

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

**POLİMERİK REÇİNE İLE CIVA TÜRLEMESİ VE  
MANYETİK NANOPARÇACIK KULLANIMIYLA ESER  
ELEMENTLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**OSMAN ÇAYLAK**

**DENİZLİ, OCAK - 2019**

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



**POLİMERİK REÇİNE İLE CIVA TÜRLEMESİ VE  
MANYETİK NANOPARÇACIK KULLANIMIYLA ESER  
ELEMENTLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**OSMAN ÇAYLAK**

**DENİZLİ, OCAK - 2019**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

OSMAN ÇAYLAK tarafından hazırlanan “POLİMERİK REÇİNE İLE CIVA TÜRLEMESİ VE MANYETİK NANOPARÇACIK KULLANIMIYLA ESER ELEMENTLERİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 10.01.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Latif ELÇİ



Üye

Prof.Dr. Yaşar GÖK



Üye

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK



Üye

Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ



Üye

Doç.Dr. Abdullah AKDOĞAN



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30.01/2019 tarih ve 05/09 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2012FBE065 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

**OSMAN ÇAYLAK**



## ÖZET

**POLİMERİK REÇİNE İLE CIVA TÜRLEMESİ VE MANYETİK  
NANOPARÇACIK KULLANIMIYLA ESER ELEMENTLERİN KATI FAZ  
EKSTRAKSİYONU  
DOKTORA TEZİ  
OSMAN ÇAYLAK  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. LATİF ELÇİ)**

**DENİZLİ, OCAK - 2019**

Bu tezde, bazı eser elementlerin önderiştirilmesi için kolon ve manyetik katı faz ekstraksiyonuna (MSPE) dayanan iki yöntem geliştirildi. İlk yöntemde, Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının, aminlenmiş Amberlite XAD-4(AHAD-4-NH<sub>2</sub>) dolgulu kolon ile önderiştirilmesi ve türlenmesi gerçekleştirildi. Hg(II) ve MeHg(I) iyonları birlikte, pH 4'de AHAD-4-NH<sub>2</sub> kolonunda alıkundu. 10 mL 6 M HCl çözeltisi ile kolondan önce MeHg(I) elüe edilirken, kolonda kalan Hg(II) iyonlarının elüasyonu için %3(v/v) HCl ile hazırlanan 10 mL %0,1(w/v) tiyoüre çözeltisi kullanıldı. Eflüentlerdeki cıva, soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometrisiyle (CV-AAS) ile tayin edildi. Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla, 0,148; 0,157 µg L<sup>-1</sup> ve 0,494; 0,525 µg L<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Yöntemin doğruluğu, NRCC-DORM4-SRM madde analizi ile kontrol edildi. Yöntem çeşitli su, balık ve midye analizine uygulandı.

İkinci yöntemde, eser düzeydeki Cu(II), Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi için polianilinle kaplanan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkların (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI) kullanıldığı bir MSPE yöntemi geliştirildi. Analitler FAAS ile tayin edildi. 25 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI ile pH 8'de tutuklatılan analitler, %0,2 (w/v) tiyoüre içeren 0,5 mL 2 mol L<sup>-1</sup> HCl ile geri alındı. LOD ve BSS değerleri sırasıyla 0,147-1,172 µg L<sup>-1</sup> ve % 1,52-3,07 aralığında bulundu. Yöntemin doğruluğu, SPS-WW2 Batch 114 atıksu referans materyal analizi ile kontrol edildikten sonra, yöntem çevresel su örneklerine uygulandı.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Cıva, AHAD-4-NH<sub>2</sub>, türleme, CV-AAS, manyetik katı faz ekstraksiyonu, önderiştirme

## ABSTRACT

### SPECIATION OF MERCURY WITH POLYMERIC RESIN AND USE OF MAGNETIC NANOPARTICLES FOR SOLID PHASE EXTRACTION OF TRACE ELEMENTS

PH.D THESIS

OSMAN ÇAYLAK

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. LATİF ELÇİ)

DENİZLİ, JANUARY 2019

In this thesis, two methods based on column and magnetic solid phase extraction (MSPE) were developed to preconcentrate some trace elements. In the first study, preconcentration and speciation of Hg(II) and MeHg(I) ions with column solid phase extraction by using aminated Amberlite XAD-4 (AXAD-4-NH<sub>2</sub>) resin as adsorbent was performed. Hg(II) and MeHg(I) ions were retained together in AXAD-4-NH<sub>2</sub> column at pH 4. Sequential quantitative elutions of Hg(II) and MeHg(I) were achieved using 10 mL of 0.1% (w/v) thiourea in 3% (v/v) HCl and 10 mL of 6 mol L<sup>-1</sup> HCl, respectively. Mercury in the eluates was determined by cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS). In optimal equilibrium conditions, LOD and LOQ values for Hg(II) and MeHg(I) ions were 0.148, 0.157 µg L<sup>-1</sup> and 0.494, 0.525 µg L<sup>-1</sup>, respectively. The accuracy of the method was checked by analysis of the NRCC-DORM4 standard reference material. The method was applied to various environmental water, fish and mussel samples.

In the second method, an MSPE method was developed using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI) coated with polyaniline for the preconcentration of trace levels of Cu(II), Cd(II), Co(II) and Pb(II) ions. The analytes were determined by FAAS. Analytes adsorbed at pH 8 with 25 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI were desorbed with 0.5 mL of 0.2% (w/v) thiourea in 2 mol L<sup>-1</sup> HCl. The LOD and RSD values were 0.147-1.172 µg L<sup>-1</sup> and 1.52-3.07%, respectively. After the accuracy of the method was checked with SPS-WW2 Batch 114 wastewater reference material analysis, the method was applied to environmental water samples.

**KEYWORDS:** Mercury, AXAD-4-NH<sub>2</sub>, speciation, CV-AAS, magnetic solid phase extraction, preconcentration

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. AMİNLENMİŞ AMBERLİTE XAD-4 DOLGULU KATI FAZ KOLONU İLE CIVA TÜRLEMESİ</b> .....	<b>5</b>
2.1 Çalışmanın Amacı ve Genel Bilgiler.....	5
2.2 Cıva ve Cıva Bileşikleri .....	6
2.3 Örnek Toplama ve Hazırlama .....	10
2.4 Cıva Türlemesi ve Tayini: Literatür Bilgileri.....	11
2.5 Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi .....	22
2.6 Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi .....	24
2.6.1 Ölçüm Sistemi.....	26
2.6.2 Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler .....	28
2.6.3 Cam ve Plastik Kapların Temizliği.....	29
2.6.4 Aminlenmiş Amberlite XAD-4 Sentezi.....	29
2.6.5 Su ve Balık Örneklerinin Analize Hazırlanması.....	31
2.6.6 Katı Faz Ekstraksiyon Kolonunun Hazırlanması.....	32
2.6.7 Genel Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi .....	33
2.7 Sonuçlar ve Tartışma .....	33
2.7.1 Akışa Enjeksiyonlu Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Ölçümlerin Optimizasyonu .....	33
2.7.1.1 Sodyum Borhidrür Derişiminin Etkisi .....	33
2.7.1.2 Sodyum Hidroksit Derişiminin Etkisi.....	35
2.7.1.3 Hidroklorik Asit Derişiminin Etkisi .....	35
2.7.1.4 Argon Gazı Akış Hızının Etkisi.....	36
2.7.1.5 Atomlaşma Sıcaklığının Etkisi .....	37
2.7.2 Katı Faz Önderiştirme Yönteminin Optimizasyonu .....	38
2.7.2.1 pH Etkisi .....	39
2.7.2.2 Reçine Miktarının Etkisi.....	43
2.7.2.3 Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi .....	44
2.7.2.4 Numune ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi .....	46
2.7.2.5 Numune Hacminin Etkisi.....	47
2.7.2.6 Yabancı İyonların Etkisi .....	48
2.7.2.7 Kolonun Tekrar Kullanılabilirliği .....	48
2.7.3 Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Kapasitesi.....	49
2.7.3.1 Langmuir İzotermi .....	51
2.7.3.2 Freundlich İzotermi.....	52
2.7.3.3 Temkin İzotermi .....	54



2.7.3.4	Dubinin - Radushkevich İzotermi.....	55
2.7.3.5	Scatchard İzotermi .....	57
2.7.4	Yöntemin Analitik Performansı.....	58
2.7.4.1	Kalibrasyon Doğruları ve Zenginleştirme Faktörleri.....	58
2.7.4.2	Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı .....	60
2.7.4.3	Kesinlik.....	61
2.7.4.4	Yöntemin Doğruluğu .....	62
2.7.5	Gerçek Örnek Analizleri.....	63
2.7.5.1	Su Analizleri .....	63
2.7.5.2	Balık ve Midye Analizleri.....	64
<b>3.</b>	<b>Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) İYONLARININ MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDA POLİANİLİN KAPLI Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANOPARÇACIK KULLANIMI .....</b>	<b>66</b>
3.1	Genel Bilgiler ve Çalışmanın Amacı.....	66
3.2	Polianilinin ve Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı .....	70
3.3	Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Sentezi.....	79
3.4	Manyetik Nanoparçacıkların Fonksiyonelleştirilmesi.....	80
3.5	Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu .....	80
3.6	DeneySEL Bölüm .....	81
3.6.1	Aletler .....	81
3.6.2	Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler .....	82
3.6.3	Polianilin Kaplı Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Sentezi ve Karakterizasyonu .....	84
3.6.4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -PANI Kullanımıyla Genel Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi .....	85
3.6.5	Magnetik Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu ....	86
3.6.6	Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Kapasitesi.....	96
3.6.7	Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi .....	100
3.6.8	Kesinlik.....	104
3.6.9	Gerçek Örneklerin Analizleri.....	105
<b>4.</b>	<b>TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....</b>	<b>108</b>
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>113</b>
<b>6.</b>	<b>EKLER.....</b>	<b>144</b>
EK A.	.....	144
EK B.	.....	145
EK C.	.....	146
EK D.	.....	147
EK F.	.....	149
<b>7.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>150</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2. 1: Cıvanın tabiattaki döngüsü.....	7
Şekil 2. 2: Perkin Elmer model AAnalyst 700 ile eşleşmiş akış enjeksiyon analiz sistemi.....	27
Şekil 2. 3: AXAD-4-NH <sub>2</sub> 'nin sentezi.....	29
Şekil 2. 4: AXAD-4 (a), AXAD-4-NO <sub>2</sub> (b) ve AXAD-4-NH <sub>2</sub> 'nin (c) IR Spektrumları.....	30
Şekil 2. 5: Katı faz ekstraksiyon kolonu.....	32
Şekil 2. 6: NaBH <sub>4</sub> derişiminin Hg(II) absorbansına etkisi.....	34
Şekil 2.7: NaOH derişiminin Hg(II) absorbansına etkisi.....	35
Şekil 2. 8: HCl derişiminin Hg(II) absorbansına etkisi.....	36
Şekil 2. 9: Argon gazının akış hızının, Hg(II) absorbansına etkisi.....	37
Şekil 2. 10: Atomlaşma sıcaklığının, Hg(II) absorbansına etkisi.....	37
Şekil 2. 11: Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi.....	40
Şekil 2. 12: Hg(II) (a) ve MeHg(I) (b) iyonlarının geri kazanımına elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi.....	45
Şekil 2. 13: Cıva iyonlarının geri kazanımına elüent akış hızının etkisi.....	46
Şekil 2. 14: Cıva iyonlarının geri kazanımına numune çözeltilisinin akış hızının etkisi.....	47
Şekil 2. 15: Analitlerin geri kazanımına numune çözeltilisinin hacmi etkisi.....	48
Şekil 2. 16: Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi.....	50
Şekil 2. 17: Hg(II) ve MeHg(I) için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi.....	51
Şekil 2. 18: Hg(II) ve MeHg(I) için doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi.....	53
Şekil 2. 19: Hg(II) ve MeHg(I) için doğrusallaştırılmış Temkin izotermi.....	55
Şekil 2. 20: Hg(II) ve MeHg(I) için doğrusallaştırılmış Dubinin - Radushkevich İzotermi.....	56
Şekil 2. 21: Hg(II) ve MeHg(I) için doğrusallaştırılmış Scatchard İzotermi.....	57
Şekil 2. 22: Hg(II), MeHg(I) iyonları için önderiştirmesiz, önderiştirilmeli kalibrasyon doğruları.....	59
Şekil 3. 1: Polianilin 3D (A) ve 2D (B) yapıları.....	71
Şekil 3.2: Manyetik katı faz ekstraksiyonu için kullanılan prosedür (MSPE).....	81
Şekil 3.3: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> manyetik nanoparçacıkların (A) ve Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI manyetik nanoparçacıkların (B) IR spektrumları.....	84
Şekil 3.4: Geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi.....	86
Şekil 3.5: Analit iyonlarının geri kazanımına pH etkisi.....	87
Şekil 3.6: Polianilin protonlanması/deprotonlanması.....	88
Şekil 3.7: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI miktarının metal iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	89
Şekil 3.8: Numune hacminin geri kazanımına etkisi.....	92
Şekil 3.9: Ekstraksiyon süresinin geri kazanımına etkisi.....	93
Şekil 3.10: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI'nin tekrar kullanılabilirliği.....	94
Şekil 3.11: a) Pb(II), b) Cd(II), c) Cu(II) ve d) Co(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi.....	97

<b>Şekil 3.12:</b> a) Pb(II), b) Cd(II), c) Cu(II) ve d) Co(II) iyonları için doğrusal Langmuir izotermi.....	98
<b>Şekil 3.13:</b> a) Pb(II), b) Cd(II), c) Cu(II) ve d) Co(II) iyonları için doğrusallaştırılmış Freundlich grafikleri.....	99
<b>Şekil 3.14:</b> Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonları için önderiştirilmemiş, önderiştirilmiş kalibrasyon doğruları .....	101

# TABLO LİSTESİ

## Sayfa

<b>Tablo 2. 1:</b> Cıva için çevresel düzenleyici standartlar .....	9
<b>Tablo 2. 2:</b> FI-CV-AAS sisteminde kullanılan değişkenler .....	38
<b>Tablo 2. 3:</b> Cıva iyonlarının geri kazanımına reçine miktarının etkisi.....	44
<b>Tablo 2. 4:</b> Hg <sup>2+</sup> ve MeHg <sup>+</sup> 'nin AXAD-4-NH <sub>2</sub> dolgulu kolonda .....	49
<b>Tablo 2. 5:</b> AXAD-4-NH <sub>2</sub> reçinesi üzerinde cıva iyonlarının adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	58
<b>Tablo 2. 6:</b> Hg(II) ve MeHg(I)'nin AXAD-4-NH <sub>2</sub> dolgulu kolonda zenginleştirilmesi ve türlemesi için bulunan analitik başarımların ölçütleri.....	61
<b>Tablo 2. 7:</b> Cıva Türlerinin Geri Kazanılmasının İstatiksel Değerlendirilmesi ...	61
<b>Tablo 2. 8:</b> Test çözeltilerinde Hg(II) ve MeHg(I) İyonlarının Türlendirilmesi ..	62
<b>Tablo 2. 9:</b> SRM (NRCC-DORM 4 Köpekbalığı Kası) analiz sonuçları.....	63
<b>Tablo 2. 10:</b> Bazı su örneklerinde cıva türlemesi.....	64
<b>Tablo 2. 11:</b> Bazı balık ve midye örneklerinin cıva içeriği, (N=3) .....	65
<b>Tablo 3. 1:</b> Elüent çözeltisinin türü, derişimi ve hacminin analitlerin geri kazanımına etkisi (s: standard sapma).....	91
<b>Tablo 3. 2:</b> Elle çalkalama, vorteks ve ultrasonik karıştırma ile elüasyon sürelerinin analitlerin geri kazanımına etkisi .....	94
<b>Tablo 3.3:</b> Analitlerin geri kazanımına bazı yabancı iyon etkileri .....	95
<b>Tablo 3. 4:</b> Analit iyonlarının Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI üzerine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermine ait sabit değerler. ....	100
<b>Tablo 3. 5:</b> Geliştirilen MSPE yönteminin analitik başarımların ölçütleri.....	103
<b>Tablo 3. 6:</b> Analitlerin Geri Kazanılmasının İstatiksel Değerlendirilmesi.....	104
<b>Tablo 3. 7:</b> SPS-WW2 Batch 114 atıksu numunesinin analiz sonuçları .....	104
<b>Tablo 3. 8:</b> Su örneklerindeki Cu(II), Pb(II), Co(II) ve Cd(II) iyonlarının, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -PANI MSPE/MIS-FAAS yöntemi ile tayini .....	106

## SEMBOL LİSTESİ

<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>FAAS</b>	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>MIS-FAAS</b>	: Mikro Örnek Enjeksiyon Sistemli Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>GF-AAS</b>	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>FIAS 100</b>	: Cıva Hidrür Sistemi
<b>CV-AAS</b>	: Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>FI-CV-AAS</b>	: Akış Enjeksiyon Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
<b>HG-AAS</b>	: Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>OKL</b>	: Oyuk Katot Lambası
<b>EDL</b>	: Elektrotsuz Boşalım Lambası
<b>SRM</b>	: Standart Referans Madde
<b>BSS</b>	: Bağlı Standart Sapma
<b>ZF</b>	: Zenginleştirme Faktörü
<b>SPE</b>	: Katı-Faz Ekstraksiyonu
<b>MSPE</b>	: Manyetik Katı-Faz Ekstraksiyonu
<b>ppm</b>	: Milyonda Bir Kısım
<b>ppb</b>	: Milyarda Bir Kısım
<b>TSA</b>	: Tayin Sınırı Altında
<b>MeHg(I)</b>	: Metil cıva
<b>EtHg(I)</b>	: Etil cıva
<b>PhHg(I)</b>	: Fenil cıva
<b>T-Hg</b>	: Toplam cıva
<b>EF</b>	: Zenginleştirme Faktörü (Enrichment Factor)
<b>EPA</b>	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Kurumu (Environmental Protection Agency)
<b>FAO</b>	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü ( <i>Food and Agriculture Organization</i> )
<b>IR</b>	: Infrared Detector
<b>IUPAC</b>	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>LOD</b>	: Gözlenebilme Sınırı ( <i>Limit of Detection</i> )
<b>LOQ</b>	: Tayin Sınırı ( <i>Limit of Quantification</i> )
<b>R</b>	: Geri Kazanma (Recovery)
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü ( <i>World Health Organization</i> )
<b>FDA</b>	: ABD Gıda ve İlaç İdaresi
<b>rpm</b>	: Dakikadaki Devir Sayısı ( <i>Revolution per minute</i> )
<b>R<sup>2</sup></b>	: Korelasyon katsayısı
<b>AXAD-4-NH<sub>2</sub></b>	: Aminlenmiş Amberlite XAD-4
<b>USOSHA</b>	: Amerika Birleşik Devletleri Mesleki Güvenlik ve Sağlık İdaresi
<b>USEPA</b>	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

## ÖNSÖZ

Doktora çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmamın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında yardım ve himayelerini esirgemeyen danışman hocam, Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye ve bana destek olan saygıdeğer hocalarım, Prof. Dr. Yaşar GÖK, Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ ve Doç. Dr. Abdullah AKDOĞAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Bu çalışmanın gerçekleşmesinde değerli katkılarından dolayı tez İzleme Komitesinde bulunan Sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvar çalışmalarım esnasında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Uğur ŞAHİN'e, Doç. Dr. Ayşen HÖL, Doç. Dr. Aslıhan ARSLAN KARTAL, Burak AKSOY, Elvin SADIQOV, Nilgün ELYAS'a ve tezin yazımı süresince yardımını esirgemeyen Öğr. Gör. Huri KARCILI'ya teşekkür ederim.

Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü'nün proje (BAP, 2012FBE065) ve tezin yapıldığı Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'nın verdiği alt yapı desteğinden dolayı teşekkür ederim.

## 1. GİRİŞ

20. yüzyılın başlarında, bilim adamları canlı organizmalardaki az miktarda bulunan mineral elementleri, kalitatif olarak tayin edebildiler. Bu elementler 'eser veya eser miktarlarda mevcut element' olarak tanımlanmıştır (Nielsen 2003). Eser elementler, birçok toprak, bitki ve canlı organizmada  $\text{mg kg}^{-1}$  veya daha düşük derişimlerde bulunan elementlerdir (Hutchinson 1981). Eser elementlerin incelenmesi, canlı varlığın büyümesi ve gelişimine etkilerinin yanısıra çevresel toksisiteleri nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Canlı organizmaların yaşamsal biyolojik süreçleri için çinko, kobalt, nikel, bakır, selenyum ve çinko gibi birçok element eser düzeyde gereklidir. Bununla birlikte, gerekli olan bu elementler veya bileşiklerinin, çevresel faktörler ve bileşiklerin fizikokimyasal özelliklerine göre değişen bir eşik derişimin üzerinde, sağlık üzerinde olumsuz etkilere yol açarak, yaşamsal metabolik süreçleri tehlikeye sokmaktadır. Örneğin, canlı organizmaların tükettiği miktarlarda gerekli olan selenyum, belli bir düzeyi aşarsa, kansere ve zehirlenmeye sebep olabilir (Starvin 2015, Baytak ve Arslan 2016). Tüm elementler, aşırı alındığında toksik etki göstermektedir (Nielsen 2003). Vücut dokularında bulunan, rubidyum, stronsiyum, titanyum, niyobyum, bor, germanyum ve lantan gibi bazı elementlerin görünürde fizyolojik bir rolü yoktur ve toksik olmadığı bulunmuştur. Öte yandan kurşun, kadmiyum, cıva, arsenik, uranyum gibi çeşitli ağır metaller ve bunların bileşikleri genellikle, toksiktir (Starvin 2015).

Eser metaller volkanik patlamalar, madencilik, enerji santralleri ve kaplama endüstrileri gibi doğal ve antropojenik faaliyetlerden biyosfere sürekli olarak salınarak çevreye ve canlı hayatına zarar verirler. Her ne kadar önlem olarak gerekli adımlar atılmış olsa da, endüstrilerden gelen kirlilik hala yüksek düzeydedir. Bu nedenle eser analiz, endüstriyel kuruluşların ve devletlerin çevreyi izlemesi, iş sağlığı ve güvenliğinin korunmasının yanı sıra, yasal sınırlara uyulması için hayati bir öneme sahiptir (Starvin 2015). Bu bağlamda, çevresel numunelerde (su, toprak, hava ve sedimentler) ve biyolojik materyallerde (biyolojik sıvılar, hayvan ve bitki dokuları) eser element tayinleri ve derişimlerinin izlenmesi için duyarlı ve uygun maliyetli yöntemlerin geliştirilmesi önemli analitik kimya problemidir (Kalfa ve diğ.,

2009). Aletsel analiz tekniklerindeki hızlı gelişmeler nedeniyle çok düşük derişimli eser element tayinleri yapılmaya başlanmıştır. Spektroskopik, elektrokimyasal, kütle ve nükleer esaslı bu aletlerin çoğunun, oldukça duyarlı ve seçici olmasına rağmen, karmaşık numune bileşenleri varlığında seçiciliklerinin yetersiz kalması, analitin numunede homojen dağılmaması, numunenin bozundurulması veya çözülmesinden sonra tayin edilecek elementlerin, aletin tayin sınırının çok altında kalan derişimleri, uygun kalibrasyon standartlarının olmaması nedeniyle doğrudan kullanımları, güvenilir veriler elde edilmesini önler. Diğer yandan analitin farklı kimyasal bileşiklerinin birbirleri yanında, eser ve ultra eser düzeylerde seçici olarak tayinleri de her aletle mümkün olamamaktadır. Bu nedenle, eser analizde tayinden önce numune hazırlama basamağı, tayin basamağı kadar önemlidir. Bu bağlamda numune hazırlamanın önemli adımlarından birisi önderiştirme ve/veya ayırma işlemleridir. Önderiştirme yöntemleriyle tayin sınırları daha düşük derişimlere doğru genişletilebilir, sonuçların kesinliği ve doğruluğu iyileştirilir. Önderiştirme işlemleri aynı zamanda iyi bir ayırma işlemi, olup yöntemin seçiciliğini artırır. Önderiştirme yöntemleri ile aletsel tayin tekniklerinin birlikte kullanımları çeşitli inorganik ve organik numunelerdeki pg/g (ppt), ng/g (ppb), µg/g (ppm) seviyelerindeki eser elementlerin yüksek doğruluk ve kesinlikle tayinini kolaylaştırır (Mizuike 1986, Alfassi ve Wai 1992, Starvin 2015). Önderiştirme işlemleriyle deriştirme sağlanırken sadece matriks bileşenlerinden analitin ayrılması değil, aynı zamanda analitin farklı yükseltgenme basamağına ve yapısal kimyasal özelliklere sahip bileşiklerini de birbirlerinden ayırmak mümkündür. Bu işleme türleme denilmektedir. Özellikle farklı yükseltgenme basamağına veya kimyasal yapıya sahip aynı elementin bileşik veya iyonları canlılar için farklı toksite veya biyoyararlılık özellikleri yönünden ayrı ayrı eser düzeyde tayinleri gerekebilmektedir. Bu nedenle, türleme çalışmaları için de yöntem geliştirme veya bazı yöntemlerin iyileştirilmeleri de analitik kimyanın önemli bir çalışma alanıdır (Kot ve Namiesńik 2000).

Zenginleştirme olarak da adlandırılan önderiştirme, istenen eser element derişiminin orjinal matrise oranını arttırmak ve tayininde uygun yeni bir matrikse dönüştürmek için kullanılan çeşitli işlemlere verilen adlandırmadır. Önderiştirme, analitik tayin sınırını iyileştirirken, duyarlılığı ve sonuçların doğruluğunu artırır ve kalibrasyonu kolaylaştırır. Önderiştirme ile analitler analizci tarafından iyi bilinen



ortama alındığından kalibrasyon için gerekli standard çözeltilerin hazırlanmasını basitleştirir (Starvin 2015).

Genel olarak analitik kimyada kullanılan önderiştirme yöntemleri, uçucu hale getirme, çöktürme, birlikte çöktürme, elektrokimyasal çöktürme veya biriktirme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değişimi, mikroekstraksiyon yöntemleri (bulutlanma noktası ekstraksiyonu, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon, dispersif katı faz ekstraksiyonu gibi) ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) olarak belirtilebilir. SPE, daha az ve daha zararsız organik çözücü kullanımı, hızlı ve otomasyona uygunluğu, basit laboratuvar araçlarla gerçekleştirilebilirliğiyle daha çevre dostudur (Starvin 2015, Özdeş ve diğ. 2013). Katı faz ekstraksiyonu, eser ve ultra eser miktardaki eser elementlerin önderiştirilmesini ve girişim yapan matriks bileşenlerinin ayrılmasını sağlarken, büyük deriştirme faktörü de sağlar. SPE, belirtilen bu özellikleri nedeniyle en yaygın örnek hazırlama yöntemlerinden biridir (Jagadeesan 2017, Starvin 2015).

SPE yöntemi, kolon, çalkalama (batch) ve membran-süzme teknikleri ile uygulanır. Kolon tekniğinde çeşitli boyutlardaki kolona adsorplayıcı, şelatlayıcı veya iyon değıştirici özelliklerdeki adsorban madde, katı faz olarak doldurulur. Analiz için hazırlanan numune çözeltilisi kolondan belirli hızda geçirilirken hem analitlerin katı fazda alıkonmaları sağlanır, hem de istenmeyen girişimci bileşenler uzaklaştırılır. Daha sonra uygun bir elüent yardımıyla kolonda alıkonan analitler elüe edilir ve efflüentteki analitler aletsel bir yöntemle tayin edilir. Çalkalama ve membran-süzme tekniklerinden özellikle çalkalama yöntemi esas itibariyle birlikte çöktürme veya katı faz ilavesi ile dekantasyon, süzme veya santrifüjleme gibi adımları kapsar. Son zamanlarda katı fazın, numune çözeltilisinden veya elüasyon çözeltilisinden uzaklaştırılmasında manyetik alanın uygulandığı, manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi oldukça yaygın kullanılmaktadır (Rafighi ve diğ. 2018).

Tez çalışmasının ilk bölümünde, katı faz kolon tekniğı kullanılarak cıva türlemesi için bir yöntem geliştirilmiştir. Bu çalışmada, Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının aminlenmiş Amberlite XAD-4 (AXAD-4-NH<sub>2</sub>) dolgulu kolon kullanımıyla ilk defa önderiştirilmesi ve türlenmesi sağlanmıştır. Bu yöntemde cıva iyonları akışa injeksiyonlu soğuk buhar oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresiyle (FI-CV-AAS) tayin edilmiştir. Soğuk buhar oluşumunda FIAS 100 soğuk buhar sistemi kullanıldı. FIAS 100-AAS 700 ile soğuk buhar yöntemiyle cıva

taini için, hidroklorik asit derişimi, sodyum borhidrür derişimi, taşıyıcı gaz akış hızı ve atomlaşma sıcaklığı gibi değişkenler optimize edilmiştir. Diğer yandan, her iki cıva türünün katı faz kolonunda en uygun alıkonma ve geri kazanımlarına etki eden değişkenler optimize edildi. Yöntemin doğruluğu ve uygulanabilirliği, Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarını içeren sertifikalı örnek (NRCC-DORM 4) analizi ile kontrol edilmiştir. Sonuçların sertifika değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Yöntem çeşitli çevresel su, balık ve midye örneklerine uygulanmıştır.

Tezin ikinci bölümünde manyetik katı faz ekstraksiyonu ile çoklu element deriştirilmesi için bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, polianilin kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıklar kullanılarak, Cu(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılması, önderiştirilmesi için manyetik katı faz ekstraksiyonuna (MSPE) dayalı yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Analit tainleri, mikroörnek enjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (MIS-FAAS) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma koşulları ( pH, adsorban miktarı, çalkalama süresi, elüent cinsi, numune ve elüent hacmi vb.) belirli derişimlerde analit içeren test çözeltileri kullanılarak belirlendi. Yöntem, doğruluk, kesinlik, geri kazanım, deriştirme faktörleri açısından değerlendirildikten sonra gerçek örneklere başarı ile uygulanmıştır.

## 2. AMİNLENMİŞ AMBERLİTE XAD-4 DOLGULU KATI FAZ KOLONU İLE CIVA TÜRLEMESİ

### 2.1 Çalışmanın Amacı ve Genel Bilgiler

Doğal sularda cıva genel olarak Hg(II) ve MeHg(I) iyonları şeklinde bulunur. Hg(II) iyonları, MeHg(I) bileşiğine göre daha az toksiktir. MeHg(I) gibi organocıva bileşikleri, cıvanın biyolojik moleküllerdeki sülfanil gruplarına olan kimyasal ilgisi nedeniyle canlılarda birikir (Schwenk ve diğ., 2009) ve kansorejen etki göstermektedir. Bu bileşikler özellikle deniz ürünlerinde birikmekte ve beslenme ile insanlara ulaşabilmektedir. Bu yüzden bu iki iyonun doğru olarak tayini önemlidir. Düşük derişimleri nedeniyle, bu iyonların tayininde oldukça duyarlı, doğru ve hızlı yöntemlere ihtiyaç vardır. Bu bağlamda, tezin bu bölümünde aminlendirilmiş AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesi ile dolgulu katı faz ekstraksiyon kolonu kullanımıyla cıva türlemesi için bir yöntem geliştirilmiştir.

Bu yöntemde cıva iyonları, akışa injeksiyonlu soğuk buhar oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edilmiştir. Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayininde, soğuk buhar oluşumunda FIAS 100 soğuk buhar sistemi kullanılmıştır. FIAS 100-AAS 700 ile soğuk buhar yöntemiyle cıva tayin sisteminde kullanılan, hidroklorik asit derişimi, sodyum borhidrür derişimi, taşıyıcı gaz akış hızı ve atomlaşma sıcaklığı değışkenleri optimize edilmiştir.

Diğer yandan, her iki cıva türü için katı faz kolonunda ayrı ayrı en uygun alıkonma ve geri kazanılmaya etki eden değışkenler optimize edildi. Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının her ikisi için en uygun pH, 4 olarak bulundu. Örnek ve elüent çözeltilerinin akış hızı her iki tür içinde 1,5 mL min<sup>-1</sup> olarak bulundu. Örnek hacmi ise Hg(II) ve MeHg(I) için, sırasıyla 125 ve 175 mL olarak bulundu. Her iki tür de pH 4'te tutunmasına karşın, iyonların geri alınması farklı elüent çözeltileriyle başarıldı. Hg(II) için 10 mL %3(v/v) HCl içinde %0,1(w/v) tiyoüre çözeltisi, MeHg(I) için, 10 mL 6M HCl seçilmiştir. Çalışmada Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için

sırasıyla önderiştirme faktörleri; 11,7 ve 17,2 kat olarak, teorik zenginleştirme faktörleri (PF) ise, 12,5 ve 17,5 olarak bulundu. Belirlenen en uygun deney koşulları altında analitik gözlenebilme ve analitik tayin sınırları her iki tür için de hesaplanmıştır. Bu değerler Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için sırasıyla, 0,148; 0,157  $\mu\text{g L}^{-1}$  ve 0,494;0,525  $\mu\text{g L}^{-1}$  olarak hesaplandı. Metodun doğruluğunu ve uygulanabilirliğini test etmek amacıyla Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarını içeren sertifikalı örnek (NRCC-DORM 4) kullanılmıştır. Sonuçların sertifika değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Yöntem çeşitli çevresel su, balık ve midye örneklerine uygulanmıştır.

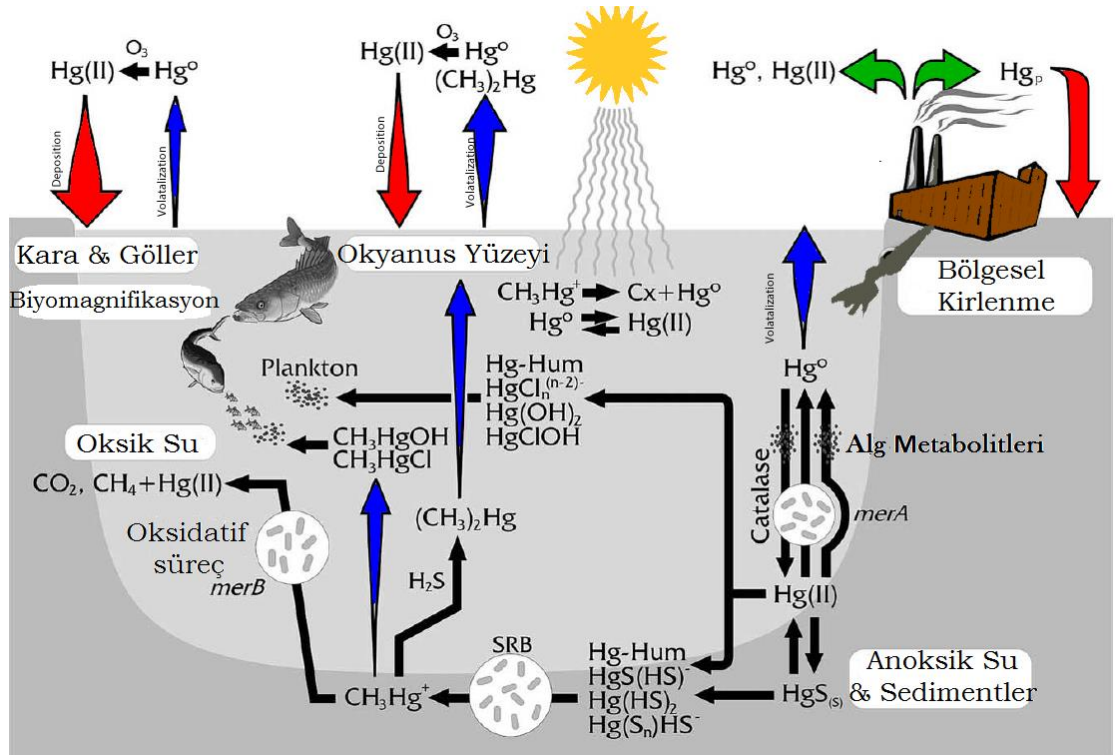
## 2.2 Cıva ve Cıva Bileşikleri

USEPA (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı) tarafından hazırlanan 129 öncelikli kimyasal maddenin listesinde yer alan cıva, dünyadaki en toksik kimyasallardan biridir. Cıva, oda sıcaklığında sıvı olan tek saf metaldir. Cıvanın erime noktası  $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Cıva saf metaller içerisinde en düşük erime noktasına sahiptir. Ayrıca bu element  $357\text{ }^{\circ}\text{C}$  gibi düşük bir kaynama noktasına sahiptir. Cıva, balık, hayvan ve insanda biyoakümülyasyon yeteneğine sahip kalıcı bir çevre kirleticidir. Amerika Birleşik Devletleri, cıva içeren bazı ürün satışlarına karşı kısıtlayıcı yasalar koymuş, Avrupa Birliği, cıva içeren ürünleri "2002/95 / EC sayılı Direktif" ile kontrol etmeyi önermiştir (Chang ve diğ. 2007; Directive, R. 2003).

Çevresel ve biyolojik sistemlerde cıva üç oksidasyon basamağında bulunur. Bunlar, Hg(0) (metalik), Hg(II) (merkurik) ve  $\text{Hg}_2^{2+}$  (merküröz) olarak bilinir.  $\text{Hg}_2^{2+}$  iyonu kararsızlığından dolayı doğada nadiren bulunur. Genel olarak, su, toprak ve sedimentte inorganik Hg(II) iyonu baskınken, biyotada metil cıva (MeHg(I)) baskındır. Atmosferde Hg(0) birincil türdür (USEPA, 1997; Ullrich ve diğ. 2001). Cıvanın özellikleri ve kimyasal davranışı değerliğine bağlıdır.  $\text{Hg}_2^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  birçok inorganik ve organik bileşik oluşturabilir. Cıva, diğer metallerden farklı olarak, iyonik bağ yerine kovalent bağ oluşturmaya eğilimlidir. Su, toprak, tortu ve biyotada karşılaşılan cıvanın çoğu, inorganik cıva tuzları ve organocıva bileşikleri biçimindedir. Organocıva bileşikleri, bir kovalent C-Hg bağının oluşumu ile ortaya çıkar. Çevresel koşullar altında bulunması muhtemel bileşikler: cıva tuzları ( $\text{HgCl}_2$ ,

Hg(OH)<sub>2</sub> ve HgS); (CH<sub>3</sub>HgCl, CH<sub>3</sub>HgOH) ve küçük fraksiyonlarda diğer organocıva bileşikleridir (örn., Dimetil cıva ve fenil cıva) (Makiese 2008). Toprakta, bulunan inorganik cıva türleri, Hg(OH)<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgOH<sup>+</sup>, HgS ve HgO'dur. İlk ikisi en sık görülür. Mono metil cıva (MeHg(I)) ve dimetil cıva (Me<sub>2</sub>Hg), toprak veya sulu sistemlerde mikrobik aktivite ile oluşur. Genellikle MeHg(I) derişimi, toprak sistemlerinde toplam cıva derişiminin %2'sinden daha az iken, Me<sub>2</sub>Hg neredeyse yoktur. Cıva ile organik madde arasında kuvvetli etkileşimler vardır. Tiol grupları, hümik asit ve fulvik asitlerle oluşan cıva kompleksleri önemlidir (Snowman 2013).

Çevre, cıva ile doğal kaynaklardan, insani ve en çok da endüstriyel faaliyetlerden kirlenir. Cıva, tarımda kullanılan fungusit ve bakterisitlerden, kimya endüstrisindeki katalizörlere kadar 3000'den fazla alanda kullanılmaktadır (Clevenger ve diğ. 1997). Çevreye salınan cıva, hava, toprak ve su arasında döngüye sahiptir (Şekil 2.1, Barkay ve diğ. 2003). Okyanus ve göl sedimentlerinde birikebilir.



Şekil 2. 1: Cıvanın tabiattaki döngüsü

Tüm cıva bileşikleri toksiktir özellikle nörotoksin olan MeHg(I) organocıva bileşiği daha toksiktir. Metil cıva, insanlar ve hayvanların, çeşitli organlarında olumsuz etkilere neden olabilir. İnsanlarda bildirilen en ciddi etkiler, Japonya ve Irak'taki yüksek doz cıva zehirlenmesinde görüldü (Committee on the Toxicological

Effects of Methylmercury 2000). Akut cıva maruziyeti, parestezi, ataksi, duyu bozuklukları, titreme, bulanık görme, konuşma zorluğu, işitme zorlukları, körlük, sağırılık ve ölüm gibi çeşitli belirtilere neden olacak şekilde, sinir sisteminde kalıcı hasar meydana getirebilir. Cıva, nörotoksositeye ilaveten, inorganik ve/veya organik formlarda diğer sistemleri de etkileyebilir ve böbrek toksisitesi, miyokard enfarktüsü, bağışıklık bozukluğu ve düzensiz tansiyon gibi yan etkilere neden olabilir (USEPA 1997; Committee on the Toxicological Effects of Methylmercury; Clarkson ve Magos 2006).

Cıva biyoakümülyasyonuna maruz kalan balıkları tüketen gebe kadınlarda metil cıva, gelişmekte olan fetüste nöro gelişimsel sorunlara neden olabilir. Nörolojik belirtiler zekâ geriliği, görme, işitme ve hafıza kaybı, gelişim gecikmesi, nöbetler ve dil bozuklukları şeklinde sıralanabilir (WHO 2007). Dünya tarihinde cıva zehirlenmeleri ile ilgili birkaç büyük felaketten en önemlisi, Japonya'nın Minamata körfezinde meydana gelmiştir. Chisso kimyasal fabrikasının atık suyunda bulunan metil cıva, körfeze verilerek, deniz suyunu, dolayısıyla deniz canlılarının besinlerini kirletti. Körfezdeki balıkları ve diğer deniz ürünlerini tüketenler zehirlendi (Harada 1995). Cıva kaynaklı ortaya çıkan bu yeni hastalığa Minamata hastalığı adı verilmiştir. Diğer önemli metil cıva zehirlenmesi, metil cıva içeren fungusid ile muamele edilen tohumların tüketimini takiben, Irak'ta gerçekleşmiştir. 1960 öncesi ve 1970'lerin başında ortaya çıkan cıva zehirlenmesi, ekim mevsiminden sonra, cıva içeren fungusid ile işlenmiş tohum tanelerinin un haline getirilerek, ekme olarak tüketilmesi ile ortaya çıkmıştır (USEPA 2001).

Cıva, doğal sularda bulunabilen en zehirli elementlerden biridir. Su, cıvanın çevreye ve canlı organizmalara giden ana ulaşım ve dönüşüm yoludur. Bu nedenle su kalitesinin ve ilgili çevresel etkilerinin izlenmesi için sudaki cıva analizleri büyük önem taşımaktadır (Kallithrakas-Kontos ve Foteinis 2016). 1979'da ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA), şişelenmiş suyun 2 ppb'den fazla cıva içermeyeceğini kararlaştırdı (EPA 2009). Çeşitli kurum ve ülkelerin oluşturduğu bazı içme suyu limitleri Tablo 2.1'de verilmiştir (Anderson 2006).

**Tablo 2. 1:** Cıva için çevresel düzenleyici standartlar

Çevresel Matriks	Cıva limiti, $\mu\text{g L}^{-1}$	Ajans veya ülke
Hava	0,01mg /m <sup>3</sup> , 8 saatlik sınır	USOSHA
İçme suyu	1,0	WHO
İçme suyu	2,0	USEPA
İçme suyu	0,5	JAPONYA
İçme suyu	1,0	ÇİN
İçme suyu	1,0	UK

USOSHA, Amerika Birleşik Devletleri Mesleki Güvenlik ve Sağlık İdaresi; WHO, Dünya Sağlık Örgütü; USEPA, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı;

Cıvanın en yaygın organik formu olan metil cıva, hızlı bir şekilde sucul besin zincirine girer. Yetişkin balıkların çoğunda bulunan cıvanın %90-100'ü metil cıvadır. Metil cıva, balığın kas dokusundaki proteinlere bağlı olarak bulunur. Kas dokuları balığın insanlar tarafından tüketilen kısımlarıdır. Bu yüzden balığın derisinin yüzülmesi, kesilmesi ve pişirilmesi (pişirme esnasında su buharlaştığı için pişirilmiş balıkta derişim yüksektir) balıktaki cıva derişimini önemli ölçüde azaltmaz. Çevreye salınan inorganik cıva, balık ve su kabuklularında metil cıvaya dönüşerek birikir (USEPA 1999). Metil cıva, biyolojik membranlara kolay nüfuz etmesi, etkili biyoakümülyasyon, yüksek stabilite ve dokularda uzun süreli kalması nedeniyle önemli bir çevre kirleticisidir (Tao ve diğ. 1998).

ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA), balıklardaki toplam cıva derişimi için 1 mg kg<sup>-1</sup> yaş ağırlık düzeyinde bir üst sınır belirlemiştir. Japonya Gıda Hijyeni Yasası'na göre, balık ve kabuklu deniz hayvanlarındaki cıva için geçici düzenlenen standart toplam cıva seviyesi 0,4 mg kg<sup>-1</sup> (yaş ağırlık) olup, balıklardaki cıvanın bu değeri aşması insan tüketimi için uygun değildir. 19 Mayıs 1993 tarihli ve 93/351 sayılı Avrupa Topluluklarının Resmi Gazetesinde, 1994 tarihli Avrupa Komisyonu Kararıyla toplam cıva için sınır değeri, 0,5 mg kg<sup>-1</sup> yaş ağırlık olarak belirtilmiştir (Storelli ve diğ. 2002). Risk değerlendirmeleri ve toplumsal faktörlere dayanarak, birçok ülke ve kuruluş tarafından, balık tüketimi için, balıklarda maksimum izin verilen cıva düzeyleri; Avustralya 0,5-1,0; Kanada, 0,2-0,5; Çin 0,3; Hırvatistan 0,4-1,5; Gürcistan 0,2-0,3; Hindistan 0,5; Japonya 0,3-0,4; Kore Cumhuriyeti 0,5; Mauritius 1,0; Filipinler 0,5-1,0; Slovak Cumhuriyeti 0,1-1,0; Tayland 0,02-0,5;

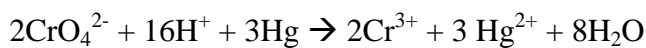
Birleşik Krallık 0,3; ABD 0,5-1,0; EC 0,5-1,0; WHO/FAO 0,5 mg kg<sup>-1</sup> Hg olarak belirlenmiştir (UNEP 2002).

### 2.3 Örnek Toplama ve Hazırlama

Örnek toplama ve saklama, çevresel örneklerdeki metaller için yapılan analizlerin kritik bir parçasıdır. Cıva analiz teknikleri, duyarlı olduğundan örnekleme büyük özen gerektirir. Numune alma, saklama ve el ile işleme cihazları cıva içermemelidir. Cıva riski nedeniyle, tüm laboratuvar ekipmanı ve numune toplama aletleri, temiz ve cıvasız bir ortamda saklanmalıdır. Laboratuvar malzemelerinin yıkama ve durulama işlemlerinde, cıva içermeyen su ve asitler kullanılmalıdır. Asitli durulamalar, 1:1 nitrik asit, 1:1 hidroklorik asit veya kral suyu ile yapılmalıdır. Bildirilen durulama süresi, oda sıcaklığında 12-24 saat iken, bazı raporlar 70 °C'de 24 saat durulamayı önerir (Anderson 2006).

Çözünmüş cıva tayini, depolanmadan önce numunelerin süzülmesini gerektirir. Süzme, 0,45 µm membran filtre ile yapılır. Sulu örneklerin muhafazası genellikle nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ile yapılır (pH <2,0). Toprak, tortu ve bitki dokusu numuneleri, kurutulmadan analiz edilebilmesine rağmen, çoğu çalışma kuru ağırlık olarak rapor edilir. Nem, 60 °C'de kurutma ile alınır. Parça tartılmadan önce, kuru örnek toz haline getirilip, iyice karıştırılır. Numuneler, analiz edilene kadar kuru, cıva içermeyen bir ortamda saklanır (Anderson 2006).

Katı numunelerde, tipik olarak yaş yakma ile toplam cıva Hg(II) iyonu halinde, soğuk buhar spektroskopik veya diğer aletsel tekniklerle tayin edilir. Bozundurma yöntemleri nitrik asit, hidroklorik asit, perklorik asit ve/veya sülfürik asit gibi asitlerle veya bunların hidrojen peroksit, potasyum permanganat, potasyum dikromat, potasyum persülfat veya vanadyum oksit gibi bir oksidanlar ile karıştırılarak yapılır. Bu işlemlerle cıva türlerinin, çözünür ve uçucu olmayan Hg(II) iyonu haline geçmesi sağlanır. Organik ve inorganik cıva bileşiklerinin permanganat ve kromat ile oksidasyon denklemleri aşağıda verilmiştir (Anderson 2006):





Bozundurma işlemleri, yüksek sıcaklıklarda cıvanın olası kaybını önlemek için, rutin olarak 95 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yapılır. Cıva kayıplarının en aza indirildiği mikrodalga ve teflon veya kuarz kaplı bombalar gibi kapalı kaplı bozundurma yöntemlerinde daha yüksek sıcaklıklar kullanılabilir. Tayinler soğuk buhar teknikleri ile tayin edilecekse aşırı oksidan uzaklaştırılmalıdır (Anderson ve diğ. 1994, Pineau ve diğ. 1990).

## 2.4 Cıva Türlemesi ve Tayini: Literatür Bilgileri

Endüstriyel ve antropojenik aktiviteler sonucu cıva çevreye yayılmakta ve cıva ile kirlenen toprakta yetişen ve suda yaşayan canlılar vasıtasıyla gıda zincirine karışan cıva ve bileşikleri memeliler için çok tehlikeli toksik maddelerdir. Üstelik cıva bileşiklerinin biyobirikimi ve biyolojik çevrimi ile daha toksik bileşiklerine dönüşen cıvanın, çeşitli çevresel ve gıda örneklerinde tayini ve türlendirilmesi analitik kimyanın önemli bir araştırma alanıdır (Boszke ve diğ. 2002). Geçmişte cıva türlemesiyle ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Minagawa ve diğ. (1980), taze sularda  $ng L^{-1}$  seviyelerinde inorganik ve organik cıva, bir ditiyokarbamat bileşiği ile muamele edilmiş reçine dolgulu kolon vasıtasıyla eşzamanlı olarak ekstrakte etmiş ve kantitatif olarak hafifçe asidik sulu tiyoüre çözeltisi ile elüe etmişlerdir. Ölçümler, soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılmıştır.

Bloom ve Fitzgerald (1988), oda sıcaklığında bir Carbotrap (grafit karbon siyahı) kolonu ile havadan alkil cıva bileşiklerini, zenginleştirmiş ve sonra bu türler termal desorpsiyonla, Chromosorb WAW-DMSC- %15 OV-3 ile dolgulu, sıvı azot içinde -196 °C'de tutulan bir U-tüp kromatografik kolona aktarılmışlardır. Ölçümler, soğuk buhar atomik floresans spektrometresi ile yapılmıştır. Gözlenebilme sınırları, cıva ve dimetil cıva için  $0,3 pg mL^{-1}$ , dietil cıva için  $0,4 pg mL^{-1}$  ve metil cıva klorür için  $2,0 pg mL^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Wei ve McLeod (1992) doğal sularda  $ng L^{-1}$  seviyesinde inorganik cıva ve metil cıvanın, hızlı ardışık olarak tayinleri için bir yöntem önermişlerdir. Cıva

türlerinin zenginleştirilmesi, sülfidril pamuğu ile hazırlanan bir mikro kolon ile ölçümler, FI-CV-AFS ile gerçekleştirilmiştir. 0,5 mL'lik numune hacmi için metil cıvanın gözlenebilme sınırı  $6 \text{ ng L}^{-1}$  bulunmuştur.

Palmisano ve diğ. (1993), inorganik, metil ve etil cıvayı, ters fazlı kolonda izokratik elüsyon ile sisteinato kompleksleri olarak ayırmışlardır. Yunus karaciğerinden asit hidrolizi ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraktaki inorganik ve metil cıva, doğrudan HPLC kolonuna enjekte edilmiştir. Kolondan elüe edilen türler AAS ile tayin edilmiştir. Gözlenebilme sınırı  $200 \text{ ng g}^{-1}$  doku düzeyindedir.

Liang ve diğ. (1994<sup>a</sup>) önceki cıva türleme yöntemlerindeki, GC/CV-AFS koşullarını değiştirerek elüsyon için kullanılan sıvı azot kullanımı yerine, desorpsiyon işlemi etilasyon türevleri kullanılmıştır. MeHg(I) ve Hg(II) eşzamanlı olarak tayin edilmiştir. Gözlenebilme sınırları, DMeHg, MeHg ve Hg(II) için sırasıyla yaklaşık  $0,6$ ;  $0,6$  ve  $1,3 \text{ pg mL}^{-1}$  bulunmuştur.

García ve diğ. (1994), ultra eser düzeyde Hg(II) ve MeHg(I)'in, silika C18 mini kolonuyla önderiştirilmesi için, şelatlayıcı olarak dietilditiyotokarbamat, piroolidin-1-ditiyoformat ve difeniltiyokarbon'un kullanıldığı karşılaştırmalı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Yöntemin, akışa enjeksiyonlu soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi (FI-CV-AAS) ile kombinasyonunun gözlenebilme sınırı  $16 \text{ ng L}^{-1}$ 'dir. Yöntem, deniz suyu analizi için kullanılmıştır.

Liang ve diğ. (1994<sup>b</sup>), MeHg(I), Hg(II) ve T-Hg'in, biyolojik materyallerde tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. MeHg(I) ve Hg(II), sulu faz etilasyonu ile, uçucu metiletil cıva ve dietil cıvaya dönüştürülerek, organo-Hg bileşikler izotermal gaz kromatografisi (GC) kolonundan termal olarak elüe edilerek, CV-AFS ile tayin edilmiştir. Gözlenebilme sınırları  $0,6 \text{ ng g}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Aizpun ve diğ. (1994), Hg(II) ve MeHg(I) türlemesi için C18 Seppack kolon önderiştirme sonrası, CV-AAS ile eşlenik C18 silika kolonlu HPLC kullanmışlardır. Cıva türleri asetat tamponlu didodesildimetil amonyum bromür (DDAB) hareketli fazıyla ayrılmıştır. Gözlenebilme sınırları  $0,1-0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  cıva olarak bulunmuştur.

Sarzanini ve diğ. (1994) tarafından sistein kompleksleri olarak metil cıva, etil cıva ve inorganik cıvanın iyon kromatografik ayrımı araştırılmıştır. Kromatografik

cihaz, CV-AAS'ye bağlanmıştır. 100,0 mL'lik numunelerde değerlendirilen gözlenebilir sınırları Hg(II), MeHg(I) ve EtHg(I) için sırasıyla 2, 10 ve 4 ng bulunmuştur. Yöntem sentetik karışımlara ve musluk suyuna uygulanmıştır.

Yin ve diğ. (1998), ng L<sup>-1</sup> seviyesinde MeHg(I), etil cıva (EtHg(I)), fenil cıva (PhHg) ve Hg(II)'nin türlemesi için tam otomatik bir sistem geliştirmişlerdir. Yöntem, SPE ile önderiştirme, HPLC ile ayırma ve FI-CV-AAS ile tayin basamaklarını kapsar. Gözlenebilir sınırları sırasıyla MeHg(I), EtHg(I), PhHg(I) ve Hg(II) için 9, 6, 10 ve 5 ngL<sup>-1</sup> bulunmuştur. BSS değerleri %3,6-10,4 arasındadır.

Río-Segade ve Bendicho (1999) balık dokularında cıva türlemesi için hidroklorik asitle, basit ve hızlı ultrasonik ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Santrifüjlenmiş ekstraktlar doğrudan bir FI-CV-AAS sistemine enjekte edilmiştir. MeHg(I) ve Hg(II) için gözlenebilir sınırları sırasıyla 11 ve 5 ng g<sup>-1</sup> bulunmuştur. Geri kazanım %92'den büyük olup, BSS %5 ile %10 aralığındadır.

Willie ve Sturgeon (1999), FI-CV-AAS kullanarak biyolojik dokulardaki Hg(II) ve T-Hg tayini için bir yöntem rapor etmişlerdir. Hg(II)'nin gözlenebilir sınırı 0,1 µg L<sup>-1</sup> ve kesinliği 20 µg L<sup>-1</sup> için %2'den (BSS) daha iyi bulunmuştur. Önerilen yöntem, sertifikalı deniz biyolojik referans materyalleri, DORM-2 (köpek balığı kası), DOLT-2 (köpek balığı karaciğeri) ve TORT-2 (ıstakoz hepatopankreas) analizleri ile doğrulanmıştır.

Bagheri ve Gholami (2001) tarafından, nehir sularındaki Hg(II) ve MeHg(I)'nin eşzamanlı olarak tayini için bir yöntem rapor edilmiştir. UV ışınlamayla MeHg(I) bozundurulmuş ve SnCl<sub>2</sub> çözültisi kullanılarak Hg(II) ve MeHg(I)'den üretilmiş cıva buharı CV-AFS spektrometresi ile tayin edilmiştir. Gözlenebilir sınırları, Hg(II) klorür ve MeHgCl için sırasıyla 0,07 ve 0,05 ng L<sup>-1</sup> Hg olarak bulunmuştur.

De Wuilloud ve diğ. (2002) FI-CV-AAS sistemiyle cıva tayini öncesi, Hg(II) ve organocıva (Or-Hg) türlerinin ayırımı için bir önderiştirme ve ayırma yöntemi önermişlerdir. Hg(II) ve Or-Hg için gözlenebilir sınırı 0,8 ng L<sup>-1</sup> bulunmuştur. Yöntemin kesinliği %4,4 olarak bulunmuştur. Metodun doğruluğu, sertifikalı referans materyal QC Metal LL3 suyundaki cıva analizi ile değerlendirilmiştir.

Ortiz ve diğ. (2002), ton balığı ve kılıç balığı numunelerinde cıva türlemesi için en uygun kurutma işlemlerini araştırmış. Yöntemde, *fırında, mikrodalga fırında* ve *dondurma* şeklinde üç farklı kurutma tekniği değerlendirilmiştir. Fırında kurutma ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ancak mikrodalga ve dondurularak kurutulmuş örneklerde cıva kayıpları gözlenmiştir. Cıva ölçümleri, FI-CV-AFS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemde %97'lik geri kazanım elde edilmiştir.

Segade ve Tyson (2003) tarafından, biyolojik ve çevresel numunelerde Hg(II) ve toplam cıvanın belirlenmesi için basit, hızlı, duyarlı ve doğru bir yöntem geliştirilmiştir. Ölçümler FI-CV-AAS ile gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilme sınırları sırasıyla toplam cıva ve inorganik cıva için 24 ve 3,9 ng L<sup>-1</sup> bulunmuştur. İnorganik cıva için biyolojik ve sediment numunelerinde gözlenebilme sınırları Hg(II) ve T-Hg için sırasıyla 1,2-19 ve 6,6-18 ng g<sup>-1</sup> aralığında bulunmuştur.

Mondal ve Das (2003), ng mL<sup>-1</sup> düzeyinde Hg(II) ve MeHg(I)'in eşzamanlı önderiştirilmesi ve tayini için çok seçici olan 1,2-bis (o-aminofeniltiyo) etanın, azot ve kükürt verici bölgelerini içeren klorometillenmiş Merrifield reçinesi kullanılarak katı faz ekstraksiyonuna dayanan bir yöntem geliştirilmiştir. Her iki cıva türünün derişimini ölçmek için CV-AAS kullanılmıştır. Hg(II) ve MeHg(I)'in geri kazanımları sırasıyla %98,9 ± 2,0 ve 98,0 ± 1,1 olduğu bulunmuştur.

Shabani ve diğ. (2004) eser Hg(II) ve MeHg(I) katyonlarını, asidik sulu çözeltiden, mikrokristalin naftalin üzerinde immobilize edilmiş ditizon ile dolgulanmış bir kolonda nicel olarak alıkondduğu belirlemiştir. Cıva ölçümleri CV-AAS ile yapılmıştır. Hg(II) ve MeHg(I) için zenginleştirme faktörü 200 bulunmuştur. 0,3 µg L<sup>-1</sup> 'lik çözelti ile elde edilen BSS, % 1,8 (n:8) bulunmuştur.

Zheng ve diğ. (2005) tarafından, sulu çözeltide Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının türlemesi için CVG-AFS'ye dayalı yeni bir fotokimyasal reaksiyon önerilmiştir. Bu yöntemde UV ışını ile Hg(II) ve MeHg(I), Hg<sup>0</sup>'a dönüştürülerek T-Hg, görünür ışın ile yalnızca Hg(II), Hg<sup>0</sup>'a indirgenerek, Hg(II) tayin edilmiştir. Benzer olarak, Krishna ve diğ. (2005) tarafından, çeşitli çevresel matrislerde T-Hg, Hg(II) ve MeHg(I) tayini için ultrason yardımlı ekstraksiyon prosedürü geliştirilmiştir. Hg(II) seçimli olarak SnCl<sub>2</sub> ile indirgendikten sonra, T-Hg ise MeHg(I)'in UV ışını ile yükseltgenmesinden sonra Ölçümler, CV-AAS ile tayin edilmiştir.

Torres ve diğ. (2005), biyolojik örneklerde T-Hg ve Hg(II)'nin belirlenmesi için, numuneyi oda sıcaklığında TMAH ile muamele ettikten sonra, CV-AAS ile oda sıcaklığındaki, kuvars tüp ile Hg(II), hava asetilen aleviyle ısıtılan kuvars hücre ile T-Hg tayin edilmiştir. T-Hg, Au ile kaplı grafit tüp ile de tayin edilmiştir. Gözlenebilme sınırları: CV-AAS ile T-Hg için  $0,13 \mu\text{g g}^{-1}$ , Hg(II) için  $0,025 \mu\text{g g}^{-1}$  ve CV-GF-AAS ile T-Hg için  $0,001 \mu\text{g g}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Yu (2005), balıktaki cıvanın türlerinin analizi amacıyla, ters fazlı HPLC ile eşleşmiş CV-AFS'den önce Hg(II), MeHg(I), EtHg(I) ve PhHg(I)'nin eşzamanlı önderiştirilmesi için bir bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. MeHg(I), EtHg(I), PhHg(I) ve Hg(II) için zenginleştirme faktörleri sırasıyla, 29, 43, 80 ve 98 olarak bulunmuştur. Tüm türler için 2 ila  $9 \text{ ng L}^{-1}$  arasında değişen düşük gözlenebilme sınırları elde edilmiştir.

Zachariadis ve diğ. (2005),  $\text{ng L}^{-1}$  seviyesinde cıva türlemesi için kromatografik olmayan CV-AAS yöntemi rapor etmişlerdir. Türleme, politetrafloro etilen (PTFE) üzerine Hg(II)'nin seçici bir şekilde tutulmasını temel alır. Önerilen yöntem, içme suyu, deniz suyu ve idrar örneklerine uygulanmıştır.

Rivaro ve diğ. (2007) biyolojik materyal ve sedimentlerdeki T-Hg ve Org-Hg tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Analitler, bir altın telle sarılmış pirolitik grafit platformdan oluşan bir tuzak sisteminde deriştirilerek, CV-AAS ile tayin edilmiştir. Yöntem, iki sertifikalı referans materyalin analizi ile doğrulanmış ve midye dokularında ve sedimentlerdeki toplam ve organik cıva tayinine uygulanmıştır.

Deng ve diğ. (2009), kapiler elektroforez (CE) ile eşlenik CVG elektrotermal kuvars tüp fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (CE-EQTF-AAS) sistemi ile yeni bir cıva türlemesi yöntemi geliştirmişlerdir. MeHg(I) ve Hg(II)'nin gözlenebilme sınırları sırasıyla  $0,035$  ve  $0,027 \mu\text{g mL}^{-1}$  bulunmuştur.

Tüzen ve diğ. (2009), *Staphylococcus aureus* bakterisi yüklü Dowex Optipore V-493 mikro-kolonuyla Hg(II) ve MeHg(I) türlemesi için bir ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. MeHg(I) için  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl ve Hg(II) için  $2 \text{ mol L}^{-1}$  HCl ile seçici ve ardışık elüasyonu, pH 2-6 aralığında gerçekleştirmişlerdir. CV-AAS ile tayin

edilen analitlerin gözlenebilme sınırları, Hg(II) için 2,5 ng L<sup>-1</sup>, MeHg(I) için 1,7 ng L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Tüzen ve diğ. (2009), Dowex Optipore SD-2 üzerine yüklenen *Streptococcus pyogenes* ile Hg(II) ve MeHg(I)'in türlemesi için bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Türleme, MeHg(I) için 0,1 mol L<sup>-1</sup> HCl ve Hg(II) için 2 mol L<sup>-1</sup> HCl ile seçici ve ardışık elüsyonla, gerçekleştirilmiştir. Cıva CV-AAS ile tayin edilmiştir. Hg(II) ve MeHg(I) için gözlenebilme sınırları sırasıyla 2,1 ve 1,5 ng L<sup>-1</sup> olup, zenginleştirme faktörü 25'dir.

Batista ve diğ. (2011) LC-ICP-MS ile deniz ürünlerinde cıva türlemesi için basit bir örnek hazırlama yöntemi geliştirmiştir. Cıva türleri numunelerden, merkaptan etanol, l-sistein ve HCl içeren bir çözeltide 15 dakika sonikasyon ile ekstrakte edilmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırları Hg(II), EtHg(I) ve MeHg(I) için sırasıyla 0.25, 0.20 ve 0.1 ng g<sup>-1</sup> olduğu bulunmuştur.

Shah ve diğ. (2012), on tatlı su balık türünün kas dokularında MeHg(I) ve Hg(II) düzeylerini tayin etmek için kromatografik olmayan bir yöntem geliştirmişlerdir. MeHg(I) ve Hg(II) katyonları, numunelerin alkali yaş yakma sonrası CV-AAS ile tayin edilmiştir. Gözlenebilme sınırları sırasıyla MeHg(I) ve Hg(II) için 0,117 ve 0,133 µg kg<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

Türker ve diğ. (2013), Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının, önderiştirilmesine dayanan bir kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Ölçümler CV-AAS ile gerçekleştirilmiştir. Hg(II) ve MeHg(I) için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,44 µg L<sup>-1</sup> ve 0,56 µg L<sup>-1</sup> bulunmuştur. Önerilen türleme metodunu doğrulamak için sertifikalı bir referans materyal (ERM-CE464) kullanılmıştır.

Cheng ve diğ. (2014), yüksek performanslı sıvı kromatografisi ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi ile hatüsti anyon değıştirme kolonunu (SAX) birleştirerek Hg(I), MeHg(I), EtHg(I) ve Hg(II) analitlerini 1,5 dakikada ayıran bir cıva türleme yöntemi geliştirmişlerdir. Hg(I) için 1025, MeHg(I) için 1084, EtHg(I) için 1108 ve Hg(II) için 1046 zenginleştirme faktörü elde etmişlerdir.

Zhang ve diğ. (2014), çevresel ve biyolojik numunelerdeki cıva türleme analizi için, şelatlayıcı olarak ditizon ve fonksiyonel monomer olarak 3-

aminopropiltrietoksisilan ile sol-jel yöntemi ile yeni Hg(II) iyon baskılı polimer (IIP)'yi sentezlemiş ve SPE'de kullanılmışlardır. Cıva AFS ile tayin edilmiştir.

Yang ve diğ. (2014), yaptıkları bir çalışmada, CE ile birlikte DLLME ile cıva önderiştirme ve türleme yöntemi geliştirmiştir. Yöntem, MeHg(I), EtHg, PhHg ve Hg (II) türlerinin hidrofobik şelatlar oluşturmak üzere 1- (2 -piridilazo) -2 - naftol ile kompleks haline getirilmesine dayanmaktadır. MeHg(I), EtHg(I), PhHg(I) ve Hg(II) için sırasıyla zenginleştirme faktörleri 102, 118, 547 ve 46 iken gözlenebilme sınırlarını, 1,79, 1,62, 0,23 ve 1,50  $\mu\text{g L}^{-1}$  olarak elde etmişlerdir.

Wang ve diğ. (2014) tarafından, tiyol bakımından zengin polihedral oligomerik silseskioksan (POSS-SH), 3-merkaptopropil trimetoksisilan (MPTS) hazırlanmış daha sonra cıva türleri, optimum koşullarda bu adsorbana tutundurulduktan sonra, tiyoüre (%2(w/v)) elüenti ile kolayca geri kazanılmıştır. Tayinde AFS'den yararlanılmıştır. Hg(II) ve MeHg(I) için 8,9 ve 9,3 zenginleştirme faktörleri elde edilmiştir.

de Quadros ve diğ. (2014), Hg(II), MeHg(I) ve EtHg(I)'nın tayini için (HPLC-AFS) ile foto-indüklü kimyasal buhar üretimine dayanan yeni bir cıva türleme yöntemi geliştirmişlerdir. Optimize edilen koşullar altında, Hg(II), MeHg(I) ve EtHg(I) için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0.15, 0.15 ve 0.35  $\mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Ziaei ve diğ. (2014), yeni merkaptto greftli grafen oksit-manyetik kitosan (GO-MC) biyosorbentini geliştirmişlerdir. Bu sorbenti, su örneklerindeki cıva iyonunun önderiştirilmesi ve ekstraksiyonu için kullanmışlardır. Cıva analizi, FI-CV-AAS ile gerçekleştirilmiş ve 80 zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Gerçek su numuneleri analiz edilmiş ve %95-100 arasında iyi geri kazanımlar elde edilmiştir.

Zmozinski ve diğ. (2014), deniz ürünleri örneklerinde MeHg(I) ve Hg(II) türlerinin eşzamanlı tayinleri için yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışma, tayinler, hat-üstü UV ışıklı bozundurma sonrası sıvı kromatografisi (LC-UV-CV-AFS) ile yapılmıştır. Geliştirilen yöntem farklı kökenlerden 24 deniz ürünü örneğindeki toplam cıva içeriklerinin tayininde başarıyla uygulanmıştır.

Rodríguez-Reino ve diğ. (2015), tarafından Hg(II), MeHg(I) ve EtHg(I)'nin önderiştirilmesi için, yeni sentezlenmiş iyonik baskılı polimer kullanılmıştır. Ölçümler HPLC-ICP-MS ile yapılmıştır. Gözlenebilme sınırları, sırasıyla, Hg(II), MeHg(I) ve EtHg(I) için 11, 6,7 ve 12 ng L<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Zenginleştirme faktörü 50 elde edilmiş ve analitik kazanımlar %96 ile 106 arasında çıkmıştır.

Deng ve diğ. (2015) yaptıkları bir çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) destekli matriks katı faz dispersiyonu (MSPD) kullanan basit bir katı örnekleme platformu yardımıyla, HPLC-ICP-MS ile balık örneklerinde yüksek doğrulukla cıva türlemesi gerçekleştirmişlerdir. 1 mg balık örneğine göre Hg(II) ve MeHg(I) için 9,9 ng g<sup>-1</sup> ve 8,4 ng g<sup>-1</sup> gözlenebilme sınırları elde etmişlerdir.

Döker ve Boşgelmez (2015), balıklarda cıva ekstraksiyonu ve türlemesi için basit ve duyarlı bir prosedür geliştirmişlerdir. Türleme, ICP-MS ile eşlenik ters faz HPLC ile gerçekleştirilmiştir. Plazmaya oksijen ilavesi, organik açıdan zengin hareketli faz kullanımına izin vererek, 4 dakika içinde türlerin ayrılmasını sağlamıştır. Gözlenebilme sınırları, Hg(II) ve MeHg(I) için sırasıyla 0,2 ve 0,1 ng g<sup>-1</sup> bulunmuştur.

Chen ve diğ. (2015), tarafından HPLC-ICP-MS ile oyuk fiber-sıvı-sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (HF-LLLME) birleştirilerek, Hg(II), MeHg(I), EtHg(I) ve PhHg(I) için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Gözlenebilme sınırları 2,9-5,6 ng L<sup>-1</sup> aralığındadır. Yöntem, DORM-2 sertifikalı bir referans materyali analiziyle doğrulanmıştır.

Leng ve diğ. (2015), tarafından vorteks destekli iyonik sıvı LLME ile Hg(II), MeHg(I) ve EtHg(I) ekstraksiyonu için bir önderiştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Cıva türleri, önce ditizon ile kompleks haline getirilmiş ve kompleksler 1 - heksil - 3 - metil imidazolyum heksafluorofosfat içine ekstrakte edilmiştir. Ölçümler, CV-AFS ve HPLC ile yapılmıştır. Gözlenebilme sınırları 0,37-0,061 ng g<sup>-1</sup> arasında elde edilmiştir.

Krishna ve Karunasagar (2015), tarafından balık ve bitki dokularında cıva için TMAH çözeltisi ile basit ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir.



Sonikasyon ve santrifüjleme sonrası elde edilen üst fazdaki Hg(II), CV-AAS ile tayin edildi. Hg(II) için gözlenebilme sınırı  $0,014 \mu\text{g g}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Trujillo ve diğ. (2015), 1,5-bis(2-piridil)metilen tiyokarbohidrazid ile fonksiyonlandırılan mezofor silis bazlı yeni bir nanosorbent sentezlemiştir. Tayin, ICP-MS ile yapıldı. MeHg(I) ve Hg(II) için zenginleştirme faktörleri 4,7 ve 11,0, gözlenebilme sınırları  $0,002$  ve  $0,004 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.

Zarco-Fernández ve diğ. (2015), cıva için seçici yeni bir polimerik malzeme (Patent: P201400535) sentezlemiştir. Ko-polimer, 8-hidroksikinolin vinil türevi ve 2-(Metakridilamino) etil 2-Metil Akrilat (NOBE) ile rasgele radikal polimerizasyonla elde edilmiştir. Polimerleşme azobisisobutyronitrile (AIBN) ile başlatılmıştır.

Zhang ve diğ. (2016),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarının yüzeyine,  $\text{SiO}_2$  ve tiyol gruplarını, silanizasyon reaksiyonu ile bağlayarak  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-SH}$  sorbentini elde etmişlerdir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-SH}$ 'ı, doğal sudan eser cıva türlerinin ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Elüentteki cıva türleri, HPLC-ICP-MS ile tayin edilmiştir. Yöntemin Hg(II) ve MeHg(I) için gözlenebilme sınırları sırasıyla  $1,0$  ve  $0,3 \text{ ng L}^{-1}$ 'dir.

Ma ve diğ. (2016), 3-merkaptopropil-trimetoksisilanla ( $\gamma$ -MPTS) modifiye bir  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  MNP hazırlamışlardır.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\gamma\text{-MPTS}$  ile MeHg(I) ve Hg(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonu için, bir MSPE yöntemi geliştirilmiştir. ICP-MS ile MeHg(I) ve T-Hg için gözlenebilme sınırları sırasıyla  $1,6$  ve  $1,9 \text{ ng L}^{-1}$ 'dir.

Zhang Ruoxi ve diğ. (2016), tarafından cıva türleme analizi için akışa enjeksiyonlu UV-fotokimyasal veya ultrasonik buhar üretimli AFS ile bağlı basit, kromatografik olmayan yeşil bir yöntem, geliştirilmiştir. Gözlenebilme sınırları, sırasıyla Hg(II) ve T-Hg için  $0,005$  ve  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir.

Krawczyk ve Stanis (2016) tarafından biyolojik, jeolojik ve su örneklerindeki cıva türlerinin (THg, Hg(II) ve MeHg(I)) önderiştirilmesi ve tayini için adsorban olarak  $\text{TiO}_2$  nanoparçacıkların kullanıldığı, ultrasonik destekli dispersif mikro katı faz ekstraksiyonu (USA-DMSPE) yöntemi önerilmiştir. Tayinler, CV-AAS ile gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilme sınırı Hg(II) için  $0,004 \text{ ng mL}^{-1}$  bulunmuştur.

Shirkhanloo ve diğ. (2017), tarafından su ve kan örneklerinde, Hg(II) ve MeHg(I) ve EtHg(I) türlerinin önderiştirilmesi ve türlemesi için, karboksili nanoporous grafen (NG-COOH) kullanılarak, bir ultrason destekli-dispersif-iyonik sıvı-mikro-katı faz ekstraksiyon (US-D-IL- $\mu$ -SPE) yöntemi geliştirilmiştir. Hg, FI-CV-AAS ile tayin edilmiştir. Lineer aralık, gözlenebilme sınırı ve zenginleştirme faktörü, sırasıyla, 0,03-6,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ , 0,0098 $\mu\text{g L}^{-1}$  ve 10,4'dür (BSS<%3).

Zhu ve diğ. (2017) tarafından, çevresel su, atık su, musluk suyu ve balık örneklerinde inorganik cıva, metil cıva ve fenil cıva türlerinin tayini için, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -merkaptopropiltrimetoksisilan ( $\gamma$ -MPTS) manyetik nanoparçacıkların kullanıldığı, HPLC-ICP-MS ile bağlı bir MSPE yöntemi geliştirilmiştir. Hg(II), MeHg(I) ve PhHg(I) için gözlenebilme sınırları 0,49-0,74 ng L<sup>-1</sup> aralığındadır.

Yao ve diğ. (2017), Hg(II), MeHg(I) ve EtHg(I) iyonlarının ayrılması ve tayini için, sıvı kromatografisi (LC) ve bunu takiben ICP-MS kullanmışlardır. Sabit faz olarak ters fazlı bir C8 kolonu ve hareketli faz olarak %0,6 2-merkaptotanol ve %3 metanol içeren bir çözelti kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırları, 0,013-0,026 ng mL<sup>-1</sup> aralığında ve orijinal balık yağı numunelerinde 0,5-1 ng g<sup>-1</sup> bulunmuştur.

Altunay (2018), balık örneklerinden MeHg(I) ve Hg(II) türlerinin ekstraksiyonu için ultrason destekli bulutlanma noktası ekstraksiyon (UA-CPE) yöntemi geliştirmiştir. Cıva türleri, spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Yöntem, Hg(II) ve MeHg(I)'in türleme analizi için balık örneklerine uygulanmıştır.

Covaci ve diğ. (2018) tarafından, deniz ürünlerindeki Hg(II) ve MeHg(I)'in türlemesi için UV-Vis fotokimyasal buhar üretimine ve düşük çözünürlüklü bir mikrospektrometreyle eşlenik kapasitif plazmayla emisyon ölçümü için bir yöntem geliştirilmiştir. UV ışını ile hem Hg(II) hem de MeHg(I) soğuk buhara dönüştürülerek T-Hg, görünüş ışık ile seçimli olarak Hg(II)'nin indirterek Hg(II) tayin edilmiştir.

Grijalba ve diğ. (2018), Hg(II), MeHg(I) ve EtHg(I)'in türlemesi, farklı iyonik sıvıların hareketli faz olarak kullanıldığı, RP-HPLC-UV ile eşlenik CV-AFS ile gerçekleştirilmiştir. Önerilen yöntem, tek bir kromatografik çalışmada cıva

türlerinin ayrılmasını sağlamıştır. Cıva türleri için gözlenebilme sınırları 0,05-0,11  $\mu\text{g L}^{-1}$  aralığında elde edilmiştir.

Linhart ve diğ. (2018) tarafından, Hg(II), MeHg(I), EtHg(I) ve PhHg(I) iyonları RP-HPLC ile ayrıldıktan sonra, hat üstü, Hg<sup>0</sup>'a dönüştüren ultraviyole fotokimyasal jeneratör (UV-PVG) geliştirilmiştir. Cıva türleri, QT-AAS ile tayin edilmiştir. Hg(II), MeHg(I), EtHg(I) ve PhHg(I) türleri için gözlenebilme sınırları sırasıyla, 0,47  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 0,84  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 0,80  $\mu\text{g L}^{-1}$  ve 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Li ve diğ. (2018) tarafından, su örneklerindeki MeHg(I), EtHg(I) ve PhHg(I) türlerinin tayini için dispersif katı faz ekstraksiyon yöntemi (DSPE) geliştirmişlerdir. Ölçümler CE-UV ile yapılmıştır. DSPE'da adsorban olarak sülfhidrille modifiye SiO<sub>2</sub> mikroküreleri kullanılmıştır. MeHg(I), EtHg(I) ve PhHg(I) türleri için gözlenebilme sınırları sırasıyla 3.57, 1.13 ve 0.79  $\mu\text{g L}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.

Zhang ve diğ. (2018) sülfür içeren KMnO<sub>4</sub> çözeltisi kullanarak, organik cıvanın (Org-Hg) oda sıcaklığında yükseltgenmesine dayanan bir yöntem geliştirmişlerdir. Ölçümler AFS ile yapılmıştır. Hg(II), T-Hg'dan Org-Hg'nın çıkarılmasıyla elde edilmiştir. Geri kazanımlar Hg(II) ve T-Hg için sırasıyla %94-97 ve %93,5-94,5, BSS'ler ise %1,1-3,1 aralığında elde edilmiştir.

Akramipour ve diğ. (2018) tarafından kan örneklerindeki Org-Hg ve Hg(II)'nin GFAAS ile tayini öncesi deep ötektik çözücünün dondurulmasına dayanan yeni bir vorteks yardımcı VADLLME-FDES yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, oda sıcaklığına yakın donma noktası olan, 1-oktil-3-metilimidazolyum klorür ve 1-undekanol içeren çözücü kullanılmıştır. Yöntemin zenginleştirme faktörü 112, gözlenebilme sınırı 0,10  $\mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Londonio ve diğ. (2018) tarafından Hg(II) ve MeHg(I)'nin önderiştirilmesi ve türlemesi için SPE-HPLC-ICP-MS'e dayanan bir sistem geliştirilmiştir. Önderiştirilme için poli-L-metionin ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp (polimet-MWCNT) dolgulu mikro-kolon kullanılmıştır. Hg(II) ve MeHg(I) için 190 deriştirme faktörüyle, gözlenebilme sınırları sırasıyla, 15 ng L<sup>-1</sup> ve 17 ng L<sup>-1</sup>'dir.

Sakanupongkul ve diğ. (2018) tarafından su ve balık örneklerindeki Hg(II) ve MeHg(I) türlerinin tayini için, şelatlama reaktifi olarak 4-nitro-o-fenilendiamin (4-

NOPD) kullanan katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) yöntemi geliştirilmiştir. Ölçümler ET-AAS ile yapılmıştır. Optimum koşullar altında, Hg(II) ve MeHg(I) sırasıyla, kalibrasyon grafikleri  $0,83-8,0 \mu\text{g L}^{-1}$  ve  $0,78-8,0 \mu\text{g L}^{-1}$  aralığında doğrusal, gözlenebilme sınırları,  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$  ve  $0,24 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.

Hu ve diğ. (2018), gıda örneklerindeki Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının kromatografik ayırımına ihtiyaç duyulmayan bir UV-AFS yöntemi rapor etmişlerdir. Önerilen yöntemde, indirgen reaktif olarak %0,1 (w/v)  $\text{KBH}_4$  kullanılmıştır. Ultraviyole ışınımsız modda Hg(II), UV atomizasyon modunda T-Hg, ölçülmüştür. Optimum koşullar altında, Hg(II) ve MeHg(I) için gözlenebilme sınırları sırasıyla,  $0,015$  ve  $0,081 \text{ mg L}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.

Ricardo ve diğ. (2018) tarafından farklı türlerde karbon nanotüpler (CNTs) ile kaplanmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  MNP'lerine dayanan hibrit nanokompozitler, MSPE'de cıva türleme analizi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Ölçümler GC-pyro-AFS ile yapılmıştır. Yöntem, MeHg(I) üzerine kurulmuş ve bu tür için zenginleştirme faktörü 150 olarak rapor edilmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı  $5,4 \text{ pg mL}^{-1}$ 'dir.

## 2.5 Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

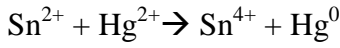
Cıva, oda sıcaklığında belirgin atomik buhar basıncına sahip olan tek analit olduğu için, soğuk buhar yöntemi yalnızca cıva için geçerlidir.  $253,7 \text{ nm}$ 'deki dalgaboyu hattı genellikle cıva atomik absorpsiyonu için kullanılır ancak geçiş spin yasaklı olduğundan nispeten duyarsızdır.  $184,9 \text{ nm}$ 'deki hattı 20-40 kat daha duyarlıdır ancak bu dalga boyunda çoğu alev gazı ortamı ışın adsorplanır. Bu nedenle, cıva için alev yöntemleri duyarlı değildir. Tipik alev gözlenebilme sınırları  $1 - 0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$  aralığındadır. Cıva kolaylıkla ve yüksek verimle atomik buhar haline getirilebildiğinden, soğuk buhar atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektrometrisi çok daha duyarlı sonuçlar vermektedir. Cıvayı buhar fazına getirmek için yaygın olarak kalay (II) klorür ve sodyum borhidrür gibi indirgeyicilerin kullanıldığı indirgeme ile buharlaştırma işlemi uygulanır. Üretilen cıva buharı, genellikle silika uç pencereless pyrex veya kuarz cam borudan imal edilen uzun ışın yol boyuna sahip

absorpsiyon hücresinden geçirilir. Geçişli absorpsiyon piki gözlenir (Ebdon ve Evans 1998).

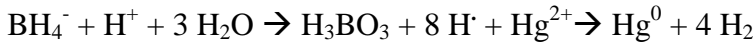
AAS'de buhar oluşum tekniklerinin üstünlükleri aşağıda belirtilmiştir (Gauglitz ve Vo-Dinh 2006):

- Analitin matristen ayrılması, tayinin doğruluğunu iyileştirir.
- Analitlerin zenginleştirilmesine kolaylıkla uygulanarak, gözlenebilme sınırlarını iyileştirir.
- Farklı kimyasal türler arasında seçicilik sağlar.
- Otomasyona uygundur.

Kalay (II) klorür, cıva soğuk buhar analizinin ilk yıllarında kullanılmıştır. Günümüzde sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) daha çok kullanılır. Kalay (II) klorür ile  $\text{Hg}^{2+}$  iyonundan atomik buhar oluşumu reaksiyonu,



şeklinde verilir. Sodyum borhidrür, alkali çözeltilerde kararlı olan bir reaktif olup, kalay (II) klorürden daha güçlü bir indirgendir. Ayrıca,  $\text{NaBH}_4$  ile indirgeme reaksiyonunda yan ürün olan hidrojen, metalik cıva buharlarını büyük bir kısmını çözeltilerden absorpsiyon hücresine taşır. Buhar oluşumu,



denklemleri ile verilir (Anderson, 2006).

Genel olarak, CV-AAS tekniği, çalkalama (batch) veya akış sistemleri olarak sınıflandırılabilir. Soğuk buhar işlemiyle elemental hale indirgenen cıva, çözeltilerden inert bir taşıyıcı gaz yardımıyla atomlaştırıcıya taşınır. Pik olarak alınan absorbans sinyalleri, cıva derişiminin bir fonksiyonu olarak ölçülür (Anderson 2006).

Cıva tayininde en sık görülen hata kaynağı, tipik olarak organocıva bileşiklerinin tam olmayan oksidasyonudur. Soğuk buhar işleminin başlıca avantajlarından biri, analitin numune matriksinden ayrılmasıyla, girişim olasılığının azaltılmasıdır. Matriks bileşenleri buharlaşamayacağından reaksiyon kabında kalır. Su buharından kaynaklanabilecek muhtemel girişimler, atomlaştırma hücresinde

suyun sis olarak yoğunlaşmasıyla ortaya çıkar (Welz 1985). Su girişimi hem uygun bir kurutma reaktifi kullanarak hem de AAS absorpsiyon hücresinin ısıtılmasıyla ortadan kaldırılabılır (Anderson 2006).

Cıva soğuk buhar üretiminde kullanılan iki indirgen, yani kalay (II) klorür ve sodyum borhidrür için kimyasal girişimler neredeyse yoktur. Kalay (II) klorür güçlü indirgeyici olmadığından, matriste bulunabilecek diğer birçok metali indirgemez. Selenyum ve iyodürün, kalay (II) klorürün reaksiyonu üzerinde belirgin etkileri vardır (Welz 1985). Sodyum borhidrür güçlü bir indirgeyici olup, bakır ve nikel gibi cıva tutabilen parçacıklar oluşturabilir. Sodyum borhidrür, kolayca hidrür (As, Se, vb.) bileşikleri oluşturabildiğinden, bu elementlerin derişimine bağılı olarak hata gelebilir (Anderson 2006).

Sodyum borhidrür altın, gümüş, palladyum ve platin gibi metalleri indirgeyebilir ve cıva bu metallerle amalgam oluşturabilir. Böylece cıva sinyalinin, derişiminin bağımsız olarak azalmasına yol açar (Welz 1985). Numune çözeltilisindeki artan asit derişiminin bu metallerden gelen girişimi azalttığı gösterilmiştir (Seiler ve diğ. 1994). Aynı zamanda, akış enjeksiyonu AAS sisteminin, bu türdeki girişimlere daha az duyarlı olduğu gösterilmiştir. Çünkü bu elementlerin indirgenmesi belirli bir süre gerektirir. Akış koşullarının optimizasyonu ile bu girişimler azaltılabilir (Welz 1985; Seiler ve diğ. 1994).

## **2.6 Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi**

Atomik absorpsiyon spektrometresi gibi analitik tekniklerin seçiciliğı ve duyarlılığına rağmen, eser elementlerin çok sayıda numunede (özellikle su numunelerinde) sık sık düşük derişimleri nedeniyle tayin edilmeden önce deriştirilmesine ihtiyaç vardır. Ayrıca aynı analitin farklı bileşiklerinin veya farklı yükseltgenme basamağındaki türlerinin tayini için bir ayırma yöntemi de gereklidir. Buna ek olarak örnekte toksik olmayan bileşenlerin yüksek seviyeleri analitlere genellikle eşlik ettiğinden, bu bileşenlerinde uzaklaştırılması gerekir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, metal iyonlarının deriştirilmesi ve/veya matriks giderilmesi için uygulanan klasik bir yöntemdir. Bu amaçla kullanılan katı faz ekstraksiyonu (SPE), daha fazla üstünlüklere sahip bir yöntemdir. Daha az çözücü gerektirmesi,

otomasyona uygunluğu, büyük hacimli çözeltilerle veya analitlerin toplandığı son hacmin küçüklüğü gibi üstünlükleri nedeniyle, son yıllarda SPE, başta su numunelerinde olmak üzere metal iyonlarının ayrılması ve duyarlı olarak tayini için başarıyla kullanılmaktadır (Camel 2003). SPE yöntemi, büyük önderiştirme faktörü, düşük gözlenebilme sınırı, seçicilik ve otomasyon kolaylığı sağlaması gibi üstünlükleri nedeniyle en çok kullanılan önderiştirme yöntemidir. Kullanılan analitik değişkenler, hedef analitlerin etkili bir şekilde ekstraksiyonunu ve geri kazanımını mümkün kılmasına rağmen, katı faz seçimi en kritik adımdır. Kullanılan çok sayıda katı fazlar arasında, önceleri kullanılan iyon değiştiricilerin yerini, son yıllarda şelatlayıcı fonksiyonel gruplar içeren daha seçici katı faz maddeleri almaya başlamıştır. Bu katı faz maddeleri hidrofobik taşıyıcılara sahip, C18-silika ya da polistiren-divinil benzen PS-DVB kopolimeridir (Mester ve Sturgeon 2003). Amberlite XAD reçineleri, polistiren-divinil benzen kopolimerleridirler. Amberlite XAD-kopolimerleri ile dolgulanmış kolonlar, gözeneklilik, dayanıklılık, homojen gözenek dağılımı, yüksek yüzey alanı, yüksek saflık ve iyi adsorpsiyon özelliklerinden dolayı, eser metal iyonlarının önderiştirilmesi için yaygın olarak kullanılmıştır (Soylak ve diğ. 2001). SPE çalışmalarında, daha etkili ve daha seçici adsorbanlara duyulan ihtiyaç nedeniyle, yeni veya modifiye katı faz materyallerin geliştirilmesi hala önemlidir. Farklı fonksiyonel grupların bir polimerik reçineye kimyasal olarak bağlanması, sulu numunelerle daha iyi yüzey teması sağlayarak katı faz ekstraksiyonunun verimliliğini artırır. Pekçok yeni adsorban, PS-DVB kopolimerlerinin kimyasal olarak fonksiyonlaştırılmasıyla üretilmiştir (Leon-Gonzalez ve Perez-Arribas 2000). PS-DVB reçineleri, silikalardan daha büyük bir analit tutulumuna sahiptir. Çünkü hidrofobik yüzeyleri,  $\pi - \pi$  etkileşimlerine izin veren çok sayıda aktif aromatik bölge içerir. PS-DVB reçinelerinin düşük olan seçiciliği, bazı fonksiyonel grupların, PS-DVB üzerindeki aromatik halkada oluşturulmasıyla büyük ölçüde artırılmıştır (Sun ve Fritz 1990; Masque ve diğ. 1997; Tewari ve Singh 1999; Kumar ve diğ. 2000; Li ve diğ. 2001; Taher ve diğ. 2004; Guo ve diğ. 2004; Taher ve diğ. 2004; Guo ve diğ. 2004; Singh ve Maiti 2006; Kara ve diğ. 2006; Panahi ve diğ. 2009; Sharma ve Pant 2009; Dave ve diğ. 2010; Topuz ve Macit 2011; Oral ve diğ. 2011).

Bu bağlamda Amberlite XAD reçinelerinin şelatlanması aşamasında, aminlenmiş XAD reçineleri (AXAD-NH<sub>2</sub>) ara ürün olarak elde edilir (Venkatesh ve

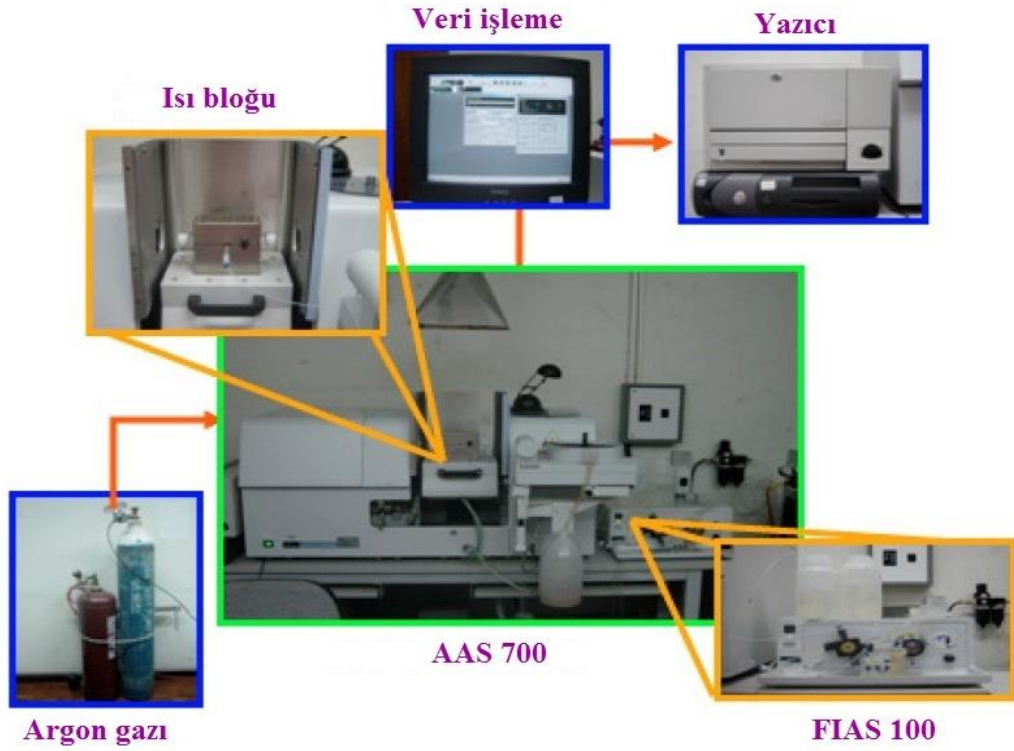
diğ. 2005; Jain ve diğ. 2009; Depecker ve diğ. 2009; Moniri ve diğ. 2010; Topuz ve Macit 2011; Thakre ve diğ. 2012; Bhatt ve diğ. 2014; ul Hoque ve diğ. 2015). Geçmişte, florür iyonunun AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesi üzerinde alıkonmasından dolayı, bu reçine sulu çözeltilerden florürün gideriminde kullanılmıştır (Solangi ve diğ. 2009). Bhatti ve arkadaşları da (2017), AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesini, sulu ortamlardaki Cr(VI)'nın gideriminde kullanmışlardır (Bhatti ve diğ. 2017). Yakın zamanda, AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesi, kolon tekniği ile Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının türleşmesi ve önderiştirilmesi için incelenmiştir (Aksoy ve diğ. 2018). Literatür araştırmalarında, cıva türleşmesi ve önderiştirilmesinde, AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesinin kullanımı hakkında bir bilgiye ulaşılmamıştır. Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında AXAD-4-NH<sub>2</sub>, metal iyonlarına olan ilgisi ve numune çözeltisinin pH'sine bağlı olarak iyon değişimi ve kompleks oluşturma özellikleri nedeniyle önemli bir yere sahip olacağı öngörülmektedir (Bhatti ve diğ. 2017, Solangi ve diğ. 2009). Önceki araştırmalarda, amino gruplarına sahip olan polianilin (PANI), Hg(II) ve MeHg(I) türleri için yüksek bir afiniteye sahip olduğu anlaşılmıştır (Gupta ve diğ. 2004; Krishna ve diğ. 2005). Bu bilgiler ve PANI ile AXAD-4-NH<sub>2</sub> arasındaki yapısal benzerlikler, cıva türleşmesinde AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesinin kullanılabilmesi öngörüsünü kuvvetlendirmektedir.

## **2.6. Deneysel Bölüm**

### **2.6.1 Ölçüm Sistemi**

Cıva türlerinin tayinleri, akış enjeksiyonlu-soğuk buhar oluşturmali-atomik absorpsiyon spektrometresi (FI-CVG-AAS) ile yapılmıştır. Bunun için bir Perkin Elmer FIAS-100 Akış Enjeksiyon Sistemi ve elektrikle ısıtılan kuvars tüp atomlaştırıcı (QTA) ile bağlantılı Perkin Elmer AAS 700 atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır (Şekil 2.2).





**Şekil 2. 2:** Perkin Elmer model AAnalyst 700 ile eşleşmiş akış enjeksiyon analiz sistemi (Khoomrung 2006'dan modifiye edilmiştir.)

Şekil 2.2'de görülen akış enjeksiyon sistemi, iki kısımdan oluşmaktadır. Bu kısımlar reaktiflerin ve numunelerin karıştırılmasını ve iletimini sağlayan peristaltik pompa ve gaz-sıvı ayırıcısıdır. Reaksiyon bobininde çözelti ortamında oluşan cıva buharları, gaz-sıvı ayırıcıda sıvı fazdan ayrılarak argon gazı ile elektrikle ısıtılmış kuvars atomlaştırıcıya taşınır.

Işın kaynağı olarak 185 mA'de çalıştırılan bir cıva EDL (Perkin-Elmer) lambası kullanıldı. Dalga boyu ve yarı genişliği sırasıyla 253,7 ve 0,7 nm'ye ayarlandı. Soğuk buhar üretimi için deneysel olarak optimize edilen aletsel değişkenler: atomizer sıcaklığı 120 °C, enjeksiyon hacmi 500 µL, taşıyıcı çözelti %4 (v/v) HCl ve indirgeme reaktifi olarak ise %0,05 (w/v) NaOH içinde hazırlanmış %0,2 (w/v) NaBH<sub>4</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Sulu çözeltilerin pH değerlerini belirlemek için WTW 720 (Weilheim, Almanya) marka dijital pH metre kullanıldı. Tartımlarda PRECISA XB 220A (± 0,0001 g, Dietikon, İsviçre) marka analitik terazi kullanılmıştır. Ultra saf su elde etmek için Human power (Seoul, Kore) marka saf su cihazı kullanılmıştır.

Cıva önderiştirilmesinde, 6,5 cm uzunluk ve 1,0 cm çapındaki polivinil klorür (PVC) kolon, AXAD-4-NH<sub>2</sub> ile doldurularak kullanıldı. Çözeltilerin kolondan geçirilmesi, J.T Baker marka (Almanya) 12 portlu vakum ekstraksiyon ünitesi ve laboratuvar tipi vakum pompası (Isolab 30L/min, 200 mbar 30 Psi) ile gerçekleştirildi. IR-spektrumları, ATR-IR spektrometresiyle (PerkinElmer, UATR iki modeli) alındı.

## 2.6.2 Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler

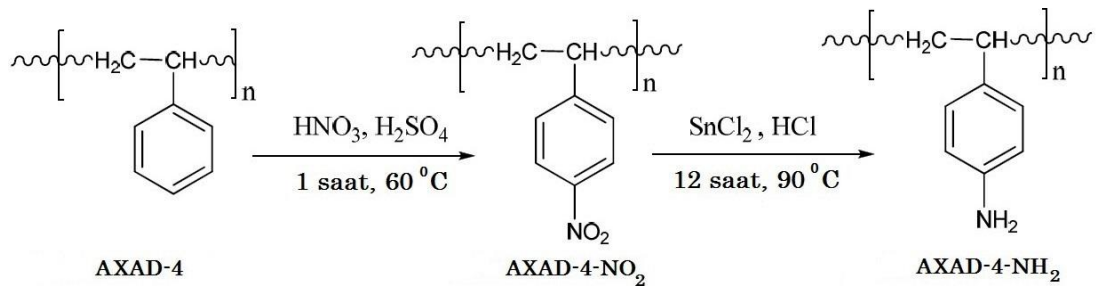
Kullanılan tüm kimyasal reaktifler analitik saflıktadır. Sulu çözeltiler, ters ozmoz sisteminden (Human Corp. Seoul, Kore) elde edilen ultra-saf su (UP) (direnc 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>) ile hazırlanmıştır. Hg(II) çalışma çözeltileri, Merck'ten (Darmstadt, Almanya) satın alınan 1000 mg L<sup>-1</sup> Hg(II) stok standart çözeltisinin UP su ile uygun oranda seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlandı. MeHg(I)'in (1000 mg L<sup>-1</sup>) stok çözeltisi, Fluka'dan (Steinheim, Almanya) alınan %99,9 saflığa sahip MeHgCl tuzunun metanol (Sigma-Aldrich, Steinheim, Almanya) içerisinde çözülmesiyle hazırlandı. %0,05-0,5 (w/v) derişim aralığındaki NaBH<sub>4</sub> (Merck) çözeltileri, %0,05 (w/v) NaOH çözeltisi içinde günlük olarak hazırlanmıştır. %0,2 (w/v) NaBH<sub>4</sub> içeren %0,025-0,125 (w/v) derişim aralığındaki NaOH çözeltileri, UP su içinde uygun miktarda katı NaOH (Merck) çözülerek günlük olarak hazırlanmıştır. %1,0-5,0 (v/v) derişim aralığındaki HCl çözeltileri, %36,5-38,0 derişik HCl asit (Merck) çözeltisinden; yükseltgen çözelti katı KMnO<sub>4</sub> (Merck) çözülerek hazırlandı. Farklı iyonların gerekli çözeltileri, ilgili tuzlarının uygun miktarlarının UP suda çözülmesiyle hazırlandı. Farklı derişimlerdeki tiyoüre (Merck) çözeltileri, %0,5-3 (v/v) derişim aralığındaki HCl çözeltilerinde gerekli tiyoüre miktarının çözülmesiyle hazırlandı. Çözeltilerin pH'sini ayarlamak için kullanılan tampon çözeltiler şu şekildedir: pH 2,0 için potasyum klorür-hidroklorik asit, pH 3,0-6,0 için asetik asit-sodyum asetat, pH 7,0 için sodyum dihidrojen fosfat-sodyum monohidrojen fosfat ve pH 8,0-9,0 için amonyak-amonyum klorür. Prosedürü doğrulamak için kullanılan standart referans materyal (SRM), NRCC-DORM-4 Köpek balığı kası, Kanada Ulusal Araştırma Konseyi'nden (Ottawa) temin edildi.

### 2.6.3 Cam ve Plastik Kapların Temizliği

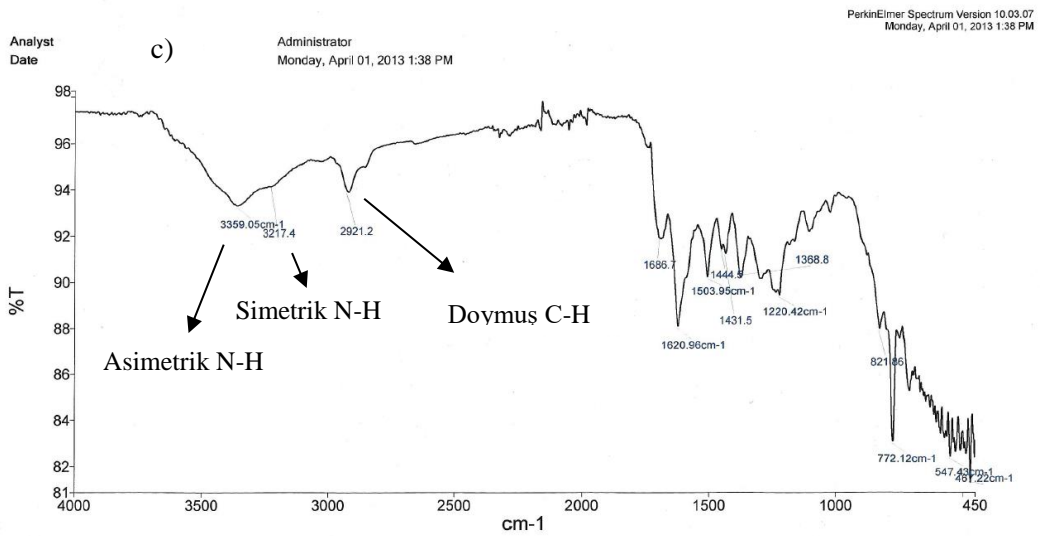
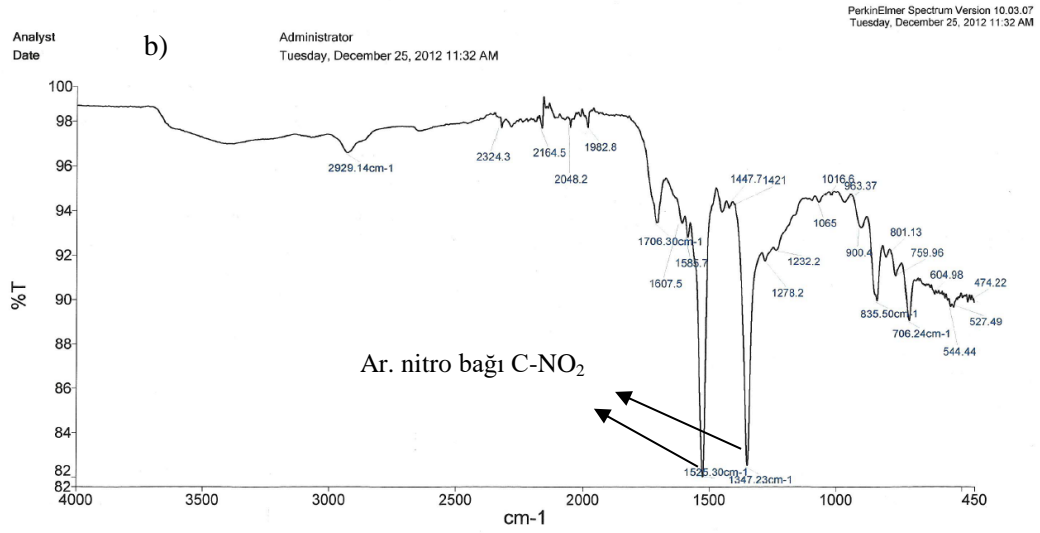
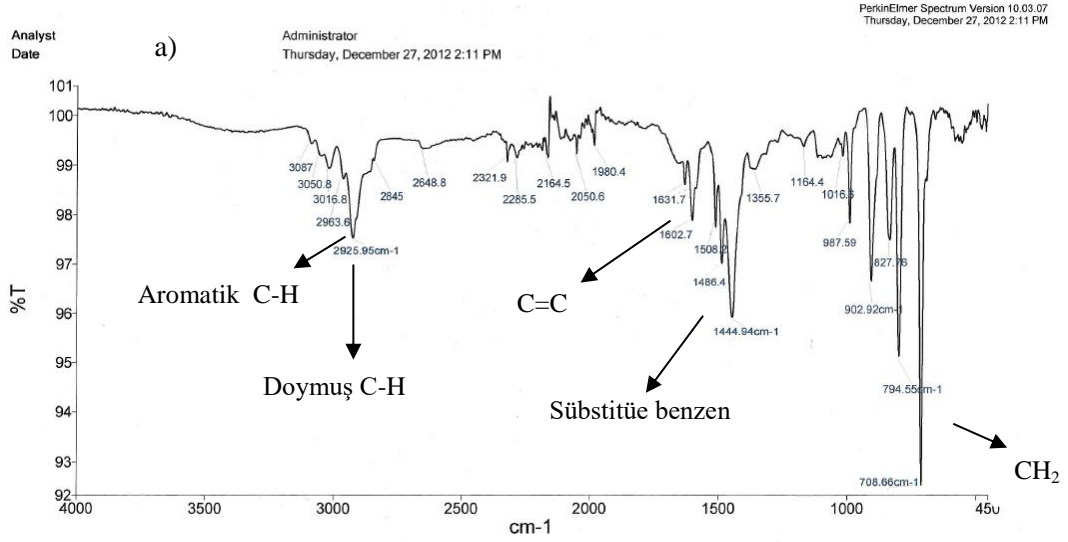
Cam ve plastik malzemeler plastik küvetlerde (1:1) (v/v)'lik HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile temizlendi. Malzemeler önce damıtık su ile bolca çalkalanıp, iki gün süresince asit banyosunda bekletildi. Asit banyosundan çıkarılan malzemeler UP su ile en az beş kez çalkalanarak kurumaya bırakıldı.

### 2.6.4 Aminlenmiş Amberlite XAD-4 Sentezi

AXAD-4 reçinesi modifiye edilmeden önce yapısal değişiklikleri izlemek için IR spektrumu alındı (Şekil 2.4a). AXAD-4 reçinesini aminlemek için literatürde yer alan türevleme reaksiyonu kullanılmıştır (Jain ve diğ. 2009). Sentez reaksiyonu Şekil 2.3'te verilmiştir. Sentez için 5,00 g AXAD-4 reçinesi tartıldı ve 100,0 mL'lik behere aktarıldı. Sonra bu behere 40,0 mL derişik HNO<sub>3</sub> ve 60,0 mL derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışımı yavaşça eklendi. Daha sonra karışım nitrolama tepkimesi için sürekli karıştırılarak 60°C'de bir saat tutuldu. Soğutulan karışım, buz-su karışımı içeren bir başka beherin içine döküldü ve sonra süzüldü. Asitin tamamen uzaklaşması için nitrolanmış reçine tekrar tekrar su ile yıkandı. Elde edilen Amberlite XAD-4-NO<sub>2</sub>'nin (AXAD-4-NO<sub>2</sub>) IR spektrumu alındı (Şekil 2.4b). Daha sonra, nitrolanmış reçine 50 g SnCl<sub>2</sub>, 45 mL derişik HCl, ve 50 mL etilalkol içeren indirgeyici bir karışıma ilave edildi ve içerik 90 °C'de geri soğutucu altında 12 saat boyunca ısıtıldı. Karışım süzüldü ve derişik HCl, etanol (45:50, v/v) ve 2 mol L<sup>-1</sup> NaOH karışımı ile ard arda yıkandı. Yıkama çözeltilerinin kalıntıları bol su ile yeniden yıkılarak uzaklaştırıldı. Elde edilen AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesi kurutuldu ve IR spektrumu alındı (Şekil 2.4c).



Şekil 2. 3: AXAD-4-NH<sub>2</sub>'nin sentezi



Şekil 2. 4: AXAD-4 (a), AXAD-4-NO<sub>2</sub> (b) ve AXAD-4-NH<sub>2</sub>'nin (c) IR Spektrumları

Sentez reaksiyonundaki başlangıç, ara ürün ve amaçlanan ürünün IR spektrumları karşılaştırıldı. Başlangıç maddesi olan AXAD-4 spektrumunda (Şekil 2.4a) beklendiği gibi karakteristik aromatik pikler 1660-2000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında zayıf şiddette 1450-1600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında orta şiddette görünmektedir. Ayrıca spektrumda sırasıyla, 2926  $\text{cm}^{-1}$  piki C-H gerilimini, 1603  $\text{cm}^{-1}$  ve C=C çift bağ gerilimini, 708  $\text{cm}^{-1}$  ise  $\text{CH}_2$ 'yi göstermektedir. Şekil 2.4.b'de verilen IR spektrumu, 1525 ve 1347  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen titreşim pikleri aromatik nitro bağı (C- $\text{NO}_2$ ) göstermektedir. N-H gerilme titreşimleri, 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki absorpsiyon pikleriyle tanımlanır. IR spektrumunda 3359  $\text{cm}^{-1}$  gerilme titreşim piki, aromatik primer amini göstermektedir (Şekil 2.4c).

### 2.6.5 Su ve Balık Örneklerinin Analize Hazırlanması

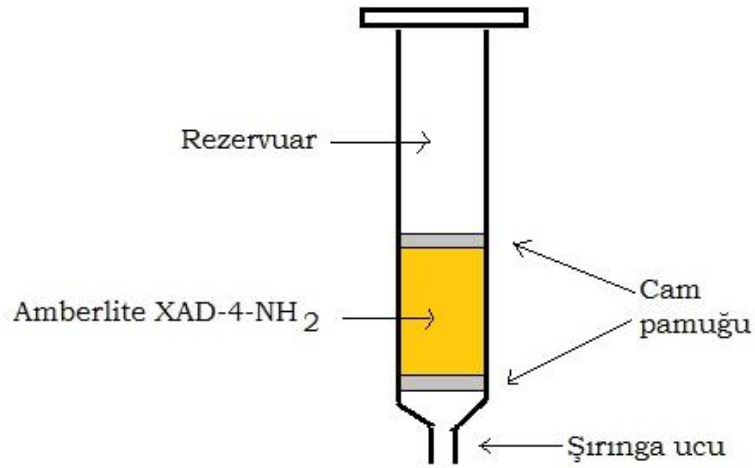
Çevresel ögelerden belki de en çok sular kirlenmektedir. Özellikle atık sular, deniz suları ve yer altı suları daha çok kirlenmektedir. Su örnekleri başta ağır metaller olmak üzere organik bileşiklerle de kirlenebilmektedir. Bu bağlamda geliştirilen yöntem, Karahayit kaynak çıkışında alınan termal su (10.03.2016), Bodrum Güvercinlik Ilıcak Koyundan alınan deniz suyu (13.03.2016) ve Denizli Belediyesi Kentsel Atık Su arıtma Tesisinin giriş-çıkışından alınan atık su (10.03.2016) örneklerine uygulanmıştır. Alınan su örnekleri önce Whatman No:42 süzgeç kâğıdından sonra da 0,45  $\mu\text{m}$  gözenekli nylon şırınga ucu membran filtreden süzöldükten sonra kararlı halde kalmalarını sağlamak için hacimce %1 olacak şekilde nitrik asit eklenmiştir.

Balık pazarından, levrek (*Dicentrarchus labrax*; Ege denizi, Didim Kazıklı), alabalık (*Salmo trutta*; Yapraklı barajı, Burdur), istavrit (*Trachurus mediterraneus*; Akdeniz), gopez (*Boops boops*; Ege denizi, Marmaris Bozburun) ve kolyoz (*Scomber japonicus*; Marmara denizi) balıkları ve Akdeniz midyesi (*Mytilus galloprovincialis*; Bodrum Güvercinlik) alındı. Balıkların ağırlıkları ve boyları ölçüldü. Pulları, derisi, kafa, kuyruk, omurga ve kılçıkları ayrıldı. Midye kabuğundan ayrılan doku kısım ve balık dokuları, felix marka paslanmaz çelik bıçaklı mikser yardımıyla parçalandı ve tartıldı. 40  $^{\circ}\text{C}$ 'de 48 saat etüvde kurutulduktan sonra mikserde öğütölüp tartıldı. Her bir örnekten 400'er mg tartılıp 5 mL 5 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl çözeltisiyle ultrasonik banyoda 30 dakika özütlenerek cıva iyonlarının çözeltiye

geçmesi sağlandı. 1600 rpm hızda 15 dakika santrifüjlenerek duru kısım alındı (Río-Segade ve Bendicho 1999). Daha sonra saf suyla hacmi 125 mL'ye seyreltilerek geliştirilen yöntem uygulandı.

### 2.6.6 Katı Faz Ekstraksiyon Kolonunun Hazırlanması

Küçük örnek hacmi ve daha küçük elüent hacmi ile yüksek deriştirme faktörü elde etmek için uygun boyutta ve çapta katı faz ekstraksiyon kolonu seçilir. Bu çalışmada cıva iyonlarının deriştirilmesi için 6,5 cm uzunluğunda 1,0 cm çapındaki polivinil klorür (PVC) kolon seçildi. Kolona 0,45 g kurutulmuş AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesi eklendi. Adsorbanın kolonda kaybını önlemek için alt ve üst kısmına az miktarlarda cam yünü yerleştirildi. Kullanımdan önce her defasında kolon elüsyon çözücüsüyle yeterince yıkandı. Daha sonra ölçüm alınarak temizliğinden emin olundu. Şekil 2.5'te SPE kolonuna ait kısımlar gösterilmiştir. Çalışmada katı faz ekstraksiyonları J.T Baker marka 12 portlu vakum ekstraksiyon ünitesi ile gerçekleştirildi. Kolondan çözelti akış hızı laboratuvar tipi vakum pompası ile kontrol edildi.



Şekil 2. 5: Katı faz ekstraksiyon kolonu

## 2.6.7 Genel Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

AXAD-4-NH<sub>2</sub> SPE kolonundan 10 mL pH 4 tamponu geçirilerek kolon şartlandırıldı. pH 4'e tamponlanmış, 8,0 µg L<sup>-1</sup> Hg(II) ve 10,0 µg L<sup>-1</sup> MeHg(I) içeren model çözelti kolondan, 1,5 mL min<sup>-1</sup> hız ile geçirilir. Kolonda alıkonan analit iyonlarından MeHg(I) iyonları 10 mL 6 M HCl ile elüe edildikten sonra, Hg(II) iyonları 10 mL %3(v/v) HCl içinde hazırlanan %0,1 (w/v) tiyoüre çözeltisi ile elüe edildi. Eflüentlerdeki Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarını FI-CV-AAS ile tayin etmek için eflüentlerden 500 µL akışa enjeksiyon sistemi içine enjekte edildi. Eflüentteki MeHg(I) iyonları, eflüente 20 µL ve %1,0(w/v) KMnO<sub>4</sub> eklenerek Hg(II) iyonlarına dönüştürdükten sonra tayin edilmiştir.

Kolonu bir sonraki analize hazır hale getirmek için, kolon içeriği ard arda 10 mL 6 M HCl ve 10 mL %3 HCl ile hazırlanan %0,1 tiyoüre çözeltisiyle iki defa yıkandı ve sonra UP su kolondan geçirilerek elüent tamamen uzaklaştırıldı.

## 2.7 Sonuçlar ve Tartışma

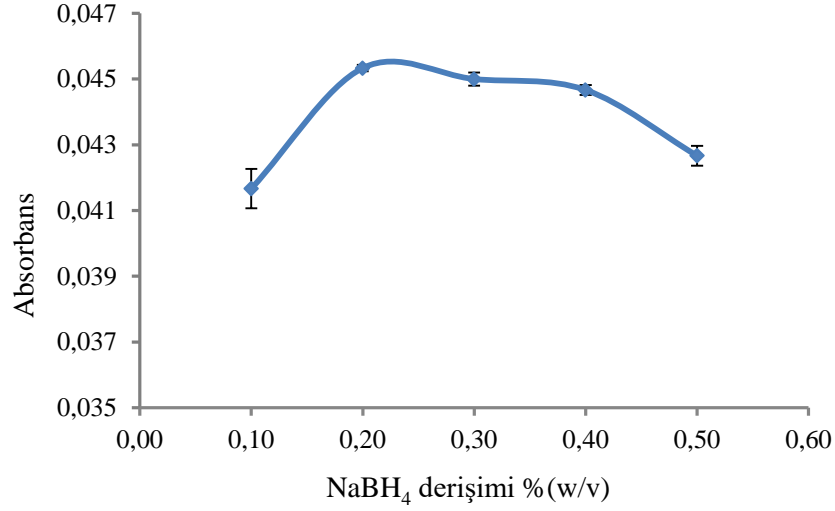
### 2.7.1 Akışa Enjeksiyonlu Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Ölçümlerin Optimizasyonu

FI-CV-AAS tekniği ile duyarlı, tekrarlanabilir ve doğru cıva tayini için çalışma koşulları optimize edildi. Bunun için, sodyum borhidrür, sodyum hidroksit, hidroklorik asit derişimi, taşıyıcı gaz akış hızı ve atomlaşma sıcaklığının Hg(II)'nin absorbansına etkisi incelendi.

#### 2.7.1.1 Sodyum Borhidrür Derişiminin Etkisi

İndirgen reaktif olarak, sodyum borhidrürün (NaBH<sub>4</sub>) derişimi soğuk atomik buhar üretimi ile cıva tayininde kritik öneme sahiptir (Río-Segade ve Bendicho, 1999). NaBH<sub>4</sub> derişimi CV-AAS sisteminin duyarlılığını etkiler. Bu nedenle en yüksek sinyali veren en uygun sodyum borhidrür derişimi araştırıldı. Bu amaçla, %0,05 (w/v) NaOH ortamında, %0,05-0,5 (w/v) aralığında NaBH<sub>4</sub> çözeltileri

hazırlanarak,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ 'lik Hg(II) çözeltisiyle elde edilen absorbanslar üzerinde  $\text{NaBH}_4$  derişiminin etkisi incelendi.  $\text{NaBH}_4$ ,  $5 \text{ mL min}^{-1}$  hızla sisteme verildi. Hidroklorik asit çözeltisinin derişimi (%3(v/v)) ve argonun akış hızı ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) sabit tutularak artan  $\text{NaBH}_4$  derişimleriyle,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ 'lik Hg(II) için elde edilen absorbans değerleri okundu ve  $\text{NaBH}_4$  derişimine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 2.6).



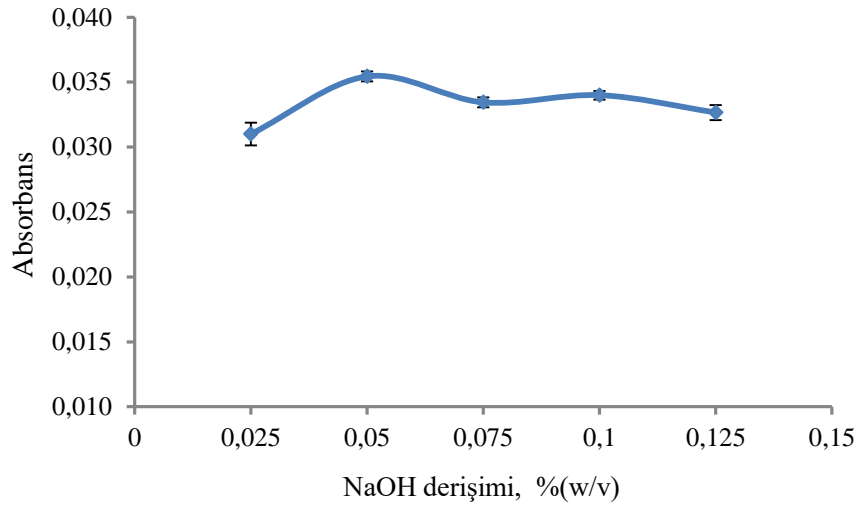
**Şekil 2. 6:**  $\text{NaBH}_4$  derişiminin Hg(II) absorbansına etkisi

Şekil 2.6'dan %0,1'lik (w/v)  $\text{NaBH}_4$  çözeltisiyle, Hg(II) iyonlarının kısmen indirgenmesi sonucu düşük absorbans değerleri elde edilmiştir (Deng ve diğ. 2009).  $\text{NaBH}_4$  derişimi %0,2'ye artırıldığında absorbansta artış olmuştur. Ancak daha fazla  $\text{NaBH}_4$  derişimindeki artış ile cıva absorbansı hafice azalmaya başlarken, bu azalma, %0,40  $\text{NaBH}_4$  derişiminden sonra daha da artmıştır. Absorbanstaki bu azalmalar, artan  $\text{NaBH}_4$  derişimi ile oluşan aşırı hidrojen ile atomik cıva buharının seyrelmesiyle açıklanabilir (Gallignani ve diğ. 2000; Río-Segade ve Tyson 2003; Zhang Y ve Adeloju 2008). Artan hidrojen üretimi atomlaşma hücresinde (kuarz tüp) cıva atomlarının kalma süresini de azaltabilir (Torres ve diğ. 2009; Şahan ve Şahin 2012). Bu bağlamda çalışmaların devamında en yüksek absorbansın elde edildiği  $\text{NaBH}_4$  derişimi %0,2 (w/v) olarak kullanılmıştır.



### 2.7.1.2 Sodyum Hidroksit Derişiminin Etkisi

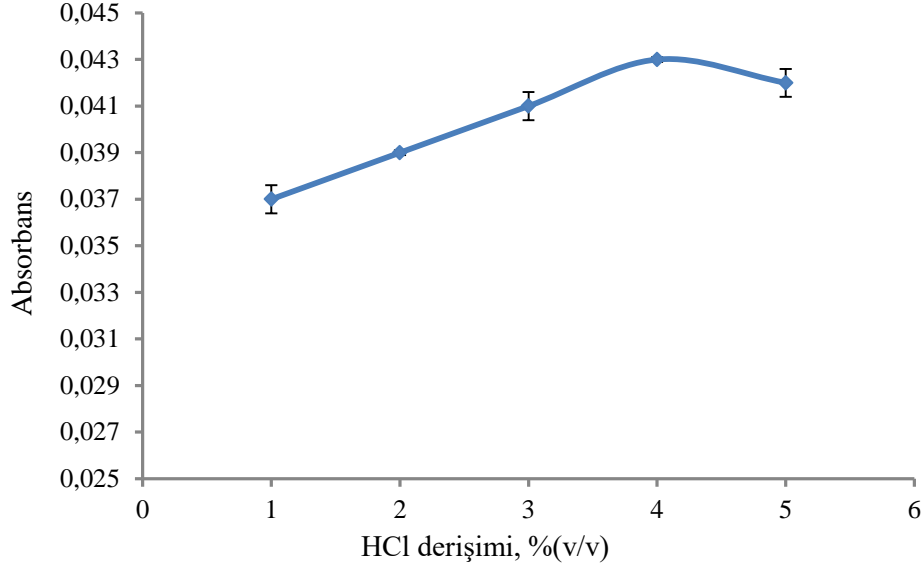
NaBH<sub>4</sub> indirgen reaktifinin kararlı kalması için bazik ortamda hazırlanması gerekir (Zhang ve diğ. 2014). Bu amaçla, literatürde yaygın kullanılan NaOH tercih edildi. NaOH derişimi Hg(II) iyonlarının absorbansını da etkiler (Samanta ve Chakraborti 1997). Bu nedenle en yüksek absorbansı sağlayan sodyum hidroksit derişimi bulmak için, %0,025-0,125(w/v) aralığındaki NaOH çözeltileriyle hazırlanan %0,2 (w/v) NaBH<sub>4</sub> çözeltilerinin, 10 µg L<sup>-1</sup>'lik Hg(II) çözeltilisiyle elde edilen absorbans değerlerine etkisi incelendi (Şekil 2.7). Hidroklorik asit çözeltilisinin derişimi (%3 (v/v)) ve argonun akış hızı (100 mL min<sup>-1</sup>) sabit tutuldu. Elde edilen absorbans değerlerinden, %0,05 (w/v) NaOH ile elde edilen absorbans değeri az da olsa diğerlerinden büyüktür. Bu yüzden uygun NaOH derişimi, %0,05 (w/v) olarak seçilmiştir.



Şekil 2.7: NaOH derişiminin Hg(II) absorbansına etkisi

### 2.7.1.3 Hidroklorik Asit Derişiminin Etkisi

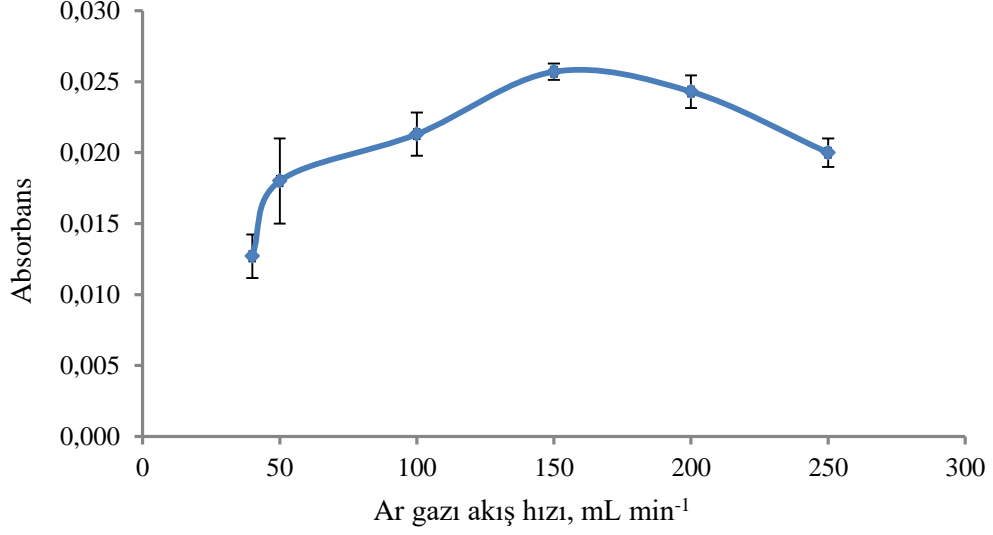
10 µg L<sup>-1</sup>'lik Hg(II) çözeltilisiyle elde edilen absorbans değerlerine, %1-5 (v/v) derişim aralığında hazırlanan HCl çözeltilerinin etkisi incelendi. Deneylerde sodyum borhidrür çözeltilisinin derişimi, argonun akış hızı ve HCl akış hızı sırasıyla %0,2 (w/v), 100 mL min<sup>-1</sup> ve 6 mL min<sup>-1</sup> olarak sabit tutuldu. Sonuçlar Şekil 2.8'de verilmiştir. En yüksek absorbans değeri, %4 (v/v) HCl ile elde edilmiş ve sonraki deneylerde bu HCl derişimi kullanılmıştır. Düşük HCl derişimi, Hg(II) iyonlarının tam olmayan buhar oluşumuna neden olur (Krishna ve diğ. 2010).



**Şekil 2. 8:** HCl derişiminin Hg(II) absorbansına etkisi

#### 2.7.1.4 Argon Gazı Akış Hızının Etkisi

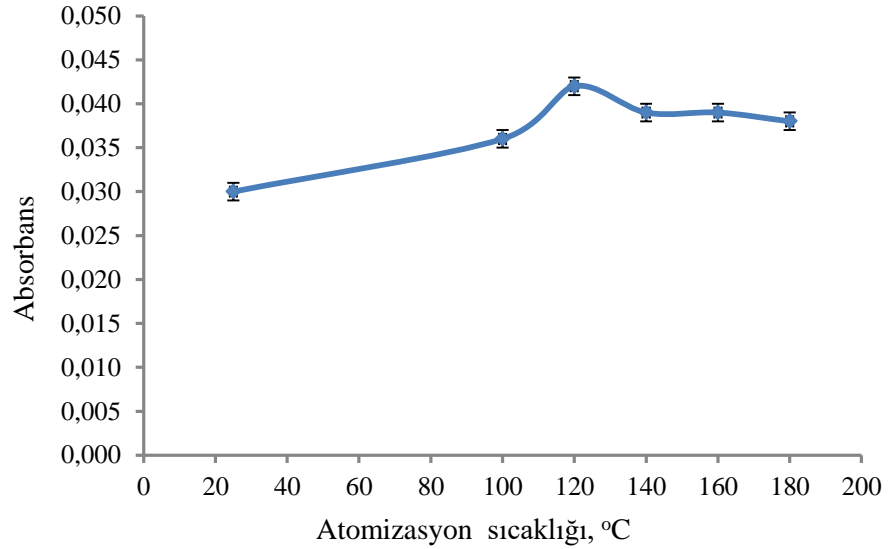
Argon gazı, FI-CV-AAS sisteminde oluşan cıva buharlarını kuvars tüpe taşımak amacıyla kullanılır. Argon gazı akış hızı, analit atomlarının atomlaşma ortamındaki alıkonma sürelerini etkiler. Alıkonma süresi duyarlığa ve kesinliğe etki eder. Bu nedenle, argon gazı akış hızı 50-250 mL min<sup>-1</sup> aralığında, 10 µg L<sup>-1</sup>'lik Hg(II) çözeltisinin absorbansına etkisi incelenmiştir (Şekil 2.9). En yüksek absorbans değerine 150 mL min<sup>-1</sup> argon akış hızında ulaşıldı. Daha düşük akış hızlarında cıva buharlarının tamamının kuvars tüpüne tam olarak taşınamaz (Şahan ve Şahin 2012). Bu da düşük duyarlığa sebep olur (Zhang Y ve Adeloju 2008). Argon gazı akış hızının 150 mL min<sup>-1</sup>'nin üzerinde analitin atomlaşma ortamında (kuvars tüp) alıkonma süresinin azalması, dağılma ve seyrelme sebebiyle absorbansta düşme gözlenmiştir (Le ve diğ. 1992; Zhang ve Adeloju 2008; Río-Segade ve Tyson 2003).



**Şekil 2. 9:** Argon gazının akış hızının, Hg(II) absorbansına etkisi

### 2.7.1.5 Atomlaşma Sıcaklığının Etkisi

Soğuk buhar atomik absorpsiyon ölçümlerinde, hücredeki su yoğunlaşmasını önlemek için bazen atomlaşma hücresi ısıtılır. Ancak cıvayı atomlaştırmak için ısıtma gerekli değildir (Robinson ve diğ. 2005; Tao ve diğ. 1998). Hg(II) absorbansı üzerine atomlaşma sıcaklığının etkisi 25-180 °C aralığında araştırılmıştır (Şekil 2.10). En uygun atomlaşma sıcaklığı 120 °C olarak bulunmuştur.



**Şekil 2. 10:** Atomlaşma sıcaklığının, Hg(II) absorbansına etkisi

Ön çalışmalar ve aletsel çalışma bilgileri birlikte değerlendirilerek cıva tayini için FI-CV-AAS sisteminin belirlenen çalışma koşulları Tablo 2.2’de verilmiştir.

**Tablo 2. 2:** FI-CV-AAS sisteminde kullanılan değişkenler

	Element	Hg		
Spektrometre (AAAnalyst700 sistem)	Ölçüm süresi, s	20		
	Ölçüm modu	Pik yüksekliği		
	Işın kaynağı	Perkin Elmer marka EDL lamba		
	Slit, nm	0,7		
	Işın dalga boyu, nm	253,7		
	Lamba akımı, mA	185		
	Atomlaştırıcı	Elektrikle ısıtılan kuvars T-hücre		
	Kuvars T-hücre boyutları, cm	Işın yolu: 15 T bağlantısı: 6,5		
	Kuvars tüp sıcaklığı, °C	120		
Perkin Elmer Akış Enjeksiyon Cıva Sistemi (FIAS 100)				
Reaktifler	Taşıyıcı çözelti	%4 (v/v) HCl		
	İndirgen çözelti	%0,05 (w/v)'lik NaOH içinde %0,2 (w/v)'lik NaBH <sub>4</sub>		
	Enjeksiyon hacmi (µL)	500		
Pompa Programı	Adım	Zaman, s	Pompa hızı, v/min	Enjeksiyon valfi
	Prefill (Ön doldurma)	15	120	Doldurma
	1	10	120	Doldurma
	2	15	120	Okuma
	Taşıyıcı gaz / akış hızı, mL min <sup>-1</sup>	Argon / 150		

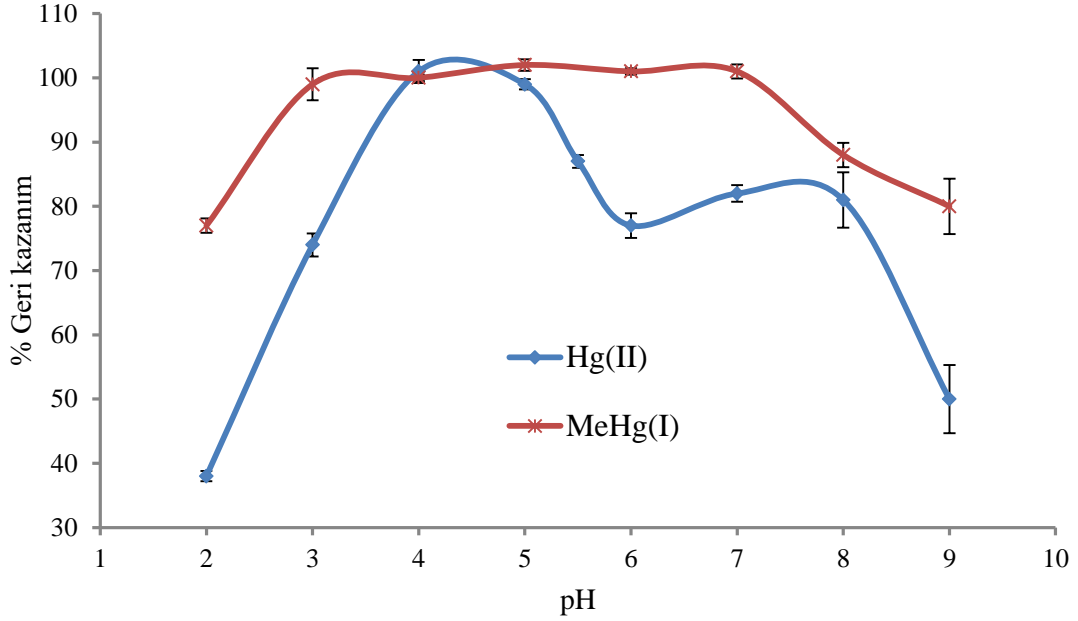
### 2.7.2 Katı Faz Önderiştirme Yönteminin Optimizasyonu

Cıva iyonlarının, AXAD-4-NH<sub>2</sub> dolgulu mini kolonda önderiştirilmesine etki eden faktörler olarak pH, elüent çözeltisinin cinsi ve derişimi, numune hacmi, elüent hacmi, numune ve elüent akış hızı değerlendirildi.

MeHg(I) iyonları, NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile tamamen atomik buhar halindeki cıvaya dönüştürülemediğinden, bu iyonların, Hg(II) iyonlarına oksidasyonu gereklidir (Almeida ve diğ. 2016, Tao ve diğ. 1998, Wu ve diğ. 2012). Bu amaçla kullandığımız KMnO<sub>4</sub> çözeltisinin derişimi, MeHg(I)'in sisteme enjeksiyonu öncesinde optimize edildi (EK A, Tablo 6.1). Kantitatif dönüşümü elde etmek için 20 µL %1,0 (w/v) KMnO<sub>4</sub> çözeltisinin yeterli olduğu bulunmuş ve bundan sonraki çalışmalarda bu çözelti kullanılmıştır.

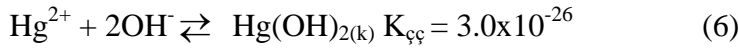
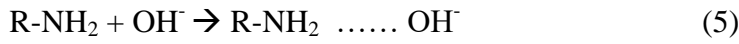
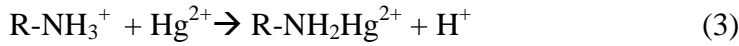
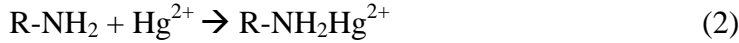
### 2.7.2.1 pH Etkisi

Örnek çözeltisinin pH değeri, tüm adsorpsiyon çalışmalarında ve özellikle optimum adsorpsiyon kapasitesinin bulunmasında önemli bir rol oynamaktadır. İyonların, adsorbanın yüzeyinde alıkonma verimi adsorbanın yüzey yükünden etkilenir. Yüzey yükü ise örnek çözeltisi pH'sinden etkilenir (Faraji ve diğ. 2010). Diğer yandan örnek çözeltisinin pH'si inorganik veya organik analitin kimyasal yapısında değişikliğe yol açar (Zhou ve diğ. 2006). pH'ye bağlı olarak analit ve adsorban yüzeyi protonasyona veya deprotonasyona uğrar. Bu yüzden kompleks oluşumuna dayalı eser ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesi için kullanılan katı faz ekstraksiyon çalışmalarında, sulu çözeltinin pH değeri, analitlerin kantitatif geri kazanımları için en etkili faktörlerden biridir (Ghaedi ve diğ. 2007; Tuzen ve diğ. 2005). Örnek çözeltisinin pH değerinin önemi nedeniyle, güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için çoğu zaman tamponlanmış bir numune çözeltisi hazırlamak gereklidir (Cai ve diğ. 1996). Bu çalışmada pH ayarlamaları için tampon çözeltiler kullanıldı. Bu amaçla, 8 µg L<sup>-1</sup> Hg(II) ve MeHg(I) içeren test çözeltileri, KCl-HCl ile pH 2'ye, CH<sub>3</sub>COOH-CH<sub>3</sub>COONa ile pH 3-6'ya, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-HCl ile pH 7'ye ve NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl ile pH 8-9'a tamponlandı. Bu çözeltilere, genel katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulandı (Şekil 2.11). Daha yüksek pH'ler, analitin hidroksitleri halinde çökme ihtimalinden dolayı çalışılmadı. Geri kazanım yüzdesi, elüsyon çözeltisindeki cıva iyonları sinyalinin, referans çözelti sinyaline oranlanmasıyla hesaplanmıştır (N:3).



**Şekil 2. 11:** Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi

AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesi dolgulu kolonda Hg(II) iyonlarının alıkonmasına pH etkisi, aşağıdaki tepkimelerle açıklanabilir (Das ve diğ. 2007; Jin ve Bai 2002; Onsosyen ve Skaugrud 1990);



**1.tepkime,** AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesindeki amin gruplarının protonlanma ve deprotonlanma dengesini göstermektedir.

**2.tepkime,** 1.tepkimeye benzeyen bir mekanizmayla azot atomu üzerindeki elektron çiftinin Hg(II) iyonlarıyla paylaşıldığını göstermektedir. Azot atomu üzerindeki elektron çiftine, +2 yüklü cıva iyonlarının +1 yüklü hidrojeninden daha büyük elektriksel çekim kuvveti nedeniyle tercihen cıvanın bağlanabileceği

beklenebilir (Jin ve Bai 2002). Bu bağlamda N atomuna  $H^+$ 'dan fazla  $Hg(II)$  katyonu bağlanacağından adsorpsiyon 1. tepkime yerine 3.tepkimeye dayalı bir iyon değişim mekanizması sonucu ortaya çıktığı öngörülebilir (Onsosyen ve Skaugrud 1990).

$R-NH_2$ 'deki N ile  $Hg(II)$  arasındaki etkileşim kuvvetine kıyasla  $R-NH_3^+$ 'deki N ile  $Hg(II)$  arasındaki daha az çekim kuvveti sebebiyle **3.tepkimenin** 2.tepkimeden yavaş olması da beklenebilir (Jin ve Bai 2002).

Artan pH ile **4.tepkimedeki**  $R-NH_2Hg^{2+}$  iyonuna  $H_2O$ 'nun etkimesi,  $Hg^{2+}$ 'nın artan  $OH^-$  iyonları ile daha güçlü bağlanması sebebiyle 4. tepkime de söz konusudur.

**5. tepkime**, yüksek pH'lerde  $OH^-$  iyonlarının reçine yüzeyine H bağı ile adsorbe olduğunu böylece de reçine yüzeyinin negatif yüklerle yüklendiğini göstermektedir. Aynı zamanda  $Hg(II)$  iyonlarının da  $OH^-$  iyonlarıyla etkileşimi, 3.tepkimeyi zayıflatarak yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon verimi düşmektedir.

**6.tepkime** ise,  $Hg^{2+}$  iyonlarının ortamda bulunan yüksek derişimdeki  $OH^-$  iyonlarıyla suda oldukça az çözünür  $Hg(OH)_2$  tuzunun oluşum tepkimesidir.

Düşük pH'lerde yüksek proton derişimi nedeniyle 1.tepkime baskındır. Amino grupları protonlanarak reçine yüzeyi pozitif yüklenir. Pozitif yüklü reçine yüzeyi pozitif yüklü  $Hg(II)$  iyonlarını iter. pH düşükçe,  $R-NH_2$  azalırken  $R-NH_3^+$  artar. Bu da  $Hg^{2+}$  adsorpsiyonunu azaltır. Diğer taraftan  $R-NH_3^+$  arttığı için 3.tepkime baskınlaşmaya başlayarak  $Hg^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunda artış beklense de  $R-NH_3^+$  ile  $Hg^{2+}$  iyonları arasındaki zayıf etkileşim nedeniyle önemli derecede adsorpsiyon sağlanamaz. Üstelik 4.tepkime de adsorplanmayı azaltan bir etki yapmaktadır. Bu nedenle şekilde görüldüğü gibi pH 4'ün altında cıva adsorpsiyonu pH azaldıkça azalır.

pH 4'e yaklaştıkça  $R-NH_2$  miktarı artarken  $R-NH_3^+$  miktarı düşer. Pozitif yüklü cıva iyonlarının  $R-NH_2$  ile tepkimesi, elektrostatik itmelerden dolayı  $R-NH_3^+$ 'den daha hızlıdır. pH 4 ve 5 civarında 2. tepkime baskın olacağından,  $Hg(II)$  iyonları için kantitatif geri kazanım ( $R \approx \%100$ ) elde edilmiştir.

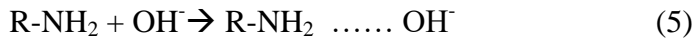
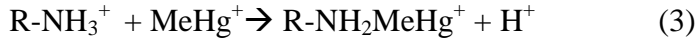
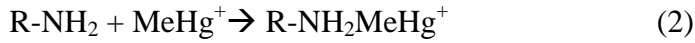
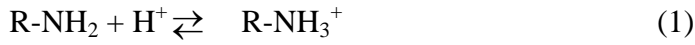
pH 5'ten sonra,  $R-NH_2$  artarken  $R-NH_3^+$  düşmeye devam eder. 2.tepkimeye eğilim dolayısıyla  $Hg^{2+}$  adsorpsiyonunun artması beklenirken,  $R-NH_3^+$  azalmasıyla

3.tepkime baskınlığını yitirmesi, buna karşılık 4.tepkimenin etkinliğinin artması ile R-NH<sub>2</sub>Hg<sup>2+</sup> kompleksinden Hg<sup>2+</sup>,yı ayırması Hg<sup>2+</sup> adsorpsiyonunu düşürür ve pH 6'da en düşük adsorpsiyona ulaşır.

pH 6'dan sonra pH'deki artışı ile birlikte cıva adsorpsiyonundaki artış 5. tepkimeyle açıklanabilir. Hg(II) ile tepkime 5'de oluşan R-NH<sub>2</sub>...OH<sup>-</sup> arasında artan elektrostatik çekimi esas alan spesifik olmayan adsorpsiyon yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir (Onsosyen ve Skaugrud 1990).

pH 8'den sonraki pH artışı ile birlikte cıva adsorpsiyonundaki düşüş Hg(OH)<sub>2</sub>'nin oluşumuyla (Hg(OH)<sub>2</sub> için K<sub>çç</sub> = 3.0x10<sup>-26</sup> ) açıklanabilir (Bittrich ve diğ. 2011). Çalışmalar sonucunda Hg(II) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu için en uygun pH'nin 4 olduğu bulunmuş ve çalışmalar bu pH'de yürütülmüştür.

AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesindeki amin gruplarına MeHg(I) iyonlarının olası tutulma mekanizmasının pH'ye bağlılığı aşağıdaki tepkimelerle açıklanabilir (Das ve diğ. 2007; Schwarzenbach ve Schellenberg 1965; Onsosyen ve Skaugrud,1990);



**1.tepkime**, AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesindeki amin gruplarının protonlanma ve deprotonlanmasını göstermektedir.

**2.tepkime**, 1.tepkimeyle benzer bir mekanizmayla azot atomu üzerindeki elektron çiftinin MeHg(I) iyonlarıyla paylaşıldığını göstermektedir. Bu bağlama kuvveti farkı, bazen N atomu H<sup>+</sup>'dan fazla MeHg(I) katyonuyla rekabetçi bir adsorpsiyon yoluyla gerçekleşmesi için **3. tepkimeyi** tercih edebileceğinden bir iyon değişim mekanizması olarak kabul edilebilir.

**4.tepkime** ise, MeHg(I) iyonlarının ortamda bulunan yüksek derişimdeki OH<sup>-</sup> iyonlarıyla suda oldukça az çözünür MeHgOH tuzunun oluşum tepkimesidir.



**5. tepkime**, yüksek pH'lerde OH<sup>-</sup> iyonlarının reçine yüzeyine H bağı ile adsorbe olduğunu böylece de reçine yüzeyinin negatif yükü yüklediğini göstermektedir.

Düşük pH'lerde yüksek proton derişimi nedeniyle 1.tepkime baskındır. Amino grupları protonlanarak reçine yüzeyi pozitif yüklenir. Pozitif yüklü reçine yüzeyi pozitif yüklü MeHg(I) iyonlarını tutmaz. pH düştükçe, R-NH<sub>2</sub> azalırken R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> artar 2.tepkimeye eğilim dolayısıyla MeHg(I) adsorpsiyonu düşer.

pH 4' e yaklaştıkça R-NH<sub>2</sub> miktarı artarken R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> miktarı düşer. Pozitif yüklü metil cıva iyonlarının R-NH<sub>2</sub> ile tepkimesi elektrostatik itmelerden dolayı R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>'den daha hızlıdır. pH 4-7 aralığında 2. tepkimenin baskınlığından dolayı MeHg(I) iyonları için kantitatif geri kazanım (R ≈ %100) elde edilmiştir.

pH 7'den sonraki pH artışı ile birlikte metil cıva adsorpsiyonundaki düşüş MeHgOH'ın oluşumuyla (MeHgOH için K<sub>çç</sub> = 10<sup>-9,4</sup>) açıklanabilir (Schwarzenbach ve Schellenberg 1965). pH 9'da en düşük adsorpsiyona ulaşır.

Çalışmalar sonucunda MeHg(I) ve Hg(II) iyonlarının birlikte kantitatif alıkonmanın sağlandığı ortak pH olarak 4 alınmış ve çalışmalar bu pH'de sürdürülmüştür.

### **2.7.2.2 Reçine Miktarının Etkisi**

Katı faz ekstraksiyonunda katı fazın büyük miktarlarından gelebilecek kontaminasyon etkisini azaltmak, kolondaki akış hızlarını artırarak ekstraksiyon ve elüasyon sürelerini kısaltmak ve elüent hacmini azaltmak için, analitin kantitatif geri kazanıldığı en az katı faz miktarını kullanmak önemlidir (Zhao ve diğ. 2008, Pourreza ve diğ. 2009). Bu bağlamda iki cıva iyonunun geri kazanma verimlerine, AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesinin miktarının etkisi incelendi. Bu amaçla uygun koşullarda, 50 mL'lik 2 µg L<sup>-1</sup> Hg(II) ve 2 µg L<sup>-1</sup> MeHg(I) iyonu çözeltilere, farklı miktarda reçine içeren kolonlarda genel katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulandı. Reçine miktarı ile her iki iyonun geri kazanma değerlerinin değişimi Tablo 2.3'te verilmiştir. En uygun reçine miktarı 450 mg olarak kabul edildi.

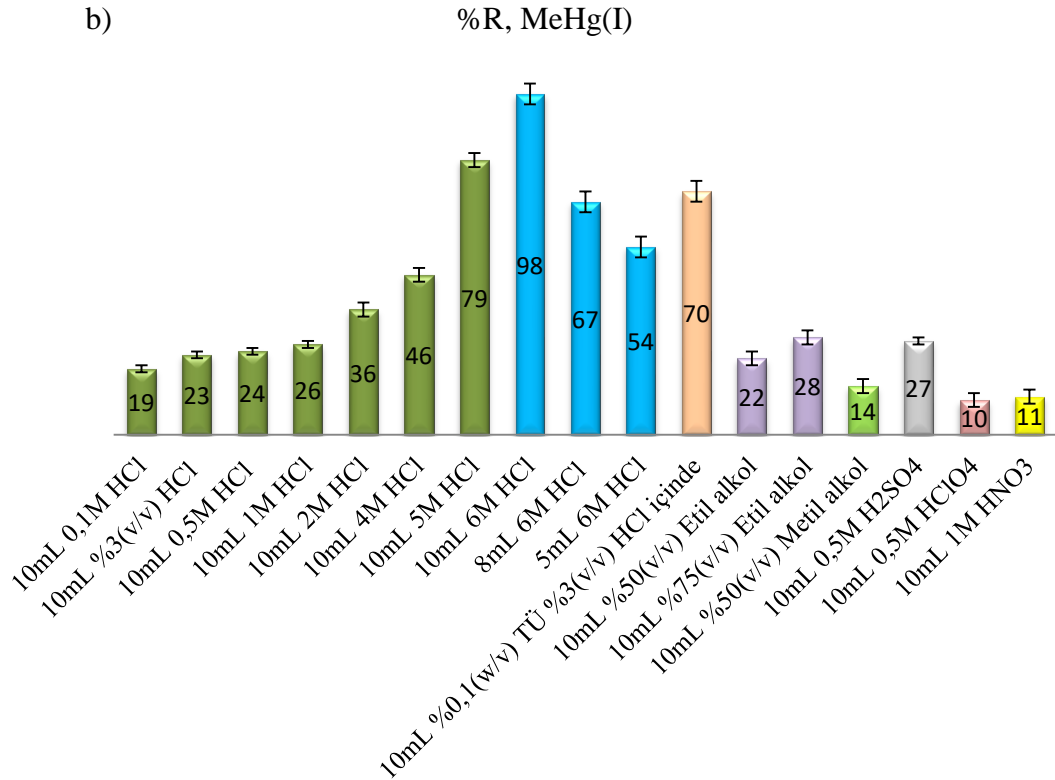
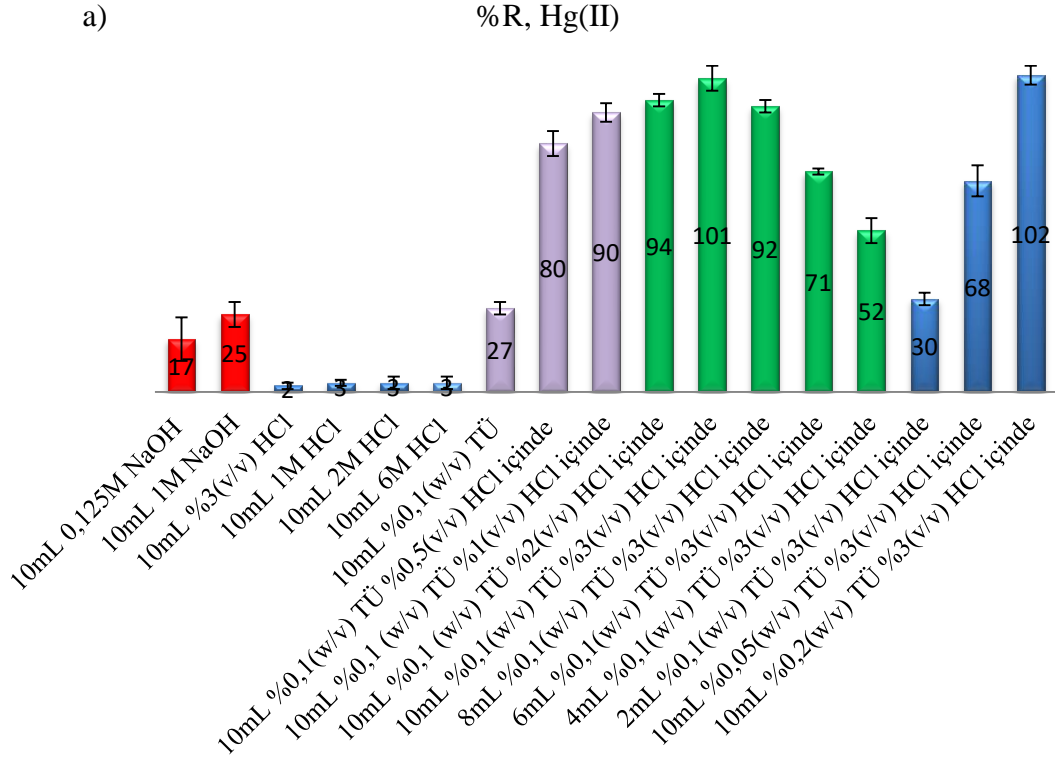
**Tablo 2. 3:** Cıva iyonlarının geri kazanımına reçine miktarının etkisi

Reçine miktarı, mg	%R $\pm$ s, Hg(II)	%R $\pm$ s, MeHg(I)
300	91 $\pm$ 1	88 $\pm$ 2
350	94 $\pm$ 2	92 $\pm$ 1
400	95 $\pm$ 2	93 $\pm$ 3
450	96 $\pm$ 2	97 $\pm$ 2
500	93 $\pm$ 3	91 $\pm$ 3

### 2.7.2.3 Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi

Elüent türü, katı faz ekstraksiyon çalışmalarında kantitatif geri kazanma için önemli bir faktördür (Narin ve diğ. 2003). Yüksek zenginleştirme faktörü için de elüent hacmi önemlidir (Tüzen ve diğ. 2009). Cıva iyonlarının geri kazanılması için kullanılacak olan, elüent çözeltisinin türü, derişimi ve hacmi, sodyum hidroksit, etil alkol, metil alkol, nitrik asit, sülfürik asit, perklorik asit, tiyoüre ve hidroklorik asit çözeltileri veya bunların bazılarının karışımlarının kullanımıyla incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 2.12’de verilmiştir.

Hg(II) için kantitatif sonuçlar, %0,1 (w/v) tiyoüre(TÜ) (%2 (v/v) HCl içinde), %0,1 (w/v) tiyoüre (%3(v/v) HCl içinde) ve %0,2 (w/v) tiyoüre (%3 (v/v) HCl içinde) ile; MeHg(I) için kantitatif sonuçlar, 6M HNO<sub>3</sub> çözeltisiyle elde edilmiştir. Bu çözeltilerin hacmi 10 mL olarak bulunmuştur. Sonuç olarak Hg(II) için %3 (v/v) HCl ile hazırlanan %0,1 (w/v) tiyoüre çözeltisinin 10 mL’si ve MeHg(I) için, 10 mL 6M HCl çözeltisi elüent olarak seçilmiştir.

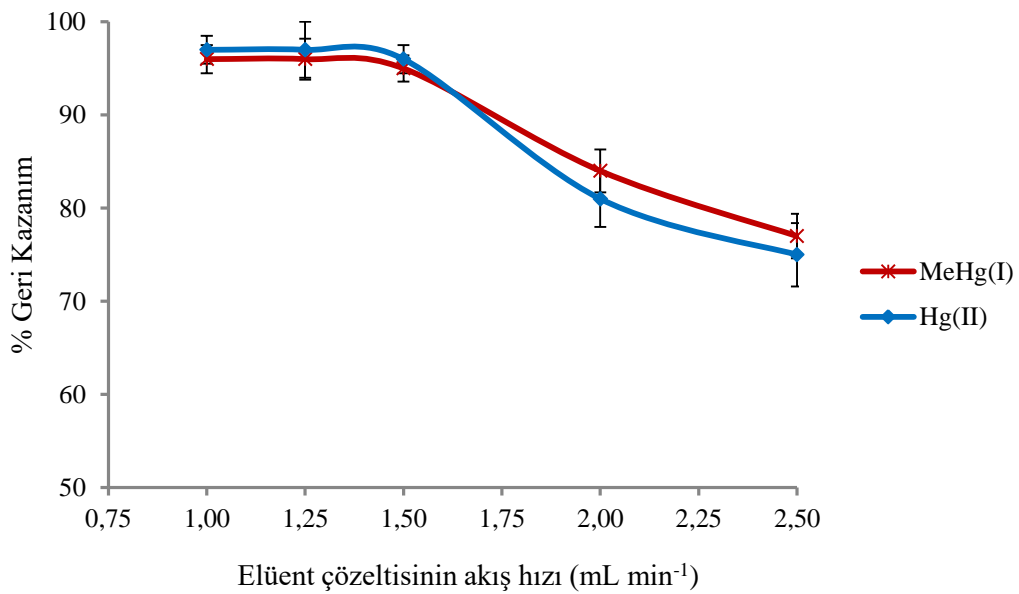


Şekil 2. 12: Hg(II) (a) ve MeHg(I) (b) iyonlarının geri kazanımına elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi

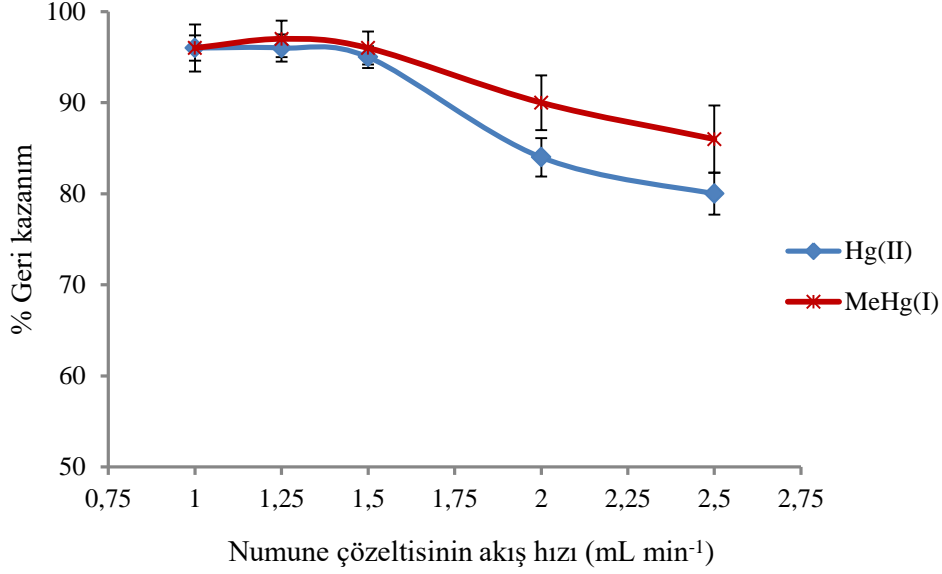
Şekil 2.12'ye göre, MeHg(I) iyonlarının kantitatif geri alınmasında kullanılan 10 mL 6M HCl ile Hg(II) iyonları kolondan geri alınamamaktadır. Bu bilgiler, kolondaki Hg(II) yanında, MeHg(I) iyonları 10 mL 6M HCl ile geri alınabileceği, daha sonra da kolonda kalan Hg(II) iyonları 10 mL %3 (v/v) HCl içinde %0,1 (w/v) tiyoüre çözeltisi ile elüe edilebileceğini göstermektedir. Elüent seçimli bu ayırma ile incelenen iki iyonun türlenmesinin AXAD-4-NH<sub>2</sub> kolonuyla mümkün olacağı anlaşılmaktadır.

#### 2.7.2.4 Numune ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi

Numune ve elüent akış hızı, analit iyonlarının kantitatif alıkonmasını ve elüsyonunu sağlamak için önemli değişkenlerdir (Narin ve Soylak 2003). Düşük hızlar, alıkonma süresini ve elüasyon süresini uzatırken, yüksek hızlı akışlar sırasında analitle katı faz arasındaki ve elüentle analit arasındaki etkileşimler için süre yeterli olmayabilir (Zhou ve diğ. 2007). Bu sebeple numune ve elüent akış hızları 10 µg L<sup>-1</sup> Hg(II) ve MeHg(I) içeren 10'ar mL numune ve elüent çözeltileri, 450 mg reçine içeren kolondan 1,0-2,5 mL min<sup>-1</sup> akış hızı aralığında geçirildikten sonra her bir tür için seçilen elüent çözeltileriyle geri alındı ve geri kazanma verimleri hesaplandı (Şekil 2.13, Şekil 2.14). 1,5 mL min<sup>-1</sup> akış hızından sonra geri kazanımlar kantitatif değildi. En yüksek geri kazanımın elde edildiği numune ve elüent akış hızı, her iki tür için 1,5 mL min<sup>-1</sup> seçilmiştir.



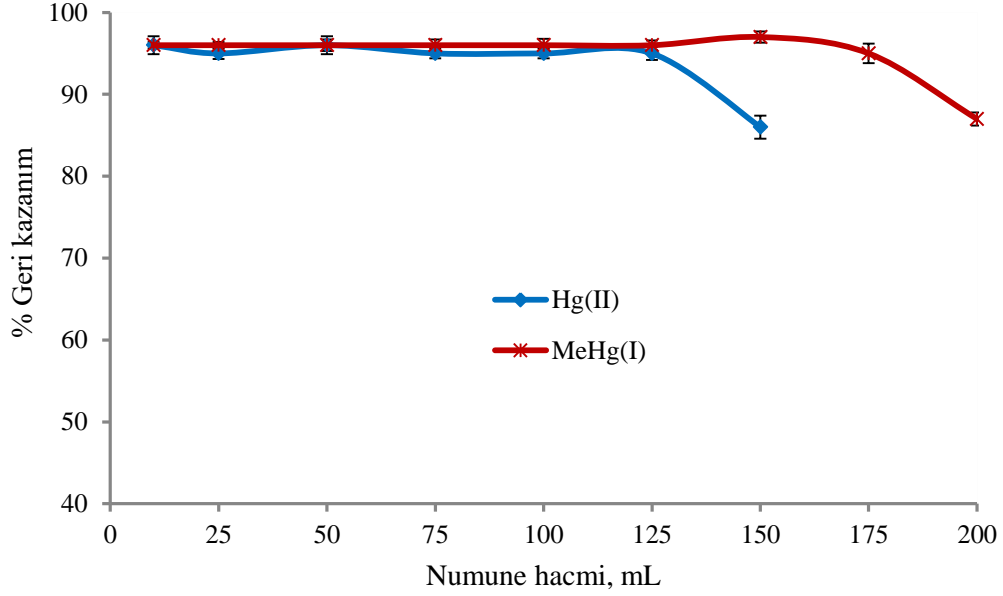
Şekil 2. 13: Cıva iyonlarının geri kazanımına elüent akış hızının etkisi



**Şekil 2. 14:** Cıva iyonlarının geri kazanımına numune çözeltisinin akış hızının etkisi

#### 2.7.2.5 Numune Hacminin Etkisi

Numune hacmi, önderiştirme yönteminin geliştirilmesinde en önemli değişkenlerden birisi olup, yöntemin sağlayacağı geri kazanım değerlerine, duyarlılığına, deriştirme faktörüne etki eder (Narin ve Soylak 2003, Kazi ve diğ. 2012). Çok düşük derişimde eser metal iyonu içeren numunelerdeki analitlerin geliştirilecek yöntemle tayin edilebilmesi için, uygulanabilir maksimum numune hacmi belirlenmelidir (Saraçoğlu ve Elçi 2002). Bu bağlamda numune hacminin analitin geri kazanma değerlerine etkisi incelendi. Bunun için, cıva iyonlarının ekstraksiyonu üzerine numune hacminin etkisi 0,15 µg cıva iyonları içeren 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 mL hacimdeki çözeltiler, optimum koşullarda 450 mg reçine içeren kolonlardan geçirildi. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi 0,45 g reçine ile Hg(II) için 125, MeHg(I) için 175 mL'ye kadar %R ≥ 95 bulundu (Şekil 2.15). En yüksek zenginleştirme faktörü sırasıyla Hg(II) ve MeHg(I) için, 12,5 ve 17,5 olarak hesaplandı.



**Şekil 2. 15:** Cıva iyonlarının geri kazanımına numune çözeltisinin hacmi etkisi

### 2.7.2.6 Yabancı İyonların Etkisi

Geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği açısından, gerçek numunelerdeki olası yabancı iyonların girişim etkilerinin değerlendirilmesi önemlidir. Bu amaçla  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$  iyonlarının Hg(II) ve MeHg(I)'in zenginleştirilmesine etkisi araştırıldı. Analitlerin derişimi sabit tutulurken ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), yabancı iyonların derişimleri artırılarak hazırlanan test çözeltilerine yöntem uygulandı. yöntemin tolere edebildiği maksimum derişimler tespit edildi. Tolere edilebilir derişim, analitin kantitatif geri kazanma değerlerini  $\pm\%5$  değiştirebilen yabancı iyon derişimi olarak tanımlandı. Sonuçlar Tablo 2.4'te (daha ayrıntılı sonuçlar EK B ve EK C'de Tablo 6.2 ve Tablo 6.3) verilmiştir.

### 2.7.2.7 Kolonun Tekrar Kullanılabilirliği

AXAD-4-NH<sub>2</sub> dolgu maddesinin kararlılığını incelemek için her bir kolon günlük 3'er kez olmak üzere 20 günden fazla adsorpsiyon desorpsiyona işleme maruz bırakıldı. AXAD-4-NH<sub>2</sub> kolonu 60 kez kullanıma kadar analitlerin %95'in üzerinde geri kazanımla ekstraksiyonuna olanak verdi.

**Tablo 2. 4:** Hg<sup>2+</sup> ve MeHg<sup>+</sup>'nin AXAD-4-NH<sub>2</sub> dolgulu kolonda önderiştirilmesine yabancı iyonların etkisi

İyon	Hg <sup>2+</sup>		MeHg <sup>+</sup>	
	Tolere edilebilir Derişim(mg L <sup>-1</sup> )	%R±s	Tolere edilebilir Derişim (mg L <sup>-1</sup> )	%R±s
Na <sup>+</sup>	900	96±2	750	96±2
K <sup>+</sup>	700	96±2	1500	92±1
Mg <sup>2+</sup>	700	95±4	1250	94±1
Ca <sup>2+</sup>	750	93±2	500	92±2
Fe <sup>3+</sup>	50	94±2	25	93±5
Co <sup>2+</sup>	25	96±5	25	94±2
Cu <sup>2+</sup>	25	95±1	50	93±1
Mn <sup>2+</sup>	25	93±1	25	93±1
Ni <sup>2+</sup>	50	94±2	100	96±3
Cr <sup>3+</sup>	25	95±5	25	93±4
Cd <sup>2+</sup>	20	93±1	25	96±1
Zn <sup>2+</sup>	50	93±1	25	94±5
As <sup>3+</sup>	25	95±5	25	92±3
Pb <sup>2+</sup>	50	96±3	15	92±2
Sb <sup>5+</sup>	50	94±3	15	96±3
F <sup>-</sup>	150	96±1	200	95±1
Cl <sup>-</sup>	750	92±3	750	91±2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	75	93±2	25	93±1
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	50	93±6	400	90±3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	25	94±2	250	96±1

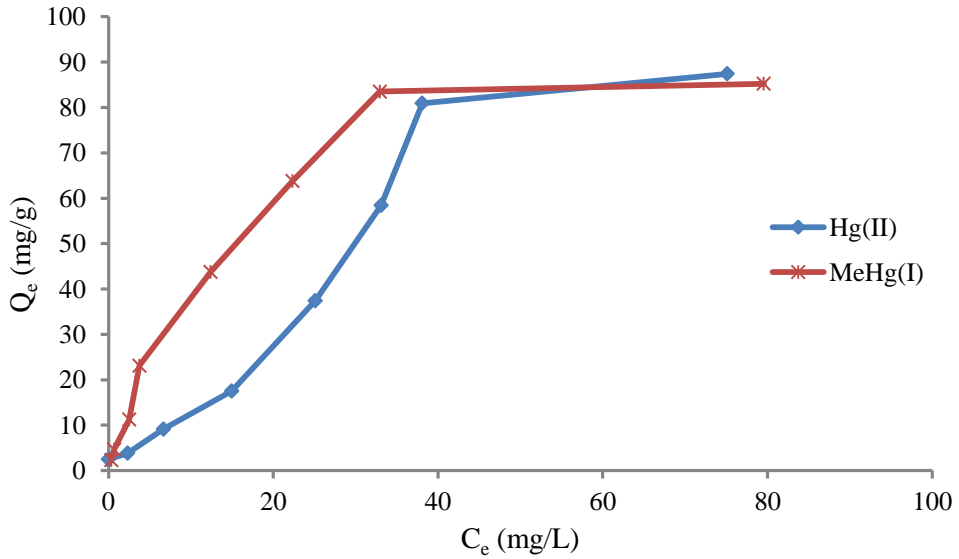
### 2.7.3 Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Kapasitesi

Adsorbanın her iki cıva iyonu için adsorpsiyon kapasitesi tayini için, ayrı ayrı 5, 10, 25, 50, 100, 150 200, 250 mg L<sup>-1</sup> Hg(II) ve MeHg(I) içeren 50 mL'lik örnek çözeltiler pH 4'e tamponlandıktan sonra, 100 mg AXAD-4-NH<sub>2</sub> içeren erlenlere konuldu. Oda koşullarında (25 °C) 24 saat mekanik çalkalayıcıda bekletilerek,

sistemin dengeye gelmesi sağlandı. Karıştırma sonucunda elde edilen numuneler 0,45 µm filtre kâğıdı (Whatman) kullanılarak süzüldü. Süzüntüdeki Hg(II) ve MeHg(I) iyonları FI-CV-AAS ile tayin edildi ( $C_e$ ). Adsorplanmış cıva iyon miktarları ( $Q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) aşağıdaki matematiksel denklemlerle hesaplandı.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \quad (2.1)$$

Denklem 2.1’de, çözeltideki analitin başlangıç derişimi  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) başlangıç, çözelti ile reçine arasında dengeye gelmiş analitin çözeltideki derişimi  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ), çözeltinin hacmini  $V$  (L) ve  $m$ : reçinenin miktarı (g) ifade edilmektedir. Hesaplanan bu değerler, deneysel adsorpsiyon kapasitesi tayininde ve izotermelerin türetilmesinde kullanılmıştır. Cıva iyonları için adsorpsiyon kapasitesi için, deneysel izoterm Şekil 2.16’da gösterilmiştir. Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla, 87,4 ve 85,2  $\text{mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



**Şekil 2. 16:** Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi

Bir adsorpsiyon izotermi, çözeltideki adsorplanan (analit) derişimleri ile katı fazdaki analit derişimleri arasındaki sabit sıcaklıkta kurulan denge dağılımını tanımlar. İzoterm, adsorpsiyon kapasitesi, adsorplanma mekanizması ve termodinamiği hakkında bilgi edinilmesi için önemlidir (Dawodu ve diğ. 2012). Bu bağlamda, deneysel izoterm verileri, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin ve Scatchard izotermine uygulandı (Liu 2006). Cıva iyonlarının,



Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve Scatchard adsorpsiyon izotermelerini çizmek için gereken değişkenler EK D’de Tablo 6.4’te verilmiştir.

### 2.7.3.1 Langmuir İzotermi

Gaz ya da sıvı çözeltilerden fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için en basit ve en çok kullanılan izoterm, Langmuir izotermidir (Tien 1994). Langmuir izotermi, analitin adsorpsiyon hızının, yüzeyden desorpsiyon hızına eşit olduğu kinetik bir dengeye dayanır (Duong 1998). Eşdeğer adsorpsiyon alanlarına sahip homojen bir yüzey üzerinde, analitlerin tek katmanlı adsorpsiyon karakteristikleri, Langmuir izotermiyle açıklanmaktadır (Tien 1994). Doğrusal Langmuir izotermi için kullanılan bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m C_e} \quad (2.2)$$

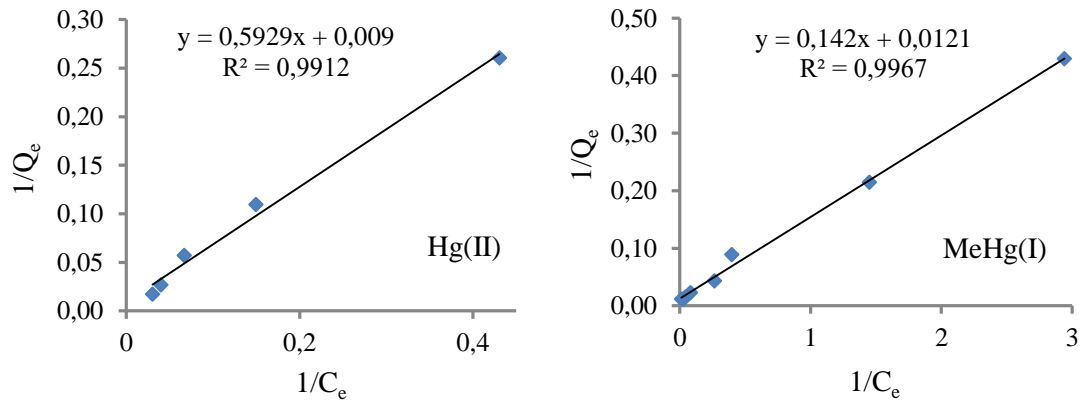
Burada;

b : Sorpsiyonun serbest enerjisine ilişkin Langmuir izoterm sabitidir (L/mg)

$Q_m$ : Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$Q_e$  : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Elde edilen veriler yardımıyla Langmuir izotermi incelenmiştir. Langmuir izoterm grafikleri Şekil 2.17’de gösterilmiştir.



Şekil 2.17: Hg(II) ve MeHg(I) için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi

Şekil 2.17 incelendiğinde AXAD-4-NH<sub>2</sub>’nin adsorpsiyon özelliğinin, Hg(II) için R<sup>2</sup>=0,9912, MeHg(I) için R<sup>2</sup>=0,9967 olarak, yüksek korelasyon katsayıları cıva

türlerinin adsorplanma davranışlarının Langmuir izotermine uygunluğunu göstermektedir. Doğrunun eğim ve kesim noktasından yararlanarak  $Q_m$  ve  $b$  Langmuir sabitleri hesaplandı. Adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen  $Q_m$  değeri, Hg(II) ve MeHg(I) için sırasıyla, 114,9 ve 82,64 mg g<sup>-1</sup> olarak, Langmuir sabiti olan  $b$  ise Hg(II) ve MeHg(I) için sırasıyla, 0,013 ve 0,086 L mg<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır (Tablo 2.5).

Langmuir izotermine temel özellikleri, Weber ve Chakravorti tarafından tanımlanan boyutsuz ayırma faktörü sabiti (denge parametresi) ( $R_L$ ) ile ifade edilebilir (Weber ve Chakravorti 1974).

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2.3)$$

Burada  $C_0$  başlangıçtaki analit derişimini (mg L<sup>-1</sup>) ve  $b$  Langmuir sabitini gösterir. Ayırma faktörü  $R_L$ 'nin değeri,  $R_L > 1$  ise olumsuz;  $R_L = 1$  ise doğrusal;  $0 < R_L < 1$  ise olumlu ve  $R_L = 0$  ise tersinmez adsorpsiyonu işaret eder (Hall ve diğ. 1966).  $C_0$ , 5-250 mg L<sup>-1</sup> aralığında  $R_L$ , Hg(II) için 0,939'dan 0,235'e; MeHg(I) için 0,699'dan 0,044'e değışme gösterir. Her iki cıva iyonu için  $R_L$  değerleri 0 ile 1 arasında olduğundan, AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesinin bu iyonlar için yüksek afinite gösterdiğini, dolayısıyla adsorpsiyon prosesinin olumlu olduğu ifade edilir.

### 2.7.3.2 Freundlich İzotermi

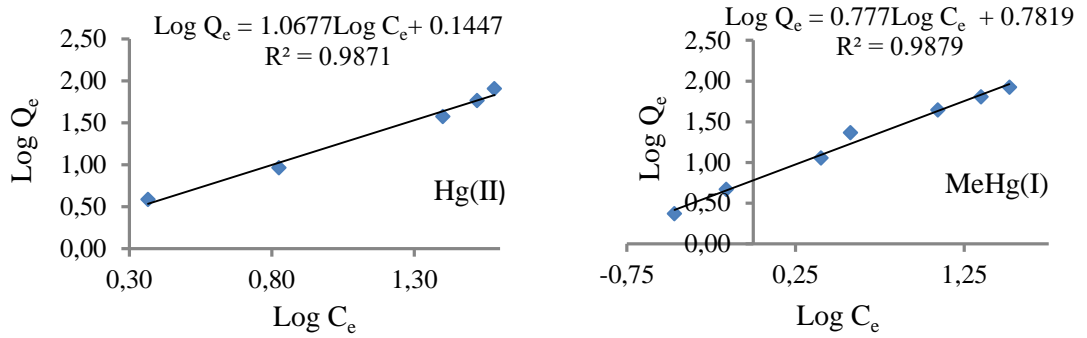
Freundlich izotermi (Freundlich 1906) doğrusal olmayan izotermilerin en eskisi olup, Langmuir izotermine aksine, heterojen yüzey üzerine adsorpsiyon önermektedir. Çok katmanlı adsorpsiyona bu modelde izin verildiğinden, adsorban yüzeyi üzerindeki adsorbat derişimi, sistemdeki adsorbat derişiminin artmasıyla artar (Lichtfouse ve diğ. 2013). Doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi için kullanılan bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

Eşitlikte,  $K_F$ : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g) ve  $n$ : Adsorpsiyon yoğunluğudur.

Freundlich izoterminde adsorpsiyon katsayısı  $K_F$ , adsorpsiyon kuvvetini karakterize eder.  $K_F$  değeri ne kadar büyükse, adsorplanan adsorban miktarı o kadar büyüktür (Worch 2012).  $K_F$ , bir adsorbanın en önemli özelliği olarak görülen adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi sahibi olmak açısından önemlidir. Genellikle adsorpsiyon kapasitesi, gözenek ve partikül boyutu dağılımı, spesifik yüzey alanı, kation değişim kapasitesi ve yüzey fonksiyonel grupları gibi adsorbanın yapısı kadar sistemin pH'sinden ve sıcaklığından etkilenir (Lichtfouse ve diğ. 2013).

$n$  sayısı, adsorban yüzeyin enerjik heterojenitesi ile ilgili olup, izoterm eğriliğini belirler.  $n$  değeri ne kadar düşükse ( $n < 1$  ise), (derişim eksenine göre) o kadar fazla içbükey izoterm şekli oluşur (Worch 2012).  $n=1$  olduğunda, izoterm doğrusal hale gelir.  $n < 1$  olan Freundlich izotermi, düşük derişimlerde nispeten yüksek adsorplanmayı tanımlar. Bu nedenle,  $n > 1$  olan izoterm, olumsuz olarak karakterize edilir (Worch 2012).



**Şekil 2. 18:** Hg(II) ve MeHg(I) için doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi

Denklem 2.4'e göre, Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi oluşturulmuştur. Şekil 2.18'deki verilerden anlaşılacağı gibi Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için elde edilen büyük korelasyon katsayıları, AXAD-4-NH<sub>2</sub>'nin adsorpsiyon davranışının Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen  $K_F$ , Hg(II) ve MeHg(I) için sırasıyla, 1,395 ve 6,05 L g<sup>-1</sup> olarak, adsorpsiyon yoğunluğu  $n$  ise, Hg(II) ve MeHg(I) için sırasıyla, 0,986 ( $1/n = 1,014$ ), 1,287 ( $1/n = 0,777$ ) olarak hesaplanmıştır (Tablo 2.5).  $K_F$  değerleri AXAD-4-NH<sub>2</sub>'nin bu iki iyon için uygun adsorplayıcı olduğunu işaret eder. Her iki iyon için  $n$  değerlerinin 1 civarlarında olması doğrusal adsorpsiyonu, yani düşük derişim nedeniyle oldukça büyük adsorplanmanın gerçekleştiğini göstermektedir (Jnr ve Spiff 2005). Daha büyük  $n$  değeri ( $1/n$ 'nin küçük değeri)

adsorbent ve ağır metal arasında daha güçlü bir etkileşimi gösterirken,  $1/n$ ,  $1'$ e eşitse, eş enerjili tüm uçlar nedeniyle, doğrusal adsorpsiyonu işaret eder (Delle Site 2001). Olumlu bir adsorpsiyon işleminde,  $n$ 'nin 1 ile 10 arasında olması, her iki iyon içinde adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğunu göstermektedir (Goldberg ve diğ. 2005).

### 2.7.3.3 Temkin İzotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon ısısı ve metal-sorbent arasındaki etkileşimleri hakkında bilgi verir (Temkin ve Pyzhev 1940). Bu izoterm, artan katman sayısı ile adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimlere ait adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azaldığını varsayar (Sherwin 2011). Model aşağıdaki denklemlerle verilmiştir (Tempkin 1940).

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (2.5)$$

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (2.6)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (2.7)$$

$$Q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (2.8)$$

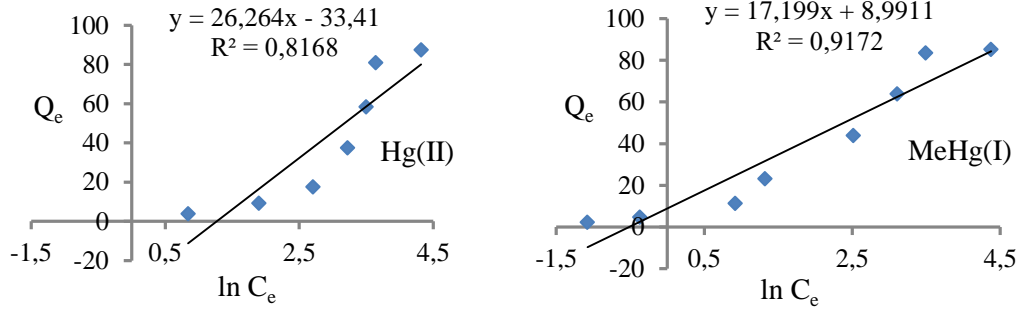
$A_T$ : Temkin izoterm bağlanma sabiti ( $L g^{-1}$ )

$b_T$ : Temkin izoterm sabiti (Soğurma ısısı ile ilgili sabit) ( $J mol^{-1}$ )

$R$ : Evrensel gaz sabiti ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ )

$T$ : Mutlak sıcaklık ( $298 K$ )

Cıva iyonları için,  $Q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  izotermi çizilerek, eğim ve kesim noktalarından Temkin sabitleri hesaplanmıştır (Şekil 2.19). Hg(II) için,  $A_T = 0,280 L g^{-1}$ ;  $b_T = 94,333 J mol^{-1}$ ;  $B = 26,264$  ve  $R^2 = 0,8168$ ; MeHg(I) için,  $A_T = 1,687 L g^{-1}$ ;  $b_T = 144,053 J mol^{-1}$ ;  $B = 17,199$  ve  $R^2 = 0,9172$  bulunmuştur (Tablo 2.5). Hg(II) ve MeHg(I)'in bağlanma sabitleri ve yüksek adsorpsiyon enerjileri ( $b_T$ ), cıva türleri ile AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesi arasında bir kemisorpsiyon mekanizmasını işaret etmektedir.



**Şekil 2. 19:** Hg(II) ve MeHg(I) için doğrusallaştırılmış Temkin izotermi

### 2.7.3.4 Dubinin - Radushkevich İzotermi

Dubinin ve Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi mikrogözeneklerle adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılmaktadır (Dubinin ve Radushkevich 1947). Homojen yüzey varsayımına dayanan bu model, adsorbanın gözenekliliğinin ve adsorpsiyon serbest enerjisinin tahminine yardımcı olur (Lichtfouse ve diğ. 2013; Srihari ve Das 2008).

$$Q_e = (q_s) \exp(-K_{ad} \mathcal{E}^2) \quad (2.9)$$

$$\ln q_e = \ln q_s - K_{ad} \mathcal{E}^2 \quad (2.10)$$

$q_s$  : Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$K_{ad}$  : Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ) (Afinite katsayısı ve adsorpsiyonun serbest enerjisiyle ilgili sabit)

$\mathcal{E}$  : Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (Sıcaklıkla ilişkilendirilen Polanyi adsorpsiyon potansiyeli).

Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir. Burada sırasıyla R, T ve  $C_e$ , gaz sabitini (8,314 J/molK), mutlak sıcaklık (K) ve adsorbat denge derişimini (mg/L) gösterir (Dada ve diğ. 2012).

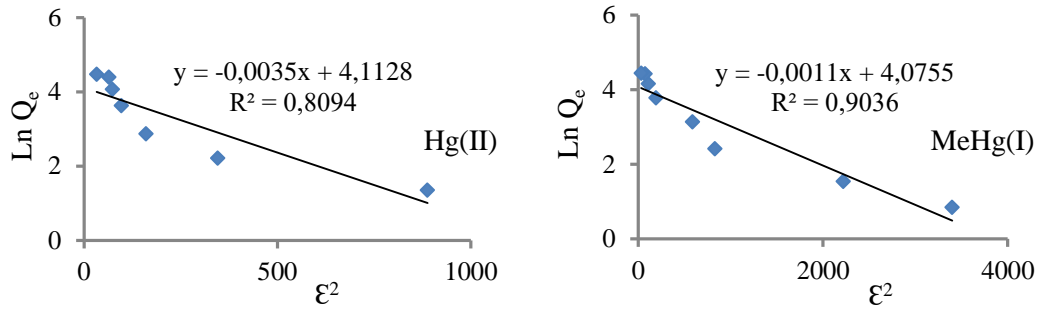
$$\mathcal{E} = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (2.11)$$

$1 / \beta E$  olarak tanımlanan sabit  $K_{ad}$ , adsorbat-adsorban etkileşimi ile yakın ilişkili olan afinite katsayısı ( $\beta$ ) ile korele edilir. Aynı zamanda, çözültide adsorbent yüzeyine sonsuz mesafeden ulaştırma işlemi sırasında adsorbe edilen adsorbanın molü başına adsorpsiyonun **ortalama serbest enerjisine (E)** bağlıdır. Dolayısıyla, E

aşağıdaki denklemi kullanarak  $K_{ad}$  değerinden hesaplanabilir (Lichtfouse ve diğ. 2013):

$$E = \left[ \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \right] \quad (2.12)$$

D-R izotermi, Şekil 2.20'de gösterilen  $\epsilon^2$ 'ye karşı  $\ln Q_e$ 'nin grafiğe alınmasıyla oluşturulmuştur. İzotermden elde edilen sonuçlar Tablo 2.5'te verilmiştir.



**Şekil 2. 20:** Hg(II) ve MeHg(I) için doğrusallaştırılmış Dubinin - Radushkevich İzotermi

Hg(II) ve MeHg(I) için sırasıyla, D-R izotermelerinde 0,8094 ve 0,9036 korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bu  $R^2$  değerleri, adsorpsiyon ile ilgili bilgi elde etmek için yeterlidir ( $R^2 \geq 0,70$  korelasyon nedeniyle) (Srihari ve Das 2008). Hg(II) ve MeHg(I) için sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri ( $q_s$ ), 61,118 ve 58,88  $\text{mg g}^{-1}$  olarak bulundu.

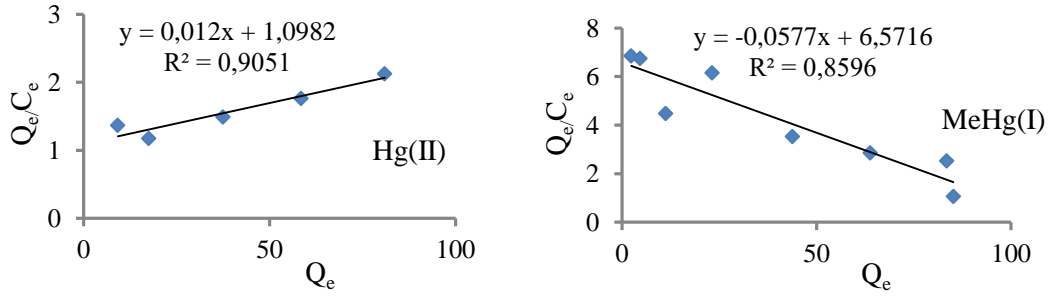
Adsorpsiyon enerjisine ( $E$ ) dayanarak, bir adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını öngörülmektedir.  $E < 8 \text{ kJ/mol}$ 'den düşükse adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyonu,  $E = 8 - 16 \text{ kJ/mol}$  aralığında ise kimyasal adsorpsiyonu (iyon değiştirme, kompleks oluşumu gibi) ve  $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$  ise, tanecik difüzyonu şeklindeki adsorpsiyonu ifade eder (İbrahim ve Sani 2014; Pehlivan ve diğ. 2012; Mahramanlioglu ve diğ. 2006; Ho ve diğ. 2002).  $E$ 'nin büyüklüğü ( $11,95 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) Hg(II) için kimyasal adsorpsiyonu kuvvetle işaret ederken, MeHg(I) için ( $E = 21,32 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) kimyasal adsorpsiyonun yanısıra tanecik difüzyonunu da işaret etmektedir (Tablo 2.5).

### 2.7.3.5 Scatchard İzotermi

Scatchard analizi, belirli bir adsorpsiyon sürecinde rol alan bağlama alanlarının yakınlıklarının değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, bağımsız bölge odaklı model olarak da bilinir (Pehlivan ve diğ. 2008). Bağlanma bölgelerinin afinitesi hakkında kapsamlı bir çalışma elde etmek için Scatchard izoterm analizi uygulanmıştır. Scatchard izoterm denklemi şöyledir (Dawodu ve diğ. 2012):

$$\frac{Q_e}{C_e} = Qb - Q_e b \quad (2.13)$$

Burada, Q ve b sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi (Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi) (mg/g) ve denge adsorpsiyon sabiti (L/mg) ile ilgili Scatchard sabitleridir. Q ve b değerleri,  $Q_e/C_e$  ye  $Q_e$  grafiğinin eğim ve kesim noktasından yararlanarak (Şekil 2.21) hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Tablo 2.5'te verilmiştir.



**Şekil 2. 21:** Hg(II) ve MeHg(I) için doğrusallaştırılmış Scatchard İzotermi

Scatchard izoterm grafiğinin şekli, analit iyonu ve reçine arasındaki etkileşimin türünü açıklar. Çizgideki doğrusallıktan sapma, birden fazla tipte bağlanma mevcudiyetinin varlığını gösterirken, doğrusallık, bağlanma alanlarının eşdeğer ve bağımsız olduğunu gösterir (Yordanova ve diğ. 2014, Dakova ve diğ. 2012). AXAD-4-NH<sub>2</sub>'nin Hg(II) ve MeHg(I) üzerine Scatchard izotermi, korelasyon katsayıları sırasıyla, 0,9051 ve 0,8596 olan eşdeğer ve bağımsız bağlanma alanlarını gösteren doğrusal eğrileri göstermektedir. Q ve b değerleri Hg(II) ve MeHg(I) için sırasıyla 91,517; 113,982 mg g<sup>-1</sup> ve 0,0120; 0,0577 L mg<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

İncelenen izotermlerden elde edilen afinite sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve korelasyon katsayıları temelinde AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesinin, Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarına ilgisinin oldukça yüksek olduğu sonucuna varılabilir.

**Tablo 2. 5:** AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesi üzerinde cıva iyonlarının adsorpsiyon izoterm sabitleri

İzoterm	Sabitler	Hg(II)	MeHg(I)
Deneysel	Adsorpsiyon kapasitesi, mg g <sup>-1</sup>	87,4	85,2
Langmuir	Q <sub>m</sub> , mg g <sup>-1</sup>	114,90	82,64
	b, L mg <sup>-1</sup>	0,013	0,086
	R <sup>2</sup>	0,9912	0,9967
Freundlich	n	0,986	1,287
	K <sub>f</sub> , L mg <sup>-1</sup>	1,395	6,05
	R <sup>2</sup>	0,9871	0,9879
Dubinin-Radushkevich	Q, mg g <sup>-1</sup>	61,12	58,88
	K <sub>ad</sub> , mol <sup>2</sup> kJ <sup>2</sup>	0,0035	0,0011
	E, kJ mol <sup>-1</sup>	11,95	21,32
	R <sup>2</sup>	0,8094	0,9036
Temkin	A <sub>T</sub> , L mg <sup>-1</sup>	0,280	1,687
	b <sub>T</sub> , J mol <sup>-1</sup>	94,333	144,053
	B	26,264	17,199
	R <sup>2</sup>	0,8168	0,9172
Scatchard	Q <sub>m</sub> , mg g <sup>-1</sup>	91,517	113,982
	b, L mg <sup>-1</sup>	0,0120	0,0577
	R <sup>2</sup>	0,9051	0,8596

## 2.7.4 Yöntemin Analitik Performansı

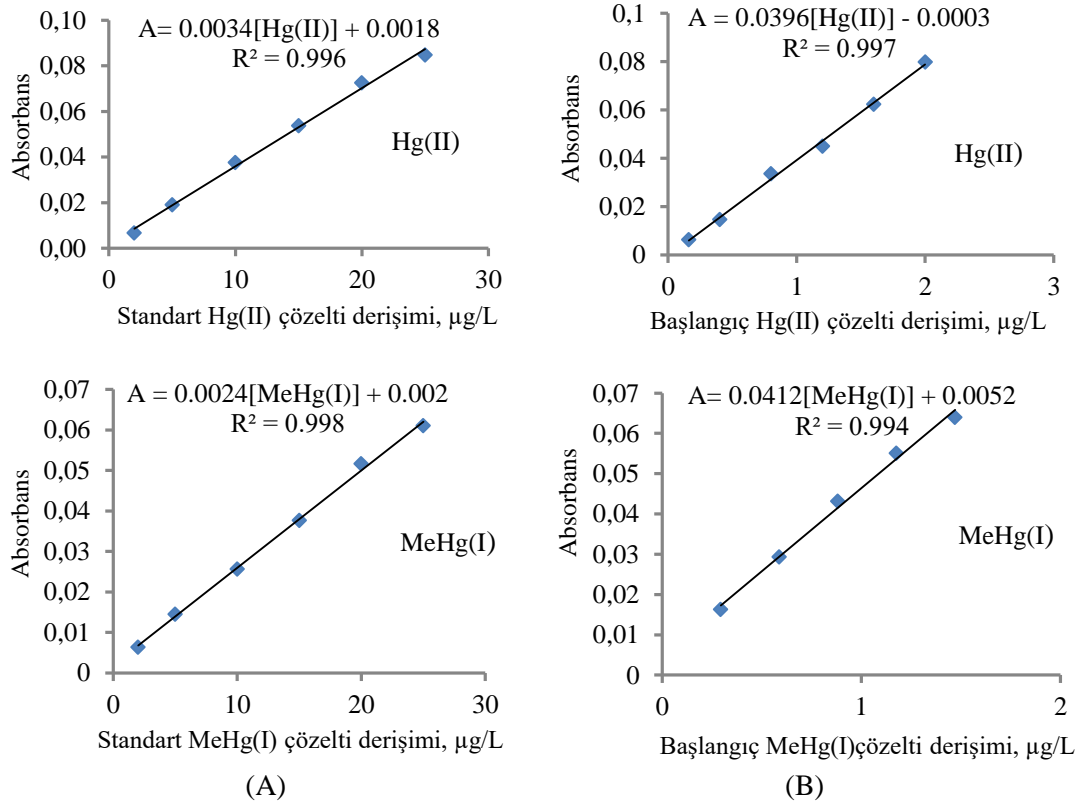
### 2.7.4.1 Kalibrasyon Doğruları ve Zenginleştirme Faktörleri

Su numunelerindeki metallerin zenginleştirilmesi, aletsel tayin tekniğinin duyarlılığını artırır. Gerçek numunede tayin edilecek metal derişimi kullanılacak aletsel tayin tekniğine bağlı olarak düşükse ve numunede girişim yapan türler varsa, doğrudan tayin mümkün olmaz. Bu sebeple girişim yapan türlerin uzaklaştırılması ve analit derişiminin artırılması için, bir önderişirme işlemine ihtiyaç vardır. Önderişirme işlemlerine ilişkin en önemli faktörlerden teorik ve deneysel önderişirme faktörleri bu bölümde tartışılmıştır.



Numune çözeltilisinin başlangıç hacminin, önderiştirme sonrası analitlerin toplandığı ekstraktın son hacmine oranı teorik deriştirme faktörü (PF: Preconcentration factor), önderiştirmeli ve önderiştirmesiz kalibrasyon eğrilerinin eğimleri arasındaki oran ise deneysel deriştirme faktörü (EF: Enhancement factor) olarak tanımlanır. EF ve PF faktörlerinin birbirine yakınlığı, analit iyonlarının ekstraksiyon ve desorpsiyonunun kantitatif (>%95) olduğuna işaret eder (Elçi ve diğ. 2000; Dadfarnia ve diğ. 2015). İkisi arasındaki fark yöntemin hatasını gösterir.

Önderiştirmesiz ve önderiştirmeli Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının sulu çözeltileri ile CV-AAS'de elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 2.22'de verilmiştir. Önderiştirmesiz ve önderiştirmeli kalibrasyon doğrularının denklemleri, doğrusal derişim aralıkları, Hg(II) ve MeHg(I) için sırasıyla;  $A=0,0034[\text{Hg(II)}]+0,0018$  ( $R^2=0,996$ ),  $A=0,0396[\text{Hg(II)}]-0,0003$  ( $R^2=0,997$ ), 2-25  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 0,16-2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $A=0,0024[\text{MeHg(I)}]+0,002$  ( $R^2=0,998$ ),  $A=0,0412[\text{MeHg(I)}]+0,0052$  ( $R^2=0,994$ ), 2-25  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 0,29-1,47  $\mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



**Şekil 2. 22:** Hg(II), MeHg(I) iyonları için önderiştirmesiz (A), önderiştirilmeli (B), kalibrasyon doğruları

Buna göre *deneySEL (EF)* ve *teorik zenginleştirme faktörleri (PF)*, Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için önderiştirme faktörleri sırasıyla, 11,7 ; 12,5 ve 17,2 ; 17,5 olarak hesaplanmıştır.

#### 2.7.4.2 Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırı, derişim olarak  $C_L$  veya nicel olarak ifade edildiğinde  $q_L$ , belirli bir analitik prosedür için belirli bir olasılıkla tespit edilebilen en küçük  $X_{LOD}$  ölçümünden türetilir.  $X_{LOD}$  değeri,  $X_{LOD}=X_b+kS_b$  eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte  $X_b$  kör ölçümlerin ortalaması,  $S_b$  kör ölçümlerin standart sapması ve  $k$ , arzu edilen güven seviyesine göre seçilen sayısal bir faktördür.  $k$  için 3 değeri kullanılması önerilir. Pratik anlamda,  $3S_b$  değeri genellikle yaklaşık %90'lık bir güven seviyesine karşılık gelir (IUPAC 1976). Bu bağlamda,  $X_b$  kör ölçümler, analit ihtiva etmeyen ve esas olarak çalışılan materyal ile aynı kompozisyona sahip bir numune (kör çözeltili) ile paralel ölçümlerle alınan absorbans değerleri ortalamasıdır.  $S_b$ ,  $X_b$ 'ye ait standart sapmadır. Gözlenebilme sınırı ( $GS$ ,  $C_L$ ) derişim veya miktar olarak sırasıyla,  $C_L=(X_L-X_b)/S$  ve  $q_L=(X_L-X_b)/S$  eşitlikleriyle (IUPAC 1976), tayin sınırı ise ( $TS$ ,  $X_{LOQ}$ ),  $X_{LOQ}=X_b+10S_b$  eşitliği ile hesaplanır (Valcárcel 2012).

IUPAC tanımında yöntemin gözlenebilme ve tayin sınırlarını hesaplamak için, kör çözeltiler hazırlandı.

10 tane kör çözeltiliye ait absorbans değerlerinin ortalamasına standart sapmasının sırasıyla 3 katı ve 10 katı eklenerek elde edilen absorbans değerleri önderiştirmeli kalibrasyon denkleminde yerine koyularak *gözlenebilme sınırı (GS)* ve *tayin sınırı (TS)* hesaplandı (Tablo 2.6). Gözlenebilme ve tayin sınırları Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için sırasıyla, 0,148;0,157  $\mu\text{g L}^{-1}$  ve 0,494;0,525  $\mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulundu.

**Tablo 2. 6:** Hg(II) ve MeHg(I)'nin AXAD-4-NH<sub>2</sub> dolgulı kolonda zenginleştirilmesi ve türlemesi için bulunan analitik başarımlar ölçütleri

Analitik başarımlar ölçütü	Hg(II)	MeHg(I)
Önderiştirilmesiz kalibrasyon doğrusu denklemi, (R <sup>2</sup> ), Doğrusal çalışma aralığı (µg L <sup>-1</sup> )	A=0,0034[Hg(II)]+0,0018 R <sup>2</sup> =0,996 2-25	A=0,0024[MeHg(I)]+0,002 R <sup>2</sup> =0,998 2-25
Önderiştirilmeli kalibrasyon doğrusu denklemi, (R <sup>2</sup> ) Doğrusal çalışma aralığı (µg L <sup>-1</sup> )	A=0,0396[Hg(II)]-0,0003 0,997 0,16-2,0	A=0,0412[MeHg(I)]+0,0052 0,994 0,3-1,2
% Geri Kazanma (%R) (P;0,95 n=10; 8 µg L <sup>-1</sup> )	96±1	98±3
Deneysel zenginleştirme faktörü EF	11,7	17,2
Teorik zenginleştirme faktörü, PF	12,5	17,5
GS, (N=10), (µg L <sup>-1</sup> )	0,148	0,157
TS, (N=10), (µg L <sup>-1</sup> )	0,494	0,525

#### 2.7.4.3 Kesinlik

Yöntemin tekrarlanabilirliği, belirlenen en uygun şartlarda, belirli derişimdeki analit iyonlarını içeren 50 mL'lik 10 paralel çözeltiye yöntemin uygulanması ile değerlendirildi. Sonuçların bağıl standart sapmaları ve %95 güven seviyesinde geri kazanma verimleri hesaplandı (Tablo 2.7).

**Tablo 2. 7:** Cıva Türlerinin Geri Kazanılmasının İstatiksel Değerlendirilmesi

Analit Derişim, µg L <sup>-1</sup>	%R ± t. s/√N	%BSS = (s/̄x). %100
Hg(II) 8	96±1	1,8
MeHg(I) 8	98±3	3,6

%95 GS, N=10

#### 2.7.4.4 Yöntemin Doğruluğu

Elüent türü ve pH etkisi birlikte değerlendirildiğinde Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının seçimli elüasyon ile türlendirilmeleri mümkün görünmektedir. Bu olasılığın kantitatif değerlendirilmesi için bu iki iyondan birinin, diğerinin yanında artan derişimlerde hazırlanan çözeltilere pH 4’de yöntem uygulanmıştır. AXAD-4-NH<sub>2</sub> kolonunda birlikte tutunan bu iki iyondan MeHg(I) iyonu öncelikle 10 mL 6 M HCl çözeltisi ile elüe edilmiş ve eflüentteki MeHg(I), FI-CV-AAS ile tayin edilmiştir. Daha sonra kolonda kalan Hg(II) iyonları %3 (v/v) HCl ile hazırlanan 10 mL %0,1(w/v) tıyoüre çözeltisiyle elüe edilerek, eflüentteki Hg(II) iyonları FI-CV-AAS ile tayin edilmiştir. Tablo 2.8’de verilen sonuçların değerlendirilmesinden, bu tez kapsamında geliştirilen AXAD-4-NH<sub>2</sub> dolgulu kolon katı faz ekstraksiyon yöntemiyle, cıva türlendirilmesi kantitatif olarak gerçekleştirilebileceği anlaşılmıştır.

**Tablo 2. 8:** Test çözeltilerinde Hg(II) ve MeHg(I) İyonlarının Türlendirilmesi (N:3)

İlave Edilen, µg L <sup>-1</sup>		Bulunan, µg L <sup>-1</sup>		%R ± s	
Hg(II)	MeHg(I)	Hg(II)	MeHg(I)	Hg(II)	MeHg(I)
0	20	-	19,29±0,31	-	96,4 ± 1,5
10	10	9,71±0,19	9,60±0,09	97,1 ± 1,9	96,0 ± 0,9
15	5	14,40±0,09	4,78±0,08	96,0 ± 0,6	95,6 ± 1,6
20	0	19,37±0,26	-	96,8 ± 1,3	-
20	20	19,09±0,16	19,34±0,39	95,4±0,8	96,7±1,9

Metodun doğruluğunu ve uygulanabilirliğini test etmek amacıyla Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarını içeren sertifikalı örnek (NRCC-DORM 4) kullanılmıştır. Bunun için sertifikalı örnek içindeki Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının tayini ve türlendirilmesi geliştirilen yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

Sertifikalı köpek balığı kası (NRCC-DORM 4), türlendirilme öncesi çözülmüştür. Bunun için 0,5 g referans madde ile 5 mL 5 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltisi 30 dk ultrasonik banyoda etkileştirilerek, cıva iyonlarının çözeltiliye geçmesi sağlanmıştır. Çözelti ve artan katı kısım 1600 rpm devirde 15 dk santrifüj edildikten sonra, üstteki berrak kısım alındı (Río-Segade ve Bendicho 1999). Alınan çözelti membran filtreden geçirildikten sonra 125 mL’ye seyreltilerek önerilen yöntem uygulandı. Deneysel sonuçlar, sertifika değerlerle %95’lik güven düzeyinde t-testi ile karşılaştırıldı (Tablo 2.9). Deneysel t değerlerinin, t<sub>kritik</sub> = 4,303 değerinden küçük

olduğundan, karşılaştırılan değerler arasında fark olmadığı anlaşılmıştır. Bağıl hata, %3,2'den küçüktür.

**Tablo 2. 9:** SRM (NRCC-DORM 4 Köpekbalığı Kası) analiz sonuçları

Analitler	Sertifika Değeri (mg kg <sup>-1</sup> )	Bulunan Değer (mg kg <sup>-1</sup> )	Bağıl Hata (%)	R (%)	BSS (%)	t <sub>test</sub> değeri
Hg(II)	0,056 <sup>a</sup>	0,055±0,002	-1,8	98,2±1,4	3,7	0,866
MeHg(I)	0,354±0,031	0,343±0,006	-3,1	96,9±1,3	1,8	3,175
T-Hg	0,410±0,055	0,398±0,005 <sup>b</sup>	-3,2	96,8±2,1	1,0	4,157

<sup>a</sup>T-Hg ve MeHg(I) sertifikalı değerler arasındaki fark olarak hesaplanmıştır.

<sup>b</sup>Deneysel olarak Hg (II) ve MeHg (I) değerlerinin toplamı olarak hesaplanmıştır, N:3

## 2.7.5 Gerçek Örnek Analizleri

Bu tezde geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerine, balık ve midye gibi su ürünlerine uygulanmıştır.

### 2.7.5.1 Su Analizleri

Bazı su örneklerine bölüm 2.3.5'te önerilen zenginleştirme ve türleme yöntemi uygulanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 2.10'da verilmiştir. Yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için analit katkılı su örneklerinde cıva türlerinin tayini yapılmıştır. Tablo 2.10'da verilen geri kazanma değerleri her iki iyon için kantitatif bulunmuştur. Sonuç olarak yöntem, gerçek su örneklerinde Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının seçimli tayinleri doğrulukla yapılabilmektedir.

**Tablo 2. 10:** Bazı su örneklerinde cıva türlemesi

Su örnekleri	Eklenen ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Bulunan* ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Geri Kazanım (%)	
	Hg(II)	MeHg(I)	Hg(II)	MeHg(I)	Hg(II)	MeHg(I)
Deniz yüzey suyu	-	-	0,26±0,03	TSA	-	-
	0,25	0,25	0,51±0,02	0,25±0,01	100,0±3,3	100,0±5,7
	0,5	0,5	0,73±0,03	0,52±0,03	97,0±3,8	103,9±5,6
	1	1	1,24±0,06	0,96±0,01	98,8±4,8	95,9±1,4
Karahayıt kaynak suyu (Kırmızı su)	-	-	TSA	TSA	-	-
	0,25	0,25	0,25±0,02	0,26±0,01	98,6±6,7	102,6±5,6
	0,5	0,5	0,48±0,02	0,49±0,03	96,1±3,4	98,7±5,7
	1	1	0,96±0,04	0,96±0,04	95,8±4,5	95,9±3,7
Denizli atıksu arıtma tesisi giriş suyu	-	-	0,46±0,02	0,33±0,03	-	-
	0,25	0,25	0,72±0,04	0,56±0,02	101,8±6,2	102,2±5,2
	0,5	0,5	0,92±0,03	0,86±0,06	95,6±3,5	98,7±5,6
	1	1	1,39±0,02	1,27±0,02	94,9±1,2	95,4±1,8
Denizli atıksu arıtma tesisi çıkış suyu	-	-	0,40±0,04	0,36±0,02	-	-
	0,25	0,25	0,64±0,04	0,61±0,02	97,5±6,8	99,2±4
	0,5	0,5	0,86±0,02	0,83±0,02	95,4±1,9	96,0±2,8
	1	1	1,34±0,04	1,29±0,06	95,4±3,2	95,1±4,7

TSA: Tayin sınırı altında, \* ortalama  $\pm$  standart sapma; N=3, Örnek hacmi 125mL

### 2.7.5.2 Balık ve Midye Analizleri

Geliştirdiğimiz yöntem, ülkemizin farklı bölgelerinden temin edilen balık ve midye örneklerine uygulanmıştır. Tablo 2.11'deki sonuçlar değerlendirildiğinde, balıklardaki ve midyedeki, cıva değerleri ulusal ve uluslararası izin verilen düzeylerin altında bulunmuştur.

**Tablo 2. 11:** Bazı balık ve midye örneklerinin cıva içeriği, (N=3)

Örnekler	Kökeni	% Nem	Yaş Kütle (Taze), $\bar{x} \pm s$ , $\mu\text{g g}^{-1}$			Kuru Kütle, $\bar{x} \pm s$ , $\mu\text{g g}^{-1}$		
			[Hg(II)]	[MeHg(I)]	[Hg(II)]+[MeHg(I)]	[Hg(II)]	[MeHg(I)]	[Hg(II)]+[MeHg(I)]
Levrek ( <i>Dicentrarchus labrax</i> )	Ege denizi (Didim Kazıklı)	69	0,018±0,002	0,028±0,001	0,046±0,004	0,058±0,006	0,089±0,003	0,147±0,008
Alabalık ( <i>Salmo trutta</i> )	Göl (Yapraklı barajı Burdur)	77	0,010±0,001	0,019±0,002	0,029±0,005	0,045±0,003	0,081±0,006	0,125±0,009
Sarıkuyruk İstavrit ( <i>Trachurus mediterraneus</i> )	Akdeniz	66	TSA	0,036±0,001	0,036±0,001	TSA	0,105±0,004	0,105±0,004
Gopez ( <i>Boops boops</i> )	Ege denizi (Marmaris Bozburun)	74	0,015±0,001	0,024±0,003	0,040±0,005	0,059±0,005	0,094±0,004	0,153±0,007
Kolyoz ( <i>Scomber japonicus</i> )	Marmara Denizi	69	0,013±0,001	0,038±0,003	0,051±0,004	0,042±0,002	0,123±0,004	0,164±0,006
Akdeniz midyesi ( <i>Mytilus galloprovincialis</i> )	Bodrum Güvercinlik	71	TSA	0,023±0,002	0,023±0,002	TSA	0,080±0,006	0,080±0,006

### **3. Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) İYONLARININ MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDA POLİANİLİN KAPLI Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANOPARÇACIK KULLANIMI**

#### **3.1 Genel Bilgiler ve Çalışmanın Amacı**

Eser elementler insanlarda <100 mg/gün miktarında gerekli olan doğal olarak oluşan, biyolojik yapıların temel bileşeni olan inorganik maddelerdir (Al-Fartusie ve Mohssan 2017). Eser elementler, biyolojik, kimyasal ve moleküler düzeyde hücre fonksiyonları için çok önemlidir. Bu elementler, birçok enzim için hem kofaktör, hem de enzim ve protein yapılarını stabilize eden merkezler olarak yaşamsal biyokimyasal reaksiyonlara aracılık ederler. Eser elementlerin bir kısmı, hücre zarının reseptör bölgesi üzerindeki moleküllere bağlanarak veya spesifik moleküllerin hücreye girmesini önlemek için membran yapısını değiştirerek önemli biyolojik süreçleri kontrol eder. Normal seviyelerdeki eser elementler, hücresel yapıların kararlılığı için önemliyken, ancak yetersiz durumlarda hastalıklara neden olabilir (Prashanth ve diğ. 2015). Biyolojik fonksiyonlar için gerekli olandan daha yüksek seviyedeki, eser elementler vücut sağlığı için toksik olabilir. Bu nedenle, optimum eser element seviyelerindeki dengesizlikler, biyolojik süreçleri olumsuz etkileyebilmekte ve kanser gibi birçok ölümcül hastalığa yol açmaktadır. Son zamanlardaki araştırmalar, eser ağır metaller ve bunların kanserlerdeki rolleri üzerinde odaklanmıştır. Birçok çalışma, bazı hastalıkların özellikle de çeşitli kanser türlerinin erken teşhisi, prognozu (hastalık seyri öngörüsü) ve tedavi değerlendirmesinde bazı elementlerin prognostik (hastalık seyrini etkileyen) önemde olabileceğini göstermiştir (Al-Fartusie ve Mohssan 2017). Bu bağlamda bazı eser elementlerin, insan sağlığı üzerine etkileri kısaca değerlendirilmiştir.

Redoks aktif metal olan bakır (Cu), bugüne kadar çalışılan tüm canlı türler için gerekli bir besin maddesidir. Hamilelik sırasında beslenme kusurları, çocukta kalıcı nörolojik ve immünolojik anormalliklere neden olabilir. Vücuttaki aşırı



miktarda bakır bir risk oluşturabilir. Akut ve kronik bakır toksisitesi bir dizi patolojiye ve ciddi vakalarda ölümlle sonuçlanabilir (Uriu-Adams ve Keen 2005).

Kobalt, B12 vitamininin bileşimine giren önemli bir oligoelemandır. Kobalt kümülatif bir toksin değildir. Esas olarak dışkı yoluyla ve idrarla daha az oranda atılır. Kobalt için iki ana hedef organ, deri ve solunum yoludur. Kobaltın kendisi alerjik dermatit olup, rinit ve astıma neden olabilir. Kobalt içeren tozun solunması, akciğerde patolojik reaksiyonlara yol açmıştır. Kobalt ve metal endüstrisinde olduğu gibi diğer maddelere eşzamanlı maruz kalma, akciğer kanseri riskini artırabilir (Lauwerys ve Lison 1994).

Kurşun, çok çeşitli uygulamalara sahip olup, bu uygulamalar çevrenin kirlenmesine neden olur. Yapılan çalışmalar, ekosistemlerdeki kurşunun çoğunluğunun endüstriyel faaliyetlerden kaynaklandığını ve insan kurşun alımının “doğal” seviyenin 100 katını aştığını göstermektedir (Grandjean 1978). Kandaki yüksek kurşun, dikkat eksikliğine, davranış bozukluğuna, öğrenme güçlüğüne ve nörogelişimsel anormalliklerine yol açabilmektedir (Florave diğ. 2006).

Kadmiyum, oldukça zehirli ve tehlikeli bir çevresel kirleticidir. Kadmiyum ile ilişkili bazı etkilere, anemi, hipertansiyon, karaciğer ve böbrek hasarı örnek verilebilir (Nordberg 1974). Kadmiyum, özellikle insanlar ve bitkiler için son derece zehirlidir. İnsanlara kadmiyum geçişi daha çok tahıllar, meyveler, sebzeler ve diğer yenilebilir bitki kısımları yoluyla gerçekleşmektedir (Prasad 1995).

Pekçok ağır metal önemli çevre kirleticileri olup, bunların toksisitesi ekolojik, gelişimsel, besinsel ve çevresel nedenlerden dolayı artan bir öneme sahiptir (Benavides ve diğ. 2005). Eser metal iyonlarının tayini çevre koruma, gıda, tarım kimyasalları ve çevre kirliliğinin izlenmesi açısından çok önemlidir. Eser metal tayinlerinde indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ET-AAS), UV-VİS-spektrometresi, vb. yöntemler çok kullanılmaktadır (Candır ve diğ. 2008).

Bununla birlikte, bu elementlerin gerçek örneklerde doğrudan tayinleri numune matriksinin karmaşıklığından ve mevcut tekniklerin tayin sınırlarının altında

olan çok düşük analit derişimlerinden dolayı doğru ve kesin olarak gerçekleştirilemez. Bu yüzden, oldukça duyarlı ve seçici teknikler gereklidir. ICP-MS, çoğu element için çok düşük tayin sınırları nedeniyle eser ve ultra-eser element analizi için güçlü bir teknik olarak kabul edilir. Bununla birlikte, girişim etkilerinden, özellikle spektroskopik ve matriks girişimleri tam olarak çözümlenmemiştir (Huang ve Hu 2008). FAAS, eser metal iyonlarının tayini, nispeten basit ve ucuz ekipmandan dolayı daha yaygın kullanılmaktadır. FAAS ile tayinlerde bir element için 2,0-4,0 mL örnek hacmi gerekir. Diğer yandan, önderiştirme yöntemleriyle (0,5-5 mL) küçük hacimler elde edilir. Bu küçük elüent hacimleri, çok elementin ard arda, FAAS ile tayinlerinde önderiştirmeyle çelişen seyreltilmeyi gerektirir. Bu problemi çözmek için Baig ve arkadaşları (2012), uygulanması basit bir mikroenjeksiyon sistemi (MIS) geliştirmişlerdir. Atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin adımıında, 75-100 µL gibi çok küçük numune hacimleri kullanımına olanak tanıyan mikroenjeksiyon sisteminin (MIS) kullanılması, zenginleştirme sonrası elde edilen küçük hacimli elüentlerin doğrudan kullanımıyla, seyreltmenin önüne geçilir (Baig ve diğ. 2012). Bununla birlikte, hala eser metal iyonların FAAS ile doğrudan tayinleri, düşük derişimleri ve matriks girişimleri nedeniyle sınırlıdır (Duran ve diğ. 2007). Matriks etkilerini ortadan kaldırmak ve düşük derişimli metallerin FAAS ile tayinleri için zenginleştirme ve ayırma yöntemleri kullanılmaktadır (Ngeontae ve diğ. 2007). Eser metallerin önderiştirilmesi ve ayrılması için yaygın olarak kullanılan teknikler arasında sıvı-sıvı özütleme (Takahashi ve diğ., 2000; Okamoto ve diğ. 2000; Wei ve diğ. 2003; Wang ve diğ. 2005; Ghiasvand ve diğ., 2005;), iyon değışimi (Fang ve diğ. 1984; Zhaolun ve diğ. 1984; Yebra-Biurrun ve diğ. 1995; Jiang ve diğ. 2005) birlikte çöktürme (Liu ve diğ. 2000; Elçi ve diğ. 1997; Zhang ve diğ. 2004; Soylak ve Erdoğan 2006; Saraçođlu ve diğ. 2006; Ferreira ve diğ. 2006) katı faz ekstraksiyonu (Abou-El-Sherbini ve diğ. 2002; Narin ve diğ. 2003; Duran ve diğ. 2007; Ngeontae ve diğ. 2007; Candır ve diğ. 2008; Xie ve diğ. 2008;) flotasyon (Hiraide ve diğ. 1980; Mizuike ve diğ. 1983; Karimi ve diğ. 2008), elektrokimyasal biriktirme (Jensen ve diğ. 1974; Batley ve Matousek 1977; Matusiewicz ve Lesiński 2002; Lee ve diğ. 2015) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (da Silva ve diğ. 2000; Chen ve Teo 2001; Manzoori ve Karim-Nezhad 2003; Farajzadeh ve Fallahi 2006; Candir ve diğ. 2008; Ghaedi ve diğ. 2009). Bu yöntemler arasında katı faz ekstraksiyonu (SPE), basitlik, düşük maliyet, yüksek geri kazanım ve kolay otomasyonu sayesinde sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğine alternatif olarak ortaya

çıkılmıştır. SPE’de daha seçici ve daha geniş yüzey alanlı hızlı adsorplama kinetiğine sahip adsorban maddelerin geliştirilmesi, işlemin hızlanmasını ve hata risklerinin azalmasını sağlamıştır (Żwir-Ferenc ve Biziuk 2006). Buna tipik bir örnek olarak manyetik taneciklerin SPE’de kullanımı verilebilir. Manyetik taneciklerin doğal özelliklerinden kaynaklanan pek çok üstünlüğü nedeniyle, katı faz ekstraksiyonunda kullanımı son yıllarda büyük ilgi görmüştür (Giakisikli ve Anthemidis 2013). Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) terimi, 1999 yılında analitik amaçlar için Šafaříková ve Šafařík, tarafından ilk kez tanıtılmıştır (Šafaříková ve Šafařík 1999). Bu prosedür, bir dış manyetik alan kullanımıyla kolon dolgusu ve faz ayrımı gibi zaman alan ve zahmetli olan problemleri ortadan kaldırır. Otomatik sistemlerde manyetik parçacıkların kullanımı ve son yıllarda MSPE’nin hat üstü (on-line) teknikleriyle kombinasyonu da, yeşil kimya çerçevesinde önemli bir adımdır (Giakisikli ve Anthemidis 2005). Bu yaklaşım, geleneksel katı faz ekstraksiyonuna göre bazı üstünlüklere sahiptir. Bunlar:

1. Zaman alıcı kolon SPE prosedürlerini gerektirmez.
2. Santrifüjleme veya filtrasyon adımlarını gerektirmez.
3. Manyetik sorbentler, çevresel veya biyolojik alanlardan gelen karmaşık matrislerde dahi yüksek seçiciliğe sahiptir.
4. Numunedeki diamanyetik safsızlıkların büyük çoğunluğu, kolayca uzaklaştırılır.
5. Rutin analizlerde otomasyona uygun bir önderiştirme ve ayırma yöntemidir.

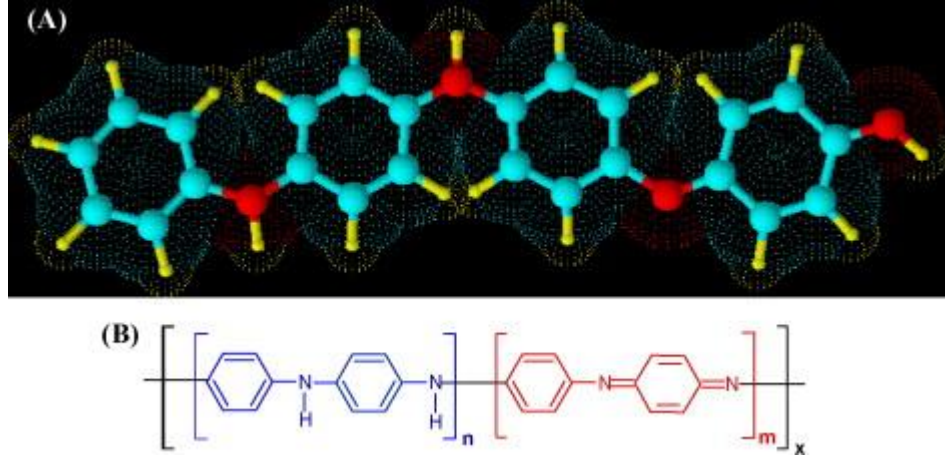
Belirtilen bu üstünlüklerinden dolayı, MSPE organik ve inorganik türler için yeni ayırma metodolojilerinin geliştirilmesi için çok aktif bir araştırma alanı haline gelmiştir (Herrero-Latorre ve diğ. 2015). Bu bağlamda başlangıçta organik bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılan MSPE’nde, manyetik nanoparçacıklar, son birkaç yıldır eser metallerin tayini için de giderek daha fazla kullanılmaktadır (Giakisikli ve Anthemidis 2005). Bu çalışmada, polianilin kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıklar kullanılarak, Cu(II), Co(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılması,

önderiştirilmesi ve MIS-FAAS ile tayini için manyetik katı faz ekstraksiyonuna dayalı yeni bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

### 3.2 Polianilinin ve Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı

Metallerin elektronik, manyetik ve optik özelliklerine sahip olan organik iletken polimerler (CPs), yapılarındaki delokalize konjuge  $\pi$ -elektron sistemleri nedeniyle kararlıdır (Lee, S. (Ed.) 2006). Bu polimerler bazı fiziksel özelliklerini, organik çözücüler içerisinde çözünmeyerek korurlar. Ayrıca, sentezlerinde oksidasyon veya indirgeme reaksiyonları yoluyla kolayca katkılı formlarına (doped) dönüştürülür (Kirk ve Othmer 2001). Pirrol, tiyofen, anilin, furan, karbazol, azulen ve indol gibi aromatik moleküllerin kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenmesiyle iletken polimerler üretilir. Bu gibi iletken polimerler, yükseltgenmiş formlarında, karşı anyonlarla katkılı (p-katkılı) ve delokalize edilmiş bir  $\pi$  elektron bandı yapısına sahiptir (Lindon 2010). Bu özellikleriyle, iletken polimerler, moleküler veya iyonik yapıdaki analitleri farklı yollarla bağlayabilen önemli analitik materyallerdir. Bu materyaller farklı analitlerin nicel ve nitel tayinlerinin yanısıra bunların ayrılmasında da kullanılabilen ekstraktif özelliklere sahiptir. Çünkü bu polimerler, seçici etkileşimlere izin veren karşı iyonları içerir. Bunlar, hidrofobik, bazik, asidik, polar fonksiyonel gruplar, iyon değiştirme, hidrojen bağı, elektroaktivite ve benzeri özelliklere sahip olup, organik ve inorganik molekül ve iyonları bağlayabilir. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerler polipirrol, politiyofen ve polianilindir (Pawliszyn, J. (Ed.) 2002).

'Anilin Siyahı (mauverin)' olarak da bilinen polyanilin (PANI) [IUPAC: poli(imino-1,4-fenilen)], ilk olarak 1834 yılında hazırlanmış ve o günden beri yoğun bir araştırma konusu olmuştur. 1980'lerde polianilinin iletken özellikleri anlaşılmış ve bu iletken polimer ile ilgili çalışma sayısı hızla artmıştır. Bu artışta yapısal özelliklerinin yanısıra monomer olarak anilinin düşük maliyeti, polianilinin kolay sentezi ve kararlı yapısı önemli rol oynamıştır (Feast ve diğ. 1996). Şekil 3.1'deki polianilin, yapısındaki indirgenmiş benzenoid diammin (n grubu) ve oksitlenmiş kinoid diammin (m grubu) birim halkalarının tekrarı ile oluşmuştur (Dhand ve diğ. 2011).



Şekil 3. 1: Polianilin 3D (A) ve 2D (B) yapıları

Genellikle emeraldin bazı (EB) olarak anılan PANI, nötr veya katkılı olup, bir asit ile protonlanmış imin azotlarını içerir. EB, oda sıcaklığında yüksek kararlılığı ve katkılı formunun (emeraldin tuzu; ES) PANI'nin en yararlı biçimi olarak kabul edilmektedir (Dhand ve diğ. 2011). PANI en çok çalışılan iletken polimerdir. Çünkü hidrofilik karakteri, çevresel kararlılığı, kolay sentezi, nispeten düşük maliyeti, büyük ekstraksiyon kapasitesi, polar fonksiyonel grupları, iyon değiştirme özelliği, hidrojen bağı yapma kabiliyeti, yükseltgenme ve protonasyon ayarlı elektro-optik özellikleri vardır. Buna ek olarak, benzen halka sisteminin,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimiyle aromatik bileşiklerle olan etkileşime dikkate değer bir şekilde katkıda bulunmaktadır. Bu üstünlüklerinin nedeniyle polianilin, su örneklerinden inorganik ve organik analitlerin, katı faz ekstraksiyonunda olağanüstü bir potansiyele sahiptir (Meng ve diğ. 2011; Mehdinia ve diğ. 2011; Asgharinezhad ve diğ. 2014).

Literatür araştırmaları, polianilin katı faz ekstraksiyonunda katı faz olarak başarıyla kullanıldığını göstermiştir (Mehdinia ve Mir Fazlollah 2008; Mehdinia ve diğ. 2011; Gao ve diğ. 2012; Tahmasebi ve diğ. 2012; Asgharinezhad ve diğ. 2014). Mehdinia ve Mir Fazlollah (2008) yaptıkları bir çalışmada nano yapı PANI kaplamasının, daha geniş yüzey alanı nedeniyle, mikro yapı PANI kaplamasından daha yüksek ekstraksiyon kapasitesi ve analitlerin daha kısa desorpsiyon süresi sağladığını açıklamışlardır. Aşağıda PANI ile yapılan bazı literatür çalışmalarına değinilmiştir. PANI ile yapılan bu çalışmalar, benzen halka sisteminin, aromatik bileşiklerle olan  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi nedeniyle yoğunlukla organik maddelerin ayrılması ve deriştirilmesini esas almaktadır. Yapılan çalışmalardan çok az sayıda eser metal giderimi (Arica ve Bayramoglu 2016; Afshar ve diğ. 2016) ve eser metal

önderiştirilmesi (Mehdinia ve diğ. 2011; Behbahani ve diğ. 2014; Su ve diğ. 2014; Rezvani ve diğ. 2014; Seidi ve Majd 2017) bulunmaktadır.

Bagheri ve diğ. (2001) polianilini, su numunelerinden bazı klorofenoller, 120 mg polianilin kullanılarak SPE ile ekstrakte edilmiş ve elektron yakalamalı gaz kromatografisi ile tayin edilmiştir. ppb seviyesinde analit katkılanmış (spiking) bir nehir suyu örneğinin analizinden, %10'dan düşük BSS ve 3-110 ng L<sup>-1</sup> arasında gözlenebilme sınırları bulunmuştur.

Minjia ve diğ. (2004) tarafından, katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi için yeni bir elektro kaplama tekniğiyle paslanmaz bir çelik tel PANI ile kaplanmış ve suda anilin, N, N-dimetilanilin, m-metilanilin, 2,4-dimetilanilin, 2-kloroanilin, 3,4-dikloroanilin gibi aromatik aminlerin, GC-FID ile tayinleri öncesi önderiştirmeleri için değerlendirilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğrusallığı 4,8- 2,75.10<sup>4</sup> µg L<sup>-1</sup>, gözlenebilme sınırları 0,019-1,06 µg L<sup>-1</sup> ve BSS'ler %2,02 - 6,00 aralığındadır.

Djozan ve Bahar (2004) tarafından, bazı uçucu alifatik alkollerin katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME) için polianilin kaplamalı altın telinin etkinliği araştırılmıştır. Optimum koşullar altında, bağıl standart sapmalar <%7 olarak bulunmuştur. Alev iyonlaşma detektörlü GC kullanılarak (GC-FID), kalibrasyon grafikleri, 0,1-10 g mL<sup>-1</sup> aralığında doğrusaldır. Gözlenebilme sınır aralığı 15-75 ng mL<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Li ve diğ. (2006) tarafından, çevresel su numunelerindeki ftalat seviyelerini tespit etmek için GC-FID ile birlikte basit bir PANI-SPME yöntemi kullanılmıştır. Yöntem göl ve nehir su numunelerinin analizine de uygulanmıştır.

Li ve diğ. (2007) çevresel su numunelerinde kloro- ve nitrobenzen bileşiklerini tayin etmek için gaz kromatografisi-elektron yakalama dedektörü (GC-ECD) ile basit bir SPME işlemi kombine etmişlerdir. Geliştirilen PANI-SPME-GC yöntemi gerçek su örneklerindeki eser kloro- ve nitrobenzen tayininde kullanılmıştır.

Mousavi ve diğ. (2007) fenolün ve bazı uçucu türevlerinin su örneklerinden ekstraksiyonuna, gaz kromatografisine (GC) bağlı SPME yöntemi geliştirmişlerdir. SPME elyafı, ince bir Pt tel üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmış ince bir polianilin tabakasından elde etmişlerdir. Optimum koşullarda GS, BSS, doğrusal

aralık ve geri kazanım sırasıyla 1,3-12,8 ng mL<sup>-1</sup>; %2,2-5,3; 0,01-5,0 µg mL<sup>-1</sup> ve %88-103 olarak bulunmuştur.

Mehdina ve Mir Fazlollah (2008), SPME ile poliklorobifeniller (PCB) ekstraksiyonunda, nano ve mikro yapılı kaplamaların kullanımları karşılaştırılmıştır. Nano-PANI kaplamanın daha büyük yüzey alanı nedeniyle, mikro-yapılandırılmış kaplamadan daha hızlı ve yüksek ekstraksiyon verimi sağlamıştır.

Meng ve diğ. (2011) tarafından Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C/PANI manyetik tanecikleri, basit hidrotermal reaksiyonlar kullanılarak sentezlenmiştir. Çalışmalarında, fenol, 2,4-diklorofenol (DCP), 2,4,5-triklorofenol (TCP), pentaklorofenol (PCP) ve bisfenol A (BPA) olmak üzere beş çeşit fenol, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C/PANI yardımıyla ekstrakte edilmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırları, 2,52-29,7 ng/mL olarak elde edilmiştir.

Mehdina ve diğ. (2011) sulu numunelerdeki MeHg(I)'nın belirlenmesi için Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanoparçacık sorbentini kullanarak, yeni bir manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Ölçümlerde, elektron yakalama detektörü (ECD) ile donatılmış bir gaz kromatografisi (GC-ECD) kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı 0,1 ng mL<sup>-1</sup>, tekrarlanırlığı %4,1 ve zenginleştirme katsayısı 91 olarak elde edilmiştir.

Gao ve diğ. (2012) tarafından, manyetik tek boyutlu polianilin (1D-PANI/MNP) sentezlemek için basit bir birlikte karıştırma yöntemi geliştirilmiştir. Numune hazırlamada 1D-PANI / MNP'lerin uygulanabilirliğini, bal numunelerinde fluorokinolonların (FQ) manyetik katı faz ekstraksiyonu için incelemişlerdir. FQ'ler için gözlenebilme sınırı 0,4-1,4 ng g<sup>-1</sup>, BSS'ler %16,3'ten az bulunmuştur.

Tahmasebi ve diğ. (2012) tarafından, polianilin kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklar hazırlanarak çevresel atık su, krem ve diş macunu örneklerindeki üç parabenin manyetik katı faz ekstraksiyonu için bir yöntem geliştirmişlerdir. Sentezlenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklar, sülfürik asit varlığında anilinin polimerizasyonu yoluyla sülfat katkılı polianilin ile kaplanmıştır. Geliştirilen yöntemde, gözlenebilme sınırları 0,3-0,4 µg/L aralığında ve üç paraben için BSS'ler %2,4'den daha düşük bulunmuştur.

Gholivand ve Abolghasemi (2012), çok gözenekli polianilin/hegzagonal düzenli silika sorbentini, iç iğne kapiler adsorpsiyon tuzağı (INCAT) cihazında

kullanmıştır. Yapılan INCAT cihazı, GC-MS ile sulu örnek çözeltilerindeki bazı polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAHs) ekstraksiyonu için değerlendirilmiştir. INCAT cihazının BSS'si, %4,2 - 10,2, GS'leri 1 - 5  $\mu\text{g mL}^{-1}$  arasındadır.

Sowa ve diğ. (2014) tarafından polianilin filmi ile kaplanan silis jeline dayanan yeni sorbent (Si-PANI), doğrudan taşıyıcı partiküller üzerinde yerinde polimerizasyon ile elde edilmiş ve bitki materyali numunelerinin katı faz ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Si-PANI kartuşlarının kullanımı ile SPE'da, triterpenik asitler %97'nin üzerinde geri kazanılmıştır.

Asgharinezhad ve diğ. (2014) polianilin, polipirol ve anilin-pirol kopolimeri ile modifiye edilmiş çeşitli  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanokompozit türlerini, çeşitli dopantların varlığında dispersiyon- $\mu$ -katı faz ekstraksiyonu (D- $\mu$ -SPE) için kimyasal oksidatif polimerizasyon işlemi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen manyetik sorbentler idrar ve plazma örneklerinde lorazepam ve nitrazepamın ekstraksiyonu, önderiştirilmesi için kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırları, sırasıyla NRZ için 0,5-1,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  ve LRZ için 0,2-2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  aralığında bulunmuştur.

Behbahani ve diğ. (2014), karides, balık ve su numunelerinde bakır ve kurşunun seçici ayrımı için, bir kolon katı faz materyali olarak polianilin kullanmışlardır. Ölçümler FAAS ile yapılmıştır. Hazırlanan polimerik reçine, bakır için 0,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  kurşun için 0,9  $\mu\text{g L}^{-1}$  gözlenebilme sınırı sağlamıştır. Polimer, bakır ve kurşun iyonları için sırasıyla 84 ve 110  $\text{mg g}^{-1}$  adsorpsiyon kapasitelerine, %96'dan fazla ekstraksiyon verimliliğine ve %8'den daha düşük BSS'ye sahiptir.

Su ve diğ. (2014) yeni bir  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /polianilin-grafen oksit kompozitini (MPANI-GO), çay yaprakları ve çevresel su numunelerinde eser miktarda bulunan nadir toprak elementlerinin (REE) manyetik katı faz ekstraksiyonunda kullanmışlardır. Elementleri ICP-MS ile tayin etmişlerdir. REE'ler için gözlenebilme sınırları 0,04-1,49  $\text{ng L}^{-1}$  ve BSS'ler %1,7-6,5 aralığında bulunmuştur.

Rezvani ve diğ. (2014) yeni bir polianilin-manyetit nanokompozit sentezlemiş ve bunu Cr(VI) iyonlarının önderiştirilmesine başarıyla uygulamışlardır. Cr(VI) ölçümleri HPLC ile gerçekleştirilmiştir. Sorbentin Cr(VI) için sorpsiyon kapasitesi 54  $\text{mg g}^{-1}$ 'dir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ 'dir ve bağlı



standart sapmalar  $< \% 6,3$ 'tür. Yöntem su numunelerindeki Cr(VI) iyonlarının hızlı ekstraksiyonu ve tayini için başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Wang ve diğ. (2014) tarafından, çanak şekilli morfolojiye sahip polianilin kaplı manyetik partiküller ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{PANI}$ ) başarıyla sentezlenerek, SEM, TEM ve manyetometri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan mikroçanaklar, sade çaylarda, cyhalothrin, beta-sipermetrin, esfenvalerat, permetrin ve bifentrin gibi beş piretroidin dispersif katı faz ekstraksiyonunda manyetik adsorbent olarak kullanılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırlarını  $0,025-0,032 \text{ ng mL}^{-1}$  aralığında bulunmuştur.

Mehdinia (2014) yaptığı bir çalışmada, PANI/PPY/selüloz nanokompozit ile kimyasal olarak modifiye edilmiş filtre kâğıdı hazırlamış ve bunu doğal su örneklerindeki bazı organo klor böcek ilaçlarının (OCPs) önderiştirilmesi ve ekstraksiyonu için SPE'de sorbent olarak kullanmıştır. Heptachlor, aldrin, dieldrin, endrin ve 4-dichlorodiphenyltrichloroethane için gözlenebilme sınırları sırasıyla  $0,39; 0,28; 0,47; 0,51$  ve  $0,31 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir.

Xu ve diğ. (2015) manyetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /polianilin ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ) partiküllerini başarılı bir şekilde hazırlanmış ve çevresel su numunelerinde sudan boyalarının MSPE'de adsorbent olarak kullanmışlardır. Sudan I, II, III ve IV için GS'leri sırasıyla  $0,041; 0,080; 0,147$  ve  $0,151 \text{ ng mL}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Yöntemin BSS'leri gün içi ve günler arası sırasıyla  $\%1,3-5,4$  ve  $\%2,6-7,3$ 'tür.

Ghiasvand ve diğ. (2015) platinleştirilmiş paslanmaz çelik fiberi, elektroforetik çökeltme (EPD) yöntemiyle çok duvarlı bir karbon nanotüp/polianilin (MWCNT/PANI) nanokompoziti ile kaplamışlar ve bunu doğrudan daldırma katı fazlı mikro ekstraksiyon (DI-SPME) ile timol ve karvakrol ekstraksiyonu için kullanmışlardır. Timol ve karvakrol için GS'ler  $0,6$  ve  $0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'dir.

Jiang ve diğ. (2015) tarafından, polianilin ile kaplı chitosan (CHI) fonksiyonelleştirilmiş  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  manyetik mikroküreler ilk kez sentezlenmiştir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CHI}/\text{PANI}$ 'nin ekstraksiyon kabiliyetini doğrulamak için, model analitler olarak bisfenol A (BPA), 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) ve triklosan (TCS) olmak üzere üç endokrin bozucu fenol seçilmiştir. Yöntem gerçek su ve meyve suyu örneklerindeki fenollerin tayinine uygulanmıştır.

Mehdinia ve diğ. (2015), grafen ile modifiye edilmiş manyetik nanoparçacıklar üzerinde immobilize edilmiş kendinden katkılı polianilin ekstraksiyon verimliliği üzerine çalışma yapmışlardır. Yeni malzeme, metil-, propil- ve bütil parabenlerin manyetik katı faz ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırları  $<2,8 \mu\text{g L}^{-1}$ , lineer aralıkları, propil ve butil parabenler için 5-2000  $\mu\text{g L}^{-1}$  ve metil paraben için 10-2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ 'dir.

Wu ve diğ. (2015) tarafından manyetik alanla indüklenen kendiliğinden birleştirme işlemi ile  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  nanoparçacıklarıyla moleküler baskılı bir karıştırma çubuğu oluşturulmuştur. Moleküler baskılanmış karıştırıcı çubuk, vanilin için üstün seçicilik ve hızlı bağlanma kinetiği göstermiş ve bebek süt tozlarında vanilya aroma arttırıcıların (vanilin, etil maltol ve metil vanilin) zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. HPLC-UV ile ölçülen sonuçlar, 2,5-10,0  $\text{ng mL}^{-1}$  gözlenebilme sınırlarına sahiptir.

Yang ve diğ. (2016), süperparamanyetik (Attapulgit(ATP)/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ) nanokompozitini sentezleyerek, çevresel su örneklerindeki benzoilüre insektisitlerin (BUs) manyetik dağılımlı katı faz ekstraksiyonu (MDSPE) için sorbent olarak kullanmışlardır. Tüm hedef analitler için iyi bir doğrusalılık bulunmuştur ( $R^2 = 0,9985 - 0,9997$ ). GS'ları 0,02-0,43  $\mu\text{g L}^{-1}$  aralığındadır.

Bagheri ve diğ. (2016) GC-MS ile birlikte bir elektrospun polianilin nanokompozitine dayanan hızlı ve duyarlı bir akış enjeksiyonu  $\mu$ -katı faz ekstraksiyonu (FI- $\mu$ -SPE) tekniği geliştirmişlerdir. Hazırlanan PVA/PANI nanolifli azot içeren sorbentin polar yönelimli niteliğinden dolayı, sudaki triazinlerin FI- $\mu$ -SPE'si incelenmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırları 0,03-0,09  $\text{ng mL}^{-1}$  arasında bulunmuştur.

Zhou ve diğ. (2016), basit iki aşamalı polimerizasyon yöntemiyle,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  sentezlemişlerdir. Bu malzeme, su örneklerinden bisfenol A (BPA),  $\alpha$ -naftol ve  $\beta$ -naftol'ü gidermek için araştırılmıştır. Bisfenol A (BPA),  $\alpha$ -naftol ve  $\beta$ -naftol için malzemenin adsorpsiyon kapasitesi  $Q_m$ , sırasıyla 298 K'de 23,0947; 28,7356; 9,1324  $\text{mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Khalilian ve Adl (2016) sentezledikleri PANI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıklar çevresel su örneklerinden yedi triazin herbisitinin manyetik katı faz ekstraksiyonu için bir sorbent olarak kullanmışlardır. Önerilen yöntem kullanılarak triazinler için zenginleşme faktörleri 26-49, GS'leri 0,2-0,9 mg L<sup>-1</sup> aralığındadır.

Arica ve Bayramoglu (2016) tarafından, iyonik çapraz bağlama yoluyla hazırlanmış manyetik karboksimetilselüloz (CMC) boncukları polianilin ile kaplanmış daha sonra FTIR, SEM, DTA ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyonun sonuçları, anilinin, mCMC boncuklarının yüzeyine başarıyla aşılandığını göstermiştir. Hazırlanan adsorbentin potansiyel kullanımı, U(VI) iyonlarının giderimi için incelenmiştir.

Bunkoed ve diğ. (2016) polianilin kaplı sigara filtrelerini başarıyla sentezlemiş ve su örneklerinde polisiklik aromatik hidrokarbonların ekstraksiyonu ve önderiştirilmesi için katı fazlı bir ekstraksiyon sorbenti olarak kullanmışlardır. Yöntem 0,5-10 µg L<sup>-1</sup> aralığında doğrusal ve 0,5 ng L<sup>-1</sup>'lik bir gözlenebilirlik sınırına sahiptir. Bu basit, hızlı ve ucuz yöntem, su örneklerinden polisiklik aromatik hidrokarbonların ön deriştirilmesine uygulanmıştır.

Tayebi ve diğ. (2016) yaptıkları bir çalışmada, PANI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıklarını sentezleyerek Reaktif Kırmızı 198 (RR 198)'in sudan giderilmesi için bir adsorbent olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon izoterminin türünü belirlemek için Temkin, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Sonuçlar, Langmuir izoterminin deneysel gereklilikleri yeterince karşıladığını ortaya koymuştur.

Afshar ve diğ. (2016) sulu çözelti içerisinde bulunan kurşun iyonunun gideriminde polipirol-polianilin nanokompozit ile kaplanmış manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'i başarıyla kullanmışlardır. pH = 8-10 aralığındaki 20 mg L<sup>-1</sup> Pb(II) sulu çözeltilisinden, %100 verimle uzaklaştırılmıştır. İzoterm verileri Freundlich izoterm modeline iyi uyum sağlamıştır.

Seidi ve Majd (2017), çevresel örneklerden Cr(VI)'nın dispersif manyetik katı faz ekstraksiyonu için etkili bir anyon-değişim sorbenti olarak polianilin kaplı manyetik grafen oksid (MGO/PANI) sentezlemişlerdir. Elüentlerin analizi için

GFAAS kullanılmıştır. Önerilen yöntemle, zenginleştirme faktörü 40'dır. LOD ve LOQ sırasıyla 5,0 ve 15 ng L<sup>-1</sup>'dir.

Yang ve diğ. (2017) meyve suyundaki üç akarisit zenginleştirilmesi ve ayrılması için C16 mim Br kaplı attapulgit ATP/PANI-PPY/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit kullanımına dayanan manyetik karışık hemimisel dispersif katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirmişlerdir. Tüm hedef analitler için gözlenebilirlik sınırları (LOD) 0,16-0,57 µg L<sup>-1</sup> aralığında bulunmuştur.

Nurerk ve diğ. (2017) aljinat boncuklara tutulan PANI/aljinat/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetit nanoparçacıkları içeren bir manyetik katı faz ekstraksiyon sorbenti sentezlemiş ve su örneklerinde polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAHs) ekstraksiyonunda kullanmışlardır. 0,040-50,0 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında doğrusallık sağlanarak, gözlenebilirlik sınırı 0,010 µg L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Zhou ve diğ. (2017) yaptıkları bir çalışmada, Hummers yöntemi, solvotermal ve iki aşamalı polimerizasyon yöntemi kullanılarak manyetik grafen oksit içeren Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI-GO materyalini sentezlemişlerdir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI-GO manyetik katı faz ekstraksiyonu ile su örneklerinden bisfenol A (BPA), α-naftol ve t-oktil-fenol (t-OP)'nin giderimi incelenmiştir.

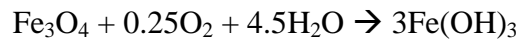
Rafighi ve diğ. (2018) nanofiber PANI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit, manyetit nanoparçacıkları hazırlanmış ve naproksenin sudan ve biyolojik numunelerden manyetik katı fazda ekstraksiyonu için etkili bir sorbent olarak kullanmışlardır. Araştırılan nanokompozit, %90-98 aralığında geri kazanım ile musluk suyu, idrar ve plazma numunelerinde naproksen ekstraksiyonuna başarıyla uygulanmıştır. Yöntem 17 ng mL<sup>-1</sup> gözlenebilirlik sınırına sahiptir.

### 3.3 Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Sentezi

Demir oksit MNP'ler kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemlerle hazırlanır. Kimyasal yöntemler arasında, sol-jel yöntemi, birlikte çöktürme, hidrotermal yöntem, elektrokimyasal yöntem, sonokimyasal ayırıştırma yöntemi ve nanoreaktörler olarak belirtilebilir. Bu yöntemlerde deneysel değişkenler kontrol edilerek tanecik boyutları ayarlanabilmektedir. Sulu ortamdaki demir tuzlarının kimyasal birlikte çöktürme tekniği, demir manyetik nanoparçacıkların eldesi en basit ve etkili yol olabilir (Xu ve diğ. 2014). Birlikte çöktürme ile Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> eldesi,



denklemini ile verilir (Laurent ve diğ. 2008). Bu reaksiyonun termodinamiğine göre, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> iyonlarını (2:1) stokiometrik oranında içeren, fakat oksitleyici içermeyen bir çözeltinin pH'si 8-14 aralığında ayarlanarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> çökmesi sağlanır (Jolivet ve diğ. 2004). Zehirli organik reaktifler kullanılmadığı için bu yöntem kolay ve çevre dostudur. Burada NP son ürünü sulu fazdadır. Bununla birlikte, ürün polidispersif olup, reaksiyon sıcaklığı suyun kaynama noktası ile sınırlanır. Sonuç olarak, NP düşük kristalite ve zayıf manyetik özellik gösterir (Bououdina 2014). Diğer yandan manyetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) çok kararlı değildir ve oksidasyona karşı hassastır. Manyetit, aşağıdaki reaksiyonlara göre oksijen varlığında maghemite (γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ya da ferrik hidroksite (Fe(OH)<sub>3</sub>) dönüşebilir (Laurent ve diğ. 2008; Tennico 2010);



Bu nedenle oksidasyonu en aza indirmek ve reaksiyonun kinetiğini kontrol için, sentez genellikle oksijen içermeyen bir ortamda gerçekleştirilir. Bunun için tepkime boyunca çözeltiden azot gazı geçirilir (Tennico 2010). Birlikte çöktürme işleminin avantajı, çok miktarda nanoparçacık sentezlenebilmesidir. Ancak, parçacık boyut dağılımının kontrolü sınırlıdır (Laurent ve diğ. 2008).

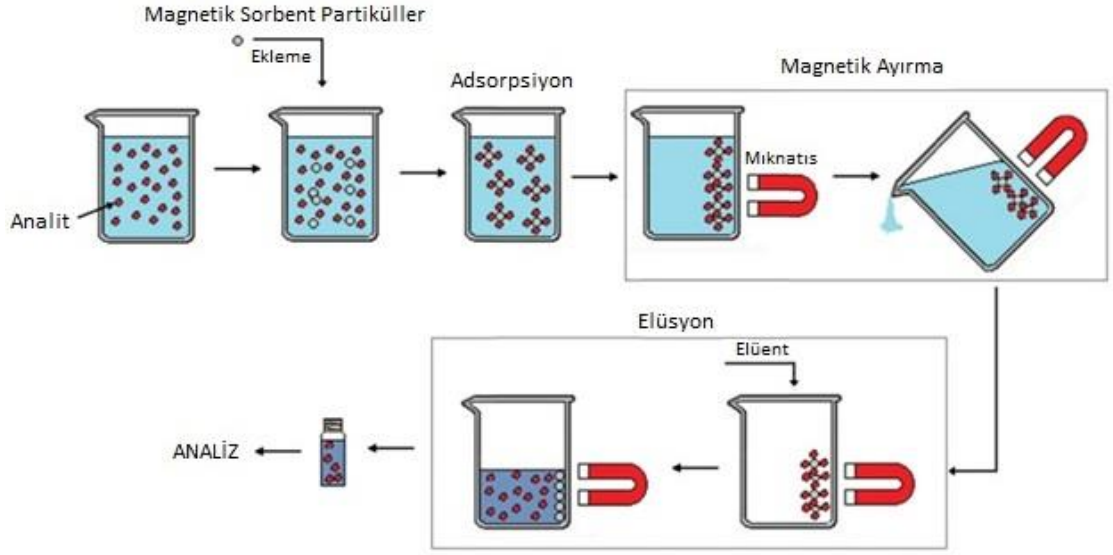
### 3.4 Manyetik Nanoparçacıkların Fonksiyonelleştirilmesi

Demir oksit NP'lerin yüzeyi hidrofobik olup, yüzey alanı/hacim oranı büyüktür. Bu nedenle, NP parçacıklar yüksek yüzey enerjilerine sahiptir. Yüzey enerjilerini en aza indirmek için NP parçacıklar toplanma eğilimi gösterirler ve büyük kümeler oluşturarak parçacık boyutunda bir artışa neden olurlar. Demir oksit NP'ler havada (özellikle manyetit) oksitlenerek manyetizma kaybına neden olabilir. Çıplak demir manyetik nanoparçacıklar genellikle güçlü asidik çözeltilerde kararsızdır ve bozunur. Sonuçta maddenin tekrar kullanılabilirliği ve ömrü kısalmıştır (Xu ve diğ. 2014). Bu nedenle, parçacık sentezi sırasında uygun yüzey kaplaması yoluyla kararlılığını sağlamak için stratejiler geliştirilmiştir. Bu stratejilere göre, nanoparçacıklar küçük organik moleküller veya yüzey aktif maddeler, polimerler ve biyomoleküller gibi organik moleküllerle veya silika, metal veya ametal olmayan elementler, metal oksit veya metal sülfür gibi inorganik bir tabaka ile kaplanır. Yüzey kaplama, sentezlenen NP'lerin kararlılığını artırırken, yüzeyin fonksiyonel gruplarla bağlanmasını sağlamlaştırır (Tennico 2010). Kaplamanın modifikasyonu veya fonksiyonlaştırılması ve adsorpsiyon özelliklerinin iyileştirilmesi için organik veya inorganik fonksiyonel gruplardan yararlanılır (Giakisikli ve Anthemidis 2005).

### 3.5 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu

Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE), büyük örnek hacimlerindeki farklı organik ve inorganik analitlerin ayrılması ve önderiştirilmesi için manyetik adsorbanların kullanımına dayanan bir prosedürdür. Manyetik adsorban, numune çözeltisine ilave edilerek analit, manyetik adsorban parçacıklarının yüzeyinde adsorplanır. NP'lerin analitlerle doğrudan teması, katı yüzeylerde seçici adsorpsiyona neden olur. Analit veya analitlerle yüklü manyetik adsorban, numunenin santrifüjlenmesi veya filtrelenmesine gerek kalmadan ekstraksiyon kabının dışına yerleştirilen harici bir manyetik alan (mıknatıs) kullanımıyla çözeltilerden ayrılır. Bu ekstraksiyon süresini kısaltır. Adsorbent yüzeyinden analitin desorpsiyonu, uygun bir elüent çözeltisiyle gerçekleştirilir. Adsorban ile eflüentin (analiti alan elüent) ayrılması, kabı çeperine tekrar bir mıknatıs uygulanmasıyla gerçekleştirilir. Eflüentteki analitler nicel olarak uygun bir tayin tekniği ile tayin

edilir (Wierucka ve Biziuk 2014; Herrero-Latorre ve diğ. 2015). MSPE prosedürü için genel bir şema Şekil 3.2’de gösterilmiştir (Herrero-Latorre ve diğ. 2015).



**Şekil 3.2:** Manyetik katı faz ekstraksiyonu için kullanılan prosedür (MSPE)

### 3.6 Deneysel Bölüm

#### 3.6.1 Aletler

Analitler Perkin-Elmer marka AAnalyst 700 (Norwalk, CT, ABD), atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edildi. Analitlere ait oyuk katot lambaları (HCL) ışın kaynağı, hava/asetilen alevi atomlaşma ortamı olarak kullanılmıştır. FAAS ile tayinlerde numune, 75-100  $\mu\text{L}$  gibi çok küçük hacimlerde mikroenjeksiyon sistemi (MIS) ile FAAS’ye enjekte edilmiştir (Baig ve diğ. 2012). FAAS ölçümlerinde tüm analitler için hava-asetilen (17-2L/min) ve yarı genişliği 0,7 nm (Co için 0,2nm) alındı. Kurşun, kadmiyum, bakır ve kobalt sırasıyla 283,3, 228,8, 324,8 ve 240,7 nm dalga boyunda tayin edildi.

Tartımlarda PRECISA XB 220A ( $\pm 0,0001$  g, Dietikon, İsviçre) marka analitik terazi, pH ölçümleri için WTW 720 (Weilheim, Almanya) marka pH metre ve ultra saf su elde etmek için Human power (Seoul, Kore) marka saf su cihazı kullanılmıştır.

$Fe_3O_4$  ve  $Fe_3O_4/PANI$ 'nin IR spektrumları için, Agilent marka Cary 630 FTIR (Danbury, CT, USA) cihazı kullanılmıştır. FT-IR spektrumları  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında alındı. Verilerin toplanması için Cary 630 MicroLab PC yazılımı kullanılmış ve veriler Agilent Resolution Pro yazılımı ile analiz edilmiştir.

Ultrasonik elüsyon, 4 L kapasiteli,  $0-80\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında sıcaklığı ayarlanabilen 35 kHz'lik frekansa sahip programlanabilir Bendelin marka ultrasonik banyoyla (Ultrason Bendelin Electronic, Berlin) gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinin yapılmasında Nüve ST 402  $5-80\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık, 50-200 rpm çalkalama hızı ayarlı çalkalayıcı su banyosu (Nüve, Sanayii ve Malzemeleri İmalat ve Ticaret A.Ş., İstanbul, Türkiye) kullanılmıştır.

### 3.6.2 Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler

Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıkta ya da analitik reaktif derecesine sahipti. Bu çalışma boyunca Human power sisteminden (Seoul, Kore) elde edilen ultra saf su (UP) ( $18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$ ) kullanılmıştır. Standart veya model çözeltiler gerektiğinde, analitik saflıkta Merck marka  $1\text{ g L}^{-1}$ 'lik Cu(II), Pb(II), Co(II) ve Cd(II) standart stok çözeltilerinden deneyin yapıldığı gün taze olarak, hazırlanmış ve  $+4\text{ }^\circ\text{C}$ 'de saklanmıştır.

NaOH ve  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  Sigma Aldrich (USA) tarafından sağlandı. Anilin ( $C_6H_7N$ ) (reaktif saflıkta), amonyum persülfat (peroksidi sülfat) (APS)  $(NH_4)_2S_2O_8$ , amonyak (%25, d:0,91 kg/L), derişik HCl (%37, d:1,19 kg/L), tiyoüre (>%99) ( $CH_4N_2S$ ), Merck'ten (Almanya) satın alınmıştır.  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  Panreac'dan (Barcelona, Madrid) temin edilmiştir.

*Standart referans madde*, SPS-WW2 Batch 114 atıksu numunesi Spectrapure Standards AS'den (Oslo, Norveç) satın alınmıştır.

*Tampon çözeltiler*, pH ayarlamaları için kullanıldı. pH, 2 için KCl-HCl, pH 3 için  $NaH_2PO_4-H_3PO_4$  pH 4-6 için  $CH_3COOH-CH_3COONa$ , pH 7, 7,5 için  $Na_2HPO_4-HCl$ , pH 8, 9, 10 için  $NH_3-NH_4Cl$  maddelerinin uygun miktarlarını içeren tampon çözeltiler, saf suda hazırlandı.



*pH 2 Tampon çözeltisi*, 0,298 g KCl saf suda çözülerek hacmi 50mL'ye saf su ile tamamlandı ve bunun üzerine 0,2 mol/L HCl çözeltisinden 10,6 mL eklendikten sonra hacmi saf su ile 200 mL'ye seyreltilti.

*pH 3 Tampon çözeltisi*, 6,236 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  saf suda çözüldü, üzerine %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'den 490  $\mu\text{L}$  ilave edilerek saf su ile 200 mL'ye tamamlandı.

*pH 4 Tampon çözeltisi*, 45 mL 0,2 mol/L NaOAc çözeltisi 250 mL'lik balon jøjeye aktarıldı ve çizgiye kadar 0,2 M HOAc ilave edildi.

*pH 5 Tampon çözeltisi*, 175 mL 0,2 mol/L NaOAc çözeltisi 250 mL'lik balon jøjeye aktarıldı ve çizgiye kadar 0,2 M HOAc ilave edildi.

*pH 6 Tampon çözeltisi*, 237 mL 0,1 mol/L NaOAc çözeltisi 250 mL'lik balon jøjeye aktarıldı ve çizgiye kadar 0,1 M HOAc ilave edildi.

*pH 7 Tampon çözeltisi*, 189 mL 0,1 mol/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  çözeltisinden alındı hacmi 0,1 mol/L HCl ile 250 mL'ye tamamlandı.

*pH 8 Tampon çözeltisi*, 26,75 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  suda çözüldü, üzerine 2 mL derişik  $\text{NH}_3$  eklenerek hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

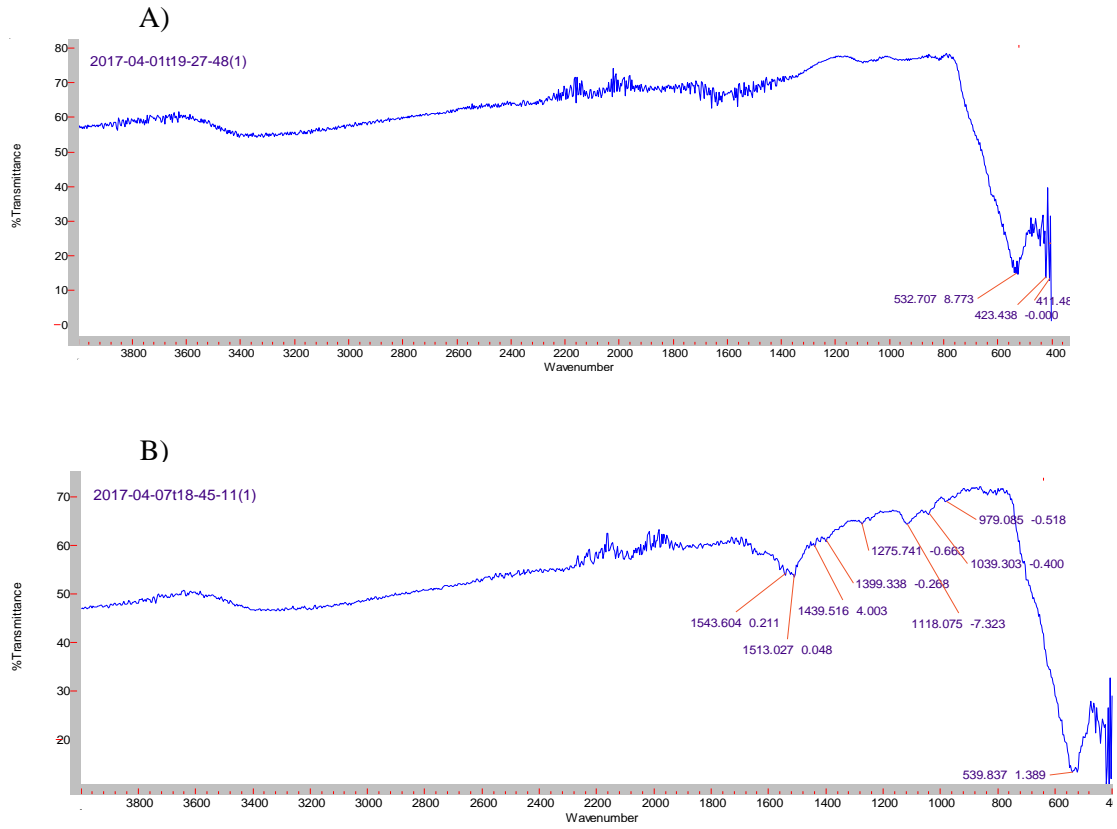
*pH 9 Tampon çözeltisi*, 10,7 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  suda çözüldü, üzerine 8 mL derişik  $\text{NH}_3$  eklenerek hacmi saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

*pH 10 Tampon çözeltisi*, 7 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  suda çözüldü, üzerine 81,5 mL derişik  $\text{NH}_3$  eklenerek hacmi saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

*Cam ve Plastik Kapları Temizleme çözeltisi* olarak, (1:4) (v/v)'lik  $\text{HNO}_3$  çözeltisi, 200 mL derişik  $\text{HNO}_3$  (%65) alındı ve ölçülü balonda saf su ile hacmi 1 L'ye tamamlanarak elde edildi.

### 3.6.3 Polianilin Kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Sentezi ve Karakterizasyonu

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve polianilin kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklar, Wang ve Wu'nun (2013) literatür verileri esas alınarak sentezlenmiştir. 2,4053 g FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve 4,72 g FeCl<sub>3</sub>.6 H<sub>2</sub>O, 80 mL su içerisinde çözüldü. Karışım manyetik karıştırıcı ile azot atmosferinde 10 mL amonyak çözeltisi eklenerek 80 °C'de 1 saat süreyle karıştırıldı. Sonra oluşan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklar saf suyla yıkanarak nötr hale getirildi (Wang ve diğ. 2013). 100 mL saf su eklenerek disperse edilen karışıma 4 mL anilin ve 1 mL HCl ilave edildi ve 30 dakika karıştırıldı. Ardından 8 mL 0,1 M amonyum persülfat (APS) damla damla eklendi ve 0-5 °C'de 3 saat inkübe edildi. Koyu yeşil Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanoparçacıklar mıknatis yardımıyla etanol ve saf suyla sırayla yıkandıktan sonra 45 °C'de 12 saat süreyle kurutuldu (Wu ve diğ. 2015). Bu yöntem, neredeyse benzenoid ve kinoid halkalardan oluşan Emeraldin yeşili (Emeraldine Green) denilen suda çözünmeyen PANI oluşumuna izin verir (İnce ve diğ. 2012). Polianilinle kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkların sentezi, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI manyetik nanoparçacıkların ATR spektrumlarının karşılaştırılmasıyla doğrulandı (Şekil 3.3).

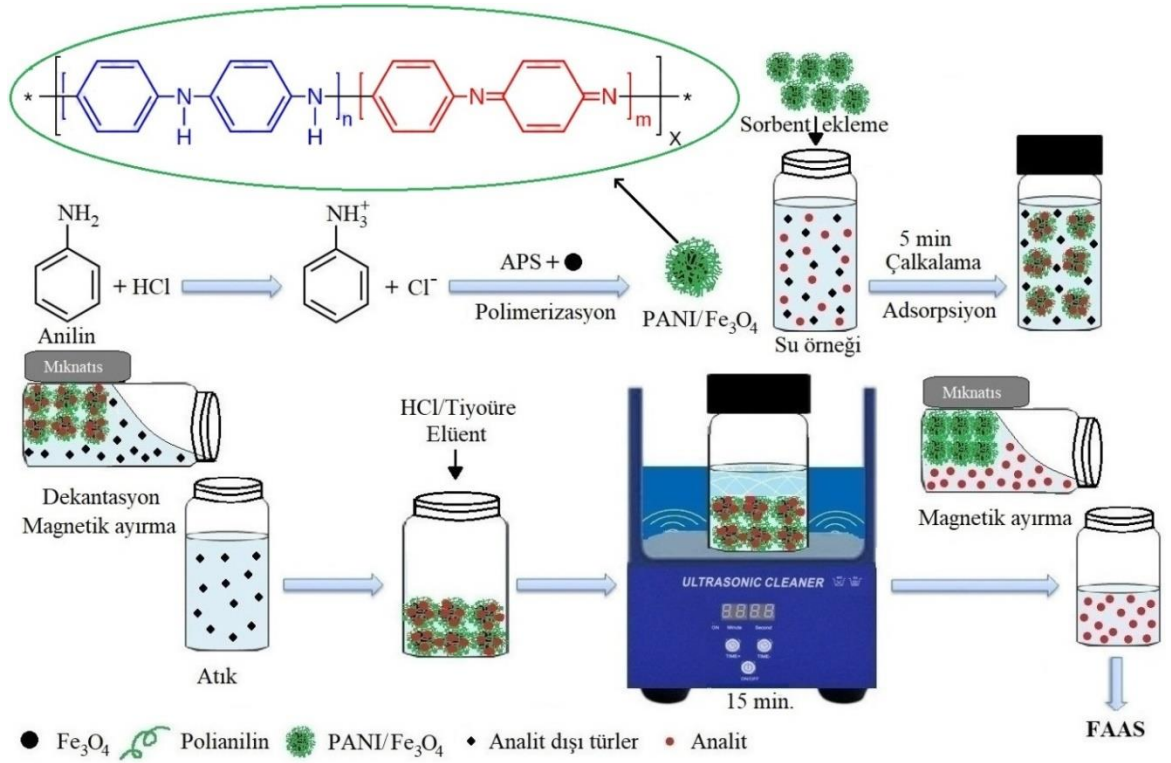


**Şekil 3.3:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıkların (A) ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI manyetik nanoparçacıkların (B) IR spektrumları

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarının spektrumunda olmayan,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  spektrumunda gözlenen,  $1543\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $-\text{N}=\text{Kinoid}=\text{N}-$  azot bağlı kinoid halka ( $\text{C}=\text{N}$ ) gerilme titreşim bandı,  $1513\text{ cm}^{-1}$ 'deki benzenoid halkanın  $-\text{N}$ -benzenoid- $\text{N}$ -gerilme titreşim bandı  $1399$  ve  $1275\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\text{C}-\text{N}$  gerilme titreşim bandı ve  $1118\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\text{N}=\text{kinoid}=\text{N}$  yapıdaki azot çift bağı, PANI sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğinin kanıtı olarak değerlendirildi (Tayebi ve diğ. 2016; Reddy ve diğ. 2008; Umare ve diğ. 2010).

### **3.6.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI Kullanımıyla Genel Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi**

Bu çalışmada önerilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI manyetik nanoparçacıkların kullanımını esas alan MSPE prosedürü şematik olarak Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Optimum çalışma koşullarını (pH, adsorban miktarı, çalkalama süresi, elüent cinsi, numune ve elüent hacmi vb.) belirlemek için ön denemelerde model çözeltiler kullanıldı. Bunun için, 50 mL'lik behere, 0,5'er mL  $1\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$  Cd(II) ve Co(II),  $2,5\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$  Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinden alınıp hacmi UP su ile 40 mL'ye tamamlanan model çözeltiden konuldu. Bu çözeltinin pH'si  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  tampon çözeltisiyle 8'e ayarlandı. 25 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI ilave edilen bu çözelti kuvvetlice 5 dakika çalkalandı. Sonra  $4\times 2\times 1\text{ cm}$  boyutlarındaki N35-N45-N52 magnetik alan şiddetli bir neodyum (Nd) mıknatıs beherin tabanına yerleştirilerek, analitle yüklü  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI manyetik nanoparçacıkların süspansiyondan ayrılması için berrak çözelti oluşuncaya kadar beklendi ve berrak kısım dekantasyonla atıldı. Analitlerin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI'den geri alınması için elüent olarak behere  $2\text{ mol L}^{-1}$  HCl içinde hazırlanmış %0,2 (w/v) tıyoüre (TÜ) çözeltisinden 0,5 mL ilave edildi ve 15 dakika sonike edildi. Sonra mıknatıs yardımıyla katı fazın uzaklaştırıldığı berrak çözeltiden (eflüent) alınan 100  $\mu\text{L}$ 'lik kısımlar, analitlerin tayini için MIS-FAAS'nin sisleştiricisine bağlı mikro pipet ucuna enjekte edildi.



**Şekil 3.4:** Geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi

### 3.6.5 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu

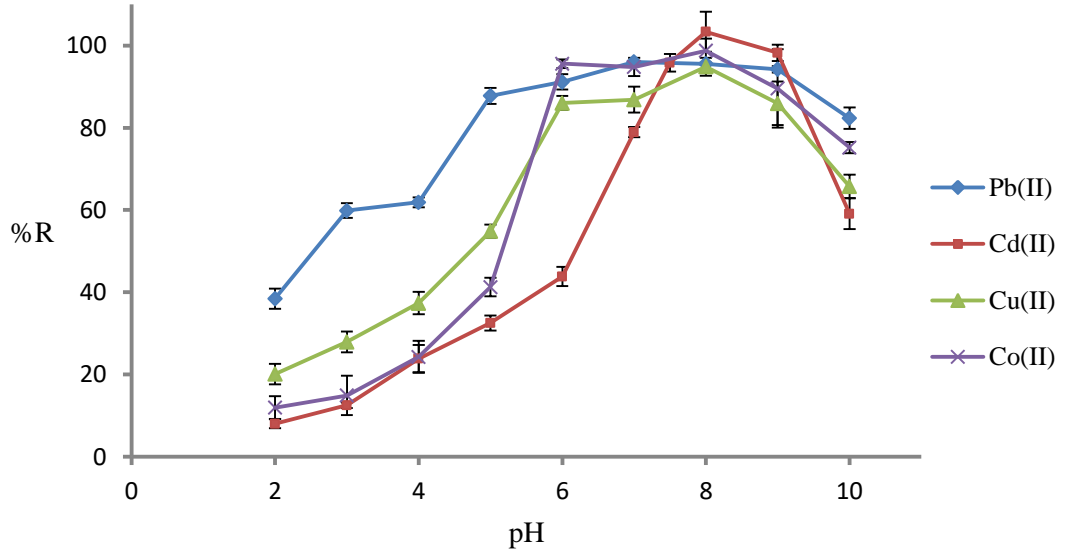
Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II)'ın Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanoparçacıkları üzerinde önderiştirilmesine etki eden faktörlerden; pH, adsorban miktarı, elüent türü, derişimi ve hacmi, ekstraksiyon süresi, sonikasyon süresi, numune hacmi ve girişimci türlerin etkileri değerlendirildi.

#### 3.6.5.1 pH Etkisi

Ağır metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonunda, örnek çözeltisinin pH'si, analitlerin kantitatif geri kazanımlarına etki eden başlıca faktörlerinden biridir. Uygun bir pH değeri, adsorpsiyon verimliliğini artırırken aynı zamanda matriksten gelen girişimleri de azaltabilir (Bagheri ve diğ. 2012). Örnek çözeltisinin pH'si, metal iyonlarının katı faza bağlanmasını iki şekilde etkileyebilir. Birincisi, asidik bölgede azalan pH'lerde artan proton derişimi nedeniyle, katı faz üzerinde katyonik metal iyonlarının bağlanacağı fonksiyonel uçları protonlayabilir. İkincisi, bazik bölgede artan pH ile hidroksit derişimindeki artış birçok metal iyonunu çöktürebilir

veya kompleksleştirebilir. Bazı durumlarda yüksek pH'lerde fonksiyonel gruplarda artan hidrosit derişimden etkilenebilir. Bununla birlikte pH'ye bağlı bu olaylar denge olayları olup, analit ve fonksiyonel grupların etkileşebileceği yapılar, pH'ye bağlı olarak artar ve etkileşim gerçekleşir. Bu nedenle, ekstraksiyonun uygulanacağı örnek çözelti pH'sinin analitin katı fazdaki fonksiyonel uçlarla etkileşmesini kolaylaştıracak bir değerde olması gerekmektedir (Ngeontae ve diğ. 2007). Uygun bir pH, sadece adsorpsiyon verimliliğini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda var olan iyonların girişimini de engellediği bilinmektedir (Su ve diğ. 2014). Bu açıklamalar bağlamında ekstraksiyonun uygulanacağı örnek çözeltisinin pH'si optimize edilmelidir.

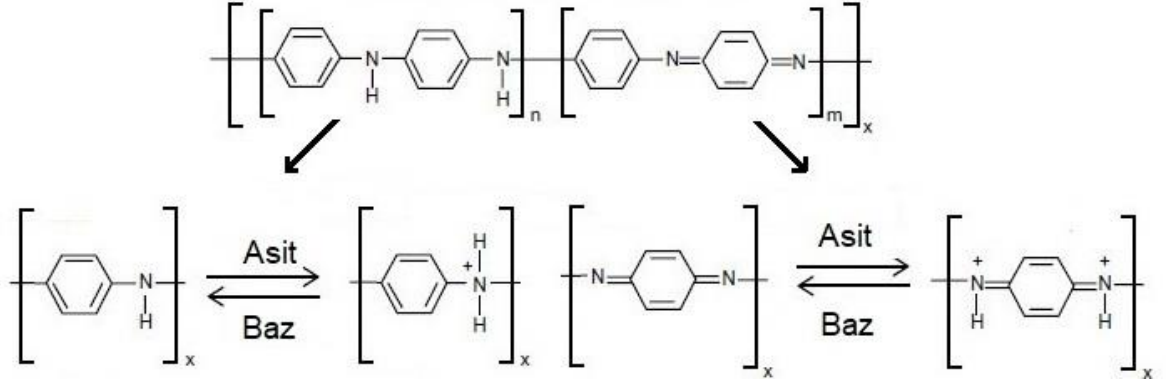
Bu tez kapsamında incelenen analit katyonlarının Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI ile geri kazanılmasında pH etkisi 2-10 aralığında değerlendirildi. Bunun için model çözeltiler pH 2 için HCl/KCl, pH 3-6 için HAc/NaAc, pH 7 ve 7,5 için Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/HCl, ve pH 8, 9, 10 için NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl tampon çözeltileri ile tamponlandı. Bu çözeltilere bölüm 3.5.4'te açıklanan genel manyetik katı faz yöntemi uygulandı. Sonuçlar Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



**Şekil 3.5:** Analit iyonlarının geri kazanımına pH etkisi

pH 2'den 6'ya artarken Pb(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanımı da hızla artmıştır. Cd(II) için bu artış pH 8'e kadar devam etmiştir. pH 8'de incelenen analit katyonları kantitatif ( $\geq 95\%$ ) olarak geri kazanılmıştır. Analite bağlı olarak pH 8 veya pH 9'dan sonra geri kazanım değerleri düşmüştür. Polianilin *amin*

(benzenoid daimin) ve *imin* (kinoid dimin) bazik fonksiyonel gruplarını içerir ve bu nedenle çözeltinin pH'sinden etkilenir. Polianilinın protonlanması ve deprotonlanması, Şekil 3.6'da gösterildiği gibi bir dizi reaksiyon ile şematik olarak verilebilir (Huang ve diğ. 1986).

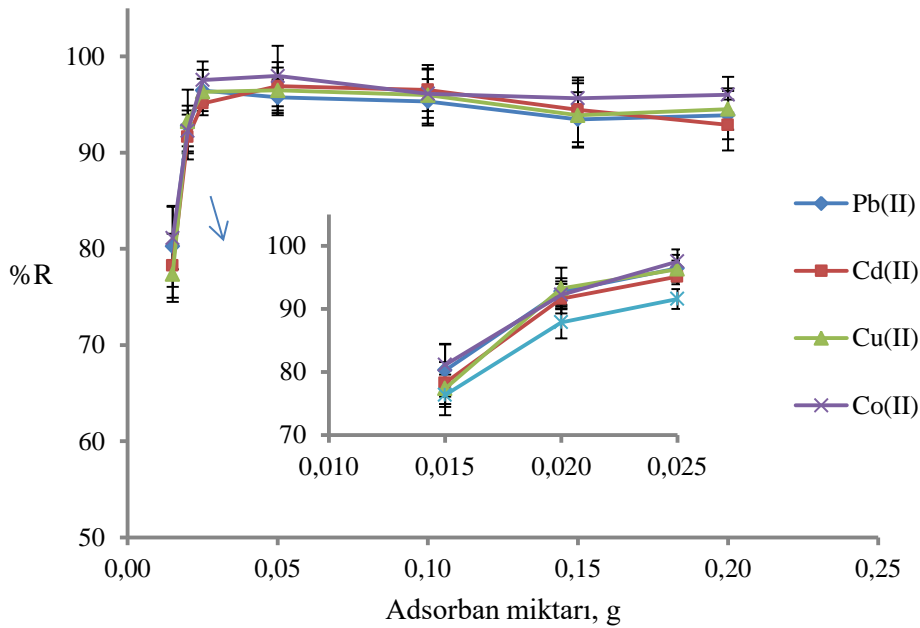


Şekil 3.6: Polianilinın protonlanması/deprotonlanması

Asidik ortamda, her iki gruptaki azot atomları protonlanması ( $-\text{NH}_2^+$ ,  $-\text{NH}^+=$ ) ve metal iyonlarının yüzeydeki kısmi kompleksleşmesi ( $-\text{NHM}^{n+}$ ,  $-\text{NM}^{n+}=\text{}$ ) eşzamanlı oluşabilir. Yüksek  $\text{H}^+$  iyon derişimi protonasyon lehine olup, polianilin pozitif yükü yüklenir. Pozitif yüklü PANI'ye pozitif yüklü katyonlar elektrostatik itmelerden dolayı tutunamaz. Artan pH ile  $\text{H}^+$  iyon derişimi azaldıkça deprotonasyonla amin ve imin gruplarındaki artış, metal katyonlarının bu gruplarla kompleks oluşumunu artırır. Artan kompleksleşmeyle, analit iyonlarının katı fazda tutunması artar. Bu yüzden analitlerin geri kazanım verimleri pH 8'e kadar artar (Singh ve diğ. 2011). pH 8'den sonra artan pH ile deprotonasyona uğrayan polianilin yüzeyi, daha fazla artan hidroksit derişimiyle negatif yük ( $-\text{NHOH}^-$ ,  $-\text{NOH}^-$ ) kazanır. Diğer yandan pH 8'den sonra analitlerin artan hidrolizi ile katyonik analitlerin, hidroksitleri halinde oluşan dispersif çökelek veya negatif yüklü hidrokso kompleksleri oluşarak negatif yüklü polianilin yüzeyiyle etkileşimleri azalır. Bu yüzden pH 8'den sonra analitlerin geri kazanım verimlerinin azaldığı düşünülmektedir. Bu nedenle, hedef metal iyonlarının ekstraksiyonu için nötr ve zayıf alkalın numune çözeltisi tercih edilir (Bagheri ve diğ. 2012). Bu bağlamda en iyi geri kazanımın elde edildiği pH, 8 olarak seçildi ve ileriki deneyler pH 8'de gerçekleştirildi.

### 3.6.5.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI Miktarının Etkisi

Analitler için kantitatif geri kazanımın elde edildiği minimum miktardaki adsorban miktarı hem daha az elüent hacmini gerektirir hem de adsorbandan gelebilecek kontaminasyon risklerini azaltır. Bu sebeple adsorban miktarının optimizasyonu önemlidir (Parham ve diğ. 2009). Klasik adsorbanlarla (mikro boyutlu adsorbanlar) karşılaştırıldığında nanoparçacıklı adsorbanlar, yüksek ekstraksiyon kapasitesi, hızlı ekstraksiyon kinetiği ve yüksek ekstraksiyon verimliliği için gerekli olan hacimsel olarak daha yüksek yüzey alanı/hacim oranıyla, analitin kısa sürede toplanmasını sağlar. Bu nedenle, bu adsorbentlerin daha az miktarı ile kabul edilebilir sonuçlar elde edilebilir (Bagheri ve diğ. 2012; Faraji ve diğ. 2010). Ayrıca, MNP'ler, bir mıknatıs yardımıyla numune çözeltisinden hızla ayrılabilir. Bu daha kısa ekstraksiyon süresi sağlar. Bu çalışmada adsorban olarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI'in miktarının analitlerin geri kazanımına etkisi 0,015-0,200 g aralığında test edildi.



**Şekil 3.7:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI miktarının metal iyonlarının geri kazanımına etkisi

Şekil 3.7'den görüldüğü gibi başlangıçta adsorban miktarının artmasıyla analit-adsorban etkileşim yüzey alanı arttığından ekstraksiyon verimi hızla artmıştır. 0,025-0,100 g aralığında alınan nano boyutlu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI miktarıyla incelenen analitler için kantitatif geri kazanım elde edildi. Test edilen aralıkta, 0,100 g'dan daha büyük adsorban miktarıyla geri kazanım verimlerinde çok az düşüş gözlenmiştir. Bu bağlamda, sonraki çalışmalarda 0,025 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI kullanılmıştır.

### 3.6.5.3 Elüent Çözeltisinin Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi

Elüent çözeltisinin hacmi, metal iyonlarının kantitatif olarak geri kazanımı için önemli bir faktördür (Soylak ve diğ. 2001). İyi bir elüent, yüksek zenginleştirme faktörü için olabildiğince küçük bir hacmi ile analitleri kantitatif olarak elüe etmeli ve analitlerin doğru tayini için de uygun bir ortam sağlamalıdır (Yin ve diğ. 2005).

Şekil 3.5 değerlendirildiğinde, asidik çözeltilerdeki düşük geri kazanımlar sebebiyle ile analitlerin asidik çözeltilerle elüe edilebileceği öngörülebilir. Bu nedenle öncelikle hidroklorik asit ve nitrik asit çözeltileri elüent olarak test edildi (Tablo 3.1). Bu ön deneme ile 10 mL 3 ve 4 M HCl ile Cd(II) ve Co(II) kantitatif olarak elüe edilirken diğer analitler de yaklaşık %85 geri alınabilmektedir. Literatür araştırmasında PANI ile yapılan çalışmalarda asidik ortamda hazırlanan tiyoüre çözeltilerinin elüent olarak kullanıldığı bilindiğinden daha seyreltik HCl çözeltisi ile hazırlanan tiyoüre çözeltileri de elüent olarak test edildi (Krishna ve diğ. 2005). Hazırlanan çözeltilerin hacim etkileri de değerlendirildi. Tablo 3.1'den görüldüğü gibi 2 M HCl çözeltisinde hazırlanan 0,5 mL %0,2 (w/v) TÛ çözeltisiyle, incelenen analitler kantitatif ( $\geq 95\%$ ) olarak geri kazanılmaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda bu elüent çözeltisi kullanıldı.

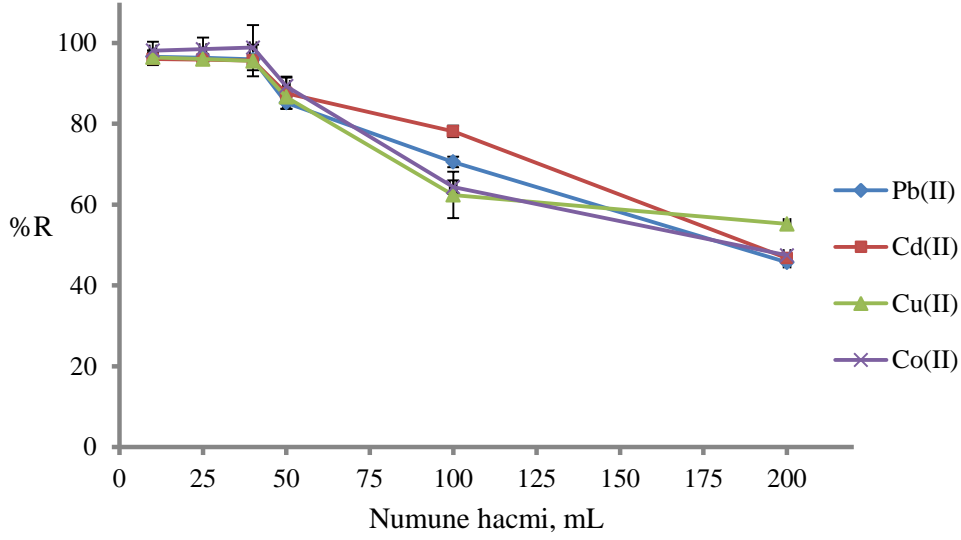


**Tablo 3. 1:** Elüent çözeltisinin türü, derişimi ve hacminin analitlerin geri kazanımına etkisi (s: standard sapma)

Elüent	%R±s			
	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
10mL 1M HCl	81±4	88±3	75±1	73±1
10mL 2M HCl	88±2	91±1	81±1	81±1
10mL 3M HCl	90±3	96±2	86±3	101±3
10mL 4M HCl	86±4	96±2	85±2	105±4
10mL 1M HNO <sub>3</sub>	81±4	28±3	46±4	56±3
10mL 2M HNO <sub>3</sub>	83±3	36±3	53±5	64±4
10mL 2M HCl %0,1(w/v) TÛ	92±3	99±2	86±3	97±3
10mL 2M HCl %0,2 (w/v) TÛ	96±2	97±3	96±3	98±2
5mL 2M HCl %0,2 (w/v) TÛ	95±2	96±2	95±2	96±3
2,5mL 2M HCl %0,2 (w/v) TÛ	96±1	95±1	96±1	97±2
1mL 2M HCl %0,2 (w/v) TÛ	96±3	96±2	95±2	96±3
0,5mL 2M HCl %0,2 (w/v) TÛ	95±1	96±3	95±2	96±2
0,4mL 2M HCl %0,2 (w/v) TÛ	90±2	88±3	86±4	95±1
0,25mL 2M HCl %0,2 (w/v) TÛ				89±2
10mL 3M HCl %0,1 (w/v) TÛ	94±3	99±3	96±3	97±1
10mL 3M HCl %0,2 (w/v) TÛ	96±3	98±2	92±3	97±4
10mL 2M HCl %0,3 (w/v) TÛ	95±2	94±3	91±2	96±3
10mL 2M HCl 0,5 M HNO <sub>3</sub> %0,2 (w/v) TÛ	86±3	94±1	86±3	103±5

#### 3.6.5.4 Numune Hacminin Etkisi

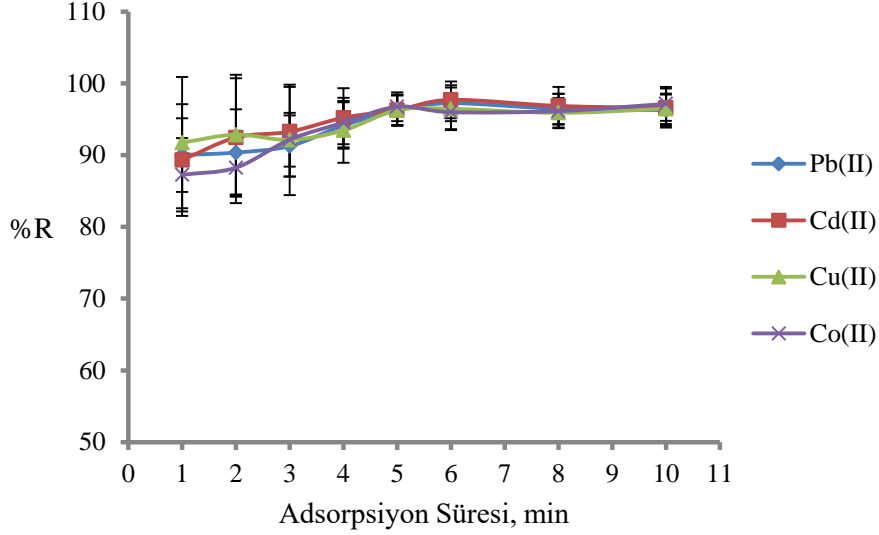
Yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için, elüent hacminin mümkün olduğunca küçük olmasının yanısıra örnek hacminin de büyük olması istenir. Numune hacminin etkisini incelemek için, 10, 25, 40, 50, 100 ve 200 mL numune çözeltilerine, geliştirilen prosedür uygulandı. Şekil 3.8’de görüldüğü gibi amaçlanan tüm analitler için nicel geri kazanımlar, 40 mL ve daha az numune hacmiyle elde edildi.



**Şekil 3.8:** Numune hacminin geri kazanıma etkisi

### 3.6.5.5 Ekstraksiyon Süresi

SPE sürecinde, temas süresi hedef analitlerin ekstraksiyonunu etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Bagheri ve diğ. 2012). Aynı zamanda analit-katı faz ve analit-elüent temas veya etkileşim süreleri, ekstraksiyon süresini belirler. Katı faz çalışmalarında ekstraksiyon süresi, analitin katı faz üzerinde adsorplanma ve adsorplanan analitlerin elüasyon süreleri toplamı olarak tanımlanabilir. Bu tez çalışmasında analitlerin  $Fe_3O_4/PANI$  katı fazı üzerinde kantitatif adsorplanması için gerekli süre, 1 ile 10 dakika aralığında analit ile katı fazın etkileşimi incelendi. Analitlerin adsorplanması süresince, etkileşimi hızlandırmak için el ile mekanik olarak  $Fe_3O_4/PANI$ 'nin eklendiği örnek çözeltisi çalkalandı. Şekil 3.9'dan görüldüğü gibi 5 dakika çalkalama sonrası, analitlerin en yüksek adsorplanma verimine ulaşılmaktadır. Bu çalışmada analitlerin desorpsiyonu, 15 dakikalık ultrasonik elüasyon ile gerçekleştirildi.



**Şekil 3.9:** Ekstraksiyon süresinin geri kazanıma etkisi

Adsorplanan analitlerin katı fazdan elüent içine kantitatif olarak geri alınması (desorpsiyonu) için gerekli süre de incelendi. Analitle yüklü katı fazdan analitlerin elüasyonu, elle çalkalama, vorteks karıştırma ve ultrasonik karıştırma ile gerçekleştirildi. Tablo 3.2'den görüldüğü gibi elle çalkalama ve vorteksle karıştırma ile analitlerin kantitatif geri kazanımı sağlanamadığı gibi, 5 ve 10 dakika içinde önemli değişiklik göstermemiştir. Buna karşılık, artan ultrasonikasyon süresiyle analitlerin geri kazanım verimleri artmış ve 15. dakikadan sonra kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda ultrasonik karıştırma ile desorpsiyon (elüasyon) süresi 15 dakika olarak kullanılmıştır.

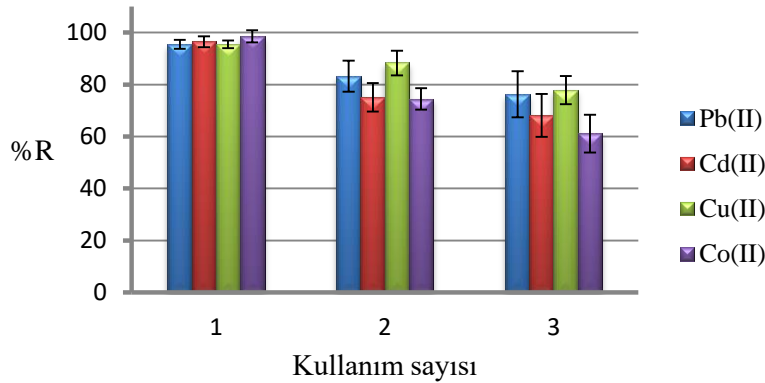
Yukarıdaki çalışmalar boyunca, model çözeltilere  $Fe_3O_4/PANI$  eklendikten sonra 5 dakika elle çalkalama sonrası, karışımdaki çözeltinin dekantasyon için 5 dakika daha manyetik alan altında bekletilmiştir. Sonuç olarak analitlerin adsorpsiyonu için 5, çözelti dekantasyonu için 5 ve yüklü analitlerin desorpsiyonu için 15 dakika ultrasonikasyon olmak üzere toplam ekstraksiyon süresi 25 dakika olarak belirlenmiştir.

**Tablo 3. 2:** Elle çalkalama, vorteks ve ultrasonik karıştırma ile elüasyon sürelerinin analitlerin geri kazanımına etkisi

Elüasyon işlemi	Süre, min	%R±s			
		Pb	Cd	Cu	Co
Elle çalkalama	5	81±2	58±4	49±4	72±3
	10	82±3	63±4	52±4	74±4
Vorteks karıştırma (1600 rpm)	5	79±2	64±4	51±3	76±4
	10	86±3	70±5	58±5	82±4
Ultrasonik karıştırma	5	81±2	72±3	62±3	78±3
	10	91±2	83±3	80±3	85±2
	12.5	92±2	88±2	87±2	95±2
	15	96±2	97±1	95±2	99±2
	20	95±3	96±2	96±4	99±3

### 3.6.5.6 Adsorbanın Tekrar Kullanılabilirliği

$Fe_3O_4/PANI$  manyetik katı fazın kullanım süresi ve sayısının belirlenmesi için, 25 mg  $Fe_3O_4/PANI$ , ard arda genel ekstraksiyon yönteminde kullanılmıştır. Yani  $Fe_3O_4/PANI$ 'nin, tekrar kullanılabilirlik testi, optimum koşullar altında ardışık üç defa adsorpsiyon / desorpsiyon (elüsyon) çevrimi ile gerçekleştirildi. Şekil 3.10'da verilen sonuçlar, ilk kullanımda kantitatif geri kazanım sağlanırken, daha sonraki kullanımlarda analitlerin geri kazanımlarında belirgin bir azalma olmuştur. Muhtemelen  $Fe_3O_4$  yüzeyindeki PANI miktarında ilk adsorpsiyon–desorpsiyon döngüsünde azalma meydana gelmektedir.  $Fe_3O_4$  yüzeyinin doğrudan polimer kaplanmasının en önemli dezavantajlarından birisi budur.



**Şekil 3.10:**  $Fe_3O_4/PANI$ 'nin tekrar kullanılabilirliği

### 3.6.5.7 Yabancı İyonların Etkisi

Model çözeltilerle basit matriks koşullarında optimize edilen önderiştirme yöntemlerinin seçiciliğinin olası gerçek numune matriksindeki iyonların varlığında test edilmesi gerekir. Aynı şekilde eser düzeydeki bir analitin yanında diğer analitin artan miktarının da ilgilenilen analitin geri kazanımına etkisinin de incelenmesi gerçek örneklerde yönteminin uygulanabilirliği açısından önemlidir. Bu bağlamda optimum deneysel koşullar altında,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  iyonlarının,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  iyonlarının önderiştirmesine girişim etkileri tek tek araştırılmıştır (Tablo 3.3). Ayrıntılı sonuçlar, EK E’de Tablo 6.5’te verilmiştir.

**Tablo 3.3:** Analitlerin geri kazanımına bazı yabancı iyon etkileri

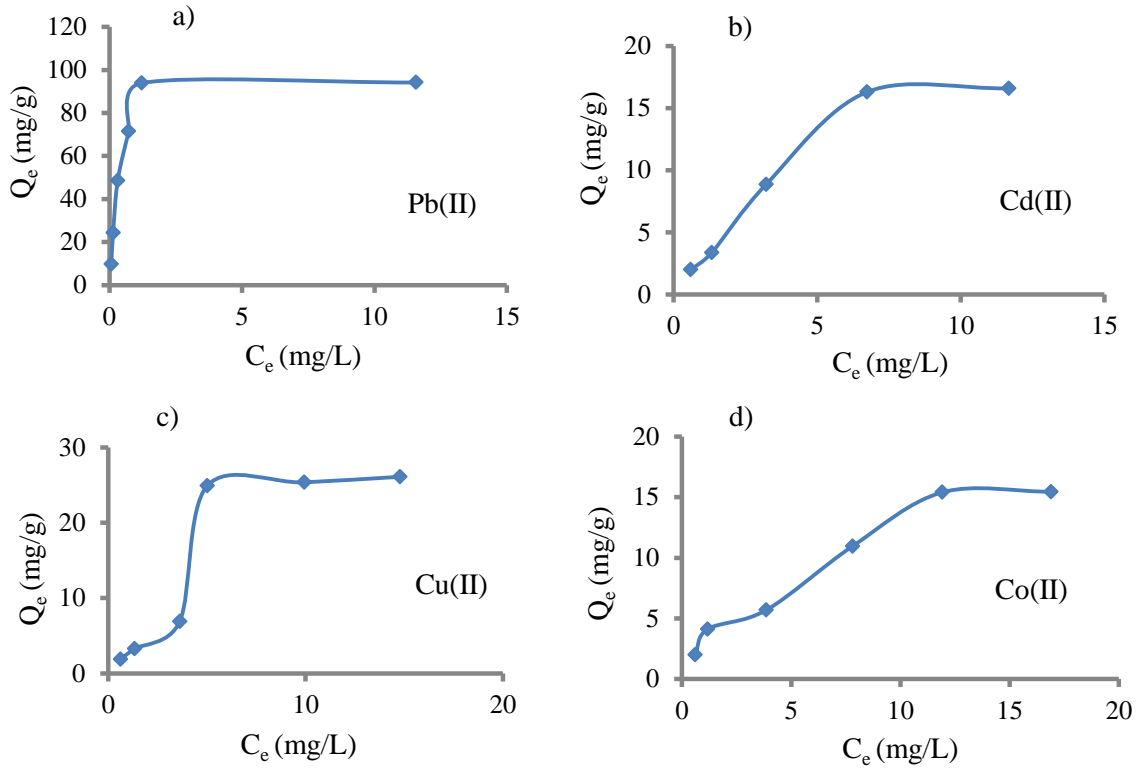
İyon	Eklenen	Derişim, mg L <sup>-1</sup>	%R±s			
			Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
Na <sup>+</sup>	NaCl	3000	98±3	95±2	93±4	101±3
K <sup>+</sup>	KCl	1500	95±2	91±3	94±2	96±4
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	200	100±3	96±3	91±3	95±2
Mg <sup>2+</sup>	MgSO <sub>4</sub>	100	91±3	93±2	90±2	94±2
Al <sup>3+</sup>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25	92±3	92±2	90±4	94±3
Zn <sup>2+</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	25	97±3	95±2	96±4	96±3
Mn <sup>2+</sup>	MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	50	93±3	94±2	93±3	95±4
Ni <sup>2+</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	50	94±3	95±2	93±4	96±3
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25	-	92±2	94±4	95±3
Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	75	95±2	-	92±4	95±4
Cu <sup>2+</sup>	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	25	94±3	95±2	-	92±3
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	75	90±2	93±2	94±2	-
Cr <sup>3+</sup>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	25	93±3	96±4	93±2	89±3
Cl <sup>-</sup>	NaCl	5000	95±3	94±2	91±4	95±3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	25	92±2	93±3	93±3	93±2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MgSO <sub>4</sub>	400	93±3	95±2	93±2	96±3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200	94±4	92±3	93±2	94±2
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COONa.3H <sub>2</sub> O	500	96±2	97±3	94±3	95±4

V = 40 mL, N=3

İncelenmekte olan analitlerin birinin aşırısında gerçekleştirilen önderiştirme çalışmalarında da, test çözeltilerinde Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> iyonlarının 25 mg L<sup>-1</sup>’lik derişimden daha fazla bulunmaları birbirleri üzerinde girişime sebep olmaktadır. Cd<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> iyonlarının derişimi 75 mg L<sup>-1</sup>’yi aşarsa olumsuz etki yapmaktadır. Bu durum, göreceli olarak fazla derişimli analit çözeltilerden katı faz üzerine doğru kütle aktarımının fazla olması olasılığı ile açıklanabilir. Bu deneysel sonuçlar yöntemin matriks girişimleri için iyi bir toleransa sahip olduğunu göstermektedir.

### 3.6.6 Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Kapasitesi

Bir katı fazın adsorpsiyon kapasitesi, katı faz ekstraksiyon çalışmalarında önemli bir faktördür. Çünkü örnek çözeltisinden analit iyonlarını kantitatif olarak toplamak için gerekli katı faz miktarının bilinmesi önemlidir (Maquieira ve diğ. 1994). Katı faz olarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI'nin adsorpsiyon kapasiteleri, analitler için incelendi. Adsorbanın analit iyonları için adsorpsiyon kapasitesini bulmak için, ayrı ayrı başlangıç derişimleri (C<sub>0</sub>), 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 mg L<sup>-1</sup> olan Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) içeren ve NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl tamponuyla pH 8'e tamponlanan, 50 mL'lik örnek çözeltileri 10 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI içeren kapaklı erlenlere konuldu. Oda koşullarında (25 °C) 24 saat mekanik çalkalayıcıda bekletilerek, çözeltide kalan ve katı faz üzerinde adsorplanan analitler arasında denge kurulması sağlandı. Sonra katı faz, mıknatis vasıtasıyla toplandı. Üstteki çözelti dekantasyon ile ayrıldı. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI üzerinde toplanan analitle dengede olan, üstteki bu berrak çözeltideki analitlerin derişimi (C<sub>e</sub>), alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle tayin edildi. EK F'de, Tablo 6.6'da analit iyonlarının adsorpsiyon izotermelerini çizmek için gereken değişkenler verilmiştir. Adsorplanan analit derişimleri (Q<sub>e</sub>), C<sub>0</sub> ve C<sub>e</sub> derişimleri kullanılarak hesaplandı. Adsorpsiyon kapasitesini tayin etmek için her bir analit için C<sub>0</sub> derişimlerine karşılık gelen Q<sub>e</sub> derişimleri grafiğe alınarak izotermier çizildi (Şekil 3.11). İzotermde analitlerin başlangıç derişimleri arttıkça, Q<sub>e</sub> değerleri başlangıçta hızla artarken sonra artış yavaşlamış ve belirli Q<sub>e</sub> değerine ulaştığında da sabit kalmaya başlar ve bir plato oluşur. Bu platoya karşılık gelen Q<sub>e</sub> değeri. Deneysel adsorpsiyon kapasitesi (Q<sub>m</sub>) olarak alındı (Tablo 3.4).

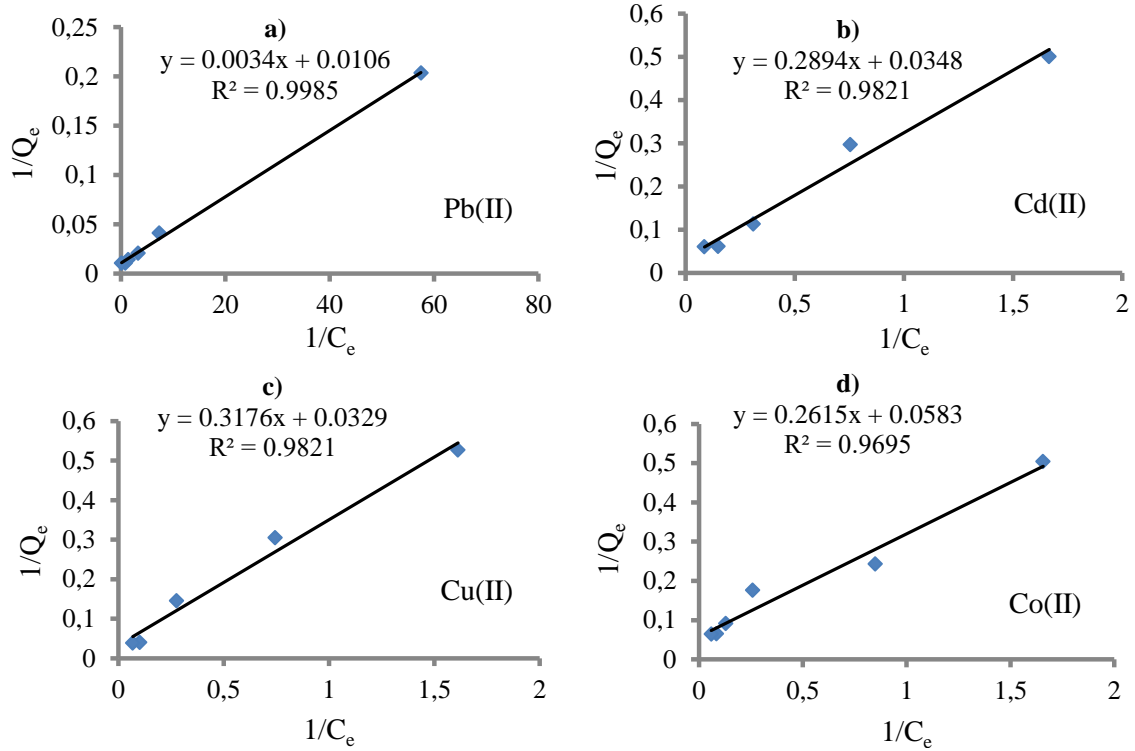


**Şekil 3.11:** a) Pb(II), b) Cd(II), c) Cu(II) ve d) Co(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi

Şekil 3.11'deki izotermeler, başlangıçta düşük  $C_e$  ve  $Q_e$  değerlerinde daha büyük eğimle yükselmektedir. Bu, başlangıçta analitlerin etkileşeceği serbest fonksiyonel uçların fazlalığı ile açıklanabilir. Daha yüksek  $C_e$  değerleri ile bir plato oluşmuş ve Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonları için sırasıyla  $Q_e$  değerleri, 93,9; 16,3; 25,4; 15,4 mg/g maksimum değerinden sonra hemen hemen aynı kalmıştır. Bu, adsorbana analit iyonların tek katmanlı kaplandığını teyit eder (Ajouyed ve diğ. 2010).

Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıktaki çözelti ile adsorban katı faz arasında bir bileşimin veya analitin dağılım dengesinden yararlanılarak, adsorpsiyondan sorumlu kuvvetleri, adsorplanma şekilleri ve adsorpsiyon kapasiteleri hakkında bilgi edinmemimizi sağlar. İzotermeler adsorpsiyon kapasitesinin bulunmasında ve adsorbentın uygulamada kullanılabilirliğine ilişkin bilgilerin edinilmesinde de yararlıdır (Dawodu ve diğ. 2012). Bu bağlamda adsorpsiyon kapasitesi çalışmalarında elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermelerine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.4'de özetlenmiştir. Langmuir eşitliği katı faz üzerindeki homojen dağılımlı sınırlı sayıda özdeş

fonksiyonel gruplara sahip yüzey üzerinde tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlar. Ayrıca Langmuir izotermi, ilgilenilen analitin katı faz üzerinde adsorpsiyonunun istemliliği hakkında da bilgi sağlar. Langmuir izoterm eşitliği,  $1/Q_e = 1/Q_m + 1/bQ_m C_e$  formülü ile verilir. Bu eşitlikteki  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) değerleri analitin sırasıyla çözültideki ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  üzerindeki denge derişimleridir. Elde edilen veriler yardımıyla analit iyonlarına ait doğrusal Langmuir izotermi Şekil 3.12'de verilmiştir.

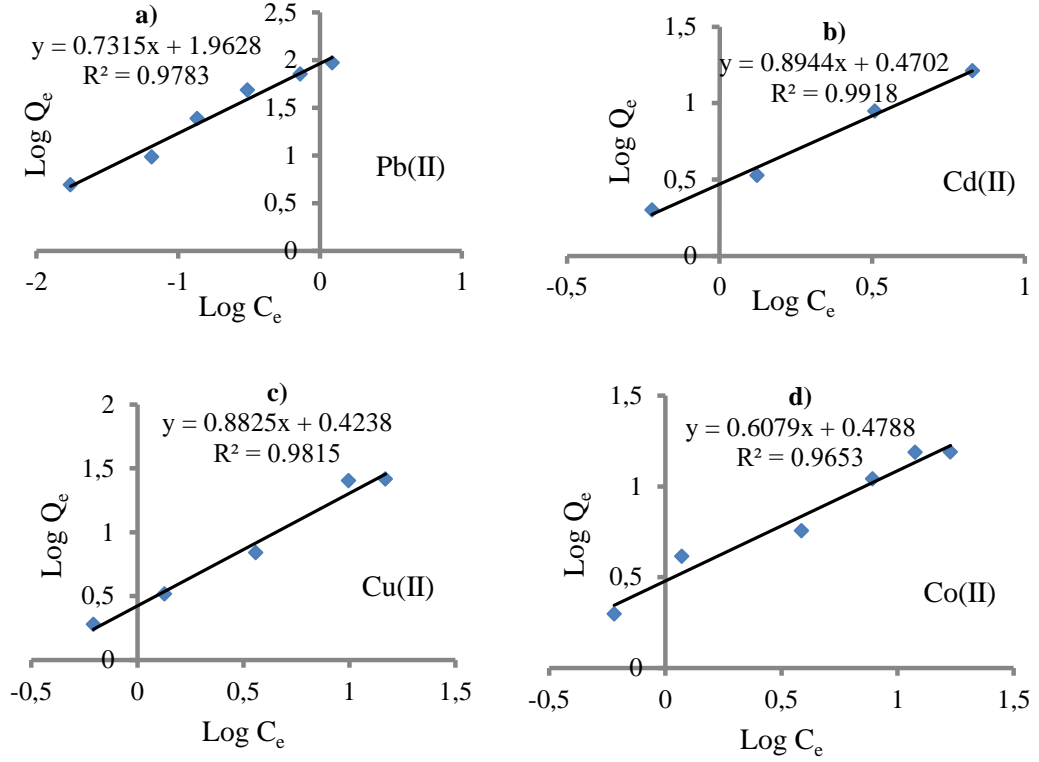


**Şekil 3.12:** a) Pb(II), b) Cd(II), c) Cu(II) ve d) Co(II) iyonları için doğrusal Langmuir izotermi

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 'nin, Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) sırasıyla, 0,9985; 0,9821; 0,9821 ve 0,9695 olarak bulunmuştur ( Şekil 3.12; Tablo 3.4). Yüksek korelasyon katsayıları, veriler arasında güçlü bir pozitif ilişki olduğunu ve analitlerin  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  üzerine adsorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğunu göstermektedir. Doğrunun eğim ve kesim noktasından yararlanarak  $Q_m$  ve  $b$  Langmuir sabitleri hesaplandı. Adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen  $Q_m$ , Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonları için sırasıyla, 94,3; 28,7; 30,4 ve 17,2  $\text{mg/g}$  olarak, Langmuir sabiti olan  $b$  ise sırasıyla, 3,118; 0,120; 0,104 ve 0,223  $\text{L/mg}$  olarak hesaplanmıştır (Tablo 3.4). Langmuir izotermi deneysel verilere çok iyi uyması,



aktif alanların Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI yüzeyinde homojen dağıldığını gösterir. Çünkü Langmuir izotermi aktif uçların yüzeyde homojen dağıldığını esas almaktadır (Hameed ve diğ. 2009).



**Şekil 3.13:** a) Pb(II), b) Cd(II), c) Cu(II) ve d) Co(II) iyonları için doğrusallaştırılmış Freundlich grafikleri

Elde edilen veriler yardımıyla analit iyonlarına iyonlarına ait Freundlich izotermi de incelenmiştir (Şekil 3.13). Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonlarının korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) sırasıyla, 0,9783; 0,9918; 0,9815 ve 0,9653 olarak bulunmuştur. Bire yakın olan korelasyon katsayıları, analitlerin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI üzerindeki adsorpsiyon davranışı, Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir. Doğrunun eğim ve kesim noktasından yararlanarak K<sub>f</sub> ve n Freundlich sabitleri hesaplandı. Adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen K<sub>f</sub> değerleri, Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonları için sırasıyla, 91,791; 2,952; 2,653 ve 3,012 L/g olarak, adsorpsiyon yoğunluğu n ise sırasıyla, 1,367; 1,118; 1,133 ve 1,645 olarak hesaplanmıştır. Olumlu bir adsorpsiyon işlemi için, n'nin değeri 1 ile 10 arasında olması beklenir (Goldberg ve diğ. 2005). Daha büyük n değeri (1/n'nin küçük değeri) adsorbent ve ağır metal arasında daha güçlü bir etkileşim anlamına gelirken, 1/n eşit 1, tüm siteler için aynı adsorpsiyon enerjilerine yol açan doğrusal adsorpsiyonu

belirtir (Delle Site 2001). Buna göre n değerleri de adsorpsiyon davranışlarının Freundlich izotermine uygunluğuna işaret etmektedir. 25°C’de analitlerin başlangıç derişimlerine karşılık boyutsuz ayırma faktörleri ( $R_L$ ) değerleri de hesaplanmıştır. Ayırma faktörü  $R_L$ ’nin değeri,  $R_L > 1$  ise olumsuz;  $R_L = 1$  ise doğrusal;  $0 < R_L < 1$  ise olumlu ve  $R_L = 0$  ise tersinmez adsorpsiyonu işaret eder.  $C_0$ , 1-30 mg L<sup>-1</sup> aralığında  $R_L$  Pb(II) için 0,243’den 0,011’e; Cd(II) için 0,893’den 0,217’e; Cu(II) için 0,906’dan 0,243’e ve Co(II) için 0,818’den 0,130’a değışme gösterir. Tüm analitler için  $R_L$  değerleri 0 ile 1 arasında olduğundan, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI’nin, bu iyonlar için yüksek afinite gösterdiğini, dolayısıyla adsorpsiyon prosesinin olumlu olduğunu ifade eder (Hameed ve diğ. 2008).

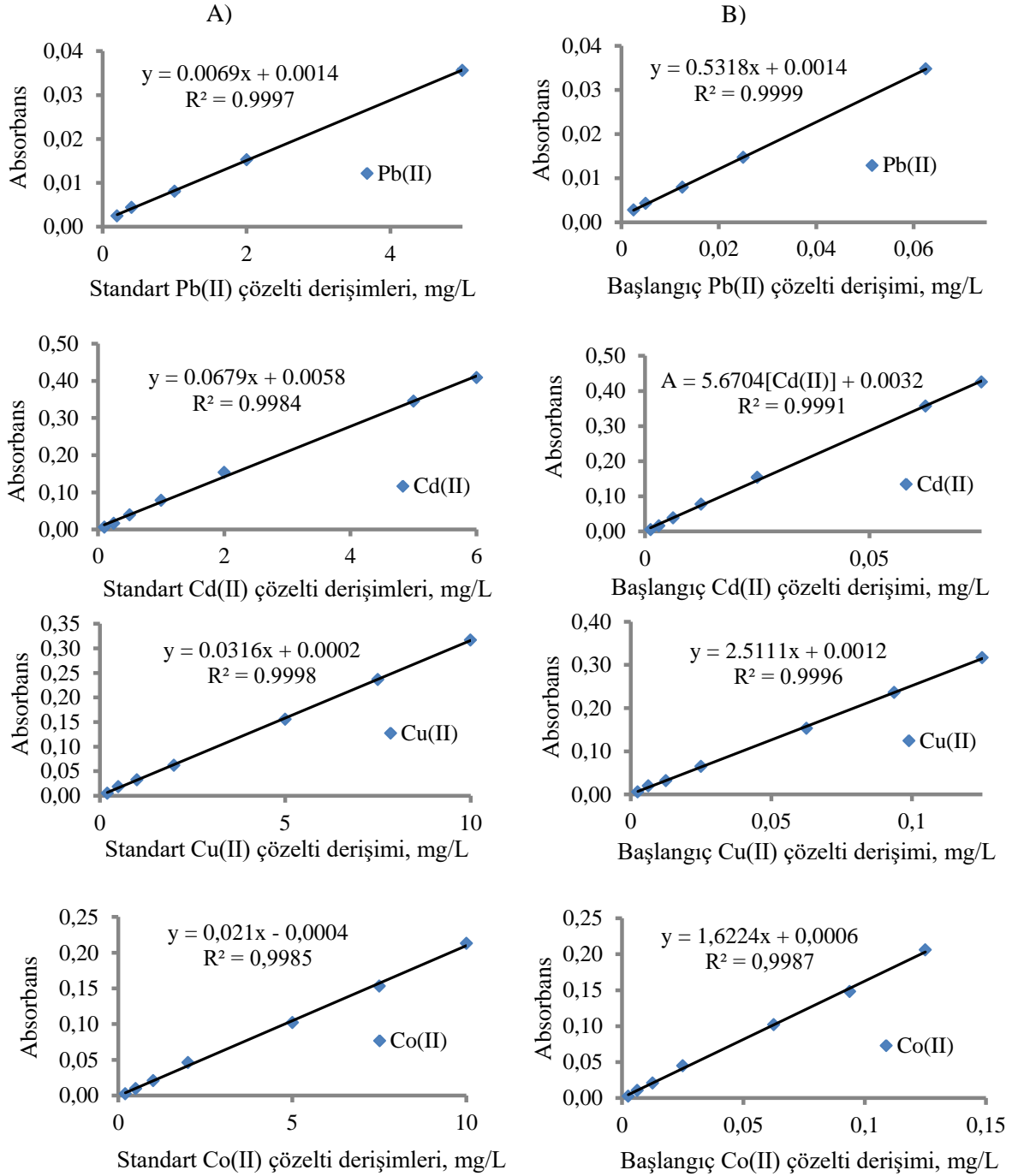
**Tablo 3. 4:** Analit iyonlarının Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI üzerine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermine ait sabit değerler.

Analit	Langmuir Sabitleri			Freunlinch Sabitleri		
	$Q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_f$ (L/g)	$n$	$R^2$
Pb <sup>2+</sup>	94,34	3,118	0,9985	91,791	1,367	0,9783
Cd <sup>2+</sup>	28,74	0,120	0,9821	2,952	1,118	0,9918
Cu <sup>2+</sup>	30,40	0,104	0,9821	2,653	1,133	0,9815
Co <sup>2+</sup>	17,15	0,223	0,9695	3,012	1,645	0,9653

### 3.6.7 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

#### 3.6.7.1 Zenginleştirme Faktörleri

Teorik deriştirme faktörü (PF: Preconcentration factor) ve deneysel deriştirme faktörleri (EF: Enhancement factor), sırasıyla başlangıç çözeltilisinin maksimum hacminin, önderiştirme ile ulaşılan minimum son hacmine oranı ve önderiştirmeli ve önderiştirmesiz kalibrasyon eğrilerinin eğimleri oranı olarak tanımlanır. EF ve PF faktörlerinin yakınlığı, analit iyonlarının ekstraksiyon ve desorpsiyonunun kantitatif (>%95) olduğuna işaret eder (Dadfarnia ve diğ. 2015). Önderiştirme yapmadan doğrudan ve önderiştirmeli Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonlarının sulu çözeltileri ile FAAS’de elde edilen kalibrasyon grafikleri ve doğru denklemleri Şekil 3.14’de verilmiştir.



**Şekil 3.14:** Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonları için önderiştirilmemiş (A), önderiştirilmiş (B) kalibrasyon doğruuları

Önderiştirmesiz ve önderiştirmeli, Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonlarının standard çözeltileriyle, MIS-FAAS'de elde edilen kalibrasyon doğru denklemleri, çalışma aralıkları, deneysel ve teorik zenginleştirme katsayıları Tablo 3.5'te verilmiştir.

### 3.6.7.2 Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı

Yöntemin gözlenebilme sınırını hesaplamak için, 40 mL hacminde kör çözeltiler hazırlandı. Son hacim 0,5 mL'dir. 10 tane kör numune ölçümlerinin absorbans değerlerinin ortalamasına standart sapmasının 3 katı eklenerek elde edilen absorbans değeri önderiştirmeli kalibrasyon denkleminde yerine koyularak gözlenebilme sınırı; kör numune ölçümlerinin absorbans değerlerinin ortalamasına standart sapmasının 10 katı ile toplanarak elde edilen absorbans değeri önderiştirmeli kalibrasyon denkleminde yerine koyularak tayin sınırları hesaplandı. Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonları için, hesaplanan gözlenebilme ve tayin sınırı değerleri Tablo 3.5'de verilmiştir.

**Tablo 3. 5:** Geliştirilen MSPE yönteminin analitik başarımlar ölçütleri

Analitik başarımlar ölçütü	Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)	Co(II)
Önderiştirilmemiş kalibrasyon doğrusu denklemi, R <sup>2</sup> , Doğrusal çalışma aralığı, mg L <sup>-1</sup>	A=0,0069[Pb(II)]+0,0014 R <sup>2</sup> =0,9997 0,2-5,0	A=0,0679[Cd(II)]+0,0058 R <sup>2</sup> =0,9984 0,1-6	A=0,0316[Cu(II)]+0,0002 R <sup>2</sup> =0,9998 0,2-10	A=0,021[Co(II)]+0,0004 R <sup>2</sup> =0,9985 0,2-10
Önderiştirilmiş kalibrasyon doğrusu denklemi, R <sup>2</sup> , Doğrusal çalışma aralığı, mg L <sup>-1</sup>	A=0,5318[Pb(II)]+0,0014 R <sup>2</sup> =0,9999 0,0025-0,0625	A=5,6704[Cd(II)]+0,0032 R <sup>2</sup> =0,9991 0,00125-0,075	A=2,5111[Cu(II)]+0,0012 R <sup>2</sup> =0,9996 0,0025-0,125	A=1,6224[Co(II)]+0,0006 R <sup>2</sup> =0,9987 0,0025-0,125
% Geri Kazanım (%R)	96±2	97±1	95±2	99±2
Deneysel zenginleştirme faktörü, EF	80	80	80	80
Teorik zenginleştirme faktörü, PF	77,0725	83,511	79,465	77,26
Bağıl hata %Er	-3,66	4,39	-0,67	-3,43
Gözlenebilme sınırı (LOD, µg L <sup>-1</sup> ) (3σ, n=10)	1,172	0,147	1,113	0,855
Tayin sınırı (LOQ, µg L <sup>-1</sup> ) (10σ, n=10)	3,306	0,291	1,846	1,523

### 3.6.8 Kesinlik

Yöntemin tekrarlanabilirliği belirlenen en uygun şartlarda analit iyonlarını içeren çözeltilerin, 10 kez tekrarlanmasıyla değerlendirildi. Sonuçların bağıl standart sapmaları ve %95 güven seviyesinde geri kazanma verimleri hesaplandı (Tablo 3.6).

**Tablo 3. 6:** Analitlerin Geri Kazanılmasının İstatiksel Değerlendirilmesi

Analit;	$\%R \pm t.s/\sqrt{N}$	$\%BSS = (s/\bar{x}).\%100$
Pb(II)	95,5±2,3	2,37
Cd(II)	96,0±1,4	1,52
Cu(II)	96,6±1,8	1,88
Co(II)	100,7±2,4	2,42

%95 GS, N=10

Tablo 3.6'dan görüldüğü gibi analitler kantitatif olarak geri kazanılmaktadır. Yöntem iyi bir kesinliğe sahiptir.

#### 3.6.8.1 Geliştirilen Yöntemin Doğruluğu

Sunulan yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans materyal olarak SPS-WW2 Batch 114 atıksu numunesinin analizi ile test edilmiştir. Sertifikalı referans materyal için sertifikalı ve analizle bulunan derişimler, Tablo 3.7'de verilmiştir. Bulunan sonuçlar, sertifika değerlerle %95'lik güven düzeyinde t-testi ile karşılaştırıldı. Bulunan deneysel t değerlerinin  $t_{kritik} = 4,303$  değerinden küçük olduğundan karşılaştırılan değerler arasında fark olmadığı anlaşılmıştır. Bağıl hata maksimum %2,85'dir. Bulunan sonuçlar, CRM'nin sertifikalı değerleri ile iyi bir uyum içindedir.

**Tablo 3. 7:** SPS-WW2 Batch 114 atıksu numunesinin analiz sonuçları

Analitler	Sertifikalı derişim( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Bulunan Derişim ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Bağıl Hata (%)	BSS (%)	R (%)	$t_{deneysel}$
Pb(II)	500±3 <sup>a</sup>	488±6	-2,4	1,17	97,5±1,1	3,46 <sup>b</sup>
Cd(II)	100,0±0,5	98,6±1,2	-1,4	1,22	98,6±1,2	2,02
Cu(II)	2000±10	1943±28	-2,85	1,44	97,1±2,8	3,53
Co(II)	300±2	305±5	1,7	1,57	101,8±1,6	1,73

<sup>a</sup>ortalama±standart sapma <sup>b</sup> Student t testi, %95 GS'de N:3 için,  $t_{kritik} = 4,303$

### 3.6.9 Gerçek Örneklerin Analizleri

Optimize edilen, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI MSPE yöntemi ile zenginleştirme yöntemi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli Teknik Bilimler MYO Kimya Teknolojisi Programı Kimya Laboratuvarı musluk suyu, Doğa Termal Sağlık & Spa Otelin ön arıtmadan geçmiş kırmızı su kuyusu suyu, Kırmızı Termal Su ve Pamukkale Travertenleri park içindeki havuzda toplanan Pamukkale Termal suyu, Hazar Denizi ve Akdeniz Konyaaltı sahil suyuna uygulandı. Alınan örnekler önce Whatman No:42 süzgeç kâğıdından, sonra 0,45 µm gözenekli nylon şırınga ucu membran filtreden süzöldükten sonra önerilen zenginleştirme yöntemiyle analiz edildi (Tablo 3.8). USEPA ve WHO tarafından izin verilen sırasıyla; Cd(II) için 0,005 ve 0,003 mg L<sup>-1</sup>, Cu(II) için, 1,3 ve 2,0, Co(II) için 0,1 ve 0,04 mg L<sup>-1</sup> ve Pb(II) için 0,015 ve 0,01 mg L<sup>-1</sup> sınır değerleri, analiz edilen su içerikleri (Tablo 3.8'de ) ile karşılaştırıldı. Analiz edilen su içerikleri, USEPA ve WHO sınır değerlerinin altındadır. Ancak konyaaltı sahil suyunda incelenen elementlerin bir kısmının varlığı dikkat çekmiştir. Bu türlerin varlığının, burada bulunan uluslararası limandaki gemi emisyonlarından kaynaklanabileceğini düşündürmektedir.

**Tablo 3. 8:** Su örneklerindeki Cu(II), Pb(II), Co(II) ve Cd(II) iyonlarının, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI MSPE/MIS-FAAS yöntemi ile tayini

Analitler	Musluk Suyu			Akdeniz Konyaaltı Deniz suyu			Hazar Denizi Suyu		
	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan *, $\mu\text{g L}^{-1}$	%R	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan *, $\mu\text{g L}^{-1}$	%R	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan *, $\mu\text{g L}^{-1}$	%R
Cu(II)	0	TSA	-	0	TSA	-	0	$3,28 \pm 0,19$	-
	5	$4,83 \pm 0,21$	96,7	5	$4,85 \pm 0,23$	97,0	5	$8,04 \pm 0,27$	95,1
	10	$9,59 \pm 0,36$	95,9	10	$9,57 \pm 0,33$	95,7	10	$13,57 \pm 0,58$	102,9
Pb(II)	0	TSA	-	0	$3,74 \pm 0,15$	-	0	$4,44 \pm 0,16$	-
	5	$4,82 \pm 0,13$	96,4	5	$8,55 \pm 0,30$	96,1	5	$9,38 \pm 0,61$	98,9
	10	$9,57 \pm 0,38$	95,7	10	$13,95 \pm 0,28$	102,1	10	$13,98 \pm 0,53$	95,4
Co(II)	0	TSA	-	0	TSA	-	0	$4,02 \pm 0,17$	-
	5	$4,84 \pm 0,19$	96,8	5	$5,12 \pm 0,22$	102,4	5	$8,95 \pm 0,32$	98,7
	10	$10,39 \pm 0,32$	103,9	10	$10,35 \pm 0,43$	103,5	10	$14,17 \pm 0,28$	101,5
Cd(II)	0	TSA	-	0	$2,23 \pm 0,33$	-	0	$2,03 \pm 0,21$	-
	5	$4,83 \pm 0,21$	96,5	5	$7,02 \pm 0,25$	95,7	5	$6,82 \pm 0,41$	95,8
	10	$9,55 \pm 0,39$	95,5	10	$11,59 \pm 0,52$	93,6	10	$11,57 \pm 0,20$	95,4



**Tablo 3.8 devam**

Analitler	Karahayıt Kırmızı Su			Pamukkale Termal Su		
	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan*, $\mu\text{g L}^{-1}$	%R	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan*, $\mu\text{g L}^{-1}$	%R
Cu(II)	0	$3,11 \pm 0,19$	-	0	$6,22 \pm 0,31$	-
	5	$7,86 \pm 0,29$	95,2	5	$11,13 \pm 0,41$	98,2
	10	$13,31 \pm 0,36$	102,1	10	$15,79 \pm 0,64$	95,7
Pb(II)	0	$4,32 \pm 0,18$	-	0	TSA	-
	5	$9,13 \pm 0,22$	96,3	5	$5,22 \pm 0,33$	104,4
	10	$13,83 \pm 0,33$	95,1	10	$10,39 \pm 0,54$	103,9
Co(II)	0	TSA	-	0	$11,36 \pm 0,25$	-
	5	$4,80 \pm 0,16$	96,0	5	$16,17 \pm 0,41$	96,2
	10	$9,86 \pm 0,20$	98,6	10	$21,34 \pm 1,21$	99,8
Cd(II)	0	TSA	-	0	TSA	-
	5	$4,86 \pm 0,41$	97,3	5	$4,78 \pm 0,11$	95,7
	10	$9,61 \pm 0,44$	96,1	10	$10,20 \pm 0,49$	102,0

TSA: Tayin sınır altında, \* ortalama  $\pm$  standart sapma; N:3

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Eser düzeydeki bir analitin farklı türlerinin (oksidasyon basamağı farklılığı, organik veya inorganik bileşikleri gibi) birbiri yanında tayini yani türleşmesi de önemli bir analitik kimya problemidir. Diğer yandan, gerçek örneklerdeki eser elementlerin doğrudan tayini, hem bu analitlerin derişimlerinin birçok cihazın gözlenebilme sınırının altında olması durumunda, hem de analizi zorlaştıran kompleks matrikslerinden dolayı oldukça zordur. Bu bağlamda, tez kapsamında, kolon katı faz ekstraksiyonuyla çeşitli örneklerdeki cıva türleşmesi ve deriştirilmesinin yanında, manyetik katı faz ekstraksiyonuyla bazı eser ağır metal iyonlarının deriştirilmesi için iki ayrı yöntem geliştirilmiştir.

*Tezde öncelikle Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının adsorban olarak AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesi dolgulu kolon ile gerçekleştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi ve türleşmesine dayanan bir yöntem geliştirildi (Çaylak ve diğ. 2019). Cıva türleri, FIAS 100 soğuk buhar sistemiyle bağlantılı soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. AXAD-4-NH<sub>2</sub> dolgulu kolonda, her iki cıva türü için ayrı ayrı kantitatif alıkonma ve geri kazanma için gerekli analitik değişkenler araştırıldı. Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarının her ikisi aynı anda pH 4'de kolonda kantitatif alıkonmuştur. Her iki iyonun kolondan Hg(II) iyonları, %3 (v/v) HCl ile hazırlanmış 10 mL %0,1 (w/v) tiiöüre, MeHg(I) iyonları 10 mL 6M HCl çözeltileri ile ard arda elüasyonları seçimli olarak gerçekleştirilmiştir. Örnek ve elüent çözeltilerinin akış hızı her iki tür içinde 1,5 mL min<sup>-1</sup> olarak bulundu. Örnek hacmi ise sırasıyla Hg(II) ve MeHg(I) için, sırasıyla, 125 ve 175 mL olarak bulundu. Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için sırasıyla önderiştirme faktörleri (EF); 11,7 ve 17,2 kat olarak, teorik zenginleştirme faktörleri (PF) ise, sırasıyla 12,5 ve 17,5 olarak bulundu.*

Belirlenen en uygun deney koşulları altında gözlenebilme ve tayin sınırları Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için sırasıyla, 0,148; 0,157 µg/L ve 0,494;0,525 µg/L olarak hesaplandı. Yöntemin tekrarlanabilirliği belirlenen en uygun şartlarda analit iyonlarını içeren çözeltilerin, kolondan geçirilmesinin 10 kez tekrarlanmasıyla değerlendirildi. Sonuçların bağıl standart sapmaları ve %95 güven seviyesinde geri

kazanma verimleri hesaplandı. Hg(II) ve MeHg(I)'nin geri kazanımları sırasıyla %95 güven seviyesinde  $96 \pm 1$  ve  $98 \pm 3$  olarak, %BSS'leri sırasıyla 1,75 ve 3,64 bulundu. Yöntemin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini test etmek amacıyla Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarını içeren sertifikalı örnek (NRCC-DORM 4) kullanılmıştır. Bulunan sonuçlar, sertifika değerleriyle %95'lik güven düzeyinde t-testi ile karşılaştırıldı.  $t_{\text{deneysel}}$  değerlerinin,  $t_{\text{kritik}} = 4,303$  değerinden küçük olduğundan karşılaştırılan sertifikalı ve deneysel analit derişimlerinin arasında fark olmadığı anlaşılmıştır. Bağlı hata %3,2'den küçüktür.

Her iki cıva iyonunun AXAD-4-NH<sub>2</sub> kolonundaki adsorpsiyon davranışları, Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin ve Radushkevich ve Scatchard izotermiyle değerler uygulanmıştır. Cıva iyonları için elde edilen izotermilerin yüksek R<sup>2</sup> değerleri, adsorpsiyonun modellerle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesinin adsorpsiyon kapasiteleri, Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için sırasıyla, 87,4 ve 85,2 mg g<sup>-1</sup> değerleri ile deneysel değerlere 114,9 ve 82,2 mg g<sup>-1</sup> uygunluğu ve Langmuir izotermiyle bulunan ayırma faktörleri (R<sub>L</sub>) değerleri 0 ile 1 arasında olması, her iki cıva iyonunun AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesine afinitelerinin büyük olduğunu göstermiştir. Freundlich izotermi yardımıyla adsorpsiyon yoğunluğu n, Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için sırasıyla, 0,986 (1/n = 1,014) ve 1,287 (1/n = 0,777) olarak hesaplandı. MeHg(I) için elde edilen n değerinin 1 ile 10 arasında olması, adsorpsiyonun olumlu olduğunu göstermektedir (Goldberg ve diğ. 2005). Temkin izoterminden elde edilen Hg(II) ve MeHg(I)'in bağlanma sabitleri ve yüksek adsorpsiyon enerjileri, cıva türleri ve aminlenmiş AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesi arasında bir kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını desteklemektedir. Dubinin ve Radushkevich izotermi yardımıyla adsorpsiyonun ortalama serbest enerjileri (E), Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için sırasıyla 11,95 ve 21,32 kJ mol<sup>-1</sup> bulundu. E'nin büyüklükleri Hg(II) için kimyasal adsorpsiyonu kuvvetle işaret ederken, MeHg(I) için kimyasal adsorpsiyonun yanısıra tanecik difüzyonunu da işaret etmektedir. AXAD-4-NH<sub>2</sub>'nin Hg(II) ve MeHg(I) üzerine Scatchard izotermi, korelasyon katsayıları sırasıyla, 0,9051 ve 0,8596 olan eşdeğer ve bağımsız bağlanma alanlarını gösteren doğrusal eğrileri göstermektedir. Q ve b değerleri Hg(II) ve MeHg(I) için sırasıyla 91,517; 113,982 mg g<sup>-1</sup> ve 0,0120; 0,0577 L mg<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. İncelenen izotermilerden elde edilen afinite sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve

korelasyon katsayıları temelinde aminlenmiş AXAD-4-NH<sub>2</sub> reçinesinin, Hg(II) ve MeHg(I) türlerine olan afinitesinin oldukça yüksek olduğu sonucuna varılabilir.

Yöntem çeşitli çevresel su, balık ve midye örneklerine uygulanmıştır. Yapılan ölçümlerde bu örneklerdeki, cıva değerleri ulusal ve uluslararası izin verilen düzeyin altında bulunmuştur.

*Tez kapsamında geliştirilen diğer bir yöntemde*, çevresel su örneklerindeki eser derişimde bulunan Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) katyonlarının deriştirilmesi için manyetik katı faz ekstraksiyonu esas almıştır. Yöntem, polianilinle kaplanan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıkların (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI) katı faz olarak kullanımına dayanmaktadır. Kaplama işlemiyle, PANI'nin imin ve amin gruplarıyla metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi artırılırken, örnek çözeltisinde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün çözünmesi de önlenir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI ile ekstrakte edilen analit katyonları mikroörnek enjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (MIS-FAAS) ile tayin edildi. Yöntem, kırmızı termal su, Pamukkale termal su, Hazar Denizi suyu, Akdeniz Konyaaltı sahil suyu örneklerine uygulandı. SPS-WW2 Batch 114 atıksu sertifikalı referans materyaliyle yöntemin doğruluğu kontrol edildi. Geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyonunun optimizasyonu için, pH, adsorban miktarı, elüent çözeltisinin türü, derişimi ve hacmi, numune hacmi, sonikasyon süresi, ekstraksiyon süresi, adsorbanın tekrar kullanılrlığı ve numune matriksinde bulunabilecek girişimci iyonların etkisi araştırıldı. İlk olarak en uygun örnek pH'nin belirlenmesi için uygun tampon çözeltiler kullanılarak pH 2-10 aralığında model çözeltilerin pH'leri ayarlanmış, incelenen katyonların yüzde geri kazanım verimleri incelenmiştir (Şekil 3.5). Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) katyonlarının kantitatif geri kazanımı için en iyi pH'nin 8 olduğu bulunmuştur. Adsorban miktarı, kantitatif geri kazanımı elde etmek için önemli bir diğer parametredir. Adsorbe edici maddenin etkisi 0,015-0,200 g aralığında test edildi (Şekil 3.7). Adsorbent miktarı 0,025-0,100g aralığında analitler kantitatif geri kazanıldı. En uygun Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI miktarı 0,025 g olarak belirlendi. Adsorbanda tutunan analitlerin kantitatif geri kazanımına elüentin türü, derişimi ve hacmi etkisini incelemek için hidroklorik asit, nitrik asit ve HCl/Tiyoüre çözeltilerinin farklı hacim ve derişimleri denendi (Tablo 3.1). 2M HCl ile hazırlanan 0,5 mL %0,2 (w/v) tiyoüre çözeltisiyle, adsorbandan analitler kantitatif olarak geri kazanıldı. Çalışılabilir en büyük örnek hacmi 40 mL, elüent hacmi ise 0,5 mL olduğu

için her bir element için zenginleştirme faktörü 80 olarak hesaplandı. Bu optimum koşullarda yöntemin ekstraksiyon süresi, mekanik karıştırma ile analitlerin 5 dakikada kantitatif olarak katı fazda adsorplanma ve ultrason yardımıyla 15 dakikalık elüasyon süresi olmak üzere toplam 20 dakikadır. 5 dakikadan daha kısa süreli alıkonmalar kantitatif olmakla birlikte kesinlik iyi değildi. PANI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün ilk kullanımdan sonraki kullanımlarında, analitlerin geri kazanımları belirgin olarak düşmüştür. Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) katyonlarının geri kazanım değerleri üzerine girişimci iyonlarının artan derişimlerinin etkisi değerlendirildiğinde yöntemin matriks girişimleri için iyi bir toleransa ve seçimliliğe sahip olduğu, dolayısıyla gerçek örneklere uygulanabilirliğinin mümkün olduğu öngörülmüştür.

Optimizasyon çalışmalarından sonra yöntem istatikselsel olarak incelenmiştir. Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) eser iyonları için zenginleştirme öncesi ve sonrası kalibrasyon doğruları karşılaştırılarak deneysel derişirme faktörleri (EF), diğer yandan örnek hacminin, elüent hacmine oranlanarak teorik önderişirme faktörü (PF) hesaplanarak birbirleri ile karşılaştırıldı. Deneysel zenginleştirme faktörlerinin bağıl hataları Pb(II) için -%3,66; Cd(II) için +%4,39; Cu(II) için -%0,67 ve Co(II) için -%3,43 olarak hesaplandı. Bağıl hatanın -%3,66 ile +%4,39 arasında değıştığı bulundu.

Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Co(II) iyonları için, hesaplanan gözlenebilme sınırları sırasıyla, 0,147; 1,113; 1,172 ve 0,855 µg L<sup>-1</sup> olarak, tayin sınırları ise, 0,291; 1,846; 3,306 ve 1,523 µg L<sup>-1</sup> olarak bulundu.

Yöntemin tekrarlanabilirliği belirlenen en uygun şartlarda analit iyonlarını içeren çözeltilerin, 10 kez tekrarlanmasıyla değerlendirildi. Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Co(II) iyonları için geri kazanım ve bağıl standart sapmalar sırasıyla, %97±1, %95±2, %96±2 ve %99±2 olarak bulundu. Yöntem iyi bir kesinliğe sahiptir. Yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans materyalin SPS-WW2 Batch 114 atıksu numunesinin analizi ve gerçek numune çözeltilerine bilinen miktarlarda analit eklenerek (spiking) yapılan analiz ile kontrol edilmiştir. Bulunan sonuçlar, sertifika değerleriyle %95'lik güven düzeyinde t-testi ile karşılaştırıldı. Bulunan deneysel her bir analit için bulunan t<sub>deneysel</sub> değerleri, t<sub>kritik</sub> = 4.303 değerinden küçük olduğundan karşılaştırılan değerler arasında fark olmadığı anlaşılmıştır. Bağıl hata ise tüm türler için %1,7'den küçüktür.

Optimum koşullar altında, katı faz olarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI'nin kullanıldığı MSPE yöntemi çevresel numunelere uygulanmıştır. Bulunan analit derişimleri, uluslararası bazı kuruluşların izin verdiği sınırların altındadır. Ancak konyaaltı sahil suyunda incelenen elementlerin birkısının varlığı dikkat çekmiştir. Bu türlerin varlığı, burada bulunan uluslararası limandaki gemi emisyonlarından kaynaklanabileceği ihtimalini akla getirmiştir. Ayrıca Uzer ve Acar (2007) yaptıkları bir çalışmada da, bölgenin çok katlı ve yoğun yapılaşmaya maruz kalmasından kaynaklanan, yoğun antropolojik faaliyetlerin de kirlenmeye katkısının olduğu belirtilmektedir.

MSPE'de katı faz olarak kullanılan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI'nin adsorpsiyon davranışı Langmuir ve Freundlich izotermiyle değerlendirilmiştir. İncelenen tüm analitler için elde edilen izotermilerin yüksek R<sup>2</sup> değerleri, adsorpsiyonun modellerle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI'nin Langmuir izoterminden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri, Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Co(II) iyonları için sırasıyla, 28,74; 30,40; 94,34; ve 17,15 mg g<sup>-1</sup> olarak bulundu.

Q<sub>e</sub>-C<sub>e</sub> izotermelerinde tüm analitler için eğri önce hızla yükselmiş sonra plato oluşturup maksimum değere ulaştıktan sonra hemen hemen aynı kalmıştır. Bu ortak durum adsorbana analitlerin tek katmanlı kaplandığını göstermiştir. Freundlich izotermelerinden elde edilen adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden n değerleri, tüm analitler için 1-10 arasında olması her biri için olumlu adsorpsiyonu işaret etmektedir. Langmuir izoterminden, analitlerin başlangıç derişimlerine karşılık hesaplanan boyutsuz ayırma faktörleri R<sub>L</sub> değerleri tüm analitler için 0 ila 1 arasında olup, bu analit iyonlarımıza incelenen koşullarda Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI'nin yüksek afinitesine dolayısıyla adsorpsiyon prosesinin olumlu olduğuna işaret etmektedir. Bununla birlikte, analitlerin başlangıç derişimleri arttıkça R<sub>L</sub> değerleri düşmüştür. Bu, adsorpsiyonun daha yüksek derişimlerde daha elverişli olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak geliştirilen yöntem çevresel bazı su örneklerinde Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Co(II) iyonlarının ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde kullanılabilir hız, basitlik, yüksek doğruluk ve kesinliğe sahip niteliktedir.

## 5. KAYNAKLAR

Abou-El-Sherbini, K. S., Kenawy, I. M. M., Hamed, M. A., Issa, R. M., & Elmorsi, R., "Separation and preconcentration in a batch mode of Cd (II), Cr (III, VI), Cu (II), Mn (II, VII) and Pb (II) by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicylaldimine", *Talanta*, 58(2), 289-300, (2002).

Afshar, A., Sadjadi, S. A. S., Mollahosseini, A., & Eskandarian, M. R., "Polypyrrole-polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite for the removal of Pb (II) from aqueous solution", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(2), 669-677, (2016).

Ajouyed, O., Hurel, C., Ammari, M., Allal, L. B., & Marmier, N., "Sorption of Cr (VI) onto natural iron and aluminum (oxy) hydroxides: effects of pH, ionic strength and initial concentration", *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 616-622, (2010).

Aksoy, E., Elçi, Ş. G., Siyal, A. N., & Elçi, L., "Chromium Speciation Using an Aminated Amberlite XAD-4 Resin Column Combined Microsample Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Acta Chimica Slovenica*, 65(3), 512-520, (2018).

Akramipour, R., Golpayegani, M. R., Gheini, S., & Fattahi, N., "Speciation of organic/inorganic mercury and total mercury in blood samples using vortex assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on the freezing of deep eutectic solvent followed by GFAAS", *Talanta*, 186, 17-23, (2018).

Al-Fartusie, F. S., Mohssan S.N., "Essential Trace Elements and Their Vital Roles in Human Body", *Indian Journal of Advances in Chemical Science* 5(3) 127-136, (2017)

Alfassi, Z. and Wai, C. M. (Eds.), "*Preconcentration techniques for trace elements*", London CRC press. (1992).

Almeida, I. L., Oliveira, M. D., Silva, J. B., & Coelho, N. M., "Suitable extraction of soils and sediments for mercury species and determination combined with the cold vapor generation atomic absorption spectrometry technique", *Microchemical Journal*, 124, 326-330, (2016).

Altunay, N., "Utility of ultrasound assisted-cloud point extraction and spectrophotometry as a preconcentration and determination tool for the sensitive quantification of mercury species in fish samples", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 189, 167-175, (2018).

Anderson, K. A., Mercury analysis in environmental samples by cold vapor techniques. “*Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*”, 2960-2973, (2006).

Aras, N. K. and Ataman, O. Y., “*Trace element analysis of food and diet*”, Royal Society of Chemistry, RSC Publishing, Cambridge, UK (2007).

Arica, M. Y. and Bayramoglu, G., “Polyaniline coated magnetic carboxymethyl cellulose beads for selective removal of uranium ions from aqueous solution”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 310(2), 711-724, (2016).

Asgharinezhad, A. A., Ebrahimzadeh, H., Mirbabaei, F., Mollazadeh, N., & Shekari, N., “Dispersive micro-solid-phase extraction of benzodiazepines from biological fluids based on polyaniline/magnetic nanoparticles composite”, *Analytica chimica acta*, 844, 80-89, (2014).

Aizpun, B., Fernández, M. L., Blanco, E., & Sanz-Medel, A., “Speciation of inorganic mercury (II) and methylmercury by vesicle-mediated high-performance liquid chromatography coupled to cold vapour atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9(11), 1279-1284, (1994).

Bagheri, H., & Gholami, A., “Determination of very low levels of dissolved mercury (II) and methylmercury in river waters by continuous flow with on-line UV decomposition and cold-vapor atomic fluorescence spectrometry after pre-concentration on a silica gel-2-mercaptobenzimidazol sorbent. *Talanta*, 55(6), 1141-1150, (2001).

Bagheri, H., Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., & Khoshsavar, H., “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, (2012).

Bagheri, H., Khanipour, P., & Roostaie, A., “A flow injection  $\mu$ -solid phase extraction system based on electrospun polyaniline nanocomposite”, *Journal of Chromatography A*, 1433, 34-40, (2016).

Baig, J. A., Hol, A., Akdogan, A., Kartal, A. A., Divrikli, U., Kazi, T. G., & Elci, L., “A novel strategy for chromium speciation at ultra-trace level by microsample injection flame atomic absorption spectrophotometry”. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(9), 1509-1517, (2012).

Barkay, T., Miller, S.M., Summers, A.O., “Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems”, *FEMS Microbiology Reviews*, 27, (2-3), 355-384, (2003).



Batista, B. L., Rodrigues, J. L., De Souza, S. S., Souza, V. C. O., & Barbosa, F. “Mercury speciation in seafood samples by LC–ICP-MS with a rapid ultrasound-assisted extraction procedure: Application to the determination of mercury in Brazilian seafood samples” *Food chemistry*, 126(4), 2000-2004, (2011).

Batley, G. E., & Matousek, J. P., “Determination of heavy metals in sea water by atomic absorption spectrometry after electrodeposition on pyrolytic graphite-coated tubes” *Analytical Chemistry*, 49(13), 2031-2035, (1977).

Baytak, S., & Arslan, Z., “Solid Phase Extraction of Trace Elements in Water and Tissue Samples on a Mini Column with Diphenylcarbazone Impregnated Nano-TiO<sub>2</sub> and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”, *CLEAN–Soil, Air, Water*, 43(6), 822-829, (2015).

Behbahani, M., Bide, Y., Salarian, M., Niknezhad, M., Bagheri, S., Bagheri, A., & Nabid, M. R., “The use of tetragonal star-like polyaniline nanostructures for efficient solid phase extraction and trace detection of Pb (II) and Cu (II) in agricultural products, sea foods, and water samples”, *Food chemistry*, 158, 14-19, (2014).

Benavides, M. P., Gallego, S. M., & Tomaro, M. L., “Cadmium toxicity in plants”, *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17(1), 21-34, (2005).

Bhatt, K. D., Vyas, D. J., Gupte, H. S., Makwana, B. A., Darjee, S. M., & Jain, V. K., “Solid phase extraction, preconcentration and sequential separation of U (VI), Th (IV), La (III) and Ce (III) by Octa-O-methoxy resorcin [4] arene based Amberlite XAD-4 Chelating Resin”, *World J. Anal. Chem*, 2(2), 31-41, (2014).

Bhatti, A. A., Memon, S., Memon, N., Bhatti, A. A., & Solangi, I. B., “Evaluation of chromium (VI) sorption efficiency of modified Amberlite XAD-4 resin”, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1111-S1118, (2017).

Bittrich, D. R., Chadwick, S. P., Babiarz, C. L., Manolopoulos, H., Rutter, A. P., Schauer, J. J. and Herckes, P., “Speciation of Mercury(II) and Methylmercury in Cloud and Fog Water”, *Aerosol and Air Quality Research*, 11(2), 161-169, (2011).

Bloom, N. and Fitzgerald, W. F., “Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection”, *Analytica Chimica Acta*, 208, 151-161, (1988).

Boszke, L., Glosinska, G. And Siepak, J., “Some aspects of speciation of mercury in water environment”, *Polish Journal of Environmental Studies*, 11(4), 285-298, (2002).

Bououdina, M. (Ed.), “*Handbook of research on nanoscience, nanotechnology, and advanced materials*”, IGI Global, 9, (2014).

Brown, R. J., & Milton, M. J., Analytical techniques for trace element analysis: an overview. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(3), 266-274, (2005).

Bunkoed, O., Rueankaew, T., Nurerk, P., & Kanatharana, P., "Polyaniline-coated cigarette filters as a solid-phase extraction sorbent for the extraction and enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbon in water samples", *Journal of separation science*, 39(12), 2332-2339, (2016).

Camel, V., "Solid phase extraction of trace elements", Review, *Spectrochimica Acta Part B* 58, 1177-1233, (2003).

Candir, S., Narin, I., & Soylak, M., "Ligandless cloud point extraction of Cr (III), Pb (II), Cu (II), Ni (II), Bi (III), and Cd (II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination", *Talanta*, 77(1), 289-293, (2008).

Cai, Y., Jaffé, R., Alli, A., & Jones, R. D., "Determination of organomercury compounds in aqueous samples by capillary gas chromatography-atomic fluorescence spectrometry following solid-phase extraction", *Analytica Chimica Acta*, 334(3), 251-259, (1996).

Cefalu, W. T., & Hu, F. B., "Role of chromium in human health and in diabetes", *Diabetes care*, 27(11), 2741-2751, (2004).

Chang, T. C., You, S. J., Yu, B. S., & Kong, H. W., "The fate and management of high mercury-containing lamps from high technology industry", *Journal of hazardous materials*, 141, 3, 784-792, (2007).

Chen, J., & Teo, K. C., "Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction", *Analytica Chimica Acta*, 450(1-2), 215-222, (2001).

Chen, B., Wu, Y., Guo, X., He, M., & Hu, B., "Speciation of mercury in various samples from the micro-ecosystem of East Lake by hollow fiber-liquid-liquid-liquid microextraction-HPLC-ICP-MS", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(4), 875-881, (2015).

Cheng, H., Wu, C., Shen, L., Liu, J., & Xu, Z., "Online anion exchange column preconcentration and high performance liquid chromatographic separation with inductively coupled plasma mass spectrometry detection for mercury speciation analysis", *Analytica chimica acta*, 828, 9-16, (2014).

Clarkson, T. W., & Magos, L., "The toxicology of mercury and its chemical compounds", *Critical reviews in toxicology*, 36, 8, 609-662, (2006).

Clevenger, W. L., Smith, B. W., & Winefordner, J. D., "Trace determination of mercury: a review", *Critical reviews in analytical Chemistry*, 27, 1, 1-26, (1997).

Committee on the Toxicological Effects of Methylmercury, Board on Environmental Studies and Toxicological Effects of Methylmercury, Commission on Life Sciences, National Research Council. "Toxicological Effects of Methylmercury," Washington, DC: National Academic Press, 4, (2000).

Covaci, E., Angyus, S. B., Senila, M., Ponta, M., Darvasi, E., Frentiu, M., & Frentiu, T., "Eco-scale non-chromatographic method for mercury speciation in fish using formic acid extraction and UV-Vis photochemical vapor generation capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry", *Microchemical Journal*, 141, 155-162, (2018).

Çaylak, O., Gökhan Elçi, S., Höl, A., Akdoğan, A., Divrikli, U., Elçi, L., "Use of an aminated Amberlite XAD-4 column coupled to flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry for mercury speciation in water and fish tissue samples", *Food Chemistry*, 274, 487-493, (2019).

da Silva, M. A. M., Frescura, V. L. A., & Curtius, A. J., "Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(7), 803-813, (2000).

Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> onto phosphoric acid modified rice husk", *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45, (2012).

Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Kazemi, E., Ahmad, S., Khormizi, H., & Tammadon, F., "Synthesis of nano-pore size Ag (I)-imprinted polymer for the extraction and preconcentration of silver ions followed by its determination with flame atomic absorption spectrometry and spectrophotometry using localized surface plasmon resonance peak of silver nanoparticles", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(6), 1180-1190, (2015).

Dakova, I., Yordanova, T., & Karadjova, I., "Non-chromatographic mercury speciation and determination in wine by new core-shell ion-imprinted sorbents", *Journal of Hazardous Materials*, 231-232, 49-56, (2012).

Das, S. K., Das, A. R., & Guha, A. K., "A study on the adsorption mechanism of mercury on *Aspergillus versicolor* biomass", *Environmental science & technology*, 41(24), 8281-8287, (2007).

Dave, S. R., Kaur, H., & Menon, S. K., “Selective solid-phase extraction of rare earth elements by the chemically modified Amberlite XAD-4 resin with azacrown ether”, *Reactive and Functional Polymers*, 70(9), 692-698, (2010).

Dawodu, F. A., Akpomie, G. K., & Abuh, M. A. “Equilibrium isotherm studies on the batch sorption of Copper (II) ions from aqueous solution onto Nsu clay”, *Int J Sci Eng Res*, 3, 1-7, (2012).

De Wuilloud, J. C. A., Wuilloud, R. G., Olsina, R. A., & Martinez, L. D., “Separation and preconcentration of inorganic and organomercury species in water samples using a selective reagent and an anion exchange resin and determination by flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(4), 389-394, (2002).

de Quadros, D. P., Campanella, B., Onor, M., Bramanti, E., Borges, D. L., & D'Ulivo, A., “Mercury speciation by high-performance liquid chromatography atomic fluorescence spectrometry using an integrated microwave/UV interface. Optimization of a single step procedure for the simultaneous photo-oxidation of mercury species and photo-generation of Hg<sup>0</sup>”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 101, 312-319, (2014).

Delle Site, A., “Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants”, A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30(1), 187-439,(2001).

Deng, B., Xiao, Y., Xu, X., Zhu, P., Liang, S., & Mo, W., “Cold vapor generation interface for mercury speciation coupling capillary electrophoresis with electrothermal quartz tube furnace atomic absorption spectrometry: Determination of mercury and methylmercury”, *Talanta*, 79(5), 1265-1269, (2009).

Deng, D., Zhang, S., Chen, H., Yang, L., Yin, H., Hou, X., & Zheng, C., “Online solid sampling platform using multi-wall carbon nanotube assisted matrix solid phase dispersion for mercury speciation in fish by HPLC-ICP-MS”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(4), 882-887, (2015).

Depecker, G., Branger, C., Margaillan, A., Pigot, T., Blanc, S., Robert-Peillard, F., ... & Boudenne, J. L., “Synthesis and applications of XAD-4-DAN chelate resin for the separation and determination of Se (IV)”, *Reactive and Functional Polymers*, 69(12), 877-883, (2009).

Dhand, C., Das, M., Datta, M., & Malhotra, B. D., “Recent advances in polyaniline based biosensors”, *Biosensors and Bioelectronics*, 26(6), 2811-2821, (2011).

Directive, R. (2003). Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous

substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union*, 13, L37.

Döker, S. And Boşgelmez, İ. İ., “Rapid extraction and reverse phase-liquid chromatographic separation of mercury (II) and methylmercury in fish samples with inductively coupled plasma mass spectrometric detection applying oxygen addition into plasma”, *Food chemistry*, 184, 147-153, (2015).

Dubinina, M. M. and Radushkevich, L. V., “Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chem. Zentr*, 1(1), 875,(1947).

Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, V. N., Soylak, M., Elci, L., Sentürk, H. B., & Tüfekci, M., “Solid-phase extraction of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)”, *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 347-355, (2007).

Djozan, D. and Bahar, S., “Solid-phase microextraction of aliphatic alcohols based on polyaniline coated fibers”, *Chromatographia*, 59(1-2), 95-99, (2004).

Ebdon, L., & Evans, E. H., “An introduction to analytical atomic spectrometry”, John Wiley & Sons., 151-152, (1998).

Elçi, L., Şahin, U., & Öztaş, S., “Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation”, *Talanta*, 44(6), 1017-1023, (1997).

Elçi, L., Arslan, Z., & Tyson, J. F., “Flow injection solid phase extraction with Chromosorb 102: determination of lead in soil and waters by flame atomic absorption spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(7), 1109-1116, (2000).

Fang, Z., Růžička, J., & Hansen, E. H., “An efficient flow-injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry”, *Analytica chimica acta*, 164, 23-39, (1984).

Faraji, M., Yamini, Y., Saleh, A., Rezaee, M., Ghambarian, M., & Hassani, R., “A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples”, *Analytica chimica acta*, 659(1), 172-177, (2010).

Farajzadeh, M. A., & Fallahi, M. R., “Simultaneous cloud-point extraction of nine cations from water samples and their determination by flame atomic absorption spectrometry”, *Analytical sciences*, 22(4), 635-639, (2006).

Feast, W. J., Tsibouklis, J., Pouwer, K. L., Groenendaal, L., & Meijer, E. W., "Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers", *Polymer*, 37(22), 5017-5047, (1996).

Flora, S. J., Flora, G., and Saxena, G., "Environmental occurrence, health effects and management of lead poisoning. In *Lead*, 158-228, (2006).

Freundlich, H., "*Adsorption in solution*", *Phys Chem Soc.*, 40:1361–1368, (1906).

Galignani, M., Valero, M., Brunetto, M. R., Burguera, J. L., Burguera, M., & de Pena, Y. P., "Sequential determination of Se (IV) and Se (VI) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry with HCl/HBr microwave aided pre-reduction of Se (VI) to Se (IV) ", *Talanta*, 52(6), 1015-1024, (2000).

Gao, Q., Zheng, H. B., Luo, D., Ding, J. and Feng, Y. Q., "Facile synthesis of magnetic one-dimensional polyaniline and its application in magnetic solid phase extraction for fluoroquinolones in honey samples", *Analytica chimica acta*, 720, 57-62, (2012).

Gauglitz, G. and Vo-Dinh, T. (Eds.), "*Handbook of spectroscopy*", John Wiley & Sons., 447-448, (2006).

Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknam, K., Niknam, E., Najibi, A., & Soylak, M., "Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium (II), lead (II), palladium (II) and silver (I) in environmental samples", *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1022-1027, (2009).

Ghaedi, M., Ahmadi, F., & Soylak, M., "Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples", *Journal of Hazardous Materials*, 147(1), 226-231, (2007).

Gholivand, M. B., & Abolghasemi, M. M., "Inside needle capillary adsorption trap device for headspace solid-phase dynamic extraction based on polyaniline/hexagonally ordered silica nanocomposite", *Journal of separation science*, 35(5-6), 695-701, (2012).

Ghiasvand, A., Dowlatshah, S., Nouraei, N., Heidari, N., & Yazdankhah, F., "A solid-phase microextraction platinized stainless steel fiber coated with a multiwalled carbon nanotube-polyaniline nanocomposite film for the extraction of thymol and carvacrol in medicinal plants and honey", *Journal of Chromatography A*, 1406, 87-93, (2015).

Ghiasvand, A. R., Shadabi, S., Mohagheghzadeh, E., & Hashemi, P., "Homogeneous liquid–liquid extraction method for the selective separation and preconcentration of ultra trace molybdenum", *Talanta*, 66(4), 912-916, (2005).

Giakisikli, G. and Anthemidis, A. N., “Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation”, A review. *Analytica chimica acta*, 789, 1-16, (2013). Goldberg, S., Tabatabai, M. A., Sparks, D. L., Al-Amoodi, L., & Dick, W. A., “Equations and models describing adsorption processes in soils”, *Soil Science Society of America Book Series*, 8, 489, (2005).

Grandjean, P., “Widening perspectives of lead toxicity: A review of health effects of lead exposure in adults”, *Environmental research*, 17(2), 303-321, (1978).

Grijalba, A. C., Quintas, P. Y., Fiorentini, E. F., & Wuilloud, R. G., “Usefulness of ionic liquids as mobile phase modifiers in HPLC-CV-AFS for mercury speciation analysis in food”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(5), 822-834, (2018).

Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng, S., & Liu, J., “Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry”, *Talanta*, 62(1), 207-213, (2004).

Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng, S., & Tian, M., “Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio) aniline-functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 504(2), 319-324, (2004).

Gupta, R. K., Singh, R. A., & Dubey, S. S., “Removal of mercury ions from aqueous solutions by composite of polyaniline with polystyrene”, *Separation and Purification Technology*, 38(3), 225-232, (2004).

Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T., “Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212-223, (1966).

Hameed, B. H., Salman, J. M., & Ahmad, A. L., “Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones”, *Journal of hazardous materials*, 163(1), 121-126, (2009).

Hameed, B. H., Tan, I. A. W., & Ahmad, A. L., “Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, 144(2), 235-244, (2008).

Harada, M., “Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution”, *Critical Reviews in Toxicology*, 25, 1, 1-24, (1995).

Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín, S., “Peña-Crecente, R. M., & Otárola-Jiménez, J. “Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: a review”, *Analytica chimica acta*, 892, 10-26, (2015).

Ho, Y. S., Porter, J. F., & McKay, G., "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems", *Water, Air, and Soil Pollution*, 141(1-4), 1-33, (2002).

Hiraide, M., Ito, T., Baba, M., Kawaguchi, H., & Mizuike, A., "Multielement preconcentration of trace heavy metals in water by coprecipitation and flotation with indium hydroxide for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Analytical Chemistry*, 52(6), 804-807, (1980).

Hu, P., Wang, X., Yang, L., Yang, H., Tang, Y., Luo, H., ... & Huang, K., "Speciation of mercury by hydride generation ultraviolet atomization-atomic fluorescence spectrometry without chromatographic separation", *Microchemical Journal*, 143, 228-233, (2018).

Huang, C., & Hu, B., "Silica-coated magnetic nanoparticles modified with  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(3), 437-444, (2008).

Huang, W. S., Humphrey, B. D., & MacDiarmid, A. G., "Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(8), 2385-2400, (1986).

Hutchinson, T. C., "Effect of heavy metal pollution on plants", *Effect of Trace Metals on Plant Function*, 1, 171-185, (1981).

Ibrahim, M. B., & Sani, S. "Comparative isotherms studies on adsorptive removal of Congo red from wastewater by watermelon rinds and neem-tree leaves", *Open Journal of Physical Chemistry*, 4(04), 139, (2014).

Ince, A., Bayramoglu, G., Karagoz, B., Altintas, B., Bicak, N., & Arica, M. Y., "A method for fabrication of polyaniline coated polymer microspheres and its application for cellulase immobilization", *Chemical engineering journal*, 189, 404-412, (2012).

IUPAC 1976, Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis-II. Data Interpretation, Pure & App. Chem., Pergamon Press, Printed in Great Britain, 45, 99-103, (1976).

Jackwerth, E., Mizuike, A., Zolotov, Y. A., Berndt, H., Hohn, R., & Kuzmin, N. M. "Separation and preconcentration of trace substances. 1. Preconcentration for inorganic trace analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 51(5), 1195, (1979).



Jagadeesan, K., “High-throughput screening of solid-phase extraction materials using mass spectrometry”, Ph.D Thesis, Department of Biomedical Engineering, Lund University, (2017)

Jain, V. K., Mandalia, H. C., Gupte, H. S., & Vyas, D. J., “Azocalix [4] pyrrole Amberlite XAD-2: New polymeric chelating resins for the extraction, preconcentration and sequential separation of Cu (II), Zn (II) and Cd (II) in natural water samples”, *Talanta*, 79(5), 1331-1340, (2009).

Jensen, F. O., Dolezal, J., & Langmyhr, F. J., “Atomic-absorption spectrometric determination of cadmium, lead and zinc in salts or salt solutions by hanging mercury drop electrodeposition and atomization in a graphite furnace”, *Analytica Chimica Acta*, 72(2), 245-250, (1974).

Jnr, M. H., & Spiff, A. I., “Equilibrium sorption study of Al<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass”, *Acta Chim. Slov*, 52, 174-181, (2005).

Jolivet, J. P., Chanéac, C., & Tronc, E., “Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks”, *Chemical Communications*, (5), 481-483, (2004).

Jiang, X., Cheng, J., Zhou, H., Li, F., Wu, W., & Ding, K., “Polyaniline-coated chitosan-functionalized magnetic nanoparticles: preparation for the extraction and analysis of endocrine-disrupting phenols in environmental water and juice samples”, *Talanta*, 141, 239-246, (2015).

Jiang, Z. T., Yu, J. C., & Liu, H. Y., “Simultaneous determination of cobalt, copper and zinc by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration on PAR-loaded ion-exchange resin”, *Analytical sciences*, 21(7), 851-854, (2005).

Jin, L., & Bai, R., “Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads”, *Langmuir*, 18(25), 9765-9770, (2002).

Kalfa, O. M., Yalçınkaya, Ö., & Türker, A. R., “Synthesis of nano B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium”, *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 455-461, (2009).

Kallithrakas-Kontos, N., & Foteinis, S., “Recent Advances in the Analysis of Mercury in Water-Review”, *Current Analytical Chemistry*, 12(1), 22-36, (2016).

Kara, D., Fisher, A., & Hill, S. J., "Comparison of some newly synthesized chemically modified Amberlite XAD-4 resins for the preconcentration and determination of trace elements by flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)", *Analyst*, 131(11), 1232-1240, (2006).

Karimi, H., Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Rajabi, H. R., Soylak, M., & Karami, B., "Development of a selective and sensitive flotation method for determination of trace amounts of cobalt, nickel, copper and iron in environmental samples", *Journal of hazardous materials*, 151(1), 26-32, (2008).

Kazi, T. G., Shah, F., Afridi, H. I., Khan, S., Arian, S. S., & Brahman, K. D., "A green preconcentration method for determination of cobalt and lead in fresh surface and waste water samples prior to flame atomic absorption spectrometry", *Journal of analytical methods in chemistry*, 1, 1-8, (2012).

Khalilian, F., & Adl, Y. A., "Magnetic Solid Phase Extraction of Triazine Herbicides From Environmental Aquatic Media Using Polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite", [\*Journal of Applied Chemical Research \(JACR\)\*](#), 10(3), 51 - 63, (2016).

Khoomrung, S., "Analysis of total arsenic in soil and edible plant samples from Ronphibun sub-district, Nakorn Si Thammarat province by hydride generation atomic absorption spectrophotometry", Ph.D Thesis, Prince of Songkla University, Pattani Campus, (2006).

Kot, A., & Namiesnik, J., "The role of speciation in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*", 19(2-3), 69-79, (2000).

Krawczyk, M., & Stanisz, E., "Ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction with nano-TiO<sub>2</sub> as adsorbent for the determination of mercury species", *Talanta*, 161, 384-391, (2016).

Krishna, M. B., Ranjit, M., Karunasagar, D., & Arunachalam, J., "A rapid ultrasound-assisted thiourea extraction method for the determination of inorganic and methyl mercury in biological and environmental samples by CVAAS", *Talanta*, 67(1), 70-80,(2005).

Krishna, M. B., Chandrasekaran, K., & Karunasagar, D., "On-line speciation of inorganic and methyl mercury in waters and fish tissues using polyaniline micro-column and flow injection-chemical vapour generation-inductively coupled plasma mass spectrometry (FI-CVG-ICPMS) ", *Talanta*, 81(1), 462-472, (2010).

Krishna, M. B., & Karunasagar, D., “Robust ultrasound assisted extraction approach using dilute TMAH solutions for the speciation of mercury in fish and plant materials by cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS)”, *Analytical Methods*, 7(5), 1997-2005, (2015).

Kirk, R. E., & Othmer, D. F. 5Ed., *Encyclopedia of chemical technology*: Wiley-Interscience, 7, 513, (2001).

Kumar, M., Rathore, D. P. S., & Singh, A. K., “Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper (II), cobalt (II), cadmium (II), nickel (II), zinc (II) and lead (II)”, *Talanta*, 51(6), 1187-1196, (2000).

Lauwerys, R., & Lison, D., “Health risks associated with cobalt exposure—an overview”, *Science of the Total Environment*, 150(1-3), 1-6, (1994).

Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. N., “Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications”, *Chemical reviews*, 108(6), 2064-2110, (2008).

Le, X. C., Cullen, W. R., Reimer, K. J., & Brindle, I. D., “A new continuous hydride generator for the determination of arsenic, Antimony and tin by hydride generation atomic absorption spectrometry”, *Analytica chimica acta*, 258(2), 307-315,(1992).

Lee, S. (Ed.), “*Encyclopedia of chemical processing*”, Taylor & Francis US, 1, 527,533,535, (2006).

Lee, P. M., Chen, Z., Li, L., & Liu, E., “Reduced graphene oxide decorated with tin nanoparticles through electrodeposition for simultaneous determination of trace heavy metals”, *Electrochimica Acta*, 174, 207-214, (2015).

Leng, G., Chen, W., & Wang, Y., “Speciation analysis of mercury in sediments using ionic-liquid-based vortex-assisted liquid–liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography and cold vapor atomic fluorescence spectrometry”, *Journal of separation science*, 38(15), 2684-2691, (2015).

Leon-Gonzalez, M. E., & Perez-Arribas, L. V., “Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration”, *Journal of Chromatography A*, 902(1), 3-16. (2000).

Li, A., Zhang, Q., Chen, J., Fei, Z., Long, C., & Li, W., “Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4”, *Reactive and Functional Polymers*, 49(3), 225-233, (2001).

Li, J., Liu, J., Lu, W., Gao, F., Wang, L., Ma, J., Huitao, L & Chen, L., “Speciation analysis of mercury by dispersive solid-phase extraction coupled with capillary electrophoresis”, *Electrophoresis*, 39,1763–1770, (2018).

Li, X., Zhong, M., Xu, S., & Sun, C., “Determination of phthalates in water samples using polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography”, *Journal of chromatography A*, 1135(1), 101-108, (2006).

Li, X., Chen, J., & Du, L., “Analysis of chloro-and nitrobenzenes in water by a simple polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography”, *Journal of Chromatography A*, 1140(1-2), 21-28, (2007).

Liang, L., Horvat, M., & Bloom, N. S., “An improved speciation method for mercury by GC/CVAFS after aqueous phase ethylation and room temperature precollection”, *Talanta*, 41(3), 371-379,(1994).

Liang, L., Bloom, N. S., & Horvat, M., “Simultaneous determination of mercury speciation in biological materials by GC/CVAFS after ethylation and room-temperature precollection”, *Clinical Chemistry*, 40(4), 602-607,(1994).

Lindon, J. C., Tranter, G. E., & Koppenaal, D. 2.nd edition “*Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*”, Academic Press, 2630, (2010).

Linhart, O., Kolorosová-Mrázová, A., Kratzer, J., Hraníček, J., & Červený, V., “Mercury Speciation in Fish by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Post-Column Ultraviolet (UV)-Photochemical Vapor Generation (PVG): Comparison of Conventional Line-Source and High-Resolution Continuum Source (HR-CS) Atomic Absorption Spectrometry (AAS) ”, *Analytical Letters*, 1-20, (2018).

Liu, Y., “Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 274(1), 34-36, (2006).

Liu, J., Chen, H., Mao, X., & Jin, X., “Determination of trace copper, lead, cadmium, and iron in environmental and biological samples by flame atomic absorption spectrometry coupled to flow injection on-line coprecipitation preconcentration using DDTC-nickel as coprecipitate carrier”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 76(4), 267-282, (2000).

Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., & Robert, D., “*Green materials for energy, products and depollution*”, Springer, 382-383, (2013).

Londonio, A., Hasuoka, P. E., Pacheco, P., Gil, R. A., & Smichowski, P., “Online solid phase extraction-HPLC-ICP-MS system for mercury and methylmercury preconcentration using functionalised carbon nanotubes for their determination in dietary supplements”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(10), 1737-1744, (2018).

Ma, S., He, M., Chen, B., Deng, W., Zheng, Q., & Hu, B., “Magnetic solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of mercury in environmental water and human hair samples”, *Talanta*, 146, 93-99, (2016).

Mahramanlıoğlu, M., Kizilcikli, I., & Bicer, I. O., “Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth”, *Journal of Fluorine Chemistry*, 115(1), 41-47, (2002).

Maquieira, A., Elmahadi, H. A., & Puchades, R. “Immobilized cyanobacteria for online trace metal enrichment by flow injection atomic absorption spectrometry. ” *Analytical Chemistry*, 66(21), 3632-3638, (1994).

Makiese, J. L., “Speciation of Mercury in Different Environmental Compartments Design, Development and Optimization of Analytical Methods and Procedures”, Master of Science, Faculty of Science, University of Witwatersrand, Johannesburg (2008).

Manzoori, J. L., & Karim-Nezhad, G., “Selective cloud point extraction and preconcentration of trace amounts of silver as a dithizone complex prior to flame atomic absorption spectrometric determination”, *Analytica chimica acta*, 484(2), 155-161, (2003).

Masque, N., Galia, M., Marce, R. M., & Borrull, F., “Chemically modified polymeric resin used as sorbent in a solid-phase extraction process to determine phenolic compounds in water”, *Journal of Chromatography A*, 771(1-2), 55-61, (1997).

Matusiewicz, H. and Lesiński, M., “Electrodeposition sample introduction for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Rh, Ru) in road dust by electrothermal atomic absorption spectrometry. (2002).

Mehdinia, A., Roohi, F., & Jabbari, A., “Rapid magnetic solid phase extraction with in situ derivatization of methylmercury in seawater by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline nanoparticle”, *Journal of Chromatography A*, 1218(28), 4269-4274, (2011).

Mehdinia, A., & Fazlollah Mousavi, M., “Enhancing extraction rate in solid-phase microextraction by using nano-structured polyaniline coating”, *Journal of separation science*, 31(20), 3565-3572, (2008).

Mehdinia, A., Esfandiarnajad, R., & Jabbari, A., “Magnetic nanocomposite of self-doped polyaniline–graphene as a novel sorbent for solid-phase extraction”, *Journal of separation science*, 38(1), 141-147, (2015).

Mehdinia, A., “Preconcentration and determination of organochlorine pesticides in seawater samples using polyaniline/polypyrrole-cellulose nanocomposite-based solid

phase extraction and gas chromatography-electron capture detection”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(11), 2048-2053, (2014).

Meng, J., Shi, C., Wei, B., Yu, W., Deng, C., & Zhang, X., “Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@ PANI magnetic microspheres for the extraction and analysis of phenolic compounds in water samples by gas chromatography–mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 1218(20), 2841-2847, (2011).

Mester, Z. and Sturgeon, R. E., “*Sample preparation for trace element analysis*”, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 41, 450, (2003).

Minagawa, K., Takizawa, Y., & Kifune, I., “Determination of very low levels of inorganic and organic mercury in natural waters by cold-vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration on a chelating resin”, *Analytica Chimica Acta*, 115, 103-110,(1980).

Minjia, H., Chao, T., Qunfang, Z., & Guibin, J., “Preparation of polyaniline coating on a stainless-steel wire using electroplating and its application to the determination of six aromatic amines using headspace solid-phase microextraction”, *Journal of Chromatography A*, 1048(2), 257-262, (2004).

Mizuike, A., “Enrichment techniques in inorganic trace analysis. Present status and future prospects”, *Anal. Chem.* 319, 415-417, (1984).

Mizuike, A., Hiraide, M., & Mizuno, K., “Preconcentration of trace heavy metals in large aqueous samples by coprecipitation—flotation in a flow system. *Analytica Chimica Acta*, 148, 305-309, (1983).

Mizuike, A., “Preconcentration techniques for inorganic trace analysis Anreicherungsverfahren für die anorganische Spurenanalyse”, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 324(7), 672-677, (1986).

Mondal, B. C., & Das, A. K., “Determination of mercury species with a resin functionalized with a 1, 2-bis (o-aminophenylthio) ethane moiety”, *Analytica Chimica Acta*, 477(1), 73-80,(2003).

Moniri, E., Panahi, H. A., Nezhati, M. N., Mahmoudi, F., & Karimi, M. (2010). Amberlite XAD-4 Functionalized with 1-amino-2-naphthole for Determination and Preconcentration of Copper (II) in Aqueous Solution by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 67, 674-676.

Mousavi, M., Noroozian, E., Jalali-Heravi, M., & Mollahosseini, A., “Optimization of solid-phase microextraction of volatile phenols in water by a polyaniline-coated Pt-fiber using experimental design”, *Analytica chimica acta*, 581(1), 71-77, (2007).

Narin, I., & Soylak, M., “The uses of 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) impregnated Ambersorb 563 resin on the solid phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 60(1), 215-221, (2003).

Narin, I., Soylak, M., Kayakirilmaz, K., Elci, L., & Dogan, M., “Preparation of a chelating resin by immobilizing 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol on amberlite XAD-16 and its application of solid phase extraction of Ni (II), Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II), and Cr (III) in natural water samples”, *Analytical Letters*, 36(3), 641-658, (2003).

Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., & Tuntulani, T., “Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb (II), Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cd (II) ”, *Talanta*, 71(3), 1075-1082, (2007).

Nordberg, G. F., “Health hazards of environmental cadmium pollution”, *Ambio*, 55-66, (1974).

Nielsen F.H., “Trace Elements. In *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition* (2nd ed.)”, B. Caballero, L. Trugo, P. Finglas (Eds.), Academic Press, London, England, 5820-5828, (2003).

Nurerk, P., Kanatharana, P., & Bunkoed, O., “Polyaniline-coated magnetite nanoparticles incorporated in alginate beads for the extraction and enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples”, *International journal of environmental analytical chemistry*, 97(2), 145-158, (2017).

Okamoto, Y., Nomura, Y., Nakamura, H., Iwamaru, K., Fujiwara, T., & Kumamaru, T., “High preconcentration of ultra-trace metal ions by liquid–liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes”, *Microchemical Journal*, 65(3), 341-346, (2000).

Onsosyen, E., & Skaugrud, O., “Metal recovery using chitosan. *Journal of chemical Technology and Biotechnology*, 49(4), 395-404, (1990).

Oral, E. V., Dolak, I., Temel, H., & Ziyadanogullari, B. (2011). Preconcentration and determination of copper and cadmium ions with 1, 6-bis (2-carboxy aldehyde phenoxy) butane functionalized Amberlite XAD-16 by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 724-730.

Ortiz, A. I. C., Albarrán, Y. M., & Rica, C. C., “Evaluation of different sample pre-treatment and extraction procedures for mercury speciation in fish samples”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(12), 1595-1601,(2002).

Ozdes, D., Duran, C., Bayrak, H., Serencam, H., & BASRI SENTURK, H., “Solid phase extraction of Cd (II) and Pb (II) ions by a new carbothioamide derivative”, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58(4), 2204-2208, (2013).

Palmisano, F., Zambonin, P. G., & Cardellicchio, N., “Speciation and simultaneous determination of mercury species in dolphin liver by liquid chromatography with on-line cold vapor atomic absorption spectrometry”, *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 346(6), 648-652,(1993).

Panahi, H. A., Kalal, H. S., Moniri, E., Nezhati, M. N., Menderjani, M. T., Kelahrodi, S. R., & Mahmoudi, F., “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. (2009).

Parham, H., Pourreza, N., & Rahbar, N., “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, (2009).

Pawliszyn, J. (Ed.), “*Sampling and sample preparation for field and laboratory: fundamentals and new directions in sample preparation*”, Elsevier. 37, 409, (2002).

Pehlivan, E., Yanık, B. H., Ahmetli, G., & Pehlivan, M. “Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp”, *Bioresource technology*, 99(9), 3520-3527, (2008).

Pehlivan, E., Altun, T., & Parlayici, Ş., “Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution”, *Food chemistry*, 135(4), 2229-2234, (2012).

Pourreza, N., Parham, H., Kiasat, A. R., Ghanemi, K., & Abdollahi, N., “Solid phase extraction of mercury on sulfur loaded with N-(2-chloro benzoyl)-N'-phenylthiourea as a new adsorbent and determination by cold vapor atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 78(4), 1293-1297, (2009).

Prasad, M. N. V., “Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants” *Environmental and Experimental Botany*, 35(4), 525-545, (1995).

Prashanth, L., Kattapagari, K. K., Chitturi, R. T., Baddam, V. R. R., & Prasad, L. K., “A review on role of essential trace elements in health and disease”, *Journal of Dr. NTR University of Health Sciences*, 4(2), 75, (2015).

Rafighi, P., Yafthian, M. R., & Haghghi, B., “Magnetic nanofibrous polyaniline nanocomposite for solid-phase extraction of naproxen from biological samples prior



to its spectrofluorimetric determination”, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 1-13, (2018).

Reddy, K. R., Lee, K. P., & Gopalan, A. I., “Self-assembly approach for the synthesis of electro-magnetic functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline nanocomposites: effect of dopant on the properties”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320(1), 49-56, (2008).

Rezvani, M., Asgharinezhad, A. A., Ebrahimzadeh, H., & Shekari, N., “A polyaniline-magnetite nanocomposite as an anion exchange sorbent for solid-phase extraction of chromium (VI) ions”, *Microchimica Acta*, 181(15-16), 1887-1895, (2014).

Robinson, J. W., Frame, E. S., & Frame II, G. M., “*Undergraduate instrumental analysis*”, CRC Press, New York, 6, 431, (2005).

Rodríguez-Reino, M. P., Rodríguez-Fernández, R., Peña-Vázquez, E., Domínguez-González, R., Bermejo-Barrera, P., & Moreda-Piñeiro, A., “Mercury speciation in seawater by liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry following solid phase extraction pre-concentration by using an ionic imprinted polymer based on methyl-mercury–phenobarbital interaction”, *Journal of Chromatography A*, 1391, 9-17, (2015).

Ricardo, A. I. C., Sánchez-Cachero, A., Jiménez-Moreno, M., Bernardo, F. J. G., Martín-Doimeadios, R. C. R., & Ríos, Á., “Carbon nanotubes magnetic hybrid nanocomposites for a rapid and selective preconcentration and clean-up of mercury species in water samples”, *Talanta*, 179, 442-447, (2018).

Rio-Segade, S., & Bendicho, C., “Ultrasound-assisted extraction for mercury speciation by the flow injection-cold vapor technique”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(2), 263-268, (1999).

Rio-Segade, S., & Bendicho, C., “On-line high-performance liquid-chromatographic separation and cold vapor atomic absorption spectrometric determination of methylmercury and inorganic mercury”, *Talanta*, 48(2), 477-484, (1999).

Rio-Segade, S. R., & Tyson, J. F., “Determination of inorganic mercury and total mercury in biological and environmental samples by flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry using sodium borohydride as the sole reducing agent”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(5), 797-807, (2003).

Rivaró, P., Ianni, C., Soggia, F., & Frache, R., “Mercury speciation in environmental samples by cold vapour atomic absorption spectrometry with in situ preconcentration on a gold trap”, *Microchimica Acta*, 158(3-4), 345-352, (2007).

Šafaříková, M., & Šafařík, I., “Magnetic solid-phase extraction”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 194(1-3), 108-112, (1999).

Sakanupongkul, A., Sananmuang, R., Udnan, Y., Ampiah-Bonney, R. J., & Chaiyasith, W. C., “Speciation of mercury in water and freshwater fish samples by a two-step solidified floating organic drop microextraction with electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Food Chemistry*, 277, 496-503, (2018).

Samanta, G., & Chakraborti, D., “Flow injection atomic absorption spectrometry for the standardization of arsenic, lead and mercury in environmental and biological standard reference materials”, *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 357(7), 827-832, (1997).

Saraçoğlu, S., & Elçi, L. “Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry”, *Analytica chimica acta*, 452(1), 77-83, (2002).

Sarzanini, C., Sacchero, G., Aceto, M., Abollino, O., & Mentasti, E., “Ion chromatographic separation and on-line cold vapour atomic absorption spectrometric determination of methylmercury, ethylmercury and inorganic mercury”, *Analytica chimica acta*, 284(3), 661-667, (1994).

Schwarzenbach, G. and Schellenberg, M., “Die Komplexchemie des Methylquecksilber-Kations”, *Helvetica chimica acta*, 48(1), 28-46, (1965).

Schwenk, M., Klein, R., & Templeton, D. M., “Immunological effects of mercury”, (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 81(1), 153-167, (2009).

Segade, S. R. and Tyson, J. F., “Determination of inorganic mercury and total mercury in biological and environmental samples by flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry using sodium borohydride as the sole reducing agent”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(5), 797-807, (2003).

Seidi, S. and Majd, M., “Polyaniline-functionalized magnetic graphene oxide for dispersive solid-phase extraction of Cr (VI) from environmental waters followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 14(6), 1195-1206, (2017).

Seiler, H., Sigel, A., & Sigel, H. (Eds.), “*Handbook on metals in clinical and analytical chemistry*”, CRC Press, New York, 100, (1994).

Shabani, A. M. H., Dadfarnia, S., & Nasirizadeh, N., “Speciation analysis of mercury in water samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration with dithizone immobilized on microcrystalline naphthalene”, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 378(5), 1388-1391, (2004).

Shah, A. Q., Kazi, T. G., Baig, J. A., Afridi, H. I., & Arain, M. B., “Simultaneously determination of methyl and inorganic mercury in fish species by cold vapour generation atomic absorption spectrometry”, *Food chemistry*, 134(4), 2345-2349, (2012).

Sharma, R. K., & Pant, P. (2009). Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin. *Journal of hazardous materials*, 163(1), 295-301.

Sherwin, J. A. “*Langmuir monolayers in thin film technology*”, Nova Science Publishers, New York, 5, (2011),

Shirkhanloo, H., Khaligh, A., Mousavi, H. Z., & Rashidi, A., “Ultrasound assisted-dispersive-ionic liquid-micro-solid phase extraction based on carboxyl-functionalized nanoporous graphene for speciation and determination of trace inorganic and organic mercury species in water and caprine blood samples”, *Microchemical Journal*, 130, 245-254, (2017).

Silva, M. F., Tóth, I. V., & Rangel, A. O., “Determination of mercury in fish by cold vapor atomic absorption spectrophotometry using a multicommutated flow injection analysis system”, *Analytical sciences*, 22(6), 861-864, (2006).

Singh, S., Barick, K. C., & Bahadur, D., “Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens”, *Journal of hazardous materials*, 192(3), 1539-1547, (2011).

Singh, B. N., & Maiti, B., “Separation and preconcentration of U (VI) on XAD-4 modified with 8-hydroxy quinoline”, *Talanta*, 69(2), 393-396, (2006).

Snowman Network, Literature Review on Mercury Speciation Soil Systems Under Oxidizing Conditions Project No. SN-03/08, 2013, Erişim Tarihi: 15.12.2016 <http://snowmannetwork.com/wp-content/uploads/D2.1-SNOWMAN-IMaHg-WP2-Literature-review.pdf>

Solangi, I. B., Memon, S., & Bhangar, M. I., “Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlite resin”, *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 815-819, (2009).

Soylak, M., Elci, L., & Dogan, M., “Solid phase extraction of trace metal ions with Amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis”, *Journal of Trace and microprobe techniques*, 19(3), 329-344, (2001).

Soylak, M., & Erdogan, N. D., “Copper (II)–rubeanic acid coprecipitation system for separation–preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determinations”, *Journal of hazardous materials*, 137(2), 1035-1041, (2006).

- Sowa, I., Wójciak-Kosior, M., Rokicka, K., Kocjan, R., & Szymczak, G., "Application of solid phase extraction with the use of silica modified with polyaniline film for pretreatment of samples from plant material before HPLC determination of triterpenic acids", *Talanta*, 122, 51-57, (2014).
- Srihari, V., & Das, A., "Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: equilibrium and isotherm studies", *Ecotoxicology and environmental safety*, 71(1), 274-283, (2008).
- Starvin, A. M., "Offline and online solid phase extraction/preconcentration of inorganics", Ph.D Thesis, Cochin University of Science and Technology, Thiruvananthapuram, 1-10, (2005).
- Stoeppler, M. (1992). Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, vol. 12, Hazardous Metals in the Environment. *Powell RE. Trace element in fish over subaqueous tailing in the Tropical West Pacific. Water, Air, Soil Poll*, 125, 81-104.
- Storelli, M. M., Stuffer, R. G., & Marcotrigiano, G. O., "Total and methylmercury residues in tuna-fish from the Mediterranean Sea", *Food Additives & Contaminants*, 19(8), 715-720, (2002).
- Su, S., Chen, B., He, M., Hu, B., & Xiao, Z., "Determination of trace/ultratrace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ polyaniline-graphene oxide composite", *Talanta*, 119, 458-466, (2014).
- Su, S., Chen, B., He, M., Hu, B., & Xiao, Z., "Determination of trace/ultratrace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ polyaniline-graphene oxide composite", *Talanta*, 119, 458-466, (2014).
- Sun, J. J., & Fritz, J. S., "Chemically modified polymeric resins for high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, 522, 95-105, (1990).
- Şahan, S., & Şahin, U., "An automated on-line minicolumn preconcentration cold vapour atomic absorption spectrometer: Application to determination of cadmium in water samples", *Talanta*, 88, 701-706, (2012).
- Taher, M. A., Rezaeipour, E., & Afzali, D., "Anodic stripping voltammetric determination of bismuth after solid-phase extraction using amberlite XAD-2 resin modified with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol", *Talanta*, 63(3), 797-801, (2004).

Tahmasebi, E., Yamini, Y., Mehdinia, A., & Rouhi, F., "Polyaniline-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: An anion exchange magnetic sorbent for solid-phase extraction", *Journal of separation science*, 35(17), 2256-2265, (2012).

Takahashi, A., Igarashi, S., Ueki, Y., & Yamaguchi, H., "X-ray fluorescence analysis of trace metal ions following a preconcentration of metal-diethyldithiocarbamate complexes by homogeneous liquid-liquid extraction", *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 368(6), 607-610, (2000).

Tao G., Willie, S.N., Sturgeon R.E. "Determination of total mercury in biological tissues by flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry following tetramethylammonium hydroxide digestion", *Analyst*, 123(6), 1215-1218, (1998).

Tayebi, H. A., Dalirandeh, Z., Shokuhi Rad, A., Mirabi, A., & Binaeian, E., "Synthesis of polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for removal of reactive red 198 from textile waste water: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies", *Desalination and Water Treatment*, 57(47), 22551-22563, (2016).

Temkin, M. I., & Pyzhev, V. "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst", *Acta Phys. Chim. USSR*, 12(1), 327, (1940).

Temkin, M. J., & Pyzhev, V. "Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physicochim*, URSS 12, 217-225, (1940).

Tennico, Y. H., "Magnetic particles for selective extraction of trace analytes in microfluidic devices", Ph.D Thesis, Oregon State University, 3, (2010).

Tewari, P. K., & Singh, A. K., "Amberlite XAD-2 functionalized with chromotropic acid: synthesis of a new polymer matrix and its applications in metal ion enrichment for their determination by flame atomic absorption spectrometry", *Analyst*, 124(12), 1847-1851, (1999).

Tien, C., "*Adsorption calculations and modeling*", 19, (1994).

Thakre, A. M., Hiwase, V. V., & Kalambe, A. B., "Synthesis and thermokinetic parameters of Amberlite XAD-4 functionalized with Hydroquinone", *Archives of Applied Science Research*, 4(2), 1150-1154, (2012).

Topuz, B. and Macit, M., "Solid phase extraction and preconcentration of Cu (II), Pb (II), and Ni (II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with a proper Schiff base", *Environmental monitoring and assessment*, 173(1-4), 709-722, (2011).

Torres, D. P., Vieira, M. A., Ribeiro, A. S., & Curtius, A. J., "Determination of inorganic and total mercury in biological samples treated with tetramethylammonium

hydroxide by cold vapor atomic absorption spectrometry using different temperatures in the quartz cell”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(4), 289-294, (2005).

Torres, D. P., Frescura, V. L., & Curtius, A. J., “Simple mercury fractionation in biological samples by CV AAS following microwave-assisted acid digestion or TMAH pre-treatment”, *Microchemical Journal*, 93(2), 206-210, (2009).

Trujillo, I. S., Alonso, E. V., Pavón, J. C., & de Torres, A. G., “Use of a new enrichment nanosorbent for speciation of mercury by FI-CV-ICP-MS”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(12), 2429-2440, (2015).

Türker, A. R., Çabuk, D., & Yalçınkaya, Ö., “Preconcentration, speciation, and determination of mercury by solid phase extraction with cold vapor atomic absorption spectrometry”, *Analytical Letters*, 46(7), 1155-1170, (2013).

Tüzen, M., Soylak, M., & Elci, L., “Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108”, *Analytica Chimica Acta*, 548(1), 101-108, (2005).

Tüzen, M., Karaman, I., Citak, D., & Soylak, M., “Mercury (II) and methyl mercury determinations in water and fish samples by using solid phase extraction and cold vapour atomic absorption spectrometry combination”, *Food and Chemical Toxicology*, 47(7), 1648-1652, (2009).

Tüzen, M., Uluozlu, O. D., Karaman, I., & Soylak, M., “Mercury (II) and methyl mercury speciation on Streptococcus pyogenes loaded Dowex Optipore SD-2”, *Journal of hazardous materials*, 169(1), 345-350, (2009).

ul Hoque, M. I., Chowdhury, D. A., Holze, R., Chowdhury, A. N., & Azam, M. S., “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, (2015).

Ullrich, S. M., Tanton, T. W., & Abdrashitova, S. A., “Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation”, *Critical reviews in environmental science and technology*, 31, 3, 241-293, (2001).

Umare, S. S., Shambharkar, B. H., & Ningthoujam, R. S., “Synthesis and characterization of polyaniline-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: electrical conductivity, magnetic, electrochemical studies”, *Synthetic metals*, 160(17), 1815-1821, (2010).

United Nations Environment Programme (UNEP). 2002: Global Mercury Assessment, Issued by UNEP Chemicals Geneva, Switzerland December 2002,

Erişim Tarihi: 15.12.2016 <http://www.unep.org/gc/gc22/Document/UNEP-GC22-INF3.pdf>

United Nations Environment Programme (UNEP). 2013: Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. Erişim tarihi: 15.12.2016 <http://www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf>

United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1999), Mercury Update: Impact on Fish Advisories. EPA-823-F-99-D16, Washington, DC:U.S. Environmental Protection Agency. September 1999, Erişim Tarihi: 08.03.2017 <https://nepis.epa.gov>

United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1997), Mercury Study Report to Congress, EPA-452/R-97-003, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Washington, DC. December 1997, Erişim Tarihi: 15.12.2016 <https://www3.epa.gov/ttn/atw/112nmerc/volume1.pdf>

United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2001), Fact Sheet Mercury Update: Impact on Fish Advisories, EPA-823-F-01-011, Office of Water, Washington, DC. June 2001, Erişim Tarihi: 15.12.2016 <https://nepis.epa.gov>

United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2009) 816-F-09-004, May 2009, (Erişim Tarihi: 10.07.2018). <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>

[https://www.freedrinkingwater.com/water\\_quality/quality1/30-08methylmercury.htm](https://www.freedrinkingwater.com/water_quality/quality1/30-08methylmercury.htm)

Uriu-Adams, J. Y., & Keen, C. L., “Copper, oxidative stress, and human health”, *Molecular aspects of medicine*, 26(4-5), 268-298, (2005).

Venkatesh, G., Jain, A. K., & Singh, A. K., “2, 3-Dihydroxypyridine loaded Amberlite XAD-2 (AXAD-2-DHP): Preparation, sorption–desorption equilibria with metal ions, and applications in quantitative metal ion enrichment from water, milk and vitamin samples”, *Microchimica Acta*, 149(3-4), 213-221, (2005).

Wang, J., Li, C., Sakanishi, K., Nakazato, T., Tao, H., Takanohashi, T., ... & Saito, I., “Investigation of the remaining major and trace elements in clean coal generated by organic solvent extraction”, *Fuel*, 84(12-13), 1487-1493, (2005).

Wang, R., Wang, Y., Xue, C., Wen, T., Wu, J., Hong, J., & Zhou, X., “Selective separation and enrichment of glibenclamide in health foods using surface molecularly imprinted polymers prepared via dendritic grafting of magnetic nanoparticles”, *Journal of separation science*, 36(6), 1015-1021, (2013).

Wang, Y., Sun, Y., Gao, Y., Xu, B., Wu, Q., Zhang, H., & Song, D., “Determination of five pyrethroids in tea drinks by dispersive solid phase extraction with polyaniline-coated magnetic particles”, *Talanta*, *119*, 268-275, (2014).

Wang, W., Chen, M., Chen, X., & Wang, J., “Thiol-rich polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel adsorbent for mercury adsorption and speciation”, *Chemical Engineering Journal*, *242*, 62-68, (2014).

Weber, T. W., & Chakravorti, R. K., “Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers”, *AIChE Journal*, *20*(2), 228-238, (1974).

Welz, B., “*Atomic Absorption Spectrometry*”, 2nd edition, VCH, Germany, (1985).

Wei, J., & McLeod, C. W., “Rapid sequential determination of inorganic mercury and methylmercury in natural waters by flow injection—cold vapour-atomic fluorescence spectrometry”, *Talanta*, *39*(11), 1537-1542, (1992).

Wei, G. T., Yang, Z., & Chen, C. J., “Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions”, *Analytica Chimica Acta*, *488*(2), 183-192, (2003).

WHO (2006): Statement on Thiomersal. WHO Global Advisory Committee on Vaccine Safety. Geneva, World Health Organization. Erişim Tarihi: 15.12.2016 [http://www.who.int/vaccine\\_safety/committee/topics/thiomersal/statement\\_jul2006/en/](http://www.who.int/vaccine_safety/committee/topics/thiomersal/statement_jul2006/en/)

WHO (2007): Preventing Disease Through Health Environments, Exposure to Mercury: A Major Public Health Concern. Geneva, World Health Organization. Erişim Tarihi: 15.12.2016 <http://www.who.int/phe/news/Mercury-flyer.pdf>

Wierucka, M., & Biziuk, M., “Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *59*, 50-58, (2014).

Worch, E., “*Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*”, Walter de Gruyter, 50, (2012).

Willie, S., & Sturgeon, R., “Determination of inorganic mercury in biological tissues by cold vapor atomic absorption spectrometry following tetramethylammonium hydroxide solubilization”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *14*(12), 1929-1931, (1999).

Wu, J., Yang, Z., Chen, N., Zhu, W., Hong, J., Huang, C., & Zhou, X., “Vanillin-molecularly targeted extraction of stir bar based on magnetic field induced self-assembly of multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Polyaniline nanoparticles for detection of



vanilla-flavor enhancers in infant milk powders”, *Journal of colloid and interface science*, 442, 22-29, (2015).

Wu, Y., Lee, Y. I., Wu, L., & Hou, X. , “Simple mercury speciation analysis by CVG-ICP-MS following TMAH pre-treatment and microwave-assisted digestion”, *Microchemical Journal*, 103, 105-109, (2012).

Xie, F., Lin, X., Wu, X., & Xie, Z., “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, (2008).

Xu, B., Wang, Y., Jin, R., Li, X., Song, D., Zhang, H., & Sun, Y., “Magnetic solid-phase extraction based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ polyaniline particles followed by ultrafast liquid chromatography for determination of Sudan dyes in environmental water samples”, *Analytical Methods*, 7(4), 1606-1614, (2015).

Xu, J., Sun, J., Wang, Y., Sheng, J., Wang, F., & Sun, M., “Application of iron magnetic nanoparticles in protein immobilization”, *Molecules*, 19(8), 11465-11486, (2014).

Yang, X., Qiao, K., Ye, Y., Yang, M., Li, J., Gao, H., & Lu, R., “Facile synthesis of multifunctional attapulgite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline nanocomposites for magnetic dispersive solid phase extraction of benzoylurea insecticides in environmental water samples”, *Analytica chimica acta*, 934, 114-121, (2016).

Yang, X., Qiao, K., Liu, F., Wu, X., Yang, M., Li, J., & Lu, R., “Magnetic mixed hemimicelles dispersive solid-phase extraction based on ionic liquid-coated attapulgite/polyaniline-polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for determination of acaricides in fruit juice prior to high-performance liquid chromatography-diode array detection”, *Talanta*, 166, 93-100, (2017).

Yang, F., Li, J., Lu, W., Wen, Y., Cai, X., You, J., & Chen, L., “Speciation analysis of mercury in water samples by dispersive liquid–liquid microextraction coupled to capillary electrophoresis”, *Electrophoresis*, 35(4), 474-481, (2014).

Yao, C. H., Jiang, S. J., Sahayam, A. C., & Huang, Y. L., “Speciation of mercury in fish oils using liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Microchemical Journal*, 133, 556-560, (2017).

Yebra-Biurrun, M. C., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, M. P., & Barciela-Alonso, M. C., “Determination of trace metals in natural waters by flame atomic absorption spectrometry following on-line ion-exchange preconcentration”, *Analytica chimica acta*, 303(2-3), 341-345, (1995).

Yin, X., Frech, W., Hoffmann, E., Lüdke, C., & Skole, J., “Mercury speciation by coupling cold vapour atomic absorption spectrometry with flow injection on-line preconcentration and liquid chromatographic separation”, *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 361(8), 761-766,(1998).

Yin, J., Jiang, Z., Chang, G., & Hu, B., “Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using a nanometer-sized alumina packed micro-column”, *Analytica Chimica Acta*, 540(2), 333-339, (2005).

Yordanova, T., Dakova, I., Balashev, K., & Karadjova, I., “Polymeric ion-imprinted nanoparticles for mercury speciation in surface waters”, *Microchemical Journal*, 113, 42-47, (2014).

Zachariadis, G. A., Anthemidis, A. N., Daftsis, E. I., & Stratis, J. A., “On-line speciation of mercury and methylmercury by cold vapour atomic absorption spectrometry using selective solid phase extraction”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(1), 63-65, (2005).

Zarco-Fernández, S., Mancheño, M. J., Muñoz-Olivas, R., & Cámara, C., “A new specific polymeric material for mercury speciation: Application to environmental and food samples”, *Analytica chimica acta*, 897, 109-115, (2015).

Zhang, Y., & Adeloju, S. B., “A novel sequential injection—Cold vapour atomic absorption spectrometric system for rapid and reliable determination of mercury”, *Talanta*, 74(4), 951-957, (2008).

Zhang, Q., Minami, H., Inoue, S., & Atsuya, I., “Differential determination of trace amounts of arsenic (III) and arsenic (V) in seawater by solid sampling atomic absorption spectrometry after preconcentration by coprecipitation with a nickel–pyrrolidine dithiocarbamate complex”, *Analytica Chimica Acta*, 508(1), 99-105, (2004).

Zhang, W. B., Sun, C. X., & Yang, X. A., “Magnetic solid-phase extraction combined with in situ slurry cold vapor generation atomic fluorescence spectrometry for preconcentration and determination of ultratrace mercury”, *Analytical Methods*, 6(9), 2876-2882, (2014).

Zhang, Z., Li, J., Song, X., Ma, J., & Chen, L., “Hg<sup>2+</sup> ion-imprinted polymers sorbents based on dithizone–Hg<sup>2+</sup> chelation for mercury speciation analysis in environmental and biological samples”, *RSC Advances*, 4(87), 46444-46453, (2014).

Zhang, S., Luo, H., Zhang, Y., Li, X., Liu, J., Xu, Q., & Wang, Z., “In situ rapid magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC-ICP-MS for mercury speciation in environmental water”, *Microchemical Journal*, 126, 25-31, (2016).

- Zhang, R., Peng, M., Zheng, C., Xu, K., & Hou, X., “Application of flow injection–green chemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometry to ultrasensitive mercury speciation analysis of water and biological samples”, *Microchemical Journal*, 127, 62-67, (2016).
- Zhang, Y., Miró, M., & Kolev, S. D., “A novel on-line organic mercury digestion method combined with atomic fluorescence spectrometry for automatic mercury speciation”, *Talanta*, 189, 220-224, (2018).
- Zhao, R. S., Wang, X., Yuan, J. P., & Lin, J. M., “Investigation of feasibility of bamboo charcoal as solid-phase extraction adsorbent for the enrichment and determination of four phthalate esters in environmental water samples”, *Journal of Chromatography A*, 1183(1), 15-20,(2008).
- Zhaolun, F., Shukun, X., & Suchun, Z., “The determination of trace amounts of heavy metals in waters by a flow-injection system including ion-exchange preconcentration and flame atomic absorption spectrometric detection”, *Analytica chimica acta*, 164, 41-50, (1984).
- Zheng, C., Li, Y., He, Y., Ma, Q., & Hou, X., “Photo-induced chemical vapor generation with formic acid for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of mercury: potential application to mercury speciation in water”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(8), 746-750,(2005).
- Zhou, Q., Ding, Y., & Xiao, J., “Sensitive determination of thiamethoxam, imidacloprid and acetamiprid in environmental water samples with solid-phase extraction packed with multiwalled carbon nanotubes prior to high-performance liquid chromatography”, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(8), 1520-1525, (2006).
- Zhou, Q., Ding, Y., & Xiao, J., “Simultaneous determination of cyanazine, chlorotoluron and chlorbenzuron in environmental water samples with SPE multiwalled carbon nanotubes and LC”, *Chromatographia*, 65(1-2), 25-30, (2007).
- Zhou, Q., Wang, Y., Xiao, J., & Fan, H., “Adsorption and removal of bisphenol A,  $\alpha$ -naphthol and  $\beta$ -naphthol from aqueous solution by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ polyaniline core–shell nanomaterials”, *Synthetic Metals*, 212, 113-122, (2016).
- Zhou, Q., Wang, Y., Xiao, J., & Fan, H., “Fabrication and characterisation of magnetic graphene oxide incorporated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ polyaniline for the removal of bisphenol A, t-octyl-phenol, and  $\alpha$ -naphthol from water”, *Scientific Reports*, 7(1), 11316, (2017).
- Zhu, S., Chen, B., He, M., Huang, T., & Hu, B., “Speciation of mercury in water and fish samples by HPLC-ICP-MS after magnetic solid phase extraction”, *Talanta*, 171, 213-219, (2017).

Ziaei, E., Mehdinia, A., & Jabbari, A., “A novel hierarchical nanobiocomposite of graphene oxide–magnetic chitosan grafted with mercapto as a solid phase extraction sorbent for the determination of mercury ions in environmental water samples”, *Analytica chimica acta*, 850, 49-56, (2014).

Zmozinski, A. V., Carneado, S., Ibáñez-Palomino, C., Sahuquillo, A., López-Sánchez, J. F., & Da Silva, M. M., “Method development for the simultaneous determination of methylmercury and inorganic mercury in seafood”, *Food Control*, 46, 351-359, (2014).

Żwir-Ferenc, A. and Biziuk, M., “Solid Phase Extraction Technique Trends, Opportunities and Applications”, *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(5), (2006).

# **EKLER**

## 6. EKLER

### EK A

**Tablo 6. 1:** % 1(w/v)  $\text{KMnO}_4$  çözelti hacminin MeHg (I)'in Hg (II)'ye oksidasyonu üzerindeki etkisi

Eklenen % 1 (w/v) $\text{KMnO}_4$ çözelti hacmi, $\mu\text{L}$	%R $\pm$ s
15	90 $\pm$ 6
20	95 $\pm$ 3
30	96 $\pm$ 5
35	98 $\pm$ 4
40	95 $\pm$ 3
50	94 $\pm$ 6
60	79 $\pm$ 5
70	77 $\pm$ 2

## EK B

**Tablo 6. 2:** Hg(II)'nin AXAD-4-NH<sub>2</sub> dolgulu kolonda zenginleştirilmesine yabancı iyonların etkisi ( Model çözelti 10µg/L)

İyon	Derişim (mg/L)	%R±s
Na <sup>+</sup>	1250	82±2
	1000	89±1
	900	96±2
K <sup>+</sup>	1000	79±3
	750	92±3
	700	96±2
Mg <sup>2+</sup>	1000	77±3
	750	92±4
	700	95±4
Ca <sup>2+</sup>	750	93±2
	500	105±3
Fe <sup>3+</sup>	100	85±3
	75	90±1
	50	94±2
Co <sup>2+</sup>	50	85±5
	25	96±5
Cu <sup>2+</sup>	50	86±2
	25	95±1
Mn <sup>2+</sup>	50	92±2
	25	93±1
Ni <sup>2+</sup>	100	78±5
	75	86±3
	50	94±2
Cr <sup>3+</sup>	50	86±5
	25	95±5
Cd <sup>2+</sup>	50	77±6
	25	90±4
	20	93±1
Zn <sup>2+</sup>	75	90±1
	50	93±1
As <sup>3+</sup>	50	90±1
	25	95±5
Pb <sup>2+</sup>	50	96±3
Sb <sup>5+</sup>	50	94±3
F <sup>-</sup>	500	71±7
	250	92±2
	150	96±1
Cl <sup>-</sup>	3000	67±4
	1500	86±1
	1000	91±1
	750	92±3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1000	69±3
	250	81±2
	100	87±2
	75	93±2
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	500	62±1
	250	73±2
	100	84±4
	75	89±3
	50	93±6
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	250	59±1
	100	71±4
	50	90±2
	25	94±2

## EK C

**Tablo 6. 3:** MeHg(I)'in AXAD-4-NH<sub>2</sub> dolgulu kolonda zenginleştirilmesine yabancı iyonların etkisi ( Model çözelti 10µg/L)

İyon	Derişim (mg/L)	%R±s
Na <sup>+</sup>	1000	109±3
	750	96±2
K <sup>+</sup>	1500	92±1
	1000	119±1
Mg <sup>2+</sup>	1250	94±1
	1000	105±4
Ca <sup>2+</sup>	1000	75±1
	500	92±2
Fe <sup>3+</sup>	100	68±1
	75	72±1
	50	81±2
	25	93±5
Co <sup>2+</sup>	100	81±1
	75	84±2
	50	86±2
	25	94±2
Cu <sup>2+</sup>	100	84±3
	75	87±2
	50	93±1
Mn <sup>2+</sup>	100	89±3
	75	92±1
	50	90±1
	25	93±1
Ni <sup>2+</sup>	125	75±2
	100	96±3
Cr <sup>3+</sup>	100	72±1
	50	79±2
	40	89±2
	25	93±4
Cd <sup>2+</sup>	100	70±1
	50	76±1
	25	96±1
Zn <sup>2+</sup>	50	63±2
	40	93±2
	25	94±5
Pb <sup>2+</sup>	125	64±3
	100	92±7
	50	91±5
	25	92±3
As <sup>3+</sup>	50	78±1
	25	79±2
	15	92±2
Sb <sup>5+</sup>	50	61±1
	25	76±2
	15	96±3
F <sup>-</sup>	500	71±2
	250	83±1
	200	95±1
Cl <sup>-</sup>	3000	67±4
	2000	79±2
	1500	83±4
	1000	90±2
	750	91±2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100	89±3
	75	92±1
	50	90±1
	25	93±1
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	500	82±1
	400	90±3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	500	60±1
	250	96±1



**EK D**

**Tablo 6. 4:** Cıva iyonlarının, Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve Scatchard Adsorpsiyon İzotermelerini çizmek için gereken parametreler.

	N	Co(mg/L)	Ce(mg/L)	1/Ce	Log Ce	Ln Ce	Qe (mg/g)	1/Qe	Log Qe	Ln Qe	Qe/Ce	$\epsilon^2$
Hg(II)	1	5	0	-	-	-	2.500	0.4000	0.39794	0.91629	-	-
	2	10	2.321	0.4308	0.365675	0.8420	3.839	0.2604	0.584275	1.34534	1.6542	887.634
	3	25	6.684	0.1496	0.825036	1.8998	9.158	0.1092	0.961801	2.21463	1.3701	345.432
	4	50	14.945	0.0669	1.174496	2.7043	17.527	0.0571	1.24372	2.86377	1.1728	160.469
	5	100	25.121	0.0398	1.400037	3.2237	37.439	0.0267	1.57333	3.62273	1.4904	96.713
	6	150	33.103	0.0302	1.519867	3.4996	58.448	0.0171	1.766773	4.06815	1.7657	73.736
	7	200	38.101	0.0262	1.580936	3.6402	80.949	0.0124	1.908214	4.39383	2.1246	64.188
	8	250	75.122	0.0133	1.875767	4.3191	87.439	0.0114	1.941705	4.47094	1.1640	32.763
MeHg(I)	1	5	0.340	2.9412	-0.46852	-1.0788	2.3300	0.4292	0.367356	0.84587	6.8529	3397.939
	2	10	0.690	1.4493	-0.16115	-0.3710	4.6550	0.2148	0.66792	1.53794	6.7464	2219.39
	3	25	2.512	0.3981	0.399974	0.9210	11.2441	0.0889	1.050926	2.41985	4.4766	830.324
	4	50	3.755	0.2663	0.574648	1.3232	23.1223	0.0432	1.364032	3.14080	6.1572	584.929
	5	100	12.397	0.0807	1.093331	2.5175	43.8013	0.0228	1.641487	3.77976	3.5331	192.195
	6	150	22.356	0.0447	1.349398	3.1071	63.8219	0.0157	1.80497	4.15609	2.8548	108.416
	7	200	32.952	0.0303	1.517886	3.4951	83.5239	0.0120	1.921811	4.42513	2.5347	74.068
	8	250	79.562	0.0126	1.900707	4.3765	85.2189	0.0117	1.930536	4.44522	1.0711	30.946

## EK E

**Tablo 6. 5:** Analitlerin geri kazanımına girişimci iyonların etkisi (V = 40 mL, N=3 )

İyon	Eklenen	Derişim, mg L <sup>-1</sup>	%R±s			
			Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
Na <sup>+</sup>	NaCl	3500	82±2	75±5	84±2	90±2
		3250	92±2	93±2	89±2	94±2
		3000	98±3	95±2	93±4	101±3
K <sup>+</sup>	KCl	2000	88±3	86±3	87±4	91±3
		1500	95±2	91±3	94±2	96±4
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	250	91±3	85±3	84±3	82±3
		200	100±3	96±3	91±3	95±2
Mg <sup>2+</sup>	MgSO <sub>4</sub>	150	79±4	72±5	81±3	83±3
		125	84±3	86±3	90±4	91±3
		100	91±3	93±2	90±2	94±2
Al <sup>3+</sup>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	50	78±6	79±3	88±5	77±4
		40	85±4	78±4	88±4	83±3
		25	92±3	92±2	90±4	94±3
Zn <sup>2+</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	50	88±5	96±3	91±3	86±3
		25	97±3	95±2	96±4	96±3
Mn <sup>2+</sup>	MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	75	81±4	84±4	88±3	82±3
		50	93±3	94±2	93±3	95±4
Ni <sup>2+</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	75	87±5	86±3	87±3	83±4
		50	94±3	95±2	93±4	96±3
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	75	-	77±4	79±3	85±3
		50		85±3	85±3	88±4
		25		92±2	94±4	95±3
Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	75	95±2	-	92±4	95±4
Cu <sup>2+</sup>	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	75	68±6	81±3	-	99±4
		50	79±3	88±3		96±3
		25	94±3	95±2		92±3
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	75	90±2	93±2	94±2	-
Cr <sup>3+</sup>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	50	86±4	97±3	85±3	82±4
		25	93±3	96±4	93±2	89±3
Cl <sup>-</sup>	NaCl	5400	91±3	89±4	92±3	88±3
		5000	95±3	94±2	91±4	95±3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50	93±3	87±4	88±3	91±3
		25	92±2	93±3	93±3	93±2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MgSO <sub>4</sub>	500	85±5	86±3	90±5	87±3
		400	93±3	95±2	93±2	96±3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	250	90±5	88±3	88±4	90±3
		200	94±4	92±3	93±2	94±2
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COONa.3H <sub>2</sub> O	500	96±2	97±3	94±3	95±4

## EK F

**Tablo 6. 6:** Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermelerini çizmek için gereken parametreler.

	$C_E$ (mg/L)	$Q_E$ (mg/g)	$1/C_e$	$1/q_e$	$\text{Log } C_e$	$\text{Log } Q_e$	$C_e/Q_e$
Co(II)	0.603333	1.983333	1.657459	0.504201681	-0.21944	0.297396	0.304202
	1.177143	4.114286	0.849515	0.243055556	0.070829	0.614294	0.286111
	3.862857	5.685714	0.258876	0.175879397	0.586909	0.754785	0.679397
	7.808571	10.95714	0.128064	0.091264668	0.892572	1.039697	0.712647
	11.91863	15.40686	0.083902	0.064906164	1.076226	1.187714	0.773592
	16.90952	15.45238	0.059138	0.064714946	1.228131	1.188995	1.094299
Pb(II)	0.017391	4.913043	57.50000	0.203539823	-1.75967	0.691351	0.00354
	0.065217	9.673913	15.33333	0.103370787	-1.18564	0.985602	0.006742
	0.136232	24.31884	7.340426	0.041120381	-0.86572	1.385943	0.005602
	0.307246	48.46377	3.254717	0.020633971	-0.51251	1.685417	0.006340
	0.726087	71.36957	1.377246	0.014011575	-0.13901	1.853513	0.010174
	1.217391	93.91304	0.821429	0.010648148	0.085430	1.972726	0.012963
	11.57410	94.14500	0.086400	0.010621913	1.063487	1.973797	0.122939
Cu(II)	0.620253	1.898734	1.612245	0.526666667	-0.20743	0.278464	0.326667
	1.343671	3.281646	0.74423	0.304725169	0.128293	0.516092	0.409450
	3.619937	6.900316	0.276248	0.144920890	0.558701	0.838869	0.524604
	5.018928	24.90536	0.199246	0.040151999	0.700611	1.396293	0.201520
	9.928797	25.35601	0.100717	0.039438378	0.996897	1.404081	0.391576
	14.78165	26.09177	0.067651	0.038326258	1.169723	1.416504	0.566525
Cd(II)	0.600442	1.997791	1.66544	0.500552893	-0.22153	0.300550	0.300553
	1.326690	3.366550	0.753756	0.297039996	0.122769	0.527185	0.394080
	3.225648	8.871761	0.310015	0.112717193	0.508617	0.948010	0.363586
	6.737408	16.31296	0.148425	0.061300952	0.828493	1.212533	0.413010
	11.67835	16.60825	0.085629	0.060211049	1.067382	1.220324	0.703166
	17.31370	13.43152	0.057758	0.074451754	1.238390	1.128125	1.289035

## 7. ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Osman ÇAYLAK

Doğum Yeri ve Tarihi: Sivas /12.10.1980

Lisans Üniversite : Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya

Y. Lisans Üniversite : Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bil. Enstitüsü Analitik Kimya

Elektronik posta : [ocaylak@pau.edu.tr](mailto:ocaylak@pau.edu.tr)

İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi, Denizli Teknik Bilimler Meslek  
Yüksekokulu 20070 Denizli-TÜRKİYE

### **Yayın Listesi :**

• Gurkan, R., & Caylak, O., “Catalytic Spectrophotometry for the Determination of Manganese at Trace Levels by a Novel Indicator Reaction”, *Journal of the Korean Chemical Society*, 54(5), 556-566, (2010).

• Çaylak, O., Gökhan Elçi, S., Höl, A., Akdoğan, A., Divrikli, U., Elçi, L., “Use of an aminated Amberlite XAD-4 column coupled to flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry for mercury speciation in water and fish tissue samples”, *Food Chemistry*, 274,487-493,(2019).

### **Konferans Listesi :**

• Çaylak, O., Akdoğan, A., Arslan Kartal, A., Höl, A., Divrikli, Ü., & Elçi, L. (2016). Speciation of Mercury in Natural Water Samples by Aminated Amberlite XAD 4 Based Solid Phase Extraction Combined with CV AAS. Presented at the Meeting Registration NAC SETAC 22nd Annual Meeting & Short Course, Amherst.

- Caylak O., Elci L., Manyetik katı faz ekstraksiyonu ile Cu(II), Cd(II), Cr(III), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının deriştirilmesi için polianilin kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkların kullanımı, International Trace Analysis Congress (iTAC 2018), Sivas, (Poster), P02, (2018).
- Gurkan, R., Caylak, O., Ulusoy H.I., Celestine Blue-KIO<sub>4</sub>-1,10, fenantrolin sistemine Mn(II)'nin katalitik etkisine dayanan eser düzeyde kinetik spektrofotometrik Mn(II) belirlenmesi, 23.Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, (Poster) (2009).
- Caylak O., Aksoy E., Elci L., Aminlenmiş Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Hg(II) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu. III. Eser Analiz Çalıştayı, Tokat, (Sözlü) 29, (Yayın No:2275642), (2014).
- Caylak O., Elci L., Divrikli U., Cıva türlemesi ve deriştirilmesi için aminlenmiş Amberlite XAD-4 reçinesinin kullanımı, IV. Eser Analiz kongresi, Sakarya, (Poster), 117., (Yayın No: 2823184), (2016).
- Sadiqov E., Caylak O., Elci L., SDS ve APDC ile modifiye edilmiş manyetit nanoparçacıkların kullanımıyla Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının katı faz ekstraksiyonu, IV. Eser Analiz kongresi, Sakarya, (Poster),70, (Yayın No:2823180), (2016).