T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N,N'-BİS(2-HİDROKSİ-5-BROMO-BENZİL)-1,2-DİİMİNOPROPAN BAĞLI SİLİKA JEL İLE Cu(II) İYONLARININ HAT ÜSTÜNDE ZENGİNLEŞTİRİLEREK FAAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cahit BÜYÜKBUDAK

Enstitü Anabilim Dalı : **KİMYA**

Enstitü Bilim Dalı : **ANALİTİK KİMYA**

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU**

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N,N′-BİS(2-HİDROKSİ-5-BROMO-BENZİL)-1,2-DİİMİNOPROPAN BAĞLI SİLİKA JEL İLE Cu(II) İYONLARININ HAT ÜSTÜNDE ZENGİNLEŞTİRİLEREK FAAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cahit BÜYÜKBUDAK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

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

Prof. Dr.	Prof. Dr.	Doç. Dr.
Mustafa GÜLFEN	Mustafa İMAMOĞLU	Fatih SÖNMEZ
Jüri Başkanı	Üye	Üye

BEYAN

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

Cahit BÜYÜKBUDAK

14.05.2019

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve çalışmalarım sırasında değerli bilgileriyle beni yönlendiren, her konuda bana destek olan, emeğini esirgemeyen, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na, sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünün tüm öğretim üyelerine ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2018-3-17-75 nolu proje ile destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüğüne de ayrıca teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yanımda olan, bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ iv
ŞEKİLLER LİSTESİ vi
TABLOLAR LİSTESİ vii
ÖZET viii
SUMMARY ix

BÖLÜM 1.
GİRİŞ 1

BÖLÜM 2.
LİTERATÜR ÖZETİ 3

BÖLÜM 3.
MATERYAL VE METOT 11
3.1. Kullanılan Cihazlar 11
3.2. Kullanılan Kimyasallar 11
3.3. Modifiye Silika Jelin Sentezi 12
3.3.1. Silika jelin aktifleştirilmesi 12
3.3.2. 3-aminopropil grubu bağlı silika jelin sentezi 12
3.3.3. N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropanın sentezi 13
3.3.4. N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silikanın sentezi 13

3.4. Hat Üstü Akışa Enjeksiyon Sisteminin Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi 14
3.5. Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri 15
3.6. Sertifikalı Referans Madde Örneklerinde Cu(II) Derişimlerinin Tayini 16
3.7. Sebze Örneklerinde Cu(II) Derişimlerinin Tayini 16
3.8. N,N'-Bis(2-Hidroksi-5-Bromo-Benzil)-1,2-Diiminopropan Bağlı Silika Jelin Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi 17

BÖLÜM 4.
SONUÇLAR 18
4.1. N,N'-Bis(2-Hidroksi-5-Bromo-Benzil)-1,2-Diiminopropan Bağlı Silika Jelin Karakterizasyonu 18
4.2. N,N'-Bis(2-Hidroksi-5-Bromo-Benzil)-1,2-Diiminopropan Bağlı Silika Jel ile Cu(II) İyonunun Akışa Enjeksiyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi 20
4.2.1. Numune pH'sının etkisi 20
4.2.2. Numune akış hızının etkisi 21
4.2.3. Numune hacminin etkisi 22
4.2.4. Elüentin türü etkisi 23
4.2.5. Elüent hacminin etkisi 25
4.2.6. Elüent akış hızının etkisi 26
4.2.7. Yöntemin analitik özellikleri 26
4.2.8. Matriks iyonlarının etkisi 28
4.2.9. Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi 29
4.2.10. Validasyon 29
4.2.11. Sebze örneklerinde Cu(II) derişimlerinin tayini 29

BÖLÜM 5.
TARTIŞMA VE ÖNERİLER 31

KAYNAKÇA 34
ÖZGEÇMİŞ 37

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	:	Atomik absorpsiyon spektrometresi
A-SG	:	Aktifleştirilmiş silika jel
AP-SG	:	3-aminopropil grubu bağlı silika jel
^{o}C	:	Santigrat derece
cm	:	Santimetre
d	:	Öz kütle
dk	:	Dakika
FAAS	:	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
FTIR	:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	:	Gram
HBDAP-SG	:	N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jel
HCl	:	Hidroklorik asit
H_2O_2	:	Hidrojen peroksit
ICP-OES	:	İndüktif eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometresi
kg	:	Kilogram
L	:	Litre
LOD	:	Gözlenebilme sınırı
LOQ	:	Tayin sınırı
L	:	Litre
m	:	Kalibrasyon doğrusunun eğimi
M	:	Molarite
mg	:	Miligram
µg	:	Mikrogram
µL	:	Mikrolitre

mL	:	Mililitre
mm	:	Milimetre
mmol	:	Milimol
NaOH	:	Sodyum hidroksit
ppb	:	Milyarda bir kısım
ppm	:	Milyonda bir kısım
ss	:	Standart sapma
ZF	:	Zenginleştirme faktörü

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. 3-aminopropil grubu bağlı silika jelin sentez reaksiyonu 13
Şekil 3.2. N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropanın sentez reaksiyonu 13
Şekil 3.3. N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silikanın sentez reaksiyonu 14
Şekil 4.1. Aktifleştirilmiş saf silika jelin FT-IR spektrumu 19
Şekil 4.2. AP-SG'nin FT-IR spektrumu 19
Şekil 4.3. HBDAP-SG'nin FT-IR spektrumu 20
Şekil 4.4. Cu(II) iyonlarının absorbansının pH ile değişimi 21
Şekil 4.5. Cu(II) iyonlarının absorbansının numune akış hızı ile değişimi 22
Şekil 4.6. Cu(II) iyonlarının absorbansının numune hacmiyle değişimi 23
Şekil 4.7. Cu(II) iyonlarının absorbansına HCl derişiminin etkisi 24
Şekil 4.8. Cu(II) iyonlarının absorbansına HNO_3 derişiminin etkisi 24
Şekil 4.9. Cu(II) iyonlarının absorbansına elüent hacmi ile değişimi 25
Şekil 4.10. Cu(II) iyonlarının absorbansının elüent akış hızıyla değişimi 26

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. HBDAP-SG'nin elementel analiz sonuçları 18
Tablo 4.2. Cu(II) iyonlarının absorbansına pH'nın etkisi 21
Tablo 4.3. Cu(II) iyonlarının absorbansına numune akış hızının etkisi 21
Tablo 4.4. Cu(II) iyonlarının absorbansına numune hacminin etkisi 22
Tablo 4.5. Cu(II) absorbansına elüent türünün etkisi 24
Tablo 4.6. Cu(II) iyonlarının absorbansına elüent hacminin etkisi 25
Tablo 4.7. Cu(II) iyonlarının absorbansına elüent akış hızının etkisi 26
Tablo 4.8. Cu(II) iyonlarının hat üstü akışa enjeksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesi için en uygun şartlar 27
Tablo 4.9. Geliştirilen yöntemin analitiksel özellikleri 28
Tablo 4.10. HBDAP-SG ile Cu(II) iyonlarının zenginleştirilmesine yabancı iyonların etkisi 28
Tablo 4.11. Standart referans malzemelerde Cu(II) derişimlerinin geliştirilen yöntemle tayini 29
Tablo 4.12. Geliştirilen yöntemle sebze örneklerinde Cu(II) derişimlerinin tayini 30
Tablo 5.1. Cu(II)'nin hat üstü zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemin diğer yöntemlerle karşılaştırılması 32
Tablo 5.2. HBDAP-SG ile literatürde rapor edilmiş adsorbanların Cu(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması 33

ÖZET

Anahtar kelimeler: Hat üstü akışa enjeksiyon zenginleştirme, N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jel, Cu(II), zenginleştirme, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.

Bu çalışmada N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jel (HBDAP-SG) sentezlendi ve karakterize edildi. Hazırlanan adsorban kullanılarak hat üstü akışa enjeksiyon yöntemiyle zenginleştirilen Cu(II) iyonlarının derişimi atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Hat üstü akışa enjeksiyon tekniğini optimize etmek için numune pH'sı, akış hızı ve hacmi ile elüent akış hızı, türü ve hacminin etkileri incelendi. Optimum koşullar olarak numune pH'sı 8,5, elüent 0,5 HNO_3, numune ve elüent akış hızları 7,5 mL/dk bulundu. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü 19,4, gözlenebilme ve tayin sınırları ise sırasıyla 1,2 ve 4,0 µg/L olarak hesaplandı. HBDAP-SG'nin adsorpsiyon kapasitesi 53,3±2,1 mg/g olarak bulundu. Geliştirilen hat üstü akışa enjeksiyon yönteminin doğruluğu sertifikalı standart referans malzemeler olan Virginia tütün yaprağı (CTA-VTL-2) ve su referans örneği (NWTM-15.2) analiz edilerek değerlendirildi. Geliştirilen yöntem ile çeşitli sebze numunelerinde Cu(II) seviyeleri başarıyla tayin edildi.

DETERMINATION OF Cu(II) IONS by FAAS USING ON-LINE FLOW INJECTION PRECONCENTRATION ON N,N'-BIS(2-HYDROXY-5-BROMO-BENZYL)-1,2-DIIMINOPROPANE BONDED SILICA GEL

SUMMARY

Keywords: On-line flow injection preconcentration, N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)-1,2-diiminopropane bonded silica gel, Cu(II), preconcentration, flame atomic absorption spectrometer.

In this study, N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)-1,2-diiminopropane bonded silica gel modified silica gel (HBDAP-SG) was synthesized and characterized. The concentration of Cu(II) ions, which were preconcentrated by the on-line flow injection method using the prepared adsorbent, was determined by atomic absorption spectrometry. In order to optimize the on-line flow injection method, the effects of the sample pH, flow rate and volume, and eluent flow rate, type and volume were investigated. Optimum values were found for sample pH to be 8.5, eluent type to be 0.5 HNO_3, sample and eluent flow rates to be 7.5 ml/min. The enrichment factor of the method was calculated as 19.4, the limits of detection and quantitation were calculated as 1.2 and 4.0 mg/L, respectively. The adsorption capacity of HBDAP-SG was found to be 53.3 ± 2.1 mg/g. The accuracy of the on-line flow injection method was evaluated by analyzing the certified standard reference materials of Virginia tobacco leaves (CTA-VTL-2) and water reference sample (NWTM-15,2). Using the developed method, Cu(II) levels were successfully determined in various vegetable samples.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde hızla artan sanayileşme sonucunda gıda örneklerinde meydana gelen ağır metal kirliliğinin çevre ve buna bağlı olarak insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olmaktadır. Buna rağmen, insanların sağlıklı bir yaşam sürdürebilmesi için de belirli konsantrasyonlarda bazı ağır metallere ihtiyaçları vardır (Cagirdi ve ark., 2014). Bu gerekli metallerin en başında biyoelement olarak adlandırılan bakır gelmektedir. Çünkü bakır elementi insan vücudunda gerçekleşen enzimatik reaksiyonlarda en az 30 enzimin kofaktörü olarak kullanılmaktadır (Zeeb ve ark., 2011). Ayrıca bakır elementi hayvanların ve bitkilerin lipit ve karbonhidrat metabolizmalarında da önemli bir rol oynamaktadır. Canlıların fizyolojik işleyişinin devamlılığı için günlük 1-2 mg bakıra ihtiyaç duyulmaktadır (Cagirdi ve ark., 2014; Xiang ve ark., 2010). Buna karşın yüksek dozda bakıra maruz kalındığında, bakır iyonları toksik etki göstererek insanlarda çeşitli rahatsızlıklara neden olmaktadır. Bu rahatsızlıkların başında yüksek tansiyon, sinir sistemi bozuklukları, böbrek ve karaciğerde hasar, ishal ve kusma gelmektedir (Pereira ve ark., 2010). Bu nedenle su ve gıda örneklerinde bakır konsantrasyonunun tayini, çevre ve insan sağlığı açısından oldukça önemlidir.

Ağır metal iyonlarının tayininde yaygın olarak atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi enstrümantal yöntemler kullanılmaktadır (Cagirdi ve ark., 2014; Vellaichamy ve ark., 2011). Ancak çevresel numunelerde metal iyonlarının derişimlerinin doğrudan tayin edilmesine engel olan iki temel zorlukla karşılaşılmaktadır. Bu zorluklardan birincisi analizi yapılacak olan metal iyonlarının numune içerisindeki konsantrasyonunun kullanılan cihazın tayin sınırlarından daha düşük derişimde bulunmasıdır. İkinci zorluk ise ortam bileşenlerinin sebep olduğu girişim sonucu düşük duyarlılık elde edilmesidir

(Karadaş ve Kara, 2013a). Bu sorunların giderilmesi için çeşitli ayırma ve zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlar sıvı-sıvı ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonu gibi yöntemlerdir (Escudero ve ark., 2010).

En çok tercih edilen zenginleştirme yöntemlerinin başında katı faz ekstraksiyonu gelmektedir. Kolay ve basit olması, yüksek zenginleştirme faktörü sağlaması, düşük hacimde organik çözücülere gereksinim duyulması ve katı faz sorbentinin tekrar tekrar kullanılabilir olması, bu yöntemin daha çok tercih edilmesini sağlamaktadır (Ghaedi ve ark., 2010). Ayrıca katı faz ekstraksiyonu tekniğinin hat üstü akışa enjeksiyon sistemleri ile uyumlu olarak çalışabilmesi diğer yöntemlerden üstün olmasını sağlayan en önemli avantajlardan birisidir (Karadaş ve ark., 2013).

Geleneksel kesikli kolon katı faz ekstraksiyon yöntemleri, hat üstü sistemlere göre daha sıkıcı ve zaman alıcıdır. Ayrıca büyük hacimlerde numune ve çözücü gerektirdiği gibi kontaminasyona da açık bir yöntemdir. Hat üstü kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi ise belirli bir otomasyona sahip olan kapalı bir devreden oluşur. AAS'ye doğrudan bağlı bu sistemde, mikro kolondan geçirilen numune ile sürekli ve seri ölçümler alınarak kesikli sistemlere oranla daha yüksek doğruluk elde edilmektedir (Praveen ve ark., 2007).

Bu çalışmada N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan (HBDAP) bağlı silika jel sentezlendi ve Cu(II) iyonlarının hat üstü akışa enjeksiyon sistemi ile zenginleştirilmesi yapılarak atomik absorpsiyon spektrometresi ile derişimi tayin edildi. Modifiye edilen silika jelin karakterizasyonu elementel analiz ve FTIR teknikleri ile incelendi. Hat üstü akışa enjeksiyon sistemini optimize etmek için numune pH'sı ve akış hızı ile elüent akış hızı, türü ve hacminin etkilerinin yanında yabancı iyonların etkisi de incelendi. Geliştirilen hat üstü akışa enjeksiyon yöntemi çeşitli gıda numunelerine uygulandı. Ayrıca yöntemin doğruluğunu incelemek amacıyla Virginia tütün yaprağı (CTA-VTL-2) ve su referans örneği (NWTM-15.2) sertifikalı referans maddelerinde Cu(II) derişimleri tayin edildi.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Colak ve Turtem tarafından (2019) yapılan çalışmada Cu(II) iyonlarının epiklorohidrin çapraz bağlı silika jel-kitosan kompozit boncukları ve epiklorohidrin çapraz bağlı çok duvarlı karbon nanotüp-kitosan kompozit boncukları üzerindeki akış enjeksiyon sistemiyle zenginleştirilmesi incelenmiştir. Cu(II) iyonlarını adsorbanlardan elüe etmek için 0,1 M etilendiamin tetraasetik asit ve 0,1 M nitrik asit çözeltileri kullanılmıştır. Numune ve eluent akış hızı, yükleme süresi, pH, eluent konsantrasyonu, matriks iyonları gibi bakır(II) iyonlarının ön zenginleştirilmesini etkileyen faktörler incelenmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, metotların gözlenebilme limitleri, epiklorohidrin çapraz bağlı silika jel-kitosan kompozit boncuklar için 23 zenginleştirme faktörü ile 2 ng/mL ve epiklorohidrin çapraz bağlı çok duvarlı karbon nanotüpler-kitosan kompozit boncuklar için 19,2 zenginleştirme faktörü ile 1,3 ng/mL olarak elde edilmiştir. Geliştirilen metotları doğrulamak için, içme suyu sertifikalı referans materyali analiz edilmiştir ve belirlenen değerler sertifikalı değerlerle iyi bir uyum içinde bulunmuştur. Geliştirilen yöntemler kullanılarak, Türkiye'de Gediz Nehri'ndeki bakır(II) iyonlarının derişimleri tatminkar sonuçlarla belirlenmiştir (Colak ve Turtem, 2019).

De Sousa ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan çalışmada, fenilfluoron ile fonksiyonel hale getirilmiş poliüretan köpük (PUF) , kadmiyum ve bakır tayini için on-line ön deriştirme sisteminde kullanılmıştır. Elde edilen zenginleştirme faktörleri, 1 dakikalık bir ön deriştirme süresi kullanılarak sırasıyla bakır ve kadmiyum için 14 ve 16 olarak bulunmuştur. Önerilen sistem ile Cu(II) ve Cd(II) için sırasıyla 0,8 ve 0,3 μg/L gözlenebilme limitleri (3σ) elde edilmiştir. 25 μg/L derişimde Cu(II) iyonlarının belirlenmesinde yüzde bağıl standart sapma % 7,6 olarak hesaplanmıştır. Önerilen prosedür uygulanarak su örneklerinde (nehirlerden ve yüzme havuzlarından) kadmiyum ve bakır derişimleri belirlenmiştir. Bu örneklerde,

yöntemin doğruluğunu değerlendirmek için geri kazanım testleri yapılarak %83 ile 109 geri kazanım değerleri elde edilmiştir (de Sousa ve ark., 2018).

Karimi ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada, bakır ve nikelin hat üstü katı faz ekstraksiyonu için derin ötektik solvent modifiye pamuğun sorbent olarak uygulanması incelenmiştir. Derin ötektik çözücü pamuğun ekstraksiyon özelliklerini geliştirmek için ekstraktan olarak kullanılmıştır. Derin ötektik solvent, kolin klorür-üre'den hazırlanmış ve pamuk elyafların yüzeyi üzerine immobilize edilmiştir. Elde edilen adsorban bir mikrokolonun içine doldurulmuş ve eser seviyedeki bakır ve nikelin hat üstünde ayrılması ve belirlenmesi için bir akış enjeksiyonlu alev atomik absorpsiyon spektrometrisi tasarlanmıştır. pH, numune hacmi, numune yükleme hızı, elüent tipi, hacmi, konsantrasyonu ve akış hızı gibi analitlerin geri kazanımını etkileyen çeşitli parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında geliştirilen yöntem, 0,25-50,0 µg/L konsantrasyon aralığında 0,991 korelasyon katsayısı ile doğrusallık göstermiştir. Cu için 0,05 µg/L olan gözlenebilme sınırı (3Sb / m) bulunmuştur. Bakır için zenginleştirme katsayısı 200 (50 mL numune, 250 µL elüent kullanılarak) olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu geri kazanım deneyleri ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile bağımsız analizler yoluyla değerlendirilmiştir. Geliştirilen yöntem, su ve biyolojik numunelerde Cu ve Ni tayini için başarıyla uygulanmıştır (Karimi ve ark., 2017).

Saxena ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada, yeni bir şelatlayıcı reçine ve alev atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak endüstriyel sularda bakırın eser (µg/L) seviyelerinde ön deriştirilmesi için bir hat üstü akış enjeksiyon prosedürü geliştirilmiştir. Çalışmada adsorban olarak ditizon bağlı Amberlite XAD-2 kullanılmıştır. pH, numune ve eluent akış hızları ve eluent konsantrasyonu, Cu(II) 'nin maksimum geri kazanımını sağlamak için optimize edilmiştir. Yabacı iyonların Cu(II) zenginleştirilmesine etkisi de incelenmiştir. 180 saniyelik bir ön deriştirme süresi için zenginleştirme faktörü ve gözlenebilme sınırı sırasıyla 76 ve 0,6 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntemin kesinliği 100 µg/L Cu(II) tayini için %1,0 olarak bulunmuştur. Reçine, kayda değer bir verimlilik kaybı olmadan 300'den fazla

adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü için kullanılabilir olduğu bulunmuştur. Ön deriştirme işleminin doğruluğu, NIST sertifikalı bakır nitrat ile takviyeli endüstriyel sulardan Cu(II)'nin % 96'dan fazla geri kazanımıyla doğrulanmıştır (Saxena ve ark., 2017).

Saxena ve Meena (2014) tarafından yapılan çalışmada, 8-hidroksikinolin bağlı Amberlite XAD-2 reçinesi kullanılarak su örneklerinde Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının hat üstü katı faz ekstraksiyonu ve alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini çalışılmıştır. Nitrik asit çözeltisinden oluşan elüent çözeltisi, ile adsorban malzeme üzerinde tutulan metaller hızlı bir şekilde sıyırılarak doğrudan FAAS'ın nebülizer sistemine gönderilmiştir. Reçinede bakır iyonlarının etkili bir şekilde tutulması için numune pH'sı pH 4,0'ün üzerine ayarlanmıştır. Bakır için doğrusallık 0-180 µg/L arasında bulunmuştur. Numune frekansı, 5 mL numune için 30/saat bulunmuştur. Elde edilen zenginleştirme faktörleri bakır için 80 ve gözlenebilme sınırları 180 s'lik bir ön deriştirme süresi kullanarak bakır için 0,16 µg/L olarak hesaplanmıştır. Elde edilen hassasiyet (% RSD), bakır için %1,2 (50 µg/L) olarak bulunmuştur. Geliştirilen FI-FAAS prosedürünün doğruluğunu test etmek için, Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST), Gaithersburg, MD, ABD tarafından sağlanan standart referans materyali (SRM 1643e, sudaki eser elementler) analiz edilmiştir (Saxena ve Meena, 2014).

Da Silva ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan çalışmada, yakıt olarak kullanılan alkol örneklerinde bakır(II), kadmiyum(II), kobalt(II) ve çinko(II) tayini için bir hat üstü ön deriştirme sistemi geliştirilmiştir. Analitler, niyobyum (V) oksit ile kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel (Nb_2O_5-SiO_2) dolgulu bir mini kolonda zenginleştirilmiştir. Metaller, bir nitrik asit çözeltisi ile mini kolondan desorbe edilmiş ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile belirlenmiştir. Bakır(II), kadmiyum(II), kobalt(II) ve çinko(II) için zenginleştirme faktörleri, (2 dakikalık bir ön deriştirme süresi kullanılarak) sırasıyla 21,3, 23,1, 16,6 ve 27,5 olarak bulunmuştur. Bakır(II), kadmiyum(II), kobalt(II) ve çinko(II) için gözlenebilme sınırları sırasıyla 1,4, 0,2, 1,4 ve 1,0 µg/L olarak bulunmuştur. Metodun hassasiyeti, 30 µg/L Cu(II), 15 µg/L Cd (II), 45 µg/L Co (II) ve 15 µg/L

Zn(II) içeren bir alkolik çözelti analiz edilerek değerlendirilmiş ve bağıl standart sapma (RSD) değerleri %5,0'den küçük bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu, yakıt alkol numunelerindeki analit geri kazanımının test edilmesiyle değerlendirilmiştir (Da Silva ve ark., 2004).

Memon ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan çalışmada, p-morfolino-metilkaliks[4]aren bağlı silika jel, bakır(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için kullanılmıştır. Adsorbanın bakır(II) iyonlarına seçici olduğu bulunmuştur. Adsorbanın bakır(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 1,5 mmol/g olduğu rapor edilmiştir. Adsorbanın 10 çevrime kadar adsorpsiyon kapasitesi kaybı olmadığını bulunmuştur. Geliştirilen yöntem ile, göl suyu örneklerinde bakırın tayini için tatminkâr sonuçlar elde edilmiştir (Memon ve ark., 2019).

Sivrikaya ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada, Cd(II), Cu(II) ve Ni(II)'nin kompleks matrikslerden hat üstü akış enjeksiyon yöntemiyle ön deriştirilmesi için yeni bir adsorban materyal olarak poliamin (pentaetilen hekzamin) bağlı silika jel (PA-SG) hazırlanmıştır. PA-SG, elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) 'nin hat üstünde zenginleştirilmesinde numune pH'sının, türünün ve eluent konsantrasyonunun, numunenin akış hızının etkileri araştırılarak optimize edilmiştir. Önerilen yöntemin doğrusal aralığı her element için 10-200 mg/L, Cd(II), Cu(II), ve Ni(II) için zenginleştirme katsayıları sırasıyla 39,9, 30,4, ve 43,6 olarak verilmiştir. Yine 5,0 mL numune yüklemesi yapılarak Cd(II), Cu(II), ve Ni(II) için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,19, 0,73, ve 0,91 µg/L olarak rapor edilmiştir. 20 µg/L Cd(II), 0,1 mg/L Cu(II) ve 0,1 mg/L Ni(II) içeren sulu çözeltilerin analiz sonucunda %4,0'den küçük bağıl standart sapmalar elde edilmiştir. Cd(II), Cu(Il) ve Ni(II) için PA-SG'nin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) sırasıyla 41,4, 33,1 ve 23,7 olarak bulunmuştur. Önerilen hat üstü ön deriştirme prosedürünün doğruluğu, referans materyaller olan CTA-VTL-2 Virginia tütün yaprağı ve NWTM-15,2 kodlu İz Elementleri içeren su numuneleri analiz edilerek değerlendirilmiştir. Doğal su ve gıda örneklerinde Cd(II),

Cu(II) ve Ni(II)'nin derişimleri önerilen prosedür ile başarıyla tayin edildiği rapor edilmiştir (Sivrikaya ve ark., 2014).

Sivrikaya ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan çalışmada, bakır(II), kobalt(II) ve kadminyum(II) iyonlarının akış enjeksiyonuyla ön deriştirilmesi için 2-[N,N'-bis(2,3-dihidroksibenzaldimin)]aminoetilamin ile fonksiyonelleştirilmiş silika jel yeni bir sorbent olarak kullanılmıştır. Analit çözeltisinin pH'ı, numune ve eluent akış hızı, eluent hacmi ve matriks iyonların varlığının analitlerin ön deriştirilmesine etkileri incelenmiştir. Kadmiyum(II), bakır(II) ve kobalt(II) için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,65, 0,52 ve 1,42 µg/L ve ön deriştirme faktörleri sırasıyla 12,3, 21,5 ve 7,31 olarak rapor edilmiştir. Kadmiyum(II), bakır(II) ve kobalt(II) iyonları için fonksiyonelleştirilmiş silika jelin adsorpsiyon kapasiteleri 41,1, 31,7 ve 26,5 mg/g olarak bulunmuştur. Geliştirilen ön deriştirme yöntemi, Virginia tütün yaprakları (CTA-VTL-2) ve iz elementleri içeren su (NWTM-15.2) sertifikalı referans malzemelerindeki kadmiyum(II), bakır(II) ve kobalt(II) seviyelerinin belirlenmesiyle doğrulanmıştır. Metot ayrıca su ve gıda numunelerini analiz etmek için de kullanılmış ve basitlik, tekrar üretilebilirlik, yüksek geri kazanım, hızlı ve otomatik analiz, uygun kullanım kolaylığı ve düşük tespit limitleri sunduğu ifade edilmiştir (Sivrikaya ve ark., 2016).

Sivrikaya ve Imamoglu (2018) tarafından yapılan çalışmada, Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilerek alevli AAS ile tayini için silika jel 2-[N,N'-bis(salisilaldimin)]aminoetilamin ligandı ile modifiye edilerek kullanılmıştır. Adsorban, hidrojen ve azot element analizi, termogravimetrik analiz ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi tekniği ile karakterize edilmiştir. Hat üstü SPE yönteminde pH ve numune çözeltisinin akış hızı ve eluentin tipi, hacmi ve akış hızı gibi etkili faktörler araştırılmıştır. Bu metodu doğrulamak için Virginia tütün yaprakları (CTA-VTL-2) ve iz elementleri (NWTM-15.2) içeren su sertifikalı referans malzemelerinde Cd(II), Cu(II) ve Co(II) seviyeleri ölçülmüştür. Ayrıca çevresel sudaki metal seviyeleri bu yöntemle belirlenmiştir. Sorbentin adsorpsiyon kapasitelerinin Cd(II), Cu(II) ve Co(II) için sırasıyla 41,2, 31,6 ve 25,6 mg/g olduğu bulunmuştur. Bu yöntem, pirinç ve pekmezde Cd(II), Cu(II) ve Co(II)

konsantrasyonlarının belirlenmesinde de başarıyla kullanılmıştır (Sivrikaya ve Imamoglu 2018).

Karadaş ve Kara (2013a) tarafından yapılan çalışmada, 8-hidroksi-2-kinolin tutturulmuş Amberlite XAD-4 reçinesi kullanılarak yeni bir şelatlayıcı reçine geliştirilmiştir. Kızılötesi spektroskopi ile karakterize edilen reçine, kadmiyum, kobalt, bakır, kurşun, mangan ve nikel (Cd, Co Cu, Pb, Mn ve Ni) elementlerinin hat üstünde zenginleştirilerek tayini için kullanılmıştır. Modifiye edilmiş reçinede tutulan metal iyonları, 1.0 mol/L $HN0_3$ çözeltisi kullanılarak elüe edilmiş ve bir akış enjeksiyon sistemi kullanan bir FAAS aletinin nebülizör sistemine doğrudan aspire edilmiştir. Metal adsorpsiyonu için optimum hidrodinamik ve kimyasal koşullar incelenmiştir. Gözlenebilme sınırları (3σ, µg/L olarak) Cd için 0,14, Cu için 0,35, Mn için 0,26, Co için 0,70, Ni için 0,72 ve Pb için 2,92 olarak tespit edilmiştir. 10 mL'lik bir örnek yükleme kullanarak Cu(II), Mn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) için zenginleştirme faktörleri sırasıyla 22,3, 24,7, 23,2, 24,1, 20,2 ve 27,6 olarak bulunmuştur. Önerilen yöntem su numunelerinde ve tahıl sertifikalı referans malzemeler gibi gıda numunelerinde analitlerin belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır (Karadaş ve Kara, 2013a).

Karadaş ve Kara (2013b) tarafından yapılan çalışmada, sulardaki iz elementlerin belirlenmesi için 6-(2-tienil)-2-piridin bağlı Amberlite XAD-4 reçinesi kullanılarak bir hat üstü akış enjeksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Metaller doğrudan 1,0 M HNO_3 ile alevli atomik absorpsiyon spektrometresine elüe edilmiştir. Reçinenin Cd(II), Ni(II), Pb(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları için tutma kapasiteleri sırasıyla 74,6, 113,7, 48,3, 131,6 ve 88,6 µmol/g olarak bulunmuştur. Reçinenin çok kararlı olduğu ve büyük performans kaybı olmadan 250'den fazla tutma ve elüsyon döngüsü için kullanılabildiği bulunmuştur. 10 ml numune yüklemesi ile gözlenebilme sınırları (µg/L olarak) Cd için 0,14, Cu için 0,39, Ni için 0,82, Co için 0,88 ve Pb için 2,54 olduğu tespit edilmiştir. Önerilen yöntemin doğruluğu, farklı sertifikalı referans malzemeleri [nehir ağzı suyu (SLEW-3), nehir suyu (SRLS-5), 19 element içeren sulu standart (QCS-19), buğday unu (NBS 1567a) ve pirinç unu (NIES 10c)] analiz edilerek başarıyla doğrulanmıştır. Önerilen yöntem ayrıca doğal su örneklerinde

Cd(II), Ni(II), Pb(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının derişimlerinin belirlenmesi için uygulanmıştır. Aşılı su numuneleri için geri kazanım değerleri %91,9 ile% 107,4 arasında bulunmuştur (Karadaş ve Kara, 2013b).

Karadaş arkadaşları (2013) tarafından yapılan çalışmada, 2,6-piridindikarboksaldehit ile fonksiyonel hale getirilen Amberlite XAD-4 reçinesi kullanılarak kadmiyum, kobalt, bakır, kurşun ve manganın zenginleştirilmesi için hat üstü akış enjeksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Modifiye edilmiş reçinede tutulan metal iyonları, 1,0 mol/L $HN0_3$ çözeltisi kullanılarak elüe edilmiş ve bir akış enjeksiyon sistemi kullanan bir FAAS aletinin nebülizör sistemine doğrudan aspire edilmiştir. 10 ml numune yüklemesi ile gözlenebilme sınırları (3σ, µg/L olarak) Cd için 0,13, Cu için 0,29, Mn için 0,23, Co için 0,58 ve Pb için 2,19 olduğu belirlenmiştir. Cu(II) için zenginleştirme faktörü 27,3 olarak bulunmuştur. Önerilen yöntem, doğal su numunelerindeki ve sertifikalı referans malzemelerdeki analitlerin belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır (Karadaş ve ark., 2013).

Germiniano arkadaşları (2015) tarafından yapılan çalışmada, alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile sularda bakır(II) tayini için hiyerarşik bir çift-baskılama ile sentezlenen poli(akrilamid-ko-etilen glikol dimetakrilat) polimeri kullanılarak yeni bir hat üstü kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Bakır(II) iyonları 1,8 mol/L HNO_3 ile elüe edilmiştir. Optimum koşullar altında, aşağıdaki analitik parametreler elde edilmiştir; 0,48 µg/L gözlenebilme sınırı, 1,61 µg/L tayin sınırı, 31,0 ön deriştirme faktörü, 0,58 mL tüketim indeksi, 8,63 /dk ön deriştirme verimi ve numune yükleme verimi 15 /saat. Yöntemin kesinliği, 10,0 ve 150,0 µg/L bakır(II) 'nin bağıl standart sapması (n = 10) sırasıyla %3,27 ve %1,97 olarak bulunmuştur. Önerilen yöntemin analitik etkinliği, çeşitli su numunelerinde bakırın(II) derişimlerinin başarılı bir şekilde belirlenmesiyle ortaya koyulmuştur (Germiniano ve ark., 2015).

Diğer taraftan N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diaminopropan kullanılarak Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının solvent ekstraksiyonuyla türlendirilmesi (Kara ve Alkan, 2001), Cu(II) iyonlarının solvent ekstraksiyonu (Kara ve Alkan, 2002), Co(II)

iyonlarının solvent ekstraksiyonu (Kara ve ark., 2002), Mn(II) iyonlarının solvent ekstraksiyonu (Kara ve Alkan, 2003) ve atık sudaki bakır(II), kurşun(II), kadmiyum(II), mangan(II), çinko(II), kobalt(II) ve nikel(II) ön deriştirilmesi (Kara ve Alkan, 2004) çalışılmıştır. Fakat literatür incelememize göre N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jel daha önce sentezlenmemiş ve Cu(II) iyonlarının hat üstü akış enjeksiyon yöntemiyle zenginleştirilerek FAAS ile tayin edilmemiştir.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Cu(II) iyonlarının derişimlerinin ölçümü Shimadzu marka AA-6701F model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapıldı. Çalışmanın tüm aşamalarındaki pH ölçümlerinde Schott marka CG 840 model pH metre kullanıldı. Modifiye silika jelin sentezi sırasında Heidolph marka RZR 2020 model mekanik karıştırıcı, kurutulması aşamasında ise Nüve marka FN 500 model etüv kullanıldı. Shiff bazı sentezinde Yellow Line marka MSH Basic model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı. Tüm tartım işlemlerinde Ohaus marka hassas terazi kullanıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Yapılan çalışmalarda kullanılan Cu(II) standart ve çalışma çözeltilerinin hazırlanmasında Merck KGaA (Darmstadt, Almanya) firmasının ürettiği 1000 mg/L Cu(II) içeren AAS standart çözeltisi kullanıldı. Bu çözelti $Cu(NO_3)_2.3H_2O$'den 0,5 M HNO_3 içinde 1000 mg/L Cu(II) içerecek şekilde hazırlanmıştır. Standart ve çalışma çözeltileri stok çözeltisinden günlük olarak ve deiyonize su ile basamaklı seyreltilerek hazırlandı. Çalışmada, aksi belirtilmedikçe, analitik saflıktaki kimyasallar kullanıldı.

Modifiye silika jel hazırlanması aşamasında yine Merck KGaA (Darmstadt, Almanya) firmasının üretmiş olduğu silika jel (0,063-0,200 mm, M = 60,08 g/mol), 3-aminopropiltrimetoksilan (M=179,29 g/mol, d=1,02 g/cm^3), 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde (M=201,01 g/mol, d=750 kg/m^3), 1,2-diaminopropan (M=74,13 g/mol, d=0,86g/cm^3), trietilamin (TEA, M=101,19 g/mol, d=726 kg/m^3), etanol (M=46,07 g/mol, d=790 kg/m^3), toluen (M=92,14 g/mol, d=0,865 g/mL),

dietileter (M =74,12 g/mol, d=0,706 g/mL), amonyum asetat (M=77,08 g/mol), sodyum asetat (M=82,03 g/mol) ve hidroklorik asit (%30, M=36,46 g/mol, d=1,2 g/mL) kullanıldı. Etanol ve toluen literatüre göre (Brian ve ark., 1989) kurutulduktan sonra diğer kimyasallar ise satın alındığı haliyle kullanıldı.

Ayrıca çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak için tampon çözeltiler kullanıldı. pH 8,5 tamponu için amonyum asetat ve amonyak kullanılırken pH 5,0 tamponu için sodyum asetat ve asetik asit kullanıldı. Diğer çözeltilerin pH ayarlamaları seyreltik (0,1 ve 1,0 M) HNO_3 ve NaOH çözeltileri ile yapıldı.

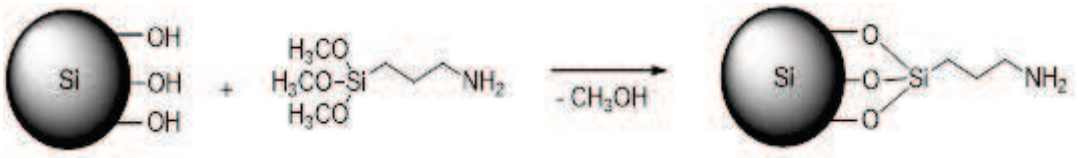
3.3. Modifiye Silika Jelin Sentezi

3.3.1. Silika jelin aktifleştirilmesi

10 gram saf silika jel 100 ml 6 M HCl içine konuldu ve 4 saat refluks edildi. Karışım soğuduktan sonra Gooch krozesi yardımıyla süzüldü ve klorür ile hidronyum iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla silika jel deiyonize su ile yıkandı. Süzüntüden bir miktar saat camına alındı ve üzerine bir damla gümüş nitrat çözeltisi (0,1 M) eklenerek klorür kontrolü yapıldı. Gümüş klorür çökeltisinin oluşmadığı gözlenince yıkamaya son verildi. Yıkanan silika jel, 150 ^{o}C sıcaklıkta 24 saat süre ile etüvde kurutuldu. Elde edilen aktifleştirilmiş silika jel (A-SG), modifiye silika jeli hazırlamak için kullanıldı.

3.3.2. 3-aminopropil grubu bağlı silika jelin sentezi

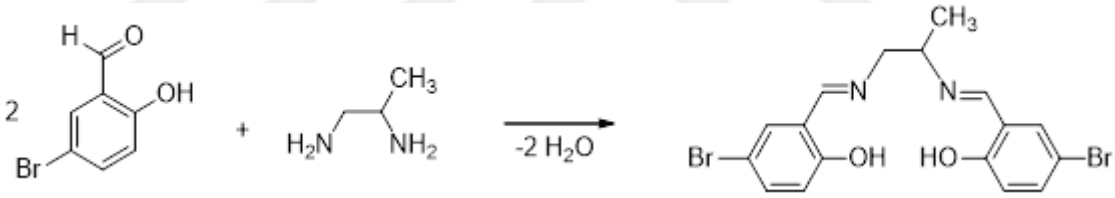
3-aminopropil grubu bağlı silika jel (AP-SG) elde etmek amacıyla, 50 mL kurutulmuş toluen içine 7,5 mL 3-aminopropiltrimetoksilan ilave edildikten sonra üzerine 7,5 g aktifleştirilmiş silika jel (A-SG) eklendi. Süspansiyon, 24 saat boyunca 90 ^{o}C sıcaklıkta mekanik karıştırıcı kullanılarak azot atmosferi altında reaksiyon gerçekleştirildi. Bu işlem sonucunda elde edilen AP-SG süzüldü. Sonra sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkanıp 60 ^{o}C sıcaklıkta 6 saat süre ile etüvde kurutuldu. AP-SG'nin sentez reaksiyonu Şekil 3.1.'de verildi.



Şekil 3.1. 3-aminopropil grubu bağlı silika jelin sentez reaksiyonu

3.3.3. N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropanın sentezi

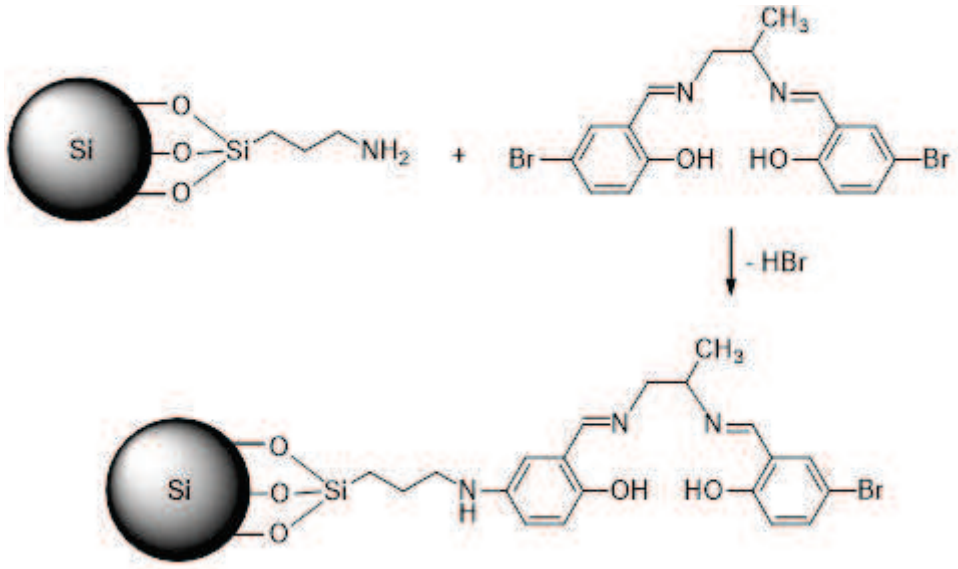
N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan (HBDAP) elde etmek amacıyla 8,04 g (40,0 mmol) 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit 100 ml etanol içerisine eklendi ve çözünene kadar iyicene çalkalandı. Ardından bu karışımın üzerine 1,73 ml (20,0 mmol) 1,2-diaminopropan eklenerek 4 saat boyunca 50 ^{o}C manyetik karıştırıcı ile refluks edildi. Oluşan parlak sarı çözelti soğutuldu ve sarı renkli katı Schiff bazı görüldü. Rotary yardımıyla etanol buharlaştırıldı ve katı Schiff bazı sıcak etanolle kristallendirilerek ürün elde edildi (Kara ve Alkan, 2002). Schiff bazının sentez reaksiyonu Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropanın sentez reaksiyonu

3.3.4. N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silikanın sentezi

N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropandan 2,0 g alınarak 40 ml toluende çözüldü ve ardından çözeltiye 5,0 g AP-SG eklendi. Sonra 10 ml trietilamin eklenerek çözelti mekanik karıştırıcı ile 100 ^{o}C de 24 saat karıştırıldı. İşlem sonucu elde edilen ürün süzüldü ardından sırasıyla etanol, toluen ve dietileter ile yıkanarak 60 ^{o}C de 5 saat boyunca etüvde kurutuldu. N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silikanın (HBDAP-SG) sentez reaksiyonu Şekil 3.3.'te verildi.



Şekil 3.3. N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silikanın sentez reaksiyonu

3.4. Hat Üstü Akışa Enjeksiyon Sisteminin Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Akışa enjeksiyon sistemini optimize etmek için numune pH'sı, akış hızı ve hacmi ile elüent akış hızı, türü ve hacminin etkileri incelendi. Optimize edilen şartlar altında numunedeki matriks iyonlarının Cu(II) absorbansının değişimine etkisi araştırılarak geliştirilen yöntemin uygulanabileceği numeneler belirlendi.

Çalışmada 6 cm uzunluğunda 0,4 mm iç çapında camdan yapılmış mini kolon (Omnifit, Cambridge, Birleşik Krallık) kullanıldı. Kolon, hazırlanan modifiye silika jel ile doldurularak kolonun bir ucu iki yollu enjeksiyon valfine diğer ucu da alevli AAS'ye bağlandı. Valfin diğer ucuna ise numune akışını sağlamak için peristaltik pompa bağlandı. Peristaltik pompada üç stoplu tygon tubingler kullanılırken diğer bağlantılar için PTFE mikro borular kullanıldı.

Modifiye silika jel mini kolona doldurulduktan sonra hat üstü akışa enjeksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi için uygun çalışma koşulları belirlendi. Kirlilikleri uzaklaştırmak amacıyla kolon sırasıyla 0,5 M nitrik asit ve deiyonize su ile yıkandı. Daha sonra belirli akış hızında 30 saniye boyunca belirli pH'daki tampon çözelti geçirilerek kolon şartlandırıldı. Şartlandırılan kolon üzerinden bilinen derişimde Cu(II) çözeltileri belirli süre ve akış hızında geçirildi. Ardından, kolon belirli akış

hızında 30 saniye süreyle deiyonize su ile temizlendikten sonra kolonda tutunan metal iyonları uygun elüent çözeltileri ile belirli akış hızında elüe edildi ve doğrudan alevli AAS'nin nebülizerine gönderilerek ölçülen absorbanslar kaydedildi. Ardından kolon belirli akış hızında 60 saniye süreyle deiyonize su ile temizlendikten sonra yeni çalışma için kullanıldı.

3.5. Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri

N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jel ile Cu(II) iyonlarının hat üzerinde zenginleştirilmesi için gerekli optimal koşullar belirlendi. Bu koşullar numune pH'sı, numune akış hızı, elüent türü, elüent hacmi ve elüent akış hızıdır.

N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jel ile Cu(II) iyonlarının hat üzerinde zenginleştirilmesi yöntemiyle ve direk okuma yöntemi ile olmak üzere iki adet kalibrasyon eğrisi çizildi. Hat üzerinde zenginleştirme yöntemiyle çizilen kalibrasyon eğrisi için 5-100 µg/L konsantrasyon aralığındaki Cu(II) çözeltileri kullanılırken, direk okuma yöntemi için ise 100-3000 µg/L konsantrasyon aralığındaki Cu(II) çözeltileri kullanıldı. Bu kalibrasyon eğrilerinden faydalanılarak lineer çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve zenginleştirme faktörü değerleri hesaplandı.

Yöntemin gözlenebilme sınırı ve tayin sınırının belirlenmesi için 10 adet kör numune çözeltisi hat üstü zenginleştirme sistemi ile ölçüldü ve alınan 10 ölçümün standart sapması hesaplandı. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırının (LOQ) tespiti standart sapmanın üç (3S/m) ve on katının (10S/m) kalibrasyon eğrilerinin eğimine bölümü ile hesaplandı.

Zenginleştirme faktörü, Cu(II) iyonlarının hat üzerinde zenginleştirilmesi yöntemiyle ve direk okuma yöntemi ile olmak üzere iki adet bulunan kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinin oranından bulundu.

Geliştirilen yöntemin kesinliğini belirlemek amacıyla 20 µg/L Cu(II) iyonu içeren çözeltiler 5 kez hat üstü zenginleştirme sistemi ile Cu(II) tayini yapılarak elde edildi. Elde edilen sonuçların yüzde bağıl standart sapması hesaplanarak kesinlik bulundu.

3.6. Sertifikalı Referans Madde Örneklerinde Cu(II) Derişimlerinin Tayini

Geliştirilen akışa enjeksiyon yönteminin doğruluğunu göstermek amacıyla iki adet sertifikalı referans madde kullanıldı. Virginia tütün yaprağı (CTA-VTL-2, Virginia tobacco leaves, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Poland) ve su referans örneği (NWTM-15.2, LGC Standards, Birleşik Krallık) standart referans malzemelerinde Cu(II) derişimleri akışa enjeksiyon yöntemiyle belirlendi. Katı olarak bulunan tütün yaprağı mikrodalga çözündürme tekniği kullanılarak çözündürme işlemine tabi tutuldu ve daha sonra amonyak çözeltisi ve tampon çözelti ile pH'sı 8,5'a ayarlandı. Çözündürme işlemleri mikrodalga cihazı ile dört aşamada yapıldı. Bu aşamalar; 1. Aşama: 250 W gücünde, 180 ^{o}C'de 1 dakika, 2. Aşama: 0 W gücünde, 180 ^{o}C'de 1 dakika, 3. Aşama: 250 W gücünde, 200 ^{o}C'de 5 dakika ve 4. Aşama: 400 W gücünde, 210 ^{o}C'de 5 dakika şeklindedir. Sıvı olarak bulunan su referans örneğinin de pH'sı amonyak ve tampon çözelti ile 8,5'a ayarlandı. Elde edilen bu çözeltilerde bakır(II) derişimleri hat üstü akışa enjeksiyon yöntemiyle FAAS kullanılarak tayin edildi.

3.7. Sebze Örneklerinde Cu(II) Derişimlerinin Tayini

Tüm sebze örnekleri Sakarya ilindeki marketlerden sağlandı. Sebze örneği olarak marul, ıspanak, patates, patlıcan, kırmızı lahana ve karnabahar kullanıldı. Bu örneklerin çözündürme işlemi Milestone marka mikrodalga cihazının önerdiği şartlar altında gerçekleştirildi. Yaklaşık 0,5 g gıda örneği, 7 mL (v/v) % 65'lik HNO_3 çözeltisi ve 1 mL (v/v) % 30'luk H_2O_2 çözeltisi mikrodalga cihazının teflon kaplarının içine ilave edildi, 30 dakika kadar oda sıcaklığında bekletildi ve dört aşamada mikrodalga cihazı ile çözündürme işlemi yapıldı. Bu aşamalar; 1. Aşama: 250 W gücünde, 180 ^{o}C'de 1 dakika, 2. Aşama: 0 W gücünde, 180 ^{o}C'de 1 dakika, 3.

Aşama: 250 W gücünde, 200 ^{o}C'de 5 dakika ve 4. Aşama: 400 W gücünde, 210 ^{o}C'de 5 dakika şeklindedir.

Elde edilen çözeltilerin pH'ları önce seyreltik amonyak çözeltisi ve ardından tampon çözelti ile 8,5'a ayarlanarak 100 mL'ye tamamlandı. Daha sonra akışa enjeksiyon enjeksiyon yöntemiyle FAAS kullanılarak gıda numunelerindeki Cu(II) iyonlarının derişimi tayin edildi.

3.8. N,N'-Bis(2-Hidroksi-5-Bromo-Benzil)-1,2-Diiminopropan Bağlı Silika Jelin Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Kesikli (batch) adsorpsiyon yöntemi kullanılarak N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jelin adsorpsiyon kapasitesi belirlendi. 50 mg HBDAP-SG alınarak pH 8,5'a tamponlanmış 100 mg/L Cu(II) içeren 50 mL hacminde çözeltiye konuldu ve elde edilen süspansiyon oda sıcaklığında 4 saat süre boyunca çalkalayıcı ile karıştırıldı. Çalışma sonunda süspansiyonlar, süzgeç kağıdından süzülerek elde edilen çözeltilerdeki Cu(II) iyonu konsantrasyonları FAAS ile ölçüldü ve N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jelin adsorpsiyon kapasitesi mg/g olarak hesaplandı.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

4.1. N,N'-Bis(2-Hidroksi-5-Bromo-Benzil)-1,2-Diiminopropan Bağlı Silika Jelin Karakterizasyonu

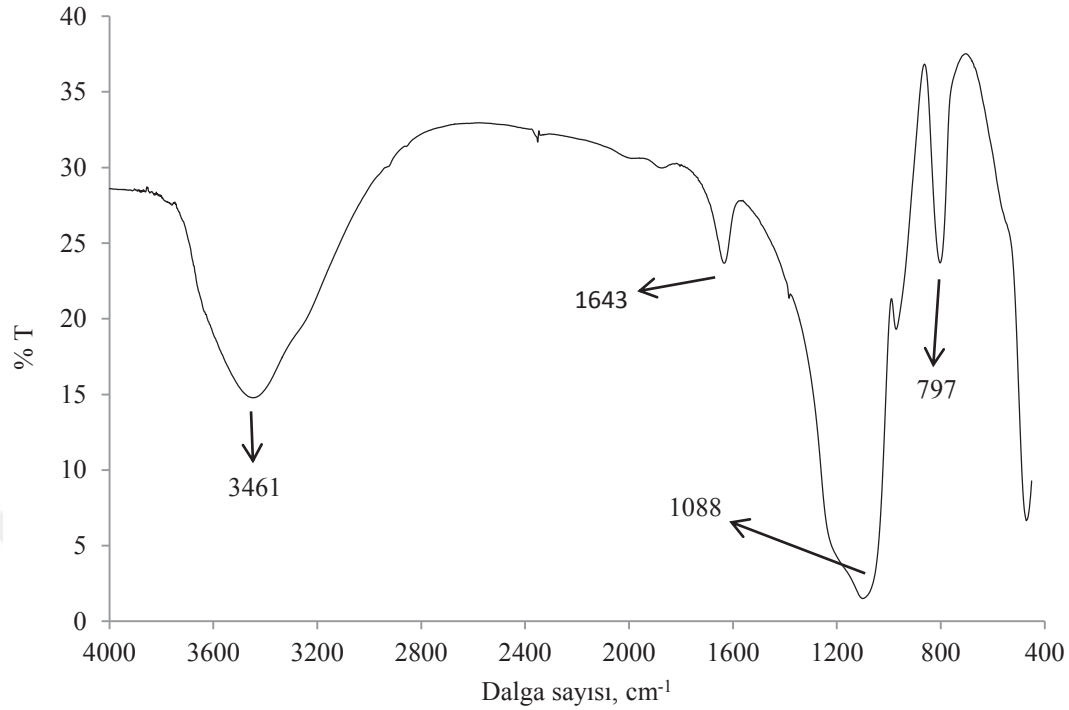
N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jelin karakterizasyonu için CHN elementel analizi yapıldı ve saf ile modifiye silika jellerin FT-IR spektrumları çekildi.

AP-SG ve HBDAP-SG'nin elementel analiz sonuçları Tablo 4.1.'de verildi. H ve N yüzdelerinde çok önemli bir değişim bulunmamışken karbon yüzdesinin AP-SG'de %4,53'ten HBDAP-SG'de %8,50 değerine çıktığı görülmektedir. Bu da modifikasyonun başarı ile yapıldığını ortaya koymaktadır.

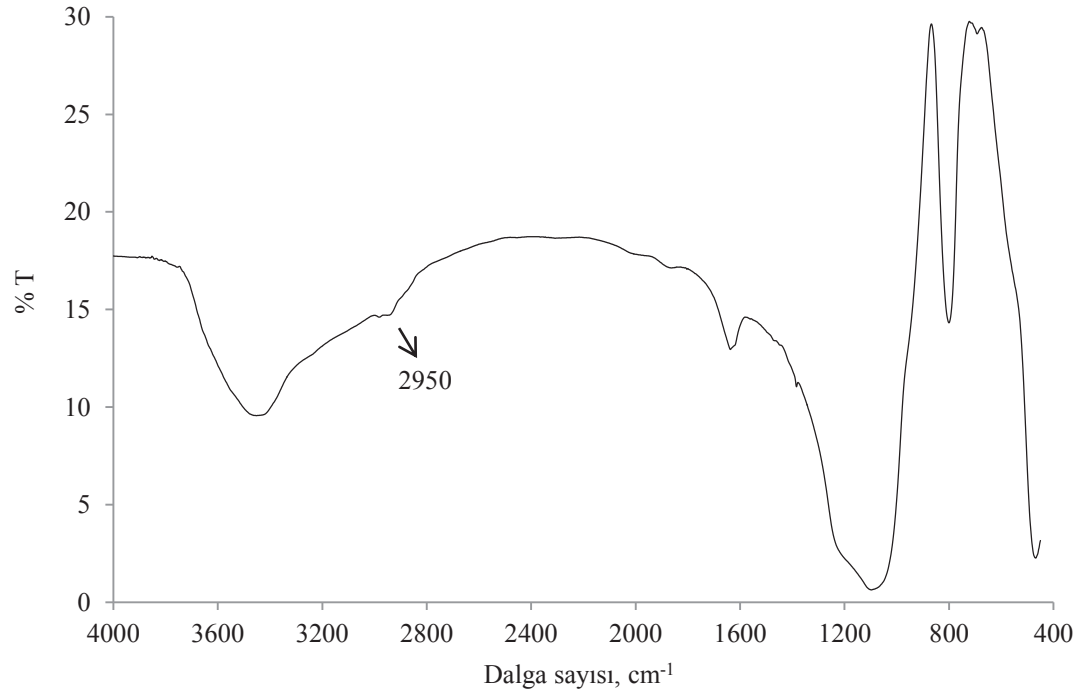
Tablo 4.1. HBDAP-SG'nin elementel analiz sonuçları

Madde	%C	%H	%N
AP-SG	4,53	1,53	1,51
HBDAP-SG	8,50	1,59	1,40

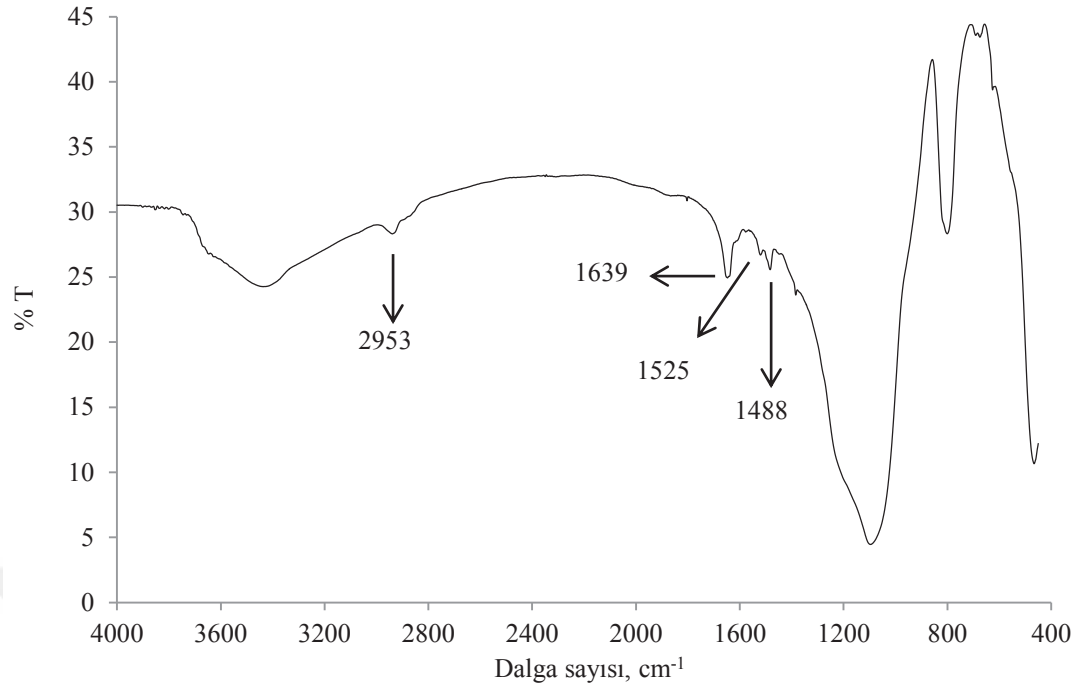
Aktifleştirilmiş saf silika jel, AP-SG ve HBDAP-SG'nin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'te verildi. Aktifleştirilmiş saf silika jelin spektrumu incelendiğinde 797 ve 1088 cm^{-1} dalga sayılarında Si-O-Si pikleri, 1643 cm^{-1}'de O-H eğilme pikleri ve 3461 cm^{-1}'de ise O-H gerilme pikleri görülmektedir. AP-SG'nin spektrumu incelendiğinde saf silika jelin piklerine ilave olarak 2950 cm^{-1} yayvan olarak C-H gerilme pikleri görülmekte, N-H gerilme pikleri ise O-H piklerinin altında kaldığından gözlenememektedir. HBDAP-SG'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde ise diğerlerine ilave olarak 2842 ile 2953 cm^{-1} arasında ise daha büyük C-H gerilme pikleri görülmektedir. 1639 cm^{-1}'de görülen pik, C=N gerilme bandı ve O-H eğilme piklerinin çakışması sonucu olduğu düşünülmektedir. 1525 ve 1488 cm^{-1}'de C-H ve N-H deformasyon pikleri görülmektedir.



Şekil 4.1. Aktifleştirilmiş saf silika jelin FT-IR spektrumu



Şekil 4.2. AP-SG'nin FT-IR spektrumu



Şekil 4.3. HBDAP-SG'nin FT-IR spektrumu

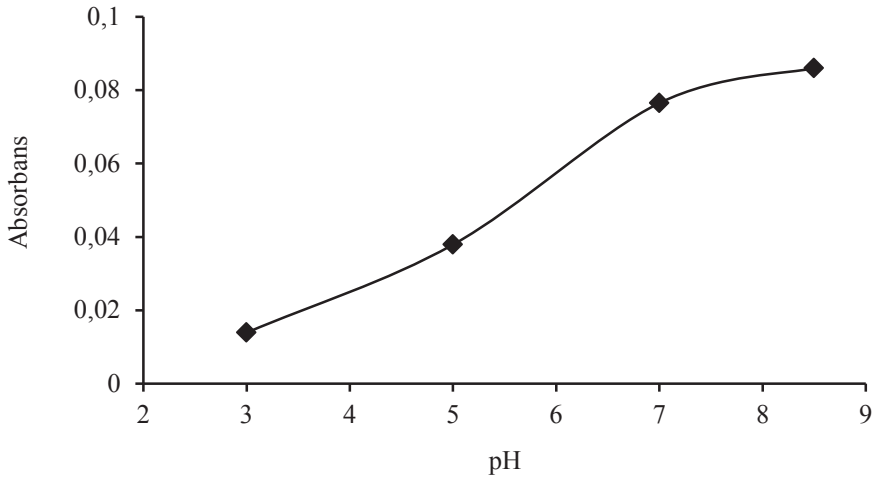
4.2. N,N'-Bis(2-Hidroksi-5-Bromo-Benzil)-1,2-Diiminopropan Bağlı Silika Jel ile Cu(II) İyonunun Akışa Enjeksiyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi

4.2.1. Numune pH'sının etkisi

N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jel ile Cu(II) iyonunun akışa enjeksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesi için en uygun pH'yı tespit etmek amacıyla pH'sı 3,0 ile 8,5 arasında değişen, 100 µg/L Cu(II) içeren numuneler akışa enjeksiyon sistemi kolonuna akış hızı 5 mL/dk olacak şekilde uygulandı. Adsorban üzerinde tutulan bakır iyonları 250 µL hacmindeki 0,5 M HNO_3 ile dakikada 5 mL elüent akış hızında elüe edildi. AAS'de okunan absorbanslar kaydedildi. Elde edilen değerler Tablo 4.2.'de verildi. Cu(II) iyonlarının absorbansına pH'nın etkisi Şekil 4.4.'deki grafikte gösterildi. En yüksek absorbansı veren pH'nın 8,5 olduğu görüldü. Bu nedenle çalışmada uygun pH olarak 8,5 seçildi.

Tablo 4.2. Cu(II) iyonlarının absorbansına pH'nın etkisi

pH	Absorbans
3,0	0,0139
5,0	0,0379
7,0	0,0765
8,5	0,0860



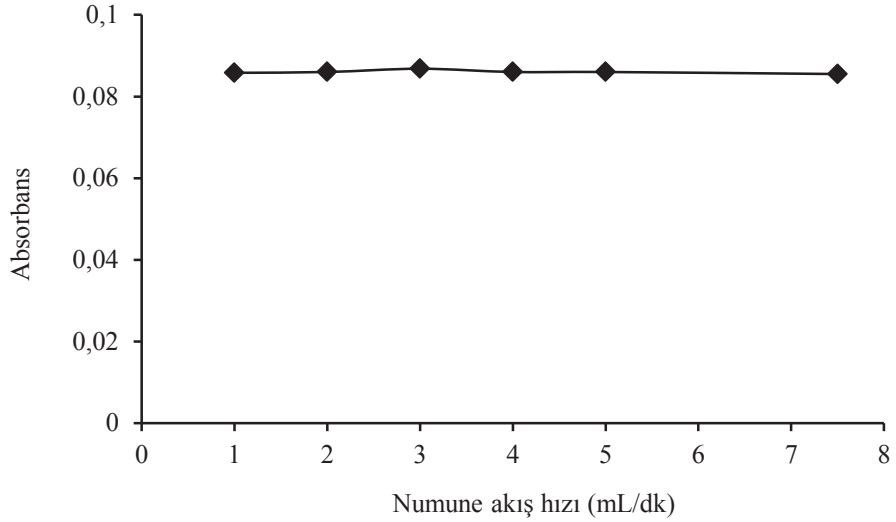
Şekil 4.4. Cu(II) iyonlarının absorbansının pH ile değişimi

4.2.2. Numune akış hızının etkisi

Uygun numune akış hızını belirlemek için pH'sı 8,5 olan 100 µg/L derişime sahip, 5 mL hacmindeki numuneler değişen akış hızlarıyla (1-5 mL/dk) sistemden geçirildi. Adsorban üzerinde tutulan Cu(II) iyonları 5 mL/dk elüent akış hızında 250 µL hacminde 0,5 M HNO_3 ile elüe edilerek AAS'de okunan absorbanslar kaydedildi. Değerler Tablo 4.3.'de verildi. HBDAP-SG üzerinde Cu(II) iyonlarının absorbansının numune akış hızıyla değişimi Şekil 4.5.'deki grafikte gösterildi. Grafik incelendiğinde numune akış hızının tutunma üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görüldü. Bu nedenle en uygun numune akış hızı olarak 7,5 mL/dk seçildi.

Tablo 4.3. Cu(II) iyonlarının absorbansına numune akış hızının etkisi

Numune akış hızı (mL/dk)	Absorbans
1	0,0858
2	0,0860
3	0,0868
4	0,0860
5	0,0860
7,5	0,0855



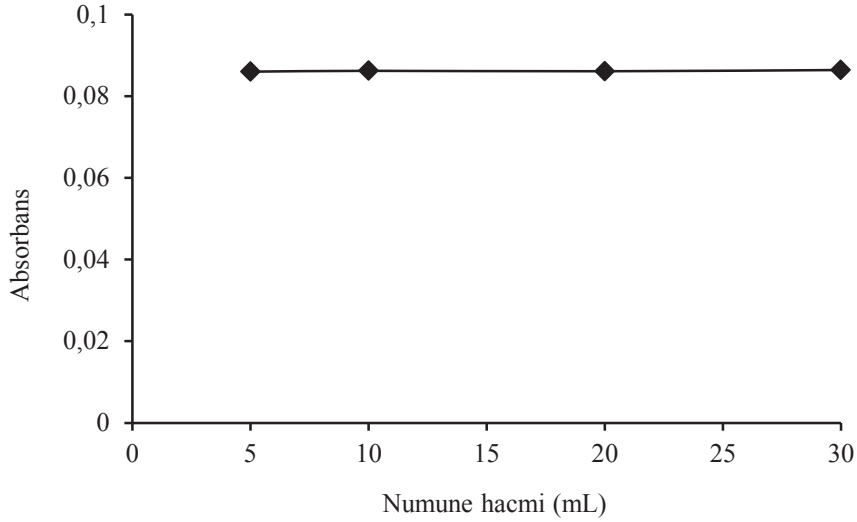
Şekil 4.5. Cu(II) iyonlarının absorbansının numune akış hızı ile değişimi

4.2.3. Numune hacminin etkisi

En fazla uygulanabilir numune hacmini belirlemek için pH'sı 8,5 olan 0,5 μg Cu(II) iyonu içeren değişik hacmindeki numuneler 5 mL/dk akış hızında sistemden geçirildi. Adsorban üzerinde tutulan Cu(II) iyonları 5 mL/dk elüent akış hızında 250 μL hacminde 0,5 M HNO_3 ile elüe edilerek AAS'de okunan absorbanslar kaydedildi. Değerler Tablo 4.4.'te verildi. Modifiye silika jel üzerinde Cu(II) iyonlarının tutulmasının numune hacmiyle değişimi Şekil 4.6.'daki grafikte gösterildi. Grafik incelendiğinde numune hacminin 30 mL'ye kadar artması Cu(II) absorbansı üzerinde önemli azalmaya neden olmadığı görüldü. Bu durum özellikle 5 mL kullanılarak geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırının yeterli olmadığı durumlarda 30 mL gibi hacimlerin de kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.4. Cu(II) iyonlarının absorbansına numune hacminin etkisi

Numune hacmi (mL)	Absorbans
5	0,0860
10	0,0862
20	0,0861
30	0,0864



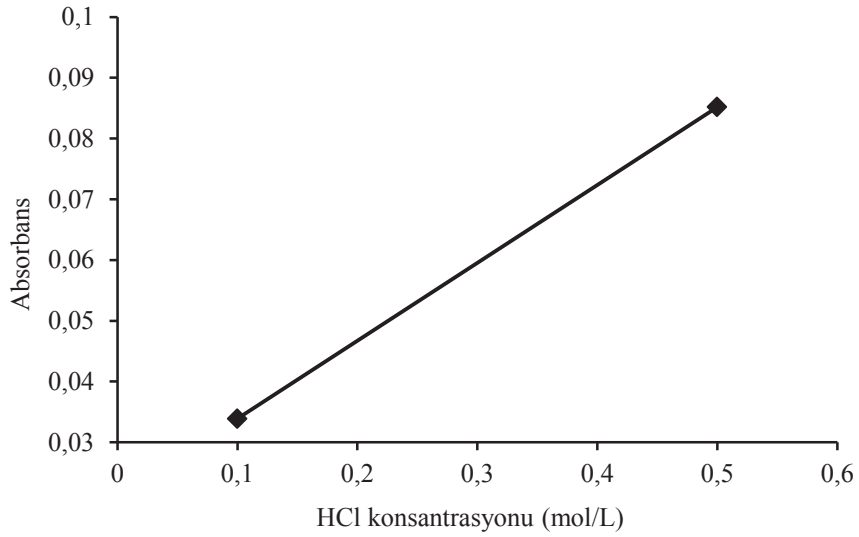
Şekil 4.6. Cu(II) iyonlarının absorbansının numune hacmiyle değişimi

4.2.4. Elüentin türü etkisi

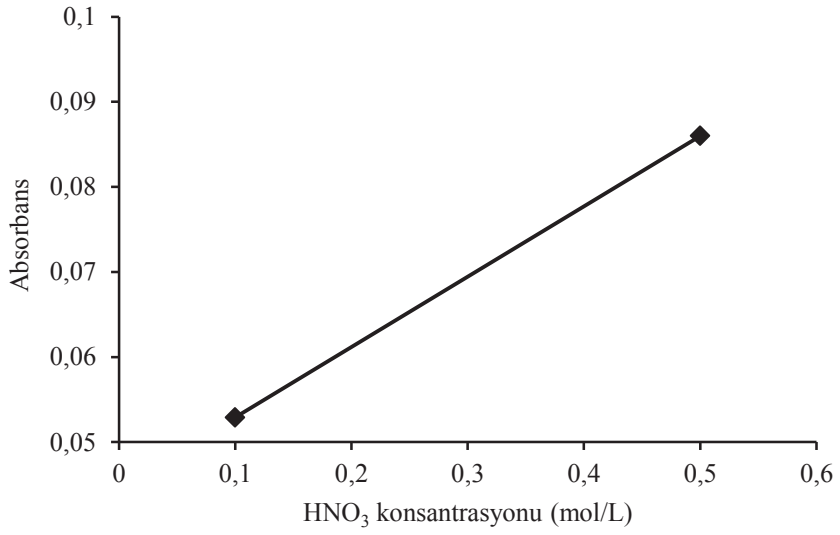
Adsorban üzerine tutunan Cu(II) iyonlarının sıyrılması katı faz ekstraksiyonu işlemi için önemli bir parametredir. Farklı konsantrasyonlardaki HNO_3 ve HCl çözeltileri kullanılarak Cu(II) absorbansına elüentin türünün etkisi tespit araştırıldı. Bunun için pH'sı 8,5 olan, 100 µg/L Cu(II) iyonu içeren numune, 5 mL/dk akış hızıyla sistemden geçirildi. Adsorban üzerine tutunan Cu(II) iyonlarının elüsyonu için 5 mL/dk akış hızı ile 0,1 M ile 0,5 M konsantrasyonunda 250 µL HNO_3 ve HCl çözeltileri sisteme uygulandı. Bulunan absorbanslar Tablo 4.5.'de verildi. 0,1 M HNO_3 ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanıldığında elüsyonun tam olarak gerçekleşmediği adsorban üzerinde bir miktar Cu(II) iyonlarının kaldığı ikinci elüsyonun alınması sonucu görüldü. Ayrıca Şekil 4.7. ve 4.8.'de görüldüğü gibi 0,5 M HCl kullanıldığında 0,5 M HNO_3 kullanımına göre daha düşük bir absorbans değeri vermesi sebebiyle çalışmada uygun elüent türü olarak 0,5 M HNO_3 seçildi. Burada not edilmesi gereken diğer husus da 250 µL 0,5 M HNO_3 kullanıldıktan sonra yapılan ikinci elüsyonda Cu(II) absorbansı gözlenmemiştir. Bu da 250 µL 0,5 M HNO_3 ile tüm Cu(II) iyonlarının kolondan sıyırılması için yeterli olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.5. Cu(II) absorbansına elüent türünün etkisi

HCl derişimi (mol/L)	Absorbans	HNO_3 derişimi (mol/L)	Absorbans
0,1	0,0379	0,1	0,0529
0,5	0,0852	0,5	0,0860



Şekil 4.7. Cu(II) iyonlarının absorbansına HCl derişiminin etkisi



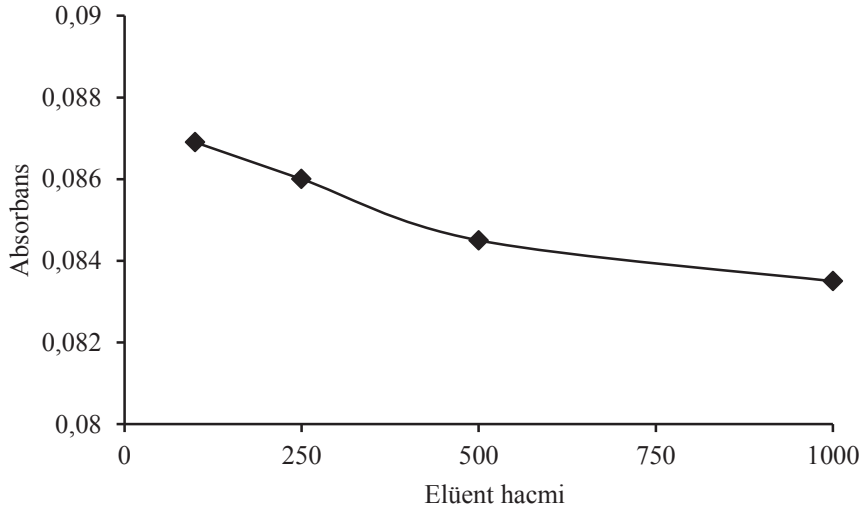
Şekil 4.8. Cu(II) iyonlarının absorbansına HNO_3 derişiminin etkisi

4.2.5. Elüent hacminin etkisi

Sorbent üzerine tutunan bakır(II) iyonlarının elüsyonunda kullanılmak üzere belirlenen 0,5 mol/L HNO_3 çözeltisinin hacimi ise diğer önemli bir parametredir. Bunun için pH'sı 8,5 olan, 100 µg/L Cu(II) iyonu içeren numune, 5 mL/dk akış hızıyla sistemden geçirildi. Adsorban üzerine tutunan Cu(II) iyonlarının elüsyonu için 5 mL/ dk akış hızı ile 0,5 M konsantrasyonunda 100 ile 1000 µl arasında değişen hacimlerdeki HNO_3 çözeltileri sisteme uygulandı. Absorbans değerleri Tablo 4.6.'da verildi. En yüksek absorbans değeri 100 µl elüent hacminde görülmesine rağmen adsorplanan Cu(II) iyonlarının tamamı elüe edilemediği için bu hacim uygun bulunmadı. 250 µl elüent hacminde Cu(II) iyonları tamamen elüe edilebildiğinden uygun elüent hacmi 250 µl olarak seçildi.

Tablo 4.6. Cu(II) iyonlarının absorbansına elüent hacminin etkisi

Elüent hacmi (mL)	Absorbans
100	0,0869
250	0,0860
500	0,0845
1000	0,0835



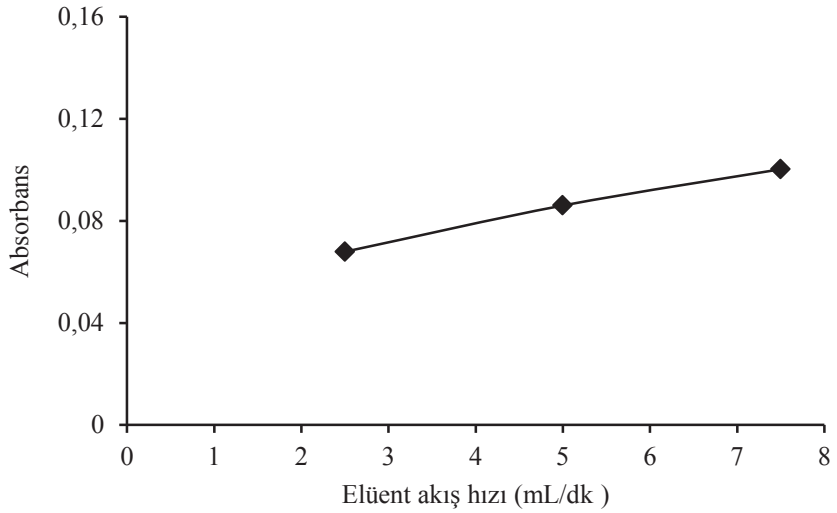
Şekil 4.9. Cu(II) iyonlarının absorbansına elüent hacmi ile değişimi

4.2.6. Elüent akış hızının etkisi

Sorbent üzerine tutunan Cu(II) iyonlarının sıyrılmasında elüent akış hızının etkisini incelemek için 2,5 ile 7,5 mL/dk aralığında değişen farklı hızlarda elüsyon alındı. Bunun için pH'sı 8,5 olan, 100 µg/L Cu(II) iyonu içeren numune, 5 mL/dk akış hızıyla sistemden geçirildi. 250 µL 0,5 M HNO_3 ile elüe edilerek AAS'de okunan absorbanslar kaydedildi. Bulunan absorbans değerleri Tablo 4.7.'de verildi. HBDAP-SG üzerinden Cu(II) iyonlarının absorbansının elüent akış hızıyla değişimi Şekil 4.10.'da verildi. Elde edilen veriler incelendiğinde en yüksek absorbans değerini veren elüent akış hızının 7,5 mL/dk olduğu saptandı. Bundan sonraki çalışmalarda uygun elüent akış hızı olarak 7,5 mL/dk olarak kullanıldı.

Tablo 4.7. Cu(II) iyonlarının absorbansına elüent akış hızının etkisi

Elüent akış hızı (mL/dk)	Absorbans
2,5	0,0679
5	0,0860
7,5	0,1002



Şekil 4.10. Cu(II) iyonlarının absorbansının elüent akış hızıyla değişimi

4.2.7. Yöntemin analitik özellikleri

N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jel ile Cu(II) iyonunun akışa enjeksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesi için en uygun şartlar Tablo

5.11.'de verildi. Kısaca, kolon önce 60 s boyunca 7,5 ml/dk akış hızında deiyonize su ile yıkandı. Daha sonra 7,5 ml/dk hız ile 30 saniye boyunca belirli pH'daki tampon çözelti geçirilerek kolon şartlandırıldı. Şartlandırılan kolon üzerinden bilinen derişimde Cu(II) çözeltileri 60 s süre ve 7,5 ml/dk hız ile geçirildi. Ardından, kolon belirli akış hızında 30 saniye süreyle deiyonize su ile temizlendikten sonra kolonda tutunan metal iyonları, 250 µL 0,5 M HNO_3 çözeltisinin 7,5 ml/dk akış hızı ile geçirilerek elüe edildi ve doğrudan AAS'ye gönderildi. Elde edilen absorbanslar kaydedildi. Ardından kolon 7,5 ml/dk akış hızında 60 saniye süreyle deiyonize su ile temizlendikten sonra yeni çalışma için kullanıldı.

Tablo 4.8. Cu(II) iyonlarının hat üstü akışa enjeksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesi için en uygun şartlar

Parametre (mL/dk)	Değeri
Tampon çözeltinin pH'sı	8,5
Tampon çözeltinin akış süresi (s)	30
Tampon çözeltinin akış hızı (mL/dk)	7,5
Numune çözeltisinin akış hızı (mL/dk)	7,5
Numune çözeltisinin akış süresi (s)	60
Yıkama süresi (s)	30
Yıkama akış hızı (mL/dk)	7,5
Elüent çözeltisi	0,5 M HNO_3
Elüent çözeltisi hacmi	250 µL
Elüent çözeltisinin akış hızı (mL/dk)	7,5

HBDAP-SG ile yapılan hat üstü akışa enjeksiyon yönteminin analitik özelliklerinin belirlenmesinde Cu(II) iyonları için 5-100 µg/L konsantrasyon aralığında geliştirilen hat üstü akışa enjeksiyon yöntemi ile zenginleştirme yapılarak kalibrasyon eğrisi çizildi. Zenginleştirme katsayısını hesaplamak için 100-3000 µg/L konsantrasyon aralığında direk okuma yöntemi ile de kalibrasyon eğrisi çizildi. Zenginleştirme katsayısı geliştirilen yöntemin kalibrasyon eğrisinin eğiminin direk kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle hesaplandı. Hat üstü zenginleştirme yöntemi ile direk aspirasyon tekniğinin gözlenebilme sınırları ve tayin sınırları, kör ölçümlerin standart sapmasının sırasıyla üç ve on katı olarak hesaplandı (n = 11). Elde edilen veriler Tablo 4.9.'da verildi.

HBDAP-SG'nin hat üstü akışa enjeksiyon deneylerinde performansında herhangi bir kayıp gözlenmeden en az 50 kez kullanılabildiği görüldü. Bu nedenle, HBDAP-SG'nin iyi bir stabiliteye sahip olduğu sonucuna varıldı.

Tablo 4.9. Geliştirilen yöntemin analitiksel özellikleri

Akışa enjeksiyon yöntemi				
Element	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	Çalışma aralığı (µg/L)	Kalibrasyon eşitliği
Cu(II)	1,2	4,0	5-100	Abs=0,0015C + 0,0002 R^2=0,9995
Direk okuma yöntemi				
Element	LOD (µg/L)	LOQ (µg /L)	Çalışma aralığı (µg/L)	Kalibrasyon eşitliği
Cu(II)	19,4	64,7	100-3000	Abs=0,0772C + 0,000770 R^2=0,999994

4.2.8. Matriks iyonlarının etkisi

N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika jel ile Cu(II) iyonunun akışa enjeksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesi için en uygun şartlarda Cu(II) iyonu çözeltisi içerisine farklı konsantrasyonlardaki çeşitli anyon ve katyonlar ilave edilerek Cu(II) absorbansı üzerindeki yüzde değişimler incelendi. Bunun için matriks iyonu eklenmiş pH'sı 8,5 olan, 100 µg/L Cu(II) iyonu içeren numuneler, 7,5 mL/dk akış hızıyla sistemden geçirildi. 250 µL 0,5 M HNO_3 ile 7,5 mL/dk akış hızıyla elüe edildi. Sonuçlara bakıldığında eklenen anyon ve katyonların Cu(II) iyonlarının hat üstü akışa enjeksiyon sistemi üzerinde zenginleştirilmesinde etkisinin % 2'den küçük olduğu görüldü ve geliştirilen yöntemin incelenen derişimlere kadar matriks iyonlarını içeren numunelere uygulanabileceği sonucuna varıldı.

Tablo 4.10. HBDAP-SG ile Cu(II) iyonlarının zenginleştirilmesine yabancı iyonların etkisi

Matriks iyonu	İlave edilen bileşiği	Cu(II) absorbansı	Yüzde değişimi
Na^+	$NaNO_3$	0,1503	+0,2
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2$	0,1484	-1,0
K^+	KNO_3	0,1530	+2,0
Mg^{2+}	$MgCl_2$	0,1477	-1,6
Cl^-	NaCl	0,1497	-0,2
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	0,1486	-0,9
PO_4^{3-}	K_2HPO_4	0,1527	+1,8

4.2.9. Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi

HBDAP-SG'nin adsorpsiyon kapasitesi kesikli (batch) adsorpsiyon yöntemi kullanılarak belirlendi. Bu amaçla 50 mg adsorban, pH'sı olan 8,5'a tamponlanmış 50 mL hacmindeki 100 µg/L Cu(II) iyonu içeren çözeltiye ilave edildi ve 8 saat orbital çalkalayıcıda karıştırıldı. Sonra süspansiyon süzülerek süzüntüdeki Cu(II) iyonlarının konsantrasyonları alevli AAS ile ölçüldü. HBDAP-SG`nin adsorpsiyon kapasitesi 53,3± 2,1 mg/g olarak bulundu.

4.2.10. Validasyon

Çözündürme işlemi ile hazırlanan katı halde bulunan sertifikalı referans malzeme ve sıvı halde bulunan sertifikalı referans malzeme zenginleştirme çalışması için hazırlandı. Uygun zenginleştirme koşulları belirlenmiş hat üstü akışa enjeksiyon yöntemi ile Cu(II) iyonlarının konsantrasyonları ölçüldü ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.11.'de verildi.

Tablo 4.11. Standart referans malzemelerde Cu(II) derişimlerinin geliştirilen yöntemle tayini

Element	(CTA-VTL-2)		(NWTM-15,2)	
	Sertifikalı değer (µg/g)	Okunan değer (µg/g)	Sertifikalı değer (µg/L)	Okunan değer (µg/L)
Cu(II)	18,2±0,9	18,4±0,8	17,3±1,6	17,3±1,3

4.2.11. Sebze örneklerinde Cu(II) derişimlerinin tayini

Hazırlanan sebze örneklerine belirlenen optimal deneysel şartlar altında hat üstü akışa enjeksiyon zenginleştirme tekniği uygulandı. HBDAP-SG ile yapılan hat üstü akışa enjeksiyon çalışmasında sebze örneği olarak kırmızı lahana, karnabahar, ıspanak, marul, patates ve patlıcan kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.12.'de gösterildi.

Tablo 4.12. Geliştirilen yöntemle sebze örneklerinde Cu(II) derişimlerinin tayini

Sebze	Cu derişimi (µg/g)
Kırmızı lahana	3,82±0,23
Karnabahar	4,34±0,16
Ispanak	7,00±0,20
Marul	5,94±0,15
Patates	2,56±0,05
Patlıcan	8,52±0,10

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bakır(II) iyonlarının hat üstü akışa enjeksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesi için literatürde bulunan farklı yöntemler Tablo 5.1.'de özetlenmiştir. Literatürde üç yöntemin zenginleştirme faktörü 76 (Saxena ve ark., 2017), 80 (Saxena ve Meena, 2014) ve 200 (Karimi ve ark., 2017) iken diğer tüm yöntemlerde sonuçlar 14 ile 31,5 arasında değişmektedir. Bu çalışmada geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü ise 19,4'tür ve literatürdeki birçok yönteminkine yakındır. FAAS kullanılarak hat üstü akışa enjeksiyon zenginleştirilmesi yöntemlerinin LOD değerleri 0,05 ve 1,4 µg/L aralığında rapor edildiği görülmektedir. Bu çalışmada LOD değeri 1,2 µg/L bulunmuş olup bu değer literatür değerleriyle uyumludur.

Tablo 5.2.'de verilen değerlerde ise bu çalışmada kullanılan HBDAP-SG'nin Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi literatürdeki çalışmalar ile mukayese edildi. Literatürdeki adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri 5,6 ile 95,3 mg/g aralığındadır. En düşük adsorpsiyon kapasitesi 5,6 mg/g olarak 6-(2-ti**y**enil)-2-piridin bağlı Amberlite XAD-4 reçinesi için bulunmuşken en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 95,3 mg/g olarak p-morfolino-metilkaliks[4]aren bağlı silika jel için verilmiştir. Tablo 5,.2.'de verilen adsorbanlar arasında HBDAP-SG'nin Cu(II) adsorpsiyon kapasitesinin (53,3 mg/g) yüksek olduğu söylenebilir.

Tablo 5.1. Cu(II)'nin hat üstü zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Materyal	Cihaz	LOD (µg/L)	ZF	Uygulama	Kaynak
Epiklorohidrin çapraz bağlı silika jel-kitosan kompozit boncukları	AAS	2	23	İçme suyu sertifikalı referans materyali ve nehir suları	Colak ve Turtem 2019
Epiklorohidrin çapraz bağlı çok duvarlı karbon nanotüp-kitosan kompozit boncukları	FAAS	1,3	19,2	İçme suyu sertifikalı referans materyali ve nehir suları	Colak ve Turtem 2019
Fenilfluoron ile fonksiyonel hale getirilmiş poliüretan köpük (PUF)	FAAS	0,8	14	Nehir ve yüzme havuzu suları	De Sousa ve ark.,2018
Derin ötektik solvent modifiye pamuk	FAAS	0,05	200	Su ve biyolojik numuneler	Karimi ve ark., 2017
Ditizon bağlı Amberlite XAD-2	FAAS	0,6	76	Endüstriyel atık sular ve standart referans materyali	Saxena ve ark., 2017
8-hidroksikinolin bağlı amberlite XAD-2	FAAS	0,16	80	Endüstriyel atık sular ve standart referans materyali	Saxena ve Meena, 2014
Niyobyum(V) oksit ile modifiye edilmiş silika jel (Nb_2O_5-SiO_2)	FAAS	1,4	21,3	Yakıt alkolü numuneleri	Da Silva ve ark., 2004
Poliamin (pentaetilen hekzamin) bağlı silika jel (PA-SG)	FAAS	0,73	30,4	Doğal su ve gıda numuneleri ile sertifikalı referans malzeme	Sivrikaya ve ark. 2014
2-[N,N'-bis(2,3-dihidroksibenzaldimin)]aminoetilamin bağlı silika jel	FAAS	0,52	21,5	Su ve gıda numuneleri ve sertifikalı referans malzeme	Sivrikaya ve ark. 2016
2-[N,N'-bis(salisilaldimin)]aminoetilamin bağlı silika jel	FAAS	0,62	26,7	Çevresel su numuneleri, gıda numuneleri ve sertifikalı referans malzeme	Sivrikaya ve Imamoglu, 2018
8-hidroksi-2-kinolin tutturulmuş Amberlite XAD-4 reçinesi	FAAS	0,35	22,3	Su numuneleri, gıda numuneleri ve sertifikalı referans malzeme	Karadaş ve Kara, 2013a
6-(2-tiyenil)-2-piridin bağlı Amberlite XAD-4 reçinesi	FAAS	0,39	31,5	Doğal su numuneleri ve sertifikalı referans malzeme	Karadaş ve Kara, 2013b
2,6-piridindikarboksaldehit ile fonksiyonel hale getirilen Amberlite XAD-4	FAAS	0,29	27,3	Su numuneleri ve sertifikalı referans malzeme	Karadaş ve ark., 2013
Poli(akrilamid-ko-etilen glikol dimetakrilat) polimeri	FAAS	0,48	31	Doğal su numuneleri	Germiniano ve ark., 2015
N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)1,2-diiminopropan bağlı silika jel	FAAS	1,2	19,4	Gıda numuneleri ve sertifikalı referans malzeme	Bu çalışma

Tablo 5.2. HBDAP-SG ile literatürde rapor edilmiş adsorbanların Cu(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	**Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)**	**Kaynak**
p-Morfolino-metilkaliks[4]aren bağlı silika jel	95,3	Memon ve ark., 2019
Pentaetilen hekzamin bağlı silika jel	33,1	Sivrikaya ve ark., 2014
2-[N,N'-bis(2,3 dihidroksibenzaldimin)]aminoetilamin ile bağlı silika jel	31,7	Sivrikaya ve ark., 2016
2-[N,N' bis(salisilaldimin)] aminoetilamin bağlı silika jel	31,6	Sivrikaya ve Imamoglu, 2018
6-(2-tienil)-2-piridin bağlı Amberlite XAD-4 reçinesi	5,6	Karadaş ve Kara, 2013b
N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diiminopropan bağlı silika	53,3	Bu çalışma

Sonuç olarak bu çalışmada HBDAP-SG bağlı silika jel kullanılarak eser düzeydeki Cu(II) iyonlarının hat üstü akışa enjeksiyon yöntemi ile zenginleştirilerek derişiminin belirlenmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem için bulunan optimum numune ve elüent akış hızı 7,5 mL/dk , numune pH'ı 8,5, elüent hacmi ve türü 250 µL 0,5 M HNO_3 olarak bulundu. FAAS kullanılarak geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı 1,2 µg/L Cu(II) olarak hesaplandı. Önerilen yöntem ile çeşitli sebze ve su numenelerinde eser düzeydeki Cu(II) seviyeleri başarıyla yapılabileceği ortaya konuldu.

KAYNAKÇA

Alkan, M. ve Kara, D. (2003). Preconcentration and Determination of Manganese in Water Samples Using N, N'-bis (2-Hydroxy-5-bromo-benzyl) 1, 2 Diaminopropane. Journal of trace and microprobe techniques, 21(3), 479-491.

Alkan, M. ve Kara, D. (2004). Preconcentration of Heavy Metal Ions from Wastewater by Solvent Extraction Using N, N'- bis (2- Hydroxy- 5- bromo- benzyl)- 1, 2 diaminopropane Prior to Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Instrumentation Science & Technology, 32(3), 291-301.

Brian, S. F., Antony, J. H., Peter, W. S. ve Austin, R. T. (1989). Vogel's Textbook of practical organic chemistry. Fifth Edition, Longman Scientific & Technical, 1989, England.

Cagirdi, D., Altundag, H., Imamoglu, M. ve Tuzen, M. (2014). Solid-phase extraction of copper (II) in water and food samples using silica gel modified with bis (3-aminopropyl) amine and determination by flame atomic absorption spectrometry. Journal of AOAC International, 97(4), 1137-1142.

Colak, G. ve Nüket Tirtom, V. (2019). Comparative Methods for Online Preconcentration of Copper Ions on Epichlorohydrin Cross Linked Silica Gel-chitosan Composite Beads and Epichlorohydrin Crosslinked Multi Walled Carbon Nanotube-Chitosan Composite Beads by Flow Injection System. Analytical and Bioanalytical Chemistry Research, 6(1), 195-213.

Da Silva, E. L., Budziak, D. ve Carasek, E. (2004). Determination of trace metals in fuel alcohol by FAAS using Nb2O5–SiO2 as sorbent material in a flow injection on- line preconcentration system. Analytical letters, 37(9), 1909-1924.

De Sousa, J. M., Couto, M. T. ve Cassella, R. J. (2018). Polyurethane foam functionalized with phenylfluorone for online preconcentration and determination of copper and cadmium in water samples by flame atomic absorption spectrometry. Microchemical Journal, 138, 92-97.

Escudero, L. A., Cerutti, S., Olsina, R. A., Salonia, J. A. ve Gasquez, J. A. (2010). Factorial design optimization of experimental variables in the on-line separation/preconcentration of copper in water samples using solid phase extraction and ICP-OES determination. Journal of Hazardous Materials, 183(1), 218-223.

Germiniano, T. O., Corazza, M. Z., Segatelli, M. G. ve Tarley, C. R. T. (2015). Double-imprinted cross-linked poly (Acrylamide-co-Ethylene Glycol Dimethacrylate) as a novel sorbent for the on-line preconcentration and determination of copper (II) by flame atomic absorption spectrometry. Analytical Letters, 48(1), 61-74.

Ghaedi, M., Niknam, K., Taheri, K., Hossainian, H. ve Soylak, M. (2010). Flame atomic absorption spectrometric determination of copper, zinc and manganese after solid-phase extraction using 2, 6-dichlorophenyl-3, 3-bis (indolyl) methane loaded on Amberlite XAD-16. Food and Chemical Toxicology, 48(3), 891-897.

Kara, D. ve Alkan, M. (2001). Selective preconcentration, separation and speciation of ferric iron in different samples using N, N'-bis (2-hydroxy-5-bromo-benzyl) 1, 2 diaminopropane. Talanta, 55(2), 415-423.

Kara, D. ve Alkan, M. (2002). Preconcentration and separation of copper (II) with solvent extraction using N, N'-bis (2-hydroxy-5-bromo-benzyl) 1, 2 diaminopropane. Microchemical journal, 71(1), 29-39.

Kara, D., Alkan, M. ve Güçer, Ş. (2002). Selective preconcentration and determination of cobalt (ii) using N, N'-bis (2-hydroxy-5-bromo-benzyl)-1, 2-diaminopropane. Analytical Letters, 35(15), 2577-2592.

Karadaş, C. ve Kara, D. (2013a). On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection–FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4. Journal of Food Composition and Analysis, 32(1), 90-98.

Karadaş, C. ve Kara, D. (2013b). Online preconcentration system using 6-(2-thienyl)-2-pyridine carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4 resin for the determination of trace elements in waters by flame atomic absorption spectrometry. Journal of AOAC International, 96(3), 642-649.

Karadaş, C., Turhan, O. ve Kara, D. (2013). Synthesis and application of a new functionalized resin for use in an on-line, solid phase extraction system for the determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flame atomic absorption spectrometry. Food Chemistry, 141(2), 655-661.

Karimi, M., Dadfarnia, S. ve Shabani, A. M. H. (2017). Application of deep eutectic solvent modified cotton as a sorbent for online solid-phase extraction and determination of trace amounts of copper and nickel in water and biological samples. Biological trace element research, 176(1), 207-215.

Memon, N. A., Memon, F. N., Kara, H. K., Kara, H., Sherazi, S. T., Memon, A. A., ... ve Leghari, M. K. (2019). Selective online solid-phase extraction of copper using p-morpholino-methylcalix [4] arene appended silica-based column. Separation Science and Technology, 1-6.

Pereira, A. S., Ferreira, G., Caetano, L., Martines, M. A. U., Padilha, P. M., Santos, A. ve Castro, G. R. (2010). Preconcentration and determination of Cu (II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent. Journal of Hazardous Materials, 175(1), 399-403.

Praveen, R. S., Naidu, G. R. K., Rao, T. P. ve Group, I. M. (2007). Dithiocarbamate functionalized or surface sorbed Merrifield resin beads as column materials for on line flow injection–flame atomic absorption spectrometry determination of lead. Analytica Chimica Acta, 600(1), 205-213.

Saxena, R. ve Meena, P. L. (2014). Flow injection online solid phase extraction system using Amberlite XAD-16 functionalized with 8-hydroxyquinoline for copper and zinc determination by flame atomic absorption spectrometry. RSC Advances, 4(39), 20216-20225.

Saxena, R., Meena, P. L. ve Tiwari, S. (2016). Determination of copper in industrial water by innovative flow injection flame atomic absorption spectrometry. Instrumentation Science & Technology, 44(2), 210-222.

Sivrikaya, S. ve Imamoglu, M. (2018). Online Solid-Phase Extraction of Cd (II), Cu (II), and Co (II) Using Covalently Attached Bis (salicylaldimine) to Silica Gel for Determination in Food and Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Analytical Letters, 51(5), 773-791.

Sivrikaya, S., Imamoglu, M., Yıldız, S. Z. ve Kara, D. (2016). Novel functionalized silica gel for on-line preconcentration of cadmium (II), copper (II), and cobalt (II) with determination by flame atomic absorption spectrometry. Analytical Letters, 49(7), 943-957.

Vellaichamy, S. ve Palanivelu, K. (2011). Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. Journal of Hazardous Materials, 185(2), 1131-1139.

Xiang, G., Zhang, Y., Jiang, X., He, L., Fan, L. ve Zhao, W. (2010). Determination of trace copper in food samples by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on modified soybean hull. Journal of Hazardous Materials, 179(1), 521-525.

Zeeb, M., Ganjali, M. R., Norouzi, P. ve Kalaee, M. R. (2011). Separation and preconcentration system based on microextraction with ionic liquid for determination of copper in water and food samples by stopped-flow injection spectrofluorimetry. Food and Chemical Toxicology, 49(5), 1086-1091.

ÖZGEÇMİŞ

Cahit BÜYÜKBUDAK, 03.10.1991'de Kocaeli'nde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kocaeli'nde tamamladı. 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı ve 2015 yılında mezun oldu. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD Analitik Kimya bilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.