

**2-(5-BROMO-2-PİRİDİLAZO)-5-(DİETİLAMİNO) FENOL
KATKILANMIŞ SİLİKA PARTİKÜLLERİN HAZIRLANMASI
VE Zn(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU VE
KOLORİMETRİK TAYİNİ İÇİN KULLANIMI**

**PREPARATION OF 2-(5-BROMO-2-PYRIDYLAZO)-5-
(DIETHYLAMINO) PHENOL DOPED SILICA PARTICLES
AND THEIR USES FOR Zn(II) IONS ADSORPTION AND
COLORIMETRIC DETECTION**

SELDA DEMİR

PROF. DR. NURAY ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı için Öngördüğü


YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2017

SELDA DEMİR'in hazırladığı “**2-(5-Bromo-2-Piridilazo)-5-(Dietilamino) Fenol Katkılanmış Silika Partiküllerin Hazırlanması ve Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonu ve Kolorimetrik Tayini İçin Kullanımı**” 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. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ

Üye


.....

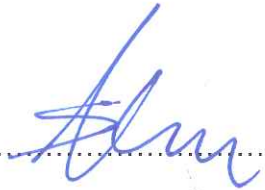
Prof. Dr. Uğur TAMER

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 Enstitü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin 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 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 08/05/2020 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 tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**
- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

08 / 05 / 2017

S. Demir

Selda DEMİR

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 yararlanılması 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 üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

08/05/2017

S. Demir

Selda DEMİR

ÖZET

2-(5-BROMO-2-PİRİDİLAZO)-5-(DİETİLAMİNO) FENOL KATKILANMIŞ SİLİKA PARTİKÜLLERİN HAZIRLANMASI VE Zn(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU VE KOLORİMETRİK TAYİNİ İÇİN KULLANIMI

Selda DEMİR

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Mayıs 2017, 93 sayfa

Bu çalışmanın amacı, su örneklerinden Zn(II) iyonlarının uzaklaştırılması ve kolorimetrik tayini için ligand modifiye edilmiş mezo gözenekli silika adsorbentin geliştirilmesidir. Bu çalışmada, tetraetilortosilikat (TEOS) ve iyonik olmayan yüzey aktif madde Brij 56 kullanılarak asidik ortamda mezo gözenekli (monolitik) silika sentezlenmiştir. Mezo gözenekli silika partiküllere organik ligand 5-Br-PADAP başarıyla immobilize edilmiştir. Bu adsorbent FT-IR, SEM, EDX ve BET analizi ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında, çözelti pH'ı, başlangıç Zn(II) iyonu derişimi, engelleme yapan iyonlar, renk optimizasyonu ve adsorbentin tekrar kullanılabilirliği gibi parametreler optimize edilmiştir. Deneysel veriler, maksimum Zn(II) adsorpsiyonunun pH 8'de olduğunu göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş ve 18.02 mg/g olduğu bulunmuştur. Zn(II) iyonlarının desorpsiyonu, 0.10 mol/L HCl kullanıldığı durumda mümkün olmuştur. Bu adsorbent (5-Br-PADAP katkılı silika partiküller), çözeltinin pH değerlerine bağlı olarak Zn(II) iyonlarının varlığında turuncudan fuşya kırmızıya belirgin bir renk değişimi göstermiştir. Adsorbentin renk değişimi Difüze Yansıma Spektrometri (DRS) ölçümleri ile teyit edilmiştir. Kolorimetrik veriler, Zn(II) derişimindeki artış ile adsorbent fazın renk tonlarında fark olduğunu göstermiştir. Zn(II)'nin kolorimetrik

tayini için doğrusal çalışma aralığı 5-100 µg/L ve gözlenebilme sınırı 0.4 µg/L'dir. 10 µg/L çinko için 6 tekrarlı bağıl standart sapma (RSD) %2.7 dir. Geliştirilen kolorimetrik yöntem, çinko ekstraksiyonu ve tayini için sertifikalı referans maddelere ve gerçek su numunelerine uygulanmıştır.

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

ABSTRACT

PREPARATION OF 2-(5-BROMO-2-PYRIDYLAZO)-5-(DIETHYLAMINO) PHENOL DOPED SILICA PARTICLES AND THEIR USES FOR Zn(II) IONS ADSORPTION AND COLORIMETRIC DETECTION

Selda DEMİR

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

May 2017, 93 pages

The aim of this work is to develop a ligand-modified mesoporous silica adsorbent for the removal and colorimetric determination of Zn(II) ions from water samples. In this study, mesoporous (monolithic) silica material was synthesized in acidic condition by using tetraethylorthosilicate (TEOS) and non-ionic surfactant Brij 56. The organic ligand 5-Br-PADAP was successfully immobilized onto the mesoporous silica. This adsorbent was characterized by FT-IR, SEM, EDX and BET analysis. The experimental works were carried out by batch method. In adsorption studies several parameters such as pH of solution, initial Zn(II) ion concentration, interfering ions, color optimization and reusability of the adsorbent were optimized. The experimental data showed that the maximum Zn(II) adsorption was possible at pH 8. The maximum adsorption capacity was determined and found to be 18.02 mg/g. Desorption of Zn (II) ions was possible when 0.10 mol/L HCl was used. This adsorbent (5-Br-PADAP-doped silica particles) showed a marked color change from orange to fuschia red in the presence of Zn(II) ion depending on pH value of solution. Color changes of the adsorbent were confirmed by Diffuse Reflectance Spectrometric (DRS) measurements. The colorimetric data was shown the differences in the color hues of the adsorbent phase with increases of Zn(II) concentration. The linear dynamic

range for the colorimetric determination of Zn(II) was 5–100 $\mu\text{g/L}$. The adsorbent showed a high chromogenic selectivity for Zn(II) over other ions with a detection limit of 0.4 $\mu\text{g/L}$ in solution. The relative standard deviation (RSD) for 6 replicate measurements of 10 $\mu\text{g/L}$ zinc was 2.7%. The developed colorimetric method was applied to the extraction and determination of zinc in different certified reference materials and real water samples.

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

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmalarım boyunca bilgi, önerileri ve deneyimleri ile bilimsel yönden her türlü desteği verip bana yol gösterdiği, sağladığı laboratuvar imkanları ve kazandırmış olduğu çalışma disiplini için tez danışmanım sayın hocam Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU'na teşekkür ederim.

SEM ve EDX ölçümleri için Dr. Bayram POYRAZ'a teşekkür ederim.

Çevre Analiz Laboratuvarı çalışma grubumuzdan sayın hocam Arş. Gör. Melek ALPARSLAN GÜÇÖĞLU'na, canım arkadaşım Selin UYAR'a, Yasin AKYOL'a ve Ayşe ERİM'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Her zaman olumlu ve sevgi dolu yaklaşan, desteklerini her anımda yanımda hissettiğim, üzerimdeki sonsuz emekleriyle beni bugünlere getiren canım annem Nevin DEMİR'e, canım babam Sefer DEMİR'e ve biricik kardeşim Sevim DEMİR'e teşekkür ederim.

Mesafe kelimesinin sadece sözcükten ibaret olduğunu kanıtladığı ve yaşamı anlamlı kıldığı için canım yol arkadaşım Kemal MULLAOĞLU'na teşekkür ederim.

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	3
2.1. Çinko ve Sağlığa Etkileri.....	3
2.2. Metal iyonlarının Sulardan Uzaklaştırılması	5
2.3. Sol-jel Yöntemiyle Mezo Gözenekli Silika Sentezi.....	5
2.4. Gözenekli Silika Adsorbentler ve Elde Edilme Yöntemleri.....	9
2.4.1. HOM Tipi Monolitik Silika Sentezi ve Kullanım Alanları	13
2.5. Sol-jel Tekniğinin Analitik Kimya Uygulamaları.....	14
2.5.1. Optik Kimyasal Sensörler	16
2.6. Literatürde Yer Alan Çalışmalar	20
2.7. Metal İyonlarının Tayin Yöntemleri	21
2.7.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)	21
2.7.1.1. Işık Kaynakları	22
2.7.1.2. Atomlaştırma Teknikleri	23
2.7.1.3. Dalgaboyu seçici	23
2.7.1.4. Dedektör.....	24
2.7.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler.....	24
2.7.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP–MS).....	25

2.7.2.1. ICP-MS İle Yapılan Çalışmalarda Karşılaşılan Sorunlar.....	25
2.7.2.2. Atomik Girişimler	26
2.7.2.3. Poliatomik Girişimler.....	26
2.8. Dağınık Yansıma Spektroskopisi (DRS).....	26
2.8.1. Kolorimetrik Paramatereler.....	28
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
3.1.Reaktifler	30
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	31
3.3.Deneyin Yapılışı	32
3.3.1. Silika Monolitin Sentezi.....	32
3.3.2. Silika Monolite 5-Br-PADAP'ın Katkılanması	33
3.3.3. Partiküllere Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonu.....	33
4.DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1. Silika Partiküllerin Karakterizasyonu	35
4.2. 5-Br-PADAP Katkılanmış Silika Partiküllere Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda pH Etkisi.....	40
4.3. Silika Partiküllere 5-Br-PADAP Katkılama Süresinin Etkisi.....	41
4.4. 5-Br-PADAP Katkılanmış Silika Partiküllerin Adsorpsiyonuna Zn(II) Derişiminin Etkisi	41
4.5. Silika Partiküllerin Zn(II) Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi	43
4.6. 5-Br-PADAP Katkılanmış Silika Partiküllerin Tekrar Kullanılabilirliği	43
4.7. Zn(II) Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi.....	45
4.8. 5-Br-PADAP Katkılı Silika Partiküller ile Zn(II) Adsorpsiyonu Uygulamaları 49	
4.8.1. Sertifikalı Referans Maddelerden Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	49
4.8.2. Pirinç ve Pirinç Unu Örneğinde Zn(II) Tayini	49
4.8.3. Çeşme Suyundan Zn(II) İyonlarının Uzaklaştırılması	50

4.9. 5-Br-PADAP Katkılı Silika Partiküllerin Zn(II) iyonlarının Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması.....	50
4.10. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik ve Görsel Tayini	51
4.10.1. Sulu Çözeltide Zn-PADAP Kompleks Oluşum Koşullarının Belirlenmesi	51
4.11. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Silika Partiküllere 5-Br-PADAP Katkılama Süresinin Etkisi.....	53
4.12. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayinine Zn(II) Derişiminin Etkisi	54
4.13. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayinine Yabancı İyonların Etkisi	59
4.14. Çeşme Suyunda Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini	60
4.15. Pirinç ve Pirinç Unu Örneğinden Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini	61
4.16. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri..	61
4.17. 5-Br-PADAP Katkılı Silika Partiküllerin Zn(II) iyonlarının Kolorimetrik Tayinin Literatürle Karşılaştırılması	62
5. SONUÇLAR	64
KAYNAKLAR.....	66
EKLER	74
ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Sol-jel reaksiyon basamaklarının genel gösterimi.	7
Şekil 2.2. Asidik katalizör kullanıldığı durumda bir alkoksisilanın hidroliz mekanizması.	7
Şekil 2.3. Asidik katalizör kullanıldığı durumda bir alkoksisilanın kondenzasyon mekanizmaları.	8
Şekil 2.4. Bazik katalizör kullanıldığı durumda bir alkoksisilanın hidroliz mekanizması.	8
Şekil 2.5. Bazik katalizör kullanıldığı durumda bir alkoksisilanın kondenzasyon mekanizmaları.	8
Şekil 2.6. Mezo gözenekli yapılar A) p6mm, B) Ia3d, C) Pm3n, D) Im3m, E) Fd3m ve F) Fm3m	9
Şekil 2.7. Yüzey aktif maddelerin türleri.	10
Şekil 2.8. İnorganik türler ile yüzey aktif maddenin baş grubu arasındaki asidik, bazik veya nötr ortamdaki olası etkileşimler. Elektrostatik: S^+I^- , $S^+X^-I^+$, $S^-M^+I^-$, S^+I^+ ; Hidrojen bağı: S^0I^0 / N^0I^0 , $S^0(XI)^0$	12
Şekil 2.9. Sorbent temelli numune hazırlama teknikleri için yeni malzemelerin analitik uygulamaları.	14
Şekil 2.10. Kimyasal sensörler ile optik ölçümlerin alınmasına ait genel şema: A-) ışının yansımaları, B-) ışının kırılması, C-) ışının absorpsiyonu, D-) ışın emisyonu.	17
Şekil 2.11. Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri.	22
Şekil 2.12. ICP-MS'in şematik gösterimi	25
Şekil 2.13. Reflektans spektrometresinin temel bileşenleri	27
Şekil 2.14. CIELab renk uzayı.	29
Şekil 3.1. 5-Br-PADAP yapısı	30
Şekil 3.2. 5-Br-PADAP ile Zn(II) iyonlarının etkileşimi.	34

Şekil 4.1. FT-IR spektrumları; a) Silika partiküller, b) kalsine edilmiş silika partiküller, c) 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküller, d) 5-Br-PADAP.	36
Şekil 4.2. (a) Silika partiküllerin, (b) 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.3. (a) Silika partiküllerin, (b) 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin EDX spektrumları.	38
Şekil 4.4. a) Silika partiküllere b) 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllere ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	39
Şekil 4.5. Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney Koşulları: Zn(II) derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, karıştırma hızı: 450 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 2 saat).....	40
Şekil 4.6. Silika partiküllere 5-Br-PADAP katkılama süresinin silika partiküllerin Zn(II) adsorpsiyonuna etkisi.	41
Şekil 4.7. 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin ve boş silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Zn(II) derişiminin etkisi (Deney Koşulları: pH: 8, örnek hacmi: 10 mL, karıştırma hızı: 450 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 2 saat, Zn(II) derişimi: 1-20 mg /L).....	42
Şekil 4.8. Düşük derişimlerde (µg/L) Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesi. (Deney Koşulları: pH: 8, örnek hacmi: 10 mL, karıştırma hızı: 450 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 2 saat, Zn(II) iyon derişimi: 1-500 µg/L)	43
Şekil 4.9. 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküller ile Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney Koşulları: Zn(II) Derişimi: 5 mg/L, örnek hacmi: 10 mL, pH: 8, karıştırma hızı: 450 devir/dk	44
Şekil 4.10. Zn-5-Br-PADAP kompleksine ait UV/vis absorpsiyon spektrumları....	52
Şekil 4.11. pH 8'de 5-Br-PADAP ile Zn(II) çözeltilerinin etkileşimi ve renk değişikliği (sırasıyla 5-Br-PADAP ve 0,1 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L Zn(II) Deney Koşulları; çözelti hacmi: 5 mL Zn(II) ve 2x10 ⁻³ mol/L 5-Br-PADAP, pH:8)	52

Şekil 4.12. 5-Br-PADAP katkılama süresinin etkisi (sırasıyla 30 dk, 60 dk, 120 dk, 240 dk ve 360 dk).....	53
Şekil 4.13. Silika partiküllere 5-Br-PADAP katkılama süresinin etkisine ait absorbands spektrumları.....	54
Şekil 4.14. Silika partiküllere 5-Br-PADAP katkılama süresinin kolorimetrik Zn(II) tayinine etkisi.....	54
Şekil 4.15. 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerle Zn(II) derişimine bağlı olarak elde edilen renkler.....	55
Şekil 4.16. Farklı derişimlerdeki Zn(II) ile 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin etkileşimine ait absorbands spektrumları.....	55
Şekil 4.17. Kolorimetrik Zn(II) tayinine derişimin etkisi.....	56
Şekil 4.18. Kolorimetrik Zn(II) tayini için doğrusal çalışma aralığı.....	56
Şekil 4.19. Zn(II) derişimi ile ΔE^*_o ve ΔE^*_x değerlerinin değişimi.....	58
Şekil 4.20. Zn(II) derişimine bağlı olarak L^* , a^* ve b^* değerlerinin değişimi.....	58
Şekil 4.21. Kolorimetrik Zn(II) tayinine yabancı iyonların etkisi.....	59
Şekil 4.22. Yabancı iyonların varlığında difüze yansıma spektrumları.....	59
Şekil 4.23. Yabancı iyonların etkisinde 5-Br-PADAP katkılı silika partikül renklerinin oluşturduğu absorbands değerlerinin grafiği.....	60
Şekil 4.24. Çeşme suyu (10mL) ve 0.5 mg/L standart Zn(II) çözeltisinin (10mL) 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerle etkileşimi sonucu partiküllerin renklerinin karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.25. Pirinç ve pirinç unu örneklerinin 5-Br-PADAP katkılı silika partiküller ile etkileşimi sonucunda oluşan partiküllerin absorbands değerlerinin grafiği ve renklerinin karşılaştırılması.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Kan ve kan serumunda Zn(II) iyonu için izin verilen sınır değerler	4
Çizelge 2.2. Gözenekli malzemelerin gözenek boyutuna göre sınıflandırılması	6
Çizelge 2.3. Yapı yönlendirici reaktifler	11
Çizelge 2.4. Mezo gözenekli silika monolitlerin (HOM-n) hazırlanması için sentez koşulları	13
Çizelge 3.1. Alevli AAS ile çinko analizine ait çalışma koşulları	31
Çizelge 3.2. ICP-MS çinko analizine ait çalışma koşulları	32
Çizelge 3.3. Mikrodalga yakma sistemine ait çalışma parametreleri	32
Çizelge 4.1. 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerden Zn(II) iyonlarının desorpsiyonu(Zn(II); 2.5 mg/L) (N=3)	44
Çizelge 4.2. Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların etkisi.	45
Çizelge 4.3. 2,5 mg/L Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Tolerans Sınır Değerleri (N=3)	48
Çizelge 4.4. 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküller ile sertifikalı referans maddelerden Zn(II) iyonlarının uzaklaştırılması (N=3).....	49
Çizelge 4.5. Pirinç ve pirinç unu örneğinden Zn(II) tayini (N=2)	50
Çizelge 4.6. Çeşme suyundan Zn(II) iyonlarının uzaklaştırılması (N=6).....	51
Çizelge 4.7. Literatürde yer alan bazı adsorbentlerin Zn(II) adsorpsiyon kapasitesine ait performans karşılaştırması	51
Çizelge 4.8. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri.....	62
Çizelge 4.9. Önerilen sensörün analitik parametrelerinin literatürde yer alan sensörlerle karşılaştırılması.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

µS	Mikrosiemens
rpm	Dakikada devir sayısı (Revolution per minute)
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
AFS	Atomik Floresans Spektrofotometresi
DRS	Dağınık Yansıma Spektroskopisi
USEPA	A.B.D. Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü(World Health Organization)
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
5-Br-PADAP	2-(5-Bromo-2-Piridilazo)-5-(Dietilamino) Fenol
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
KIT	Korea Advanced Institute of Science and Technology
LLE	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
SPE	Katı faz ekstraksiyonu

1. GİRİŞ

Günümüzde su kirliliğine neden olan en önemli kirleticilerden biri de ağır metal iyonlarıdır. Literatürde kirlenmiş ve atık sulardan, metal iyonlarının uzaklaştırılması ve tayini amacıyla seçici adsorbentler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılması ve/veya hızlı tayini amacıyla killer, silika-jel ve alümina gibi inorganik malzemeler en çok kullanılan adsorbentlerdir [1].

Diğer taraftan seçici ve hızlı adsorpsiyon için kimyasal yöntemlerle üretilen sentetik polimerik malzemeler ve TiO_2 , Fe_3O_4 , SiO_2 , ZnO gibi nano partiküllerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar halen devam etmektedir [2].

Literatürde kontrol edilebilir mezo gözenekli yapılar ve istenilen büyüklükte silika monolitlerinin hazırlanmasında doğrudan şablonlama yöntemi en iyi yöntemlerden biridir. Bu yöntemle sentezlenip uygun fonksiyonel gruplar ile modifiye edilen silika partiküller metal iyonlarıyla etkileşime girmektedir [3].

Silika bazlı mezo gözenekli partiküllerin büyük yüzey alanı ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) ve dar gözenek boyut dağılımına sahip olması nedeniyle katalizörlerin geliştirilmesi, biyolojik moleküllerin ayrılması ve çevre kirliliği kontrolü gibi pek çok bilimsel ve endüstriyel uygulamalarda potansiyel malzeme olarak önem kazanmışlardır. Ayrıca termal ve hidrotermal kararlılıkları yüksektir. Diğer bir avantajı da silika ağında fonksiyonel gruplar ile etkileşime olanak sağlayan uygun alan barındırmasıdır. Bu da istenen özellikte adsorbentlerin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır [3]. Mezo gözenek oluşturma amacıyla asidik veya bazik ortamlarda anyonik, katyonik ve nan-iyonik yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır [4].

Sol-jel tekniğinin basitliği ve çok yönlülüğü nedeniyle silika partiküller adsorbent olarak ve/veya optik sensörlerin, biyosensörlerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Bu yapılar değişik organik, organometalik ve biyolojik moleküllerin modifikasyonu sonucu farklı polariteye, gözenekli bir yapıya, hedef türe karşı seçici olma özelliğine sahiptirler. Çok çeşitli şekillerde ve kolayca ince film, monolit, toz ve lif şeklinde üretilmektedirler [5].

Farklı yöntemlerle elde edilen silika partiküllerin kullanıldığı ve analite karşı seçicilik sağlamak amacıyla uygun fonksiyonel gruplar içeren çalışmalar literatürde yer almaktadır. Bunların bir kısmı ise taşıdığı fonksiyonel grubun özelliğine göre analitin kolorimetrik tayinine olanak sağlamaktadır. Günümüzde metal iyonlarının

doğrudan analizine olanak sağlayan, seçici ve hızlı cevap verebilen optik sensörlerin geliştirilmesi üzerine çalışılmaktadır.

Metal iyonlarının tayini için atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi pahalı ve uzmanlık gerektiren cihazlara gerek duymadan geliştirilen kolorimetrik sensörler sayesinde metal iyonlarının kalitatif ve yarı kantitatif tayini yapılabilmektedir.

Çinko hava, su ve toprakta doğal olarak bulunmaktadır ve aynı zamanda birçok yiyeceklerde, içilen sularda belirli miktarlarda yer almaktadır. Genellikle otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında, pillerin gövde yapımındaki kullanım alanlarından dolayı Zn(II) iyonlarının sulardaki miktarı giderek artmaktadır. TSE (Türk Standartları Enstitüsü) ve EPA (Environmental Protection Agency) standartlarına göre içme suyunda bulunması gereken Zn(II) iyonlarının sınır değeri 5 mg/L dir. Vücutta çinko fazlalığı diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi göstermekle birlikte üredekki izin verilen değeri 12.2 mmol/gün, kanda izin verilen değerleri ise kadınlar için $585.2 \pm 122.9 \mu\text{g}/100 \text{ mL}$ erkekler için $607.0 \pm 105.3 \mu\text{g}/100 \text{ mL}$ dir [6].

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen silika partiküllere 5-Br-PADAP'ın katkılanması ve böylece Zn(II) iyonlarına karşı seçici davranması hedeflenmiştir. Elde edilen 5-Br-PADAP katkılı silika partiküller ile Zn(II) iyonlarının sulardan uzaklaştırılması ve kolorimetrik olarak tayini gerçekleştirilmiştir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Çinko ve Sağlığa Etkileri

Çinko, insan vücudu için önemli bir mineraldir ve birçok biyolojik role sahiptir. Hava, yüzey suları, yer altı suları ve topraklarda bulunmaktadır.

Yoğun endüstriyel faaliyetler, çeşitli metallerle suların kirlenmesine neden olmaktadır. Çevredeki doğal çinko derişimi madencilik, kömür, atık yakma, çelik işleme, zehirli atık sahaları, pil üretimi, seramikler, boyalar, metal kaplama ve diğer insan faaliyetleri gibi endüstriyel faaliyetlerden dolayı artmaktadır. Çinko metale önemli oranda maruz kalınması ciddi sağlık sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Aynı zamanda sulardaki ekosistemler ve canlı organizmalar içinde toksik özellik göstermektedir. Bitkilerde biriken çinko fizyolojik ve biyokimyasal değişikliklere neden olmaktadır. 4 ila 8 gramdan fazla çinkoya maruz kalan insanlarda mide kramplarına, bulantı ve kusmaya, baş dönmesi, anemi, cilt problemleri, depresyon, nörolojik belirtiler (nöbetler ve ataklar) gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Yüksek çinko içeriği pankreas tahribine, damar sertliğine ve protein metabolizmasının bozulmasına sebep olmaktadır. Çinko tozu ve çinko içeren ortamlardaki partiküllere maruz kalındığında, grip benzeri semptomlar ve iltihap belirtileri başlamaktadır [7,8].

İçme suyunun metal tanklarda depolanması içme suyundaki çinko derişimini yükseltmektedir. Doğal yüzey sularında, çinko derişimi genellikle 10 µg/L'nin altında olup yer altı sularındaki derişimi ise 10 µg/L ile 40 µg/L arasındadır. Musluk suyundaki çinko seviyesi, borulardan ve armatürlerden kaynaklanan çinko sebebiyle daha yüksek olabilmektedir [9].

Ayrıca çinko süt ve süt ürünlerinde de bulunmaktadır. Süt hayvanlarının doğal çinko içeren topraklarda otlatılması, bebeklerin ve yetişkinlerin sağlığını etkileyebilmektedir.

Çinko yetersizliği ise gelişim bozukluklarına, cinsiyet ve iskeletin gelişmemesine neden olmakta, kol ve bacak gibi açık yerlerde deri iltihabına, ishal, kellik, iştah azalmasına ve davranışlarda değişikliklere yol açmaktadır.

TSE ve EPA ya göre içme suyunda, Zn(II) iyonlarının sınır değeri 5 mg/L dir. Vücutta çinko fazlalığı diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi göstermekle birlikte üredek izin verilen çinko değeri 12.2 mmol/gündür. Kan ve kan serumunda Zn(II) iyonu için izin verilen sınır değerler Çizelge 2.1.'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Kan ve kan serumunda Zn(II) iyonu için izin verilen sınır değerler

	Kadın	Erkek
Kan ($\mu\text{g}/100\text{mL}$)	585.2 \pm 122.9	607.0 \pm 105.3
Kan serumu ($\mu\text{g}/100\text{mL}$)	105.2 \pm 66.9	116.6 \pm 55.2

Literatürde Banjare ve çalışma grubu tarafından geliştirilmiş olan kozmetik ve farmasötik numularda çinkonun tayini için basit ve hassas bir spektrofotometrik yöntem yer almaktadır. Bu çalışmada pH 8.2-10.5 çalışma aralığında TX-100+Brij-35 karışımından oluşan yüzey aktif maddeleri içeren 5-Br-PADAP ile Zn(II) tayini için yöntem geliştirilmiştir. Yüzey aktif maddeler varlığında kırmızı renkli Zn-5-Br-PADAP kompleksinin sulu ortamda 550 nm'de maksimum absorpsiyon gösterdiğini ve molar absorpsiyon katsayısının $1.60 \times 10^5 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$ olduğunu rapor etmişlerdir. Yönteme ait gözlenebilme sınırı $6 \text{ ngZn(II)}/\text{cm}^3$ tayin sınırı ise $0.4 \mu\text{gZn(II)}/\text{cm}^3$ dir. $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ Zn(II) içeren çözelti için bağıl standart sapmanın (RSD) %1.5 kozmetik numuneleri için % 2.1-2.7 arasında ve farmasötikler için ise % 1.9-2.8 arasında değiştiğini belirtmişlerdir [10].

Literatürde yer alan bir başka çalışma ise akış enjeksiyonlu (FI) indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile gerçekleştirilen çinko tayinidir. Bu çalışmada pH 9.2'de 5-Br-PADAP ile çinko kompleksi oluşturulmuş ve çinko kompleksi düğümlü reaktörden (KR) % 30 v/v nitrik asit ile geri kazanılmıştır. 10 mL sulu çözeltiden Zn(II) iyonlarının ön deriştirilmesi sonucu gözlenebilme sınırı $0.09 \mu\text{g}/\text{L}$ dir. $5 \mu\text{g}/\text{L}$ Zn(II) için bağıl standart sapma % 2.3'tür. Bu yöntem nehir suyu örneklerinde çinkonun tayin edilmesi için uygulanmıştır [11].

2.2. Metal iyonlarının Sulardan Uzaklaştırılması

Metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılmasında veya farklı endüstriyel alanlarda adsorbentler oldukça önemlidir. Adsorbentleri doğal adsorbentler ve yapay adsorbentler olmak üzere iki grupta sınıflandırmak mümkündür.

1) Doğal Adsorbentler

Kolay elde edilebilen ve maliyeti daha düşük adsorbentlerdir. Kitosan, kil, kömür, zeolit, selüloz, vb. doğal adsorbentlere örnektir.

2) Yapay Adsorbentler

Maliyeti doğal adsorbentlere göre daha yüksektir. Kullanım alanına göre ve istenilen yüzey özelliklerine göre üretilmesi mümkün malzemelerdir. Silika bazlı malzemeler, alümina bazlı malzemeler, polimerik malzemeler, vb. yapay adsorbentlere örnektir.

Silika bazlı mezo gözenekli malzemeler moleküler elekler olarak adlandırılmakta ve yüksek yüzey alanına ve dar gözenek boyutuna sahip olmaları nedeniyle heterojen kataliz, biyolojik moleküllerin ayrılması, yarı iletkenlerin sentezi, pillerin depolanması ve çevre kirliliğinin kontrolü gibi pek çok bilimsel ve endüstriyel faaliyetlerde potansiyel malzemeler olarak öne çıkmaktadır [12].

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (International Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC) göre gözenekli malzemeler gözenek boyutuna bağlı olarak mikro gözenekli, mezo gözenekli ve makro gözenekli olmak üzere üç şekilde sınıflandırılmaktadır. IUPAC'a göre malzemelerin gözenek çapları 2 nm'den küçük ise mikro gözenekli, 2 ile 50 nm arasında ise mezo gözenekli ve 50 nm'den büyük ise makro gözenekli olarak sınıflandırılmaktadır. Farklı gözenek boyutuna sahip malzemelerin sınıflandırılması Çizelge 2.2.'de verilmiştir [13].

2.3. Sol-jel Yöntemiyle Mezo Gözenekli Silika Sentezi

Sol-jel işlemi uygun bir çözücü içinde sol adı verilen kolloidal süspansiyonun jele dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır [14]. Jel sıvı fazdaki kesintisiz ağ yapılarının oluştuğu akışkan olmayan katı bir yapı olarak tanımlanabilir [15-17]. Bu yüzden sol-jel reaksiyonları inorganik alkoksit-monomerlerinin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile kolloidal taneciklerin oluşmasının hemen ardından ağ örgü yapısını oluşturmasını içerir.

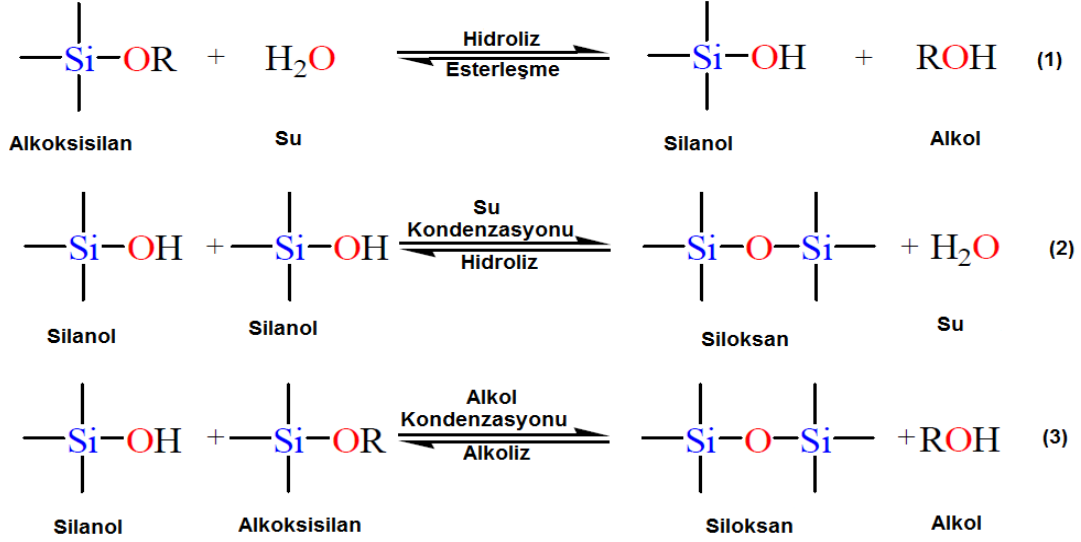
Çizelge 2.2. Gözenekli malzemelerin gözenek boyutuna göre sınıflandırılması

Malzeme tipi	Gözenek Boyutu	Örnekler	Gözenek Boyutu Aralığı (nm)
Makro gözenekli	>50nm	Gözenekli camlar	>50
Mezo gözenekli	2-50nm	M41S SBA-15 SBA-16 Biyosilika Mezo gözenekli alumina	1.6-10 8-10 50 2-50 2
Mikro gözenekli	<2nm	Zeolitler Aktif Karbonlar ZSM-5 Zeolit A	<1.42 0.6 0.45-0.6 0.3-0.45

Su ile hidroliz reaksiyonu vermesinden dolayı metal alkoksitler bu amaçla kullanılan en yaygın kimyasallardır. Sol-jel yöntemiyle nanopartiküllerin hazırlanmasında Stöber ve ters mikroemülsiyon yöntemleri kullanılmaktadır. Tipik bir Stöber sentez yöntemi ile üretilen malzemede, bir silika alkoksit (TEOS) etanol ve amonyum hidroksit karışımı içinde hidrolize olur. TEOS'un hidrolizi sonucunda silisik asit oluşur, silisik asit daha sonra amorf silika parçacıkları oluşturmak üzere bir yoğunlaşma sürecine girer. Genel olarak, su ve amonyak derişimi ne kadar düşükse, partiküller o kadar küçüktür [36]. Tetrametilortosilikat (TMOS) ve tetraetilortosilikat (TEOS) gibi alkoksisilanlar silika jel oluşturmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aluminalar, titanatlar ve zirkonatlar, alüminyum, titanyum ve zirkonyum jellerin sentezinde kullanılmaktadır. Şekil 2.1. TEOS için hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarını göstermektedir. Hidroliz basamağı TEOS'a nötral, asidik veya bazik ortamda suyun katılması ile gerçekleşmektedir.

Şekil 2.1.'deki denklem-1 Si-OH silanol grubunun oluşumunu göstermektedir. Hidroliz mekanizması kataliz bağımlı olsa da reaksiyon hızı pH, su-alkoksit oranı gibi parametrelere bağılıdır. Alkoksisilanlar suda çözünür olmadıklarından çözünmeyi sağlamak için organik çözücüler kullanılmaktadır [17]. İkinci basamakta silanol grubunun alkoksit veya başka bir silanol grubu ile kondenzasyonu (Şekil 2.1.'de denklem-2 ve denklem-3) alkol veya su çıkışı ile güçlü siloksan bağı

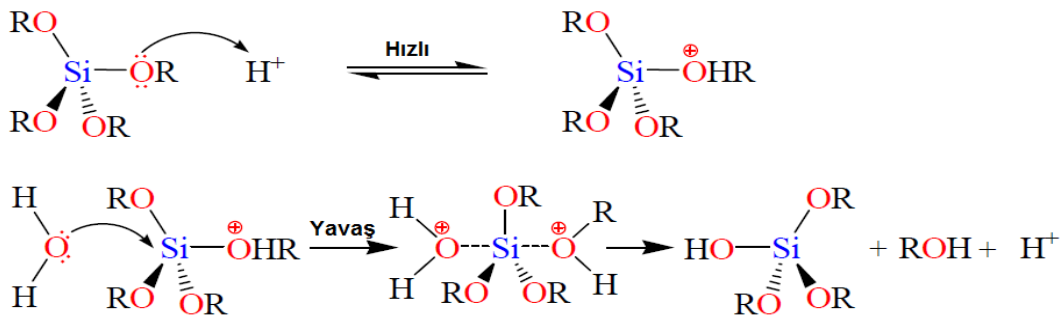
kurulması (Si-O-Si) ile gerçekleşir. Siloksanın hidroliz ve alkoliz reaksiyonu siloksan bağının kırılmasını içermektedir. İleri ve geri tepkimelerin sonucunda ağ yapıları basamaklı olarak oluşmaktadır.



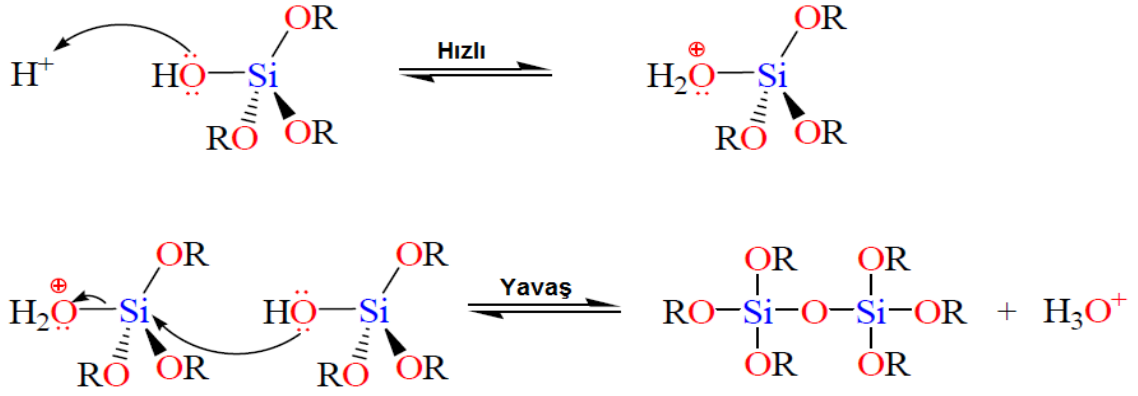
Şekil 2.1. Sol-jel reaksiyon basamaklarının genel gösterimi.

Si-O-Si köprüleri çoğaldıkça sol içerisinde siloksan partiküllerinin kümeleşmesi gerçekleşir. Bu kümelerde gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonu sonucunda ağ yapıları oluşur ve ortaya çıkan su ve alkol yan ürünleri bu ağ yapıları (jel) içine hapsolür. Vakum altında, ısıl işleme su ve alkol gibi yan ürünler uzaklaştırılarak yoğun camsı yapı elde edilir. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları bir arada yürüdüğü için tüm tetraoksisilanın hidrolizlenerek Si(OH)₄ oluşturması kondenzasyon reaksiyonunun başlaması için gerekli bir ön koşul değildir.

Asit katalizli bir alkoksisilanın hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sırasıyla Şekil 2.2. ve Şekil 2.3'te verilmiştir.

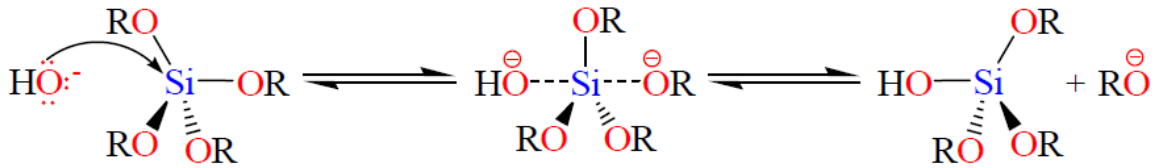


Şekil 2.2. Asidik katalizör kullanıldığı durumda bir alkoksisilanın hidroliz mekanizması.

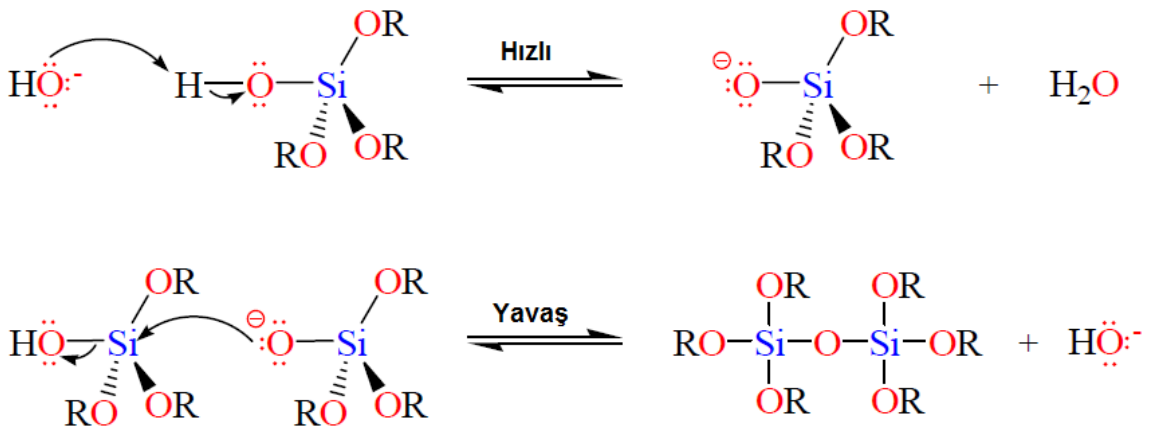


Şekil 2.3. Asidik katalizör kullanıldığı durumda bir alkoksisilanın kondenzasyon mekanizmaları.

Baz katalizli bir alkoksisilanın hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sırasıyla Şekil 2.4. ve Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Bazik katalizör kullanıldığı durumda bir alkoksisilanın hidroliz mekanizması.

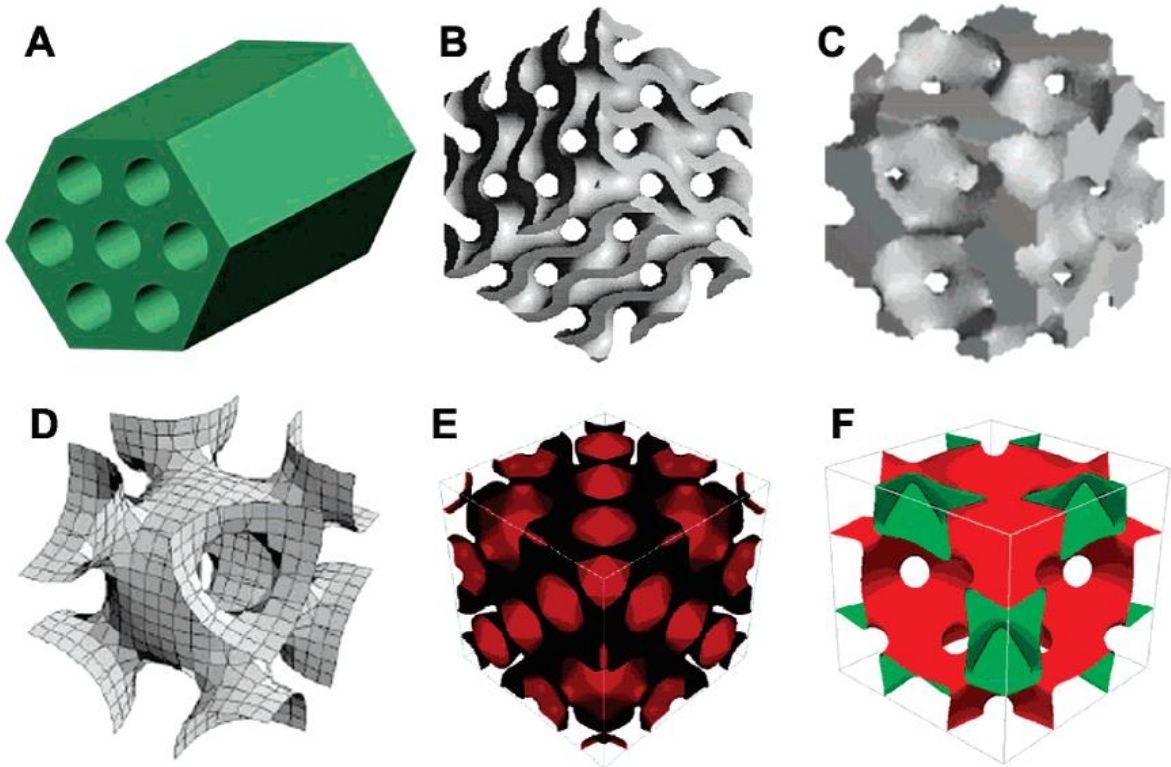


Şekil 2.5. Bazik katalizör kullanıldığı durumda bir alkoksisilanın kondenzasyon mekanizmaları[18]

2.4. Gözenekli Silika Adsorbentler ve Elde Edilme Yöntemleri

Organik amfifilik maddelerin supramoleküler dizileri, mezo gözenekli maddelerin sentezinde yapı yönlendirici reaktifler olarak sıklıkla kullanılmaktadır. İlk olarak gözenekli silika yapılar 1990 yılında Kuroda ve arkadaşları tarafından katyonik yüzeyaktif maddenin amonyum tuzu kullanılarak sentezlenmiştir. Ürüne kanemit adı verilmiş ve FSM-16 (folded sheet mesoporous material) olarak adlandırılmıştır. Bu yapının yüzey alanı $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ olup iki boyutlu hegzagonal bir geometriye sahiptir [19].

1992 yılında, farklı gözenek boyutlarına ve geometrilere sahip MCM (Mobil Cristal Materials) adı verilen silika partiküller Mobil firması tarafından sentezlenmiştir. Bunlar, bazik koşullar altında iyonik bir yüzey aktif maddenin (alkil trimetilamonyum bromür) kullanılmasıyla farklı geometride gözeneklere sahip M41S tipi (MCM-41 (altıgen P6mm), MCM-48 (kübik Ia3d) ve MCM-50 (tabakalı p2)) mezo gözenekli silika yapılarıdır. Bu yapılar Şekil 2.6.'da verilmiştir [20].



Şekil 2.6. Mezo gözenekli yapılar A) p6mm, B) Ia3d, C) Pm3n, D) Im3m, E) Fd3m ve F) Fm3m [21].

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 ($pH < 3$) di veya tri blok kopolimerler kullanılarak sentezlenmektedir.

Nötr koşullarda ise, yüzey aktif madde kullanılarak HMS (Hexagonal Mesoporous Silica), MSU-n (Michigan State University material), MSU-V ve KIT (Korea Advanced Institute of Science and Technology) gibi düzensiz mezo gözenekli malzemeler üretilmektedir [3,22].

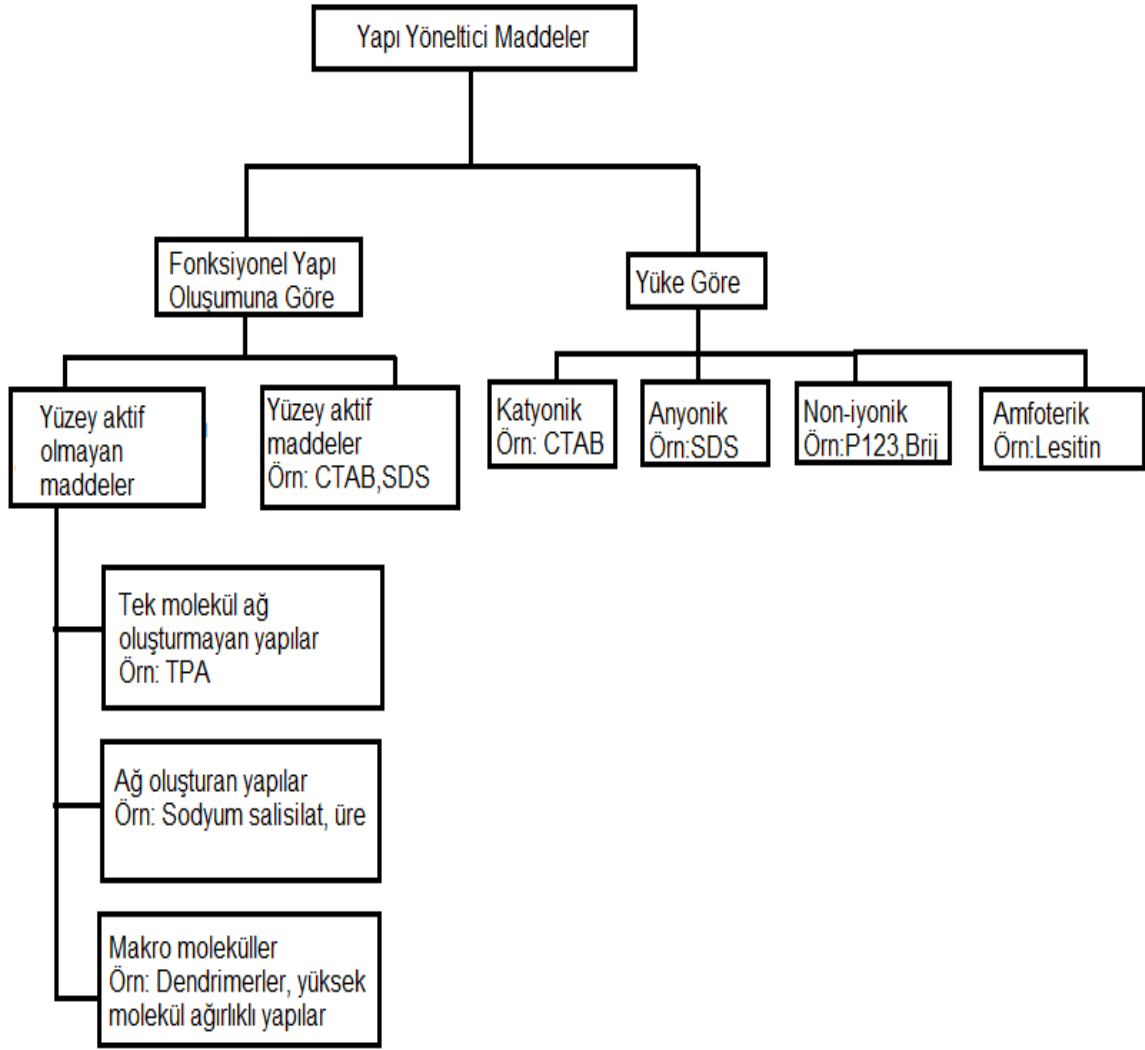
Yapı yönlendirici reaktif olarak bilinen yüzey aktif maddelerin anyonik, katyonik, naniyonik ve amfoter olmalarına göre (Şekil 2.7.) silika partiküllerin sentezi sırasında mezo gözenek oluşumunu önemli ölçüde etkilemektedir.

Yüzey aktif madde türü	Hidrofilik kısmın yük durumu	Şematik çizim
İyonik olmayan (naniyonik)	Nötr	
Anyonik	Eksi	
Katyonik	Artı	
Amfoter	Artı ve eksi	

Şekil 2.7. Yüzey aktif maddelerin türleri.

Yüzey aktif maddeler; silika partiküllerin gözenek boyutunu, gözenek yapısını, duvar kalınlığını, faz ve malzemelerin simetriğini yönetir. Yüzey aktif madde molekülleri hidrofilik polar baş grup ve hidrofobik apolar hidrokarbon kuyruktan oluşmaktadır. Bu amfifilik doğası nedeniyle yüzey aktif madde molekülleri, sulu çözeltilerinde aktif madde gibi davranırlar [1]. Farklı tür ve çeşitte olan yüzey aktif maddeler farklı amaçlarda kullanılmaktadır. Bu sınıflandırma Çizelge 2.3.'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Yapı yönlendirici reaktifler [4]



(CTAB; Setil trimetil amonyum bromür, SDS; Sodyum dodesil sülfat)

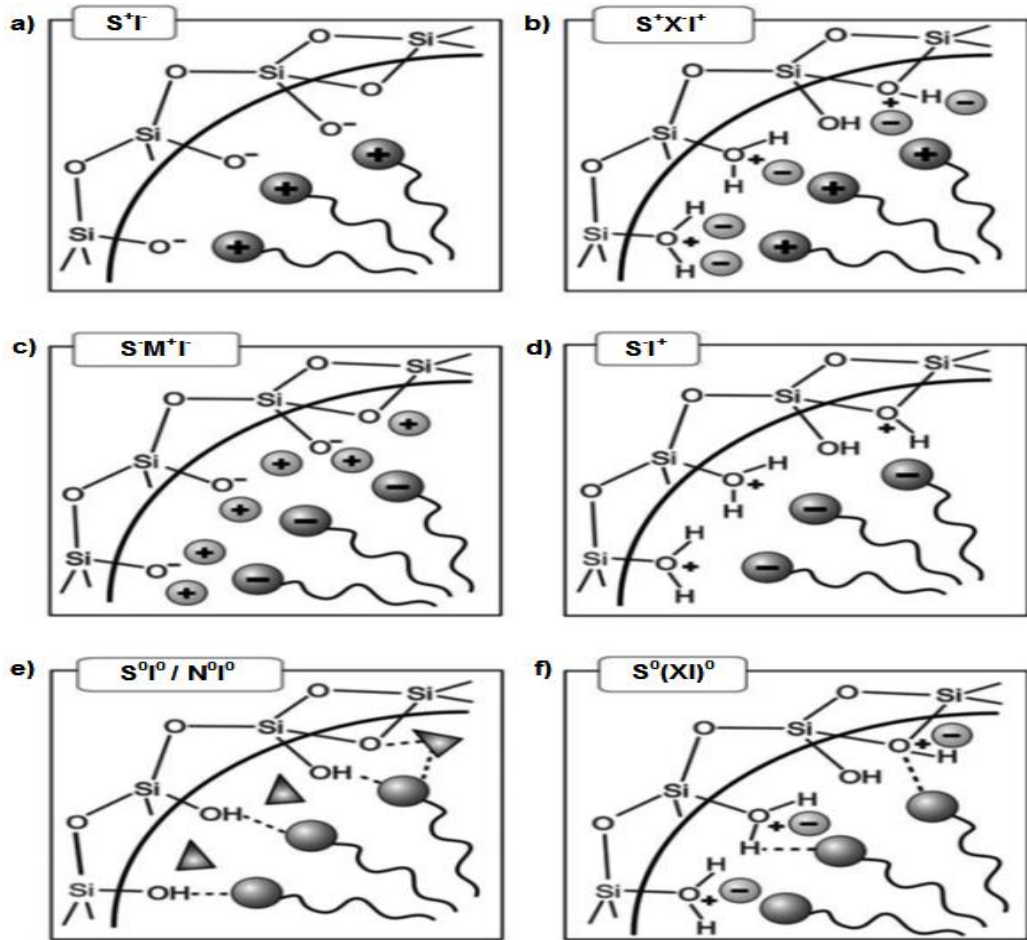
Silika kaynağı ile yüzey aktif maddeler arasında elektrostatik ve hidrojen bağı etkileşimleri söz konusudur. Bu etkileşimlerde silika kaynağının yapısı ve ortamın pH'ı oldukça önemlidir ve mekanizmaların yürüyüşünü etkilemektedir. Şekil 2.8.'de inorganik bileşenler ile yüzey aktif maddelerin baş grupları arasında gerçekleşen olası etkileşimler görülmektedir.

Huo ve çalışma arkadaşlarının önerisine göre bu etkileşimler şu şekilde sınıflandırılır: Reaksiyon, bazik koşullar altında gerçekleşirse bu durumda silika türleri anyonik formda bulunur ve CTA(setiltrimetilamonyum) gibi katyonik kuaterner amonyum tuzları kullanılır. Bu etkileşim S^+I^- olarak gösterilmektedir (Şekil 2.8.a., S: yüzey aktifmadde, I: inorganik tür).

Silika türlerinin pozitif yüklü olduğu asidik koşullar altında ise (Si-OH taşıyan inorganik türlerin izoelektrik noktasının altında (pH~2)) katyonik yüzey aktif madde ile etkileşimi sağlamak için, araya X^- iyonu (genellikle halojen iyonu) eklenmesi gerekmektedir (Şekil 2.8.b. S^+X1^+).

Negatif yüklü yüzey aktif maddeler (örn., uzun zincirli alkil fosfatlar) kullanıldığında, bazik ortamda çalışmak mümkündür ve negatif yüklü silika türleri arasındaki etkileşimi sağlamak için bir ara madde iyonu M^+ eklenmelidir (Şekil 2.8.c. S^-M^+). Asidik ortamda ise bir ara bulucu iyon gerekli değildir (Şekil 2.8.d. $S1^+$).

İyonik olmayan yüzey aktif madde ve yüklü olmayan silika türlerinin kullanılması durumunda aradaki etkileşim hidrojen bağları vasıtasıyla olmaktadır. Bu etkileşim S^0I^0 olarak (Şekil 2.8.e), veya iyon çiftlerinin olduğu durumda $S^0(XI)^0$ şeklinde gösterilir (Şekil 2.8.f) [23].



Şekil 2.8. İnorganik türler ile yüzey aktif maddenin baş grubu arasındaki asidik, bazik veya nötr ortamdaki olası etkileşimler. Elektrostatik: S^+I , S^+X1^+ , S^-M^+ , $S1^+$; Hidrojen bağı: S^0I^0 / N^0I^0 , $S^0(XI)^0$ [23].

2.4.1. HOM Tipi Monolitik Silika Sentezi ve Kullanım Alanları

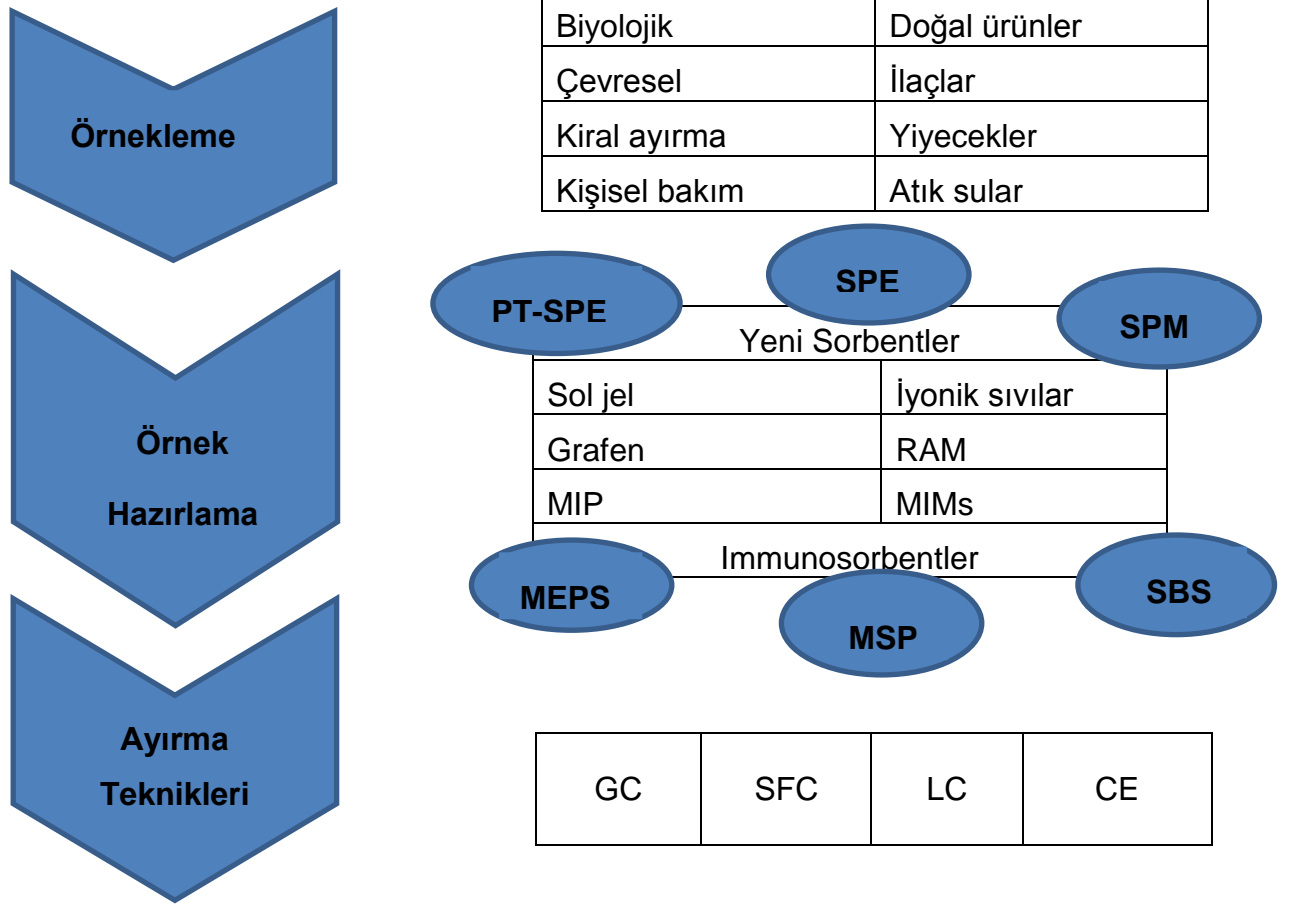
Potansiyel olarak nispeten yüksek yüzey aktif madde derişimi (%30) kullanılarak liyotropik sıvı kristal fazlarla doğrudan şablonlama yöntemi, mezo gözenek morfolojisini kontrol etmek ve silika monolitleri hazırlamak için kabul gören bir yöntemdir. İyonik olmayan alkil poli oksietilen yüzey aktif maddeler, örneğin Brij türleri, düzenli mezo gözenek yapısına sahip silika monolitlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. İyonik yüzey aktif maddelerle karşılaştırıldığında, iyonik olmayan alkil polioksietilen yüzey aktif madde türleri nötr olmaları, biyobozunur olmaları, toksik olmamaları ve ucuz olmaları nedeniyle tercih edilmektedir [24]. Brij türlerinin liyotropik sıvı kristal fazı kullanılarak doğrudan şablonlama yöntemi ile yüksek derecede düzenlenmiş mezo gözenekli silika monolitler (HOM) sentezlenmektedir. Kütlece farklı oranlarda Brij türlerinin ve silika kaynağının kullanılmasıyla farklı HOM tipi silika monolitler oluşmaktadır. Çeşitli HOM tipi silika monolitlerin eldesi ile ilgili bilgiler Çizelge 2.4.'de verilmiştir [25-28].

Çizelge 2.4. Mezo gözenekli silika monolitlerin (HOM-n) hazırlanması için sentez koşulları [3].

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-6	tabakalı	40	1.5	2	1	10
HOM-7	Kübik Pn3m	40	1.7	2	1	10
HOM-5	Katı kübik Ia3d	25	1.4	2	1	10-20

2.5. Sol-jel Tekniğinin Analitik Kimya Uygulamaları

Kompleks matrislerde çok düşük derişimlerde bulunan analit tayininde numune alma prosedüründen son veri işleme sürecine kadar her adım son derece önem taşımaktadır. Numune hazırlama aşamasında sıvı numuneler ile çalışırken, sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) en çok kullanılan ayırma yöntemleridir. Katı faz ekstraksiyonu, numune hazırlama için kullanılan organik çözücü miktarının sıvı faz ekstraksiyonuna nazaran daha düşük olması nedeniyle tercih edilmektedir [29].



Şekil 2.9. Sorbent temelli numune hazırlama teknikleri için yeni malzemelerin analitik uygulamaları (SPE (Solid-Phase Extraction), SBSE (Stir-Bar Sorptive Extraction), SPME (Solid-Phase Micro Extraction) ve MEPS (Micro Extraction by Packed Sorbent))

Şekil 2.9.'da örnekleme kısmında önışlem gerektiren bazı matrisler görülmekte olup analitik sonuçların iyileştirilmesi amacıyla kullanılan sorbentler verilmiştir.

Sol-jel tekniği ile üretilen yeni malzemelerin ayırma teknikleri ile birlikte kullanımının yanısıra, kimyasal kataliz, biyoteknoloji ve ilaç salınımı gibi farklı alanlarda da kullanımı yaygın olarak araştırılan konular arasındadır. Analitik kimya açısından, sol-jel yöntemi ile elde edilen malzemeler genellikle numune hazırlama aşamasında katı faz ekstraksiyonu temeline dayanan analitin ayrılması ve önderiştirilmesi amacı için kullanılmaktadır [30].

Sol-jel işlemleri uygun reaksiyon koşullarında, belirli gözenek büyüklüğüne sahip inorganik ve organik-inorganik hibrit polimerlerin elde edilmesine, aynı zamanda termal ve kimyasal açıdan kararlı malzemeler üretilmesine imkan sağladığında tercih edilmektedir. Sol-jel kimyası, daha önce de bahsedildiği gibi polimer ağını oluşturmada önce bir katalizör (asit veya baz) ve bir çözücü (su ve/veya alkol) varlığında metal alkoksitlerin $[M(OR)_x]$ hidrolizi ve kondenzasyon reaksiyonlarına dayanmaktadır [31]. Sol-jel yöntemi ile partikül, monolit, film veya lif gibi değişik boyut ve şekillerde malzemeler elde edilebilmektedir. Bu çok yönlülük analitik kimya açısından, gıdaların, içeceklerin, çevresel ve biyolojik örneklerin analizi öncesi numune hazırlama basamağında bu malzemelerin kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

Bu alandaki araştırmalarda silika temelli malzemeler kullanılmakla birlikte titanyum oksit (TiO_2), zirkonyum oksit (ZrO_2), seryum oksit (CeO_2), germanyum oksit (GeO_2) ve alümina (Al_2O_3) gibi oksitler ve ayrıca farklı inorganik oksitlerin karışımını içeren, silika-titanya (SiO_2-TiO_2) ve silika-zirkonya (SiO_2-ZrO_2) gibi inorganik oksit karışımları da üretilmektedir [32].

Silika kullanılarak elde edilen hibrit materyallerin (inorganik-organik) eldesinde organik fonksiyonel gruplar ile reaksiyon verebilecek uç grup içeren trialkoksisilan bileşikleri de kullanılmaktadır. Böylece inorganik ağ yapısının daha sonraki basamaklarda işlevsel gruplar ile modifiye edilmesine olanak sağlanması hedeflenmektedir. Bu amaç için (3-aminopropil) trimetoksisilan, (3-kloropropil) trimetoksisilan ve (3-merkaptopropil) trimetoksisilan gibi organik fonksiyonel gruplar ile reaksiyon verebilecek trialkoksisilanlar kullanılmaktadır [32].

Ayrıca sol-jel yönteminde;

- Reaksiyonun düşük sıcaklıkta ve hızlı gerçekleşmesi

- Yüksek gözenekli ve gözenek boyutu kontrol edilebilir malzeme üretilebilmesi
- Nano kristalin malzemelerin hazırlanabilmesi
- Bu yöntemle üretilen malzemelerin optik kalitesinin çok iyi olması ve optik sensör olarak kullanılabilir olması

gibi avantajları silika malzemelerin önemini artırmaktadır [33,34,35].

Sol- jel yönteminin kolay uygulanabilir olması ve çok yönlülüğü optik sensörler ve biyosensörlerin geliştirilmesinde önemli bir rol almasını sağlamıştır. Optik sensörler ile absorban, yansıma, floresans gibi tekniklere dayanarak ölçüm alınabilmektedir (UV, GB, NIR, IR). Bu yapılar değişik organik, organometalik ve biyolojik moleküllerin modifikasyonu sonucu ideal hale gelmektedir. Farklı polaritede, gözenekli ve hedef türe seçici aynı zamanda mekanik ve termal kararlılığa sahip sensörler çok çeşitli şekillerde yapılandırılıp üretilebilmektedir (ince film, monolit, toz, lif gibi). Bu şekilde üretilen malzemeler, organik moleküllerin ve biyolojik moleküllerin tayininde ayrıca pH sensörü, iyonik türleri seçici sensör ve gaz sensörü olarak pek çok amaç için kullanım alanına sahiptir.

2.5.1. Optik Kimyasal Sensörler

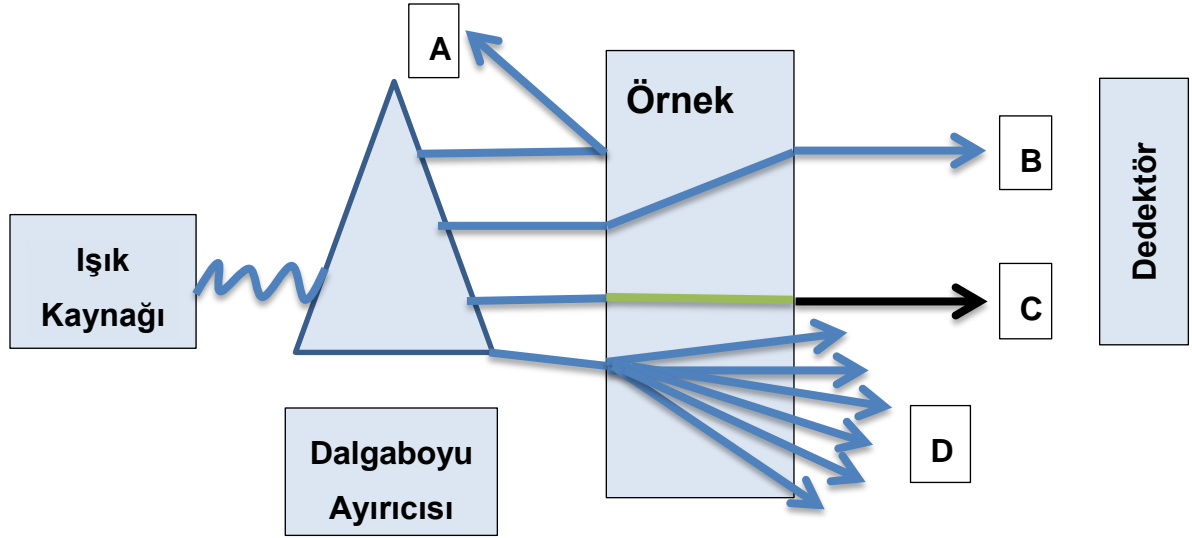
Optik sensörler, analitik sinyal oluşturmak için elektromanyetik ışının (EM) kullanıldığı bir grup kimyasal sensörü temsil etmektedir. Örnek ile ışının etkileşimi, belirli bir optik parametrenin değişimine bağlı olarak değerlendirilir ve analit derişimi ile ilişkilendirilir [36]. Tipik bir optik sensör, algılayıcı, element veya reseptör adı verilen bir kimyasal tanıma fazı içerir.

Optik sensörlerde kullanılan ölçüm teknikleri, spektrumun farklı bölgelerini kapsayan UV, GB, yakın-IR ve IR bölgede yalnızca ışın şiddetine bağlı olarak ölçüm alınan absorban ve floresans ölçümleriyle sınırlı olmayıp, kırma indeksi, saçılma, kırınım ve polarizasyon gibi ışının diğer özellikleriyle de ilgilidir [5].

Bir optik sensörün tasarımı öncelikle sensörün uygulama alanına bağlı olarak geliştirilir ve seçici, duyarlı, kararlı ve tekrar kullanılabilir olması gibi özellikleri taşıması istenir. Bunlara ek olarak, kısa cevap süresi, düşük tayin sınırı ve düşük maliyetli olması da aranan özellikler arasındadır.

Optik kimyasal sensörlerin hızlı ve tekrarlanabilen şekilde hazırlanması, hassas ve ucuz olması ayrıca yanıcı ve patlayıcı bileşikler ile güvenli bir şekilde çalışabilmesi gibi avantajları vardır. Bununla birlikte, bazı dezavantajları da vardır. Örneğin bulunduğu ortamdaki ışınlar çalışma koşullarını etkileyebilir, indikatördeki sızıntılardan dolayı veya fotokimyasal bozunmadan dolayı uzun süre kararlı kalması sınırlıdır, lineer çalışma aralığı dardır, seçiciliği zayıf olabilmektedir ve uygun analitik sinyal elde edebilmek için analitin kütle transferini sağlayacak süreye ihtiyaç vardır [24].

Bir optik kimyasal sensörün çalışma ilkesi, analit derişimine bağılı olarak ölçülebilir analitik bir sinyal elde edilmesi temeline dayanır. Analitik sinyal eldesi için spektroskopik yöntemler uygun bir yoldur. Diğer taraftan ölçümler için spektroskopik dalgaboyu aralığının bir kısmı yararlıdır ve pratik uygulamalarda analitik açıdan bir numune ile ışının etkileşimi sonucunda absorpsiyon, lüminesans (floresans ve fosforesans), yansıma ve kırılma ölçümleri yapılmaktadır. Bu amaç için kullanılan spektroskopik ölçümlerin genel şeması Şekil 2.10.'da verilmiştir [36].



Şekil 2.10. Kimyasal sensörlerle optik ölçümlerin alınmasına ait genel şema: A-) ışının yansıması, B-) ışının kırılması, C-) ışının absorpsiyonu, D-) ışın emisyonu.

Bununla birlikte, optik algılamada en yaygın uygulanan yöntemler, ışık absorpsiyonu veya ışık emisyonuna dayanan yöntemlerdir. Moleküler lüminesans, absorpsiyon yöntemiyle karşılaştırıldığında, duyarlılığının yüksek olması ve seçici olması nedeniyle özellikle önemlidir. Bilindiği gibi, lüminesans yöntemlerinin

duyarlılığı diğer spektrofotometrik yöntemlerin çoğundan yaklaşık 1000 kat daha fazladır dolayısıyla düşük tayin sınırlarına sahiptir. Emisyon şiddetinin ölçümünde kullanılan cihaz basit ve ucuzdur. Ancak lüminesans şiddeti ölçümlerinde kesinlik ve doğruluk, ışık kaynağındaki dalgalanmalardan, indikatör derişiminden, numune bulanıklığından ve algılama tabakası kalınlığından büyük ölçüde etkilenmektedir. Bununla birlikte, bu sorunların bazıları, lüminesans şiddeti yerine lüminesans ömrünün ölçülmesi ile en aza indirilebilmektedir. Ancak bu durumda da kullanılan cihazın pahalı olması ve uzmanlık gerektirmesi, sınırlı sayıda uygun indikatör bulunması gibi kısıtlamalar söz konusudur.

Optik bir algılama sistemi ya doğrudan algılama yada indikatör aracılığıyla algılama temeline dayanmaktadır. Doğrudan algılamada, analitin doğasında var olan optik özelliklerine (intrinsic optical property) bağlı olarak absorpsiyon veya lüminesans ölçümüyle gerçekleştirilir. İndikatör aracılı bir sistemde ise analit derişimini izlemek için genellikle analite duyarlı boya molekülü (indikatör) olan bir ara maddenin optik tepkisindeki değişiklik kullanılmaktadır. Geniş bir optik kimyasal sensör grubu yapısında indikatörleri barındırmaktadır. Çünkü ölçümü yapılacak olan analitler çoğunlukla optik özelliğe sahip değildir veya bu özellikleri tayin edilmeleri için uygun değildir.

Uygun bir reaktif içeren malzemeler; ince filmler, jeller, optik fiberler veya nanoparçacıklar olabilir. Ancak en yaygın olanı ince polimer filmler veya membranlardır.

Analit derişimi indikatörün optik özelliklerinin değişmesi yoluyla dolaylı olarak ölçülmektedir. Kolorimetrik algılama, analit ile etkileştikten sonra rengini değiştiren bir indikatör kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu değişiklik genellikle spektroskopik olarak belirlenir, aynı zamanda gözle ayırt edilebilir renk farklılığı da ortaya çıkar. Azo boyalar, nitrofenoller, ftaleinler, sülfotaleinler, anilin-sülfotaleinler, trifenilmetan gibi çok çeşitli organik kromoforlar pH ölçümleri için geliştirilen sensörlerde kullanılmıştır.

Kolorimetrik reaktiflerin bir başka örneği de redoks indikatörleridir. Redoks indikatörlerin tamamı tersinir redoks reaksiyonlarında çalışabilen organik boyar maddelerdir. Redoks indikatörlerinin başlıca örnekleri anilik asit, difenilamin, erio-green, m-cresol-indofenol, metilen blue vb.dir [37]. Örneğin Meldola blue redoks

indikatörünün sol-jel işlemleri esnasında ortama katıldığında hidrojen peroksit derişimini 10^{-8} mol/L ve 10^{-1} mol/L aralığında tayin edebilen bir optik sensör olarak çalıştığı rapor edilmiştir [38].

Metal indikatörler oluşturdukları renkli kompleksleri ile metal iyonlarının algılanmasında kullanılmaktadır [39]. İyonoforlar seçici ve tersinir bir şekilde iyonlarla bağ yapan ligantlar olarak tanımlanabilir. Kromojenik iyonoforlar metal katyonlarıyla etkileşimlerinde spesifik renk değişimleri ortaya çıkarırlar [40]. Kromojenik iyonoforların tipik örnekleri ise iyonlarla bağ yapabilecek makro halkalı moleküller ve taç eterdir.

Uygun bir indikatörün polimerik matrikse, kovalent bağ ile bağlanması, aşılması veya katılması gibi farklı yollar izlenerek polimerik matriks işlevsel hale getirilebilir. Bu durum sensörün algılama özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Polimerik matrikse indikatörün kovalent bağ ile bağlanması sensörün daha kararlı olmasını ve daha uzun bir çalışma ömrüne sahip olmasını sağlamaktadır. Dezavantajı ise kovalent bağlanma, analite karşı duyarlılığı düşürmekte ve sensörün tepki süresini uzatmaktadır.

Polimerik matrikse indikatörün immobilize edilmesi, impregnasyon yoluyla da mümkündür. Bu yöntemde indikatör polimer matriksin içine fiziksel adsorpsiyon veya elektrostatik etkileşimler yoluyla tutturulur. Düşük maliyetli olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır ancak çok kararlı değildir. İlk olarak test çubuklarının ve gaz sensörlerin üretiminde kullanılmıştır.

İndikatörün polimerik matrikse immobilizasyonunda diğer bir yol katkılama yöntemidir. Bu yöntemde, polimerleşme esnasında ortama indikatör madde de eklenerek indikatörün polimerik yapı içinde hapsedilmesi sağlanır. Katkılama, belirli indikatörler ve polimerlerle sınırlı olmadığı için en çok kullanılan immobilizasyon yöntemlerinden biridir. Sensör kararlılığı, impregnasyon tekniği ile karşılaştırıldığında daha iyi ve kovalent bağlama tekniği ile karşılaştırıldığında daha kötüdür. Yanıt süresi ise kovalent bağlanma tekniğinden daha iyidir.

Optik kimyasal sensörler, kimyasal türlerin sürekli olarak izlenebilmelerini sağlamaktadır ve böylece kimya endüstrisi, biyoteknoloji, tıp, çevre bilimleri gibi alanlarda çok sayıda uygulama alanına sahiptir.

Sol-jeller optik nanosensörleri tasarlamak için en çok kullanılan malzemelerdir. Bunun nedeni, kolay elde edilebilmesi, gözenekli olması, biyolojik olarak uyumlu olması ve pH değişiklikleriyle şişme veya gözenek boyutunda değişiklik olmamasıdır.

2.6. Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Malzeme biliminde ve nano teknolojiye son yıllardaki gelişmeler ile mezo gözenekli malzemeler kullanılarak seçici ve duyarlı optik sensörler geliştirilmiştir. Yüksek yüzey alanı, homojen ve geniş gözenekleri sayesinde bu malzemeler kimyasal optik sensör geliştirme çalışmalarında büyük ilgi görmüştür.

Liu Tonggle ve çalışma arkadaşları N-trimetoksisililpropil-N,N,N trimetil amonyum klorür (TMAC) ve 4-(2-pridilazo)-resorcinol (PAR) ile modifiye edilmiş hekzagonal mezo gözenekli silika partiküller (HMS) ile Cu(II) iyonlarının tayini için optik sensör geliştirmişlerdir. PAR yüksek hassasiyete ve düşük seçiciliğe sahiptir ve Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ve Cu^{2+} gibi metal iyonları ile renkli kompleksler oluşturmaktadır. Geliştirilen sensörün sulu çözeltide pH 12' de Cu(II) iyonları için seçici olduğunu ve gözle ayırt edilebilen renk değişimine bağlı olarak 40 µg/L Cu(II)' nin tayin edilebildiğini rapor etmişlerdir [41].

Adel Ali İsmail tarafından 2007 yılında yapılan bir çalışmada hekzagonal silika monolitler sentezlenmiş ve Pyrogallol Red ile modifiye edilmiştir. Geliştirilen bu sensör atık su ve çevresel sularındaki Sb(III) iyonlarının tayini için optik olarak seçici özellik göstermektedir. Sb(III) iyonlarının derişimine bağlı olarak partiküllerin turuncudan kırmızıya doğru gözle ayırt edilebilen bir renk skalası oluşturmaktadır. Dağınık yansıma (Difüze reflektans spektroskopisi, DRS) ölçümleri sonucunda çalışma aralığının 8.2×10^{-9} M - 8.2×10^{-7} M olduğu ve gözlenebilme sınırının 3.37×10^{-9} mol/L olduğunu bildirmişlerdir [42].

Literatürde yer alan bir başka çalışmada ise su numunelerinde Pb(II) iyonlarını algılama ve uzaklaştırmak için ligand bazlı adsorbent geliştirilmiştir. 4-dodesil-6-((4-(heksiloksi)fenil)diazenil)benzen-1,3-diol (DPDB) sentezlenmiştir ve DPDB doğrudan mezo-gözenekli silika üzerine modifiye edilmiştir. Pb(II) iyonları için gözlenebilme sınırının 0.18 µg/L, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 195.31 mg/g olduğunu rapor etmişlerdir. Pb(II) iyonlarının silika adsorbentten

desorpsiyonu 0.2 mol/L HCl ile yapılmış ve on tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda adsorbentin kapasitesinin azaldığını belirtmişlerdir [43].

Başka bir çalışmada ise suda ve biyolojik örneklerden Cu(II), Pb(II), Hg(II) ve Cd(II) gibi bazı toksik metal iyonlarının tayini için yöntemler geliştirilmiştir. Bu çalışmada mezo gözenekli TiO₂ üzerine ditizon modifiye edilerek tek basamakta hızlı kolorimetrik cevap oluşturan malzeme geliştirilmiştir. 10⁻⁹ mol.dm⁻³'e kadar metal iyonlarının tayin edildiği belirtilmiştir. Geliştirilen yöntem, ölüm sonrası biyolojik örneklerde metal iyonlarının belirlenmesi için uygulanmıştır [44].

2.7. Metal İyonlarının Tayin Yöntemleri

2.7.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), monokromatik ışınların Beer-Lambert yasasına göre temel düzeydeki element atomları tarafından absorplanması ilkesine dayanmaktadır. Beer-Lambert yasasına göre, ortama gelen ışığın şiddetinin ortamı terk eden ışığın şiddetine oranının logaritması absorbans olarak tanımlanmaktadır ve analizi yapılan elementin derişimi ile doğru orantılıdır (Eşitlik 2-1).

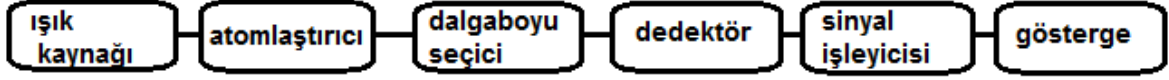
$$A = \log(I_0/I) = k.c.d$$

Eşitlik (2-1)

Bu eşitlikte A absorplanan ışık miktarı, I₀ ortama gelen ışığın şiddeti, I ortamı terk eden ışığın şiddeti, k absorpsiyon katsayısı, c derişim ve d ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı olarak tanımlanmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi, derişimi mg/L veya µg/L olan elementlerin nicel analizi için uygun bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde analizi yapılacak olan elementin gaz halindeki atomlarının oluşturulması basamağı önemlidir. Gaz haline getirilmiş atomların elektromanyetik ışını absorplamasıyla elektronik enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelmektedir. Atomların absorpsiyon ve emisyon spektrumları dar hatlardan oluşmaktadır bu nedenle analizi yapılacak olan elementlerin spesifik dalgaboylarında ve dar hatlardan oluşan ışık kaynakları kullanılmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinin genel bileşenleri Şekil 2.11.'de verilmektedir. Bu bileşenler; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, dalgaboyu seçici, dedektör, sinyal işleyicisi ve göstergedir.



Şekil 2.11. Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri

2.7.1.1. Işık Kaynakları

AAS de kullanılan ışık kaynakları, analizi yapılacak olan elementlerin spesifik dalgaboylarında ışımaya yapmaktadır.

Işık kaynağı olarak oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları kullanılmaktadır.

Oyuk katot lambaları (OKL), tungsten anot ve analizi yapılmak istenen metalden ya da metalin tuzundan oluşmuş bir katotdan oluşmaktadır. Oyuk katot lambalarının içerisinde 1-5 torr basıçta argon gazı bulunmaktadır. Elektrotlar arasına 300-400 V civarında potansiyel uygulandığında tüp içerisinde yer alan argon iyonlaşarak katot yüzeyine çarpar ve katot yüzeyindeki metal atomlarının gaz fazına geçmesine neden olur. Çarpışmalarla uyarılmış hale geçen atomlar temel hale dönerken yaydıkları ışın metal atomları için spesifik özellik göstermektedir. Oyuk katot lambalarının geometrisi ve potansiyeli verimini etkilemektedir. Birden fazla metal karışımını içeren OKL'ları tek elementin analizi yerine içerdiği metallerin analizlerine de olanak sağlamaktadır.

Elektrotsuz boşalım lambaları, oyuk katot lambalarından çok daha fazla ışın şiddeti oluşturmaktadırlar fakat oyuk katot lambaları kadar performans özellikleri iyi değildir. Elektrotsuz boşalım lambaları argon gibi soygaz ve analizi yapılacak olan element veya tuzundan çok az miktarda içeren kuartz tüplerden oluşmaktadır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrot yoktur. Burada radyo-frekans ve mikrodalga ışınları ile enerji sağlanmaktadır. Kuartz tüp içerisinde yer alan argon gazı iyonlaşarak metal atomları ile çarpışarak bu metal atomlarının uyarılmış hale geçmesini sağlamaktadır.

2.7.1.2. Atomlaştırma Teknikleri

Atomik absorpsiyon spektrometride en çok kullanılan atomlaştırma teknikleri arasında alev atomlaştırma ve elektrotermal atomlaştırma yer almaktadır.

Alev atomlaştırmada, numune çözeltisi yanıcı ve yakıcı gaz ile alev içerisine taşınıp püskürtülerek atomlaşması sağlanır. İlk olarak çözücü buharlaşır ve moleküler aerosol oluşur. Moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu atomik gaz oluşur. Yanıcı gazın numunedeki farklı türlerle ve yükseltgenle etkileşmesi sonucu alevde farklı atom ve moleküller oluşur.

Alevin bileşenleri ve akış hızı kritik bir basamak olup önem arz etmektedir. Alev atomlaştırmada yanıcı ve yakıcı gaz karışımı olarak hava-doğal gaz, hava-hidrojen, hava-propan, hava-asetilen, oksijen-hidrojen, nitröz oksit-hidrojen, nitröz oksit-propan, nitröz oksit-asetilen kullanılır.

Elektrotermal atomlaştırmalarda ise grafit bir kapsül veya elektriksel olarak ısıtılmış grafit tüpte numunenin önce kurutma işlemi gerçekleştirilir ve kül edilir. Kül edildikten sonra numune atomlaştırılır.

Alev atomlaştırmacı ve elektrotermal atomlaştırmacıların performans özelliklerinin karşılaştırıldığında;

1-) Alev atomlaştırma yönteminin tekrarlanabilirliği daha yüksektir.

2-) Elektrotermal atomlaştırma yönteminde örnek hacimleri küçük olmasına karşın yüksek duyarlığa sahiptir. Bu yöntem düşük analitik aralığa sahiptir.

En yaygın kullanılan atomlaştırma yöntemleri alev atomlaştırma ve elektrotermal atomlaştırma olmasına rağmen diğer özel atomlaştırma yöntemleride kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden başlıcaları hidrür atomlaştırma tekniği ve soğuk-buhar atomlaştırma tekniğidir.

2.7.1.3. Dalgaboyu seçici

AAS de elementlerin spektral hatlarının ayrılması ve spektral engellemelerin önlenmesi dalgaboyu seçicisinin (monokromatör) ayırıcılığına çok da bağlı değildir. Çünkü analizi yapılacak olan elementler için kullanılan oyuk katot lambaları bu elementlere özgü ışınlar yayar. Dalgaboyu ayırıcısının temel işlevi analizi yapılacak olan elementlerin rezonans hatlarının, OKL' nin yaydığı hatlardan ayırmaktır.

2.7.1.4. Dedektör

AAS'de ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için en çok kullanılan dedektör fotoçoğaltıcı tüplerdir.

2.7.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopi yönteminde karşılaşılan girişimleri iki başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar başlıca spektral girişimler ve kimyasal girişimlerdir.

Analitin gerçek çizgisiyle girişim yapan türlerin absorpsiyon veya emisyon çizgilerinin birbirlerine yakın oldukları durumlarda monokromatörün ayırıcılığı bu çizgileri birbirinden ayırmaya yetmediğinde spektral girişimler meydana gelmektedir. Analit ile aynı dalgaboyunda ışık absorplayan türlerin varlığında analizde pozitif hatalar oluşmaktadır. Detektöre ulaşması gerekenden daha az ışığa ulaşır ve absorpsiyon değeri büyük okunmaktadır. Analitin girişim yapan element ile örtüşmediği hattı kullanarak bunun önüne geçmek mümkündür. Absorpsiyon hücresindeki türlerin yaydığı ışığın dalgaboyu ile analiz için seçilen dalgaboyu aynı olduğunda ise negatif hata oluşmaktadır. Bu durumda detektöre ulaşması gerekenden daha fazla ışığa ulaşır ve absorpsiyon değeri daha küçük okunmaktadır. Bu hatayı önlemek için oyuk katot lambasından analite gelen ışığın önüne ışık bölücü yerleştirilir. Frekansı ayarlanan dedektörde bu frekans dışındaki diğer ışıkları algılamaz [47].

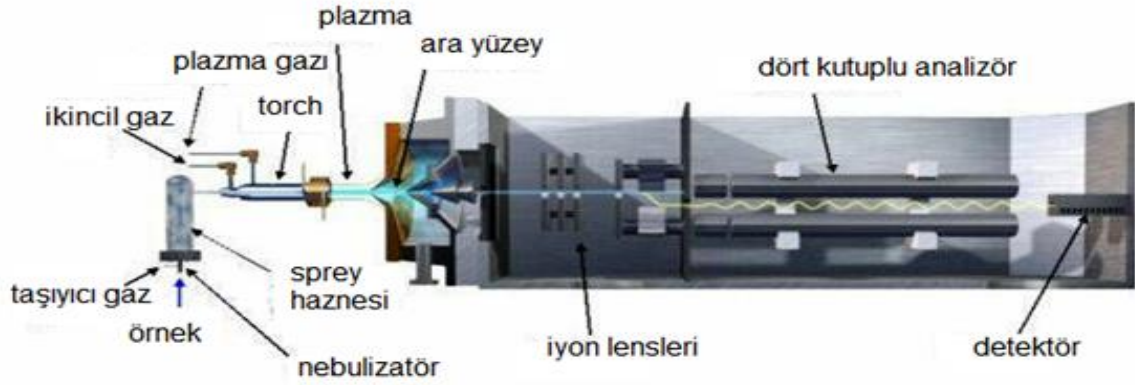
Atomlaşma sırasında oluşan kimyasal tepkimeler sonucu kimyasal girişimler meydana gelmektedir. Özellikle alev atomlaştırma tekniği kullanılarak yapılan analizlerde analitin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması kimyasal girişime neden olmaktadır. Bu durumda beklenen absorpsiyon değerinden daha düşük absorpsiyon değeriyle karşılaşılmamasına sebep olur.

Zemin engellemesi, örnek çözeltisi içerisinde yer alan çok atomlu türlerin ışığı absorplaması olarak verilmektedir. Çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı, Zeeman etkisi ve Smith-Hieftje yöntemleri kullanılarak zemin engellemelerinin önüne geçilebilmektedir.

2.7.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi birçok element için düşük gözlenebilirlik sınırına, yüksek seçiciliğe, iyi doğruluk ve kesinliğe sahiptir. Aynı anda ve kısa bir sürede As, B, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ge, Hf, Ho, I, La, Li, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, Y, Yb ve Zn gibi birçok elementin analizine olanak sağlamaktadır.

ICP-MS beş ana kısımdan oluşmaktadır. (Şekil 2.12.) [45] Bunlar örnek girişi (oto örnekleyici, peristaltik pompa, sisleştirici), iyonlaştırıcı, kütle analizörü, dedektör ve veri işleme sistemidir.



Şekil 2.12. ICP-MS'in şematik gösterimi

ICP hamlacı atomlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olarak işlev görmektedir. Numune çözeltisi klasik veya ultrasonik sisleştirici ile verilir. Katılar için kıvılcım, lazer yada elektrik boşalımı gibi teknikler uygulanabilir. ICP hamlacında üretilen pozitif metal iyonları bir pompa yardımıyla kuadropol kütle spektrometreye iletilir. Bu spektrumlar elementlerin izotop pikinden oluşur. Oluşan bu spektrumlar analiz edilecek numunede bulunan elementlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılmaktadır.

2.7.2.1. ICP-MS İle Yapılan Çalışmalarda Karşılaşılan Sorunlar

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi birçok avantaj ve üstünlüğe sahip olmasına rağmen analizlerde hassas örnek hazırlama işlemine, örnek giriş sisteminde tıkanmaların olmamasına, plazma ve ortam sıcaklığının sabit olmasına dikkat edilmelidir.

2.7.2.2. Atomik Girişimler

ICP-MS ile analiz edilecek atomlarla birlikte aynı kütle/yük oranına sahip atomların kütle analizöründen geçerek dedektöre ulaşması hatalı ölçümlere neden olmaktadır. Bu durum atomik girişimler olarak tanımlanıp iki başlık altında sınıflandırılabilir. Birincisi elementlerin izotoplarından kaynaklanan girişimlerdir. Bu girişimler çok düşük seviyede olduğu için veri işletim sistemlerinde matematiksel formüllerle düzeltilebilmektedir. İkincisi ise plazma kaynağının neden olduğu çift yüklü iyonların girişimleridir. Bu girişimler ise soğuk plazma yöntemi çalışılarak giderilebilmektedir. Soğuk plazma yönteminde RF jeneratörüne normalden daha düşük akım geçirilerek plazma sıcaklığı 6000 K düzeylerinde tutularak çift yüklü iyonların girişimlerinin önüne geçilebilmektedir [46].

2.7.2.3. Poliatomik Girişimler

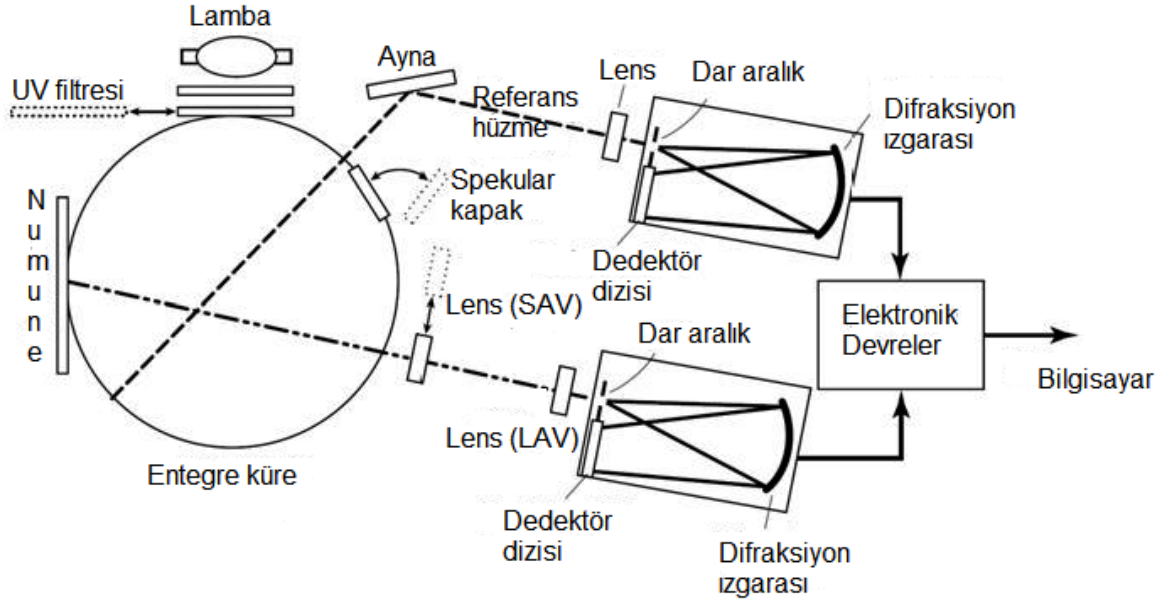
Plazma kaynağının enerjisinden dolayı yüksek kinetik enerjisiye sahip poliatomik türlerin aynı kütle/yük oranına sahip atomların ölçümlerine girişim yapmaları sonucu poliatomik girişimler meydana gelir. Bu girişimler soğuk plazma yöntemi ve çarpışma hücresi teknolojisi çalışılarak giderilmektedir. Çarpışma hücresi teknolojisi yönteminde plazma kaynağında oluşan poliatomik yapılara kütle analizörüne gelmeden önce taşıyıcı gaz akımına ters yönde inert bir gaz akımı gönderilmesidir. Bu inert gaz akımı poliatomik yapılarla çarpışıp bu yapılar üzerindeki kinetik enerjiyi azaltarak yapının parçalanmasını sağlar ve girişimi engeller [46].

Poliatomik girişim yapan türlerin genellikle kütle/yük oranı 82'den küçüktür. Başlıca girişim yapan türler: $^{40}\text{Ar}^{2+}$, $^{40}\text{ArH}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$, $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{OH}^+$, $^{14}\text{N}^+$ vb. Önemli poliatomik girişimlere örnek türler: $^{14}\text{N}_2^+$ ile $^{28}\text{Si}^+$, NOH^+ ile $^{31}\text{P}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$ ile $^{32}\text{S}^+$, $^{40}\text{ArO}^+$ ile $^{56}\text{Fe}^+$ ve $^{40}\text{Ar}_2^+$ ile $^{80}\text{Se}^+$ [47].

2.8. Difüze Yansıma Spektroskopisi (DRS)

Reflektans spektrofotometreleri, bir yüzeye gönderilen görünür bölge ışınları ile yüzeyden yansıyan ışınların oranını (reflektans) ölçer. Bir reflektans spektrofotometresi genel olarak ışık kaynağı, entegre küre ve spektral analiz bölümlerinden oluşmaktadır. Şekil 2.13.'de reflektans spektrometresinin temel bileşenlerini gösterilmektedir [48].

Işığı geçirmeyen (opak) yzeler üzerine ışınlar gönderildiğinde, bu ışınlar yüzey tarafından absorplanır, saçılır ve yansımaya uğrar. Böyle bir yüzeyde gerçekleşen toplam yansıma, Kubelka-Munk eşitliği ile verilir. (Eşitlik 2-2) [49].



Şekil 2.13. Reflektans spektrometresinin temel bileşenleri

$$F(R) = (1-R)^2 / 2R \quad \text{Eşitlik (2-2)}$$

Bu eşitlikte R standart bir beyaz yzeze göre llen yüzde yansımadır. F(R) ise analit derişimiyle ilgili olarak aşağıdaki Eşitlik 2-3 ile tanımlanır;

$$F(R) = \epsilon C / s \quad \text{Eşitlik (2-3)}$$

Burada ϵ molar absorpsiyon katsayısını, C analitin derişimini, s ise numune yüzeyinin saçılma katsayısını ifade etmektedir.

Yüzeyin absorpsiyon ve saçılma katsayısının belirli bir dalga boyunda sabit olduğu varsayılarak F(R) doğrudan analit derişimiyle ilişkilendirilebilmektedir. Kantitatif lmler için sinyal ve derişim ile ilgili difüze yansıma değerleri absorbans Şeklinde de ifade edilmektedir (Eşitlik (2-4)).

$$Abs = -\log I_R / I_{R0}$$

Eşitlik (2-4)

Burada I_R renkli bir yüzeyden yansıyan ışık yoğunluğunu, I_{R0} ise referans beyaz bir yüzeyden yansıyan ışık yoğunluğunu göstermektedir. Bu eşitlikte, 'Abs', absorbansa benzer şekilde hesaplanmakta olup yüzeyden yansıyan ışınların optik yoğunluğu temsil etmektedir.

2.8.1. Kolorimetrik Paramatereler

Fiziksel nesnelerin renk karakteristiklerini ölçmek için iki yaklaşım vardır; görünür aralığı ve kolorimetrenin optik spektroskopisi. İlk durumda ışık absorpsiyonu ışık dalga boyunun veya frekansın bir fonksiyonu olarak analiz edilmektedir. Kolorimetri, görsel algı yoluyla fiziksel nesnelerin rengini değerlendirir. Spektral ve kolorimetrik yaklaşımlar birbirinden farklı olmasına rağmen birbiriyle ilişkilidir [50-55].

Temel renklerden kırmızı (700 nm), yeşil (546.1nm) ve mavi (435.8 nm) gibi RGB sistemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Belirli bir oranda bu renklerin toplamı neredeyse mevcut tüm renklerin büyük bir bölümünü vermektedir. Diğer renk alanlarında renkleri tanımlamak için 1931 yılında CIE (Commission Internationale de l'Eclairge, Uluslararası Aydınlatma Komisyonu) tarafından $L^*C^*H^*$, $L^*a^*b^*$ ve XYZ modelleri ve sistemleri geliştirilmiştir. Günümüzde tüm renk ölçümleri CIE sistemine dayanmaktadır [56-58].

Renk gözlemi olması için üç bileşeni olması gerekir:

- 1) Işık kaynağı (aydınlatıcı)
- 2) Aydınlatılmış nesne
- 3) Gözlemci

1976 yılında CIE sistemi rengin daha anlaşılır olması için tristimulus değerlerinden hesaplanan CIE Lab sistemini tanımlamıştır. Bu sistem L^* , a^* ve b^* şeklinde üç koordinattan oluşmaktadır (Şekil 2.14.).

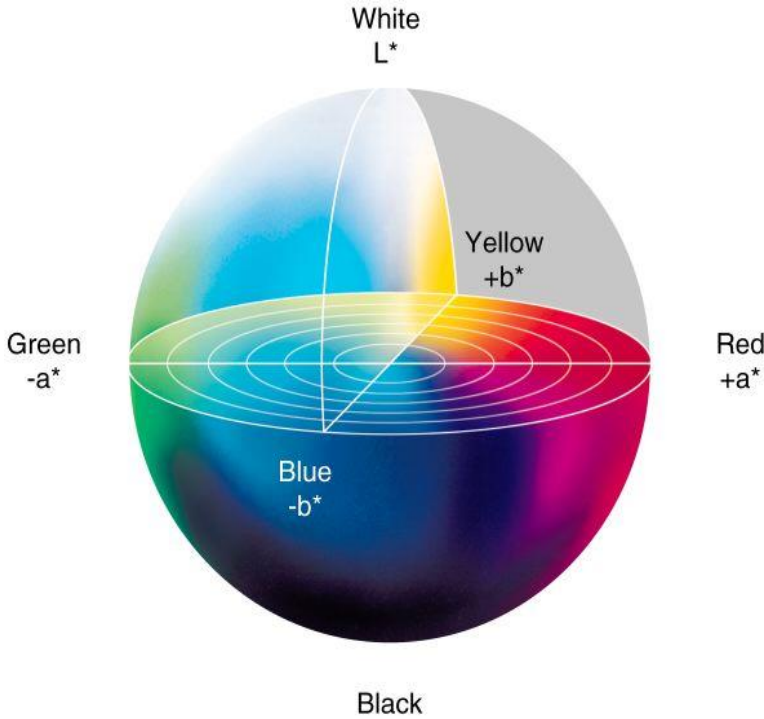
$L^*a^*b^*$ renk uzayında, bir nesnenin aydınlığı 0'dan 100'e değişerek L^* koordinatı ayarlanmaktadır.

Kromatiklik bileşenleri her -128 ile +127 arasında değişen, a^* ve b^* kartezyen koordinatları tarafından ayarlanır. Birinci koordinat yeşilden kırmızıya ikinci koordinat ise maviden sarıya değişmektedir. Renk farklılıklarını göstermek için ΔE_o^* , renk tonundaki farkı göstermek için ΔE_x^* değerleri kullanılmakta olup Eşitlik (2-5) ve Eşitlik (2-6) da bu değerlerin hesaplanması ile ilgili eşitlikler verilmektedir.

$$\Delta E_o^* = \sqrt{(L_x^* - L_o^*)^2 + (a_x^* - a_o^*)^2 + (b_x^* - b_o^*)^2} \quad \text{Eşitlik (2-5)}$$

$$\Delta E_x^* = \sqrt{(L_x^* - L_{x-1}^*)^2 + (a_x^* - a_{x-1}^*)^2 + (b_x^* - b_{x-1}^*)^2} \quad \text{Eşitlik (2-6)}$$

ΔE^* değeri 3'den büyük olduğu durumlarda insan gözü renk değişimini tanımlayabilir, bu değer 1.5-3 arasında ise renk değişimini algılayabilir [59-61].



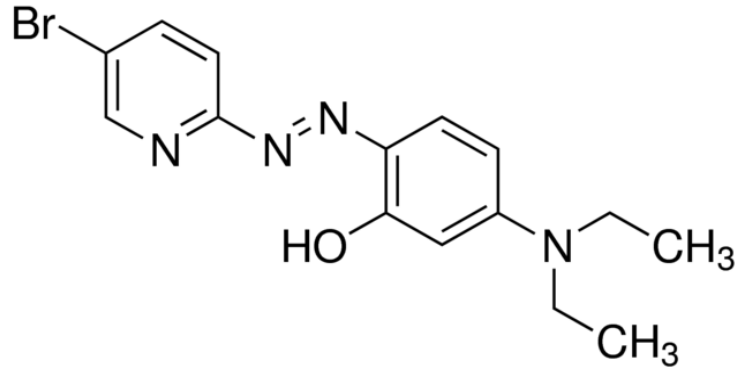
Şekil 2.14. CIELab renk uzayı [62]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1.Reaktifler

Silika partiküllerin üretiminde silika kaynağı olarak tetraetil ortasilikat (TEOS) (Sigma Aldrich), yüzey aktif madde olarak polietilen glikol hekzadesil eter ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$ n~10, Brij 56) (Sigma Aldrich), hidroklorik asit (HCl) (Merck), 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(diethylamino) fenol (5-Br-PADAP) (Sigma-Aldrich), etil alkol (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Molekül kütlesi 349.23 g/mol ve kimyasal formülü $C_{15}H_{17}BrN_4O$ olan 5-Br-PADAP yapısı Şekil 3.1. de verilmiştir.



Şekil 3.1. 5-Br-PADAP yapısı [63]

Çözeltilerin pH'ını 8'e ayarlamak için kullanılan Boraks tamponunun hazırlanmasında sodyum tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) (Fisher) kullanılmıştır. Boraks tamponunun hazırlanmasında 55 mL 0.05 mol/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ çözeltisi ve 45 mL 0.1mol/L HCl çözeltisi kullanılmıştır.

Zn(II) çözeltisi (1000 mg/L) 1.1375 g, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 'un (297.5 g/mol) (Sigma-Aldrich) 250 mL deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan farklı derişimlerdeki Zn(II) çözeltileri, stok çözeltilerden basamaklı seyreltme ile günlük hazırlanmıştır.

Yöntemin seçiciliğini tespit etmek amacıyla yabancı iyon etkisi ile ilgili deneysel çalışmalarda KCl (Sigma-Aldrich), NaCl, NH_4Cl , $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Al(NO_3)_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ (Merck) tuzları deiyonize suda çözülerek

hazırlanmıştır. Mikrodalga yakma işlemi için 5 mL %65'lik HNO₃ (Merk), 5 mL deiyonize su ve 1 mL %30'luk H₂O₂ (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen silika monolit ince partiküller halinde öğütüldükten sonra, silika partiküllerin ve 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin karakterizasyonu için FT-IR spekturumları (Thermo Scientific, Nicolet iS10) azaltılmış toplam yansıma modunda (ATR) alınmıştır. Silika partiküllerin ve 5-Br-PADAP katkılanmış 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) ve elementel içerikleri için EDX (Apollo X AMATEK) kullanılmıştır.

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

Çizelge 3.1. Alevli AAS ile çinko analizine ait çalışma koşulları

Element	Işık kaynağı	Dalga boyu (nm)	Lamba akımı (mA)	Slit Aralığı (nm)	Hava/Asetilen Akış Hızı (L/dk)
Zn	OKL*	213.9	15	0.7	17/2.2

OKL*: Oyuk Katot Lambası

Düşük derişimlerin ölçülmesinde Thermo FISHER ICP-MS, XSeries-2 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır. Çizelge 3.2. de çinko analizinde uygulanan ICP-MS çalışma koşulları verilmiştir. Deneylerde hazırlanan standart çözeltilerin kalibrasyon grafiği Ek-2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. ICP-MS çinko analizine ait çalışma koşulları

Plazmanın Gücü	1400 W
Plazmanın argon akış hızı	13 L/dk
Veri toplama modu	Peak- jumping
Bekleme süresi	10 ms
Veri toplama süresi	4 s
Pik başına ölçüm sayısı	3
İzotop	⁶⁴ Zn

Çözelti ortamında Zn-PADAP etkileşiminin dalgaboyuna karşı absorpsiyon ölçümleri Pelkin Elmer marka Lambda 35 UV/Vis spektrofotometrede alınmıştır. Kolorimetrik tayin (renk farklılığı) için BW Tek (Glacier XTE, BWSpec) Spektrometre kullanılmıştır. Standart referans maddelerin çözünürleştirme işlemleri için Milestone marka Ethos-one mikrodalga yakma sistemi kullanılmıştır. Mikrodalga yakma sistemine ait çalışma parametreleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Sentezlenen silika monolitin kalsinasyon işleminde Nabertherm GmbH marka yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Çözeltilerin karıştırılmasında WiseStir markalı manyetik karıştırıcı, vorteks (Fisons), çözeltilerin pH'larının ayarlanması için Fisher Scientific Accument 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.

Çizelge 3.3. Mikrodalga yakma sistemine ait çalışma parametreleri

Basamak	Süre	T₁	P	Güç
1	00:10:00	20-180°C	45 bar	Mak. güç
2	00:15:00	180°C	45 bar	Mak. güç

3.3.Deneyin Yapılışı

3.3.1. Silika Monolitin Sentezi

Silika monolitin üretimi için 2.1 mL TEOS, 1.1 mL Brij 56 ve 0.86 mL HCl çözeltisi 40°C sıcaklıkta üç saat karıştırılarak jelleşmesi sağlanmıştır. Üretilen monolit ezilerek ince partiküller haline getirildikten sonra 450 °C de 7 saat kalsinasyon

işlemine tabii tutulmuştur. Kalsinasyon işleminden sonra partiküller elenerek boyutlarına göre ayrılmış ve tez çalışmalarında 250-500 µm boyut aralığına sahip partiküller kullanılmıştır.

3.3.2. Silika Monolite 5-Br-PADAP'ın Katkılanması

Silika partiküllere 5-Br-PADAP'ın katkılanması amacıyla, 0,5 g partiküllerin üzerine 2×10^{-3} mol/L 5-Br-PADAP eklenerek dört saat süreyle karıştırılmıştır. Katkılama işleminin ardından partiküller %25'lik etil alkol ile renk vermeyinceye kadar yıkanmıştır.

3.3.3. Partiküllere Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu için, pH'ı ayarlanmış 10 mL Zn(II) çözeltileriyle 0.010 g 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküller etkileştirilmiştir. Etkileşim sonucunda adsorplanmadan geriye kalan Zn(II) derişimleri alevli AAS ve ICP-MS ile ölçülmüştür. Blank çözeltisi ise aynı deney koşullarında 10 mL deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

Silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır;

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

Eşitlik (3-1) de; Q_{ads} = adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), C_0 = Zn(II) çözeltilerinin derişimini (mg/L), C = adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan Zn(II) derişimini (mg/L), m = partikül miktarını (g) ve V = çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

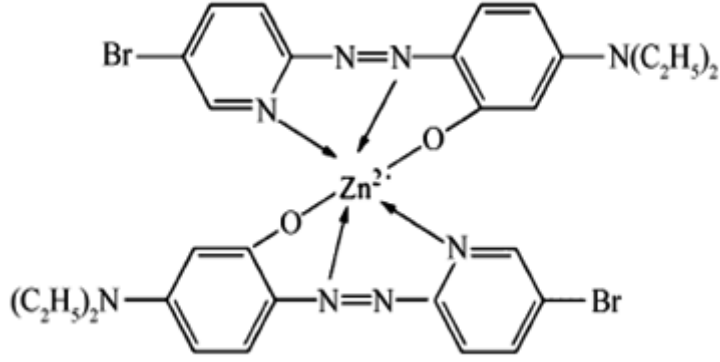
Partiküllere adsorplanan çinko miktarının yüzdesi (Adsorpsiyon yüzdesi veya uzaklaştırma yüzdesi) olarak Eşitlik (3-2) den hesaplanmıştır;

$$\%R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{Eşitlik (3-2)}$$

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

5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllere 1 µg/L ile 20 mg/L arasında değişen

Zn(II) çözeltilerinin eklenmesi sonucunda gözle ayırt edilebilen renklere ton farkının olduğu gözlenmiştir. 5-Br-PADAP ile Zn(II) iyonlarının etkileşimi Şekil 3.2. de verilmektedir.



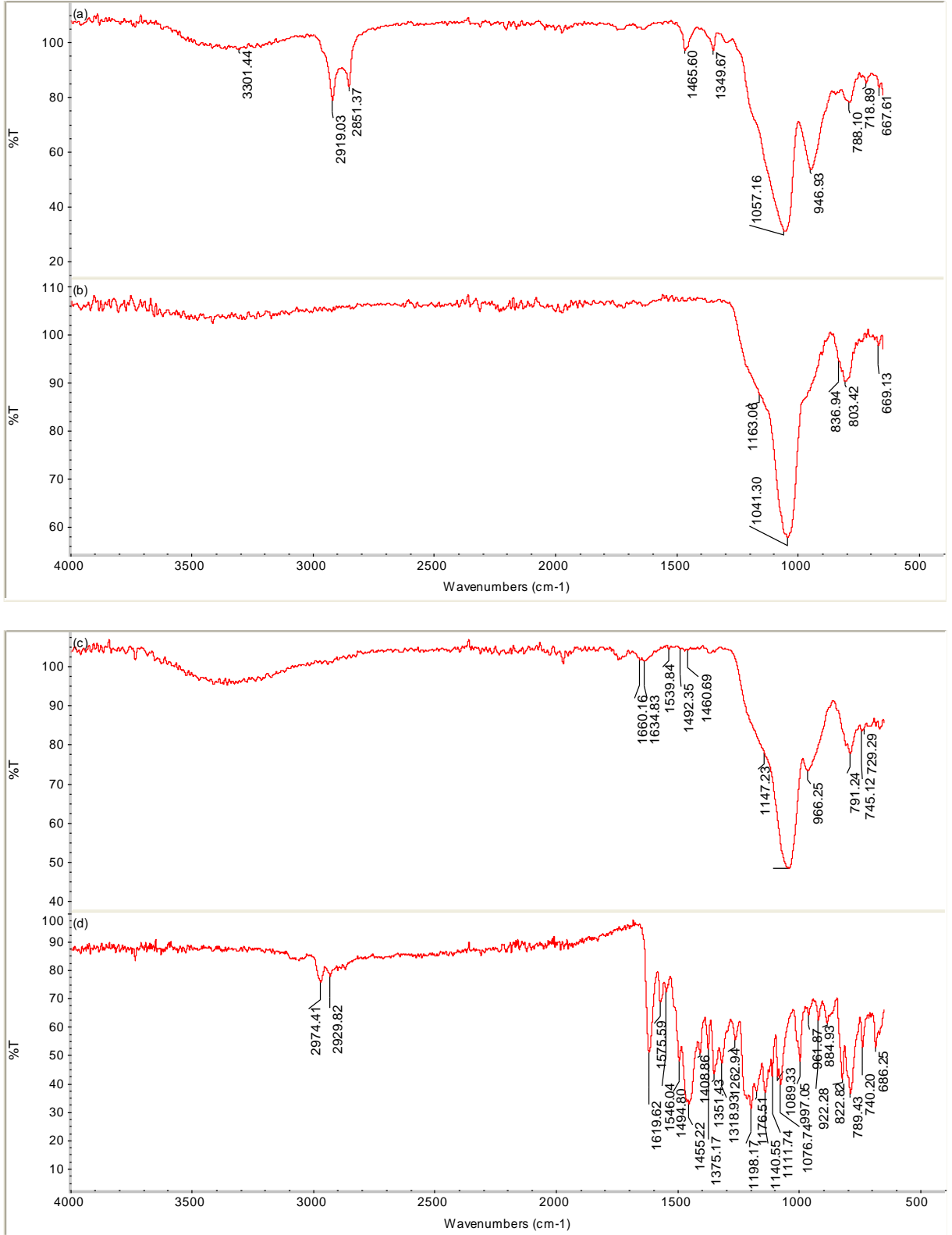
Şekil 3.2. 5-Br-PADAP ile Zn(II) iyonlarının etkileşimi [64]

4.DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

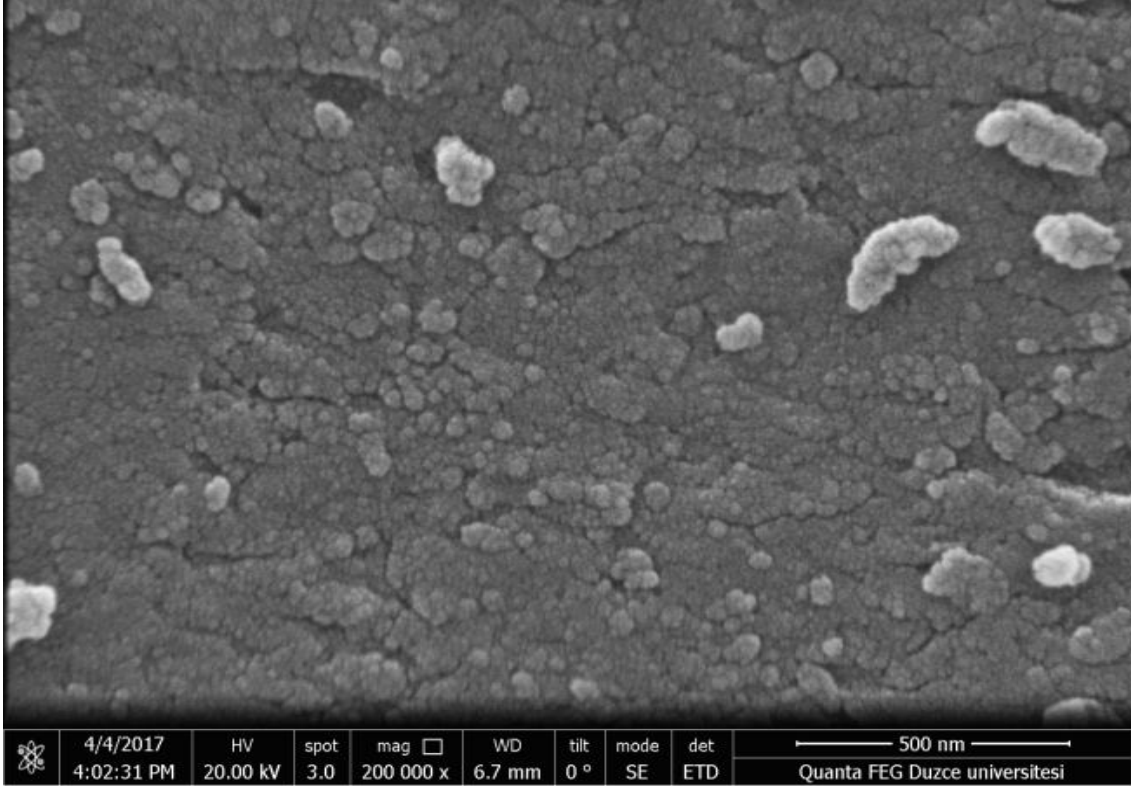
4.1. Silika Partiküllerin Karakterizasyonu

Silika partiküllerin, kalsine edilmiş silika partiküllerin, 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin ve 5-Br-PADAP'ın sırasıyla ATR spektrumları Şekil 4.1. de verilmiştir. Şekil 4.1. a, b ve c spektrumlarında 1040 ve 791 cm^{-1} de gözlenen pikler Si-O-Si titreşimlerini ifade etmektedir. Silika monolit ve kalsinasyon işlemine tabii tutulmuş silika monolitin spektrumları mukayese edilirse; Şekil 4.1.a'da Brij 56 yapısında yer alan alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait 2919 ve 2851 cm^{-1} de ki pikler spektrumda yer almaktadır. Kalsinasyon işlemine tabii tutulmuş silika monolitin spektrumunda (Şekil 4.1.b) ise bu piklerin yer almadığı, böylece kalsinasyon işlemi sonucunda Brij 56'nın yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. 5-Br-PADAP katkılanmış silika monolitin spektrumu (Şekil 4.1.c) ile 5-Br-PADAP spektrumu (Şekil 4.1.d) benzerlik göstermekte olup, her iki spektrumda da C=N, N=N, C=C titreşimlerine karşılık gelen bantlar 1650 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. 1, 2, 4 tri-süstitüe benzenden dolayı meydana gelen =C-H düzlem dışı bükülme titreşimleri 966 cm^{-1} pikine karşılık gelmektedir. Tersiyer amin varlığından kaynaklanan 1375 cm^{-1} ve 1318 cm^{-1} pikleri silanol ve Si-O-Si titreşimlerine ait geniş absorpsiyon pikleri tarafından örtülmüştür.

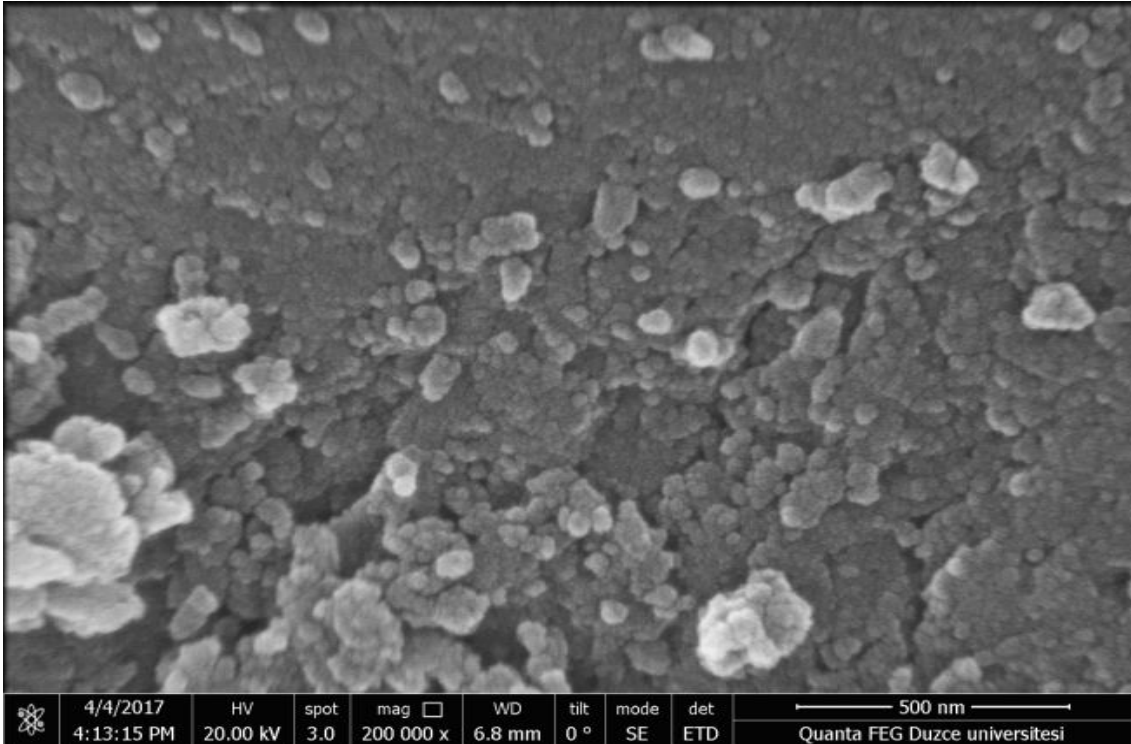
Sentezlenen silika partiküllerin morfolojisi, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile incelenmiş ve Enerji Ayırmalı X-ışınları Spektrometresi (EDX) ile desteklenmiştir. SEM görüntüleri Şekil 4.2'de ve EDX analiz sonuçları Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.2.a ve Şekil 4.2.b partiküllerin düzgün plakalı bir yüzey yapısının sahip olduğunu ve katkılanmadan sonrada yüzey yapısında değişiklik olmadığını göstermektedir. 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllere ait EDX spektrumunda (Şekil 4.3.b) azot ve bromun olması 5-Br-PADAP'ın katkılındığını göstermektedir.



Şekil 4.1. FT-IR spektrumları; a) Silika partiküller, b) kalsine edilmiş silika partiküller, c) 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküller, d) 5-Br-PADAP.

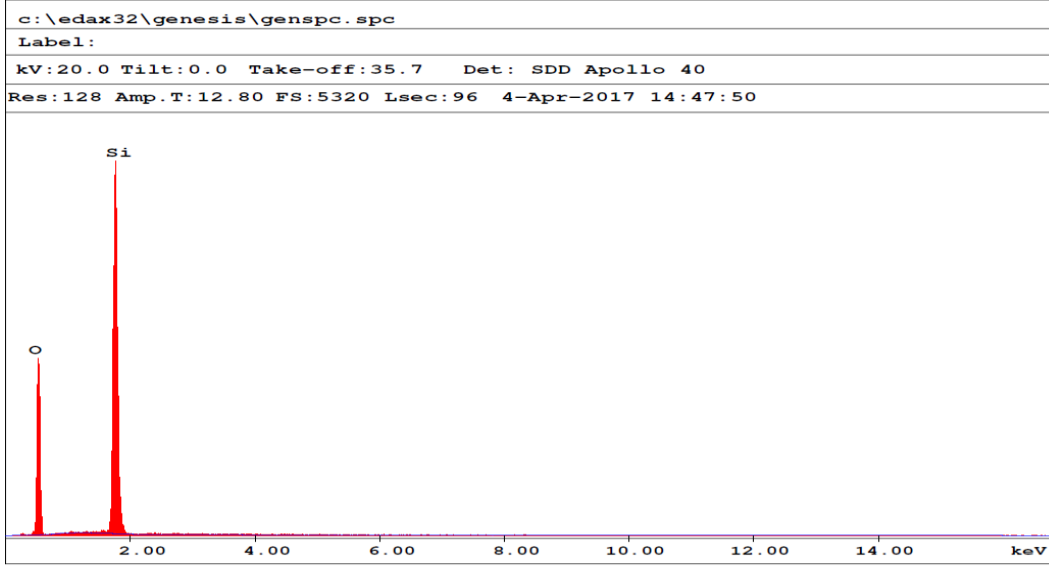


(a)

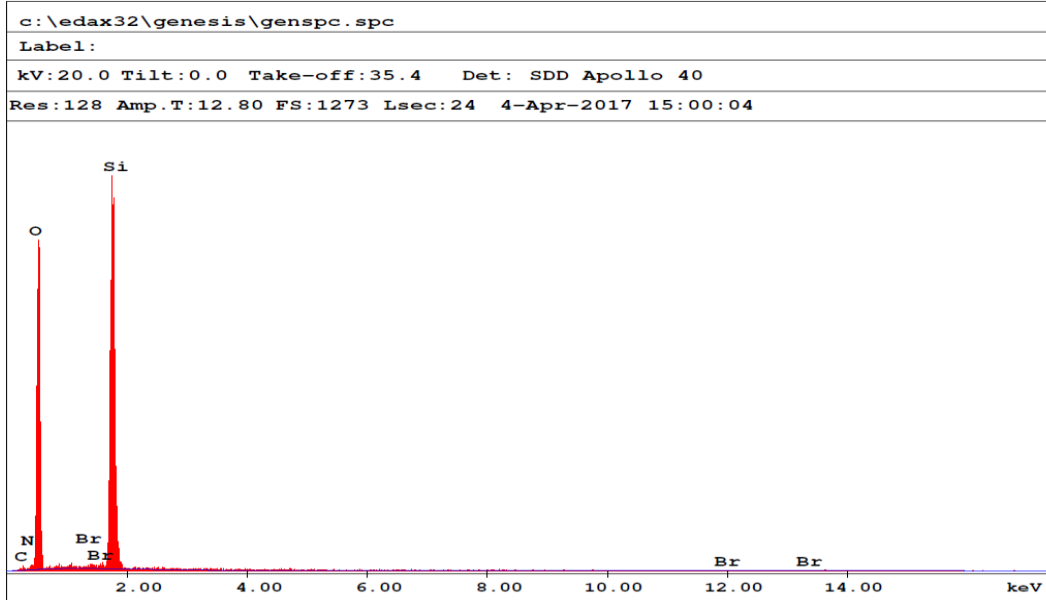


(b)

Şekil 4.2. (a) Silika partiküllerin, (b) 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin SEM görüntüleri.



(a)

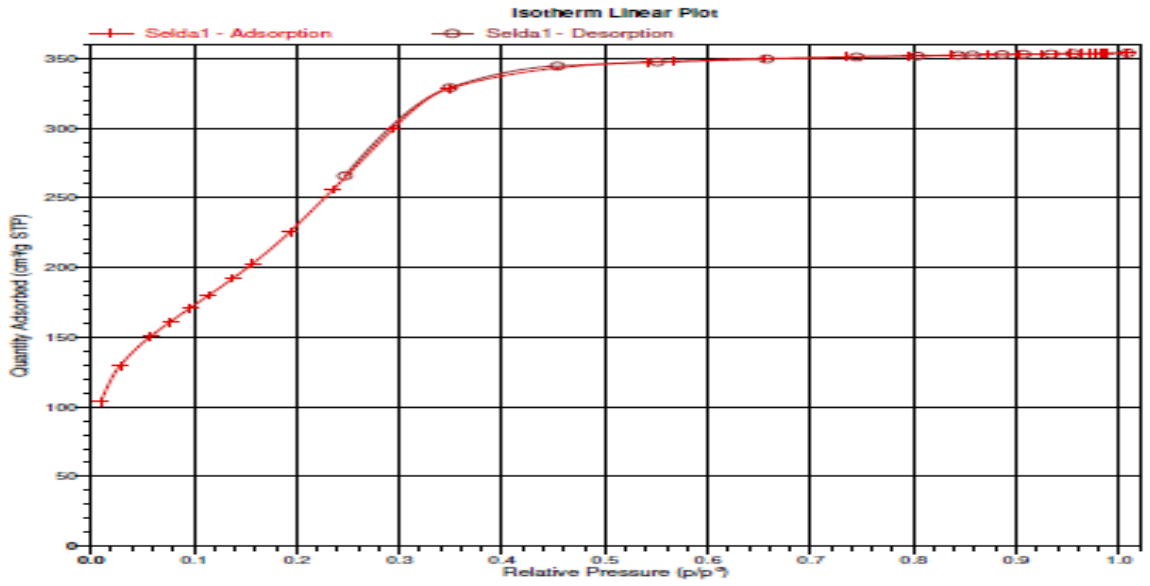


(b)

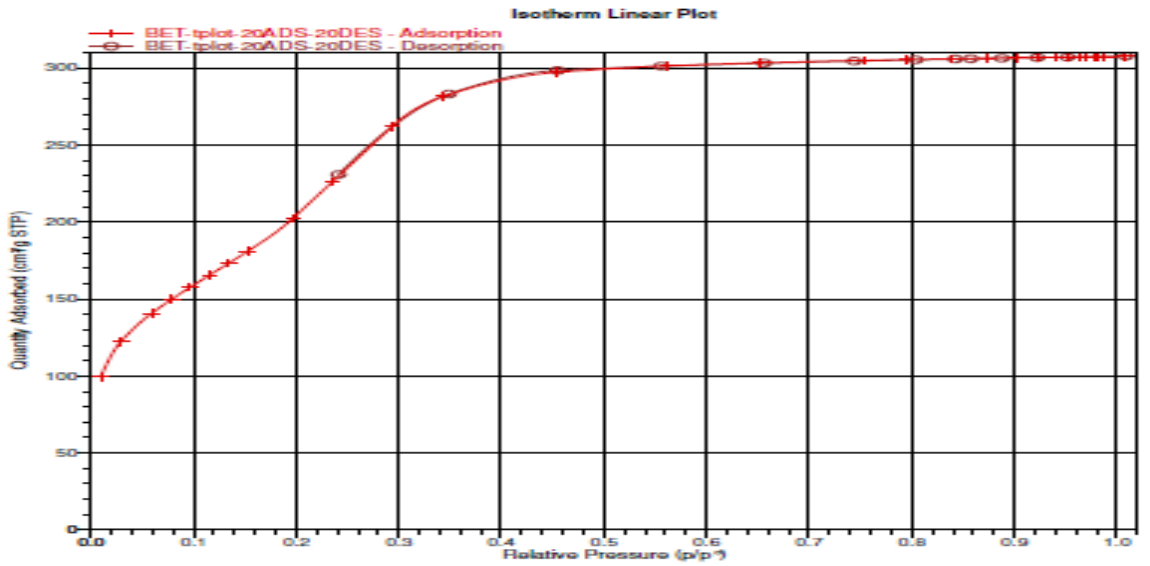
Şekil 4.3. (a) Silika partiküllerin, (b) 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin EDX spektrumları.

BET analizi, adsorbentin spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu ile ilgili BJH (Barrett-Joyner-Halenda) ve DH (Dollimore-Heal) yöntemlerine dayanarak bilgi vermektedir. Bu çalışmada elde edilen partiküllerin yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi BJH metoduna göre N_2 adsorpsiyon izoterminden elde edilen veriler göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Silika partiküllerin ve katkılanmış silika partiküllerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şeki 4.4, yapısal özellikleri ise Çizelge 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.4 incelenecek olursa, her iki partikülde karakteristik tip IV izotermi göstermektedir [24]. Ayrıca adsorpsiyon/desorpsiyon eğrilerinin benzer eğimde olması, partiküllerin homojen ve düzenli bir gözenek yapısına sahip olduğunu ifade etmektedir. Çizelge 4.1 de görüldüğü gibi 5-Br-PADAP ile katkılama işleminden sonra silika partiküllerin yüzey alanı ve gözenek hacminin düşmüş olması, organik grubun mezo gözeneklere girdiğini göstermektedir [42].



a)



b)

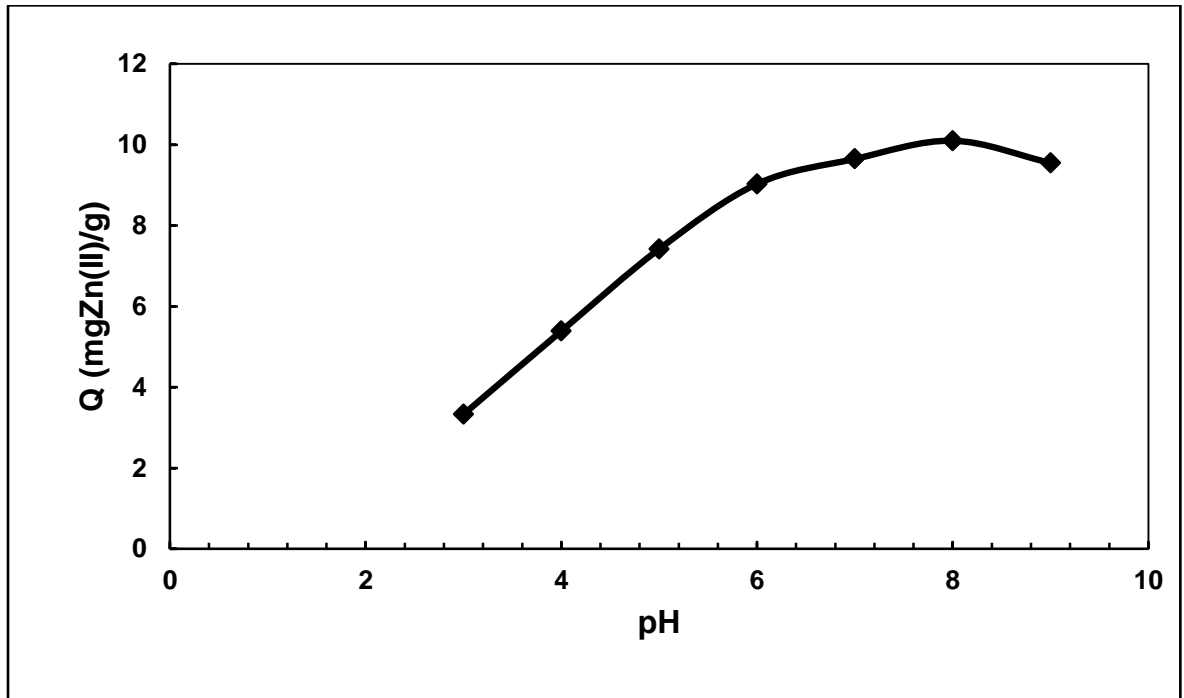
Şekil 4.4. a) Silika partiküllere **b)** 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllere ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Çizelge 4.1. Silika partiküllerin ve 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin yapısal özellikleri

	Yüzey alanı (m^2g^{-1})	Gözenek çapı (nm)	Toplam gözenek hacmi (cm^3g^{-1})
Silika partikül	1013	3.29	0.742
5-Br-PADAP katkılanmış silika	856	2.39	0.475

4.2. 5-Br-PADAP Katkılanmış Silika Partiküllere Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda pH Etkisi

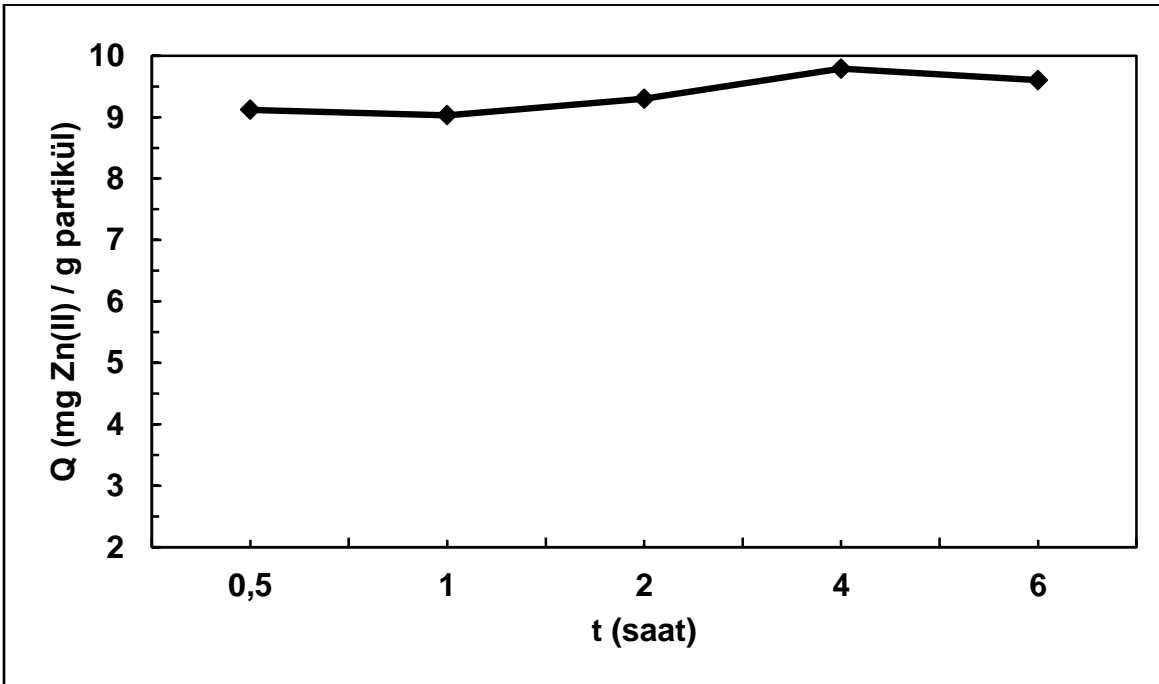
5-Br-PADAP katkılanmış mezo gözenekli silika partiküllere Zn(II) iyonunun adsorpsiyonunda pH'ın etkisini belirleyebilmek amacıyla pH 3 ile 9 arasında değişen Zn(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. pH taramasında çözeltilerin pH'ı seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Bu çalışma doğrultusunda maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH 8'de ulaşıldığı Şekil 4.5.'de görülmektedir. Tez kapsamında yapılan diğer tüm çalışmalar pH'8 de boraks tamponu kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.5. Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney Koşulları: Zn(II) derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, karıştırma hızı: 450 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 2 saat).

4.3. Silika Partiküllere 5-Br-PADAP Katkılama Süresinin Etkisi

5-Br-PADAP katkılanmış partiküllere Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve kolorimetrik tayini için uygun koşulların belirlenebilmesi amacıyla ilk olarak silika partiküllere 5-Br-PADAP'ın katkılama süresi incelenmiştir. Bu işlemler için 30-360 dk arasında değişen sürelerde 2×10^{-3} mol/L 5-Br-PADAP çözeltileri (pH:4), 0.5 g silika partiküller ile ayrı ayrı etkileştirilerek katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin ardından 5-Br-PADAP katkılanmış partiküller deiyonize su ve etanol-su karışımı (%25 etanol) ile renk vermeyinceye kadar yıkanmıştır. Elde edilen partiküller 10 mL, 10 mg/L Zn(II) çözeltileri ile etkileştirilmiş ve bu partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6 da verilmiştir. Sonuçlardan en uygun katkılama süresinin 4 saat olduğu belirlenmiştir ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve kolorimetrik tayini için bu koşullarda hazırlanan partiküller kullanılmıştır. Kolorimetrik ölçümlere ait sonuçlar Bölüm 4.11'de verilmiştir.



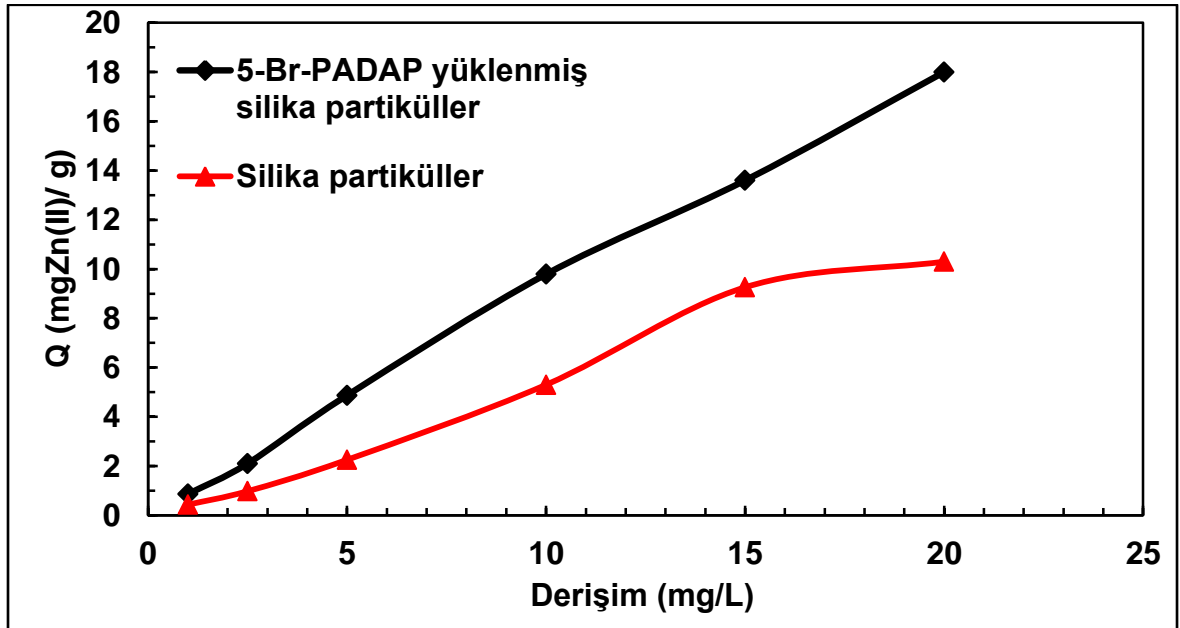
Şekil 4.6. Silika partiküllere 5-Br-PADAP katkılama süresinin silika partiküllerin Zn(II) adsorpsiyonuna etkisi.

4.4. 5-Br-PADAP Katkılanmış Silika Partiküllerin Adsorpsiyonuna Zn(II) Derişiminin Etkisi

5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi

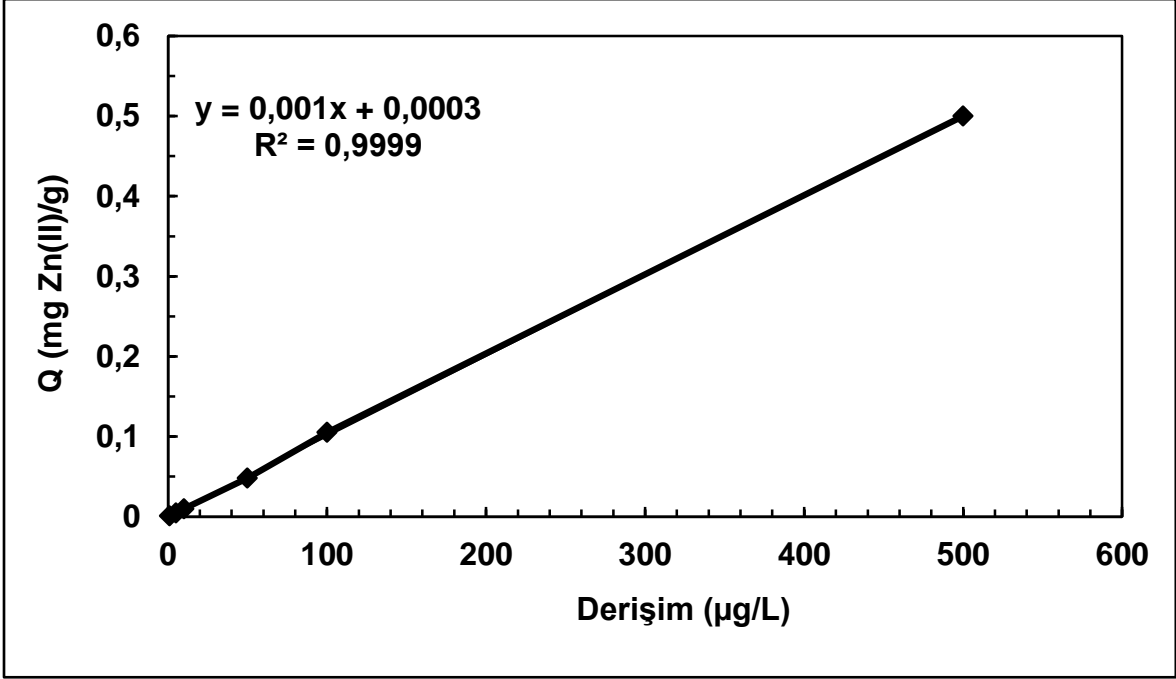
için derişimleri 1 µg/L ile 20 mg/L arasında değişen 10 mL Zn(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. pH'ı 8 olacak şekilde 0,2 mL tampon eklenmiş Zn(II) çözeltileri ile 0,01 g partikül 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1-20 mg/L çinko derişimlerine karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiği Şekil 4.6 da verilmiştir. Şekil 4.6 da görüldüğü gibi 20 mg/L değerinde 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 18 mg/g'dır. 20 mg/L'den daha yüksek derişimlerde, pH 8'de Zn(II)'nin çöktüğü gözlenmiştir bu sebeple daha yüksek derişimlerde çalışılmamıştır ($Zn(OH)_2$ nin K_{sp} değeri 3.0×10^{-16}).

5-Br-PADAP katkılanmamış silika partiküllere (boş partiküller) Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu da incelenmiş olup, adsorpsiyon kapasitesi Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 5-Br-PADAP ile Zn(II) iyonlarının etkileşimi nedeniyle 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinde yaklaşık 2 katlık bir artış gözlenmiştir.



Şekil 4.7. 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin ve boş silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Zn(II) derişiminin etkisi (Deney Koşulları: pH: 8, örnek hacmi: 10 mL, karıştırma hızı: 450 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 2 saat, Zn(II) derişimi: 1-20 mg /L)

5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin daha düşük Zn(II) derişimlerine ait adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin görülebilmesi için, 5-500 µg/L derişim aralığına ait grafik Şekil 4.8 de verilmiştir.



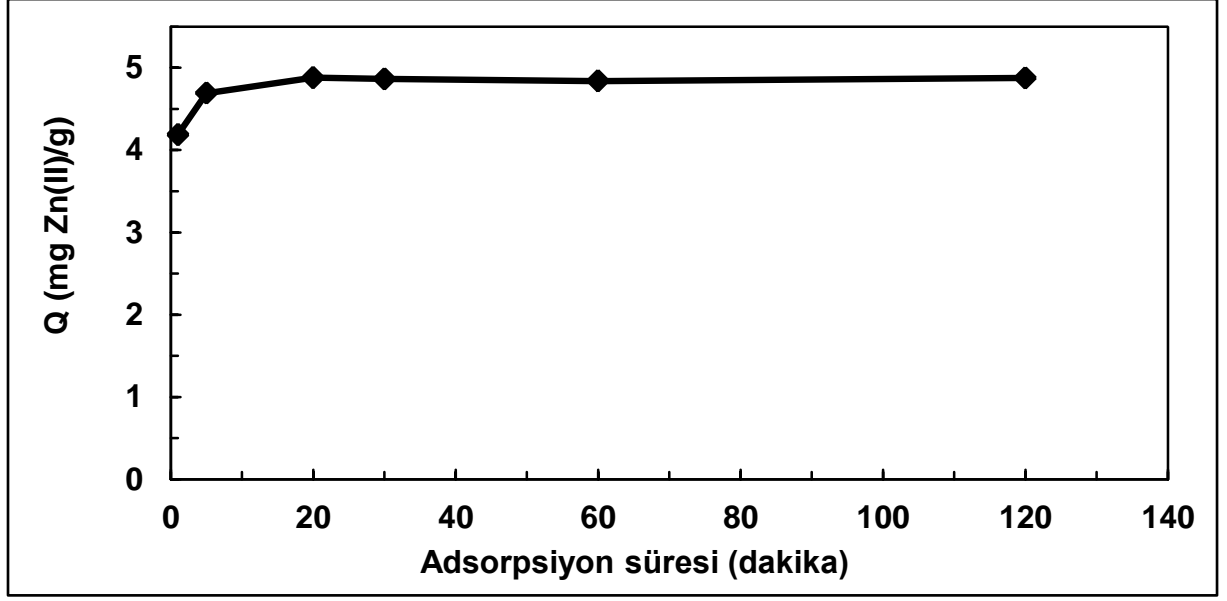
Şekil 4.8. Düşük derişimlerde (µg/L) Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesi. (Deney Koşulları: pH: 8, örnek hacmi: 10 mL, karıştırma hızı: 450 devir/dk, adsorpsiyon süresi: 2 saat, Zn(II) iyon derişimi: 1-500 µg/L)

4.5. Silika Partiküllerin Zn(II) Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllere Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna zamanın etkisi incelenmiştir. Bunun için pH 8 de 5 mg/L Zn(II) çözeltileri ile partiküllerin 5 dk ile 120 dk arasında değişen zaman aralıklarında etkileşmesi sağlanmıştır. Etkileşim sonucunda çözeltide adsorplanmadan geriye kalan Zn(II) derişimleri ölçülmüş ve hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerlerine karşılık etkileşim zamanını veren grafik Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi farklı zaman aralıklarına ait adsorpsiyon kapasitesi değerleri birbirine çok yakın olup, maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerine 20 dk da ulaşılmaktadır.

4.6. 5-Br-PADAP Katkılanmış Silika Partiküllerin Tekrar Kullanılabilirliği

5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. İlk basamak olarak uygun desorpsiyon çözeltilisini belirlemek için 5 mL 0.1 mol/L HCl çözeltisi ve 10 mL 0.1 mol/L, 0.01 mol/L ve 0.001 mol/L HCl çözeltileri ile desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon basamağında 2.5 mg/L Zn(II) çözeltisi kullanılmış ve ardından partiküller deiyonize su ile yıkandıktan sonra yukarıdaki desorpsiyon çözeltileriyle 30 dk karıştırılmıştır.



Şekil 4.9. 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküller ile Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney Koşulları: Zn(II) Derişimi: 5 mg/L, örnek hacmi: 10 mL, pH: 8, karıştırma hızı: 450 devir/dk)

Desorpsiyon işlemi sonucunda çözeltiliye desorbe olan Zn(II) derişimi AAS'de ölçülmüştür. En yüksek desorpsiyon yüzdesi 10 mL 0.1 mol/L HCl çözeltilisi kullanıldığı durumda gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerden Zn(II) iyonlarının desorpsiyonu (Zn(II); 2.5 mg/L) (N=3)

Desorpsiyon Çözeltilisi (HCl, mol/L)	Desorpsiyon Çözeltilisinin hacmi (mL)	Adsorplanan (mg/L)	Desorplanan (mg/L)	Desorpsiyon (%)
0.0010	10	2.0 ± 0.15	1.5 ± 0.051	75 ± 4.7
0.010	10	2.0 ± 0.12	1.7 ± 0.071	85 ± 2.1
0.10	5	1.9 ± 0.14	1.6 ± 0.10	82 ± 4.0
0.10 (I)	10	2.10 ± 0.11	2.08 ± 0.12	99 ± 1.4
0.10 (II)	10	2.13 ± 0.14	2.10 ± 0.18	99 ± 1.5
0.10 (III)	10	2.07 ± 0.18	2.02 ± 0.19	98 ± 2.1
0.10 (IV)	10	1.98 ± 0.20	1.85 ± 0.23	93 ± 2.2

Çizelge 4.1. de görüldüğü gibi 0.1 mol/L HCl ile dört tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri sonucu 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Bu durum aynı zamanda 5-Br-PADAP'ın desorpsiyon işlemi sonucunda silika partiküllerden sökülmediğini göstermektedir.

4.7. Zn(II) Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi

5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunda seçiciliğini belirlemek amacıyla yabancı iyonların etkisi incelenmiştir. Girişim yapabileceği düşünülen bu türler, belirli oranlarda 2,5 mg/L Zn(II) çözeltilerine eklenerek pH 8'de adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2. de verilmiştir. 2,5 mg/L Al³⁺, Cu²⁺ ve Fe³⁺ iyonları pH 8 ortamında hidroksitleri halinde çöktüğü için bu iyonların girişim etkileri çalışılan deney koşullarından dolayı ortadan kalkmış durumdadır. % Adsorpsiyon oranları aşağıda verilen Eşitlik (4-1) den hesaplanmıştır.

$$\% \text{Adsorpsiyon} = (Q_{\text{iyon}}/Q) \times 100$$

Eşitlik (4-1)

Bu eşitlikte, Q_{iyon} , yabancı iyonlar varlığında 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), Q ise sadece Zn(II) iyonları varlığında 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade etmektedir. Bölüm 4.4. de elde edilen sonuçlar göz önüne alınarak, yabancı iyonlar varlığında elde edilen sonuçların değerlendirilmesi Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların etkisi.

Zn ²⁺ / Mg ²⁺	Adsorpsiyon (%)
1/12.5	95
1/25	96
1/50	95
1/100	67

Zn²⁺ / Pb²⁺	Adsorpsiyon (%)
1/2	100
1/4	99
1/6	86

Zn²⁺ / Cd²⁺	Adsorpsiyon (%)
1/2	100
1/3	95
1/5	90
1/10	76

Zn²⁺ / Co²⁺	Adsorpsiyon (%)
1/1	100
1/4	95
1/7.5	92
1/15	90
1/30	87

Zn²⁺ / Ni²⁺	Adsorpsiyon (%)
1/3	99
1/5	96

Zn²⁺ / Hg²⁺	Adsorpsiyon (%)
1/1	100
1/2	98
1/4	96
1/8	93

Zn²⁺ / K⁺	Adsorpsiyon (%)
1/50	99
1/120	97
1/250	89
1/500	86

Zn²⁺ / Ca²⁺	Adsorpsiyon (%)
1/10	100
1/20	98
1/50	95

Zn²⁺ / Na⁺	Adsorpsiyon (%)
1/300	99
1/500	97
1/1000	96
1/2000	68

Zn²⁺ / NH₄⁺	Adsorpsiyon (%)
1/200	99
1/400	86

Zn²⁺ / SO₄²⁻	Adsorpsiyon (%)
1/200	100

Zn²⁺ / PO₄³⁻	Adsorpsiyon (%)
1/25	100
1/50	96
1/100	88
1/250	68

Zn²⁺ / CO₃²⁻	Adsorpsiyon (%)
1/500	100

1/650	92
-------	----

Zn²⁺ / CH₃COO⁻	Adsorpsiyon (%)
1/500	100
1/1000	95

Zn²⁺ / Cl⁻	Adsorpsiyon (%)
1/1542	100

Zn²⁺ / NO₃²⁻	Adsorpsiyon (%)
1/127.5	100

Çizelge 4.2.'de verilen sonuçlar, Çizelge 4.3.'te yabancı iyonların tolerans sınır değerlerini belirtecek şekilde verilmiştir. Bu çizelgede, Tolerans sınır değerleri yabancı iyonların olmadığı durumda elde edilen % Adsorpsiyon değerlerinin \pm %5 hata sınırını ifade etmektedir.

Çizelge 4.3. 2,5 mg/L Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Tolerans Sınır Değerleri (N=3)

İYON	TOLERANS SINIRI (mg/L)
Cl ⁻	3855
Na ⁺ , CH ₃ COO ⁻	2500
CO ₃ ²⁻	1250
K ⁺	625
NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻	500
NO ₃ ²⁻	319
Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , PO ₄ ³⁻	125
Ni ²⁺	12.5
Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Co ²⁺	10
Cd ²⁺	7.5

4.8. 5-Br-PADAP Katkılı Silika Partiküller ile Zn(II) Adsorpsiyonu Uygulamaları

4.8.1. Sertifikalı Referans Maddelerden Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

Gerçek numuneler ile benzer özellik gösteren su numunelerinde 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin performansını belirlemek amacıyla sertifikalı standart referans maddeler ile adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde kullanılan sertifikalı referans maddeler SPS-WW2 (atık su) ve TMDA-70 (içme suyu) dir. Sertifikalı standart referans maddelerin içerikleri Ek-3 ve Ek-4 de verilmiştir.

Bu deneyler pH 8'e ayarlanmış (boraks tamponu) SPS-WW2 atık su (10 mL) ve TMDA-70 içme suyu (10 mL) örneklerine partiküller eklenerek karıştırılmıştır. SPS-WW2 atık su örneğinin ölçümleri AAS'de alınmıştır. TMDA-70 içme suyunda Zn(II) derişiminin düşük olmasından dolayı AAS'nin kalibrasyon aralığına düşmediği için ICP-MS ile ölçüm alınmıştır. Desorpsiyon işlemleri 10 mL 0.1 mol/L HCl kullanılarak yapılmıştır. Desorpsiyon işleminden sonra elde edilen değerler sertifika değerleri ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküller ile sertifikalı referans maddelerden Zn(II) iyonlarının uzaklaştırılması (N=3)

Sertifikalı Standart Referans Madde	Sertifika Değeri (mg/L)	Bulunan Zn(II) (mg/L)	%Geri Kazanım
SPS-WW2	3.000 ± 0.015	2.800 ± 0.190	93
TMDA-70	0.477 ± 0.023	0.473 ± 0.098	99

(Deney Koşulları; Çözelti Hacmi:10 mL, 0.1 mol/L HCl, desorpsiyon süresi: 30 dk, partikül miktarı: 0,01 g, karıştırma hızı: 450 devir/dk)

Elde edilen sonuçlara göre pek çok iyonun bir arada bulunduğu koşullarda 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin Zn(II) iyonlarını adsorpladığı belirlenmiştir. Ayrıca desorpsiyon sonucunda sertifika değerleri ile uyumlu sonuçlar alınmıştır. Bu da partiküllerin Zn(II) tayini amacıyla da kullanılabilirliğini göstermektedir.

4.8.2. Pirinç ve Pirinç Unu Örneğinde Zn(II) Tayini

5-Br-PADAP katkılı silika partiküller ile farklı numunelerdeki çinko tayini için

sertifikalı standart referans maddeler, NCS ZC73008 pirinç ve IRMM-804 pirinç unu ile çalışılmıştır. Bu örneklere mikrodalga yakma sisteminde çözünürleştirme işlemi uygulanmıştır. Her iki sertifikalı örneğin içerisindeki çinko miktarı aynı olup, 1 mg/L Zn(II) çözeltisini hazırlamak için örneklerden 1.089 g tartılmıştır. Mikrodalga yakma işlemi için 5 mL %65'lik HNO₃, 5 mL deiyonize su ve 1 mL %30'luk H₂O₂ kullanılmıştır. Çözünürleştirme işleminden sonra 25 mL'ye seyreltilen çözeltiden 10 mL alınarak pH 8'e ayarlanmış ve 0,01g tartılan partiküller ile 20 dk etkileştirilmiştir. Desorpsiyon için 10 mL 0,1mol/L HCl kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5.'te verilmiştir. NCSZC73008 ve IRMM-804 içerikleri sırasıyla Ek-5 ve Ek-6 da yer almaktadır.

Çizelge 4.5. Pirinç ve pirinç unu örneğinden Zn(II) tayini (N=2)

Sertifikalı Standart Referans Madde	Sertifika Değeri (mg/kg)	Bulunan Zn(II) (mg/kg)	%Geri Kazanım
Pirinç (NCSZC 730008)	23 ± 2.0	21 ± 0.14	92
Pirin unu (IRMM-804)	23.1 ± 1.9	21 ± 0.18	91

(Deney Koşulları; Çözelti Hacmi:10 mL 0.1 mol/L HCl, desorpsiyon süresi: 30 dk, partikül miktarı: 0,01 g, karıştırma hızı: 450 devir/dk)

4.8.3. Çeşme Suyundan Zn(II) İyonlarının Uzaklaştırılması

Gerçek numunelerde 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla çeşme suyundan Zn(II) iyonlarının uzaklaştırılması için deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde 1 mg/L ve 5 mg/L Zn(II) çözeltileri çeşme suyu ile hazırlanmıştır. pH 8'de 10 mL çözelti ortamında 0.01 g partikül kullanılarak deneyler yapılmıştır. 10 mL 0,1 mol/L HCl çözeltisi kullanılarak 30 dk desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Desorpsiyon işlemi sonucunda ölçümler AAS de alınmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.6. da verilmiştir.

4.9. 5-Br-PADAP Katkılı Silika Partiküllerin Zn(II) iyonlarının Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatürle Karşılaştırılması

Literatürde yer alan Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan bazı adsorbentlerin performansı ile bu tez çalışmasında hazırlanan 5-Br-PADAP katkı silika partiküllerin performansı karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.6. Çeşme suyundan Zn(II) iyonlarının uzaklaştırılması (N=6)

Çeşme suyu Zn(II) (mg/L)	Eklenen Zn(II) (mg/L)	Bulunan (mg/L)	%Geri Kazanım
0.594 ± 0.02	-	0.522 ± 0.004	89
	1	1.398 ± 0.68	88
	5	5.805 ± 0.06	103

(Deney Koşulları; Desorpsiyon çözelti hacmi:10 mL 0.1 mol/L HCl, desorpsiyon süresi: 30 dk, partikül miktarı: ~0,01 g, karıştırma hızı: 450 devir/dk)

Çizelge 4.7. Literatürde yer alan bazı adsorbentlerin Zn(II) adsorpsiyon kapasitesine ait performans karşılaştırması

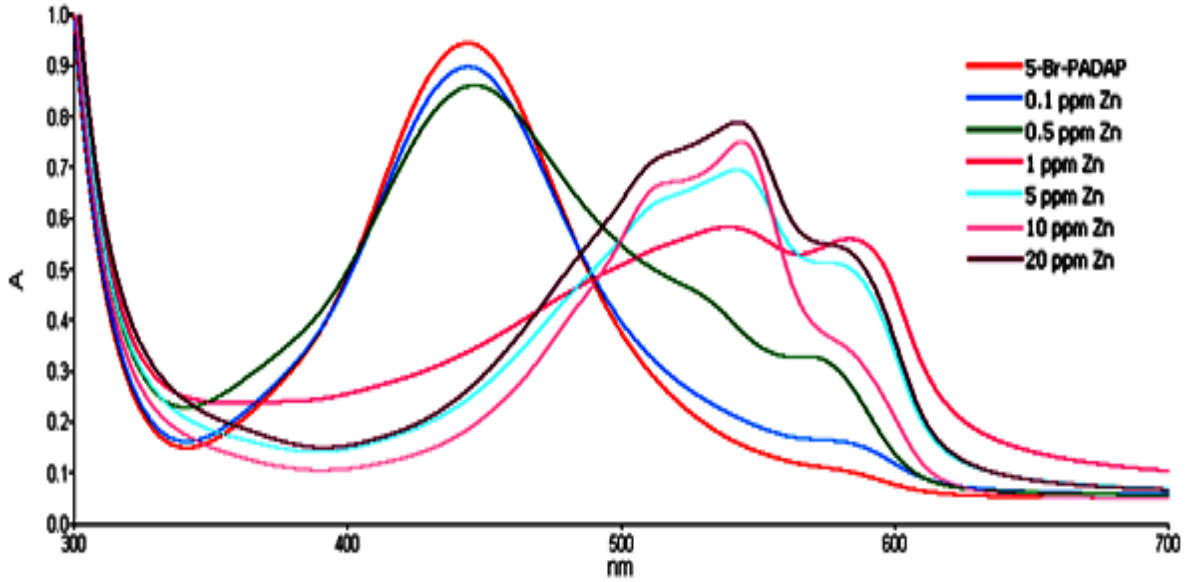
Adsorbentler	Adsorpsiyon Kapasitesi Q(mg/g)	Ref.
Metakaolin bazlı jeopolimer	74.10	[65]
PVDF membran + Zeolit	16.66	[66]
Aktif karbon	31.11	[67]
L-arginin modifiye edilmiş manyetik nano partikül	150.4	[68]
Nano-TiO ₂	15.3	[69]
Tannik asit immobilize edilmiş aktif karbon	1.23	[70]
Karbon aero-jel	1.84	[71]
Aktif alümina	13.69	[72]
5-Br-PADAP katkılanmış silika monolit	18.02	Bu çalışma

4.10. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik ve Görsel Tayini

4.10.1. Sulu Çözeltide Zn-PADAP Kompleks Oluşum Koşullarının Belirlenmesi

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme sularında izin verilen maksimum Zn(II) seviyesi 5 mg/L dir. Zn(II) nin 5-Br-PADAP ile renkli kompleks verdiği ve Zn-5-Br-PADAP kompleksine ait dalga boyu maksimumunun (λ_{max}) 550 nm de olduğu

literatürde verilmiştir [10]. Oluşan kompleksin çözelti ortamındaki Zn(II) derişimine bağılı olarak renk değişimini gözlemek amacıyla farklı derişimlerde 5 mL Zn(II) içeren çözeltilere, 2×10^{-3} mol/L 5-Br-PADAP çözeltisi (0.1 mL), eklenerek spektrofotometrik ölçümleri alınmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.10 da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 5-Br-PADAP'a ait λ_{max} değeri 447 nm'dir. Zn- 5-Br-PADAP kompleksine ait spektrumlarda ise 545 nm'de yeni bir absorpsiyon piki ortaya çıkmakta ve Zn(II) derişimi arttıkça absorbans değeride artmaktadır. Şekil 4.11'de ise Zn-5-Br-PADAP kompleksinin rengindeki değişim rahatlıkla izlenmekte olup, Zn(II) derişimi arttıkça kompleksin rengi turuncudan pembeye doğru değişmektedir.



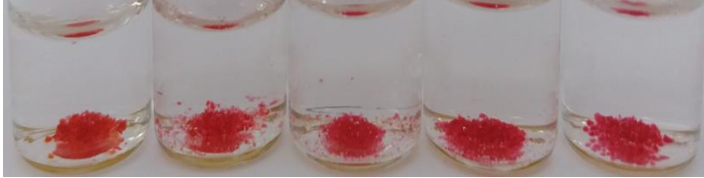
Şekil 4.10. Zn-5-Br-PADAP kompleksine ait UV/vis absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.11. pH 8'de 5-Br-PADAP ile Zn(II) çözeltilerinin etkileşimi ve renk değişikliği (sırasıyla 5-Br-PADAP ve 0,1 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L Zn(II) Deney Koşulları; çözelti hacmi: 5 mL Zn(II) ve 2×10^{-3} mol/L 5-Br-PADAP, pH:8)

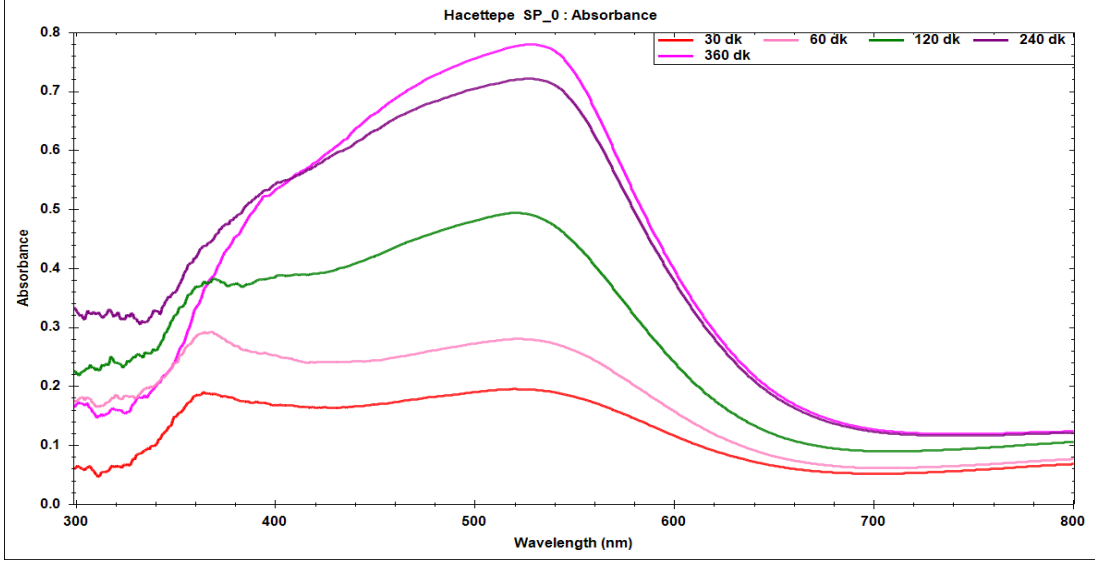
4.11. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Silika Partiküllere 5-Br-PADAP Katkılama Süresinin Etkisi

Tez çalışması kapsamında, Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve kolorimetrik tayini hedeflenmiştir. Bu nedenle adsorpsiyon ve kolorimetrik (görsel) tayin ile ilgili çalışmalar için silika partiküllerin performansı eş zamanlı olarak incelenmiş olup, Zn(II) iyonlarının kolorimetrik ölçümleri bu bölümde verilmiştir. Kolorimetrik tayin için Bölüm 4.3'te elde edilen 5-Br-PADAP katkılı silika partiküller kullanılmıştır. Bu deneylerde 10 mL, 10 mg/L Zn(II) çözeltileri ile 5-Br-PADAP katkılı silika partiküller etkileştirilmiş ve oluşan renkli partiküllerin reflektans-absorbans ölçümleri alınmıştır. Bu partiküllere ait renk değişimi Şekil 4.12'de, absorbans spektrumları ise Şekil 4.13.'de verilmiştir. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi Zn(II) çözeltileri ile etkileşen partiküllerin rengi, 5-Br-PADAP katkılama süresine bağlı olarak gittikçe koyulaşmaktadır. Gözle görülen bu durum difüze yansıma spektrumları (DRS) alınarak (absorbans modunda) desteklenmiştir (Şekil 4.13.). Şekil 4.13.'de görüldüğü gibi silika partiküllerin gözeneklerine yerleşmiş olan 5-Br-PADAP ile Zn(II) iyonlarının etkileşimi sonucu 545 nm'de bir absorpsiyon piki gözlenmektedir. Buna ek olarak 5-Br-PADAP katkılama süresi arttıkça absorpsiyon piklerinin şiddeti de artmaktadır.

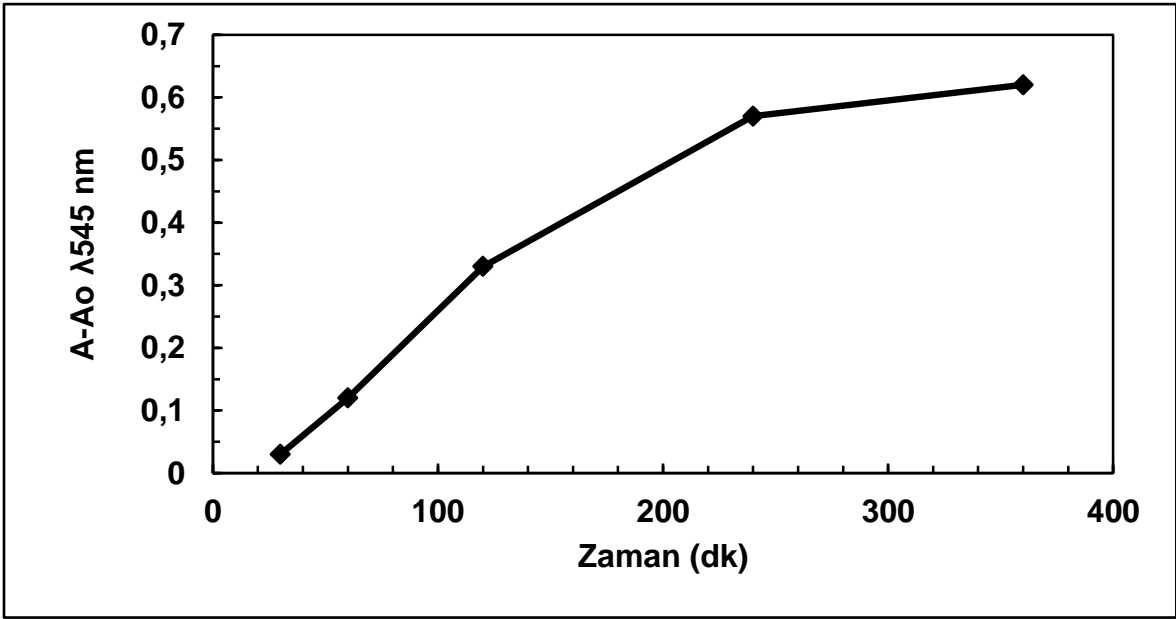


Şekil 4.12. 5-Br-PADAP katkılama süresinin etkisi (sırasıyla 30 dk, 60 dk, 120 dk, 240 dk ve 360 dk).

5-Br-PADAP katkılama süresine karşı elde edilen absorbans değerlerinin grafiği Şekil 4.13.'de verilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda 4 saatlik katkılama süresinin kolorimetrik ölçümler için de uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.13. Silika partiküllere 5-Br-PADAP katkılama süresinin etkisine ait absorbans spektrumları.

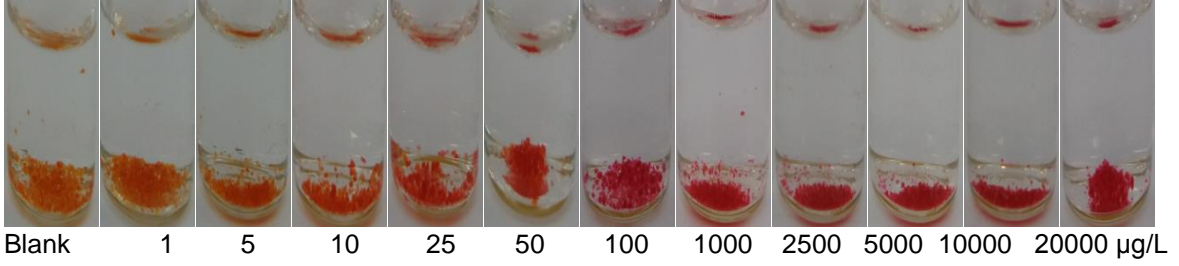


Şekil 4.14. Silika partiküllere 5-Br-PADAP katkılama süresinin kolorimetrik Zn(II) tayinine etkisi.

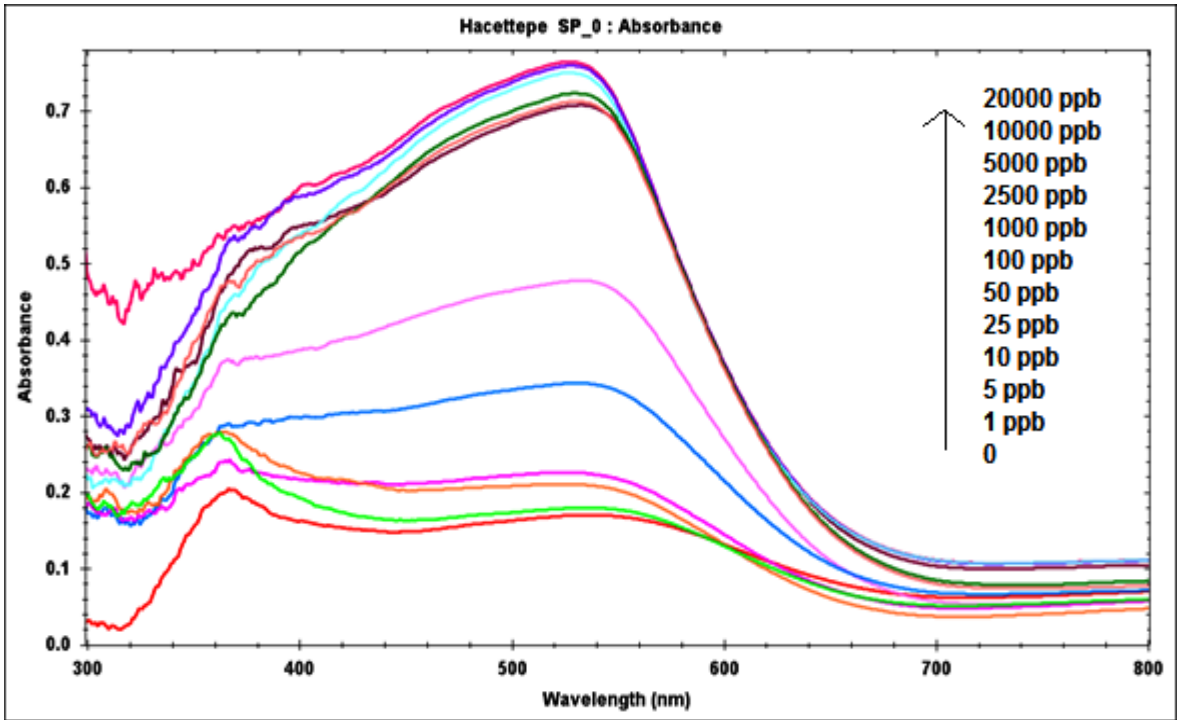
4.12. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayinine Zn(II) Derişiminin Etkisi

Zn(II) derişiminin kolorimetrik olarak belirlenmesi amacıyla 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküller ile farklı derişimlerde Zn(II) içeren çözeltiler etkileştirilmiş ve derişime bağlı olarak renk değişimi olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.15). Bu partiküllerin rengindeki ton farkına bağlı olarak Zn(II) derişiminin

belirlenebilmesi için difüze yansıma spektrumları (DRS) alınmış ve spektrumlar Şekil 4.16.'da verilmiştir. Bu deneylerde blank olarak 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllere deiyonize su eklenmiş olup benzer deney koşulları uygulanmıştır. Zn(II) derişimine karşılık absorbans değerlerinin grafiği ise Şekil 4.17.'de verilmiştir.



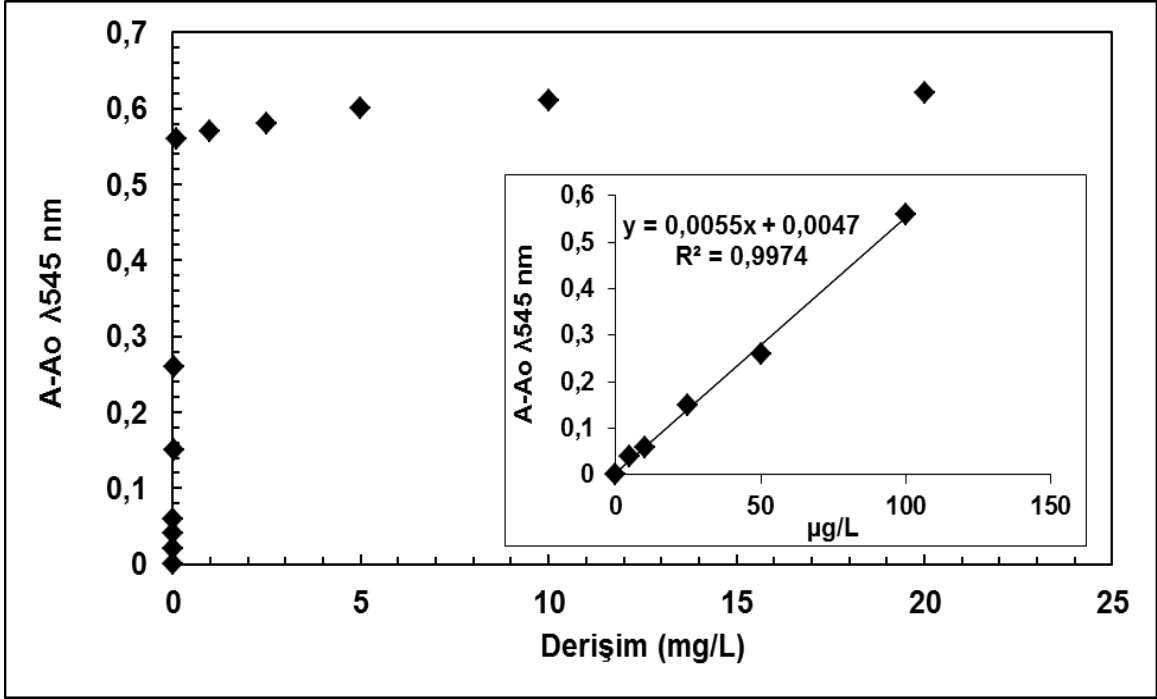
Şekil 4.15. 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerle Zn(II) derişimine bağlı olarak elde edilen renkler.



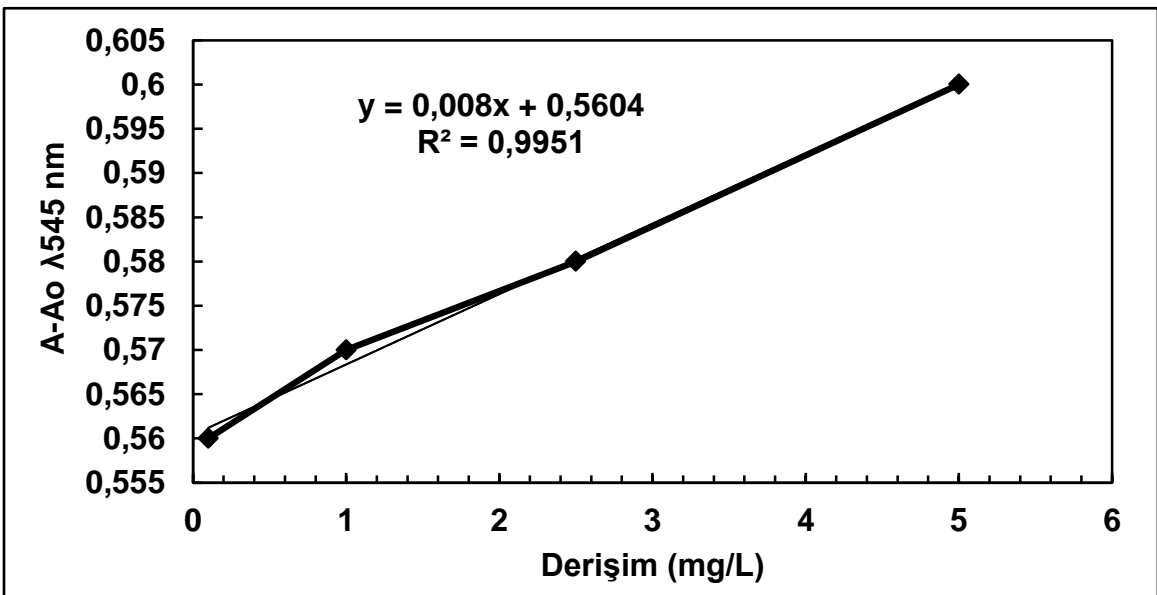
Şekil 4.16. Farklı derişimlerdeki Zn(II) ile 5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküllerin etkileşimine ait absorbans spektrumları.

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi Zn(II) derişimi 100 µg/L olduğu duruma kadar absorbans değerleri belirgin bir şekilde artış göstermekte olup daha yüksek derişimlerde birbirine yakın absorbans değerleri vermektedir (Şekil 4.16, 4.17). Bu

durum 100 µg/L değerinden sonra renk yoğunluğunun çok fazla değişmediğini ifade etmektedir. Diğer taraftan Zn(II) derişiminin 1 ile 100 µg/L arasında olduğu durumda absorbans değerindeki artışlar bu aralıkta Zn(II) iyonlarının kolorimetrik olarak tayin edilebileceğini göstermektedir. Bu deneysel sonuçlardan derişime bağı ikinci doğrusal çalışma aralığı Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.17. Kolorimetrik Zn(II) tayinine derişimin etkisi.



Şekil 4.18. Kolorimetrik Zn(II) tayini için doğrusal çalışma aralığı

Literatürde kolorimetrik değişimin nicel olarak belirlenmesinde Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) tarafından belirlenmiş parametrelerin kullanıldığı görülmektedir. CIE tarafından belirlenen kurallara göre, renkli bir yüzeyden alınan reflektans-absorbans spektrumlarına ait $L^*a^*b^*$ sayısal değerleri ile matematiksel olarak renk analizi yapılabilmektedir. Burada; $L^*=100$ aydınlık, $L^*=0$ ise karanlık terimlerini ifade eder. a^* koordinat aralığı yeşilden kırmızıya renk değişimini, b^* koordinat aralığı ise maviden sarıya renk değişimini temsil eder ($a^*>0$ kırmızı, $a^*<0$ yeşil, $b^*>0$ sarı, $b^*<0$ mavi).

$L^*a^*b^*$ değerlerine ait sayısal verilerden renkli bir yüzeyin renk analizi, Eşitlik (2-5) ve Eşitlik (2-6) kullanılarak hesaplanabilir.

$$\Delta E_o^* = \sqrt{(L_x^* - L_o^*)^2 + (a_x^* - a_o^*)^2 + (b_x^* - b_o^*)^2} \quad \text{Eşitlik (2-5)}$$

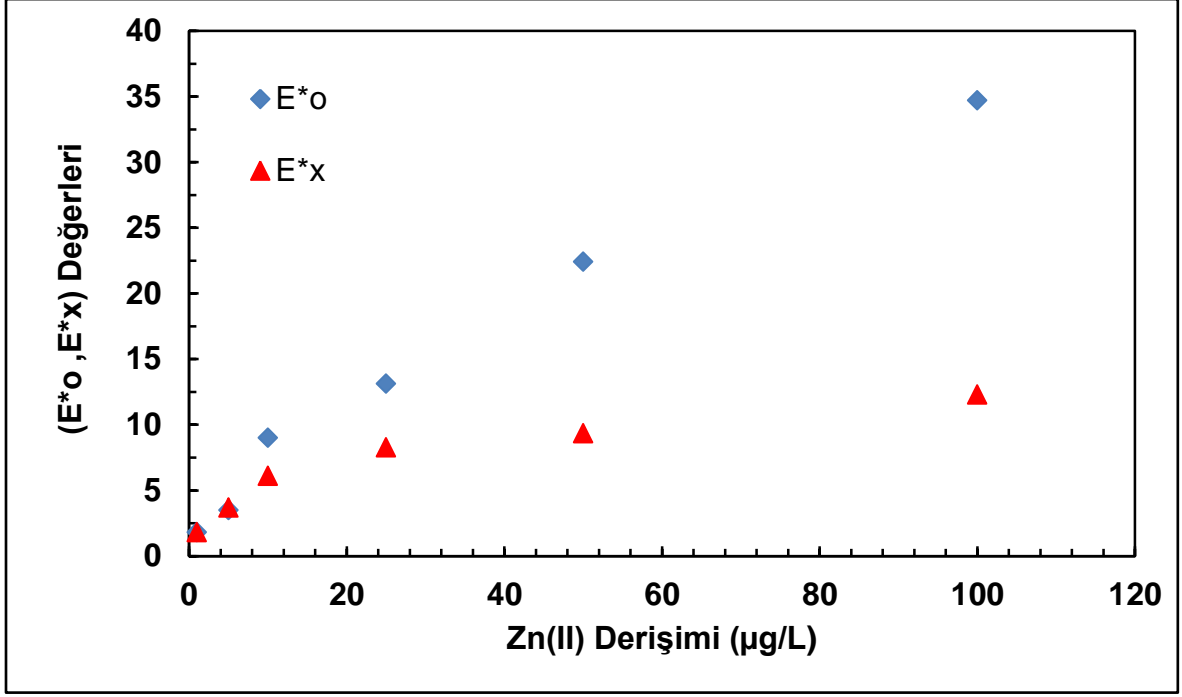
$$\Delta E_x^* = \sqrt{(L_x^* - L_{x-1}^*)^2 + (a_x^* - a_{x-1}^*)^2 + (b_x^* - b_{x-1}^*)^2} \quad \text{Eşitlik (2-6)}$$

Bu eşitlikler kullanılarak katı bir yüzeyde, analit derişimine bağı olarak renk tonlarındaki değişimlerde analiz edilebilmektedir. Böyle bir durumda, spektrumlardan elde edilen Lab değerleri kullanılarak ΔE_o^* ve ΔE_x^* hesaplanır.

ΔE_o^* analit ve blank değerlerinden , ΔE_x^* ise iki ardışık derişimdeki analite ait Lab değerlerinden hesaplanır. Ayrıca ΔE_x^* değerinin 3'den büyük olması birbirine yakın renk tonlarını ayırt edebildiğini ifade etmektedir.

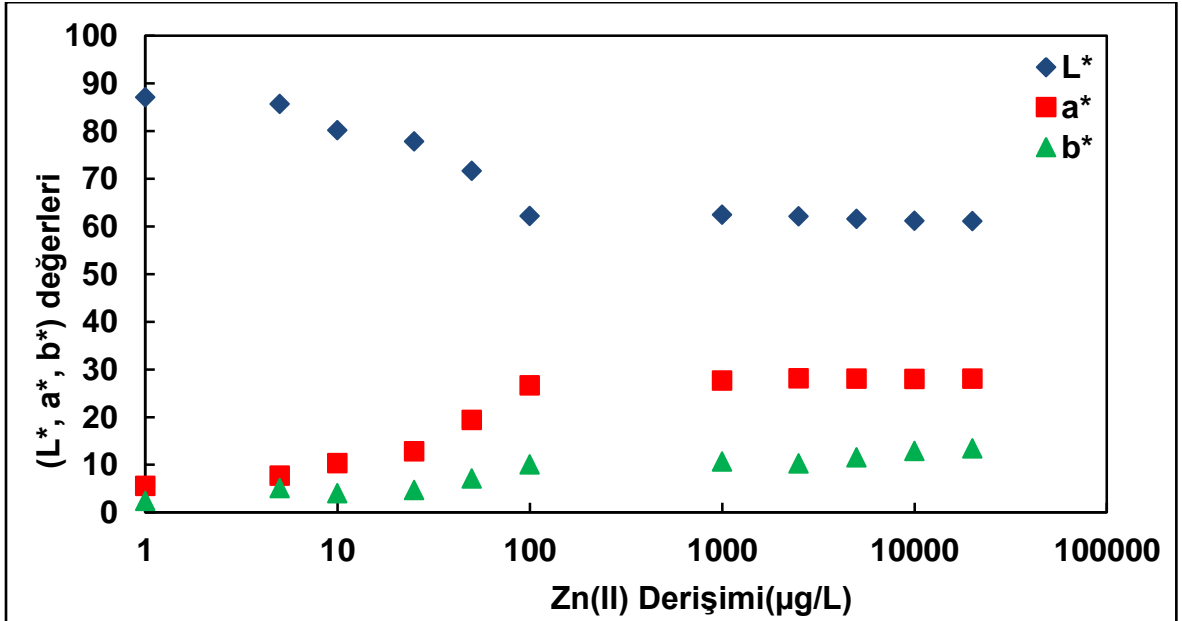
Zn(II) iyonlarının gözle ayırt edilebilen renk tonlarının belirlenmesinde, spektrumlardan elde edilen $L^*a^*b^*$ değerleri kullanılarak ΔE_o^* ve ΔE_x^* değerleri her bir derişim için hesaplanmış ve grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.19.).

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi 1, 5, 10, 25, 50 ve 100 $\mu\text{g/L}$ Zn(II) çözeltileri ile etkileştirilmiş olan partiküllere ait ΔE_x^* değeri 3'den büyük olup, gözle ayırt edilebilir ton farkı olduğunu göstermektedir. Ayrıca L^*, a^* ve b^* değerlerine ait grafik Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.19. Zn(II) derişimi ile ΔE^*_o ve ΔE^*_x değerlerinin değişimi.

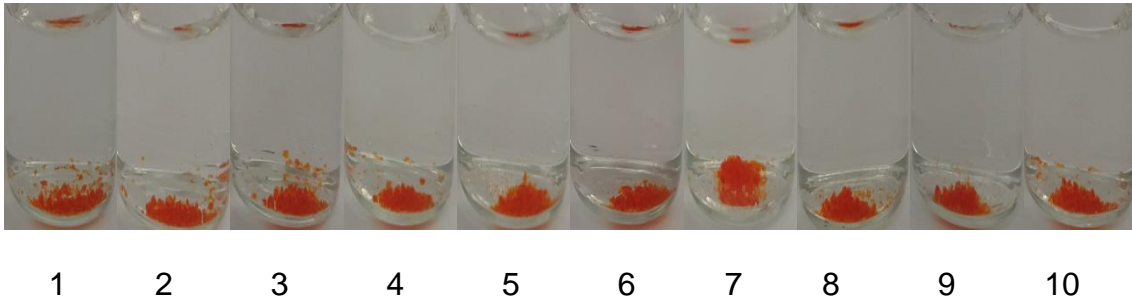
Çinko derişimi arttıkça L^* değeri azalmakta, b^* değeriinde çok az bir artış, a^* değeriinde ise kaydadeğer artış olduğu gözlenmektedir. Zn(II) derişimi 100 µg/L'den daha büyük olduğunda ise L^* , a^* ve b^* değeriilerinin birbirine yakın olması rengin doygunluğa ulaştığının göstergesidir.



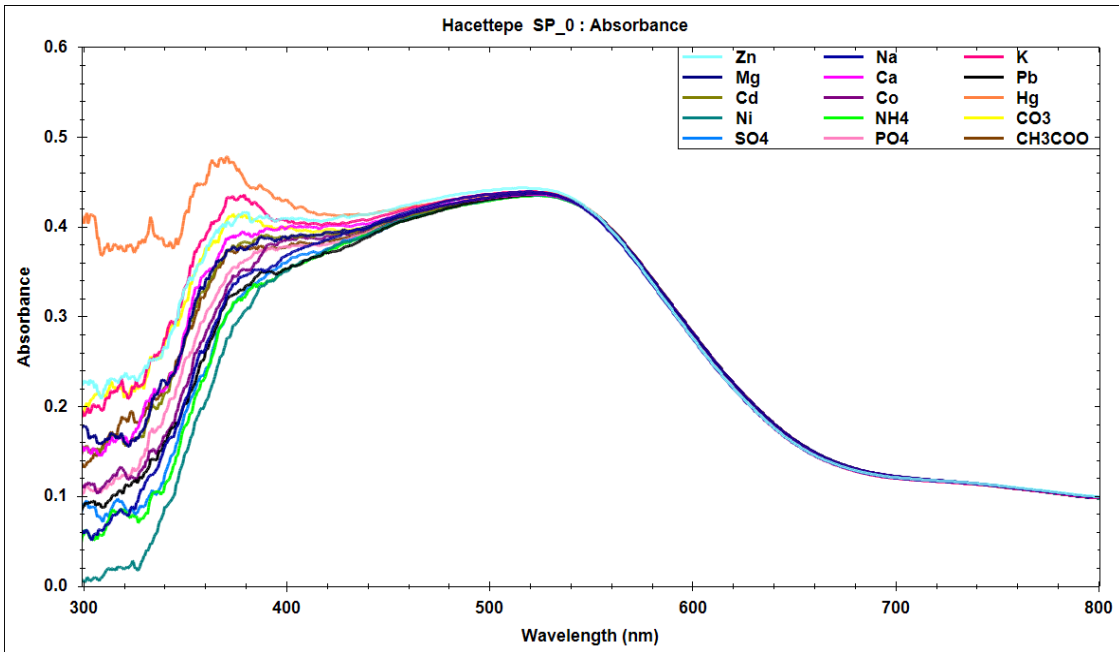
Şekil 4.20. Zn(II) derişimine bağlı olarak L^* , a^* ve b^* değeriilerinin değişimi.

4.13. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayinine Yabancı İyonların Etkisi

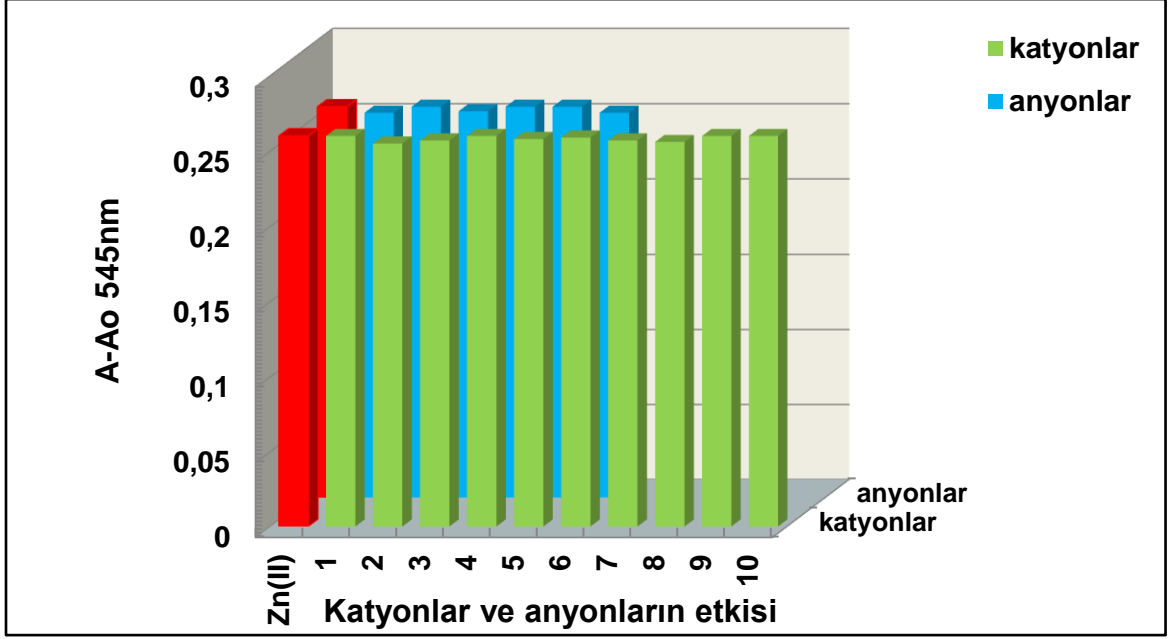
5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküller ile 50 µg/L Zn(II) (10 mL) çözeltisinin etkileştirilmesiyle oluşan renkli partiküllerin kolorimetrik tayinine farklı derişimlerde yabancı iyonlar kullanılarak etkisi incelenmiş olup difüze yansıma spektrumları alınmıştır (Şekil 4.22). Yabancı iyonların etkisinde 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin renklerinin karşılaştırılması Şekil 4.21.'de, absorbans değerlerinin grafiği ise Şekil 4.23.'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Kolorimetrik Zn(II) tayinine yabancı iyonların etkisi. (1- 50 µg/L Zn²⁺ 2- 2500 µg/L Mg²⁺, 2500 µg/L Ca²⁺ ve 6380 µg/L NO₃²⁻ 3- 200 µg/L Hg²⁺ ve 200 µg/L Pb²⁺ 4- 150 µg/L Cd²⁺ ve 250 µg/L Ni²⁺ 5- 200 µg/L Co²⁺ ve 2500 µg/L PO₄³⁻ 6- 25000 µg/L CO₃²⁻ 7- 50000 µg/L CH₃COO⁻ 8- 10000 µg/L NH₄⁺ ve 10000 µg/L SO₄²⁻ 9- 50000 µg/L Na⁺ ve 77100 µg/L Cl⁻ 10- 6000 µg/L K⁺)



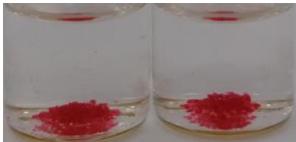
Şekil 4.22. Yabancı iyonların varlığında difüze yansıma spektrumları



Şekil 4.23. Yabancı iyonların etkisinde 5-Br-PADAP katkılı silika partikül renklerinin oluşturduğu absorbands değerlerinin grafiği (50 µg/L Zn²⁺ Katyonlar listesi (1-10); 1-2500 µg/L Mg²⁺, 2-2500 µg/L Ca²⁺, 3-200 µg/L Hg²⁺, 4-150 µg/L Cd²⁺, 5-250 µg/L Ni²⁺, 6-200 µg/L Co²⁺, 7-200 µg/L Pb²⁺, 8-10000 µg/L NH₄⁺, 9-50000 µg/L Na⁺, 10-6000 µg/L K⁺, Anyonlar listesi (1-6); 1-6380 µg/L NO₃²⁻, 2-2500 µg/L PO₄³⁻, 3-25000 µg/L CO₃²⁻, 4-50000 µg/L CH₃COO⁻, 5-77100 µg/L Cl⁻, 6-10000 µg/L SO₄²⁻)

4.14. Çeşme Suyunda Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini

Çeşme suyunda bulunan Zn(II) derişimi AAS ile ölçülmüş olup 0.594 ± 0.02 mg/L olduğu bulunmuştur (N=3). 10 mL çeşme suyu ile etkileştirilmiş 5-BrPADAP katkılı partiküllerin fotoğrafı ise Şekil 4.24.'de verilmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla 0.5 mg/L standart Zn(II) çözeltisi ile de aynı işlem uygulanmış olup absorbands değerleri ve renk değişimleri Şekil 4.24.'de verilmiştir. Şekil 4.24.'de görüldüğü gibi çeşme suyu ve standart çinko çözeltisi kullanıldığı durumda partiküllerin renkleri birbirine yakın olup, absorbands değerleri de sırasıyla 0.721 ve 0.725 olarak ölçülmüştür.

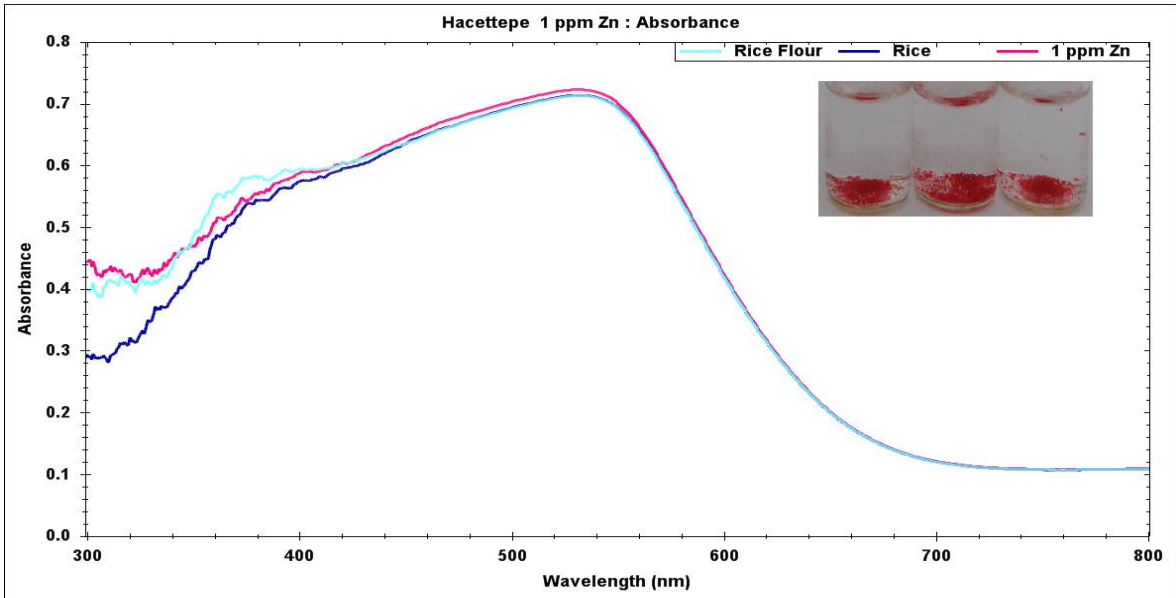


Çeşme suyu 0.5 mg/L

Şekil 4.24. Çeşme suyu (10mL) ve 0.5 mg/L standart Zn(II) çözeltisinin (10mL) 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerle etkileşimi sonucu partiküllerin renklerinin karşılaştırılması.

4.15. Pirinç ve Pirinç Unu Örneğinden Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini

5-Br-PADAP katkılanmış silika partiküller ile sertifikalı standart referans maddeler, NCS ZC73008 pirinç ve IRMM-804 pirinç unu örneklerinde Zn(II) kolorimetrik tayini için çalışılmıştır. Çözünürleştirme işleminden sonra (Bölüm 4.8.2.) çözeltilerden 10 mL alınarak pH 8'e ayarlanmış ve 0,01g tartılan partiküller ile 20 dk etkileştirilmiştir. Oluşan renkli partiküllerin reflektans spektrumları alınmıştır ve 1 mg/L standart Zn(II) çözeltisiyle etkileşen partiküllerden alınan reflektans değerleriyle karşılaştırılmıştır (Şekil 4.25). Bu değerler birbirine yakın olup pirinç ve pirinç unu örnekleri için absorptans değeri 0,736 ve 1 mg/L Zn(II) çözeltisiyle etkileşen partikül için absorptans değeri 0,743 dür.



Şekil 4.25. Pirinç ve pirinç unu örneklerinin 5-Br-PADAP katkılı silika partiküller ile etkileşimi sonucunda oluşan partiküllerin absorptans değerlerinin grafiği ve renklerinin karşılaştırılması

4.16. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri

Kolorimetrik katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak Zn(II) iyonlarının DRS ile tayin edilebilecek en düşük derişimi (LOQ) ve gözlenebilme sınırı (LOD) hesaplanmış ve Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Tayin sınırı (LOQ) 10 tekrarlı blank ölçümlerinin reflektans-absorptans değerlerinin standart sapmasının 10 katı, gözlenebilme sınırı (LOD) ise blank ölçümlerinin reflektans-absorptans değerlerinin standart sapmasının 3 katı olarak hesaplanmıştır. Altı tekrarlı ölçümlere göre

hesaplanan yüzde bağıl standart sapma %RSD değerleri 10 µg/L Zn(II) için 3.43, 25 µg/L Zn(II) için 1.32, 50 µg/L Zn(II) için 0.75 ve 100 µg/L (Zn(II) için 0.28 dir.

Çizelge 4.8. Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri

Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri	
Örnek Hacmi	10 mL
Gözlenebilme Sınırı (LOD, 3s, µg/L)	0.40
Tayin Sınırı (LOQ, 10s, µg/L)	4.31
Kesinlik (%RSD, 25 µg/L N=6)	1.32
Doğrusal Derişim Aralığı, µg/L	5-100
Renk Oluşum Süresi (dk)	20

4.17. 5-Br-PADAP Katkılı Silika Partiküllerin Zn(II) İyonlarının Kolorimetrik Tayinin Literatürle Karşılaştırılması

Literatürde farklı özellikteki malzemelerle Zn(II) İyonlarının kolorimetrik tayini ile ilgili veriler Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelge de verilen Zn(II) İyonlarına ait gözlenebilme sınırı 4.7×10^{-7} - 4.0×10^{-5} mol/L arasındadır. Tez çalışması kapsamında geliştirilen kolorimetrik yöntemine ait gözlenebilme sınırı ise 6.1×10^{-9} mol/L doğrusal çalışma aralığı ise 7.6×10^{-8} - 1.5×10^{-6} mol/L dir.

Çizelge 4.9. Önerilen kolorimetrik sensörün analitik parametrelerinin literatürde yer alan sensörlerle karşılaştırılması

	Çalışma Aralığı (mol/L)	Gözlenebilme sınırı, LOD (mol/L)	Ölçülen sinyal	Ref.
PAN katkılanmış Poli(vinil klorür) membran	2.4×10^{-6} - 5.0×10^{-5}	1.5×10^{-6}	Reflektans	[73]
Br-PADAP katkılanmış Poli(vinil klorür) membran	-	4.7×10^{-7}	Reflektans	[74]
Para Red (PR) katkılanmış Poli(vinil klorür) membran	1.0×10^{-6} - 5.0×10^{-3}	8.0×10^{-7}	Floresans	[75]
Benzoksazol türevi katkılanmış cam plaka	8.0×10^{-5} - 4.0×10^{-3}	4.0×10^{-5}	Floresans	[76]
Bis(pirol-2-yl-metilen amin)	- - 9.6×10^{-6}	-	Floresans	[77]
Zincon katkılanmış triasetil selüloz membran	7.6×10^{-7} - 3.1×10^{-5}	1.6×10^{-7}	Absorbans	[78]
1,5-diphenylcarbazon katkılanmış camsı silika	4.6×10^{-7} - 1.8×10^{-5}	2.4×10^{-7}	Absorbans	[79]
5-Br-PADAP katkılanmış mezogözenekli silika partiküller	7.6×10^{-8} - 1.5×10^{-6}	6.1×10^{-9}	Reflektans	Bu çalışma

5. SONUÇLAR

- ✓ Bu tez çalışması kapsamında, Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve kolorimetrik tayini için yeni bir adsorbent hazırlanmıştır. Adsorbent olarak kullanılan silika monolitin sentezinde, silika kaynağı olarak TEOS gözenek oluşumu için Brij-56 kullanılmıştır. Asidik koşullarda elde edilen silika monolit öğütülerek toz haline getirilmiştir. 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino) fenol (5-Br-PADAP) ile modifiye edilerek, sulu çözeltilerden Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunda ve kolorimetrik tayininde kullanılması amacıyla hazırlanmıştır.
- ✓ Sentezlenen mezo gözenekli silika partiküller ve 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin karakterizasyon çalışmalarında FTIR, SEM, EDX ve BET analiz teknikleri kullanılmıştır. Çözeltilerde Zn(II) derişimlerinin belirlenmesinde AAS ve ICP-MS, partikül yüzeyinden kolorimetrik ölçümlerin alınmasında ise DRS kullanılmıştır.
- ✓ Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve kolorimetrik tayinine 5-Br-PADAP'ın etkisini belirlemek için yapılan deneylerde silika partikülleri 5-Br-PADAP yükleme süresi incelenmiş olup 4 saat 'lik yükleme süresinin uygun olduğu bulunmuştur.
- ✓ Yapılan pH taramasında maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH 8'de ulaşılmıştır. Aynı zamanda 5-Br-PADAP katkılı silika partiküller ile Zn(II) iyonlarının etkileşimi sonucu renk değişimi gözlenmiştir.
- ✓ 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 18 mg/g olduğu tespit edilmiştir.
- ✓ 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine 20 dk'da ulaşıldığı görülmüştür.
- ✓ Desorpsiyon işlemi için en yüksek verim 10 mL 0,1mol/L HCl çözeltisi ile elde edilmiştir. 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin adsorpsiyon

kapasitesinde azalma olmadan tekrar kullanılabilir oldukları 4 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ile tespit edilmiştir.

- ✓ 5-Br-PADAP katkılı silika partiküllerin farklı anyon ve katyonlar varlığında seçiciliğini test etmek amacıyla adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Her bir iyonun tolerans sınır değerleri tespit edilmiştir. Benzer deneyler kolorimetrik tayin için de tekrarlanmıştır.
- ✓ Geliştirilen partikülün uygulanabilirliği için SPS-WW2 (atık su), TMDA-70 (içme suyu), NCS ZC73008 pirinç ve IRMM-804 pirinç unu gibi sertifikalı referans maddeler ile deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçların sertifika değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.
- ✓ Zn(II) iyonları ile 5-Br-PADAP katkılı silika partiküller etkileştiğinde oluşan renkli partiküllerin DRS spektrumları 545 nm'de alınmıştır ve derişim arttıkça absorbans modunda alınan sinyallerin arttığı gözlenmiştir.
- ✓ Reflektans ölçümlerine dayanarak tespit edilen kolorimetrik yöntemle ait analitik performans özellikleri belirlenmiş olup, doğrusal çalışma aralığı 5-100 µg/L olup, gözlenebilme sınırı (LOD) 0.40 µg/L, tayin sınırı (LOQ) 4.31 µg/L, 25 µg/L Zn(II) için %RSD değeri 1.32 olarak hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] B. Naik and N. N. Ghosh, "A review on chemical methodologies for preparation of mesoporous silica and alumina based materials.," *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 3, pp. 213–224, **2009**.
- [2] S. Malamis and E. Katsou, "A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 252–253. pp. 428–461, **2013**.
- [3] S. A. El-Safty and T. Hanaoka, "Monolithic nanostructured silicate family templated by lyotropic liquid-crystalline nonionic surfactant mesophases," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 15, pp. 2892–2902, **2003**.
- [4] N. Pal and A. Bhaumik, "Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 189–190, pp. 21–41, **2013**.
- [5] P. C. a Jerónimo, A. N. Araújo, and M. Conceição B S M Montenegro, "Optical sensors and biosensors based on sol-gel films.," *Talanta*, vol. 72, no. 1, pp. 13–27, **2007**.
- [6] Hu KH, Friede RL. "Topographic determination of zinc in human brain by atomic absorption spectrophotometry." *J NeuroChem*; 15: 677-685, **1968**.
- [7] N. Verma and G. Kaur, "Zinc finger peptide based optic sensor for detection of zinc ions," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 86, pp. 466–471, **2016**.
- [8] C. Petcu, V. Purcar, A. L. Radu, R. Ianchis, A. Elvira, A. Sarbu, D. Ion-Ebrasu, A. R. Miron, C. Modrogan, and A. I. Ciobotaru, "Removal of zinc ions from model wastewater system using bicopolymer membranes with fumed silica," *J. Water Process Eng.*, vol. 8, pp. 1–10, **2015**.
- [9] F. Brey, S. Guggenbichler, and J. Wollmann, *World Health Statistics 2013*. **2013**.
- [10] R. Kumar and M. Thakur, "Determination of free and total zinc 5-diethylaminophenol in mixed surfactant medium," vol. 44, pp. 6–9.
- [11] J. a Salonia, R. G. Wuilloud, J. a Gásquez, R. a Olsina, and L. D. Martinez,

- “On-line complexation of zinc with 5-Br-PADAP and preconcentration using a knotted reactor for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination in river water samples.,” *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 367, no. 7, pp. 653–7, **2000**.
- [12] G. Qye, J. Sjöblom, M. Stöcker, “Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range,” *Advances In Colloid And Interface Science*, 89-90, 439-466, **2001**.
- [13] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, and M. S. Wong, “Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 56–77, **1999**.
- [14] Yoldaş, B.E. “Modification of polymer-gel structures,” *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 145–154, **1984**.
- [15] Brinker, C.; Scherer, G. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press, Inc.: New York, NY, USA, **1990**.
- [16] Brinker, C.J. Sol-gel processing of silica. In *The Colloid Chemistry of Silica*; American Chemical Society: Washington, DC, USA, Chapter 18, pp. 361–402, **1994**.
- [17] Wen, J.; Wilkes, G.L. “Organic/Inorganic hybrid network materials by the sol- gel approach,” *Chem.Mater*, 8, 1667–1681, **1996**.
- [18] Zeid A. AL Othman. “A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials,” *Materials*, **2012**.
- [19] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, “The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 63, no. 4, pp. 988–992, **1990**.
- [20] S. A. El-Safty, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, and F. Mizukami, “Heterogeneous catalytic activity of NiO-silica composites designated with cubic Pm3n cage nanostructures,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 82, no. 3–4, pp. 169–179, **2008**.

- [21] Y. Wan and D. Zhao, "On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2821–2860, **2007**.
- [22] P. Selvam, S. K. Bhatia, and C. G. Sonwane, "Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 15, pp. 3237–3261, **2001**.
- [23] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, "Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 20, pp. 3216–3251, **2006**.
- [24] Zhao, D.; Huo, Q.; Jianglin, F.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024, **1998**.
- [25] Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G. *Nature*. 378,366, **1995**.
- [26] Campbell, T.; Corker, J. M.; Dent, A. J.; El-Safty, S. A.; Evans, J.; Fiddy, S. G.; Newton, M. A.; Ship, C. P.; Turin, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 132, 667, **2001**.
- [27] Coleman, N. R. B.; Attard, G. S. *Microporous Mesoporous Mater.* 44, 73, **2001**.
- [28] Attard, G. S.; Edgar, M.; Göltner, C. G. *Acta Mater.* 46, 751, **1998**.
- [29] W. Peysson and E. Vulliet, "Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1290, pp. 46–61, **2013**.
- [30] E. R. Essien, O. A. Olaniyi, L. A. Adams, and R. O. Shaibu, "Sol-Gel-Derived Porous Silica: Economic Synthesis and Characterization," *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 11, no. October, pp. 976–981, **2012**.
- [31] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [32] B. H. Fumes, M. R. Silva, F. N. Andrade, C. E. D. Nazario, and F. M. Lanças, "Recent advances and future trends in new materials for sample

- preparation,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 71, pp. 9–25, **2015**.
- [33] Ş. Toygun, G. K. Ğ. Lu, and Y. Kalpakli, “Sigma 31, 456-476, 2013,” no. 212, pp. 456–476, **2013**.
- [34] Y. S. Lin and S. G. Deng, *Sol-gel preparation of nanostructured adsorbents*, vol. 120 A. Elsevier Masson SAS, **1999**.
- [35] A. M. Ali, A. A. Ismail, R. Najmy, and A. Al-Hajry, “Annealing effects on zinc oxide-silica films prepared by sol-gel technique for chemical sensing applications,” *Thin Solid Films*, vol. 558, pp. 378–384, **2014**.
- [36] A. Lobnik, M. Turel, and Š. Urek, “Optical chemical sensors: Design and applications,” *Adv. Chem. Sensors*, pp. 1–28, **2012**.
- [37] A. Duerkop, M. Turel, A. Lobnik, and O. S. Wolfbeis, “Microtiter plate assay for phosphate using a europium-tetracycline complex as a sensitive luminescent probe,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 555, no. 2, pp. 292–298, **2006**.
- [38] A. Lobnik and M. Ajlakovi, “Sol-gel based optical sensor for continuous determination of dissolved hydrogen peroxide,” in *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 74, no. 1–3, pp. 194–199, **2001**.
- [39] N. K. Sing, J. Sharma, and N. Kaur, “Citation analysis of Journal of Documentatino,” *Webology*, vol. 8. **2011**.
- [40] I. Murković, M. D. Steinberg, and B. Murković, “Sensors in neonatal monitoring: current practice and future trends.,” *Technol. Health Care*, vol. 11, no. 6, pp. 399–412, **2003**.
- [41] T. Liu, G. Li, N. Zhang, and Y. Chen, “An inorganic-organic hybrid optical sensor for heavy metal ion detection based on immobilizing 4-(2-pyridylazo)-resorcinol on functionalized HMS,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 201–202, pp. 155–161, **2012**.
- [42] A. A. Ismail, “A selective optical sensor for antimony based on hexagonal mesoporous structures,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 317, no. 1, pp. 288–297, **2008**.
- [43] R. Awual , M. Hasan “Novel conjugate adsorbent for visual detection and removal of toxic lead(II) ions from water,” *Microporous and Mesoporous*

- Materials*, 196, 261–269, **2014**.
- [44] A. Shahat, E.A. Ali, M.F. El Shahat “Colorimetric determination of some toxic metal ions in post-mortem biological samples, ” *Sensors and Actuators B* 221, 1027–1034, **2015**.
- [45] K. M. Downard, “J. J. Thomson Goes to America,” *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 20, no. 11, pp. 1964–1973, **2009**.
- [46] R. Sánchez, J. L. Todolí, C.-P. Lienemann, and J.-M. Mermet, “Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 88, pp. 104–126, **2013**.
- [47] A. E. Kaifer, “Fundamentals of Analytical Chemistry. Sixth edition (Skoog, Douglas A.; West, Donald M.; Hollar, James F.),” *J. Chem. Educ.*, vol. 69, no. 11, p. A305, **1992**.
- [48] T. Basics and O. Color, “HunterLab Presents The Basics Of Color Perception and Measurement,” *Hunt. Lab*, **2001**.
- [49] 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**.
- [50] A. Berger-Schunn, “Practical Color Measurement: A Primer for the Beginner, A reminder for the Expert ”, **1998**.
- [51] G.Kortum, “Reflectance Spectroscopy Principles, Methods, Applications”, **1969**.
- [52] R. M. Boynton, “Human Color Vision”, *Optical Soc. of America*, **1992**.
- [53] N. I. Ershova and V. M. Ivanov, *Anal. Chim. Acta*, **1998**.
- [54] M. N. ABBAS, “Diffuse Reflectance Spectroscopic Determination of Phosphate with Applications of Chromaticity Coordinates and Color Temperature,” *Anal. Sci.*, vol. 19, no. 9, pp. 1303–1308, **2003**.
- [55] M. A. Zanjanchi, H. Noei, and M. Moghimi, “Rapid determination of aluminum by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy with application of suitable adsorbents,” *Talanta*, vol. 70, no. 5, pp. 933–939, **2006**.
- [56] K. Ş. Yapisal, P. İ. İ. Le, and M. Akgün, “Kumaş yapısall parametreleri ile

- reflektans değerleri arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesi,” pp. 93–106, **2012**.
- [57] R. W. G. Hunt, “Measuring Color,” 2nd ed., Ellis Horwood, Chichester, **1991**.
- [58] F. Bunting, “The Color Shop, Color Primer, An Introduction to the History of Color, Color Theory and Color Measurement, ” *Light Source Computer Images inc. USA*, **1998**.
- [59] X. Wang, Y. Si, X. Mao, Y. Li, J. Yu, H. Wang, and B. Ding, “Colorimetric sensor strips for formaldehyde assay utilizing fluoral-p decorated polyacrylonitrile nanofibrous membranes.,” *Analyst*, vol. 138, pp. 5129–36, **2013**.
- [60] J. Kasson and W. Plouffe, *ACM Trans. Graphics*, 11, 373, **1992**.
- [61] C. Tomasi and R. Manduchi, *IEEE*, 839, **1998**.
- [62] M. Bicehierini, A. Davalli, R. Sacchetti, S. Paganelli, “Colorimetric analysis of silicone cosmetic prostheses for upper-limb amputees.,” *Journal of Rehabilitation Research & Development* vol. 42, pp. 655-673, **2005**.
- [63] A. Matsumoto, T. Fukumoto, H. Adachi, H. Watarai, “Electrospray ionization mass spectrometry of metal complexes. Gas phase formation of a binuclear copper(II)±5-Br-PADAP complex,” *Analytica Chimica Acta* 390, (193-199), **1999**.
- [64] Xiang Ping, Shen Min, Zhuo Xian-yi “Matrix Effects in Liquid Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis,” *Journal of Instrumental Analysis*, 2009.
- [65] i. Kara, D.Yilmazer, S. Tunali Akar, “Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions”, *Applied Clay Science* 139, 54–63, **2017**.
- [66] E. Katsou, S. Malamis, K. Haralambous “Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes,”

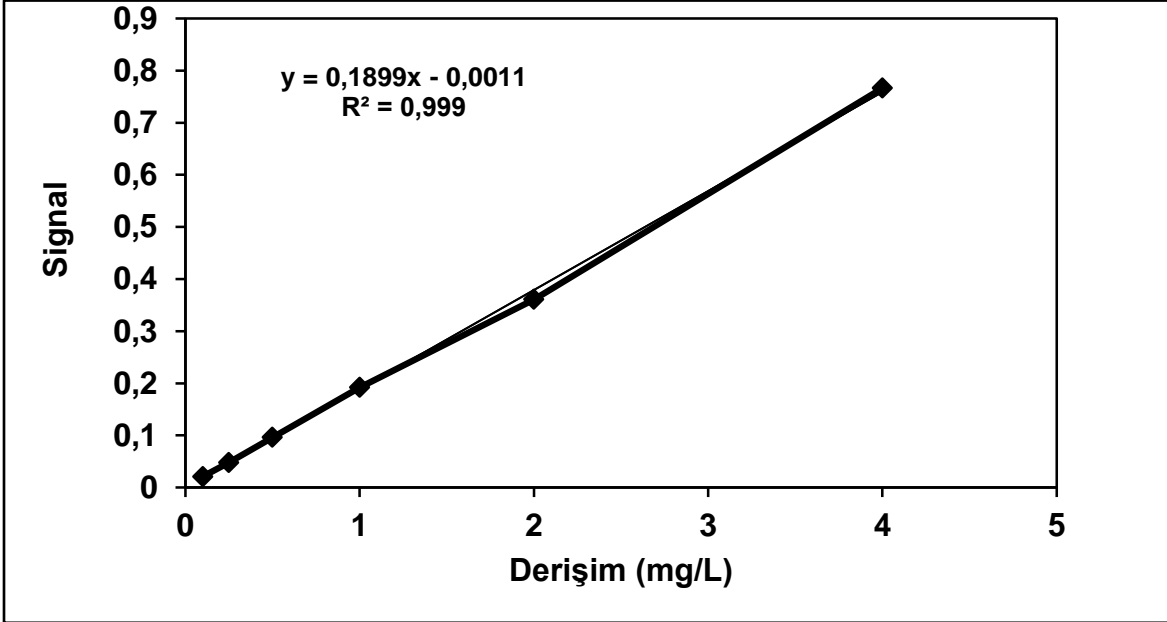
- Journal of Hazardous Materials* Vol 182, Issues 1-3, Pages 27-38, **2010**.
- [67] D . Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derivated from bagasse—an agricultural waste, *Water Res.* 36, 2304–2318, **2002**.
- [68] S. Guo, P. Jiao, Z. Dan, N. Duan, G.Chen, J. Zhang, “Preparation of L-arginine modified magnetic adsorbent by one-step method for removal of Zn(II) and Cd(II) from aqueous solution”, *Chemical Engineering Journal* 317,999–1011, **2017**.
- [69] P. Liang, T.Q. Shi, J. Li, Nanometer-size titanium dioxide separation/ pre concentration and FAAS determination of trace Zn and Cd in water sample, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84, 315–321, **2004**.
- [70] A. Ucer, A. Uyanik, S.F. Aygun, Adsorption of Cu(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(II) ions by tannic acid immobilized activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 47, 113–118, **2006**.
- [71] A.K. Meena, G.K. Mishra, P.K. Rai, C. Rajagopal, P.N. Nager Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbents *J. Hazard. Mater.*, 122 (1–2), pp 161–170, **2005**.
- [72] A.K. Bhattacharya , S.N. Mandal , S.K. Dasa, Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, 123 43–51, **2006**.
- [73] M.I. Albero, J.A. Ortuno, M.S. Garcia, C. Sanchez-Pedreno, R. Exposito, J. Pharm.Biomed. Anal. 29, 779–786., **2002**.
- [74] A.A. Andrew, R. Narayanaswamy, *Sens. Actuators B* 51 (1998) 368–376.
- [75] M. Shamsipur, T. poursaberi, M. Hassanisadi, M. Rezapour, F. Nourmohamma-dian, K. Alizadeh, *Sens. Actuators B* 161 1080–1087, **2012**.
- [76] Q.J. Ma, X.B. Zhang, X.H. Zhao, Y.J. Gong, J. Tang, *Spectrochim. Acta A*

73 687–693., **2009**.

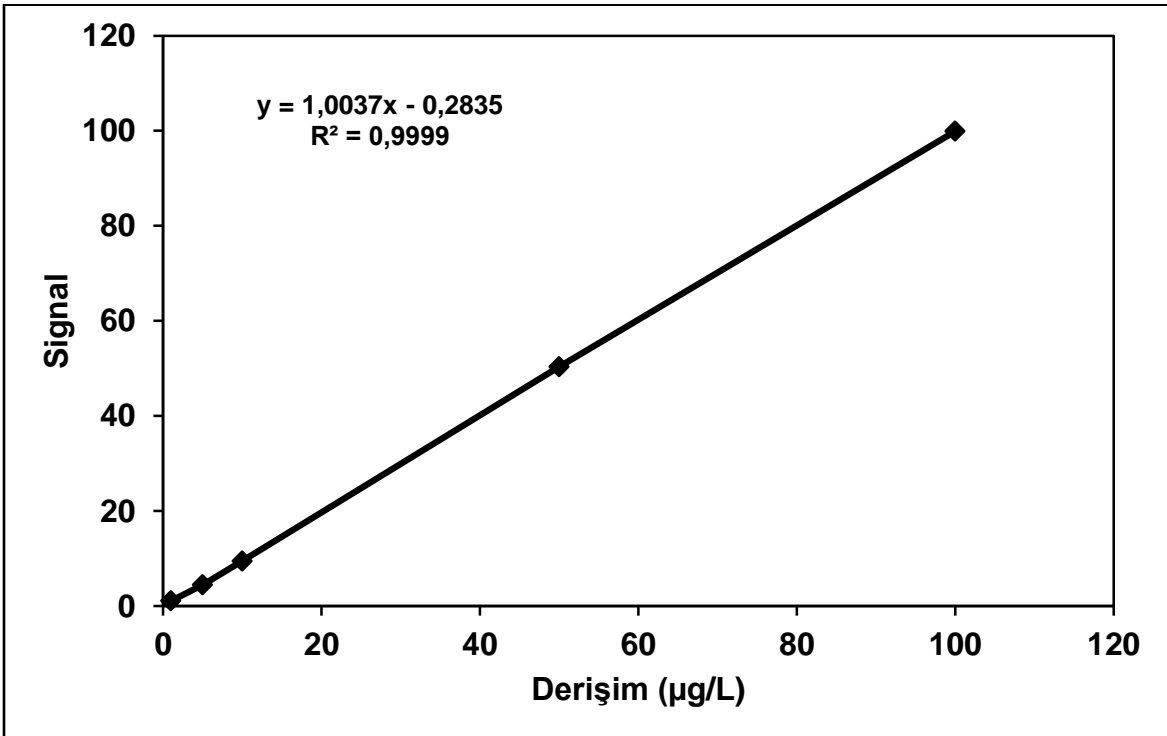
- [77] Z. Wu, Q. Chen, G. Yang, C. Xiao, J. Liu, S. Yang, J.S. Ma, *Sens. Actuators B* 99 511–515, **2004**.
- [78] S. Rastegarzadeh, V. Rezaei, *Sens. Actuators B* 129 327–331, **2008**.
- [79] A. Samadi-Maybodi, V. Rezaei, “A new sol–gel optical sensor with nonporous structure for determination of trace zinc.,” *Sensors and Actuators B* 199 418–423, **2014**.

EKLER

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



Ek-2 Zn(II) iyonlarının tayininde kullanılan ICP-MS e ait kalibrasyon grafiği



Ek-3 Sertifikalı 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-4 Sertifikalı su örneği TMDA 70 içme suyu içeriği

Element	Sertifika Değeri (ng/mL)	Element	Sertifika Değeri (ng/mL)
Al	415	Li	21.6
Sb	21.7	Mg	302
As	40.7	Mo	259
Ba	309	Ni	327
Be	15.1	Se	25.8
Bi	13.5	Ag	10.9
Cd	145	Sr	441
Cr	389	Tl	20
Co	285	Sn	19.5
Cu	398	U	55.9
Fe	368	V	312
Pb	444	Zn	477

Ek-5 NCS ZC73008 pirinç örneğinin içeriği

Element	Sertifika Değeri (10⁻⁶) (mg/kg)	Element	Sertifika Değeri (10⁻⁶) (mg/kg)
As	0.102±0.008	Li	0.044±0.007
B	0.92±0.14	Mn	17±1
Br	0.56±0.13	Mo	0.53±0.05
Ba	0.40±0.09	Ni	0.27±0.02
Be	0.018±0.4	Se	0.061±0.015
Bi	0.002	Rb	3.9±0.3
Cd	0.0085±5	Sr	0.30±0.05
Cr	0.09	Tl	0.0007
Co	0.010	Sb	0.004
Cu	4.9±0.3	Ti	2
Fe	7.6±1.9	V	0.03
Pb	0.08±0.03	Zn	23±2

Ek-6 IRMM-804 pirinç unu örneğinin içeriği

Element	Sertifika Değeri (mg/kg)	Element	Sertifika Değeri (mg/kg)
As	0.049±0.004	Mn	34.2±2.3
Cd	1.61±0.07	Pb	0.42±0.07
Cu	2.74±0.24	Zn	23.1±1.9

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Selda DEMİR

Doğum Yeri : Salihli / MANİSA

Doğum Tarihi : 17.11.1992

Medeni Hali : Bekar

E-posta : selda.demir@hacettepe.edu.tr

Adresi : Çağatay sitesi 12/B Pelitköy mah. Kuva-i Milliye cad.
Burhaniye/BALIKESİR

Eğitim Bilgileri

Lise : Türkbirliği Lisesi (2006-2007) / Burhaniye Lisesi (2007-2010)

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü (2010-2014)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalı (2015-)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce- Intermediate

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

-

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: 08/05/2017

Tez Başlığı / Konusu: 2-(5-Bromo-2-Piridilazo)-5-(Dietilamino) Fenol Katkılanmış Silika Partiküllerin Hazırlanması Ve Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonu Ve Kolorimetrik Tayini İçin Kullanımı

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 66 sayfalık kısmına ilişkin, 08/05/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

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

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik 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.

S. Demir
08.05.2017

Adı Soyadı: Selda Demir

Öğrenci No: N14326735

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Y.L

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Nuray Ögün Şatıroğlu