

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**NANO METAL OKSİT VE GRAFEN BAZLI
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ESER ELEMENTLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU
İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANILMASI**

**Hazırlayan
Emre YAVUZ**

**Danışman
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

Doktora Tezi

**Aralık 2017
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**NANO METAL OKSİT VE GRAFEN BAZLI
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ESER ELEMENTLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU
İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANILMASI**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Emre YAVUZ**

**Danışman
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FDK-2015-5912 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Aralık 2017
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Emre YAVUZ

YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

“Nano Metal Oksit ve Grafen Bazlı Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesinde Kullanılması” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan
Emre YAVUZ

Danışman
Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU

Kimya ABD Başkanı
Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU danışmanlığında **Emre YAVUZ** tarafından hazırlanan “**Nano Metal Oksit ve Grafen Bazlı Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesinde Kullanılması**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

.

..... / /
(Tez savunma sınav tarihi yazılacaktır.)

JÜRİ:

Danışman	:.....	
Üye	:.....	
Üye	:.....	
Üye	:.....	
Üye	:.....	

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

..... / /
Prof. Dr. Mehmet AKKURT
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleri ile her konuda yol gösterici olan, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU'na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca yol gösteren ve destekleyen, tez izleme komitesinde yer alan çok değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN'e ve sayın Prof. Dr. Şaban PATAT'a teşekkürlerimi iletirim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FDK-2015-5912) teşekkür ederim.

Ayrıca her konuda yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eşime, oğluma ve sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emre YAVUZ

Kayseri, Aralık 2017

**NANO METAL OKSİT VE GRAFEN BAZLI KOMPOZİTLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ESER ELEMENTLERİN KATI FAZ
EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANILMASI**

Emre YAVUZ

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Aralık 2017
Danışman: Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

ÖZET

Bu tez çalışmasında değişik örneklerdeki Pd, Rh, Be, Hg ve Cu eser elementlerinin vorteks yardımcı katı faz ekstraksiyonu ile ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri için yeni adsorbanlar sentezlenmiştir. Bu adsorbanlar, X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskopisi, fourier transform infrared spektroskopisi, Brunauer- Emmett- Teller yüzey alanı ve zeta potansiyel ölçümleri kullanarak karakterize edilmiştir.

İlk sentezlenen malzeme nano boyutlu Mn_2O_3 olup, optimize edilen katı faz ekstraksiyonu sonrası çözeltilerdeki Pd ve Rh tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. İkinci sentezlenen malzeme tannik asit tutturulmuş indirgenmiş grafen oksit olup, çeşitli örneklerdeki Be(II)'nin ayırma/zenginleştirilmesi için adsorban olarak kullanılmıştır. Çözeltilerdeki Be tayini grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılmıştır. Sentezlenen üçüncü malzeme manyetik grafen- $ZnFe_2O_4$ olup, Hg(II) iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanılmıştır. Hg tayini soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Dördüncü malzeme polidopamin kaplı manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri olup, Cu(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. Çözeltilerdeki Cu tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yeni katı faz ekstraksiyon yöntemlerinin doğruluğu için sertifikalı referans madde analizleri ve örneklerde geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Geliştirilen yöntemler ile kompleks matriksli çeşitli örneklerde Pd, Rh, Be, Hg ve Cu tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanometal oksit; grafen bazlı kompozit; sentez ve karakterizasyon; katı faz ekstraksiyonu; atomik absorpsiyon spektrometresi

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF NANO METAL OXIDE AND
GRAPHENE BASED COMPOSITES AND THEIR USE FOR
PRECONCENTRATION OF TRACE ELEMENTS BY SOLID PHASE
EXTRACTION**

Emre YAVUZ

**Erciyes University, Institute of Science Sciences
PhD Thesis, December 2017
Supervisor: Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

ABSTRACT

In this thesis, new adsorbents were synthesized for separation and preconcentration of Pd, Rh, Be, Hg, and Cu trace elements in different samples by vortex assisted solid phase extraction method. These adsorbents were characterized by X-Ray diffraction, scanning electron microscopy, fourier transform infrared spectroscopy, Brunauer-Emmett-Teller surface area, and zeta potential measurements.

The first synthesized material was nanosized Mn_2O_3 . The determination of Pd and Rh in solutions after optimized solid phase extraction was carried out by flame atomic absorption spectrometer. The synthesized second material was tannic acid immobilized reduced graphene oxide. It was used as an adsorbent for separation/preconcentration of Be(II) in various samples. The synthesized third material which was magnetic graphene- $ZnFe_2O_4$ used as an adsorbent for separation and preconcentration of Hg(II) ions. Determination of Hg was realised by cold vapour atomic absorption spectrometer. The forth material was magnetic polydopamine coated Fe_3O_4 nanoparticles which was used as an adsorbent for the solid phase extraction of Cu(II) ions. Determination of Cu in solutions was made by flame atomic absorption spectrometer. Analysis of certified reference materials and recovery studies in real samples were performed for the accuracy of developed new the solid phase extraction methods. By using the developed methods, the determination of Pd, Rh, Be, Hg and Cu in various samples with complex matrixes was succesfully carried out.

Anahtar Kelimeler: Nano metal oxide; graphene based composite; synthesis and characterization; solid phase extraction; atomic absorption spectrometer

İÇİNDEKİLER

NANO METAL OKSİT VE GRAFEN BAZLI KOMPOZİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ESER ELEMENTLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANILMASI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
KABUL ONAY	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMA VE SİMGELER.....	xiv

GİRİŞ	1
-------------	---

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Elementler ve Önemi.....	4
1.2. Eser Elementlerin Ön-deriştirilmesi ve Örnek Matriksinden Ayrılması	9
1.3. Katı Faz Ekstraksiyonu	10
1.3.1. Katı Faz Ekstraksiyonunun Temel Basamakları	12
1.3.2. Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Üstünlükleri.....	13
1.3.3. Kolon Katı Faz Ekstraksiyonu ile Yapılan Bazı Çalışmalar	15
1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Yöntemi.....	18
1.4.1. Temel Yasalar	18
1.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi	19
1.4.2.1. Işık Kaynakları	20
1.4.2.1.1. Oyuk Katot Lambası	20
1.4.2.1.2 Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	21

1.4.2.1.3 Sürekli Kaynaklar.....	22
1.4.2.2. Atomlaştırıcı Sistemleri.....	22
1.4.2.2.1. Alevli AAS.....	23
1.4.2.2.1.1. Alevde Atomlaşma	24
1.4.2.2.2. Elektrotermal AAS	26
1.4.2.2.3. Elektrotermal Atomlaştırıcılar ile Alevli Atomlaştırıcıların Performans Özelliklerinin Karşılaştırılması	28
1.4.2.2.4. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi	29
1.4.2.3. Monokromatör	30
1.4.2.4. Dedektörler.....	31
1.4.2.4.1 Fotoçoğaltıcı Tüp	31
1.4.3. Girişimler	32
1.4.3.1. Kimyasal Girişimler	32
1.4.3.2. Fiziksel Girişimler	33
1.4.3.3. İyonlaşma Girişimler.....	33
1.4.3.4. Spektral Girişimler	34
1.4.3.5. Zemin Girişimleri	35
1.4.3.5.1. Zemin Düzeltme Teknikleri	35
1.4.3.5.1.1. Smith-Hieftje Tekniği	35
1.4.3.5.1.2. Sürekli Işın Kaynağı ile Zemin Düzeltmesi.....	36
1.4.3.5.1.3. Çift Hat Zemin Düzeltmesi.....	36
1.4.3.5.1.4. Zeeman Zemin Düzeltmesi	37
1.4.4. AAS ile İlgili Analitik Terimler.....	38
1.4.4.1. Gözlenebilme Sınırı (DL)	38
1.4.4.2. Tayin Sınırı (LOQ)	38
1.4.4.3. Duyarlılık.....	39
1.4.4.4. Doğruluk.....	40
1.4.4.5. Kesinlik	40
1.5. Nanomalzemeler	41

1.5.1. Karbon Esaslı Nanomalzemeler	42
1.5.1.1. Karbon Nanotüpler	45
1.5.1.2. Nanoelmaslar.....	46
1.5.1.3. Fullerenler	47
1.5.1.4. Grafen ve Grafen Oksit.....	48
1.6. Nanoboyutlu Metal Oksitler	52
1.6.1. Manyetik Malzemeler	57

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar.....	61
2.1.1. AAS	61
2.1.2. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)	63
2.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	64
2.1.4. Fourier Transform- Infared Spektrometresi (FT-IR)	65
2.1.5. Yüzey Alanı Analiz Cihazı.....	65
2.1.6. Yüzey Yükü (Zeta potansiyel) Tayin Cihazı	66
2.1.7. Ultrasonik Prob	66
2.1.8. Santrifüj Cihazı	67
2.1.9. pH Metre	67
2.1.10. Saf Su Cihazı.....	67
2.1.11. Vorteks	67
2.1.12. Dondurma-Kurutma cihazı	67
2.1.13. Hidrotermal Sentez Ünitesi	68
2.2. Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler.....	68
2.3. Nano Sünger Mn₂O₃’ ün Adsorban Olarak Pd(II) ve Rh(III)’ün Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu ile Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Kullanılması	71
2.3.1. Nano Sünger Mn₂O₃ Sentezi.....	71
2.3.2. Zenginleştirme Yöntemi.....	71

2.3.3. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması.....	72
2.4. Tannik Asit Fonksiyonalize Edilmiş İndirgenmiş Grafen Oksit (TARGO)' in Be(II)'un Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması...	73
2.4.1 Grafit Oksit Sentezi.....	74
2.4.2 TARGO Sentezi	75
2.4.3. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS).....	75
2.4.4. Zenginleştirme Yöntemi.....	76
2.4.5. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması.....	77
2.5. Grafen-ZnFe ₂ O ₄ (G-ZnFe ₂ O ₄) Kompozitinin Hg(II)'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması.....	77
2.5.1. Tek Basamaklı Solvotermal Yöntemle G-ZnFe ₂ O ₄ Kompozitinin Sentezi.....	77
2.5.2. Zenginleştirme Yöntemi.....	77
2.5.3. Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (CVAAS)	78
2.5.4. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması.....	79
2.6. Manyetik Polidopamin (Fe ₃ O ₄ @PDA) Kompozitinin Cu(II)'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması.....	79
2.6.1. Fe ₃ O ₄ Sentezi.....	79
2.6.2. Hidrotermal Metot ile Fe ₃ O ₄ @PDA Sentezi	80
2.6.3. Ön-zenginleştirme Yöntemi.....	81
2.6.4. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması.....	82

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Nano Sünger Mn ₂ O ₃ ' ün Pd(II) ve Rh(III) un Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması.....	83
3.1.1. Nano Sünger Mn ₂ O ₃ ' ün Karakterizasyonu	83
3.1.2. pH Etkisi.....	85
3.1.3. Adsorpsiyon ve Elüsyon Zamanı İçin Etkileşim Süresinin Etkisi	86

3.1.4. Santrifüj Hızı ve Süresinin Etkisi	87
3.1.5. Elüent Türü, Cinsi ve Hacminin Etkisi	88
3.1.6. Örnek Hacminin Etkisi	88
3.1.7. Adsorbanın Yeniden Kullanılabilirliği ve Kararlılığı	89
3.1.8. Matriks İyonlarının Etkisi	89
3.1.9. Adsorpsiyon Kapasitesi	92
3.1.10. Analitiksel Parametreler	93
3.1.11. Metodun Doğruluğu	95
3.2. Tannik Asit Fonksiyonalize Edilmiş İndirgenmiş Grafen oksit (TARGO)' in Be(II)'un Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması	98
3.2.1. TARGO'nun Karakterizasyonu	98
3.2.2. GFAAS ile Be Tayini İçin Kül Etme Sıcaklığı Taraması	99
3.2.3. GFAAS ile Be Tayini İçin Atomlaşma Sıcaklığı Taraması	100
3.2.4. pH Etkisi	101
3.2.5. Adsorpsiyon ve Elüsyon Etkileşim Süresinin Etkisi	102
3.2.6. Santrifüj Hızı ve Süresi Etkisi	102
3.2.7. Elüent Türü, Cinsi ve Hacminin Etkisi	103
3.2.8. Matriks İyonlarının Etkisi	104
3.2.9. Örnek Hacminin Etkisi	105
3.1.10. Adsorbanın Yeniden Kullanılabilirliği ve Kararlılığı	106
3.2.11. Adsorpsiyon Kapasitesi	106
3.2.12. Analitiksel Parametreler	107
3.2.13. Metodun Doğruluğu	108
3.3. G-ZnFe ₂ O ₄ Kompozitinin Hg(II)'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması	109
3.3.1. G-ZnFe ₂ O ₄ Kompozitinin Karakterizasyonu	110
3.3.2. pH Etkisi	115
3.3.3. Adsorpsiyon ve Elüsyon İçin Etkileşim Süresinin Etkisi	115

3.3.4. Elüent Türü, Cinsi ve Hacminin Etkisi	116
3.3.5. Örnek Hacminin Etkisi	117
3.3.6. Adsorbanın Yeniden Kullanılabilirliği ve Kararlılığı	118
3.3.7. Matriks İyonlarının Etkisi	118
3.3.8. Analitiksel Parametreler	119
3.3.9. Adsorpsiyon Kapasitesi	120
3.3.10. Metodun Doğruluğu	122
3.4. Polidopamin Kaplı Fe_3O_4 Nano Parçacıklarının ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$) Cu(II) 'nin Ayrırma ve Ön-zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması	123
3.4.1. Sentezlenen Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 'nın Karakterizasyonu	124
3.4.2. pH Etkisi	127
3.4.3. Adsorpsiyon ve Elüsyon İçin Etkileşim Süresinin Etkisi	128
3.4.4. Adsorban Miktarı	129
3.4.5. Elüent Türü, Cinsi ve Hacminin Etkisi	130
3.4.6. Matriks İyonlarının Etkisi	130
3.4.7. Örnek Hacminin Etkisi	131
3.4.8. Adsorbanın Yeniden Kullanılabilirliği ve Kararlılığı	132
3.4.9. Adsorpsiyon Kapasitesi	132
3.4.10. Analitiksel Parametreler	132
3.4.11. Metodun Doğruluğu	134

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Nano Mn_2O_3 'ün Pd(II) ve Rh(III) ün Ayrırma ve Zenginleştirilmesinde Kullanılması	136
4.2. Tannik Asit Fonksiyonelize Edilmiş İndirgenmiş Grafen Oksit (TARGO)' in Be (II) 'un Ayrırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması	139

4.3. G-ZnFe₂O₄ Kompozitinin Hg(II)'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması.....	142
4.4. Polidopamin Kaplı Fe₃O₄ (Fe₃O₄@PDA)' nin Cu(II)'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması.....	145
KAYNAKLAR	149
ÖZGEÇMİŞ.....	171

KISALTMA VE SİMGELER

% R	: % Geri kazanma
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
AK	: Adsorpsiyon kapasitesi
BSS	: Bağlı standart sapma
CNT	: Karbon nanotüp
CV-AAS	: Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi
dSPE	: Dispersif katı faz ekstraksiyonu
dk	: Dakika
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
G	: Grafen
RGO	: İndirgenmiş grafen oksit
GFAAS	: Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi
GO	: Grafen oksit
GS	: Gözlenebilme sınırı
ND	: Nanoelmas
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
MNP	: Manyetik nanopartikül
N	: Çalışılan paralel sayısı
ng	: Nanogram
ppb	: Milyarda kısım
ppm	: Milyonda kısım
ppt	: Trilyonda kısım
s	: Standart sapma

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Çeşitli alev türlerinin özellikleri	26
Tablo 1.2.	Karbon esaslı nanomalzemelerin özellikleri	44
Tablo 2.1.	Pd, Rh, ve Cu tayini için FAAS ölçüm şartları	61
Tablo 2.2.	Be için GFAAS ölçüm şartları	62
Tablo 2.3.	Be için GFAAS sıcaklık programı	62
Tablo 2.4.	Hg için CVAAS ölçüm şartları	62
Tablo 3.1.	Pd(II) ve Rh(III) geri kazanımına santrifüj hızının etkisi	87
Tablo 3.2.	Pd(II) ve Rh(III) geri kazanımına santrifüj süresinin etkisi (santrifüj hızı: 3500 rpm)	87
Tablo 3.3.	Pd(II) ve Rh(III) geri kazanımına elüent türünün ve derişiminin etkisi (N=3)	88
Tablo 3.4.	Pd(II) ve Rh(III) geri kazanımına 2 mol L ⁻¹ HCl hacminin etkisi	88
Tablo 3.5.	Pd(II) ve Rh(III) geri kazanmasına matriks iyonların etkisi	90
Tablo 3.6.	Sertifikalı referans madde analizi	96
Tablo 3.7.	Deniz suyu ve atık su örneklerinde Pd ve Rh' un tayini (Örnek hacmi 150 mL, son hacim: 2mL)	96
Tablo 3.8.	Kayaç, konvertör ve cadde tozu örneklerinde Pd ve Rh'un tayini	97
Tablo 3.9.	Be(II) geri kazanma değerine santrifüj hızının etkisi	103
Tablo 3.10.	Be(II) geri kazanma değerine santrifüj süresinin etkisi	103
Tablo 3.11.	Be(II) geri kazanma değerine matriks iyonlarının etkisi	103
Tablo 3.12.	TMDA 70 göl suyu standart referans madde analizi	108
Tablo 3.13.	İçme suyu ve atık su örneklerinde Be tayini	109
Tablo 3.14.	Kuyu suyu ve cadde tozu örneklerinde Be tayini	109
Tablo 3.15.	Hg(II)'nin geri kazanma değerlerine girişim yapıcı iyonların etkisi	118
Tablo 3.16.	DOLT-4 Dogfish Liver sertifikalı referans madde analizi	122
Tablo 3.17.	NCS ZC 81002b Human Hair sertifikalı referans madde analizi	122

Tablo 3.18. SPS-WW1 atık su referans maddesine Hg(II)'nin ekleme geri kazanma çalışması (örnek hacmi 10 mL, son hacim: 5 mL).	122
Tablo 3.19. İçme suyu ve kuyu suyu örneklerinde Hg(II)'nin tayini (örnek hacmi: 40 mL, son hacim: 5 mL).....	123
Tablo 3.20. Atık su ve balık kas örneklerinde Hg(II)'nin tayini (atık su hacmi 40 mL, balık örneği: 0.5 g, ve son hacim: 5 mL)	123
Tablo 3.21. 0,15 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cu(II)'nin geri kazanma değerine matriks iyonlarının etkisi.....	131
Tablo 3.22. Sertifikalı su referans maddelerinin analizi	134
Tablo 3.23. Sertifikalı referans maddelerin analizleri.....	134
Tablo 3.24. Organik bebek maması ve müsli örneklerinde Cu tayini.....	135
Tablo 3.25. Makarna ve bal örneklerinde Cu tayini.....	135
Tablo 3.26. Süt örneğinde Cu(II) tayini	135
Tablo 4.1. Mevcut yöntemin optimum ve analitik parametreleri.....	137
Tablo 4.2. Pd(II) ve Rh(III) zenginleştirilmesi için literatürdeki katı faz ekstraksiyonu yöntemleri ile ve mevcut yöntemin karşılaştırılması.....	138
Tablo 4.3. Mevcut yöntemin optimum ve analitik parametreleri.....	139
Table 4.4. Be(II) zenginleştirilmesi için literatürdeki katı faz ekstraksiyonu yöntemleri ile ve mevcut yöntemin karşılaştırılması.....	141
Tablo 4.5. Mevcut yöntemin optimum ve analitik parametreleri.....	142
Table 4.6. Hg(II) zenginleştirilmesi için literatürdeki katı faz ekstraksiyonu yöntemleri ile ve mevcut yöntemin karşılaştırılması.....	144
Tablo 4.7. Mevcut yöntemin optimum ve analitik parametreleri.....	145
Table 4.8. Cu(II) zenginleştirilmesi için literatürdeki katı faz ekstraksiyonu yöntemleri ile ve mevcut yöntemin karşılaştırılması.....	147

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Kolon katı faz ekstraksiyonu işlem basamakları	13
Şekil 1.2.	AAS blok diyagramı	20
Şekil 1.3.	HCl şekli	21
Şekil 1.4.	EDL lamba şekli	22
Şekil 1.5.	Laminar akışlı yakıcı sistemi	23
Şekil 1.6.	Ön karıştırmalı yakıcı sistemi	24
Şekil 1.7.	Atomizasyon sürecinde gerçekleşen süreçler	24
Şekil 1.8.	Elektrotermal atomlaştırma sistemi	27
Şekil 1.9.	Tipik bir optik ağ monokromatörü.....	31
Şekil 1.10.	Fotoçoğaltıcı tüp şeması	32
Şekil 1.11.	Zeeman zemin düzeltme tekniğinin şematik gösterimi	38
Şekil 1.12.	S/N'nin şematik gösterimi	40
Şekil 1.13.	Değişik karbon nanomalzemeler	45
Şekil 1.14.	a) Tek duvarlı karbon nanotüp b) Çok duvarlı karbon nanotüp yapısı	46
Şekil 1.15.	Nanoelmas yapısı	46
Şekil 1.16.	C60 Fulleren yapısı	47
Şekil 1.17.	Tek tabakalı grafen	48
Şekil 1.18.	Günlük bir kurşun kalemdeki grafitten grafen tabakalarının eldesi.	49
Şekil 1.19.	Grafitten GO ve G eldesi	50
Şekil 1.20.	Tek tabakalı grafenin yapısal modeli (A), grafen oksit (B), indirgenmiş grafen oksit (C)	51
Şekil 1.21.	Aromatik polimerler, proteinler, çekirdek-kabuk nanopartikül, nanotüp, quantum dot, ilaç/fotoluminesans prob, DNA ve fulleren içeren türlerle G/GO'nun kovalent olmayan etkileşimlerinin şematik gösterimi (üstten sağa doğru).....	52
Şekil 1.22.	Örnek hazırlamada hedef türlerin değiştirilmesi için değişik metal oksitlerin kullanımı	53

Şekil 1.23.	İndirgenmiş GO tabakaları üzerine nanopartiküllerin bağlanmasının şematik gösterimi.....	55
Şekil 1.24.	Metal oksitler ve grafenin sinerjik etkisi ile grafen/metal oksit kompozitinin hazırlanmasının şeması.....	56
Şekil 1.25.	Çeşitli grafen/metal oksit kompozit yapısal modelleri	57
Şekil 1.26.	Manyetik nanopartiküllerin çeşitli materyallerle modifikasyonu	58
Şekil 2.1.	Alevli AAS	62
Şekil 2.2.	Soğuk buhar AAS	63
Şekil 2.3.	XRD cihazı	63
Şekil 2.4.	LEO 440 marka SEM cihazı	64
Şekil 2.5.	Zeis EVO LS10 SEM cihazı	64
Şekil 2.6.	FT-IR cihazı	65
Şekil 2.7.	Yüzey analiz cihazı	65
Şekil 2.8.	Yüzey yükü ölçüm cihazı	66
Şekil 2.9.	Ultrasonik prob	66
Şekil 2.10.	Liyofilizatör	67
Şekil 2.11.	Hidrotermal sentez ünitesi	68
Şekil 2.12.	Palladyum ve rodyumun nano sünger Mn_2O_3 ile katı faz ekstraksiyonunun şematik gösterimi.....	72
Şekil 2.13.	Tannik asidin ($C_{76}H_{52}O_{46}$) yapısı.....	74
Şekil 2.14.	Grafen ve tannik asit etkileşimi	74
Şekil 2.15.	Sentezlenen TARGO maddesi	75
Şekil 2.16.	Berilyumun TARGO adsorbanı ile katı faz ekstraksiyonunun şematik gösterimi	76
Şekil 2.17.	Cıvanın manyetik $G-ZnFe_2O_4$ kompoziti ile ayırma ve zenginleştirilmesinin şematik gösterimi	78
Şekil 2.18.	Dopaminin ($(HO_2)C_6H_3CH_2CH_2NH_2$) yapısı	80
Şekil 2.19.	$Fe_3O_4@PDA$ core-shell nanoparçacıkları.....	81

Şekil 2.20.	Manyetik Fe ₃ O ₄ @PDA adsorbanı ile bakırın ayırma ve zenginleştirmesinin şematik gösterimi.....	81
Şekil 3.1.	Mn ₂ O ₃ 'ün XRD deseni	84
Şekil 3.2.	Nano sünger Mn ₂ O ₃ ün (a) düşük ve (b) yüksek büyütme SEM görüntüleri.....	84
Şekil 3.3.	Mn ₂ O ₃ 'ün N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	85
Şekil 3.4.	Pd(II) ve Rh(III) geri kazanma değerine pH'ın etkisi.....	86
Şekil 3.5.	a) Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının adsorpsiyon etkileşim zamanının etkisi	86
Şekil 3.6.	Pd(II) ve Rh(III) geri kazanımına örnek hacminin etkisi	89
Şekil 3.7.	Pd(II) ve Rh(III) için Mn ₂ O ₃ 'ün Langmuir adsorpsiyonu	92
Şekil 3.8.	Alevli AAS için Pd kalibrasyon doğrusu.....	94
Şekil 3.9.	Alevli AAS için Rh kalibrasyon doğrusu	94
Şekil 3.10.	GFAAS kullanılarak Pd kalibrasyon doğrusu	95
Şekil 3.11.	GFAAS kullanılarak Rh kalibrasyon doğrusu	95
Şekil 3.12.	Tannik asit, RGO, TARGO ve GO'nun XRD desenleri.....	98
Şekil 3.13.	a) TARGO b) RGO c) Tannik asidin SEM görüntüleri.....	99
Şekil 3.14.	Kül etme sıcaklığının Be sinyali etkisi	100
Şekil 3.15.	Atomlaşma sıcaklığının Be sinyali etkisi.....	100
Şekil 3.16.	2 µg L ⁻¹ Berilyumun GFAAS ile elde edilen sinyali	101
Şekil 3.17.	Be(II) geri kazanımına pH'ın etkisi	101
Şekil 3.18.	Be(II) için adsorpsiyon-elüsyon etkileşim süresinin etkisi.....	102
Şekil 3.19.	Be(II) geri kazanma değerine elüent türü ve derişiminin etkisi.....	103
Şekil 3.20.	Be(II) geri kazanma değerine 1.5 mol L ⁻¹ HCl hacminin etkisi	104
Şekil 3.21.	Be(II) geri kazanma değerine örnek hacminin etkisi.....	106
Şekil 3.22.	Zenginleştirme yöntemi kullanmaksızın elde edilen Be kalibrasyon doğrusu.....	107
Şekil 3.23.	Zenginleştirme yöntemi kullanılarak elde edilen Be kalibrasyon doğrusu.....	108

Şekil 3.24.	G-ZnFe ₂ O ₄ kompoziti (kırmızı renkli) ve ZnFe ₂ O ₄ maddesinin (siyah renkli) XRD deseni	110
Şekil 3.25.	a) G-ZnFe ₂ O ₄ b) ZnFe ₂ O ₄ malzemelerinin SEM görüntüleri	111
Şekil 3.26.	G-ZnFe ₂ O ₄ EDX sonuçları	112
Şekil 3.27.	ZnFe ₂ O ₄ EDX sonuçları.....	112
Şekil 3.28.	G-ZnFe ₂ O ₄ EDX haritalama görüntüleri	113
Şekil 3.29.	G-ZnFe ₂ O ₄ kompozitinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi	114
Şekil 3.30.	ZnFe ₂ O ₄ ve G-ZnFe ₂ O ₄ 'in zeta potansiyeli ölçümü	114
Şekil 3.31.	pH etkisi	115
Şekil 3.32.	Adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim zamanının etkisi.....	116
Şekil 3.33.	Elüent türü ve derişimi etkisi	116
Şekil 3.34.	2 mol L ⁻¹ HCl hacminin etkisi.....	117
Şekil 3.35.	Hg(II) geri kazanımına örnek hacminin etkisi.....	117
Şekil 3.36.	Hg için zenginleştirme yöntemi kullanılarak elde edilen kalibrasyonu doğrusu.....	119
Şekil 3.37.	Hg için zenginleştirme yöntemi kullanmaksızın elde edilen kalibrasyon doğrusu	119
Şekil 3.38.	Hg(II)'nin G-ZnFe ₂ O ₄ üzerinde adsorpsiyon izotermi	121
Şekil 3.39.	Hg(II)'nin G-ZnFe ₂ O ₄ üzerinde lineerize edilmiş Langmuir adsorpsiyonu	121
Şekil 3.40.	Fe ₃ O ₄ (siyah renkli), Fe ₃ O ₄ @PDA (kırmızı renkli) ve JPDS: 85-1436 XRD toz deseni	124
Şekil 3.41.	a) Fe ₃ O ₄ b) Fe ₃ O ₄ @PDA'nın SEM görüntüleri.....	125
Şekil 3.42.	Fe ₃ O ₄ 'nın EDX görüntüleri	125
Şekil 3.43.	Fe ₃ O ₄ @PDA EDX görüntüleri	126
Şekil 3.44.	Fe ₃ O ₄ , PDA ve Fe ₃ O ₄ @PDA'nın FT-IR spektrumları	126
Şekil 3.45.	Fe ₃ O ₄ @PDA'nın N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.....	127
Şekil 3.46.	Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ @PDA zeta ölçümü sonuçları.....	127
Şekil 3.47.	Cu(II)'un geri kazanımına pH'ın etkisi	128

Şekil 3.48.	Adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresinin etkisi	129
Şekil 3.49.	Adsorban miktarının etkisi.....	129
Şekil 3.50.	Cu(II) geri kazanmasına 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ hacminin etkisi (N=3).....	130
Şekil 3.51.	Örnek hacminin etkisi	132
Şekil 3.52.	Cu(II) için yöntem kullanılmaksızın oluşturulan kalibrasyon doğrusu ...	133
Şekil 3.53.	Cu(II) için zenginleştirme yöntemi kullanılarak oluşturulan kalibrasyon Doğrusu	133

GİRİŞ

Son yıllarda eser metallerin kimyasal formlarının farklılığına bağlı olarak toksikliklerinin değişmesi sebebiyle bu türlerin tayini oldukça ilgi çekmektedir. Bazı eser elementler temel fizyolojik ve metabolik süreçler için etkili olduğundan insanlar için gereklidir. Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmeli plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmeli plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Eser metallerin tayininde düşük derişim ve matriks girişimi nedeniyle ayırma ve zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulur. Katı faz ekstraksiyon yöntemi eser metal analizlerinde ayırma ve/veya zenginleştirme amaçlı en çok kullanılan metottur [1,2].

Son yıllarda, çeşitli nanomalzemeler, analiz öncesinde metal türlerinin zenginleştirilmesi için katı fazlar olarak uygulanmıştır. Geleneksel sorbentlerle karşılaştırıldığında, nanomalzemeler yüksek spesifik yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile hızlı adsorpsiyon kinetiğine sahiptir [3].

Boyutları 100 nm ve altında kalan malzemeler olarak tanımlanan nanopartiküller, nanoboyutlu malzemelerin dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır. Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Nanopartiküller nano boyutlarından dolayı fonksiyonellik, biyolojik özellikler, eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir sonucu olarak büyük oranda dikkat çekmişlerdir [4,5].

Karbonun bal peteği örgülü yapıları olan grafen, grafit, karbon nanotüp ve fulleren sp^2 melezleşmesinin ürünüyken elmas ise sp^3 melezleşmesi ve dört-yüzlü ağ örgüsü ile öncekilerden farklı bir kategoride değerlendirilir. Grafen, iki boyutlu düzlemsel yapıların çok ender örneklerinden birisidir. Grafen transistör, pil teknolojisi, sensörler, adsorpsiyon ve kataliz gibi birçok alanda kullanılmaktadır [6].

Son yıllarda ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılması için birçok nano boyutlu metal oksit sentezlenip kullanılmaktadır. Bu malzemelerin boyutları ve şekilleri onların adsorpsiyon performansını etkileyen önemli faktörlerdendir. Farklı morfolojik özelliklere sahip olabilen bu materyaller partikül, tüp ya da başka şekillerde olabilirler. Metal oksit nano partiküllerin sentezi fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilebilir [7].

Bu tez çalışmasında öncelikle çeşitli kimyasal sentez yöntemlerini (sol-jel yöntemi, glisin-nitrat yakma yöntemi ve hidrotermal yöntem gibi) kullanarak nano boyutlu metal oksit, grafen metal oksit kompozit malzemelerin sentezi ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Metal oksit ve grafen bazlı kompozitler, bazı eser metallerin (Cu, Hg, Pd, Rh, Be) vorteks yardımcı katı faz ekstraksiyonu sonrası değişik örneklerde (su, jeolojik ve gıda örnekleri) AAS ile tayini için adsorban olarak kullanılmıştır. Eser elementlerin tayini alev, soğuk buhar tekniği veya grafit fırın tekniği ile yapılmıştır. Sentezlenen bu malzemeler kullanılarak eser düzeydeki elementlerin vorteks yardımcı katı faz ekstraksiyonu ile ön-zenginleştirilmesi için literatürde çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle tez çalışmasının özgünlüğü yüksektir. Son yıllarda literatürde metal oksit ve grafen temelli malzemeler kullanılarak elementel türlerin tayinine ilişkin çalışmalar oldukça dikkat çekmektedir.

Tez kapsamında dört nanomalzeme sentezi yapılmıştır. Malzemelerin karakterizasyonunda X Işınları Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Transform-İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Enerji Dispersif X ışınları Analizi Yöntemi (EDX), Zeta potansiyeli ve Brunauer Emmett Teller (BET) kullanılmıştır. İlkinde sentezlenen nano sünger Mn_2O_3 ile katı faz ekstraksiyon sonrası Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının FAAS ile tayini gerçekleştirilmiştir. Bu metal iyonlarının geri kazanılmasında etkisi olan parametreler incelenmiştir. Optimize edilen yöntem, deniz suyu, atık su, kayaç, cadde tozu ve katalitik konvertör örneklerindeki Pd ve Rh analizlerine uygulanmıştır.

İkinci sentezlenen malzeme tannik asit tutturulmuş grafen oksit (TARGO) olup, Be(II) iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanılmıştır. Be tayini GFAAS ile yapılmıştır. Be(II)'un katı faz ekstraksiyonu için, örnek pH'ı, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresinin etkisi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi, elüent türü, cinsi

ve hacminin etkisi, örnek hacminin etkisi, adsorbanın yeniden kullanılabilirliği, matriks iyonlarının etkisi ve adsorpsiyon kapasitesi gibi parametreler incelenmiştir. Mevcut yöntemin doğruluğu için TMDA 70 göl suyu standart referans maddesi analiz edilmiştir. Ayrıca cadde tozu, atık su, kuyu suyu ve içme suyu örneklerine bilinen miktarlarda Be(II) eklenerek geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü sentezlenen malzeme manyetik grafen/ ZnFe_2O_4 kompoziti olup, Hg(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. Hg tayini soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılmıştır. Hg(II) iyonlarının grafen- ZnFe_2O_4 adsorbanı ile ayırma ve zenginleştirilmesinde bazı parametreler optimize edilmiştir. Mevcut yöntemin doğruluğu için DOLT-4 Dogfish liver ve NCS ZC 81002b Human Hair ve SPS-WW1 atık su sertifikalı referans maddeleri analiz edilmiştir. Ayrıca atık su, kuyu suyu ve içme suyu örneklerine bilinen miktarlarda Hg(II) eklenerek geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Dördüncü madde Cu(II) iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesi için adsorban olarak sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan polidopamin kaplı Fe_3O_4 nanopartikülleri ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$)dir. Karakterizasyon işlemleri SEM, EDX, XRD, BET, FT-IR ve zeta potansiyeli ölçümleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cu(II) iyonlarının $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ adsorbanı ile ayırma ve ön-zenginleştirilmesi için bazı parametreler optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu için TMDA 53.3 Lake water, SPS-WW1 wastewater (batch no:114), BCR-482 Lichen ve 1573a Tomato Leaves standart referans maddeleri analiz edilmiştir. Ayrıca müsli, makarna, bal, organik bebek maması ve süt örneklerine bilinen miktarlarda Cu(II) eklenerek geri kazanma çalışmaları ile de yöntemin doğruluğu onaylanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Elementler ve Önemi

Günümüzde, kimyasal analitik teknolojiadaki yeni ilerlemelerle, femto hatta attogramların kullanımı artık nadir değildir. Son zamanlarda yayınlanan bir çalışmada, laser uyarmalı atomik floresans spektrometresi ile insan kanındaki Pb için 10 pg L^{-1} lik bir gözlenebilme sınırı değeri rapor edilmiştir [8]. Eser bileşen ve eser analizi için genel olarak kabul edilen tanımlar, 100 mg kg^{-1} dan daha düşük analit derişimlerine karşılık gelen tanımlardır. Biyolojik örneklerde ppb ve ppm düzeylerinde bulunan elementler de eser element olarak kabul edilir. Bazen *ultraeser* terimi, 1 mg kg^{-1} dan daha düşük analit derişimleri için kullanılır. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından eser element "Ortalama derişimi yaklaşık 100 ppm atomdan daha az veya $100 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ dan daha az olan herhangi bir element" olarak tanımlanmaktadır [9].

Eser element terimi, $\% 0.1$ 'den (1000 mg kg^{-1}) daha az miktarlarda yerkabuğunda bulunan kimyasal elementler için jeokimyada ve benzer derişimlerdeki elementler için biyoloji biliminde de kullanılmaktadır. Bu nedenle, biyolojik materyallerde "eser" olan bazı elementler, (demir gibi) "eser" değildir. "Eser element" terimi, onların bolluğu ile ilgilidir [10].

Eser metaller, tarım, volkanik patlamalar, madencilik, güç santralleri ve kaplama endüstrilerini içeren doğal ve antropojenik işlemlerden dolayı sürekli olarak biyosfere salınır. Eser elementler organizmada çok küçük miktarlarda bulunur ($\% 0,01$ in altında). Bunlar, fizyolojik açıdan önemli olan elementleri (mikro elementler veya mikro besinler), yüksek derişimlerde toksik hale gelebilen elementleri ve tamamen toksik olan elementleri kapsar [11]. Bazı eser elementler (Cu, Fe, Zn gibi) biyolojik işlemlerde canlı organizmalar için gerekli olmasına rağmen, elementin fizikokimyasal

özellikleri, çevresel faktörler ve türüne bağlı olarak değişen sınır derişim değerlerinin üzerinde iken zıt sağlık etkileri gösterir [12]. Toksik eser elementler (Pb, Cd, Hg, As) son yıllarda bilimsel toplulukların ve gıda güvenliğinden sorumlu kuruluşların oldukça ilgisini çekmektedir [13]. Oksijen, karbon, hidrojen ve azot canlı organizmalarda en bol bulunan makroelementlerdir ve vücut ağırlığının yaklaşık % 93'ünü oluştururlar. Bu elementleri mikroelementler takip eder. Bunlar, kalsiyum, fosfor, kükürt, silisyum ve stronsiyum gibi yapısal elementler ve sodyum, potasyum, magnezyum ve klorür gibi elektrolitlerdir. Bu elementler toplam hücresel ağırlığın yaklaşık % 5'ini içerir. Demir, bakır, çinko, mangan, kobalt, nikel, molibden, selenyum, iyot, flor, kalay ve vanadyum gibi elementler hücre içeriğinin % 1'inden daha azını oluşturur. Yaşam için gerekli elementleridir. Kadmiyum, krom, civa ve kurşun kirli bir çevreye maruz kalındığında insan vücuduna girer [9]. “Ağır metal” terimi, nispeten yüksek bir yoğunluğa sahip ve düşük derişimde bile toksik olan herhangi bir metalik elementi ifade eder. Genel bir ortak terim olarak ağır metaller, yoğunluğu 4 g/cm^3 'den daha büyük olan elementlerdir. Ağır metaller önemli ve son derece dirençli çevre kirleticileridir ve onların toksikliği ekolojik, beslenme ve çevresel açıdan önemi artan bir problem olmuştur [14]. Bazı eser elementlerin canlılar için önemi aşağıda belirtilmiştir.

Demir, tüm canlı organizmalar ve biyotik enzimler için önemli bir rol oynamaktadır. Biyolojik aktivitesi nedeniyle çok yönlü bir elementtir. Oksidazlar ve dehidratazlar gibi metaloenzimlerde oksijen ve elektron transferinden sorumlu proteinlerin aktif merkezi olarak görev yapar. Demir eksikliği insanda aneminin en yaygın nedenlerinden biridir. Öte yandan aşırı demir, kanser, kalp hastalıkları ve endokrin problemleri gibi (artrit, diyabet ve karaciğer hastalığı) çeşitli sağlık etkilerine neden olabilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Avrupa mevzuatına göre, içme sularında demir için izin verilen sınır değerler sırası ile 2 mg L^{-1} ve 0.2 mg L^{-1} 'dir [15,16]. Türk standartları enstitüsü TS266 insani tüketim amaçlı sular yönetmeliğine göre demir için izin verilen değerler $0.05\text{-}0.2 \text{ mg L}^{-1}$ 'dir [17].

Mangan, çay, pirinç, soya fasulyesi, yumurta, fındık ve tahıl gibi çeşitli gıdalarda bulunabilen temel bir eser elementtir. Mangan birçok enzim fonksiyonu için gereklidir. Beyin, sinir sistemi ve kemik büyümesi için temel mikro besleyicidir. Enzim ve membran taşıma fonksiyonlarını optimize eder. Diğer temel metallere benzer şekilde, vücuttaki manganın fazlalığı ve eksikliği hayati fizyolojik ve biyokimyasal süreçlerin

ciddi şekilde bozulmasına sebep olabilir. Aşırı alımı lezyonlara, baş ağrısına, psikotik davranışa, uyku hali ve diğer ilgili semptomlara ve/veya hastalıklara neden olabilir [18].

Nikel, iyi bir korozyon direncinden dolayı, bozuk para, paslanmaz çelik, mıknatıs, takı, elektronik cihazlar ve hatta katalizör yapmak için yaygın olarak kullanılır. Bu endüstriler, nikel kirliliğinin yaygın kaynaklarıdır ve ppm düzeyindeki derişimlerde çevreye yayılır. Nikelin büyük miktarına maruz kalmak canlı yaşamını tehdit etmektedir. Uzun süreli nikel ile etkileşim dermatite neden olur. Böbrek, akciğer, karaciğer ve üst solunum yolları için toksik olabilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyundaki izin verilebilen nikel derişimini 0.07 mg L^{-1} olarak açıklamıştır [19].

Kobalt, insan vücudunda organik ve inorganik formlarda bulunabilen temel bir eser elementtir. Organik formda, B₁₂ vitamininin ayrılmaz bir parçasını oluşturur. Aminoasitler ve nörotransmitterlerin oluşumunda önemli bir rol oynar. Kobaltın inorganik formları insan vücudu için zehirlidir. Vücutta ne kadar uzun süre kalırsa, hücrelerde o kadar çok zararlı etkilere sebep olur. Kobalt iyonları insan vücuduna öncelikle gıda olmak üzere, solunum sistemi, deri ve biyomalzemelerin bileşimi olarak farklı yollardan girebilir. Öte yandan, vücutta kobalt iyonlarının fazla olması, eritrositlerin aşırı üretilmesine, akciğerlerde fibroz ve astıma neden olur [20].

Çinko, demirden sonra organizmalarda ikinci en bol bulunan geçiş metalidir. Birçok sayıda enzimin katalitik aktivitesi için gereklidir. Bağışıklık sisteminde, yara iyileşmesinde, protein sentezi, DNA sentezi ve hücre bölünmesinde önemli bir rol oynar. Büyümeye yardımcı olur ve antioksidan özelliklere sahiptir. Çinko iyonları çok düşük derişimlerde bile antimikrobiyal maddelerdir [20].

Krom, kelimesi Yunan dilinde renk anlamına gelir. Krom iki, üç ve altı yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Cr(VI) ve Cr(III) en kararlı formlarıdır. Cr(III), insülin etkisi için bir kofaktör olarak glukoz metabolizmasında önemli bir rol oynar. Cr(VI) kanserojenik özelliklere sahip olan toksik bir endüstriyel kirleticidir. Kroma maruz kalmak merkezi sinir sistemi kanseri ve akciğer kanserlerine sebep olabilir [20].

Selenyum, mikro besleyici bir elementtir. Selenyumun gereklilik ve toksiklik düzeyi onun derişimine ve kimyasal formlarına bağlıdır. Genel olarak inorganik selenyum türleri organik formlarından daha toksiktir. Se(IV)'ün toksisitesi Se(VI)'dan fazladır

[21]. Selenyum kardiyovasküler ve doğurganlık sağlığının yanı sıra tiroid fonksiyonu ve muhtemelen kanser önleme açısından önemlidir. Çeşitli selenoproteinlere entegre olup antioksidan etkilere sahiptir. Selenyumun en zengin kaynakları arasında deniz ürünleri, et, ve tahıllar bulunur. Hem aşırı hem de yetersiz selenyum alımı sağlık etkilerine sebep olabilir. Düşük selenyum alımı, bazı kanserleri artırabilir, bağışıklık sistemini zayıflatabilir, büyümeyi bozabilir, tiroid işlev bozukluğunu artırabilir ve erkeklerde üremeyi zayıflatabilir. Tam tersi, selenyumun aşırısı gastrointestinal rahatsızlıklara, saç ve tırnak kaybına, diş çürümesine, karaciğer yetmezliğine, deri lezyonlarına, sinir sistemi hasarlarına ve yorgunluğa sebep olur [22].

Bu tez kapsamında çalışılan metaller

Cıva

Cıva(II) iyonu (Hg^{2+}) en yaygın küresel kirleticilerden biridir. Yüksek toksikliği ve çevre kirliliğindeki yaygın etkisi nedeniyle dikkat çekmektedir Hg^{2+} 'nin proteinlerdeki ve enzimlerdeki tiyol gruplarına olan yüksek afinitesinden kaynaklanan aşırı toksikliği hücrelerin işlev bozukluğuna neden olur. Sıkça kullanılması yüksek düzeyde kalıntıya ve su sistemlerinin kirlenmesine neden olabilir. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), içme suyundaki Hg^{2+} sınır derişimini 10 nM olarak belirlemiştir [23]. Cıva, insanlar tarafından büyük oranda endüstriyel emisyon, tarım mantar ilacı ve atık yakımı sırasında üretilmektedir. Hg^{2+} sulu fazda temel cıva türlerinden biridir ve organik ve inorganik madde ile bağlanabilir [24]. Üreme sistemi, merkezi sinir sistemi, karaciğer ve böbrekler üzerinde toksik etkileri olduğu kanıtlanmıştır. Duygusal ve psikolojik bozulmalara neden olabilir [25]. Cıva, besin zincirinde biyobirikiminden dolayı önemlidir. Doğal ve insan aktivitelerinin bir sonucu olarak çevreye yayılır. Atmosferdeki cıva en çok elementel cıva buharı $Hg(0)$ formunda bulunur. Yaygın olarak dağılır, su ve karasal ekosistemlere aktarılır. Oysa su, toprak, bitki ve hayvanlardaki cıvanın çoğu Hg^{2+} ve CH_3Hg formundadır. Hg^{2+} , organizmada proteinlerdeki sistein aminoasidine bağlanabilir, ancak daha az etkin bir şekilde emilir ve biyolojik olarak birikme eğilimi yoktur. Cıva, suda yaşayan canlılarda metil cıva olarak etkili bir şekilde birikir ve insanlar balık tüketimiyle metil cıvaya maruz kalmış olur [26].

Berilyum

Yer kabuğu yaklaşık $2.8 \mu\text{g g}^{-1}$ berilyum içerir ve deniz suyundaki berilyum düzeyi yaklaşık 0.6 ng L^{-1} 'dir. Bununla birlikte, çoğu doğal sulardaki ortalama berilyum içeriği, ng L^{-1} düzeyinin altındadır. Berilyum oldukça elektropozitifdir ve kararlı, suda çözünür iki değerlikli katyonik tuzlar oluşturur. İnsan ve hayvanlarda akut berilyum toksisitesinin belirtileri cilt ve göz ülserleri, nefes borusu ile bronşlarda akciğer, burun, boğaz ve mukoza zarı iltihabını içerir. Akut ve kronik berilyum zehirlenmesi başlıca endüstriyel gaz ve tozların solunması ile gerçekleşir [27]. Berilyum mikro besleyicidir. Ancak insan vücuduna girip kansere neden olabilir, yani toksik ve kanserojen olmak üzere zararlı biyolojik rol oynar. Aynı zamanda çevre kirliliği oluşturur [28].

Palladyum

Palladyum, güçlü bir katalitik aktiviteye sahiptir. Birçok palladyum tuzu ciddi birincil dereceden deri ve göz tahrişlerine neden olabilir. Palladyum diş ve tıbbi cihazlar, mücevherat, elektrik ürünleri, elektronik ve katalitik konvertörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, karbon monoksit, azot oksitler ve hidrokarbonlar gibi gaz kirletici maddelerin emisyonunu azaltmak için kullanılan platin, palladyum ve rodyum içeren katalitik konvertörler, özellikle yol kenarı tozları, topraklar ve bitkilerdeki platin grubu elementlerinin (PGEs) derişimlerinin artışa neden olur [29]. Düşük toksikliğe sahip bir metaldir, ancak astım, alerji ve diğer ciddi sağlık sorunları gibi genel popülasyonun sağlığı üzerinde zararlı etkilere sahip olabilir [30].

Rodyum

Rodyum metali, aşındırıcı ortamlardaki kararlılığı ve eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri ile bilinir. Rodyum yaygın olarak platinle birlikte otomobil katalizörlerinde ve kimya endüstrisindeki katalizörlerde kullanılır [31]. Rodyum, platin ve palladyum ile birlikte egzoz sistemlerinin performansında belirleyici bir rol oynar ve araçlardan gelen gaz kirleticilerin emisyonunu azaltmak için kullanılır. Yıpranmış otomobil katalitik dönüştürücülerden çevreye emisyonundan kaynaklanan rodyumun izlenmesi, gelecekteki insan sağlığı ve ekosistem üzerindeki riskin tahmini için büyük önem taşır [32].

Bakır

Bakır, temel eser element olan birkaç ağır metalden biridir; eksikliği aneminin nedenlerinden biridir, fakat yüksek derişimde toksiktir. Bitkiler ve sudaki bakır derişimindeki artış, evsel ve endüstriyel atık boşalım ve rafinerilerden kaynaklanmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü içme suyundaki bakır derişiminin 2 mg L^{-1} 'den fazla olmamasını tavsiye etmektedir [16]. Bu nedenle, su ve gıdalardaki bakır derişimleri kontrol edilmelidir [33]. Bakır, fotosentez, azot bileşiklerinin metabolizması veya RNA ve DNA transkripsiyon sürecinin düzenlenmesinde önemli rol oynayan biyojenik element olarak sınıflandırılır. Hayvan organizmasında bakır iyonu içeren seruloplazmin, sitokrom oksidaz tirozinaz ve hemosiyanin gibi yaklaşık 30 enzim bilinmektedir. Erozyon ve madencilik gibi doğal kaynaklar hariç, bakır antropojenik kaynaklardan da çevreye yayılır. Bunlar, gübreler, mantar ilaçları, algisitler veya bakırdan yapılmış su sistemlerinin korozyonudur. Çevredeki bakır bileşiklerinin artan miktarı, bakır biriktiren su bitkileri, balıklar ve omurgasızlar için özellikle tehlikelidir. Yüksek bakır derişimlerine uzun süre maruz kalınması insanlarda gastrointestinal veya karaciğer semptomlarına neden olur [34].

1.2. Eser Elementlerin Ön-deriştirilmesi ve Örnek Matriksinden Ayrılması

Malzeme, çevre ve biyolojik örneklerdeki eser ve ultra eser elementlerin analizi, ürün kalitesi, çevre kirliliği, gıda güvenliği ve insan sağlığının değerlendirilmesi açısından önemlidir. Bununla birlikte, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik floresans spektroskopisi (AFS), indüktif eşlemeli plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve indüktif eşlemeli plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS) gibi çoğu analitik teknikler ile elementlerin son derece düşük derişimlerinin doğrudan tayini sıklıkla güçtür. Tayindeki sınırlamalar, matriks girişimine ve/veya bu tekniklerin yetersiz duyarlılığına bağlı olabilir. Bu nedenle, eser elementlerin matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi gereklidir. Bu amaçla kullanılan teknikler ile örnek matriksinden analitleri ayırmak ve aletli analiz öncesi analitleri deriştirmek mümkündür [35,36]. Ayrıca örneğin kullanılan ölçüm tekniği ile uyumlu bir forma dönüştürülmesi (genelde çözünürleştirme) ve matriksin tam olarak parçalanması (mineralizasyon: yaş çözünürleştirme ve kuru külleme) oldukça önemlidir [37]. Eser elementlerin ayrılması ve ön-deriştirilmesi için en yaygın kullanılan yöntemler; sıvı-sıvı ekstraksiyonu,

birlikte çöktürme, elektrobiriktirme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, dispersif-sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyonu (SPE)'dur [36].

SPE ile örnek hazırlama yöntemlerinin temel amaçları şunlardır:

- Analitlerin derişimini aletin tayin sınırının üzerinde bir düzeye getirmek,
- Analitleri orijinal örnek matriksinden ayırmak,
- Örnek bileşenlerini gidermek ve girişimleri uzaklaştırmak [38].

Genellikle bir zenginleştirme tekniğinin kullanılabilirliği geri kazanma verimi ile verilir. % Geri kazanma verimi (%R);

$$R = \frac{W_f}{W_0} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Burada, W_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün miktarı , W_0 : zenginleştirilme yapılmadan önce ilgilenilen türün örnek içindeki miktarı.

Zenginleştirme yöntemi ile istenilen eser element miktarının orijinal matriksteki eser element miktarına oranı artırılır [39].

Eser elementlerin nicel tayini için kullanılan tayin teknikleri, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES), indüktif eşlemeli plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), atomik floresans spektroskopisi (AFS), Glow Boşalımlı-Kütle Spektroskopisi (GD-MS), X ışınları floresans spektroskopisi (XRF), Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis) ve Elektrokimyasal yöntemlerdir [40].

1.3. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), analitin bir çözeltiden ayrılması için bir katı faz ve bir de sıvı faz kullanan ekstraksiyon yöntemidir. Genel işlem, katı faza çözeltiyi yüklemek, istenmeyen bileşenleri yıkayarak uzaklaştırmak ve istenilen analitleri başka bir çözücü ile bir toplama tüpüne almaktır. SPE işlemleri sadece çevre örneklerinden eser bileşenleri ekstrakte etmek için değil, aynı zamanda kompleks matrikslerden girişim yapıcı bileşenleri uzaklaştırmak ve ilgilenilen analitleri içeren bir ekstrakt elde etmek

için kullanılır [41]. Katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif bir yaklaşım olarak 1970'lerin ortasında keşfedildi. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ilgili dezavantajlar, büyük hacim organik çözücü kullanımı ve maliyeti içerir. Üstelik sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sıklıkla sulu örneklerde emülsiyon oluşturur ki, bunların ekstrakte edilmesi güçtür ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu kolaylıkla otomatikleştirilemez. Bu güçlükler katı faz ekstraksiyonu ile aşılar [42].

SPE, etkili bir örnek muamele yöntemidir ve düşük derişimlerdeki analitleri tayin etmek gerektiğinde bir zenginleştirme yöntemi olarak kullanılır. SPE daha yüksek zenginleştirme verimliliği sağlar ve geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminden daha düşük bir çözücü hacmi gerektirir. İlâveten, SPE daha basittir ve kolay bir şekilde otomatikleştirilebilir. SPE işleminde adsorbanın türü, yapısı ve çözünenle etkileşimleri, analitlerin daha yüksek zenginleştirme verimliliğinin elde edilmesinde önemli bir rol oynar. Şimdiye kadar, C18, silika jel, stirenedivinil-benzen (SDB), zeolitler, aktif karbon vb. karbonlu malzemeler gibi çok çeşitli malzemeler SPE için adsorban olarak önerilmiştir [43].

SPE örnek hazırlama yöntemi olarak kullanımı basit ve güvenli bir yöntemdir. SPE'nin faydaları, analitlerin yüksek geri kazanıma değerleri, otomasyon kolaylığı, kromatografik analizler ile uyumluluk ve organik çözücü tüketimindeki azalmayı içerir. SPE çevre, klinik ve farmasötik örneklerin hazırlanmasında kullanılır. Örnek olarak sudan eser organik kirleticilerin derişimini belirleme, kan ve idrarda bulunan ilaçların ayrılması ve organik bileşiklerin yiyecek ve içeceklerden ekstraksiyonu verilebilir. SPE işleminin basitliği ve tek kullanımlık SPE kartuşlarının kullanımı, örnek hazırlamanın süresini ve maliyetini düşüren otomatik örnek hazırlama merkezlerin tasarımını teşvik etmiştir [42].

SPE, LLE için gerekli olan faz ayrımı gerektirmez. Bu da, LLE ile elde edilen özütlerin analizinde karşılaşılan hatanın temel nedenlerinden biri olan değişken/doğru olmayan özüt hacim ölçümleri ile ilgili hataların ortadan kalkmasına neden olur [38]. SPE geri kazanma değerleri %90 mutlak geri kazanmayı aşmalıdır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda ekstraksiyon sayısı ne kadar fazla olursa, örnek kaybı o kadar çok olur. Öte yandan SPE yöntemi ile analit kolonda deriştirilir ve çok düşük düzeylerde analitlerin tayini için tekrarlanabilir sonuçlar elde edilir [44].

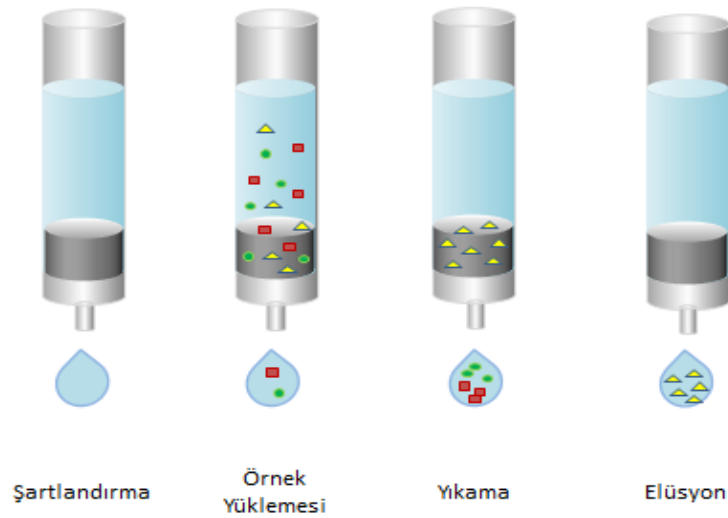
Modern SPE'da adsorban bir polipropilen kartuş içindeki iki disk arasına yerleştirilir ve sıvı faz ya emme ya da pozitif basınç (yer çekimi gibi) ile kartuştan geçirilir. Deneysel işlem dört adımdan oluşur:

1. Şartlandırma; Uygun bir çözücü ile katı yüzeyinin şartlandırılması.
2. Örnek uygulaması; Analitlerin sorbent tarafından tutulması (tutunma adımı).
- 3.Yıkama basamağı; Basamak 2'de tutunan girişim yapıcı bileşiklerin analitleri uzaklaştırmayan bir çözücü ile uzaklaştırılması.
4. Elüsyon basamağı; Adsorbandan analitlerin uygun bir çözücü ile elüe edilmesi ve analiz için toplanmasıdır [45].

1.3.1. Kolonda Katı Faz Ekstraksiyonunun Temel Basamakları

İlk adım, katı faz yüzeyini örnekle etkileşime hazır hale getirmek için kolon dolgu maddesini şartlandırmaktır. Belirli bir pH'da katı yüzeyi veya katı üzerindeki fonksiyonel grupları belirli bir kimyasal forma dönüştürmek için bir tampon çözelti ile adsorbanın muamele edilmesini içerir. Alternatif olarak şartlandırma, yüzeyin ıslanması ve temizlenmesi için bir çözücü kullanılması olabilir. **İkinci adımda**, analit içeren örnek matriksi kolondan geçirilir. Örnek akış hızı analitlerin etkin tutunmasını sağlamak için yeterince düşük, zaman kaybını önlemek için yeterince yüksek olmalıdır. Analit kolonda adsorbe edilir. Analit için seçicilik genellikle çok yüksektir ve matriks çoğunlukla kolonda tutunmadan geçer. Şartlar, matriks bileşenlerinin yüzeye adsorbe olmayacağı şekilde seçilir, buna rağmen bazı matriks bileşenleri hafifçe adsorbe olabilir. Ayrıca bu bileşenler, analit ile birlikte elue edilebilir. Matriks bileşenleri için seçicilik yüksek olmadığından, bu "spesifik olmayan bağlanma" olarak bilinir. Analitin adsorpsiyonundan çok daha zayıf adsorbe olan matriks bileşenleri bir veya daha çok yıkama işlemi ile adsorbandan uzaklaştırılabilir (**üçüncü adım**). **Son adım** tutunan matriks bileşenlerini uzaklaştırmaksızın uygun bir çözücü ile analitlerin elüsyonudur. Yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için elüsyonun küçük hacimli elüent ile yapılması istenir [46-48].

Bir SPE yöntemi her zaman Şekil 1.1'de gösterildiği gibi dört ardışık adımdan oluşur.



Şekil 1.1. Kolon katı faz ekstraksiyonu işlem basamakları

Eser elementlerin adsorban üzerinde adsorpsiyonu ön-deriştirme için gereklidir. Tutunmanın mekanizması adsorbanın doğasına bağlı olup, adsorpsiyon ve iyon değişirme içerir. Eser elementler genel olarak van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşim yolu ile adsorbe olur. Hidrofobik etkileşim adsorbanın apolarlığı yüksek olduğu zaman gerçekleşir. Genellikle aynı tür etkileşimler elüsyon adımı sırasında da olur. Adsorban ile eser element etkileşiminin bozulması için seçilecek olan elüentin eser elemente ilgisinin daha güçlü olması gerekir. Elüsyon, eser element şelatını bozacak ve eser elementi serbest hale getirecek bir asit kullanarak da mümkündür [48].

SPE yöntemi geliştirmede adsorbanın seçimi oldukça önemlidir. Adsorbanın sahip olması gereken temel özellikler: (1) Çok sayıda eser elementi geniş bir pH aralığında ekstrakte etme kabiliyeti (major iyonlara karşı seçicilik ile); (2) hızlı ve kantitatif adsorpsiyon ve elüsyon; (3) yüksek kapasite; (4) yeniden kullanılabilirlik ve kararlılık. Adsorbanların özellikle daha yüksek yükleme kapasiteleri kadar, hızlı ekstraksiyon yapmaları tercih edilmektedir [48].

1.3.2. Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Üstünlükleri

SPE birçok avantajından dolayı en popüler ve en yeşil alternatiftir. Bu avantajları:

- Kolaydır;

- Yüksek ön-deriştirme faktörü sağlar;
- Emülsiyon oluşumuna neden olmaz;
- Tehlikeli numuneler için güvenli bir yaklaşım sağlar;
- Toksik organik çözücülere maruz kalmayı ve onların tüketimini azalttığı için çevre için daha az kirleticidir;
- Makul oranda hızlı bir yaklaşımdır;
- Nispeten ucuz bir yaklaşımdır, çünkü adsorban birçok çevrim için yeniden kullanılabilir;
- Kolaylıkla otomatikleştirilebilir ve on-line veya off-line olarak farklı tayin teknikleri ile kombine edilebilir [49].

Katı faz ekstraksiyonu, analitlerin örnek ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için en yaygın kullanılan bir metottur. Hızlı gelişimi 1990'lı yıllarda gerçekteşmiştir. SPE'yi kullanarak ayırma, hareketli faz ve katı adsorban arasında analitin dağılma katsayısı üzerine kuruludur. Ekstraksiyon işlemi, adsorban yatağının şekli ve boyutu ve adsorban malzemenin türü nedeniyle bu tekniğin birçok varyasyonu vardır. Son yıllarda SPE' nin değişik basamaklarının otomasyonu ve minyatürize edilmesi üzerine kurulan birçok modifikasyonu keşfedilmiştir. En çok kullanılanlar: dispersif katı faz ekstraksiyonu (D-SPE), dispersif mikro-katı faz ekstraksiyonu (D- μ -SPE) ve manyetik katı faz ekstraksiyon (MSPE) teknikleridir [50].

Dispersif katı faz ekstraksiyon (D-SPE) tekniği, ilk defa 2003'de Anastassiades ve ark., tarafından kullanılmaya başlanmıştır. Hızlı, basit ve nispeten yeni bir tekniktir. Yaygın SPE'nin aksine dispersif SPE bir sıvı örnekte disperse edilen katı fazın kullanımı üzerine kurulan etkin bir yaklaşımdır. Çalkalama ve ardından santrifüj işlemi yapılır. Genel olarak D-SPE ile ekstraksiyon zamanları, SPE çalışmalarındaki ekstraksiyon zamanlarından daha kısadır. Aynı zamanda yüksek zenginleştirme faktörleri de elde edilir. D-SPE'nun bir değişiği dispersif mikro-SPE (D- μ -SPE) dur. Bu metotda katı fazın birkaç mikrogramı analiti tutması için disperse edilir. Pratikte katı adsorbanın temel özellikleri, a) kinetiğinin hızlı olması, kantitatif adsorpsiyon ve desorpsiyon, b) yüksek yüzey alanı ve yüksek kapasite, c) sıvı örneklerde yüksek disperse edilebilirlik olmalıdır [51,52].

Manyetik katı faz ekstraksiyon (MSPE) tekniğinde, adsorban olarak manyetik parçacıklar kullanılır. Uygun fonksiyonel gruplar manyetik parçacık üzerine tutturulabilir. Analitler manyetik parçacığın yüzeyinde adsorbe olur ve dışardan uygulanan bir manyetik alan ile sulu çözeltiden ayrılırlar. Bu tekniğin hızlı olması ve santrifüj gerektirmemesi avantajıdır [53].

SPE çevre, klinik, gıda, endüstriyel ve botanik örneklerle yaygın bir şekilde uygulanır. Eser elementler, antibiyotikler ve diğer ilaçlar, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), pestisitler vs. çevre, gıda, endüstriyel ve biyomedikal matrislerde en yaygın analiz edilen hedef analitlerdir [54].

1.3.3. Kolon Katı Faz Ekstraksiyonu ile Yapılan Bazı Çalışmalar

Turan ve arkadaşları, poli(2-tiozilmetakrilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamit-2-metil-1-propansülfonik asit) reçinesini, su örneklerindeki Cd(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Pb(II)'nin ön-zenginleştirilmesi için yeni bir şelat yapıcı olarak kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Cd(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) için yöntemin gözlenebilme sınırı 0.23, 0.71, 0.44, 0.20 ve 1.07 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 150 ve adsorpsiyon kapasitesi 10.7, 4.76, 9.28, 13.0 mg g^{-1} 'dir [55].

Tokalioğlu ve arkadaşları, Amberlite XAD-1180 reçinesini, su ve gıda örneklerindeki Cu(II) ve Fe(III)'ün ön-zenginleştirilmesi için yeni bir şelat yapıcı olarak kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0.82, ve 1.05 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 50'dir [56].

Tokalioğlu ve arkadaşları, poliN-(4-bromofenil)-2-metakrilamit-ko-2-akrilamit-2-metil-1-propansülfonik asit-ko-divinilbenzen reçinesini, su örneklerindeki Cr(III) ve Cr (VI) nin ön-zenginleştirilmesi için yeni bir şelat yapıcı olarak kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Cr(III) için yöntemin gözlenebilme sınırı 1.58 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 100 ve adsorpsiyon kapasitesi 21.8 mg g^{-1} 'dir [57].

Tokalioğlu ve arkadaşları, çeşitli örneklerdeki Pd(II)'nin ön-zenginleştirilmesi için silika jel kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Pd(II) için yöntemin gözlenebilme sınırı 1.20 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 75 ve adsorpsiyon kapasitesi 4.06 mg g^{-1} 'dir [58].

Tokaloğlu ve arkadaşları göl sularındaki Cr(III), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II)'nin ön-zenginleştirilmesi için Amberlite XAD-16 reçinesi kullanmışlardır. Metal tayinleri GFAAS ve FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III), Co(II), Mn(II), Ni(II) için 0.007, 0.002, 0.022, 0.038, 0.008, 0.015, 0.054 $\mu\text{g mL}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 360'dır [59].

Tokaloğlu ve arkadaşları, çeşitli örneklerdeki Ag(I) ve Pd(II)'nin ön-zenginleştirilmesi için poli(N,N-dipropiyonitrilmetarilamit-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit) reçinesini kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Ag(I) ve Pd(II) için 2.40 ve 1.70 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 43 ve 57'dir [60].

Kendüzler ve Türker Amberlyst 36 reçinesini, su ve çay örneklerindeki Cu(II)'nin ön-zenginleştirilmesi için yeni bir şelat yapıcı olarak kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Cu(II) için 0.26 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 200 dir ve adsorpsiyon kapasitesi 125 mg g^{-1} 'dir [61].

Baytak ve Türker Amborsorb-572 reçinesini, su ve çay örneklerindeki Pb(II)'nin ve Ni(II)'in ön-zenginleştirilmesi için yeni bir şelat yapıcı olarak kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Pb(II) ve Ni(II) için 3.65 ve 1.42 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü sırasıyla 75 ve 50 dir ve adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) ve Ni(II) için 0.17 ve 0.21 mmol g^{-1} 'dir [62].

Khazaeli ve arkadaşları, salisilik asit tutturulmuş Amberlite XAD-4 reçinesini, su örneklerindeki Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II)'nin ön-zenginleştirilmesi için yeni bir şelat yapıcı olarak kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) için sırasıyla 0.15, 0.18, 0.18, 0.21 ve 0.19 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 50, ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla, 78.1, 74.0, 73.0, 73.2, 74.1 mg g^{-1} 'dir [63].

Gao ve arkadaşları, katı faz olarak 1-açiltiyosemikarbazid ile modifiye edilmiş aktif karbonu hazırlamışlardır. Bu adsorbani eser Cu(II), Pb(II) ve Hg(II)'nin su örneklerinden katı faz ekstraksiyonu için kullanmışlar ve metal tayinlerini ICP-OES ile yapmışlardır. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0.20, 0.12 and 0.45 ng mL^{-1} , adsorpsiyon kapasitesi 78.20, 67.80 46.56 mg g^{-1} ve zenginleştirme faktörü 100'dür [64].

Xie ve arkadaşları gallik asit modifiye edilmiş silika jeli kullanarak sentetik metal karışımı çözeltileri ve ırmak suyu örneklerindeki Pb, Cu, Cd ve Ni’i katı faz ekstraksiyonu sonrası FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 200 iken Cd için 100’dür. Pb, Cu, Cd ve Ni için gözlenebilme sınırı 0.58, 0.86, 0.65, 0.92 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve adsorpsiyon kapasitesi 2.63, 6.09, 15.38, 4.62 mg g^{-1} ’dir [65].

Parham ve arkadaşları katı sülfür ile dolgulu mini kolon kullanılarak su örneklerindeki Pb and Cd’un aynı anda ön-deriştirilmesi ve sonrasında FAAS ile tayinini yapmışlardır. Kalibrasyon grafiği aralığı Pb ve Cd için sırası ile 10-300 ve 1-20 ng mL^{-1} ’dir. Yöntemin Pb(II) and Cd(II) için gözlenebilme sınırı 3.2 ve 0.2 ng mL^{-1} , adsorpsiyon kapasitesi 15.6 ve 3.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 250’dir [66].

Tavallali ve arkadaşları, FAAS ile tayin öncesinde, Alizarin red-s ile modifiye edilmiş γ -aluminayı çevre ve biyolojik örneklerde Pb ve Ag’un katı faz ekstraksiyonunda kullanmışlardır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Pb ve Ag için sırası ile, 18.0 ve 55.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, adsorpsiyon kapasitesi 2.3 ve 2.1 mg g^{-1} , ve zenginleştirme faktörü 100’dür [67].

Zhang ve arkadaşları trietilentetramin ile modifiye edilmiş aktif karbonu kullanarak yeni bir seçimli katı faz ekstraktant hazırlamış ve bu adsorbanı karakterize etmiştir. Cr(III), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu pH 4’de gerçekleşmiş ve metallerin tayini ICP-OES ile yapılmıştır. Adsorbe olan metal iyonların tam olarak elüsyonu 0.5 mol L^{-1} HCl ile yapılmıştır. Yöntemin adsorpsiyon kapasitesi Cr, Fe ve Pb için sırası ile 34.6, 36.5 ve 51.9 mg g^{-1} ve gözlenebilme sınırı 0.71, 0.35 ve 0.45 ng mL^{-1} ’dir [68].

Zhang ve arkadaşları grafen-TiO₂ nano kompozitini, su örneklerindeki inorganik selenyumun katı faz ekstraksiyonu ile türlemesi için kullanmışlardır. Se tayinini GFAAS ile yapmışlardır. Yöntemin adsorpsiyon kapasitesi 3.77 mg g^{-1} , gözlenebilme sınırı 0.04 ng mL^{-1} ve zenginleştirme faktörü 27.8’dir [69].

Hoque ve arkadaşları 1,8-diaminonaftalin ile modifiye edilmiş Amberlite XAD-4 reçinesini katı faz olarak kullanarak, günlük sütlerdeki Cu, Cd ve Pb’nin GFAAS tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Cu, Cd ve Pb’nun adsorpsiyon kapasitesi 13.79, 19.16, 28.17 mg g^{-1} ve gözlenebilme sınırı 0.93, 1.02 ve 1.09 $\mu\text{g L}^{-1}$ ’dir. Zenginleştirme faktörü Cu ve Cd için 220, Pb için 240’dır [70].

Tajik ve Taher, 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp ile Zn(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için yeni bir yöntem geliştirmiştir. Su örneklerinde Zn tayinini FAAS ile yapmışlardır. Yöntemin adsorpsiyon kapasitesi 14.9 mg g^{-1} , gözlenebilme sınırı 0.07 pg mL^{-1} ve zenginleştirme faktörü 250'dir [71].

Lemos ve arkadaşları prokatekol ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-2 reçinesini gıda örneklerindeki Cd, Co, Cu ve Ni'in on-line katı faz ekstraksiyonunda ve FAAS ile tayini için kullanmışlardır. Cd, Co, Cu ve Ni için yöntemin adsorpsiyon kapasitesi 35.7, 28.1, 31.4 ve $24.4 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, gözlenebilme sınırı 0.31, 0.32, 0.39 ve $1.64 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 39, 69, 36 ve 41' dir [72].

1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Yöntemi

1.4.1. Temel Yasalar

Bir metal tuzu aleve gönderildiğinde alevin renklenmesi 18. yüzyılın başlarında çalışılmıştır. R. Bunsen ve G.R. Kirchhoff 1860 yılında spektral emisyon hatları ile bazı elementler arasındaki bağlantıyı kanıtlamışlardır. Bununla birlikte, alev ortamında atomların yalnızca küçük bir kısmı uyarılmış haldeyken çoğu temel haldedir. Boltzmann yasası, uyarılmış ve temel düzeydeki atomların sayısı arasındaki ilişkiyi açıklar:

$$\frac{N_{\text{uyarılmış}}}{N_{\text{temel}}} = \frac{g_{\text{uyarılmış}}}{g_{\text{temel}}} e^{-\Delta E/kT} \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Burada $g_{\text{uyarılmış}}$ ve g_{temel} düzeyler için istatistiksel ağırlıklardır. $g = 2J + 1$ 'dir. J, toplam elektronik açısal momentum quantum sayısı ve k, Boltzman sabitidir. Temel düzeydeki atomların sayısı sıcaklıktaki küçük bir değişim için anlamlı bir şekilde değişmezken, uyarılmış düzeydeki atomların sayısı sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu nedenle, elementlerin düşük derişimlerinin doğru ölçümleri için atomik absorpsiyon metodu çok yaygın bir standart metot haline gelmiştir [73]. Absorpsiyon, temel düzeyden uyarılmış düzeye elektron geçişinin sonucudur ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atomların sayısına bağlıdır. Hattın dalga boyu, uyarma enerjisi ile ters orantılıdır [74].

Gelen ışın atomlar ile etkileştiğinde onları daha yüksek enerji seviyelerine çıkarır. Belirli bir dalga boyu ışıması örnekten geçerken ışın şiddeti üstel olarak azalır. Lambert

bunun yol uzunluğuna bağlı olduğunu, Beer ise derişime, c'ye bağlı olduğunu göstermiştir [75].

Lambert-Beer yasası aşağıdaki gibi yazılır:

$$A = abc \quad (\text{Eşitlik 3})$$

Bir dizi ölçümde b sabittir. Absorpsiyon katsayısı (a), kalibrasyon grafiğinin eğimini, yani yöntemin duyarlılığını belirler. Derişimin molar olması durumunda yasa, $A = \epsilon bc$ olarak yazılır. ϵ , molar absorpsiyon katsayısıdır. Absorbans ve geçirgenlik (transmitans, T) arasında aşağıdaki ilişki vardır:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Eşitlik 4}) [74].$$

Burada A, absorbans [$\log(I_0/I)$], I_0 , başlangıç ışın şiddeti, I, örnek ortamından çıkan ışın şiddetidir.

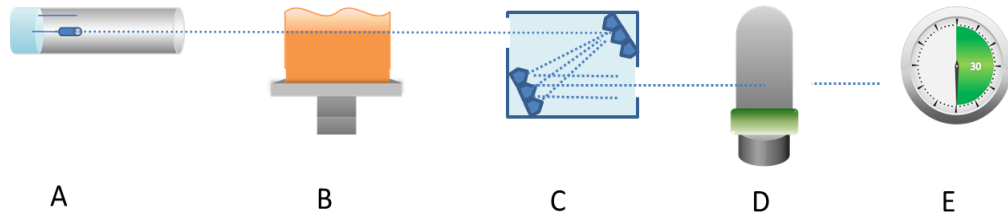
1.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS), ilgilenilen kimyasal element tarafından absorplanan ışını ölçerek çevre örneklerinde ppm veya ppb düzeyinde bulunan elementlerin miktarlarını ölçmek için kullanılan bir tekniktir. Atomlar mor ötesi veya görünür bölge ışığı absorplar ve daha yüksek enerji düzeylerine geçiş yaparlar. Elementin atomları karakteristik bir ışımaya yayımlar. Her atomun dış kabuk elektronlarının diziliminden dolayı absorplayacağı dalga boyu karakteristiktir. Bu, örneğin nitel analizini sağlar. Derişim hesabı Lambert-Beer yasasına göre yapılır. Absorbans, analitin derişimi ile doğru orantılıdır [76].

Bir atomik absorpsiyon spektrometresinin genel yapısı Şekil 1.2' de gösterilmiştir. En önemli bileşenler,

- İlgili elementinin karakteristik dar çizgi spektrumunu yayan ışık kaynağı (A);
- Analiz edilecek örnek atomlarının termal moleküler ayrışma ile oluştuğu atomlaştırıcı, en yaygın olarak bir alev (B);

- Analitik dalga boyunun seçilmesi ve ayrılmasını sağlayan, ışığın spektral dispersiyonu için değişken genişlikte bir çıkış yarığına sahip bir monokromatör (C);
- Işık sinyalinin elektrik sinyaline çeviren bir fotoçoğaltıcı dedektör (D),
- Sinyal işleyici (E) [77].



Şekil 1.2. AAS blok diyagramı

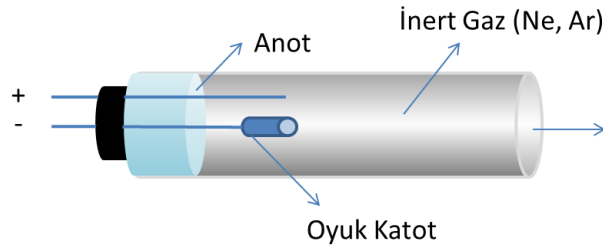
1.4.2.1. Işık Kaynakları

AAS’de ışık kaynağından yayılan emisyon hattının bant genişliği 0.002 nm’dir. Bu çizgi genişliğine etki eden faktörler doğal, basınç, rezonans ve doppler genişlemesidir. Hem duyarlılık hem de seçimliliği sağlamak için, uyarıma için kullanılan hat kaynakları kararlı ve analitin absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı oluşturmalarıdır. Genel olarak kullanılan hat kaynakları, oyuk katot lambası ve elektrotsuz boşalım lambasıdır. [78].

1.4.2.1.1. Oyuk Katot Lambası

AAS’de en sık kullanılan hat ışın kaynağı oyuk katot lambası (HCL) olup, Şekil 1.3’ de gösterilmiştir. Ticari olarak, oyuk katot lambalar hem tek elementli hem de çok elementli olarak mevcuttur. Katot ve anot arasında 350 V- 500 V’luk (1 ile 50 mA akım üreten bir potansiyel) bir potansiyel uygulanır. HCL’nin element seçimliliği, katodu ilgililenen elementten oluşması veya katodun iç kısmının ilgililenen elementle kaplanmasıyla elde edilir. Tüpün iç kısmı boşaltılır ve neon veya argon gibi inert bir gaz ile doldurulur. Uygulanan potansiyel altında, soygaz atomları anotta iyonlaşır ve katoda doğru hızlandırılır. Hızlandırılmış neon iyonları katoda çarpar ve metal atomlarının katot yüzeyinden sökülmesine neden olur. Koparılan metal atomları, diğer neon iyonlarıyla çarpışarak uyarılırlar. Temel düzeye dönen metal atomları onların karakteristik dalga boylarında ışımaya yarar. Oluşan atomik hat ışımalarının şiddeti,

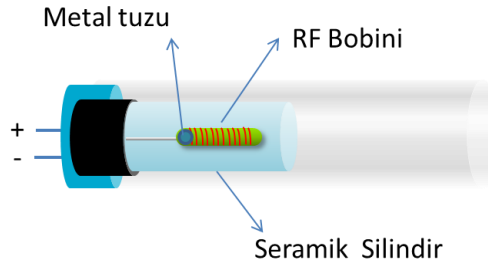
koparılan metal atomlarının sayısına bağlıdır. Bu da lamba akımı ile belirlenen neon iyonlarının kinetik enerjisine bağlıdır. Sonuç olarak, daha yüksek bir lamba akımı kaynaktan daha büyük bir spektral hat şiddeti oluşturur ve bu da daha büyük bir analitik duyarlılık sağlar. Bununla birlikte, yüksek lamba akımlarında, metal atomlarının daha fazlası katot yüzeyinden koparılır. Ortaya çıkan yoğun metal atom bulutu, yakın uyarılmış haldeki metal atomlarından yayılan ışını absorplar. Bu self-absorpsiyon HCL'de meydana geldiğinde atomizasyon yoluyla oluşan örnekteki serbest atomlar tarafından absorpsiyon için uygun ışımanın düzeyi azalır ve duyarlık kaybolur. Çok elementli HCL tek elementli HCL ile aynı prensip altında çalışır, ancak katot tek bir element yerine, preslenmiş alaşımlardan veya çeşitli elementlerin tozlarından oluşur. Birçok metalin aynı anda tayinini sağlar. Ekonomik avantajlarına rağmen, çok elementli HCL, tek elementli HCL'den daha kısa ömürlüdür, çünkü katodun metal atomları farklı uçuculuk derecelerine sahiptir [78].



Şekil 1.3. HCL şekli

1.4.2.1.2 Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL)

Elektrotsuz boşalım lambaları, atomik absorpsiyon ve atomik floresans spektroskopisinde ışın kaynağı olarak kullanılmaktadır. Arsenik, selenyum, telür, kalay ve kurşun gibi bazı elementler için kararlı, uzun ömürlü ve yüksek ışıma şiddetli oyuk katot lambaları yapmak zordur. Bu ve diğer elementler için elektrotsuz boşalım lambaları, ilgilenilen elementin az miktarda saf metal veya metal tuzunun (genellikle iyodürü) düşük basınçta (1-2 torr) inert bir gaz (Ar veya Ne) ile birlikte bir silika ampul içine kapatmak suretiyle üretilir. Bu ampul 27 MHz'lik bir radyo frekansı (RF) bobininin boşluğuna yerleştirilir (Şekil 1.4). Bileşenler oyuk katot lambasına benzer boyutta bir lamba gövdesinde muhafaza edilir.



Şekil 1.4. EDL lamba şekli

Elektrotsuz boşalım lambaları için ayrı bir güç kaynağı gereklidir. Üreticinin talimatlarına uygun olarak çalıştırıldığında, elektrotsuz boşalım lambaları, oyuk katot lambalara göre daha uzun ömürlüdür [79,80]. Oyuk katot lambalarına kıyasla sinyal/gürültü oranı EDL'de çok daha iyidir.

1.4.2.1.3 Sürekli kaynaklar

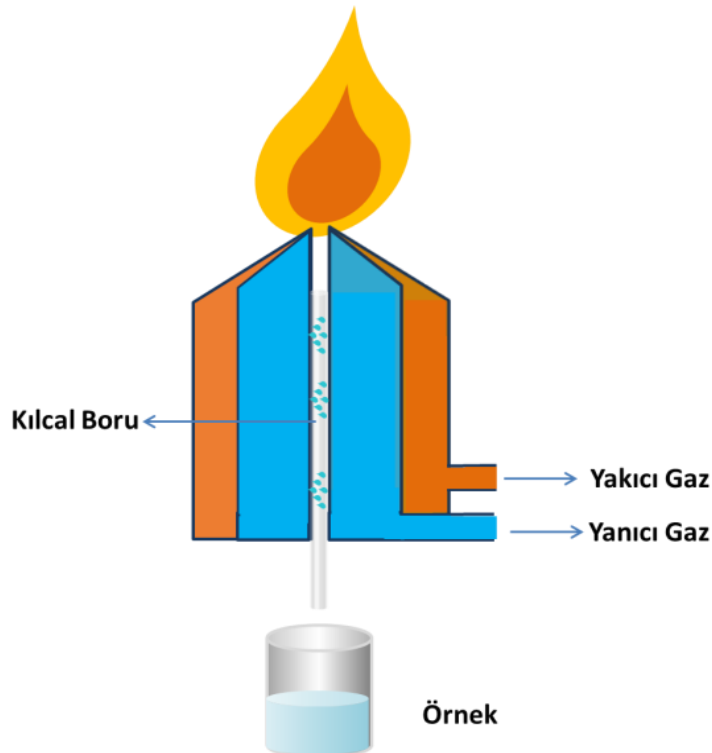
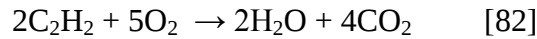
AAS' de her bir element için ayrı oyuk katot lambası kullanılması zorunluluğu sürekli ışın kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır. Bununla birlikte, absorpsiyon yapan türlerin çizgi genişliği (0.002 nm) yaygın monokromatörlerin bant genişliğinden (0.1- 0.2 nm) çok daha küçüktür. Bu detektöre ulaşan ışığın büyük bir bölümünün elementin karakteristik dalga boyunda olmadığı anlamına gelir. Gerçekte karakteristik uyarma dalgaboyunda atomlar tarafından ışığın küçük bir kesrinin absorbe edilmesi düşük analitik duyarlık ile sonuçlanır. Daha küçük spektral bant geçişli monokromatörler, AAS ışık kaynağının bu eksikliğini kısmen de olsa yenebilir. Ancak yine de ulaşılabilir duyarlılık, dar çizgi genişliğindeki atomik çizgi kaynaklarından daha küçüktür. Halen kullanılan sürekli ışın kaynakları, yüksek şiddetli ksenon ark lambası ve döteryum lambasıdır [81].

1.4.2.2. Atomlaştırıcı Sistemleri

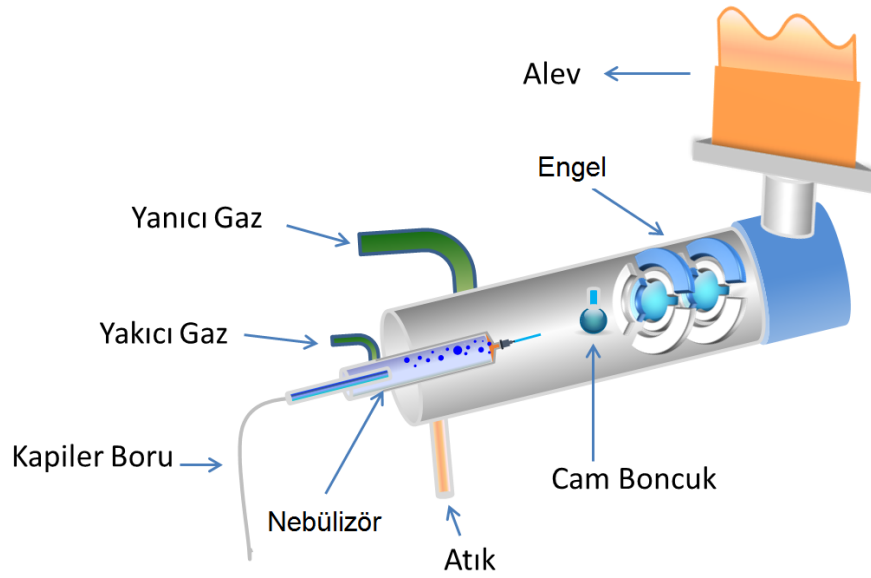
Atomik absorpsiyonda, ilgili elementin serbest temel düzey atomlarını oluşturmak gereklidir. Serbest atomların oluşumu bir atomlaştırıcıda gerçekleşir ve bu olaya atomlaştırma denir. Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan atomlaştırıcılar alev ve grafit fırınlardır [80].

1.4.2.2.1. Alevli AAS

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) eser element tayini için en yaygın kullanılan geleneksel analitik tekniklerden biridir, ancak düşük nebulizasyon verimliliği ve alevde serbest atomların kısa kalış süreleri nedeniyle genellikle duyarlılığı zayıftır. Şekil 1.5 ve Şekil 1.6’da FAAS’de kullanılan ön karıştırmasız ve ön karıştırmalı iki tip yakıcı türü gösterilmiştir. İlkinde yanıcı ve yakıcı gazlar ateşleme noktasından hemen önce karışırlar. Örnek ince bir tüp içerisinden aleve emdirilir. Ön-karıştırmalı yakıcıda gazlar örnek çözeltisinin püskürtüldüğü bir bölme içerisinde karıştırılır. İkinci tip yakıcı normalde yaklaşık 10 cm uzunluğunda bir yarık şeklinde başlığa sahiptir ve bu tür yakıcı ile uzun bir absorpsiyon yolu oluşur. Alev içinde küçük örnek damlaları kurutulur ve daha sonra tuz parçacıkları buharlaştırılarak serbest atomlar oluşturulur. Alev sıcaklığı istenen yüksek seviyedeki moleküler ayrışma ile istenmeyen atomik iyonlaşma arasındaki dengede seçilmelidir. Aksi takdirde sinyalde bir azalma olur. Ölçümler, bilinen derişimli standart çözeltiler ile örnek çözelti sinyalleri karşılaştırılarak yapılır [73]. Asetilenin stokiyometrik olarak yanma reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



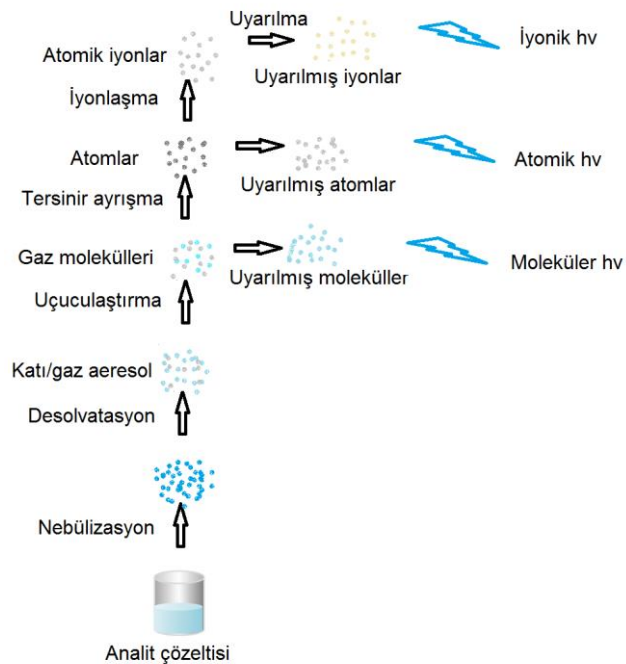
Şekil 1.5. Laminar akışlı yakıcı sistemi [83]



Şekil 1.6. Ön karıştırılmalı yakıcı sistemi [83]

1.4.2.2.1.1. Alevde Atomlaşma

Alev gaz fazında gerçekleşen bir kimyasal reaksiyondur. Örneği alevde ısıtmak, AAS'de serbest atom üretmek için en sık kullanılan yöntemdir. Analit içeren çözelti bir pnömatik nebulizör ile aerosole dönüştürülür ve alevde verilir. Ultrasonik nebulizasyon gibi alternatif teknikler de kullanılmaktadır.



Şekil 1.7. Atomlaşma sürecinde gerçekleşen süreçler [84]

En sık kullanılan alevler hava-asetilen ve diazot monoksit-asetilen'dir. Oksidantın seçimi, alev sıcaklığına ve serbest atomların oluşumu için gerekli bileşime bağlıdır. Bu sıcaklıklar elementin moleküler veya kimyasal formunu değiştirir. Hava ve asetilen yaklaşık 2300 °C'lik alev sıcaklığı oluşturur ve yaklaşık otuz kadar elementin atomik absorpsiyonu ile tayini mümkündür. Diazot monoksit-asetilen alevi yaklaşık 2650 °C'dir ve 66 kadar elementin atomik absorpsiyon ile analizi mümkündür. Yakıt ve yakıcı gaz karışımı, analiz edilen element için uygun alev koşullarını sağlamak amacı ile kontrol edilmelidir.

Bazı elementler için kullanılan alevin sıcaklığı veya türü kritiktir. Eğer alev ve analitik koşullar uygun değilse, kimyasal ve iyonlaşma girişimleri olabilir. İstenilen sıcaklık ve yanma hızına bağlı olarak, farklı alevler farklı gaz karışımları kullanılarak elde edilebilir. Bazı elementler ancak yüksek sıcaklıklarda atomlara dönüştürülebilir. Yüksek sıcaklıklarda bile aşırı oksijen varsa, bazı metaller atomlara yeniden ayrılmayan oksitler oluştururlar. Bunların oluşumunu engellemek için, alevin koşulları, indirgeyici, oksitleyici olmayan bir alev elde etmek üzere değiştirilebilir [76].

Çözücü buharlaşma verimi dört faktöre bağlıdır

- (a) Damlacık boyutu; küçük üniform damlacıklar hızlı buharlaşmayı sağlar.
- (b) Çözücünün kimyasal yapısı buharlaşmayı etkiler. Açıkçası, uçucu çözücüler su gibi daha az uçucu çözücülerden daha çabuk buharlaşırlar.
- (c) Buharlaşmayı etkileyen üçüncü bir faktör alev sıcaklığıdır. Yüksek sıcaklıklar yüksek buharlaşma hızlarına neden olur.
- (d) Son olarak, çözücü akış hızı çok yavaş olabilir ve böylece performansı sınırlayabilir. En iyi performans için hızlı ve tam çözücü buharlaşması gereklidir.

Alevde oluşan atom sayısını üç faktör etkiler;

- Metal atomunun birleştiği anyon. Örneğin kalsiyum klorür, kalsiyum fosfata göre daha kolay ayrışır.

- İkinci faktör alev sıcaklığıdır. Daha yüksek sıcaklıklar daha hızlı ayrışmaya neden olur. Özellikle refrakter oksit oluşturan elementler için özel olarak gereklidir.
- Son olarak, gaz bileşenleri örnek veya onun türevleri ile reaksiyona girerse gaz bileşimi atomlaşma oranını etkileyebilir [77].

Alev tipleri için alev sıcaklıkları verilmiştir (Tablo1.1).

Tablo 1.1. Çeşitli alev türlerinin özellikleri

Yakıcı	Yanıcı	Yaklaşık Sıcaklık (°C)	Tipik Yanma Hızı (cm/s)
Argon/Hava	Hidrojen	400-1000	
Hava	Hava Gazı	1840	55
Hava	Propan	1930	45
Hava	Hidrojen	2050	320
Hava	Asetilen	2300	160
N₂O	Hidrojen	2650	390
N₂O	Asetilen	2950	285
O₂	Asetilen	3100	1130*

*Yüksek yanma hızı sebebiyle, alev ön karıştırmalı yakıcı sisteminde kullanılmaz

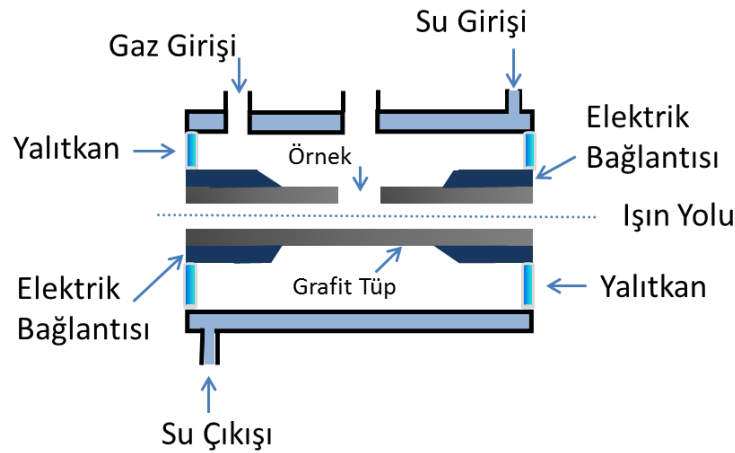
Böylece, en iyi duyarlılığı ve gözlenebilme sınırını elde etmek için alevli atomlaştırıcı ile ilişkili optimize edilmesi gereken çeşitli değişkenlerin olduğu görülmektedir. Alev, ışık yoluna göre doğru bir şekilde konumlandırılmalıdır. Yakıt/yakıcı oranı atomlaştırma için optimum kimyasal ortamı oluşturmak için araştırılmalıdır. Nebülizör en iyi sinyal/gürültü oranını elde etmek için optimize edilmelidir [77].

1.4.2.2.2. Elektrotermal AAS

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) veya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS), metal tayini için oldukça duyarlı bir teknik olup, tipik olarak FAAS' dan 10-100 kat daha düşük gözlenebilme sınırı değerlerine sahiptir. ETAAS yüksek duyarlılık ve küçük numune hacimlerinde (20 µL) tayin yeteneği nedeniyle elementel analiz için yaygın olarak kullanılır. AAS ile kombine edildiğinde,

pikogram aralığındaki mutlak gözlenebilirlik sınırları ile hemen hemen tüm metallerin, metaloidlerin ve bazı ametallerin tayini rutin olarak yapılabilir.

Bir ETAAS'nin şematik bir diyagramı Şekil 1.8' de verilmiştir. Ticari ETAAS' ler, suyla soğutulan elektrotlarla tutulan 3-6 mm iç çapı ve 20-40 mm uzunluğunda grafit tüplerden oluşur. Elektrotlar, grafit tüpünü ısıtmaya yarayan yüksek akımlı, düşük voltajlı alternatif akım güç kaynağına bağlanır. Tüpün sıcaklığı ortam sıcaklığından yaklaşık 2700 °C' ye kadar kontrol edilebilir. Tüpdeki delik örnek girişi için kullanılır. AAS için kaynak ışın tüpün içinden geçip dedektör sistemine geçer. Tüpün içinden ve dışından argon gazı geçirilerek oksijenin uzaklaştırılması sağlanır ve grafitin yanması engellenmiş olur. Ar gazı azot gazına göre daha inert bir gazdır, çünkü karbon varlığında N_2 CN radikalleri oluşturacaktır. Tüpün içinden geçen argon akışı analitin tüp içindeki kalış süresini uzatmak ve duyarlılığı artırmak için analitik ölçüm esnasında kesilir.



Şekil 1.8. Elektrotermal atomlaştırma sistemi

Her iki taraftaki kuvars pencereler optik yol ile fırına oksijenin girmesini önler. Örnek analizi için bir sıcaklık programı yapılmalıdır. Modern aletler, tüpün içine yaklaşık 20 µL eklemek için bir otomatik örnekleyici kullanır. Fırın programı;

- Örnekten suyu uzaklaştırmak için bir kurutma basamağı (100-150°C). Çözeltinin kaynama noktasının altında bir sıcaklık uygulanır. Kurutma yavaş olmalıdır, kaynama olmamalıdır.

- Örnek matriksinden uçucu türleri uzaklaştırmak ve matriksi parçalamak için bir piroliz basamağı (300-1500 °C). Bu işlemde, örneğin organik içeriği yükseltgenir ve uzaklaştırılır. Piroliz sıcaklığı, matriksi maksimum uzaklaştırmak için mümkün olduğunca yüksek ve analit atomlaşmasına neden olmayacak kadar düşük sıcaklıkta olmalıdır. Tam olmayan piroliz organik maddeleri küvette bırakacak ve bu durum atomlaşma aşamasında girişime sebep olacaktır. Atomlaşma sırasında küvette bulunan organik moleküller ve ayrışma ürünlerinin varlığı yüksek bir zemin sinyali oluşturur.
- Analitik ölçümün yapıldığı ve analitin atomlarına dönüştüğü atomlaşma basamağı 1600-2700 °C arasında olur. Aşırı yüksek sıcaklık, küvet ömrünü olumsuz olarak etkiler. Buna ek olarak, inert gazın hızla genişlemesi analit türlerini dışarıya taşınmasına ve kalış süresinin azalmasına neden olup, duyarlılık düşer.
- Fırından kalıntıları uzaklaştırmak için temizleme basamağı (2500-2700°C) oluşur [8,85,86].

1.4.2.2.3. Elektrotermal Atomlaştırıcılar ile Alevli Atomlaştırıcıların Performans Özelliklerinin Karşılaştırılması

Elektrotermal atomlaştırıcılar, küçük örnek hacimleri için yüksek duyarlılık sağlar. 0.5 ile 10 µL arasındaki numune hacimleri kullanılabilir. Elektrotermal yöntemlerin bağıl kesinliği genellikle %5 ile %10 aralığındadır. Ayrıca, ısıtma-soğutma çevrimlerinden dolayı fırın yöntemleri yavaştır ve tipik olarak ölçüm başına birkaç dakika gerektirir. Başka bir dezavantaj, analitik aralığın nispeten dar olmasıdır. Sonuç olarak, alevli atomlaşma yetersiz gözlenebilme sınırları sağladığında elektrotermal atomlaşma tercih edilen bir yöntemdir [84].

FAAS basitliği, etkililiği ve nispeten düşük fiyatı nedeniyle en sık kullanılan spektrometrik yöntemdir. Bu yöntem rutin ölçümler için çok uygundur. Bununla birlikte, bu tekniğin duyarlılığı genellikle pek çok örnek için yetersizdir ve matriks bileşenlerinin girişim yapıcı etkisi sıklıkla FAAS tayinlerinde ciddi bir problemidir. Çoğu durumda, FAAS, tayin öncesi bir parçalama ve/veya ön deriştirme adımı gerektirir. ETAAS yeterince yüksek tayin gücü ile güçlü bir yöntemdir. Bu yöntemde, örneği bir alevde sisletmek yerine, örnek çözeltisi grafit içine konur ve ısıtılır.

ETAAS tarafından ağır metallerin doğrudan tayini çok önemlidir. Matriksi yoğun olan örneklerde eser metallerin belirlenmesi girişimlerden dolayı oldukça zordur. Matriks etkileri tayini genellikle daha zorlaştırır. Zemin absorpsiyon sinyali gürültüyü artırabilir ve spektral girişime neden olur. Matriksin varlığı atomlaşma sinyalleri üzerinde bastırıcı bir etkiye neden olabilir. Bu güçlükleri yok etmek ve güvenilir veri elde etmek için farklı kimyasal düzenleyiciler kullanılabilir. Analiti kararlı hale getirmek bunlardan biridir. Bu problemler, optimize edilmiş sıcaklık programı ile kararlı bir sıcaklık platformu fırını kullanılarak da üstesinden gelinebilir [87].

1.4.2.2.4. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

FAAS'de pnömatik nebulizasyonla karşılaştırıldığında, analitin örnekleme verimliliğinin artırılması amacıyla uçucu türlerin oluşumu analitlerin örnek ortamından ayrılması nedeni ile çok sayıda matriks girişimlerini uzaklaştırdığı için oldukça yararlıdır. As, Se, Pb, Bi, Cu, In, Tl, Te, Sn ve Hg elementlerinin uçucu hidrürleri nispeten düşük sıcaklıklarda ayrıştığından dolayı, analit türlerinin alevle ısıtılmış kuvars tüplere iletimi atomlaşma için yeterlidir [88]. Hidrür oluşumu, en popüler ve yaygın olarak kullanılan kimyasal buhar üretim tekniğidir ve özellikle analitik atomik spektrometri ile elemental tayin ve türleme analizi için etkili bir örnekleme yöntemi olarak ilgi çekmektedir. Kimyasal buhar üretimi (CVG) periyodik tablodaki elementlerin yaklaşık yarısının uçucu veya yarı-uçucu bileşikler verebilmesinden dolayı çok önemli bir örnekleme metodudur. CVG'nin önemli bir avantajı analitin örnek matrisinden ayrılmasıdır. Bu da matriksten gelen girişimleri azaltmakta, hatta ortadan kaldırmaktadır. Şimdiye kadar, elementlerin tayini için çeşitli buhar üretme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında, sulu tetrahidroborat (THB) üretimi ile hidrür üretimi (HG) en popüler yöntemlerdir. HG'nin tanımı, THB ile elementel türler arasındaki reaksiyon sonrasında uçucu hidrürlerin oluşumu ile sınırlandırılmıştır. Genellikle As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn ve Te olmak üzere sekiz elementi ve cıvayı içerir (civa buharı, Hg^0) [89].

Son yıllarda, çevre ve gıda örneklerinde bulunan ve insan sağlığı için olağanüstü bir tehlike haline gelen As(III) ve metil cıva gibi toksik türler için toplam elementel derişimden çok kimyasal türlerinin tayini artan bir ihtiyaç olmuştur. Bu talebi karşılamak için, HG-analitik atomik spektrometri ile yapılan türleme analizi iki en

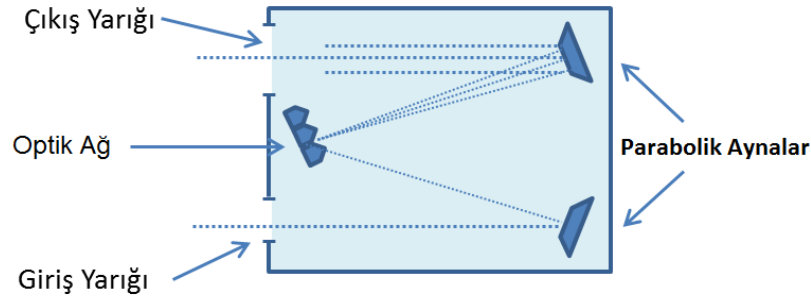
yaygın kullanılan işlem ile kullanılan temel seçeneklerden biridir. İlkinde HG-AAS tayini öncesi hedef analitleri tutmak için ön zenginleştirme yöntemlerinden yararlanır. Diğer işlemde, bir ayırma tekniği (yüksek performanslı sıvı kromatografisi, elektroforez, iyon kromatografisi gibi) ve ardından bir gradient HG yöntemi uygular. Böylece ilgili tüm türler atomik spektrometrik tayininin önce HG yoluyla uçucu türlere dönüştürülerek uzaklaştırılabilir [90].

1.4.2.3. Monokromatör

AAS cihazları 20-35 cm'lik bir odak uzunluğuna sahip oldukça düşük ayırma güçlü monokromatörleri kullanmaktadır. Tipik spektral bant aralıkları 0.1 ve 2.0 nm arasında değişir. Geleneksel tek elementli AA spektrometrelerinde ayırıcılık, spektral yarıktan çok kaynağın emisyon çizgi genişliği ile sınırlıdır. Sürekli kaynak kullanan çok elementli AAS cihazları Echelle monokromatörleri ile 0.01 nm kadar düşük spektral bant genişliği kullanır [8]. Bir monokromatör ilgilenilen absorpsiyon hattını atomlaştırıcıdaki diğer elementlerden ve HCL'den yayımlanan diğer spektral hatlardan ayırmak için gereklidir. Işın kaynağı bu tür dar hatlar oluşturduğundan, spektral girişim yaygın değildir. Bu nedenle monokromatörün yüksek ayırıcılığına gerek yoktur. Tipik bir monokromatör Şekil 1.9' da gösterilmiştir.

AAS'de kullanılan en yaygın difraksiyon bileşeni optik ağıdır. Optik ağlar, ışığın farklı dalga boylarını farklı açılarda dağıtır. Gratingler, çıkış yarığından dedektöre geçecek dalga boyunu seçmek için döndürülür. Diğer dalga boyları dedektöre ulaşamaz. Optik ağıdaki dağılma açısı, optik ağıdaki çizgilerin yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Optik ağıdaki mm başına düşen çizgi sayısı arttıkça dispersiyon artar. Daha yüksek dispersiyon, komşu hatlar arasında daha büyük ayrılma anlamına gelir. Yüksek dağılımlı optik ağlar, aynı ayırıcılığı elde etmek için monokromatörde daha geniş giriş ve çıkış yarıklarının kullanılmasına izin verir. Geniş yarıklar, sistemden dedektöre daha fazla ışık geçmesine izin verir. AAS için analitik olarak kullanışlı dalga boyu aralığı 190 ile 850 nm arasındadır. Özellikle düşük UV bölgede rezonans çizgileri olan Se, As, P, Cd ve Zn gibi elementler için ve görünür bölgenin üst ucunda rezonans çizgileri olan alkali metaller için olumsuz sonuçlar verir. Bu sorunun üstesinden gelmek için, monokromatör iki optik ağıla donatılabilir. Modern spektrometrelerde, ölçülen dalga boyu için optik ağ veya optik ağların hareket ve hizalaması otomatik olarak kontrol

edilir. Çoğu ticari AAS sistemleri tek dalga boyu ölçümü için tasarlanmıştır. Bunlar tek element ölçüm cihazlarıdır [91].



Şekil 1.9. Tipik bir optik ağ monokromatörü

1.4.2.4. Dedektörler

AAS için yaygın dedektör fotoçoğaltıcı tüplerdir (PMT). PMT' ler en yaygın dedektör iken, fotodiyot bölmesi, (PDA) ve eşleşmiş yük dedektörü (CCD) gibi katı hal tekli ve çok kanallı dedektörler AAS spektrometrelerinde kullanılmaktadır. Çok elementli eş zamanlı AAS sistemleri aynı anda birden fazla dalga boyunu ölçmek için çok kanallı katı hal dedektörleri kullanır [91].

1.4.2.4.1 Fotoçoğaltıcı Tüp

En yaygın detektör fotoçoğaltıcı tüptür (PMT). PMT foto emisyon katodu, anot ve dinot adı verilen birkaç ilave elektrot içeren, kapalı, boşaltılan saydam kuvartz veya cam silindirden oluşur. Fotoemisyon katot, üzerine fotonlar düştüğünde elektronları yayan bir alkali metal veya bir element karışımı (Na/K, Cs/Sb veya Ga/As) ile kaplanmış bir metaldir. Fotoakım katottan çıkan elektronlarla sınırlıdır. (Şekil 1.10). İlave dinotlar mevcut elektronların sayısını artırır. Koparılan elektronlar, katoda göre pozitif bir voltajda olan dinota çekilir. Dinota ulaştığında her elektron dinot yüzeyine çarpar ve yüzeyden daha fazla elektronun koparılmasına neden olur. Bu yayılan elektronlar, benzer bir elektron emisyonu ve daha fazla çoğalmanın gerçekleştiği ikinci bir dinota çekilirler. İşlem, elektronlar toplayıcı olan anota ulaşana kadar birçok kez tekrarlanır. Toplayıcıya düşen elektronların sayısı dedektöre düşen ışık şiddetinin bir ölçüsüdür. İşlemde, tek bir foton birçok elektron üretebilir ve yüksek bir sinyal verebilir. Dinotlar

Bu aşamada NH_4Cl külleme aşamasında uzaklaştırılmış olur ve NaNO_3 'ün atomlaşma esnasında girişim gerçekleştirmez. Daha farklı bir uygulama ise analit ile reaksiyona girerek girişimi engelleyici koruyucu maddeler eklemektir. Koruyucu madde ile analit arasında kararlı fakat uçucu bileşikler oluşmuştur. Bu koruyucu maddeler genellikle etilendiamin tetraasetik asit (EDTA), amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC), 8-hidroksikinolin gibi kompleksleyici maddelerdir [77].

Kimyasal girişim termal olarak kararlı bileşiklerin oluşumuna bağlı olduğu için (oksit, hidroksit, karbür ve nitrürler gibi), diazot monoksit asetilen gibi daha sıcak bir alev kullanılırsa kimyasal girişimin büyüklüğü azalacaktır. Bazen, analit ve girişim yapan tür derişimleri yüksek olmadıkça, daha sıcak bir alev kullanmak girişim oluşumunu engellemek için yeterli olabilir, ancak bu her zaman geçerli değildir [93,94].

1.4.3.2. Fiziksel Girişimler

Bu tip girişimlerin kaynağı, örnek ve standart çözeltilerin viskozite, özgül ağırlık ve / veya yüzey gerilimi özelliklerinin farklı olmasıdır. Bu fiziksel girişimler temel olarak nebulizasyon işlemini etkiler. Çözeltinin viskozitesi arttıkça, birim zaman başına daha az örnek çekilecek ve oluşan damlacıklar daha büyük olacaktır. Böylece daha fazla örnek nebulizasyon bölmesinde yeniden yoğunlaşacak ve atığa gidecektir. Bu tür girişim %1'in üzerinde çözünmüş katı olması durumunda artar. Organik moleküller (biyopolimerler, proteinler ve şekerler) inorganik tuzlardan daha büyük bir etkiye sahiptir [93].

1.4.3.3. İyonlaşma Girişimleri

Bazı element atomları, yüksek alev sıcaklıklarında nispeten kolaylıkla iyonlaşır. Bu, özellikle alkali ve toprak alkali elementleri ve periyodik tablonun solundaki diğer elementler için geçerlidir. Birinci iyonlaşma potansiyelleri, belirli bir grup içindeki daha ağır elementler için daha düşük olma eğilimi gösterirler. Bu nedenle 2A grubu elementleri için iyonlaşmanın kolaylığı $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Be}$ sırasını izler. Eğer örnek ve standartlar aynı derecede iyonlaşırsa duyarlıktaki hafif bozulmadan başka alevli AAS de sorun olmayacaktır. Bununla birlikte, potasyum içeren örneklerde baryumun tayin edildiğini varsayalım.

Potasyum iyonlaşacaktır: $K^0 \leftrightarrow K^+ + e^-$

Bu reaksiyon, baryumun iyonlaşmasını bastıracak olan birçok elektronu aleve verir ve dengeyi sağa kaydırır:

$Ba \leftrightarrow Ba^+ + e^-$

Böylece örneklerde bulunan potasyum, bir derece potasyum derişimine bağılı olarak baryum sinyalinin artıracaktır. İyonizasyon girişimlerini bertaraf etmek nispeten kolaydır. Sezyum veya potasyum gibi kolaylıkla iyonlaşabilen bir elementin sabit ve önemli bir miktarı, sabit bir alev elektron derişimi sağlamak için örnek ve standartlara ilave edilir. Eklenen madde bir iyonlaşma tamponu olarak bilinir. İyonlaşma girişimleri azot oksitasetilen alevinde, hava asetilen alevinden çok daha fazladır [93].

1.4.3.4. Spektral Girişimler

AAS'de spektral girişimler nadir de olsa gözlenir. Spektral girişimler, ilgili elementin dalga boyundan farklı bir ışımının dalga boyu dedektör üzerine düştüğünde ortaya çıkar. Sodyum ve magnezyumun her ikisi bulunduğu zaman bu türlerin oluşturduğu spektrumların üstüste gelmesi örnek olarak verilebilir. Yüksek derişimde sodyum içeren bir örnekte magnezyumun seyreltik miktarları için analiz yapıldığında, 285.28 nm sodyum hattı 285.21 nm magnezyum hattı ile örtüşecektir. Bu nedenle alevde sodyum atomları magnezyum HCL'dan gelen ışığı absorbe eder ve PMT' de yüksek magnezyum derişimi tayin edilir. Çoğu monokromatör birbirine yakın iki hattı ayırmak için yeterli ayırma gücüne sahip olmadığından, bu gibi durumlarda magnezyumu tayin etmek için alternatif bir dalga boyu seçilmelidir. Çok elementli bir HCL kullanıldığı zaman benzer spektral girişimler oluşur. Bu durumda, HCL'deki diğer elementlerden gelen hatlar, ilgilenilen analitik elementin hattına yaklaşır veya örtüşür. Bu, demir, krom ve mangan içeren çok elementli bir HCL'de 232.0 nm nikeli hattı kullanıldığında görülür. Sorunun üstesinden gelmek için ya yarık sadece nikel dalga boyunun geçişine izin vermek için daraltılabilir veya tek element HCL kullanılabilir. Diğer spektral girişimler arasında emisyon girişimleri ve atomik olmayan absorpsiyon bulunur [78].

1.4.3.5. Zemin Girişimleri

AAS'de, girişimler çoğunlukla elemente özgü olmayan absorpsiyondan kaynaklanır, bu da zemin düzeltme tekniklerinin kullanılmasını gerektirir. Alevli AAS’de elementel olmayan spesifik absorpsiyonun yokluğu sadece düşük matris konsantrasyonlarına sahip numune çözeltisinin analizinde beklenebilir, ancak ETAAS ölçümünde zemin düzeltmesi özellikle matriks yüklü çözeltileri için gereklidir. Elementel olmayan spesifik absorpsiyonun belirlenmesi birkaç yolla gerçekleştirilebilir.

Zemin girişimi tamamen atomlaşmayan örnek matriksi ve alev gazlarından kaynaklanmaktadır. Bu girişimler 250 nm’den daha düşük dalga boylarında absorpsiyon yapan türlerden kaynaklanır. Atomlaştırıcıda organik moleküllerin yeterli yanmaması ciddi zemin girişimlerine sebebiyet verir. Örnek çözücüsü eğer alev ortamı yakıtça zengin ise indirgen olduğu için tamamen yanma gerçekleşmez. Bu girişimin derecesi alev durumuna (indirgen ya da yükseltgen olmasına), alev sıcaklığına, çözücü türüne, aspirasyon hızına bağlıdır.

Zemin girişimi grafit fırın kullanıldığında daha fazla görülür, çünkü piroliz sıcaklığı analit atomunun atomlaşmayacağı en yüksek sıcaklıkta tutulur. Dolayısıyla matriks bileşenleri tamamen parçalanmamış olur. Analit atomlarının rezonans hatlarıyla çok dar bir aralıkta çakışan atomlar mevcuttur. Moleküler absorpsiyon alev ortamında suyun, metal oksitlerin, kararlı moleküler türlerden kaynaklı hidroksil radikallerinden kaynaklanır. Katı partiküller alev ortamında ışığı saçılmasına sebep olur ve detektöre ışığın daha az ulaşmasına yol açar. Bu nedenle bu saçılma absorpsiyon ölçümünde hataya sebep olur. Tüm bu geniş absorpsiyon bantları ve saçılma oyuk katottan gelen rezonans hatlarını absorplayacaktır ve absorbansta bir artışa sebep olur. Bu zemin girişimlerinin ölçülüp düzeltilmesi için birçok yöntem vardır [91].

1.4.3.5.1. Zemin Düzeltme Teknikleri

1.4.3.5.1.1. Smith-Hieftje tekniği

Zemin düzeltme için kullanılan bu teknik, oyuk katot lambası yüksek bir akımda çalıştırıldığında self absorpsiyonun olabileceğini belirtir. Ölçümün ilk kısmında oyuk

katot lambası düşük bir akımda çalıştırılır. Bu aşamada, self absorpsiyon meydana gelmez ve rezonans ışını hem analit atomları hem de zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Ölçümün ikinci kısmında, akım 500 mA' nın üzerine çıkarılır ve çok yüksek bir self absorpsiyon meydana gelir. Orjinal analitik dalga boyundaki şiddet düşük olur ve yan piklerin şiddeti yüksek kalır, bu da sadece zemin absorpsiyonunun gerçekleşmesine neden olur. Her iki absorbansın çıkarılmasıyla net atomik absorpsiyon sinyali elde edilir.

Zeeman AAS'ye benzer şekilde, Smith-Hieftje tekniği tüm spektral aralıktaki hatlar için kullanılabilir. Üstelik bu teknik basittir ve bu nedenle Zeeman AAS'den çok daha ucuzdur. Buna ek olarak, bazı Zeeman atomik absorpsiyon sistemlerinde polarizörlerin kullanılması sonucu oluşan ışık kayıpları bu teknikte olmaz. Bununla birlikte, bu teknik oldukça düşük zemin absorbansları için kullanılabilir [95].

1.4.3.5.1.2. Sürekli Işın Kaynağı ile Zemin Düzeltmesi

Zemin düzeltmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemde, döteryum lambası UV bölgesi boyunca sürekli bir emisyon kaynağıdır. Döteryum lambaları, döteryum atmosferinde bir ark'dan oluşur. 190 ve 330 nm arasındaki dalgaboyu aralığında 250 nm'ye yakın bir emisyon maksimumu ile yeterli enerji sağlarlar. Daha uzun dalga boyları için alternatif olarak bir halojen lamba kullanılır. Oyuk katot lambasından ve döteryum lambasından gelen ışın, bir chopper (kesikleyici) aracılığıyla dönüşümlü olarak atomlaştırıcıya (alev veya grafit fırın) gönderilir. Döteryum lambasının absorbansı, elemente özgü hat kaynağının absorbansından çıkartılır [81].

1.4.3.5.1.3. Çift Hat Zemin Düzeltmesi

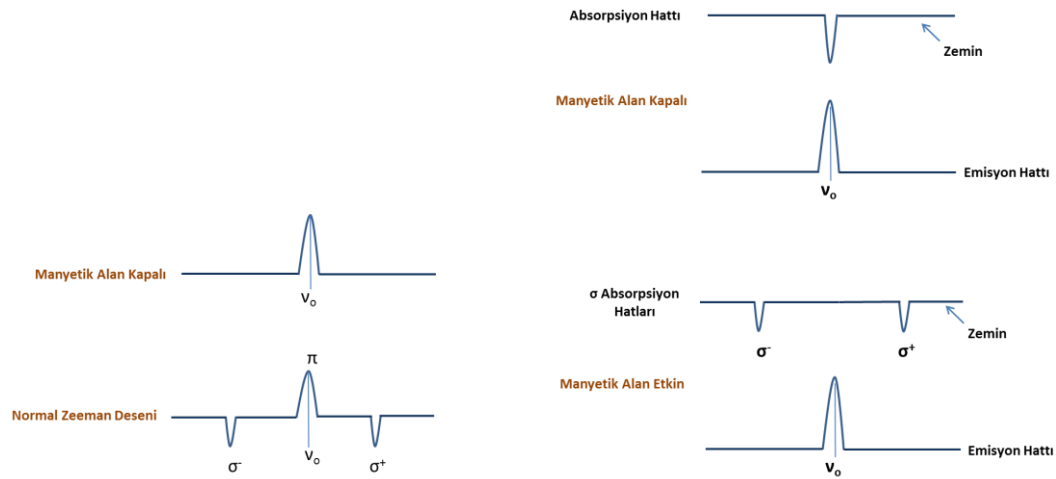
1970'lerin sonlarında önerilen çift hat düzeltme tekniği, rezonans hattı olmayan ikinci bir hattaki absorpsiyon ölçülmesine dayanmaktadır. Bu hat ölçülen elementin rezonans hattına yakın olmalı, ancak analit tarafından absorplanmamalıdır. Bu ikinci hattaki zayıflama sadece örnekteki zemin absorpsiyonundan kaynaklanır. Referans hattı oyuk katot lambasındaki gazdan neon veya argon hattı olabilir veya oyuk katot malzemesindeki bir safsızlıktan kaynaklanabilir. Alternatif olarak, örnekte bulunmayan bir elementin başka bir kaynağı zemin ölçümü için kullanılabilir. Referans hattı analitik hatta ne kadar yakınsa, zemin düzeltmesi o kadar iyi olur. Gerçekte, bunun elde

edilmesi her zaman kolay değildir. Özellikle rezonans absorpsiyonunun kısa dalga boyları için, iki hattın spektral mesafesi 1 nm'den fazla olmamalıdır. Aksi takdirde saçılma dalgaboyuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu için yetersiz zemin düzeltmesinden anlamlı hatalar ortaya çıkabilir [81].

1.4.3.5.1.4. Zeeman Zemin Düzeltmesi

1897'de Zeeman kuvvetli bir manyetik alanda (0,1 ile 1 T) serbest bir atomun elektronik enerji düzeylerinin yarıldığını gözledi. Her bir elektronik geçiş için Zeeman etkisi, birkaç absorpsiyon hattı üretir. Bütün hatların bütünleşmiş absorbans toplamı, türediği orijinal hattın absorbansına eşittir. Absorpsiyonun olduğu elektronik düzeye bağlı olarak farklı türde yarıma vardır. En basit durumda (singlet geçişleri için) tek bir çizgi manyetik alanın etkisi altında üç bileşene ayrılır. Merkez hattı (π), orijinal hattın dalga boyundadır ve diğer iki hat (σ) da bu hat etrafında simetrik olarak bulunur. π hattının absorbansı, her bir σ hattının iki katıdır. Diğer geçişlerle yarıma çok daha karmaşık olur ve bu genellikle "anormal Zeeman etkisi" olarak adlandırılır (daha basit sistemler için gözlemlenen "normal Zeeman etkisinin aksine). Zeeman modelleri hem absorpsiyon ve emisyonunda gözlemlenir.

Polarize ışının iki tür absorpsiyon pikine (π/σ) cevabı farklı olduğu için zemin düzeltmesi için Zeeman etkisinden yararlanır. π pikleri yalnızca dış manyetik alana paralel bir düzlemde polarize olan ışını absorbe ederken σ pikleri sadece bu alana dik bir düzlemde polarize olan ışını absorbe eder. (Şekil1.11). Genellikle, analit atomlarının toplam absorbansını ve zemini ölçmek için π bileşenleri kullanılırken, σ bileşenleri zemin absorbansını ölçmek için kullanılır. Çarpaz Zeeman etkisiyle zemin düzeltmesi için güçlü bir manyetik alan grafit fırınına dik olarak yerleştirilir. Elemente spesifik absorpsiyon sadece absorpsiyon hattının π bileşeni içinde gerçekleşirken, absorpsiyon hattının σ bileşenleri farklı dalga boylarına λ_1 ve λ_2 'ye kaydırılır. Net absorbans, analit ve zemin absorbansından zemin absorbansını çıkarılarak elde edilir [81].



Şekil 1.11. Zeeman zemin düzeltme tekniğinin şematik gösterimi [81]

1.4.4. AAS ile İlgili Analitik Terimler

1.4.4.1. Gözlenebilme Sınırı (GS)

Kantitatif analizlerde sinyalin derişime çevrimi kalibrasyon doğrusu kullanarak yapılır. Çoğu analitik sinyal sadece kör değer ile karşılaştırıldığı zaman anlamlıdır. Bu nedenle GS, kör değerden istatistiksel olarak farklı olan en küçük miktar olarak tanımlanır. Birkaç yaklaşım GS değerini tanımlamak ve hesaplamak için kullanılır. Pratikte GS değerinde anlamlı analitik ölçümler gerçekleştirmek mümkün değildir. Çünkü bu değer kesin değildir ve yaklaşık %50 BSS'lık bir belirsizlik içerir. Kullanışlı ölçümler GS'nin yaklaşık 10 katında başlar. $GS = 3s/m$ olup, s , kör ölçümlerin standart sapması ve m kalibrasyon doğrusunun eğimidir [8].

1.4.4.2. Tayin Sınırı (TS)

Tayin sınırı (TS), kabul edilebilir düzeyde kesinlik ve doğruluk ile tayin edilebilen analitin en düşük miktarı veya derişimidir. Pratikte, tayin sınırı genel olarak %10'luk belirli bir bağıl standart sapma (BSS) ile tayin edilebilen derişim olarak tanımlanır. $TS = k_Q \times S_Q/m$ olup, gerekli BSS = %10 ise, $k_Q = 10$ dur. S_Q ise TS düzeyindeki tahminin örneğe özgü standart hatasıdır. m kalibrasyon doğrusunun eğimidir. S_Q 'yu tahmin etmek için bağımsız tayinler (en az yedi) TS'ya yakın bir derişimde analit içerdiği bilinen örnek üzerinde gerçekleştirilmek zorundadır. Genel olarak BSS tahmini analitik metodun çalışma aralığını belirlemek için yapılan çalışmanın bir kısmı olarak

gerçekleştirilir. Kalibrasyon aralığının en düşük standart derişimi olarak TS'yu sabit tutmak yaygın bir pratiktir [96].

1.4.4.3. Duyarlılık

Duyarlılık, bir yöntemin iki derişim veya analit miktarları arasında ayırım yapabilme derecesidir. Karşılaştırmalı analitik yöntemler uygulandığında, kalibrasyon eğrisinin eğimi en iyi duyarlık ölçüsü olarak kullanılır ve kalibrasyon duyarlılığı olarak adlandırılır. Doğrusal bir kalibrasyon için eğim ve dolayısıyla duyarlılık sabit olup, kalibrasyon eğrisi için kalibrasyon duyarlılığı analit derişiminin bir fonksiyonu olacaktır.

Kalibrasyon duyarlılığı= m (kalibrasyon çizgisinin eğimi),

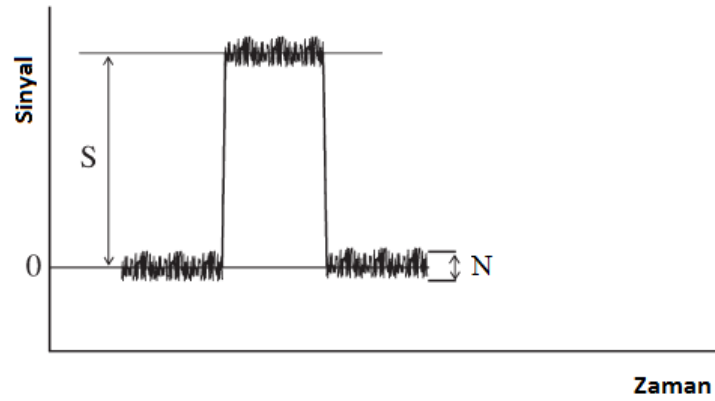
Sinyaldeki elektronik zayıflamalar ve kesinlik problemlerinin sebep olduğu güçlükler analitik duyarlılık tanımı kullanarak çözülebilir.

Analitik duyarlılık= m/s olup s , kalibrasyonun standart sapmasıdır.

Analitik duyarlılık değerlerini kullanarak, farklı yerlerdeki laboratuvarlar ve analizciler sonuçlarına daha evrensel bir tanımlama yapabilirler. Bazen duyarlılık terimi için başka tanımlar kullanılır. Örneğin, atomik absorpsiyon spektrometrisinde, "duyarlılık olarak % 1 absorpsiyon (0.0044 absorbans) sinyali verecek derişim veya miktar" kullanılır [8].

1.4.4.4. Sinyal/Gürültü Oranı

Sinyal, S , analit varlığında bir cihazdan alınan net yanıttır. Gürültü, N , ise analitin varlığında veya yokluğunda oluşan birçok rastgele sinyallerdir. Bu iki miktarın birbirine oranı sinyal/gürültü (S/N) oranı olarak bilinir. Yüksek bir S/N oranı istenilir. Bu durumda sinyaldeki belirsizlik daha küçük olur ve daha küçük miktarlar tayin edilebilir [8].



Şekil 1.12. S/N'nin şematik gösterimi

1.4.4.5. Doğruluk

Kimyasal analizde gerçek değer bilinmez. Metot ve kullanılan cihazdan kaynaklanan hatalar oluşur. Bu sebeple elde edilen sonuçlardaki hataların belirlenmesi için istatistiksel analiz gereklidir. Hesaplamalarda doğru ve bulunan değerler arasında bir ayırım yapmak gereklidir. Doğru değerden sapma hata olarak tanımlanır. Bir ölçümün doğruluğu veya bir ölçümün gerçek değere yakınlığıdır.

Örneğin, gerçek değer μ ve deneysel değer x_i ise, iki değer arasındaki fark mutlak hatadır. Mutlak hata = $x_i - \mu$

Hata tayinin doğruluğunun ölçüsüdür. Pratikte hata ve bir ölçümün doğruluğu % bağıl hata cinsinden verilir. Bağıl hata =

$$\frac{(x_i - \mu)}{\mu} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 5})$$

1.4.4.5. Kesinlik

Bir ölçümün gerçek değeri tam olarak bilinmemektedir. Bununla birlikte, tekrarlanan ölçümler arasındaki uyum tatmin edici olmalıdır. Bu bir ölçümün tekrarlanabilirliğinin ölçüsü olarak tanımlanabilen kesinlik olarak ifade edilir [8].

1.5. Nanomalzemeler

Nanoteknoloji, nanoskalada (10^{-9} m) özellikleri kontrol etme yeteneği gerektirir ve son zamanlarda bu amaçla çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bir nanomalzemenin boyutu 100 nm veya daha azdır. Nanomalzemeler ve nanoteknolojiler son araştırmalarda büyük ilgi görmektedir. Hem örnek hazırlamada hem de cihaz üretiminde yeni fiziksel özellikler ve yeni teknolojiler, nanobilimin gelişimine neden olmaktadır. Fizik, kimya, malzeme bilimleri, mekanik ve elektrik mühendislikleri gibi çeşitli araştırma alanları bu araştırmaya dahil edilmiştir [97,98].

Nanobilim şu anda nanomalzemelerin sunduğu eşsiz optik, elektronik, manyetik ve katalitik özelliklerden dolayı uygulamanın sürekli olarak arttığı farklı alanlara doğru genişlemektedir. Özellikle analitik kimya alanında nanomalzemelerin sentezinde ve karakterizasyonunda elde edilen önemli ilerlemeler, yeni analitik yöntemlerin geliştirilmesine imkân sağlamıştır. Onların nano boyutlu yapısıyla birleşen spesifik fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bu alanda çok sayıda avantajlar sağlar. Aslında, çevre biyolojik ve gıda örnek matrislerindeki farklı analit gruplarını analiz etmek için elektrokimyasal sensörler veya biyosensör, destekler ve adsorbanların oluşturulması için malzeme olarak kullanımlarını içeren geniş bir uygulama alanları vardır. Nanomalzemelerin adsorban olarak uygulaması ön-deriştirme işlemlerinde önemli bir rol oynadıkları için son yıllarda keskin bir artış sağlamıştır. Bu anlamda bu malzemelerin difüzyona karşı düşük direnci, büyük adsorpsiyon yeteneği ve hızlı adsorpsiyon kinetiğinden dolayı analit zenginleştirilmesi ve girişim uzaklaştırma işlemlerinde, kompleks örneklerdeki eser organik ve inorganik türlerin analizinde oldukça önemlidir. Uygun bir katı adsorban kullanılırsa, yüksek geri kazanma ve zenginleştirme faktörü elde edilebilir.

Bu konuyla ilgili olarak, karbon nanotüpler (CNT), grafen (G) ve grafen oksit (GO), farklı nanoparçacıklar (NP), metal-organik kafesler (MOF) ve bunların ayrı ayrı özelliklerinin sinerjisini kullanarak çeşitli kombinasyonları ile elde edilen nano adsorbanlar örnek analizlerinde kullanılmaktadır. Uygulamaları, geleneksel katı faz ekstraksiyonu (SPE), dispersif katı faz ekstraksiyonu (dSPE), mikro dispersif katı faz ekstraksiyonu (μ dSPE) ve manyetik dispersif katı faz ekstraksiyon yaklaşımları (m-

dSPE) ile katı faz mikro ekstraksiyon (SPME), matriks katı faz dispersiyonu (MSPD), karıştırma çubuğu adsorptif ekstraksiyon (SBSE) veya oyuk fiber sıvı faz mikro ekstraksiyonunu (LPME) içeren çeşitli ekstraksiyon işlemlerinin geliştirilmesi üzerine kuruludur. LPME işleminde fiberin gözenekleri organik çözücü ile birlikte nanomalzeme ile doldurulur [99]. Son yıllarda nanomalzemeler yeni analitik yöntemler geliştirmek için kullanılır. Büyük yüzey alanı, kimyasal kararlılık, dayanıklılık ve korozyona direnci nedeniyle, nanomalzemeler klasik malzemelerden daha fazla dikkat çekmektedir. Genel olarak nanomalzemeler kimyasal yapılarına göre karbon bazlı, inorganik ve karışık olmak üzere üç ana gruba ayrılabilir [100].

Nanomalzeme son yıllarda eser tür analizi, klinik teşhisi, farmasötik ve terapötik araştırma, ayrıca çevre ve gıda güvenliği gibi analitik ve biyoanalitik uygulamalarda artan bir ilgi görmektedir. Küçük boyutlu olduklarından dolayı optik, elektrokimyasal veya manyetik özellikleri kadar, yüksek yüzey/hacim oranları gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri bir araya getirirler [101]. Nanoadsorbanlar, türleri adsorbe etmek için yüksek afiniteye sahip olan organik veya inorganik malzemelerden elde edilen nano ölçekli parçacıklardır. Yüksek porozite, küçük boyut ve aktif yüzeye sahiptirler. Nanoadsorbanlar sadece hızlı değil, aynı zamanda analiti bağlama kapasitesine sahiptirler. Kullanıldıktan sonra kimyasal olarak da rejenere edilebilirler. Nano ölçekte malzemeler benzersiz özelliklere sahiptir ve küçük boyutlarından dolayı geniş bir yüzey alanı ve 'yüzey alanı/hacim' oranına sahiptirler. Bu özellikler, nanoparçacıkların adsorpsiyon kapasitesini artırır. Büyük yüzey alanına ilaveten, bu partiküller katalitik potansiyel ve yüksek reaktivite gibi benzersiz özelliklere sahiptir ve bu da onları geleneksel malzemelerden daha iyi adsorban haline getirir. Yüksek yüzey alanından dolayı nanoparçacıklar farklı kimyasal türler ile etkileşim için daha fazla sayıda aktif uca sahiptir [102]. Nanomalzeme bileşimi formülasyonlarına göre değişir. Fullerenler ve CNT'ler karbon esaslı maddeler olarak sınıflandırılan NM'lerdir, yarı iletkenler olarak quantum dot (QD) ve metal oksitler inorganik NP'ler olarak düşünülür [103].

1.5.1. Karbon Esaslı Nanomalzemeler

Yapı ve karbon hibritleşmesine göre, yüksek karbon içerikli nano yapılar, C nano allotroplarının yeni ailesi olan fullerenler, küresel nano noktacıklar, karbon nanotüpler, grafen nanopartiküller ve diğer nano yapılar (nano elmaslar, nano soğan, nano boynuz,

nano konileri) olarak sınıflandırılabilir. Bu karbon nanopartiküller karbon atomlarının sp^2 ve/veya sp^3 hibrit ağlarında karbon düzenlemesine bağlı olarak elde edilen çeşitli boyutları ve şekilleri sayesinde, belirli elektrik, mekanik, optik ve kimyasal özellikler gösterir. Son zamanlarda karbon nano yapıların analitik uygulamaları da dikkat çekici hale gelmiştir. Çünkü çok sayıda analiti tayin etmek için daha duyarlı yöntemlerin geliştirilmesi mümkün olmuştur. Farklı karbon nanoyapılar ya da farklı özelliklere sahip nanopartiküller biraraya getirilerek çok sayıda analitik metot geliştirilmiştir [104]. Karbonlu nanomalzemeler çekirdek bileşeni olarak grafitten oluşurlar. Bu nano malzemeler kuvvetli kovalent olarak bağlanmış saf karbon molekülleri içerirler ve genellikle güçlü bir mekanik ve termal özellikler gösterirler. Karbonlu nano malzemeler tipik olarak metan ve asetilen gibi organik bir hidrokarbon hammaddelerden sentezlenirler [105].

Herhangi bir adsorpsiyon işleminde, bir adsorban için geniş yüzey alanı, gözenek hacmi ve uygun işlevsel gruplarının olması çok önemlidir. Şu anda, aktif karbon, killer, zeolitler, mezoporöz oksitler, polimerler ve metal-organik kafesli yapılar gibi pek çok farklı gözenekli malzemeler hava, su ve topraktaki toksik kirletici türleri uzaklaştırmak için geliştirilmiştir. Bunlar arasında, aktif kömür, karbon nanotüpler, fullerenler ve grafen gibi karbon bazlı adsorbanlar, genellikle, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve termal kararlılığa sahiptir. Karbon nanotüpler (CNT) ve fullerenin keşfinden beri, karbon bazlı nanomalzemeler yaygın bir şekilde adsorban olarak kullanılmıştır, ancak büyük ölçekli uygulamaları ekonomik açıdan sınırlıdır. Dolayısıyla daha düşük bir maliyetle adsorban tasarımı önemli bir sorun haline gelmiştir [102].

Karbon ve bileşikleri yeryüzünde yaşamın temelini oluşturmaktadır. Karbon bağlanmasındaki çeşitlilik, amorf karbon, grafit, elmas ve fulleren gibi farklı allotroplerin oluşmasını sağlar. Karbon atomunun hibritleşmesine göre karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri değişir. Örneğin, elmas doğada bulunan en sert malzemelerden biridir ve grafit de bilinen en yumuşak malzemelerden biridir. Ayrıca, elmas bir 3D ağı oluşturan sp^3 hibrit karbon atomuna sahip iken, grafit 2D düzlem levhalar oluşturan sp^2 hibrit karbon atomlarına sahiptir. Sentetik grafitin keşfi, 19. yüzyılda silisyumdan ve amorf karbondan elektrikli bir fırında SiC üretimi için bir girişim yapan Acheson EG tarafından yanlışlıkla ortaya çıkmıştır. Bu keşif, geniş

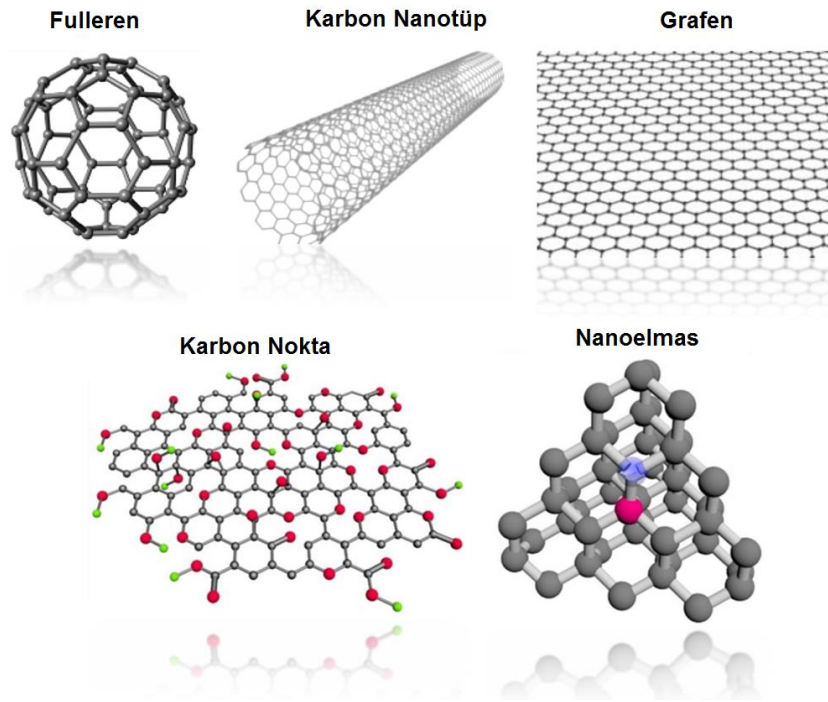
endüstriyel uygulamalarda bulunan grafit ile ilgili diğer karbonlu malzemelerin, cam benzeri karbon, pirolitik karbon, karbon elyafları vb. gibi geliştirilmesine yol açmıştır.

Karbonun önemi ve benzersizliği, dikkat çeken yapısal, fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı nanomalzemeler için genişletilmiştir. Fullerenler, CNT'ler, nanofiberler, grafen ve nanodiamond gibi sıfır, bir, iki ve üç boyutlu olmak üzere farklı boyutlarda karbon nanomalzemeler olabilir (Şekil 1.13). Karbon bazlı nanomalzemelerde yeni bir dönem, 1980'lerin ortalarında, fulleren ailesinin keşfedilmesinin ardından fulleren nanotüplerin keşfi ile başladı. Nanokarbon ailesinin en son üyesi ise grafendir. İki boyutlu karbon, grafen ilk olarak Geim AK ve arkadaşları tarafından grafitten izole edilmiştir. Bu keşif 2010'da Geim AK ve arkadaşlarına Nobel Fizik Ödülü'nü kazandırmıştır [106].

Tablo 1.2. Karbon esaslı nanomalzemelerin özellikleri [107].

Karbon	Grafit	Elmas	Fulleren(C ₆₀)	CNT	Grafen
Allotropları					
Hibrit formu	sp ²	sp ³	Başlıca sp ^{2*}	Başlıca sp ^{2*}	sp ^{2*}
Kristal yapısı	hekzagonal	oktahedral	tetragonal	ikosaedral	hekzagonal
Boyutu	Üç	Üç	Sıfır	Bir	İki
DeneySEL	10-20	20-160	80-90	~1300	~1500
spesifik yüzey alanı (m²/g)					
Yoğunluk (g/cm³)	2.09-2.23	3.5-3.53	1.72	>1	>1
Sertlik	Yüksek	Ultra yüksek	Yüksek	Yüksek	Çok yüksek
Elektronik özellikleri	İletken	Yalıtkan, yarı iletken	Yalıtkan	Yarı iletken	Yarı iletken

*: sp² ve sp³ hibrit formunu birarada barındıran yapılar

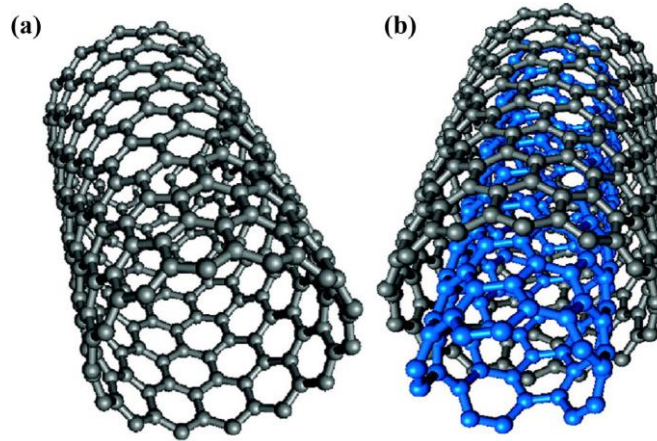


Şekil 1.13. Değişik karbon nanomalzemeler [108]

1.5.1.1. Karbon Nanotüpler

Grafen, fulleren ve karbon nanotüp gibi nanometre boyutlu sp^2 karbon bağlı malzemelerin keşfi nano malzeme alandaki araştırmaları teşvik etmiştir. Karbon nanotüplerin fiziksel özelliklerinin çoğu grafenden türer. Grafende, karbon atomları normal sp^2 'ye bağlı atomik ölçekli altıgen bir düzen içinde organize edilir ve bu model, fulleren ve karbon nanotüp gibi diğer sp^2 karbon bağlı malzemeler (allotroplar) için temel bir yapıdır. Karbon nanotüp teorik olarak, rulo halinde grafen tabakası ile üretebilen bir silindirik yapıdır. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNTs) ilk kez 1993'te, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) ise ilk olarak 1991'de Iijima tarafından keşfedilmiştir. Karbon atomu, tamamen farklı özelliklere sahip yapılar oluşturmak için farklı yollarla bağlanabilir. Karbon sp^2 hibridleşmesi van der Waals formunun zayıf düzlem dışı bağlanması ve kuvvetli düzlem içi bağlarla tabakalı bir yapı oluşturur [109]. MWNT'ler, daha küçük iç içe geçmiş nanotüpleri çevreleyen daha büyük çaplı nanotüplerden oluşur; burada birbirini izleyen her dış kabuğun daha büyük bir çapı vardır. Şekil 1.4'de gösterildiği gibi karakteristik grafen yapısını muhafaza eder. Bu görüntü çeşitli kabuk sayılarını, dış nanotüplerin çaplarını ve iç tüp çaplarını karakterize eder. Eşzamanlı teorik çalışmalar, tek bir karbon nanotüp kabuğunun

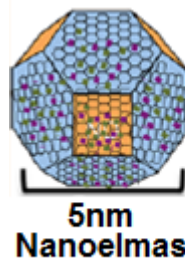
olağandışı elektronik özelliklere sahip olması gerektiğini belirtmiştir. Karbon nanotüpler, grafitin yuvarlanmış tabakaları olarak görülebilir. Daha düşük sıcaklıklarda üretilen SWNT'ler ve MWNT'ler, daha yüksek sıcaklıklarda üretilen nanotüplere kıyasla duvarlarda ve kapaklarda daha fazla kusura sahiptir. Sonuç olarak, çeşitli şekillerde nanotüpler üretilmiştir. İyi düzenlenmiş, düz MWNT'ler ideal yapıya çok benzemektedir [110].



Şekil 1.14. a) Tek duvarlı karbon nanotüp b) Çok duvarlı karbon nanotüp yapısı [102]

1.5.1.2. Nano Elmaslar

Nanoelmaslar (ND) olarak bilinen nano boyutta elmas partikülleri ilk kez 1960'lı yıllarda üretilmiştir ancak 1990'ların sonuna kadar çeşitli alanlar için oldukça ilginç hale gelmiştir. ND'lar, mükemmel mekanik özellikleri, yüksek yüzey alanı ve ayarlanabilir yüzey yapıları, yüksek ısı iletkenliği (2000 W/m.K' ya kadar) ve elektrik direnci, optik özellikleri ve floresans, kimyasal kararlılığı ve sert ortamlara karşı direnç gösterir. Bu nedenle, ND 'lar yüksek performanslı termal arayüz malzemeleri için dolgu maddesi olarak önerilmiştir [111].



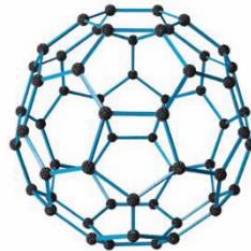
Şekil 1.15. Nanoelmas yapısı [112]

Nanoelmasın diğer karbon nanopartiküllerden daha az toksik olduğu bulunmuştur ve bunun bir sonucu olarak şu anda biyomedikal görüntüleme, ilaç salınımı ve diğer tıp alanlarındaki uygulamalar için düşünülmektedir. Bugünlerde, bilimsel araştırmalar için şaşırtıcı bir nano elmaslar çeşitleri bulunmaktadır [113]. Nano elmasın mikron boyutlu malzemelere göre en önemli avantajı, daha küçük boyutu ve daha yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmasıdır. Yaklaşık 5 nm çapında ve dar bir partikül boyutu dağılımında nano boyutlu küresel şekle sahip olan elmas parçacıkları, elmastan üstün mekanik özelliklere sahiptir [114].

Saf nano elmas, elmas çekirdeği (sp^3 hibridleşmesi) ve grafit kabuğunun (sp^2 hibridleşmesi) ile karmaşık bir karışımını temsil eder. Bu nedenle, ND yüzeyinden grafiti ve farklı safsızlıkları uzaklaştırmak için güçlü asitlerle muamele yapılır. Sonuç olarak bozulmamış ND'lerin yüzeyi, $-COOH$, $-CH$, $-OH$, $-C=O$ ve diğerleri gibi çeşitli fonksiyonel gruplarla kaplanır. ND'lerin modifikasyonu, çoğunlukla oksidatif (örneğin hava, oksijen plazması), indirgeyici (örn. hidrojen, metan) veya inert (azot, vakum) atmosferlerdeki farklı gazlar tarafından gerçekleştirilir [115].

1.5.1.3. Fullerenler

Kroto ve arkadaşları tarafından 1985 yılında keşfedildiklerinden beri fullerenerler, özgün yapısı ve yenilikçi özellikleri nedeniyle çok fazla ilgi uyandırmış ve günümüzde nanoteknolojide en önde gelen malzemelerden biri olarak düşünülmektedir. Fullerenerler, yılda on ton olarak tahmin edilen dünya çapında bir üretim ile kozmetik ve tıbbi araştırmalarda olduğu kadar optik ve elektronik gibi çeşitli alanlarda, hali hazırda uygulanan çok yönlü bir nano malzemedir [116]. Karbon ailesinde fullerenerler eşsiz kapalı kafes yapısında ve birçok etkileyici özelliği olan sıfır boyutlu materyallerdir. Aile C_{20} , C_{36} , C_{60} , C_{70} ve diğer bileşiklerini içerir. Geniş bir uygulama alanına sahiptirler ve enerji depolama ve güneş pilleri gibi uygulamalarda önemli bir potansiyeldirler [117].

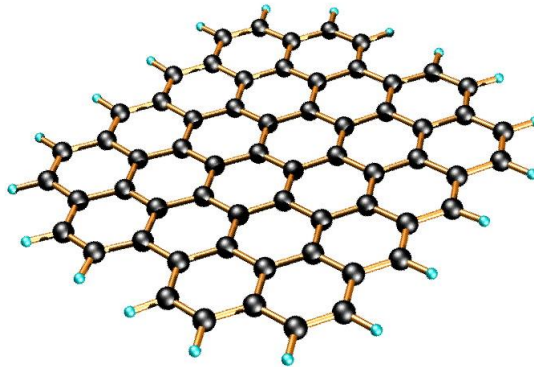


Şekil 1.16. C_{60} Fulleren yapısı [118]

Fullerenler, oyuk karbon kafes yapının sp^2 hibrid molekülleridir. Yüzeyi fonksiyonlaştırılan (örneğin, karboksil ve hidroksil grupları) fullerenerler, biyolojik olarak daha uyumlu formlar oluşturmak üzere fullerenerlerden daha büyük miktarlarda üretilbilirler [119].

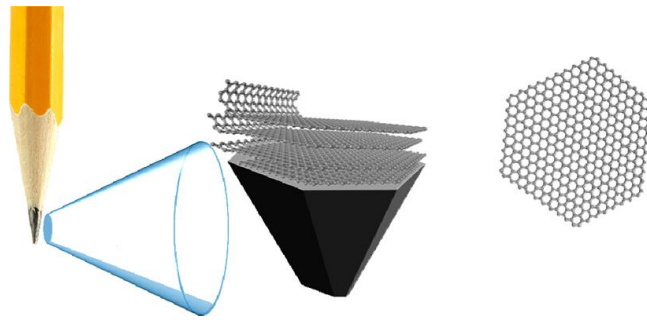
1.5.1.4. Grafen ve Grafen Oksit

Nobel ödüllü Novoselov ve Geim tarafından iki boyutlu grafen 2004'te keşfedilmiş ve malzeme alanında hızla yükselen bir yıldız olmuştur. Yeni bir karbon malzemesi olarak grafen, bir bal peteği kristal örgüsünde düzenlenmiş sp^2 bağlı karbon atomlarına sahip, bir atom kalınlığında ve iki boyutlu (2D) düzlem levha yapısından oluşur. Karbon nano malzemeler arasında, grafen $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık büyük teorik spesifik yüzey alanı, olağandışı elektronik özellikleri ve elektron taşıma özellikleri, mükemmel esneklik ve sızdırmazlık, güçlü mekanik mukavemet ve mükemmel ısı ve elektrik iletkenlikleri gibi önemli fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bilim ve teknolojinin birçok alanında çok önemli bir yere sahiptir. Ayrıca kimyasal olarak elde edilen grafen önemli yapı kusurları (boşluklar, delikler) ve yüzey fonksiyonel gruplara (hidroksil, epoksi, karbonil, fenol vb.) sebep olur. Bu fonksiyonel gruplar çeşitli aktif türlerin kovalent veya kovalent olmayan bağlar ile immobilize edilmesini sağlar. Bu avantajlı özelliklerden dolayı iki boyutlu grafen bazlı malzemeler geniş çapta uygulamalar için hazırlanmıştır [120]. Grafen bal peteği örgüsü, Şekil 1.17 'de gösterildiği gibi, σ bağlarıyla bağlanan karbon atomlarının iki eşdeğer alt örgülerinden oluşur. Örgüdeki her karbon atomu, bir delokalize elektron ağına katkıda bulunan bir π orbitaline sahiptir [121].



Şekil 1.17. Tek tabakalı grafen [122]

Grafen (G), grafit yapısının tek bir karbon tabakası olup (IUPAC), düzenli bir petek ağ yapısına sahiptir. Şekil 1.17’de siyah küreler C atomunu, mavi küreler ise H atomunu simgelemektedir. Grafen oksit (GO), hidroksil, karboksil, karbonil ve epoksi grupları gibi çeşitli oksijen içeren fonksiyonel gruplardan oluşan oldukça oksidatif bir forma sahip tek tabakalı bir bileşiktir. İndirgenmiş grafen oksit (RGO), grafene göre daha kusurlu ve daha az iletken olmasına rağmen, diğer fonksiyonel gruplar tarafından modifiye edilmesi nispeten kolaydır. Grafen, zengin π -bağlarına ve GO bol miktarda oksijen içeren fonksiyonel gruplara da sahiptir. Her ikisinin de yüzey alanı geniştir. Genel olarak grafen bazlı nanomalzemeler ile adsorpsiyon için hidrofobik etki, π - π bağı, hidrojen bağı, kovalent ve elektrostatik etkileşimleri içeren beş olası etkileşim bulunmaktadır [123].

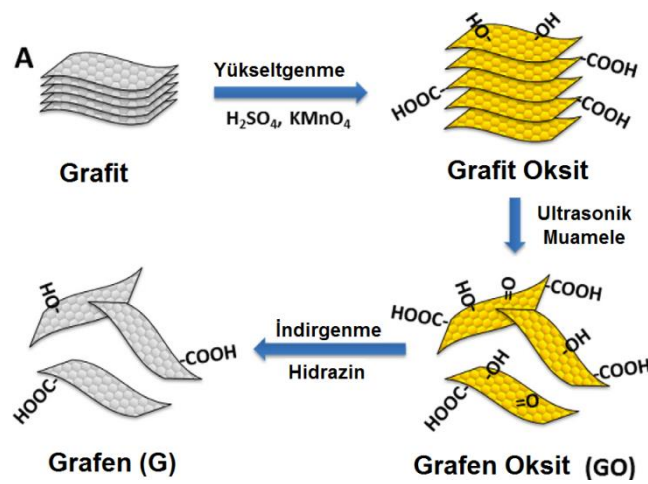


Şekil 1.18. Kurşun kalemdeki grafitten grafen tabakalarının eldesi [124].

Grafen sentezi için birçok yöntem önerilmiştir, ancak en popüler olanı grafitin grafen oksite oksidasyonu üzerine kurulan ve ardından uygun bir indirgeyici reaktif (örn., hidrazin) kullanarak GO'nun G'ye kimyasal olarak indirgenmesi yöntemidir (Şekil 1.19). Oksidasyon yaklaşımı (örn., Hummers yöntemi) , G' nin düşük maliyetli ve büyük ölçekli üretiminin en etkin yöntemlerinden biri olarak düşünülür. G ve GO, onların büyük yüzey alanı (örneğin, G için teorik değer $2630 \text{ m}^2/\text{g}$) ve diğer moleküllerle güçlü etkileşimler için ideal olan G yapraklarındaki karbon atomlarının altıgen dizilişlerinden dolayı SPE veya SPME' de ideal adsorban olarak kullanılmaktadır.

Bununla birlikte, grafenin tüm çözücülerde dağılması ve çözünmesi güçtür. Çünkü metal iyonları veya organik bileşiklerin adsorpsiyonunu engelleyen güçlü van der Waals etkileşimlerine sahiptir. Buna karşın, GO yüzeyindeki epoksi, hidroksil ve karboksil gruplarından dolayı yüzeyinde büyük miktarlarda oksijen atomlarına sahiptir. Bu

nedenle GO, G'den çok daha hidrofiliktir ve kararlı kolloidal süspansiyonlar oluşturabilir. GO, organik bileşikler veya metal iyonları ile hidrojen bağı oluşumu veya elektrostatik etkileşim için zengin fonksiyonel gruplar sağlar. Genel olarak, G karbon bazlı halkalı yapılar için güçlü affiniteli ve polar olmayan hidrofobik adsorban olarak düşünülür. G, çok büyük delokalize π elektron sistemine sahip olup, çoğu organik bileşiklerin aromatik halkaları ile güçlü π - π etkileşiminin oluşumunda önemli rol oynar. GO, G'den çok daha fazla polar karaktere sahiptir [100].

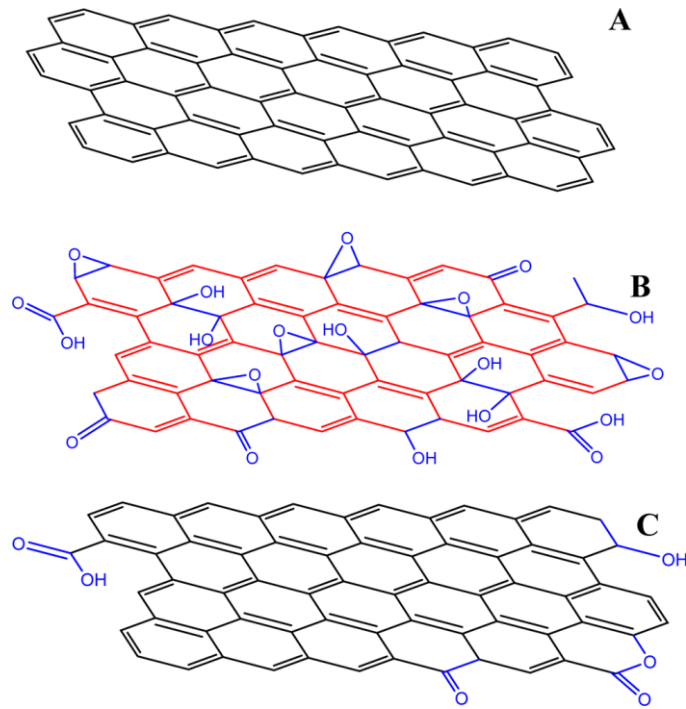


Şekil 1.19. Grafitten GO ve G eldesi [125]

Karbon nanotüpler (CNTs) ve grafen aynı kimyasal bileşime sahip olmasına rağmen, bunların adsorpsiyon özelliklerinde bazı farklılıklar gözlemlenebilir. Karbon nanotüplere kıyasla grafenin düzlem tabakasının heriki yüzeyi analitlerin adsorpsiyonu için elverişlidir. Karbon nanotüplerin iç duvarları sterik etki sebebiyle adsorpsiyon yapamaz. Grafen nano tabakaları esnektir ve kolayca bir desteğe tutturulması, SPME fiberlerin hazırlanmasında güçlü bir avantajdır. Fakat yumuşaklığı ve esnekliği gibi bazı özellikleri, SPE kolonundaki yüksek basınçtan dolayı klasik SPE için engel teşkil edebilir. Grafen nanotabakaları SPE kolonundan kaçabilir [100].

Metal iyonlarının grafen oksit (GO) üzerinde sorpsiyonu genel olarak iyonik şiddetten bağımsızdır fakat çözelti pH'sına oldukça bağlıdır. Diğer yandan yüksek pH grafen oksitin yüzeyi üzerindeki oksijenli fonksiyonel grupların iyonlaşması için gereklidir. GO'nun sıfır yük noktası (pH_{pzc}) 3.9'dur. Bu nedenle pH 3.9'dan daha yüksek pH değerlerinde ($pH > pH_{pzc}$), GO'nun yüzey yükü negatiftir ve metal iyonları ile GO

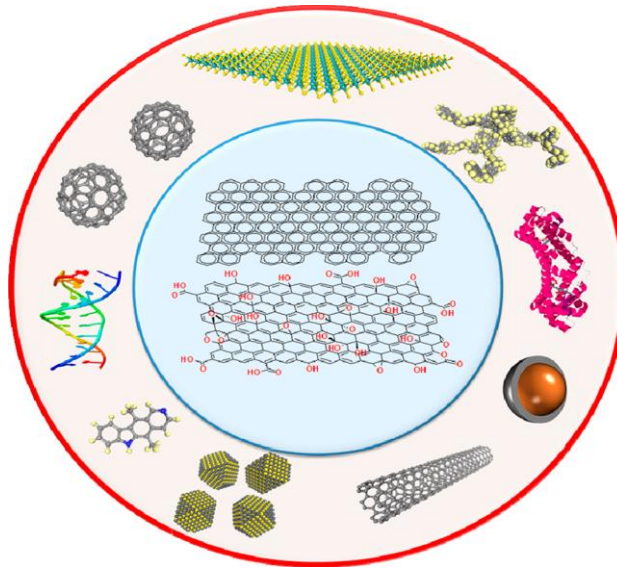
nanotabakaları arasındaki elektrostatik etkileşim daha güçlü olur. Başka bir deyişle yüksek pH değerlerinde metal hidroksitler çökebilir ve anyonik türler baskın olabilir. GO'nun negatif yüzey yükü nedeni ile GO üzerinde anyonların adsorpsiyonu güçtür ve bu nedenle yüksek geri kazanma değeri elde etmek için pH dikkatli seçilmelidir. Metal iyonlarının GO üzerinde adsorpsiyonu sadece pH'ya değil aynı zamanda organik bileşiklerin (humik asitler gibi) varlığına da bağlıdır [100].



Şekil 1.20. Tek tabakalı grafenin yapısal modeli (A), grafen oksit (B), indirgenmiş grafen oksit (C)

Hidroksil, karboksil ve epoksi grupları gibi fonksiyonel gruplar grafen oksit üzerinde bulunabilir (B) oksidatif ayrıştırma işlemi sonrası. İndirgenmiş grafen oksit için (C), hidroksil ve karboksil grupları tam olmayan indirgemedan dolayı grafitik tabakalarının uç kısımlarında kalır [126].

G ve GO arasındaki net fark, karbon iskeletine bağlı oksijen atomlarıdır (Şekil 1.21). G, hidrofobiktir oysa GO hidrofildir, yani suda kolaylıkla dağılır. Buna ek olarak GO, hem aromatik (sp^2) hem de alifatik (sp^3) alanlar içerir. Bu da yüzey ile oluşabilen etkileşim türlerini daha da genişletir.



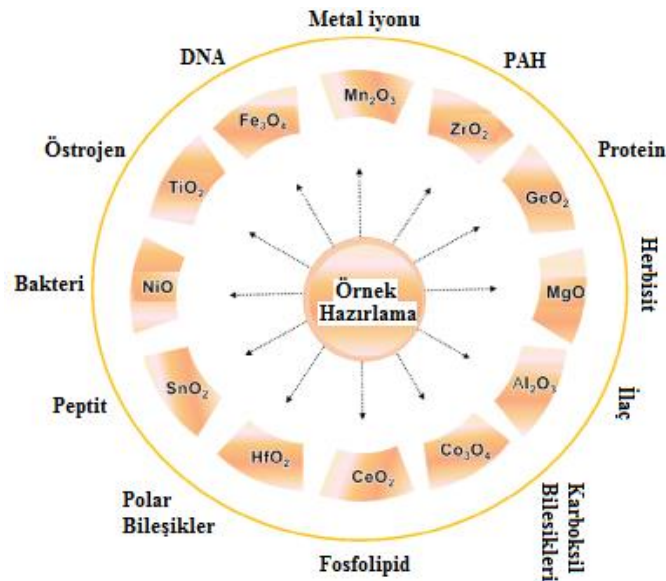
Şekil 1.21. Aromatik polimerler, proteinler, çekirdek-kabuk nanopartikül, nanotüp, quantum dot, ilaç/fotoluminesans prob, DNA ve fullerene içeren türlerle G/GO'nun kovalent olmayan etkileşimlerinin şematik gösterimi (üstten sağa doğru) [124].

Grafen bazlı kompozitlerden grafen metal oksit kompozitleri analitik kimyacıların dikkatini çeken malzemelerdir.

1.6. Nanoboyutlu Metal Oksitler

Mevcut adsorbanlar arasında, nano boyutlu metal oksitler (NMO) (demir oksitler, mangan oksitler, alüminyum oksitler, titanyum oksitler, magnezyum oksitler ve seryum oksitler gibi) sulu sistemlerden ağır metallerin uzaklaştırılması için önde gelen metal oksitlerdir. Bunun nedeni kısmen büyük yüzey alanları ve boyut etkisinden kaynaklanan yüksek aktiviteleridir. Son yıllarda yapılan araştırmalar, birçok NMO'nun yüksek kapasite ve seçicilik açısından ağır metalleri çok iyi adsorbe ettiğini göstermiştir. Bununla birlikte, metal oksitlerin boyutu mikrometreden nanometre düzeylerine düştüğü için, artan yüzey enerjisi onların zayıf kararlılığına neden olur. Sonuç olarak, NMO'lar Van der Waals kuvvetleri veya diğer etkileşimler nedeniyle aglomerasyona yatkındırlar ve bu yüzden NMO'ların yüksek kapasite ve seçiciliği büyük oranda azalır veya hatta kaybolur. Sulu sistemlerdeki ağır metallerin adsorpsiyonu için en çok çalışılan NMO'lar arasında demir oksitler, mangan oksitler, alüminyum oksitler ve titanyum oksitler bulunur. Partikül, tüp ve diğer farklı formlarda bulunurlar. NMO'ların

boyutu ve şekli, onların adsorpsiyon performansını etkileyen iki önemli faktördür. Yapı kontrollü, yüksek oranda kararlı ve tek dağılımlı metal oksit nanomalzemeleri elde etmek için etkili sentetik yöntemler son on yıldır yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Genellikle, sentez yöntemleri iki grup olarak sınıflandırılabilir: (1) Soygaz yoğunlaşması, şiddetli plastik deformasyon, yüksek enerjili bilyalı öğütme, ultrasonik atışla kesme gibi fiziksel yaklaşımlar ve (2) Ters misel (veya mikroemülsiyon). Kontrollü kimyasal birlikte çöktürme, kimyasal buhar yoğunlaşma, puls elektrot pozisyonu, sıvı alev spreyi, sıvı faz indirgeme, gaz faz indirgeme gibi kimyasal yaklaşımlardır. Bu sentez protokolleri arasında, birlikte çökelme, termal bozunma ve/veya indirgeme ve hidrotermal sentez teknikleri yüksek verimle yaygın olarak kullanılır. NMO'ların karakterizasyonu için araştırma çabaları, morfoloji, büyüklük, kristal yapısı, spesifik yüzey alanı ve sıfır noktasının pH'sı gibi özelliklerine odaklanmıştır [127]. Metal oksitler ve bazı uygulamaları Şekil. 1.22'de verilmiştir.



Şekil 1.22. Örnek hazırlamada hedef türlerin değiştirilmesi için değişik metal oksitlerin kullanımı [128]

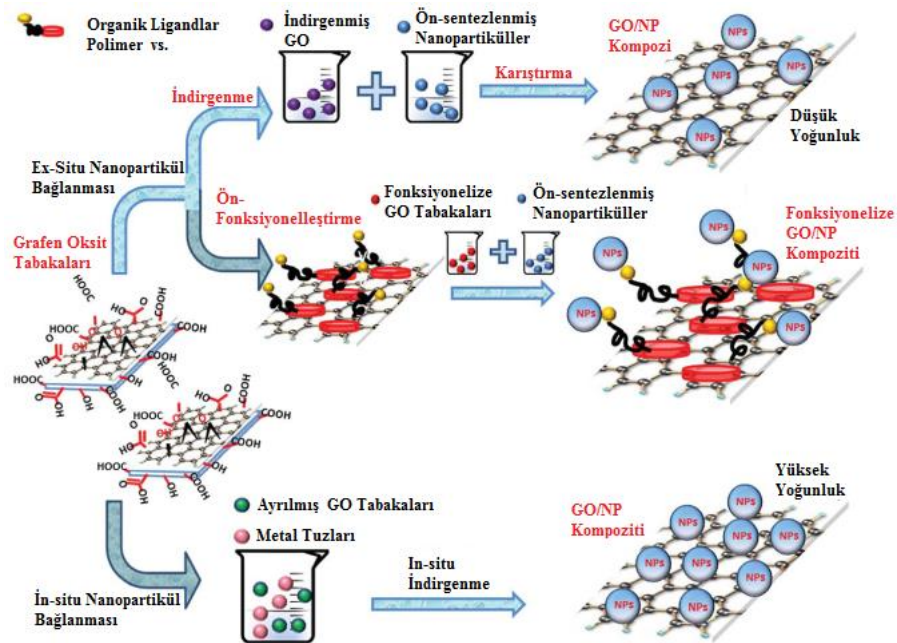
İkili metal oksitler farklı yükseltgenme basamaklarına sahip olduğu için tekli metal oksitlere nazaran farklı ve üstün elektrokimyasal ve kimyasal özelliklere sahiptir. NiCo_2O_4 , ZnFe_2O_4 vs. gibi ikili metal oksitler (+2) ve (+3) yükseltgenme basamağına sahiptir ve çok farklı redoks reaksiyonlarına katılabilirler. İkili metal oksitler ($\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$) şeklinde gösterilir ve AB_2O_4 , ABO_4 , $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_8$ gibi çok farklı çeşitleri vardır. Burada A

ve B düşük ve yüksek oksidasyon basamağına sahip metal elementlerini gösterir. AB_2O_4 ise spinel bileşikler olarak bilinmektedir. $MnFe_2O_4$, $NiCo_2O_4$ gibi spinel ikili oksitler oldukça fazla araştırılmıştır. İkili metal oksitlerin hidrotermal metod, sol-jel yöntemi, mikrodalga sentez yöntemi, elektrobiriktirme yöntemi gibi çok çeşitli sentez yöntemleri mevcuttur. Ayrıca farklı morfolojiye sahip ikili metal oksitler bulunmaktadır;

- 1 boyutlu: nanotel, nanoçubuk, nanoiğne
- 2 boyutlu: nanoyaprak, nanopul
- 3 boyutlu: nanoçiçek, nanokestane vs [129].

1.5.1.4.1. Grafen-Metal Oksit Kompozitleri

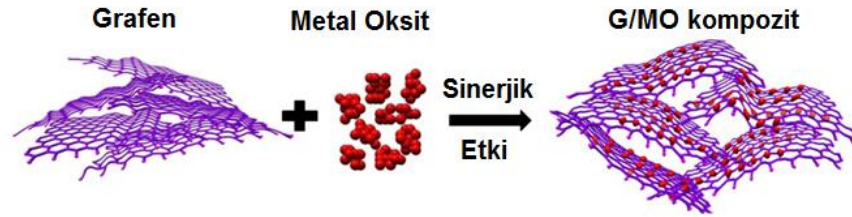
Grafen bazlı nanokompozitlerin hazırlanması için grafene metal ve metal oksit nanopartiküllerin (NP) bağlanması veya yüklenmesi genel olarak iki farklı yolla gerçekleştirilir (Şekil 1.23). İmmobilizasyon sonrası veya yerinde bağlanma. Grafen nano yapraklarının ve önceden sentezlenmiş NP'lerin ayrı çözeltilerinin karıştırılmasını içerir. Karıştırmadan önce, NP'ler ve/veya grafen yapraklar, ürünlerin işlenebilme kabiliyetini arttırmak için yüzeyi fonksiyonalize edilir. Grafen yaprakları, kovalent olmayan π - π etkileşimi ile veya kovalent C-C eşleşme reaksiyonlarıyla kolayca işlevsel hale getirilebilir. Grafen ve/veya NP'lerin fonksiyonlaştırılması çözünürlüğü önemli oranda artırır. Hidrazin, hidrat, amin ve $NaBH_4$ gibi indirgenler ile $HAuCl_4$, $AgNO_3$, K_2PtCl_4 , ve H_2PdCl_6 gibi metal öncülerinin yerinde kimyasal indirgemesi ile grafen esaslı metal ve metal oksit nanokompozitlerin sentezi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır



Şekil 1.23. İndirgenmiş GO tabakaları üzerine nanopartiküllerin bağlanmasının şematik gösterimi [130]

Nanopartiküllerin (NPs) GO tabakaları üzerine bağlanması iki yoldan olur; in-situ ve ex-situ bağlanma. İn-sitü bağlanmada NPs'in yoğunluğu yüksektir. İndirgenmiş GO tabakaları ve NP'lerin fonksiyonelleştirilmesi ya kovalent olmayan π - π etkileşimi ile ya da kovalent C-C bağlanma reaksiyonu ile olur [130].

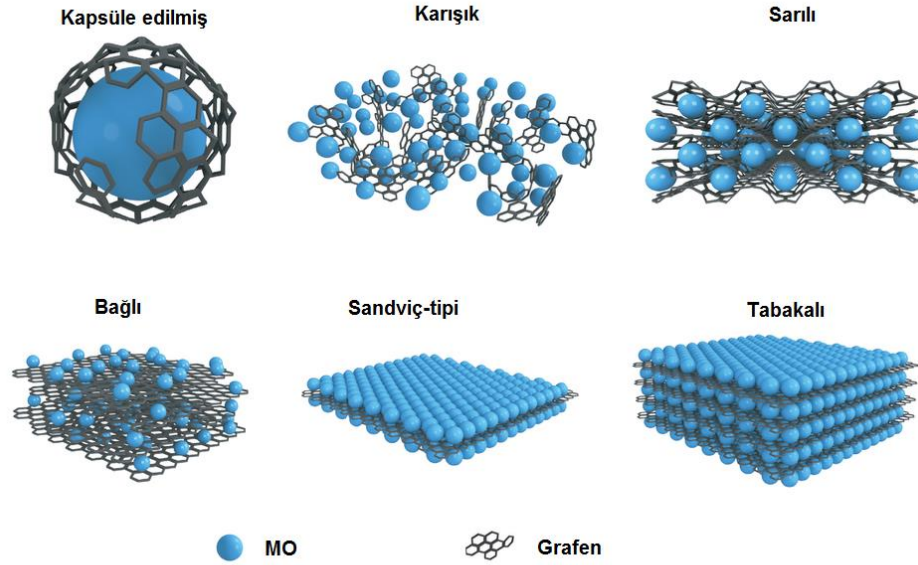
Grafenin üstün fizikokimyasal özellikleri, grafen tabakalarının sayısına ve grafen yapraklarının dağılıma performansına güçlü bir şekilde bağlıdır. Bununla birlikte, grafen dispersiyon çözeltileri kurutulduğunda, Van der Waals ve tek tek grafen yaprakları arasındaki π - π etkileşimleri topaklanma eğilimine neden olur. TiO_2 , SnO_2 ve Fe_2O_3 gibi metal oksit NP'ler ile grafenin modifikasyonu üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu tür nanomalzemelerin grafen yüzeyine dahil edilmesi, grafenin yüzey morfolojisi, elektronik yapısı ve grafenin özgün özelliklerinin ayarlanması için istenir. Ayrıca, metal oksit NP'leri ile dekore edilmiş grafen yaprakları, onların olağanüstü özelliklerini birleştirir [131]. Grafen/metal oksit kompozitlerinde anlamlı sinerjik etkiler, boyut etkileri ve arayüzey etkileşimlerinden dolayı olur [107].



Şekil 1.24. Metal oksitler ve grafenin sinerjik etkisi ile grafen/metal oksit kompozitinin hazırlanmasının şeması [107].

Grafen esaslı kompozitlerin gelişmesi metal oksit nanomalzemelerin farklı alanlardaki performansını artırmak için oldukça önemlidir. Çünkü hibrid malzemeler, oksit nanomalzemelere göre çok yönlü ve üstün performansa sahiptir. Günümüze kadar, TiO_2 , ZnO , SnO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO ve Cu_2O gibi çeşitli metal oksitler sentezlenmiş ve grafen üzerine desteklenmiştir. Hidrotermal yaklaşım, G-MO/hidroksit nanokompozit üretimi için çevre açısından tercih edilen, çok basit, fiyatı uygun ve kolay bir metottur [131].

G-MO/hidroksit kompozitlerinin hazırlanması için çok kullanılan tek adımlı, kolay ve etkin bir sentez yöntemi de solvotermal metottur. Bu amaçla kullanılan diğer sentez metotları elektrobiriktirme tekniği, kimyasal biriktirme tekniği, yerinde kimyasal indirgeme yöntemi, birlikte çöktürme tekniği ve mikrodalga tekniği gibi yöntemleri içermektedir [132]. Günümüzde, MO/grafen tabakalarının hibrit yapılarını hazırlamak için kullanılan işlem, öncelikle Hummer yöntemi ile grafen oksitleri (GO) hazırlamak ve daha sonra üzerine metal oksit nanokristallerini eklemektir. Ardından GO'yu indirgenmiş grafen oksitlere (RGO) dönüştürmek için bir indirgeme işlemi yapılır. Bu işlem, termal olarak veya GO nun indirgenmesi için toksik hidrazin kullanarak gerçekleştirilir. Çözeltiye metal katyonların ilavesi difüzyon çift tabakasının oluşumunu etkileyebilir ve GO'nun topaklaşmasına neden olabilir. Bu sebeple, yüzey aktif madde veya polimerler GO'nun çözeltideki dağılımını devam ettirmek için yaygın olarak eklenirler ve bu da örneklerin elektriksel iletkenliğini düşürebilir. Farklı morfolojilerdeki MO/grafen kompozitlerinin şematik gösterimi Şekil 1.25'de gösterilmiştir [133].

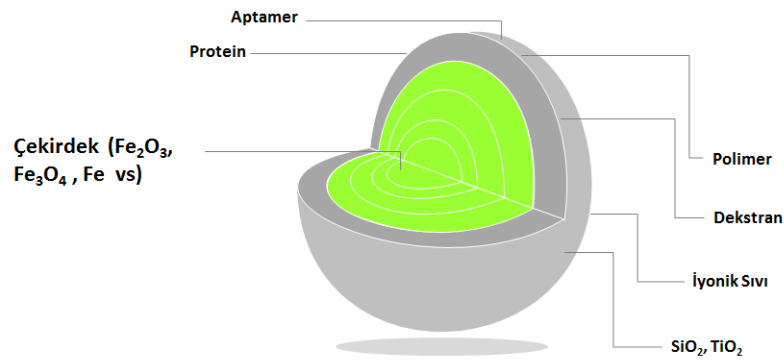


Şekil 1.25. Çeşitli grafen/metal oksit kompozit yapısal modelleri [134].

1.6.1. Manyetik Malzemeler

Manyetik nanopartiküller (MNP'ler), bir dış manyetik alan kullanarak yapılan metal oksit NP'lerin bir türüdür. MNP'ler analitik işlemin farklı adımlarında şu şekillerde kullanılabilir. (i) sentezlenerek (fonksiyonlaştırma olmadan), (ii) kimyasal reaksiyonlar ile destek üzerine bağlanarak, (iii) inert bir katı ile birleştirilerek (iv) organik, inorganik, ve biyokimyasal bileşikler ile modifiye edilerek. MNP'ler, demir, nikel, kobalt, manyetit veya maghemit ve bunların kimyasal bileşimi gibi çok çeşitli manyetik malzemelerle sentezlenir. Demir oksitler (Fe_2O_3 ve Fe_3O_4) ve karşılık gelen ferritleri (örneğin MnFe_2O_4 ve CoFe_2O_4 gibi) MNP'lerin üretilmesinde çok kullanılır. Çünkü diğer MNP temelli metaller ve alaşımlar (Mn_3O_4 , Co, Ni, FePt, and FePd) ile karşılaştırıldığında, MNP'lerin yüksek manyetik momentleri, biyolojik uyumlulukları ve hazırlama işleminin basitliği avantajlarıdır. Bu nedenle ferrit oksit manyetit (Fe_3O_4), yeryüzünde doğal olarak oluşan mineraller içinde en manyetik malzemedir. Bu nedenle çok çeşitli uygulamalarda süperparamanyetik NP formunda yaygın olarak kullanılır. Çeşitli özelliklere sahip farklı manyetik oksitler, çökeltme metodu, aerosol metodu, hidrotermal reaksiyon, oksidatif çökeltme ve sol-jel sentez metotları ile sentezlenebilir. Doğal olarak sadece manyetik çekirdek spesifik olmayan bağlanma gösterir. Onlar sadece yüksek pH

ve düşük iyonik şiddet ortamlarında kararlıdır. MNP'lerin kararlı olduğu ve analitler ile bağlanma veya spesifik etkileşimin olduğu pH aralığını artırmak için bu nanomalzemeler farklı bileşikler ile yüklenir. MNP'lerin yüzey modifikasyonu agregasyonu engellemek, süspansiyonların kararlılığını geliştirmek ve biyolojik çevre veya katı matrikslerle nanopartiküllerin uyumluluğunu artırmak için de kullanılabilir. Genellikle bu işlem üç basamak içerir. Bunlar, çekirdek (manyetit veya maghemit) sentezi, manyetik çekirdeğin kaplanması ve elde edilen çekirdek-kabuk yapısının modifikasyonu. Şekil 1.26 kabuk ve fonksiyonel grupların farklı türlerini gösterir [135].



Şekil 1.26. Manyetik nanopartiküllerin çeşitli materyallerle modifikasyonu [135].

Nanomalzemeler ile yapılan katı faz ekstraksiyon çalışmaları:

Bagheri ve arkadaşları, schiff bazlı manyetik nano kompozit sentezlemiş ve su gıda ve biyolojik örneklerden Pb(II), Cd(II) ve Cu(II)'ın ön-deriştirme sonrası FAAS ile tayinini yapmışlardır. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0.14, 0.19, 0.12 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 87.5'dur [136].

Pourreza ve arkadaşları, Pb(II) iyonlarının ön-deriştirilmesi için silisyum karbür nanopartiküllerini yeni bir katı faz adsorbanı olarak kullanmışlardır. Elüsyonu nitrik asitle ve Pb tayinini FAAS ile yapmışlardır. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0.4 ng mL^{-1} , adsorpsiyon kapasitesi 156.2 mg g^{-1} ve zenginleştirme faktörü 167 olarak bulunmuştur [137].

Abd Ali ve arkadaşları, chriysin modifiye edilmiş $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ kompozitini su örneklerindeki bakırın katı faz ekstraksiyonunda kullanmışlar ve bakırı FAAS ile tayin etmişlerdir. Optimum pH 6 ve adsorban miktarı 60 mg'dır. Yöntemin adsorpsiyon

kapasitesi 114.25 mg g^{-1} , gözlenebilme sınırı, 0.3 ng mL^{-1} ve zenginleştirme faktörü 100'dür [138].

Omidi ve arkadaşları piridin tutturulmuş manyetik nano gözenekli silika malzeme kullanarak Cd(II)'nin ayırımı ve ön-deriştirilmesi için yeni bir metot geliştirmişlerdir. Cd tayinini FAAS yapmışlardır. Önerilen metot su ve gıda örneklerinde Cd tayini için kullanılmıştır. Yöntemin adsorpsiyon kapasitesi 154 mg g^{-1} , gözlenebilme sınırı $0.04 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, ve zenginleştirme faktörü 100'dür [139].

Mashhadizadeh ve arkadaşları etilen glikol bis-merkaptasetat ile modifiye edilmiş 3-(trimetoksisilil)-1-propantiyol ile kaplanmış Fe_3O_4 nanopartiküllerini çeşitli gıda örneklerindeki Ag, Cd, Cu, Hg ve Pb'nin katı faz ekstraksiyonu için yeni bir adsorban olarak kullanmışlardır. Hg tayinini CV-AAS ile, diğer metalleri ise ICP-OES ile tayin etmişlerdir. Yöntemin adsorpsiyon kapasitesi Ag, Cd, Cu, Hg ve Pb için, 29.8, 33.4, 37.9, 41.6 ve 35.1 mg g^{-1} , gözlenebilme sınırı 0.07, 0.06, 0.09, 0.01, ve 0.08 ng mL^{-1} ve zenginleştirme faktörü 240, 294, 297, 291, ve 236'dır [140].

Yavuz ve arkadaşları, çeşitli su ve gıda örneklerindeki Pb(II), Cu(II), Fe(III)'nin ön-zenginleştirilmesi için nano grafen/ Co_3O_4 kompozitini kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Pb(II), Cu(II), Fe(III) için 0.81, 0.17, $0.15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 175 ve adsorpsiyon kapasitesi Pb(II), Cu(II), Fe(III) için 58, 77, 78 mg g^{-1} dır [141].

Yavuz ve arkadaşları, çeşitli su örneklerindeki, katalitik konvertor ve caddede tozu örneklerinde Rh(III)'ün ön-zenginleştirilmesi için nano selüloz/grafen oksit kompozitini kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Rh(III) için $7.18 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 15 ve adsorpsiyon kapasitesi için 37 mg g^{-1} dır [142].

Yavuz ve arkadaşları, gıda ve şifalı bitki örneklerindeki Pb(II), Cu(II)'nin ön-zenginleştirilmesi için nano Mn_3O_4 adsorbanını kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Pb(II), Cu(II) için 3.0, $2.6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 40 ve 20 ve adsorpsiyon kapasitesi Pb(II), Cu(II) için 21.9, 3.25 mg g^{-1} dır [143].

Yavuz ve arkadaşları, çeşitli su örnekleri, bitki örnekleri ve cadde tozu Pb(II)'nin ön-zenginleştirilmesi için nano kestane NiCo₂O₄ kompozitini kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Pb(II) için 5.9 µg L⁻¹, zenginleştirme faktörü 30 ve adsorpsiyon kapasitesi için 61.3 mg g⁻¹ dır [144].

Yavuz ve arkadaşları, gıda, saç ve su örneklerdeki Pb(II), Cu(II)'nin ön-zenginleştirilmesi için grafen oksit kompozitini kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Pb(II), Cu(II) için 2.56, 1.25 µg L⁻¹, zenginleştirme faktörü 40 ve 20 ve adsorpsiyon kapasitesi Pb(II), Cu(II) için 80.6, 26.4 mg g⁻¹ dır [145].

Yavuz ve arkadaşları su, kayaç, konvertör, cadde tozu Pd(II) ve Rh(III)'nin ön-zenginleştirilmesi için nano sünger Mn₂O₃ kompozitini kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Pd(II) ve Rh(III) için 1.0 ve 0.37 µg L⁻¹, zenginleştirme faktörü 100, adsorpsiyon kapasitesi Pd(II) ve Rh(III) için 42 ve 6.2 mg g⁻¹ dır [146].

Erdoğan ve arkadaşları, su örneklerdeki As(V)'in ön-zenginleştirilmesi için nano ZrO₂/B₂O₃ kompozitini kullanmışlardır. Metal tayinleri CVAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı As(V) için 9.25 ng L⁻¹, zenginleştirme faktörü 20, adsorpsiyon kapasitesi As(V) için 98 mg g⁻¹ dır [147].

Yalçinkaya ve arkadaşları, su örneklerdeki Al(III)'ün ön-zenginleştirilmesi için nano ZrO₂/B₂O₃kompozitini kullanmışlardır. Metal tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Al (III) için 7.71 ng L⁻¹, zenginleştirme faktörü 10, adsorpsiyon kapasitesi Al(III) için 107 mg g⁻¹ dır [148].

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar

2.1.1 AAS

Bu çalışma kapsamında analitler Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak tayin edilmiştir (Şekil 2.1). Alevli AAS kullanılarak yapılan Pd, Rh ve Cu tayinlerdeki ölçüm şartları Tablo 2.1’de verilmiştir. Elektrotermal atomlaştırma sistemi kullanılarak Be tayini için aletsel koşullar ve grafit fırın sıcaklık programı sırasıyla Tablo 2.2’de ve Tablo 2.3’de verilmiştir. Soğuk buhar AAS (CVAAS) (Şekil 2.2) kullanılarak Hg için ölçüm şartları Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Pd, Rh, ve Cu tayini için FAAS ölçüm şartları

Element	Dalga Boy (nm)	Bant Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı (L/dk)	Hava Akış Hızı (L/dk)
Pd	244.8	0.2	30	2.0	17
Rh	343.5	0.2	30	2.0	17
Cu	324.8	0.7	30	2.0	17



Şekil 2.1. Alevli AAS

Tablo 2.2. Be için GFAAS ölçüm şartları

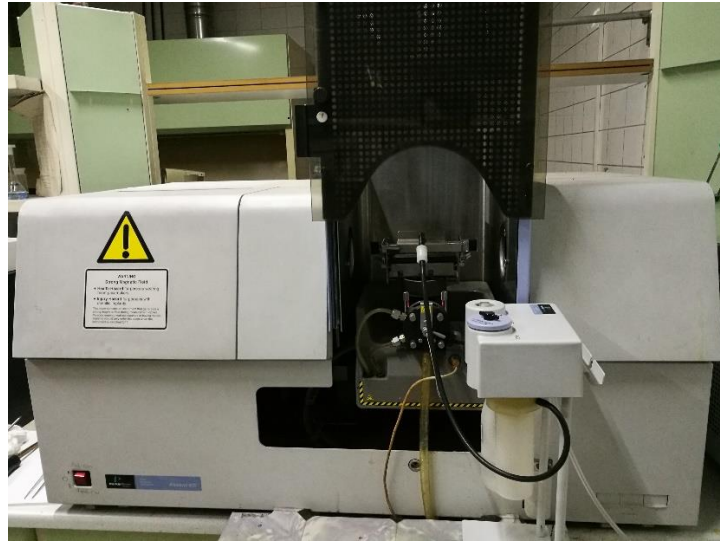
Element	Dalga Boyu (nm)	Bant Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Örnek Hacmi (µL)	Ortam Düzenleyici $Mg(NO_3)_2$ (µg)
Be	234.9	0.7	30	20	15

Tablo 2.3. Be için GFAAS sıcaklık programı

Element	Sıcaklık (°C)	Çıkış Süresi (s)	Kalma Süresi (s)	Argon Akış Hızı (mL/dk)
Kurutma 1	110	1	30	250
Kurutma 2	130	15	30	250
Piroliz	1500	10	20	250
Atomlaşma	2300	0	5	0
Temizleme	2450	1	3	250

Tablo 2.4. Hg için CVAAS ölçüm şartları

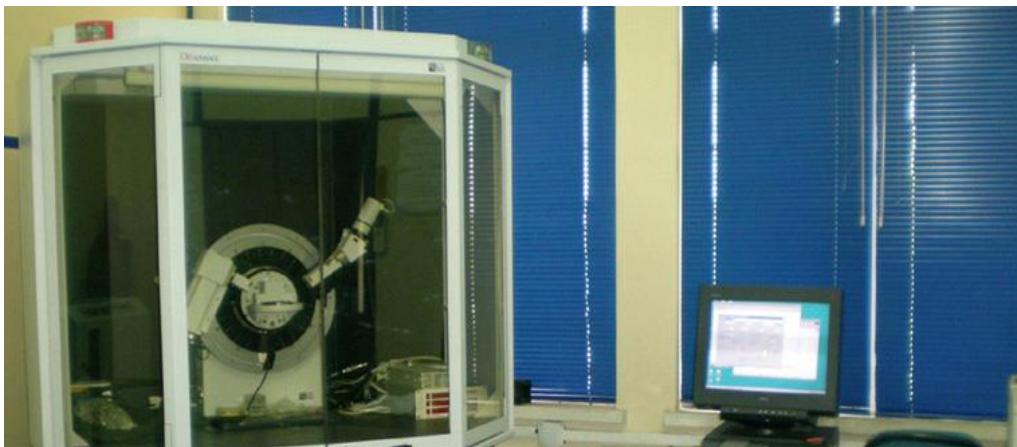
Element	Dalga Boyu (nm)	Bant Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Argon Akış Hızı (L/dk)
Hg	253.6	0.7	6	0.7



Şekil 2.2. Soğuk buhar AAS

2.1.2 X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)

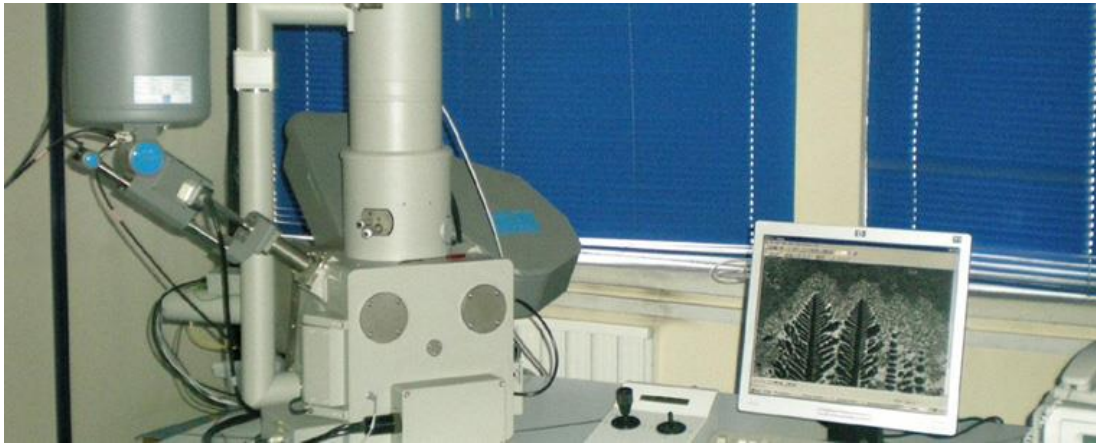
Sentezlenen malzemelerin XRD analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Bruker marka AXS D8 Advance model cihaz ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.3). Sentezlenen bileşiklerin saflığını kontrol etmek ve birim hücre parametrelerini bulmak için Bruker marka AXS D8 model X-ışınları toz difraktometresi (XRD) cihazı ($\text{Cu K}\alpha$ radyasyonu $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ aralığında) kullanıldı.



Şekil 2.3. XRD cihazı

2.1.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sentezlenen malzemelerin SEM görüntüleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan LEO 440 marka SEM cihazı (Şekil 2.4) ve Erciyes Üniversitesi Nanokteknoloji ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Zeis EVO LS10 cihazı (Şekil 2.5) ile alınmıştır.



Şekil 2.4. LEO 440 marka SEM cihazı



Şekil 2.5. Zeis EVO LS10 SEM cihazı

2.1.4 Fourier Transform-Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Sentezlenen malzemelerin FT-IR spektrumları Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer marka 400 model FT-IR cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. FT-IR cihazı

2.1.5 Yüzey Alanı Analiz Cihazı

Sentezlenen malzemelerin yüzey alanı analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Micrometrics marka Gemini VII model yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Yüzey analiz cihazı

2.1.6. Yüzey Yükü (Zeta potansiyel) Tayin Cihazı

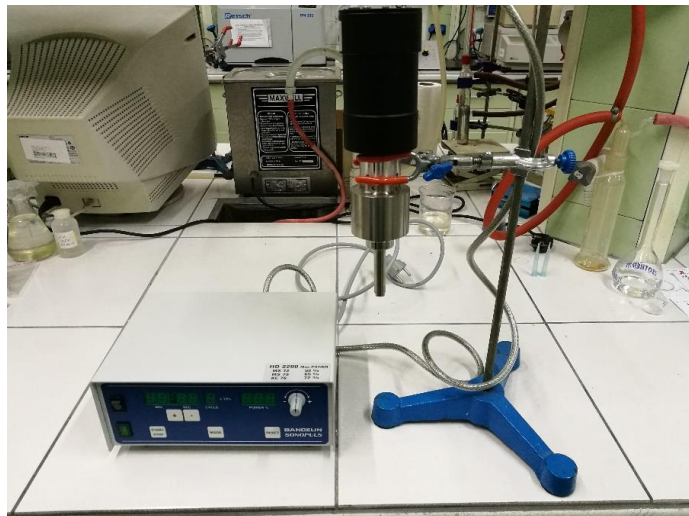
Sentezlenen kompozitlerin yüzey yükü analizleri için Erciyes Üniversitesi Nanokteknoloji ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Malvern marka Nano system model yüzey yükü ölçüm cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Yüzey yükü ölçüm cihazı

2.1.7 Ultrasonik Prob

Malzemelerin sentez aşamasında Bandelin marka Sonoplus HD2200 model ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Ultrasonik prob

2.1.8. Santrifüj Cihazı

Mevcut yöntemlerde katınının sıvı fazdan ayrılması aşamasında ALC marka PK 120 model ve Nüve marka NF 400 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

2.1.9. pH metre

Sulu çözeltilerin pH'sını ölçmek ve pH ayarlamak için WTW marka 330i model pH metre kullanılmıştır.

2.1.10. Saf Su Cihazı

Çözelti hazırlanmasında kullanılan saf su, Milli-Q purifier Millipore Corp., Bedford, MA marka saf su cihazından elde edilmiştir. Ultra saf suyun iletkenliği 18.2 MΩ cm'dir.

2.1.11. Vorteks

Çözetiler ile katı adsorbanının etkileşimini sağlamak için Wiggen Hauser marka 3000 ana model mini vortex kullanılmıştır.

2.1.12. Dondurma-Kurutma cihazı

Şekil 2.10'da görüldüğü üzere sentezlenen adsorbanın (Tannik asit tutturulmuş indirgenmiş grafen oksit) kurutulup hazırlanması için John Morris marka Alpha 1-2 LD plus model dondurarak kurutma cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.10. Liyofilizatör

2.1.13. Hidrotermal Sentez Ünitesi

Şekil 2.11’de gösterilen hidrotermal sentez ünitesi manyetik grafen-ZnFe₂O₄ adsorbanının sentezinde sıcaklık ve süre ayarlanarak kullanıldı.



Şekil 2.11. Hidrotermal sentez ünitesi

2.2. Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler

Deneylerde kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. Kullanılan nitrat, klorür ve sülfat tuzları ile hidroklorik asit, nitrik asit, asetik asit, amonyak, amonyum asetat, sodyum asetat, sodyum dihidrojen fosfat Merck, Darmstadt, Germany’den alınmıştır.

1000 mg L⁻¹ Pd(II) stok çözeltisi: Merck marka 1000 mg L⁻¹ Pd(II) içeren stok çözelti kullanılmıştır.

1000 mg L⁻¹ Rh(III) stok çözeltisi: Merck marka 1000 mg L⁻¹ Rh(III) içeren stok çözelti kullanılmıştır.

1000 mg L⁻¹ Cu(II) stok çözeltisi: Merck marka 1000 mg L⁻¹ Cu(II) içeren stok çözelti kullanılmıştır.

5 mg L⁻¹ Cu(II) stok çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ Cu(II) içeren stok standart çözeltiden mikropipet ile 0,5 mL alınıp 0,1 M HNO₃ ile 100 mL’ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

20 mg L⁻¹ Pd(II) stok çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ Pd(II) içeren stok standart çözeltiden mikropipet ile 2 mL alınıp 0,1M HCl ile 100 mL'ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

10 mg L⁻¹ Rh(III) stok çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ Rh(III) içeren stok standart çözeltiden mikropipet ile 1 mL alınıp 100 mL' ye 0,1 M HCl ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

10 mg L⁻¹ Be(II) stok çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ Be(II) içeren stok standart çözeltiden mikropipet ile 1 mL alınıp 100 mL' ye 0,1 M HNO₃ ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

100 µg L⁻¹ Be(II) stok çözeltisi: 10 mg L⁻¹ Be(II) içeren stok çözeltisinden mikropipet ile 0,50 mL alınıp 0,1 M HNO₃ ile 50 mL'ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

3000 mg L⁻¹ Mg(NO₃)₂ ortam düzenleyici: 0,5183 g Mg(NO₃)₂.6H₂O tartılıp az miktar ultra saf suda çözülür ve 100 mL ye seyreltilir.

1000 mg L⁻¹ Hg(II) stok çözeltisi: Merck marka 1000 mg L⁻¹ Hg(II) içeren stok çözelti kullanılmıştır.

10 mg L⁻¹ Hg(II) stok çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ Hg(II) içeren stok standart çözeltiden mikropipet ile 1,0 mL alınıp 0,1 M HNO₃ ile 100 mL' ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

100 µg L⁻¹ Hg(II) stok çözeltisi: 10 mg L⁻¹ Hg(II) stok çözeltisinden mikropipet ile 0.50 mL alınıp 0.1 M HNO₃ ile 50 mL'ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

%3 (m/v)'lik NaBH₄ çözeltisi: 3,0 g katı NaBH₄ 100 mL'lik behere alınır. Bir miktar ultra saf su ve üzerine 1,0 g NaOH eklenip çözülür ve ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanır.

% 5 (m/v)'lik KMnO₄ çözeltisi: 0,25 g katı KMnO₄ 100 mL'lik behere alınıp bir miktar ultra saf su ile çözülür ve sonra ultra saf su ile 5 mL'ye tamamlanır.

0.1 M HNO₃: % 65 (m/m)'lik yoğunluğu 1,39 g/mL olan derişik HNO₃ asitden 7,1 mL alınır ve ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlanır.

2 M HCl: %37'lik (m/m) ve yoğunluğu 1,19 g/mL olan derişik HCl'den 16,7 mL alınır ve ultra saf su ile 100 mL'ye seyreltilir.

2 M HNO₃: % 65 (m/m)'lik yoğunluğu 1,39 g/mL olan derişik HNO₃ asitden 13,9 mL alınır ve ultra saf su ile 100 mL'ye seyreltilir,

1 M CH₃COOH: Yoğunluğu 1,05 g/mL olan %99'luk derişik asetik asit'den 58,8 mL alınır ve ultra saf su ile 1000 mL'ye seyreltilir.

1 M CH₃COONa: 136 g CH₃COONa.3H₂O'dan tartılır. Bir miktar ultra saf suda çözüldükten sonra 1000 mL'ye seyreltilir.

Tampon Çözeltiler:

pH 2 tamponu: 0,72 g NaH₂PO₄.2H₂O bir miktar ultra saf su içerisinde çözülr. Üzerine yoğunluğu 1,71 g/mL olan derişik % 85 (m/m)'lik H₃PO₄'den 350 µL eklenerek 100 mL ye tamamlanır.

pH 3 tamponu: 1,4 g NaH₂PO₄.2H₂O suda çözülrp üzerine yoğunluğu 1,71 g/mL olan derişik % 85 (m/m)'lik H₃PO₄' den 60 µL eklenerek 100 mL ye tamamlanır.

pH 4 tamponu: 0,135 g CH₃COONa tartılır, Bir miktar ultra saf suda çözülrp üzerine 0,58 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilir ve saf su ile 100 mL'ye tamamlanır.

pH 6 tamponu: 12,5 g CH₃COONa tartılır. Bir miktar ultra saf suda çözülrp üzerine 500 µL 14,3 M CH₃COOH ilave edilip 100 mL' ye tamamlanır.

pH 7 tamponu: 3,85 g CH₃COONH₄ ultra saf suda çözülrp 100 mL'ye tamamlanır.

pH 8 tamponu: 1,07 g NH₄Cl ultra saf suda çözülrp üzerine yoğunluğu 0,90 g/mL olan derişik % 25 (m/m)'lik (13,24 M) 86 µL NH₃ ilave edilip 100 mL'ye tamamlanır.

pH 9 tamponu: 1,07 g NH_4Cl ultra saf suda çözülüp üzerine üzerine yoğunluğu 0,90 g/mL olan derişik % 25 (m/m)'lik (13,24 M) 1,72 mL NH_3 ilave edilip 100 mL'ye tamamlanır.

Tris-HCl tamponu: Sigma Aldrich marka (pH:8,5 ve 10 mM) tamponu çözelti kullanılmıştır.

pH 10 tamponu: 1,07 g NH_4Cl suda çözülüp üzerine 8,60 mL üzerine yoğunluğu 0,90 g/mL olan derişik % 25 (m/m)'lik 13,24 M NH_3 ilave edilip 100 mL'ye tamamlanır.

2.3. Nano Sünger Mn_2O_3 'ün Adsorban Olarak Pd(II) ve Rh(III)'ün Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu ile Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Kullanılması

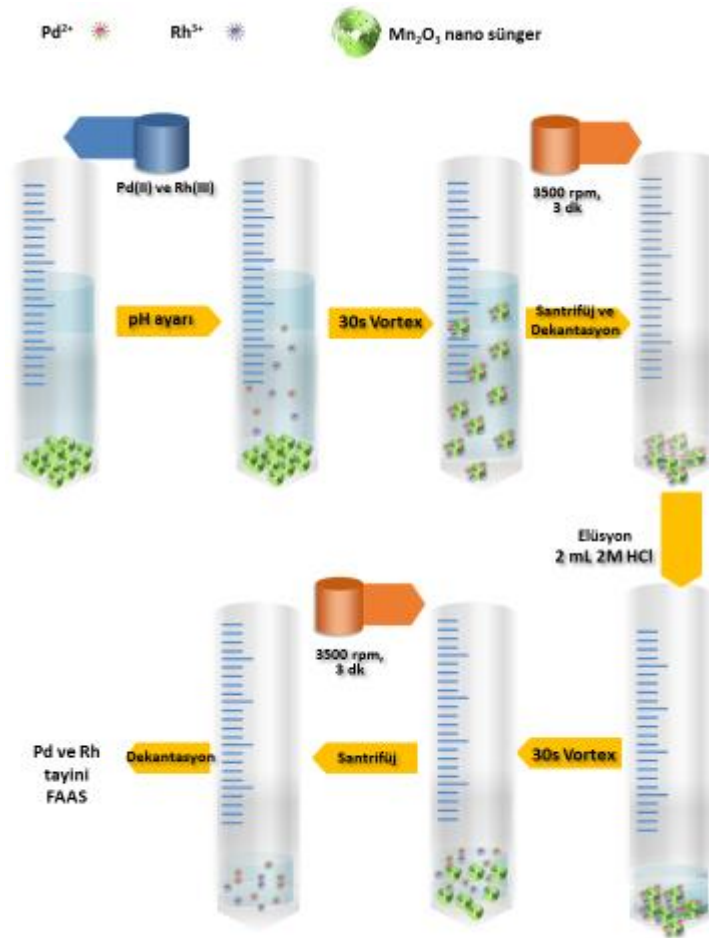
2.3.1. Nano Sünger Mn_2O_3 Sentezi

Bu çalışmada nano sünger Mn_2O_3 araştırma laboratuvarımızda glisin-nitrat yakma yöntemi ile sentezlenmiştir. Glisin-nitrat yakma yönteminin ısı işlem sıcaklığı düşük, sentez süresi kısa, tanecik boyutu küçük ve tanecik boyutu dağılımı homojendir. Sentez yöntemi aşağıdaki gibidir.

Stokiyometrik miktarda $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma) ultra saf suda karıştırılarak çözüldü. Berrak bir çözelti oluştuktan sonra, glisin (Merck) katı olarak ya da sulu çözeltisi halinde eklendi. Burada glisin, metal ile kompleks oluşturarak bileşenlerin çökmesini engellemekte ve yakıt olarak rol almaktadır. Son olarak nitratın asetat anyonlarına 1:1 mol oranı ile nitrik asit çözeltiye eklenmiştir. Glisinin nitrata molar oranı 1:4 tür. Çözelti sürekli ısıtılmıştır. Sonrasında çözelti saydam bir viskoz jel haline geldi. Bu jel kendiliğinden yanarak siyah, hacimli ve süngerimsi bir yanma ürününe dönüştü. Oluşan ürün 300 °C'da 1 saat ısıtıldı. Oluşan ürün kahverengi renklidir.

2.3.2. Zenginleştirme Yöntemi

100 mg nano sünger Mn_2O_3 , 8 µg Pd(II) ve 4 µg Rh(III) içeren 20 mL'lik bir model çözelti, 50 mL'lik bir santrifüj tüpüne aktarılıp, ilgili tampon çözelti ile pH si 6'ya ayarlanmıştır. 30 s vortex yapıldıktan sonra karışım 3500 rpm'de 3 dakika santrifüjlenmiş ve üstteki sıvı atılmıştır. Adsorban üzerine elüsyon çözeltisi olarak 2 mol L^{-1} HCl'den 2 mL eklenmiş ve 30 s vortex sonrası yeniden 3500 rpm de 3 dakika santrifüjleme yapılmıştır. Elüattaki Pd ve Rh FAAS ile tayin edilmiştir.



Şekil 2.12. Palladyum ve rodyumun nano sünger Mn_2O_3 ile katı faz ekstraksiyonunun şematik gösterimi

2.3.3. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntemin doğruluğu, gerçek örneklerde geri kazanma çalışmaları ile ve sertifikalı referans madde, NIST SRM 2556 (Used autocatalyst pellets) analizi ile kontrol edildi. İlaven, deniz suyu, atık su, kayaç, cadde tozu ve katalitik konvertör örneklerine bilinen miktarlarda Pd(II) ve Rh(III) eklenerek geri kazanma çalışmaları yapıldı. 150 mL'lik deniz suyu, 150 mL atık su, 0,10 g cadde tozu, 0,10 g kayaç ve 0,01 g katalitik konvertör örneklerine bilinen miktarlarda Pd(II) ve Rh(III) eklendi.

Atık su ve cadde tozu örnekleri Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nden toplandı. Deniz suyu örnekleri İzmir'den toplandı. Toplanan su örnekleri 0,45 μm membran filtreden geçirildikten sonra derişik nitrik asit ile asitlendirildi. Pd(II) ve Rh(III) tayini için 150 mL örnek hacmi kullanıldı.

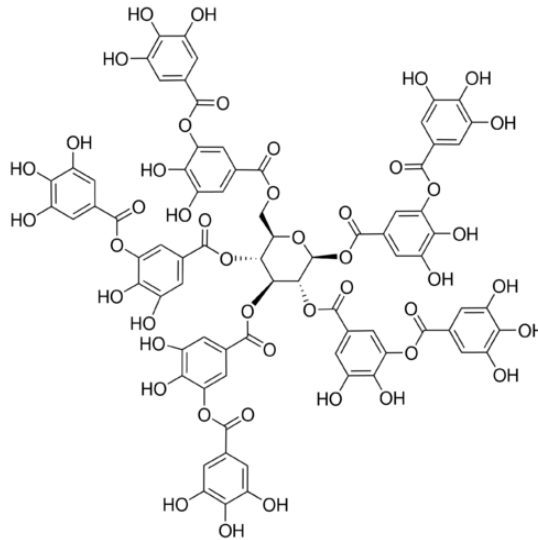
Kayaç, katalitik konvertör, ve cadde tozu örnekleri 100 °C’de 2 saat kurutulduktan sonra öğütüldü. 0,10 g cadde tozu ve 0,10 g kayaç örneği tartılıp 100 mL’lik beherlere aktarıldı. Üzerlerine iki kez 10 mL kral suyu (3:1 HCl:HNO₃) eklendi. Karışım kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Çözünmeyen kısımlar ultra saf su ile mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü ultra saf su ile 20 mL’ye tamamlanıp analitlerin tayini için zenginleştirme yöntemi uygulandı. Cadde tozu örneğindeki analitlerin tayini GFAAS ile yapıldı.

NIST SRM 2556 (Used autocatalyst pellets) ve katalitik konvertör örneği analiz öncesi 500 °C’da 2 saat boyunca kül fırınında yakılmıştır. 0,010 g katalitik konvertör örneği ve 0.025 g SRM 2556 (Used auto catalyst pellets) tartılıp 100 mL’lik teflon beherlere aktarıldı. Üzerlerine 10 mL kral suyu eklendi. Karışım kuruluğa yakın buharlaştırıldı. 10 mL kral suyu yeniden eklendi ve karışım yeniden kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Daha sonra örneklerin üzerine 3 mL derişik HF eklendi. Buharlaştırma sonrası, atık ultra saf su ile yıkanarak mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü ultra saf su ile 20 mL’ye tamamlandı. pH 6’ya ayarlandı ve tanımlanan zenginleştirme yöntemi uygulandı.

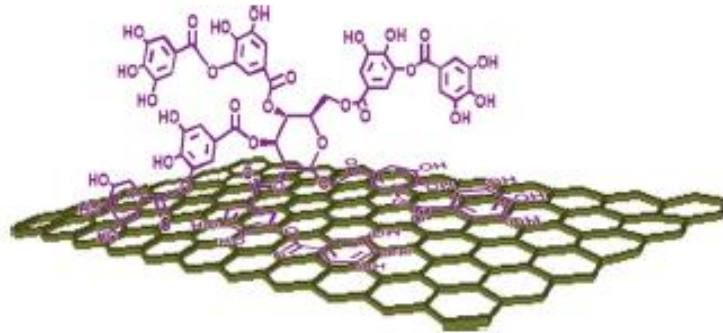
2.4. Tannik Asit Fonksiyonelize Edilmiş İndirgenmiş Grafen Oksit (TARGO)’ in Be(II)’un Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması

Tannik asit grafen oksidi, grafene indirgemek için kullanılmıştır. Tannik asidin yapısı Şekil 2.13’de gösterilmiştir. Tannik asit, yapısındaki pirogallol ve katekol molekülleri sayesinde eşsiz indirgeme özelliğine sahiptir. Tannik asit tipik hidrolize olabilen taninlerden biridir ve başlıca meşe ağacından ekstrakte edilir. Orta derecede bir indirgen olan tannik asidin redox potansiyeli -0,57 ile -1,05 V (pH = 3,03-6,24) aralığındadır. Grafen oksidin indirgenmesi için gerekli redoks potansiyeli -0,82 ile -1,09 V aralığındadır. Bu sebeple grafen oksidin tannik asit ile indirgenmesi termodinamik olarak mümkündür. Ayrıca tannik asit iyi bir stabilizördür. Bu etki, tannik asit ve grafen arasındaki π - π etkileşiminden kaynaklanır. Grafen yaprakları üzerinde tannik asit moleküllerinin immobilizasyonu, tannik asit molekülünün bol bulunan benzen halkaları ve grafenin karbon halkaları arasındaki π - π etkileşimi ile olur. Bu etkileşim Şekil 2.14’de gösterilmiştir. Hidrazin, p-fenilen diamin, sodyum borhidrür, dopamin, fenilhidrazin, hidrokinon, aluminyum tozu, dimetilhidrazin, L-askorbik asit ve alkoller gibi kimyasal indirgeme reaktifleri oksijenli fonksiyonel grupları uzaklaştırmak için

kullanılır. Fakat bu yöntemlerin birçok dezavantajları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları mesela hidrazin oldukça zehirli ve zararlıdır. Dimetil hidrazin bulunması zor ve çok pahalıdır. Ayrıca kararlı tek tabakalı grafeni elde etmek için ilave stabilizörler gereklidir. Bu sebeple grafen oksit için çevre dostu bir indirgeyici ve dekore edici reaktifler oldukça gereklidir [149].



Şekil 2.13. Tannik asidin ($C_{76}H_{52}O_{46}$) yapısı



Şekil 2.14. Grafen ve tannik asit etkileşimi [149]

2.4.1. Grafit Oksit Sentezi

Grafit oksit sentezi için Hummer metodu kullanılmıştır [150]. 12 g analitik saflıkta grafit tartıldı ve üzerine 250 ml %5'lik HCl çözeltisinden eklendi. Bu karışım 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılıp, daha sonra vakumda süzüldü. Sonra 100 ml HCl süzülen grafit üzerine eklenip 1 saat daha karıştırıldı. Karışım süzülüp 110 °C'de 2 saat kurutuldu. HCl ile yıkanmış grafitten 5 g alındı ve 1 L'lik beher içinde buz banyosunda bekletildi. Üzerine 115 mL derişik H_2SO_4 ilave edilip 15 g $KMnO_4$ kademeli olarak

eklendi. Bu sırada sıcaklığın 15 °C'yi aşmaması sağlandı. KMnO_4 ilavesi bittikten sonra 15°C de 40 dakika karıştırıldı. Beher buz banyosundan çıkarılıp yaklaşık 35°C de 30 dakika karıştırıldı. Üzerine damla damla 230 ml su eklendi. Sıcaklığın su ilavesi sonunda 98°C de olması gerekmektedir. Bu sıcaklıkta 15 dakika bekletilip, üzerine % 30'luk 50 mL H_2O_2 ve 700 mL soğutma suyu eklendi ve 30 dakika karıştırıldı. Elde edilen karışım santrifüj ile ayrılıp, süzüntü BaCl_2 ile reaksiyon vermeyene kadar yıkandı. Vakumlu etüvde 50°C'de 24 saat kurutuldu. Sentezlenen siyah renkli madde grafit oksittir. Grafit oksidi grafen okside dönüştürmek için 2 saat boyunca ultrasonik proba muamele edildi.

2.4.2. TARGO Sentezi

2 mg/mL grafit oksit içeren 10 mL sulu süspansiyon içerisinde 40 mg tannik asit çözüldü. Tannik asit bağlı grafen hidrojeni elde etmek için karışım kapaklı cam bir reaksiyon kabına alınarak 95 °C'de 8 saat ısıtıcıda ısıtıldı. Ürün bir hafta ultra saf suda bekletildi ve 0,45 µm membran filtreden süzülerek reaksiyona girmeyen serbest tannik asit uzaklaştırıldı. Dondurma işlemi ile kurutma sonrası TARGO elde edildi [151]. Malzeme Şekil 2.15'de görülmektedir.



Şekil 2.15. Sentezlenen TARGO maddesi

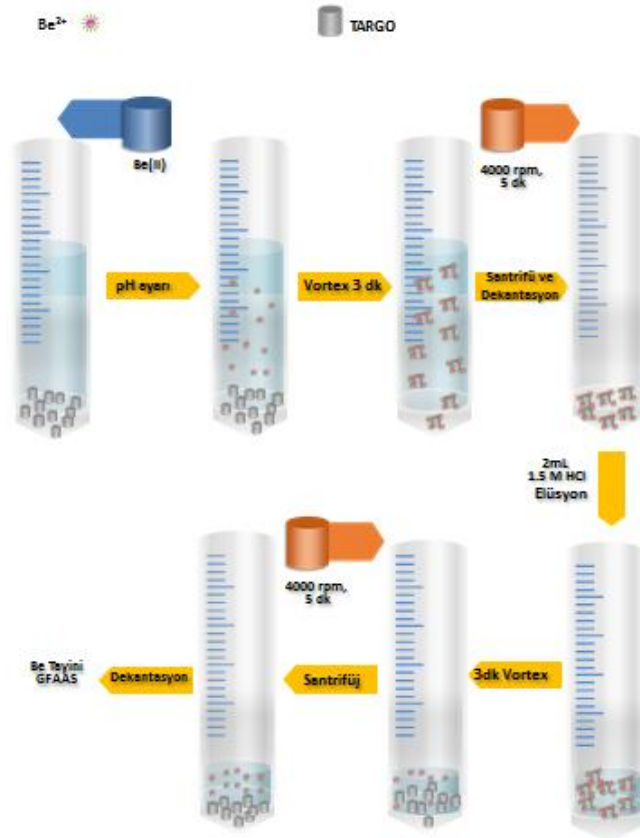
2.4.3. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS)

Be tayini için otomatik örnekleyici Perkin Elmer AAnalyst 800 model grafit fırınli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Çapraz ısıtmalı grafit fırın kuvvetleri ve Zeeman zemin düzeltme tekniği kullanıldı. Grafit kuvvet elektrotermal üniteye yerleştirildikten sonra uçlarından yüksek akım uygulanarak ısıtma işlemi sağlandı. Be

tayini 234,9 nm dalga boyunda ve 0,7 nm yarıklık genişliğinde yapıldı. Be(II) içeren 20 μL 'lik örnek çözeltisi çapraz ısıtmalı grafit küvete enjekte edildi. 5 μL 3000 mg L^{-1} $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ortam düzenleyici olarak kullanıldı. Berilyumun grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için grafit fırın çalışma şartları Tablo 2.2'de verilmiştir.

2.4.4. Zenginleştirme Yöntemi

Berilyumun TARGO adsorbanı ile katı faz ekstraksiyonu Şekil 2.16'da şematik olarak gösterilmiştir. Katı faz ekstraksiyonu yönteminin optimizasyonu, 20 mL 'lik model çözelti kullanıldı. 2 ng Be(II) içeren bu model çözelti içerisine 100 mg TARGO adsorbanı eklendi ve 50 mL 'lik bir santrifüj tüpüne aktarıldı. İlgili tampon çözelti ile pH'sı 6'ya ayarlandı. 3 dakika vortex yapıldıktan sonra, karışım 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendi. Üstteki sıvı atılıp, adsorbana elüent olarak 2 mL 1.5 mol L^{-1} HCl eklendi. 3 dakika vortex sonrası yeniden 4000 rpm'de 5 dakika santrifüj yapılmış ve elüattaki berilyum derişimi GFAAS ile tayin edildi.



Şekil 2.16. Berilyumun TARGO adsorbanı ile katı faz ekstraksiyonunun şematik gösterimi

2.4.5. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Atık su ve cadde tozu örnekleri Kayseri Organize Sanayi Bölgesi'nden, kuyu suyu örnekleri Sivas'tan, içme suyu örnekleri ise Kayseri'den alındı. Toplanan atık su ve kuyu suyu örnekleri 0,45 µm membran filtreden geçirildikten sonra derişik nitrik asit ile asitlendirildi. Gerçek örneklerdeki Be tayini için 40 ml örnek hacmi kullanıldı. Cadde tozu örneği 100 °C'de 2 saat kurutulduktan sonra öğütüldü. 0,10 g cadde tozu tartılıp üzerine 2 kez 10 mL kral suyu eklendi. Karışım kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Çözünmeyen kısımlar mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü ultra saf su ile 20 mL'ye tamamlanıp Be tayini için ayırma zenginleştirme yöntemi uygulandı. Örneklerdeki Be tayini GFAAS ile yapıldı. Geliştirilen metodun doğruluğu TMDA 70 göl suyu standart referans madde analizi ve gerçek örneklerde (kuyu suyu, atık su, içme suyu ve cadde tozu) geri kazanma çalışmaları ile onaylandı. TMDA 70 göl suyu standart referans maddesinden 1 mL alınıp 10 mL'ye seyreltilip yöntem uygulandı.

2.5. Manyetik Grafen-ZnFe₂O₄ (G-ZnFe₂O₄) Kompozitinin Hg(II)'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması

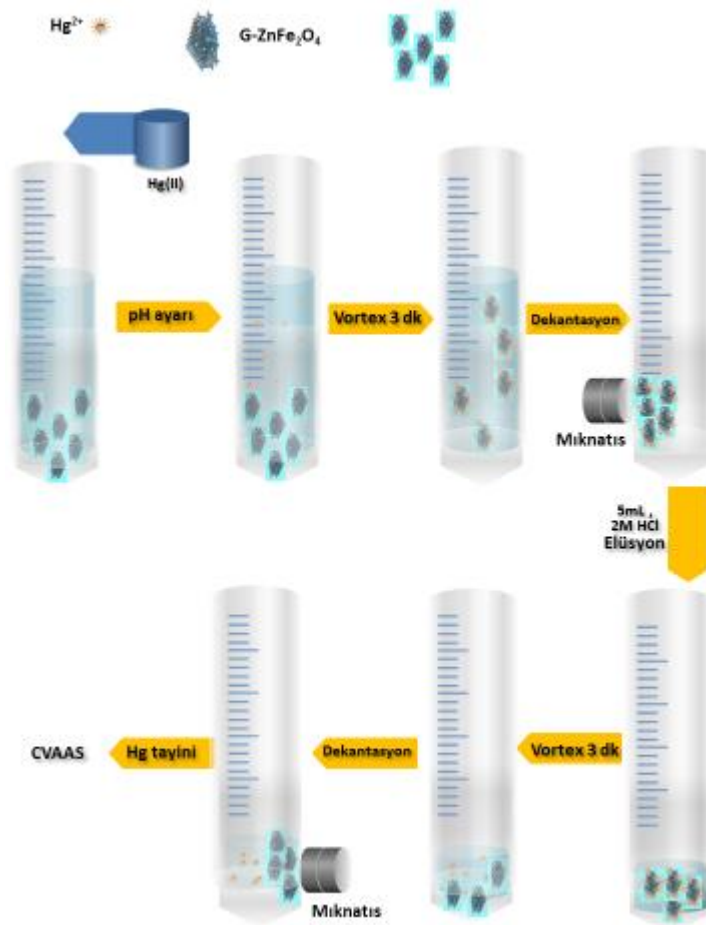
2.5.1. Tek Basamaklı Solvothermal Yöntemle G-ZnFe₂O₄ Kompozitinin Sentezi

Grafit oksit modifiye Hummer metodu ile sentezlendi [150]. 50 mg grafit oksit etilen glikol içerisine aktarıldı ve 3 saat ultrasonik prob ile homojen bir çözelti oluşuncaya kadar dağıtıldı. Daha sonra 2 mmol FeCl₃.6H₂O ve 1 mmol ZnCl₂ yukarıdaki çözeltiye yavaşça eklendi. İki saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra 10 mmol üre (indirgen) eklenmiştir ve 30 dakika karıştırıldı. Karışım çözeltisi teflon kaplı paslanmaz çelikten yapılmış hidrotermal reaktöre konmuş ve 200°C'de 48 saat ısıtıldı. Elde edilen ürün santrifüjlenmiş, ultra saf su ve etanol ile birçok kez yıkandı. Yıkanan ürün 60°C'de vakum etüvünde gece boyunca kurutuldu. ZnFe₂O₄ oluşumu ve grafit oksidin indirgenmesi solvothermal reaksiyonlar sırasında aynı anda gerçekleşmiştir. Kontrol deneyi aynı yöntemle grafit oksit olmadan sadece ZnFe₂O₄ sentezlenerek yapıldı. [152].

2.5.2. Zenginleştirme Yöntemi

Cıvanın G-ZnFe₂O₄ adsorbanı ile katı faz ekstraksiyonu Şekil 2.17'de şematik olarak gösterilmiştir Katı faz adsorbanı olarak kullanılan manyetik G-ZnFe₂O₄, Hg(II)'nin katı

faz ekstraksiyonu için kullanıldı. 50 mL'lik santrifüj tüpüne 20 ng Hg(II), 100 mg G-ZnFe₂O₄ kompoziti ilave edildi ve ilgili tampon çözelti ile pH 6'ya ayarlandı. Hacim saf su ile 20 mL'ye tamamlandı. Model çözelti içerisine 3 dakika vorteks yapıldıktan sonra, bir mıknatıs yardımı ile katı faz santrifüj tüpünün çeperinde toplandı. Üstteki sıvı atılıp, elüent olarak 5 mL 2 mol L⁻¹ HCl kullanıldı. 3 dakika vorteks sonrası yeniden mıknatıs ile ayırma yapıldı ve elüattaki cıva derişimi CV-AAS ile tayin edildi.



Şekil 2.17. Cıvanın manyetik G-ZnFe₂O₄ kompoziti ile ayırma ve zenginleştirilmesinin şematik gösterimi

2.5.3. Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (CV-AAS)

Hg tayini için T şeklinde kuvarz hücre içeren soğuk buhar ünitesi kullanıldı. Hg(II) içeren örnekler polipropilen soğuk buhar oluşturma hücresine alındı. Ön-zenginleştirme sonrası örnekler üzerine 5 mL ultra saf su ve taze hazırlanmış %5 (w/v)'lık KMnO₄ çözeltisinden bir damla eklendikten sonra soğuk buhar düzeneğine yerleştirildi. Kuvarz tüp ölçüm esnasında kondenzasyonu önlemek için bir ısıtıcı vasıtasıyla ısıtıldı. Taze

hazırlanmış %3 (m/v)'lük NaBH_4 çözeltisi iyonik cıvayı metalik hale dönüştürmek için 10 s boyunca reaksiyon ortamına verildi. Oluşan cıva buharları akış hızı 0.7 L/dk olan argon gazı ile ışın yolu üzerine oturtulmuş kuvarz tübe aktarıldı. Elde edilen pik yüksekliği değerleri kaydedildi.

2.5.4. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Atık su, içme suyu ve kuyu suyu örnekleri Kayseri'den toplandı. Toplanan atık su ve kuyu suyu örnekleri 0,45 μm membran filtreden geçirildikten sonra derişik nitrik asit ile asitlendirildi. Hg tayini için 40 mL örnek hacmi kullanıldı. Geliştirilen ayırma/zenginleştirme yöntemi sonrası örneklerdeki Hg tayini CV-AAS ile yapıldı.

Geliştirilen metodun doğruluğu gerçek örneklerde geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans maddelerin analizi ile onaylandı. 40 mL'lik içme suyu, atık su ve kuyu suyu örneklerine bilinen miktarlarda Hg(II) eklenerek geri kazanma çalışmaları yapıldı. 10 mL SPS-WW1 (Batch no: 114) atık su standart referans maddesi kullanıldı. DOLT-4 Dogfish Liver ve NCS ZC 81002b Human hair sertifikalı referans maddelerinden 0,010 g ve balık örneğinden 0,50 g tartıldı.

Sertifikalı referans maddelerin istavrit kas örneği nemini uzaklaştırmak için etüvde 110 °C'de 2 saat kurutuldu. Çözünürleştirme için istavrit balığı kas örneği ve referans madde örnekleri 100 mL'lik beherlere alındı ve 10 mL derişik HNO_3 ilave edildi. Karışım kuruluğa yakın buharlaştırıldıktan sonra 3 mL derişik H_2O_2 eklendi ve yeniden kuruluğa yakın buharlaştırma işlemi yapıldı. Çözünürleştirilen DOLT-4 Dog fish liver, NCS ZC 81002b Human hair referans maddeleri ve istavrit balık örneği ultra saf su ile 20 mL'ye tamamlandı. Çözelti pH'sı 6'ya ayarlandıktan sonra geliştirilen ayırma zenginleştirme yöntemi uygulandı. Hg tayini CV-AAS ile yapıldı.

2.6. Manyetik Polidopamin ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$) Kompozitinin Cu(II)'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması

2.6.1. Fe_3O_4 Sentezi

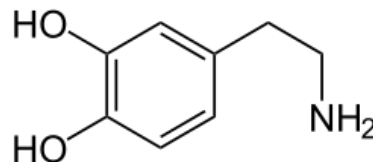
16,218 gram $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un 30 mL çözeltisi (2 mol L^{-1}) 250 mL lik bir behere aktarıldı. Üzerine 30 mL ultra saf su eklendi. 2,521 gram Na_2SO_3 katısı 20 mL de çözöldü (1 mol L^{-1}). Manyetik karıştırıcıda karıştırılan Fe(III) çözeltisi üzerine yavaş yavaş Na_2SO_3

çözeltisi eklendi. Bu sırada 1 litrelik beher içine 50,8 mL derişik amonyak ilave edildi ve 800 mL'ye ultra saf su ile seyreltildi. Fe(III) çözeltisi ile Na₂SO₃ çözeltisi karıştırıldığı anda çözeltinin açık sarı renginin koyu kırmızıya dönüştüğü gözlemlendi. Renk değişiminin sebebi Fe(III) ile SO₃²⁻ anyonu arasında oluşan kompleksten kaynaklanır. Oluşan çözelti şiddetli karıştırma altında sulu amonyak çözeltisini içeren behere aktarıldı. Siyah renkli katı oluşumu gerçekleşti. Manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemine 30 dakika devam edildi. Oluşan Fe₃O₄ katısı bir mıknatıs yardımı ile beherin dibinde hızlıca toplandı. Üstteki sulu çözelti dekante edildi ve oluşan siyah katı üzerine tekrar ultra saf su eklendi. Yıkama işlemi birkaç kez tekrarlandı ve elde edilen katı oda sıcaklığında kurutuldu [153].

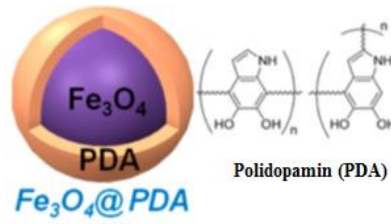
Bu sentez yönteminin avantajı indirgenme işlemi sırasında kırmızı bir ara ürünün oluşmasıdır. Bu, azot veya argon koruyucu gazlar olmaksızın indirgeme işleminin sonunda çöktürücü reaktifler eklenerek Fe(II) iyonlarının yeniden yükseltgenmesini engeller.

2.6.2. Hidrotermal Metot ile Fe₃O₄@PDA Sentezi

Dopaminin yapısı Şekil 2.18'de görülmektedir. Dopamin hem katekol, hem de amin fonksiyonel grupları içerir ve bazik pH değerlerinde polimerleşir. 2 mg/mL dopamin içeren 20 mL Tris çözeltisine (pH:8,5 ve 10 mM Tris-HCl tamponu), 40 mg Fe₃O₄'den eklendi. Oda sıcaklığında 8 saat boyunca 800 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen Fe₃O₄@PDA core-shell nanoparçacıkları (Şekil 2.19) bir mıknatıs ile toplandı ve ultra saf su ile birkaç kez yıkandı. Vakum etüvünde 30 °C'de bir gece kururuldu [154]. Elde edilen malzemenin karakterizasyonu FT-IR, SEM, XRD, EDX ve BET kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



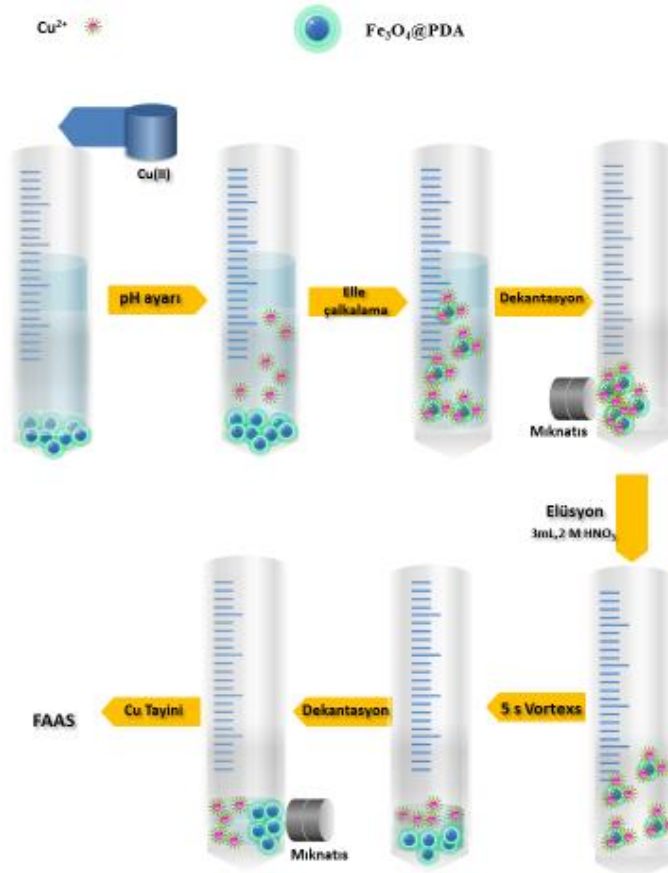
Şekil 2.18. Dopaminin ((HO₂)C₆H₃CH₂CH₂NH₂) yapısı



Şekil 2.19. Fe₃O₄@PDA core-shell nanoparçacıkları [154]

2.6.3. Ön-zenginleştirme Yöntemi

Manyetik Fe₃O₄@PDA (40 mg) bulunan 20 mL'lik model çözeltiye 3 µg Cu(II) eklendi ve tampon çözelti ile pH'ı 5'e ayarlandı. Mekanik bir çalkalama işlemi yapılmaksızın karışım bir kaç kez elle çalkalanıp bir mıknatıs yardımı ile faz ayrımı gerçekleştirildi. Üstteki sıvı atılıp, 3 mL 2 mol L⁻¹ HNO₃ elüent olarak eklendi. Adsorban-eluent etkileşimini artırmak için 5 s vorteks ile çalkalama yapıldı ve mıknatıs yardımı ile manyetik Fe₃O₄@PDA santrifüj tüpünün çeperine toplandı. Bakır derişimi FAAS ile tayin edildi (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Manyetik Fe₃O₄@PDA adsorbanı ile bakırın ayırma ve zenginleştirmesinin şematik gösterimi

2.6.4. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Kayseri ili marketlerinden alınan gıda örnekleri 100°C’de 2 saat kurutuldu. Makarna, musli örnekleri öğütüldü. Organik bebek mamasından ve 1573a Tomato leaves sertifikalı referans maddesinden 0,50 g, BCR-482 Lichen’den 0.25 g, 1.00’er gram makarna, bal ve müsli örneklerinden tartılıp üzerine 10 mL derişik HNO₃ (%65) eklendi. Karışım kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Üzerine 3mL H₂O₂ (%28) eklenip tekrar kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Makarna, musli ve bebek mamasındaki çözünmeyen kısımlar saf su ile beherin çeperleri yıkanarak mavi bant süzgeç kağıdından süzöldü. Süzöntü ultra saf su ile 20 mL’ye tamamlandı. Geliştirilen ayırma zenginleştirme yöntemi hazırlanan numunelere uygulandı. Örneklerdeki Cu tayini FAAS ile yapıldı.

Süt örneğinden ise 3 mL alınıp üzerine 4 mL derişik HNO₃ eklendi. Karışım kuruluğa yakın buharlaştırıldıktan sonra 1 mL derişik H₂SO₄ eklenip ve yeniden kuruluğa yakın buharlaştırma işlemi yapıldı. 1 mL derişik H₂O₂ atığa eklenmiş ve örnek renksiz oluncaya kadar kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Çözünürleştirilen örneklerin hacmi ultra saf su ile 20 mL’ye tamamlandı ve geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandı [155]. BCR-482 Lichen sertifikalı referans maddesinden 0,25 g tartıldı. Çözünürleştirme için 9:1 oranında derişik HNO₃ (%65) : derişik HClO₄ (%70) karışımı (10 mL) ilave edildi. Karışım kuruluğa yakın buharlaştırıldı [156]. Çözünürleştirilen BCR-482 Lichen örneklerinin hacmi ultra saf su ile 20 mL’ye tamamlandı. Çözelti pH’sı 5’e ayarlandıktan sonra geliştirilen ayırma zenginleştirme yöntemi uygulandı. Cu tayini FAAS ile yapıldı.

TMDA 53.3 göl suyu ve SPS-WW1 wastewater (batch no:114) standart referans maddelerinden 5’er mL alınıp geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandı.

3. BÖLÜM

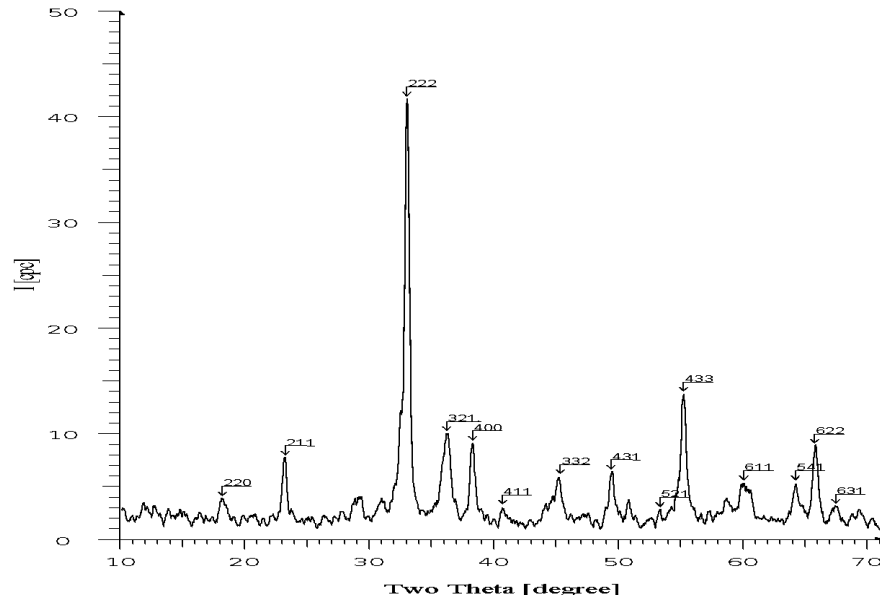
BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Nano Sünger Mn_2O_3 ' ün Pd(II) ve Rh(III) un Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması

Nano sünger Mn_2O_3 'ün Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının geri kazanılmasında etkisi olan parametrelerden, örnek pH'sı, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresinin etkisi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi, elüent türü, cinsi ve hacminin etkisi, örnek hacminin etkisi, adsorbanın yeniden kullanılabilirliği, matriks iyonlarının etkisi ve adsorpsiyon kapasitesi gibi parametreler incelenmiştir. Optimize edilen yöntemin analitik parametreleri araştırılmış, deniz suyu, atık su, kayaç, cadde tozu ve katalitik konvertör örneklerindeki Pd ve Rh analizlerine uygulanmıştır.

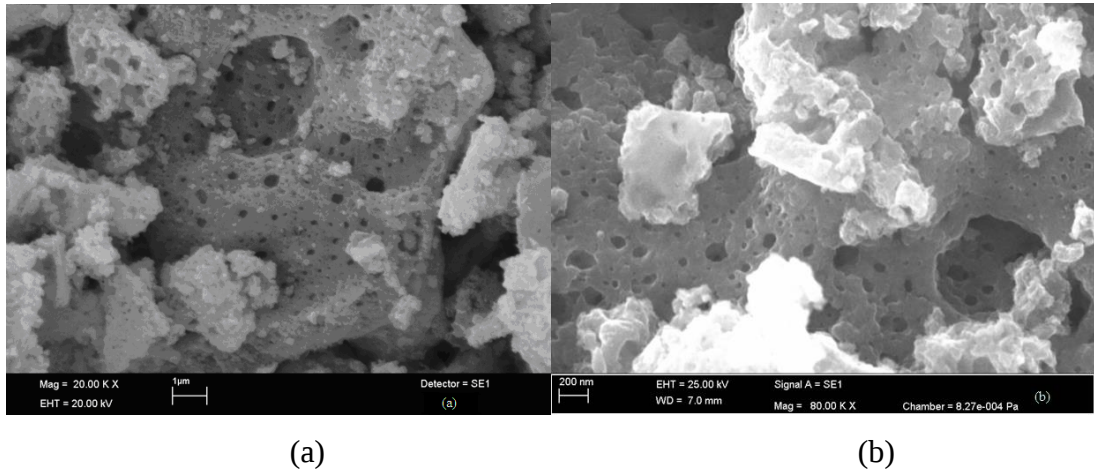
3.1.1. Nano Sünger Mn_2O_3 ' ün Karakterizasyonu

Şekil 3.1'de sentezlenen nano sünger Mn_2O_3 ün XRD deseni verilmiştir. Şekildeki kırınım pikleri Mn_2O_3 'ün saf kübik fazdaki piklerine uygundur ve JCPDS: 41-1442 standart değerleri ile uyumludur. Şekil 3.1'de safsızlık pikleri görülmemektedir. Nano kristallerin ortalama çapı (D), Debye-Scherrer formülü ile belirlenmiştir [157]; $D = 0.9\lambda/(\beta \cos \theta)$, λ , β ve θ sırası ile X-ışını dalga boyunu, pik yarı yüksekliğinin genişliğini (FWHM) ve Bragg kırınım açısını göstermektedir. XRD'den tahmini kristal boyutu 31 nm olarak bulunmuştur.



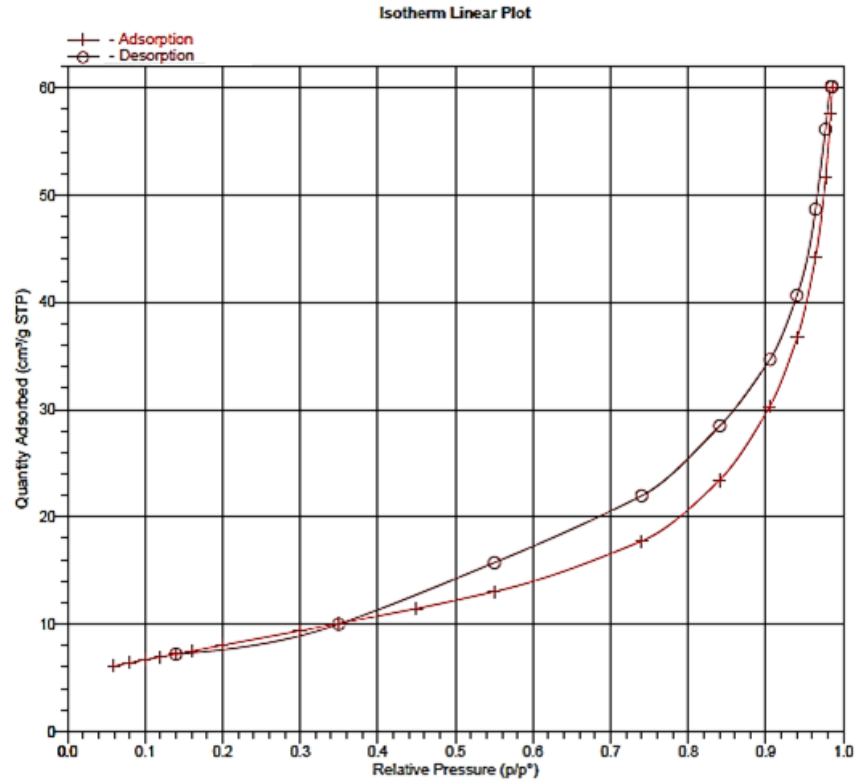
Şekil 3.1. Mn_2O_3 'ün XRD deseni

Nano sünger Mn_2O_3 'ün SEM görüntüleri Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.2'de Mn_2O_3 tozunun mezo gözenekli ve birincil taneciklerden oluşan küresel bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Tahmini tanecik çapı 50-100 nm arasındadır. Birincil parçacıkların yığılması ile ikincil parçacıklar oluşmuştur.



Şekil 3.2. Nano sünger Mn_2O_3 ün (a) düşük ve (b) yüksek büyütmeli SEM görüntüleri

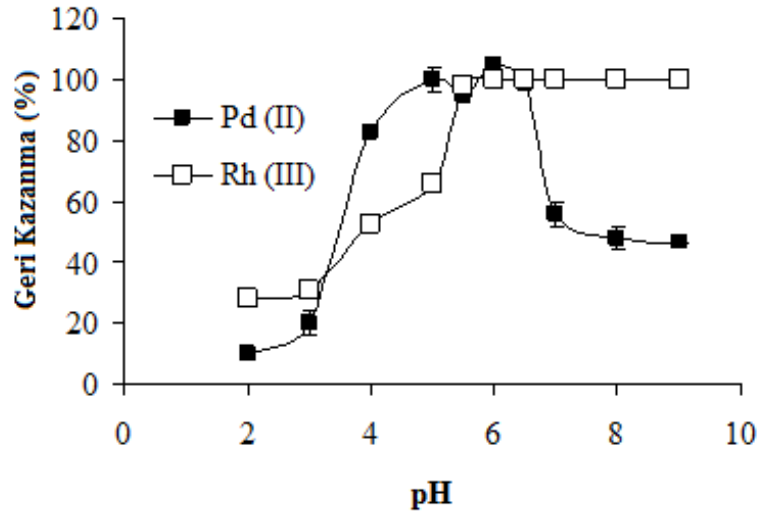
Nano sünger Mn_2O_3 maddesinin N_2 adsorpsiyon/desarpsiyon eğrisi Şekil 3.3'de görülmektedir. Şekil 3.3'deki izoterm eğrisi IUPAC tanımında yer alan 4.tip izoterm eğrisine benzemektedir. N_2 adsorpsiyon/desarpsiyon ölçümünden BET yüzey alanı $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek çapı 55,1 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.3. Mn_2O_3 'ün N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

3.1.2. pH Etkisi

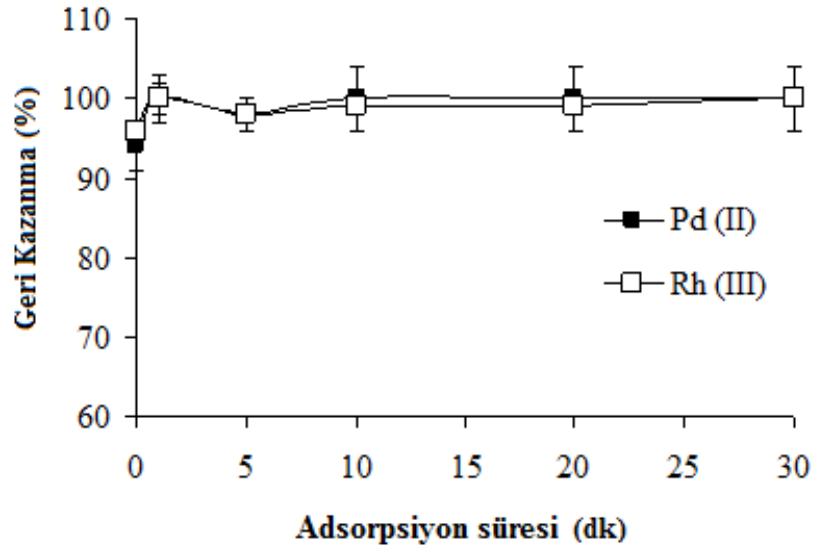
Çözeltinin pH değeri, nano sünger Mn_2O_3 yüzeyindeki aktif konumların dağılımını etkileyen temel parametrelerden biridir. Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının Mn_2O_3 üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi 8 μg Pd(II) ve 4 μg Rh(III) içeren 20 mL'lik bir model çözelti ile pH 2-9 aralığında incelendi. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi Pd(II) için geri kazanım değerleri 5-6,5 arasında, Rh(III) için 5.5-9 arasında kantitatif ($\geq 95\%$) bulunmuştur. Metal iyonlarının adsorpsiyonun düşük pH değerlerinde ($pH \leq 5.5$) düşük olması mangan atomuna bağlı oksijenlerin protonlanması sebebiyledir. $pH \geq 7$ olduğunda Pd(II) iyonlarının geri kazanım değerleri hızla düşmektedir. Çünkü yüksek pH değerlerinde $Pd(OH)_2$ çöker. Bu durum, adsorban ile etkileşecek Pd(II) iyonlarının miktarını azaltır [60]. Bu yüzden sonraki denemeler için pH 6 seçilmiştir.



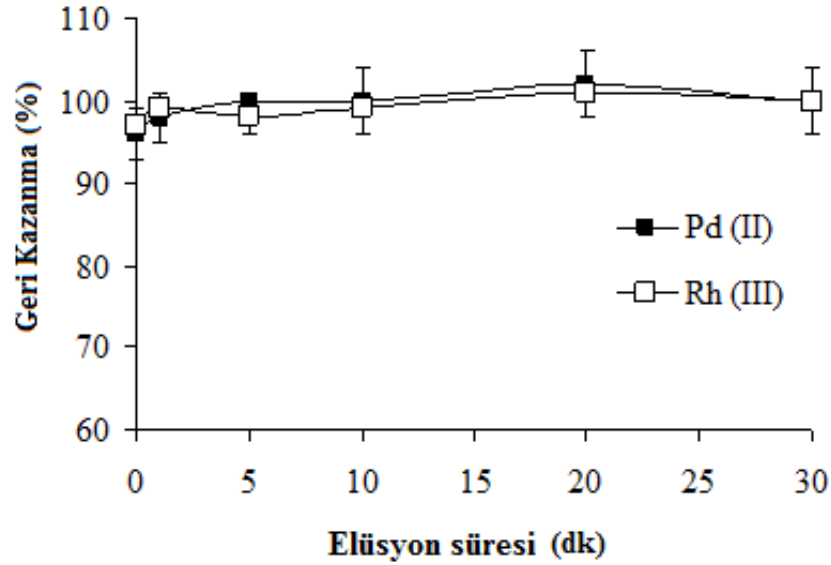
Şekil 3.4. Pd(II) ve Rh(III) geri kazanma değerine pH'ın etkisi

3.1.3. Adsorpsiyon ve Elüsyon Zamanı İçin Etkileşim Süresinin Etkisi

Nano sünger Mn_2O_3 ile Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının kantitatif adsorpsiyon ve elüsyon için dengeye ulaşma zamanı araştırılmıştır. 8 μg Pd(II) ve 4 μg Rh(III) içeren 20 mL'lik bir model çözeltinin pH'sı 6'ya ayarlandıktan sonra adsorpsiyon ve elüsyon için etkileşim zamanı 10 s, 0 (30 s), 1, 5, 10, 20 ve 30 dk arasında 200 rpm çalkalama hızında denenmiştir. Adsorpsiyon süresi için elde edilen veriler Şekil 3.5 a'da verilmiştir. Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının geri kazanma değerleri 10 s dışındaki tüm zamanlar için kantitatif olarak bulunmuştur. Dengeye ulaşmak için 30 s'lik etkileşim süresi yeterli olarak bulundu (%R=95-97). Kısa etkileşim süresi, adsorbanın yüksek yüzey reaktivitesi ile ilişkilendirilebilir. Bu yüzden adsorpsiyon ve elüsyon için etkileşim süresi 30 s olarak optimize edilmiştir (Şekil 3.5 b).



Şekil 3.5. a) Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının adsorpsiyon etkileşim zamanının etkisi



Şekil 3.5.b) Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının elüsyon etkileşim zamanının etkisi

3.1.4. Santrifüj Hızı ve Süresinin Etkisi

Santrifüj hızı ve süresi faz ayrımı ve metodun hızlılığı açısından çok önemlidir. Bu yüzden santrifüj hızı 2000-4000 rpm arasında 5 dakika çalışıldı. Faz ayrımı 2000 ve 3000 rpm de tam olmadığı için 3500 rpm santrifüj hızı olarak seçildi. Santrifüj süresi 3500 rpm de 1-5 dakika aralığında çalışıldı. Elde edilen sonuçlar 2-5 dakika aralığında kantitatifdir (%96-100). 1 dakikalık santrifüj zamanında faz ayrımı tam olarak gerçekleşmediği için, santrifüj süresi 3 dakika olarak seçilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.1 ve 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Pd(II) ve Rh(III) geri kazanımına santrifüj hızının etkisi (N=3)

Element	2000 rpm	2500 rpm	3000 rpm	3500 rpm	4000 rpm
Pd	^a	^a	96±2 ^b	96±2	96±2
Rh	^a	^a	97±1	95±1	95±0

^a : Faz ayrımı olmadı

^b : Ortalama ± SD

Tablo 3.2. Pd(II) ve Rh(III) geri kazanımına santrifüj süresinin etkisi (santrifüj hızı: 3500 rpm) (N=3)

Element	1 dk	2 dk	3 dk	4 dk	5 dk
Pd	^a	96±2	100±2	100±2	100±0
Rh	^a	96±2	97±1	98±1	100±1

^a : Faz ayrımı olmadı

^b : Ortalama ± SD

3.1.5. Elüent Türü, Cinsi ve Hacminin Etkisi

Nano sünger Mn_2O_3 üzerinde tutunan Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının elüsyonu için değişen derişimlerde (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 ve 2,5 mol L^{-1}) 2 mL HCl ve 2 mL HNO_3 kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.3’de verilmiştir. Pd(II) ve Rh(III) için geri kazanma değerleri 2 mol L^{-1} ve 2,0 mol L^{-1} HCl ve HNO_3 kullanıldığı zaman kantitatif çıkmıştır. Pd(II) ve Rh(III)’un anyonik kloro komplekslerinin oluşumundan dolayı, 2,0 mol L^{-1} HCl elüsyon çözeltisi olarak seçilmiştir. 2,0 mol L^{-1} HCl çözeltisinin hacmi, 2, 4, 6, 8 ve 10 mL için taranmıştır (Tablo 3.4). Yüksek ön-deriştirme faktörü elde etmek için, 2 mL elüent hacmi tüm denemelerde kullanıldı.

Tablo 3.3. Pd(II) ve Rh(III) geri kazanımına elüent türünün ve derişiminin etkisi (N=3)

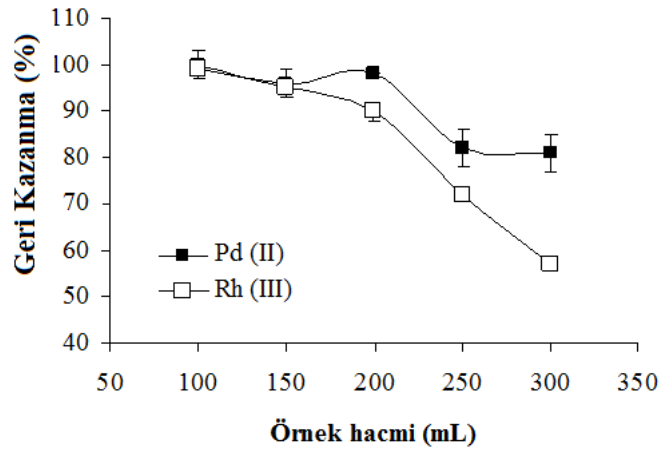
HNO_3 , mol L^{-1}	Pd(II) GK(%) $\pm$ SD	Rh(III) GK(%) $\pm$ SD	HCl, mol L^{-1}	Pd(II) GK(%) $\pm$ SD	Rh(III) GK(%) $\pm$ SD
0.5	55 $\pm$ 3	48 $\pm$ 1	0.5	77 $\pm$ 3	60 $\pm$ 0
1.0	80 $\pm$ 3	58 $\pm$ 0	1.0	75 $\pm$ 3	66 $\pm$ 1
1.5	86 $\pm$ 3	64 $\pm$ 1	1.5	94 $\pm$ 3	86 $\pm$ 1
2.0	98 $\pm$ 0	98 $\pm$ 1	2.0	96 $\pm$ 0	100 $\pm$ 2
2.5	100 $\pm$ 0	99 $\pm$ 1	2.5	98 $\pm$ 0	98 $\pm$ 1

Tablo 3.4. Pd(II) ve Rh(III) geri kazanımına 2 mol L^{-1} HCl hacminin etkisi (N=3)

Element	2 mL	4 mL	6 mL	8 mL	10 mL
Pd	97 $\pm$ 3	100 $\pm$ 4	98 $\pm$ 4	98 $\pm$ 3	100 $\pm$ 4
Rh	103 $\pm$ 2	102 $\pm$ 2	102 $\pm$ 2	100 $\pm$ 2	100 $\pm$ 0

3.1.6. Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacmi zenginleştirme faktörünün belirlenmesi için oldukça önemlidir. Bu amaçla 20, 100,150, 200, 250, ve 300 mL 8 μg Pd(II) ve 4 μg Rh(III) içeren model çözeltilerin pH’sı 6 ya ayarlandıktan sonra geliştirilen yöntem uygulandı. Elüsyon işlemi için 2 mL 2 mol L^{-1} HCl kullanıldı. Pd(II) için geri kazanma değerleri 20-200 mL arası kantitatif bulunmuştur ($\geq$ %95). Rh(III) için ise 20-200 mL arasında geri kazanma değerleri $\geq$ %90 olarak bulunmuştur. 200 mL örnek hacmi için yöntemin zenginleştirme faktörü 100 bulundu (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Pd(II) ve Rh(III) geri kazanımına örnek hacminin etkisi

3.1.7. Adsorbanın Yeniden Kullanılabilirliği

Nano sünger Mn_2O_3 'ün yeniden kullanılabilirliği geliştirilen metot kullanılarak araştırılmıştır. Bir seri adsorpsiyon/desorpsiyon denemeleri yapıldı. Adsorban 2 mL, 2 mol L^{-1} HCl ve ardından 5 mL ultra saf su ile yıkandıktan sonra tekrar kullanılmıştır. Kullanılmadığı zamanlarda ise ultra saf suda bekletilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, adsorban 120 kez geri kazanma değerlerinde bir azalma olmaksızın kullanılabilmiştir.

3.1.8. Matriks İyonlarının Etkisi

Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının nano sünger Mn_2O_3 üzerinde adsorpsiyonuna örnek ortamında bulunabilecek diğer bileşenlerin etkisi olabilir. Bu nedenle 8 μg Pd(II) ve 4 μg Rh(III) içeren 20 mL'lik bir model çözeltiye gerçek örneklerde bulunan bazı anyon ve katyonlar artan derişimlerde eklenmiştir. Sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir. Tolerans limiti, Pd(II) ve Rh(III)'un geri kazanma değerlerini $\geq 90\%$ yapan matriks iyon derişimi olarak tanımlanır. Özellikle Na(I), K(I), Ca(II) ve Mg(II) için oldukça yüksek tolerans limitleri bulunmuştur. Her iki metal iyonu için tolerans limitleri şöyledir. 75000 mg L^{-1} Na(I) ve K(I), 50000 mg L^{-1} Mg(II) ve Ca(II), 100 mg L^{-1} Al(III), 50 mg L^{-1} Cu(II), Cd(II) ve Zn(II), 25 mg L^{-1} Ni(II), Co(II), Fe(III), ve Pb(II), 10 mg L^{-1} Cr(III), 500 mg L^{-1} F^- ve SO_4^{2-} , 250 mg L^{-1} PO_4^{3-} ve 10 mg L^{-1} CO_3^{2-} dir. Sonuçlar göstermiştir ki, Mn_2O_3 adsorbanı Pd(II) ve Rh(III) iyonları için oldukça seçimlidir ve bu anlaitlerin tayini kompleks matriks ortamlarında başarılı bir şekilde yapılabilir.

Tablo 3.5. 0.4 µg mL⁻¹ Pd(II) ve 0.2 µg mL⁻¹ Rh(III) geri kazanmasına matriks iyonların etkisi

İyon	Tuzu	Derişim, µg mL ⁻¹	Pd(II) için % GK	Rh(III) için % GK
Na(I)	NaCl	25000	102±2	100±2
		50000	104±2	100±2
		75000	91±2	90±2
		100000	87±4	86±2
K(I)	KNO ₃	25000	102±0	100±2
		50000	104±0	98±2
		75000	89±2	96±2
		75000	86±0	94±0
		100000	81±2	92±2
Mg(II)	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	25000	104±0	97±2
		50000	102±2	97±0
		75000	81±2	93±0
		100000	76±2	83±2
Ca(II)	Ca(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	25000	98±2	98±0
		50000	97±0	97±0
		100000	36±0	86±2
F⁻	NaF	500	98±2	90±2
		1000	100±2	82±0
		2500	92±2	74±2
		5000	74±0	55±2
SO₄²⁻	Na ₂ SO ₄	500	90±4	93±2
		1000	88±4	98±2
		2500	72±0	83±2
PO₄³⁻	Na ₃ PO ₄	250	94±0	92±2
		500	88±2	74±2
		1000	82±4	47±3
CO₃²⁻	Na ₂ CO ₃	5	100±2	94±2
		10	99±2	90±2
		25	101±2	85±2
		50	100±2	88±0

		100	98±2	75±0
		250	96±2	75±2
		500	95±0	71±0
		1000	95±2	72±3
		2500	92±2	58±0
		5000	81±0	69±2
Cu(II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25	99±3	102±0
		50	95±3	96±0
		75	82±0	102±2
		100	80±0	98±2
		250	43±2	66±2
Al(III)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	25	94±3	101±2
		50	95±0	95±2
		100	90±2	100±0
		250	38±2	52±2
Ni(II)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25	97±3	101±0
		50	87±2	93±0
		100	61±0	76±2
Cd(II)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50	94±0	93±0
		75	65±0	103±0
		100	56±2	100±2
		250	29±3	80±2
Co(II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25	97±3	100±0
		50	86±0	92±3
		75	76±3	82±2
Fe(III)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	25	97±3	100±2
		50	86±0	92±3
		75	76±3	76±2
Pb(II)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	25	97±3	102±0
		50	78±3	96±0
		100	80±4	98±2
		250	29±3	62±2
Cr(III)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10	95±3	100±2

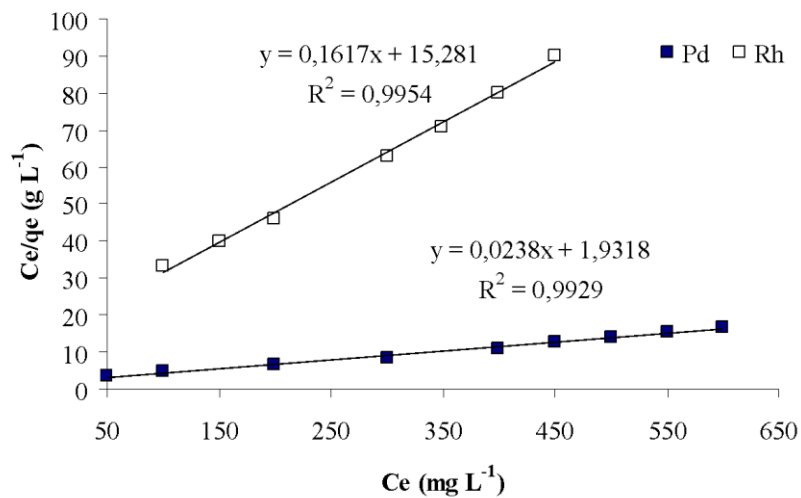
		25	97±3	81±0
		50	80±3	43±2
Zn(II)	Zn(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	50	92±3	91±2
		75	68±2	90±0

3.1.9. Adsorpsiyon Kapasitesi

Nano sünger Mn₂O₃'ün Pd(II) ve Rh(III) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi çalışıldı. Bu amaçla 100 mg adsorban, 50-600 mg L⁻¹ Pd(II) ve 100-450 mg L⁻¹ Rh(III) içeren 20 mL model çözeltilerin pH sı 6'ya ayarlandı. Elüent çözeltileri 50-250 kat seyreltildi. Deneysel veriler adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için Langmuir eşitliğine uygulandı (Şekil 3.7)

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right)$$

q_e ve C_e sırasıyla Pd(II) ve Rh(III)'un adsorplanan (mg g⁻¹) ve denge anındaki çözeltideki derişimlerini (mg L⁻¹) göstermektedir. K_L , Langmuir sabiti (L mg⁻¹) ve q_m adsorbanın maximum adsorpsiyon kapasitesini (mg g⁻¹) göstermektedir. Langmuir izotermi C_e/q_e nin C_e 'nin fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesi ile elde edilen lineer katsayılarından q_m ve K_L değerlerinin bulunmasında kullanılır. Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri sırayla 42 ve 6.2 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Langmuir sabiti Pd(II) için 0,0123 L mg⁻¹ ve Rh(III) için 0,0106 L mg⁻¹ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.7. Pd(II) ve Rh(III) için Mn₂O₃'ün Langmuir adsorpsiyonu

3.1.10. Analitiksel Parametreler

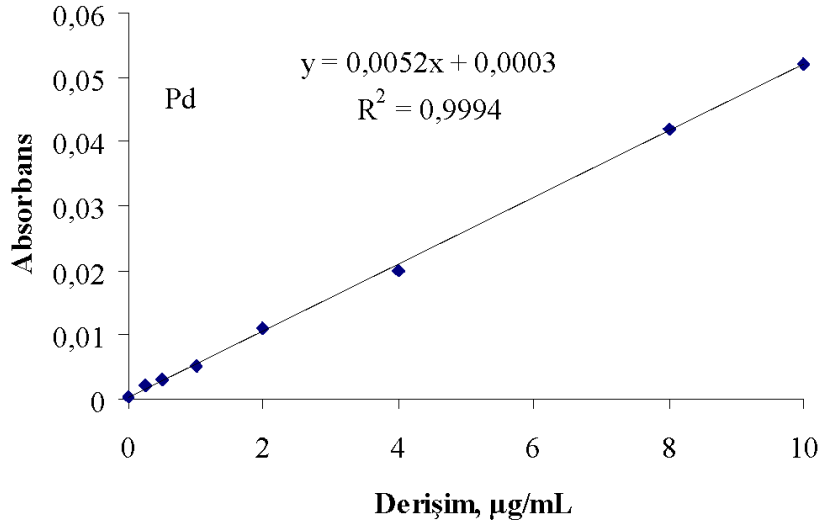
Pd(II) ve Rh(III) için lineer derişim aralığı yöntem uygulanmaksızın FAAS ile 1-10 mg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Pd(II) ve Rh(III) için tayin katsayısı sırası(r²) ile 0,9997 ve 0,9998'dir. Geliştirilen yöntem uygulanmaksızın GFAAS ile Pd(II) için lineer aralık 1-10 µg L⁻¹ (r² = 0,9991) ve Rh(III) için 2,5-20 µg L⁻¹ (r²=0,9987) bulunmuştur. Önzenginleştirme yöntemi olmaksızın 2 mol L⁻¹ HCl ile Pd(II) ve Rh(III) için gözlenebilme sınırı FAAS için 0,25 mg L⁻¹ ve 0,12 mg L⁻¹ olarak ve GFAAS için 0,34 ve 0,19 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu değerler 3s/b eşitliğine göre elde edildi. s, kör sinyallerinin (N=8) standart sapması ve b, lineer kalibrasyon grafiğinin eğimidir.

Pd(II) ve Rh(III) için başlangıç derişimleri 12,5-500 µg/L olan standart çözeltilere geliştirilen katı faz ekstraksiyonu metodu uygulandıktan sonra FAAS ile elde edilen kalibrasyon doğruları, Pd(II) için A=0,0052[Pd]+0,0003 (r²=0,9994) ve Rh(III) için A=0,008[Rh]-0,0004 (r²=0,9996) olarak bulunmuştur, Verilen kalibrasyon eşitlikleri zenginleştirme sonrası son hacimdeki Pd(II) ve Rh(III) derişimleri içindir. Zenginleştirme sonrası GFAAS ile elde edilen kalibrasyon verileri Pd(II) için başlangıç derişimi 0,05-0,5 µg L⁻¹ aralığında lineer iken, Rh(III) için ise başlangıç derişimi 0,025-0,75 µg L⁻¹ aralığında lineerdir. Son çözelti hacmindeki derişimler dikkate alınarak Pd(II) için kalibrasyon eşitliği A=0,0083[Pd]+0,0022 (r²=0,9973), ve Rh(III) için A=0,0049[Rh]+0,0011 (r²=0,9992)' dir.

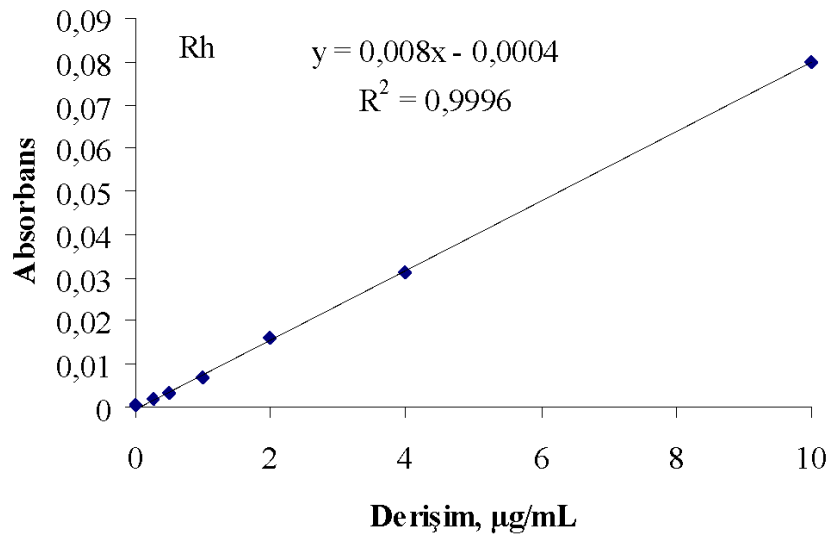
Metodun gözlenebilme sınırı hesaplamaları için, optimum deneysel şartlarda 10 adet kör numunesine, geliştirilen yöntem uygulanarak FAAS ve GFAAS ile Pd ve Rh tayin edilmiştir. FAAS ile ölçülen Pd ve Rh için gözlenebilme sınırı (3s/b) 1,0 µg L⁻¹ ve 0,37 µg L⁻¹ olarak bulunurken, GFAAS ile ölçülen Pd ve Rh için gözlenebilme sınırları 0,011 µg L⁻¹ ve 0,013 µg L⁻¹ dir.

Optimum koşullarda geliştirilen metodun kesinliği, 0.4 mg L⁻¹ ve 0.05 mg L⁻¹ Pd(II) içeren ve 0.2 mg L⁻¹ ve 0.05 mg L⁻¹ Rh(III) içeren model çözeltiler ile dokuz tekrar olarak yapıldı. Kesinlik % BSS olarak hesaplandı. Pd(II) için %2.5 ve %5.8 olarak bulunurken, Rh(III) için %1.0 ile %4.8 olarak bulunmuştur. Geliştirilen metodun kesinlik deneyi GFAAS için de uygulanmıştır. Denemeler 0.05 µg L⁻¹ Pd(II) ve 0.05 µg L⁻¹ Rh(III) içeren (n=9) model çözeltiler ile yapılmıştır. % BSS değerleri, Pd(II) için

%5.6 iken Rh(III) için %5,1'dir. Alevli AAS ile Pd ve Rh için zenginleştirme sonrası elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

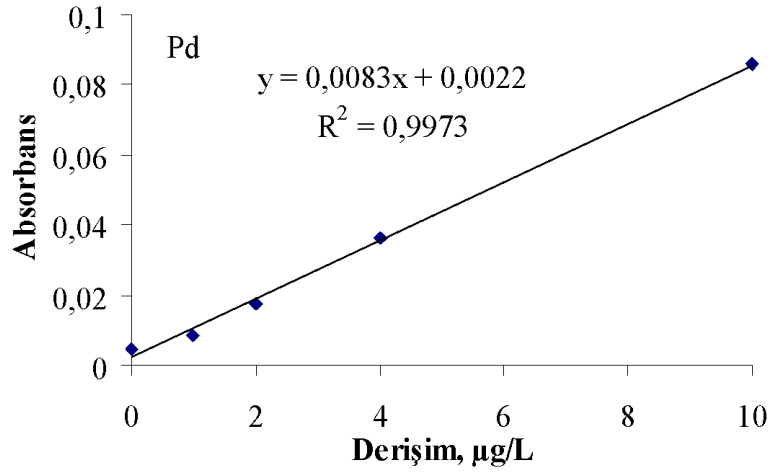


Şekil 3.8. Alevli AAS için Pd kalibrasyon doğrusu

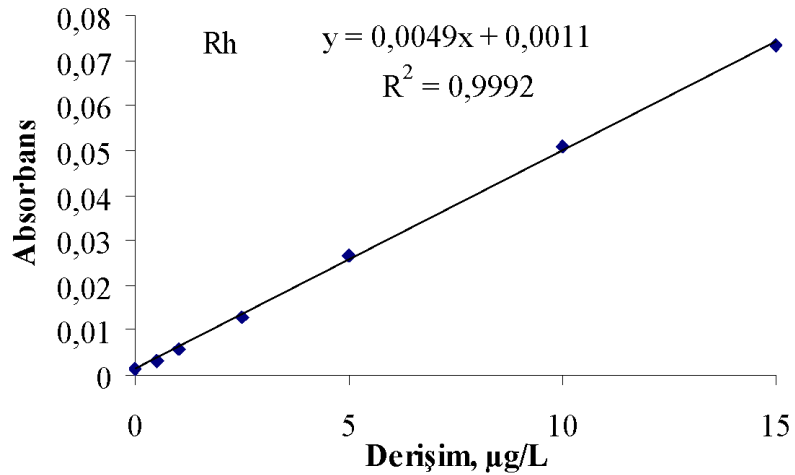


Şekil 3.9. Alevli AAS için Rh kalibrasyon doğrusu

Zenginleştirme işlemi sonrası GFAAS kullanılarak Pd ve Rh için kalibrasyon doğruları Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.10. GFAAS kullanılarak Pd kalibrasyon doğrusu



Şekil 3.11. GFAAS kullanılarak Rh kalibrasyon doğrusu

3.1.11. Yöntemin Doğruluğu

Geliştirilen metodun doğruluğu, gerçek örneklerde geri kazanma çalışmaları ile ve standart referans madde, SRM 2556 (Used autocatalyst pellets) analizi ile onaylandı. SRM 2556 analizi ile elde edilen sonuçlar sertifikalı değerleri ile uyumludur (Tablo 3.6). İlaveten, deniz suyu, atık su, kayaç, cadde tozu ve katalitik konvertör örneklerine bilinen miktarlarda Pd(II) ve Rh(III) eklenerek geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. 150 mL'lik deniz suyu ve atık su örneklerine, 0,10 g cadde tozu, 0,10 g kayaç ve 0,01 g katalitik konvertör örneklerine bilinen miktarlarda Pd(II) ve Rh(III) eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.7 ve Tablo 3.8'de gösterilmiştir. Pd(II) ve Rh(III) için geri

kazanma değerleri %93-109 arasındadır. Bu da geliştirilen metodun kompleks matriksli çeşitli örneklerle başarıyla uygulanabileceğini göstermiştir.

Tablo 3.6. Standart referans madde analizi

Element	SRM 2556 (used auto catalyst pellets) ^a		
	Sertifikalı ^b ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ^c ($\mu\text{g g}^{-1}$)	GK(%)
Pd	326,0 $\pm$ 1,6	335 $\pm$ 9	103
Rh	51,2 $\pm$ 3,8	53,5 $\pm$ 3,9	104

^aMatriksin ana bileşenleri, Al (40%), Ca (0,1%), Ce (1%), Fe (0,8%), La (0,7%) ve Si (0,2%) olmak üzere oldukça yüksek derişimlerdeir. Ba (100 mg kg⁻¹), Zn (600 mg kg⁻¹), Zr (300 mg kg⁻¹), Pb (6228 mg kg⁻¹), Pt (697,4 mg kg⁻¹).

^b 99 % güven düzeyinde.

^c $\bar{x} \pm SD$, N=3.

Tablo 3.7. Deniz suyu ve atık su örneklerinde Pd ve Rh' un tayini (Örnek hacmi 150 mL, son hacim: 2mL)

Element	Deniz suyu			Atık su		
	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	GK(%)	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	GK(%)
Pd	-	nd ^b		-	nd	
	6,7	6,8 $\pm$ 0	102	6,7	6,2 $\pm$ 0	93
	13,3	13,8 $\pm$ 0,2	104	13,3	13,4 $\pm$ 1,2	101
Rh	-	nd		-	nd	
	6,7	6,6 $\pm$ 0,9	98	6,7	6,5 $\pm$ 0,9	98
	13,3	13,6 $\pm$ 0,9	102	13,3	14,5 $\pm$ 0,9	109

^a $\bar{x} \pm SD$, N=3.

^bnd: Tayin edilemedi

Tablo 3.8. Kayaç, konvertör ve cadde tozu örneklerinde Pd ve Rh'un tayini

Element	Kayaç			Katalitik konvertör			Cadde tozu ^a		
	Eklenen ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ^b ($\mu\text{g g}^{-1}$)	GK (%)	Eklenen ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ^b ($\mu\text{g g}^{-1}$)	GK (%)	Eklenen (ng g^{-1})	Bulunan ^b (ng g^{-1})	GK (%)
Pd	-	$37,4 \pm 2,3$		-	671 ± 12		-	$46,7 \pm 1,9$	-
	20	$56,3 \pm 2,3$	95	300	969 ± 0	99	20	$66,3 \pm 1,7$	95
	40	$76,0 \pm 2,3$	97	600	1245 ± 12	96	40	$84,9 \pm 1,6$	95
Rh	-	$21,6 \pm 1,5$		-	$48,3 \pm 0$		-	$50,3 \pm 0,9$	
	20	$41,4 \pm 2,0$	99	50	$95,7 \pm 8,2$	95	50	$98,4 \pm 4,1$	96
	40	$59,4 \pm 0,8$	95	100	143 ± 8	95	100	147 ± 1	97

^aÖlçümler geliştirilen metot uygulandıktan sonra GFAAS ile gerçekleştirilmiştir.

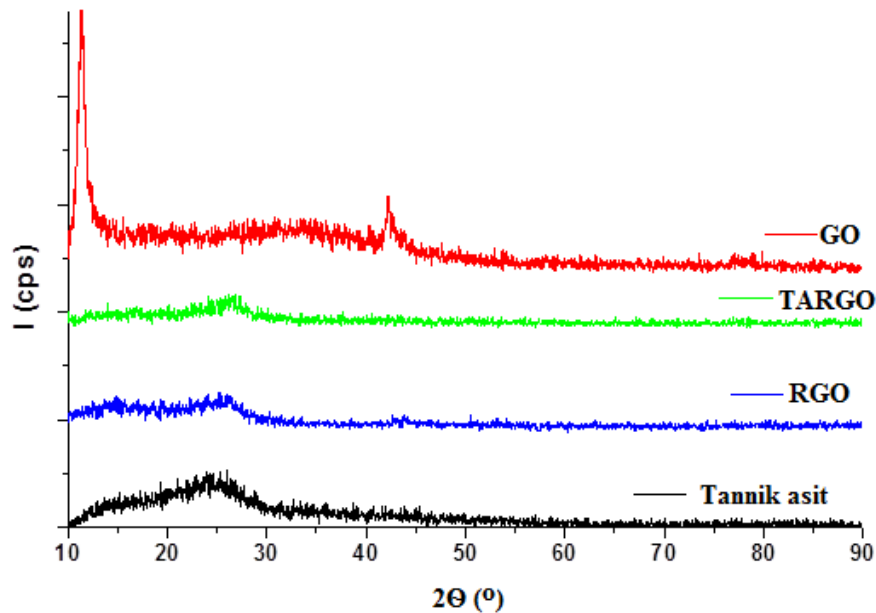
^b $\bar{x} \pm SD$, n=3.

3.2. Tannik Asit Fonksiyonalize Edilmiş İndirgenmiş Grafen oksit (TARGO)' in Be(II)'un Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması

Tannik asit yapısındaki fazlaca bulunan hidroksil grupları sayesinde Be(II) iyonları ile kolaylıkla etkileşip yapıya bağlanabilir. Bu sebeple Be(II) iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesinde TARGO kompoziti adsorban olarak kullanılmıştır. TARGO kompozitinin karakterizasyon işlemleri, SEM, XRD ve zeta potansiyel ölçümü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TARGO kompozitinin Be(II) iyonları için katı faz ekstraksiyonuna etki eden parametrelerden örnek pH'sı, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresinin etkisi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi, elüent türü, cinsi ve hacminin etkisi, örnek hacminin etkisi, adsorbanın yeniden kullanılabilirliği, matriks iyonlarının etkisi ve adsorpsiyon kapasitesi gibi parametreler incelenmiştir. Geliştirilen yöntem farklı matriks bileşenlerine sahip çeşitli örneklerdeki Be(II) tayini için kullanılmıştır. Ayrıca mevcut yöntemin doğruluğu için TMDA 70 göl suyu standart referans maddesi analiz edilmiştir. Ayrıca cadde tozu, atık su, kuyu suyu ve içme suyu örneklerine bilinen miktarlarda Be(II) eklenerek geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

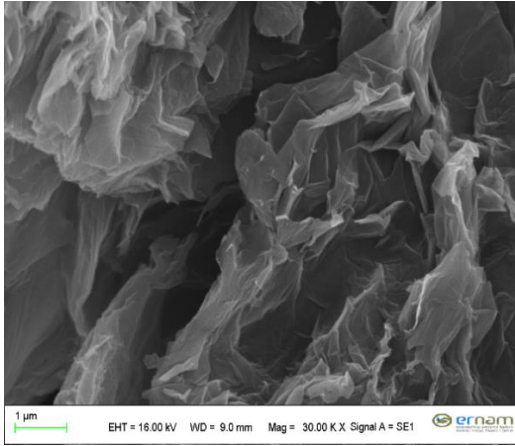
3.2.1. TARGO'nun Karakterizasyonu

TARGO'nun XRD toz deseni şekil 3.12'de verilmiştir. Şekil 3.12'de görüldüğü gibi TARGO'nun XRD toz deseninde 10,9°'deki karakteristik grafen oksit piki kaybolmuştur. TARGO'nun XRD toz deseninde 26,0°'de ortaya çıkan yeni geniş pik grafen oksidin tannik asit ile indirgenmesi ile oluşan indirgenmiş grafen oksit pikidir.

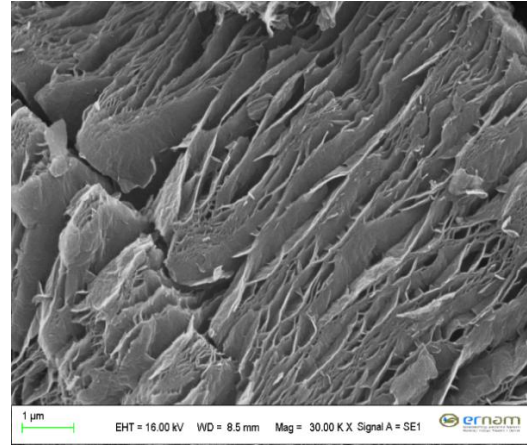


Şekil 3.12. Tannik asit, RGO, TARGO ve GO'nun XRD desenleri

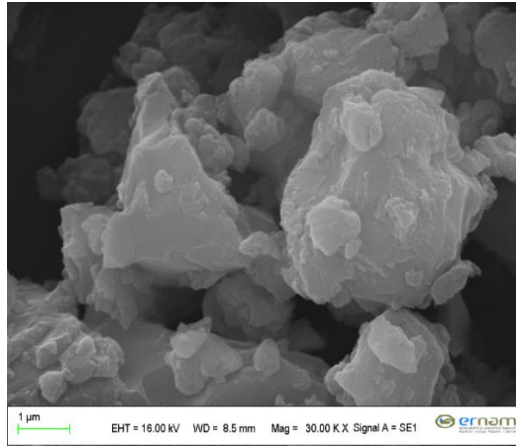
Şekil 3.13’de RGO, TARGO ve Tannik asidin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri karşılaştırıldığında TARGO’nun RGO ve tannik asitten oluşan bir kompozit olduğu ve RGO’dan daha gözenekli yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.



a) TARGO



b) RGO

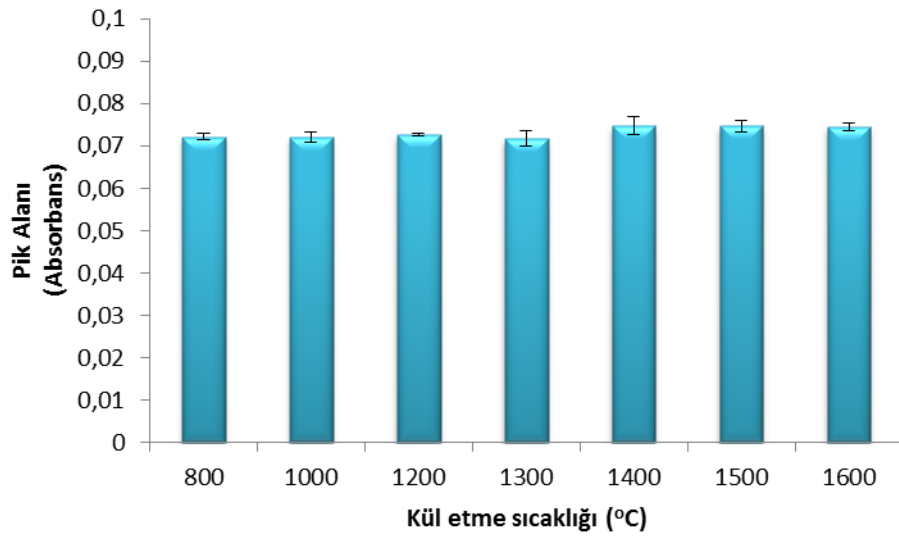


c) Tannik Asit

Şekil 3.13. a) TARGO b) RGO c) Tannik asidin SEM görüntüleri

3.2.2. GFAAS ile Be Tayini İçin Kül Etme Sıcaklığı Taraması

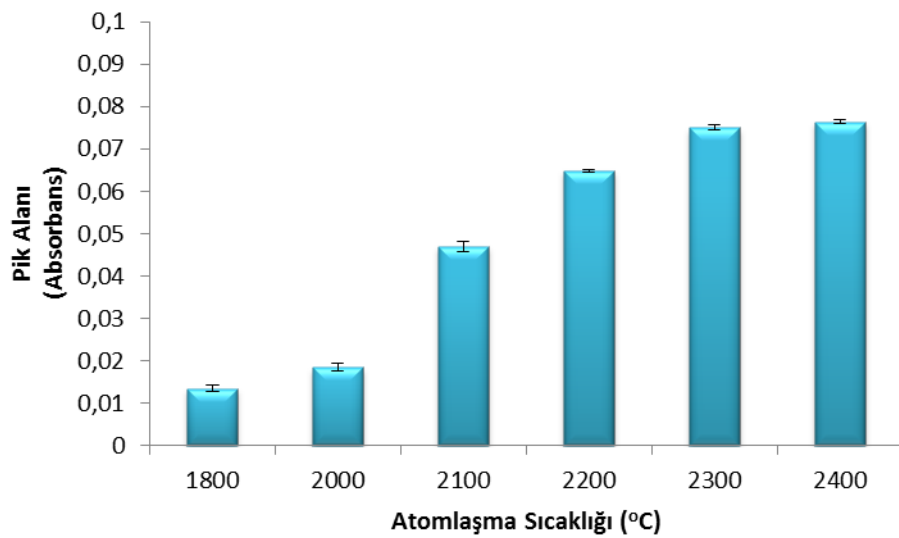
Berilyumun GFAAS ile tayini için önce $3000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mg(NO}_3)_2$ matriks modifier’den 5 µL ve $2 \text{ µg L}^{-1} \text{ Be(II)}$ içeren model çözeltilerden 20 µL çekilip grafit fırına enjekte edilmiştir. Kül etme sıcaklığı $800\text{-}1600^\circ\text{C}$ arasında değiştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 3.14’de verilmiştir. Ölçümler pik alanı olarak verilmiştir. $1400\text{-}1600^\circ\text{C}$ arasında absorbans değerleri biraz daha yüksektir. Bu nedenle 1500°C kül etme sıcaklığı ile çalışılmıştır.



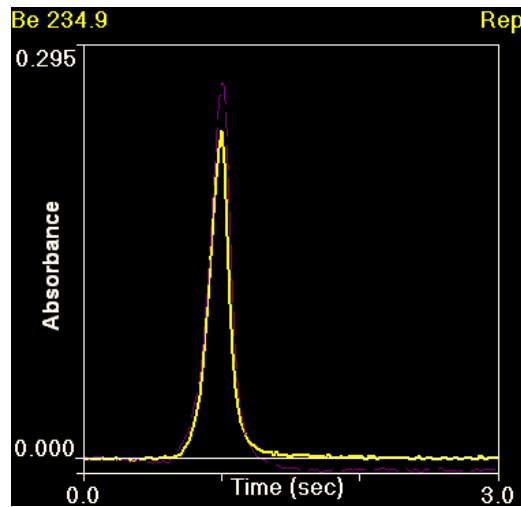
Şekil 3.14. Kül etme sıcaklığının Be sinyaline etkisi

3.2.3. GFAAS ile Be Tayini İçin Atomlaşma Sıcaklığı Taraması

Atomlaşma sıcaklığı 1800-2400°C arasında değiştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 3.15'te verilmiştir. Atomlaşma sıcaklığı arttıkça Be sinyali de artmıştır. 2300 ve 2400°C atomlaşma sıcaklıklarında yaklaşık aynı pik alanı değerleri elde edilmiştir. Bu sebeple atomlaşma sıcaklığı olarak 2300 °C ile çalışılmıştır. Şekil 3.16'da $2 \mu\text{g L}^{-1}$ Be(II)'ye ait elde edilen sinyal gösterilmiştir.



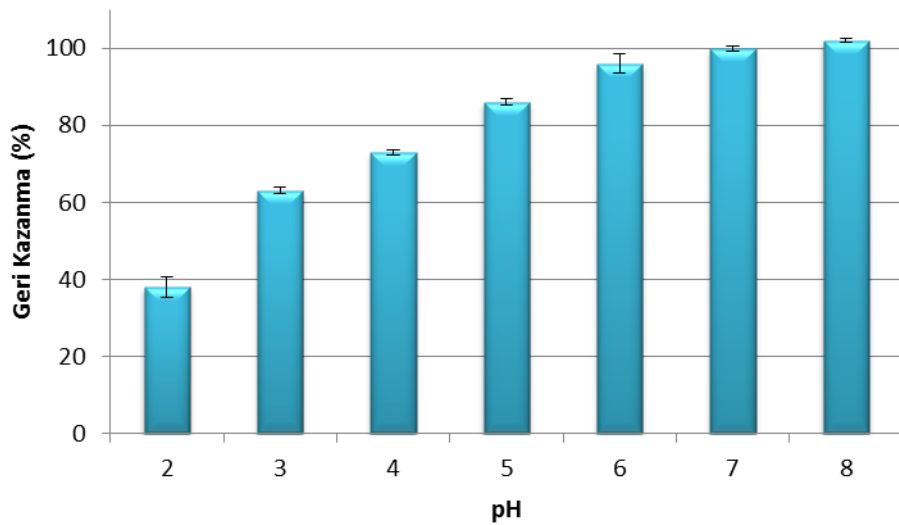
Şekil 3.15. Atomlaşma sıcaklığının Be sinyaline etkisi



Şekil 3.16. $2 \mu\text{g L}^{-1}$ Berilyumun GFAAS ile elde edilen sinyali

3.2.4. pH Etkisi

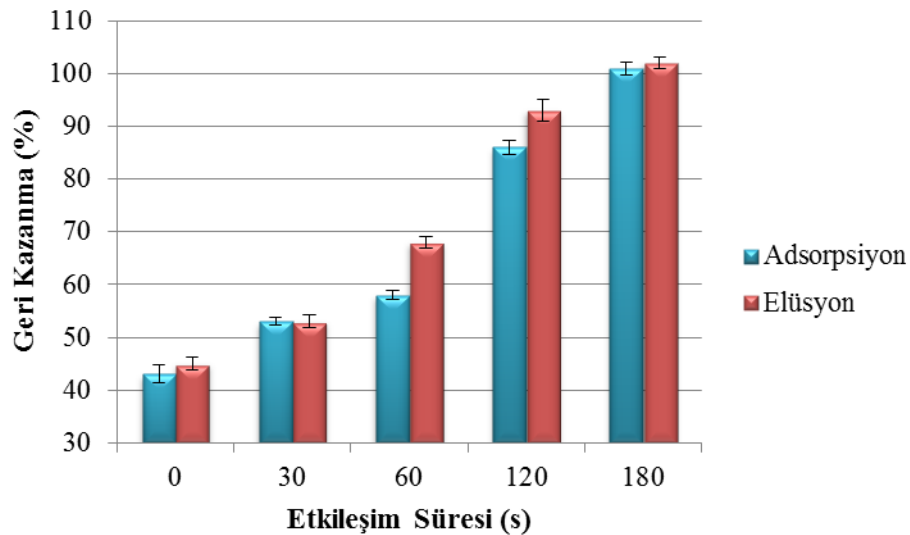
Be(II)'nin TARGO üzerindeki adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerden biri örnek pH'sıdır. Bu amaçla 100 mg adsorban ve 2 ng Be(II) içeren 20 mL'lik model çözeltinin pH'sı 2-8 aralığında değiştirildi. Şekil 3.17'de görüldüğü gibi Be(II) için geri kazanım değerleri pH 6-8 arasında %96-102 arasında bulunmuştur. pH düştükçe Be(II)'un adsorpsiyonu da düşmektedir. Bu durum tannik asidin oksijenlerin asidik ortamda protonlanması nedeniyle olabilir. Bu yüzden sonraki denemeler için optimum pH 6 seçilmiştir. Tannik asit olmaksızın, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit adsorbanı ile pH 6'da Be(II) için geri kazanıma çalışması yapılmıştır. Grafen oksit için Be(II)'nin geri kazanım değeri % 79 ve grafen için geri kazanım değeri %22'dir.



Şekil 3.17. Be(II)'un geri kazanımına pH'ın etkisi

3.2.5. Adsorpsiyon ve Elüsyon Etkileşim Süresinin Etkisi

TARGO ile Be(II) iyonlarının kantitatif adsorpsiyonu ve elüsyonu için dengeye ulaşma zamanı araştırılmıştır. 2 ng Be(II) içeren 20 ml'lik bir model çözeltinin pH'sı 6 ya ayarlandıktan sonra adsorpsiyon ve elüsyon için etkileşim zamanı 30 s, 1, 2, 3 dakika için 200 rpm çalkalama hızında denenmiştir. Adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresi Şekil 3.18'de verilmiştir. 3 dakikaya kadar Be(II) için geri kazanma değerleri kantitatif değildir. 3 dakika adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresi için geri kazanma değerleri sırası ile %101 ve %102'dir. Bu nedenle hem adsorpsiyon hem de elüsyon için etkileşim süresi 3 dakika olarak belirlenmiştir. Kullanılan malzemenin kinetiğinin hızlı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.18. Be(II) için adsorpsiyon-elüsyon etkileşim süresinin etkisi

3.2.6. Santrifüj Hızı ve Süresi Etkisi

Santrifüj hızı ve süresi faz ayırımı ve metodun hızlılığı açısından çok önemlidir. Bu yüzden santrifüj hızı 2000-4000 rpm arasında 3 dakika çalışıldı. Faz ayırımı 2000-3500 rpm de tam olmadığı için 4000 rpm santrifüj hızı olarak seçildi (Tablo 3.9). Santrifüj süresi 4000 rpm de 1-5 dakika aralığında çalışıldı. Sonuçlar Tablo 3.10'da verilmiştir. 5 dakika santrifüj süresi olarak seçilmiştir.

Tablo 3.9. Be(II) geri kazanma değerine santrifüj hızının etkisi (N=3)

Element	2000 rpm	2500 rpm	3000 rpm	3500 rpm	4000 rpm
Be	a	a	a	a	95±1

a : faz ayrımı olmadı

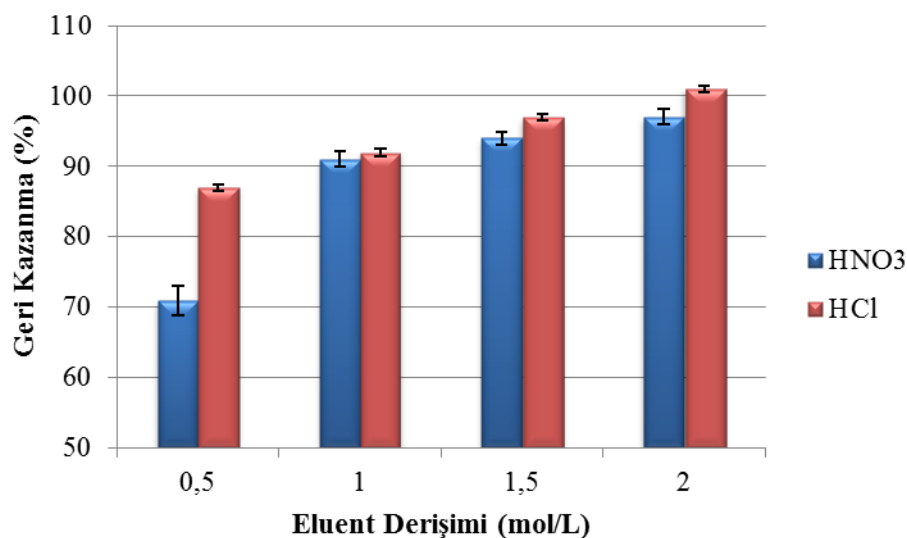
Tablo 3.10. Be(II) geri kazanma değerine santrifüj süresinin etkisi (N=3)

Element	1 dk	2 dk	3 dk	4 dk	5 dk
Be	a	a	a	a	97±1

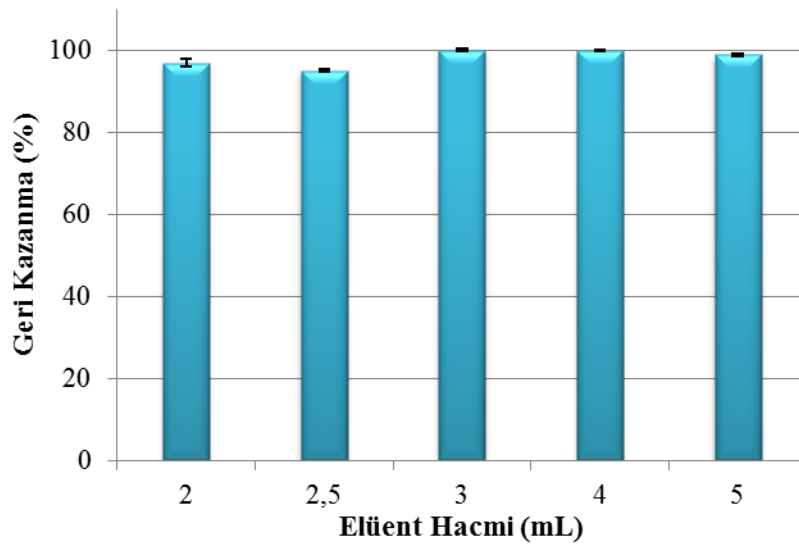
a : faz ayrımı olmadı

3.2.7. Elüent Türü, Cinsi ve Hacminin Etkisi

Tutunan Be(II) iyonlarının kantitatif elüsyonu için 0,5, 1,0, 1,5 ve 2,0 mol L⁻¹ 5 mL HCl ve 5 mL HNO₃ kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.19’da verilmiştir. 1,5 mol L⁻¹ HCl ve 2 mol L⁻¹ HCl ve 2 mol L⁻¹ HNO₃ kullanıldığı zaman geri kazanım değerleri kantitatif çıkmıştır. 1,5 mol L⁻¹ HCl ve 2 mol L⁻¹ HCl için geri kazanım değerleri sırasıyla %97 ve %101 iken, 2,0 mol L⁻¹ HNO₃ için ise %97 çıkmıştır. 1,5 mol L⁻¹ HCl elüsyon çözeltisi olarak seçilmiştir. Elüsyon çözeltisinin (1,5 mol L⁻¹ HCl) hacmi ise 2, 2,5, 3, 4 ve 5 mL için araştırılmıştır (Şekil 3.20). 1,0 mL elüsyon hacmi kullanıldığında ayırım iyi gerçekleşmedi. Tüm elüsyon hacimleri için geri kazanma değerleri kantitatifdir. 2 mL 1,5 mol L⁻¹ HCl çözeltisi elüsyon için seçilmiştir.



Şekil 3.19. Be(II) geri kazanma değerine elüent türü ve derişiminin etkisi



Şekil 3.20. Be(II) geri kazanma değerine 1,5 mol L⁻¹ HCl hacminin etkisi

3.2.8. Matriks İyonlarının Etkisi

Matriks iyonlarının Be(II)'nin geri kazanma değerine etkisi araştırıldı. 2 ng Be(II) içeren 20 mL'lik bir model çözeltiye farklı derişimlerde matriks iyonları eklenip zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.11'de verilmiştir. Tolerans limiti, Be(II)'nin geri kazanma değerini $\geq 90\%$ yapan matriks iyon derişimi olarak tanımlanır. Be(II) için bulunan tolerans limitleri, 5000 mg L⁻¹ Na(I), K(I), Mg(II) ve Ca(II), 25 mg L⁻¹ Al(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Fe(III), Pb(II), ve Cr(III), 250 mg L⁻¹ SO₄²⁻ ve 100 mg L⁻¹ PO₄³⁻ ve CO₃²⁻ dir.

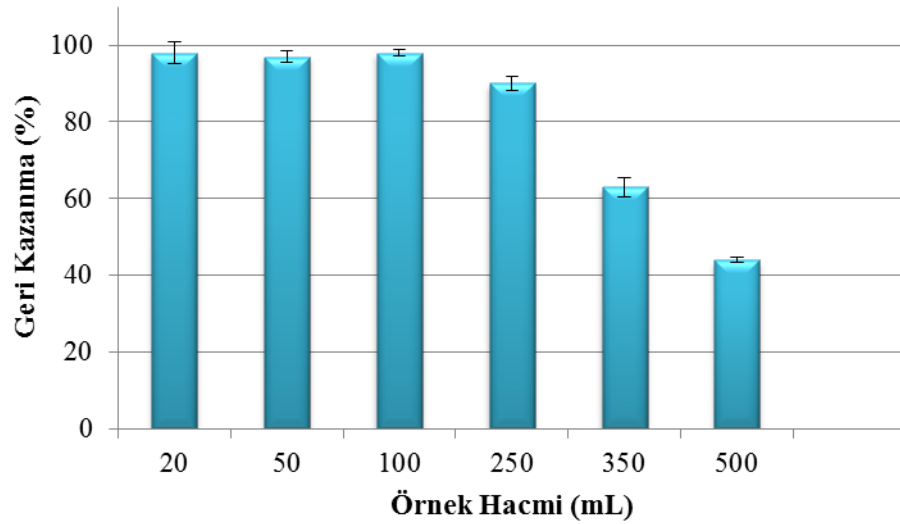
Tablo 3.11. Be(II)'nin geri kazanma değerlerine matriks iyonların etkisi

İyon	Tuzu	Derişim, $\mu\text{g mL}^{-1}$	% Geri Kazanma
Na(I)	NaCl	5000	98 $\pm$ 3
		10000	78 $\pm$ 3
K(I)	KNO ₃	5000	98 $\pm$ 4
		10000	72 $\pm$ 3
Mg(II)	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	5000	95 $\pm$ 0
		10000	82 $\pm$ 2
Ca(II)	Ca(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	5000	105 $\pm$ 2
		10000	73 $\pm$ 0
SO₄²⁻	Na ₂ SO ₄	100	100 $\pm$ 4
		250	89 $\pm$ 4
PO₄³⁻	Na ₃ PO ₄	100	95 $\pm$ 0
		250	39 $\pm$ 2
CO₃²⁻	Na ₂ CO ₃	100	94 $\pm$ 2
		250	76 $\pm$ 0
Cu(II)	Cu(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	25	92 $\pm$ 3
Al(III)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	25	90 $\pm$ 3
Ni(II)	NiCl ₂ .6H ₂ O	25	98 $\pm$ 3
Co(II)	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	25	100 $\pm$ 3
Fe(III)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	25	91 $\pm$ 3
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	25	95 $\pm$ 3
Cr(III)	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	25	95 $\pm$ 3
Zn(II)	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	25	89 $\pm$ 3
Mn(II)	MnCl ₂ .4H ₂ O	25	99 $\pm$ 3
Ag(I)	AgNO ₃	25	72 $\pm$ 3

3.2.9. Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacmi zenginleştirme faktörünün belirlenmesi için oldukça önemlidir. Bu amaçla 2 ng Be(II) ve 100 mg adsorban içeren 20, 50, 100, 250, 350 ve 500 mL'lik model çözeltilerin pH'sı 6 ya ayarlandıktan sonra geliştirilen yöntem uygulandı. Elüsyon

işlemi için 2 mL 1.5 mol L⁻¹ HCl kullanıldı. Be(II) için geri kazanma değerleri 20-250 mL için ≥% 91 bulunmuştur. Sonuçlar Şekil 3.21’de verilmiştir. 250 mL maksimum örnek hacmi olarak belirlendi ve zenginleştirme faktörü 125 bulunmuştur.



Şekil 3.21. Be(II) geri kazanma değerine örnek hacminin etkisi

3.1.10. Adsorbanın Yeniden Kullanılabilirliği

Sentezlenen TARGO kompozitinin yeniden kullanılabilirliği geliştirilen metot kullanılarak adsorpsiyon/desorpsiyon denemeleri ile araştırıldı. Adsorban 80 kez geri kazanma değerinde bir azalma olmaksızın kullanılabilmiştir.

3.2.11. Adsorpsiyon Kapasitesi

Adsorpsiyon kapasitesi deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 100 mg TARGO ve 250 mg L⁻¹ Be(II) içeren 20 mL’lik model çözeltiler pH 6’da 1 saat çalkalayıcıda çalkalandı. Santrifüjlendi ve süzüntü 20000 kat seyreltildi. Effluentteki analit derişimi GFAAS ile tayin edildi. Adsorbanın Be(II) için adsorpsiyon kapasitesi 3.9 mg g⁻¹ bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

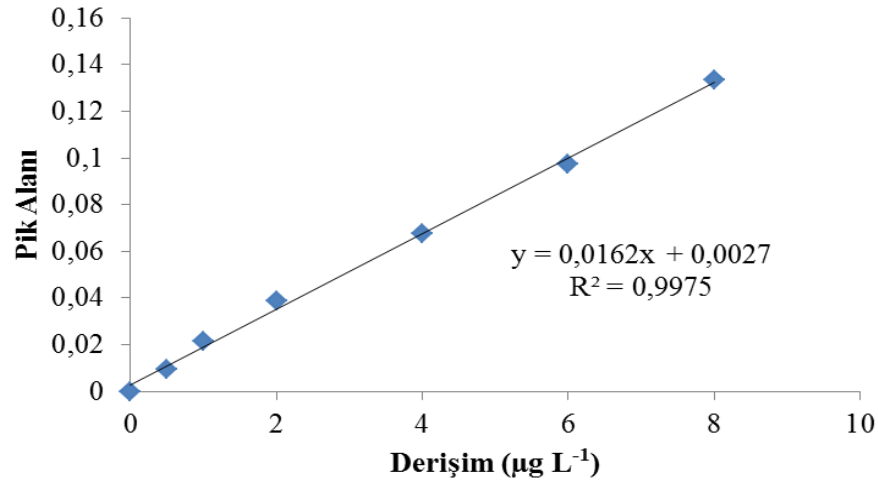
$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{w} \quad (\text{Eşitlik 6})$$

Q_e: adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹), V: süzüntü hacmi (mL), C_o: başlangıç derişimi (μg mL⁻¹), C_e: denge derişimi (μg mL⁻¹) w : adsorban miktarı (g)

3.2.12. Analitiksel Parametreler

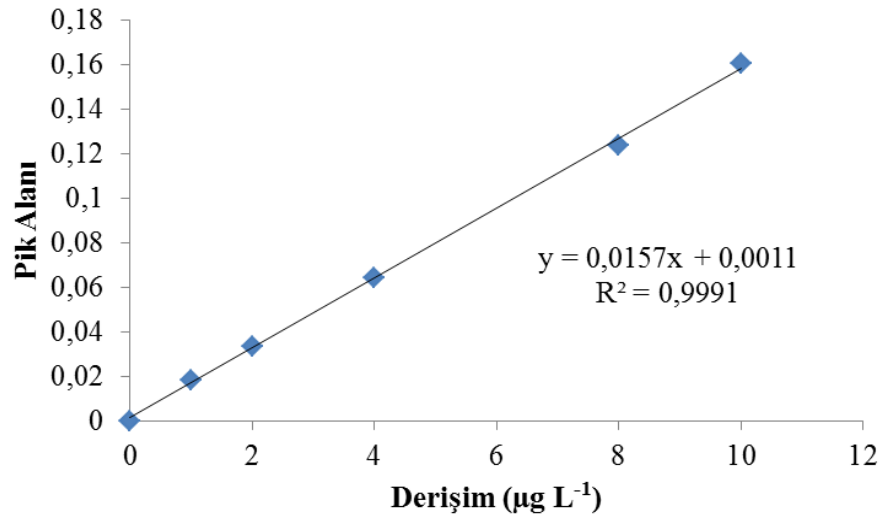
Gözlenebilme sınırı tayini için optimum koşullarda 10 paralel 250 mL kör numunesine geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Metodun gözlenebilme sınırı, $3s/b$ formülü dikkate alınarak hesaplanmıştır. 125 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alındığında, Be(II) için gözlenebilme sınırı değeri $0,84 \text{ ng L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

$0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ Be(II) içeren 10 paralel model çözeltiye optimum şartlarda zenginleştirme yöntemi uygulandıktan sonrası elde edilen geri kazanma değerleri için % BSS cinsinden kesinlik, % 2,9 olarak bulunmuştur. Günler arası kesinlik ise % 4,8 bulunmuştur. Geliştirilen yöntem uygulanmaksızın Be(II) için lineer derişim aralığı $0,5\text{-}5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Kalibrasyon doğru denklemi $0,0162[\text{Be}] + 0,0027$ dir ve tayin katsayısı (r^2) 0,9975' dir (Şekil 3.22).



Şekil 3.22. Zenginleştirme yöntemi kullanmaksızın elde edilen Be kalibrasyon doğrusu

Başlangıç derişimleri $0,1\text{-}1,0 \text{ } \mu\text{g/L}$ olan standart çözeltiler ile geliştirilen yöntem uygulandıktan sonra elde edilen kalibrasyon doğru denklemi $A=0,0157 [\text{Be}] + 0,0011$ ($r^2=0,9991$)'dir (Şekil 3.23).



Şekil 3.23. Zenginleştirme yöntemi kullanılarak elde edilen Be kalibrasyon doğrusu

3.2.13. Metodun Doğruluğu

Geliştirilen metodun doğruluğu TMDA 70 göl suyu standart referans madde analizi ve gerçek örneklerde geri kazanma çalışmaları ile kontrol edildi. TMDA 70 göl suyu standart referans maddesinden 1 mL alınıp 10 mL ye seyreltilip yöntem uygulanmıştır. Elde edilen veriler Tablo 3.12’de verilmiştir. 40 mL’lik içme suyu, atık su, kuyu suyu ve 0,10 g cadde tozu örneklerine bilinen miktarlarda (25 ng L^{-1} , 50 ng L^{-1} , 100 ng L^{-1} Be(II) eklenerek geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.13 ve Tablo 3.14’de gösterilmiştir. Be(II) için geri kazanma değerleri %94-101 arasındadır. Elde edilen sonuçlar geliştirilen metodun kompleks matriksli çeşitli örneklerle başarıyla uygulanabileceğini göstermiştir.

Tablo 3.11. TMDA 70 göl suyu standart referans madde analizi

Element	TMDA 70 göl suyu		
	Sertifikalı değer ^a (µg L ⁻¹)	Bulunan ^b (µg L ⁻¹)	GK (%)
Be	15,1 ± 1,54	16,1 ± 0,33	107

^a: % 95 güven seviyesinde

^b: $\bar{x} \pm SD$, N=3

Tablo 3.12. İçme suyu ve atık su örneklerinde Be tayini

Element	İçme suyu			Atık su		
	Eklenen (ng L ⁻¹)	Bulunan ^a (ng L ⁻¹)	GK (%)	Eklenen (ng L ⁻¹)	Bulunan ^a (ng L ⁻¹)	GK (%)
Be(II)	-	nd ^b		-	nd ^b	
	25	24,1 ± 0,3	96	50	50,2 ± 1,0	100
	50	47,1 ± 0,7	94	100	94,4 ± 1,2	94

^a $\bar{x} \pm SD$, N=3.^bnd: Tayin edilemedi

Tablo 3.13. Kuyu suyu ve cadde tozu örneklerinde Be tayini

Element	Kuyu suyu			Cadde Tozu		
	Eklenen (ng L ⁻¹)	Bulunan ^a (ng L ⁻¹)	GK (%)	Eklenen (ng g ⁻¹)	Bulunan ^a (ng g ⁻¹)	GK (%)
Be(II)	-	nd ^b		-	37,6 ± 0,3	
	25	23,4 ± 0,4	94	10	46,7 ± 0,6	91
	50	47,3 ± 0,6	95	20	56,6 ± 0,5	95

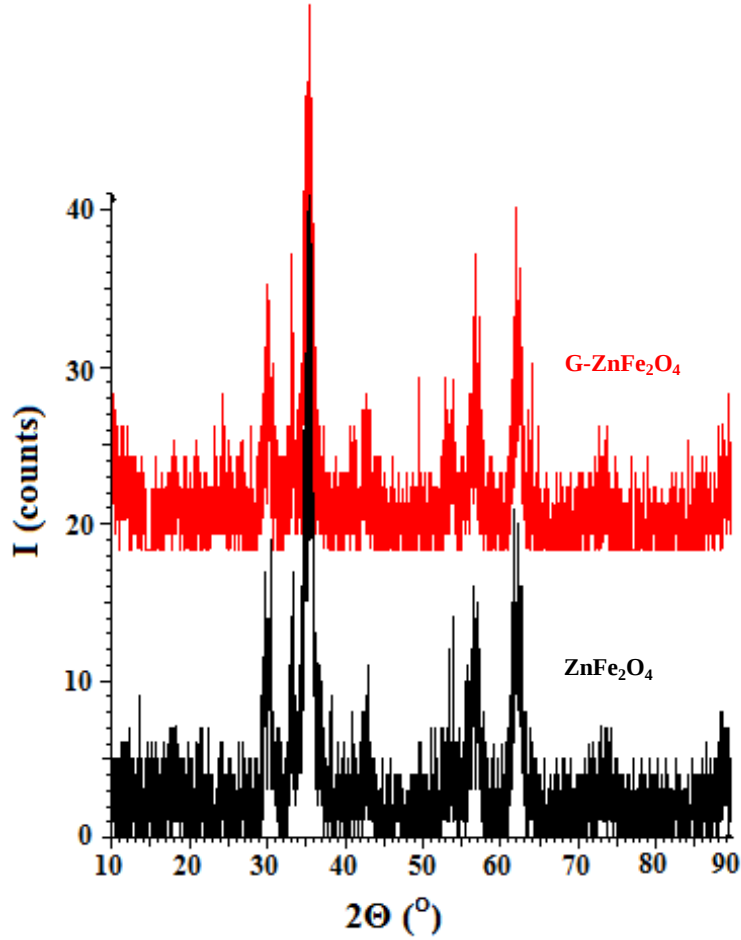
^a $\bar{x} \pm SD$, N=3.^bnd: Tayin edilemedi

3.3. Manyetik G-ZnFe₂O₄ Kompozitinin Hg(II)'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması

Sentezlenen kompozitin karakterizasyonu SEM, EDX, XRD, BET ve Zeta potansiyeli ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Hg(II) iyonlarının manyetik G-ZnFe₂O₄ kompoziti üzerinde ayrılması ve zenginleştirilmesine etki eden parametrelerden örnek pH'sı, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresi, elüent türü, cinsi ve hacmi, örnek hacmi, matriks iyonlarının etkisi ve adsorpsiyon kapasitesi gibi parametreler incelenmiştir. Yöntem optimizasyonu gerçekleştirildikten sonra çeşitli su örneklerinde bulunan Hg(II) iyonlarının tayini için kullanılmıştır. Mevcut yöntemin doğruluğu için DOLT-4 Dogfish liver ve NCS ZC 81002b Human Hair ve SPS-WW1 atık su (batch no:114) sertifikalı referans maddeler analiz edilmiştir. Ayrıca atık su, kuyu suyu ve içme suyu örneklerine bilinen miktarlarda Hg(II) eklenerek geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

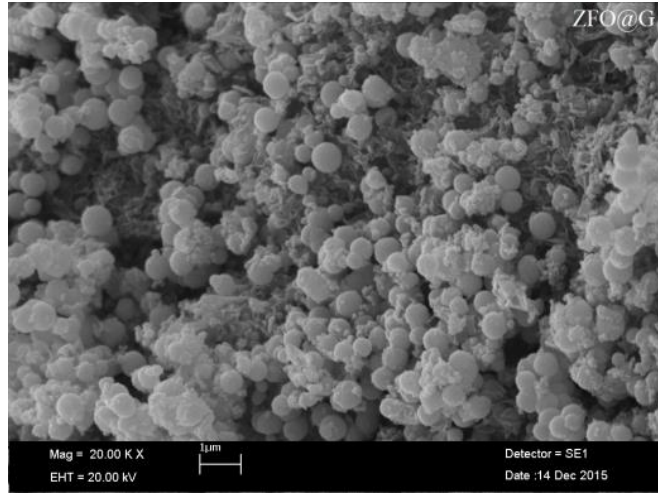
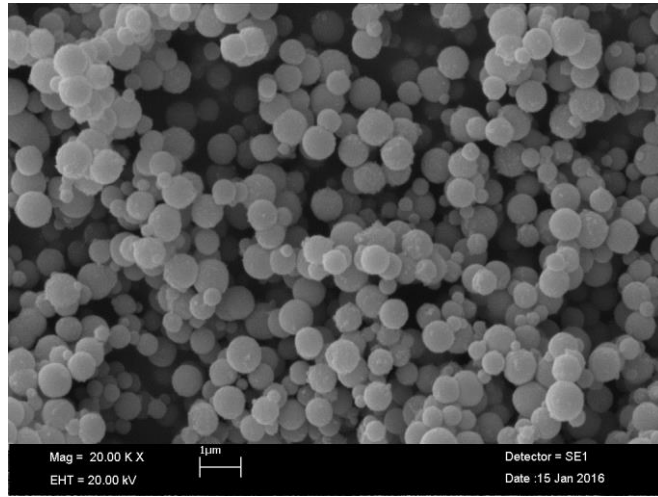
3.3.1. Manyetik G-ZnFe₂O₄ Kompozitinin Karakterizasyonu

G-ZnFe₂O₄ kompoziti ve ZnFe₂O₄ malzemesinin XRD toz deseni Şekil 3.24’de verilmiştir. G-ZnFe₂O₄ kompozitinin XRD deseninde gözlenen piklerin tamamı kübik ZnFe₂O₄ maddesinin XRD toz deseni (JCPDS: 82-1049) ile çakışmakta ve 26°’de gözlenen zayıf pik grafene aittir.

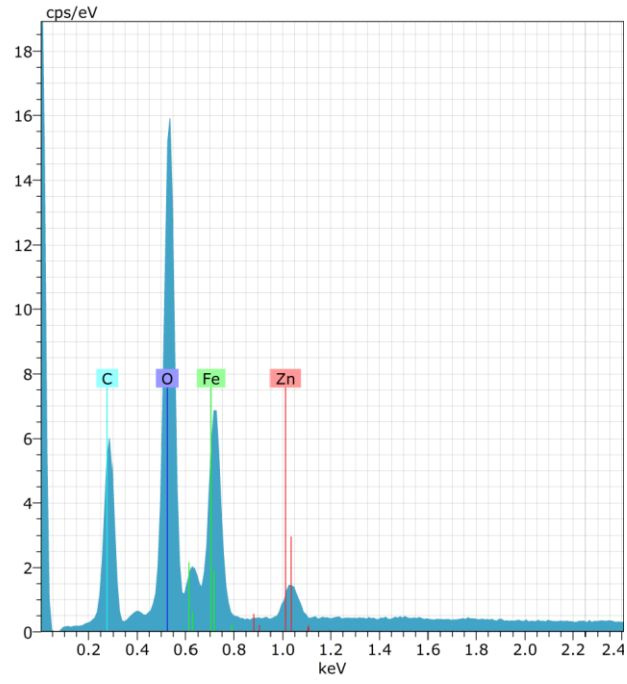


Şekil 3.24. G-ZnFe₂O₄ kompoziti (kırmızı renkli) ve ZnFe₂O₄ maddesinin (siyah renkli) XRD deseni

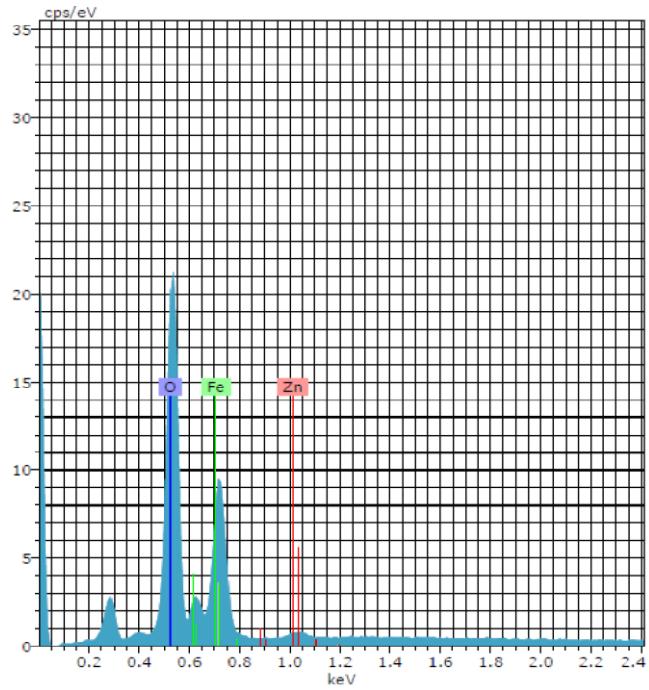
ZnFe₂O₄ ve G-ZnFe₂O₄ kompozitinin SEM görüntüleri Şekil 3.24’de verilmiştir. Şekil 3.25’de görüldüğü gibi ZnFe₂O₄ çapı yaklaşık 300-600 nm olan küresel taneciklerden G-ZnFe₂O₄ kompoziti ise grafene küresel taneciklerin dekore edilmiş küresel ZnFe₂O₄ taneciklerinden oluşmuştur. Pozitif yüklü metal iyonları (Zn²⁺, Fe³⁺) ile negatif yüklü grafen yaprakları arasındaki elektrostatik etkileşim, ZnFe₂O₄ nanokürelerin grafen üzerinde tutturulmasında önemli rol oynamaktadır.

a) G-ZnFe₂O₄b) ZnFe₂O₄Şekil 3.25. a) G-ZnFe₂O₄ b) ZnFe₂O₄ malzemelerinin SEM görüntüleri

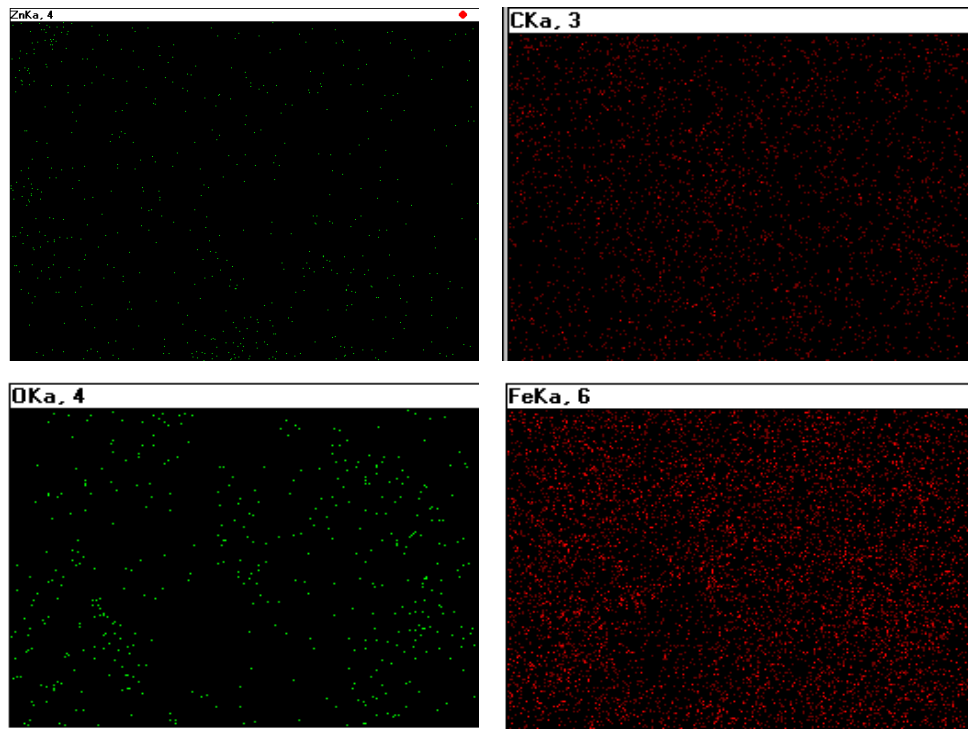
ZnFe₂O₄ ve G-ZnFe₂O₄ kompozitinin EDX spektrumu Şekiller 3.26 ve 3.27’de ve Şekil 3.28’de G-ZnFe₂O₄ kompozitinin EDX haritalama görüntüleri verilmiştir. verilmiştir. Spektrumlarda C, O, Fe ve Zn elementlerine ait pikler görülmektedir. Karbon piki ile O, Fe ve Zn piklerinin aynı anda gözlenmesi G-ZnFe₂O₄ kompozitinin oluştuğunu göstermektedir. ZnFe₂O₄ spektrumunda gözlenen zayıf C piki sentez sırasında kullanılan etilen glikol ve üreden kaynaklanabilir.



Şekil 3.26. G-ZnFe₂O₄ EDX sonuçları



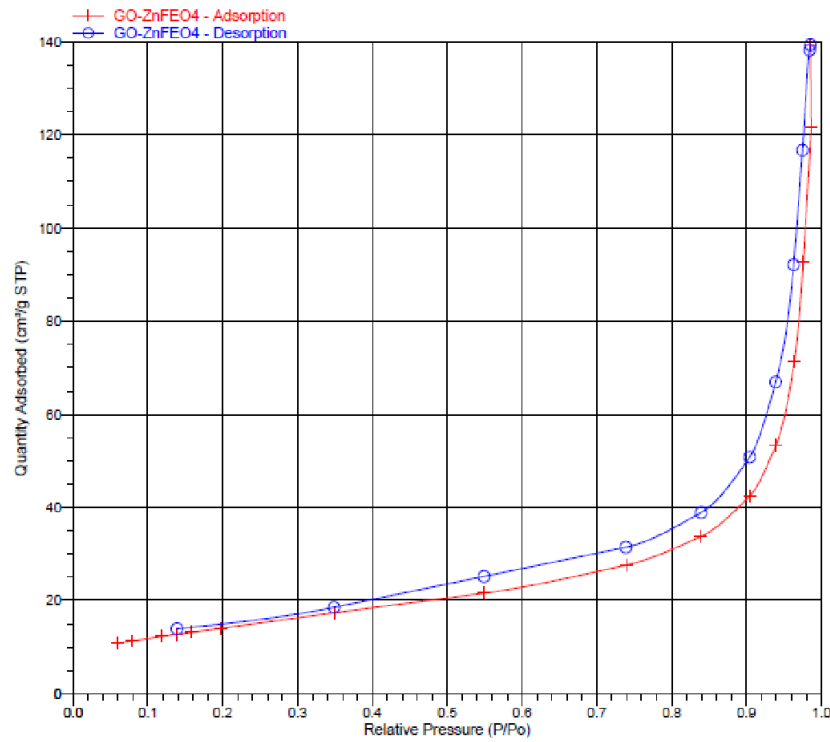
Şekil 3.27. ZnFe₂O₄ EDX sonuçları



Şekil 3.28. G-ZnFe₂O₄ EDX haritalama görüntüleri

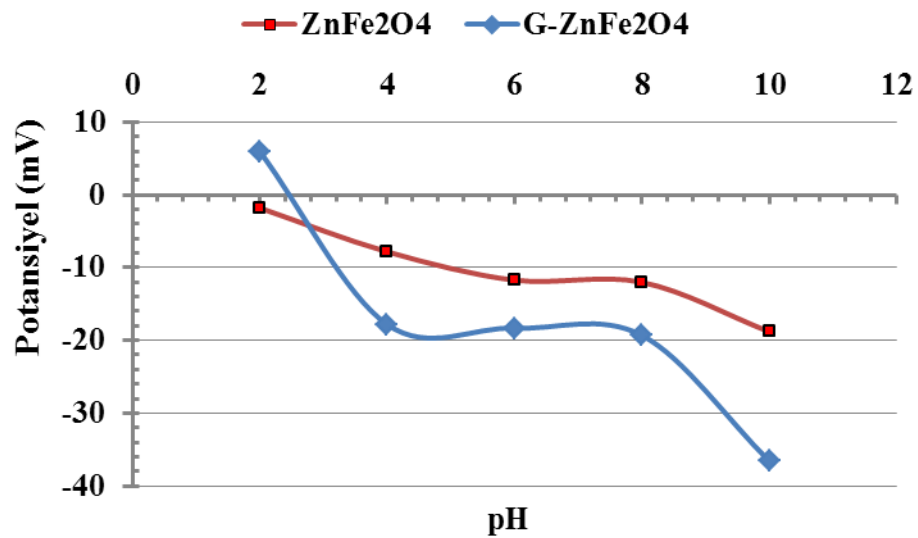
G-ZnFe₂O₄ kompozitinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi Şekil 3.29’da görülmektedir. Şekil 3.29’daki izoterm eğrisi IUPAC tanımında yer alan 4.tip izoterm eğrisine benzemektedir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümünden BET yüzey alanı 42,4 m²/g ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ortalama gözenek çapını 22 nm olarak hesaplanmıştır.

G-ZnFe₂O₄ kompozitinin spesifik yüzey alanı 200 C’de 24 saat süre ile N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile belirlenmiştir. The Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ortalama gözenek çapını hesaplamak için kullanıldı.



Şekil 3.29. G-ZnFe₂O₄ kompozitinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi

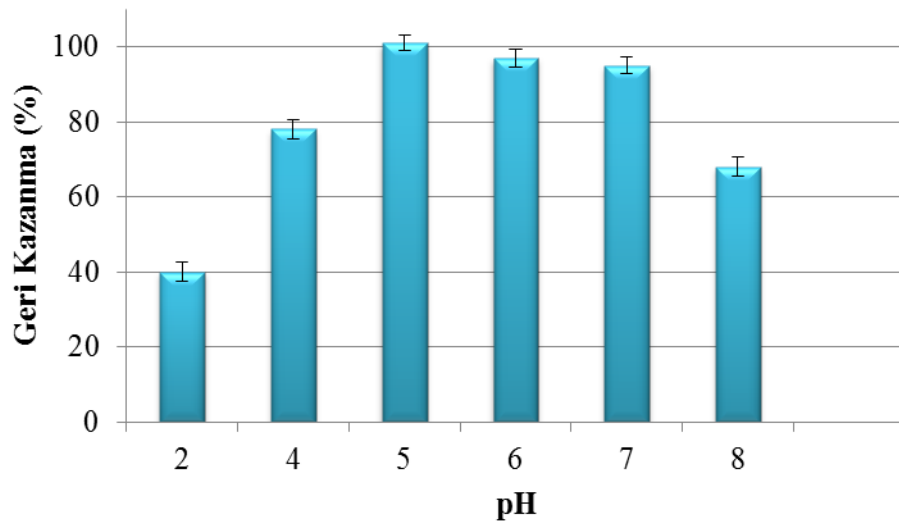
G-ZnFe₂O₄ kompozitinin zeta potansiyel ölçüm sonucu Şekil 3.30'da verilmiştir. Şekil 3.30'da görüldüğü gibi G-ZnFe₂O₄'ın yüzey yükünün pH 2,4'den sonra negatiftir. Geliştirilen yöntemin çalışma pH değeri (6), 2,4'den daha büyük olduğundan pozitif yüklü Hg(II) iyonlarının negatif yüklü G-ZnFe₂O₄ ile elektrostatik etkileşime gireceği anlaşılmaktadır.



Şekil 3.30. ZnFe₂O₄ ve G-ZnFe₂O₄'in zeta potansiyeli ölçümü

3.3.2. pH Etkisi

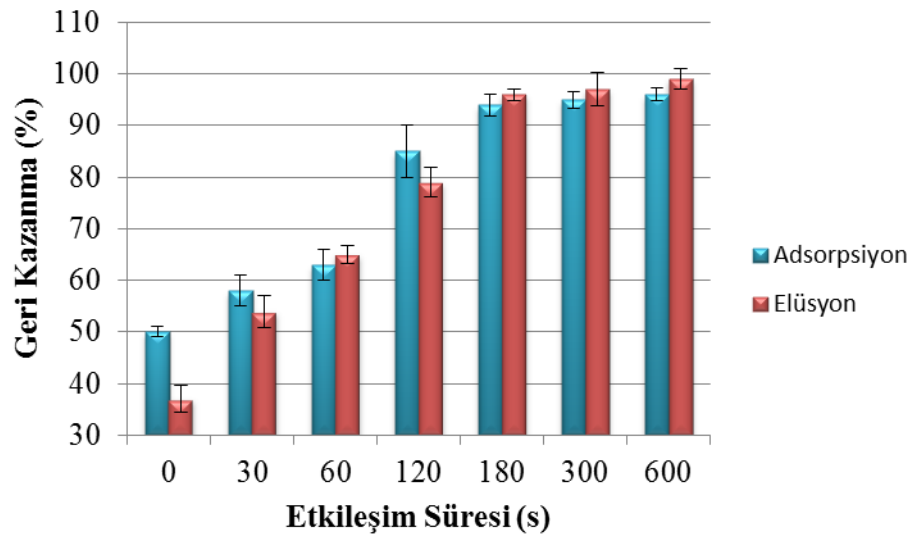
pH metal iyonlarının adsorpsiyon davranışını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Adsorbanın yüzey yükü pH'a bağlıdır [158]. Bu sebeple manyetik G-ZnFe₂O₄ üzerinde Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi incelendi. 20 mL'lik bir model çözeltiye, 100 mg adsorban ve 20 ng Hg(II) eklendi. Çözeltinin pH'ı tampon çözeltiler kullanılarak 2-8 aralığında değiştirildi (Şekil 3.31). Hg(II) için geri kazanım değerleri pH 5-7 arasında %95-101 bulunmuştur. Sonraki denemeler için pH 6 seçilmiştir. Grafit oksit olmadan sentezlenen ZnFe₂O₄ ile Hg(II) için ayırma ve zenginleştirme yöntemi denenmiş ve adsorbanın 2 mol L⁻¹ HCl ortamında zamanla çözündüğü gözlemlenmiştir. Grafenin ilavesi kompozitin asidik ortamda çözünürlüğünü azaltmıştır.



Şekil 3.31. pH etkisi

3.3.3. Adsorpsiyon ve Elüsyon İçin Etkileşim Süresinin Etkisi

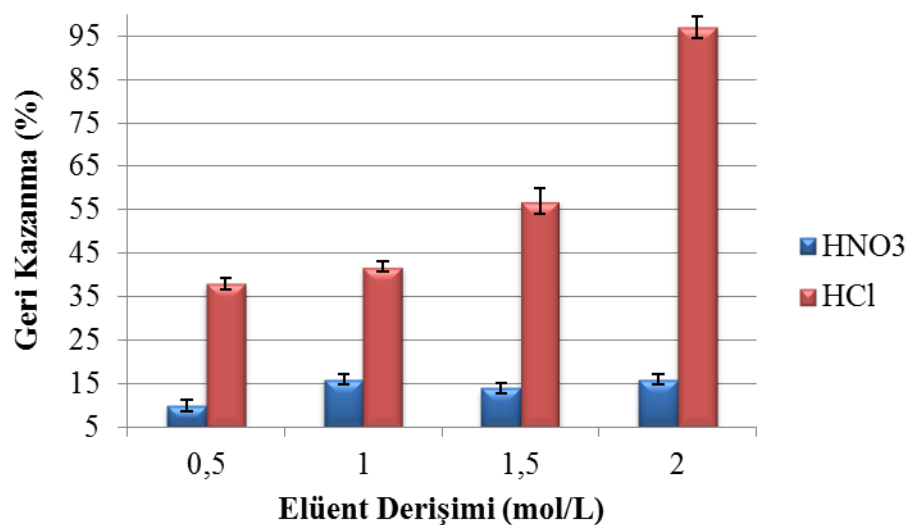
Manyetik G-ZnFe₂O₄ adsorbanının Hg(II) iyonları ile etkileşiminin dengeye ulaşma zamanı model çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Model çözeltilerin pH'sı 6 ya ayarlandıktan sonra hem adsorpsiyon, hem de elüsyon için etkileşim süresi 200 rpm çalkalama hızında 0, 30 s, 1, 2, 3, 5, 10 dakika arasında denenmiştir (Şekil 3.32). Hg(II) iyonlarının 3 dakika adsorpsiyon etkileşim süresi için geri kazanım değerleri %94'tür. Elüsyon etkileşim süresi 3 dakikada %96 bulunmuştur. Hg(II) iyonlarının geri kazanım değerleri adsorpsiyon ve elüsyon süresi olarak 3, 5 ve 10 dakika için kantitatif olarak bulunmuştur. Bu nedenle 3 dakika optimum etkileşim süresi olarak seçilmiştir.



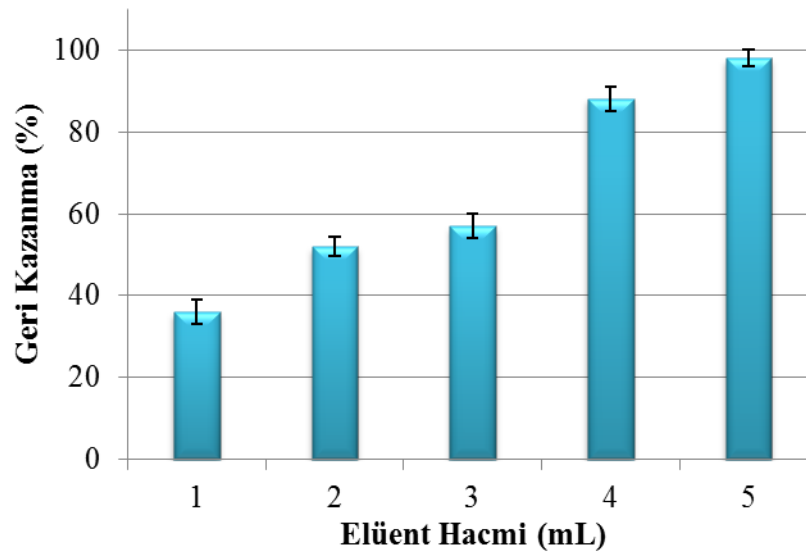
Şekil 3.32. Adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim zamanının etkisi

3.3.4. Elüent Türü, Cinsi ve Hacminin Etkisi

G-ZnFe₂O₄ üzerinde tutunan Hg(II) iyonlarının elüsyonu için 5 mL HCl ve 5 mL HNO₃'den 0,5, 1, 1,5 ve 2 mol L⁻¹ kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.33'de verilmiştir. Çalışılan HNO₃ derişimleri için kantitatif bir değer bulunamamıştır. Geri kazanma değerleri ≤ %16'dır. Yalnız 2 mol L⁻¹ HCl kullanıldığı zaman kantitatif geri kazanma değeri elde edilmiştir. Bu nedenle 2 mol L⁻¹ HCl elüent olarak seçilmiştir. 2,0 mol L⁻¹ HCl) hacmi ise 2, 3, 4 ve 5 mL için taranmıştır (Şekil 3.34). 5 mL için geri kazanma değerleri kantitatifdir. 5 mL 2 mol L⁻¹ HCl elüsyon çözeltisi olarak seçilmiştir.



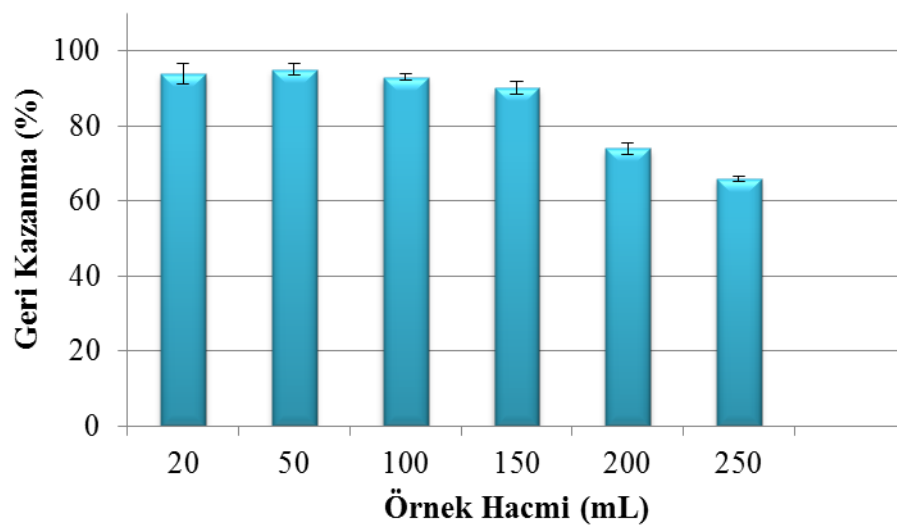
Şekil 3.33. Elüent türü ve derişimi etkisi



Şekil 3.34. 2 mol L⁻¹ HCl hacminin etkisi

3.3.5. Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacmi zenginleştirme faktörünün belirlenmesi için oldukça önemlidir. Bu amaçla 20 ng Hg(II) içeren 20, 50, 100, 150, 200, ve 250 mL'lik model çözeltilerin pH'sı 6' ya ayarlandıktan sonra geliştirilen ayırma/zenginleştirme yöntemi uygulandı. Elüsyon işlemi 5 mL 2 mol L⁻¹ HCl kullanıldı. 20-100mL'lik örnek hacimleri için GK $\geq$ %93 olup, 150 mL için % 90'dır. Yöntemin ZF, 30 olarak bulunmuştur. Sonuçlar Şekil 3.35'de verilmiştir.



Şekil 3.35. Hg(II) geri kazanımına örnek hacminin etkisi

3.3.6. Adsorbanın Yeniden Kullanılabilirliği

Sentezlenen manyetik G-ZnFe₂O₄ kompozitinin yeniden kullanılabilirliği çok sayıda yapılan adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları ile araştırıldı. Adsorbanın 50 kez geri kazanma değerlerinde bir azalma olmaksızın kullanılabildiği bulundu.

3.3.7. Matriks İyonlarının Etkisi

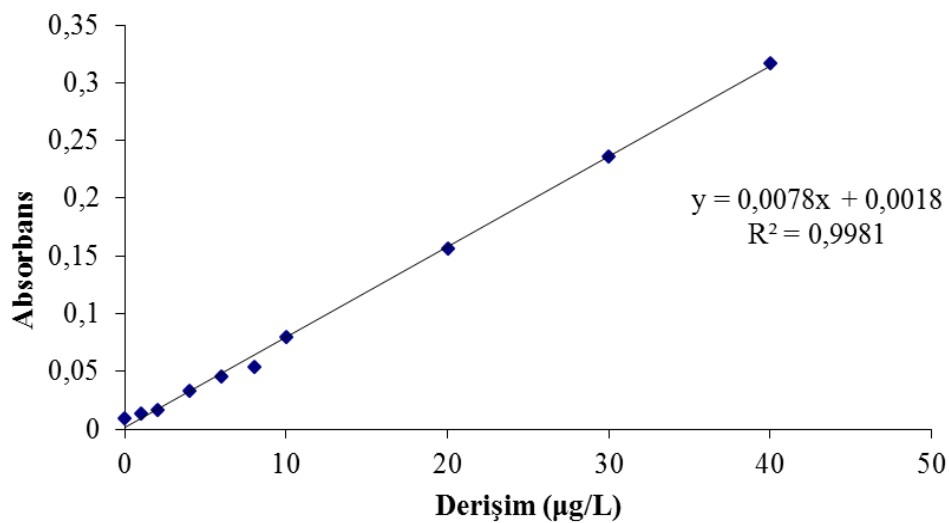
Matriks iyonları analit iyonlarının tayininde genellikle bozucu etki yapar. Bu nedenle 20 ng Hg(II) içeren model çözeltilere farklı derişimlerde matriks iyonları eklendi ve geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandı. Sonuçlar Tablo 3.15’de verilmiştir. Hg(II)’nin $\geq 90\%$ geri kazanma değerleri için tolerans limitleri, 10000 mg L⁻¹ Na(I), K(I) ve Mg(II), 20000 mg L⁻¹ Ca(II), 25 mg L⁻¹ Al(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cr(III), 50 mg L⁻¹ ve Pb(II), 25 mg L⁻¹ Au(III), 100 mg L⁻¹ SO₄²⁻, PO₄³⁻ ve CO₃²⁻ dir. G-ZnFe₂O₄ adsorbanı Hg(II) iyonları için oldukça seçimlidir ve kompleks örneklerde Hg tayini için uygulanabilir.

Tablo 3.14. Hg(II)’nin geri kazanma değerlerine girişim yapıcı iyonların etkisi

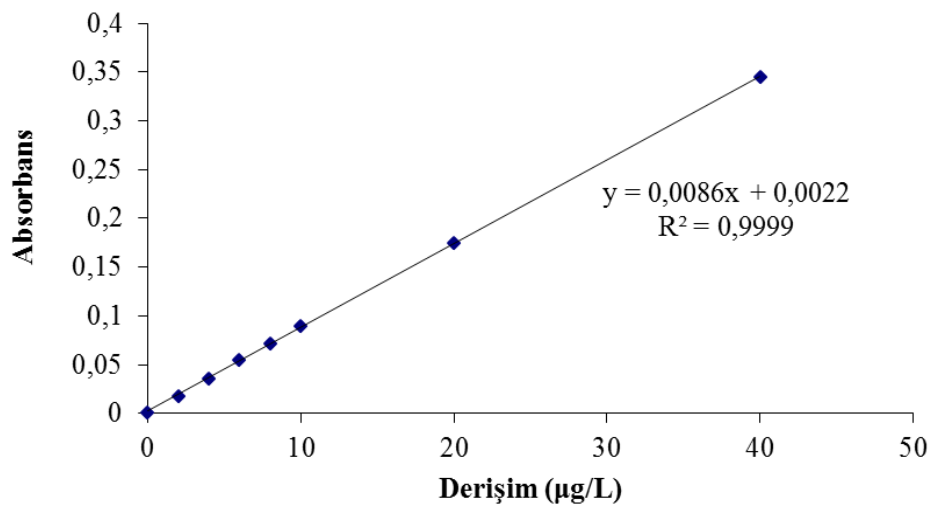
İyon	Tuzu	Derişim, µg mL ⁻¹	% Geri Kazanma
Na(I)	NaCl	10000	91±3
		20000	81±5
K(I)	KNO ₃	10000	91±5
		20000	85±3
Mg(II)	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10000	101±3
		20000	84±3
Ca(II)	Ca(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10000	104±4
		20000	97±5
SO₄²⁻	Na ₂ SO ₄	100	95±5
PO₄³⁻	Na ₃ PO ₄	100	96±4
CO₃²⁻	Na ₂ CO ₃	100	87±4
Cu(II)	Cu(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	25	94±5
		50	69±4
Al(III)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	25	95±5
		50	45±5
Ni(II)	NiCl ₂ .6H ₂ O	25	100±3
		50	50±3
Co(II)	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	25	95±5
		50	80±3
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	50	92±3
Cr(III)	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	25	90±5
		50	61±3
Mn(II)	MnCl ₂ .4H ₂ O	25	95±3
		50	65±3
Cd(II)	Cd(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	25	89±5
Ag(I)	AgNO ₃	25	83±4
Au(III)	AuCl ₃	25	92±6
Pd(II)	PdCl ₂	25	87±5

3.3.8. Analitiksel Parametreler

Başlangıç derişimleri $0,25-10 \mu\text{g L}^{-1}$ olan 20 mL 'lik standart çözeltilere geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulandı ve Hg tayinleri CV-AAS ile yapıldı. Şekil 3.36'da kalibrasyon doğrusu görülmektedir. Derişimler zenginleştirme sonrası son hacimdeki Hg(II) derişimleridir. Kalibrasyon doğru denklemi $0,0078[\text{Hg}] + 0,0018$ 'dir ve tayin katsayısı $0,9981$ 'dir. Hg(II) için lineer derişim aralığı zenginleştirme yöntemi uygulanmaksızın CV-AAS ile $1-40 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Kalibrasyon doğru denklemi $0,0086[\text{Hg}] + 0,0022$ dir ve tayin katsayısı $0,9972$ 'dir (Şekil 3.37).



Şekil 3.36. Hg için zenginleştirme yöntemi kullanılarak elde edilen kalibrasyonu doğrusu



Şekil 3.37. Hg için zenginleştirme yöntemi kullanmaksızın elde edilen kalibrasyon doğrusu

20 ng Hg(II) içeren model çözeltiler ile optimum koşullarda 10 paralel çalışma yapılmıştır. % BSS cinsinden gün içi kesinlik %2,7 ve günler arası kesinlik de %3,8 olarak bulunmuştur.

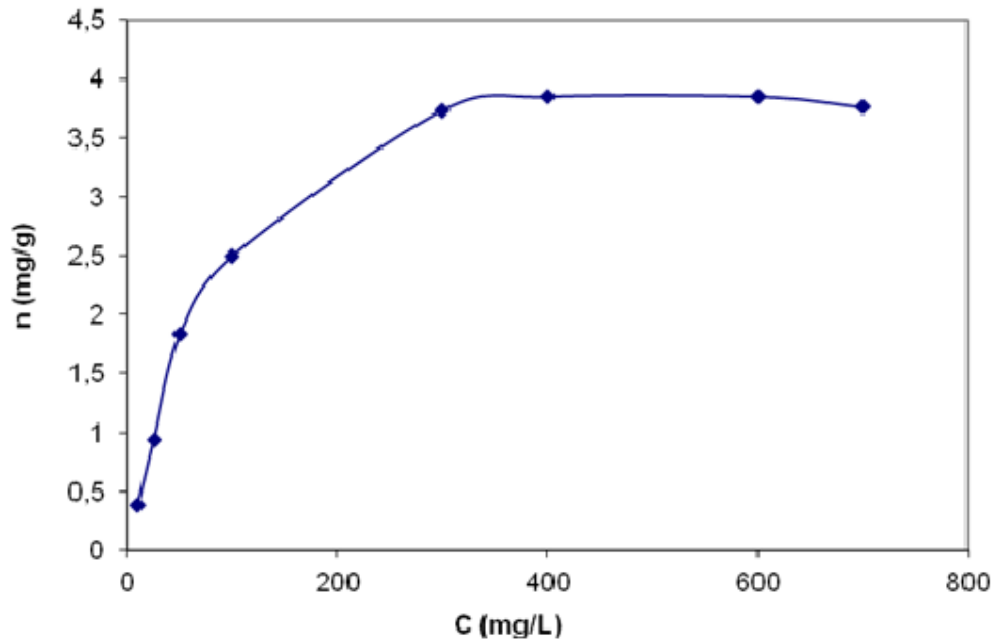
Geliştirilen metodun gözlenebilme sınırını belirlemek için, 150 mL'lik on adet kör çözeltiye optimum koşullarda geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Hg(II) için 30 kat zenginleştirme faktörü kullanılarak elde edilen gözlenebilme sınırı ($3s/b$) $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ ve tayin sınırı ($10s/b$) ise $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

3.3.9. Adsorpsiyon Kapasitesi

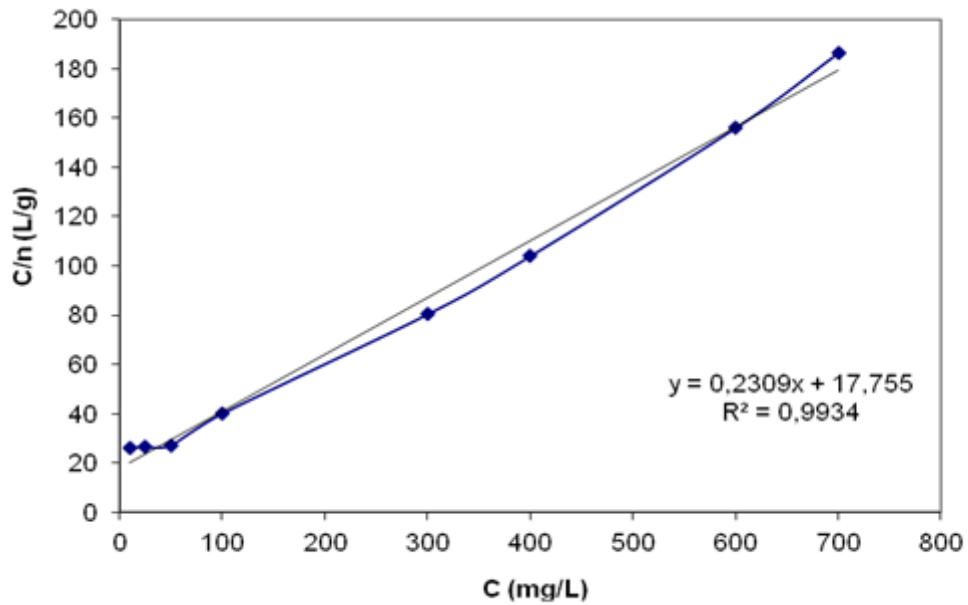
G-ZnFe₂O₄'ün Hg(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için adsorpsiyon izoterm çalışması yapıldı. 100 mg adsorbanla, 10-500 mg L⁻¹ aralığında Hg(II) içeren 20 mL'lik model çözeltilerin pH'sı 6'ya ayarlandı. Elüent 5000-20000 kat seyreltildi. Deneysel veriler Langmuir eşitliğine uygulanarak G-ZnFe₂O₄'ün adsorpsiyon kapasitesi bulundu (Şekil 3.38-3.39).

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right)$$

q_e ve C_e , Hg(II)'un adsorplanan (mg g^{-1}) ve denge anındaki çözeltideki derişimlerini, (mg L^{-1}) sırasıyla göstermektedir. K_L , Langmuir sabiti (L mg^{-1}) ve q_m adsorbanın maximum adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1})'dir. Langmuir izotermi C_e/q_e 'nin C_e 'nin fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesi ile elde edilen lineer katsayılarından q_m ve K_L değerlerinin bulunmasında kullanılır. Hg(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi $4,33 \text{ mg g}^{-1}$ ve Langmuir sabiti $0,013 \text{ L mg}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.38. Hg(II)'nin G-ZnFe₂O₄ üzerinde adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.39. Hg(II)'nin G-ZnFe₂O₄ üzerinde lineerize edilmiş Langmuir adsorpsiyonu

Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi çalkalama yöntemi ile de gerçekleştirildi. 100 mg G-ZnFe₂O₄ ve 100 mg L⁻¹ Hg(II) içeren 20 mL'lik model çözeltiler pH 6'da 1 saat çalkalayıcıda çalkalandı. Süzüntü 20000 kat seyreltilti. Süzüntüdeki analit derişimi CVAAS ile tayin edildi. Adsorbanın Hg(II) için adsorpsiyon kapasitesi 4,1 mg g⁻¹ bulunmuştur.

3.3.10. Metodun Doğruluğu

Geliştirilen metodun doğruluğu için öncelikle sertifikalı referans maddelerin analizi (DOLT-4 Dog fish Liver, ve NCS ZC 81002b Human Hair) yapılmıştır. İlaveten 10 mL SPS-WW1 atık su sertifikalı referans maddesine bilinen miktarda (20 ng) Hg(II) eklenip geri kazanma çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar sertifikalı değerler ile uyumludur (Tablo 3.16-3.18).

Tablo 3.15. DOLT-4 Dogfish Liver sertifikalı referans madde analizi

Element	DOLT-4 Dogfish Liver		
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	GK (%)
Hg	2,58 $\pm$ 0,22 ^a	2,48 $\pm$ 0,32 ^a	96

^a $\bar{x} \pm SD$, N=3.

Tablo 3.16. NCS ZC 81002b Human Hair sertifikalı referans madde analizi

Element	NCS ZC 81002b Human Hair		
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$) ^a	GK(%)
Hg	1,06 $\pm$ 0,28	0,99 $\pm$ 0,30	93

^a $\bar{x} \pm SD$, N=3.

Tablo 3.17. SPS-WW1 atık su referans maddesine Hg(II)'nin ekleme geri kazanma çalışması (örnek hacmi 10 mL, son hacim: 5 mL).

Element	SPS-WW1 atık su standart referans maddesi		
	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	G.K. (%)
Hg(II)	-	- ^b	-
	4	3,73 $\pm$ 0,36	93

^a $\bar{x} \pm SD$, N=3.

^b Sertifikalı değeri yok.

Geliştirilen metodun doğruluğu gerçek örneklerde geri kazanma çalışmaları ile de onaylandı. 40 mL'lik içme suyu, atık su ve kuyu suyu örneklerine bilinen miktarlarda Hg(II) eklenerek geri kazanma çalışmaları yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.19 ve Tablo 3.20'de gösterilmiştir. Hg(II) için geri kazanım değerleri %94-103 arasındadır. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen metodun içme suyu, kuyu suyu, atık su, balık kas ve ciğer örneklerine başarıyla uygulanabileceğini göstermiştir.

Tablo 3.18. İçme suyu ve kuyu suyu örneklerinde Hg'nin tayini (örnek hacmi: 40 mL, son hacim: 5 mL)

Element	Çeşme suyu			Kuyu suyu		
	Eklenen (ng L ⁻¹)	Bulunan ^a (ng L ⁻¹)	GK (%)	Eklenen (ng L ⁻¹)	Bulunan ^a (ng L ⁻¹)	GK (%)
Hg(II)	-	35,5±0		-	90,7 ± 6.1	-
	125	164± 9	103	94	183 ± 6	98
	313	349± 9	100	188	267 ± 12	94

^a $\bar{x} \pm SD$, N=3.

Tablo 3.20. Atık su ve balık kas örneklerinde Hg'nin tayini (atık su hacmi 40 mL, balık örneği: 0,5 g, ve son hacim: 5 mL)

Element	Atık su			Balık kası		
	Eklenen (ng L ⁻¹)	Bulunan ^a (ng L ⁻¹)	GK (%)	Eklenen (ng g ⁻¹)	Bulunan ^a (ng g ⁻¹)	GK(%)
Hg(II)	-	119 ± 6		-	46,9 ± 2.7	
	94	207 ± 6	94	10	57,6 ± 2.0	107
	188	310 ± 6	102	20	65 ± 3	91

^a $\bar{x} \pm SD$, N=3.

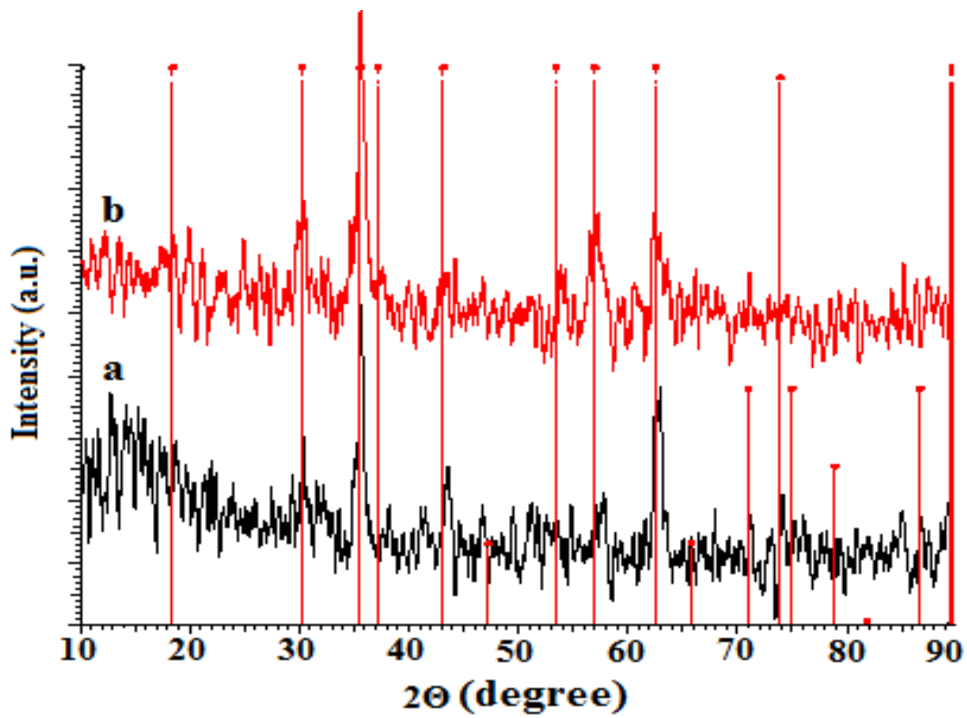
3.4. Polidopamin Kaplı Fe₃O₄ Nano Parçacıklarının (Fe₃O₄@PDA) Cu(II)'nin Ayırma ve Ön-zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması

Sentezi ve karakterizasyonu yapılan polidopamin kaplı Fe₃O₄ nanopartikülleri (Fe₃O₄@PDA) Cu(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Karakterizasyon işlemleri SEM, EDX, XRD, BET, FT-IR ve zeta potansiyeli ölçümleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cu(II) iyonlarının Fe₃O₄@PDA adsorbanı ile ayırma ve zenginleştirilmesine örnek pH'sı, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresi, elüent türü,

cinsi ve hacmi, örnek hacmi, matriks iyonlarının etkisi, ve adsorpsiyon kapasitesi gibi optimizasyon parametreleri incelenmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu için TMDA 53.3 Lake water, SPS-WW1 wastewater (batch no:114), BCR-482 Lichen ve 1573a Tomato Leaves standart referans maddeleri analiz edilmiştir. Ayrıca müsli, makarna, bal, organik bebek maması ve süt örneklerine bilinen miktarlarda Cu(II) eklenerek geri kazanma çalışmaları ile de yöntemin doğruluğu onaylanmıştır.

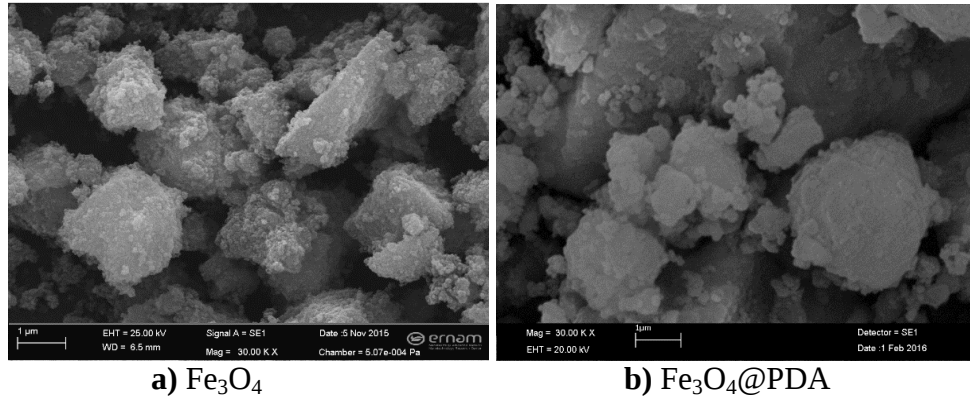
3.4.1. Sentezlenen Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 'nın Karakterizasyonu

Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ kompozitinin XRD desenleri Şekil 3.40'da verilmiştir. Şekil 3.40'da görüldüğü gibi Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ kompozitinin safsızlık piki içermediği literatür değerleri (JCPDS 85-1436) ile uyumlu olduğu bulunmuştur.



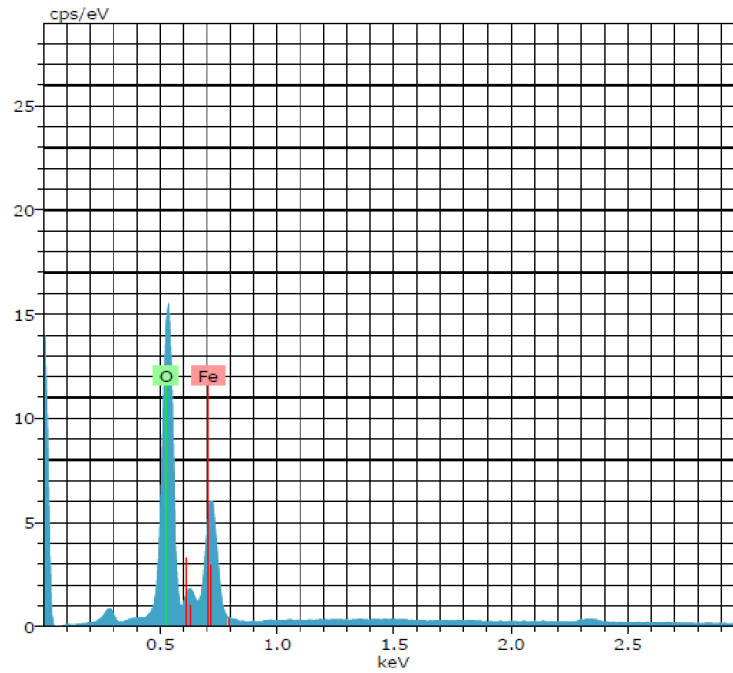
Şekil 3.40. Fe_3O_4 (siyah renkli), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ (kırmızı renkli) ve JPDS: 85-1436 XRD toz deseni

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ ve Fe_3O_4 'nin SEM görüntüleri Şekil 3.41'de verilmiştir. SEM görüntülerine göre nanoboyutlu primer parçacıkların yığılması ile 1-3 μm çapında sekonder taneciklerin oluştuğu ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 'nın yüzey morfolojisinin Fe_3O_4 maddesinden farklı olduğu anlaşılmaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 'nın yüzey morfolojisinin Fe_3O_4 maddesininkinden farklı olması, Fe_3O_4 taneciklerinin yüzeylerinin PDA ile kaplandığını göstermektedir.

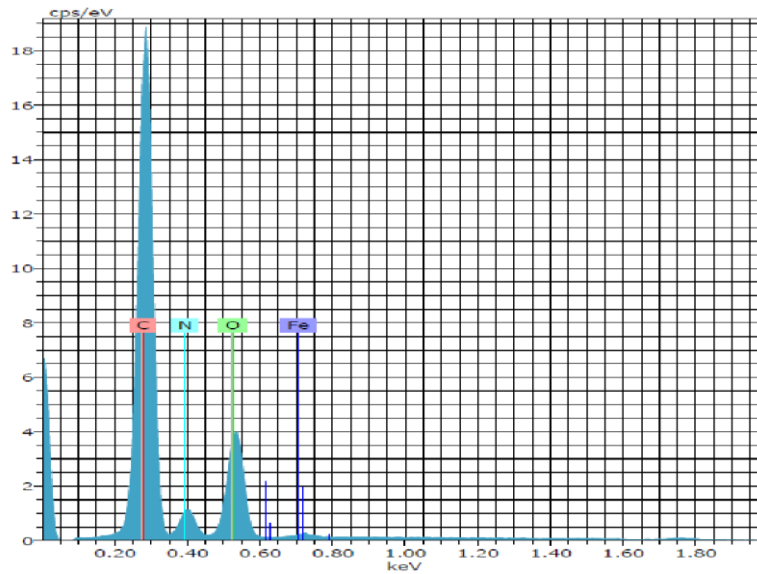


Şekil 3.41. a) Fe_3O_4 b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 'nın SEM görüntüleri

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ ve Fe_3O_4 maddelerinin EDX spektrumları Şekil 3.42 ve 3.43'de görülmektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ maddesinin EDX spektrumunda gözlenen C, O, N ve Fe pikleri, Fe_3O_4 tanecik yüzeyinin PDA ile kaplandığını göstermektedir. Fe_3O_4 EDX spektrumunda O ve Fe elementlerine ait pikler görülmektedir.

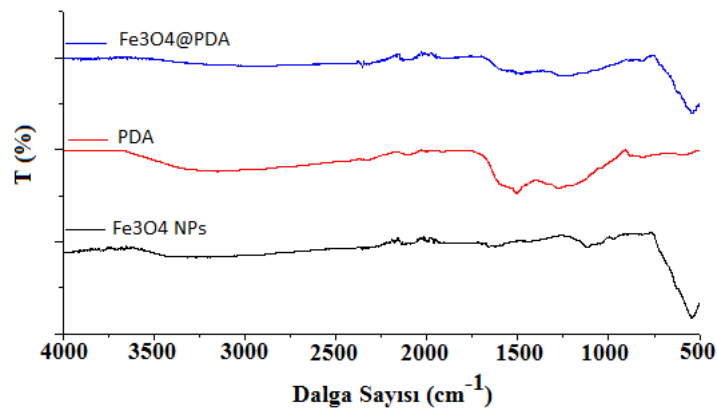


Şekil 3.42. Fe_3O_4 'nın EDX görüntüleri



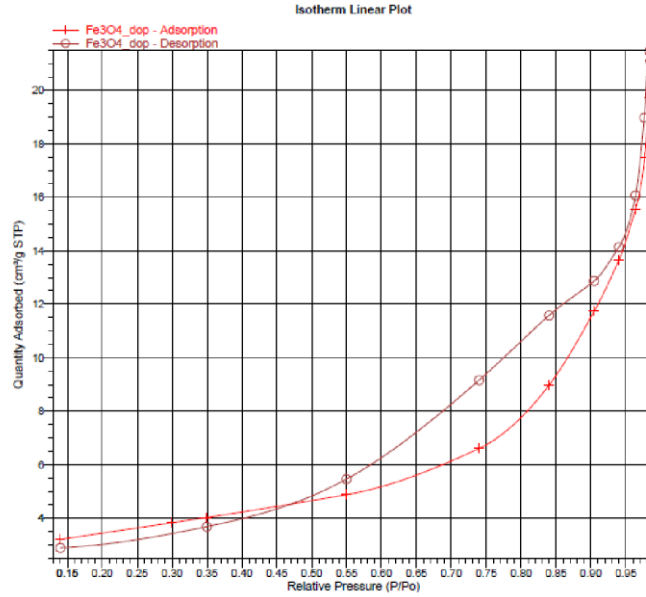
Şekil 3.43. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ EDX görüntüleri

PDA, Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ maddelerinin FTIR spektrumları Şekil 3.44’de görülmektedir. Şekil 3.44’de görüldüğü gibi Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ maddelerinin FTIR spektrumlarında 567 cm^{-1} ’de gözlenen pik karakteristik Fe-O gerilme titreşimine aittir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ maddesinin FTIR spektrumunda gözlenen piklerin bir kısmının PDA spektrumundaki pikler ve bir kısmının da Fe_3O_4 spektrumundaki pikler ile aynı olması, kaplamanın başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir.



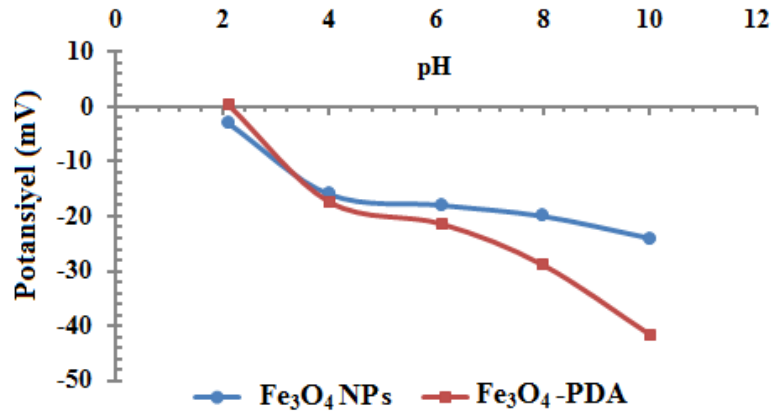
Şekil 3.44. Fe_3O_4 , PDA ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ ’nın FT-IR spektrumları

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ kompozitinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi Şekil 3.45’de görülmektedir. Şekil 3.45’deki izoterm eğrisi IUPAC tanımında yer alan 4.tip izoterm eğrisine benzemektedir. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümünden BET yüzey alanı $10\text{ m}^2/\text{g}$ hesaplanmıştır. Fe_3O_4 için de $80\text{ m}^2/\text{g}$ bulundu. $200\text{ }^\circ\text{C}$ ’de ve 48 saat gaz alma işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.45. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 'nın N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ kompozitinin zeta potansiyel ölçüm sonucu Şekil 3.46'da verilmiştir. Şekil 3.46'de görüldüğü gibi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 'ın yüzey yükünün pH 2,0'den sonra negatiftir. Geliştirilen yöntemin çalışma pH değeri (5), 2,0'den daha büyük olduğundan pozitif yüklü Cu(II) iyonlarının negatif yüklü $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ ile elektrostatik etkileşime gireceği anlaşılmaktadır.

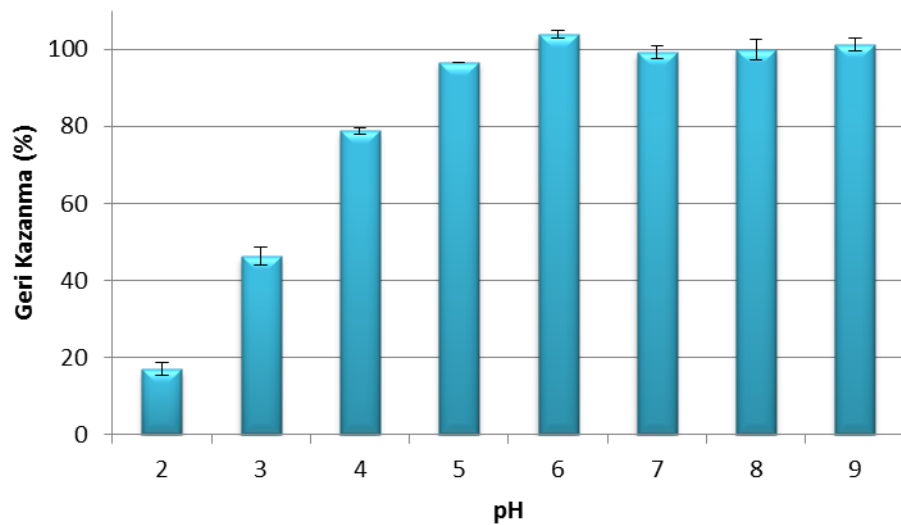


Şekil 3.46. Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ zeta ölçümü sonuçları

3.4.2. pH Etkisi

pH etkisi için, 20 mL'lik bir model çözeltiye 40 mg adsorban ve 3 μg Cu(II) ilave edildi. Çözelti pH'sı 2-9 aralığında tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandı. pH 2 ve 3

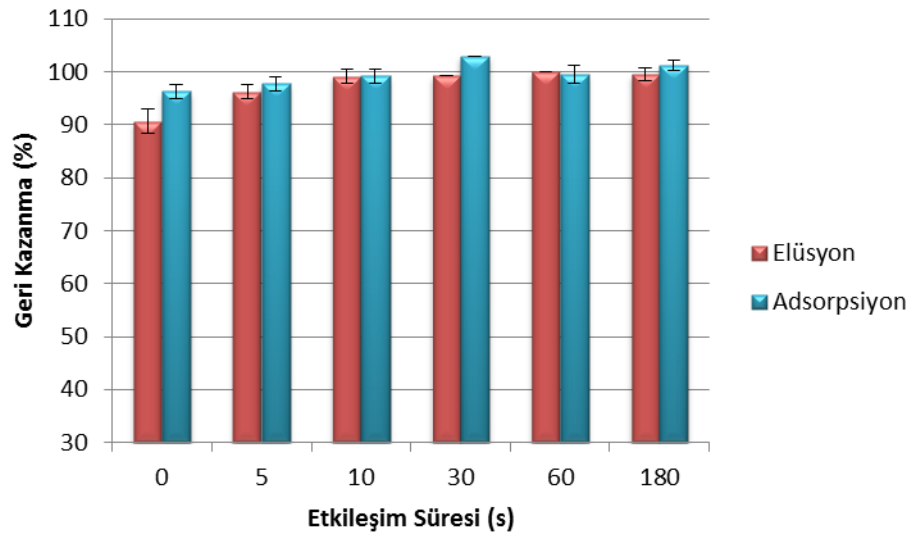
için $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ tamponu, pH 4, 5 ve 6 için $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ tamponu, pH 7 için $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}^-$ çözeltisi, pH 8 ve 9 için $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ tamponu kullanıldı. Adsorpsiyon için herhangi bir çalkalama işlemi yapılmadı, fakat elüsyon için 5 mL $2 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ 5 s vorteksleme yapıldı. Ayırma mıknatıs ile yapıldı. Şekil 3.47’de görüldüğü üzere Cu(II) için geri kazanma değerleri pH 5-9 arasında $\geq 97\%$ olarak bulunmuştur. Sonraki denemeler için pH 5 optimum olarak seçilmiştir.



Şekil 3.47. Cu(II)’un geri kazanımına pH’ın etkisi

3.4.3. Adsorpsiyon ve Elüsyon İçin Etkileşim Süresinin Etkisi

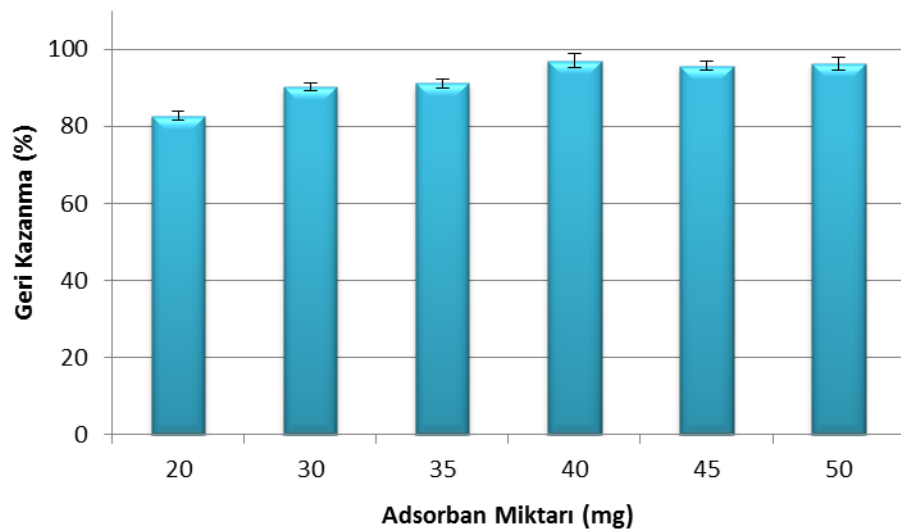
Kantitatif adsorpsiyon ve elüsyonda optimum etkileşim süresi araştırıldı. $3 \mu\text{g}$ Cu(II) ve manyetik polidopamin içeren model çözeltilerin pH’ı 5’e ayarlandıktan sonra adsorpsiyon ve elüsyon için etkileşim zamanı 0, 5, 10, 30, 60 ve 180 s için 200 rpm çalkalama hızında denendi. Adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresi Şekil 3.48’de verilmiştir. Cu(II) iyonlarının geri kazanma değeri adsorpsiyon için vortex olmaksızın %96 bulunmuştur. Elüsyonda vortex olmadan ve 3s vortex ile Cu(II) için geri kazanma değeri %91’dir. Elüsyon etkileşim süresi 5 s olduğunda Cu(II) için % 96 geri kazanma değeri bulunmuştur. Bu nedenle vortex olmadan adsorpsiyon ve 5s vortex ile elüsyon yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.48. Adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresinin etkisi

3.4.4. Adsorban Miktarı

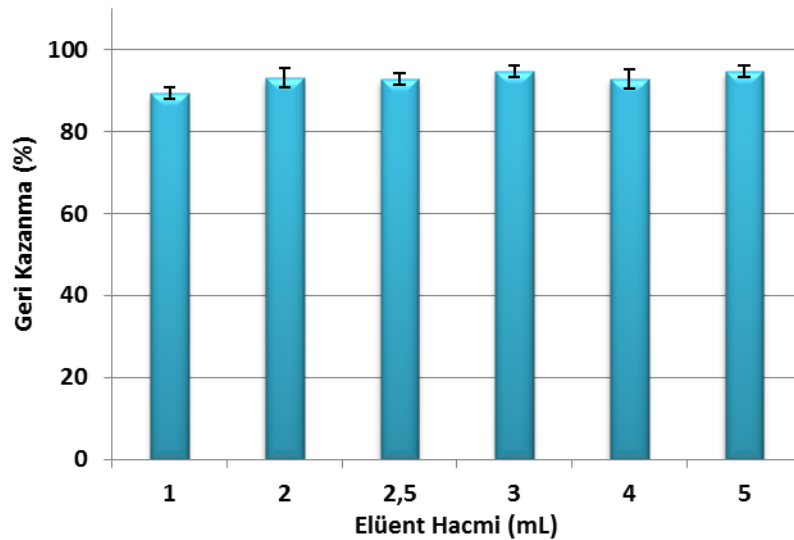
Cu(II) iyonlarının $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi incelemek için pH 5'e ayarlı, $3 \mu\text{g}$ Cu(II) içeren 20 mL'lik bir model çözeltiye 20, 30, 35, 40, 45, 50 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ eklenmiş ve yöntem uygulanmıştır. Şekil 3.49'da görüldüğü gibi Cu(II) için geri kazanma değerleri 40, 45 ve 50 mg adsorban miktarları için $\geq 97\%$ bulunmuştur. Bu nedenle 40 mg adsorban miktarı kullanılmıştır.



Şekil 3.49. Adsorban miktarının etkisi

3.4.5. Elüent Türü, Cinsi ve Hacminin Etkisi

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ üzerinde adsorbe olmuş Cu(II) iyonlarının elüsyonu için 5 mL 1 ve 2 mol L^{-1} HCl ve HNO_3 kullanılmıştır. 5 mL 2 mol L^{-1} HCl ve 2 mol L^{-1} HNO_3 kullanıldığı zaman geri kazanma değerleri kantitatif çıkmıştır. 1 mol L^{-1} HCl için geri kazanma değeri %86 iken, 1 mol L^{-1} HNO_3 için ise %90 çıkmıştır. 2 mol L^{-1} HNO_3 elüsyon çözeltisi olarak seçilmiştir. 2 mol L^{-1} HNO_3 hacmi ise 1, 2, 2,5, 3, 4 ve 5 mL için taranmıştır (Şekil 3.50). 3 mL 2 mol L^{-1} HNO_3 optimum olarak seçilmiştir (% GK= 95). Fe_3O_4 bileşikler HCl çözeltilerinde çözünürlükleri yüksek olduğu için 2 mol L^{-1} HCl elüent olarak seçilmedi.



Şekil 3.50. Cu(II) geri kazanmasına 2 mol L^{-1} HNO_3 hacminin etkisi (N=3)

3.4.6. Matriks İyonlarının Etkisi

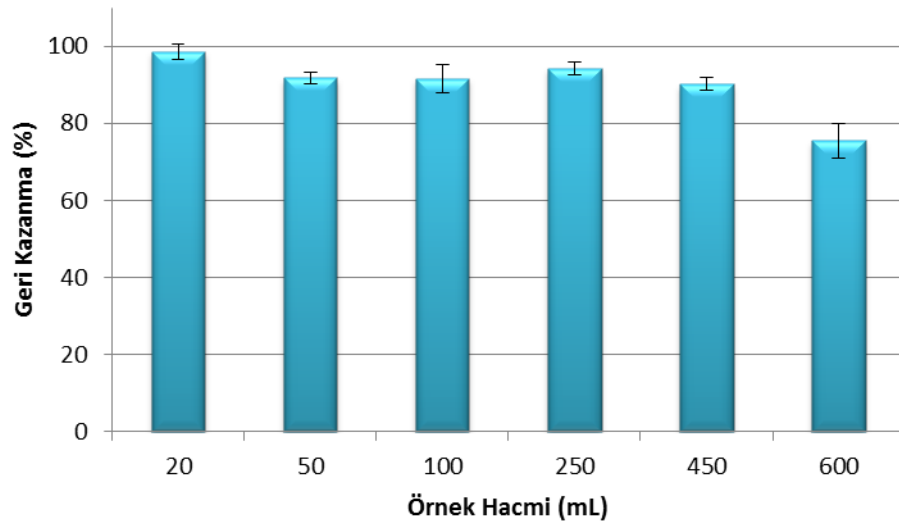
Matriks iyonlarının Cu(II) 'nin geri kazanma değeri üzerine etkisi araştırıldı. 3 μg Cu(II) içeren 20 mL'lik bir model çözeltiliye farklı derişimlerde matriks iyonları eklenip zenginleştirme yöntemi uygulandı. Sonuçlar Tablo 3.21'de verilmiştir. 7500 mg L^{-1} Na(I), K(I), Mg(II) ve Ca(II), 25 mg L^{-1} Cd(II), Co(II), ve Cr(III), 100 mg L^{-1} SO_4^{2-} ve 100 mg L^{-1} PO_4^{3-} için Cu(II) 'in geri kazanma değerleri $\geq 90\%$ bulunmuştur.

Tablo 3.19. 0,15 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cu(II)'nin geri kazanma değerine matriks iyonlarının etkisi

İyon	Tuzu	Derişim, $\mu\text{g mL}^{-1}$	% GK $\pm$ SD
Na(I)	NaCl	7500	105 $\pm$ 3
		10000	72 $\pm$ 2
K(I)	KNO ₃	7500	102 $\pm$ 0
		10000	81 $\pm$ 2
Mg(II)	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	7500	93 $\pm$ 2
		10000	88 $\pm$ 2
Ca(II)	Ca(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	7500	98 $\pm$ 0
		10000	63 $\pm$ 4
SO₄²⁻	Na ₂ SO ₄	100	93 $\pm$ 5
PO₄³⁻	Na ₃ PO ₄	100	88 $\pm$ 0
Cd(II)	CdCl ₂ .6H ₂ O	25	92 $\pm$ 2
Co(II)	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	25	90 $\pm$ 2
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	25	79 $\pm$ 2
Cr(III)	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	25	93 $\pm$ 3
Zn(II)	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	25	89 $\pm$ 3
Mn(II)	MnCl ₂ .4H ₂ O	25	70 $\pm$ 2

3.4.7. Örnek Hacminin Etkisi

20, 50, 100, 250, 450, 600 mL'lik 3 μg Cu(II) içeren model çözeltilerin pH'sı 5'e ayarlandıktan sonra geliştirilen yöntem uygulandı. 50 mL'lik hacim için Cu(II)'nin geri kazanma değerleri adsorpsiyon için vorteksleme olmaksızın ve 5 dakika vorteksleme ile sırası ile %76 ve %75 olarak bulunmuştur. Bu nedenle adsorpsiyon aşamasında etkileşimi artırmak için 10 dakika vorteksleme işlemi yapılmıştır. Elüsyon işleminde yine 5s vorteksleme zamanı kullanılmıştır. Cu(II) için geri kazanma değerleri 20 mL - 450 mL arası $\geq$ %90 olarak bulunmuştur. 600 mL hacim için %GK=76'dir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 150'dir. Sonuçlar Şekil 3.51'de verilmiştir.



Şekil 3.51. Örnek hacminin etkisi

3.4.8. Adsorbanın Yeniden Kullanılabilirliği

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ kompozitinin yeniden kullanılabilirliği araştırıldı. Adsorban kullanılmadan önce saf su ile yıkandı. Çok sayıda adsorpsiyon ve elüsyon işleminden sonra adsorbanın 8 kez geri kazanma değerlerinde bir azalma olmaksızın kullanılabildiği belirlenmiştir.

3.4.9. Adsorpsiyon Kapasitesi

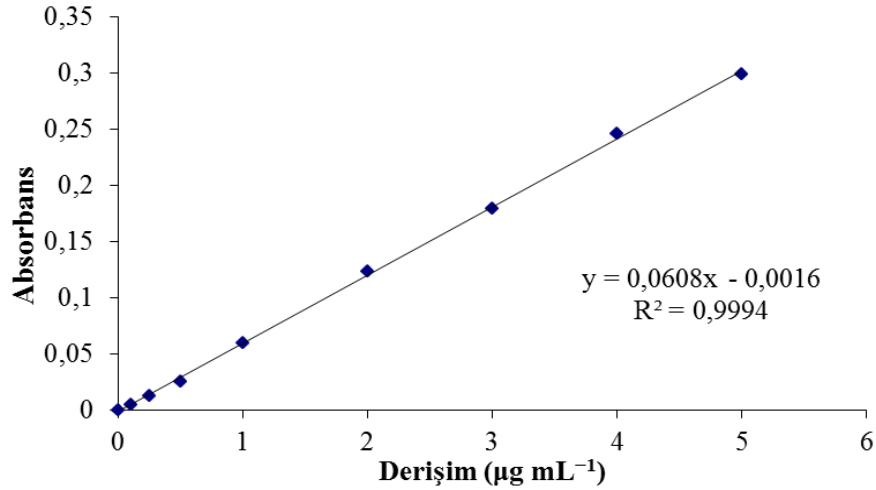
500 mg L^{-1} Cu(II) içeren model çözeltiler 1 saat süre ile çalkalayıcıda çalkalanmış ve efluent 250 kat seyreltilerek bakır derişimi FAAS ile tayin edilmiştir. Çalkalama yöntemine göre adsorbanın Cu(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi 28 mg g^{-1} bulunmuştur.

3.4.10. Analitiksel Parametreler

Gözlenebilme sınırı (3s/b, n=10) tayininde, 450 mL'lik model çözeltilerin pH'sı 5'e ayarlandıktan sonra geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulandı. 10 dakika adsorpsiyon ve 5 s elüsyon için vorteksleme yapıldı. 150 katlık deriştirme faktörü dikkate alındığında gözlenebilme sınırı 0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve tayin sınırı (10s/b) 0,75 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

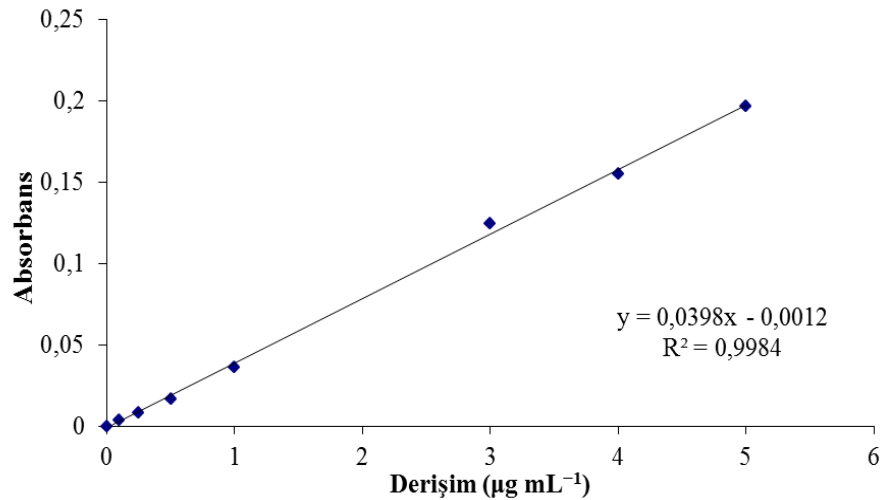
Optimum şartlarda $0,15 \mu\text{g mL}^{-1}$ Cu(II) içeren model çözeltilere ($n=10$) geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandı. %BSS cinsinden kesinlik, % 2,7 olarak bulunmuştur.

Günler arası kesinlik ise %3,2 dir. Cu(II) için zenginleştirme yöntemi kullanılmaksızın elde edilen kalibrasyon doğrusu $0,1-5 \mu\text{g mL}^{-1}$ arasında lineerdir. Kalibrasyon doğru denklemi $0,0608[\text{Cu}] - 0,0016$ 'dır ve $R^2 = 0,9994$ 'dür (Şekil 3.52).



Şekil 3.52. Cu(II) için yöntem kullanılmaksızın oluşturulan kalibrasyon doğrusu

Cu(II) için zenginleştirme yöntemi kullanılarak başlangıç derişimleri $0,015-0,75 \mu\text{g mL}^{-1}$ 20 mL'lik standart çözeltilere yöntem uygulanmıştır. Elde edilen kalibrasyon doğrusu lineerdir. Kalibrasyon doğru denklemi $0,0398[\text{Cu}] - 0,0012$ 'dir ve $R^2 = 0,9984$ 'dir (Şekil 3.53).



Şekil 3.53. Cu(II) için zenginleştirme yöntemi kullanılarak oluşturulan kalibrasyon Doğrusu

3.4.11. Metodun doğruluğu

Mevcut metodun doğruluğunu onaylamak için TMDA 53.3 Lake water, SPS-WW1 wastewater (batch no:114), BCR-482 Lichen ve 1573a Tomato Leaves sertifikalı referans maddelerin analizi ve gerçek örneklerde geri kazanma çalışmaları yapıldı. TMDA 53.3 göl suyu ve SPS-WW1 wastewater (batch no:114) standart referans maddelerinden 5'er mL alınıp yöntem uygulandı. Elde edilen veriler Tablo 3.22 ve 3.23 'de görülmektedir. Sonuçlar sertifikalı değerler ile uyum göstermektedir.

Tablo 3.20. Sertifikalı su referans maddelerinin analizi

Element	SPS-WW1			TMDA 53.3		
	Sertifikalı ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ^b ($\mu\text{g L}^{-1}$)	GK (%)	Sertifikalı ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ^b ($\mu\text{g L}^{-1}$)	GK (%)
Cu	400 $\pm$ 2	360 $\pm$ 6	90	308 $\pm$ 2	288 $\pm$ 5	94

^a % 95 güven düzeyinde

^b $\bar{x} \pm SD$, N=3.

Tablo 3.21. Sertifikalı referans maddelerin analizleri

Element	BCR-482 Lichen			1573a Tomato Leaves		
	Sertifikalı ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)	GK (%)	Sertifikalı ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)	GK (%)
Cu	7,03 $\pm$ 0,19	6,41 $\pm$ 0,21	91	4,70 $\pm$ 0,14	4,23 $\pm$ 0,09	90

^a % 95 güven düzeyinde

^b $\bar{x} \pm SD$, N=3.

Geliştirilen yöntemin doğruluğu için, mısır, makarna, bal ve organik bebek maması örneklerine bilinen miktarlarda ($0.75 \mu\text{g g}^{-1}$, $1.50 \mu\text{g g}^{-1}$, $3.00 \mu\text{g g}^{-1}$) Cu(II) eklenerek geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. 3 mL'lik süt örneğine 250 ve $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu(II) eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.24, 3.25 ve Tablo 3.26'da gösterilmiştir. Cu(II) için geri kazanım değerleri %90-99 arasındadır.

Tablo 3.22. Organik bebek maması ve müsli örneklerinde Cu tayini

Element	Organik bebek maması			Müsli		
	Eklenen ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$)	GK (%)	Eklenen ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$)	GK (%)
Cu	-	1.58 $\pm$ 0,05		-	1,21 $\pm$ 0,02	
	1,5	2,96 $\pm$ 0,05	92	0,75	1,90 $\pm$ 0,06	92
	3,0	4,28 $\pm$ 0,10	90	1,5	2,60 $\pm$ 0,06	93

Tablo 3.23. Makarna ve bal örneklerinde Cu tayini

Element	Makarna			Bal		
	Eklenen ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$)	GK (%)	Eklenen ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$)	GK (%)
Cu	-	0,81 $\pm$ 0,02		-	0,10 $\pm$ 0	
	0,75	1,49 $\pm$ 0,06	91	0,75	0,78 $\pm$ 0,04	91
	1,50	2,29 $\pm$ 0,06	99	1,50	1,47 $\pm$ 0,09	91

^a $\bar{x} \pm SD$, N=3.

Tablo 3.24. Süt örneğinde Cu tayini

Element	Süt		
	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	GK (%)
Cu(II)	-	194 $\pm$ 14	
	250	419 $\pm$ 22	90
	500	649 $\pm$ 30	91

^a $\bar{x} \pm SD$, N=3.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışması kapsamında nanoboyutta metal oksit ve grafen bazlı malzemeler sentezlenmiştir. Bu malzemelerin yüzey alanlarının yüksek olduğu, yüzey yüklerinin negatif olduğu, matriks bileşenlerine karşı tolerans limitlerinin oldukça yüksek olduğu, yeniden kullanılabilirliklerinin iyi olduğu ve oldukça hızlı adsorpsiyon ve elüsyon yapabildikleri, yani çok çabuk dengeye geldikleri bulunmuştur. Bu nano malzemeler adsorban olarak kullanılarak çeşitli çevre ve gıda örneklerinde Pd, Rh, Be, Hg ve Cu elementlerinin katı faz ekstraksiyonu sonrası AAS ile tayinleri yapılmıştır. Pd ve Rh tayininde FAAS ve GFAAS, Be tayininde GFAAS, Hg tayininde CVAAS, ve Cu tayininde ise FAAS kullanılmıştır. Kolon ya da uzun süreli çalkalama yöntemlerinin kullanıldığı klasik katı faz ekstraksiyonu yerine nanomalzemeler ile çok kısa bir sürede dengeye ulaşılan yeni dispersif katı faz ekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir. Geliştirilen dört katı faz ekstraksiyon yöntemi için çeşitli parametreler optimize edilmiş ve yöntemlerin analitik açıdan performansları belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemler ile çok farklı matriks içeriğine sahip gerçek örneklerdeki analitlerin tayini hızlı ve doğru bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.1. Nano Mn_2O_3 'ün Pd(II) ve Rh(III) ün Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Kullanılması

Bu çalışmada yeni nano sünger Mn_2O_3 adsorbanı sentezlenip XRD, BET, ve SEM ile karakterize edildi. Bu nano materyal çeşitli örneklerdeki Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için kullanıldı. Yöntemin analitik parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Geliştirilen yöntemde Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresi 30 s olarak bulunmuştur. Asidik çalışma pH'sı 6 dır. Adsorban miktarı 100 mg'dır. Yöntem basit, hızlı, doğru ve güvenilirdir. Malzeme çevre dostudur. Bu

malzeme Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının değişik örneklerden katı faz ekstraksiyonu için ilk kez adsorban olarak kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Yöntemin analitik parametreleri

Parametre	Pd	Rh
pH	6	6
Adsorban miktarı	100 mg	100mg
Elüent	2 mL 2 mol L ⁻¹ HCl	2 mL 2 mol L ⁻¹ HCl
Adsorpsiyon etkileşim süresi	30 s	30 s
Elüsyon etkileşim süresi	30 s	30 s
Adsorpsiyon santrifüj süresi	3 dk	3 dk
Elüsyon santrifüj süresi	3 dk	3 dk
Zenginleştirme faktörü	100	100
Gözlenebilme sınırı (µg/L) (3s/b) (ZF kullanılarak)	1,0	0,37
Tayin sınırı (µg/L) (10s/b)	3,3	1,2
BSS (%)	2,5	1,0
Kalibrasyon doğru denklemi (zenginleştirme yöntemi uygulanmış)	A=0,0052[Pd]+ 0,0003	A=0,008[Rh]- 0,0004
Tayin katsayısı (R ²)	0,9994	0,9996
Lineer aralık (zenginleştirme yöntemi uygulanmış) (µg/L)	12-500	12-500

Mevcut yöntemin doğruluğu SRM 2556 (Used Auto Catalyst Pellets) standart referans maddesi ile test edilmiş, elde edilen değerlerin sertifika değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. İlaveten yöntemin doğruluğu deniz suyu, atık su, kayaç, cadde tozu ve katalitik konvertör örneklerine bilinen miktarlarda analit ekleme geri kazanma çalışması yapılarak test edilmiştir.

Pd(II) ve Rh(III) için geliştirilen zenginleştirme yönteminin literatürdeki katı faz ekstraksiyon yöntemleri ile karşılaştırılması Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Pd(II) ve Rh(III) zenginleştirilmesi için literatürdeki katı faz ekstraksiyonu yöntemleri ile ve mevcut yöntemin karşılaştırılması

Element	Adsorban/Teknik	pH	AK ^a (mg g ⁻¹)	ZF ^b	GS ^c (µg L ⁻¹)	BSS (%)	Etkileşim süresi (dk)	Kullanım sayısı	Örnek	Ref
Pd	İyon baskılı polimer/FAAS	6	9,25-13,3	33	5	3		100	İçme suyu	[159]
Pd, Rh	Fe ₃ O ₄ NPS/ICP-AES	2,5	11,0-15,3				30			[160]
Rh	Modifiye MWCNT/FAAS	3,7	6,6	120	0,01	0,97		50	Su örnekleri, alaşım	[161]
Rh	Mikrokristal naftalin/Spektrofotometre	3,3-5,8			20	1,2			sentetik örnekler	[162]
Rh	İyon baskılı polimer/ Resonans ışık saçılması	6	14,5	10	0,024	<3,0		20	Su, alaşım, katalizör	[163]
Rh	Fonksiyonize Amberlite XAD-4/ICP-AES	6,5	26,3	10	50	4,1	7 h	10	İçme suyu	[164]
Pd, Rh	Fe ₃ O ₄ nanopartikül/FAAS	10,5	27,2-31,8	150	2,9-1,4	1,9-1,7	2		Alaşım cadde tozu	[165]
Pd	QAHBA ^d modifiye nano Alumina	4,5-6,5	7,6	10	0,44	2,3	4	30	Su örnekleri	[166]
Pd, Rh	Nano sünger Mn ₂ O ₃ /FAAS	6	42, 6,2	100	1,0-0,37	2,5-1,0	30 s	120	Cadde tozu, kayaç, su, konvertör	Bu çalışma

^a AK: Adsorpsiyon Kapasitesi, ^b ZF: Zenginleştirme Faktörü, ^c GS: Gözlenebilirlik Sınırı, ^d QAHBA: 3-(8-quinolinylazo)-4-hydroxybenzoic acid

Literatürdeki diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında;

- ❖ Mevcut yöntem yüksek bir zenginleştirme faktörü,
- ❖ Kısa dengeye ulaşma süresi,
- ❖ Pd(II) için yüksek adsorpsiyon kapasitesi,
- ❖ Kullanım sayısının yüksek olması,
- ❖ Matriks içeriği yoğun olan örneklerle uygulanabilir olması
- ❖ Metal iyonları ile şelat oluşturmak için şelat yapıcıya gerek kalmaması,
- ❖ Gözlenebilme sınırı ve kesinliğin diğer yöntemlerle karşılaştırılabilir ve/veya daha iyi olması gibi avantajlara sahiptir.

4.2. Tannik Asit Fonksiyonelize Edilmiş İndirgenmiş Grafen Oksit (TARGO)' in Be(II)'un Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması

Sentezlenen ve karakterize edilen TARGO kompoziti Be(II) iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesinde ilk kez adsorban olarak kullanılmıştır. Yöntemin optimum parametreleri Tablo 4.3'de verilmiştir. Geliştirilen yöntemde Be(II) iyonlarının adsorpsiyon ve elüsyon için etkileşim süresi 3 dakika olarak bulunmuştur. pH:6 ve adsorban miktarı 100 mg'dır.

Tablo 4.3. Yöntemin analitik parametreleri

Parametre	Be
pH	6
Adsorban miktarı	100 mg
Elüent	2 mL 1,5 mol L ⁻¹ HCl
Adsorpsiyon etkileşim süresi	3 dk
Elüsyon etkileşim süresi	3 dk
Adsorpsiyon Santrifüj Süresi	5 dk
Elüsyon Santrifüj Süresi	5 dk
Zenginleştirme Faktörü	125
Gözlenebilme sınırı (ng/L) (3s/b) (ZF kullanılarak)	0.84
Tayin sınırı (ng/L) (10s/b)	2.77
BSS (%)	2.9
Kalibrasyon doğru denklemi (Yöntem uygulanmış)	A=0,0157 [Be] + 0,0011
Tayin katsayısı (R ²)	0,9991
Lineer aralık (Yöntem uygulanmış) (µg/L)	0,1-1,0

Mevcut yöntemin doğruluğu için TMDA 70 göl suyu standart referans maddesi analiz edilmiştir. Elde edilen değerlerin sertifikalı değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca atık su, kuyu suyu, içme suyu ve cadde tozu örneklerine bilinen miktarlarda Be(II) eklenerek geri kazanma çalışması gerçekleştirilmiştir.

Mevcut katı faz ekstraksiyonu yönteminin literatürdeki diğer yöntemlerle kıyaslanması Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4. Be(II) zenginleştirilmesi için literatürdeki katı faz ekstraksiyonu yöntemleri ile ve mevcut yöntemin karşılaştırılması

pH	AK ^a (mg g ⁻¹)	ZF ^b	GS ^c (ng L ⁻¹)	BSS (%)	Adsorban/Teknik	Etkileşim süresi (dk)	Örnek	Ref
6-9	--	125	45	1,2	Anyon değiştirici reçine/FAAS	--	Su örnekleri	[167]
8-10		100	0,6	3-4	Aktif karbon/GFAAS		Su örnekleri	[168]
9,5	--	16,7	1,0	2,9	CPE ^d (katı faz ekstraksiyonu/ICP-AES		Su örnekleri	[169]
5	--	20	510	1,5-2,1	CPE ^d /UV		Su örnekleri	[170]
6-6,6	0,4	200	200	--	Kuinalizarin modifiye C18 silika/FAAS		Alaşım ve su örnekleri	[171]
6	--		0,18	≤3,0	Oasis SPE kartuş/GFAAS		Kas ve ciğer	[172]
6	3,9	125	0,84	2,9	TARGO/GFAAS	5	Su, cadde tozu, kayaç, konvertör	Bu çalışma

^a AK: Adsorpsiyon Kapasitesi, ^b ZF: Zenginleştirme Faktörü, ^c GS: Gözlenebilme Sınırı ^d CPE: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Literatürdeki diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında;

- ❖ Asidik çalışma pH'sının olması
- ❖ Tekrarlanabilirliğinin yüksek olması
- ❖ Mevcut yöntem daha yüksek zenginleştirme faktörü,
- ❖ Kısa dengeye ulaşma süresi
- ❖ Yüksek adsorpsiyon kapasitesi
- ❖ Kullanım sayısının yüksek olması
- ❖ Matriks içeriği değişik örneklerle kolaylıkla uygulanabilir olması
- ❖ Gözlenebilme sınırının düşük olması gibi üstünlüklere sahiptir.

4.3. Manyetik G-ZnFe₂O₄ Kompozitinin Hg(II)'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması

Sentezi ve karakterizasyonu yapılan manyetik G-ZnFe₂O₄ kompoziti Hg(II) iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesinde ilk kez adsorban olarak kullanılmıştır. Yöntemin optimum parametreleri Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Yöntemin analitik parametreleri

Parametre	Hg
pH	6
Adsorban miktarı	100 mg
Elüent	5 mL, 2 mol L ⁻¹ HCl
Adsorpsiyon etkileşim süresi	3 dk
Elüsyon etkileşim süresi	3 dk
Zenginleştirme Faktörü	30
Gözlenebilme sınırı (µg/L) (3s/b) (ZF kullanılarak)	0,015
Tayin sınırı (µg/L) (10s/b)	0,05
BSS (%)	2.7
Kalibrasyon doğru denklemi (Yöntem uygulanmış)	$A = 0,0078 [Hg] + 0,0018$
Tayin katsayısı (R ²)	0,9972
Lineer aralık (yöntem uygulanmış) (µg/L)	0,25-10

Mevcut yöntemin doğruluğu için DOLT-4 dogfish liver, NCS ZC 81002b human hair ve SPS-WW1 atık su standart referans maddesi analiz edilmiştir. Ayrıca atık su, kuyu suyu, içme suyu ve balık örneklerine bilinen miktarlarda Hg(II) eklenerek geri kazanma çalışması gerçekleştirilmiştir.

Mevcut katı faz ekstraksiyonu yönteminin literatürdeki diğer yöntemlerle kıyaslanması Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Hg(II) zenginleştirilmesi için literatürdeki katı faz ekstraksiyonu yöntemleri ile ve mevcut yöntemin karşılaştırılması

Adsorban/Teknik	pH	AK ^a (mg g ⁻¹)	ZF ^b	GS ^c (ng L ⁻¹)	BSS (%)	Adsorpsiyon	Örnek	Ref
						etkileşim süresi (dk)		
Ditizon modifiye edilmiş Fe ₃ O ₄ nanoparçacık/CVAAS	8,5	112	250	50	11,1	5	Su, bitki, dış macunu	[173]
Modifiye nano polimer/CVAAS	2,8	44	100	40	--	3000	Su, süt	[174]
Modifiye nano Fe ₃ O ₄ /Alumina/CVAAS	4,5	21,7	250	5	3,5	10	Su, kan	[175]
4-bpdb modifiye edilmiş C18-silika ^d /CVAAS	4,5	0,49	128	1,87	2,98-4,45		Su, balık, süt	[176]
Modifiye edilmiş silika/CVAAS	2,0	200	1000	0,475	0,52-1,01	15	Su	[177]
Modifiye edilmiş reçine/CVAAS	1,0	--	42	6-10	3,5		Deniz ürünleri	[178]
İyon baskılı polimer/CVAAS	7,0	6,4	100	6	5,0-9,0	15	Su	[179]
İyon baskılı polimer/CVAAS	8,0	41	250	50	2,4	60	Su	[180]
1-açıl asetiltiyosemikarbazit modifiye edilmiş aktif karbon/ICP/OES	3,0	67,8	100	120	<4,0	10	Su	[64]
G-ZnFe ₂ O ₄ /CVAAS	6,0	4,33	30	15	2,7	3	Su, balık	Bu Çalışma

AK: Adsorpsiyon Kapasitesi, ^bZF: Zenginleştirme Faktörü, ^cGS: Gözlenebilme Sınırı, ^d4-bpdb: (1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene

Literatürdeki diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında;

- ❖ Bu yöntemde kullanılan adsorbanın manyetik olması sebebiyle herhangi bir cihaza ya da ekipmana ihtiyaç duyulmadan faz ayırmaları gerçekleştirilebilmesi
- ❖ Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin hızlı olması
- ❖ Asidik çalışma pH'sının olması (pH:6)
- ❖ Tekrarlanabilirliğinin yüksek olması
- ❖ Mevcut yöntem daha yüksek zenginleştirme faktörü (30),
- ❖ Kısa dengeye ulaşma süresi (3 dkika)
- ❖ Kullanım sayısının yüksek olması
- ❖ Matriks içeriği değişik örneklerle kolaylıkla uygulanabilir olması
- ❖ Gözlenebilme sınırının düşük olması gibi üstünlüklere sahiptir.

4.4. Polidopamin Kaplı Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$)' nin Cu(II) 'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılması

Sentezi ve karakterizasyonu yapılan polidopamin kaplı Fe_3O_4 nanopartikülleri ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$) Cu(II) iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesinde ilk kez adsorban olarak kullanılmıştır. Yöntemin optimum parametreleri Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Yöntemin analitik parametreleri

Parametre	Cu
pH	5
Adsorban miktarı	40 mg
Elüent	3 mL 2 mol L ⁻¹ HNO ₃
Adsorpsiyon etkileşim süresi	--
Elüsyon etkileşim süresi	5 s
Zenginleştirme Faktörü	150
Gözlenebilme sınırı (µg/L) (3s/b) (ZF kullanılarak)	0,22
Tayin sınırı (µg/L) (10s/b)	0,73
BSS (%)	3,7
Kalibrasyon doğru denklemi (Yöntem uygulanmış)	$A = 0,0422[\text{Cu}] + 0,0015$
Tayin katsayısı (R^2)	0,9992
Lineer aralık Yöntem uygulanmış) (µg/mL)	0,015-0,75

Metodun doğruluğunu onaylamak için TMDA 53.3 Lake water, SPS-WW1 wastewater (batch no:114), BCR-482 Lichen ve 1573a Tomato Leaves sertifikalı referans maddelerin analizi ve gerçek örneklerde geri kazanma çalışmaları yapıldı. Ayrıca müsli, makarna, bal, organik bebek maması ve süt örneklerine bilinen miktarlarda Cu (II) eklenerek geri kazanma çalışması gerçekleştirilmiştir.

Mevcut katı faz ekstraksiyonu yönteminin literatürdeki diğer yöntemlerle kıyaslanması Tablo 4.8’de verilmiştir.

Table 4.8. Cu(II) zenginleştirilmesi için literatürdeki katı faz ekstraksiyonu yöntemleri ile ve mevcut yöntemin karşılaştırılması

Adsorban / teknik	Adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresi (dk)					Kullanım sayısı	Adsorban miktarı (mg)	Örnek	Referans	
	pH	AK (mg g ⁻¹)	ZF	GS (µg L ⁻¹)	BSS (%)					
Schiff bazı/silika/magnetit/FAAS	7	-	87,5	0,12	1,8	10, 2	-	130	Su, gıda ve saç	[136]
Fe ₃ O ₄ /hidroksiapetit/grafen quantum dot/ ICP-AES	5	-	39,2	0,58	0,87	15, 10	8	20	Gıda	[181]
Chrysin-fonksiyonelize silika-core shell manyetik nanopartikül/FAAS	6	24,34	100	0,3	1,9	30, 5	10	60	İçme, göl, ırmak suyu	[138]
Manyetik kitosan–grafen quantum dot / ICP-OES	6	-	39,3	0,015	0,87	10, 10	7	20	Sebze, meyve, bitki	[182]
Bismutol-II-immobilize manyetik nanopartikül/ ICP-OES	7	5,3	95	0,058	4,6	10, 5	3	100	İrmak, göl suyu	[183]
SiO ₂ -kaplı manyetik grafen oksit modifiye polypirrol–politüyofen/FAAS	5,8	201	44	0,15	<6	6,5, 12	5	22	Domates, elma, kuyu, ırmak ve şişe suyu	[184]
Fe ₃ O ₄ /IRMOF-3/ETAAS	5	2,4	50	0,073	0,4	15, 15	10	15	Göl ve içme suyu	[185]
Fe ₃ O ₄ @PDA/FAAS	5	28	150	0,22	2,7	0 ve 5 s	8	40	Organik bebek maması, müsli makarna, bal, süt	Bu çalışma

Literatürdeki diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında;

- ❖ Bu yöntemde kullanılan adsorbanın manyetik olması sebebiyle herhangi bir ayırma cihazına yada ekipmana ihtiyaç duyulmadan faz ayırmaları gerçekleştirilebilmesi
- ❖ Adsorpsiyon işleminde vorteks veya herhangi bir çalkayıcıya gerek kalmadan çok hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi
- ❖ Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin 5 saniyede tamamlanabilmesi
- ❖ Asidik çalışma pH'sının olması
- ❖ Tekrarlanabilirliğinin yüksek olması
- ❖ Mevcut yöntem daha yüksek zenginleştirme faktörü,
- ❖ Yüksek adsorpsiyon kapasitesi
- ❖ Kullanım sayısının yüksek olması
- ❖ Matriks içeriği değişik örneklerle kolaylıkla uygulanabilir olması

KAYNAKLAR

1. Türker, A. R., 2016. Speciation of trace metals and metalloids by solid phase extraction with spectrometric detection: a critical review. **Turkish Journal of Chemistry**, **40** (6): 847-867.
2. Türker, A. R., 2012. Separation, preconcentration and speciation of metal ions by solid phase extraction. **Separation & Purification Reviews**, **41** (3): 169-206.
3. Bendicho, C., Bendicho-Lavilla, C., Lavilla, I., 2016. Nanoparticle-assisted chemical speciation of trace elements. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **77**, 109-121.
4. Gürmen, S., Ebin, B., 2008. Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1. **Metalurji Dergisi**, **150**, 31-38.
5. Oyar, P., 2014. Diş hekimliğinde kullanılan nanopartiküller, kullanım alanları ve biyouyumluluk. **Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi**, **24** (1): 125-133.
6. Grafenin Keşfi, Hacettepe üniversitesi nanobülten dergisi. 16. Sayı Aralık 2012 5-10.
7. Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. **Journal of Hazardous Materials**, **211**, 317-331.
8. Aras, N. K., Ataman, O. Y., (2007). Trace element analysis of food and diet Vol 7). Royal Society of Chemistry 362 pp. .
9. Burguera, J. L., Burguera, M., 2009. Recent on-line processing procedures for biological samples for determination of trace elements by atomic spectrometric methods. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, **64** (6): 451-458.
10. Shaheen, S. M., Tsadilas, C. D., Rinklebe, J., 2013. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, **201**, 43-56.

11. Prasad, M. N. V., 2008. Trace Elements As Contaminants and Nutrients: Consequences in Ecosystems and Human Health. John Wiley Sons. 778 pp.
12. Baytak, S., Arslan, Z., 2015. Solid phase extraction of trace elements in water and tissue samples on a mini column with diphenylcarbazone impregnated nano-TiO₂ and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Clean-Soil, Air, Water**, **43**(6): 822-829.
13. Vázquez, M., Calatayud, M., Piedra, C. J., Chiocchetti, G. M., Vélez, D., Devesa, V., 2015. Toxic trace elements at gastrointestinal level. **Food and Chemical Toxicology**, **86**, 163-175.
14. Ugulu, I., 2015. Determination of heavy metal accumulation in plant samples by spectrometric techniques in Turkey. **Applied Spectroscopy Reviews**, **50**(2): 113-151.
15. Verma, C., Tapadia, K., Soni, A. B., 2017. Determination of iron (III) in food, biological and environmental samples. **Food Chemistry**, **221**, 1415-1420.
16. WHO., 2004. Guidelines for drinking-water quality (Vol. 1 World Health Organization).
17. TSE 2000. TS 266: Sular-insanî tüketim amaçlı sular yönetmeliği Türk Standardları Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
18. Gouda, A. A., 2014. Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace amount of manganese (II) in water and food samples. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **131**, 138-144.
19. Punrat, E., Tutiyaarn, P., Chuanuwatanakul, S., Chailapakul, O., 2017. Determination of nickel (II) by ion-transfer to hydroxide medium using sequential injection-electrochemical analysis (SIECA). **Talanta**, **168**, 286-290.
20. Bhattacharya, P. T., Misra, S. R., Hussain, M., 2016. Nutritional aspects of essential trace elements in oral health and disease: an extensive review. **Scientifica** 1-12.

21. Moradi, M., Kashanaki, R., Borhani, S., Bigdeli, H., Abbasi, N., Kazemzadeh, A., 2017. Optimization of supramolecular solvent microextraction prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry for total selenium determination in food and environmental samples. **Journal of Molecular Liquids**, **232**, 243-250.
22. Bunch, D. R., Cieslak, W., Wang, S., 2017. Whole blood selenium determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Clinical Biochemistry** (in press).
23. Hua, M., Wang, C., Qian, J., Wang, K., Yang, Z., Liu, Q., . Wang, K., 2015. Preparation of graphene quantum dots based core-satellite hybrid spheres and their use as the ratiometric fluorescence probe for visual determination of mercury (II) ions. **Analytica Chimica Acta**, **888**, 173-181.
24. Li, R., Liu, L., Yang, F., 2013. Preparation of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite and its application in adsorption of aqueous Hg (II). **Chemical Engineering Journal**, **229**, 460-468.
25. Zhang, Y., Yan, L., Xu, W., Guo, X., Cui, L., Gao, L., Du, B., 2014. Adsorption of Pb (II) and Hg (II) from aqueous solution using magnetic CoFe₂O₄-reduced graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, **191**, 177-182.
26. Tadjarodi, A., Ferdowsi, S. M., Zare-Dorabei, R., Barzin, A., 2016. Highly efficient ultrasonic-assisted removal of Hg (II) ions on graphene oxide modified with 2-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone: adsorption isotherms and kinetics studies. **Ultrasonics Sonochemistry**, **33**, 118-128.
27. Burguera, J. L., Burguera, M., Rondon, C., Carrero, P., Brunetto, M. R., de Peña, Y. P., 2000. Determination of beryllium in natural and waste waters using on-line flow-injection preconcentration by precipitation/dissolution for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **52**(1): 27-37.
28. Jiang, C., He, F., 2003. Spectrofluorimetric determination of trace amounts of beryllium in mineral water and human's hair. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **59** (6): 1321-1328.
29. Pouyan, M., Bagherian, G., Goudarzi, N., 2016. Determination of ultra-trace palladium (II) in water, soil, and food samples by dispersive liquid-liquid

- microextraction-atomic absorption spectrometry using 2-mercaptobenzimidazole as a complexing agent. **Microchemical Journal**, **127**, 46-51.
30. Shokrollahi, A., Ramdar, K., 2017. Determination of trace amounts of palladium by solution scanometric method. **Journal of Taibah University for Science** (in press).
 31. Ojeda, C. B., Rojas, F. S., 2005. Determination of rhodium: since the origins until today: spectrophotometric methods. **Talanta**, **67** (1): 1-19.
 32. Molaakbari, E., Mostafavi, A., Afzali, D., 2011. Ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction method for preconcentration of trace amounts of rhodium prior to flame atomic absorption spectrometry determination. **Journal of Hazardous Materials**, **185** (2): 647-652.
 33. Pourbasheer, E., Morsali, S., Banaei, A., Aghabalazadeh, S., Ganjali, M. R., Norouzi, P., 2015. Design of a novel optical sensor for determination of trace amounts of copper by UV/vis spectrophotometry in the real samples. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **26**, 370-374.
 34. Tobiasz, A., Walas, S., Landowska, L., Konefał-Góral, J., 2012. Improvement of copper FAAS determination conditions via preconcentration procedure with the use of salicylaldoxime complex trapped in polymer matrix. **Talanta**, **96**, 82-88.
 35. Hu, B., He, M., Chen, B., 2015. Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, **407** (10): 2685-2710.
 36. Lemos, V. A., Teixeira, L. S. G., Bezerra, M. D. A., Costa, A. C. S., Castro, J. T., Cardoso, L. A. M., Santos, L. N., 2008. New materials for solid-phase extraction of trace elements. **Applied Spectroscopy Reviews**, **43** (4): 303-334.
 37. Hoenig, M., 2001. Preparation steps in environmental trace element analysis-facts and traps. **Talanta**, **54** (6): 1021-1038.

38. Płotka-Wasyłka, J., Szczepańska, N., de la Guardia, M., Namieśnik, J., 2016. Modern trends in solid phase extraction: new sorbent media. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 77, 23-43.
39. Mizuike, A., 1986. Preconcentration techniques for inorganic trace analysis. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, 324 (7): 672-677.
40. Mester, Z., Sturgeon, R. E., 2003. Sample Preparation For Trace Element Analysis (Vol. 41). Elsevier. 1338 pp
41. Żwir-Ferenc, A., Biziuk, M., 2006. Solid phase extraction technique-trends, opportunities and applications. **Polish Journal of Environmental Studies**, 15 (5): 677-690.
42. Thurman, E. M., 1998. Solid-phase extraction: principles and practice. Chemical analysis, (Vol. 16). New York: John Wiley Sons. 372 pp.
43. Constantin, B., 2010. Carbon nanotubes as a new solid phase extraction sorbent for analysis of environmental pollutants, pp. 523-541 In: carbon nanotubes (Eds :Marulanda J. M.,) In Tech open science, China.
44. Telepchak, M. J., Chaney, G., August, T. F., 2004. Forensic and Clinical Applications of Solid Phase Extraction. Totowa, NJ: Humana Press. 370 pp.
45. Berrueta, L. A., Gallo, B., Vicente, F., 1995. A review of solid phase extraction: basic principles and new developments. **Chromatographia**, 40 (7-8): 474-483.
46. Gjerde, D. T., Hoang, L., Hornby, D., 2009. RNA Purification and Analysis: Sample Preparation, Extraction, Chromatography. John Wiley Sons. 206 pp.
47. Simpson, N. J., 2000. Solid-phase Extraction: Principles, Techniques, and Applications. CRC press. 528 pp.
48. Camel, V., 2003. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 58 (7): 1177-1233.
49. Das, D., Dutta, M., Cervera, M. L., de la Guardia, M., 2012. Recent advances in on-line solid-phase pre-concentration for inductively-coupled plasma techniques for determination of mineral elements. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 33, 35-45.

50. Wierucka, M., Biziuk, M., 2014. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **59**, 50-58.
51. Khezeli, T., Daneshfar, A., 2017. Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **89**, 99-118.
52. Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Štajnbaher, D., Schenck, F. J., 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC international**, **86** (2): 412-431.
53. Płotka-Wasyłka, J., Szczepańska, N., de la Guardia, M., Namieśnik, J., 2015. Miniaturized solid-phase extraction techniques. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **73**, 19-38.
54. Andrade-Eiroa, A., Canle, M., Leroy-Cancellieri, V., Cerdà, V., 2016. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. part ii. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **80**, 655-667.
55. Turan, Ş., Tokaloğlu, Ş., Şahan, A., Soykan, C., 2012. Synthesis, characterization and application of a chelating resin for solid phase extraction of some trace metal ions from water, sediment and tea samples. **Reactive and Functional Polymers**, **72** (10):722-728.
56. Tokaloğlu, Ş., Livkebabcı, A., 2009. A new solid-phase extraction method for the determination of Cu (II) and Fe (III) in various samples by flame atomic absorption spectrometry using N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine. **Microchimica Acta**, **164** (3-4): 471-477.
57. Tokaloğlu, Ş., Arsav, S., Delibaş, A., Soykan, C., 2009. Indirect speciation of Cr (III) and Cr (VI) in water samples by selective separation and preconcentration on a newly synthesized chelating resin. **Analytica Chimica Acta**, **645** (1): 36-41.
58. Tokaloğlu, Ş., Oymak, T., Kartal, Ş., 2004. Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration

- with dimethylglyoxime on silica gel. **Analytica Chimica Acta**, **511** (2): 255-260.
59. Tokalioglu, Ş., Kartal, Ş., Elci, L., 2000. Speciation and determination of heavy metals in lake waters by atomic absorption spectrometry after sorption on amberlite XAD-16 resin. **Analytical Sciences**, **16** (11): 1169-1174.
 60. Çetin, T., Tokaloğlu, Ş., Ülgen, A., Şahan, S., Özentürk, İ., Soykan, C., 2013. Synthesis/characterization of a new chelating resin and on-line solid phase extraction for the determination of Ag (I) and Pd (II) from water, cream, anode slime and converter samples by flow injection flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **105**, 340-346.
 61. Kendüzler, E., Türker, A. R., 2005. Optimization of a new resin, Amberlyst 36, as a solid-phase extractor and determination of copper (II) in drinking water and tea samples by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Separation Science**, **28** (17): 2344-2349.
 62. Baytak, S., Türker, A. R., 2006. Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA. **Journal of Hazardous Materials**, **129** (1): 130-136.
 63. Khazaeli, S., Nezamabadi, N., Rabani, M., Panahi, H. A., 2013. A new functionalized resin and its application in flame atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction in water samples. **Microchemical Journal**, **106**, 147-153.
 64. Gao, R., Hu, Z., Chang, X., He, Q., Zhang, L., Tu, Z., Shi, J., 2009. Chemically modified activated carbon with 1-acylthiosemicarbazide for selective solid-phase extraction and preconcentration of trace Cu (II), Hg (II) and Pb (II) from water samples. **Journal of Hazardous Materials**, **172** (1): 324-329.
 65. Xie, F., Lin, X., Wu, X., Xie, Z., 2008. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **74** (4): 836-843.

66. Parham, H., Pourreza, N., Rahbar, N., 2009. Solid phase extraction of lead and cadmium using solid sulfur as a new metal extractor prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, **163** (2): 588-592.
67. Tavallali, H., Malekzadeh, H., Dadvar, F., Tabandeh, M., Haghshenas, M., 2013. Chemically functionalized γ -alumina with Alizarin red-s for separation and determination of trace amounts of Pb (II) and Ag (I) ions by solid phase extraction-Flame Atomic Absorption Spectrometry in environmental and biological samples. **Arabian Journal of Chemistry** (in press).
68. Zhang, L., Chang, X., Li, Z., He, Q., 2010. Selective solid-phase extraction using oxidized activated carbon modified with triethylenetetramine for preconcentration of metal ions. **Journal of Molecular Structure**, **964** (1): 58-62.
69. Zhang, Y., Chen, B., Wu, S., He, M., Hu, B., 2016. Graphene oxide-TiO₂ composite solid phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the speciation of inorganic selenium in water samples. **Talanta**, **154**, 474-480.
70. Hoque, M. I., Chowdhury, D. A., Holze, R., Chowdhury, A. N., Azam, M. S., 2015. Modification of Amberlite XAD-4 resin with 1, 8-diaminonaphthalene for solid phase extraction of copper, cadmium and lead, and its application to determination of these metals in dairy cow's milk. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, **3** (2): 831-842.
71. Tajik, S., Taher, M. A., 2011. A new sorbent of modified MWCNTs for column preconcentration of ultra trace amounts of zinc in biological and water samples. **Desalination**, **278** (1): 57-64.
72. Lemos, V. A., da Silva, D. G., de Carvalho, A. L., de Andrade Santana, D., dos Santos Novaes, G., dos Passos, A. S., 2006. Synthesis of amberlite XAD-2-PC resin for preconcentration and determination of trace elements in food samples by flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, **84** (1): 14-21.

73. Svanberg, S., 2012. Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications (Vol. 6). Springer Science Business Media. 580 pp.
74. Lajunen, L. (2007). Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. Royal Society of Chemistry. 275 pp.
75. Kealey, D., Haines, P. J. (2002). Instant notes. Analytical Chemistry, 270-280. 352 pp.
76. García, R., Báez, A. P., 2012. Atomic absorption spectrometry (AAS). 1-13 pp. In: Atomic Absorption Spectroscopy, (Ed MA Farrukh, Ed.) INTECH Open Access Publisher.
77. Cantle, J. E., 1986. Atomic Absorption Spectrometry (Vol. 5). Elsevier. 447 pp.
78. Lagalante, A. F., 2004. Atomic Absorption Spectroscopy: A tutorial Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, **34** (3): 173-189.
79. Dagnall R. M., Kirkbright G. F., 1969. Second International Atomic Absorption Spectroscopy Conference, Sheffield, UK.
80. Van Loon, J. A. 1980. Analytical Atomic Absorption Spectroscopy: Selected Methods. Elsevier. 348 pp.
81. Gauglitz, G., Vo-Dinh, T., 2006. Handbook of Spectroscopy. John Wiley Sons. 538 pp.
82. Wu, P., He, S., Luo, B., Hou, X., 2009. Flame furnace atomic absorption spectrometry: a review. **Applied Spectroscopy Reviews**, **44** (5): 411-437.
83. Harris, D. C., 2010. Quantitative Chemical Analysis. W. H. Freeman and Company, USA.
84. Skoog, D. A. H., James, F., Nieman, T. A., 2007. Principles of Instrumental Analysis, Douglas Thomson Brooks/Cole. 1039 pp.
85. Butcher, D. J., 2002. Advances in electrothermal atomization for atomic absorption and atomic fluorescence. **Applied Spectroscopy Reviews**, **37** (3): 305-319.
86. Schlemmer, G., 2013. Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: A Laboratory Guide. Birkhäuser. 261 pp.

87. Lemos, V. A., de Carvalho, A. L., 2010. Determination of cadmium and lead in human biological samples by spectrometric techniques: a review. **Environmental Monitoring and Assessment**, **171** (1): 255-265.
88. Bings, N. H., Bogaerts, A., Broekaert, J. A., 2010. Atomic spectroscopy: a review. **Analytical Chemistry**, **82** (12): 4653-4681.
89. Long, Z., Luo, Y., Zheng, C., Deng, P., Hou, X., 2012. Recent advance of hydride generation–analytical atomic spectrometry: Part I-technique development. **Applied Spectroscopy Reviews**, **47**(5): 382-413.
90. Long, Z., Chen, C., Hou, X., Zheng, C., 2012. Recent advance of hydride generation–analytical atomic spectrometry: part II-analysis of real samples. **Applied Spectroscopy Reviews**, **47** (7): 495-517.
91. Robinson, J. W., Frame, E. S., Frame II, G. M., 2005. Undergraduate Instrumental Analysis. CRC Press. 1079 pp.
92. Hamamatsu Photonics, K. K., 2007. Photomultiplier tubes: Basics and applications. Edition 3, 310pp
93. Smith, K. A., Cresser, M. S., 2003. Soil and Environmental Analysis: Modern Instrumental Techniques. CRC Press. 700 pp.
94. Paré, J. R. J., Bélanger, J. M. R., 1997. Instrumental Methods in Food Analysis (Vol. 18). Elsevier. 486 pp.
95. Broekaert, J. A., 2006. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. John Wiley Sons. 432 pp.
96. Pereiro-García, R., Medel, A. S., Costa-Fernández, J., Tomás-Morer, X., Ferré-Baldrich, J., Fernández-Ruano, L., Gestal-Pose, M., 2013. Basic Chemometric Techniques in Atomic Spectroscopy. Royal Society of Chemistry 444 pp.
97. Ramesh, K. T., 2009. Nanomaterials. In Nanomaterials (pp. 1-20). Springer, Boston, US 298 pp.
98. Lue, J. T., 2007. Physical Properties of Nanomaterials. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol 10, 1-46 pp.

99. González-Sálamo, J., Socas-Rodríguez, B., Hernández-Borges, J., Rodríguez-Delgado, M. Á., 2016. Nanomaterials as sorbents for food sample analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **85**, 203-220.
100. Sitko, R., Zawisza, B., Malicka, E., 2013. Graphene as a new sorbent in analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **51**, 33-43.
101. Fenzl, C., Hirsch, T., Baeumner, A. J., 2016. Nanomaterials as versatile tools for signal amplification in (bio) analytical applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **79**, 306-316.
102. Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S. K., Grace, A. N., Bhatnagar, A., 2016. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. **Chemical Engineering Journal**, **306**, 1116-1137.
103. Peralta-Videa, J. R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M. L., de la Rosa, G., Hong, J., Gardea-Torresdey, J. L., 2011. Nanomaterials and the environment: a review for the biennium 2008-2010. **Journal of Hazardous Materials**, **186** (1): 1-15.
104. Cayuela, A., Benítez-Martínez, S., Soriano, M. L., 2016. Carbon nanotools as sorbents and sensors of nanosized objects: The third way of analytical nanoscience and nanotechnology. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **84**, 172-180.
105. Tan, K. B., Vakili, M., Horri, B. A., Poh, P. E., Abdullah, A. Z., Salamatinia, B., 2015. Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, **150**, 229-242.
106. Ravi, S., Vadukumpully, S., 2016. Sustainable carbon nanomaterials: recent advances and its applications in energy and environmental remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, **4** (1): 835-856.
107. Wu, Z. S., Zhou, G., Yin, L. C., Ren, W., Li, F., Cheng, H. M. 2012. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. **Nano Energy**, **1** (1): 107-131.

108. Hong, G., Diao, S., Antaris, A. L., Dai, H., 2015. Carbon nanomaterials for biological imaging and nanomedicinal therapy. **Chemical Reviews**, **115** (19), 10816-10906.
109. Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., Joo, S. W., 2014. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. **Nanoscale Research Letters**, **9**(1): 393-393.
110. Sinnott, S. B., Andrews, R., 2001. Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, **26** (3): 145-249.
111. Nunes-Pereira, J., Silva, A. R., Ribeiro, C., Carabineiro, S. A. C., Buijnsters, J. G., Lanceros-Méndez, S., 2017. Nanodiamonds/poly (vinylidene fluoride) composites for tissue engineering applications. **Composites Part B: Engineering**, **111**, 37-44.
112. Wang, X., Low, X. C., Hou, W., Abdullah, L. N., Toh, T. B., Mohd Abdul Rashid, M., Chow, E. K. H., 2014. Epirubicin-adsorbed nanodiamonds kill chemoresistant hepatic cancer stem cells. **ACS Nano**, **8** (12): 12151-12166.
113. Mochalin, V. N., Shenderova, O., Ho, D., Gogotsi, Y., 2012. The properties and applications of nanodiamonds. **Nature Nanotechnology**, **7**(1): 11-23.
114. Beyler-Çiğil, A., Kahraman, M. V., 2016. Effect of surface modification on nanodiamond particles for surface and thermal property of UV-curable hybrid coating. **Progress in Organic Coatings**, **101**, 468-476.
115. Kozak, H., Artemenko, A., Čermák, J., Švrček, V., Kromka, A., Rezek, B., 2016. Oxidation and reduction of nanodiamond particles in colloidal solutions by laser irradiation or radio-frequency plasma treatment. **Vibrational Spectroscopy**, **83**, 108-114.
116. Carboni, A., Emke, E., Parsons, J. R., Kalbitz, K., de Voogt, P., 2014. An analytical method for determination of fullerenes and functionalized fullerenes in soils with high performance liquid chromatography and UV detection. **Analytica Chimica Acta**, **807**, 159-165.

117. Wang, L., 2015. Solvated fullerenes, a new class of carbon materials suitable for high-pressure studies: A review. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, **84**, 85-95.
118. The discovery of fullerenes, 2010. American Chemical Society | National Historic Chemical Landmarks.
119. Isaacson, C. W., Kleber, M., Field, J. A., 2009. Quantitative analysis of fullerene nanomaterials in environmental systems: a critical review. **Environmental Science Technology**, **43** (17): 6463-6474.
120. Zhang, R., Chen, W., 2017. Recent advances in graphene-based nanomaterials for fabricating electrochemical hydrogen peroxide sensors. **Biosensors and Bioelectronics**, **89**, 249-268.
121. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S., 2010. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, **22** (35): 3906-3924.
122. Yan, Z., Barron, A. R., 2010. Characterization of Graphene by Raman Spectroscopy. Open Stax-CNX Modul,
123. Zhang, Y., Wu, B., Xu, H., Liu, H., Wang, M., He, Y., Pan, B., 2016. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. **Nano Impact**, **3**, 22-39.
124. Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., Zboril, R., 2016. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. **Chemical Reviews**, **116** (9): 5464-5519.
125. Liu, Q., Shi, J., Jiang, G., 2012. Application of graphene in analytical sample preparation. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **37**, 1-11.
126. Zhao, J., Wang, Z., White, J. C., Xing, B., 2014. Graphene in the aquatic environment: adsorption, dispersion, toxicity and transformation. **Environmental Science Technology**, **48** (17): 9995-10009.

127. Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. **Journal of Hazardous Materials**, **211**, 317-331.
128. Xu, J., Wu, P., Ye, E. C., Yuan, B. F., Feng, Y. Q., 2016. Metal oxides in sample pretreatment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **80**, 41-56.
129. Chen, D., Wang, Q., Wang, R., Shen, G., 2015. Ternary oxide nanostructured materials for supercapacitors: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, **3**(19): 10158-10173.
130. Khan, M., Tahir, M. N., Adil, S. F., Khan, H. U., Siddiqui, M. R. H., Al-warthan, A. A., Tremel, W., 2015. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. **Journal of Materials Chemistry A**, **3**(37): 18753-18808.
131. Hu, C., Lu, T., Chen, F., Zhang, R., 2013. A brief review of graphene-metal oxide composites synthesis and applications in photocatalysis. **Journal of the Chinese Advanced Materials Society**, **1**(1): 21-39.
132. Majeed, A., Ullah, W., Anwar, A. W., Nasreen, F., Sharif, A., Mustafa, G., Khan, A., 2016. Graphene-metal oxides/hydroxide nanocomposite materials: Fabrication advancements and supercapacitive performance. **Journal Of Alloys and Compounds**, **671**, 1-10.
133. Shi, W., Rui, X., Zhu, J., Yan, Q., 2012. Design of nanostructured hybrid materials based on carbon and metal oxides for li ion batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, **116** (51): 26685-26693.
134. Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., Scrosati, B., 2015. The role of graphene for electrochemical energy storage. **Nature Materials**, **14** (3): 271-279.
135. Ríos, Á., Zougagh, M., 2016. Recent advances in magnetic nanomaterials for improving analytical processes. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **84**, 72-83.
136. Bagheri, H., Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., Khoshshafar, H., 2012. Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **97**, 87-95.

137. Pourreza, N., Naghdi, T., 2014. Silicon carbide nanoparticles as an adsorbent for solid phase extraction of lead and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **20**(5): 3502-3506.
138. Ali, L. I. A., Ibrahim, W. A. W., Sulaiman, A., Kamboh, M. A., Sanagi, M. M., 2016. New chrysin-functionalized silica-core shell magnetic nanoparticles for the magnetic solid phase extraction of copper ions from water samples. **Talanta**, **148**, 191-199.
139. Omid, F., Behbahani, M., Bojdi, M. K., Shahtaheri, S. J., 2015. Solid phase extraction and trace monitoring of cadmium ions in environmental water and food samples based on modified magnetic nanoporous silica. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, **395**, 213-220.
140. Mashhadizadeh, M. H., Amoli-Diva, M., Shapouri, M. R., Afruzi, H., 2014. Solid phase extraction of trace amounts of silver, cadmium, copper, mercury, and lead in various food samples based on ethylene glycol bis-mercaptoacetate modified 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol coated Fe₃O₄ nanoparticles. **Food Chemistry**, **151**, 300-305.
141. Yavuz, E., Tokaloğlu, Ş., Şahan, H., Patat, Ş., 2013. A graphene/Co₃O₄ nanocomposite as a new adsorbent for solid phase extraction of Pb (II), Cu (II) and Fe (III) ions in various samples. **Rsc Advances**, **3** (46): 24650-24657.
142. Yavuz, E., Tokaloğlu, Ş., Şahan, H., Kaçer, M., Patat, Ş. 2017. Dispersive solid-phase extraction of rhodium from water, street dust, and catalytic converters using a cellulose-graphite oxide composite. **Analytical Letters**, **50**(1): 63-79.
143. Yavuz, E., Tokaloğlu, Ş., Şahan, H., Patat, Ş., 2016. Nanosized spongelike Mn₃O₄ as an adsorbent for preconcentration by vortex assisted solid phase extraction of copper and lead in various food and herb samples. **Food Chemistry**, **194**, 463-469.
144. Yavuz, E., Tokaloğlu, Ş., Şahan, H., Berberoğlu, A., Patat, Ş., 2017. Vortexing/shaking-free solid phase extraction of lead (II) by using an urchin-like NiCo₂O₄ hollow microsphere adsorbent. **Microchimica Acta**, **184** (4): 1191-1198.

145. Yavuz, E., Tokalıoğlu, Ş., Şahan, H., Yılmaz, B., Patat, Ş., 2016. Graphite oxide solid-phase extraction of copper (II) and lead (II) from water, food, tobacco, and hair. **Analytical Letters**, **49**(14): 2193-2206.
146. Yavuz, E., Tokalıoğlu, Ş., Şahan, H., Patat, Ş., 2014. Nano sponge Mn_2O_3 as a new adsorbent for the preconcentration of Pd (II) and Rh (III) ions in sea water, wastewater, rock, street sediment and catalytic converter samples prior to FAAS determinations. **Talanta**, **128**, 31-37.
147. Erdoğan, H., Yalçinkaya, Ö., Türker, A. R., 2011. Determination of inorganic arsenic species by hydride generation atomic absorption spectrometry in water samples after preconcentration/separation on nano $\text{ZrO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ by solid phase extraction. **Desalination**, **280** (1): 391-396.
148. Yalçinkaya, Ö., Erdoğan, H., Çiftçi, H., Türker, A. R., 2012. Preconcentration of aluminum on nano $\text{ZrO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ and its determination by flame atomic absorption spectrometry. **Spectroscopy Letters**, **45** (5): 344-351.
149. Lei, Y., Tang, Z., Liao, R., Guo, B., 2011. Hydrolysable tannin as environmentally friendly reducer and stabilizer for graphene oxide. **Green Chemistry**, **13** (7): 1655-1658.
150. Hummers Jr, W. S., Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, **80** (6): 1339-1339.
151. Wang, J., Shi, Z., Fan, J., Ge, Y., Yin, J., Hu, G., 2012. Self-assembly of graphene into three-dimensional structures promoted by natural phenolic acids. **Journal of Materials Chemistry**, **22** (42): 22459-22466.
152. Song, W., Xie, J., Liu, S., Cao, G., Zhu, T., Zhao, X., 2012. Self-assembly of a ZnFe_2O_4 /graphene hybrid and its application as a high-performance anode material for Li-ion batteries. **New Journal of Chemistry**, **36** (11): 2236-2241.
153. Qu, S., Yang, H., Ren, D., Kan, S., Zou, G., Li, D., Li, M., 1999. Magnetite nanoparticles prepared by precipitation from partially reduced ferric chloride aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, **215** (1):190-192.

154. Liu, R., Guo, Y., Odusote, G., Qu, F., Priestley, R. D., 2013. Core-shell Fe₃O₄ polydopamine nanoparticles serve multipurpose as drug carrier, catalyst support and carbon adsorbent. **ACS Applied Materials Interfaces**, 5 (18): 9167-9171.
155. Shahbazi, Y., Ahmadi, F., Fakhari, F., 2016. Voltammetric determination of Pb, Cd, Zn, Cu and Se in milk and dairy products collected from Iran: An emphasis on permissible limits and risk assessment of exposure to heavy metals. **Food chemistry**, **192**, 1060-1067.
156. Bajpai, R., Mishra, G. K., Mohabe, S., Upreti, D. K., Nayaka, S., 2011. Determination of atmospheric heavy metals using two lichen species in Katni and Rewa cities, India. **Journal of Environmental Biology** **32**, 195-199.
157. Azaroff, L. V., Buerger, M. J., 1953. The powder method in X-ray crystallography. Mc Grow-Hill London, England, 342 pp.
158. Tokalioglu, Ş., Yavuz, E., Şahan, H., Çolak, S. G., Ocakoğlu, K., Kaçer, M., Patat, Ş., 2016. Ionic liquid coated carbon nanospheres as a new adsorbent for fast solid phase extraction of trace copper and lead from sea water, wastewater, street dust and spice samples. **Talanta**, **159**, 222-230.
159. Godlewska-Żyłkiewicz, B., Leśniewska, B., Wawreniuk, I., 2010. Assessment of ion imprinted polymers based on Pd (II) chelate complexes for preconcentration and FAAS determination of palladium. **Talanta**, **83**(2), 596-604.
160. Uheida, A., Iglesias, M., Fontàs, C., Hidalgo, M., Salvadó, V., Zhang, Y., Muhammed, M. (2006). Sorption of palladium (II), rhodium (III), and platinum (IV) on Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, **301** (2): 402-408.
161. Ghaseminezhad, S., Afzali, D., Taher, M. A., 2009. Flame atomic absorption spectrometry for the determination of trace amount of rhodium after separation and preconcentration onto modified multiwalled carbon nanotubes as a new solid sorbent. **Talanta**, **80** (1): 168-172.

162. Taher, M. A., 1999. Third derivative spectrophotometric determination of trace rhodium after pre-concentration with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol chelate/tetraphenylborate ion pair on microcrystalline naphthalene. **Analytica Chimica Acta**, **382** (3):339-344.
163. Yang, B., Zhang, T., Tan, W., Liu, P., Ding, Z., Cao, Q., 2013. Determination of rhodium by resonance light-scattering technique coupled with solid phase extraction using Rh (III) ion-imprinted polymers as sorbent. **Talanta**, **105**, 124-130.
164. Panahi, H. A., Kalal, H. S., Moniri, E., Nezhati, M. N., Menderjani, M. T., Kelahrodi, S. R., Mahmoudi, F., 2009. Amberlite XAD-4 functionalized with m-phenyldiamine: Synthesis, characterization and applications as extractant for preconcentration and determination of rhodium (III) in water samples by Inductive couple plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). **Microchemical Journal**, **93** (1): 49-54.
165. Mohammadi, S. Z., Karimi, M. A., Hamidian, H., Baghelani, Y. M., Karimzadeh, L., 2011. Determination of trace amounts of Pd (II) and Rh (III) ions in Pt-Ir alloy and road dust samples by flame atomic absorption spectrometry after simultaneous separation and preconcentration on non-modified magnetic nanoparticles. **Scientia Iranica**, **18** (6): 1636-1642.
166. Hang, C., Hu, B., Jiang, Z., Zhang, N., 2007. Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples using a modified nanometer-sized alumina packed micro-column by flow injection combined with ICP-OES. **Talanta**, **71** (3): 1239-1245.
167. Afkhami, A., Madrakian, T., Assl, A. A., Sehhath, A. A., 2001. Solid phase extraction flame atomic absorption spectrometric determination of ultra-trace beryllium. **Analytica Chimica Acta**, **437** (1):17-22.
168. Okutani, T., Tsuruta, Y., Sakuragawa, A., 1993. Determination of a trace amount of beryllium in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration and separation as a beryllium-acetylacetonate complex on activated carbon. **Analytical Chemistry**, **65** (9): 1273-1276.

169. Beiraghi, A., Babaei, S., 2008. Separation and preconcentration of ultra trace amounts of beryllium in water samples using mixed micelle-mediated extraction and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **607** (2): 183-190.
170. Afkhami, A., Madrakian, T., Bozorgzadeh, E., Bahram, M., 2007. Spectrophotometric determination of beryllium in water samples after micelle-mediated extraction preconcentration. **Talanta**, **71** (3):1103-1109.
171. Yamini, Y., Hassan, J., Mohandesi, R., Bahramifar, N., 2002. Preconcentration of trace amounts of beryllium in water samples on octadecyl silica cartridges modified by quinalizarine and its determination with atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **56** (3): 375-381.
172. Liu, P. Y., Chen, M. H., Tsai, Y. Y., Kuo, M. S., 2011. Application of acetylacetone chelation solid-phase extraction to GFAAS measurements of trace amounts of beryllium in livers and muscles of poultry and livestock. **Food Chemistry**, **126** (3), 1460-1464.
173. Adlnasab, L., Ebrahimzadeh, H., Asgharinezhad, A. A., Aghdam, M. N., Dehghani, A., Esmaeilpour, S., 2014. A preconcentration procedure for determination of ultra-trace mercury (II) in environmental samples employing continuous-flow cold vapor atomic absorption spectrometry. **Food Analytical Methods**, **7** (3): 616-628.
174. Moghimi, A., Abdouss, M., 2012. Determination and preconcentration of Mercury (II) from natural water and milk sample by Modified nano polyacrylonitrile fiber. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, **6**(14): 173-182.
175. Karimi, M. A., Korani, L. S., 2012. Application of modified alumina coated magnetite nanoparticles as sorbent for separation/preconcentration of mercury trace amounts and its determination by cold vapor atomic absorption spectrometry. **Nano Science Nano Technology: An Indian Journal**, **6**(3): 83-89.
176. Soleimani, M., Mahmodi, M. S., Morsali, A., Khani, A., Afshar, M. G., 2011. Using a new ligand for solid phase extraction of mercury. **Journal of Hazardous Materials**, **189** (1): 371-376.

177. Soliman, E. M., Saleh, M. B., Ahmed, S. A., 2004. New solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury (II) based on silica gel immobilized aliphatic amines 2-thiophenecarboxaldehyde Schiff's bases. **Analytica Chimica Acta**, **523** (1): 133-140.
178. Alonso, E. V., Cordero, M. S., de Torres, A. G., Rudner, P. C., Pavón, J. C. 2008. Mercury speciation in sea food by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry using selective solid phase extraction. **Talanta**, **77** (1): 53-59.
179. Dakova, I., Karadjova, I., Georgieva, V., Georgiev, G., 2009. Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury. **Talanta**, **78** (2): 523-529.
180. Liu, Y., Chang, X., Yang, D., Guo, Y., Meng, S., 2005. Highly selective determination of inorganic mercury (II) after preconcentration with Hg (II)-imprinted diazoaminobenzene-vinylpyridine copolymers. **Analytica Chimica Acta**, **538** (1): 85-91.
181. Sricharoen, P., Limchoowong, N., Areerob, Y., Nuengmatcha, P., Techawongstien, S., Chanthai, S., 2017. Fe₃O₄/hydroxyapatite/graphene quantum dots as a novel nano-sorbent for preconcentration of copper residue in Thai food ingredients: Optimization of ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, **37**, 83-93.
182. Limchoowong, N., Sricharoen, P., Areerob, Y., Nuengmatcha, P., Sripakdee, T., Techawongstien, S., Chanthai, S., 2017. Preconcentration and trace determination of copper (II) in Thai food recipes using Fe₃O₄@Chi-GQDs nanocomposites as a new magnetic adsorbent. **Food Chemistry**, **230**, 388-397.
183. Suleiman, J. S., Hu, B., Peng, H., Huang, C., 2009. Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. **Talanta**, **77** (5): 1579-1583.

184. Molaei, K., Bagheri, H., Asgharinezhad, A. A., Ebrahimzadeh, H., Shamsipur, M., 2017. SiO₂-coated magnetic graphene oxide modified with polypyrrole–polythiophene: A novel and efficient nanocomposite for solid phase extraction of trace amounts of heavy metals. **Talanta**, **167**, 607-616.
185. Wang, Y., Xie, J., Wu, Y., Hu, X., 2014. A magnetic metal-organic framework as a new sorbent for solid-phase extraction of copper (II), and its determination by electrothermal AAS. **Microchimica Acta**, **181**(9-10): 949-956.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Emre YAVUZ

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 9 Ocak 1986, Bornova

Medeni Durumu: Evli

Tel: 05079939759

email: emreyavuz.ege@gmail.com

Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 38039

Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2010
Lisans	Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya	2008
Lise	Milli Piyango Anadolu Lisesi, İzmir	2004

Yüksek Lisans Tez Başlığı ve Tez Danışman(lar)ı:

Removal of Boron From Geothermal Waters by Reverse Osmosis Method / Prof. Dr.

Ümran YÜKSEL, Prof. Dr. Nalan KABAY (Kimya Müh. Bölümü)

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2010–2017	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Tokalioğlu Ş., Yavuz E., Demir S., Patat Ş., "Zirconium-based highly porous metal-organic framework (MOF-545) as an efficient adsorbent for vortex assisted-solid phase extraction of lead from cereal, beverage and water samples", *Food Chemistry*, vol.237, pp.707-715, 2017.
2. E. Yavuz, Ş. Tokalioğlu, H. Şahan, Ş. Patat "Vortexing/shaking free-fast solid phase extraction by urchin-like NiCo₂O₄ hollow microspheres adsorbent of lead(II) ions in water, food and street dust samples" *Microchimica Acta*. vol.184, pp.1191-1198, 2017.
3. E. Yavuz, Ş. Tokalioğlu, H. Şahan, M. Kaçer, Ş. Patat, "Dispersive Solid-Phase Extraction of Rhodium from Water, Street Dust, and Catalytic Converters Using a Cellulose Graphite Oxide Composite" *Analytical Letters* In press manuscript, 2016.
4. E. Yavuz, Ş. Tokalioğlu, H. Erkiş, C. Soykan "Novel Chelating Resin for Solid Phase Extraction of Metals in Certified Reference Materials and Waters" *Analytical Letters* In press manuscript, 2016.
5. E. Yavuz, Ş. Tokalioğlu, H. Şahan, B. Yılmaz, Ş. Patat, "Graphite Oxide Solid-Phase Extraction of Copper(II) and Lead(II) from Water, Food, Tobacco, and Hair", *Analytical Letters*, vol.49, pp.2193-2206, 2016.
6. Ş. Tokalioğlu, E. Yavuz, H. Şahan, S.G. Çolak, K. Ocakoğlu, M. Kaçer, et al., "Ionic liquid coated carbon nanospheres as a new adsorbent for fast solid phase extraction of trace copper and lead from sea water, wastewater, street dust and spice samples", *Talanta*, 159, pp.222-230, 2016.
7. E. Yavuz, Ş. Tokalioğlu, H. Şahan, Ş. Patat, "Nanosized spongelike Mn₃O₄ as an adsorbent for preconcentration by vortex assisted solid phase extraction of copper and lead in various food and herb samples", *Food Chemistry*, vol.194, pp.463-469, 2016.
8. Ş. Tokalioğlu, E. Yavuz, A. Aslantas, H. Şahan, F. Taskın, S. Patat "Spectrophotometric Determination Of Basic Fuchsin From Various Water Samples After Vortex Assisted Solid Phase Extraction Using Reduced Graphene Oxide As An Adsorbent" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol.149 pp.378–384, 2015.

9. E. Yavuz, Ş. Tokalioğlu, H. Şahan, Ş. Patat, "Nano Sponge Mn_2O_3 As A New Adsorbent For The Preconcentration Of $Pd(II)$ And $Rh(III)$ Ions In Sea Water, Wastewater, Rock, Street Sediment And Catalytic Converter Samples Prior To FAAS Determinations," *Talanta*, vol.128, pp.31-37, 2014.
10. E. Yavuz, Ş. Tokalioğlu, H. Şahan, Ş. Patat "A Graphene/ Co_3O_4 Nanocomposite As A New Adsorbent For Solid Phase Extraction For $Pb(II)$, $Cu(II)$ And $Fe(III)$ Ions In Various Samples", *RSC Advances*, vol.3, pp.24650-24657, 2013.
11. E. Yavuz, Ş. Tokalioğlu, S. Şahan "FAAS Determination Of $Ag(I)$ In Water, Anode Slime, Rock And Cream Samples By Solid Phase Extraction Method Based On Sepabeads $Sp207/5$ -(P-Dimethylaminobenzylidene) Rhodanine Combination", *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, vol.24, No.5, pp.736-742, 2013.
12. E. Yavuz, Ş. Tokalioğlu, H. Şahan, Ş. Patat, "Ultralayered Co_3O_4 As A New Adsorbent For Preconcentration Of $Pb(II)$ From Water, Food, Sediment And Tobacco Samples", *Talanta*, vol.115, pp.724-729, 2013.
13. N. Kabay, P. Köseoğlu, E. Yavuz, Ü. Yüksel, M. Yüksel "An Innovative Integrated System For Boron Removal From Geothermal Water Using Ro Process And Ion Exchange-Ultrafiltration Hybrid Method", *Desalination*, vol.316, pp.1-7, 2013.
14. E. Yavuz, Ö. Arar, M. Yüksel, Ü. Yüksel, N. Kabay, "Removal Of Boron From Geothermal Water By RO System-II-Effect Of pH", *Desalination*, vol.310, pp.135-139, 2012.
15. E. Yavuz, Ö. Arar, M. Yüksel, Ü. Yüksel, N. Kabay "Removal Of Boron From Geothermal Water By RO System-III-Utilization Of Swro System", *Desalination*, vol.310, pp.140-144, 2012.
16. E. Yavuz, E. Güler, G. Sert, Ö. Arar, M. Yüksel, Ü. Yüksel, M. Kitiş, N. Kabay "Removal Of Boron From Geothermal Water By Ro System-I-Effect Of Membrane Configuration And Applied Pressure", *Desalination*, vol.310, pp.130-134, 2012.
17. E. Güler, N. Kabay, M. Yüksel, E. Yavuz, Ü. Yüksel, "A Comparative Study For Boron Removal From Seawater By Two Types Of Polyamide Thin Film Composite SWRO Membranes", *Desalination*, vol.273, pp.81-84, 2010.

18. O. Arar, E. Yavuz, U. Yuksel, N. Kabay", Separation Of Low Concentration Of Fluoride From Water By Electrodialysis (ED) In The Presence Of Chloride And Sulfate Ions", Separation Science and Technology, vol.44, pp.1562-1573, 2009.