

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,3,5 TRİAZİN-TETRAETİLEN PENTAMİN POLİMERİ İLE Cu(II)
İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDAN SONRA
ÇEŞİTLİ SEBZELERDE FAAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hande Nur Beyza ŞAĞBAN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Bilim Dalı

OCAK 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,3,5 TRİAZİN-TETRAETİLEN PENTAMİN POLİMERİ İLE Cu(II)
İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDAN SONRA
ÇEŞİTLİ SEBZELERDE FAAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hande Nur Beyza ŞAĞBAN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

OCAK 2024

Hande Nur Beyza ŞAĞBAN tarafından hazırlanan “1,3,5 Triazin-Tetraetilen Pentamin Polimeri İle Cu(II) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonundan Sonra Çeşitli Sebzelerde FAAS İle Tayini” adlı tez çalıŐması 18.01.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri BaŐkanı : **Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU** (DanıŐman)
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “1,3,5 Triazin-Tetraetilen Pentamin Polimeri İle Cu(II) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonundan Sonra Çeşitli Sebzelere FAAS İle Tayini” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

31/12/2023

Hande Nur Beyza ŞAĞBAN



TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında değerli bilgileriyle bana yardımcı ve destek olan, değerli danıőman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOğLU'na saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

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

Bu çalışmayı Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüğü 2022-7-24-95 nolu proje ile destekleyen Sakarya Üniversitesi'ne de ayrıca teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca olduğu gibi her an bana destek olan sevgili eőim Ömer ŞAğBAN'a teşekkür ederim.

Hande Nur Beyza ŞAğBAN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
3. MATERYAL VE METOT	11
3.1. Kullanılan Cihazlar	11
3.2. Kullanılan Kimyasallar	11
3.3. Deneysel Yöntem	12
3.3.1. 1,3,5 triazin-tetraetilen pentamin polimerinin hazırlanması	12
3.3.2. Kesikli (batch) yöntem prosedürü	13
3.3.3. Kolon katı faz ekstraksiyonu prosedürü	13
3.3.4. Geliştirilen yöntemin analitik özellikleri	15
3.4. Sertifikalı Referans Madde Örneklerinde Cu(II) İyonlarının Derişimlerinin Tayini	15
3.5. Sebze Örneklerinde Bakır Derişimlerinin Tayini	16
4. SONUÇLAR	17
4.1. Karakterizasyon	17
4.2. Kesikli Yöntem (Batch) Adsorpsiyon Deneyleri	21
4.2.1. pH'nin etkisi	21
4.2.2. Karıştırma süresinin etkisi	23
4.2.3. TATEPA miktarının etkisi	24
4.2.4. Cu(II) başlangıç derişiminin etkisi	24
4.2.5. Cu(II) iyonunun adsorpsiyon kinetiği	25
4.2.6. Cu(II) iyonunun adsorpsiyon izotermi	27
4.3. Kolon Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi	30
4.3.1. Elüentin etkisi	30
4.3.2. Numune akış hızının etkisi	31
4.3.3. Numune hacminin etkisi	31
4.3.4. Matriks iyonlarının etkisi	32
4.4. Yöntemin Analitik Performansı	32
4.5. Sebze Örneklerine Uygulama	33
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	35
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	45



KISALTMALAR

%R	: Yüzde geri kazanım
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GFAAS	: Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometresi
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
RSD	: Bağlı standart sapma
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
TATEPA	: 1,3,5 triazin-tetraetilen pentamin polimeri
ZF	: Zenginleştirme faktörü



SİMGELER

°C	: Santigrat derece
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
g	: Gram
kg	: Kilogram
L	: Litre
m	: Kalibrasyon doğrusunun eğimi
M	: Molarite
mg	: Miligram
nm	: Nanometre
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
ppb	: Milyarda bir kısım
ppm	: Milyonda bir kısım
s	: Standart sapma



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. TATEPA polimerinin elemental analiz sonuçları.	17
Tablo 4.2. Numune pH'ının TATEPA polimerinin tutma kapasitesine etkisi.	22
Tablo 4.3. Karıştırma süresinin TATEPA polimerinin tutma kapasitesine etkisi.	24
Tablo 4.4. TATEPA miktarının Cu(II) tutma kapasitesine etkisi.	25
Tablo 4.5. Cu(II) derişiminin TATEPA polimerinin tutma kapasitesine etkisi.	26
Tablo 4.6. TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için sahte (pseudo) birinci derece ve sahte (pseudo) ikinci derece denklemlerin sabitleri.	28
Tablo 4.7. TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.	31
Tablo 4.8. Elüentin geri kazanıma etkisi.	32
Tablo 4.9. Numune akış hızının geri kazanıma etkisi.	33
Tablo 4.10. Numune hacminin geri kazanıma etkisi.	33
Tablo 4.11. TATEPA ile Cu(II) geri kazanımına matris iyonlarının etkisi.	34
Tablo 4.12. Standart referans maddelerde Cu(II) derişimlerinin geliştirilen yöntemle tayini.	35
Tablo 4.13. Geliştirilen yöntem ile sebze örneklerinde Cu(II) derişimlerinin tayini.	35
Tablo 5.1. TATEPA ile literatürdeki adsorbanların Cu(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.	38
Tablo 5.2. Cu(II) iyonunun zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemin diğer yöntemlerle karşılaştırılması.	39



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. TATEPA'nın sentezi.	13
Şekil 3.2. Elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan kolon	14
Şekil 4.1. Saf TATEPA polimerinin 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	17
Şekil 4.2. Saf TATEPA polimerinin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	18
Şekil 4.3. Cu(II)-TATEPA polimerinin 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	18
Şekil 4.4. Cu(II)-TATEPA polimerinin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.	19
Şekil 4.5. Saf TATEPA polimerinin EDS analiz sonucu.	19
Şekil 4.6. Cu(II) yüklenmiş TATEPA polimerinin EDS analiz sonucu.	20
Şekil 4.7. Saf ve Cu(II) yüklenmiş TATEPA polimerinin FTIR spektrumu.	21
Şekil 4.8. Numune pH'ı ile TATEPA polimerinin tutma kapasitesinin değişimi	23
Şekil 4.9. Karıştırma süresi ile TATEPA polimerinin tutma kapasitesinin değişimi.	24
Şekil 4.10. TATEPA miktarı ile Cu(II) tutma kapasitesinin değişimi.	25
Şekil 4.11. Cu(II) derişimi ile TATEPA polimerinin tutma kapasitesinin değişimi.	26
Şekil 4.12. TATEPA polimeri üzerinde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte (pseudo) birinci derece grafiği.	27
Şekil 4.13. TATEPA polimeri üzerinde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte (pseudo) ikinci derece grafiği.	28
Şekil 4.14. TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermi.	29
Şekil 4.15. TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonun doğrusal Freundlich izoterm grafiği.	31
Şekil 4.16. TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonun doğrusal Langmuir izoterm grafiği.	31



1,3,5 TRİAZİN-TETRAETİLEN PENTAMİN POLİMERİ İLE Cu(II) İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDAN SONRA ÇEŞİTLİ SEBZELERDE FAAS İLE TAYİNİ

ÖZET

Anahtar kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu, 1,3,5 triazin – tetraetilen pentamin polimeri, zenginleştirme, eser element, bakır, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.

Bu tez çalışmasında Sakarya ilindeki marketlerden temin edilen çeşitli sebzelerde Cu(II) iyonlarının derişimlerini tayin etmek için yeni bir katı faz ekstraksiyon metodu geliştirildi. Çalışmada ilk olarak 1,3,5 triazin – tetraetilen pentamin polimeri (TATEPA) sentezlendi ve karakterize edildi. Sentezlenen polimerin karakterizasyonu C, H, N elemental analiz, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometri (FT-IR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu – Enerji Dağılımlı Spektrometri (SEM-EDS) ile yapıldı. Kesikli adsorpsiyon (batch) yöntemi ile yapılan çalışmalarda Cu(II) iyonlarının TATEPA üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin, karıştırma süresinin, pH'nın ve TATEPA miktarının etkisi incelendi. Kesikli yöntemde optimum karıştırma süresi 4 saat, pH 5,0-7,0, TATEPA miktarı 20 mg/100 mL olarak belirlendi. Cu(II) iyonlarının TATEPA polimeri üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi sonucunda adsorpsiyon kinetiğinin sahte ikinci derece denkleme uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Cu(II) iyonunun TATEPA polimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eşitliği ile uyumlu olduğu ve TATEPA polimerinin adsorpsiyon kapasitesi 400 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışma için hazırlanan TATEPA polimeri kullanılarak katı faz ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilen Cu(II) iyonlarının derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile ölçüldü. Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemini optimize etmek için örnek çözeltilerinin akış hızı ve hacmi ile elüent akış hızı ve hacmi ve ayrıca matriks iyonlarının etkisi parametreleri incelendi. 500 mL hacmindeki numune 10 mL/dk akış hızında kolondan geçirildikten sonra elüent olarak 5 mL hacminde 0,5 M HNO₃'ün 5 mL/dk akış hızında kullanımıyla Cu(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabildiği ve çeşitli matriks iyonlarının kantitatif geri kazanımı bozabilen bir girişim yapmadığı bulundu. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü 100, gözlenebilme ve tayin sınırları ise sırasıyla 0,12 ve 0,37 µg/L olarak hesaplandı. Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi, sertifikalı standart referans maddeler olan Virginia tütün yaprağı (CTA-VTL-2) ve Ontario göl suyunda (TMDA-54.4) Cu(II) derişimi analiz edilerek doğrulandı. Geliştirilen kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile Sakarya ilindeki yerel marketlerden satın alınan biber, domates, maydanoz, dereotu ve kabak gibi çeşitli sebze örneklerinde bakır derişimleri başarıyla tayin edildi.



DETERMINATION OF Cu(II) LEVELS IN VARIOUS VEGETABLES BY FAAS AFTER SOLID PHASE EXTRACTION USING 1,3,5 TRIAZINE-TETRAETHYLENE PENTAMINE POLYMER

SUMMARY

In recent years, environmental pollution has been increasing with rapid industrialization and population growth. As a result, trace element levels in products such as water and food can reach levels that endanger the health of humans and other living organisms (Cagirdi et al, 2014).

Heavy metals generally contaminate the environment with industrial wastewater and can reach aquatic plants and animals through the food chain, and then to humans (Singh et al, 2023). It is possible to divide metal ions into two groups as essential and toxic for living organisms. Copper, iron, zinc etc. are essential metals, while mercury, cadmium, lead, etc. metals can be counted among toxic metals (Das et al, 2023). While toxic metals have a toxic effect on human health even at trace levels, essential metals entering the body of humans and living organisms above a certain level can have toxic effects (Tchounwou et al, 2012).

Copper is among the essential metals for human health. Lack of the Cu(II) concentration in the human body causes approximately 60 to 70 enzymes to be less effective (Cagirdi et al, 2014). Additionally, copper deficiency in the human body can cause anemia and some disorders in bone structure (Martinez and Motto, 2000). For these reasons, determination of trace copper concentration in water and food samples is very important.

Many instrumental analysis techniques are used to determine trace elements. Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) is available in many laboratories. However, flame AAS allows determinations at the mg/L level. Enrichment methods are needed to obtain more precise and accurate results in the analysis of elements at very low concentrations (Saygılı Canlıdınç, 2020). The applicability of the solid phase extraction method (SPE) is simple and easily applicable, and provides a high enrichment factor (Ghaedi et al, 2010). Reusability of SPE adsorbents for their practical applications is another advantage among the other preconcentration techniques (Faraji et al, 2019).

There are many solid adsorbents used in the SPE of trace elements. Silica gel (Efe and Imamoglu, 2017; Ozer and Imamoglu, 2017), activated carbon (Tunay et al, 2022; Koklu and Imamoglu, 2022), ion exchangers (Imamoglu and Gunes, 2012; Benallaa et al, 2022), chelating polymers (Ozer et al, 2017; Chen et al, 2022) and natural polymers (Gao et al, 2023; Ammar ve et al, 2023) can be given as examples of these adsorbents. Chelating resins, one of the sorbents used in the solid phase extraction method, are preferred due to their selective adsorption properties. Chelating resins, one of the sorbents used in the solid phase extraction method, are preferred due to their selective adsorption properties. Chelating resins contain functional groups such as carboxylic acids, thiols, alcohols, phosphoric acids, amides, amines, etc. groups (Elci

et al, 2007; Garg et al, 1999; Bilba et al, 2004). Chelating resins polymers including bis-picolylamine, iminodiacetate functionalized resins (Edebalı and Pehlivan, 2016), iminodiacetic, bis-picolylamine and polyamine-bonded polymers (Deng et a., 2020), iminodiacetic functional group-bearing and cross-linked polymers (Deng et al, 2020), Lewatit TP 207, a macroporous chelating cationic resin with a bonded polystyrene matrix (Botelho Junior et al, 2019), cross-linked magnetic chitosan-isatin Schiff base resin, and cross-linked magnetic chitosan-diacetylmonoxime Schiff base resin (Monier et al, 2010), poly-chloromethyl styrene chelating resin (CPS-DI) (Zou et al, 2021), which contains 4,5-diazafluoren-9-one and heterofluorenone side groups, and bispicolylamine chelating resin (Robshaw, 2020) have been used for Cu(II) adsorption.

In the literature, the use of various polyamine-based polymer sorbents for solid phase extraction of trace elements has been reported. For example, adsorption of Cd(II) ions in tetraethylene pentaamine (TEPA) polyurea-polyamine polymer (Ozer and Imamoglu, 2017), adsorption of Pd(II) ions in 1,3,5-triazine pentaethylene hexamine (TAPEHA) polymer (Sayın et al, 2015), 1,3,5-triazine pentaethylene hexamine (TAPEHA) polymer Rh(III) adsorption (Sayın et al, 2017), triazine-ethylenediamine (EDA), triazine-triethylenetetramine (TETA), triazine-pentaethylenehexamine (PEHA) polymers for Au(III) adsorption (Doğan et al, 2016), triazine crodd-linked polyethyleneimine polymer Au(III) adsorption (Hu et al, 2022), glutaraldehyde cross-linked polyethyleneimine polymer Au(III) and Pd(II) adsorption (Zhang et al, 2023). However, no studies on Cu(II) adsorption and solid phase extraction with 1,3,5 triazine-tetraethylene pentamine polymer have been found in the literature.

In this thesis, a new solid phase extraction method was developed for the determination of copper concentration in various vegetables obtained from local markets in Sakarya province using 1,3,5 triazine-tetraethylene pentamine (TATEPA) polymer. Characterization of the synthesized sorbent was performed by C, H, N elemental analysis, Fourier Transform Infrared Spectrometry (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS). The effects of initial concentration, mixing time, pH and amount of TATEPA were examined by batch adsorption method. In the batch method, the optimum mixing time was determined as 4 hours, pH 5.0-7.0, and the amount of TATEPA was 20 mg/100 mL. As a result of examining the adsorption kinetics of Cu(II) ions by TATEPA polymer, it was concluded that the adsorption kinetics complies with the pseudo-second order equation. It was found that the adsorption of Cu(II) ion with TATEPA polymer was compatible with the Langmuir isotherm equation and the adsorption capacity of TATEPA polymer was calculated to be 400 mg/g. The concentration of Cu(II) ions enriched by the solid phase extraction method using the TATEPA polymer was determined by flame atomic absorption spectrometer (FAAS). To optimize the developed solid phase extraction method, the parameters of sample flow rate and volume, eluent flow rate, type and volume, as well as the effect of matrix ions were examined. After passing the sample in a volume of 500 mL through the column at a flow rate of 10 mL/min, Cu(II) ions can be recovered quantitatively by using 5 mL of 0.5 M HNO₃ as the eluent at a flow rate of 5 mL/min. Various matrix ions were not to interfere with quantitative recovery of Cu(II).

The enrichment factor of the developed method was calculated as 100, and the detection and quantitation limits were calculated as 0.12 and 0.37 µg/L, respectively. The developed solid phase extraction method was validated by analyzing Cu(II) concentration in certified standard reference materials, Virginia tobacco leaf (CTA-

VTL-2) and Ontario lake water (TMDA-54.4). The developed solid phase extraction method successfully determined Cu(II) levels in various vegetable samples purchased from local markets in Sakarya province of Turkiye.





1. GİRİŞ

Son yıllarda hızlı sanayileşme ve nüfus artışı ile çevre kirliliği artmaktadır ve bunun sonucunda su, gıda vb. ürünlerde eser element seviyeleri, insanlar ve diğer canlıların sağlığını tehlikeye atacak düzeye ulaşabilmektedir (Çağırđı ve ark, 2014).

Ağır metaller genellikle sanayi atık suları ile çevreye bulaşmakta ve besin zinciri yoluyla sucul bitki ve hayvanlara ardından insanlara ulaşabilmektedir (Singh ve ark, 2023). Canlılar için metal iyonlarını gerekli ve toksik olarak ikiye ayırmak mümkündür. Bakır, demir, çinko vb. gerekli metaller iken cıva, kadmiyum, kurşun vb. metaller ise toksik metaller arasında sayılabilir (Das ve ark, 2023). Toksik metaller eser seviyede bile insan sağlığına zararlı etki gösterir. Diğer taraftan gerekli metaller eser seviyede insan sağlığı için gereklidir fakat bu metallerin de insan ve canlı bünyesinde yüksek derişimlerde olması canlılar için toksik olabilir (Tchounwou ve ark, 2012).

Bakır insan sağlığı için gerekli olan metaller arasındadır. Bakırın insan vücudunda yeterli konsantrasyonda olmaması 60 – 70 kadar enzimin daha az etkili olmasına neden olur (Çağırđı ve ark, 2014). Ayrıca insan vücudunda bakır eksikliği kansızlığa ve kemik yapısında bazı bozukluklara neden olabilir (Martinez ve Motto, 2000). Bu nedenlerle su ve gıda örneklerinde eser düzeydeki bakır derişiminin tayini son derece önemlidir.

Eser elementleri tayin etmek için birçok aletli analiz tekniğı kullanılmaktadır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) birçok laboratuvarında bulunmaktadır. Bununla birlikte FAAS, mg/L düzeyindeki tayinlere izin vermektedir. Çok düşük konsantrasyonlardaki elementlerin analizlerinde daha kesin ve doğru sonuçlar elde edebilmek için zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç vardır (Saygılı Canlıdınç, 2020). Katı faz ekstraksiyon yöntemi (SPE) uygulanabilirliğinin basit ve oldukça kolay olması, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesi, katı faz sorbentinin tekrar tekrar kullanılabilir olması vb. avantajlarından dolayı tercih edilmektedir (Ghaedi ve ark, 2010).

Eser elementlerin zenginleştirilmesi için uygulanan katı faz ekstraksiyon yönteminde kullanılan birçok adsorban vardır. Silika jel (Efe ve İmamoğlu, 2017; Özer ve İmamoğlu, 2017), aktif karbon (Tünay ve ark, 2022; Köklü ve İmamoğlu, 2022), iyon değiştiriciler (İmamoğlu ve Güneş, 2012; Benallaa ve ark., 2022), şelatlama polimerleri (Özer ve ark, 2017; Chen ve ark, 2022) ve doğal polimerler (Gao ve ark, 2023; Ammar ve ark, 2023) bu adsorbanlara örnek verilebilir. SPE'deki sorbentlerin yeniden kullanılabilirliği pratik uygulamaları açısından önemlidir (Faraji ve ark, 2019). Katı faz ekstraksiyon yönteminde kullanılan sorbentlerden biri olan şelat reçineleri seçici adsorpsiyon özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Şelat oluşturan reçineler; karboksilli asitler, tiyoller, alkoller, fosforik asitler, amidler, aminler vb. gruplara sahiptir (Elçi ve ark, 2007; Garg ve ark, 1999; Bilba ve ark, 2004). Şelat reçineleri ile Cu(II) adsorpsiyonunun incelendiği polimerler arasında bis-pikolilamin, iminodiasetat işlevselleştirilmiş reçineler (Edebalı ve Pehlivan, 2016), iminodiasetik, bis-pikolilamin ve poliamin bağlı polimerler (Deng ve ark, 2020), iminodiasetik fonksiyonel grup taşıyan ve çapraz bağlı polistiren matrisine sahip makro gözenekli şelatlayıcı katyonik bir reçine olan Lewatit TP 207 (Botelho Junior ve ark, 2019), çapraz bağlı manyetik kitosan-isatin Schiff baz reçinesi ve çapraz bağlı manyetik kitosan-diasetilmonoksim Schiff baz reçinesi (Monier ve ark, 2010), 4,5-diazafloren-9-on ile heteroflorenon yan gruplarını içeren poli-klorometil stiren şelatlama reçinesi (CPS-DI) (Zou ve ark, 2021), bispikolilamin şelatlayıcı reçine (Robshaw, 2020) örnek gösterilebilir.

Literatürde, çeşitli poliamin bazlı polimer sorbentlerin eser elementlerin katı faz ekstraksiyonu için kullanımı rapor edilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda tetraetilen pentamin (TEPA) poliüre-poliamin reçinesi polimeri Cd(II) iyonunun adsorpsiyonu (Özer ve İmamoğlu, 2017), 1,3,5-triazin pentaetilen heksamin (TAPEHA) polimeri Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu (Sayın ve ark, 2015) ve Rh(III) adsorpsiyonu (Sayın ve ark, 2017), triazin-etilendiamin (EDA), triazin-trietilentetramin (TETA), triazin-pentaetilenheksamin (PEHA) polimerleri Au(III) iyonunun adsorpsiyonu (Doğan ve ark, 2016), triazinle çapraz bağlı polietilenimin polimeri Au(III) iyonunun adsorpsiyonu (Hu ve ark, 2022) ve glutaraldehit çapraz bağlı polietilenimin polimeri Au(III) ve Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu (Zhang ve ark, 2023) için kullanılmıştır. Fakat literatürde 1,3,5 triazin-tetraetilen pentamin polimeri ile Cu(II) adsorpsiyonu ve katı faz ekstraksiyonu ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Bu tezde, 1,3,5 triazin-tetraetilen pentamin (TATEPA) polimeri kullanılarak katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Sakarya ilindeki yerel marketlerden temin edilen çeşitli sebzelerde bakır derişiminin tayini için yeni bir yöntem geliştirildi. Bu yöntemde ilk olarak 1,3,5 triazin – tetraetilen pentamin polimeri (TATEPA) sentezlendi ve sonra da karakterize edildi. Sentezlenen sorbentin karakterizasyonu elemental analiz, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometri (FT-IR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu – Enerji Dağılımlı Spektrometri (SEM-EDS) ile yapıldı. Çalışmada hazırlanan TATEPA polimeri kullanılarak katı faz ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilen Cu(II) iyonlarının derişimi, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile ölçüldü. TATEPA polimerinin Cu(II) tutma dinamiği ise kesikli (batch) yöntemi ile çalışıldı. Geliştirilen yöntemin analitik performansı değerlendirildikten sonra Sakarya ilinde satılan çeşitli sebzelerde bakır derişimlerinin tayininde kullanıldı.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

Sivrikaya ve İmamoğlu (2018) tarafından yapılan bir çalışmada hat üstü zenginleştirme yöntemi kullanılarak Co(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının alevli atomik adsorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ile tayininde kullanılmak üzere sorbent olarak 2-[N,N'-bis(salisilaldimin)]aminoetilamin bağlı silika jel hazırlanmıştır. Sentezlenen sorbentin karakterizasyonu termogravimetrik analiz, CHN elemental analizi ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile yapılmıştır. Bu çalışmada geliştirilen yöntemde örnek çözeltisinin akış hızı, pH, elüent tipi ve akış hızı gibi analitik parametreler incelenmiştir. Yöntemin doğruluğunu tespit etmek için Virginia tütün yaprağı (CTA-VTL-2) ve iz elementleri (NWTM-15.2) içeren su sertifikalı referans maddelerinde Co(II), Cu(II) ve Cd(II) düzeyleri tayin edilmiştir. Sorbentin adsorpsiyon kapasitesi Co(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 41,2; 31,6 ve 25,6 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışmada geliştirilen yöntem ile pekmez ve pirinçte örneklerinde Co(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının derişimleri başarıyla tayin edilmiştir.

Saxena ve Meena (2014) tarafından yapılan bir çalışmada hat üstü katı faz ekstraksiyonu ile su numunelerinde Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının alevli atomik adsorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ile tayinini yapabilmek için 8-hidroksikinolin bağlı Amberlite XAD-2 reçinesi kullanılmıştır. Elüsyon çözeltisi olarak HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Cu(II) iyonu için doğrusallık 0-180 µg/L olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörleri 80 ve gözlenebilme sınırları 0,16 µg/L olarak bulunmuştur. %RSD değeri %1,2 (50 µg/L) olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla standart referans madde olan SRM 1643 kullanılmıştır.

Durduran (2016) tarafından yapılan çalışmada Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyon yöntemi ile tayinini yapabilmek için N-(2-aminoetil)-2,3-dihidroksibenzaldimin grubu ile fonksiyonelleştirilmiş silika jel (AEDHB-SG) sentezlenmiştir. Sentezlenen silika jelin karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ve elemental analiz ile yapılmıştır. pH, örnek hacmi, örnek akış hızı, elüent çözeltisinin türü ve matriks iyonlarının etkisi gibi analitik özellikler incelenmiştir. Sentezlenen

silika jel için Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,40, 0,56, 0,50, 0,23 mmol/g olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla sertifikalı referans maddeler kullanılmıştır. Çalışmada geliştirilen yöntem su ve gıda örneklerine uygulanarak metal iyonlarının konsantrasyonları ICP-OES cihazı ile tayin edilmiştir.

Saygılı Canlıdınç (2022) tarafından yapılan çalışmada katı faz özütleme tekniği ile bakır iyonlarının zenginleştirilmesi yapılmış ve atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile tayin edilmiştir. Bu çalışmada sorbent olarak etilendinitril tetra asetik asit (EDTA) ile modifiye edilmiş Prunus Dulcis L. kabukları sentezlenmiştir. Sentezlenen biyosorbentin karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Katı faz özütleme tekniği için pH, numune hacmi, numune akış hızı, elüentin etkisi, matriks iyonlarının etkisi gibi analitik parametreler optimize edilmiştir. Cu(II) iyonlarının geri kazanım değeri %99,43±1,14 olarak bulunmuştur. Bağlı standart sapma (RSD) değeri %2,23 olarak hesaplanmıştır. Cu(II) iyonu için adsorban kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak EDTA ile modifiye edilmiş Prunus Dulcis L. kabukları için 42,19 mg/g olarak, ham Prunus Dulcis L. kabukları için 34,60 mg/g olarak hesaplanmıştır. Çalışmada geliştirilen yöntemin doğruluğunu belirlemek için sertifikalı referans malzeme olan ERML-CA021a kullanılmıştır.

Ngeonte ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan bir çalışmada musluk suyu, havuz suyu ve deniz suyunda Cu(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile (FAAS) tayini için kullanılan katı faz ekstraksiyonu yöntemi için modifiye edilmiş silika içeren amidoamidoksimi kullanılmıştır. pH 4-6 arasında Cu(II) için yüksek geri kazanım sağlanmıştır. Pb(II), Cd(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarına karşı düşük seçicilik göstermiştir. Çalışma sonucunda yöntemin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu ve en yüksek absorpsiyon kapasitesinin 0.0163 mmol/g Cu(II) olduğu belirlenmiştir. 40 mg modifiye silika jel içeren kolonda 4 mL/dk akış hızında tamamen tutunma sağlanmış ve elüent olarak 5 mL %1 HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Matriks iyonlarından girişim gözlenmemiştir.

Yılmaz ve Soylak (2014) tarafından yapılan çalışmada alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılarak kurşun, nikel, bakır, kadmiyum ve çinko iyonlarının tayini için katı faz ekstraksiyon yönteminde sorbent olarak çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) sentezlenmiştir. Çalışmada geliştirilen katı faz

ekstraksiyon yöntemini optimize etmek için örnek hacmi, pH, akış hızı, elüent çözeltisinin türü ve hacmi, matriks iyonlarının etkisi gibi analitik parametreler incelenmiştir. Geliştirilen yöntem için optimum pH değeri 6,5 olarak seçilmiştir. Elüent olarak aseton içindeki 10 mL 2M HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma sonucunda Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları için tayin limiti (LOD) sırasıyla 1,7, 5,5, 6,0, 2,3 ve 2,4 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu Spinach 1570A ve TMDA-70 takviyeli göl suyu sertifikalı referans maddeleri ile incelenmiştir.

Güneş ve arkadaşları (2012) tarafından yapılan çalışmada atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) ile Au(III), Pd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının tayini için zenginleştirme aşamasında kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Kolonda sorbent olarak kullanmak için trietilentetramin bağlı silika jel sentezlenmiştir. Sentezlenen silika jelin karakterizasyonu elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Kolon katı faz ekstraksiyon yönteminin parametrelerini optimize etmek için örnek pH'ı, örnek hacmi, örnek akış hızı, elüentin türü ve matriks iyonlarının etkisi incelenmiştir. Altın ve paladyum iyonları için elüent olarak % 1 Tiyoüre + 1,0 M; bakır ve nikel için 2,0 M HCL çözeltisi kullanılmıştır. Yöntemin her dört element için bağıl standart sapmaları (RSD) % 95 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için bakır ve nikel iyonları için sentetik deniz suyu ve nehir suyuna uygulanmış altın ve paladyum iyonları için ise sertifikalı standart referans madde olan cevher kullanılmıştır. Bulunan sonuçlar, trietilentetramin bağlı silika jelin cevherlerde altın ve paladyum zenginleştirilip tayini için kullanılabileceğini ve doğal sularda bakır ve nikel tayininde kullanılabileceğini göstermektedir.

Özçelik (2010) tarafından yapılan çalışmada katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sorbent olarak N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jel sentezlenmiştir. Sentezlenen silika jelin karakterizasyonu için elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. Katı faz ekstraksiyon yönteminin parametrelerini optimize etmek için numune akış hızı, numune pH'ı, numune hacmi, elüentin türü, matriks iyonlarının etkisi incelenmiştir. Çalışmada geliştirilen yöntemde optimum pH değeri 8 seçilmiştir. Elüent olarak 5-10 mL 0,25 M HCL çözeltisi kullanılmıştır. İncelenen iyonların % bağıl standart sapmaları (%RSD) Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) için sırasıyla % 99± 1, 98 ± 1, 99 ± 2, 99± 2 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğunu tespit etmek için

her dört element sertifikalı standart referans madde olan göl suyu numunesine uygulanmıştır. Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) kullanılmıştır. Silika jelin adsorpsiyon kapasitesi için kesikli (batch) yöntem ile çalışılmıştır. Yöntem sonucunda silika jelin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) için sırasıyla 21,1, 15,3, 14,5 ve 24,4 mg/g olarak bulunmuştur. Optimizasyon sonucunda geliştirilen yöntem Sakarya'nın çeşitli yerlerinden alınan su numunelerine uygulanmıştır.

Özer (2022) tarafından yapılan çalışmada Türkiye'deki 41 adet glutensiz ürünün ICP-OES cihazı ile demir, bakır, çinko, mangan ve stronsiyum içeriği incelenmiştir. Glutensiz ürünleri analiz edebilmek için önce 70°C etüvde kurutulmuş ve sonrasında öğütülmüştür. Numunelerin çözünürleştirme işlemi mikrodalga cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numunelerden 0,2 g teflon mikrodalga kaplarına tartılıp içine 6 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ eklenmiştir. Mikrodalga çalışma programı: 250 W 2 dk, 0 W 2 dk, 250 W 6 dk, 400 W 5 dk, 550 W 8 dk, soğutma 8 dk şeklindedir. Mikrodalgada çözündürme işleminden sonra numuneler 10 mL'lik balon jodelere toplanmış saf su ile tamamlanıp analize hazır hale getirilmiştir. Yöntemin doğruluğunu test etmek için standart referans madde olan Domates yaprakları 1573a kullanılmıştır. Elde edilen değerler ile % 104,48-97,64 güven seviyesine ulaşılmıştır.

İmamoğlu ve Aydın (2005) tarafından yapılan çalışmada yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak Au(III), Pd(II), Cu(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayini sağlanmıştır. Bunun için 3-[2-(2-aminoetilamino)etil-amino]propil grubu ile modifiye edilmiş silika jel (AEAEAP-SG) sentezlenmiştir. Elüent olarak KCN (potasyum siyanür) kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemin optimizasyonu için pH, örnek hacmi ve akış hızı, elüent çözeltisinin hacmi ve matriks iyonlarının etkisi gibi analitik parametreler incelenmiştir. Belirlenen optimum koşullar altında iyonların geri kazanımı % 99 değerinden yüksek bulunmuştur. Au(II), Pd(II), Cu(II) iyonları için tayin limitleri sırasıyla 0,037, 0,021, 0,013 µg/mL olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğunu belirlemek için sertifikalı referans madde olan SARM 7B kullanılmıştır. Sonuçların sertifikalı referans maddenin sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Edebali ve Pehlivan (2016) tarafında yapılan çalışmada sulu çözeltilerden bakır iyonlarının giderimi için yeni iki sorbent geliştirilmiştir. Bu amaçla bis-pikolilamin, iminodiasetat işlevselleştirilmiş reçineler kullanılmıştır. Şelatlayıcı reçinelerin

sonuçlarını karşılaştırabilmek için güçlü asit katyon değiştiriciler kullanılmıştır. İyon değişimi için süre, reçine miktarı, konsantrasyon ve pH gibi analitik parametreler incelenmiştir. Reçinelerin değerlendirilmesi için Langmuir, Freundlich, DR ve Scatchard izotermi kullanılmıştır. Yöntem için Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu görölmüştür. Bakır konsantrasyonunun artmasıyla şelatlayıcı reçinelerin tutma kapasitesinin arttığı görölmüştür. FTIR spektrumları, iyon değişimi ve şelatlamının Cu(II) iyonunun emiliminde etkili mekanizmalar olduğunu göstermiştir.

Deng ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan çalışmada iminodiasetik işlevselleştirilmiş reçine kullanılarak bakır-altın glisinat çözeltilerinden Cu(II) iyonunun giderimi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde glisin, düşük siyanür konsantrasyonu varlığında çözücü olarak kullanılmıştır. Alkalin glisinat ve siyanür komplekslerinden şelatlayıcı reğineye adsorbe olan altın ve bakırın izotermi ve kinetiği incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde şelatlayıcı reçinenin bakır iyonları için seçici adsorpsiyon özelliği gösterdiği görölmüştür. Kinetik verilerin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu sonucuna varılmıştır. NaCl varlığında alkalin glisin çözeltilisi elüsyon çözeltilisi olarak seçilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri incelendiğinde beş kez adsorpsiyon işleminden sonra şelat reğinelerinde çatlaklar gözlenmiş fakat şeklinde değişiklik gözlenmemiştir.

Monier ve arkadaşlarının (2010) yaptığı çalışmada Cu(II), Ni(II), Co(II) iyonlarının adsorpsiyonu için çapraz bağlı manyetik kitosan-isatin Schiff baz reçinesi sentezlenmiştir. Elde edilen sorbentin karakterizasyonu FTIR, ¹H NMR, geniş açılı X-ışını kırınımı (WAXRD), termogravimetrik analiz (TGA) analizleri ile yapılmıştır. Çalışmada geliştirilen yöntemin sıcaklık, pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu gibi analitik faktörleri incelenmiştir. Kinetik parametreleri ise yalancı birinci ve yalancı ikinci derece denklemler kullanılarak araştırılmıştır. Denge verilerinin incelenmesinde Freundlich, Langmuir, Tempkin izotermi kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemin adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Denge verilerinin ise Langmuir izotermine uyumlu olduğu bulunmuştur. Cu(II), Ni(II), Co(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 103,16, 53,51, 40,15 mg/g olarak bulunmuştur. İyonların adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık ile azalmıştır.

Zou ve arkadaşlarının (2021) yaptığı çalışmada 4,5-diazafloren-9-on ve heteroflorenon yan gruplarını içeren poli-klorometil stiren (CPS-DI) sentezlenmiştir. Pb(II), Ni(II),

Cu(II) iyonlarının sentezlenen reçine üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneyle sonuçunda şelatlayıcı reçinenin Pb(II), Ni(II), Cu(II) için yüksek seçicilik gösterdiği görülmüştür. Pb(II), Ni(II), Cu(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1,34, 2,55, 0,94 mmol/g olduğu bulunmuştur. Sıcaklığın artmasıyla sorbentin tutma kapasitesinde artış olmuştur. Çalışmada sentezlenen CPS-DI şelatlayıcı reçinenin iyi derecede yeniden kullanılabilir olduğu bulunmuştur. Kolon deneyleri sonucunda şelatlayıcı reçinenin Pb(II), Ni(II), Cu(II) iyonlarının geri kazanımında kullanılabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca atık sulardan metal gideriminde kullanılabileceği belirlenmiştir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Cu(II) derişimlerinin tayini için Shimadzu marka AA-7000 model (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı.

Çalışmada yapılan tartım işlemleri için Ohaus marka hassas terazi kullanıldı. Çalışmada hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin ölçümü Schott marka CG 840 model pH metre ile yapıldı. Deiyonize su, Nüve destile su cihazı (Nüve A.Ş., Ankara, Türkiye) ile hazırlanan destile suyun Milli-Q Millipore (Millipore, Bedford, MA, ABD) cihazına konulup deiyonize edilmesi ile üretildi. Elde edilen deiyonize su tüm çözeltilerin hazırlanmasında ve malzemelerin yıkanmasında kullanıldı. Cu(II) adsorpsiyonu için kesikli adsorpsiyon deneylerinde IKA marka 4000i model sıcaklık kontrollü orbital sallayıcı (IKA Werke GmbH, Staufen, Almanya) kullanıldı. Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme çalışmalarında ise Ismatec marka (Cole Parmer GmbH, Wertheim, Almanya Federal Cumhuriyeti) peristaltik pompa çözeltilerin kolondan geçirilmesi için kullanıldı. Numunelerin çözünürleştirme işleminde Milestone Start D Microwave Digestion System (Milestone, Japonya) marka mikrodalga cihazı kullanıldı.

Çalışmada sentezlenen sorbentin FT-IR spektrumları Perkin Elmer marka Spectrum Two model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi ile çekildi. CHN elemental analizi Flash 2000 Thermo cihazı (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, ABD) ve SEM-EDS analizi The Quanta FEG-250 (FEI Company, Oregon, ABD) taramalı elektron mikroskobu ile Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi'nce yapıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Çalışma boyunca analitik saflıkta kimyasallar ve deiyonize su kullanıldı. Çalışmada kullanılan Cu(II) standart çözeltileri, Merck KGaA, Darmstadt, Almanya şirketinin üretmiş olduğu 1000 mg/L Cu(II) içeren FAAS standart çözeltisinin (CuSO₄.5H₂O'dan 0,5 mol/L HNO₃ içinde hazırlanmış) gerekli oranlarda kademeli

olarak seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlandı. Kesikli yöntemle TATEPA polimerinin Cu(II) adsorpsiyon deneylerinde ise $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlanan 1000 mg/L Cu(II) içeren çözelti, gerekli oranlarda seyreltilerek kullanıldı.

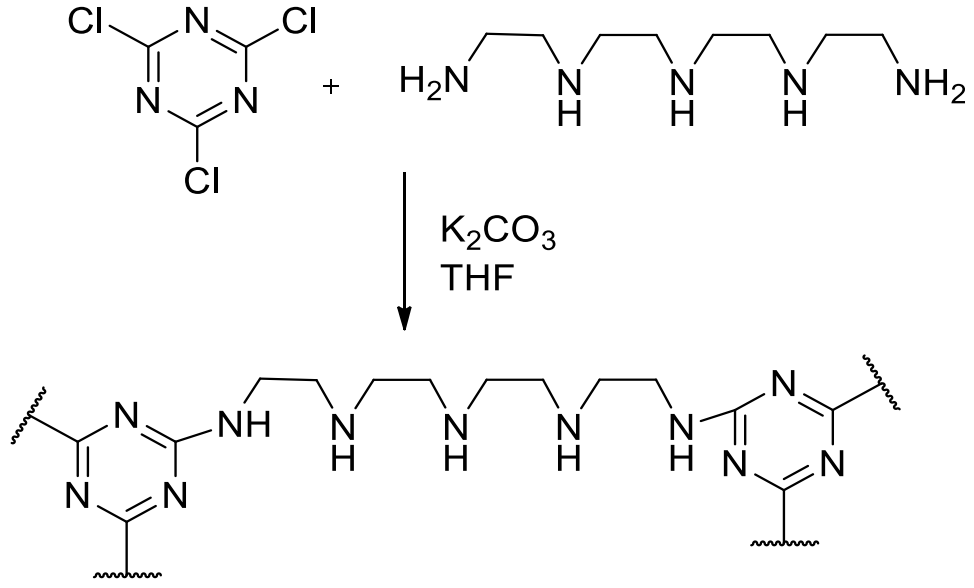
Çalışmada kullanılan çözeltilerin pH değerlerinin 1,0 ile 3,0 arasındaki değerlere ayarlamak için 0,1 M HNO_3 kullanılırken, 4,0 ile 7,0 arasına ayarlanması için tampon çözeltiler kullanıldı. pH 4,0 ve 5,0 için asetik asit ve sodyum asetat tamponu kullanılırken pH 7,0 için amonyum asetat kullanıldı. Çözeltilerin pH değerleri pH metre ile ölçüldü. Geliştirilen SPE yönteminin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla sertifikalı referans madde olan Ontario göl suyu TMDA-54.4 (LGC Standards, Birleşik Krallık) ve Virginia tütün yaprağı CTA-VTL-2 (Virginia tobacco leaves, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Poland) kullanıldı.

3.3. Deneysel Yöntem

Çalışmada sentezlenen 1,3,5 triazin-tetraetilen pentamin (TATEPA) polimeri ile kolon katı faz ekstraksiyon tekniği kullanılarak Cu(II) iyonlarının zenginleştirme şartları araştırıldı. Kesikli yöntem ile pH, karıştırma süresi ve başlangıç derişimi gibi parametrelerin Cu(II) adsorpsiyonu üzerine etkileri incelendi. Kolon katı faz ekstraksiyonunda ise numune hacmi ile akış hızı ve elüentin türü, hacmi ve akış hızı ve ayrıca matriks iyonlarının etkisi gibi parametreler incelenerek yeni bir yöntem geliştirildi.

3.3.1. 1,3,5 triazin-tetraetilen pentamin polimerinin hazırlanması

100 mL içinde THF (tetrahidrofuran) içinde 28,5 g TEPA ve 10 g K_2CO_3 üç boyunlu balona yerleştirildi. 50 mL THF içinde 7,5 g siyanürik klorür ($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$), buz banyosu içindeki balona damla damla ilave edildi. Sonra mekanik karıştırıcı ile 24 saat süre ile karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma işleminden sonra balondaki karışımındaki THF, rotary evaporatör ile oda sıcaklığında uçuruldu. Bu işlemden sonra deiyonize su ve asetonla iyice yıkandı ve ardından 40°C 'de vakum altında kurutuldu. Daha sonra TATEPA polimeri sallayıcı eleme makinesi kullanılarak elendi ve parçacık boyutu 106-212 μm arasında olanlar çalışmalarda kullanıldı. TATEPA'nın sentez reaksiyonu Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. TATEPA'nın sentezi.

3.3.2. Kesikli (batch) yöntem prosedürü

TATEPA kullanılarak yapılan Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği kesikli (batch) adsorpsiyon tekniği kullanılarak araştırıldı. 100 mL hacminde ve belirli konsantrasyonlardaki Cu(II) çözeltilerine 20 mg TATEPA polimeri katıldıktan sonra elde edilen karışımlar orbital çalkalayıcı ile başlangıç derişimi, karıştırma süresi, TATEPA miktarı, pH gibi parametreleri değiştirilerek oda sıcaklığında çalkalandı. İşlem sonunda karışım süzüldü ve süzüntüde kalan Cu(II) iyonlarının derişimleri FAAS ile tayin edildi. TATEPA üzerinde adsorplanan Cu(II) miktarları aşağıdaki denklem (3.1) ile hesaplandı.

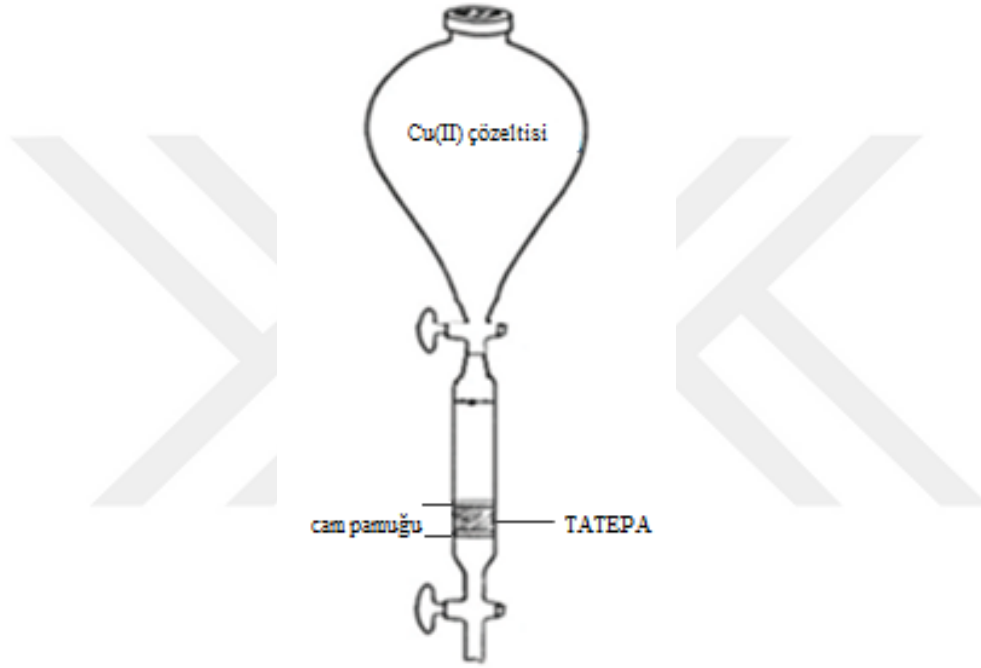
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{w} \quad (3.1)$$

Bu denklemde; q_e ; TATEPA üzerinde adsorplanan Cu(II) miktarı (mg/g), C_0 ; çözeltideki Cu(II) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L), C_e ; denge zamanında çözeltide kalan Cu(II) derişimi (mg/L), V ; Cu(II) çözeltisinin hacmi (L), w ; TATEPA miktarıdır (g).

3.3.3. Kolon katı faz ekstraksiyonu prosedürü

1,3,5 triazin-tetraetilen pentamin (TATEPA) polimeri kullanılarak yapılan zenginleştirme çalışmalarında kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi için optimum koşulları belirlemek üzere numune çözeltisinin hacmi, akış hızı ve matriks iyon varlığı ile elüent çözeltisinin akış hızı ve hacmi araştırıldı.

Deneyisel çalışmalarda bir tarafı teflon musluklu diğer tarafı şilifli 9 mm çapında 15 cm bir cam kolon kullanıldı. TATEPA polimerini kolonda sabit tutmak için kolonun alt tarafına cam yünü konularak kolona 100 mg TATEPA polimeri dolduruldu ve polimerin üzerine de ayrıca cam yünü konuldu. Kolonun üst kısmına kolondan geçirilecek numune çözeltilerinin konulacağı musluklu ayırma hunisi takıldı. Bu şekilde hazırlanan bir kolon düzeneği Şekil 3.2'de gösterildi. Numune çözeltisinin kolonda belirli bir akış hızıyla akması için kolonun alt ucuna peristaltik pompa bağlandı.



Şekil 3.2. Elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan kolon.

Cu(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonunda kullanılan kolon önce 0,5 M HNO₃ çözeltisinin 5 mL'si yıkandı. Ardından 10 mL deiyonize su ile yıkandı. Kolonun şartlandırılması için 5 mL 0,1 M amonyum asetat kullanıldıktan sonra kolondan Cu(II) iyonlarını içeren 25 mL hacmindeki örnek çözeltisi geçirildi. Kolonda tutulan Cu(II) iyonlarını elüe etmek için 5 mL HNO₃ çözeltileri kullanıldı. Elüattaki Cu(II) iyonlarının derişimleri FAAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar ile aşağıdaki denklem (3.2) kullanılarak geri kazanım (% R) değerleri hesaplandı.

$$\%R = \frac{(C_{el} \cdot V_{el})}{(C_s \cdot V_s)} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada; C_{el} ; Cu(II) iyonlarının elüattaki derişimi (mg/L), C_s ; Cu(II) iyonlarının örnekteki derişimi (mg/L), V_{el} ; elüat hacmi (L), V_s ; örnek hacmidir (L).

Kolon katı faz örnek akış hızı 5 ile 10 mL/dk arasında değiştirilerek incelendi. Numune hacmi olarak ise 25 ve 500 mL denendi. Elüent olarak 5 ve 10 mL hacminde 0,1 ve 0,5 M HNO₃ çözeltileri yine 1 ve 5 mL/dk akış hızlarında denendi. Cu(II) iyonu çözeltisi içerisine çeşitli matriks iyonları eklenerek, matriks iyonlarının Cu(II) geri kazanımına etkisi incelendi.

3.3.4. Geliştirilen yöntemin analitik özellikleri

Geliştirilen yöntemin kesinliğini belirlemek için 40 µg/L Cu(II) ihtiva eden 25 mL hacmindeki çözeltiler 5 kez optimum koşullarda kolon katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme yapıldıktan sonra Cu(II) iyonlarının derişimi FAAS ile ölçüldü ve yüzde geri kazanım değerleri ile bu sonuçların yüzde bağıl standart sapması hesaplandı.

Geliştirilen yöntemin zenginleştirme katsayısı uygulanabilen en büyük numune hacminin en küçük elüent hacmine oranı olarak hesaplandı.

Geliştirilen yöntemin tayin sınırı ve gözlenebilme sınırını hesaplamak için 10 adet kör numune katı faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirildikten sonra absorbansları ölçüldü ve ölçüm sonuçlarının standart sapması hesaplandı. Tayin sınırını (LOQ) ve gözlenebilme sınırını (LOD) belirlemek için sırasıyla standart sapmanın on katı (10s/m) ve üç katı (3s/m) kalibrasyon eğrisinin eğimine bölündü. Geliştirilen yöntemin tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı ise FAAS cihazının değerleri yöntemin zenginleştirme katsayısına bölünerek hesaplandı.

3.4. Sertifikalı Referans Madde Örneklerinde Cu(II) İyonlarının Derişimlerinin Tayini

Yöntemin doğruluğunu belirlemek için Ontario göl suyu (TMDA-54.4 LGC Standards, Birleşik Krallık) ve Virginia tütün yaprağı (CTA-VTL-2, Virginia tobacco leaves, Institute of Nuclear Chemistry and Tecnology, Poland) sertifikalı referans maddelerinde Cu(II) derişimleri kolon katı faz ekstraksiyonu yapıldıktan sonra FAAS ile tayin edildi. Tütün yaprağı deneyden önce mikrodalga ile çözüldürüldü. Sonrasında amonyak çözeltisi ve tampon çözelti ile pH'ı 7,0'ye ayarlandı. Tütün yaprağı çözüldürme işlemi dört aşamada yapıldı. Bu aşamalar; 1. Aşama: 250 W gücünde, 160 °C'de 6 dakika, 2. Aşama: 400 W gücünde, 180 °C'de 6 dakika, 3. Aşama: 650 W gücünde, 220 °C'de 6 dakika, 4. Aşama: 250 W gücünde, 220 °C'de 6 dakika, soğutma 12 dakika şeklindedir. Sıvı referans örneğinin de tampon çözelti ve

amonyak çözeltisi ile pH'ı 7,0'ye ayarlandı. Elde edilen çözeltilere geliştirilen kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulandı ve Cu(II) iyonlarının derişimleri FAAS ile tayin edildi.

3.5. Sebze Örneklerinde Bakır Derişimlerinin Tayini

Sebze örnekleri Sakarya ili yerel marketlerden temin edildi. Sebzeler musluk suyu ve deiyonize su ile yıkandı, havada kurutuldu ve ardından küçük parçalara ayrılıp 70 °C'lik etüvde sabit ağırlığa gelene kadar kurutuldu. 0,5 g sebze örneği, 7 mL (v/v) % 65'lik HNO₃ çözeltisi ve 2 mL (v/v) % 30'luk H₂O₂ çözeltisi mikrodalga cihazının teflon kaplarına konuldu ve dört aşamada mikrodalga ile çözündürme işlemi yapıldı. Bu aşamalar; 1. Aşama: 250 W gücünde, 160 °C'de 6 dakika, 2. Aşama: 400 W gücünde, 180 °C'de 6 dakika, 3. Aşama: 650 W gücünde, 220 °C'de 6 dakika, 4. Aşama: 250 W gücünde, 220 °C'de 6 dakika, soğutma 12 dakika şeklindedir. Elde edilen çözeltilerin pH'ı amonyak çözeltisi ve tampon çözelti ile 7,0'ye ayarlanarak 100 mL'ye tamamlandı. Sonrasında çözeltilere çalışmada geliştirilen kolon katı faz ekstraksiyon tekniği uygulandı ve FAAS kullanılarak Cu(II) derişimleri tayin edildi.

4. SONUÇLAR

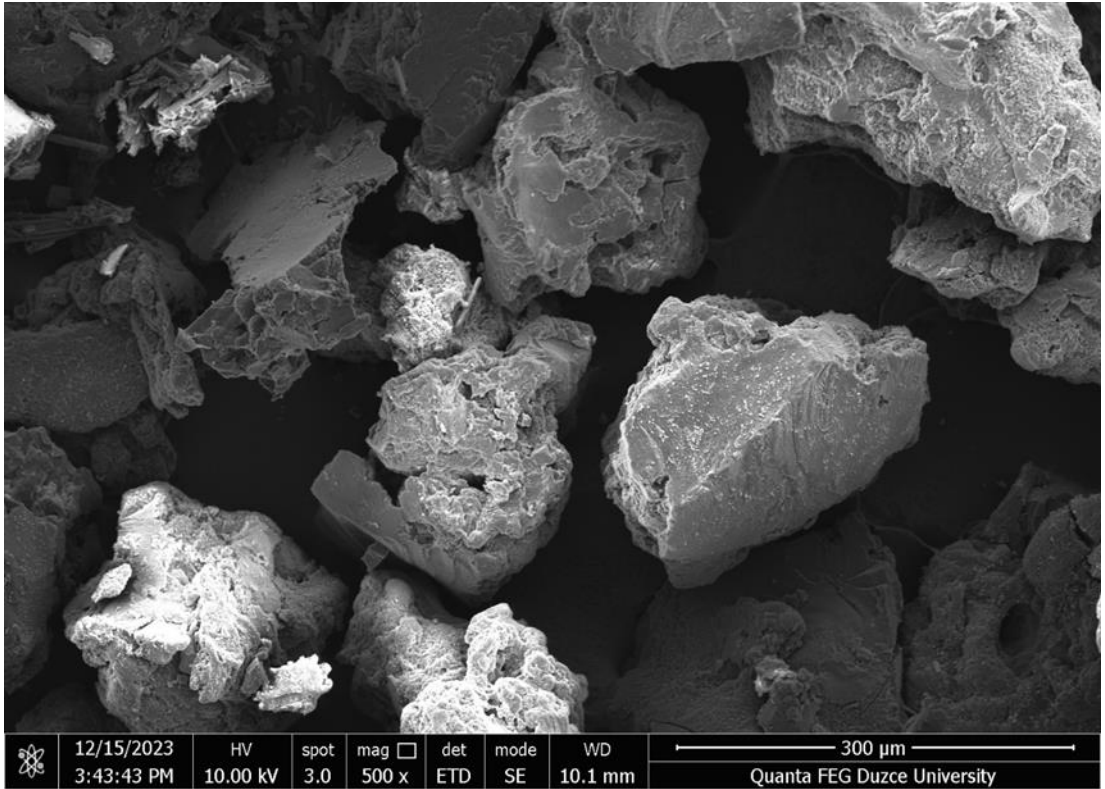
4.1. Karakterizasyon

TATEPA polimerinin karakterizasyonu için CHN elemental analizi, saf ve Cu(II) yüklenmiş polimerin SEM-EDS analizi yapıldı ve FT-IR spektrumları çekildi. 1,3,5 triazin-tetraetilen pentamin polimerinin Tablo 4.1’de verilen C,H,N elemental analizi sonuçlarına göre TATEPA polimerinin yapısında yüksek azot içeriği bulunmaktadır.

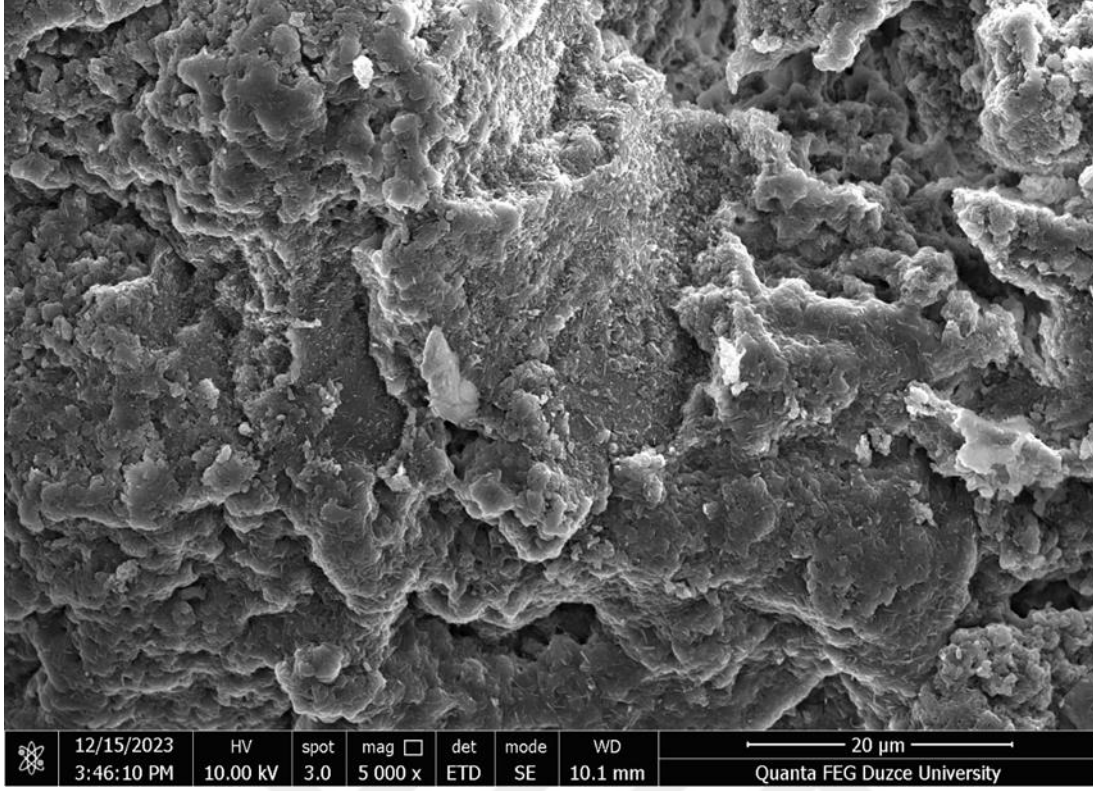
Tablo 4.1. TATEPA polimerinin elementel analiz sonuçları.

Adsorban	% C	% H	% N
TATEPA	54,01	10,39	30,75

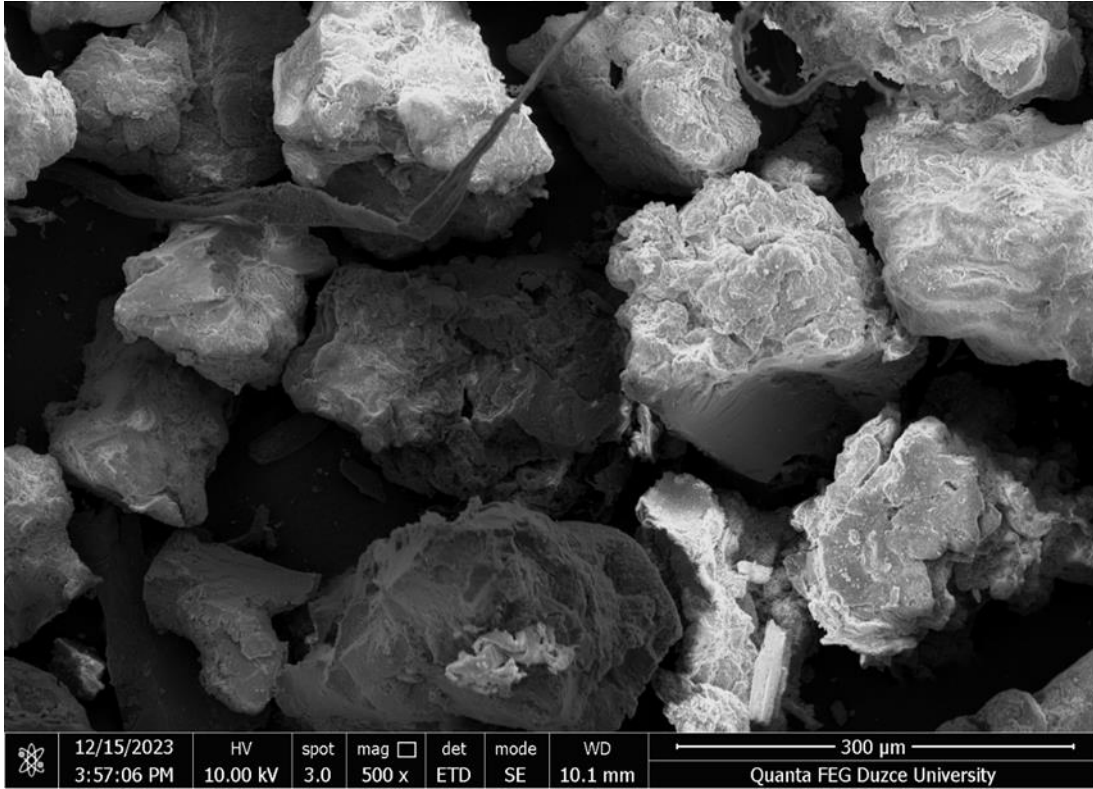
Saf TATEPA polimerinin 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 4.1’de, 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 4.2’de gösterildi. Cu(II) yüklenmiş TATEPA polimerinin 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 4.3’de, 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 4.4’te gösterildi.



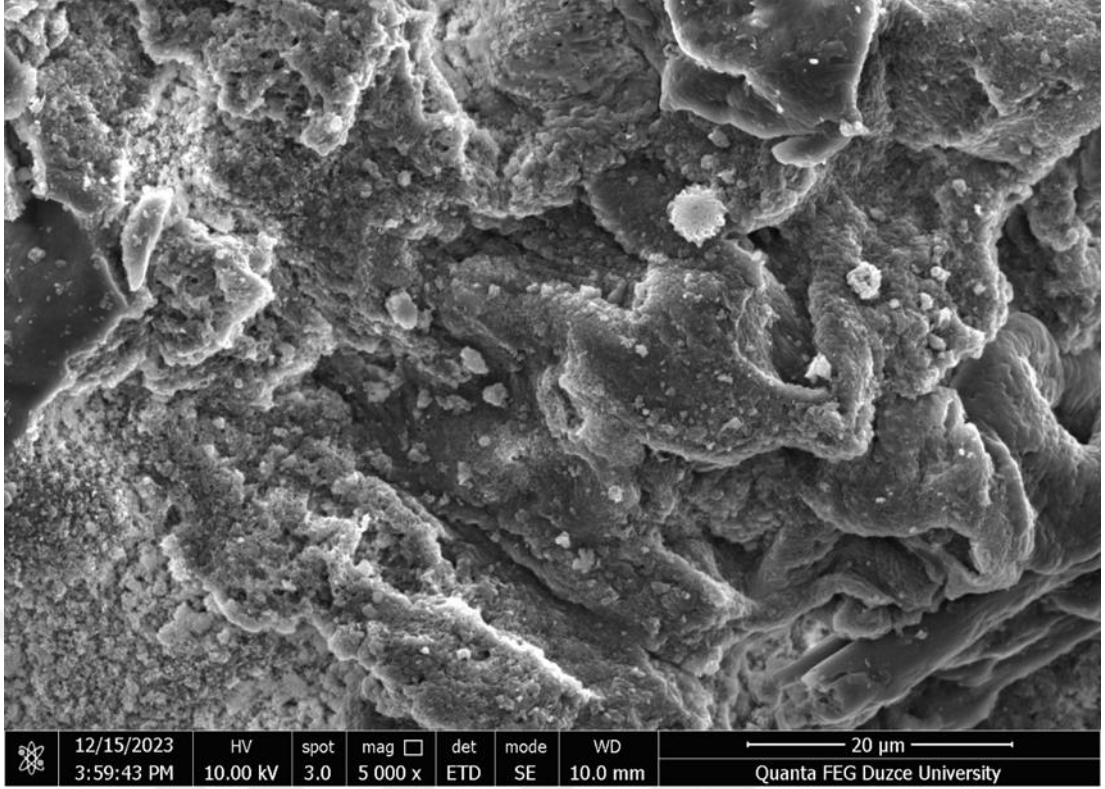
Şekil 4.1. Saf TATEPA polimerinin 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.



Şekil 4.2. Saf TATEPA polimerinin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

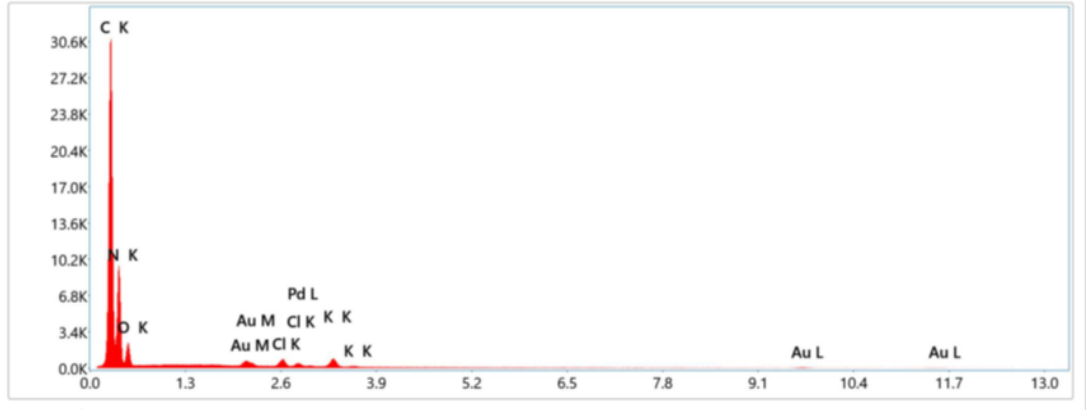


Şekil 4.3. Cu(II)-TATEPA polimerinin 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

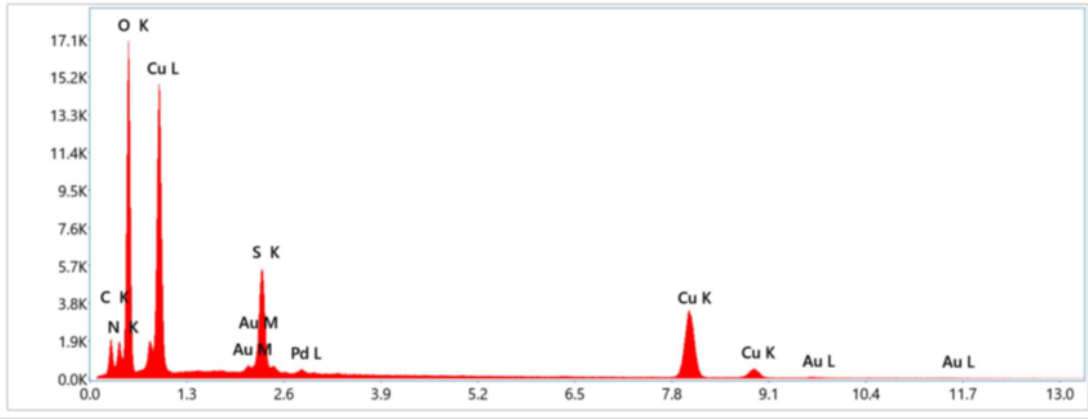


Şekil 4.4. Cu(II)-TATEPA polimerinin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

Saf ve Cu(II) yüklenmiş TATEPA polimerinin EDS analizine ait bir noktanın sonuçları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da verildi.



Şekil 4.5. Saf TATEPA polimerinin EDS analiz sonucu.



Şekil 4.6. Cu(II) yüklenmiş TATEPA polimerinin EDS analiz sonucu.

Saf ve Cu(II) yüklenmiş TATEPA polimerinin SEM görüntüleri incelendiğinde partikül büyüklüğünün yaklaşık olarak 100 ile 200 μm arasında olduğu görülmektedir. Parçacıkların yüzeyinde girinti ve çıkıntılar bulunmaktadır fakat Cu(II) iyonlarının TATEPA polimerine yüklenmesinden sonra herhangi değişiklik gözlenmemiştir.

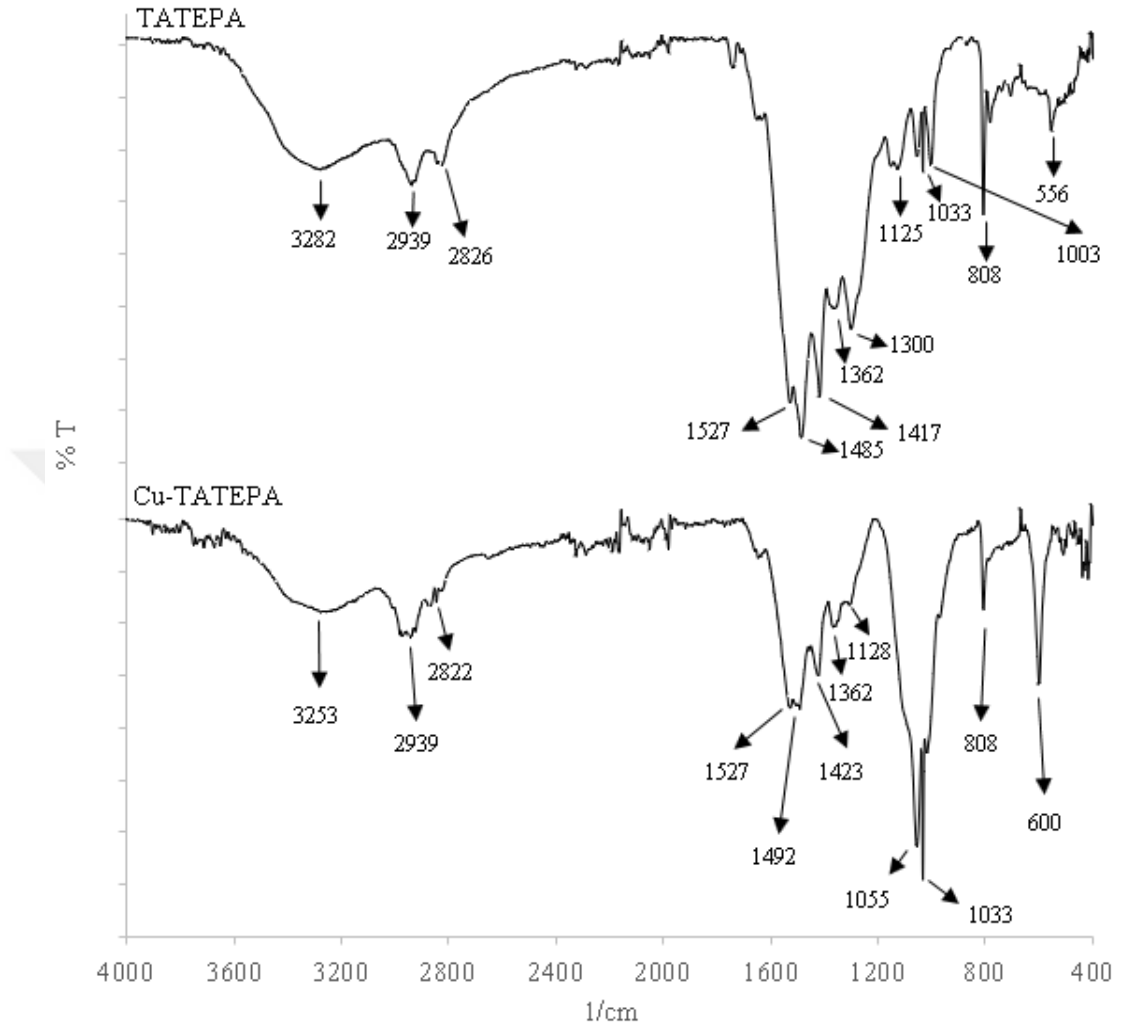
TATEPA ve Cu-TATEPA yüzeyinin üç noktasının haritalanmasıyla, saf TATEPA'nın C ve N yüzdeleri sırasıyla 53,09 ile 65,50 ve 21,37 ile 40,08 arasında bulunmuştur. Cu(II) yüklenmiş TATEPA'nın C, N ve Cu yüzdeleri sırasıyla 17,24 ile 46,76, 5,29 ile 11,18 ve 8,77 ile 64,50 arasında bulunmuştur.

Saf ve Cu(II) yüklenmiş TATEPA polimerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.7.'de gösterilmiştir.

Saf TATEPA polimerinin FTIR spektrumları incelendiğinde N-H gerilme bantları 3282 cm^{-1} 'de, N-H eğilme bantları 1485 cm^{-1} 'de görülmektedir. CH_2 'deki alifatik hidrojen gerilme bantları incelendiğinde çift bant asimetric gerilme 2939 cm^{-1} dalga boyunda görülürken, çift bant simetrik gerilme 2826 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir. Saf TATEPA polimerinin FTIR spektrumunda C-H düzlem içi asimetric eğilmesi 1485 cm^{-1} 'de, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi 1362 cm^{-1} 'de, C-H düzlem dışı eğilmesi 1033 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1527 cm^{-1} dalga boyunda C=N gerilmesi gözlenmektedir. 1055 cm^{-1} 'de ise C-N gerilmesi görülmüştür.

Cu(II) yüklenmiş TATEPA'nın FT-IR spektrumları incelendiğinde N-H gerilme bantları 3253 cm^{-1} 'de, CH_2 'deki alifatik hidrojen gerilme bantları incelendiğinde çift bant asimetric gerilme 2939 cm^{-1} 'de, çift bant simetrik gerilme 2826 cm^{-1} 'de, C=N gerilmesi 1527 cm^{-1} 'de, N-H eğilme bantları 1485 cm^{-1} 'de, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi 1362 cm^{-1} 'de, C-N gerilmesi 1055 cm^{-1} 'de, C-H düzlem dışı eğilmesi 1033

cm^{-1} 'de görülmüştür. Bakır(II) iyonları ile azot arasında kompleks oluşumundan dolayı 1055 ve 1033 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin şiddeti ve bant genişliği artmıştır.



Şekil 4.7. Saf ve Cu(II) yüklenmiş TATEPA polimerinin FTIR spektrumu.

4.2. Kesikli Yöntem (Batch) Adsorpsiyon Deneyleri

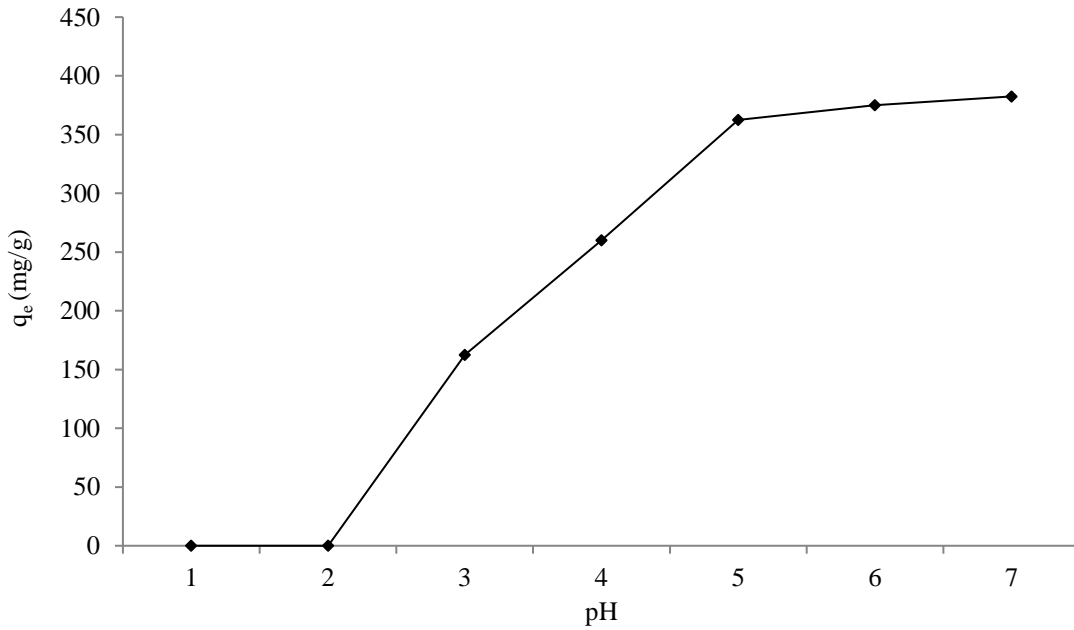
4.2.1. pH'nin etkisi

100 mL hacmindeki 200 mg/L Cu^{2+} içeren çözeltilerin pH'ları, NaOH ve/veya HNO_3 çözeltileri ile farklı pH'lara ayarlandıktan sonra çözeltilerin içine 20 mg TATEPA konuldu ve orbital çalkalayıcı ile oda sıcaklığında 4 saat boyunca çalkalandı. Çalkalama sonunda çözeltiler filtre kağıdı ile süzüldü. Çözeltilerdeki Cu(II) iyonlarının derişimleri FAAS cihazı ile ölçüldü. Tayin sonuçları Tablo 4.2'de verildi. Bu sonuçlara karşılık gelen TATEPA polimerinin tutma kapasitesinin değişimi Şekil 4.8'de verildi. Sentezlenen TATEPA polimeri üzerinde pH 1,0 ve 2,0'de Cu(II) iyonları adsorplanmamıştır. pH'nın 3,0'e çıkmasıyla Cu(II) iyonları adsorpladığı

gözlenmiş ve pH'ının artmasıyla Cu(II) adsorpsiyonunun hızla arttığı bulunmuştur. Fakat bu artış pH 5,0'den sonra yavaşlamış ve pH 7,0'ye kadar önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu nedenle Cu(II) iyonlarının TATEPA üzerinde tutunması için optimum pH değeri pH 5,0-7,0 olduğuna karar verilmiştir. pH 5,0'den yüksek değerlerde Cu(II) iyonlarının hidroksit kompleksleri oluşabileceğinden bundan sonraki kesikli adsorpsiyon deneyleri pH 5,0 değerinde çalışıldı.

Tablo 4.2. Numune pH'ının TATEPA polimerinin tutma kapasitesine etkisi.

pH	C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
1	200	200,0 ± 5,0	0 ± 25,0
2	200	200,0 ± 5,0	0 ± 25,0
3	200	167,5 ± 2,5	162,5 ± 12,5
4	200	148,0 ± 2,0	260,0 ± 10,0
5	200	127,5 ± 2,5	362,5 ± 12,5
6	200	124,0 ± 2,5	380,0 ± 12,5
7	200	123,5 ± 2,5	382,5 ± 12,5



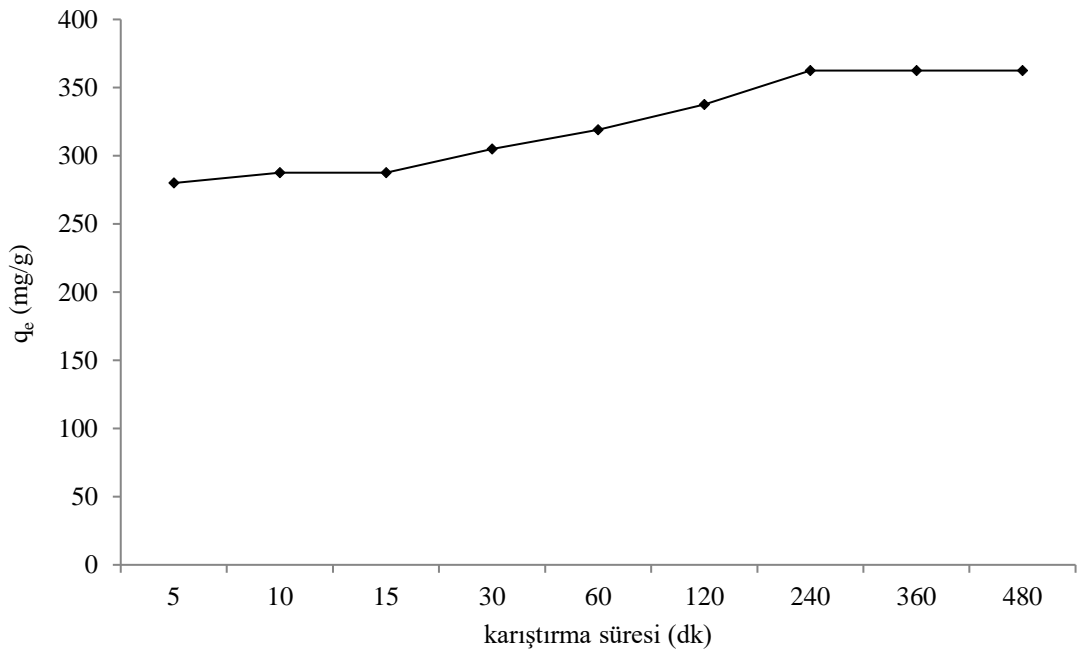
Şekil 4.8. Numune pH'ı ile TATEPA polimerinin Cu(II) tutma kapasitesinin değişimi.

4.2.2. Karıştırma süresinin etkisi

100 mL hacmindeki 200 mg/L Cu^{2+} çözeltisi içine 20 mg sorbent tartıldı. Farklı sürelerde oda sıcaklığında orbital çalkalayıcı ile çalkalandı. Çalkalanan çözeltiler filtre kağıdı ile süzüldü. Çözeltilerdeki Cu(II) iyonlarının derişimleri FAAS ile tayin edildi. FAAS’de okunan sonuçlar Tablo 4.3’de verildi. Karıştırma süresiyle TATEPA polimerinin tutma kapasitesinin değişimi ise Şekil 4.9’da verildi. 240 dakikada kantitatif sonuç elde edildiğinden kesikli yöntem adsorpsiyon deneylerinin devamında karıştırma süresi 4 saat olarak çalışılmıştır.

Tablo 4.3. Karıştırma süresinin TATEPA polimerinin tutma kapasitesine etkisi.

Karıştırma süresi (dk)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
5	200	$144,0 \pm 1,0$	$280,0 \pm 5,0$
10	200	$142,5 \pm 2,5$	$287,5 \pm 12,5$
15	200	$142,5 \pm 2,5$	$287,5 \pm 12,5$
30	200	$139,0 \pm 1,0$	$305,0 \pm 5,0$
60	200	$136,0 \pm 1,0$	$319,0 \pm 5,0$
120	200	$132,5 \pm 2,5$	$337,5 \pm 12,5$
240	200	$127,5 \pm 2,5$	$362,5 \pm 12,5$
360	200	$127,5 \pm 2,5$	$362,5 \pm 12,5$
480	200	$127,5 \pm 2,5$	$362,5 \pm 12,5$



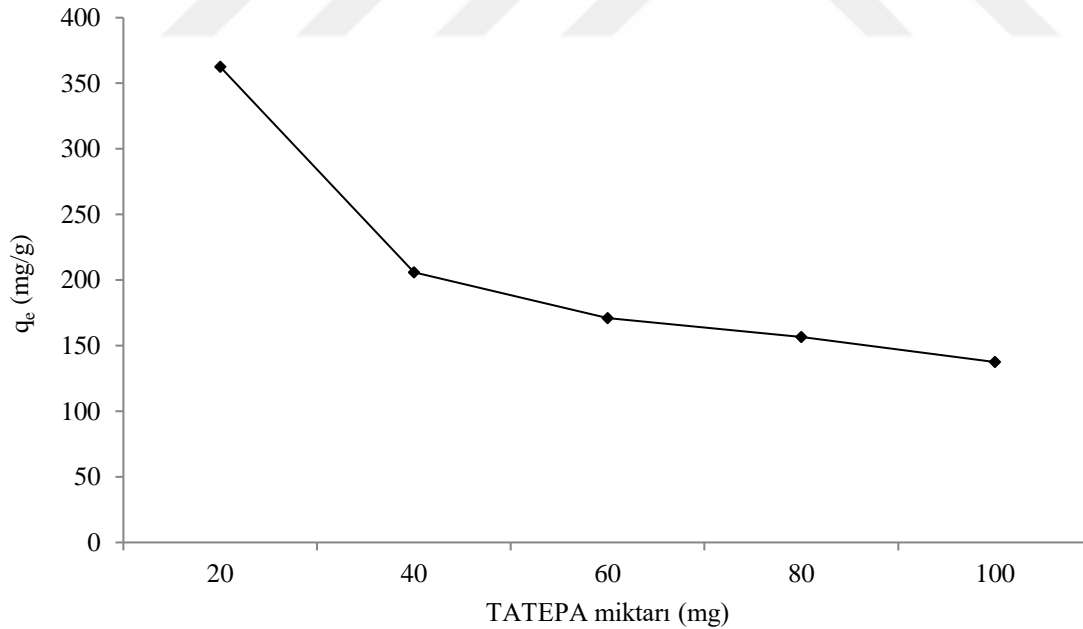
Şekil 4.9. Karıştırma süresi ile TATEPA polimerinin tutma kapasitesinin değişimi.

4.2.3. TATEPA miktarının etkisi

100 mL hacmindeki 200 mg/L Cu^{2+} içeren çözeltilerin içine farklı miktarlarda polimer konuldu. Orbital çalkalayıcı ile oda sıcaklığında 4 saat boyunca çalkalandı. Çalkalanan çözeltiler filtre kağıdı ile süzüldü. Çözeltilerdeki Cu(II) iyonlarının derişimleri FAAS cihazı ile ölçüldü. Tayin sonuçları Tablo 4.4'de verildi. Tayin sonuçlarına bağlı TATEPA polimerinin tutma kapasitesinin değişimi Şekil 4.10'da verildi. Kesikli yöntem adsorpsiyon deneylerinin devamında TATEPA miktarı 20 mg olarak seçilmiştir.

Tablo 4.4. TATEPA miktarının Cu(II) tutma kapasitesine etkisi.

TATEPA miktarı (mg)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
20	200	$127,5 \pm 2,5$	$362,5 \pm 12,5$
40	200	$120,0 \pm 5,0$	$206,0 \pm 6,0$
60	200	$97,5 \pm 2,5$	$171,0 \pm 4,0$
80	200	$75,0 \pm 5,0$	$156,5 \pm 6,5$
100	200	$62,5 \pm 2,5$	$137,5 \pm 2,5$



Şekil 4.10. TATEPA miktarı ile Cu(II) tutma kapasitesinin değişimi.

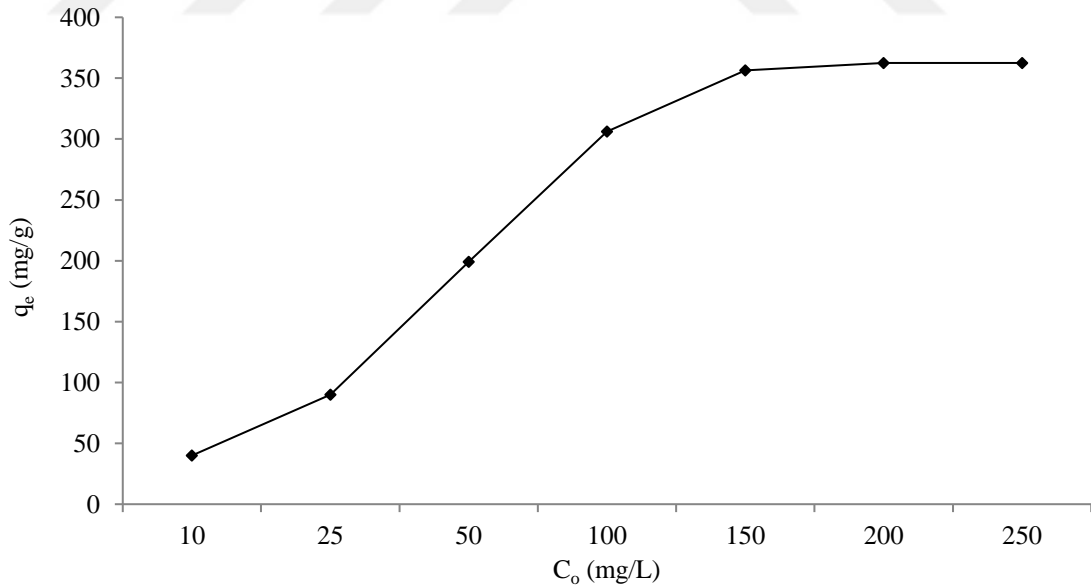
4.2.4. Cu(II) başlangıç derişiminin etkisi

Cu(II) başlangıç derişiminin etkisini incelemek için 100 mL hacmindeki 25-250 mg/L aralığında Cu^{2+} içeren çözeltilerin içine 20 mg TATEPA konuldu. Orbital çalkalayıcı ile oda sıcaklığında 24 saat çalkalandı ve ardından süzüldü. Çözeltilerdeki Cu(II)

iyonlarının derişimleri FAAS cihazı ile ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.5’de verildi. Şekil 4.11’de verilen TATEPA’nın Cu(II) tutma kapasitesinin başlangıç derişimi ile değişimi sonuçlarından Cu(II) başlangıç derişiminin 200 mg/L’ye kadar artmasıyla Cu(II) adsorpsiyonunun arttığı ve bundan sonra ise önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu durum, TATEPA’nın yüzeyindeki fonksiyonel gruplarının Cu(II) iyonları ile doyduğunu göstermektedir.

Tablo 4.5. Cu(II) derişiminin TATEPA polimerinin tutma kapasitesine etkisi.

C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_{ort} (mg/g)
10	$1,9 \pm 0,8$	$40,5 \pm 0,5$
25	$7,0 \pm 0,4$	$90,0 \pm 3,0$
50	$10,25 \pm 0,25$	$199,0 \pm 1,0$
100	$38,75 \pm 1,25$	$306,25 \pm 6,25$
150	$78,75 \pm 1,25$	$356,5 \pm 6,5$
200	$127,5 \pm 2,5$	$362,5 \pm 12,5$
250	$177,5 \pm 2,5$	$362,5 \pm 12,5$



Şekil 4.11. Cu(II) derişimi ile TATEPA polimerinin tutma kapasitesinin değişimi.

4.2.5. Cu(II) iyonunun adsorpsiyon kinetiği

Cu(II) iyonlarının TATEPA polimerinin adsorpsiyon kinetiği sahte (pseudo) birinci ve sahte (pseudo) ikinci derece denklemler kullanılarak araştırıldı. Sahte (pseudo) birinci derece denklemin doğrusal hali denklem (4.1)’de sunuldu (Lagergren, 1998).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.1)$$

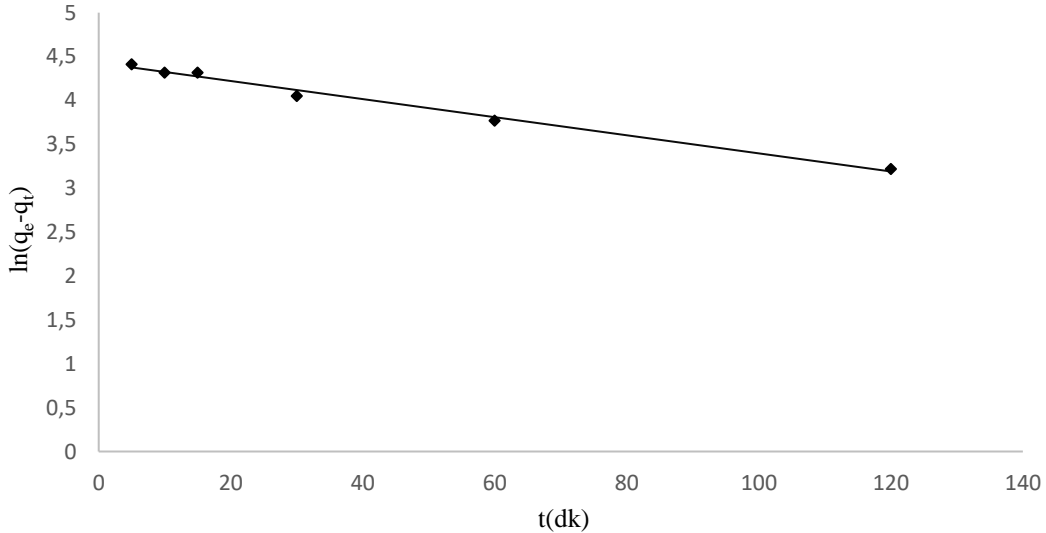
Bu denklemde; q_e (mg/g) ve q_t (mg/g) gram TATEPA polimeri başına denge anında ve herhangi t anında adsorplanan Cu(II) ve k_1 ; (1/dk) ise sahte (pseudo) birinci derece denklem sabitidir. k_1 ve q_e değerleri, $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t arasında çizilen doğrusal grafiğin sırasıyla eğim ve kesim noktalarından bulunur.

Sahte (pseudo) ikinci derece denklemin doğrusal hali (4.2)'deki eşitlik ile ifade edilir (Ho ve McKay, 1999).

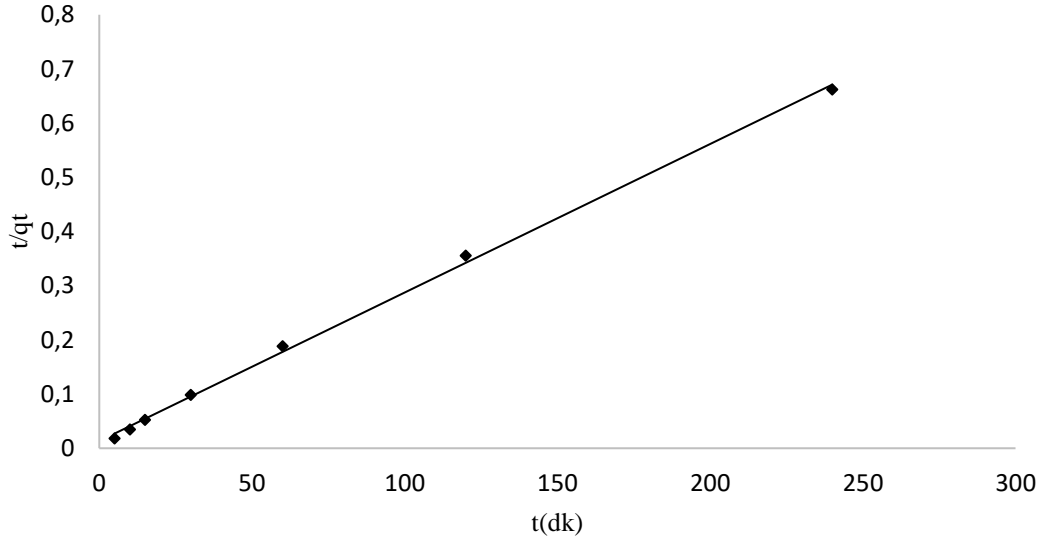
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.2)$$

Bu denklemde; k_2 (g/mg.dk) sahte (pseudo) ikinci derece denklem sabitidir. k_2 ve q_e değerleri t/q_t 'ye karşı t arasında çizilen doğrusal grafiğin sırasıyla eğim ve kesim noktalarından hesaplanır.

Cu(II) iyonlarının TATEPA polimeri üzerinde adsorpsiyon kinetiği için sahte (pseudo) birinci derece grafiği Şekil 4.12'de verildi. Cu(II) iyonlarının TATEPA polimeri üzerinde adsorpsiyon kinetiği için sahte (pseudo) ikinci derece grafiği Şekil 4.13'de verildi. TATEPA polimeri ile Cu(II) adsorpsiyonu için sahte (pseudo) birinci ve ikinci derece denklemlerin korelasyon katsayıları ve sabitleri Tablo 4.6'da verildi.



Şekil 4.12.TATEPA polimeri üzerinde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte (pseudo) birinci derece grafiği.



Şekil 4.13. TATEPA polimeri üzerinde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte (pseudo) ikinci derece grafiği.

Tablo 4.6. TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için sahte (pseudo) birinci derece ve sahte (pseudo) ikinci derece denklemlerin sabitleri.

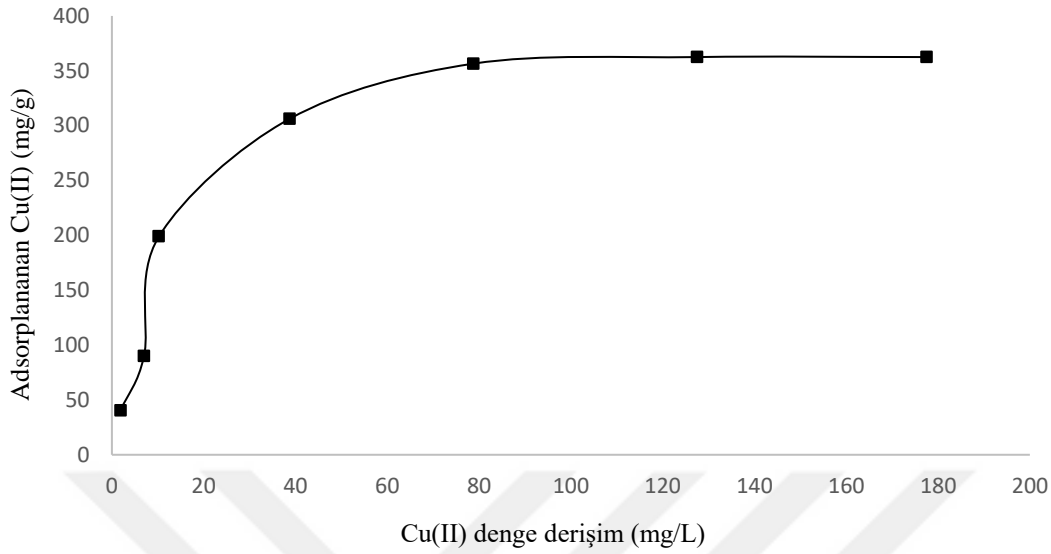
Adsorban	$q_{e\ den}$	Sahte birinci derece			Sahte ikinci derece		
	($mg\ g^{-1}$)	k_1	$q_{e\ hes}$	r^2	k_2	$q_{e\ hes}$	r^2
		(1/dak)	(mg/g)		(g/mg.dak)	(mg/g)	
TATEPA	362,5	$10,3 \times 10^{-3}$	83,7	0,9904	$5,5 \times 10^{-4}$	370,4	0,9985

TATEPA polimeri ile Cu(II) adsorpsiyonu için sahte birinci derece ve sahte ikinci derece denklemlerinin korelasyon katsayıları incelendiğinde iki denklemin de korelasyon katsayılarının 0,99'dan büyük değerde olduğu görülmektedir. Ancak sahte ikinci derece denklem kullanılarak tahmin edilen Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi ($q_{e\ hes}$ değeri), deneysel yöntem ile hesaplanan Cu(II) adsorpsiyon kapasitesine ($q_{e\ den}$ değerine) daha yakın olduğu Tablo 4.6'dan anlaşılmaktadır. Bu nedenle TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiğinin sahte ikinci derece denkleme uygun olduğuna karar verilmiştir.

4.2.6. Cu(II) iyonunun adsorpsiyon izotermi

TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermi Şekil 4.14'de verildi. İzoterm incelendiğinde Cu(II) denge derişiminin artmasıyla adsorplanan Cu(II) miktarının (mg/g) başlangıçta hızla arttığı, sonra artışın yavaşça devam ettiği ve 80 mg/L Cu(II) denge derişiminden sonra artışın olmadığı ve sistemin dengeye eriştiği görülmektedir. Bu izotermde TATEPA polimerinin yüzeyinin dolmasına kadar

Cu(II) adsorpsiyonunun arttığı sonrasında ise yüzeydeki aktif bölgeler dolduktan sonra ise herhangi bir Cu(II) adsorpsiyonunun oluşmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.14.TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermi.

TATEPA polimeri ile elde edilen Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon denge verileri kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi çizildi. Freundlich izoterminin denklemi, denklem (4.3)'de verilmiştir (Freundlich, 1907).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.3)$$

Bu denklemde; q_e ; denge anında TATEPA polimerinin kütle başına adsorpladığı Cu(II) miktarı (mg/g), C_e ; adsorpsiyon sonrasında denge anında sulu çözeltide kalan Cu(II) derişimi (mg/L), K_F ve n Freundlich sabitleridir. K_F bağıl adsorpsiyon kapasitesini ve n adsorpsiyon olayının şiddetiyle ilgili bir sabittir. n değeri 1 değerinden büyük olduğu için adsorpsiyon verimlidir. Freundlich izoterminin doğrusal hali denklem (4.4) eşitliği ile gösterildi. $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ değerleri ile elde edilen grafiğin eğimi $1/n$ 'e ve y eksenini kestiği nokta $\ln K_F$ değerine eşittir (Berkem, 1994).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.4)$$

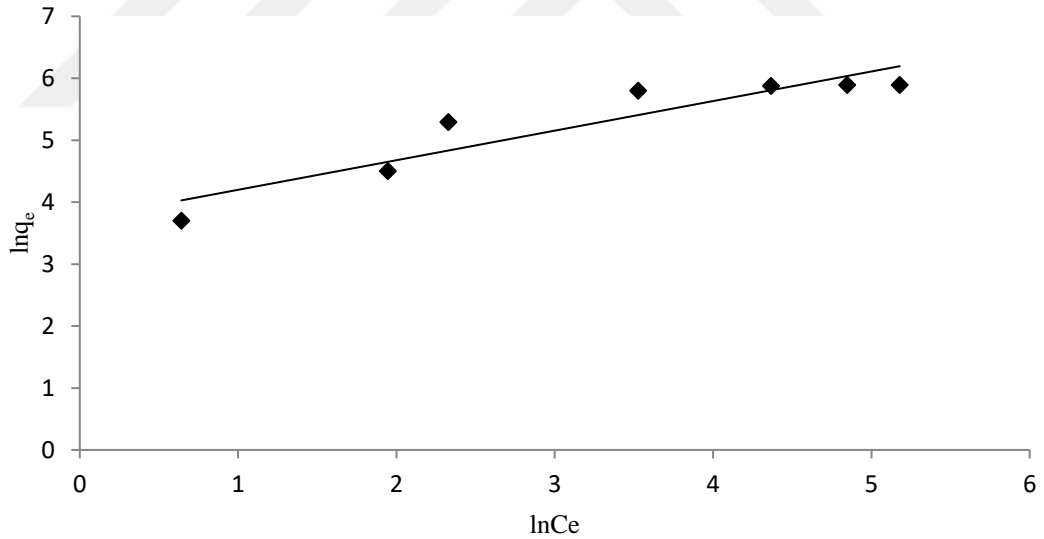
Langmuir izoterminin non-lineer ve lineer hali sırasıyla denklem (4.5) ve (4.6)'da gösterilmiştir (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.5)$$

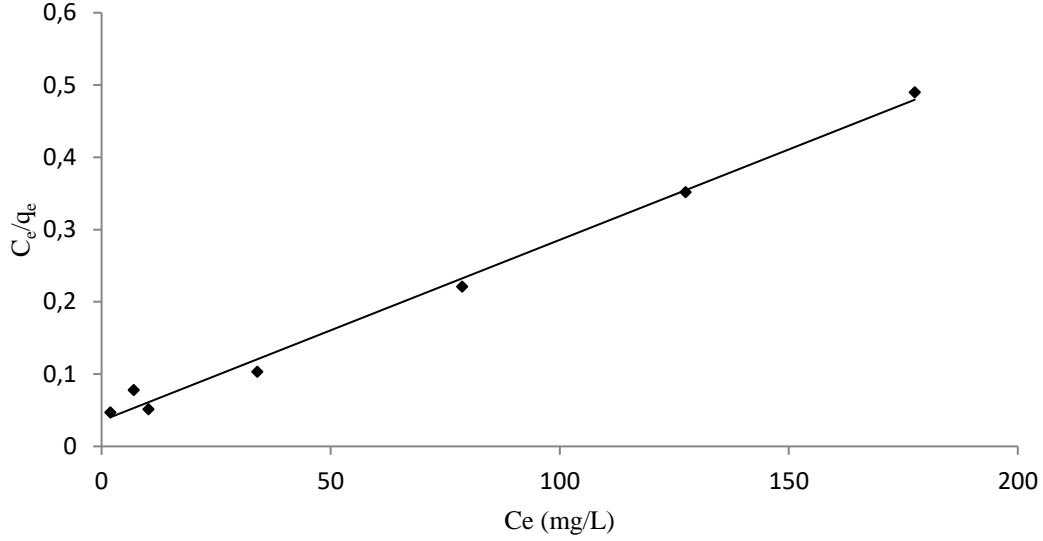
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (4.6)$$

Bu denklemlerde; q_e ; TATEPA polimerinin birim kütle başına adsorplanan Cu(II) miktarı (mg/g), C_e ; adsorpsiyon sonrasında denge anında sulu çözeltideki Cu(II) iyonlarının derişimi (mg/L)'dur. q_{max} ; en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve K_L ; adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg)'dir. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğinin eğimi $1/q_{max}$ 'a, y eksenini kestiği nokta $1/K_L q_{max}$ 'a eşittir (Berkem,1994).

TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun doğrusal Freundlich izoterm grafiği Şekil 4.15'de ve doğrusal Langmuir izoterm grafiği Şekil 4.16'da gösterilmiştir. TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermelerinin korelasyon katsayıları ve sabitleri Tablo 4.7'de verildi.



Şekil 4.15. TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun doğrusal Freundlich izoterm grafiği.



Şekil 4.16. TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun doğrusal Langmuir izoterm grafiği.

Tablo 4.7. TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.

Adsorban	Langmuir sabitleri		Freundlich sabitleri			
	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	r^2	K_F (mg g ⁻¹)	n	r^2
TATEPA	400,0	$7,0 \times 10^{-2}$	0,9926	41,3	2,1	0,8631

Tablo 4.7'ye bakıldığında TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermelerinin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında Langmuir izotermine korelasyon katsayısının Freundlich izotermine korelasyon katsayısından daha büyük ve 1 değerine daha yakın olduğu anlaşılmaktadır. Bu sebeple TATEPA polimeri ile Cu(II) adsorpsiyonu Langmuir izotermi ile uyumludur.

4.3. Kolon Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

4.3.1. Elüentin etkisi

Elüent türü, hacmi ve akış hızını incelemek için 25 mL hacminde numune çözeltileri 10 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Elüent olarak 5 ve 1 mL'lik hacimlerde 0,1 M ve 0,5 M HNO₃ kullanıldı ve 1 ve 5 mL/dk akış hızlarında kolondan geçirildi. Elüentteki Cu(II) iyonlarının derişimleri FAAS cihazı ile ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.8'de verildi. 0,1 M HNO₃ çözeltisi kullanıldığında Cu(II) iyonlarının elüsyon işleminin tam olarak gerçekleşmediği görüldü. 0,5 M HNO₃ çözeltisi kullanıldığında

0,1 M HNO₃ çözeltisinin kullanımına göre daha kantitatif sonuçlar elde edildiği görüldü. Katı faz ekstraksiyon yönteminde kullanılmak üzere 5 mL/dk akış hızında 5 mL 0,5 M HNO₃ çözeltisi elüent olarak seçilmiştir

Tablo 4.8. Elüentin geri kazanıma etkisi.

Elüent türü	Hacim (mL)	Akış hızı (mL/dk)	% Geri kazanım
0,1 M HNO ₃	5	1	67±1
	5	5	58±1
	10	1	101±1
	10	5	99±2
0,5 M HNO ₃	5	1	99±1
	5	5	98±1
	10	1	104±1
	10	5	103±1

4.3.2. Numune akış hızının etkisi

Numune akış hızının etkisini incelemek için 25 mL hacminde numune çözeltileri 5 ve 10 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Elüsyon işlemi 5 mL 0,5 M HNO₃ çözeltisi ile yapıldı ve elüattaki Cu(II) iyonlarının derişimleri FAAS ile ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.19'da verildi. Kantitatif geri kazanım sağlayan 10 mL/dk akış hızı çalışmanın devamı için numune akış hızı olarak seçilmiştir.

Tablo 4.9. Numune akış hızının geri kazanıma etkisi.

Akış hızı (mL/dk)	%Geri kazanım
5	103 ± 1
10	100 ± 1

4.3.3. Numune hacminin etkisi

Numune hacminin etkisini incelemek için 25 ve 500 mL hacimlerinde numune çözeltileri 10 ml/dk akış hızında kolondan geçirildi. Elüsyon işlemi 5 ml 0,5 M HNO₃ çözeltisi ile yapıldı ve elüattaki Cu(II) iyonu konsantrasyonu FAAS cihazı ile ölçüldü. Bulunan sonuçlar Tablo 4.10'da verildi.

Tablo 4.10. Numune hacminin geri kazanıma etkisi.

Hacim (mL)	%Geri kazanım
25	103 ± 1
500	98 ± 1

Sonuçlar incelendiğinde 25 ve 500 mL hacmindeki numunelerden Cu(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür. 500 mL'den daha büyük hacimlerin uygulanması çok fazla zaman alacağı için çalışılmamıştır. Geliştirilen SPE yöntemi ile 500 mL'ye kadar olan numune hacimlerinde çalışılabileceği sonucuna varılmıştır.

4.3.4. Matriks iyonlarının etkisi

Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla çalışmalar sonucunda belirlenen optimum şartlarda Cu(II) iyonu çözeltisi içerisinde çeşitli matriks iyonları eklenmiş 25 mL hacminde numune çözeltileri 10 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Elüent olarak 0,5 M HNO₃ çözeltisi 5 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Elüattaki Cu(II) iyonlarının derişimleri FAAS ile ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.11'de verildi. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde numune çözeltilisine eklenen matriks iyonlarının geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesinde etkisinin %3'den az olduğu görüldü ve geliştirilen yöntemin incelenen derişimlere kadar matriks iyonlarını içeren çeşitli örneklerle uygulanabileceği saptandı.

Tablo 4.11. TATEPA ile Cu(II) geri kazanıma matriks iyonlarının etkisi.

Matriks iyonları	Hazırlandığı bileşik	Derişimi (mg/L)	% Geri kazanım
Na ⁺	NaNO ₃	1 000	101±2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	1 000	99±3
K ⁺	KNO ₃	1 000	102±3
Mg ²⁺	MgCl ₂	1 000	100±3
Cl ⁻	NaCl	20 000	100±2
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	10	104±1
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂	10	103±2
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	10	103±1

4.4. Yöntemin Analitik Performansı

TATEPA dolgulu kolonda Cu(II)'nin katı faz ekstraksiyon yönteminin optimum koşulları; numune çözeltisinin pH'ı 7, numune akış hızı 10 mL/dk, maksimum uygulanabilir numune hacmi 500 mL, elüent ise 5 mL/dk akış hızında 5 mL 0,5 M HNO₃'tür.

TATEPA dolgulu kolonun en az 100 döngüde Cu(II) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyonunda herhangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

Geliştirilen yöntemin kesinliğini belirlemek amacıyla optimum şartlarda geri kazanım veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bunun için 5 ayrı zenginleştirme işlemi yapıldı.

Cu(II) iyonlarının geri kazanım verimi ile bağıl standart sapması hesaplandı ve $100 \pm 1,3$ olarak bulundu.

Geliştirilen yöntemin zenginleştirme katsayısı; kantitatif geri kazanım yapılabilen en yüksek hacim olan 500 mL'nin, en düşük elüent hacmi olan 5 mL'ye oranından hesaplanarak 100 olarak bulunmuştur.

FAAS cihazının gözlenebilirlik sınırını (LOD) ve tayin sınırını (LOQ) hesaplamak için kör numunenin (n=10) katı faz ekstraksiyonundan sonra absorbanslarının standart sapmasının sırasıyla üç katı (3s/m) ve on katı (10s/m) kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle $11,19 \mu\text{g/L}$ ve $37,3 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin gözlenebilirlik sınırı ve tayin sınırı değerleri, yöntemin zenginleştirme katsayısı olan 100'e bölünmesiyle $0,12 \mu\text{g/L}$ ve $0,37 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla kullanılan sertifikalı referans madde olan tütün yaprağının mikrodalga ile çözündürme işlemi gerçekleştirildi. Optimum koşullar altında katı faz ekstraksiyon yöntemi gerçekleştirildi. Su örneği ise doğrudan kolondan geçirildi. Elüattaki Cu(II) iyonu konsantrasyonları FAAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.12'de verildi.

Tablo 4.12. Standart referans maddelerde Cu(II) derişimlerinin geliştirilen yöntemle tayini.

Element	Ontario Göl Suyu (TMDA-54.4)		Virginia Tütün Yapağı (CTA-VTL-2)	
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g/L}$)	Okunan değer ($\mu\text{g/L}$)	Sertifikalı değer ($\mu\text{g/g}$)	Okunan değer ($\mu\text{g/g}$)
Cu(II)	$18,2 \pm 0,9$	$18,5 \pm 1,1$	$0,443 \pm 0,037$	$0,443 \pm 0,064$

4.5. Sebze Örneklerine Uygulama

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi için belirlenen optimum şartlarda sebze örneklerine uygulama yapıldı. TATEPA polimeri ile yapılan katı faz ekstraksiyon çalışmasında biber, domates, maydanoz, dereotu ve kabak kullanıldı. Sonuçlar Tablo 4.13'de verildi.

Tablo 4.13. Geliştirilen yöntem ile sebze örneklerinde Cu(II) derişimlerinin tayini.

Sebze	Cu derişimi ($\mu\text{g/g}$)
Biber	12,57 \pm 0,11
Kabak	10,54 \pm 0,18
Domates	7,15 \pm 0,06
Dereotu	6,73 \pm 0,09
Maydanoz	14,29 \pm 0,16

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Çalışmada sentezlenen 1,3,5-triazin tetraetilen pentamin (TATEPA) polimerinin karakterizasyonu FTIR, SEM-EDS ve C,H,N elemental analizi ile yapılmıştır. SEM görüntüleri sonucunda TATEPA polimerinin parçacık boyutunun 100-200 µm arasında olduğu görülmüştür.

Kesikli adsorpsiyon (batch) yöntemi ile başlangıç derişimin, karıştırma süresinin, pH'ın ve TATEPA miktarının etkisi incelenmiştir. Batch yönteminde optimum karıştırma süresi 4 saat, pH 5,0-7,0, TATEPA miktarı 20 mg/100 mL olarak belirlenmiştir. Cu(II) iyonlarının TATEPA polimeri üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi sonucunda adsorpsiyon kinetiği sahte ikinci derece denkleme uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Cu(II) iyonunun adsorpsiyon izotermi çizilmesi sonucunda TATEPA polimeri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eşitliği ile uyumlu olduğuna karar verilmiştir. Langmuir izoterminden TATEPA polimerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 400 mg/g olarak bulunmuştur. TATEPA ile literatürdeki çeşitli adsorbanların Cu(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 5.1.'de yapılmıştır. Adsorbanların Cu(II) adsorpsiyon kapasiteleri 2,55 ile 305 mg/g arasında değiştiği görülmektedir. TATEPA polimerinin adsorpsiyon kapasitesi diğer çoğu adsorbankinden yüksektir ve bu nedenle TATEPA yüksek Cu(II) adsorpsiyon kapasiteli adsorban olarak kabul edilebilir.

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemini optimum koşullarını belirlemek için numune akış hızı ve hacmi ile elüent akış hızı, türü ve hacmi ve ayrıca matriks iyonlarının etkisi parametreleri incelenmiştir. Optimum koşullar olarak örnek hacmi 25 mL, elüent 5 mL 0,5 M HNO₃, örnek akış hızı 10 mL/dk, elüent akış hızı 5 mL/dk bulunmuş ve çeşitli matriks iyonlarından Cu(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımını bozabilen bir girişim gözlenmemiştir. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü 100, gözlenebilme ve tayin sınırları ise sırasıyla 0,12 ve 0,37 µg/L olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.1.TATEPA ile literatürdeki adsorbanların Cu(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Genleştirilmiş perlit (EP)	8,62	Sarı ve ark, 2007
Salisilaldehitte modifiye edilmiş poliamin poliüre reçinesi	61,4	Özer ve İmamoglu 2008
N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jel	21,10	Özçelik, 2010
Çapraz bağlı manyetik kitosan-isatin Schiff baz reçinesi ve çapraz bağlı manyetik	40,15	Monier ve ark, 2010
Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel	31,90	Sivrikaya ve ark, 2011
Etilenediamin silika materyali	48,50	İmamoglu ve Albayrak, 2012
Bis-pikolilamin, iminodiasetat işlevselleştirilmiş reçineler	166	Edebalı ve Pehlivan, 2016
2-[N,N'-bis(salisilaldimin)]amino-etilamin bağlı silika jel	31,60	Sivrikaya ve İmamoglu, 2018
TiO ₂ /Aktif çamur bileşimi	47,62	Keklikçioğlu ve Topal, 2020
Fosforik asit ile aktive edilmiş fındık çotanağı karbonu (HHPAAC)	24,3	Usanmaz, 2020
Bispikolilamin şelatlayıcı reçine	305	Robshaw, 2020
4,5-diazafloren-9-on ile heteroflorenon yan gruplarını içeren poli-klorometil stiren şelatlama reçinesi (CPS-DI)	2,55	Zou ve ark, 2021
Schiff bazlı fonksiyonelleştirilmiş sporopollenin mikrokapsül (sp-CPTS-HNMAA)	37,57	Bilgiç, 2022
Etilendinitril tetra asetik asit (EDTA) ile modifiye edilmiş Prunus Dulcis L. Kabukları	42,19	Saygılı Canlıdınç, 2022
1,3,5-triazin-tetraetilen pentamin polimeri	400	Bu çalışma

Çalışmada elde edilen sonuçlar literatürdeki diğer Cu(II) iyonu ile katı faz ekstraksiyonu çalışmalarıyla karşılaştırılmıştır. Cu(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi için literatürdeki bazı çalışmalar Tablo 5.2’de verilmiştir. Literatürdeki katı faz ekstraksiyon yöntemlerinin LOD değerlerinin genellikle 0,2-10 µg/L aralığında olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ise LOD değeri 0,12 µg/L olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin LOD değerinin literatürdeki rapor edilen yöntemlerin çoğundan daha düşük ve bazılarıyla da aynı düzeyde olduğu söylenebilir.

Tablo 5.2.Cu(II) iyonunun zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemin diğer yöntemlerle karşılaştırılması.

Materyal	Cihaz	LOD (µg/L)	Uygulama	Kaynak
Epiklorohidrin çapraz bağlı silika jel-kitosan kompozit boncukları	AAS	2	İçme suyu sertifikalı referans materyali ve nehir suları	Çolak ve Tirtom, 2019
N-(2-aminoetil)salisilaldimin bağlı silika jel	FAAS	0,2	Çeşitli su numuneleri	Özçelik, 2010
2-[N,N'-bis(salisilaldimin)]aminoetilamin bağlı silika jel	FAAS ve ICP-MS	0,62	Doğal su ve gıda numuneleri	Sivrikaya, 2014
Fenilfluoron ile fonksiyonel hale getirilmiş poliüretan köpük (PUF)	FAAS	0,8	Nehir ve yüzme havuzu suları	De Sousa ve ark, 2018
Coomassie Brilliant Blue ile modifiye edilmiş manyetik Fe ₃ O ₄ sorbenti (CBB@Fe ₃ O ₄)	FAAS	9	Su bazlı numuneler	Yılmaz, 2023
Amberlite XAD 1180-Ditizon	FAAS	0,26	Su ve gıda numuneleri	Tuncay, 2012
Anoxybacillus sp. SO-B1 ile modifiye edilmiş amberlit XAD-16	FAAS	0,16	Su numuneleri	Aksoy, 2011
polidopamin kaplı manyetik Fe ₃ O ₄ nanopartikül (Fe ₃ O ₄ @PDA)	GFAAS	0,75	Gıda numuneleri	Yavuz, 2017
Poliakrilonitril/Poliindol (PAN/PIN) polimerik kompozit	FAAS	10	Göl suyu sertifikalı referans materyali	Yıldız, 2019
EDTA ile Modifiye Edilmiş Prunus Dulcis L. Kabukları	FAAS	6,08	Su sertifikalı referans materyali	Saygılı Canlıdınç, 2022
1,3,5-triazin-tetraetilen pentamin polimeri	FAAS	0,12	Sebze numuneleri	Bu çalışma

Sertifikalı standart referans malzemeler olan su referans örneği (TMDA-54.4) ve Virginia tütün yaprağı (CTA-VTL-2)'nda Cu(II) derişimleri tayin edilerek yöntemin doğruluğu ortaya konulmuştur. Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi, Sakarya ilindeki yerel pazar ve marketlerdeki çeşitli sebze numunelerinde bulunan Cu(II) seviyelerinin tayini için kullanılmıştır. Sebze numunelerini katı faz ekstraksiyon yönteminde analiz edebilmek için ön hazırlıktan sonra mikrodalga ile çözünürleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra geliştirilen kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi

ile Cu(II) iyonları zenginleştirildikten sonra çeşitli sebze ve su numunelerinde bakır derişimlerinin FAAS ile başarıyla belirlenebileceği saptanmıştır.



KAYNAKLAR

- Aksoy, Z. (2011). *Anoxybacillus sp. SO-B1 ile modifiye edilmiş amberlit XAD-16 kullanılarak Cu(II) iyonunun biyosorpsiyonu ve önderiştirilmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Dicle Üniversitesi.
- Ammar, H., Shabaan, AF., El-Bahy, SM., Elkhawagad, HA., Metwally, AM. (2023). Removal of uranium ions from aqueous solutions using nano-sized copper potassium hexacyanoferrate encapsulated O- carboxymethyl chitosan matrix by batch and fixed bed column methods, *Desalination and Water Treatment*, 291, 117-130. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29474>
- Berkem, A. R., Baykut, S., Berkem, M. L. Fizikokimya, 2.Cilt. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 831-857, 1994.
- Benallaa, S., Addara, F. Z., Tahaikta, M., Elmidaouia, A., Takya, M. (2022). Heavy metals removal by ion-exchange resin: experimentation and optimization by custom designs, *Desalination And Water Treatment*, 262, 347-358. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28607>
- Bilba, D., Paduraru, C., Tofan, L. (2004). Determination of trace amounts of palladium(II) by solid-phase spectrophotometry, *Micrchimica Acta*, 144, 97-101. <https://doi.org/10.1007/s00604-003-0089-y>
- Bilgiç, A. (2022). Synthesis and Characterization of the Schiff Base-on Functionalized Novel Sporopollenin Microcapsule and Its Use for Effective Adsorption of Cu (II), *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(1), 324-336. <https://doi.org/10.21597/jist.987744>
- Botelho Junior, A.B., Jimenez Correa, M.M., Espinosa, D.C., Dreisinger, D., Tenorio, J.A. (2019). Recovery of Cu(II) from nickel laterite leach using prereduction and chelating resin extraction: Batch and continuous experiments, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(4), 924-929. <https://doi.org/10.1002/cjce.23306>
- Cağırdı, D., Altundağ H., İmamoğlu, M. ve Tüzen, 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. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.12-409>
- Chen, Y., Jia, S., Zhao, W., Song, J., Li, Y., Wang, H. (2022). Ethylenediamine functionalized chelating resin for removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution, *Desalination And Water Treatment*, 274, 206-218. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28915>

- Çolak, G. ve Tirtom, V. N. (2019). Comparative Methods for Online Preconcentration of Copper Ions on Epichlorohydrin Cross Linked Silica Gelchitosan 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.
- Das, D., Sharma, A. K., Chattopadhyay, K. K., & Banerjee, D. (2023). A Review on Luminescence Based Metal Ion Sensing Efficacy of Graphitic Carbon Nitride Nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, 170689. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170689>
- Deng, Z., Oraby, E.A., Eksteen, J.J. (2020). Cu adsorption behaviours onto chelating resins from glycine-cyanide solutions: Isotherms, kinetics and regeneration studies, *Separation and Purification Technology*, 236, 116-280. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116280>
- De Sousa, J. M., Couto, M. T., 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. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.01.006>
- Doğan, M., Can, M., İmamoğlu, M., Arslan, M. (2016). Au(III) uptake by triazine polyamine polymers: Mechanism, kinetic and equilibrium studies, *Reactive and Functional Polymers*, 109, 151-161. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.10.009>
- Durduran, E. (2016). *N-(2-aminoetil)-2,3-dihidrosibenzaldimin bağlı silika jel ile bazı metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu* [Yüksek Lisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Edebali, S., Pehlivan, E. (2016). Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions, *Powder technology*, 301, 520-525. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.011>
- Elçi, L., Şahan D., Başaran, A., Soylak, M. (2007). Solid phase extraction of gold(III) on Amberlite XAD-2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, *Environmental Monitoring and Assessment*, 132, 331-338. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9537-6>
- Faraji, M., Yamini, Y., & Gholami, M. (2019). Recent advances and trends in applications of solid-phase extraction techniques in food and environmental analysis. *Chromatographia*, 82(8), 1207-1249. <https://doi.org/10.1007/s10337-019-03726-9>
- Freundlich, H. M. F. (1907). Über die Adsorption in Lösungen, *Journal of Physical Chemistry*, 57(1), 385-470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Gao, J., Zhao, Z., Yan, Y., Feng, M., Wang, Y., Wang, J. (2023). Preparation of chitosan-loaded zero-valent iron-coated quartz sand and study of its ability to remove Cr(VI) in groundwater, *Desalination And Water Treatment*, 284, 101-115. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29132>
- Garg, B.S., Sharma, R.K., Bhojak, N., Mittal, S. (1999). Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions, *Microchemical Journal*, 61(2), 94-114. <https://doi.org/10.1006/mchj.1998.1681>

- Ghaedi, M., Nikham, 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 (indoly) methane loaded on Amberlite XAD-16, *Food and Chemical Toxicology*, 48(3), 891-897. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.12.029>
- Güneş, V., İmamoğlu, M. (2012). Solid phase extraction of au and pd by silica gel functionalized with triethylenetetramine for determination by FAAS, *Atom. Spectrosc.*, 33(6), 205-211. <https://doi.org/10.46770/as.2012.06.005>
- Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemical*, 34, 451-465. [https://doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5)
- Hu, B., Yang, M., Huang, H., Song, Z., Tao, P., Wu, Y., Yang, C. (2022). Triazine-crosslinked polyethyleneimine for efficient adsorption and recovery of gold from wastewater, *Journal of Molecular Liquids*, 367, 120586. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120586>
- İmamoğlu, M., Albayrak, S. (2012). FAAS determination of au and pd after selective preconcentration on ethylenediamine silica material prepared by the sol-gel method, *Atom. Spectrosc.* 33(1), 30-35. <https://doi.org/10.46770/as.2012.01.005>
- İmamoğlu, M., Aydın, A.O. (2005). Column solid phase extraction of gold, palladium and copper at trace levels on modified silica gel for their atomic absorption spectrometric determination, *Fresen. Environ. Bull.*,14(10), 940-946.
- Keklikçioglu Çakmak, N., Topal Canbaz, G. (2020). TiO₂ nanopartikülü ve TiO₂/Aktif Çamur sentezi ile sulu çözümlerden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10(1), 86-98. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.514285>
- Koklu, R., Imamoglu, M. (2022). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by activated carbon prepared from orange peel using zinc chloride, *Membrane And Water Treatment*, 13(3), 129-137.
- Langmuir I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J Am Chem .Soc.*, 40,1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Kung Sven. Vet. Hand.*, 24, 1-39.
- Monier, M., Ayad, D.M., Wei, Y., Sarhan, A.A. (2010). Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin, *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 962-970. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.012>
- Martinez, C. E., Motto, H. L. (2000). Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils, *Environ Pollut*, 107(1), 153-158. [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(99\)00111-6](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(99)00111-6)

- Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T., Imyim, A. (2009). Highly selective preconcentration of Cu(II) from seawater and water samples using amidoamidoxime silica, *Talanta*, 78, 1004-1010. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.01.017>
- Ozer, C., Boysan, F., Imamoglu, M. (2017). Efficient removal of Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Pb (II) by polyamine-polyurea polymer modified with 2,4-dihydroxybenzaldehyde from synthetic and real wastewaters, *Desalination and Water Treatment*, 85, 320-329. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21240>
- Ozer, C., & Imamoglu, M. (2017). Column solid(II) and Cu(II) using salicylaldehyde-modified polyamine polyurea resin for their determination by FAAS in waters, *Atomic Spectroscopy*, 38(5), 158-64. <https://doi.org/10.46770/as.2017.05.006>
- Özçelik, G. (2010). *Bazı ağır metal iyonlarının schiff bazı bağlı silika jel ile zenginleştirilmesi ve çeşitli numunelerde tayini* [Yüksek Lisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Özer, T. (2022). *Glütensiz gıdalarda bazı eser elementlerin ICP-OES ile belirlenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Robshaw, T.J., Griffiths, S.M., Canner, A., Bezzina, J.P., Waller, A.G.L., Hammond, D.B., Meurs, S., Ogden, M.D. (2020). Insights into the interaction of iodide and iodine with Cu(II)-loaded bispicolyamine chelating resin and applications for nuclear waste treatment, *Chemical Engineering Journal*, 390, 124647. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124647>
- Sarı, A., Tüzen, M., Çıtak, D., Soylak, M. (2007). Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 387-394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.052>
- Saygılı Canlıdınç, R. (2020). Grafen/Grafen oksit temelli adsorbanların katı faz özütleme tekniğinde kullanılabilirliği hakkında literatür araştırması, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 26(7), 1319-1327.
- Saygılı Canlıdınç, R. (2022). EDTA ile modifiye edilmiş Prunus Dilcus L. kabukları kullanılarak bakır iyonlarının sulu çözeltiden zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10, 1476-1488. <https://doi.org/10.29130/dubited.998329>
- Sayın, M., Can, M., İmamoğlu, M., Arslan, M. (2015). 1,3,5-triazine-pentaethylenehexamine polymer for the adsorption of palladium(II) from chloride-containing solutions, *Reactive and Functional Polymers*, 88, 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.02.003>
- Sayın, M., Can, M., İmamoğlu., Arslan, M. (2017) Highly efficient adsorption of Rh(III) from chloride containing solutions by triazine polyamine polymer, *Water, Air & Soil Pollution*, 228, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3284-x>
- 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. <https://doi.org/10.1039/c4ra01260g>

- Singh, S., Paswan, S. K., Kumar, P., Singh, R. K., & Kumar, L. (2023). Heavy metal water pollution: an overview about remediation, removal and recovery of metals from contaminated water, *Metals in Water*, 263-284. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-95919-3.00018-5>
- Sivrikaya, S. (2014). *Bazı eser metal iyonlarının yeni sorbentler kullanılarak akışa enjeksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini* [Doktora Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Sivrikaya, S., Altundağ, H., Zengin, M., and İmamoglu, M. (2011). Separation, preconcentration, and recovery of Pd (II) ions using newly modified silica gel with bis(3-aminopropyl)amine, *Sep. Sci. Technol.*, 46(13), 2032–2040. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.572111>
- Sivrikaya, S. ve Imamoglu, M. (2018). Online solide-phase extraction of Cd(II), Cu(II) and Co(II) using covalently attached bis (salicylaldehydeimine) to silica gel for determination in food and water by flame atomic absorption spectrometry, *Analytical Letters*, 51(5), 773-791. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1360897>
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment, *National Library of Medicine*, 101, 133-164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tuncay, A.F. (2012). *Bakır, kurşun ve bizmut'un atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri öncesi katı faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Erciyes Üniversitesi.
- Tünay, S., Köklü, R., Imamoglu, M. (2022). Removal of diclofenac, ciprofloxacin and sulfamethoxazole from wastewater using granular activated carbon from hazelnut shell: isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, 277, 155-168. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28971>
- Usanmaz, S. (2020) *Fındık Çotanağından Fosforik Asitle Hazırlanmış Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Cu(II), Ni(II) Ve Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonu* [Yüksek Lisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Yavuz, E. (2017). *Nano Metal Oksit Ve Grafen Bazlı Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu İle Zenginleştirilmesinde Kullanılması* [Doktora Tezi]. Erciyes Üniversitesi.
- Yıldız, H. (2019). *Polimer Kompozit Adsorbantı İle Cu(II) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu* [Yüksek Lisans Tezi]. Erciyes Üniversitesi.
- Yılmaz, E. ve Soylak M. (2014). Solid phase extraction of Cd, Pb, Ni, Cu and Zn in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes, *Environ Monit Assess*, 186, 5461-5468. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3795-5>
- Yılmaz, M. (2023). *Modifiye Manyetik Nanoparçacık Kullanılarak Krom Ve Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonu* [Yüksek Lisans Tezi]. Balıkesir Üniversitesi.
- Zhang, Z., Xu, W., Zhang, K., & Tang, K. (2023). Highly efficient and fast adsorption of Au (III) and Pd (II) by crosslinked polyethyleneimineglutaraldehyde, *AIChE Journal*, 69(3), e17950. <https://doi.org/10.1002/aic.17950>

Zou, B., Zhang S., Sun, P., Ye, Z., Zhao, Q., Zhang. W., Zhou, L. (2021). Preparation of a novel Poly-chloromethyl styrene chelating resin containing heterofluorenone pendant groups for the removal of Cu (II), Pb (II), and Ni (II) from wastewaters, *Colloid and Interface Science Communications*, 40, 100349. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100349>



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hande Nur Beyza ŞAĞBAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2020, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM :

- 2020-2021 yılları arasında Hatipoğlu Et ve Et Ürünleri Gıda Sanayi ve Ticaret Ltd.'de Üretim Müdürü olarak çalıştı.
- 2021 yılında Garanti Gıda San. Ve Tic. A.Ş.'de Kalite Güvence Teknikeri olarak çalıştı.
- 2022-2023 yılları arasında Propolis Gıda ve Hayvancılık San. Tic. Ltd. Şti.'de Gıda Mühendisi olarak çalıştı.