektrofotometrik reaktif PV-CP sol-jel immobilize edilmiştir ve ardından filtre kağıtları daldırma kaplama yöntemi kullanılarak sol-jel ince film ile kaplanmıştır. Test şeridinin rengi Cu(II) iyonlarının eklenmesiyle gözle ayırt edilebilir şekilde hızla değişmiştir. Test şeridinin seçiciliği UV-GB reflektans spekturumu ile belirlenmiştir. Optimum koşullar altında, Cu(II) iyonları eser seviyede belirlenmiş ve gözlenebilme sınırı 3,2 µg/L olarak hesaplanmıştır. 10-750 µg/L Cu(II) derişim aralığında doğrusal bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Yabancı iyonların varlığı, Cu(II) iyonlarının tayinini etkilememektedir. Ayrıca test şeridi Cu(II) iyonlarının belirlenmesi için sertifikalı referans su numunelerine uygulanmış ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Geliştirilen yöntem deriştirme ve ekstraksiyon gibi bir ön işlem gerektirmemektedir.

Anahtar Kelimeler: Silika partiküller, adsorpsiyon, Cu (II) iyonları, kolorimetrik sensör

ABSTRACT

COLORIMETRIC DETECTION AND ADSORPTION OF Cu(II) IONS USING LIGAND DOPED MESOPOROUS SILICA ADSORBENT

Ayşe ERİM

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

December 2017, 93 pages

The aim of this work is to evaluate the effectiveness of the ligand doped mesoporous silica as conjugate materials for Cu(II) ions detection and removal from water samples. In this work, mesoporous monolithic silica was synthesized in acidic medium by using tetraethylorthosilicate (TEOS) and nonionic surfactant Brij 56. The water-soluble indicator Pyrocatechol Violet was lipophilized with N-cetyl pyridinium chloride in the form of an ion-pair (PC-CP) and subsequently immobilized into mesoporous silica (Si-PV-CP). The resulting material was characterized by FT-IR, SEM, BET, elemental analysis and X-ray microtomography. The prepared Si-PV-CP particles was exhibited an obvious color change from yellowish to dark blue in the presence of Cu(II) ions.

In Cu(II) adsorption experiments, several affecting factors, including the solution pH, contact time, initial Cu(II) ions concentration, foreign ions and reuses were investigated. From the experimental data, the maximum adsorption capacity of Si-PV-CP particles was found to be 41.6 mg/g Cu(II) at pH of 6.0. The adsorption equilibrium was achieved within a short contact time (30 min). The results demonstrated that Cu(II) ion loaded conjugate materials was effectively regenerated using 0.05 M HCl and 0.05 M EDTA solution. The Cu(II) adsorption efficiency was not affected in the presence of foreign ions.

In the third part of this study, an optical test strip was prepared for visual detection of Cu(II) ions. In the preparation of the test strip, the spectrophotometric reagent PV-CP was immobilized in the sol-gel, and then the filter papers were coated with sol-gel thin film using the dip coating method. The test strip color was changed quickly to the addition of Cu(II) ions, which was visualized through naked-eye. The selectivity of the test strip was determined by Uv–Vis reflectance spectra. Under optimum conditions, trace level of Cu(II) ions recognized, and the limit of detection was calculated to be 3,2 µg/L. A linear calibration graph was obtained in the range of 10–750 µg/L of Cu(II). The presence of foreign ions did not interfere detection of Cu(II) ions. Furthermore, the test strip was applied to certified reference water samples for the detection of Cu (II) ions and satisfactory results were obtained. The method developed requires no prior treatment such as concentrating and extraction process.

Keywords: Silica particles, adsorption, Cu (II) ions, colorimetric sensor

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana rehber olan, bilgi, deneyim ve önerileri ile çalışmalarına yön veren ve beni destekleyen, çalışmalarım boyunca anlayışlı, öğretici tutumuyla öğrencisi olduğum için gurur duyduğum tez danışmanım ve çok değerli hocam **Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU**'na verdiği emeklerden dolayı en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarında deneysel çalışmalarım sırasında tecrübe ve teşvik eden tutumuyla her türlü desteği veren, karşılaşılan zorluklarda çözümcü yaklaşımı ile her zaman yardımcı olan çok değerli **Arş. Gör. Melek GÜÇOĞLU**'na teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarım esnasında destekleriyle yardımları dokunan değerli yüksek lisans öğrencileri arkadaşlarım Selin UYAR'a, Selda DEMİR'e, Yasin AKYOL'a, çok teşekkür ederim.

SEM Ölçümleri için Dr. Bayram POYRAZ'a ve Çevre Y. Mühendisi Esra YILMAZ'a teşekkür ederim.

X-ışını mikrotomografi ölçümleri için Yrd. Doç. Dr. H. Evren Çubukçu'ya teşekkür ederim.

Bu süreçte beni manevi desteği ile cesaretlendiren ve her zaman yanımda olan çok sevgili ve değerli **eşime**, varlıklarıyla bana ilham veren **çok kıymetli ve değerli çocuklarıma** ve **sevgili aileme** tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜRLER	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER	4
2.1. Metallerin Endüstriyel Uygulamaları ve Sağlığa Zararları.....	4
2.2. Bakırın Canlılardaki Rolü.....	5
2.3. Eser Element Analizi	6
2.4. Adsorbentler	8
2.5. Gözenekli Silika Adsorbentler ve Elde Edilme Yöntemleri.....	9
2.6. Mezo Gözenekli Malzemelerin Hazırlanması	9
2.7. Sol-jel Tekniği.....	11
2.8. Gözenekli Silika Partiküllerin Sınıflandırılması	15
2.9. İnce Silika Filmlerin Eldesi.....	17
2.10. Literatürde Yer Alan Optik Sensör Çalışmaları.....	18
2.11. İş yeri Ortamında Çalışanlardan Kişisel Örnekleme Dayalı Hava Numunesi Alma Yöntemi.....	21
2.12. Metal İyonlarının Tayin Yöntemi.....	23
2.12.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	23
2.12.1.1. Işık Kaynakları.....	25
2.12.1.2. Atomlaştırıcılar.....	27

2.12.1.3. Dalgaboyu Seçici/Monokromatörler.....	28
2.12.1.4. Dedektörler.....	28
2.12.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	28
2.13. Yüzey Karakterizasyon Teknikleri	30
2.13.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	30
2.14. Dağınık Yansıma Spektroskopisi (DRS).....	30
2.15. Bilgisayarlı Mikrotomografi Cihazı (CT)	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
3.1. Reaktifler	34
3.2. Kullanılan Cihazlar	35
3.3. Deneyin Yapılışı	36
3.3.1. Silika Partiküllerin Sentezi	36
3.3.2. PV-CP İyon Çiftinin Sentezi.....	37
3.3.3. Silika Partiküllere PV-CP Katkılanması	37
3.3.4. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik (Görsel) Tayini İçin Sensör Olarak Kullanılacak Test Kağıtlarının Hazırlanması	37
3.3.5. PV-CP Katkılı Silika Partiküllere Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	38
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	40
4.1. Silika Partiküllerin ve PV-CP Katkılı Silika Partiküllerin Karakterizasyonu.....	40
4.2. PV-CP Katkılı Silika Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonu	46
4.2.1. Silika Partiküllere PV-CP Katkılanması	46
4.2.2. PV-CP Katkılı Silika Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	46
4.2.3. PV-CP Katkılı Silika Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonunda Zamanın Etkisi ..	47
4.2.4. PV-CP Katkılı Silika Partiküllerin ve Silika Partiküllerin Adsorpsiyonuna Cu(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi	48
4.2.5. PV-CP Katkılı Silika Partiküllerin Tekrar Kullanılabilirliği	49
4.2.6. Cu(II) Adsorpsiyonuna Yabancı İyon Etkisi	50

4.2.7. PV-CP Katkılı Silika Partiküller ile Cu(II) Adsorpsiyonu Uygulamaları	52
4.2.7.1. Çeşme Suyundan Cu(II) İyonlarının Uzaklaştırılması	52
4.2.8. PV-CP Katkılı Silika Partiküllerin Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması.....	53
4.3. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik ve Görsel Tayini	54
4.3.1. Sulu Çözeltide Cu-PV-CP Kompleks Oluşum Koşullarının Belirlenmesi	54
4.3.2. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini	55
4.3.3. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayinine Cu(II) Derişiminin Etkisi	55
4.3.4. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayinine Yabancı İyonların Etkisi	58
4.3.5. Test Kağıtlar ile Cu(II) Tayini İçin Uygulamalar	60
4.3.5.1. Sertifikalı Referans Maddelerde Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini	60
4.3.5.2. Çeşme suyu ile Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini	61
4.3.5.3. Hava Numunelerinde Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini	62
4.3.6. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri ...	63
4.3.7. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayinin Literatürle Karşılaştırılması	64
5. SONUÇ	66
KAYNAKLAR.....	68
EKLER	74
ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yüzey aktif madde ile şekillendirilmiş silika malzemelerinin sentezine ait şematik gösterim	11
Şekil 2.2. Xero-jel ve aero-jel eldesinde sol-jel yönteminin şematik gösterimi	14
Şekil 2.3. Partikül morfolojilerinin SEM görüntüleri, (a) HOM-2 (altıgen P6mm) (b) HOM-1 (kübik 1m3m), (c) HOM-5 (kübik 1a3d), (d) HOM-6 (tabakalı L [∞]), (e) HOM-4 (kübik 1a3d katı faz), (f) HOM-3 (3-D altıgen P63 / mmc) ve (g) HOM-7 (kübik Pn3m)	17
Şekil 2.4. Mezo Yapılı Silika Filmlerin Oluşumunun Şematik Gösterimi (a) Sol-jel Tekniği ve (b) Hidrotermal Tekniği ile	18
Şekil 2.5. (a) Kişisel Ölçme Esaslı Hava Numunesi Alma Düzeneği, (b) Ağır Metal Mist, Toz ve Dumanı İçin Selüloz Ester Membran (MCE) Filtre ve Filtre Kaseti ...	21
Şekil 2.6. (a) Tozların Aerodinamik Çaplarına Göre Dağılımını Gösteren Grafik, (b) Tozların Aerodinamik Çaplarına Göre Vücuttaki Dağılımı	22
Şekil 2.7. (a) Tek ışın yollu AAS cihazları (b) Çift ışın yollu AAS cihazları	24
Şekil 2.8. Temel ve Uyarılmış Düzeyler Arası Geçiş.....	24
Şekil 2.9. Oyuk Katot Lambasının Yapısı	26
Şekil 2.10. Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı.....	26
Şekil 2.11. Bir alevin bölgeleri.....	27
Şekil 2.12. Elektromanyetik Spektrum Dağılımı (Gama Işınları, Işınları, Ultraviyole Işınları(UV), Görünür Bölge (Vis), Kızıl Ötesi Bölge (IR), Mikrodalga Bölgesi, GPS, FM, TV, Shortwave, Radyo Bant Bölgesi (AM))	31
Şekil 2.13. Reflektans spektrometresinin temel bileşenleri	32
Şekil 2.14. X-ışını Mikrotomografi Cihazı (CT).....	32
Şekil 3.1. Çözelti pH'ına bağlı olarak PV'nin iyonlaşma dengeleri	35
Şekil 3.2. Pyrockatekol Violet (PV) (1), N-Setil Pridinyum klorür (CP) (2), PV-CP iyon çifti (3)	35
Şekil 4.1. Silika partikülün FT-IR spektrumları; a) Silika partikül, b) Kalsine edilmiş silika partikül, c) PV-CP katkılı silika partikül, d) PV-CP İyon Çifti, e) PV	41
Şekil 4.2. Silika partiküllere ait SEM görüntüleri; (a) Silika partiküller (b) PV-CP katkılı silika partiküller.....	42
Şekil 4.3. a) Silika partiküllere b) PV-CP katkılı silika partiküllere ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	44

Şekil 4.4. Silika partiküllere ait Bilgisayarlı X-Işınları Mikrotomografi Cihazı görüntüleri; a) Silika partiküller b) PV-CP katkılı silika partiküller (c) Cu(II) çözeltisiyle etkileşmiş PV-CP katkılı silika partiküller.....	45
Şekil 4.5. PV-CP katkılama sayısının PV-CP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine etkisi (Deney Koşulları: Cu(II) Derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi 20 mL, pH:6 karıştırma hızı 400 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 30 dk).....	46
Şekil 4.6. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney Koşulları: Cu(II) derişimi: 2 mg/L, çözelti hacmi 20 mL, karıştırma hızı 400 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 30 dk)	47
Şekil 4.7. PV-CP katkılı silika partiküller ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney Koşulları: Cu(II) Derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi 20 mL, pH:6 karıştırma hızı 400 devir/dk).....	48
Şekil 4.8. PV-CP katkılı silika partiküllerin ve boş silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Cu(II) derişiminin etkisi (Deney Koşulları: pH:6, örnek hacmi: 20 mLkarıştırma hızı: 400 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 30 dk)	49
Şekil 4.9. Cu(II)-PV-CP kompleksine ait UV/Vis absorpsiyon spektrumlar	54
Şekil 4.10. Cu(II)-PV-CP kompleksine ait çözeltilerin renk değişikliği (sırasıyla PV-CP ve 0,1, 0,5, 1, 2, 4, 10 ve 20 mg/L Cu(II) (Deney Koşulları; çözelti hacmi: 5 mL Cu(II) ve 50 µL, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L PV-CP, pH=6)	55
Şekil 4.11. Test kağıtlar ile Cu(II) derişimine bağlı olarak elde edilen renk değişimi.....	55
Şekil 4.12. Farklı derişimlerdeki Cu(II) çözeltileri ile etkileştirilmiş test kağıtlarına ait absorbans spektrumları	56
Şekil 4.13. Farklı derişimlerdeki Cu(II) çözeltileri ile etkileştirilmiş test kağıtlarına ait reflektans spektrumları	56
Şekil 4.14. Kolorimetrik Cu(II) tayinine derişimin etkisi	57
Şekil 4.15. Kolorimetrik Cu(II) tayini için doğrusal çalışma aralığı.....	57
Şekil 4.16. Cu(II) ve yabancı iyonların varlığında test kağıtları ile alınan reflektans spektrumları.....	58
Şekil 4.17. Kolorimetrik Cu(II) tayinine yabancı iyonların etkisi.....	59
Şekil 4.18. Yabancı iyonların etkisinde PV-CP katkılı silika partikül renklerinin oluşturduğu absorbans değerlerinin grafiği (2 mg/L Cu ²⁺ Katyonlar listesi (1-10); 1-50 mg/L Zn ²⁺ , 2-100 mg/L Cd ²⁺ , 3-20 mg/L Ni ²⁺ , 4-200 mg/L Co ²⁺ ,5-50 mg/L Pb ²⁺ , 6-100 mg/L Hg ²⁺ , 7-200 mg/L Mg ²⁺ , 8-800 mg/L Na ⁺ , 9-400 mg/L Ca ²⁺ , 10-400 mg/L NH ₄ ⁺ ,	

Anyonlar listesi (1-5); 1- 400 mg/L SO_4^{2-} , 2- 500 mg/L CH_3COO^- , 3- 500 mg/L CO_3^{2-} , 4- 500 mg/L PO_4^{3-} , 5- 400 mg/L NO_3^-	60
Şekil 4.19. Sertifikalı standart referans madde TMDA 70 (göl suyu), SPS-WW2 (atık su) ve standart Cu(II) çözeltileri ile etkileştirilmiş test kağıtlarının reflektans spektrumları ve (a, b, c, d) gözlenen renklerin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.20. Çeşme suyu ile hazırlanan 1 ve 4 mg/L Cu(II) çözeltilerinin ve standart 1 ve 5 mg/L Cu(II) çözeltilerinin, test kağıtları ile etkileşimi sonucunda alınan reflektans spektrumları ve (a, b, c, d) gözlenen renklerin karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.21. Hava numunesinin test kağıdı ile etkileşimi sonrası gözlenen renklerin karşılaştırılması	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yüzey aktif maddelerin türleri.....	11
Çizelge 2.2. Mezo gözenekli silika monolitlerin (HOM-n) sentez koşulları	16
Çizelge 2.3. Bakır ve Bakırlı Bileşiklerine Ait Uluslararası Sınır Değerler	23
Çizelge 3.1. Alevli AAS cihazında analiz esnasında kullanılan parametreler.....	36
Çizelge 4.1. Kalsine edilmiş silika partiküllerin ve PV-CP katkılı silika partiküllerin yapısal özellikleri	45
Çizelge 4.2. PV-CP katkılı silika partiküllerden Cu(II) iyonlarının desorpsiyonu (Cu(II); 5 mg/L)	50
Çizelge 4.3. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların etkisi (Cu(II); 5 mg/L)	51
Çizelge 4.4. 5 mg/L Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Tolerans Sınır Değerleri	52
Çizelge 4.5. Çeşme suyundan Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması.....	53
Çizelge 4.6. Literatürde yer alan bazı adsorbentlerin Cu(II) adsorpsiyon kapasitesine ait performans karşılaştırması	53
Çizelge 4.7. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri	64
Çizelge 4.8. Geliştirilen kolorimetrik yönteme ait analitik parametrelerinin literatürde yer alan diğer sensörlerle karşılaştırılması	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

µS	Mikrosiemens
rpm	Dakikada devir sayısı (Revolution per minute)
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
DRS	Dağınık Yansıma Spektroskopisi
USEPA	A.B.D. Çevre Koruma Ajansı (Enviromental Protection Agency)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü(World Health Organization)
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
PV	Pyrokatekol Violet
CPC	N-Setil piridinyum klorür
TMOS	Tetrametilortosilikat
TEOS	Tetraetilortosilikat
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
FSM-16	Folded sheet mesoporous material
MCM	Mobil Cristal Materials
SBA	Santa Barbara Amorphous
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica
LLE	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
SPE	Katı faz ekstraksiyonu
REL	Tavsiye edilen maruziyet değeri
PEL	İzin verilebilir maruziyet değeri
TWA	8 saatlik belirlenen referans süre için ölçülen veya hesaplanan zaman ağırlıklı ortalama.

1.GİRİŞ

Günümüz dünyasında sanayi, madencilik ve tarımsal uygulamalar sonucu ağır metallerin (bakır, civa, kurşun, nikel, kadmiyum), kimyasal gübre ve pestisit atıklarının, siyanürlü bileşiklerin su ve toprak ortamına taşınması ile ortaya çıkan çevre kirliliği, küresel bir problemdir. Kirleticiler unsurların fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak kirlenmiş su ve toprak ortamından uzaklaştırılması için farklı kimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

Ağır metallerin toprakta aşırı birikmesinin olumsuz sonuçları arasında toprak verimliliği ve eko sistem fonksiyonları üzerindeki etkileri ve besin zinciri yoluyla havyan ve insan sağlığı üzerindeki etkileri de sayılabilir. [1]

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'nın (EPA) belirlediği 129 birincil çevre kirleticileri arasında bulunan ağır metaller, en riskli gruptan birini oluşturmaktadır. Toprağa bulaşan ve toprakta biriken ağır metaller, mikroorganizmaların gelişmesine, toprak verimliliğinin düşmesine, biyolojik türlerin azalmasıyla mahsullerdeki verim kayıplarına ve besin zinciri yoluyla zehirlenmelere kadar çevre ve insan sağlığını etkileyen sorunların oluşmasına neden olduğunu rapor etmiştir. [2]

Çevreyi ve insan sağlığını tehdit eden kirleticilerin ortamdaki uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Sularda bulunan ağır metal iyonlarının ortamdaki uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmalarda pek çok farklı adsorbent üretimi üzerinde çalışılmaktadır. Silika bazlı mezo gözenekli malzemeler yüksek yüzey alanı ve dar gözenek boyut dağılımı nedeniyle pek çok bilimsel ve endüstriyel uygulamalarda öne çıkmaktadır. IUPAC'ın tanımına göre mezo gözenekli partiküller gözenek çapı 2-50 nm arasındaki malzemelerdir. Mezo gözenekli malzemelerin sentezi silika kaynağı, yüzey aktif madde, çözücü ve mineralleştirici madde olmak üzere dört ana bileşen ile gerçekleşmektedir. Silika kaynağı olarak; sodyum silikat, sodyum meta silikat(disodyum silikat), silikajel ve tetra etil orto silikat (TEOS) yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tez çalışması kapsamında mezo gözenekli silika partiküller üretilmiş ve bakır iyonlarının seçimli olarak adsorpsiyonu için Pyrokatekol Violet (PV) ile modifiye edilmiştir. PV suda çözünebilir bir madde olduğundan gözenekli silika partiküllere katkılama işlemi sonucunda sulu çözelti ortamına geri salındığı gözlemlenmiştir.

PV'nin suda çözünmesini önlemek amacıyla N-Setil piridinyum klorür(CP) kullanılarak Pyrokatekol Violet N-Setil piridinyum klorür iyon çifti (PV-CP) sentezlenmiş ve elde edilen PV-CP iyon çifti kullanılarak silika partiküllere katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen PV-CP katkılı silika partiküllerle sulu ortamdan Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması çalışmaları gerçekleştirilmiş ve uzaklaştırma verimini etkileyen pH, etkileşim zamanı, Cu(II) iyonlarının başlangıç derişimi gibi değişkenler incelenmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözültide geriye kalan Cu(II) derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile (FAAS) tayin edilmiştir.

Sentezlenen silika partiküllerin ve PV-CP katkılı silika partiküllerin karakterizasyonu için SEM, Bilgisayarlı Mikrotomografi Cihazı (CT),EDX, BET, FT-IR ve Elementel Analiz kullanılmıştır.

Deneysel veriler, maksimum Cu(II) adsorpsiyonunun pH 6-7 arasında olduğunu göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi yapılan derişim taraması sonucu belirlenmiş ve 41,6 mg Cu(II) / g partikül olduğu bulunmuştur. Cu(II) iyonlarının desorpsiyonu işlemi için, 0,05 mol/L HCl + 0,05 mol/L EDTA karışımı kullanıldığı durumda en yüksek desorpsiyona ulaşılmıştır.

Bu adsorbent (PV-CP katkılı silika partiküller), Cu(II) iyonlarının derişimine bağlı olarak sarıdan maviye doğru belirgin bir renk değişimi göstermektedir. Renk değişimine bağlı olarak bakır miktarının gözle ayırt edilebilir şekilde tayini amacıyla optik sensör olarak kullanılacak test kağıdının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bunun için beyaz bant süzgeç kağıdının yüzeyi PV-CP katkılı sol-jel ince film ile kaplanmıştır. Cu(II) iyonları hazırlanmış test kağıtları etkileştiğinde oluşan renkli test kağıtlarının UV-Vis reflektans spektrumları 700 nm'de alınmıştır ve derişim arttıkça %R sinyallerinin azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Hazırlanan test kağıtlarının uygulanabilirliğini görmek için SPS-WW2 (atık su) ve TMDA 70 (göl suyu) gibi sertifikalı referans maddeler ile deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçların sertifika değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Sahadan alınmış hava numunesinde Cu(II) tayini yapılmış ve çıkan derişime ait renk tonu ile örnek sıvısına daldırılan test kağıtlarının renk tonu karşılaştırılması yapılmış ve renklerin uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Reflektans ölçümlerine dayanarak kolorimetrik yöntemle ait analitik performans özellikleri belirlenmiş olup,

doğrusal çalışma aralığı 2-50 mg/L olup, gözlenebilme sınırı (LOD) 3,2 µg/L, tayin sınırı (LOQ) 10,6 µg/L, 50 µg/L Cu(II) için %RSD değeri 4,3 olarak hesaplanmıştır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Metallerin Endüstriyel Uygulamaları ve Sağlığa Zararları

Bakır doğal olarak kaya, toprak, su, tortu ve düşük seviyelerde havadapartiküler halde bulunur. Yer kabuğundaki ortalama derişimi 50 gram bakır/1000000 kg toprak olarak ifade edilmektedir.

Metalik bakır kolayca kalıplanabilir veya şekillendirilebilir özelliğe sahiptir. Ayrıca pirinç ve bronz gibi alaşımlarda bulunur. Pek çok bileşikte bakır mevcuttur ve en çok kullanılan bakır bileşigi bakır sülfattır. Pek çok bakır bileşigi, mavi-yeşil renkleri ile tanınabilir. Bakır bileşikleri tarımda küf gibi bitki hastalıklarını tedavi etmede ve ahşap, deri ve tekstil ürünlerinde koruyucu madde şeklinde farklı amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bakır madencilik faaliyetleri veya metal işleme fabrikaların atıklarından çevreye yayılmaktadır. Bakır ayrıca atıkların bulunduğu birikintilerden, evsel atık sulardan, fosil yakıtların veya atıkların yakılması işlemlerinden, fosfat gübresi üretimi veya doğal kaynaklar yoluyla toprak ve su ortamına yayılmaktadırlar. Bakır en fazla madenler, endüstriyel tesisler, depolama alanları ve atık imha alanlarının yakınında bulunur. Suya karışan bakır veya bakır bileşikleri çözünerek ya da suda asılı parçacıklara bağlanarak yüzey sularına hatta yeraltı sularına taşınabilir. Bakır, cevher ayırma ve işleme tesislerinden çıkan parçacıklarla havaya taşınır, yağmur ya da kar ile yeryüzüne tekrar geri taşınır. Bakırın kapalı alanda salınımı ise yanma işlemlerinden kaynaklanmaktadır.

Elementel bakır çevreye zarar vermez. Bakır bitkilerde ve hayvanlarda, midye ve istiridyede yüksek derişimlerde bulunabilir. Bakır ayrıca içtiğimiz su da dahil olmak üzere yediğimiz ve içtiğimiz birçok yiyecek ve içeceklerde bulunur. Bakır içeren suların içilmesi ve bakır içeren tozun teneffüs edilmesiyle vücuda girmektedir.

Musluk suyu içinde bakır iyonlarının ortalama derişimi 20 ile 75 µg/L arasında değişir. Göllerde ve nehirlerde bakır derişimi 0.5-1000 µg/L arasında değişir ve ortalama derişimi 10 µg/L 'dir. Yeraltı sularında genelde 5 µg/L civarındadır fakat izleme verileri bazı yer altı sularında içme suyu için belirlenen standartın üzerindeki değerlere (2783 µg/L) kadar çıktığını göstermektedir [3].

Metalik bakırın toz ve gazlarının teneffüs edilmesi, burun mukoza membranında tıkanıklığa, ülserleşmeye ve nazal septumperforasyonuna ve farenjite neden olur [4].

Metallik bakırın ısıtılmasından oluşan buharlar metal dumanı ateşi, mide bulantısı, mide ağrısı ve ishale neden olabilir [5].

Bakır içeren tozun teneffüsünden oluşan akut zehirlenmede ağır metal zehirlenmesine benzer belirtiler ortaya çıkmaktadır. Metalik bakır ve oksit tozuna maruz kalmış yaklaşık 1910 çalışmada yapılan araştırma sonucunda akut mide-bağırsak rahatsızlık belirtileri, göğüste ağrı, ağızda metalik tat, bulantı ve kusma yanı sıra bazı solunum rahatsızlığı ve nefes darlığı gözlenmiştir. İnsanlarda endüstriyel ya da endüstriyel olmayan kronik bakır zehirlenmesi olup olmadığı tartışmalıdır. Önceden bakırdan kaynaklanan birçok hastalığın bugünlerde muhtemelen diğer metaller, özellikle kurşun ile karışımından kaynaklandığına inanılmaktadır. Ancak bazı uzmanlara göre bakır ile uğraşan işçilerin kronik bakır zehirlenmesi sonucunda vücut derilerinin yeşil renklenmesi bakırın sağlığına zarar verdiğinin kanıtı olarak gösterilmektedir [6].

2.2. Bakırın Canlılardaki Rolü

Dengeli beslenme; sağlığı korumak, geliştirmek ve yaşam kalitesini artırmak için vücudun gereksinimi olan besin öğelerini yeterli miktarlarda ve uygun zamanlarda alınması olarak tanımlanır. Bazı elementlere vücuttaki rolleri gereği ihtiyaç duyulur ve beslenme sırasında bu ihtiyaçlar göz önüne alınarak diyet uygulanmalıdır.

Dışarıdan alınan bakır mide ve bağırsakta emilir. İnsanlarda bakır emilimi %12-60 arasında değişmektedir. Absorbe olan bakır, kanda taşıyıcı proteinlere bağlanarak karaciğerde depolanır ve çok az miktarda bakır hepatik alımdan kaçır ve idrarla atılır [7].

Vücutta önemli fonksiyonlara sahip olan bakırın eksikliğinde organizmada bazı değişiklikler olur. Bu değişiklikler DNA, doku ve hücrelerdeki protein mekanizmasında hasarlara neden olabilir. Bu hasarlar büyümede duraksama, ortopedik bozukluklar, zayıflama, deride pigment bozuklukları, aşırı oksidatif stres ve doku hasarları şeklinde sonuçlanabilir. Bakır, canlı organizma için gerekli olmakla birlikte fazla alındığında toksik etki yapar. Bakır toksitesinin en belirgin örneği Wilson hastalığıdır, Alzhemir hastalığına etkisi ise araştırılmaktadır [8].

Günlük gıdalarla birlikte 10 mg/L'den daha yüksek miktarlarda sürekli alınan bakırın bütün gelişmiş canlılar için kronik toksisite yaratabileceği belirlenmiştir. Birleşmiş Milletlerin Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) / Dünya Sağlık Örgütü (WHO) komitesinin önerisine göre günlük tolere edilebilir bakır alımı kişi başına 3 mg/kg olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi (TGK) tarafından içeceklerde maksimum bakır miktarı 2 mg/L olarak belirlenmiştir [7].

2.3. Eser Element Analizi

Eser elementlerin tayini elektroanalitik, kromatografik ve yaygın olarak da spektroskopik yöntemlerle yapılmaktadır.

Eser elementler, temel bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Matris olarak adlandırılan örnekler mineraller, madenler, metaller, bileşikler, sulu çözeltiler ve organik maddelerdir.

Eser elementlerin tayini ve analizinde atomik absorpsiyon spektrometresi en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Fakat bu analizlerde, çeşitli örneklerdeki eser elementlerin tayin edilemeyecek kadar düşük derişimlerde bulunması veya matrisinden kaynaklanan bozucu etkiler nedeniyle bazı sorunlarla karşılaşmaktadır. Gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için analit derişimi gözlenebilme sınırının (sinyal/gürültü oranının) üzerinde olmalıdır. Eser metal iyonlarının analizinde analiti uygun ortama alarak veya küçük miktarlarda toplayarak deriştirmek amacıyla bazı yöntemler geliştirilmiştir [9]. Eser elementler ayırma ve önderiştirme yöntemleri ile buldukları matrislerden kurtulur ve derişimleri tayin sınırının üzerine çıkarılır. Çözücünün buharlaştırılması, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon-değişirme, elektro analitik yöntemler, birlikte çöktürme, katı-faz ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi yöntemler yaygın olarak kullanılan önderiştirme yöntemleridir.

Katı-faz ekstraksiyonu, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre hızlı ve basit olması, numune kaybı olmadan çok küçük boyutta numuneye uygulanması, yüksek önderiştirme faktörü elde edilebilmesi, daha az zaman alması ve düşük maliyetli olması gibi avantajlara sahiptir. Bu yöntemde, katı faz, farklı boyut ve gözenek yapısında olup hedef analite karşı seçici fonksiyonel gruplar içerir.

Birlikte çöktürme, sulu çözeltide bulunan eser metal iyonlarının önderiştirilmesinde kullanılan basit, hızlı ve etkili yöntemlerden biridir. Bu yöntemde inorganik

toplayıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CuS , BaSO_4 ve FePO_4) ve organik toplayıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligandlar) olmak üzere iki reaktif türü kullanılmaktadır. Metaller ile şelat oluşturan reaktifler, eser elementleri içeren numuneye doğrudan ilave edilebilir. Oluşan metal kompleksi uygun bir katı yüzeye adsorplanabilir. Bir diğer alternatif ise fonksiyonel grup olarak şelat oluşturan grubun adsorbente katkılanmasıdır. Bu amaçla üç farklı yöntem kullanılabilir;

-Şelat oluşturacak reaktifin adsorbente fiziksel olarak tutuklanması (impregnasyon).

-Şelat oluşturacak reaktifin adsorbente kimyasal olarak bağlanması (immobilizasyon).

-Şelat yapıcı fonksiyonel gruplarını içeren yeni bir adsorbentin sentezlenmesi (yeni adsorbent sentezi).

Pratikte, kullanımı en basit olanı birinci yöntemdir (impregnasyon). Fakat bu yöntemin en büyük dezavantajı, örnek ile muamelesi ve elüsyon süresince şelat yapıcının adsorbentten zamanla ayrılması ve bunun sonucunda adsorbentin kullanım ömrünün azalmasıdır **[10]**.

Son yıllarda katı faz ekstraksiyonuna alternatif olarak *kolorimetrik katı faz ekstraksiyonu* yöntemi geliştirilmektedir. Bu yöntem daha çok ölçüm kitlerinde kullanılmaktadır. Bir katı fazın analitle etkileşiminden sonra adsorbent yüzeyindenki renk değişimi absorpsiyon, floresans veya difüze yansıma spektrumları (DRS) alınarak analit derişimi tayin edilebilir.

Kolorimetrik katı faz ekstraksiyonunda aşağıdaki verilen yöntemler kullanılmaktadır;

Kompleks oluşumu ve ekstraksiyon; Kompleksleştirici ve analit çözelti ortamında etkileştirilerek analitin renkli bir kompleksi oluşturulur ve daha sonra bu kompleks katı faza adsorplanır.

Ekstraksiyon ve kompleks oluşumu; Analitin ekstraksiyonu katı faz membran üzerinde yapılır ve daha sonra çözelti ortamında kompleksleştirici reaktif ile etkileştirilir.

İmmobilizasyon ve ekstraksiyon; Kompleksleştirici reaktifin, katı faza-fiziksel veya kimyasal yolla katılanması sağlanır ve analitin bu fazla etkileşimi sonucu renk değişimi gözlenir.

Bu yöntemlerde katı faza analitin adsorpsiyonu sonucu renk değişimine bağlı olarak difüze yansıma spektrometresi (DRS) ve Kubelka-Munk eşitliği kullanılarak nicel analiz gerçekleştirilir [11].

2.4. Adsorbentler

Sıvı fazda çözünmüş halde bulunan maddelerin bir katı yüzeyine tutunmasını esas alan yöntemde adsorbentler önemli rol oynamaktadırlar. Adsorbentlerin çevre için zararsız olması, ucuz ve kolay elde edilebilir olması, etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurması, suda çözünmemesi, tekrar kullanılabilir olması, birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olması ve bilimsel olarak kullanımı kabul edilmiş olması gibi özellikleri taşıması gerekir.

Adsorbentler doğal ve yapay olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadırlar.

Doğal adsorbentler doğada bulunan kolay elde edilir, maliyeti düşük kitosan, zeolit, kil ve selüloz gibi maddelerdir. Biyolojik kökenli adsorbentlerden kitosanın hammaddesi olan kitin, yaygın olarak bulunan selülozdan sonra ikinci doğal polimerdir. Zeolitler volkanik tüfle tuzlu su arasında kimyasal reaksiyon sonucu oluşur. Bu maddeler kristal yapıya sahip alümino silikat minerallerdir. Zeolitte kanallar oluşturan geniş boşluklar kafes şeklindeki görünümü andırır ve bu kanallar geniş iç-dış yüzey alanı oluşturarak iyonların ve moleküllerin zeolit yapısından kolayca geçebilmelerini sağlar. İçindeki bu gözenekler bulunduğu hacmin yarısını oluşturur. Bu özelliğe sahip olması nedeni ile “moleküler elek” olarak tanımlanırlar. Gözenekli yapıya sahip olmasıyla metalleri kolayca tutma özelliği gösterir.

Yapay adsorbentlere örnek olarak endüstriyel kurutma işlemlerinde kullanılan alümina ve silikatlar gibi inorganik maddeler, reçineler, polimerik malzemeler ve fonksiyonel grup bağlanmış gözenekli silika bazlı malzemeler örnek verilebilir.

Fiziksel adsorpsiyon katı adsorbentin molekülleri ile adsorbe edilen madde arasındaki molekül içi çekim kuvvetleri sonucu oluşur (Van der Waals etkileşimi). Bu doğal olarak tersinir bir tepkimedir. Tersinir olma özelliği endüstriyel adsorpsiyon işlemlerinde, adsorbentin tekrar kullanılması, adsorbe edilen

maddenin geri kazanılması veya karışımların fraksiyonlanması açısından önemlidir.

Kimyasal adsorpsiyon katı adsorbent ile adsorbe edilen madde arasındaki kimyasal etkileşimin bir sonucudur. Adsorbent ve adsorbe edilen madde molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya ortak kullanımı ile fiziksel adsorpsiyonda kurulan bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşur. Genelde kimyasal koşullarda bir değişiklik olmadığı sürece bu reaksiyon tersinmezdir. Düşük sıcaklık şartlarında fiziksel adsorpsiyon gösteren maddeler ancak yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon sergilerler [12]. Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır.

2.5. Gözenekli Silika Adsorbentler ve Elde Edilme Yöntemleri

IUPAC'a göre gözenekli malzemeler gözenek boyutuna bağlı olarak üçe ayrılır. Malzemelerin gözenek çapları 50 nm'den büyük ise makro gözenekli, 2 ile 50 nm arasında ise mezo gözenekli ve 2 nm'den küçük ise mikro gözenekli, olarak sınıflandırılmaktadır.

Silika, yüksek bazik ortam hariç oldukça geniş bir pH aralığındaki kararlılığı, inert olması ve UV-görünür spektrumdaki geçirgenliği nedeniyle birçok sensör uygulaması için çekici bir malzemedir. Son yıllarda mezo gözenekli silika malzemeler sensör sistemlerinde kullanılmak üzere geniş çapta araştırılmaktadır. Mezo gözenekli silika malzemelerin düzenli gözeneklere ve düzgün gözenek çaplarına sahip olanları, yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve gözenek boyutunun 2 nm'den büyük olması gibi özelliklerinden dolayı sensörler olarak kullanılmasında etkili olmaktadır. Gözenek ağ yapısı enzimlerin immobilizasyonunda etkili rol oynamaktadır.

Silan aşılmasıyla veya silika öncüllerinin kokondensasyonu ile işlevselleştirilmiş materyaller, mezo gözenekli maddelere çeşitli floresan problemler ile birlikte spesifik analitlerin seçici olarak tespit edilmesine yardımcı olan yüzey özellikleri sağlamak için kullanılır. [13].

2.6. Mezo-Gözenekli Malzemelerin Hazırlanması

Hibrid inorganik-organik mezo-gözenekli silika malzemelerin tasarlanması için birçok yol mevcuttur [14]. Yüzey aktif maddeler kullanarak mezo gözenekli

materyallerin hazırlanma yöntemleri temel olarak silika bazlı materyallere dayanmaktadır. Yüzey aktif maddeler, bir alüminosilikat veya silikat matriksi üretmek üzere, inorganik başlangıç maddeleriyle birlikte kullanılırlar. Yüzey aktif maddelerin amacı suda çözünebilen (hidrofilik) ve suda çözünmeyen (hidrofobik=lipofilik) ancak organik çözücülerde çözünen grupları bir arada bulundurmaktır. Çözücü ortamında bir ucunda bulunan hidrofilik parçası ile suya yaklaşır ve diğer ucundaki hidrofobik parçası ile organik maddeye yaklaşarak bu iki madde arasındaki yüzey gerilimini azaltır. Düzenli mezo-gözenek yapısına sahip materyaller, genellikle yüzey aktif madde içeren çözeltilere inorganik bir kaynak ilavesiyle hazırlanmaktadır.

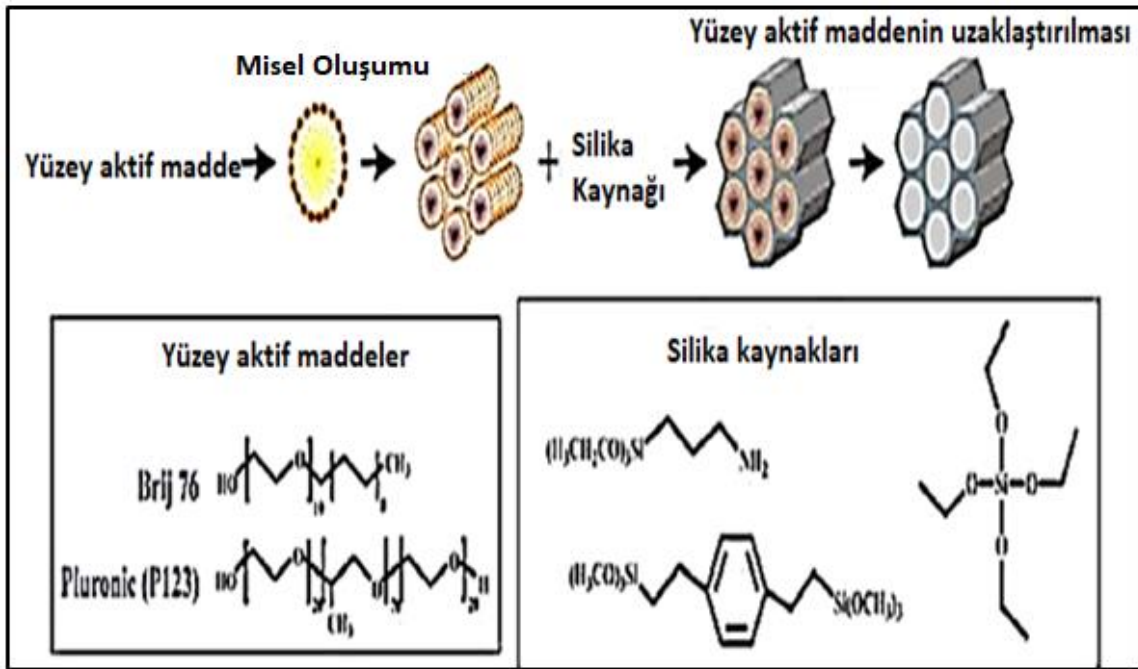
Yüzey aktif maddeler katyonik, anyonik ve nan-iyonik olarak sınıflandırılmaktadır ve inorganik ve organik türler ile arasında elektrostatik veya hidrojen bağı etkileşimleri söz konusudur. Bu etkileşimler hem silika partiküllerin sentezi sırasında mezo gözenek oluşumunu hem de silika kaynağının yapısı ve ortamın pH'ına bağlı olarak mekanizmaların yürüyüşünü etkilemektedir. Ayrıca yüzey aktif maddeler partiküllerin gözenek boyutunu, gözenek yapısını ve duvar kalınlığını da etkilemektedir [15].

Elde edilen malzemeden yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması sonucu düzgün mezo gözenek yapısına sahip moleküler elekler elde edilir. Yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması için kalsinasyon işlemi uygulanır ya da uygun bir çözücü ile yıkama işlemi yapılır. Bu amaç için kullanılan farklı özellikteki yüzey aktif maddeler Çizelge 2.1'de, yüzey aktif madde ile gözenek oluşumu sağlanmış silika malzemenin şematik gösterimi ise Şekil 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Yüzey aktif maddelerin türleri

Yüzey aktif madde türü	Örnek	Hidrofilik Kısımın Yüğü
İyonik olmayan(naniyonik)	P123, Brij	Yüksüz
Anyonik	SDS	(-)
Katyonik	CTAB	(+)
Amfoter	Lesitin	(+,-)

(**P123**; PEG-PPG-PEG (Poly (ethylene glycol)-block-poly (propylene glycol)-block-poly (ethylene glycol)), **Brij**; Polietilen glikol hegzadesil eter, **SDS**; Sodyum dodesil sülfat, **CTAB**; Setiltrimetil amonyum bromür)



Şekil 2.1. Yüzey aktif madde ile şekillendirilmiş silika malzemelerinin sentezine ait şematik gösterim [13].

2.7. Sol-jel Tekniğı

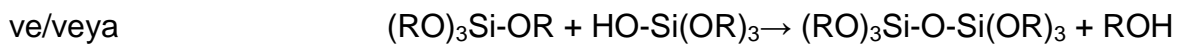
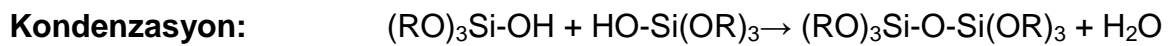
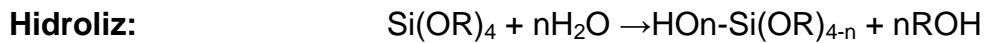
Genel olarak, sol-jel işlemi bir sistemin bir sıvı 'sol' dan (çoğunlukla koloidal) katı 'jel' fazına geçmesini içerir. Sol-jel yöntemi ile partikül, monolit, film veya lif gibi değişik boyut ve şekillerde malzemeler elde edilmektedir. Sol-jel yöntemiyle elde

edilen mezo-gözenekli malzemelerin sentezi için sentetik yöntemlerin gelişmesi ile birlikte bu malzemelerle yapılan uygulamalarda artış görülmektedir [16].

Sol-jel yöntemleri çeşitlilik göstermektedir. En iyi bilinen yöntemde birinci adım sol çözeltilerinin hazırlanması ve bir sonraki adımda yoğunlaşma sonucunda jel haline dönüşmesidir [17]. Bazen sol-jel işlemi tek aşamalı ve iki aşamalı olarak sınıflandırılabilir. "Tek aşamalı" yöntemde, silika başlangıç maddesi uygun bir çözücüde çözüldükten sonra bir asit veya bazın katalizörlüğü eşliğinde jel oluşumuna yol açan hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları birarada gerçekleşir [18]. "İki aşamalı" asit-baz sol-jel yönteminde ise silika kaynağının asit ile katalize edilmiş ön polimerizasyonu birinci aşamadır, bazik koşullar altında kondenzasyon reaksiyonu ise ikinci aşamadır.

Sol-jel yönteminde en çok kullanılan başlangıç maddeleri tetraetoksisilan (TEOS) ve tetrametoksisilandır (TMOS) [13]. Tetraalkoksisilanlar alkollü ve sulu çözeltilerde çok yavaş reaksiyona girer bu nedenle katalizör olarak farklı asitler veya bazlar kullanılır, polikondenzasyon aşamasında hidroklorikasit, nitrikasit, okzalikasit ve asetik asit gibi asitler, baz olarak amonyak ve sodyum hidroksit kullanılmaktadır. Alkoksisilanlar suda çözünmez, dolayısıyla homojen bir ortam oluşturmak amacıyla ortak bir çözücü kullanılmalıdır. Çözücü olarak alkoller büyük oranda kullanılmaktadır, ancak diğer polar (aseton) ve apolar çözücüler (tetrahidrofur, dioksan, benzen) de kullanılabilir [17].

Sıvı alkoksisilanlar ($\text{Si}(\text{OR})_4$), hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda siloksan köprüleri oluşturmaktadır, bu süreç genellikle inorganik polimerizasyon olarak adlandırılır ve aşağıda verilen reaksiyon basamaklarını içermektedir.

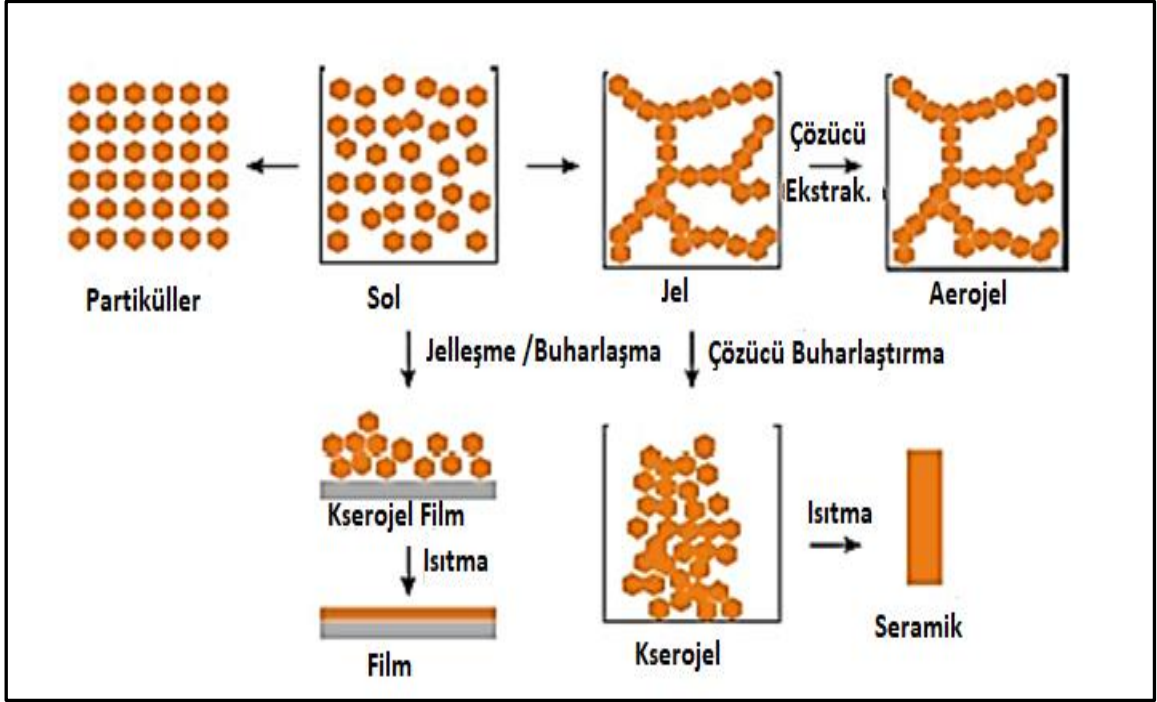


Hidroliz basamağında alkoksi grupları (OR), hidroksil grupları (OH) ile yer değiştirir, kondenzasyon basamağında ise silanol grupları arasında siloksan bağları (Si-O-Si) oluşur ve alkol (ROH) veya su açığa çıkar. Jelleşme sırasında, siloksan bağlarının sayısı artar silanollerin (Si-OH) ve alkoksi gruplarının sayısı azalır.

Sentez koşulları hem hidroliz hem de kondenzasyon reaksiyonlarının hızlarını etkiler ve böylece sol-jel işleminin kinetiğini ve mekanizmasını düzenler. Elde edilen yapının özelliğini belirleyen en önemli faktör hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının bağıl hızlarıdır bu da başlangıçta kullanılan maddelerin kimyasal yapısına ve kantitatif oranına bağlıdır. Hidroliz hızı en çok dallı alkoksi grupları tarafından düşürülür. Çözünme ve kondenzasyon hızları, pH ile artarken, hidroliz hızı yaklaşık olarak nötr pH'da minimuma geçer. Artan H₂O / Si oranı, herhangi bir pH'da çözünme ve hidroliz oranlarını artırır. Voronkov ve diğerlerine göre triorganilsilanollerin kondenzasyon hızı, alkil zincirinin uzunluğunun veya dallanmasının artmasıyla veya aromatik grupların sayılarının artması ile azalır **[18]**.

Herhangi bir alkoksi grubunun dallanması veya zincirin uzaması, alkoksilanların hidroliz basamağını yavaşlatır. Bu nedenle başlangıç maddesi olarak kullanılan alkoksi silanlarda metoksi, etoksi, n-propoksi veya izopropoksi gibi düşük alkoksi grupları içeren yapılar tercih edilir **[19]**. Literatürde yer alan çalışmalarda reaksiyon hızının Si(OMe)₄ > Si(OEt)₄ > Si(OnPr)₄ > Si(OiPr)₄ sırasına göre azaldığı belirtilmiştir **[18]**.

Kolloidal yapının yoğunlaşması sonucu oluşan jel bulunduğu reaksiyon kabını üç boyutlu ağ şeklinde sarabilir. Bir jelin normal ortam şartları veya ısı ile kurutulması sonucunda içinde bulunan çözücü silikat ağının mikro gözeneklerini terk eder bu da büzümeye/küçülmeye neden olur. Bu tür kuru malzemelere kserojel(xaerojel) adı verilir. Jelin boyutlarını değiştirmeden çözücüyü uzaklaştıran kurutma teknikleri alternatif olarak kullanılabilir. Genel olarak CO₂ ile düşük sıcaklıkta kurutma yapıldığında hidrofilik, yüksek sıcaklıklarda süper kritik kurutma yapıldığında hidrofobik özellik kazandırılmaktadır. Jelin gözeneklerinde bulunan sıvı bileşenin gaz ile değiştirilmesiyle elde edilen gözenekli malzemeler ise aerojel olarak adlandırılmaktadır. Bazı arojeller, %1 civarında katı hacim fraksiyonuna ve çok yüksek gözenek hacmine sahiptirler. Bu nedenle milyonlarca ufak delikten oluşan yüzeyi, süngerini andırır. Her ne kadar ismi bir sıvıyı andırsa da katı ve kuru bir yapıdadır. Sol-jel, aerojel ve kserojel oluşumları Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Ksero-jel ve aero-jel eldesinde sol-jel yönteminin şematik gösterimi [15].

Mezo gözenekli silikaların yüzeylerindeki silanol grupları, organik silanlarla aşılabilir, 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTMS), 3-mercaptopropil trimetoksi silan (MPTMS) ve heksametil disilazan (HMDS) bu duruma örnek olarak verilebilir.

Partiküller veya jel formunda elde edilen mezo-gözenekli silikalar, birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Jeller, spin ve daldırmalı kaplama teknikleriyle çok çeşitli yüzeylerde monolitik malzemeler veya ince filmler oluşturmak için kullanılabilir. Aktif moleküller prob-olarak camsı sol-jel içine katılarak analitlerin spektrofotometrik tayini için kullanılmaktadır. Pek çok çalışmada, yüksek yüzey alanına sahip mezo gözenekli silikaların gözeneklerine uygun fonksiyonel grupların fiziksel veya kimyasal yolla bağlanması sonucunda moleküler proplar üretilmiştir. Kimyasal katkı ile elde edilen proplarda fiziksel katkılamada ortaya çıkan sızıntı önlenmekte ve böylece analitin çok sayıda aktif bölgeye erişmesini sağlanmaktadır. Bu tür proplar ile tayin edilebilir derişimler elde etmek için analitlerin adsorpsiyonu ve ön deriştirme işlemlerinde kullanılmakta ve UV-GB, floresan spektrofotometreleri kullanılarak analitlerin nicel tayini yapılabilmektedir.

Literatürde inorganik türlerin, optik ve elektrokimyasal yolla algılanması amacıyla geliştirilmiş hibrid sol-jel filmleri ve monolitlerin kullanıldığı bazı uygulamalar yer almaktadır [20]. Bu uygulamalara biyolojik algılama için geliştirilmiş mezo-gözenekli silika nano partiküller [21, 22]; elektrokimyasal tayin için kullanılan

zeolitler ve mezo gözenekli silika partiküller [23], floresansa dayalı algılama için geliştirilmiş sol-jeller ve şablonlu mezo-gözenekli malzemeler [24, 25] örnek verilebilir. Ayrıca, bağıl nem [26], metal katyonlar [27], pH, toksik endüstriyel bileşikler [28], uçucu organik bileşikler [29], nitroenerjetik bileşikler [30], biyolojik moleküller ve elektrokimyasal değişiklikler [31] için geliştirilen sensör uygulamaları da mezo gözenekli silikalardan üretilmiş sensörler arasında sayılabilir. Örneğin metal katyonların optik algılama yoluyla tayini metaller ile renkli kompleks oluşturan organik boyar maddelerin mezo gözenekli yapılara katkılanması ile sağlanmaktadır. Tayin basamağında absorbans ve floresan ölçümleri yapılmakta hatta bazı malzemelerde çıplak gözle bile canlı renk değişiklikleri izlenebilmektedir. Yapılan bu çalışmalarda amino gruplarının MCM-48 ve MCM-41 gibi silika partiküllere aşılmasıyla boyanın immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir [32]. SBA-15 üzerine 5-metoksi-2- (piridil) tiazol (2-MPT) aşılması, pH sensör uygulamasına örnek verilebilir [13].

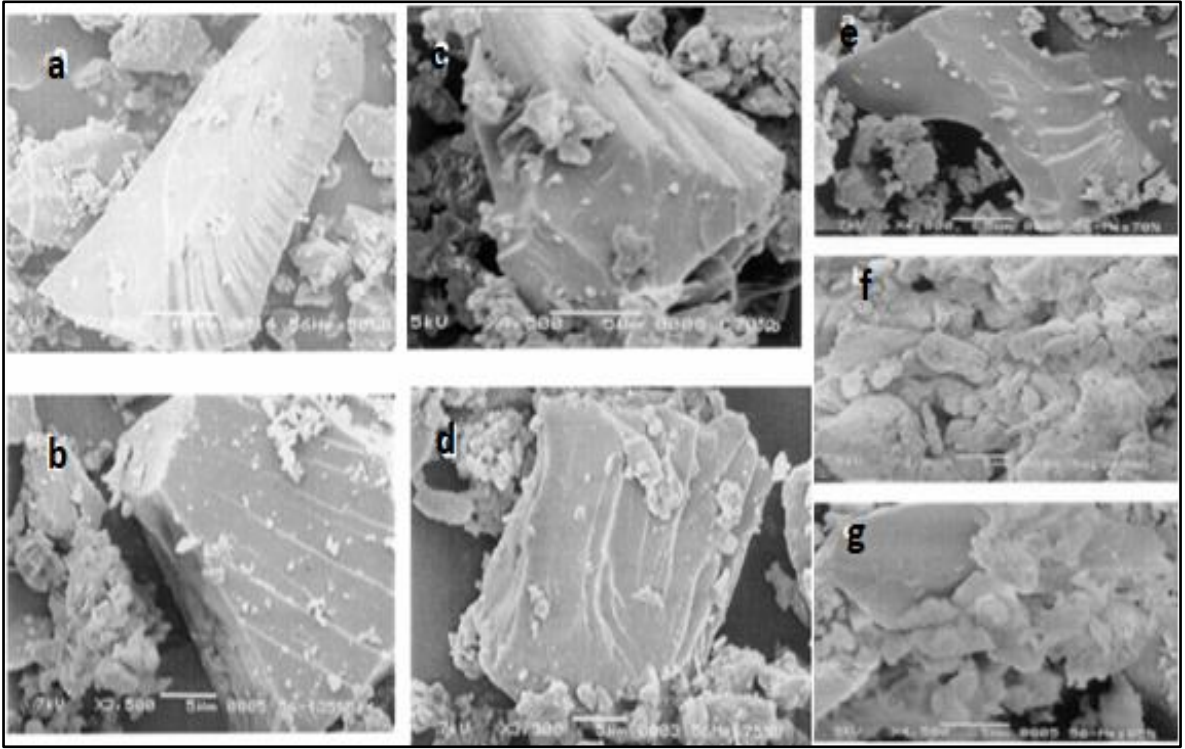
2.8. Gözenekli Silika Partiküllerin Sınıflandırılması

İlk olarak Kuroda ve çalışma arkadaşları tarafından 1990 yılında katyonik yüzey aktif maddeler kullanılarak gözenekli silika partiküller üretilmiş ve iki boyutlu hekzagonal geometriye ve $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olduğu belirtilmiştir. Bu ürün Kanemit olarak adlandırılmış ve FSM-16 (Folded Sheet Mesoporous Material) şeklinde ifade edilmiştir [33]. 1992'de, benzer özelliklere sahip MCM (Mobil Kristal Malzeme) silika partiküller üretilerek M41S olarak adlandırılmıştır. M41S ailesinin en önemli üç yapısı MCM-41 (altıgen P6mm), MCM-48 (kübik Ia3d) ve MCM-50 (tabakalı), alkil trimetil amonyum bromür gibi iyonik yüzey aktif maddeler varlığında bazik koşullar altında sentezlenmiştir [34]. M-41S moleküllerinin gözenek boyutları 2-10 nm arasındadır. Yüksek gözenek boyutuna sahip olma özelliğinden dolayı büyük moleküllerin adsorpsiyonunu gerçekleştirebilmektedir. Bir başka silika malzeme olan SBA türleri (Santa Barbara Amorphous), SBA-1 ve SBA-6 (Pm3n), SBA-2 ve SBA-12 (P63/mmc), SBA-11 (Pm3m), ve SBA16 (Im3m) olup asidik koşullarda ($\text{pH} < 3$) di veya tri blok kopolimerler kullanılarak sentezlenmektedir. Düzenli uzun zincirli yapıya sahip olan monolitik nano yapılar, asidik koşullar ve farklı ortam sıcaklıklarında (25-45°C) üretilmiştir.

Mezo gözenekli silika malzemelerinin bir ailesi olan HOM (Highly Ordered Mesoporous silica) tipi silikalar, yapı yönlendirici olarak yüksek derişimli Brij türü yüzey aktif maddenin ($C_{18}EO_{10}$) kullanılmasıyla sentezlenmiştir. HOM sentezi, mezo-gözenekli kristal yapıların üretimi için kolay ve basit bir yoldur. HOM, büyük kafesli, sabit duvar kalınlığı ve kafes örgüleri tek tip mezo gözenek dizileri içeren ve yüksek kristalin özellikleriyle uygulamalarda son derece önemli rol oynamaktadır. HOM ailesi; HOM-1 (gövde merkezli kübik $Im3m$), HOM-2 (2-D altıgen $P6mm$), HOM-3 (3-D altıgen $P6_3 / mmc$), HOM-5 (kübik Katı faz S_{Ia3d} ve normal sürekli kübik $Ia3d$), HOM-6 (Tabakalı, L_{∞}), ve HOM-7 (basit merkezli kübik $Pn3m$) den oluşmaktadır. Bu türlere ait HOM tipi silika monolit eldesi ile ilgili bilgiler Çizelge 2.2.'de verilmiştir [34].

Çizelge 2.2. Mezo gözenekli silika monolitlerin (HOM-n) sentez koşulları [34].

HOM tipleri	Mezofaz yapıları	T (°C)	Brij 56 (w/w)	TMOS (w/w)	H ₂ O/HCl (w/w)	Reaksiyon Süresi (dk)
HOM-1	Kübik $Im3m$	35	0.7	2	1	10
HOM-2	$H_1 P6mm$	35	1	2	1	10
HOM-3	3-D $H_1 P6mm$	45	1.36	2	1	10
HOM-5	Kübik $Ia3d$	45	1.4	2	1	10
HOM-5	Katı kübik $Ia3d$	25	1.4	2	1	10-20
HOM-6	tabakalı	40	1.5	2	1	10
HOM-7	Kübik $Pn3m$	40	1.7	2	1	10



Şekil 2.3. Partikül morfolojilerinin SEM görüntüleri, (a) HOM-2 (altıgen P6mm) (b) HOM-1 (kübik Im3m), (c) HOM-5 (kübik Ia3d), (d) HOM-6 (tabakalı L ∞), (e) HOM-4 (kübik Ia3d katı faz), (f) HOM-3 (3-D altıgen P63 / mmc) ve (g) HOM-7 (kübik Pn3m) [34].

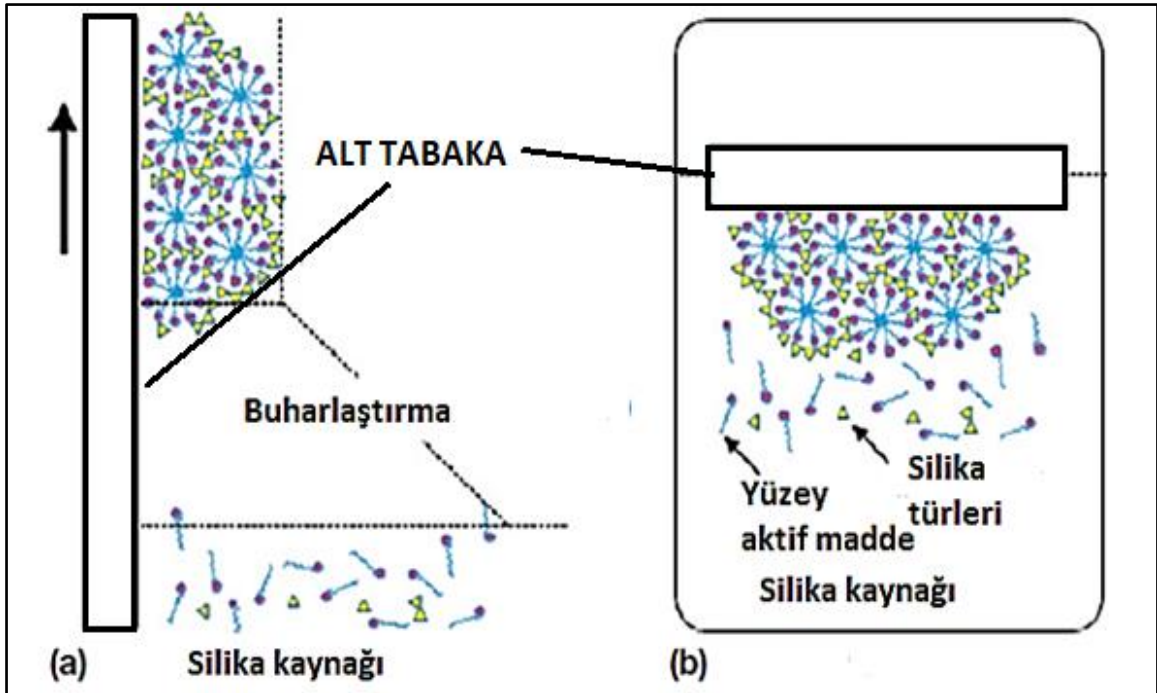
Şekil 2.3 de silika monolitlerin (HOM tipleri) tümünde yüksek yüzey alanı, düzgün mezo gözenek kanalları, iyi tanımlanmış morfolojik yapılar ve materyallerin geniş duvar kalınlığı ayrıntılı bir şekilde görülmektedir.

2.9. İnce Silika Filmlerin Eldesi

İnce filmlerin üretimi de dahil olmak üzere morfolojik kontrolün geliştirilmesi, mezo-gözenekli silika uygulamalarının yaygınlaşması için çok önemlidir. Şeffaf mezo-gözenekli silika filmlere verilecek ilk örnek tetrametoksisilanın (TMOS) hidroliz ve kondenzasyonu ve katyonik alkil trimetil amonyum (CnTMA) molekülleri varlığında elde edilmiştir [35]. Asidik koşullar altında hazırlanan mezo-gözenekli silika ince filmler spin-kaplama ve daldırma kaplama (spin-coated and dip-coated) teknikleri kullanılarak kolayca oluşturulmaktadır [36]. İnce filmlerin daldırma kaplama ile üretilme işlemi Şekil 2.3.'de gösterilmektedir. Yüzey aktif madde moleküllerinin birleşmesi, çözücülerin buharlaştırılması esnasında (EISA-evaporation-induced self-assembly) başlar ve bu nedenle yüksek derecede düzenlenmiş silika- yüzey aktif madde kompozit filmler, ancak silikat türleri aşırı yoğunlaşmadığında elde

edilebilir [37]. Mezo gözenekli silika filmlerin hidrotermal sentezi de aynı tarihlerde raporlanmıştır [38].

Sözü geçen sol-jel işlemi ve ince filmin hidrotermal üretimi Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Hidrotermal proseste katyonik alkil trimetil amonyum yüzey aktif madde ve silika türlerini birlikte içeren asidik silika kaynağı ara yüzeyine bir substrat (alt madde) yerleştirildiğinde CnTMA–silika bileşikleri substrat yüzeyine birikir. Hidrotermal prosesin en ayırt edici özelliği, hava-su ara yüzeyinde mezo-gözenekli silika filmleri elde etme imkânı olarak rapor edilmiştir [39].



Şekil 2.4. Mezo Yapılı Silika Filmlerin Oluşumunun Şematik Gösterimi
(a) Sol-jel Tekniği ve (b) Hidrotermal Tekniği ile

2.10. Literatürde Yer Alan Optik Sensör Çalışmaları

Ağır metal iyonları büyük bir çevresel problem olarak görülmektedir ve bunların atık su çıkışlarında, doğal sularda ve içme suyu kaynaklarında tayini ve izlenmesi çevre açısından çok önemlidir. Cu(II) iyonları, bakır boruların korozyona uğraması nedeniyle su şebekesi sistemlerinin yanı sıra elektro kaplama tesislerinde ve diğer metal işleme endüstrisindeki atık sularda bulunmaktadır. Ağır metal iyonlarının tayini için geliştirilen çoğu optik sensör "kimyası" konvansiyonel indikatör boyalara, nötr ionoforlara veya biyolojik tanıma bileşenlerine dayanmaktadır [40].

Literatürde Cu(II) iyonlarına karşı seçici optik sensörlerin geliştirilmesi amacıyla Lucifer Yellow [41], Zincon [42], PAN, PAR [43], Üreaz enzimi [44] gibi Cu(II) iyonları ile renkli kompleks oluşturma özelliğine sahip maddelerin kullanıldığı görülmektedir.

Analitik kimyada klasik florometrik ve spektrofotometrik indikatörlerle ilgili mevcut bilgi ve deneyimin bir sonucu olarak, bu maddelerin pek çoğu optik sensörler üretiminde doğal olarak tercih edilen reaktifler haline gelmiştir [40]. Bu indikatörler optik algılama uygulamalarında sulu çözeltilerde kullanılmak üzere geliştirilmiş olup katı bir desteğin içine ya da üzerine immobilize edilmesi suda çözünmelerinden dolayı sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle suda çözünen indikatörlerin hidrofobik matrislere (desteklere) immobilizasyonu için çeşitli teknikler geliştirilmiştir [40]. En yaygın kullanılan yöntem boya molekülünün lipofilizasyondur. Bu işlem ya boyanın lipofilik bir türevinin sentezi için yapılan kimyasal modifikasyonlar ile gerçekleştirilebilir ya da boya iyonu ve lipofilik karşı iyon arasında iyon çifti oluşumu ile gerçekleştirilebilir. Literatürde boya ve lipofilik karşı iyon ile oluşturulmuş iyon çiftine; Cu(II) tayini için geliştirilen Zincon-tetraoktilamonyum (TOA) iyon çifti örnek olarak verilebilir. Burada iyon çifti sentezlenerek polimerik malzemeye katılanmıştır [42].

Literatürde yer alan benzer çalışmalara bakıldığında, Tavallali ve çalışma arkadaşları, Galyum (III) iyonu için optik bir sensör geliştirmişlerdir. Suda çözünen 4-(2-piridilazo)-resorsinol (PAR), bir iyon-çifti formunda N-setilpiridinyum klorür ile lipofilize edilerek iyon çifti elde edilmiş ve triasetilselüloz membrana immobilize edilmiştir. Yapılan ön deneyler, PAR'ın sudaki çözünürlüğünün yüksek olmasından dolayı triasetil selüloz membranına immobilize edilemediğini ortaya koymuştur. Bu eğilimi tersine çevirmek için yapılan çalışmada, PAR'ın suda çözünmeyen bir formu olan iyon çifti sentezlenerek etkili bir immobilizasyon sağlanmıştır. Immobilizasyon işleminde ve absorbans spektrumunda iyon çifti önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle iyon çifti oluşturulabilecek tetraoktil amonyum bromür (TOABr), N-setilpiridinyum klorür (CPC) ve setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) gibi farklı maddeler ile iyon çiftleri elde edilmiş ve sonuçlar incelendiğinde CPC ile elde edilen iyon çifti kullanılarak üretilen membranda daha yüksek absorbans değerlerinin gözlemlendiği rapor edilmiştir [45].

Steinberg ve çalışma arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları çalışmada; fotometrik metal iyonu indikatörü olan Pyrokatekol Violeti (PV) kullanarak metal duyarlı bir optrod membranda potansiyel kullanım için test edilmiştir. Suda çözünen PV tetraoktilamonyum katyonu (TOA) ile bir iyon çifti şeklinde lipofilize edilerek PVC membrana immobilize edilmiştir. Çalışma verileri immobilizasyon sonrasında PV'nin metal iyonlarıyla kompleks oluşturma kabiliyetinin Cu(II) iyonları haricinde önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. Membran, renkleri geri dönüşsüz olarak sarıdan yeşile (740 nm'de absorpsiyon maksimumu) değiştirerek Cu (II) 'ye tepki vermiştir. Çalışma aralığı 1-100 mM (64 µg/L ila 6.4 mg/L'ye eşdeğer) ve etkileşim süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir [46].

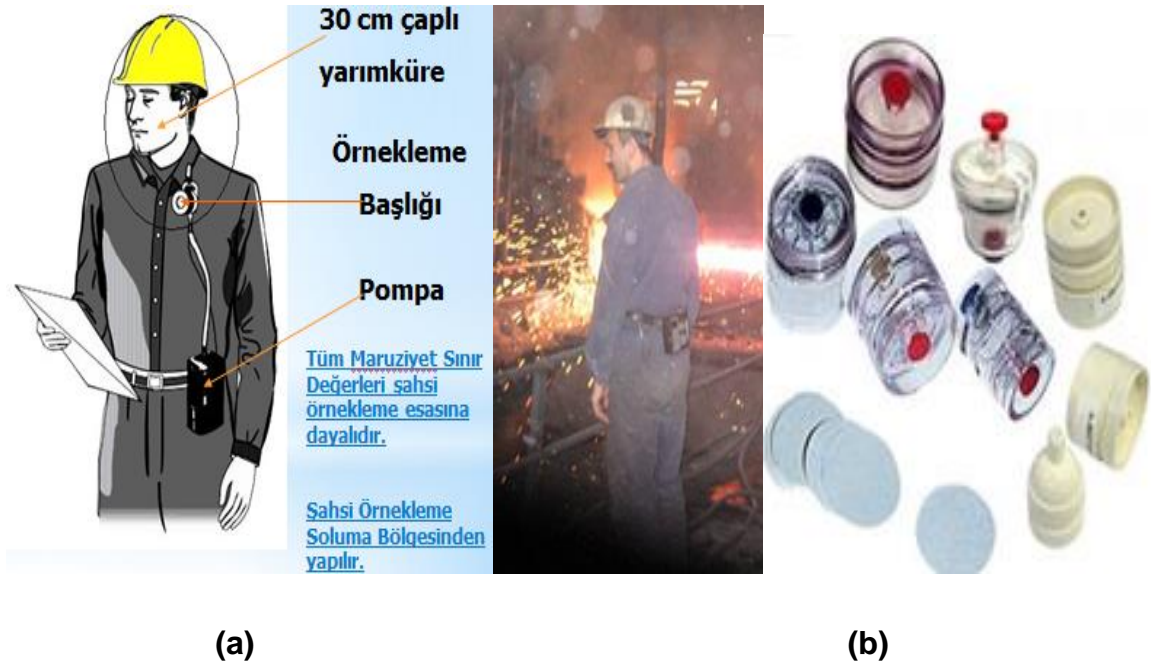
Literatürde yer alan çalışmalardan bir diğeri de Adel Ali İsmail'in Antimon (III) iyonuna düşük derişimlerde optik seçici ve duyarlı sensör geliştirmesidir. Bu çalışmada basit ve tekrarlanabilir tekniklerle, toz ve monolit formundaki mezo-gözenekli silika partiküller taşıyıcılar olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada Sb(III) iyonları ile renkli kompleks oluşturan Pyrogallol Red (PR) kullanılmış ve 3×10^{-9} mol / dm³ gibi düşük gözlenebilme sınırına sahip 1 µg/L -2 mg/L gibi geniş bir algılama aralığında işlevsellik gösterdiği belirtilmiştir [47].

Nor Azah Yusof ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Hg(II) tayini için optik test şeritlerini geliştirmişlerdir. Test şeritleri sol-jel-Br-PADAP karışımına cam slaydların daldırma kaplamalı (dip coating) yönteminin uygulanmasıyla hazırlanmıştır. Tayin basamağında UV-GB Spektrofotometre Optik Fiber kullanılmış ve 0.5-2.5 mg/L doğrusal çalışma aralığında LOD 6.63 µg/L olarak bulunmuştur [48].

Ji, Chen-hui ve çalışma arkadaşları sulu çözeltilerde bakır iyonlarına karşı yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip ve seçici kolorimetrik tepki veren diamin grupları ile modifiye edilmiş gözenekli silika geliştirmişlerdir. N- [3- (trimetoksisilil) propil] etilendiamin ile modifiye edilmiş mezo gözenekli oyuk kabuklar (HMS-NHS-Mesoporous Hollow Shells) kullanarak fonksiyonel malzeme hazırlanmıştır. Çalışma aşamalı olarak mezo-gözenekli silika ile kaplama, şablon materyallerin uzaklaştırılması ve fonksiyonel diamin grupları ile modifikasyon işlem basamaklarından oluşmuş ve elde edilen materyal ile yaklaşık olarak 138,58 mg / g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Diamin-fonksiyonelleştirilmiş HMS'ler, bakır iyonu adsorbe etmek için mükemmel bir performans sergilemiş ve cupron (Alpha-Benzoin oxime) çözeltisinin eklenmesinden sonra net renk değişimi

göstermiştir. 10.0 µM'den daha yüksek Cu²⁺ derişimlerinde, nano partiküller herhangi bir kimyasal madde eklenmeden ayırdedilebilir renk değişimi göstermiştir. Cupron kullanılarak renk ayarlaması yapılmış ve çıplak gözle çok düşük derişimlerde bile açık maviden sarıya renk değişimi gözlenmiştir [49].

2.11. İşyeri Ortamında Çalışanlardan Kişisel Örneklemeye Dayalı Hava Numunesi Alma Yöntemi



Şekil 2.5. (a) Kişisel Ölçme Esaslı Hava Numunesi Alma Düzenegi, **(b)** Ağır Metal Mist, Toz ve Duman Türü Kirleticiler İçin Selüloz Ester Membran (MCE) Filtre ve Filtre Kaseti

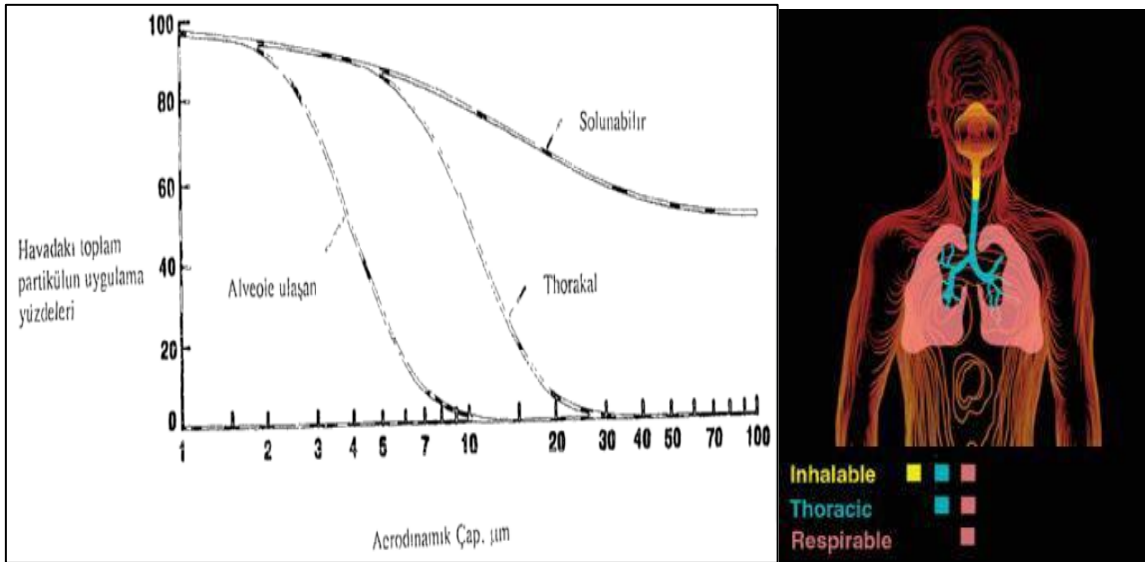
Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik uyarınca İşveren, çalışanların sağlığı için risk oluşturabilecek kimyasal maddelerin belirli aralıklarla ölçüm ve analizinin yapılmasını sağlamakla yükümlüdür.

Çalışanın solunum bölgesine bağlı içinde filtre veya sorbent tüp bulunan örnekleme başlığının pille çalışan bir pompaya bağlanarak filtre veya sorbent tüp ortamından hacmi bilinen hava geçirilerek kirleticinin filtrede veya sorbent tüpte tutulmasına hava numunesi alma denmektedir.

İşyerindeki çalışanların maruz kaldığı derişimin ölçülmesi mümkün olduğunda, kişisel numune alma cihazı, çalışan kişinin üzerinde tutularak kullanılmalıdır.

Maruziyet durumunda hiçbir zaman aşılması gereken maksimum değere tavan sınır değeri, günde 8, haftada 40 saat çalışma süresince uzun süreli ve tekrar edilebilen maruziyetlerde çalışanların sağlığını bozmayacak zaman ağırlıklı ortalama derişime TWA (Time Weighed Avarage-Zaman Ağırlıklı Ortalama), bir çalışma gününün herhangi bir anında aşılması gereken 15 dakikalık zaman ağırlıklı ortalama maruziyet sınırına STEL (Short Term Exposure Limit/Kısa Süreli Maruziyet Sınırı) denir.

İş yeri ortamında çalışanların gün boyu ortaya çıkan gaz, toz, buhar, aerosol, mist, partikül, duman gibi iç ortam hava kirleticilerine sürekli maruziyeti, gerekli tedbirler alınmadığında uzun süreli maruziyetlerde ciddi meslek hastalıklarıyla sonuçlanan kronik etkilere neden olabilmektedir. Hava kirleticilerini sıralayacak olursak en önemlileri arasında uçucu organik ve inorganik bileşikler ve solunabilir toz partiküller gelir. Tozlar aerodinamik yarı çaplarına göre 3'e ayrılırlar. Aerodinamik çapı 100 µm'nin altında kalan tozlar solunabilir, 10 µm nin altında kalan tozlar trokal, 5 µm nin altında kalan tozlar alveole ulaşan tozlar olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.6. (a) Tozların Aerodinamik Çaplarına Göre Dağılımını Gösteren Grafik, (b) Tozların Aerodinamik Çaplarına Göre Vücuttaki Dağılımı

Çizelge 2.3. Bakır ve Bakırlı Bileşiklerine Ait Uluslararası Sınır Değerler

Uluslararası Kuruluşlar	Duman / Fume	Toz / Dust
OSHA	0,1 mg/m ³	1 mg/m ³
NIOSH	0,1 mg/m ³	1 mg/m ³
ACGIH	0,2 mg/m ³	1 mg/m ³

Kişisel örnekleme esasına dayalı olarak örnekleycilerde (filtre veya sorbent tüpler) toplanan kirleticiler türlerine göre gravimetrik veya analitik olarak analiz edilir ve çalışanın maruz kaldığı havadaki kirletici derişimi hesaplanarak ulusal veya uluslararası sınır değerlerle karşılaştırma yapılmalıdır.

2.12. Metal İyonlarının Tayin Yöntemi

2.12.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Çalışma Prensipleri:

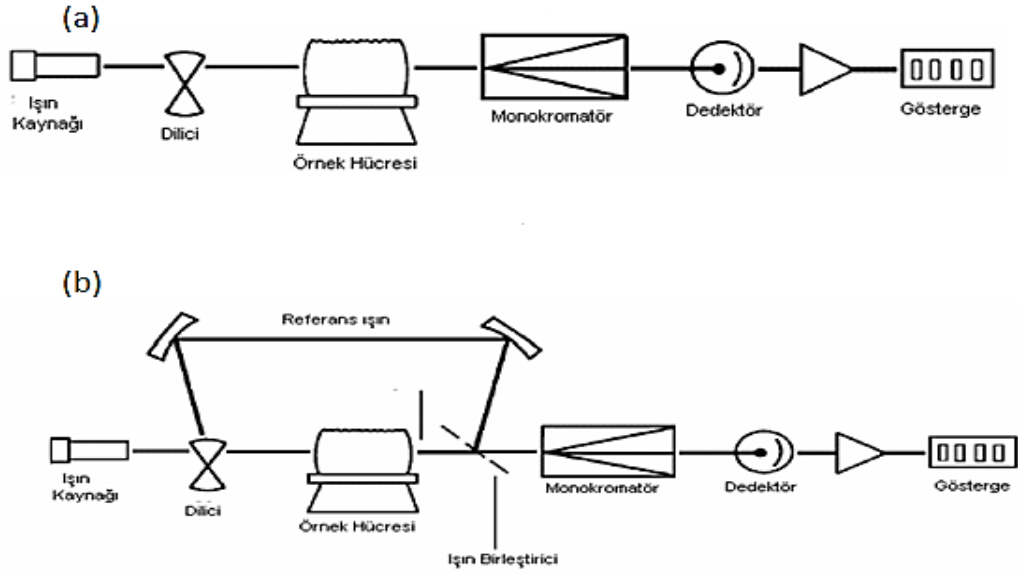
Atomik absorpsiyon spektroskopisi teorisi bilim adamları tarafından yirminci yüzyılın başlarında ortaya atılmıştır. Kimyasal analizde kullanılması ise oyuk katot lambasının ilk olarak 1955 yılında Avustralya'da Walsh [50] tarafından icat edilmesiyle gerçekleşmiştir. Ayrıca o yıllarda Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizlerinde kullanılmak üzere atomik absorpsiyon spektroskopisinin elverişli bir analiz yöntemi olduğu fikri ortaya atılmıştır [51].

1960 yılında ilk ticari cihazlar piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan cihazlarda atomlaştırıcı kaynağı alev olarak tasarlanmıştır. Atomik absorpsiyon spektrometrenin kullanımı elektro termal atomlaştırıcının bulunmasıyla daha geniş alanlara yayılmıştır [52].

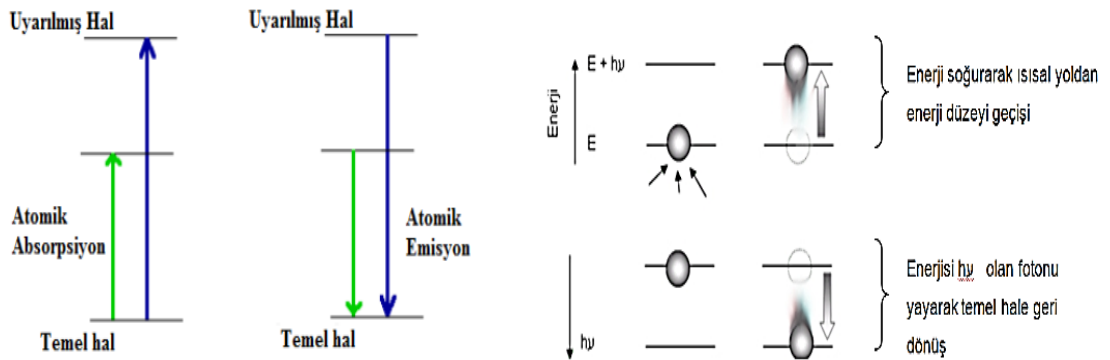
AAS'nin temeli ışın kaynağından çıkan elektromanyetik dalgaların gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonu sonucu ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesi esasına dayanır. Absorplanan elektromanyetik ışınlar genellikle ultraviyole veya GB ışınlarıdır. Işıma şiddetinde görülen azalış absorpsiyon yapan atomun derişimi ile doğru orantılıdır. Absorpsiyon temel düzeyde yer alan atom sayısına bağlı olarak değişir.

AAS' nin temelinin dayandığı prensibe göre hazırlanan çözeltiyi gaz halindeki atomlarına çevirecek bir atomlaştırıcıya ihtiyaç duyulur.

Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri, ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve dedektördür. Işık kaynağı analiz edilecek elementin absorplayacağı dalga boyunda ışığı yayar. Atomlaştırıcı örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getirir, monokromatör çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırıştırır ve dedektör ise ışık şiddetinin ölçer.



Şekil 2.7. (a) Tek ışın yollu AAS cihazları (b) Çift ışın yollu AAS cihazları [53]



Şekil 2.8. Temel ve Uyarılmış Düzeyler Arası Geçiş

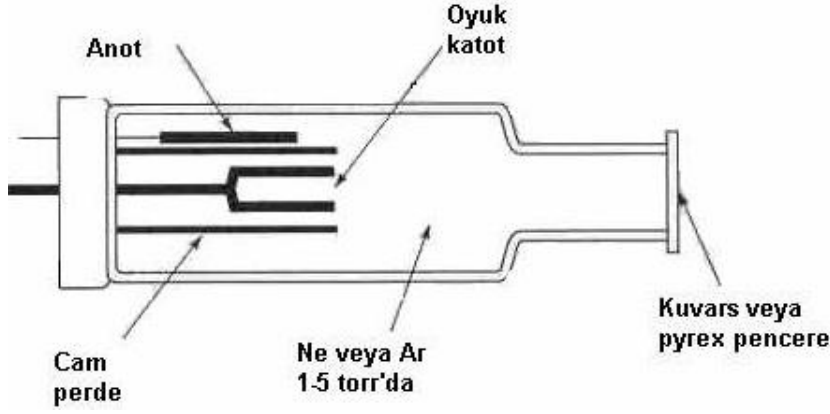
2.12.1.1. Işıık Kaynakları

Işıık kaynaklarının işlevi atomik absorpsiyon spektrometresinde numunedeki analiz element atomlarının absorplayacağı dalga boyunda ışınları yaymaktır. Numunedeki hedef elementlerin absorpsiyon hatlarından daha dar emisyon hattı veren ışık kaynakları kullanmak önemlidir.

En yaygın olarak kullanılan ışık kaynakları ilk kez Paschen tarafından 1916 yılında dizayn edilmiştir. Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilen oyuk katot lambaları atomik absorpsiyon spektrometresinde en yaygın olarak kullanılan ışık kaynaklarıdır [54].

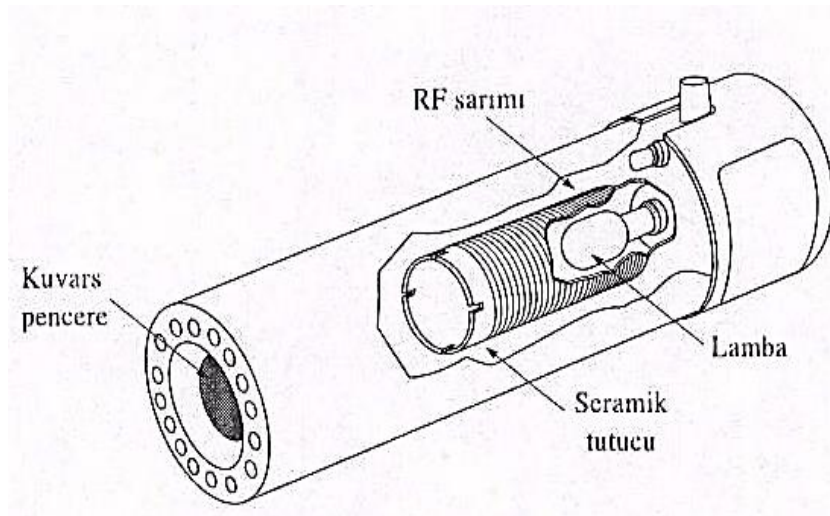
Oyuk katot lambaları düşük basınç altında inert gaz (neon veya argon) ile doldurulmuştur. 8-10 cm boyunda, 3-4 cm çapında anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır (Şekil 2.9). Katot 3-5 mm çapında oyuk bir silindir şekli halinde analiz elementinden oluşur veya kaplanır. Anot ise nikel, tungsten, tantal veya zirkonyumdan yapılmaktadır. Lambaya 100-400 V potansiyel uygulanması sonucu lamba içindeki inert gaz (argon) atomları iyonlaşarak katota çarpar ve böylece katot yüzeyindeki metal atomları gaz fazına geçer. Bu olay pozitif yüklü gaz iyonlarının katoda çekilmesi ve gerekli enerjiye ulaştıklarında katotta bulunan atomları kopararak bir atom bulutu oluşturması şeklinde olur. Çarpışmalarla uyarılmış seviyeye ulaşan atomlar temel hale dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. Metal atomları için yaydıkları bu ışın spesifik özellik taşır.

Atomik absorpsiyon analizlerinde oyuk katot lambalarının her element içi ayrı olmasıdır dezavantajdır. Bu sebeple çok elementli oyuk katot lambaları tasarlanmıştır. Ancak burda her bir elementin emisyon şiddetinin tekli lambanınkinden daha zayıf olması karşılaşılan bir sorundur. Bu da sinyal/gürültü oranının artmasına ve sonuçların kesinliğine etki eder.



Şekil 2.9. Oyuk Katot Lambasının Yapısı

Atomik absorpsiyon ve atomik floresans spektrometresinde kullanılan elektrotsuz boşalım lambaları, oyuk katot lambalarından 10-100 kat fazla ışın şiddetine sahip, 8-10 cm uzunluğunda, 0,5-1 cm çapında, hedef metalin düşük miktarını (1-2 mg) içeren ve birkaç torr basınçta inert gazla (Ar, Ne, He gibi) doldurulmuş kapalı kuvartz bir tüpten oluşmuş yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır. Elektrotsuz boşalım lambaları elektrot içermez, bunun yerine atomlar şiddetli radyo frekansı veya mikro dalga ışınının sağladığı enerjiyle uyarılırlar. Kuvartz tüpte bulunan argon atomları iyonlaşır ve bu iyonlar uygulanan enerji tarafından hızlandırılır. Hızlanan iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarılmış seviyeye geçmelerini sağlarlar. Bu lambaların kullanım alanı küçük dalga boylarında (<200nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen As, Se, Sb gibi uçucu elementlerdir [55].



Şekil 2.10. Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı

2.12.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektrometresinde en yaygın atomlaştırma yöntemleri alev atomlaştırma ve elektrotermal atomlaştırmadır. Termal seviyedeki iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmak atomlaştırıcıların (absorpsiyon hüccresinin) görevidir. Bu nedenle atomik absorpsiyon tekniğinin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlıdır [56].

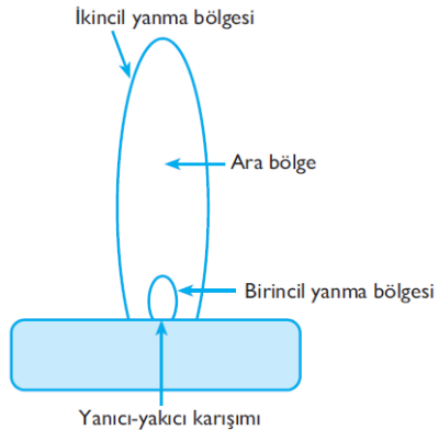
Atomlaştırıcılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda numune çözeltilisi alev içerisine yanıcı ve yakıcı gaz ile taşınır ve örnek çözeltilisi aleve püskürtülerek çözücü buharlaşır. Organik bileşikler yanar ve inorganikler buharlaşır ve gaz halindeki moleküller atomlarına ayrılırlar. Bir alevde tayin edilecek elementin ve çözeltideki diğer elementlerin atomlarından başka karbonmonoksit, karbondioksit, oksijen, hidrojen, azotmonoksit veya azotdioksit gibi çeşitli yanma ürünleri bulunur ve bunların miktarı fazla olabilir.

Alevin sağladığı enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan orantılı ve alev sıcaklığında meydana gelen değişiklikler yakıcı gaz ile alevi besleyen yanıcı gaz oranı değiştirilerek ayarlanabilir. AAS'de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türlerine ve oluşturdukları alevin sıcaklıklarına örnek olarak hava-doğal gaz (1800 °C) , hava-propan (1900 °C), hava-hidrojen (2000 °C), hava-asetilen (2300 °C), oksijen-hidrojen (2700 °C), oksijen-asetilen (3100 °C) veya azotprotoksit-asetilen (2800 °C) örnek verilebilir [57].

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır.



Şekil 2.11. Bir alevin bölgeleri

Elektrotermal atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılar olarak geliştirilen grafit kapsüller gaz haline getirilmiş serbest metal atomlarını oluşturmak için elektriksel olarak ısıtılan sistemlerdir. Bu sistemde yüksek duyarlılık, düşük gözlenebilme sınırı ve alev tekniklerinde görülen sınırlamaların görülmemesi söz konusudur.

Elektrotermal atomlaştırıcılara numune çözeltisi, dar bir delikten enjekte edilerek uygulanan bir zaman-sıcaklık programına göre kademeli olarak ısıtılır ve atomlaşması sağlanır.

2.12.1.3. Dalgaboyu Seçici/Monokromatörler

Monokromatörün temel işlevi analitin rezonans hattını alevden ayırmaktır. AAS'de genellikle kullanılan monokromatörler optik ağlı(grating) monokromatörlerdir.

2.12.1.4. Dedektörler

Atomik absorpsiyon spektrometresinde ışık sinyalinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesinde kullanılan dedektörlerde ışığa duyarlı bir katot, art arda dizilmiş bir seri diyot ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelen foto çoğaltıcı tüpler kullanılır.

2.12.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

AAS'de, analizi yapılacak örneğin taşıdığı özelliklere göre bazı engellemeler ile karşılaşılabilir. AAS'de görülen girişimler başlıca 5 ana gruba ayrılır. Bunlar;

- Kimyasal Girişimler
- Fiziksel Girişimler
- İyonlaşma Girişimleri
- Spektral Girişimler
- Zemin Girişimi

Kimyasal Girişimler

Kimyasal Girişimler atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak ortaya çıkar. Alevli AAS'de analiz edilecek elementi oksijenle kararlı bileşikler oluşturur ve bunun sonucu atom derişimi azalır. Bu durum absorpsiyon değerini olması gerekenden küçük çıkmasına neden olur. Uygun çalışma koşulları seçimiyle kimyasal girişim etkileri minimuma indirilebilir.

Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimlerde kalibrasyonda kullanılan standart çözeltilerin yoğunluk, viskozite ve buna benzeyen fiziksel özelliklerin analit çözeltilisine ait fiziksel özelliklerden farklı olmasından kaynaklanan girişimlerdir. Önlem olarak örneğin derişimi kalibrasyon aralığında kalacak şekilde seyreltme işlemleri ya da triton-X gibi yüzey gerilimini azaltıcı çözeltilerin kullanılması uygulanabilir.

İyonlaşma Girişimleri

İyonlara ait spektral hatları ile atomlara ait spektral hatlar farklı dalga boyundadır. İyonlaşma genellikle atomlaştırıcı sıcaklığının yüksek olduğu durumlarda oluşur ve atomların büyük bir kısmı uygulanan bu sıcaklıkta iyonlaşır. Bunun sonucu olarak temel düzeydeki atom sayısı azalır ve duyarlılık da azalır. Alkali ve toprak alkali elementleri düşük iyonlaşma enerjisine sahip olduğundan atomlaşma sıcaklığında iyonlaşırlar. Bu etkiyi azaltmanın bir yolu daha düşük alev sıcaklığı oluşturan yanıcı/yakıcı gaz kullanmaktır.

Spektral Girişimler

İki element atomunun veya bir element atomu aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması (pozitif hataya) veya yayması (negatif hataya) sonucunda spektral girişim gerçekleşir. Burada aynı dalga boyunda ışık absorplama türlerinin varlığı sonucunda detektöre daha az ışımaya ulaşır ve absorptans yükselir. Negatif hata durumunda ise atomlaştırıcıdaki türlerin yaydığı ışımaya analiz elementi ile aynı dalga boyunda ise artar. Detektöre fazla ışımaya gelir ve absorptans değeri düşer. Bu tür girişimleri engellemenin yolu analiz elementin diğerleri ile çakışmayan hatları kullanarak dedektörün frekans dışı ışımaları algılamaması sağlanır. Dedektör oyuk katot lambasından çıkan ve örneğe gelen ışımaya önüne yerleştirilmiş ışık bölücüsünün frekansına ayarlanır.

Zemin Girişimi/Engellemesi

Bir başka hata kaynağı, radikal veya moleküllerin absorpsiyon yapmasıyla ışık kayıpları oluşması ve gerçek olmayan absorptans artışları görülmesidir. Ayrıca atomik buhardaki küçük parçacıklar ışığı saçar. Sürekli ışık kaynağı kullanımı, çift-hat yöntemi, Zeeman etkisi ve self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemleri kullanılarak zemin engellemesinin önüne geçilebilmektedir.

2.13. Yüzey Karakterizasyon Teknikleri

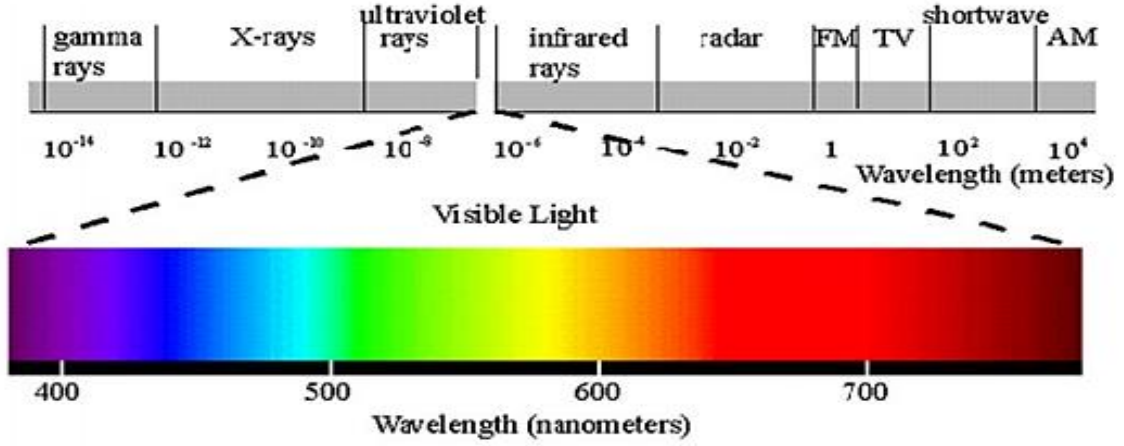
2.13.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Manfred Von Ardenne tarafından 1930'lu yıllarda geliştirilmiş olan taramalı elektron mikroskopunda katı numune yüzeyi yüksek enerjili elektron demetiyle taranır. Bu teknikte geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, X-Işını floresans fotonları, Auger elektronları ve değişik enerjili diğer fotonlar gibi yüzeyden çeşitli türde sinyaller oluşturulur. En yaygın kullanımıyla yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. Görüntü, elektron ve örnek atomları arasında çeşitli girişimler sonucunda oluşan etkilerin algılayıcılarda toplanarak, sinyal güçlendiriciden geçirilmesi ve katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Optik bir mikroskopta görülemeyecek kadar küçük boyutlu malzemeler taramalı elektron mikroskobu ile görülebilmektedir. İletken özellik göstermeyen malzemeler ince bir iletken tabaka ile kaplanarak taranır. Taranan yüzey ekran üzerinde çeşitli büyütme oranları kullanılarak, malzeme yüzeyinin morfolojisi incelenebilmektedir. Kimya, biyolojik bilimlerinde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.14. Dağılık Yansıma Spektroskopisi (DRS)

Spektroskopi, numunede bulunan atom, molekül veya iyonların buldukları enerji düzeyinden farklı enerji düzeylerine geçişleri sırasında absorplanan veya ortaya çıkan elektromanyetik ışımının ölçülmesi olarak tanımlanır.

17. yüzyılda Isaac Newton tarafından yapılan çalışmalar ile spektroskopinin gelişimi başlamıştır. Modern anlamda yapılan ilk spektroskopi deneyinde ışık demetini geçiren bir yarık, ayna, ışığı dağıtmak için prizma ve sonucu görüntüleyen perde kullanılarak beyaz ışığı oluşturan renkler gözlenmiştir.



Şekil 2.12. Elektromanyetik Spektrum Dağılımı (Gama Işınları, Işınları, Ultraviyole Işınları(UV), Görünür Bölge (Vis), Kızıl Ötesi Bölge (IR), Mikrodalga Bölgesi, GPS, FM, TV, Shortwave, Radyo Bant Bölgesi (AM)) [58].

Reflektans spektroskopisinin gelişimi başlangıçta boya maddeleri, baskı mürekkepleri, boyalar ve pigmentler, tekstil, kağıt, seramik, yapı malzemeleri, metalürji ve optik malzemeler gibi çeşitli uygulamalar düşünülerek gerçekleştirilmiştir. Ancak, bunun yanı sıra inorganik materyallerin incelenmesi için diffüze yansıma spektroskopisinde son zamanlarda geniş ilerlemeler kaydedilmiştir. Yansıma spektroskopisi, analitik kimyada geçirgenliğin kullanıldığı spektroskopi teknikler kadar kullanımı yaygın olarak bilinmemekle birlikte, entegre küre bileşenleri gibi optik cihazların geliştirilmesiyle başarılı sonuçlar elde edilmiştir [59].

Düzgün bir katı desteğe adsorbe edildikten sonra, birçok katyon ve bazı anyonlar için yansıma spektroskopisinin uygulandığı çalışmalar literatürde yer almaktadır. Kolorimetrik olarak ölçülebilir analitlerin oluşturulması için farklı yollar vardır. Bunlar; çözeltide kompleksleşme ve çözünür kompleksin ekstraksiyonu [60,61] aşamalı olarak analitin ekstraksiyonu ve kompleksleşmesi ile reaktan immobilizasyonu [62, 63, 64], kompleksleştirici reaktifin çözeltisi ile etkileştirilerek analit ekstraksiyonu [65] ve ayrıca çözünmeyen bir kompleksin oluşması ve bir membran üzerinde toplanması [66].

Işığı geçirmeyen (opak) yüzeyler üzerine ışınlar gönderildiğinde ve bu ışınlar yüzey tarafından absorplanır, saçılır ve yansımaya uğrar. Böyle bir yüzeyde gerçekleşen toplam yansıma, Kubelka-Munk eşitliği ile hesaplanır. (Eşitlik 2-1) [67]

$$F(R) = (1-R)^2 / 2R$$

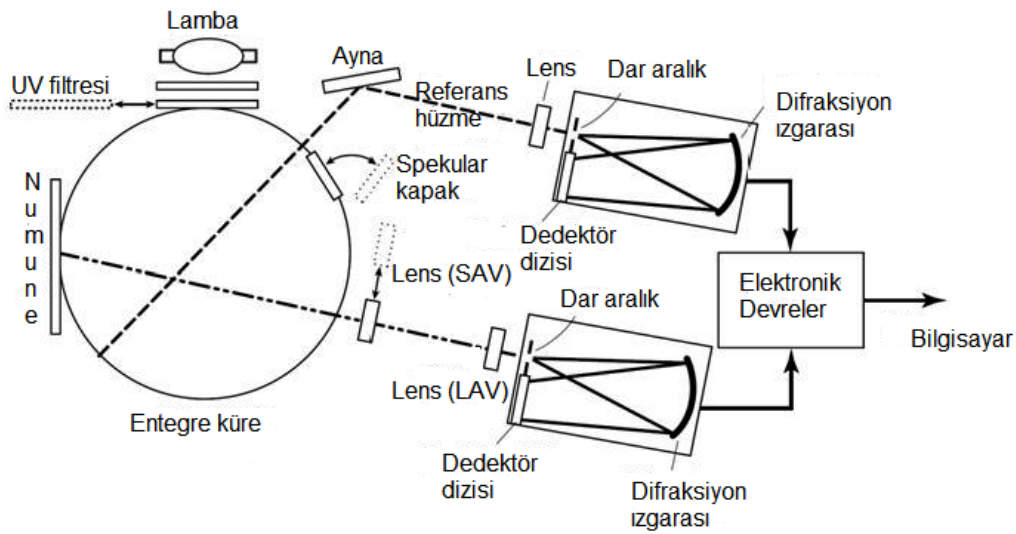
Eşitlik (2-1)

Bu eşitlikte R standart bir beyaz yüzeye göre ölçülen yüzde yansımadır. F(R) ise analit derişimiyle orantılı olup aşağıdaki Eşitlik 2-2 ile tanımlanır;

$$F(R) = \epsilon C / s$$

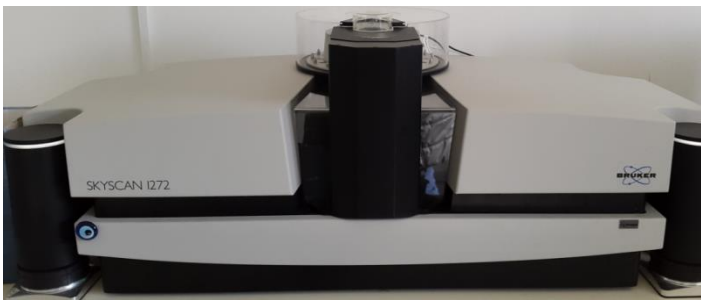
Eşitlik (2-2)

Burada ϵ molar absorpsiyon katsayısını, C analitin derişimini, s ise numune yüzeyinin saçılma katsayısını ifade etmektedir. Şekil 2.13 de Reflektans spektrometresinin temel bileşenlerinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.13. Reflektans spektrometresinin temel bileşenleri

2.15. X-ışınları Mikrotomografi Cihazı (CT)



Şekil 2.14. X-ışını Mikrotomografi Cihazı (Mikro-CT)

İlk X-ışını mikrotomografisi sistemi, 1980'lerin başında Jim Elliott tarafından tasarlanmıştır [68]. Mikro-CT ilk kez 1990'lı yılların başında, yaşlanmanın veya artritik kemiğin analizi için hayvan modellerinde kullanılmıştır [69].

Tomografik görüntüleme prensibi, bir cisme çok yönlü X ışınlarının yönlendirilmesi ve bir dizi doğrusal yol boyunca yoğunluğun azalmasının ölçülmesine dayanır. X-ışınları Mikrotomografi cihazı numuneye zarar vermeden, X-ışınları kullanılarak malzemenin kesitlerinden aldığı görüntülerle üç boyutlu (3D) model oluşturur ve numunenin iç yapısı hakkında bilgi verir. Jeoloji, gıda, tıp, veya malzeme analizi (Kompozit, polimerler, vb) gibi alanlarda son yıllarda geliştirilen yeni bir mikroskopik tekniktir. Radyologlar tarafından yaygın olarak kullanılan bilgisayarlı tomografinin minyatürleştirilmiş bir versiyonudur. Ayrıca X-ışını tomografisi; bir X-ışını kaynağı, çok sayıda ışın yolunda X-ışını şiddetinin zayıflamasını ölçen bir dizi dedektör ve görüntülenecek nesneye göre bir rotasyon geometrisinden oluşur [70].

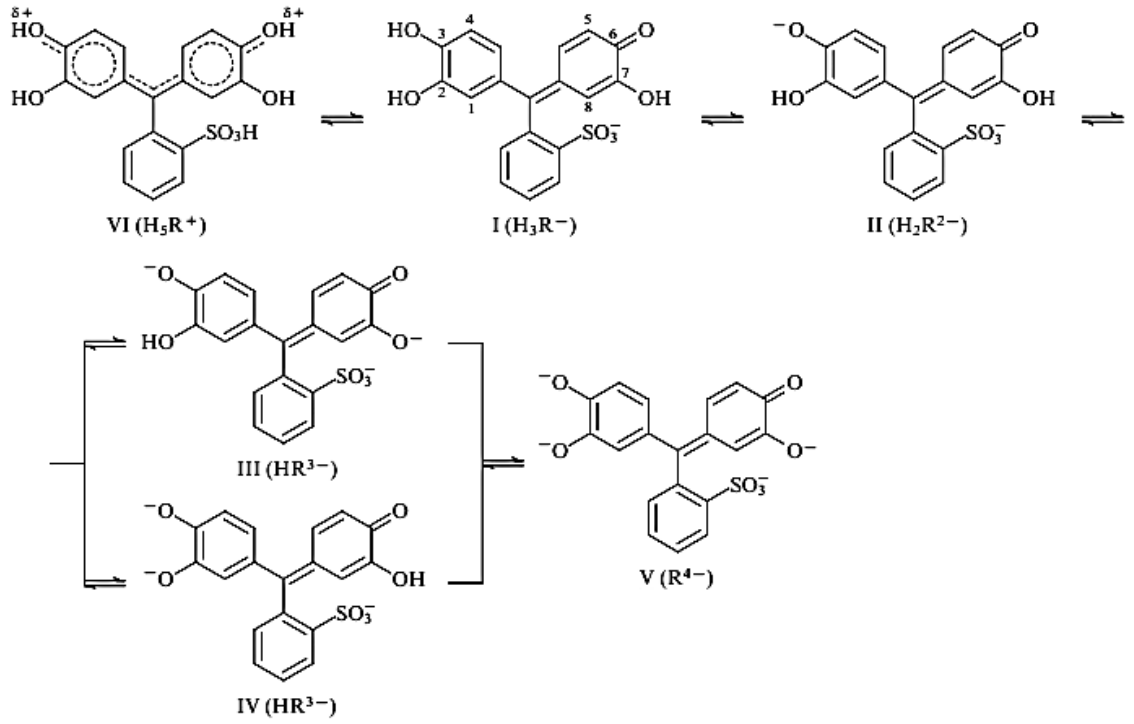
Fiziksel prensipler gereği; örnek X-ışını kaynağı (kamarası) önünde 360° dönerken örnekte bulunan atom kütlesi büyük madde tarafından X-ışınları absorplar, X-ışınlarının girdiği noktada hızı ve enerjisi yavaşlayarak absorpsiyon artar ve böylece daha aydınlık görüntü verir. Bilgisayarlı X-ışınları Mikrotomografi Cihazı 0,2° açı ile 360 ° dönerken her bir milisaniyede bir görüntü alıp altı görüntü ortalamasını alarak tek görüntü olarak vermektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Reaktifler

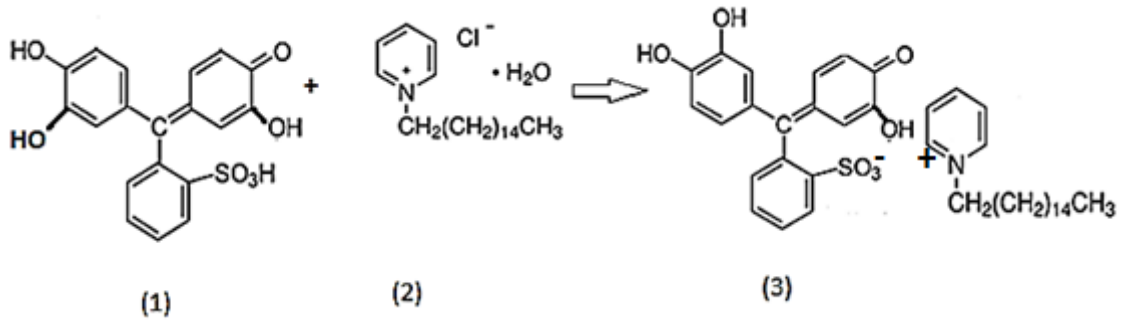
Silika partiküllerin üretiminde silika kaynağı olarak tetraetil ortasilikat (TEOS) (Sigma Aldrich), yüzey aktif madde olarak polietilen glikol heksadesil eter ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$ n~10, Brij 56) (Sigma), hidroklorik asit (HCl) (Merck) çözeltisi, Pyrokatekol violet-N-Setil piridinyum klorür (PV-CP) iyon çifti eldesinde Pyrokatekol Violet (PV), (Sigma), 1-Hexadecyl Pridinium Chloride Monohydrate (N-Setil piridinyum klorür, CPC) (Alfa Aesar), Dimetil formamid (DMF) (Sigma Aldrich), Metanol (Sigma Aldrich), THF (Fluka) kullanılmıştır. 1000 mg/L Cu(II) stok çözeltisi 0.9512 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 'dan (241.60 g/mol) (Merck) 250 mL deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Standart çözeltiler stok çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesiyle günlük hazırlanmıştır. Desorpsiyon işlemi için HNO_3 (Merck) ve EDTA sodyum tuzu (Aklar Kimya) kullanılmıştır. Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla SPS-WW2 ve TMDA 70 sertifikalı referans maddeler kullanılmıştır. Yöntemin seçiciliğini belirlemek amacıyla yabancı iyon etkisi için KCl (Sigma-Aldrich), NaCl (Merck), $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, KNO_3 , $NaNO_3$, NH_4NO_3 , $HgCl_2$, $K_3PO_4 \cdot H_2O$, NH_4CH_3COO , Na_2CO_3 , $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, K_2SO_4 , $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$ (Merck), tuzları deiyonize suda çözülerek hazırlanmıştır.

Molekül kütlesi 386.38 g/mol ve kimyasal formülü $C_{19}H_{14}O_7S$ olan PV'nin Şekil 3.1. de rezonans formları verilmiştir Literatürde teorik ve deneysel olarak farklı iyonik formların pH'a bağlı olarak pH:1-6 arasında H_3R^- , pH>7 H_2R^{2-} , pH>9 HR^{3-} ve %40'luk NaOH çözeltisinde R^{4-} olduğu belirtilmiştir [71].



Şekil 3.1. Çözelti pH'ına bağlı olarak PV'nin iyonlaşma dengeleri

Molekül kütlesi 358,02 g/mol ve kimyasal formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ olan CPC yapısı Şekil 3.2. de verilmiştir.



Şekil 3.2. Pyrocatekol Violet (PV) (1), N-Setilpiridinyum klorür (CP) (2), PV-CP iyon çifti (3)

3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen silika monolit havanda öğütülerek ince partiküller haline getirilmiş ve silika partiküllerin ve PV-CP ile katkılanmış silika partiküllerin karakterizasyonu için FT-IR spektrumları (Thermo Scientific, Nicolet i S10) azaltılmış toplam yansımada (ATR) alınmıştır. Silika partiküllerin ve PV-CP katkılı silika partiküllerin spesifik yüzey alanı ölçümünde (BET) Micromeritics marka (TriStar II Plus 2.02)

yüzey alanı-porozite ölçüm cihazı kullanılmıştır. Partiküllerin yüzey morfolojisinin belirlenmesinde SEM (FEI Quant FEG 250) kullanılmıştır. Elde edilen partiküllerin üç boyutlu görüntülerinin eldesinde x-ışınları mikrotomografi cihazı (mikro-CT) (Bruker) kullanılmıştır. Sentezlenen silika partiküllerin kalsinasyon işleminde Nabertherm GmbH (Almanya) marka yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Çözeltilerin karıştırılmasında WiseStir manyetik karıştırıcı, vorteks (Fisons), çözeltilerin pH'larının ayarlanması için Fisher Scientific Accumet 1 model pH metre kullanılmıştır. Deneyler boyunca kullanılan deiyonize su, Bornstead Nanopure Diamond model deiyonize su cihazından temin edilmiştir. Santrifüj işlemi için MPW-260R marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Çözeltilerde adsorpsiyon işlemi sonrası geriye kalan Cu(II) iyonlarının derişimlerinin belirlenmesinde Perkin-Elmer AAnalyst 800 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) (ABD) kullanılmıştır. Ölçümlerde hava-asetilen alevi ve döteryum zemin düzeltme yöntemi kullanılmıştır. Çizelge 3.1.' de bakır analizinde uygulanan AAS ölçüm parametreleri verilmiştir. Alevli AAS de yapılan deneylerde hazırlanan standart çözeltilere ait kalibrasyon grafiği Ek-1 de verilmiştir.

Çözelti ortamında Pyrokatekol Violet- N-Setil Piridinyum iyon çifti (PV-CP) çözeltisinin ve PV-CP içeren sol-jel çözeltisi ile yüzeyi kaplanmış test kağıtların Cu(II) çözeltileri ile etkileşimine ait absorbans ve reflektans ölçümleri Pelkin Elmer marka Lambda 35 UV/GB spektrofotometrede alınmıştır.

Çizelge 3.1. Alevli AAS cihazında analiz esnasında kullanılan parametreler

Element	Işık Kaynağı	Dalga Boyu (nm)	Lamba Akımı (mA)	Slit Aralığı (nm)	Hava/Astilen Akış Hızı (L/dk)
Cu	OKL*	309,0	35	0,7	17/2,2

*OKL: Oyuk Katot Lambası

3.3. Deneyin Yapılışı

3.3.1. Silika Partiküllerin Sentezi

Silika monolitinin üretimi için TEOS: Brij 56: HCl/H₂O kütlece 2:1,3:1 oranında kullanılmıştır. TEOS ve Brij 56 homojen bir karışım elde edilinceye kadar 60°C de karıştırılmış ve üzerine derişik HCl çözeltisi eklenmiştir. 60°C de jelimsi bir ürün

elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Oluşan ürün 40°C de 1 saat bekletilerek şeffaf camsı monolit elde edilmiştir. Üretilen monolit ezilerek ince partiküller haline getirildikten sonra 450 °C de 7 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde elde edilen silika partiküller kalsinasyon işleminden sonra tekrar havanda ezilerek ve elenerek boyutlarına göre ayrılmış ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili deneylerde 125 µm 'den daha düşük boyuta sahip partiküller kullanılmıştır.

3.3.2. PV-CP İyon Çiftinin Sentezi

PV-CP iyon çiftinin sentezinde, metanolde çözülmüş $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol CPC ve DMF'de çözülmüş $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol PV çözeltileri karıştırılarak üzerine 1 mL 0,1 mol/L HCl çözeltisi eklenmiştir. Bu karışım 10 mL saf su eklenerek seyreltilmiş ve karanlıkta bekletilmiştir. pH 3'te sadece sülfonik asit grubu iyonlaşmaktadır ve bu da bir iyon çifti oluşmasına neden olur. Bu koşullarda şelat oluşturan gruplar korunmaktadır [46]. Karışımın su ile seyreltilmesi iyon çiftinin viskoz bir yağ formunda çökmesini sağlamaktadır. Daha sonra elde edilen çökelek saf su ile birkaç kez yıkanarak 60°C etüvde kurumaya bırakılmıştır.

$C_{40}H_{52}O_7SN$ (690.38 g/mol) yapısına sahip olması beklenen iyon çifti (PV-CP), teorik olarak %69,53 C, %7.53 H, %2.03 N, %4.64 S içermektedir. Elementel analiz sonucu bulunan değerler teorik değerlere yakın olup, %70,23 C, %6,35 H, %1,86 N ve %4.26 S içerdiği bulunmuştur.

3.3.3 Silika Partiküllere PV-CP Katkılanması

Silika partiküllere katkılama işlemi için 0,0112 g PV-CP 2 mL THF'de çözülmüş ve 0,5 g silika partiküller ile yarım saat karıştırılmıştır. Silika partiküller çözeltilerden santrifüjlenerek ayrılmış ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi, yıkama suyuna renk vermeyinceye kadar tekrarlanmıştır. Katkılama işlemi aynı oranlarda iki kez tekrar edilmiştir. Yıkama işlemi sonrasında elde edilen PV-CP katkılı partiküller etüvde kurutulmuştur.

3.3.4. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik (Görsel) Tayini İçin Sensör Olarak Kullanılacak Test Kağıtlarının Hazırlanması

Farklı özellikteki sensörlerin geliştirilmesi belirli bir analitin tayininde yerinde analiz imkanı sağlaması, uzmanlık gerektirmemesi, çözücülerin ve başka kimyasalların kullanımına ihtiyaç duyulmaması açısından büyük kolaylık sağlamaktadır. Bu

nedenle Cu(II) iyonlarının kolorimetrik (görsel) tayini için sensör olarak kullanılabilme özelliğine sahip test kağıtları üretilmiştir.

Test kağıtlarının üretiminde, 2x1 cm boyutlarında kesilen beyaz bant süzgeç kağıtları PV-CP içeren sol-jel çözeltisi ile kaplanmıştır.

Bu işlemin ilk basamağında, 2 mL TEOS, 1 mL 0,1 mol/L HCl üzerine 4 mL etanol ve 0,5 mL Triton-X 100 yavaş yavaş eklendikten sonra 5 saat karıştırılmıştır [48]. İkinci basamakta ise hazırlanan sol-jel çözeltisi üzerine (2 mL), $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L PV-CP çözeltisi eklenmiş (2 mL) ve çözelti homojen oluncaya kadar karıştırılmıştır. Bu çözelti test kağıdı olarak kullanılacak kağıtların yüzeylerinin kaplanmasında kullanılmış ve kağıtların yüzeylerinin kaplanmasında daldırma yöntemi uygulanmıştır. Yüzeyi kaplanmış olan kağıtlar kurutulduktan sonra deiyonize su ile yıkama suyunda renk vermeyinceye kadar yıkanmıştır. Hazırlanan test kağıtları farklı derişimlerde Cu(II) çözeltileriyle etkileştirildikten sonra Dağınık Yansıma Spektroskopi yöntemi (DRS) kullanılarak reflektans ve absorbans modunda ölçümleri alınmıştır.

3.3.5 PV-CP Katkılı Silika Partiküllere Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon işlemlerinde 0,020 g PV-CP katkı silika partiküllerin üzerine 20 mL pH'ı 6 olan Cu(II) çözeltileri eklenerek çalkalayıcıda 30 dk süre ile karışmaya bırakılmıştır. Bu işlem sonrasında çözeltilerde adsorplanmadan kalan Cu(II) derişimleri AAS'de ölçülmüştür. Tanık çözeltilerinin hazırlanması için PV-CP katkı silika partiküllere 20 mL deiyonize su eklenmiş ve benzer deney koşullarında çalışmalar uygulanmıştır.

PV-CP Katkılı Silika partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır;

$$Q_{ads} = [(C_0 - C)/m] / V \quad \text{Eşitlik (3-1)}$$

Bu eşitlikte Q_{ads} ; adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), C_0 ; Cu(II) çözeltilerinin başlangıç derişimini (mg/L), C; adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan Cu(II) derişimini (mg/L), m; partikül miktarını (g) ve V; çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

Partiküllere adsorplanan bakır miktarının yüzdesi (Adsorpsiyon yüzdesi veya uzaklaştırma yüzdesi) olarak Eşitlik (3-2) den hesaplanmıştır;

$$\%R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

Eşitlik (3-2)

Eşitlik (3-2) de; %R; Uzaklaştırma yüzdesini, C_0 ; Cu(II) çözeltisinin başlangıç derişimini (mg/L), C; adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan Cu(II) derişimini (mg/L) ifade etmektedir.

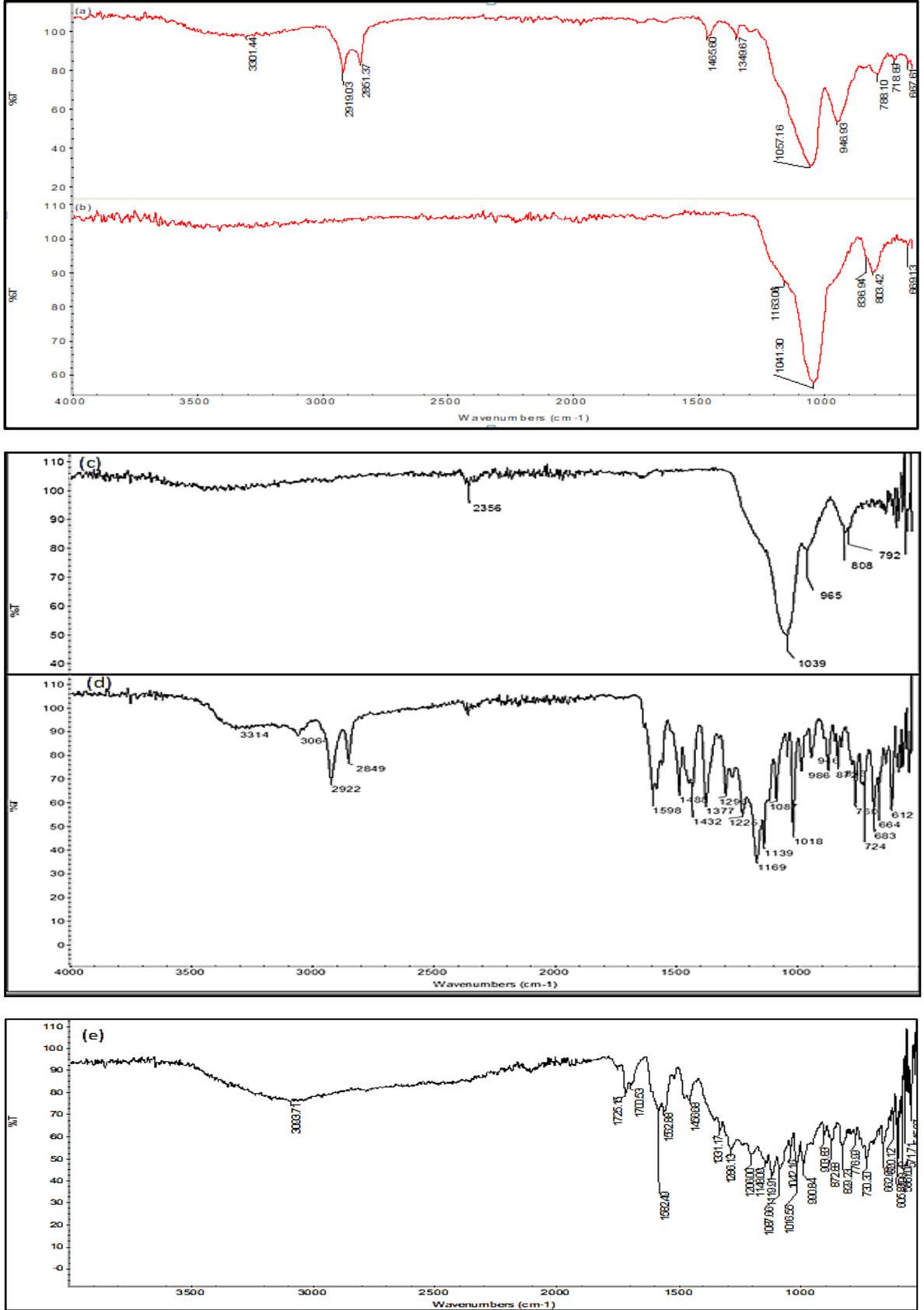
Adsorpsiyon deneylerinde, PV-CP katkılı partiküllere 10 µg/L ile 50 mg/L arasında değişen Cu(II) çözeltilerinin eklenmesi sonucunda gözle ayırt edilebilen renklerde ton farkının oluştuduğu gözlenmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

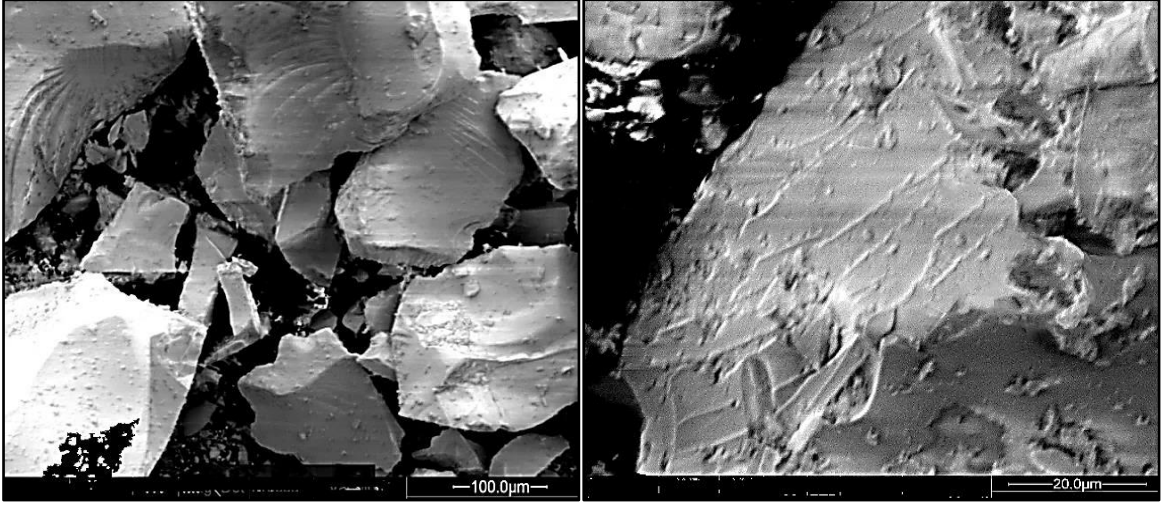
4.1. Silika Partiküllerin ve PV-CP Katkılı Silika Partiküllerin Karakterizasyonu

Silika partiküllerin, kalsine edilmiş silika partiküllerin, PV-CP katkı silika partiküllerin, PV-CP iyon çiftinin ve PV'nin ATR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1. a,b,c,d ve e'de verilmiştir. Şekil 4.1. a, b ve c spektrumlarının her üçünde de 1040 ve 800 cm^{-1} civarında gözlenen pikler sırasıyla Si-O-Si asimetric ve simetric gerilme titreşimlerini göstermektedir. Şekil 4.1.a; Silika partiküllere ait spektrumda Brij 56 yapısından kaynaklanan alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait 2919 ve 2851 cm^{-1} pikler yer almaktadır. Kalsinasyon işlemi sonucu silika partiküllerin spektrumunda (Şekil 4.1.b) ise bu piklerin yer almadığı, böylece kalsinasyon işlemi sonucunda yüzey aktif maddenin yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. PV-CP katkı silika partikülün spektrumu (Şekil 4.1.c) ile PV-CP iyon çiftine ait spektrumu (Şekil 4.1.d) benzerlik göstermekte olup, PV yapısında aromatik halkada yer alan C=C bağına ait titreşimler Şekil 4.1.d' de 1598 cm^{-1} civarında, Şekil 4.1.e' de 1582 cm^{-1} civarında görülmektedir. PV-CP spektrumunda (Şekil 4.1.d) S=O gerilme titreşimine ait pikler 1377 ve 1169 cm^{-1} de görülmektedir. 2922 cm^{-1} de ki pik alifatik C-H bağını göstermektedir.

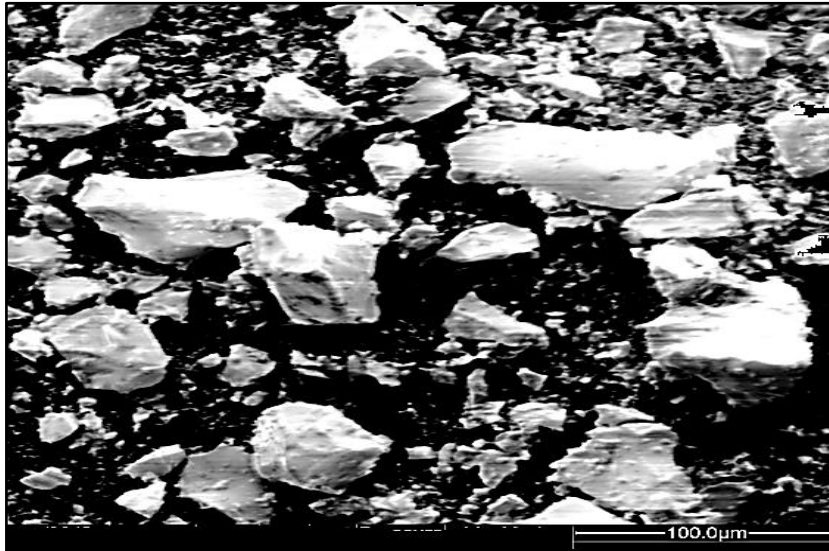
Sentezlenen silika partiküllerin morfolojisi, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile incelenmiş olup, SEM görüntüleri Şekil 4.2.'de verilmiştir. SEM görüntülerinde partiküllerin düzgün yüzeyli, plaka benzeri bir yapıya sahip olduğu ve uzun ince kanallar içerdiği görülmektedir. PV-CP katkılama işleminden sonra da benzer yapı korunmuştur.



Şekil 4.1. Silika partikülün FT-IR spektrumları; a) Silika partikül, b) Kalsine edilmiş silika partikül, c) PV-CP katkılı silika partikül, d) PV-CP İyon Çifti, e) PV



(a)



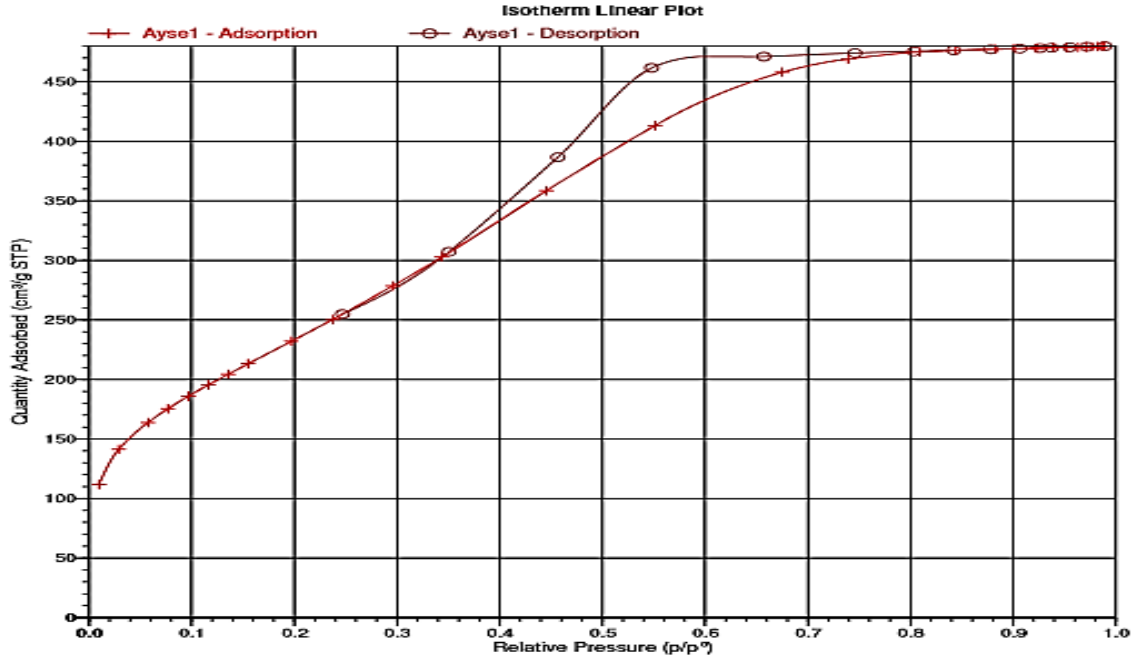
(b)

Şekil 4.2. Silika partiküllere ait SEM görüntüleri; (a) Silika partiküller (b) PV-CP katkı silika partiküller

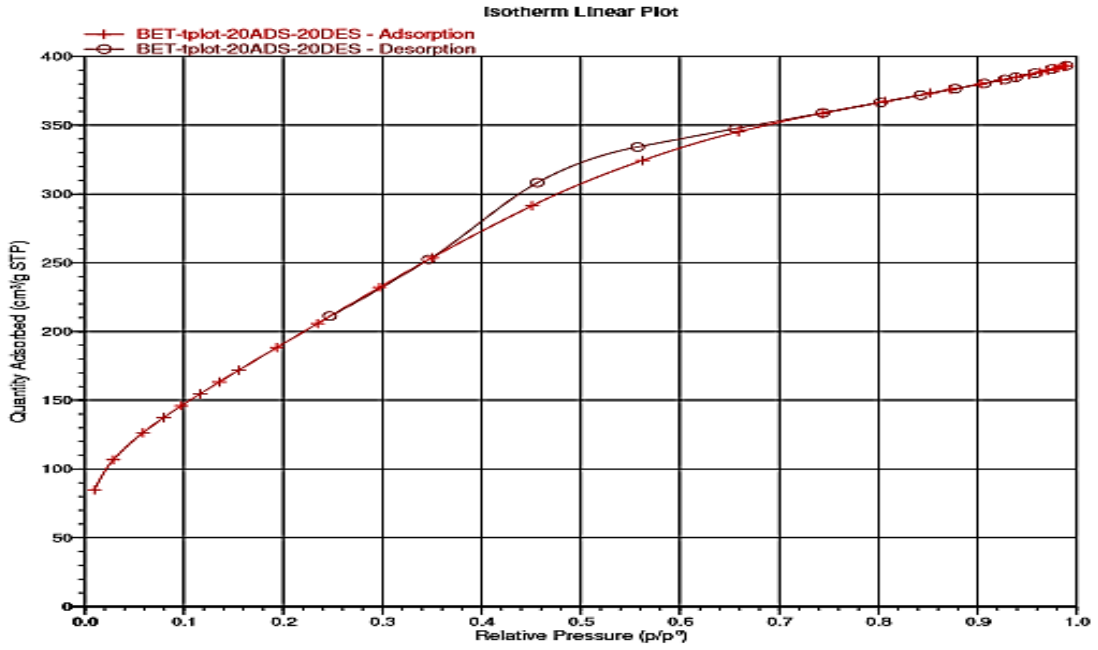
BET analizi, adsorbentin N₂ adsorpsiyonu/desorpsiyonu sonucu spesifik yüzey alanı hakkında bilgi vermekte olup, BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemi ile gözenek hacmi ve gözenek boyutu hesaplanmaktadır. Bu çalışmada elde edilen partiküllerin yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Şekil 4.3'te verilen silika partiküllerin ve PV-CP katkılı silika partiküllerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre, tip IV izotermi vermekte olup, yüksek P/Po değerinde H2 tipi gecikme döngüsü (hysteresis loop) göstermektedir. Genelde yüksek oranda yüzey aktif madde kullanıldığı durumda gecikme döngüsü P/Po > 0.4 de gözlenir ve yaklaşık 3 nm boyuta sahip, uzun kanal tipi gözenek yapıları partiküller elde edilir.

Literatürde mezo gözenekli malzemelerin yüzey alanı ve gözenek hacminin, sentez aşamasında kullanılan yüzey aktif maddenin (iyonik olmayan) derişimine ve uygulanan sıcaklığa bağlı olarak 580-950 m²/g arasında olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca literatürde bu tip gözenekli yapıların eldesinde, kullanılan yüzey aktif maddenin hidrofobik ve hidrofilik blok uzunluklarına bağlı olarak 3-3,5 nm aralığında gözenek boyutuna sahip olduğu belirtilmektedir [72]. Çizelge 4.1'de verilen toplam gözenek hacmi (V), P/Po değerinin doyunluğa ulaştığı değerde (P/Po = 0.98) adsorlanan N₂ miktarından hesaplanmıştır [34]. Kalsine edilmiş ve PV-CP katkılanmış silika partiküllerin gözenek çapları ve hacimleri karşılaştırıldığında, PV-CP'nin mezo gözenekleri doldurduğu ancak sadece içteki gözenekleri değil yüzeydeki gözenekleride doldurduğu şeklinde yorumlanabilir.



(a)



(b)

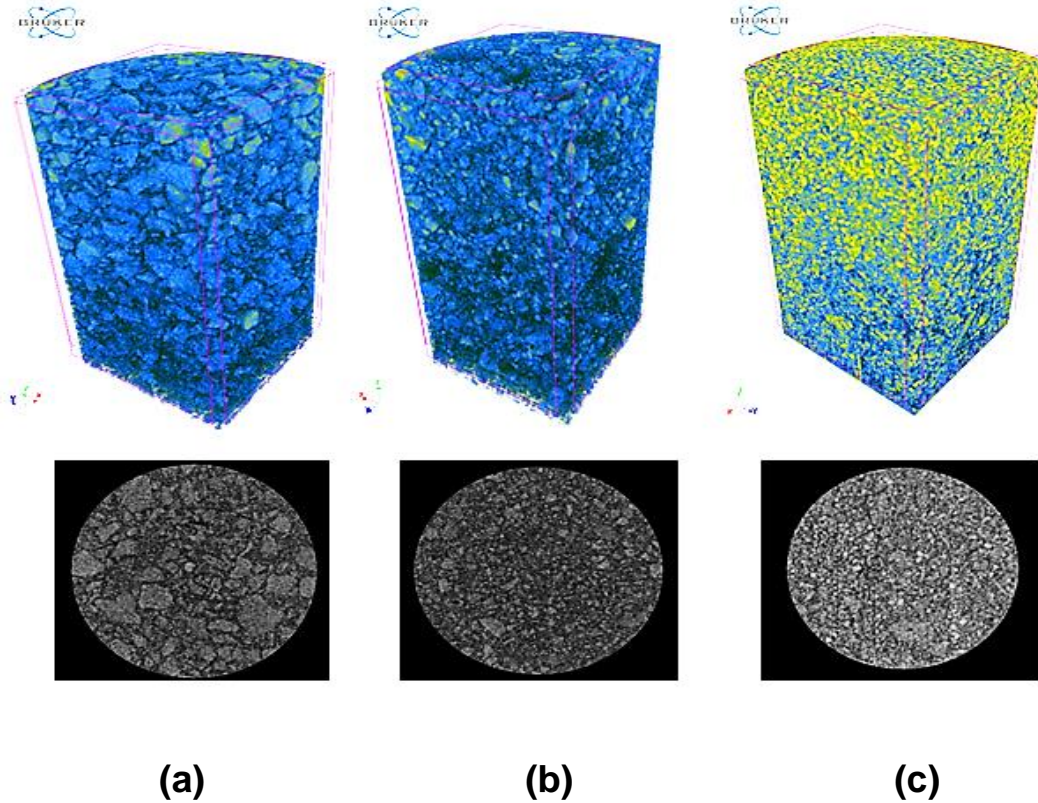
Şekil 4.3. a) Silika partiküllere, b) PV-CP katkılı silika partiküllere ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Çizelge 4.1. Kalsine edilmiş silika partiküllerin ve PV-CP katkı silika partiküllerin yapısal özellikleri

	Yüzey alanı (S_{BET}) (m^2g^{-1})	Gözenek çapı ^a (nm)	Gözenek hacmi (cm^3g^{-1})
Kalsine edilmiş silika partikül	895	3,30	0,742
PV-CP katkı silika partikül	761	3,19	0,597

^a N_2 Adsorpsiyon izoterminden hesaplanmıştır.

Şekil 4.4'te verilen X-Işınları Mikrotomografi görüntülerindeki beyaz noktalar yoğunluğu yüksek olan bölgeleri işaret etmekte olup, daha yüksek özgül ağırlığına sahip türlerin yapıda yer aldığını ifade eder. Şekil 4.4. (b)'de silika partiküllere PV-CP katkılması sonucu ortaya çıkan gri alanlar PV-CP'nin gözeneklere yerleştiğini göstermektedir. Şekil 4.4. (c)'de ise PV-CP katkı silika partiküllere Cu(II) iyonlarının adsorplanması sonucu beyaz noktadaki artış, Cu(II) iyonlarının da iç gözeneklere girdiğini göstermektedir.

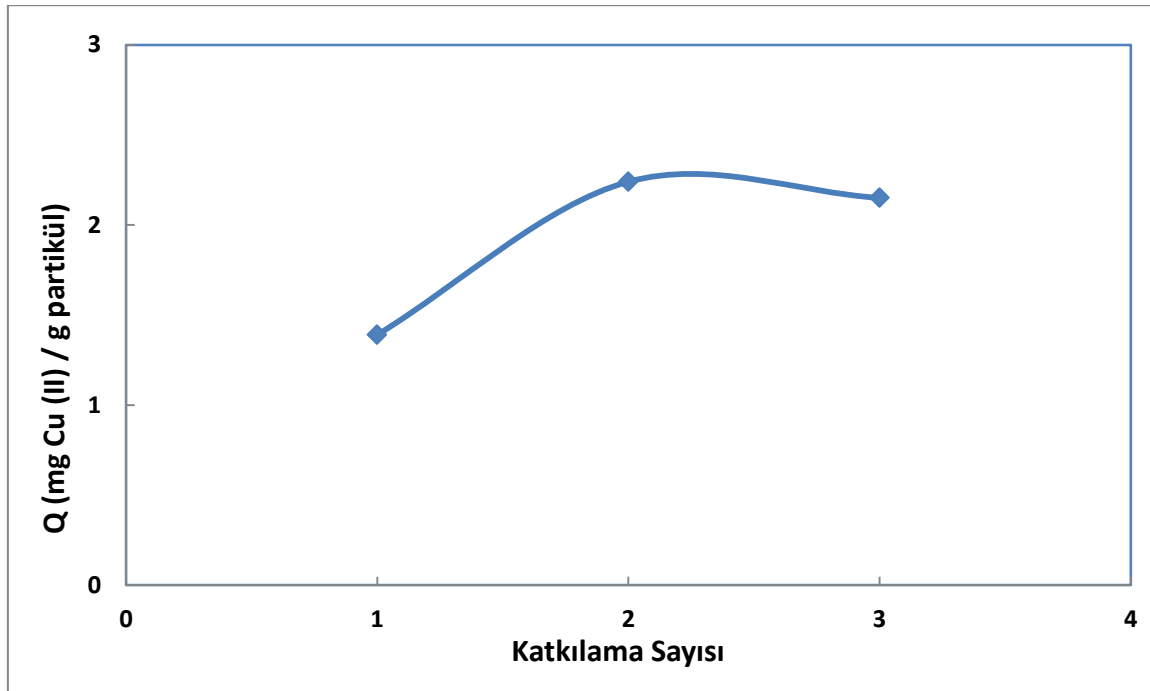


Şekil 4.4. Silika partiküllere ait Bilgisayarlı X-Işınları Mikrotomografi görüntüleri; **a)** Silika partiküller **b)** PV-CP katkı silika partiküller **c)** Cu(II) çözeltisiyle etkileşmiş PV-CP katkı silika partiküller

4.2. PV-CP Katkılı Silika Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonu

4.2.1. Silika Partiküllere PV-CP Katkılanması

PV-CP katkıli silika partiküllerin Cu(II) adsorpsiyonu için uygun koşulları belirlemek amacıyla ilk olarak silika partiküllere PV-CP katkılama süresi incelenmiştir. Bu deneylerde 10, 30, 60 ve 120 dk arasında değişen sürelerde 8.10^{-3} mol/L PV-CP çözeltileri, 0,5 g silika partiküller ile etkileştirilerek katkılama işlemi gerçekleştirilmiş ve Cu(II) adsorpsiyonuna ait performansları incelenmiştir. Ancak bu koşullarda elde edilen PV-CP katkıli partiküllerin adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle aynı partiküller kullanılarak 2. ve 3. kez katkılama işlemi uygulandıktan sonra Cu(II) adsorpsiyonuna ait performansları karşılaştırılmıştır. Bu yolla elde edilen partiküller ile 20 mL 5 mg/L Cu(II) çözeltileri etkileştirilmiş ve 1, 2 ve 3 kez yükleme yapılmış partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5.' de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde uygun katkılama sayısının 2 olduğuna karar verilmiştir.

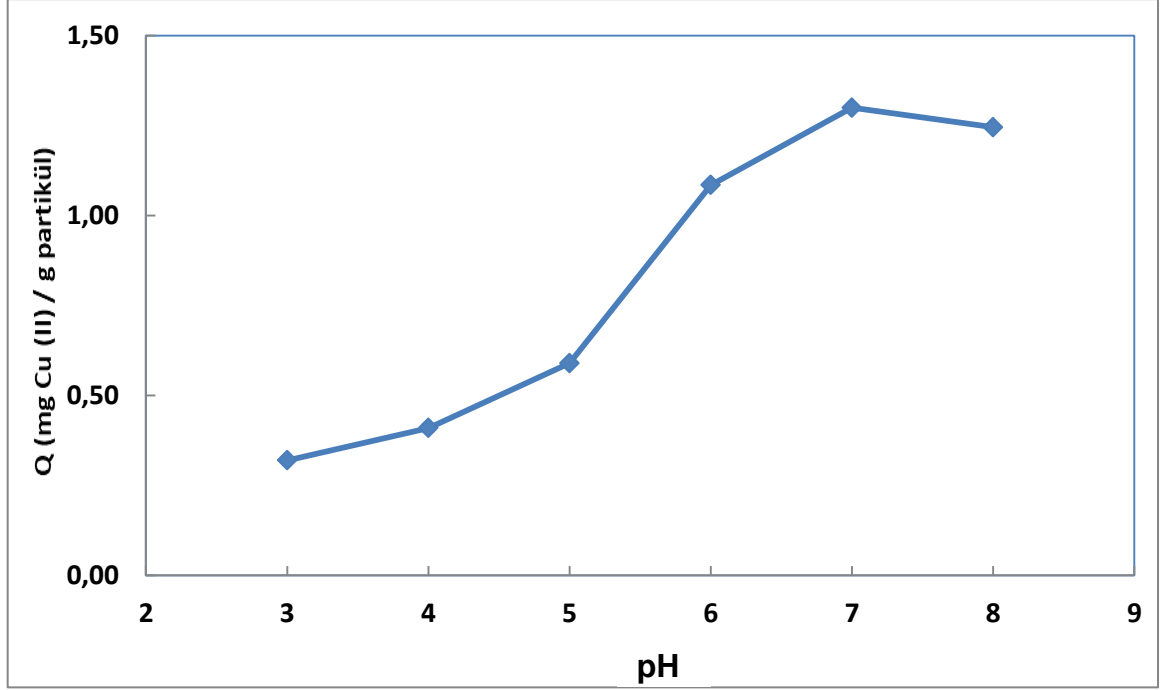


Şekil 4.5. PV-CP katkılama sayısının PV-CP katkıli silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine etkisi (Deney Koşulları: Cu(II) Derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi 20 mL, pH:6 karıştırma hızı 400 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 30 dk).

4.2.2. PV-CP Katkılı Silika Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Cu(II) iyonlarının PV-CP katkıli silika partiküllere hangi pH aralığında adsorplandığını belirlemek amacıyla pH 3 ile 8 arasında değişen bakır çözeltileri

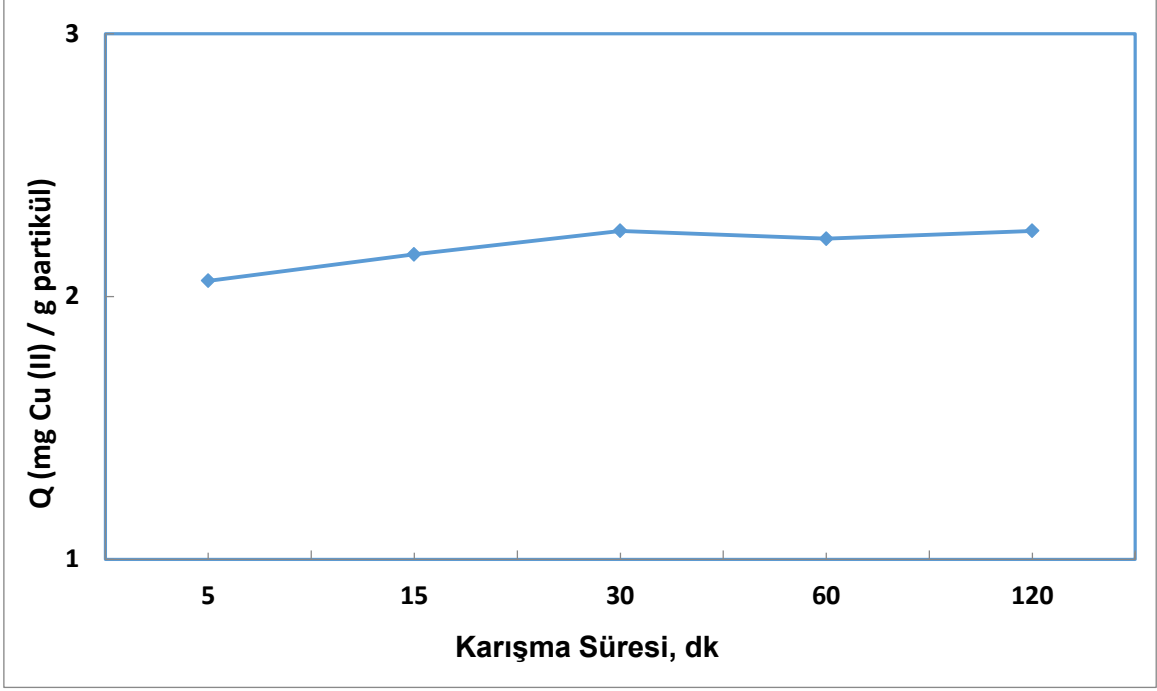
kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında seyreltik HCl ve NaOH kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6.'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre uygun çalışma pH'ının 6 ile 8 arasında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney Koşulları: Cu(II) derişimi: 2 mg/L, çözelti hacmi 20 mL, karıştırma hızı 400 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 30 dk).

4.2.3. PV-CP Katkılı Silika Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonunda Zamanın Etkisi

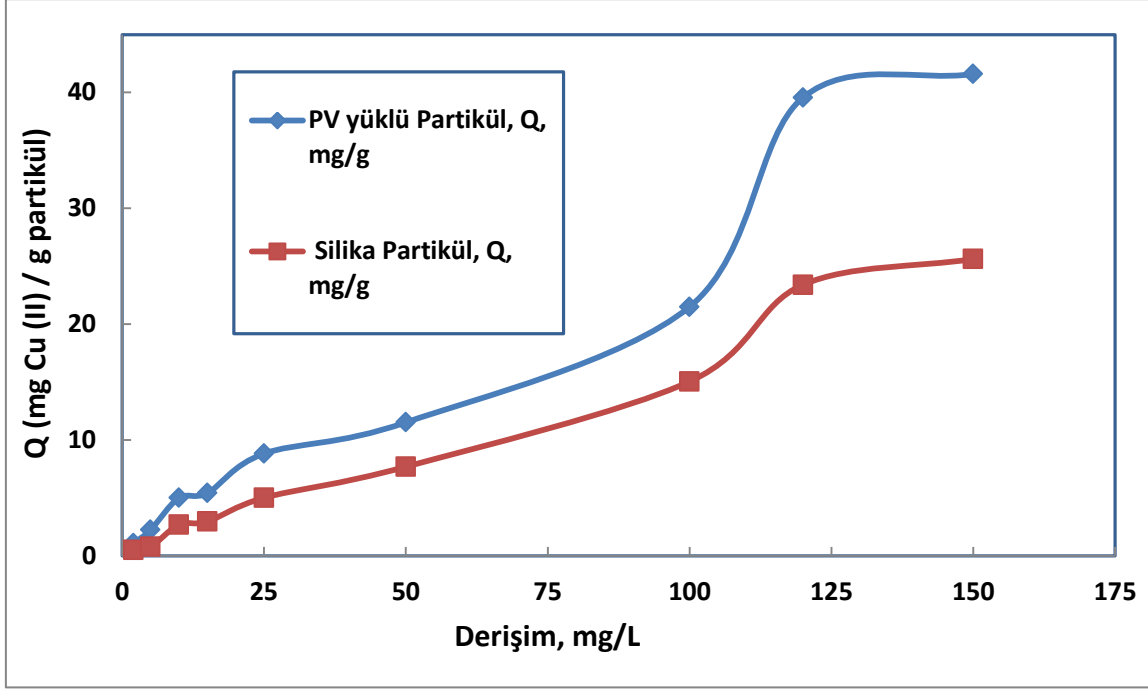
PV-CP katkı silika partiküllere Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna zamanın etkisini belirlemek için pH'ı 6'ya ayarlanmış 5 mg/L Cu(II) çözeltileriyle partiküller 5 dk ile 120 dk arasında değişen zaman aralıklarında etkileştirilmiştir. Etkileşim sonucunda çözeltide adsorplanmadan geriye kalan Cu(II) derişimleri ölçülmüş ve hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerlerine karşılık etkileşim zamanını veren grafik Şekil 4.7.'de verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi farklı zaman aralıklarına ait adsorpsiyon kapasitesi değerleri birbirine çok yakın olup deneysel çalışmalarda etkileşim süresi 30 dk olarak seçilmiştir.



Şekil 4.7. PV-CP katkılı silika partiküller ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney Koşulları: Cu(II) Derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi 20 mL, pH:6 karıştırma hızı 400 devir/dk)

4.2.4. PV-CP Katkılı Silika Partiküllerin ve Silika Partiküllerin Adsorpsiyonuna Cu(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

PV-CP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla 2-150 mg/L arasında değişen 20 mL Cu(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. Cu(II) çözeltileri pH 6'ya ayarlandıktan sonra üzerlerine 0,02 g partiküller ilave edilerek 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve bakır derişimlerine karşı adsorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi 125 mg/L değerinde PV-CP katkılı silika partiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 41,6 mg Cu(II) / g partikül'dür. Katılanmamış silika partiküllere (boş partiküller) Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu da incelenmiş olup boş partiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25,8 mg Cu (II) / g partikül'dür.



Şekil 4.8. PV-CP katkılı silika partiküllerin ve boş silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Cu(II) derişiminin etkisi (Deney Koşulları: pH:6, örnek hacmi: 20 mL karıştırma hızı: 400 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 30 dk)

Şekilde görüldüğü gibi PV-CP ile Cu(II) iyonlarının etkileşimi nedeniyle PV-CP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinde yaklaşık 2 katlık bir artış gözlenmiştir.

4.2.5. PV-CP Katkılı Silika Partiküllerin Tekrar Kullanılabilirliği

PV-CP katkılı silika partiküllerin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi için tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Uygun desorpsiyon çözeltisini belirlemek amacıyla 5 mg/L Cu(II) çözeltileri ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve ardından desorpsiyon işlemi için farklı derişimlerde HCl, HNO₃, EDTA ve EDTA+HCl karışım çözeltileri kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemi sonucunda çözeltilere desorbe olan Cu(II) derişimi AAS'de ölçülmüştür. En yüksek desorpsiyon yüzdesi 0,05 mol/L HCl + 0,05 mol/L EDTA çözeltilerinin karışımı kullanıldığında gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. PV-CP katkılı silika partiküllerden Cu(II) iyonlarının desorpsiyonu (Cu(II); 5 mg/L) (N=3)

Desorpsiyon Çözeltisi, (mol/L)	Adsorpsiyon, (mg/L)	Desorpsiyon, (mg/L)	% Desorpsiyon
0,05 HCl + 0,05 EDTA (I)	3,8 ± 0,35	3,6 ± 0,61	93,4
0,05 HCl + 0,05 EDTA (II)	3,9 ± 0,38	3,7 ± 0,49	94,1
0,05 HCl (I)	3,2 ± 0,55	2,7 ± 0,49	83,8
0,05 HCl (II)	2,8 ± 0,67	2,3 ± 0,27	84,8
0,01 HCl	3,3 ± 0,42	2,2 ± 0,69	65,5
0,01 M HNO ₃	3,4 ± 0,17	2,1 ± 0,51	61,8
0,05 M HNO ₃	3,3 ± 0,33	2,3 ± 0,16	67,8

Sonuçlar incelendiğinde 0,05 mol/L HCl + 0,05 mol/L EDTA çözeltilerinin karışımı ile iki tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri sonucu adsorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Aynı zamanda bu durum PV-CP desorpsiyon işlemi sonucunda silika partiküllerden sökülmediğini göstermiştir.

4.2.6. Cu(II) Adsorpsiyonuna Yabancı İyon Etkisi

PV-CP katkılı silika partiküllerin Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda seçiciliğini belirlemek amacıyla yabancı iyonların etkisi incelenmiştir. Girişim yapabileceği düşünülen bu yabancı iyonlar 5 mg/L Cu(II) çözeltilerine farklı derişimlerde eklenerek pH 6'da adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tolere edilebilen yabancı iyon derişim değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. FeCl₃.6H₂O ile hazırlanan çözeltiler 1:1 oranında bile pH=6 da çöktüğünden Fe (III) iyonlarının bu pH değerinde girişim etkisinin bulunmamaktadır.

% Adsorpsiyon oranları aşağıda verilen Eşitlik (4-1) den hesaplanmıştır.

$$\% \text{Adsorpsiyon} = (Q_{\text{iyon}}/Q) \times 100 \quad \text{Eşitlik (4-1)}$$

Bu eşitlikte, Q_{iyon} , PV-CP katkılı silika partiküllerin yabancı iyonlar varlığında Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), Q ise sadece Cu(II) iyonları varlığında

adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade etmektedir. PV-CP katkılı silika partiküllerin Cu(II) adsorpsiyonuna yabancı iyonların etkisi Çizelge 4.3.'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların etkisi (Cu(II); 5 mg/L)

Yabancı İyon	Tolerans	Adsorpsiyon (%)	Yabancı İyon	Tolerans	Adsorpsiyon (%)
Co ⁺²	1/200	70	K ⁺	1/100	98
	1/5	98		Cl ⁻	1/154
Cd ⁺²	1/100	100			1/77
Hg ⁺²	1/50	100	Na ⁺	1/100	100
Zn ⁺²	1/10	97	NH ₄ ⁺	1/50	87
	Ni ⁺²	1/5		98	1/25
Pb ⁺²	1/10	85	PO ₄ ⁻³	1/50	100
	1/5	95		1/25	100
Mg ⁺²	1/20	79	CO ₃ ⁻²	1/50	95
	1/10	100	SO ₄ ⁻²	1/20	98
Ca ⁺²	1/20	90		1/10	100
CH ₃ COO ⁻	1/50	94			

Çizelge 4.3'te verilen sonuçlar, Çizelge 4.4'te yabancı iyonların tolerans sınır derişimlerini belirtecek şekilde verilmiştir.

Çizelge 4.4. 5 mg/L Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Tolerans Sınır Değerleri (N=3)

Yabancı İyon	Kullanılan Tuzlar	Tolerans Sınır Değişimi (mg/L)
Cd ⁺² , K ⁺ , Na ⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	500
	KNO ₃	
	NaNO ₃	
Cl ⁻	NaCl	385
Hg ⁺² , PO ₄ ⁻³ , CH ₃ COO, CO ₃ ⁻²	HgCl ₂	250
	K ₃ PO ₄ .H ₂ O	
	NH ₄ CH ₃ COO	
	Na ₂ CO ₃	
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	125
Ca ⁺² , SO ₄ ⁻²	Ca(NO ₃) ₂	100
	K ₂ SO ₄	
Zn ⁺² , Mg ⁺²	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	50
	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	
Ni ⁺² , Co ⁺² , Pb ⁺²	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	25
	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	
	Pb(NO ₃) ₂	
Fe ⁺³	FeCl ₃ .6H ₂ O	Demir çalışılan pH'ta çöktüğü için girişim etkisi yoktur.

4.2.7 PV-CP Katkılı Silika Partiküller ile Cu(II) Adsorpsiyonu Uygulamaları

4.2.7.1. Çeşme Suyundan Cu(II) İyonlarının Uzaklaştırılması

PV-CP katkı silika partiküllerin çeşme suyu gibi gerçek numunelerde Cu(II) iyonlarını adsorpsiyonunu değerlendirmek üzere deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde 2, 5 ve 10 mg/L Cu(II) çözeltileri çeşme suyu kullanılarak hazırlanmış ve pH 6'da 0,02 g partiküller ile adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemi sonucu çözeltilde kalan Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüştür.

Çizelge 4.5. Çeşme suyundan Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması (N=3)

Çeşme suyu Cu(II), (mg/L)	Eklene (mg/L)	Adsorpsiyon sonrası, (mg/L)	Q(mg/g)	%Adsorpsiyon
0,380 ± 0,06	-			
	2	0,34 ± 0,01	1,04	87
	5	0,63 ± 0,01	2,3	88
	10	0,95 ± 0,03	4,7	91

(Deney Koşulları; pH:6, örnek hacmi: 10 mL, adsorpsiyon süresi: 30 dk, partikül miktarı: 0,02 g karıştırma hızı: 400 devir/dk)

4.2.8. PV-CP Katkılı Silika Partiküllerin Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması

Literatürde yer alan Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan bazı adsorbentlerin performansı ile bu tez çalışmasında hazırlanan PV-CP katkı silika partiküllerin performansı karşılaştırılmıştır. (Çizege 4.6)

Çizelge 4.6. Literatürde yer alan bazı adsorbentlerin Cu(II) adsorpsiyon kapasitesine ait performans karşılaştırması

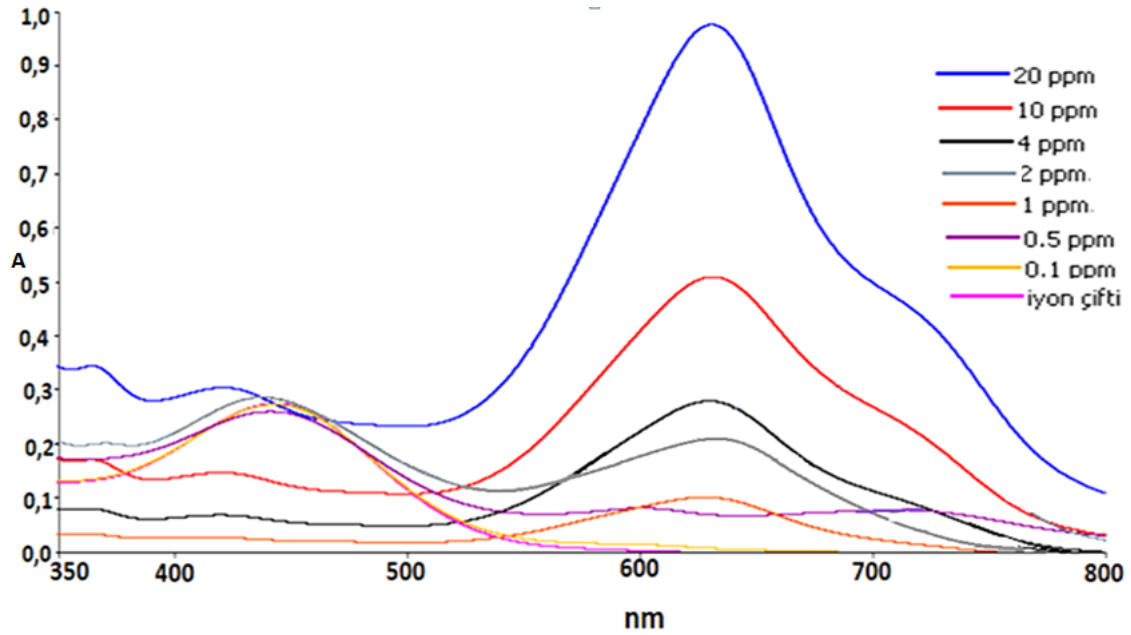
Adsorbentler	Adsorpsiyon Kapasitesi Q(mg/g)	Ref.
Polidopamin kaplı doğal zeolit	13.6	[73]
Demir kaplı Avustralya zeoliti	9.33	[74]
Zeolit kaplı manyetik nanopartiküller	13.8	[75]
Kitosan kaplı kum	8.18	[76]
Aljinat / fosforile edilmiş kitin film	11.70	[77]
Karboksilik asitli poli (glisidil metakrilat) (PGMA)	37.5	[78]
γ-Alumina nanoparçacıklar	31.3	[79]
Amonyum(4-kloro-2-merkaptofenil) karbamotiyolat) katkı mezogözenekli silika	174.76	[80]
PV-CP Katkılı Silika Partiküller	41,6 (max.)	Bu çalışma

4.3. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik ve Görsel Tayini

4.3.1. Sulu Çözeltide Cu-PV-CP Kompleks Oluşum Koşullarının Belirlenmesi

PV nin sulu çözeltisi, pH 1-6 arasında 450 nm'de (λ_{max}) maksimum absorpsiyon vermektedir. Sulu çözelti ortamında Cu(II) nin PV ile renkli kompleks verdiği ve Cu-PV kompleksine ait dalga boyu maksimumunun (λ_{max}) 580 nm olduğu literatürde verilmiştir. Bunlara ek olarak PV ile birlikte setiltrimetil amonyum veya setil pridinyum halojenür gibi yüzey aktif maddelerin varlığında pH 6-7 arasında Cu(II) komplekslerine ait dalga boyu maksimumları (λ_{max}) 650-720 nm ye kadar kayma göstermektedir [71].

Oluşan kompleksin çözelti ortamındaki Cu(II) derişimine bağılı olarak renk değışimini gözlemek amacıyla farklı derişimlerde 5 mL Cu(II) içeren çözeltilere, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L PV-CP çözeltisi (50 μ L), eklenerek UV/GB Spektrofotometrede ölçümleri alınmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.10'da verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi PV-CP'ye ait λ_{max} değıeri 450 nm'dir. Cu(II)-PV-CP kompleksine ait spektrumlarda ise 640 nm'de yeni bir absorpsiyon piki ortaya çıkmaktadır ve Cu(II) derişimi arttıkça absorbans değıerinde artış gözlenmektedir. Cu(II) derişimine bağılı olarak kompleksin rengi sarıdan maviye doğru değışmektedir. Şekil 4.9'da Cu-PV-CP kompleksine ait renk değışimi çok net bir şekilde görülmekte olup, Cu(II) derişimi arttıkça kompleksin rengi sarıdan maviye doğru değışim göstermektedir.



Şekil 4.9. Cu(II)-PV-CP kompleksine ait UV/Vis absorpsiyon spektrumlar



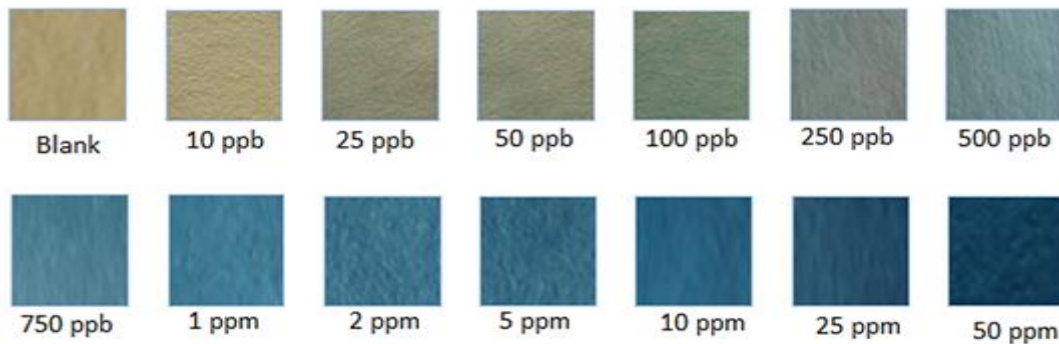
Şekil 4.10. Cu(II)-PV-CP kompleksine ait çözeltilerin sarıdan maviye doğru renk değişikliği (sırasıyla PV-CP ve 0,1, 0,5, 1, 2, 4, 10 ve 20 mg/L Cu(II) (Deney Koşulları; çözelti hacmi: 5 mL Cu(II) ve 50 µL, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L PV-CP, pH=6)

4.3.2. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini

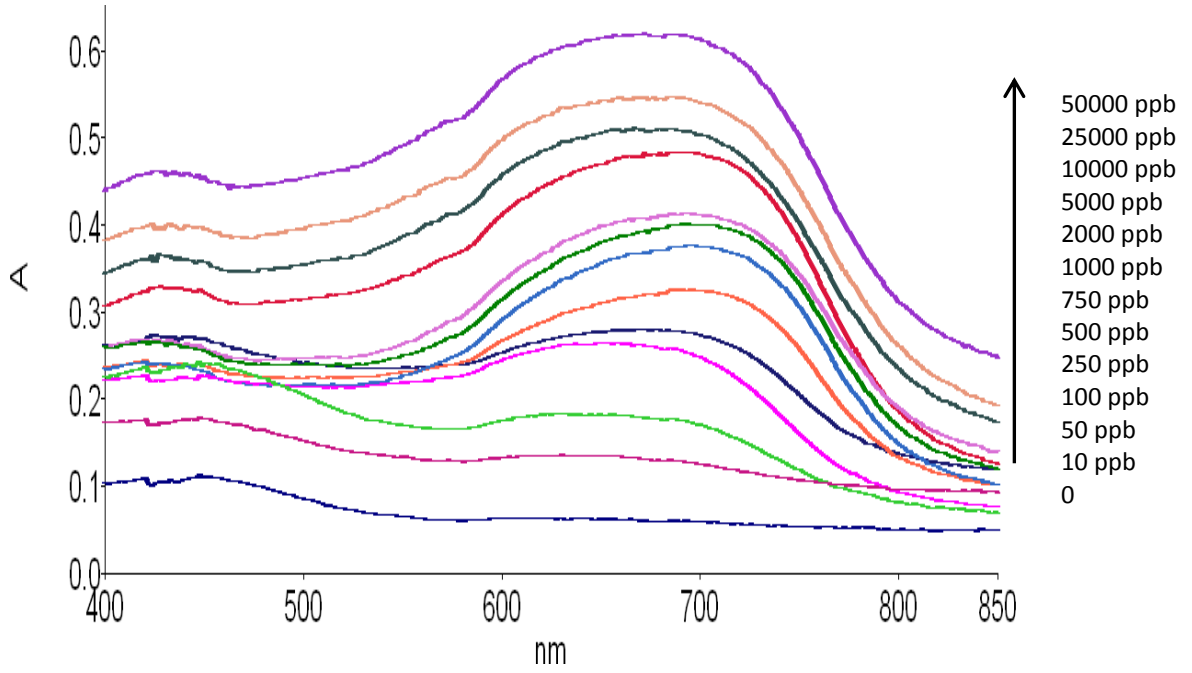
Yukarıda verilen deneysel sonuçlar doğrultusunda Cu(II) iyonlarının bulunduğu ortamda kolay ve ön işlem gerektirmeden kolorimetrik tayini için sensor geliştirmek amacıyla ince şerit halinde kesilmiş kağıt yüzeyleri Bölüm 3.3.4' de verilen yöntem kullanılarak PV-CP içeren sol-jel çözeltisi ile kaplanmış test kağıtları kullanılmıştır.

4.3.3. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayinine Cu(II) Derişiminin Etkisi

Cu(II) derişiminin kolorimetrik olarak belirlenmesi amacıyla test kağıtları farklı derişimlerde Cu(II) içeren çözeltilere daldırılmış ve derişime bağlı olarak 30 dk'da belirgin renk değişikimi olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.11). Test kağıtlarının rengindeki ton farkına bağlı olarak Cu(II) derişimine karşılık absorbans ve reflektans modunda alınan spekturumlar Şekil 4.12. ve Şekil 4.13'te, derişime bağlı kalibrasyon grafiği ise Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de verilmiştir. Bu deneylerde tanık olarak deiyonize su ile etkileştirilmiş test kağıtları kullanılmış ve aynı deney koşulları uygulanmıştır.

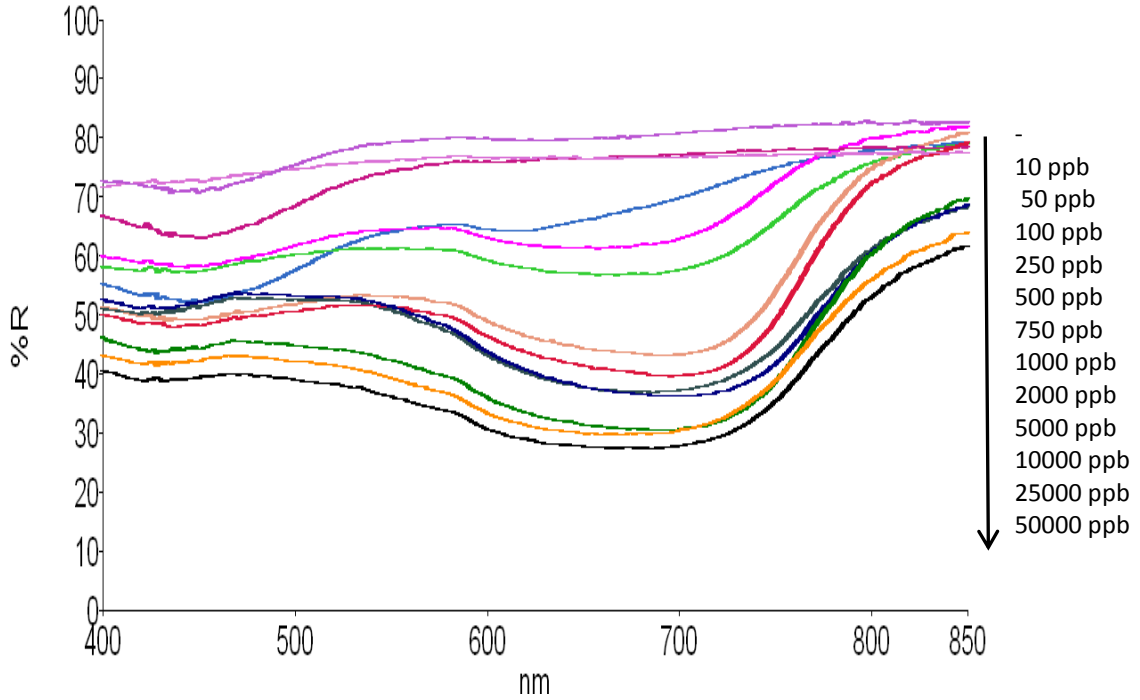


Şekil 4.11. Test kağıtlar ile Cu(II) derişimine bağlı olarak elde edilen renk değişikimi.

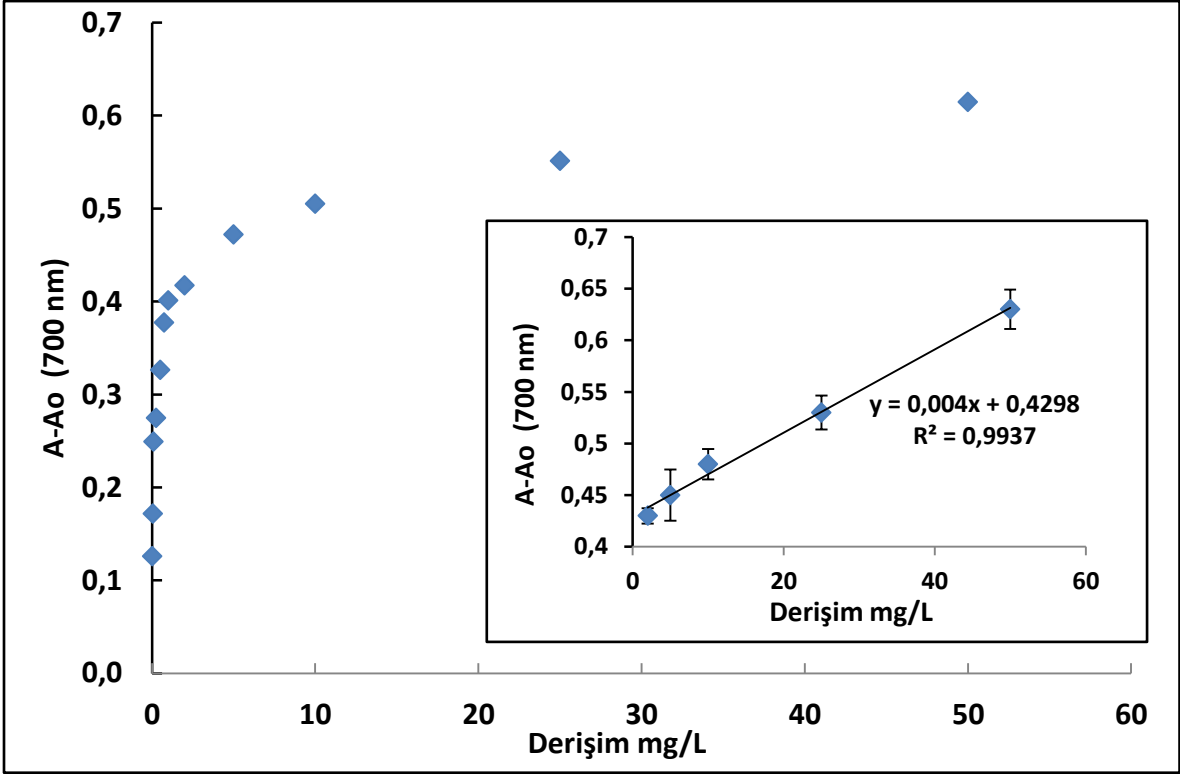


Şekil 4.12. Farklı derişimlerdeki Cu(II) çözeltileri ile etkileştirilmiş test kağıtlarına ait absorbands spektrumları.

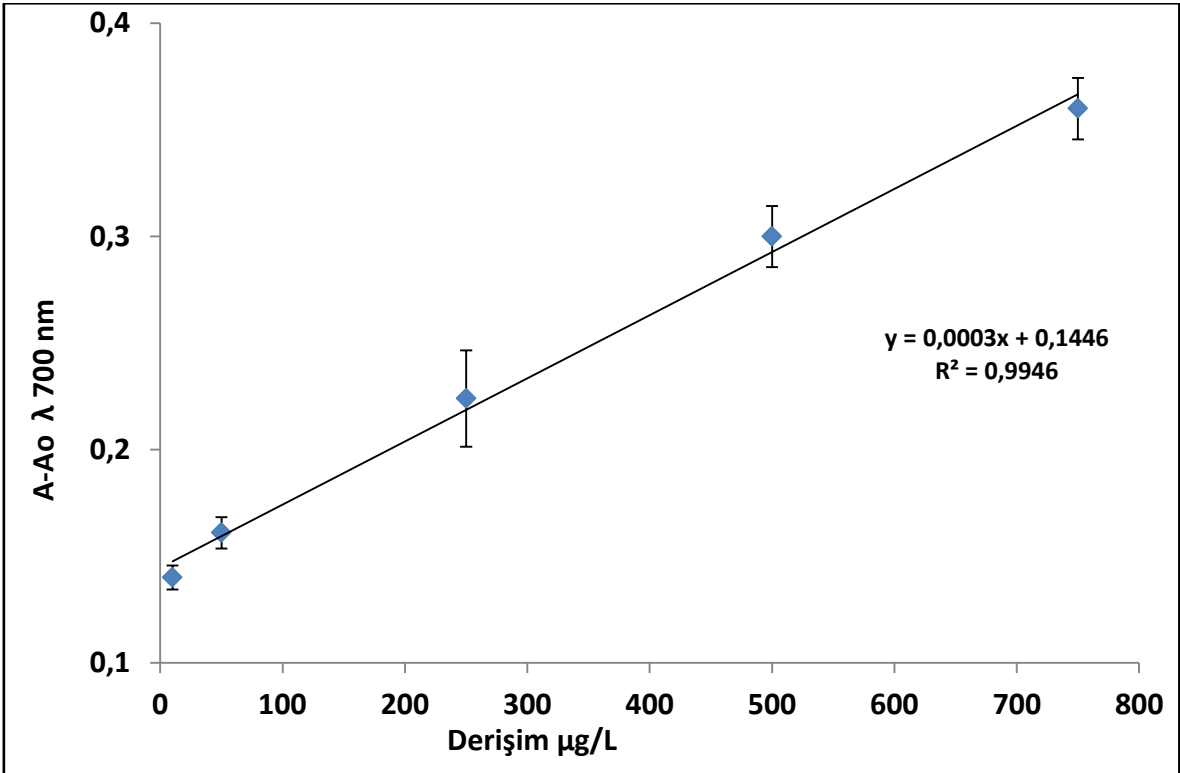
Şekil 4.11’de görüldüğü gibi test kağıtlarında artan Cu(II) derişimine bağılı olarak sarıdan maviye doğru bir renk değişimi gözlenmiş olup, absorbands ve reflektans spektrumlarında 700 nm’de yeni bir pikin ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Şekil 4.13. Farklı derişimlerdeki Cu(II) çözeltileri ile etkileştirilmiş test kağıtlarına ait reflektans spektrumları.



Şekil 4.14. Kolorimetrik Cu(II) tayinine derişimin etkisi.

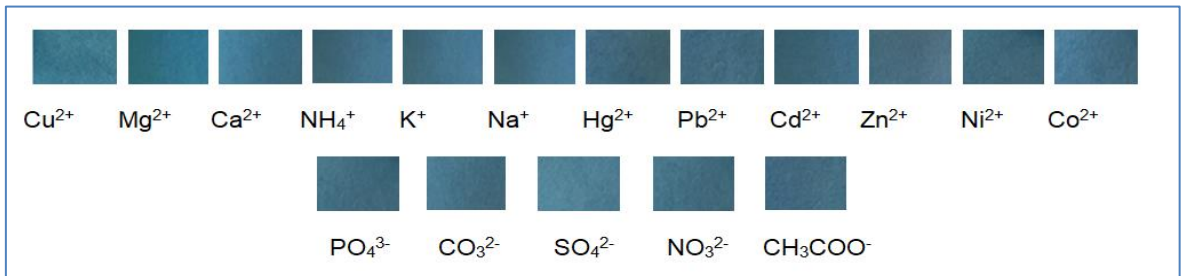
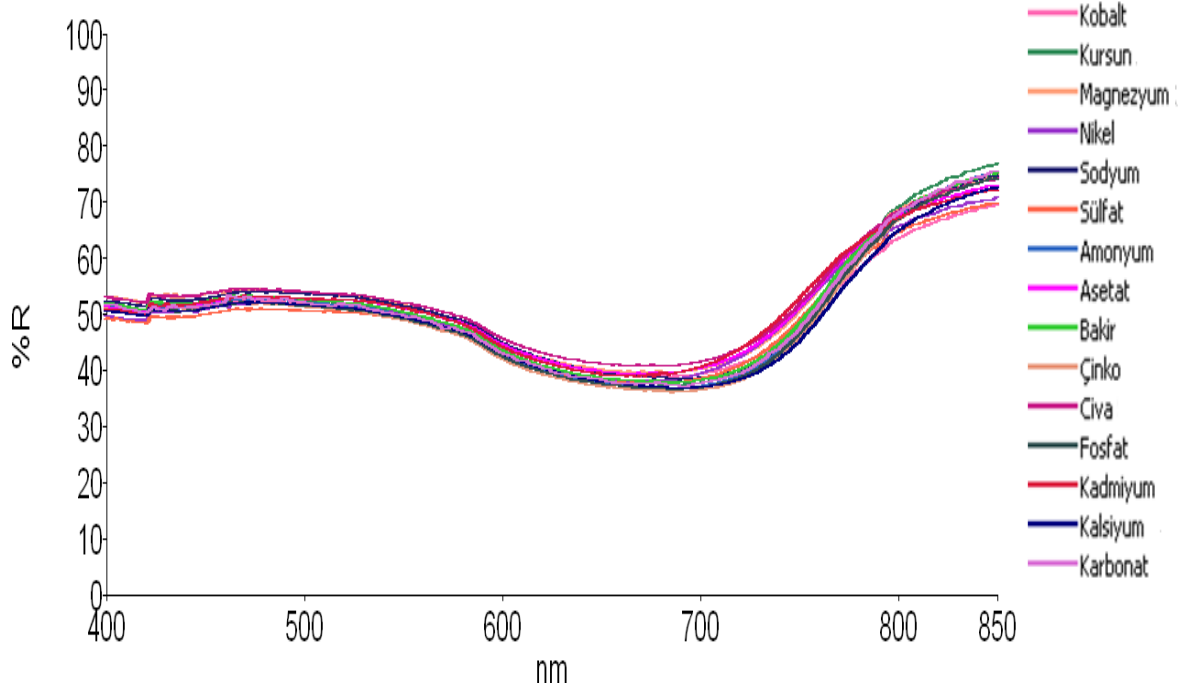


Şekil 4.15. Kolorimetrik Cu(II) tayini için doğrusal çalışma aralığı





























Şekil 4.12 ve 4.13'te görüldüğü gibi Cu(II) derişimi 50 mg/L olduğu duruma kadar alınan sinyallerde belirgin bir şekilde artış görölmektedir. Şekil 4.15'da Cu(II) derişiminin 10 ile 750 µg/L arasında olduğu durumda absorbands değeriindeki artışlar bu aralıkta Cu(II) iyonlarının kolorimetrik olarak tayin edilebileceğini göstermektedir.

4.3.4. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayinine Yabancı İyonların Etkisi

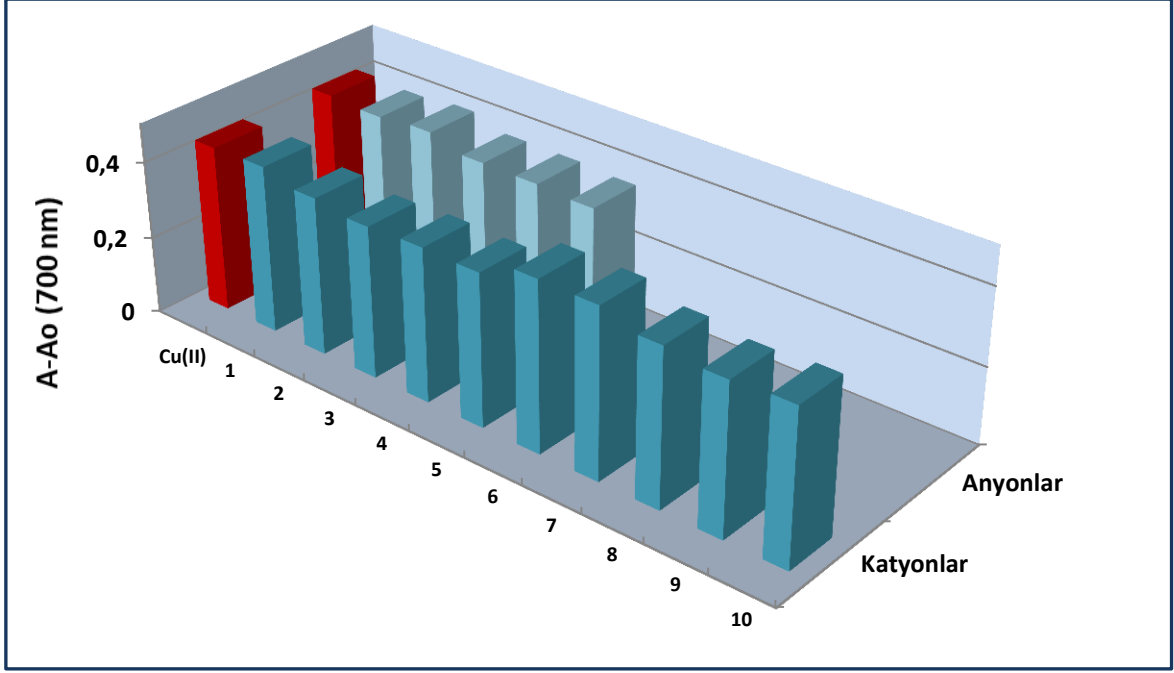
Test kağıtları ile 2 mg/L Cu(II) (20 mL) çözeltisinin etkileştirilmesiyle oluşan renk farkına bağılı olarak farklı derişimlerde yabancı iyonların etkisi incelenmiş olup absorbands spektrumları alınmıştır. Yabancı iyonların etkisinde test kağıtlarının reflektans spektrumları Şekil 4.16'da renklerinin karşılaştırılması ise Şekil 4.17'de, verilmiştir. Absorbans değeriinin grafiğı ise Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.16. Cu(II) ve yabancı iyonların varlığında test kağıtları ile alınan reflektans spektrumları

	YABANCI İYON	Yabancı İyon Derişimi, (mg/L)	Yabancı İyon Derişimi, (mg/L)
1.	Mg ²⁺	 200	 500
2.	Ca ²⁺	 400	 1000
3.	NH ₄ ⁺	 400	 1000
4.	K ⁺	 400	 1000
5.	Na ⁺	 800	 2000
6.	PO ₄ ³⁻	 500	
7.	CO ₃ ²⁻	 500	
8.	SO ₄ ²⁻	 1000	 400
9.	NO ₃ ²⁻	 1458	
10.	CH ₃ COO ⁻	 500	
11.	Hg ²⁺	 100	 200
12.	Pb ²⁺	 50	
13.	Cd ²⁺	 200	 100
14.	Zn ²⁺	 50	 100
15.	Ni ²⁺	 20	 50
16.	Co ²⁺	 200	 500
		2 mg/L Cu ²⁺ iyonlarıyla etkileşen test kağıtları : 	

Şekil 4.17. Kolorimetrik Cu(II) tayinine yabancı iyonların etkisi



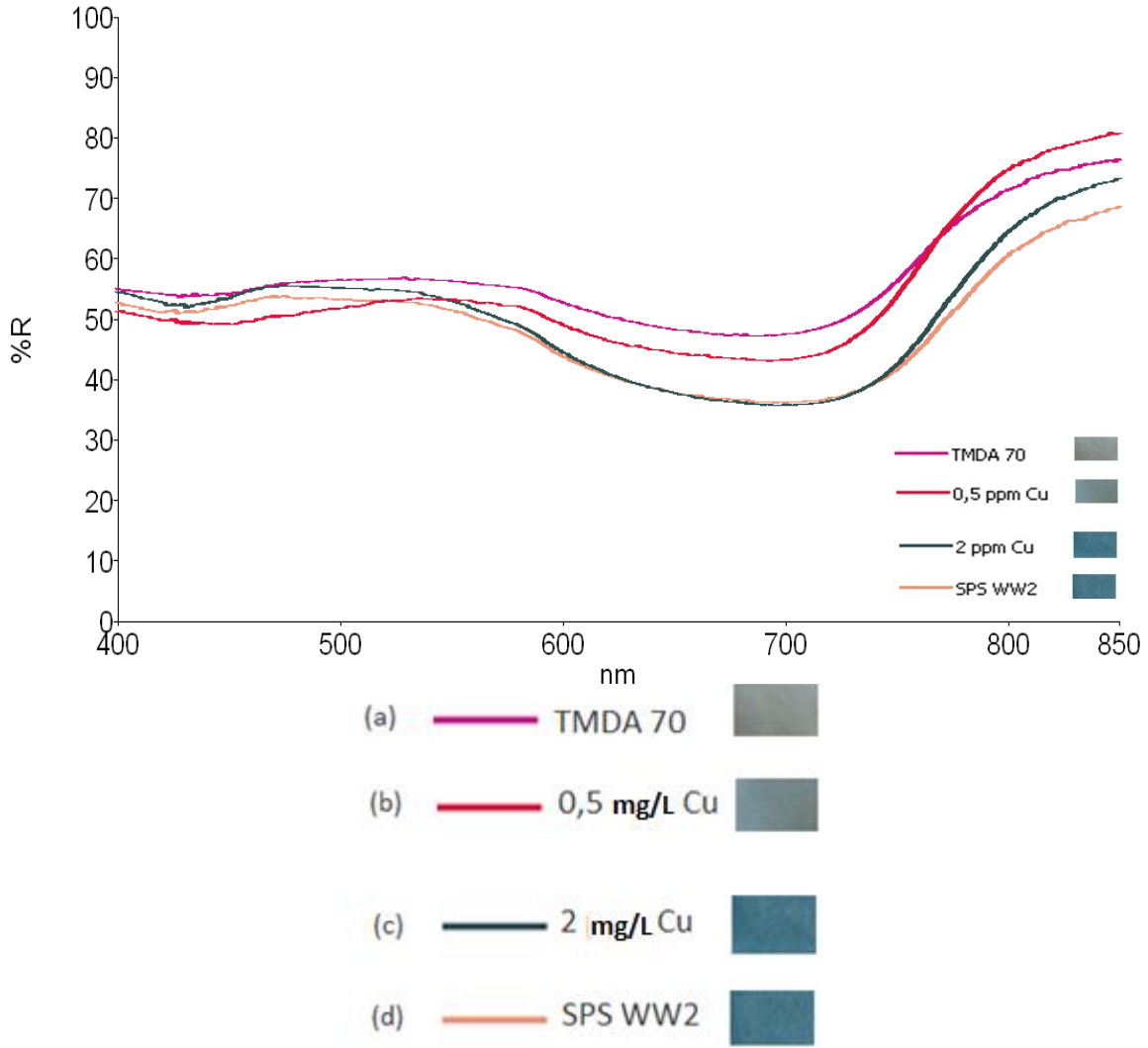
Şekil 4.18. Yabancı iyonların etkisinde PV-CP katkılı silika partikül renklerinin oluşturduğu absorbans değerlerinin grafiği (2 mg/L Cu²⁺ Katyonlar listesi (1-10); 1-50 mg/L Zn²⁺, 2-100 mg/L Cd²⁺, 3-20 mg/L Ni²⁺, 4-200 mg/L Co²⁺, 5-50 mg/L Pb²⁺, 6-100 mg/L Hg²⁺, 7-200 mg/L Mg²⁺, 8-800 mg/L Na⁺, 9-400 mg/L Ca²⁺, 10-400 mg/L NH₄⁺, Anyonlar listesi (1-5); 1- 400 mg/L SO₄²⁻, 2- 500 mg/L CH₄COO⁻, 3- 500 mg/L CO₃²⁻, 4- 500 mg/L PO₄³⁻, 5- 1458 mg/L NO₃⁻)

4.3.5. Test Kağıtlar ile Cu(II) Tayini İçin Uygulamalar

4.3.5.1. Sertifikalı Referans Maddelerde Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini

Kolorimetrik Cu(II) tayininde test kağıtlarının performansını belirlemek amacıyla gerçek numuneler ile benzerlik gösteren sertifikalı standart referans maddeler kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde SPS WW2 (atık su) ve TMDA 70 (göl suyu) sertifikalı referans maddeler kullanılmıştır. Sertifikalı standart referans maddelere ait içerikleri Ek-2 ve Ek-3'de verilmiştir.

Deneyler pH 6'ya ayarlanmış SPS-WW2 (atık su), TMDA 70 (Sertifika değeri Cu: 2000 ± 10 ng/mL, Sertifika değeri Cu: 0,398 ± 0,002 mg/L) (10 mL) örneklerine test kağıtları daldırılarak ve kurutma işleminden sonra test kağıtlarının spektrofotometrik ölçümleri alınarak yapılmıştır. Oluşan renkler 0,5 mg/L ve 2 mg/L standart Cu(II) çözeltisiyle etkileşen test kağıtlarının reflektans değerleriyle karşılaştırılmıştır (Şekil 4.19). Bunun sonucunda sertifikalı referans su örnekleri için reflektans değerleriyle, 0,5 mg/L ve 2 mg/L Cu(II) çözeltisiyle etkileşen test kağıtları için reflektans değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.



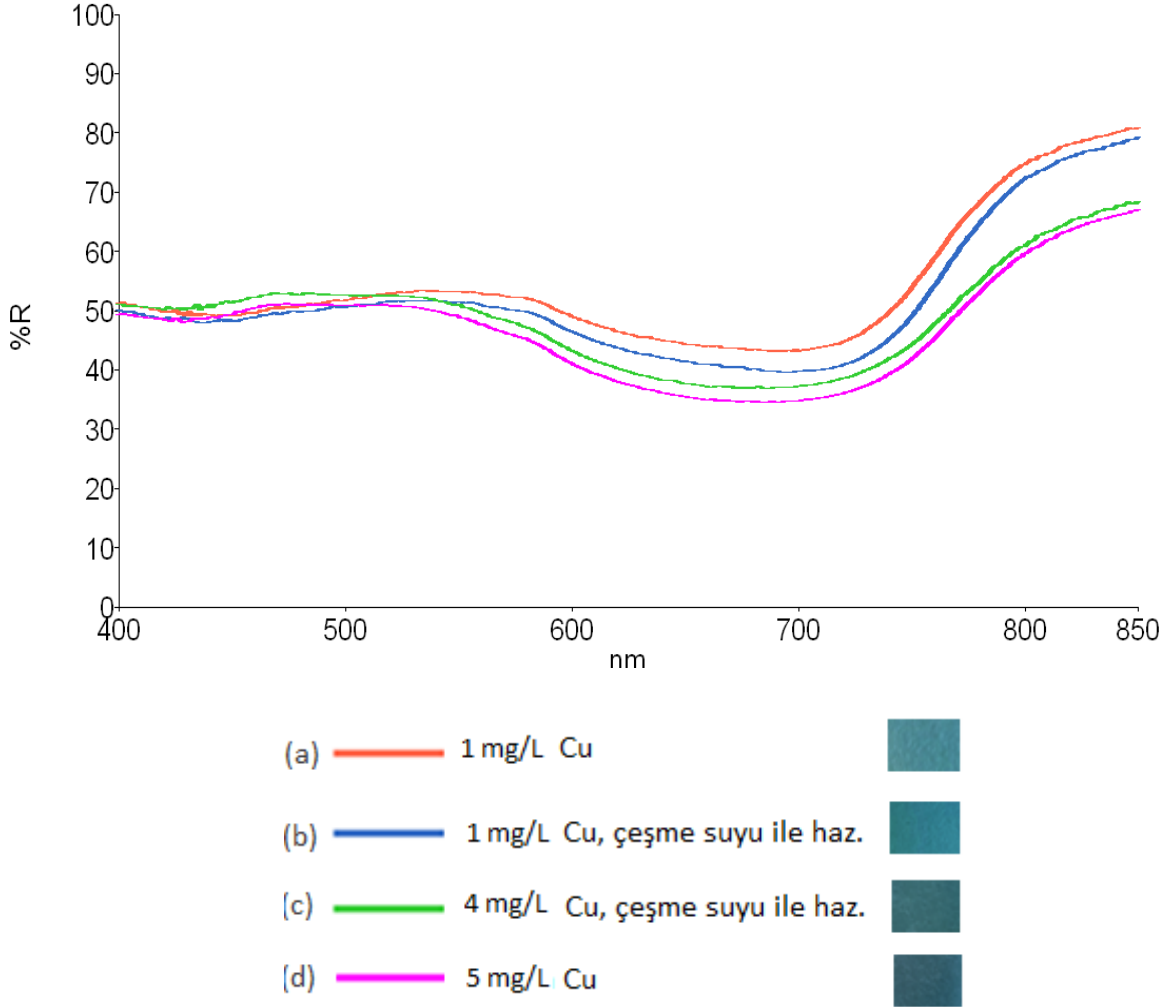
a) TMDA 70 b) 0,5 mg/L Cu(II) c) 2 mg/L Cu(II) d) SPS-WW2

Şekil 4.19. Sertifikalı standart referans madde TMDA 70 (göl suyu), SPS-WW2 (atık su) ve standart Cu(II) çözeltileri ile etkileştirilmiş test kağıtlarının reflektans spektrumları ve (a, b, c, d) gözlenen renklerin karşılaştırılması.

4.3.5.2. Çeşme suyu ile Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme sularında izin verilen maksimum Cu(II) seviyesi 2 mg/L dir. PV-CP katkılı test kağıtlarının performansını belirlemek amacıyla çeşme suyu ile kolorimetrik tayin deneyleri yapılmıştır. Çeşme suyunda bulunan Cu(II) iyonlarının derişimi AAS'de ölçülmüş ve $0,38 \pm 0,09$ mg/L olarak bulunmuştur. Çeşme suyu ile hazırlanmış 1 ve 4 mg/L Cu(II) çözeltileri ile test kağıtları etkileştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.20'de verilmiştir. Elde edilen reflektans değerleri ve renkler karşılaştırıldığında çeşme suyu ile hazırlanmış

çözeltilerin reflektans değerlerinin ve renklerinin standart Cu(II) çözeltilerine yakın olduğu gözlenmiştir.



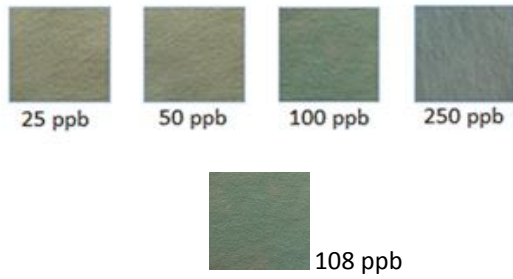
(a) 1 mg/L Cu(II) **(b)** 1 mg/L Cu(II) **(c)** 4 mg/L Cu(II) **(d)** 5 mg/L Cu(II)

Şekil 4.20. Çeşme suyu ile hazırlanan 1 ve 4 mg/L Cu(II) çözeltilerinin ve standart 1 ve 5 mg/L Cu(II) çözeltilerinin, test kağıtları ile etkileşimi sonucunda alınan reflektans spektrumları ve (a, b, c, d) gözlenen renklerin karşılaştırılması.

4.3.5.3. Hava Numunelerinde Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini

Kütahya ilinde yer alan bir Seramik fabrikasında Serigrafi Baskı bölümünde çalışan personelin baskı boyasında yer alan ağır metallere kişisel maruziyetini ölçmek amacıyla kişisel hava örnekleme yapılmıştır. Örnekleme başlığı içerisine ağır metal dumanı ve tozlarını üzerinde biriktirecek 37 mm çapına sahip Selüloz Ester Membran (MCE) filtre yerleştirilmiştir. Çalışanın solunum bölgesine ilişkilendirilen örnekleme başlığı esnek boru ile içinden 2 L/dk hava çekişine sahip kişisel hava örnekleme pompasına bağlanmış ve çalışan üzerine takılarak 4 saat

hava örnekleme yapılmıştır. Örnekleme bitiminde MCE filtre kasete yerleştirilerek normal şartlarda analiz edilmek üzere laboratuvara taşınmıştır ve her bir filtre üzerine 5 mL derişik nitrik asit ilave edilerek mikrodalga parçalama sisteminde çözünürleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Her bir çözelti 10 mL ye polipropilen balonjojede deiyonize su ile seyreltilmiş ve AAS'de analizi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda çözelti ortamında Cu(II) derişiminin 108 µg/L olduğu belirlenmiştir. Aynı çözelti kullanılarak tez çalışması kapsamında üretilen test kağıtları ile Cu(II) derişimi belirlenmiş olup AAS'de bulunan sonucu ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Test kâğıdındaki renk değişimi Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Hava numunesinin test kağıdı ile etkileşimi sonrası gözlenen renklerin karşılaştırılması

Hava numunesi alınırken örnekleme pompası hava akış hızı 2 L/dk ayarlanarak 240 dk çalıştırılmış ve toplam örnekleme hacmi 480 L olarak belirlenmiştir. Buna göre alınan hava numunesindeki Cu maruziyet değeri:0,013 mg/m³ olarak hesaplanmıştır. Tozla Mücadele Yönetmeliği Ek-1 'inde yer alan Toz Mesleki Maruziyet Sınır Değerleri Tablosunda Bakır Tozu için verilen solunabilir Toz Miktarı Sınır Değeri 1 mg/m³ 'tür. Uluslararası literatürde yer alan bakır için verilen sınır değerler ise Çizelge 2.3'de verilmiştir.

4.3.6. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri

Cu (II) iyonlarının tayini için geliştirilen kolorimetrik yönteme ait gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değeri hesaplanarak Çizelge 4.7 de verilmiştir. Tayin sınırı (LOQ) 10 tekrarlı tanık ölçümlerinin absorbans değerlerinin standart sapmasının 10 katı, gözlenebilme sınırı (LOD) ise tanık ölçümlerinin standart sapmasının 3 katı olarak hesaplanmıştır. 10, 50 ve 100 µg/L Cu(II) çözeltileri için altı tekrarlı ölçümlere göre hesaplanan yüzde bağlı standart sapma %RSD değerleri sırasıyla %5,2, %4,3 ve %5,8'dir.

Çizelge 4.7. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri

Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri	
Örnek Hacmi (mL)	20
Gözlenebilme Sınırı (LOD, 3s, µg/L)	3.2
Tayin Sınırı (LOQ, 10s, µg/L)	10.6
Kesinlik (%RSD, 50 µg/L N=6)	4.3
Doğrusal Derişim Aralığı, µg/L	10-750
Renk Oluşum Süresi (dk)	30

4.3.7. Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayinin Literatürle Karşılaştırılması

Literatürde geliştirilen farklı özellikteki malzemelerle Cu(II) iyonlarının kolorimetrik tayini ile ilgili veriler Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında geliştirilen kolorimetrik yöntemle ait gözlenebilme sınırı 3.2 µg/L (5.04×10^{-8} M) dir Çizelge 4.8' de verilen Cu(II) iyonlarına ait gözlenebilme sınırı 2.52×10^{-9} – 3.75×10^{-2} M arasındadır.

Çizelge 4.8. Geliştirilen kolorimetrik yõteme ait analitik parametrelerinin literatürde yer alan diğer sensörlerle karşılaştırılması

	Kolorimetrik Reaktif	Gözlenebilme sınırı, LOD (mol/L)	Ölçülen sinyal	Ref.
Membran	Lucifer Yellow	1.00×10^{-5}	Floresan Şiddeti	[41]
Prob	Rhodamine B	5.26×10^{-7}	Absorbans	[81]
Test şartları	Kinazolinon	3.75×10^{-2}	Absorbans	[82]
Prob	1,10-fenantrolin-2,9-dikarbaldehid	6.13×10^{-6}	Absorbans	[83]
Test şartları	Kinolin	5.00×10^{-5}	Absorbans	[84]
Silika	N,N'di(3-karboksalisiliden)-3,4 diamino-5-hidroksi pirazol, (DSDH)	2.52×10^{-9}	Absorbans	[85]
PVC Membran	Pyrokatekol Violet, (PV)	1.00×10^{-3}	Absorbans	[46]
PV-CP katkılı silika kaplanmış test kağıdı	PV-CP	5.04×10^{-8}	Absorbans/ Reflektans	Bu çalışma

5. SONUÇLAR

- ✓ Bu tez çalışması kapsamında, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için bir adsorbent geliştirilmiştir. Adsorbent olarak kullanılan silika monolitin sentezinde, silika kaynağı olarak TEOS kullanılmış gözenek oluşumu için ise Brij-56 kullanılmıştır. Asidik koşullarda elde edilen silika monolit öğütülerek toz haline getirilmiştir. Pyrokatekol Violet (PV) ve N-Desil Piridinyum Klorür Monohidrat (CPC) ile oluşturulan İyon Çiftinin (PV-CP) silika partiküllere katılanması sonucunda elde edilen adsorbent sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır.
- ✓ Cu(II) iyonlarının kolorimetrik tayininde kullanılmak üzere kağıt yüzeyleri PV-CP içeren sol-jel çözeltisi ile kaplanarak test kağıtları hazırlanmış ve bu kağıtların yüzeyinden kolorimetrik ölçümlerin alınması gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Sentezlenen mezo gözenekli silika partiküller ve PV-CP katkılı silika partiküllerin karakterizasyon çalışmalarında FTIR, SEM, BET ve X-Işınları mikrotomografi analiz teknikleri kullanılmıştır. Çözeltilerde Cu(II) derişimlerinin belirlenmesinde AAS, kağıt yüzeyinden kolorimetrik ölçümlerin alınmasında ise katı yüzeylerde reflektans ve absorbans ölçme özelliğine sahip Uv-GB spektrofotometre kullanılmıştır.
- ✓ Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda PV-CP etkisini belirlemek için yapılan deneylerde silika partikülleri PV-CP yükleme sayısı incelenmiş olup 2 kez yüklemenin uygun olduğu bulunmuştur.
- ✓ Yapılan pH taramasında maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH 6-7 arasında ulaşılmıştır. Aynı zamanda PV-CP katkılı silika partiküller ile Cu(II) iyonlarının etkileşimi sonucu renk değişimi gözlenmiştir.
- ✓ PV-CP katkılı silika partiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 41.6 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

- ✓ PV-CP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine 30 dk'da ulaşıldığı görülmüştür.
Desorpsiyon işleminde en yüksek geri kazanma verimine 10 mL 0,05 mol/L HCl + 0,05 mol/L EDTA çözeltisi karışımı ile ulaşılmıştır.
- ✓ PV-CP katkılı silika partiküllerin farklı anyon ve katyonlar varlığında seçiciliğini test etmek amacıyla adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve her bir iyonun tolerans sınır değerleri tespit edilmiştir. Benzer deneyler kolorimetrik tayin için de tekrarlanmıştır.
- ✓ Yüzeyleri PV-CP içeren sol-jel çözeltisi ile kaplanarak hazırlanmış test kağıtları ile Cu(II) çözeltileri etkileştiğinde oluşan renkli test kağıtlarının UV-GB reflektans spektrumları 700 nm'de alınmıştır ve derişim arttıkça absorbans ve reflektans modunda alınan sinyallerin Cu(II) derişimi ile doğrusal olarak değiştiği gözlenmiştir.
- ✓ Hazırlanan test kağıtlarının uygulanabilirliğini görmek için SPS-WW2 (atık su) ve TMDA 70 (göl suyu) gibi sertifikalı referans maddeler ile deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçların sertifika değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.
- ✓ Seramik fabrikası serigrafi bölümünde çalışan bir işçiden alınan hava numunesinde Cu(II) tayini yapılmış ve çıkan derişime ait renk tonu ile örnek çözeltisine daldırılan test kağıtlarının renk tonu karşılaştırılmış ve renklerin uyumlu olduğu gözlenmiştir.
- ✓ Reflektans ölçümlerine dayanarak kolorimetrik yöntemle ait analitik performans özellikleri belirlenmiş olup, doğrusal çalışma aralığı 10-750 µg/L olup, gözlenebilme sınırı (LOD) 3,2 µg/L, tayin sınırı (LOQ) 10,6 µg/L, 50 µg/L Cu(II) için %RSD değeri 4,3 olarak hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] BAÜ *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* Cilt 15(1) 67-76, **2013**.
- [2] Vanlı, Ö. ve Yazgan, M., Ağır metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde fitoremediasyon tekniği, **2008**, <http://www.tarimsal.com/fitoremediasyon/fitoremediasyon.htm>
- [3] Public Health Statement, <https://www.atsdr.cdc.gov/>, **2004**.
- [4] Venugopal, B. and T.D. Luckey "Metal Toxicity in Mammals" p. 27, **1978**.
- [5] International Labour Office, "Encyclopaedia of Occupational Health and Safety" 4th edition, Volumes 1-4, Geneva, Switzerland: International Labour Office, p. 63.14, **1998**.
- [6] Browning, E. "Toxicity of Industrial Metals" 2nd ed. New York: Appleton-Century-Crofts, p. 147-149, **1969**.
- [7] Lopez D. R, Olivares M, et al. "Risk and Benefits of Copper in Light of New sights of Copper Homeostasis, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*"; 25: 3–13, **2011**.
- [8] Janet Y, Uriu Adams, Carl L. "Copper, Oxidative Stress, and Human Health, *Molecular Aspects of Medicine*"; 26: 268–298, 2005.
- [9] Pereira, G.M., Arruda, M.:A.Z., "Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques", *Microchimica Acta*, 141, 115–131, **2003**.
- [10] Yıldız, A., Genç, Ö. "Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları", 181- 203, **2001**.
- [11] M.M. Bradley, L. M. Siperko, M.D. Porter, "Colorimetric-solid phase extraction method for trace level determination of arsenite in water," *Talanta*, vol. 86, 64-70, Oct., **2011**.
- [12] Ushakumary. E.R, "Waste Water Treatment Using Low Cost Natural Adsorbents School of Engineering Cochin University of Science and Technology", **2013**.
- [13] Brian J. Melde, Brandy J. Johnson, Paul T. Charles, "Mesoporous Silicate Materials in Sensing", *Sensors*, 8, 5202-5228; **2008**.
- [14] Stein, A.; Melde, B.J.; Schroden, R.C. "Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates-Nanoscopic Reactors Coming of Age" *Adv. Mater.*, 12, 1403-1419, **2000**.
- [15] N. Pal and A. Bhaumik, "Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids," *Advances Colloid Interface Science*, vol. 189–190, pp. 21–41, **2013**.
- [16] T. Kimura, Nagoya, Japan, K Kuroda, "Mesoporous Silica", National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)", Waseda University, Tokyo, Japan, Elsevier, **2013**.
- [17] Brinker, C.J.; Sherer, G.W. "Sol-Gel Science"; Acad. Press: Boston, MA, USA; pp. 97–228, **1990**.

- [18] M.G. Vorankov, V.P. Mileshkevich and Y.A. Yuzhelevski, "The siloxane bond", Consultants Bureau, New York, **1978**.
- [19] Zhang, Z.; Tanigami, Y.; Terai, R.; Wakabayashi, H. "Preparation of transparent methyl-modified silica gel". US Pat. 5858280, **1999**.
- [20] Carrington, N.A.; Xue, Z.L. "Inorganic Sensing Using Organofunctional Sol-Gel Materials". *Acc. Chem. Res.*, 40, 343-350, **2007**.
- [21] Slowing, I.I.; Trewyn, B.G.; Giri, S.; Lin, V.S.-Y. "Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications", *Advanced Functional Materials*, 17, 1225-1236, **2007**.
- [22] Trewyn, B.G.; Giri, S.; Slowing, I.I.; Lin, V.S.-Y. "Mesoporous silica nanoparticle based controlled release, drug delivery, and biosensor system", *Chem. Commun.*, 3236-3245, **2007**.
- [23] Walcarius, A. "Electroanalytical applications of microporous zeolites and mesoporous (Organo)silicas: Recent trends", *Electroanalysis*, 20, 711-73, **2008**.
- [24] Basabe-Desmonts, L.; Reinhoudt, D.N.; Crego-Calama, M. "Design of fluorescent materials for chemical sensing", *Chemical Society Reviews*, 36, 993-1017, **2007**.
- [25] Ariga, K.; Vinu, A.; Hill, J.P.; Mori, T. "Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace", *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 2562-2591, **2007**.
- [26] Domansky, K.; Liu, J.; Wang, L.-Q.; Engelhard, M. H.; Baskaran, S. "Chemical sensors based on dielectric response of functionalized mesoporous silica films", *Journal of Materials Research*, 16, 2810-2816, **2001**.
- [27] Li, L.-L.; Sun, H.; Fang, C.-J.; Jin, J.-L.; Yan, C.-H. "Optical sensors based on functionalized mesoporous silica SBA-15 for the detection of multianalytes (H^+ and Cu^+) in water", *Journal of Materials Chemistry*, 17, 4492-4498, **2007**.
- [28] Tao, S.; Li, G.; Zhu, H. "Metalloporphyrins as sensing elements for the rapid detection of trace TNT vapor", *Journal of Materials Chemistry*, 16, 4521-4528, **2006**.
- [29] Ueno, Y.; Tate, A.; Niwa, O.; Zhou, H.-S.; Yamada, T.; Honma, I. "High benzene selectivity of mesoporous silicate for BTX gas sensing microfluidic devices", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 804-809, **2005**.
- [30] Tao, S.; Shi, Z.; Li, G.; Li, P. "Hierarchically Structured Nanocomposite Films as Highly Sensitive Chemosensory Materials for TNT Detection" *Chem. Phys. Chem.*, 7, 1902-1905, **2006**.
- [31] Etienne, M.; Cortot, J.; Walcarius, A. "Preconcentration Electroanalysis at Surfactant-Templated Thiol-Functionalized Silica Thin Films", *Electroanalysis*, 19, 129-138, **2007**.
- [32] Zhang, H.; Zhang, P.; Ye, K.; Sun, Y.; Jiang, S.; Wang, Y.; Pang, W. "Mesoporous material grafted with luminescent molecules for the design of selective metal ion chemosensor", *Journal of Luminescence*, 117, 68-74, **2006**.
- [33] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, "The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous

materials”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, no. 4, pp. 988–992, **1990**.

[34] S. A. El-Safty and T. Hanaoka, “Monolithic nanostructured silicate family templated by lyotropic liquid-crystalline nonionic surfactant mesophases,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 15, pp. 2892–2902, **2003**.

[35] Ogawa, M. J. Am. “Formation of Novel Oriented Transparent Films of Layered Silica-Surfactant Nanocomposites”, *Chem. Soc.*, 116, 7941, **1994**.

[36] Ogawa, M. “A simple sol–gel route for the preparation of silica–surfactant mesostructured materials”, *Chem. Commun.*, 1149, **1996**,

[37] Lu, Y.; Ganguli, R.; Drewien, C. A.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J.; Gong, W.; Guo, Y.; Soyez, H.; Dunn, B.; Huang, M. H.; Zink, “Nanostructured Catalysts”, *J. I. Nature*, 389, 364, **1997**.

[38] Yang, H., Kuperman, A., Coombs, N., Mamiche, Afara, S. & Ozin, G. A. “Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica”, *Nature* 379, 703–705, **1996**.

[39] Yang, H., Coombs, N., Sokolov, I. & Ozin, G. A. “Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface”, *Nature* 381, 589–592, **1996**.

[40] I. Oehme, O.S. Wolfbeis, “Optical sensors for determination of heavy metal ions”, *Microchim. Acta* 126, 177–192, **1997**.

[41] T. Werner, T. Mayr, “Highly selective optical sensing of copper(II) ions based on fluorescence quenching of immobilised Lucifer Yellow”, *Analyst* 127 248–252, **2002**.

[42] I. Oehme, B. Prokes, I. Murkovic, T. Werner, I. Klimant, O.S. Wolfbeis, “LED-compatible copper(II)-selective optrode membrane based on lipophilized Zincon”, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 350, 563–567, **1994**.

[43] N. Malcik, P. Caglar, R. Narayanaswamy, “Investigations into optical sensing of cupric ions using several immobilized reagents”, *Quim. Anal.* 19, 94–98, **2000**.

[44] C. Preininger, O.S. Wolfbeis, “Disposable cuvette test with integrated sensor layer for enzymatic determination of heavy metals”, *Biosens. Bioelectron.* 11, 981–990, **1996**.

[45] Hossein Tavallali, Parvin Vahdati, Elham Shaabanpur, “Developing a new method of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol immobilization on triacetylcellulose membrane for selective determination of Ga³⁺ in water samples”, *Sensors and Actuators B* 90, **2011**.

[46] Ivana Murkovic Steinberg, Aleksandra Lobnikb, Otto S. Wolfbeisc, “Characterisation of an optical sensor membrane based on the metal ion indicator Pyrocatechol Violet”, *Sensors and Actuators B* 90, **2003**.

[47] Adel Ali Ismail, “A selective optical sensor for antimony based on hexagonal mesoporous structures”, *Journal of Colloid and Interface Science* 317, 288–297, **2008**.

- [48] Nor Azah Yusof, Wan Abdul Rahman, Wan Abdul Kadir, "Optical test strip for trace Hg(II) based on doped sol-gel film", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72,32-35, **2009**.
- [49] Ji Chen-hui, Li Jun-jie, Hou Chang-jun, Huo Dan-qun, Yang Mei, Zhang Liang, "Mesoporous hollow silica shells modified with functional diamine groups Show high-performance absorption capacity and selective colorimetric response to copper ions in aqueous solutions", *Sensors and Actuators B* 240, **2017**.
- [50] Langmyhr, F.J., Solberg, R., Wold, L.T., Atomic absorption determination of silver, bismuth and cadmium in sulfide ores by direct atomization from the solid state, *Anal. Chim. Acta.*, 69, 267-273, **1974**.
- [51] Skoog, D.A., Principles of Instrumental Analysis, 3rd Ed., CBS College Publishing, New York. Sounders College Publishing, Philadelphia, **1985**.
- [52] L'vov, B.V., Atomic absorption spectro chemical analysis, Adam Hilger, London, **1970**.
- [53] Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., Principles of Instrumental Analysis, Sounders College Publishing, Philadelphia, **1998**.
- [54] Welz, B., Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim, **1985**.
- [55] Lajunen, J.L.H.J., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1992**.
- [56] Skoog D.A., Holler F.J., Neiman A.T., Enstrümantal Analiz İlkeleri, 5. Baskı, Ankara: Bilim Yayıncılık, **1998**.
- [57] Braun, R.D., Introduction to Instrumental Analysis, p 175-217, Mc Graw Hill International Editions, Singapur, **1987**.
- [58] Parkinson, C., Wollack, E., Tour of the Electromagnetic Spectrum, NASA, Winner 22 Awards, **2010**.
- [59] M.A. Zanjanchi, H.Noë, M.Moghimi, "Rapid determination of aluminum by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy with application of suitable adsorbents", *Talanta*, **2006**.
- [60] R.F. Gur'eva, S.B. Savvin, "A Test Method for the Determination of Mercury(I, II) on a Polymer Surface", *Journal of Analytical Chemistry*, 55, p. 280, **2000**.
- [61] R.F. Gur'eva, S.B. Savvin "A Test Method for the Determination of Mercury(I, II) on a Polymer Surface", *Journal of Analytical Chemistry*, 56, p. 1032, **2001**.
- [62] A. Ghauch, C. Turnar, C. Fachinger, J. Rima, A. Charef, J. Suptil, M. Martin-Bouyer, "Use of diffuse reflectance spectrometry in spot test reactions for quantitative determination of cations in water", *Chemosphere*, 40, p. 1327, **2000**.
- [63] M.P. Arena, M.D. Porter, J.S. Fritz, "Rapid specific determination of iodine and iodide by combined solid-phase extraction/diffuse reflectance spectroscopy", *Anal. Chem.*, 74, p. 185, **2002**.
- [64] S.G. Dmitrienko, O.A. Sviridova, L.N. Pyatkova, V.A. Zhukova, Yu.A. Zolotov, "Rapid determination of free active chlorine in water by diffuse reflectance

spectroscopy after reaction with polyurethane foams” *Analytica Chimica Acta*, 405, p. 231, **2000**.

[65] O.P. Shvoeva, V.P. Dedkova, S.B. Savvin, “Sorption-spectroscopic and test methods for the determination of metal ions on the solid-phase of ion-exchange material”, *J. Anal. Chem.*, 56, p. 758, **2001**.

[66] D.B. Gazda, J.S. Fritz, M.D. Porter, “Determination of nickel(II) as the nickel dimethylglyoxime complex using colorimetric solid phase extraction”, *Anal. Chim. Acta*, 508, **2001**.

[67] P. Kubelka, “New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials”, Part I, *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 38, no. 5, pp. 448–457, **1948**.

[68] Elliott JC and Dover SD, X-ray microtomography. *J. Microscopy*, 126:211-213, **1982**.

[69] Joshua G. Hunter, John L. Daiss, Stephen L. Kates, Edward M. Schwarz, *Animal Models for the Study of Human Disease: Chapter 18. Animal Models for Implant-Associated Osteomyelitis* Kindle Edition, **2013**.

[70] Richard Ketcham, University of Texas at Austin,
https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/CT.html

[71] V.M. Ivanov, G.A. Kochelayeva, “Pyrocatechol Violet in spectrophotometric and novel optical methods”, *Russian Chemical Reviews* 75 (3) 255 ± 266, **2006**.

[72] S. A. El-Safty and J. Evansb, “Formation of highly ordered mesoporous silica materials adopting lyotropic liquid crystal mesophases”, *J. Mater. Chem.*, 12, 117-123, **2002**.

[73] Y. Yu, J.G. Shapter, R. Popelka-Filcoff, J.W. Bennett, A.V. Ellis, “Copper removal using bio-inspired polydopamine coated natural zeolites”, *J. Hazard. Mater.*, 273, pp. 174–182, **2014**.

[74] T.C. Nguyen, P. Loganathan, T.V. Nguyen, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, R. Naidu, “Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies”, *Chem. Eng. J.*, 27, pp. 393–404, **2015**.

[75] Mohammad Khodadadi, Akbar Malekpour, Masoomeh Ansaritabar, “Removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solutions by NaA zeolite coated magnetic nanoparticles and optimization of method using experimental design”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 248, Pages 256–265, **2017**.

[76] M.W. Wan, C.C. Kan, B.D. Rogel, M.L.P. Dalid Carbohydr. “Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand” *Polym.*, 80 pp. 891–899, **2010**.

[77] R. Jayakumar, M. Rajkumar, H. Freitas, N. Selvamurugan, S.V. Nair, T. Furuike, H. Tamura “Preparation, characterization, bioactive and metal uptake studies of alginate/phosphorylated chitin blend films”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 44, pp. 107–111, **2009**.

[78] Jiaxi Han, Zhongjie Du, Wei Zou, Hangquan Li, Chen Zhang “In-situ improved phenol adsorption at ions-enrichment interface of porous adsorbent for

simultaneous removal of copper ions and phenol”, *Chemical Engineering Journal* 262, 571–578, **2015**.

[79] Malihe Fouladgar, Masoud Beheshti, Hassan Sabzyan, “Single and binary adsorption of nickel and copper from aqueous solutions by γ -alumina nanoparticles: Equilibrium and kinetic modeling”, *Journal of Molecular Liquids* 211, 1060–1073, **2015**.

[80] Md. Rabiul Awual, Md. Munjur Hasan, Md. Abdul Khaleque, Md. Chanmiya Sheikh, “Treatment of copper(II) containing wastewater by a newly developed ligand based facial conjugate materials”, *Chemical Engineering Journal*, Volume 288, Pages 368-376, **2016**.

[81] Lei Wang, Dandan Ye, Wenxuan Li, Yuanyuan Liu, Longhua Li, Wenli Zhang, Liang, “Fluorescent and colorimetric detection of Fe(III) and Cu(II) by a difunctional rhodamine-based probe”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 291–297, 183, **2017**.

[82] Asadollah Mohammadi, Shima Yaghoubi “A new dual colorimetric chemosensor based on quinazolinone for CN⁻, AcO⁻ and Cu²⁺ ions “, *Sensors and Actuators B*, 1069–1075, 241, **2017**.

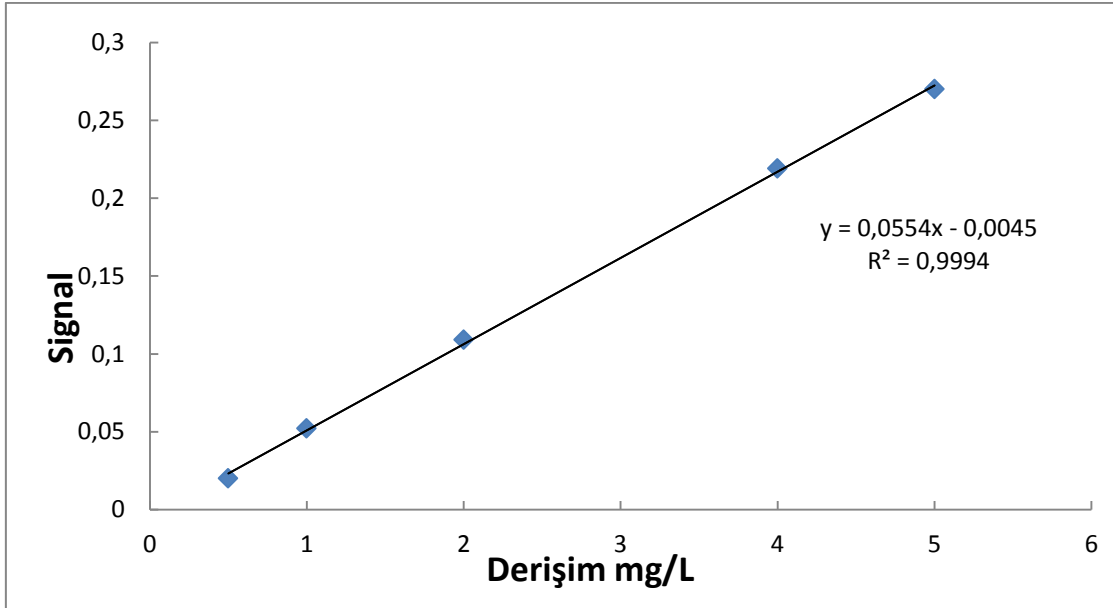
[83] Yi-Wun Sie , Chia-Lin Li , Chin-Feng Wan, Jie-Hong Chen , Ching-Han Hu , Hongbin Yan , An-Tai Wu, “A colorimetric probe for dual sensing of Hg²⁺ and Cu²⁺ ions in water “ *Inorganica Chimica Acta* 325–329. 467, 2017.

[84] Chenjun Wu, Jianbo Wang, Jinjin Shen, Chenyu Zhang, Zuoyi Wu, Hongwei Zhou “A colorimetric quinoline-based chemosensor for sequential detection of copper ion and cyanide anions”, *Tetrahedron* 5715-5719 73, **2017**.

[85] Md. Rabiul Awual, Gaber E. Eldesoky, Tsuyoshi Yaita, Mu. Naushad, Hideaki Shiwaku, Zeid A. AlOthman, Shinichi Suzuki, “Schiff based ligand containing nano-composite adsorbent for optical copper(II) ions removal from aqueous solutions”, *Chemical Engineering Journal* 279, 639–647, **2015**.

EKLER

Ek-1 Cu(II) iyonlarının tayininde kullanılan AAS ye ait kalibrasyon grafiği



Ek-2 Setifikalı su örneği SPS-WW2 atık su içeriği

Element	Sertifika Değeri (ng/mL)	Element	Sertifika Değeri (ng/mL)
Al	1000 ± 50	Mn	2000 ± 10
As	500 ± 3	Ni	5000 ± 3
Cd	100 ± 0.5	P	5000 ± 25
Co	300 ± 2	Pb	500 ± 3
Cu	2000 ± 10	V	500 ± 3
Fe	5000 ± 25	Zn	3000 ± 15

Ek-3 Setifikalı su örneği TMDA 70 göl suyu içeriği

Element	Sertifika Değeri (ng/mL)	Element	Sertifika Değeri (ng/mL)
Al	415 ± 2.79	Li	21.6 ± 0.34
Sb	21.7 ± 0.2	Mg	302 ± 1.6
As	40.7 ± 0.32	Mo	259 ± 1.3
Ba	309 ± 1.76	Ni	25.8 ± 2
Be	15.1 ± 0.12	Se	25.8 ± 0.31
Bi	13.5 ± 0.63	Ag	10.9 ± 0.13
Cd	145 ± 0.84	Sr	441 ± 2.5
Cr	389 ± 2.3	Tl	20 ± 0.18
Co	285 ± 1.7	Sn	19.5 ± 0.2
Cu	398 ± 2.3	U	55.9 ± 0.45
Fe	368 ± 2.7	V	312 ± 1.6
Pb	444 ± 2.7	Zn	477 ± 3.1

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ayşe ERİM
Doğum Yeri : Kadıköy / İSTANBUL
Doğum Tarihi : 09.08.1979
Medeni Hali : Evli
E-posta : ayseerim@hacettepe.edu.tr, aerim@csgb.gov.tr
Adresi : Erler Mah. Kara Lojmanları Otman Ap. D:6
Etimesgut/ANKARA

Eğitim Bilgileri

Lise : Atatürk Süper Lisesi (1993-1997)
Lisans : İstanbul Üniversitesi (1997-2002)
Yüksek Lisans : Abant İzzet Baysal Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Tezsiz
Yüksek Lisansı (2003-2004)
Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü (2013)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce – Upper Intermediate

İş Deneyimi

Kimyager / Aydın Örne Tekstil A.Ş. / 2002-2003
Kimyager / Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı Araştırma ve
Geliştirme Enstitüsü Başkanlığı (İSGÜM) / 2006-...
TÜRKAK / Teknik Uzman / 2015-...
A SINIFI İş Güvenliği Uzmanı/2017-...

Deneyim Alanları

İş Hijyeni Ölçüm ve Analizleri (Toz, Ağır Metal, UOB, Amonyak ve Asit,
Formaldehit Ölçüm ve Analizleri, Anlık Gaz Ölçümü)

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 20/12/2017

Tez Başlığı / Konusu: Ligand Katkılı Mezogözenekli Silika Kullanarak Cu(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini ve Adsorpsiyonu

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 68 sayfalık kısmına ilişkin, 23/11/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %8 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.


20.12.2017

Adı Soyadı: AYŞE ERİM

Öğrenci No: N13124795


Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: Y.L.

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.


Prof. Dr. Nuray Satoroglu
(Unvan, Ad Soyad, İmza)