

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

**BAZI ESER METAL İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE
KROM TÜRLEMESİ İÇİN POLİTİYOFEN KAPLI Fe₃O₄
NANOPARÇACIK KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

NİLGÜN ELYAS SODAN

DENİZLİ, NİSAN - 2020

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



**BAZI ESER METAL İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE
KROM TÜRLEMESİ İÇİN POLİTİYOFEN KAPLI Fe₃O₄
NANOPARÇACIK KULLANIMI**

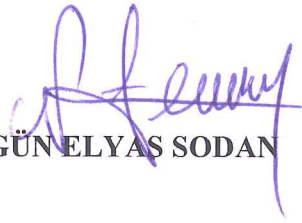
DOKTORA TEZİ

NİLGÜN ELYAS SODAN

DENİZLİ, NİSAN - 2020

Bu tez alışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2013FBE038 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.


NİLGÜN ELYAS SODAN

ÖZET

**BAZI ESER METAL İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE KROM
TÜRLEMESİ İÇİN POLİTİYOFEN KAPLI Fe₃O₄ NANOPARÇACIK
KULLANIMI
DOKTORA TEZİ
NİLGÜN ELYAS SODAN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. LATİF ELÇİ)

DENİZLİ, NİSAN - 2020

Bu tezde, bazı eser elementlerin önderiştirilmesi ve türlemesi için manyetik katı faz ekstraksiyonuna (MSPE) dayanan iki yöntem geliştirildi. İlk yöntemde, Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının, politiyofen ile kaplanmış Fe₃O₄ ile hazırlanan manyetik nanoparçacıklarla (Fe₃O₄@PTh MNP), ligantsız önderiştirilmesi gerçekleştirildi. İncelenen analit iyonları, pH 7'ye tamponlanan 125 mL'lik örnek çözeltisinden kantitatif olarak, Fe₃O₄@PTh MNP ile alıkondu. Manyetik katı faz üzerinde alıkonan metal iyonları 1 mL 1 M HNO₃ ile elüe edildi. Eluattaki analit iyonları mikroenjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (MIS-FAAS) ile tayin edildi. Optimum koşullarda, analitlerin gözlenebilme sınırları 1-10 µg L⁻¹ aralığındadır. Yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans madde olarak atıksu, toprak ve bitki yaprağı analizleriyle kontrol edildi. Bağlı hata ve bağlı standard sapma %5'den düşüktü. Yöntem, çevresel su, çeşitli meyve ve sebze örneklerine uygulandı. Analiz sonuçları için istatistiksel analiz yöntemleri ile değerlendirildi.

İkinci yöntemde, pH 6,5-10 aralığında tamponlanan 125 mL'lik örnek çözeltisinden Cr(VI) varlığında Cr(III) iyonlarının önderiştirilmesi ve türlendirilmesi Fe₃O₄@PTh MNP'nin seçimli ve kantitatif (≥95%) adsorpsiyonuyla sağlandı. Cr(III) tayini için, doğrusal aralık, gözlenebilme sınırı, deriştirme faktörüne tekrarlanabilirlik sırasıyla 4-60 µg L⁻¹, 1,3 µg L⁻¹, 124,7 ve 2,2%, olarak bulundu. Aynı koşullarda Cr(VI) iyonlarının geri kazanımı %5'in altında bulundu. Cr(VI) iyonları asidik çözeltide hidroksil amin hidroklorür ile Cr(III)'e indirgendikten sonra, geliştirilen yöntem uygulanarak toplam krom derişimi geliştiren yöntem ile tayin edildi. Toplam krom ile Cr(III) miktarları arasındaki farktan, Cr(VI) derişimi hesaplandı. Yöntemin doğruluğu, atıksu, toprak, bitki yaprağı ve bitkisel besin takviyesi içerikli sertifikalı referans maddeler kullanılarak kontrol edildi. Yöntem, çevresel su ve biyolojik örneklerle uygulandı.

ANAHTAR KELİMELER: bGGG Fe₃O₄@PTh MNP, Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), önderiştirme, Cr türleme, MIS-FAAS

ABSTRACT

USE OF Fe₃O₄ NANOPARTICLES COATED WITH POLYTHIOPHENE FOR PRECONCENTRATION OF SOME TRACE METALS AND SPECIATION OF CHROMIUM

PH.D THESIS

NİLGÜN ELYAS SODAN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. LATİF ELÇİ)

DENİZLİ, APRIL 2020

In this thesis, two methods have been developed based on magnetic solid phase extraction (MSPE) which are the preconcentration and speciation of some trace elements. In the first method, the preconcentration of Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) ions with magnetic nanoparticles (Fe₃O₄@PTh MNPs) prepared with polythiophene coated Fe₃O₄ without ligand were performed. The examined analyte ions from 125 mL of sample solution buffered to pH 7 were quantitatively retained by Fe₃O₄@PTh MNPs. The metal ions retained on the magnetic solid phase were eluted with 1 mL of 1 M HNO₃. The analyte ions in the eluate were determined by flame atomic absorption spectrophotometer (MIS-FAAS) with microinjection system. Under optimum conditions, the limits of detection for the analyte ions ranged from 1 to 10 µg L⁻¹. The accuracy of the method was checked by analysis of wastewater, soil and plant leaf as certified reference materials. The relative errors and relative standard deviations were lower than 5%. The method was applied to environmental water, various fruit and vegetable samples. The analysis results were evaluated by statistical analysis methods.

In the second method, the preconcentration and speciation of chromium from 125 mL of sample solution buffered to pH 6,5-10 were provided with selective and quantitative (≥95%) adsorption of Cr(III) in presence of Cr(VI) by Fe₃O₄@PTh MNPs. The linear range, detection limit, enrichment factor and repeatability(RSD%) of the optimized method for Cr(III) were calculated to be 4-60 µg L⁻¹, 1,3 µg L⁻¹, 124,7% and 2,2%, respectively. Under the same conditions, the recovery of Cr(VI) ions was found to be less than 5%. After Cr(VI) ions were reduced to Cr(III) with hydroxyl amine hydrochloride in acidic solutions, total chromium content was determined by applying the developed method. From the difference between total chromium and Cr(III) amounts, Cr(VI) concentration was calculated. The accuracy of the method was checked using certified reference materials containing wastewater, soil, plant leaf and plant nutritional supplement. The method was applied to environmental water and biological samples.

KEYWORDS: Fe₃O₄@PTh MNPs, Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), preconcentration, Cr speciation, MIS-FAAS

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	1
ABSTRACT	2
İÇİNDEKİLER	3
ŞEKİL LİSTESİ.....	5
TABLO LİSTESİ	6
SEMBOL LİSTESİ	7
ÖNSÖZ.....	8
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....	9
2. ESER ELEMENT ÖNDERİŞTİRİLMESİ ve TÜRLEMESİ.....	15
2.1 Eser Element Analizi.....	15
2.2 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu: Önderiştirme ve Türleme.....	18
3. Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ İÇİN POLİTİYOFEN KAPLI Fe₃O₄ NANOPARÇACIK KULLANIMI	24
3.1 Genel Bilgiler ve Çalışmanın Amacı.....	24
3.2 Deneysel Bölüm	29
3.2.1 Aletler	29
3.2.2 Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler	30
3.2.3 Fe ₃ O ₄ Sentezi	31
3.2.4 Manyetik Politiyofen Nanoparçacık Sentezi	32
3.2.5 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi.....	33
3.2.6 Gerçek Örneklerin Hazırlanması ve Analizleri	34
3.2.7 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu	36
3.2.7.1 Çözelti pH'sı	36
3.2.7.2 Elüent Hacmi ve Konsantrasyonu.....	38
3.2.7.3 Örnek Hacmi	40
3.2.7.4 Ekstraksiyon Süresi.....	40
3.2.7.5 Fe ₃ O ₄ @PTh Miktarı ve Tekrar Kullanılabilirlik.....	42
3.2.7.6 Girişimler	43
3.2.7.7 Fe ₃ O ₄ @PTh MNP'nin Adsorpsiyon Kapasitesi ve İzotermi ..	44
3.2.7.8 Analitik Değerlendirme	47
3.2.7.9 Gerçek Örneklerin Analizleri.....	52
3.2.7.10 Geliştirilen Yöntemin Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması.....	56
3.2.7.11 Sonuç	58
4. KROM TÜRLEMESİ İÇİN POLİTİYOFEN KAPLI Fe₃O₄ NANOPARÇACIK KULLANIMI.....	59
4.1 Genel Bilgiler ve Çalışmanın Amacı.....	59
4.2 Deneysel Bölüm	62
4.2.1 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi ile Krom Türlemesi ..	62
4.2.2 Gerçek Örneklerin Hazırlanması ve Analizleri	63
4.3 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu.....	64
4.3.1 Çözelti pH'sı	65

4.3.2	Elüent Türü, Hacmi ve Konsantrasyonu.....	67
4.3.3	Örnek Hacmi.....	68
4.3.4	Ekstraksiyon Süresi.....	69
4.3.5	Fe ₃ O ₄ @PTh Miktarı ve Tekrar Kullanılabilirlik.....	70
4.3.6	Girişimler.....	71
4.3.7	Toplam krom tayini ve krom türlemesi.....	73
4.3.8	Fe ₃ O ₄ @PTh MNP'nin Adsorpsiyon Kapasitesi ve İzotermi..	74
4.3.9	Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi.....	78
4.3.10	Gerçek Örneklerde Krom Türlemesi.....	80
4.3.11	Ölçüm Belirsizliği.....	82
4.3.12	Geliştirilen Yöntemin Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması.....	82
4.3.13	Sonuç.....	85
5.	GENEL DEĞERLENDİRME VE SONUÇ.....	86
6.	KAYNAKLAR.....	92
7.	EKLER.....	104
8.	ÖZGEÇMİŞ.....	105

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1:(a) Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkları ve (b) sentezlenmiş $Fe_3O_4@PTh$ manyetik nanoparçacıkların ATR-IR spektrumu	33
Şekil 3.2: $Fe_3O_4@PTh$ sentezi ve gerçek örnek analizinde kullanım şeması ..	34
Şekil 3.3: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine pH'nin etkisi	37
Şekil 3.4: Politiyofenin protonlanması/deprotonlanması	38
Şekil 3.5: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine HNO_3 derişiminin etkisi ..	39
Şekil 3.6: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine örnek hacmi etkisi	40
Şekil 3.7: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine adsorpsiyon süresi etkisi (n=3)	41
Şekil 3.8: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine desorpsiyon süresi etkisi (n=3)	41
Şekil 3.9: $Fe_3O_4@PTh$ miktarı etkisi (n=3)	42
Şekil 3.10: Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için $Fe_3O_4@PTh$ 'in adsorpsiyon davranışı	44
Şekil 4.1: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine pH'nin etkisi (tamponsuz çalışma)	65
Şekil 4.2: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine pH'nin etkisi (Örnek Hacmi: 50 mL, Cr(III) ve Cr(VI) derişimi: $20 \mu g L^{-1}$; Elüent: 1 mL $3 mol L^{-1} HCl$; n=3)	66
Şekil 4.3: Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine elüent hacminin etkisi	68
Şekil 4.4: Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine örnek hacminin etkisi (Elüent: 1 mL $3 mol L^{-1} HCl$; n=3)	69
Şekil 4.5: Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine adsorpsiyon süresi etkisi (n=3)	70
Şekil 4.6: Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine desorpsiyon süresi etkisi (n=3)	70
Şekil 4.7: $Fe_3O_4@PTh$ miktarı etkisi (n=3)	71
Şekil 4.8: Cr(III) iyonu için $Fe_3O_4@PTh$ 'nin adsorpsiyon izotermi	75

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Alevli AAS için aletsel değişkenler.....	29
Tablo 3.2: Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımında elüent hacmi etkisi.....	39
Tablo 3.3: Yabancı iyonlarının ağır metallerin geri kazanımı üzerine etkisi.....	43
Tablo 3.4: Fe ₃ O ₄ @PTh MNP üzerinde analit iyonlarının adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	46
Tablo 3.5: Optimum şartlar altında önerilen yöntemin analitik ölçütleri	48
Tablo 3.6: Önerilen yöntem ile sertifikalı referans madde analizleri.....	50
Tablo 3.7: Geliştirilen yöntemin kesinliği	51
Tablo 3.8: Çevresel Su Örneklerinin Analiz Sonuçları (n=3).....	54
Tablo 3.9: Meyve/Sebze Örneklerinin Analiz Sonuçları (n=3)	55
Tablo 3.10: Gerçek numune analizleri için ölçüm belirsizliği.....	56
Tablo 3.11: Geliştirilen yöntemin diğer yöntemler ile karşılaştırılması	57
Tablo 4.1: Cr(III) iyonlarının geri kazanımına elüent türü ve derişimi etkisi...67	
Tablo 4.2: Yabancı iyonların Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi (n=3).....	72
Tablo 4.3: Farklı indirgeme reaktiflerinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (n=3).....	73
Tablo 4.4: Cr(III), Cr(VI) ve toplam krom (T-Cr) için edilen % geri kazanma değerleri (Örnek hacmi:50 mL, n=3)	74
Tablo 4.5: Fe ₃ O ₄ @PTh MNP tarafından incelenen Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için izoterm sabitleri	76
Tablo 4.6: Optimum şartlar altında önerilen metoda ait analitik veriler.....	78
Tablo 4.7: Sertifikalı referans maddelerdeki toplam krom tayini	79
Tablo 4.8: Sertifikalı referans madde örneğinden elde edilen deney sonuçlarının student t testi kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmesi ...	79
Tablo 4.9: Gerçek su ve atık su örneklerinin analizleri (n=3)	80
Tablo 4.10: Biyolojik örnek analizleri (n=3)	81
Tablo 4.11: Gerçek numunelerin analizi için ölçüm belirsizliği.....	82
Tablo 4.12: Geliştirilen yöntemin diğer yöntemler ile karşılaştırılması	84

SEMBOL LİSTESİ

EPA	:	Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
ppb	:	Milyarda bir kısım
ppt	:	Trilyonda bir kısım
WHO	:	Dünya Sağlık Örgütü
XPS	:	X-ray Fotoelektron Spektrometresi
SIMS	:	İkincil İyon Kütle Spektrometresi
HPLC	:	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
GC	:	Gaz Kromatografisi
FAAS	:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GF-AAS	:	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
HG-AAS	:	Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
MSPE	:	Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon
PTh	:	Politiyofen
MNP	:	Manyetik nanoparçacık
MIS-FAAS	:	Mikroenjeksiyon Sistemli Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ppm	:	Milyonda bir kısım
MS	:	Kütle Spektrometresi
CPE	:	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
DLLME	:	Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
TAN	:	1-(2-tiyozolilazo)-2-naftol
ICP-MS	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
CV-AAS	:	Soğuk Buharlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ICP-OES	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
AAS	:	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ICP	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma
PTFE	:	Sembol Açıklaması veya Adı
FI-ICP-OES	:	Akışa Enjeksiyonlu İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
MNP	:	Manyetik Nanoparçacık
ATR-IR	:	Azaltımlı Toplam Yansıma-Infrared Spektrometresi
LOD	:	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	:	Tayin Sınırı
PQL	:	Uygulanabilir Tayin Sınırı
ANOVA	:	Varyans Analizi
DM	:	Diabetis Metillus
ICP-AES	:	İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi
SPME	:	Katı Faz Mikroekstraksiyon
CME	:	Kapiler Mikroekstraksiyon
SPE	:	Katı Faz Ekstraksiyon

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışmaların tüm aşamalarında bilgi ve deneyimleri ile çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, laboratuvar çalışmalarının gerçekleştirilmesinde, değerlendirilmesinde ve tezin oluşum aşamalarında yol gösterici olan danışman hocam Prof.Dr. Latif ELÇİ'ye, bana tezim sırasında destek olan Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ, Doç. Dr. Ayşen HÖL, Doç. Dr. Abdullah AKDOĞAN, ve Doç. Dr. Aslıhan ARSLAN KARTAL'a saygılarımı sunarım.

Dönem raporlarının ve sunumlarının incelenmesi ve tezin son şeklini almasındaki öneri ve yorumları ile katkı sağlayan Tez İzleme Komitesi üyesi Sayın Prof. Dr. Uğur ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarım esnasında birlikte çalıştığım Analitik Araştırma Grubundaki arkadaşlarım, Dr. Osman ÇAYLAK, Elvin SADIQOV, Özlem ARASLI, Kudret TAŞKIRAN ve Ezgi CANÖZ'e teşekkür ederim.

Ayrıca finansal olarak çalışmamı destekleyen (2013FBE038) numaralı Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne, öğrenimim sırasında yardımlarını gördüğüm Fen Bilimleri Enstitüsüne ve tezin yürütüldüğü Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün verdiği alt yapı desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Bugünkü birikimlerimin oluşmasında, maddi ve manevi katkılarından dolayı annem Nursel ELYAS ve babam Mustafa Ali ELYAS'a teşekkür ederim. Son olarak bu tez çalışmasının her aşamasında beni destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen sevgili eşim İdris Haşim SODAN'a ve oğlum Ahmet Emir SODAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Dünyada endüstri ve teknoloji alanındaki üretim faaliyetlerinin gelişmesi, nüfus artışı, çarpık kentleşme, fosil yakıtlarının yakılması, nükleer santrallerin yaygınlaşması gibi etmenler doğal dengenin bozulmasına, çevre ve atmosfer kirliliğine neden olmaktadır. Özellikle bu faaliyetlerin sonucu ortaya çıkan atıkların depolanması ve bertarafı ile ilgili yapılan hatalar, atıkların çeşitli şekillerde su kaynaklarına ulaşarak, suların kirlenmesi sorunu birçok ülkede olduğu gibi Türkiye’de de önemli bir sorun teşkil etmektedir.

Su kaynaklarına ulaşan kirleticilerin bir bölümünü ağır metaller, metal bileşikleri, mineraller ve pestisitler oluşturmaktadır. Söz konusu bu kirleticiler insan faaliyetleri sonucunda çevreye yayılmaktadır. Çevre ekosisteme ulaşan ağır metaller, farklı yollarla canlı bünyesine alınır. Bu yollardan biri su, diğeri besin zinciridir. Canlı bünyesine giren elementler, metabolik faaliyetlerle farklı kimyasal bileşiklerine dönüşebilmektedir. Bu bileşiklerin bir kısmı yararlı, bir kısmı toksik olabilmektedir. Toksik madde “herhangi bir organizmada ölüme, hastalığa, anormal davranışlara, fiziksel veya üreme bozukluklarına ya da fiziksel deformasyonlara neden olabilen besin zinciri veya diğ er maddelerle birleşmesi durumundaki derişimlerde zehirlenme etkisi oluşturabilen madde” olarak tanımlanır (Taylan ve Özkoç 2007). Değişik yollarla canlı bünyesine alınan metal iyonları her organ ve dokuda farklı düzeyde birirmektedir. Bu metal iyonları canlı bünyesinde çeşitli metabolik olaylara katıldıktan sonra, oluşan ürünlerin bir kısmı vücut tarafından depolanırken diğ er bir kısmı vücuttan atılmaktadır. Eğer bunlar toksik etkiye sahipse hücre içinde enzim yapısını bozabilmekte, çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir.

Eser düzeyde bulunan metallerin bir kısmı zararlı ve kanserojen etki gösterirken, bir kısmı da faydalıdır. Örneğin, insan organizmasında bulunan demir, kandaki oksijenin taşınmasını sağlarken, çinko enzimatik ve hormonal işlemlerde aktifleyici ve katalizör olarak kullanılır. Glikoz tolerans faktöründe bulunan krom elementi, insülin hormonunu düzenlerken, kobalt vücuttaki B12 vitaminin ana yapısını oluşturmaktadır. Bunların günlük gereksinimleri cinsiyete bağlı olarak µg’ dan mg’a kadar değişmektedir. Örneğin demir elementinde günlük doz erkeklerde

10 mg, kadınlarda 15 mg ve hamilede 30 mg; çinko elementinde günlük doz kadın ve erkeklerde 15 mg ve hamilelerde 20 mg'dır (Poyraz, 2016). Eser elementlerin doza, derişime, kimyasal yapısına ve oksidasyon basamağına bağı bu özellikler nedeniyle, su, gıda, çevre ve biyolojik örneklerinde eser element tayinleri ve bu alandaki yeni yöntemlerin geliştirilmesi önemli bir araştırma alanı olmaya devam etmektedir.

Canlılar için gerekli olan elementlerin farklı kimyasal formları doğrudan alındığında veya canlı vücudundaki metabolik faaliyetler sonucu oluşan bileşikleri toksik ve zararlı olabilmektedir. Örneğin kromun iki türü olan Cr(III) ve Cr(VI)'nın farklı özellikleri vardır. Cr(III), insan organizmasında hayati öneme sahip olup, kandaki insülin düzeyinin normal seviyede tutulmasını sağlar. Cr(VI) ise zehirli ve kanserojen olup, difüzyonla dokulara girerek birikir ve çeşitli metabolik hastalıklara neden olur. Bu yüzden, 2015 yılında Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (EPA), içme suyunda toplam krom seviyesini düzenlemiş ve sınır değer 100 ppb olarak belirlemiştir. Ancak, Kaliforniya Eyaletinde, halk sağlığı hedefi doğrultusunda toplam krom için 50 ppb, Cr(VI) için 20 ppt olarak daha katı sınır değer tanımlanmıştır (Ernstberger ve Neubauer 2003). Metalloid özellik gösteren, daha çok volkanik aktivitesi olan ve jeotermal bölgelerde bulunan arsenik, farklı yükseltgenme basamaklarına sahip birçok türe sahiptir. Örneğin inorganik arsenit As(III), arsenat As(V)'ten 20 kat; organik türlerinden 70 kat daha toksiktir. Buna karşılık deniz ürünlerinde bulunan arsenik bileşiklerinden organoarsenik bileşiklerinden olan dimetilarsin and trimetilarsin toksik olmasına karşılık, organoarsenik bileşik olarak arsenobetain toksik değildir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme suyunda arsenik konsantrasyonunu 10 ppb olarak sınırlandırmıştır. Antimon, doğal sularda ultra eser seviyelerinde tespit edilen kümülatif bir toksik elementtir. Farklı oksidasyon basamağına sahip olan antimonun, üç değerlikli formunun, beş değerlikli formuna göre 10 kat daha toksik olduğu bilinmektedir. EPA'nın öncelikli bir kirleticiler arasında antimonu göstermesinin yanında, Avrupa Toplulukları Konseyine göre, antimon için izin verilen sınır 0,01 mg L⁻¹ olup, antimon tayininin önemini göstermektedir (Smith ve diğ. 2000; Nordstrom 2002). Farklı toksiteleri ve yararlılıkları bağlamında elementlerin toplam derişimleri yanında aynı elementin herbir bileşiğinin veya farklı oksidasyon basamağında oluşturdukları bileşiklerin tayini daha önemli hale gelmiştir. Aynı elementin farklı bileşiklerinin birbirleri yanında tayinleri "türleme analizi" olarak bilinir. Türleme analizleri, bileşik yapısına

ve oksidasyon basamağına duyarlı voltametri, X-ray fotoelektron spektrometresi (XPS) ve ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS) gibi aletlerle bazı türleme analizleri doğrudan yapılabilirse de, yetersiz gözlenebilme sınırları, maliyet veya uygulama zorlukları gibi nedenlerden dolayı bu aletlerin bu alandaki kullanımları sınırlıdır. Buna karşılık element seçici atomik spektroskopik aletler ise bir ayırma-önderiştirme yöntemleriyle birlikte türleme analizinde kullanılmaktadır. Bu aletler kromatografik aletlerle (HPLC, GC vb.) birlikte kullanılabilirse de, daha ucuz ve daha az uzmanlık isteyen, yüksek kesinliğe sahip alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ve ekstraksiyon yöntemlerinin kombinasyonu türleme analizinde yaygın kullanılmaktadır.

Eser element tayinlerinde ve türlenmesinde, örneğin alınması, düşük derişim düzeyinde olması, ortam (matriks) etkisi gibi problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemleri gidermek için hedef örnekteki eser düzeyde bulunan elementi tayin etmek için uygun analitik aleti seçmek önemlidir. Ancak, olası analit derişimi için, özellikle eser düzeyden ultra eser düzeye doğru inildikçe analiz için seçilecek aletin fiyatı veya analiz maliyeti pahalılaşır, ya da her laboratuarda bulunmayabilir. Üstelik derişimleri analitlerin bulunduğu matriks problemleri daha da artar. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi gibi ucuz eser analiz aletleri, çoğu eser analiz laboratuvarında bulunabilir. Ancak bu aletlerle de tayin edilebilen analit derişimleri çoğu zaman, ppm düzeyindedir. Bu bağlamda eser analizde, hem yüksek duyarlıklı pahalı aletler, hem de düşük duyarlıklı ucuz aletler için örnek hazırlama kaçınılmaz bir basamak olup, önemli bir analitik kimya araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Örnek hazırlama, katılar için çözme, sıvı numuneler için süzme ve gaz numuneler için filitreleme gibi basit işlemlerden kimyasal reaksiyonların da kullanıldığı bağıl olarak karmaşık ayırma ve önderiştirme işlemlerine kadar çeşitli basamaklar içerir. Aletsel tayin öncesi uygun bir ayırma ve/veya zenginleştirme yöntemiyle, tayini hedeflenen eser element içinde bulunduğu ortamdan ayrılarak, içeriği bilinen uygun ve basit bir ortama alınır. Böylelikle analit, matriksin bozucu etkisinden kurtarılmış olur. Ayırma işleminde göreceli olarak büyük hacimli örnekten, küçük hacimli bir ortama alınmasıyla hedeflenen eser elementin, derişimi arttırılarak düşük duyarlıklı aletsel teknikler için analit derişimi tayin edilebilir düzeye getirilir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ucuz, pratik ve kullanım kolaylığının yanında, yüksek tayin kesinliği sebebiyle, eser metal tayini ve

türlemesi için tercih edilir (Soylak ve diğ. 2016, Höl ve diğ. 2015). Hemen hemen her analitik kimya araştırma laboratuvarında da bulunur. Ancak FAAS, $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim düzeyindeki analitlerin tayini için yetersiz olup, $\mu\text{g L}^{-1}$ ve daha düşük derişimli analit tayinleri için bir önderiştirme ve ayırma yöntemi gerektirir. $\mu\text{g L}^{-1}$ ve daha düşük derişimli analit tayinleri için grafit fırınlı AAS (GF-AAS) ile hidrür oluşturmali AAS (HG-AAS) teknikleri vardır. Ancak bu aletler ile tayinlerde, daha fazla girişimlerle karşılaşılır. Üstelik kullanımları daha fazla uzmanlık gerektirirler.

Eser elementlerin yarar ve zararlarının önemi anlaşıldıkça çeşitli numunelerdeki tayinleri için gerekli yöntem geliştirme çalışmaları hızla gündemüne artmaktadır. Eser elementler basit ayırma teknikleri kullanılarak matriks ortamından kolaylıkla alınabilirken, önderiştirme (zenginleştirme) yöntemleri, hem analitleri numune matriksinden ayırmak hem de küçük bir hacimde deriştirmek için uygulanmaktadır. Düşük gözlenebilme sınırına sahip bir alet, bir önderiştirme yöntemi ile birlikte kullanılırsa, daha düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşmak mümkündür. Eser analizlerde ayırma ve/veya önderiştirme (zenginleştirme) yöntemleri arasında klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, iyon değıştirme ve elektroforez gibi yöntemler belirtilebilir. Bu klasik yöntemlerle yüksek deriştirme faktörüne ulaşmak için göreceli büyük hacimli örnek gerekliliğı ve aletsel analiz için gerekli 20-1000 μL hacimlerine ulaşmadaki zorluklar nedeniyle bu klasik yöntemlerin yerine, esas itibariyle aynı prensiple gerçekleştirilen mikro veya mini yöntemler geliştirilmiştir. Dispesif sıvı-sıvı ekstraksiyonu, bulutlanma noktası, oyuklu fiber sıvı faz ve katılaşımlı yüzen organik damla ekstraksiyonu gibi sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon yöntemlerinin yanında, manyetik katı faz ekstraksiyonu gibi yöntemler günümüzde daha yaygın kullanılmaya başlanmıştır.

Manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi (MSPE) genel olarak örnek çözeltilisine, manyetik bir katı fazın eklenmesini içermektedir. Hedef analit, manyetik özellikli katı faz üzerinde tutunur ve daha sonra analit yüklü manyetik katı faz, harici bir manyetik alan yardımıyla sıvı çözeltiliden dekantasyonla kolayca ayrılır. Son olarak katı fazdaki analit veya analitler, 0,5-2,0 (veya daha fazla) mL hacimli uygun bir elüent yardımıyla manyetik adsorbandan geri alınır ve daha sonra tayinleri gerçekleştirilir. MSPE manyetik katı faz ile sıvı katı faz ayrımı kısa sürede ve basitçe gerçekleştirilir (Šafařiková ve Šafařik 1999). Mıknatıs özellikli katı faz yaygın olarak

manyetit nanoparçacığının (Fe_3O_4), metal iyonlarına bağlanmaya uygun fonksiyonel gruplara sahip ligand veya daha çok bir polimerle kaplanmasıyla hazırlanır. Bu nanoparçacık maddeler geniş yüzey alanına ve yüksek tepkime hızı sağlayan fonksiyonel gruplara sahip olmaları nedeniyle kolaylıkla metallerle kompleks oluşturabilmekte veya organik analitleri adsorbe edebilmektedirler. Özellikle geniş yüzey alanları sebebiyle adsorpsiyon kapasiteleri yüksektir. Bağlı olarak yeni olan bu yaklaşım, zaman alıcı ve sıkıcı kolon prosedürlerinden uzak olması, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin daha hızlı ve kolay olması, santrifüjleme veya filtreleme adımlarına duyulan ihtiyacı önleyen basit bir çözelti-katı faz ayırımı içermesi, numune safsızlıklarının çoğunluğu diyamanyetik olduğu için, manyetik ayırma basamağı sırasında manyetik nanoparçacıklarla etkileşime girmemeleri, rutin analizlerde hızlı, seçici, hassas ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilebildiği için geleneksel katı faz ekstraksiyonu yöntemine göre daha avantajlıdır. Bu nedenlerden dolayı, MSPE, manyetik sorbentlere dayalı eser organik ve inorganik türler için yeni ayırma metodolojilerinin geliştirildiği çok aktif bir araştırma alanıdır. Özellikle yarı-iletken polimerlerin Fe_3O_4 gibi manyetik maddelerin yüzey kaplamasında kullanıldığı MSPE çalışmaları, eser elementlerin önderiştirilmesi ve türlemesi için oldukça sınırlıdır. Halbuki yarı-iletken polimerlerin içerdiği fonksiyonel grupların seçiciliği yanında, yüzey genişliklerinin büyüklüğü ve π -elektronlarının analitlerle etkileşimi adsorpsiyon karakteristikleri bağlamında eser element türlemesi ve çoklu element önderiştirilmesi için MSPE yöntemleri ilgi çekici araştırma alanıdır.

Bu doktora tezinde, manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemini esas alan çoklu element önderiştirilmesi ve krom türlemesi/önderiştirilmesi olmak üzere iki ayrı ekstraksiyon yöntemi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda tezin ilk bölümünde eser düzeydeki Cu(II) , Co(II) , Cd(II) , Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarının birlikte önderiştirilmeleri için bir manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntemde politiyofen ile kaplanmış Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklar ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh MNP}$ s), Cu(II) , Co(II) , Cd(II) , Ni(II) ve Zn(II) iyonları, ligant kullanılmaksızın $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh MNP}$ üzerinde alıkonmaları ve geri alınmalarına etki eden tüm analitik değişkenler optimize edilmiştir. Yöntemin analitik değerlendirilmesi için gerekli validasyon değişkenleri hesaplanmıştır. pH 7'de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh}$ üzerinde tutunan metal iyonları 1 mol L^{-1} HNO_3 ile elüe edildikten sonra, metal tayinleri, bir metal tayini için 100 μL örnek gerektiren mikro injeksiyon sistemli alevli atomik atomik

absorpsiyon spektrometresi (MIS-FAAS) ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemin doğruluğu, yöntem sertifikalı referans madde analizlerine uygulanarak araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem çevresel su örnekleri ile birlikte çeşitli meyve ve sebze örneklerine uygulanmıştır.

Tezin ikinci bölümünde, katı faz olarak $Fe_3O_4@PTh$ MNP'nin kullanıldığı krom türlemesi için bir yöntem geliştirilmiştir. $Fe_3O_4@PTh$ manyetik katı faz seçimli olarak Cr(VI) iyonları varlığında, pH 7'de Cr(III) iyonlarını kantitatif olarak adsorbe etmektedir. Aynı koşullarda Cr(VI) iyonlarının geri kazanımı %5'in altındadır. Cr(VI) iyonları asidik ortamda hidroksilamin hidroklorür ile Cr(III)'e indirgendikten sonra, geliştirilen yöntem uygulanarak toplam krom, 100 μL 'lik effluent enjeksiyonu kullanılarak MIS-FAAS ile tayin edilmiştir. Toplam krom ile Cr(III) miktarları arasındaki farktan Cr(VI) derişimi hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem çevresel su ve biyolojik örneklere uygulanmıştır.

2. ESER ELEMENT ÖNDERİŞTİRİLMESİ ve TÜRLEMESİ

2.1 Eser Element Analizi

Büyük miktardaki bileşenlerin yanında, çok daha küçük miktardaki bileşenlere eser bileşen; eser bileşen eğer bir element ise buna eser element denir. “Eser” ifadesinin tanımı, analiz tekniklerinin gelişmesiyle farklılık göstermiştir. İlk kantitatif eser analizi, 1879’da Gutzeit’in Marsh deneyini esas alarak yaptığı arsenik tayinidir. İkinci dünya savaşından önce 10^{-1} - 10^{-2} ve 10^{-3} ’lük kısım eser olarak tanımı yapılırken, önderiştirme yöntemlerinin kullanılması ile birlikte ilk yayın 1940 yılında Roden tarafından “Analytical Chemistry of the Manhattan Project” adıyla yapılmış ve 10^{-3} - 10^{-5} derişim aralığı eser olarak tanımlanmıştır. 1955 yılında Newyork’ta “Academy of Medicine” sempozyumunda biyologlar tarafından ilk kez eser ifadesi kullanılmış ve 1957 yılında “Trace Analysis” isimli yayın yapılmıştır. 1965’lerde Alimarin tarafından 10^{-6} - 10^{-8} kadar düşük derişimler eser olarak belirtilmiştir. Eser analizlerde ilk adlandırma 1970’li yıllarda Kaiser tarafından yapılmış olup, eser için ppm (mg L^{-1}), ultra eser ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) tanımları yapılmıştır. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre 10^{-1} - 10^{-2} eser, 10^{-4} - 10^{-6} mikro eser, 10^{-7} - 10^{-9} ultra eser ve 10^{-10} - 10^{-12} submikro eser olarak tanımlanmıştır (Minczevki ve diğ. 1982).

Bilim, sanayi ve teknolojinin hızla gelişmesi ile hava, su, toprak ve doğal kaynakların kirlenmesine neden olmaktadır. Bu kirlenmenin canlı sağlığı üzerinde olumsuz etki göstermesi ve bu etkilerin tespitinin gerekliliği eser element tayinlerinin önemini daha da arttırmıştır. Canlılar için yaşamsal öneme sahip bir element, bazen kirlilik sonucu vücuda yüksek dozda alınması durumunda canlı sağlığını tehdit edebilmektedir. Buna karşılık bazı elementler canlının hayatını sürdürebilmesi için gerekli olup, bu elementlerin canlı tarafından alınması gerekir. Eser elementlerin bazı türlerinin yetersiz alımı çeşitlik hastalıklara sebep olurken, aşırı miktarda alımı zararlı etki gösterebilir. Örneğin, cıva, kurşun ve kadmiyum gibi elementlerin çok düşük dozları bile organizmalar için zararlı etki gösterirken, demir, bakır, çinko, krom, kobalt ve selenyum yaşamsal öneme sahip, faydalı etki gösteren elementlerdir.

Chowdhury ve diğ. (2018), farklı ülkelerde yaşayan insanlar üzerinde çevresel toksik eser metal kirleticilerin kardiyovasküler hastalıklar üzerine etkisi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Genel olarak, 12'si Kuzey Amerika, 17'si Avrupa ve 8'i Asya-Pasifik bölgesinde yaşayan insanlardan toplanan kan, idrar, tırnak örneklerinde arsenik, cıva, kurşun, kadmiyum ve bakır tayinleri yapılmıştır. Bu ağır metallere maruz kalma, artmış kardiyovasküler hastalık ve koroner kalp hastalığı riski ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Tsuji ve diğ. (2018), gebelik sırasında ağır metallere maruz kalınmasının erken doğuma neden olup olmayacağı ile ilgili bir takım araştırmalar yapmışlardır. Bunun için Japonya'da 14.847 adet gebenin verileri kullanılarak, toksik metaller olan kadmiyum, kurşun, cıva, selenyum ve manganez gibi ağır metallerin maternal tam kan konsantrasyonları arasındaki ilişki analiz edilmiştir. Yapılan araştırma sonucunda gebelikte maternal tam kanda yüksek kadmiyum derişimi erken doğum riski ile pozitif ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Golbabaie ve diğ. (2012), kaynak işinde çalışan işçilerin meslek hastalıkları bakımından değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Kaynak dumanında bulunan krom(VI), kadmiyum ve nikel gibi ağır metallerin maruziyeti sonucu böbreklerde hasar oluştuğuna dair bulgular elde edilmiştir. Özellikle, kaynak işçilerinin, kadmiyum içeren kaynak dumanını soluması yoluyla, böbreklerinde hasara yolaçtığı tespit edilmiştir. Yüksel ve diğ. (2015), Ankara Meslek Hastalıkları Hastanesine başvuran metal sektöründe çalışan 95 işçiden kan, idrar ve saç örnekleri alınarak, arsenik düzeylerini belirlemek üzere çalışmalar yapmışlardır. Bireylerin biyolojik örneklerindeki arsenik düzeylerinin geniş bir aralıkta olmasının olası nedeni bireylerin sigara içme alışkanlıkları, mesleki maruziyet süreleri ve beslenme alışkanlıkları da incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, sigara içme alışkanlıkları olan ve mesleki maruziyet süreleri uzun olan bireylerde arsenik miktarlarının arttığı tespit edilmiştir. Nunez ve diğ. (1993), New York'da otomobil radyatör onarım sektöründe çalışan işçilerinin de kanında kurşun düzeyleri değerlendirilmiş olup, işçilerin %67'sinin kanındaki kurşun düzeyi 250 ppb'den fazla olduğu bulunmuştur. Bu araştırma haftalık iş yükü ile kurşun düzeylerinin arasında aynı miktarda artış olduğu tespit edilmiştir. Özellikle toksik yapıdaki eser elementlerin maruziyeti sonucu oluşan sağlık problemleri son yıllarda kayda değer bir şekilde artmıştır.

Eser elementlerin kullanım alanlarının yaygınlığı, çevreye olan etkileri ve canlı sağlığı için etkileri anlaşıldıkça, eser element tayinleri üzerindeki çalışmalar da

artmış ve önemli hale gelmiştir. Aslında eser elementlerin önemi ve tayinleri 1879'da Gutzeit'in Marsh testine kadar uzanmaktadır. Bununla birlikte, 1947–1956 yılları arasında analitik kimyada önemli atılımlar olmuş ve klasik yöntemlerden aletli analiz yöntemlerine geçilmesiyle eser element tayinleri üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmıştır. 1947'de MS, 1952'de GC ve 1955'de FAAS eser analizde ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır (Skoog ve diğ 1998). Böylelikle analitik kimyada klasik analiz yöntemlerinden aletli analiz yöntemlerine geçişle birlikte analizlerde seçicilik artmış, gözlenebilme sınırları düşmüş ve canlı organizmasında o zamana kadar tayin edilemeyen eser düzeydeki elementlerin tayini gerçekleştirilmeye başlanmıştır.

Çeşitli ortamlarında bulunan eser elementlerin analizlerinin yapılabilmesi için, analiz metoduna bağlı olarak yeterli sinyalin alınabilmesi ve derişimlerinin de belirli düzeyin üzerinde olması gereklidir. Ayrıca tayin edilecek eser düzeydeki element ile aynı ortamda bulunan diğ er bileşenlerin, birbirleri ile olumsuz etkileşimleri analit sinyallerinin gerekenden düşük veya yüksek çıkması, tayinin doğruluğu ve kesinliğinin bozulmasına neden olur. Tüm bunlara ilave olarak hedeflenen analiti içeren matriks ortamının fiziksel veya kimyasal halinin uygun olmaması, matriks ortamının toksik veya radyoaktif özellikte olması, analitin matriks ortamı içinde heterojen dağılım göstermesi gibi nedenler de eser elementin tayininde karşılaşılan problemlerdir. Bu olumsuzlar iki şekilde giderilebilir. Birincisi matriks ortamından bozucu etki yapan bileşenleri gidermektir. Bu amaçla çeşitli ayırma yöntemleri kullanılır. İkincisi ise analizi hedeflenen eser elementin derişimini arttırmaktır. Derişimi arttırmak için uygulanan yöntemler, önderiştirme veya zenginleştirme yöntemleri olarak tanımlanır. Bu yöntemler sayesinde, miktarca büyük bileşenlerden oluşan ortamda bulunan düşük derişimli eser elementler, bulunduğu ortamdan ayrılarak daha küçük hacimli ve daha uygun ikinci bir ortam içine alınırlar. Böylelikle bir taraftan eser elementler istenmeyen bileşenlerden ayrılırken, diğ er taraftan derişimin arttırılması ile birlikte duyarlılık ve tayin kapasitesi artmış olur. Eser elementlerin önderiştirilmesi için, geleneksel sıvı-sıvı özütlemesi, birlikte çöktürme, iyon değıştirme, katı faz ekstraksiyonu gibi yöntemler veya bunların farklı uygulamaları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında katı faz yöntemleri üzerindeki çalışmalar daha yoğundur (Candir 2008, Soylak ve diğ. 2016, Höl ve diğ. 2015).

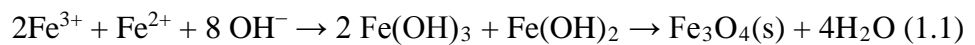
Eser element çalışmalarının önemli bir alanı da türlemedir. Türleme, herhangi bir örnekte farklı oksidasyon basamağında veya kimyasal yapıda bulunabilecek bir elemente ait türlerin nitel ve nicel tayinleri olarak tanımlanabilir. Elementlerin faydalı ya da zararlı olma durumları kimyasal türleri ile yakından ilişkilidir ve bu durum özellikle analitik kimyada tür analizlerini önemli hale getirmiştir. Metal iyonunun toksik olup olmaması derişimine, kimyasal yapısına ve yükseltgenme basamağına bağılı olarak değışkenlik gösterir. Örneğın As(III), As(V)'ten ya da Sb(III), Sb(V)'den daha toksiktir ve bu durum toplam arsenik ya da antimon miktarının belirlenmesinin yanı sıra türlerin ayrı ayrı kantitatif tayinini gerektirir. Aynı şekilde Cr(VI), Cr(III)'ten daha toksiktir. Cr(III) canlı organizması için yararlı bir element iken, Cr(VI) kanserojendir. Bu yüzden krom türlerinin ayrı ayrı tayini de gereklidir. İlk türleme çalışması 1954 yılında deniz suyunda bulunan eser elementlerin biyokimyasal döngüsünü incelemek amacıyla yapılmış olup, organometalik bileşiklerin tayini ile türleme çalışmaları hız kazanmıştır (Ure ve Davidson 1995).

2.2 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu: Önderiştirme ve Türleme

Gerek önderiştirme gerekse türleme çalışmalarında çoğunlukla sıvı-sıvı ve katı faz ekstraksiyon yöntemlerinin farklı uygulamaları kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda daha küçük örnek ve ikinci faz hacmi, daha az reaktif kullanımının yanısıra, işlemin kolay ve hızlı uygulanabilir olması esastır. Örnek ve ekstraksiyon fazı (ikinci faz) hacminin küçük olması, yöntemin çevreci olması açısından önemlidir. Ayrıca daha büyük önderiştirme faktörü elde edilmesi açısından örnek hacminin ekstraksiyon hacmine oranının büyük olması gereklidir. Bunların yanısıra yöntem hızlı ve basit olmalıdır. Bu amaçla mikroekstraksiyon yöntemleri son yıllarda daha yaygın kullanılmaktadır. Mikroekstraksiyon yöntemleri arasında bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DLLME) ve manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) belirtilebilir. Bu tez çalışması boyunca çoklu eser element deriştirilmesi ve türlendirilmesi için MSPE yöntemi geliştirilmiştir.

Katı faz ekstraksiyonunun çalkalama tekniği ve birlikte çöktürme yöntemine benzeyen, manyetik özelliğe sahip katı fazların kullanımına ve faz ayrılması için deriştirme ortamına dışarıdan bir mıknatıs uygulanmasına dayanan Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon (MSPE) yönteminin, eser elementlerin önderiştirilmesine uygulanabilirliği konusu güncel yoğun araştırma alanıdır. MSPE, örnek çözeltisinden eser analitlerin adsorplandığı ve desorbe edildiği manyetik nanoparçacıklı katı fazın bir mıknatıs yardımıyla çözelti ortamından uzaklaştırılmasını esas alır. Bu yöntemin, hızlı, kolay, ucuz ve basit olmasının yanında, manyetik nanoparçacıkların geniş yüzey alanları, seçicilikleri ve kolay hazırlanabilirlikleri, bu katı fazların eser element deriştirilmesi ve türlenmesinde kullanımını yaygınlaştırmıştır. Bu bağlamda MSPE’de manyetik nanotaneciklerin hazırlanmasında Fe₃O₄, CoFe₂O₄ ve Fe₂O₃ (Arain ve diğ. 2018), citosan ile modifiye edilmiş nanoparçacıklar (Cui ve diğ. 2014) zircon immobilizeli silika kaplı manyetik Fe₃O₄ nanoparçacıklar (Jiang ve diğ. 2013), gözenekli amino fonksiyonel gruplu Fe₃O₄/SiO₂ nanoparçacıklar (Diniz ve Tarley 2015), nano boyutlu alümina kaplı manyetit (Tavallali ve diğ. 2013), çapraz bağlı citosan bağlı FeC nanoparçacıkları (Wu ve diğ. 2007) kullanılmıştır. Bunlar arasında kolay hazırlanabilirliği ve diğ. özellikleri nedeniyle, yüzeyi kaplı Fe₃O₄ manyetik nanotanecikleri daha yaygın kullanılmaktadır.

Tez kapsamında, kolaylığı ve basitliği nedeniyle birlikte çöktürme yöntemiyle Fe₃O₄ hazırlanmış ve kullanılmıştır (Jiang ve diğ. 2008). Fe₃O₄ hazırlanmasında en çok, birlikte çöktürme, mikroemülsiyon ve hidrotermal yöntemleri kullanılmaktadır. Bunun dışında ilgili yayınlarda, elektrokimyasal biriktirme, sonokimyasal, termal parçalanma, sol-jel ve piroliz yöntemleri de yer almaktadır. Birlikte çöktürme tekniğiyle Fe₃O₄ sentezi, demir(III) ve demir(II) klorür (ya da sülfat veya nitrat) tuzlarının bir karışımının 2:1 mol oranında hidrolizi yoluyla gerçekleştirilir (Wu ve diğ. 2008). Fe(II) oksidasyonunu önlemek için reaksiyon inert şartlar altında 70-100°C sıcaklık aralığında yapılmalıdır. Her iki iyon, aşağıdaki reaksiyona göre bazik bir çözelti (NH₄OH veya NaOH) ile muamele edilerek çökeltir (Wierucka ve Biziuk 2014):



Bu yöntemle elde edilen Fe₃O₄ manyetik nanoparçacığın boyutları ve şekli çöktürme reaksiyon koşullarından (sıcaklık, karıştırma, kullanılan tuzun türü, pH,

vb.) etkilenir. Bu yöntem ile elde edilen nanoparçacık boyutu üzerine reaksiyon sıcaklığının, karıştırma hızının ve reaksiyon pH'sının etkisi, şu şekilde açıklanabilir: Artan sıcaklık ve pH ile önce tanecik boyutu küçülmekte minimum parçacık boyutuna ulaştıktan sonra yine artan sıcaklık ve pH ile parçacık boyutu büyümektedir. Parçacık boyutu artan karıştırma hızı ile küçülmekte ve belirli bir hızdan sonra sabit kalmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi ile optimum şartlar altında 2-8 nm arasında manyetik nanoparçacıklar sentezlenebilir (Sun ve diğ. 2007).

Fe_3O_4 çeşitli fonksiyonel grup içeren maddelerle kaplanarak kullanılmaktadır. Bu fonksiyonel grup içeren maddeler arasında 1-(2-tiyozolilazo)-2-naftol (TAN), gibi çeşitli kompleks yapıcı ligantlar sayılabileceği gibi, polipirol, politiyofen, ve polianilin gibi yarı iletken polimerler bulunmaktadır. Özellikle geniş yüzey alanları ve farklı fonksiyonel grupları yanında kolay polimerleştirilerek kaplanabilen yarıiletkenler son yıllarda eser element deriştirilmesinde ve türleme çalışmalarında daha yaygın kullanılmaktadır. Yarıiletken polimer kaplı manyetik nanoparçacıkların kullanıldığı MSPE yöntemleri örneklerine aşağıda değinilmiştir.

Jalilian ve diğ. (2017), MSPE yönteminde adsorban olarak polipirol-politiyofen ile modifiye edilmiş SiO_2 kaplı manyetik grafen oksit kullanılarak Au(III), Pd(II), Pt(II) ve Ag(I) iyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde çalışmalar pH 4,8'de gerçekleştirilmiş olup, elüent olarak 1 mol L^{-1} HCl ile hazırlanmış 1,5 mol L^{-1} tiyoüre kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi yaklaşık 22 dakika, kullanılan adsorban miktarı 19 mg'dır. Au(III), Pd(II), Pt(II) ve Ag(I) iyonlarının gözlenebilme sınırı sırasıyla, 0,15, 0,5, 1,0 ve 0,1 $\mu g L^{-1}$ ve zenginleştirme faktörleri sırasıyla, 125, 112, 106 ve 125 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem çevresel su örnekleri başarı ile uygulanmıştır.

Molaei ve diğ. (2017), MSPE yönteminde adsorban olarak polipirol-politiyofen ile modifiye edilmiş SiO_2 kaplı manyetik grafen oksit kullanılarak Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) ve Cr(III) iyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde çalışmalar pH 5,8'de gerçekleştirilmiş olup, elüent olarak 1 mol L^{-1} HNO_3 kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi yaklaşık 20 dakika, kullanılan adsorban miktarı 22 mg'dır. Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III) ve Cd(II) iyonlarının gözlenebilme sınırı sırasıyla, 0,15, 0,65, 0,23, 0,36, 0,21 $\mu g L^{-1}$ ve zenginleştirme faktörleri

sırasıyla, 44, 36, 42, 36 ve 40 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem çevresel su örnekleri ile birlikte sebze ve meyve örneklerine başarı ile uygulandı.

Shegefti ve diğ. (2016) su ve gıda örneklerinde Co(II) iyonu tayininde FAAS için örnek hazırlamada MSPE yöntemini uygulamıştır. Bu çalışmada adsorban olarak politionin kaplı Fe₃O₄ MNP ve elüent olarak 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ kullanılmıştır. Adsorpsiyon için pH 8 uygun bulunmuştur. Ekstraksiyon süresi 15 dakikadır. Gözlenebilme sınırı 0,3 µg L⁻¹ ve zenginleştirme faktörü 50 olarak hesaplanmıştır.

Habila ve diğ. (2017) su ve gıda örneklerinde Cr(III), Co(II), Cd(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonları yüzey amido grupları ile karbon kaplı Fe₃O₄ nanoparçacıklı MSPE yöntemini kullanmıştır. Bu yöntemde metal iyonlarının tayini için indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır. Metal iyonlarının adsorpsiyon pH 5'de gerçekleştirilmiş, desorpsiyonları için elüent olarak 2 mol L⁻¹ HNO₃ kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi 15 dakikadır. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde olarak buğday gluteni (8418) kullanılarak teyit edilmiştir. Gözlenebilme sınırları sırasıyla Co(II) için 0.001 µg L⁻¹, Cd(II) için 0,055 µg L⁻¹, Zn(II) için 0,066 µg L⁻¹ ve zenginleştirme faktörleri her biri için 37,5 olarak hesaplanmıştır.

Samadi ve Amjadi (2015) su ve gıda örneklerinde Cu(II) iyonu yüzeyi TAN ile modifiye edilmiş manyetik Fe₃O₄@C nanoparçacıklı MSPE yöntemini kullanmıştır. Bu yöntemde metal iyonu tayini için FAAS kullanılmıştır. Çalışmalar asetat tamponu ile pH 4'de yapılmış, elüent olarak 1 mol L⁻¹ HNO₃ kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi 26 dakikadır. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde olarak NIST SRM 1566be istiridye dokusu kullanılarak teyit edilmiştir. Gözlenebilme sınırı 1,5 µg L⁻¹ zenginleştirme faktörü 50 olarak hesaplanmıştır.

Abolhasani ve diğ. (2015), deniz balığı örneklerinde Hg(II) iyonları, MSPE yönteminde adsorban olarak Fe₃O₄@SiO₂@politiyofen kullanılarak soğuk buharlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (CV-AAS) ile tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde çalışmalar pH 5,2'de gerçekleştirilmiş olup, elüent olarak 0,34 mol L⁻¹ HCl le hazırlanmış 0,3 mol L⁻¹ tiyoüre kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi yaklaşık 15 dakika, kullanılan adsorban miktarı 26 mg'dır. Hg(II) iyonunun gözlenebilme sınırı 0,16 µg L⁻¹ ve zenginleştirme faktörü 100 olarak hesaplandı.

Mehdinia ve diğ. (2015), MSPE yönteminde adsorban olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{grafen}@\text{polipirol}$ kullanılarak Pt(VI) iyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde çalışmalar pH 4'de gerçekleştirilmiş olup, elüent olarak 4 mL $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi yaklaşık 15 dakika, kullanılan adsorban miktarı $30 \text{ mg}'\text{dir}$. Pt(VI) iyonunun gözlenebilme sınırı $16 \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 112,5 olarak hesaplandı. Geliştirilen yöntem su ve yol tozu örneklerine başarı ile uygulandı.

Su ve diğ. (2014), ultraeser düzeyde yer kabuğunda bulunan bazı elementler indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile MSPE yönteminde adsorban olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{polianilin}$ grafen oksit kompoziti kullanılarak analiz edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde çalışmalar pH 4'de gerçekleştirilmiş olup, elüent olarak 0,5 mL $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi 4 dakika, kullanılan adsorban miktarı $10 \text{ mg}'\text{dir}$. Ultraeser düzeyde yer kabuğunda bulunan bazı elementler iyonunun gözlenebilme sınırları aralığı $0,04\text{-}1,49 \text{ ng L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörleri 50 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem çeşitli çevresel su ve çay yaprağı örneklerine başarı ile uygulanmıştır.

Abolhasani ve diğ. (2015), MSPE yönteminde adsorban olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{polipirol}$ manyetik nanoparçacık kullanılarak Cd(II) ve Ni(II) FAAS ile tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde çalışmalar pH 6,4'de gerçekleştirilmiş olup, elüent olarak 7,5 mL $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi 15 dakika, kullanılan adsorban miktarı $30 \text{ mg}'\text{dir}$. Örnek hacmi 1500 mL'dir. Cd(II) ve Ni(II) iyonları gözlenebilme sınırları aralığı sırasıyla $0,3$ ve $1,2 \text{ ng L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörleri 200 olarak hesaplanmıştır.

Cui ve diğ. (2014), ICP-OES ile MSPE yönteminde adsorban olarak citosan modifiyeli manyetik nanoparçacık kullanılarak krom türlemesi çalışması yapılmıştır. Geliştirilen bu yöntemde çalışmalar pH 9'de gerçekleştirilmiştir. Cr(III) ve toplam krom için gözlenebilme sınırları sırasıyla $0,02$ ve $0,03 \text{ ng mL}^{-1}$; zenginleştirme faktörleri 100 olarak hesaplanmıştır.

Wu ve diğ. (2012), MSPE yönteminde adsorban olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ nanoparçacıkları kullanılarak FAAS ile çevresel ve biyolojik örneklerde krom

türlemesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde çalışmalar pH 8'de gerçekleştirilmiş olup, elüent olarak 3 mL 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi 20 dakika, kullanılan adsorban miktarı 50 mg'dır. Örnek hacmi 75 mL'dir. Cr(III) gözlenebilme sınırı 0,69 µg L⁻¹ ve zenginleştirme faktörleri 25 olarak hesaplanmıştır.

Munonde ve diğ. (2017), manyetit nanoparçacıklardan, manganez oksitten ve alümina oksitten hazırlanan, daha sonra (3-(2-aminoetilamino) propil) trimetoksisilan ile fonksiyonel hale getirilmiş bir nanokompozit kullanan ultrason destekli manyetik katı faz ekstraksiyonuna dayanan yeni bir krom türlemesi yöntemi tanımlamışlardır. Bu yöntem Cr(VI) için ortam pH'sı 6 olarak seçilmiştir. Ekstraksiyon süresi 13 dakika, kullanılan adsorban miktarı 250 mg'dır. Cr(III) gözlenebilme sınırı 20 µg L⁻¹ ve zenginleştirme faktörü 94 olarak hesaplanmıştır. Yöntem çevresel su örneklerine uygulanmıştır

Islam ve diğ. (2016), FAAS ile MSPE yönteminde krom türlemesi çalışması yapılmıştır. Manyetit ile dekore bir grafen oksidin, trietilentetramin ile modifiye edilmiş olarak işlevselleştirilmesi ile yeni bir adsorban sentezlenmiş ve bu adsorban MSPE yönteminde kullanılmıştır. Çalışmalar Cr(III) ve Cr(VI) için sırasıyla pH 8 ve pH 2'de gerçekleştirilmiştir. Cr(III) ve Cr(VI) için gözlenebilme sınırları sırasıyla 1,4 ve 1,6 ng L⁻¹; zenginleştirme faktörleri 10 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem çeşitli çevresel su örneklerine başarı ile uygulanmıştır.

Ma ve diğ. (2016), ICP-MS ile MSPE yönteminde cıva türlemesi çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (γ-MPTS) modifiye Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nanoparçacıkları hazırlandı ve adsorban olarak kullanıldı. Çalışmalar metil cıva ve toplam cıva için pH 3 olarak seçildi. Metil cıva ve toplam cıva için gözlenebilme sınırları sırasıyla 1,6 ve 1,9 ng L⁻¹; zenginleştirme faktörleri 50 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem çeşitli çevresel su ve insan saç örneklerine başarı ile uygulanmıştır.

3. Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ İÇİN POLİTİYOFEN KAPLI Fe₃O₄ NANOPARÇACIK KULLANIMI

3.1 Genel Bilgiler ve Çalışmanın Amacı

Eser elementler, toprakta nispeten düşük derişimlerde bulunan kimyasal elementlerdir. Bu elementler, toprakta yüksek derişimlerde bulunursa ortamdaki organizmalar için potansiyel olarak zararlı etki oluşturabilir. Bu elementlerden bazıları, 5 g cm⁻³'ten daha yüksek yoğunlukları ve metalik yapıları nedeniyle genellikle "ağır metaller" olarak adlandırılır ve tipik olarak Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Sn, V ve Zn Ni, Pb içerir. Bununla birlikte, düşük atom yoğunluğuna sahip bazı metaloidler (örneğin, As, Sb) ve metal olmayan elementler de (örneğin Se) zararlı olabilir; bu nedenle tüm eser elementler için ortak bir adın gerekliliği söz konusudur. Çevrede eser elementlerin oluşumu, jeojenik işlemlerin yanı sıra antropojenik girdilerden de elde edilebilir. Eser elementler sanayi, madencilik, tarımsal faaliyetler, düzenli depolama ve bertaraf sahaları nedeni ile toprakta birikim yaptığı tespit edilmiştir (Antoniadis ve diğ. 2019). Toprakta birikim bu eser elementler su ile birleşerek doğa döngüsüne katılır ve gıda zincirinde insan yaşamını ve sağlığını tehdit eder. Su ve toprak gibi çevre örneklerinde müsaade edilen derişim miktarı aşılsa, bu eser elementler zehirli özellikler gösterir. Bu nedenle, bu eser elementlerin derişim seviyeleri dikkatle izlenmelidir.

Vücutta birçok enzimin aktivitesinde yer alan, doğada yaygın olarak bulunan bakır, tüm canlı türleri için temel besin maddesidir. Normal beslenmede bakır eksikliği doğrudan gözlenmez. Et, deniz ürünleri, fındık, baklagiller, tahıllar ve özellikler çocuklar için süt ve süt ürünleri zengin bakır kaynakları arasındadır. Günlük hayatımızda bakıra maruz kalma sıklıkla olmaktadır. Uzun süreli bakır maruziyeti burun, ağız, göz tahrişi, baş ağrısı, karın ağrısı, baş dönmesi, kusma ve ishale neden olmaktadır. Yapılan son çalışmalarda, subklinik bakır eksikliğinin koroner kalp hastalığı riskini artırdığını, hiperkolesterolemi, glukoz intoleransı ve hipertansiyon gibi semptomlara yol açtığını göstermiştir. Ayrıca bakır eksikliği

anemi, pigmentasyon bozuklukları ve Menkes hastalığı; bakır toksisitesi Wilson hastalığına neden olduğu bilinmektedir (Devrim 2017, Uzun 2015).

B12 vitaminin bileşiminde siyanokobalamin formunda bulunan kobalt, normal beslenmede eksikliği gözlenmez. Ancak özellikle hayvansal gıdalardan insan vücuduna alınması önemlidir, bu yüzden vejeteryanlarda yaygın olarak kobalt eksikliği görülür. Kobalt eksikliği anemiye; toksisitesi kardiyomiyopatiye neden olmaktadır (Devrim 2017).

Modern toksik metal olarak bilinen kadmiyum, diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve ekosistemi çok hızlı bir şekilde kirlenmesine neden olmaktadır. Kadmiyum eksikliği insan vücudu için çok da önemli değildir. Kadmiyum toksisitesi pnömoni, osteoporoz ve nefrit gibi hastalıklara yol açar (Devrim 2017, Kahvecioğlu ve diğ. 2013).

Nikel, doğada çok düşük seviyede bulunan bir elementtir. Havadaki nikel bileşiklerinin solunması ile solunum savunma sistemi ile ilgili olarak anormal fonksiyonlar meydana gelir. Nikele maruz kalmanın oluşturabileceği başlıca sağlık riski solunum sistemi kanserleridir. Nikelle çalışan kişilerde astım gibi olumsuz sağlık etkilerinin yanı sıra, burun ve gırtlak kanserleri de olabilmektedir. Deri absorpsiyonu sonucunda alerjik deri hastalıkları ortaya çıkar. Derideki etkileşim nikel içeren takı kullanımında ortaya çıkabilmektedir (Seven ve diğ. 2018).

Çinko, yeryüzünde demirden sonra en yaygın olarak bulunan metaldir. Genelde metal kaplama ve alaşımlarda kullanılır. Özellikle ipek ipliği, fiber üretimi, çelik sanayi ve katot arıtımı uygulayan soğutma sistemleri ile metal proses atık sularında bulunur. Çinko metalinin eksikliği gelişme geriliği, iskelet anormalliği, diyare, enfeksiyona yatkınlık gibi rahatsızlıkla neden olmaktadır. Toksikitesi ise pankreas iltihabı, anemi, ateş, bulantı, kusma gibi rahatsızlıklara yol açmaktadır (Seven ve diğ. 2018).

Günümüzde eser düzeyde bulunan ağır metal iyonlarının doğru tespiti ve miktarının kesin bir şekilde belirlenebilmesi için farklı analitik teknikler geliştirilmiştir. Geliştirilen bu tekniklerin yanında, ağır metal iyonlarının tayin

edildiği cihazın, tayin amacına uygunluğu da çok önemlidir. Metal iyonlarının tayininde potansiyometri, voltametri, atomik spektrometri, X-ışını yöntemi ve nükleer yöntemler kullanılmaktadır. X-ışını ve nükleer teknikler hem çok düşük dedeksiyon limitleri hem de matris duyarsızlığı sağlar ve özellikle diğer analitik tekniklerinkilerden farklı prensiplere dayandıkları için yöntemlerin karşılaştırılması çalışmalarında oldukça yararlıdır. Bu nedenle aynı sistematik hatalara yatkın olma ihtimalleri daha düşüktür. Bununla birlikte, pahalıdırlar, nispeten düşük bir verime sahiptirler ve kalibre edilmeleri zor olabilir. Elektrokimyasal yöntemler, çözelti içindeki serbest iyonları veya serbest iyonları kararsız komplekslerde bağlı iyonlarla birlikte ölçebildiklerinden özellikle yararlıdır. Elementin oksidasyon durumu elektrokimyasal yöntemlerle belirlenebilir. Atomik spektrometrik teknikler, bir numune içindeki bir elementin toplam derişimini ölçmek için kullanılır. Bununla birlikte, bu tekniklerin doğruluğu numunenin matrisinden etkilenebilir. Özellikle atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizi edilecek ağır metalin derişimine bağlı olarak kullanılacak atomik spektroskopik teknik farklılık gösterir. Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Cr gibi ağır metallerin ppm düzeyinde tayinleri için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS), ppb düzeyindeki tayinlerde ise grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GF-AAS) kullanılır. As, Sb ve Pb gibi hidrürleri şeklinde analiz edilebilen ppb düzeyinde metaller için hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi (HG-AAS) ve civa için soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi (CV-AAS) tercih edilir. FAAS, kullanım kolaylığı, ucuzluğu, yüksek kesinliği nedeniyle, eser metal iyonları analizi için çok önemli bir yere sahiptir (Brown ve Milton 2005). Bununla birlikte FAAS ile eser metal iyonlarının doğrudan tespiti zordur çünkü konsantrasyonları çoğunlukla FAAS'ın tayin sınırından daha düşüktür ve matriks problemleri çok düşük derişimlerde daha çok kendini gösterdiği de iyi bilinmektedir. Bu zorluklar, FAAS ile metal iyonu tayininden önce, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyon, birlikte çöktürme, katı faz ekstraksiyonu gibi bir ayırma veya önderiştirme aşaması uygulanarak önlenebilir.

FAAS ile tek element tayini için 2-4 mL örnek hacmi gereklidir. Diğer taraftan, özellikle manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi ile hem eş zamanlı çoklu element analizleri yapabilmek hem de yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için daha düşük elüasyon hacmine ihtiyaç vardır. Bu problemi çözmek için, çalışma grubumuz 20–200 μ L kapasiteye sahip sarı mikropipet ucu ile bağlanmış, 12 cm

uzunluğunda bir PTFE kılcal tüp kullanarak nebülizöre monte edilmiş mikroörnek enjeksiyon sistemi tasarlamışlardır. Bu sisteme, mikroenjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (MIS-FAAS) adı verilmiştir (Baig ve diğ. 2012). Bu sayede küçük miktarda elüent çözeltilinde, çok element tayini gerçekleştirilmiştir. Aynı yöntem ICP-MS, ICP-OES gibi çoklu element tayinine uygun tayin tekniklerinde de başarı ile uygulanabilmektedir.

Katı faz ekstraksiyonu çalışma teknikleri disk, kolon ve çalkalama olarak belirtilebilir. Bu teknikler, yüksek hacimli numunelerin yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için çalışmasına izin verirken, sulu ortamda çözünmeyen askıda madde içeren numunelerle çalışma konusunda bazı sınırlamalara sahiptirler (Hennion 1999). Bu nedenle, kolon tekniğinde numunelerin süzülmesi, akış hızının sınırlı olması nedeniyle uzun zaman almaktadır. Disk ve çalkalama tekniklerinde, analitlerin toplandığı katı faz çözünmeyen maddelerle kirlenir ve iyi bir ayrışma meydana gelmez. Bununla birlikte, bu sınırlamalar, zenginleştirme işleminden önce filtrasyon ve çöktürme gibi işlemlerle aşılabilir, ancak bu işlemler analiz süresi uzatır. Bu kısıtlamaları önlemek için geliştirilen yeni bir katı faz ekstraksiyon tekniği olarak, manyetik katı faz ekstraksiyon (MSPE) tekniği yakın zamanda Šafaříková ve Šafařík tarafından önerilmiştir (Šafaříková ve Šafařík 1999). Bu teknik, bazı organik boyaların zenginleştirilmesi için manyetik adsorbanların kullanımına dayanmaktadır. MSPE’de, analitlerin adsorbe edildiği düşük kütleyle sahip olan manyetik katı faz, bir mıknatıs tarafından oluşturulan harici manyetik alan vasıtasıyla büyük hacimli örnek çözeltilerden etkili bir şekilde ayrılabilir. Analitler, uygun küçük hacimli çözücülerle analitle yüklü manyetik katı fazın reaksiyona girmesine izin verilerek, çeşitli analitik tekniklerle miktar tayini yapılmak suretiyle manyetik adsorbandan ayrıştırılabilir.

MSPE çalışmalarında, en yaygın olarak kullanılan manyetik sorbent, Fe_3O_4 (manyetit)’dir. Bununla birlikte, bir nanoparçacık metal oksit olarak, özellikle düşük pH’larda, karmaşık matrislere sahip numunelerde seçici ve kararlı değildir. Dahası, metal oksit nanoparçacıkların, sulu matrislerde agregasyonu nedeniyle yöntemin etkinliğini azaltır (Mehdina ve diğ. 2015, Pu ve diğ. 2004). Manyetitin agregasyonu önlemek ve seçiciliği geliştirmek için yüzeyini kaplamak zorunludur. Bu amaçla manyetik nano kompozit polimerler, farklı matrislerden birçok organik bileşiğin ekstraksiyonu için, polipirol (Ebrahimpour ve diğ. 2015), polianilin (Wen ve diğ.

2014), politiyofen (Tahmesebi ve diğ. 2013, Baharin ve diğ. 2016), SiO₂ kaplı manyetik grafen oksit (Molaei ve diğ. 2017), polipirol-politiyofen (Jalilian ve diğ. 2017), politionin (Shegefti ve diğ. 2016) ile manyetitin kaplanmasıyla sentezlenmiştir. Bunlar arasında, politiyofen ile hazırlanan manyetik nano-kompozitlerin eser metal iyonlarının manyetik katı faz ekstraksiyonu için kullanımı birkaç çalışma ile sınırlıdır. Bunlarla ilgili örneklere aşağıda değinilmiştir.

Tahmesebi ve Yamini (2014) su ve gıda örneklerinde Ag(I), Au(II), Pd(II) ve Cu(II) iyonları tayininde akışa enjeksiyonlu indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (FI-ICP-OES) ile adsorban olarak politiyofen kaplı Fe₃O₄ ile MSPE yöntemini birlikte uygulanmıştır. Bu yöntemde çalışmalar pH 4’de yürütülmüş olup, elüent olarak 1 mol L⁻¹ tiyoüre (0,01 mol L⁻¹ HNO₃ içinde) kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi 9 dakikadır. Cu(II) iyonu için gözlenebilme sınırı 0,5 µg L⁻¹ ve zenginleştirme faktörü 129 olarak hesaplanmıştır.

Iranzad ve diğ. (2018), su, çay ve pirinç gerçek örneklerinde Cd(II) iyonları, MSPE yönteminde adsorban olarak politiyofen kaplı Fe₃O₄ manyetik nanoparçacık kullanılarak FAAS ile tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde çalışmalar pH 8’de gerçekleştirilmiş olup, elüent olarak 0,2 mL 1 mol L⁻¹ HNO₃ kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi 12 dakika, kullanılan adsorban miktarı 10 mg’dır. Örnek hacmi 40 mL’dir. Cd(II) iyonunun gözlenebilme sınırı 0,0033 µg L⁻¹ lineer aralığı 0,01-0,25 µg L⁻¹ ve zenginleştirme faktörü 200 olarak hesaplanmıştır.

Bu sınırlı çalışmalar, Fe₃O₄@PTh manyetik nanoparçacıkların manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi ile eş zamanlı çoklu metal tayinlerinin küçük miktardaki örneklerde yapılamaması, farklı ve karmaşık matrikse sahip gerçek örneklerdeki olası analiz güçlüklerini gidermek için, yeni alternatif bir yöntem geliştirmeyi zorunluluğu getirmiştir. Bu bağlamda tezin ilk bölümünde Fe₃O₄@PTh MNP’ler ile manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak eş zamanlı çoklu eser element önderiştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yeni yöntemde Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları MIS-FAAS ile tayin edilmiştir. Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarını içeren sertifikalı referans maddeler (BCR 715 Endüstriyel Atıksu, SPS-WW2 Batch 114 Atıksu, NCS DC 78302 Tibet Toprağı, LGC 7162 Çilek Yaprağı ve Nerox B12

vitamin Tablet) kullanılmıştır. Sonuçların sertifika değerleriyle örtüştüğü görülmüştür. Yöntem çeşitli su, atık su, sebze ve meyve örneklerine uygulanmıştır.

3.2 Deneysel Bölüm

3.2.1 Aletler

Bu çalışmada eser düzeydeki ağır metal tayinleri için Perkin Elmer AAS 700 model oyuk katot lambalı alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı. Örnekleme mikroenjeksiyon sistemi ile yapıldı. Mikroenjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (MIS-FAAS) çalışma boyunca kullanıldı (Baig ve diğ. 2012). Atomlaşma ortamı olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Cihazda çalışma koşulları ve parametreleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Alevli AAS için aletsel değişkenler

Değişkenler	Cu	Co	Cd	Ni	Zn	Cr
Dalgaboyu(nm)	324.8	240.7	228.8	232	213.9	357.9
Slit aralığı (nm)	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7	0.7
Akım şiddeti (mA)	30	25	4	30	25	30

Tartımlar, 0.0001 g duyarlıdaki Precisa XB-220A marka analitik terazi ile yapılmıştır. Çözelti pH’leri WTW marka pH720 model pH metre ile kontrol edilmiştir. Ultra saf su, Human marka Zeneer Power I model saf su cihazı ile üretilmiştir. Yaş yakma ve polimer sentezi sırasında Velp markalı Scientifica ARE model manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ve sentezlenen maddeler ile kullanılan cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200°C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Nuve marka FN-055 model kuru hava sterilizatörü kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sırasında VWR markalı mini orbital çalkalayıcıdan yararlanılmıştır. Sentez sırasında Ultrasound Bendelin Electronic markalı cihaz kullanılmıştır. BRAND markalı Transferpette S model 20-200 µL ve 100-1000 µL ayarlanabilir otomatik pipetlerden çözelti hazırlamada yararlanılmıştır.

3.2.2 Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler

Bu çalışmada geliştirilen yöntemlerin doğrulanması için sertifikalı referans madde olarak atıksu (BCR715 ve SPS-WW2 Batch 114), toprak (NCS DC 78302 Tibet Soil) ve bitki (LGC7162 Strawberry Leaves) örnekleri kullanılmıştır.

Bu çalışma boyunca çözeltilerin hazırlanması ve seyreltilmesinde kullanılan direnci en az 18,3 MΩ/cm olan ultra saf (UP) su ters ozmosla elde edilmiştir.

1000 µg mL⁻¹ derişiminde Cu(II), Pb(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II) (VHG Lab), Cr(III) (VHG Lab), Cr(VI) (High Purity) standart stok çözeltiler kullanıldı. 1000 µg mL⁻¹'lik standart stok çözeltilerden, 50 µg mL⁻¹'lik ara stok çözeltileri seyreltme yolu ile günlük olarak hazırlanmıştır.

Demir(III)klorür heksahidrat, (FeCl₃·6H₂O, Sigma Aldrich), demir(II)sülfat heptahidrat (FeSO₄·7H₂O, Panreac), amonyak çözeltisi (%25, Merck), potasyum permanganat (KMnO₄, Merck), asetonitril (susuz, Riedel De Haen) ve tiyofen (Merck) kimyasalları sentez sırasında kullanılmıştır. Nitrik asit (%65, Merck), perklorik asit (%70, Merck), hidroklorik asit (%37, Merck) ve hidrojen peroksit (%30, Merck) kimyasalları örneklerin pH'lerinin ayarlamasında, yaş yakma işlemlerinde ve elüasyon basamağı optimizasyonunda kullanılmıştır.

Hazırlanan tüm standartlar, çözeltiler ve kimyasallar +4°C'de buzdolabında saklanmıştır.

Temizleme çözeltisi olarak kullanılan 1/5(v/v)'lik HNO₃ çözeltisi, 200 mL derişik HNO₃ (%65), ultra saf su ile hacmi 1 L'ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

Çalışmada kullanılan cam malzemeler ve kaplar, önce deterjanla yıkandı ve sonra bol çeşme suyu ile durulandı. Bu şekilde ön temizliği yapılan kaplar, %20 (v/v) HNO₃, çeşme suyu ve UP su ile iyice yıkayıp kurutuldu.

Yöntemin optimizasyonunda kullanılan tampon çözeltiler, pH 2 ile pH 10 arasında hazırlanmıştır. *pH 2 tamponu*, 3,12 gr NaH₂PO₄·2H₂O tartılarak az miktar saf suda çözüldü ve üzerine 0,245 mL % 85'lik H₃PO₄ eklenerek UP su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlandı. *pH 4 tamponu*, 3,12 gr NaH₂PO₄·2H₂O bir miktar

saf suda çözülüp UP su ile 100 mL'ye tamamlandı. *pH 6 tamponu*, 11,7 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ az miktar suda çözüldü. Üzerine 0,5 mL derişik CH_3COOH eklenip su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlandı. *pH 6,5 tamponu*, 1 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,8 gr $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suda çözülerek, 100 mL olarak hazırlandı. *pH 7 tamponu* için, 1,24 gr $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,712 gr $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suda çözülüp, saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. *pH 7,5 tamponu* için 1,5 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 4,5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suda çözülüp, 100 mL olarak hazırlandı. *pH 8 tamponunu* hazırlamak için, 10,7 g NH_4Cl az miktar saf suda çözüldü ve üzerine 0,8 mL derişik NH_3 eklendikten sonra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. *pH 10 Tamponu*, 6 gr NH_4Cl tartılıp az miktar suda çözüldü ve üzerine 57 mL derişik NH_3 eklendi, UP su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlandı.

Tez çalışması boyunca çeşitli amaçlarla (elüent, çözücü gibi) kullanılan 1, 2 ve 3 mol/L HCl çözeltileri, % 37 (m/m)'lik Merck marka (d:1,19 g/ml) derişik HCl asit çözeltisinden, sırasıyla 8,3, 16,6 ve 24,9 mL alınıp UP su ile 100 mL'ye seyreltilerek hazırlanmışlardır. Benzer şekilde seyreltik HNO_3 çözeltileri (0,5-3 mol L^{-1}) hazırlanmasında, % 65 (m/m)'lik Merck marka (d:1,39g/mL) derişik HNO_3 asit kullanılmıştır.

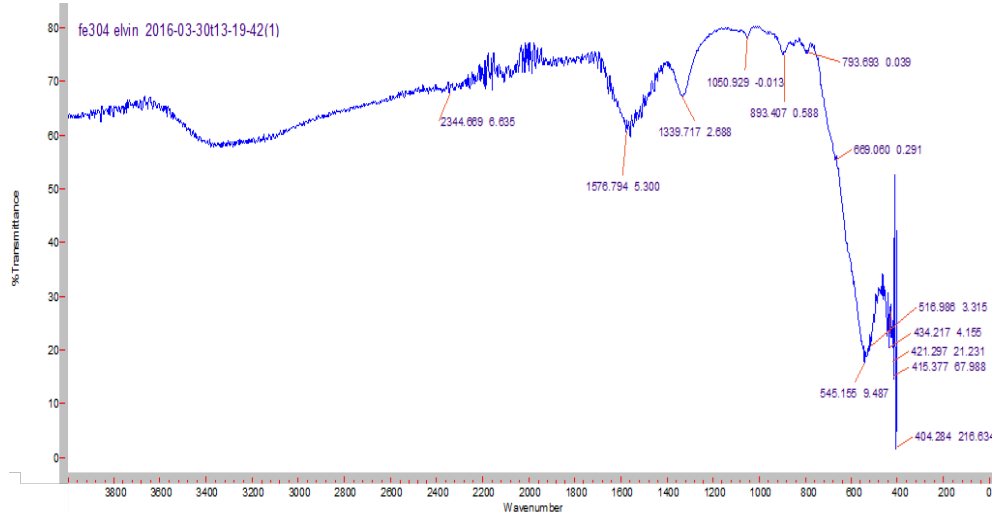
3.2.3 Fe_3O_4 Sentezi

Politiyofen kaplı Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık sentezi, daha önce yayınlanmış bir çalışmada küçük bir değişiklik yapılarak (Tahmasebi ve diğ. 2013) birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlendi. Bunun için 8,48 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 3,15 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılarak 600 mL'lik bir behere konuldu ve 400 mL saf suda çözüldü. Bu çözelti manyetik karıştırıcı ile 1000 rpm'de karıştırılırken, azot atmosferinde 80°C'ye kadar ısıtıldı. Çözeltinin sıcaklığı 80°C'ye ulaşıldığında, karıştırma devam edilirken üzerine yaklaşık 20 mL %25'lik amonyak çözeltisinden yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti 5 dakika daha karıştırıldı ve oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Sentez sırasında karışım sırasıyla sarı, turuncu, kahverengi ve siyah renge dönüştü. En son olarak siyah çökelek elde edilmiştir. Oluşan siyah çökeleğin, neodyum mıknatısa doğru hareket ederek manyetik özellik gösterdiği saptanmıştır. Bu çökelek

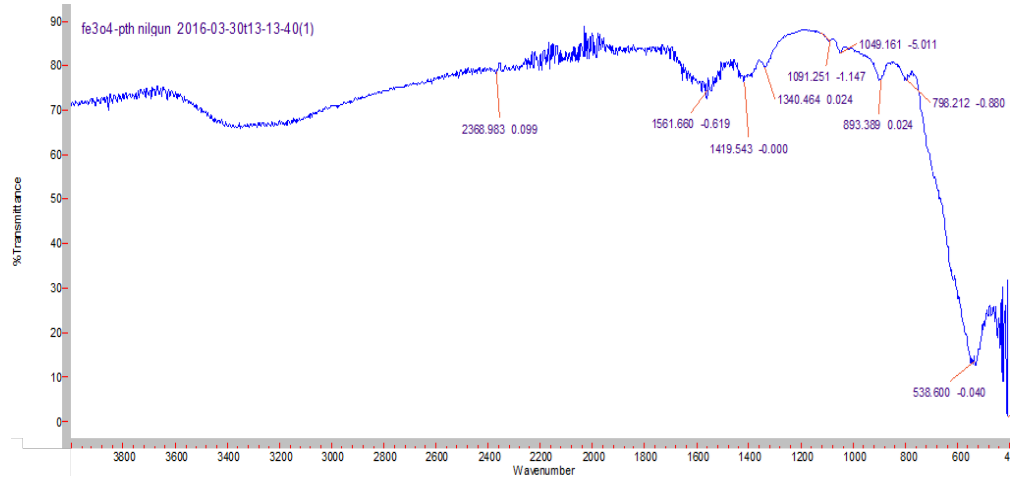
4 defa 100 mL hacminde saf suyla ard arda yıkandı ve 70°C’de 10 saat etüvde kurutuldu. Sentez sonrasında yaklaşık 3,5 gram Fe₃O₄ elde edildi.

3.2.4 Manyetik Politiyofen Nanoparçacık Sentezi

Fe₃O₄ MNP’ün yüzeyini kaplamak için önce, 1 gram kurutulmuş Fe₃O₄ MNP, 10 mL susuz asetonitril içerisine alındı ve ultrasonik banyoda 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 1,5 mL tiyofen eklendi ve 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Oda sıcaklığında sabit 500 rpm karıştırma hızında karıştırılan bu çözeltiye damla damla 50 mL 6 mM KMnO₄ çözeltisi ilave edildi. Çözelti 3 saat daha karıştırıldı. Elde edilen Fe₃O₄@PTh MNP’nin mıknatıslanma özelliği neodyum mıknatıs yardımı ile kontrol edildikten sonra, sırasıyla birkaç kez saf su ve etanol ile yıkandı. 70°C’de 5 saat etüvde kurutuldu ve küçük cam bir kap içinde desikatörde saklandı (Tahmasebi ve diğ. 2013).



(a)



(b)

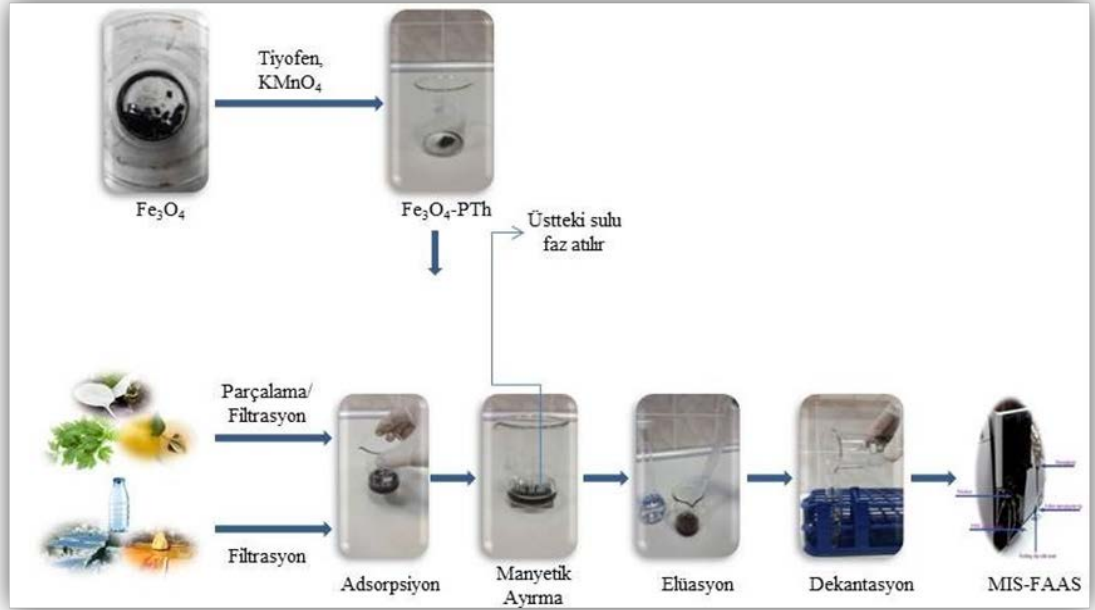
Şekil 3.1:(a) Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıkları ve (b) sentezlenmiş Fe₃O₄@PTh manyetik nanoparçacıkların ATR-IR spektrumu

Politiyofen ile Fe₃O₄ yüzey kaplaması, (a) ve (b)'nin ATR-IR spektrumlarının karşılaştırılması ile doğrulanmıştır (Şekil 3.1 a ve b). Fe-O gerilme titreşimiyle ilgili 545 cm⁻¹'deki güçlü pik Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıkların varlığını doğrulamaktadır (Şekil 3.1 a) (Maity ve Agrawal 2007). Şekil 3.1b'deki 538,6 cm⁻¹'de gözlenen pik, Fe₃O₄@PTh yapısındaki Fe-O gerilme titreşimine ait olarak değerlendirilir. Fe₃O₄@PTh'deki bu Fe-O pik, Fe₃O₄'deki Fe-O pikine göre farklı yapı nedeniyle kaydığı düşünöldü. 1561 ve 1419 cm⁻¹'deki pikler, tiyofen halkasının C=C asimetric ve simetric germe titreşimine aittir. 800 cm⁻¹'ye yakın 798,2 cm⁻¹ piki, tiyofen halkasının C-S titreşim bağının varlığını gösterir (Tahmasebi ve diğ. 2013).

3.2.5 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

Tezin ilk bölümünde yer alan çalışmalarda, manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının Fe₃O₄@PTh MNP kullanılarak önderiştirilmesi için bir yöntem geliştirildi. Bu yöntemde metal iyonların önderiştirilmesinde çalkalama tekniğı kullanılmıştır. Bunun için, 75 mL hacim içinde analite bağılı olarak bilinen derişimlerde analit içeren test çözeltileri kullanıldı. 5,0-10,0 µg L⁻¹ derişim aralığında hazırlanan çözeltiler fosfat tamponuyla pH 7'ye ayarlandı. Bu test çözeltilisine, 100 mg Fe₃O₄@PTh MNP eklendi. Beher 3 dakika

boyunca elle çalkalandı. Analit iyonları ile yüklü $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh}$ MNP faz, $4 \times 2.5 \times 1$ cm boyutlarında bir neodyum mıknatıs yardımıyla yapılan dekantasyonla sıvı fazdan ayrıldı. Bakır, kobalt, kadmiyum, nikel ve çinko iyonları ile yüklü politiyofen kaplı Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkların üzerine, elüent olarak $1 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ eklenerek, karışım 3 dakika elle çalkalandı. Sonra, effluent neodyum mıknatıs yardımıyla dekante edilmiş ve katı fazdan ayrılmıştır. Eflüentteki Cu(II) , Co(II) , Cd(II) , Ni(II) ve Zn(II) tayinleri MIS-FAAS ile gerçekleştirildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh}$ sentezi ve gerçek örnek analizinde kullanım şeması

3.2.6 Gerçek Örneklerin Hazırlanması ve Analizleri

BCR 715 Endüstriyel Atıksu, SPS-WW2 Batch 114 Atıksu, NCS DC 78302 Tibet Toprağı ve LGC 7162 Çilek Yaprağı sertifikalı referans malzeme örneklerine uygulanarak yöntemin doğruluğu teyit edildi. Ayrıca geliştirilen yöntem su, atıksu, sebze ve meyve örneklerine uygulanarak gerçek örnek analizleri de gerçekleştirildi.

Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarından musluk suyu, Denizli’de bulunan bir süpermarketten satın alınan şişe suyu, Denizli Merkezi Atıksu Arıtma ve Uşak Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesislerinden gelen atıksu, Pamukkale’den

gelen termal su ve Karahayit'tan gelen kaplıca suyu gibi su örnekleri, Denizli ve çevresinden toplandı. Örnekler, 0,45 µm gözenek büyüklüğünde bir selüloz nitrat membran filtre kâğıdından (Sartorius, Almanya) süzüldü ve 250 mL'lik bir behere aktarılan filtre edilmiş su örneklerinin 50-150 mL'lik örnekleri, fosfat tamponu kullanılarak pH 7'ye ayarlandı. Yukarıda 3.2.5'de bahsi geçen yöntem, hazırlanan su örneklerine uygulandı.

Manyetik katı faz ekstraksiyonu ile yapılan zenginleştirme yönteminin doğruluğunu teyit etmek için, geliştirilen yöntem sertifikalı referans maddelere uygulanmıştır. Sertifikalı referans madde olarak BCR 715 Endüstriyel Atıksu ve SPS-WW2 Batch 114 Atıksu örnekleri, 0,5-2 mL miktarlarında alınarak, 3.2.5'de tarif edilen yöntem kullanılarak uygulandı.

Son önerilen Tüzen (2003) literatüründe tarafımızca küçük değişiklikler yapılarak, 50 mL'lik bir behere tartılan 0,5 g NCS DC 78302 Tibet Toprağı, kral suyu (8 mL) (Kral suyu oldukça korozif ve aşırı dikkat edilerek kullanıldı) ve derişik HClO₄ (3 mL) ile 90°C'de 6 saat boyunca çözünürleştirildi. Ayrıca, 1,0 g LGC 7162 Çilek Yaprağı küçük bir behere koyuldu ve üzerine kral suyu (3 mL derişik HNO₃ ve 1 ml derişik HCl, v:v) eklendi. Bu karışım, numunenin çözünürleştirilmesi tamamlanincaya kadar 85°C'de 3 saat ısıtıldı. Çilek yaprağı ve Tibet Toprağı numunelerinin her bir kalıntısı, selüloz nitrat membran filtresi bulunan şırınga kullanılarak süzüldü ve sırasıyla saf su ile 5 ve 10 mL'ye seyreltildi. Daha sonra yukarıda 3.2.5'de tarif edilen yöntem kullanılarak analize alındı.

Ayrıca geliştirilen yöntemin, siyanokobalamin içerikli çoklu vitamin tablet (Nerox B) üzerinde uygulama yapıldı. Bir adet vitamin tableti alındı (Arain ve diğ 2016), 80°C'de 24 saat etüvde kurutuldu ve parçalanarak homojenize edildi. Parçalanmış olan bir tablet, bir beher içine tartıldı, üzerine 20 mL derişik HNO₃ ilave edilerek, 120°C'de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Beher oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üzerine 15 mL derişik HNO₃ ve 5 mL H₂O₂ karışımı eklendi ve tekrar 120°C'de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı oda sıcaklığına kadar soğutuldu, üzerine 5 mL saf su eklenip, selüloz nitrat membran filtresi bulunan şırınga kullanılarak süzüldü ve 50 mL'ye seyreltildi. Daha sonra yukarıda 3.2.5'de tarif edilen yöntem kullanılarak sadece Co(II) iyonları için analize alındı.

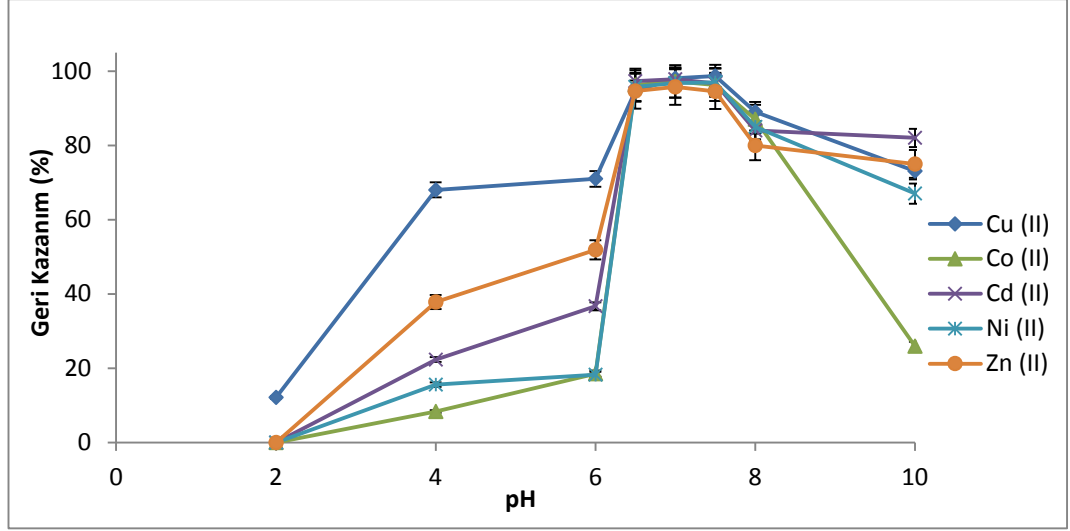
Siyah turp, maydanoz ve ayva olmak üzere meyve/sebze örnekleri Denizli'deki semt pazarından satın alındı. Toplanan numuneler önce musluk suyuyla iyice yıkandı, ardından üç kez UP su ile durulandı ve bir karıştırıcı kullanılarak homojenleştirildi, daha sonra 80°C'de 48 saat kurutucu bir fırında kurutuldu. Kurutulmuş meyve/sebze örnekleri, ayrı ayrı beherlere 2,0 g ağırlığında tartıldı, 12 mL derişik HNO₃ (% 65, v:v) ve 4 mL H₂O₂ (% 30, v:v) eklendi ve karışımın çözünme sürecini gerçekleştirmek için 130°C'de 4 saat ısıtıldı. Çözünürleştirme işleminin tamamlanmasını takiben, tortu soğutuldu, 0,45 µm selüloz nitrat filtre kâğıdıyla süzüldü ve son olarak saf su ile 5 mL'ye seyreltildi (Altundağ ve Tüzen 2011). Süzüntü, yukarıda 3.2.5'de önerilen yöntem kullanılarak çeşitli elementlerin konsantrasyonunu belirlemek için analiz edildi.

3.2.7 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu

Bu bölümde Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının Fe₃O₄@PTh nanoparçacıkları üzerinde önderiştirilmesine etki eden pH, elüent türü, derişimi ve hacmi, ekstraksiyon süresi, adsorban miktarı ve tekrar kullanılabilirliği, örnek hacmi ve girişim faktörleri incelendi.

3.2.7.1 Çözelti pH'sı

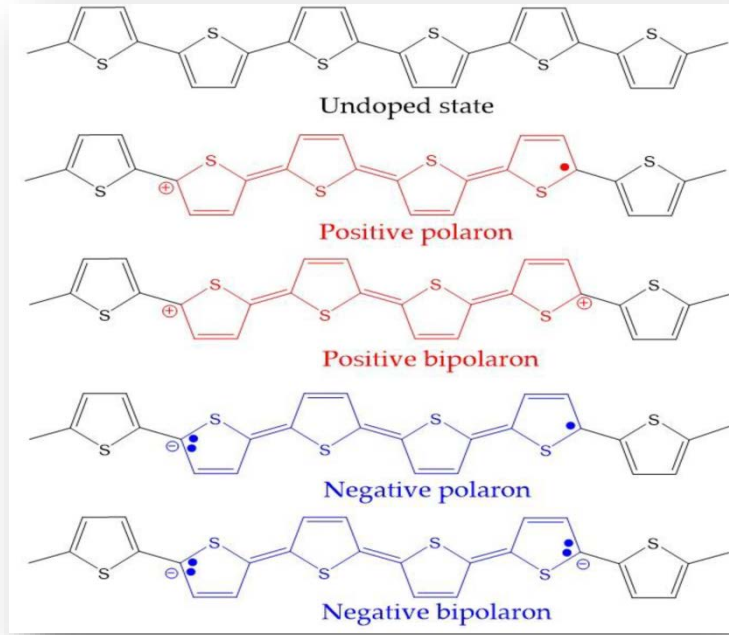
Katı faz ekstraksiyonunda analitlerin kantitatif ekstraksiyonunu etki eden önemli değişkenlerden birisi örnek çözeltisinin pH'sıdır. Çünkü pH, örnek çözeltisindeki analitlerin ve ortam bileşenlerinin kimyasal yapısını değiştirebileceği gibi, etkileşeceği katı faz yüzeyinde de değişiklere yol açar. Bu nedenle, pH'nin metal iyonlarının geri kazanımına etkisi, pH 2 ile 10 aralığında hazırlanan, 50 µg L⁻¹ analit iyonu içeren, 20 mL test çözeltilerine yöntem uygulanarak incelendi. Analitlerin geri kazanımları, pH ile değişimi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine pH'nin etkisi

(Örnek Hacmi:20 mL; n=3)

pH değerinin 6,5'ten 2'ye doğru azalmasıyla elde edilen analitlerin geri kazanım değerleri, S-atomlarının artan protonlanmasıyla azalmaktadır. Çünkü polimerdeki S-atomlarının protonlanmasına paralel olarak oluşan pozitif yük, bu asidik bölgede pozitif yüklü olan analit iyonlarıyla birbirlerini iterek, S-atomları tarafından metal iyonlarının koordinasyonu, dolayısıyla kompleks oluşumu engellenir. Buna karşılık pH 2'den 6,5'a doğru protonlanmanın azalmasıyla, artan yüksüz S-atomları metal iyonları ile kompleks oluşturarak katı faz tarafından alıkonur. pH 6,5-7,5 aralığında sabit kalan geri kazanım değerleri, artan pH ile suda çözünmeyen metal hidroksitlerinin oluşumu, metal iyonu-S-atomu etkileşimini önleyerek azalmaktadır. Yukarıda bahsi geçen yorumlama Şekil 3.4'de verilen politiyofenin protonlanması ve deprotonması reaksiyonu ile açıklanabilir (Le ve diğ. 2017).



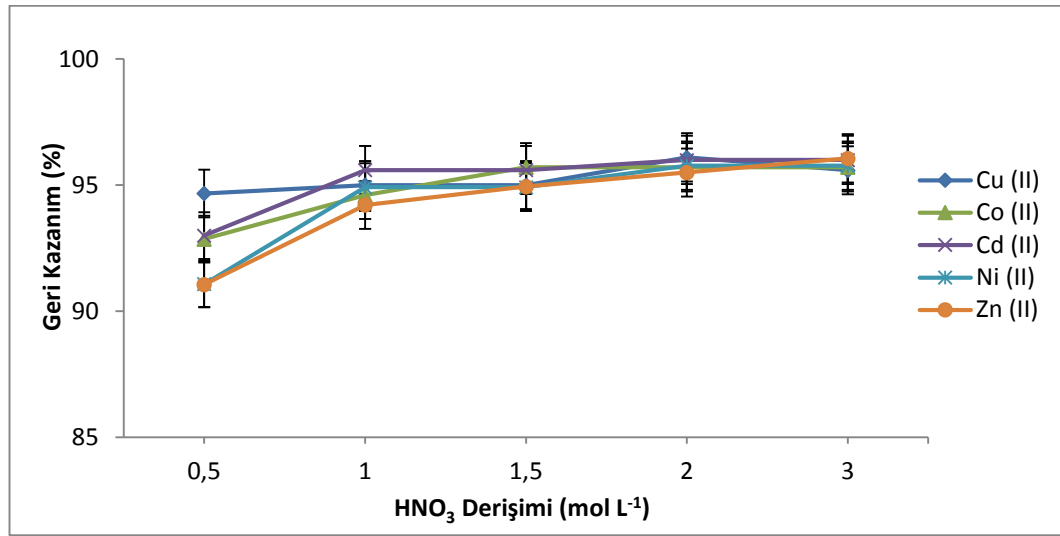
Şekil 3.4: Politiyofenin protonlanması/deprotonlanması

Diğer yandan artan OH⁻ iyonları, polimer yüzünde adsorplanarak, analit iyonlarının adsorpsiyonunu önlediği ve geri kazanma değerlerinin düşmesine yol açtığı düşünülmektedir. Bu tartışmaların ışığında çalışma pH'si olarak 7,0 seçilmiştir. Bu yöntemle, çalışılan metal iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı (≥95%), uygun pH aralığı olan 6,5-7,5 aralığı pek çok doğal numune için örnek hazırlamayı kolaylaştıracağından pH 7 özellikle doğal su örneklerinden metal iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesinde üstünlük olarak değerlendirilebilir.

3.2.7.2 Elüent Hacmi ve Konsantrasyonu

Şekil 3.3'de pH 2'ye doğru analitlerin geri kazanımlarının hızla %10'nun altına düştüğü görüldüğünden, Fe₃O₄@PTh üzerinde alıkonan analitlerin kantitatif desorpsiyonları için daha asidik çözeltilerin kullanılabileceğini düşündürmüştür. Elüasyon çözeltisi olarak seçilebilecek asitler arasından, AAS ile tayinlerde daha iyi ortam sağlayan seyreltik HNO₃ çözeltisi elüent olarak incelenmiştir. Hidroklorik asit AAS ile tayinlerde klorür girişimi olasılığı sebebiyle incelenmemiştir. Bu bağlamda HNO₃ derişimi 0,5-3 mol L⁻¹ aralığında incelendi. Kantitatif geri kazanımlar (≥% 95), Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için 5 mL 1-3 mol L⁻¹ HNO₃ ile

elde edildi. Kontaminasyon ve yüzey bozunma risklerini azaltmak için daha seyreltik olan 1 mol L⁻¹ HNO₃ elüent olarak seçildi.



Şekil 3.5: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine HNO₃ derişiminin etkisi
(Elüent Hacmi: 5 mL; n=3)

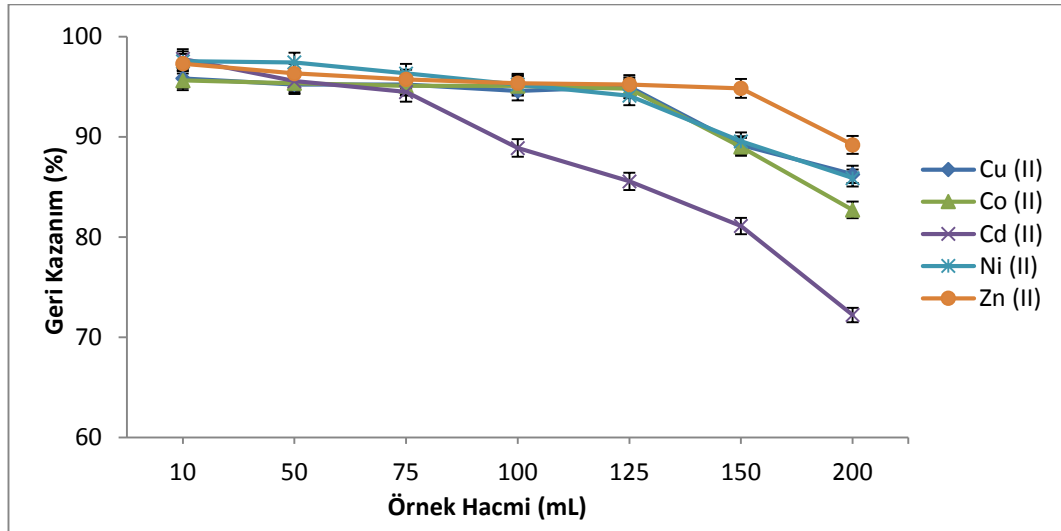
Teorik önderiştirme faktörünü büyük elde etmek için mümkün olan en küçük elüent hacmi önemlidir. Analit iyonlarının geri kazanımına eluent hacminin etkisi, 1-10 mL aralığında 1 mol L⁻¹ HNO₃ kullanımıyla ile araştırıldı (Tablo 3.2). Elde edilen veriler, tüm analitlerin kantitatif geri kazanıldığı en küçük elüent hacmi, 1 mL olarak bulunmuştur. Sonuç olarak 1 mL 1 mol L⁻¹ HNO₃ uygun elüent olarak kabul edilmiştir.

Tablo 3.2: Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımında elüent hacmi etkisi

Elüent Hacmi, mL	Geri Kazanma, % (n=3, Elüent: 1 mol L ⁻¹ HNO ₃)				
	Cu(II)	Co(II)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)
10	96 ± 1	97 ± 3	98 ± 1	95 ± 2	96 ± 2
5	98 ± 1	96 ± 2	98 ± 1	96 ± 1	95 ± 1
2,5	97 ± 1	96 ± 2	96 ± 1	95 ± 2	96 ± 2
1	96 ± 2	95 ± 2	94 ± 1	95 ± 1	95 ± 2

3.2.7.3 Örnek Hacmi

Örnek hacmi, metal iyonları için ayırma/zenginleştirme çalışmalarında büyük önderiştirme faktörü elde etmek için önemli değişkenlerden biridir. Bu nedenle, numunenin hacmi, 5-10 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığında Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarını içeren, 10-200 mL aralığındaki örnek çözeltileriyle incelenmiştir. Şekil 3.6'da görüleceği gibi, numune hacimlerinin Zn(II) iyonları için 150 mL, Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları için 125 mL ve Cd(II) iyonları için 75 mL olduğu zaman, analit iyonları kantitatif olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh}$ MNP tarafından alıkondugu anlaşılmaktadır. Örnek hacminin optimizasyonu deneylerinde elüent hacmi 1 mL alınmıştır. Bu durumda, zenginleştirme faktörleri (PF) Cd(II) için 75, Cu(II), Co(II) ve Ni(II) için 125 ve Zn(II) için 150 olarak hesaplanmıştır.



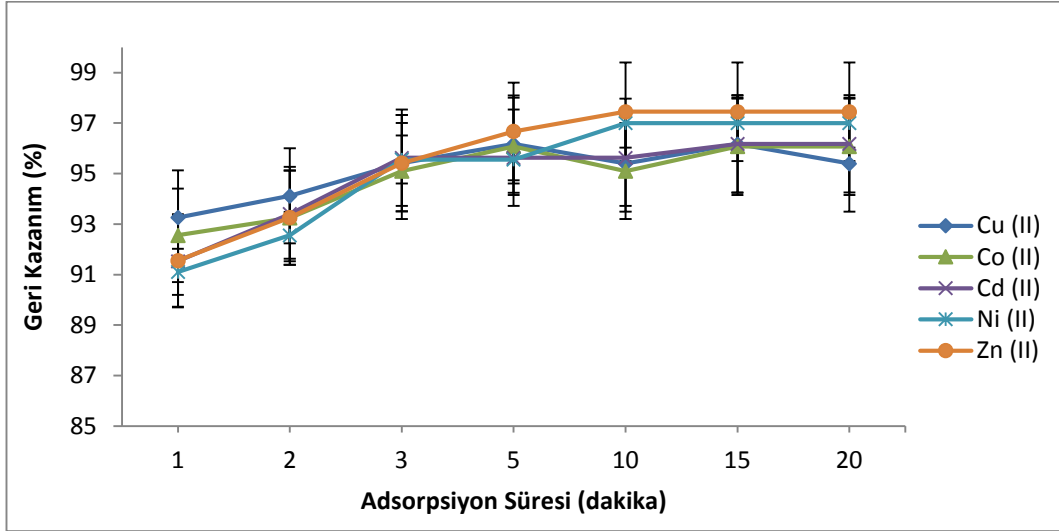
Şekil 3.6: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine örnek hacmi etkisi

(Elüent Hacmi: 1 mL; n=3)

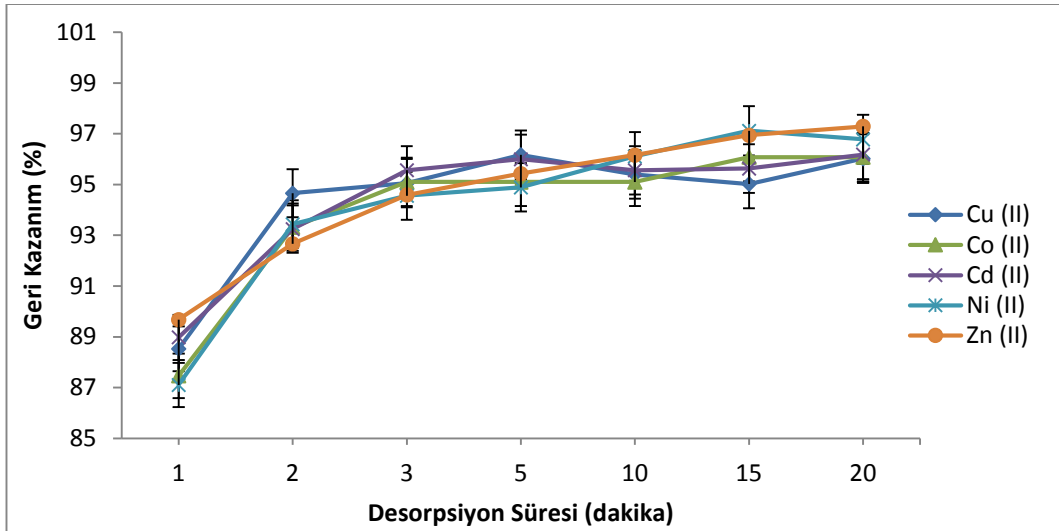
3.2.7.4 Ekstraksiyon Süresi

Adsorpsiyon ve desorpsiyon sürelerinin tamamını kapsayan ekstraksiyon süresi, kantitatif ekstraksiyon verimini elde etmek için kullanılan en önemli değişkenler arasındadır. Bu nedenle, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri 1-20 dakika aralığında değerlendirilirken ve 5-10 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığında analit içeren 50 mL örnek çözeltilisine, 100 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh}$ eklenerek adsorpsiyon süresi 1-20 dakika

incelenmiştir. Desorpsiyon süresi de seçilen elüent ile 1-20 dakika aralığında incelenmiştir (Şekil 3.7 ve 3.8). Sonuçlar, minimum adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri 3'er dakika olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon sürelerini içeren ekstraksiyon süresi toplam 6 dakikadır. Kısa ekstraksiyon süresinin, diğer katı faz ekstraksiyon teknikleriyle karşılaştırıldığında manyetik katı faz ekstraksiyon tekniğinin en önemli avantajlarından biri olduğu sonucuna varılabilir.



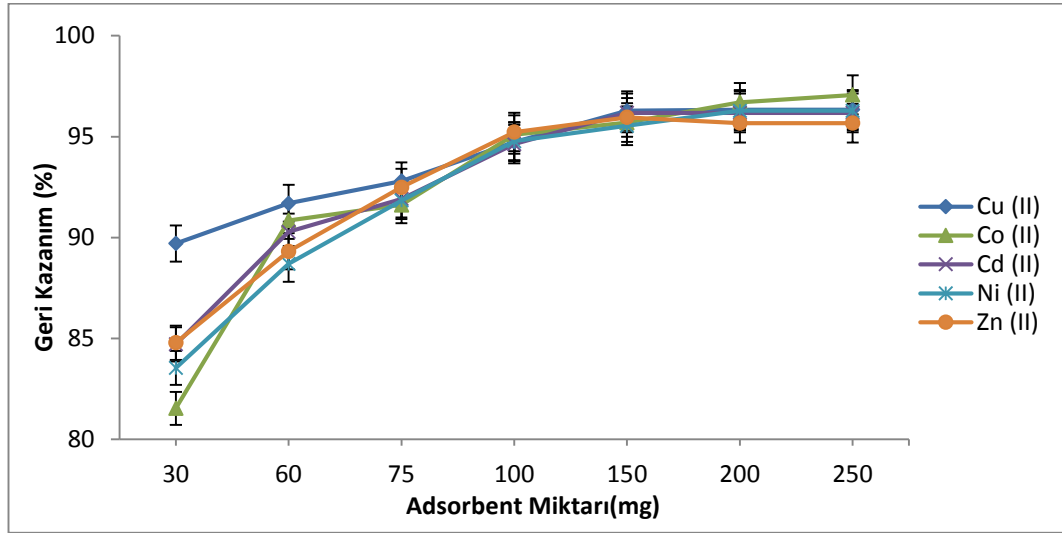
Şekil 3.7: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine adsorpsiyon süresi etkisi (n=3)



Şekil 3.8: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine desorpsiyon süresi etkisi (n=3)

3.2.7.5 Fe₃O₄@PTh Miktarı ve Tekrar Kullanılabilirlik

Fe₃O₄@PTh miktarının analitlerin geri kazanımı üzerindeki etkisini test etmek için, 10-20 µg L⁻¹ derişim aralığında analit iyonları içeren 50 mL'lik örnek çözeltilerinin bulunduğu beherlere, 30-250 mg aralığında Fe₃O₄@PTh ilave edilerek önderiştirme yöntemi uygulandı.



Şekil 3.9: Fe₃O₄@PTh miktarı etkisi (n=3)

Şekil 3.9'da verilen sonuçlardan görüleceği gibi, tüm analit iyonlarının geri kazanım değerleri kantitatif olarak 100-250 mg aralığındaki Fe₃O₄@PTh ile bulundu. Bundan sonraki deneysel çalışmalar elüentin analit iyonları ile kontamine olma riskini en aza indirebilmek için 100 mg Fe₃O₄@PTh ile devam edilmiştir.

Adsorbanın yeniden kullanımını değerlendirmek için, optimum koşullar altında 100 mg Fe₃O₄@PTh kullanımıyla birkaç ardışık analiz ile gerçekleştirildi. Fe₃O₄@PTh'in ikinci kez kullanımında, tüm analitlerin geri kazanım değerleri % 5'in altında olduğu bulunmuş olduğundan, reçinenin bir kereden fazla kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır. Muhtemelen, adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri boyunca, Fe₃O₄ yüzeyinde bulunan politiyofenin uzaklaşması sonucu, adsorbanın ikinci kez kullanımında analitlerin geri kazanımının azaldığı düşünülmektedir. Bu durum, manyetik katı faz ekstraksiyon yönteminin en önemli dezavantajlarından biridir.

3.2.7.6 Girişimler

Geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanması sırasında, bir analit iyonu için, katı fazın seçiciliği çoğunlukla matriks iyonları tarafından engellenebilir. Dolayısıyla, Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarına karşı çalışılması muhtemel çevre örneklerinde bulunabilme olasılığı olan bazı katyon ve anyonların varlığında Fe₃O₄@PTh MNP'nin seçiciliği kontrol edilmiştir. Bunun için 100 µg L⁻¹ derişime sahip Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarını ve farklı derişimlerdeki herbir katyon veya anyonu tek tek içeren 50 mL'lik model çözeltilere önerilen yöntem uygulanmıştır. Elüent hacmi 5 mL olarak çalışıldı (Tablo 3.3).

Tablo 3.3:Yabancı iyonlarının ağır metallerin geri kazanımı üzerine etkisi

(Elüent hacmi: 5 mL; n=3)

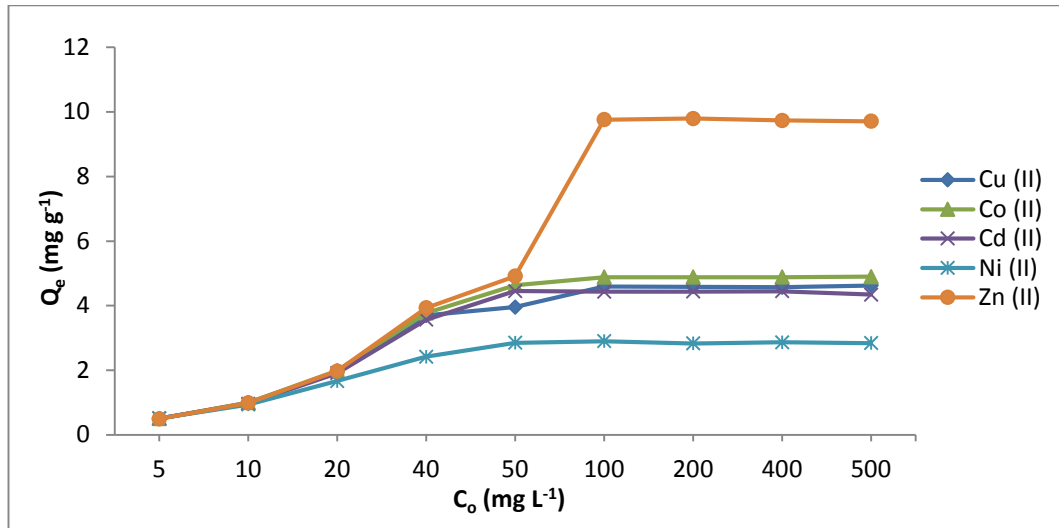
İyon	Eklenen Tuz	İzin verilen derişim (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanma				
			Cu(II)	Co(II)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)
Na ⁺	NaCl	4000	95 ± 1	95 ± 2	96 ± 1	96 ± 2	96 ± 2
K ⁺	KCl	5000	94 ± 1	95 ± 2	96 ± 1	95 ± 3	96 ± 1
Mg ²⁺	MgSO ₄	2000	97 ± 1	94 ± 2	96 ± 1	95 ± 2	94 ± 1
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	1000	95 ± 1	95 ± 2	95 ± 1	95 ± 2	95 ± 2
Ba ²⁺	BaCl ₂ .2H ₂ O	800	96 ± 1	95 ± 1	95 ± 2	95 ± 3	95 ± 2
Cl ⁻	NaCl	6174	95 ± 1	95 ± 2	96 ± 1	96 ± 2	96 ± 2
NO ₃ ⁻	Ca(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	6200	95 ± 1	94 ± 2	94 ± 1	94 ± 2	94 ± 2
SO ₄ ²⁻	MgSO ₄	8000	97 ± 1	94 ± 2	96 ± 1	95 ± 2	94 ± 2
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COONa.3H ₂ O	4500	95 ± 1	94 ± 3	95 ± 2	96 ± 4	94 ± 1
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	3500	94 ± 1	94 ± 3	95 ± 1	94 ± 4	94 ± 1
Cu ²⁺	CuCl ₂ .2H ₂ O	600	-	96 ± 2	94 ± 2	94 ± 2	95 ± 2
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	500	96 ± 1	95 ± 2	94 ± 2	94 ± 3	94 ± 2
Ni ⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	400	95 ± 1	94 ± 3	94 ± 1	-	94 ± 2
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	500	95 ± 1	94 ± 3	-	94 ± 2	94 ± 2
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	200	95 ± 1	-	95 ± 2	95 ± 2	95 ± 2
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	500	95 ± 1	94 ± 2	96 ± 2	94 ± 3	-
Mn ²⁺	MnSO ₄ .H ₂ O	300	94 ± 1	94 ± 2	94 ± 2	94 ± 2	94 ± 2
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	300	95 ± 1	94 ± 2	94 ± 2	94 ± 3	94 ± 2
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	80	94 ± 1	94 ± 2	94 ± 1	94 ± 2	94 ± 1

Tablo 3.3'deki izin verilen yabancı iyon derişim değerleri, analitlerin geri kazanılmasında % 6'dan daha küçük bir sapmaya yol açan sınır derişimi olarak

tanımlanmıştır. Bulunan bu sınır derişimleri pekçok doğal numunedeki değerlerin üzerindedir. Dolayısıyla, önerilen yöntemin, pek çok çevresel örnekte eser düzeyde bulunan Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II)'nin tayinine başarıyla uygulanabileceği öngörülebilir.

3.2.7.7 Fe₃O₄@PTh MNP'nin Adsorpsiyon Kapasitesi ve İzotermi

Adsorpsiyon kapasitesi, örnek bir çözeltide bulunan metal iyonlarının kantitatif olarak konsantre etmek için ne kadar adsorban gerektiğini belirleyen önemli bir faktördür (Maquieira ve diğ. 1996, Sönmez ve diğ. 2010). Fe₃O₄@PTh MNP'nin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için, 5-500 mg L⁻¹ derişim aralığında Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) iyonlarından birini ayrı ayrı içeren pH 7'ye tamponlanmış 50 mL'lik çözeltilerine 100 mg Fe₃O₄@PTh MNP eklenerek, karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca çalkalandı. 24 saat sonra adsorban neodyum mıknatısı yardımı ile dipte toplandı, üstte kalan çözelti uygun oranlarda seyreltilerek analit derişimleri FAAS ile tayin edildi. Fe₃O₄@PTh MNP'nin her bir analit için adsorpsiyon davranışları Şekil 3.10'da verilmiştir. Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) ait deneysel adsorpsiyon kapasiteleri (Q_m, mg g⁻¹) sırasıyla 4,59, 4,88, 4,45, 2,85 ve 9,76 bulunmuştur.



Şekil 3.10: Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için Fe₃O₄@PTh'in adsorpsiyon davranışı

Ayrıca elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Scatchard, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izotermine uygulanmıştır (Tablo 3.4). Sonlu sayıda aynı alana sahip bir yüzeye tek katmanlı adsorpsiyon için en yaygın kullanılan Langmuir izoterm denklemi, $C_e / Q_e = 1 / (Q_m \times K_b) + C_e$ olarak formüle edilir. Burada Q_m , C_e ve Q_e , sırasıyla çözeltideki analit iyonlarının (mg L^{-1}) ve katı fazdaki (mg g^{-1}) denge derişimleridir. Verilerin Langmuir modeli ($R^2 \geq 0,9999$) ile uyumlu olması, manyetik materyal üzerindeki analitlerin adsorpsiyonu tek katmanlı bir adsorpsiyon prosesi olduğu ve adsorpsiyon alanları tekdüze dağıldığı yorumu yapılabilir. Langmuir izoterminin temel bir özelliği olan ayırma faktörü R_L , analit iyonlarının başlangıç derişimi (C_0) c_e adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit (K_b) değerlerinin bulunduğu $R_L = 1 / (1 + K_b \times C_0)$ ile hesaplanır. $0 < R_L < 1$ aralığında bulunan R_L değerleri de, incelenen analitlerin adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygunluk olduğunu göstermektedir (Eagleton ve diğ. 1966, Liu ve diğ. 2011).

$\ln Q_e = \ln K_f + (1 / n) \ln C_e$ olarak verilen Freundlich izoterm denkleminde, K_f ve $1/n$, sırasıyla adsorpsiyon kapasitesine ve adsorpsiyon yoğunluğuna veya heterojenliğine karşılık gelen Freundlich sabitleridir. Tablo 3.4'deki $1 / n < 1$ ve K_f değerleri, tüm analit iyonlarının düşük derişimde $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh}$ tarafından adsorbe edildiğini açıklar (Eagleton ve diğ. 1966).

Scatchard izotermi, bağlanma alanlarının ve adsorpsiyon sürecinin doğasını tanımlar. Denklem, K_b 'nin scatchard izoterm sabiti olduğu $Q_e / C_e = Q_m \times K_b - Q_e \times K_b$ olarak gösterilir. İzoterm grafiğinin şekli, analit iyonları ve adsorban arasındaki etkileşimin türünü açıklar. Çalışma aralığındaki alanın doğrusallığının iyi olması, bağlanma alanlarının eşdeğer ve bağımsız yerler olduğunu doğrular (Yordanova ve diğ. 2014). Deneysel verilere sahip scatchard izoterminin uyumu, düşük K_b değerleri ve deneysel adsorpsiyon kapasitelerini ifade eden Q_m değerleri ile de desteklenmektedir (Tablo 3.4).

Adsorpsiyon ısısına karşılık gelen $Q_e = A \times \ln K_T + A \times \ln C_e$ ($A = RT / b_T$ olarak A (J mol^{-1})) olarak ifade edilen Temkin izotermi, adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşimlerin kimyasal olup olmadığını öngörür. K_T (L g^{-1}), maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti iken, b_T (J mol^{-1}) Temkin izoterm sabiti olarak ifade edilir. Analitlerin yüksek bağlanma sabitleri ve yüksek

bağlanma enerjileri, analit iyonları ve Fe₃O₄@PTh MNP arasında kemisorpsiyon mekanizmasını işaret etmektedir.

Daha genel olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek için kullanılan Dubinin-Raushkevich denklemi, $\ln Q_e = \ln Q_m - K \varepsilon^2$ olarak tanımlanmıştır. ε değeri $\varepsilon = RT \ln(1 + 1 / C_e)$ olarak formüle edilir. $E = (-2K) \cdot 1 / 2$ 'den hesaplanan E (kJ mol⁻¹), çözültüden katı maddenin yüzeyine transfer edildiğinde adsorban molekülünün ortalama adsorpsiyon enerjisidir (Yordanova ve diğ. 2014). E 'nin değeri 8 ve 16 kJ mol⁻¹ arasındaysa, prosesin bir kimyasal adsorpsiyon süreci olduğunu, 8 kJ mol⁻¹ altındaki değerler ise fiziksel adsorpsiyon sürecini gösterir (Kundu ve Gupta 2006, Sivakumar ve Palanisamy 2009). İncelenen analitlerin 17,15 ile 50,00 kJ mol⁻¹ arasındaki adsorpsiyon enerjisinin değerleri, Fe₃O₄@PTh MNP'nin üzerinde adsorplanmaların kimyasal özellikte olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, uygulanan izotermi karşılaştırarak, Langmuir, Dubinin-Raushkevich ve Scatchard izotermlerinden elde edilen R² ve adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine yakınlığı, deneysel verilere iyi bir şekilde uygunluk gösterdiği söylenebilir. Freundlich ve Temkin izotermelerinin R² değerleri diğerlerine göre nispeten küçüktür.

Tablo 3.4: Fe₃O₄@PTh MNP üzerinde analit iyonlarının adsorpsiyon izoterm sabitleri

İzoterm	Sabitler	Analitler				
		Cu(II)	Co(II)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)
Adsorpsiyon Kapasitesi	Q _m , (mg g ⁻¹)	4,59	4,88	4,45	2,85	9,76
Langmuir	Q _m , (mg g ⁻¹)	4,61	4,89	4,46	2,86	9,75
	K _b , (L mg ⁻¹)	1,50	2,83	1,23	0,87	1,43
	R _L	0,12	0,066	0,14	0,19	0,12
	R ²	0,9999	1,0000	1,0000	0,9999	1,0000
Freundlich	K _f , (L g ⁻¹)	2,13	2,90	1,55	1,22	2,13
	1/n	6,55	9,86	5,08	4,88	3,41
	R ²	0,9309	0,8714	0,8858	0,8618	0,8738
Scatchard	Q _m , (mg g ⁻¹)	4,59	4,82	4,49	2,87	9,90

	$K_b, (L\ mg^{-1})$	1,17	5,53	0,76	0,75	0,96
	R^2	0,9782	0,9355	0,9947	0,9696	0,9864
Temkin	$A_T (L\ g^{-1})$	13,79	97,89	89,20	96,05	37,60
	$b_T (J\ mol^{-1})$	2408	6093	5441	8570	2294
	B	1,0287	0,4066	0,4553	0,2891	1,0799
	R^2	0,9085	0,9204	0,8571	0,8949	0,9566
Dubinin - Radushkevich	$Q_m(mg\ g^{-1})$	4,59	4,92	4,61	2,88	9,86
	$K_{ad}(mol^2/kJ^2)$	0,0004	0,0002	0,0005	0,0017	0,0004
	E (KJ mol ⁻¹)	35,36	50,00	31,62	17,15	35,36
	R^2	0,9892	0,9639	0,9935	0,9216	0,9959

3.2.7.8 Analitik Değerlendirme

Yöntem, IUPAC ve diğerlerinin tavsiyelerine göre, gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ), uygulanabilir tayin sınırı (PQL), doğrusal aralık, hassasiyet, kesinlik, seçicilik, geri kazanıma ve ölçüm belirsizliği ile analitik olarak değerlendirildi (ISO/IEC 17025 2017, Eurachem Guide 2014).

Analitik yöntemin doğrusal aralığı, ölçümün en doğru yapıldığı aralıktır. Spektroskopik analizlerde, gözlenebilme limiti (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) belirleme çalışmalarında, çözelti içinde analit içermeyen kör çözeltiler kullanılır. Hesaplamayla elde edilen LOD ve LOQ değerleri teoriktir. Önderiştirme ile nicel bir geri kazanım sağlayan en düşük derişim olarak uygulanabilir tayin sınırındır (PQL). Bu nedenle çalışma aralığı PQL yardımıyla tanımlandı. Çalışma aralığının alt noktası, PQL ile sınırlıyken, çalışma aralığının üst noktası, analitik duyarlılıktaki önemli sapmaların gözlemlendiği derişimle belirlenir (EPA 2016, Eurachem Guide 2012). Deneysel zenginleştirme faktörü, önderiştirmeli ve önderiştirmesiz elde edilen kalibrasyon eğrilerin eğimlerinin birbirine oranlanması ile elde edilir. Teorik zenginleştirme faktörü, örnek hacminin elüsyon hacminin oranı ile hesaplanmıştır. Tüketim endeksi, deneysel zenginleşme faktörünün, analit numunesi hacimlerinin bölünmesiyle hesaplanmıştır (Höl ve diğ. 2014). Önerilen prosedürün analitik özellikleri optimize edilmiş koşullar altında incelendi (Tablo 3.5).

Tablo 3.5: Optimum şartlar altında önerilen yöntemin analitik ölçütleri

Analitik Ölçütler	Metal İyonları				
	Cu(II)	Co(II)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)
Önderiştirmeli Çalışma Aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4-80	8-80	3-67	13-80	3-27
Önderiştirmesiz Çalışma Aralığı ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,5-10	0,5-10	0,25-5	0,5-10	0,125-4
Önderiştirmeli Kalibrasyon Eğrisi	$y=3,9579x+0,0004$	$y=3,2959x+0,0014$	$y=7,5124x+0,0116$	$y=3,0898x+0,0072$	$y=20,9775x+0,0076$
Önderiştirmeli R^2	0,9996	0,9951	0,9963	0,9967	0,9994
Önderiştirmesiz Kalibrasyon Eğrisi	$y=0,0325x+0,0031$	$y=0,0270x+0,0044$	$y=0,1039x+0,0013$	$y=0,0258x+0,0067$	$y=0,1454x+0,0101$
Önderiştirmesiz R^2	0,9994	0,9968	0,9981	0,9972	0,9985
Deneysel Zenginleştirme Faktörü	122	122	72	120	144
Teorik Zenginleştirme Faktörü	125	125	75	125	150
Zenginleştirme Faktörü Hatası (%)	2	2	4	4	4
Teorik Gözlenebilme Sınırı (LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$) (3α n=16)	1	3	1	10	1
Teorik Tayin Sınırı (LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$) (10α n=16)	4	5	2	12	3
Uygulamalı Tayin Sınırı (PQL, $\mu\text{g L}^{-1}$) (n=4)	4	8	3	13	3
Örnek Hacmi (mL)	125	125	75	125	150
Elüent Hacmi (mL)	1	1	1	1	1
Tüketim İndeksi (mL)	1,02	0,61	1,74	1,04	1,04

Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğu, sertifikalı atık su standardı (*BCR715, SPS WW2 Batch 114*) toprak (*NCS DC 78302 Tibet Toprağı*) ve bitki (*LGC7162 Çilek Yaprağı*) analizleri ile kontrol edildi. Ayrıca içeriği bilinen multi vitamin tablet olan Nerox B ile sadece Co(II) iyonu çalışması yapılmıştır. Deneysel bölümde bahsi geçen örnek çözeltilere zenginleştirme yöntemi uygulandı. Geri kazanım ve bağıl standart sapmalar sırasıyla % 91-99 ve % 2-5 arasında hesaplandı. Sertifikalı değerler ile deneysel değerlerin karşılaştırılması Student t-testi uygulanarak yapıldı. Student t-testi, sertifikalı değer ile yapılan analiz sonucu arasında % 95 güven düzeyinde anlamlı bir fark olmadığını göstermiştir (Miller 2010). Sonuçlar Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6: Önerilen yöntem ile sertifikalı referans madde analizleri

Sertifikalı Referans Madde	Analit derişimi	Cu(II)	Co(II)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)
BCR 715 Endüstriyel Atıksu	Sertifikalı, mg L ⁻¹	0,90 ± 0,14 ^a	-	0,040 ± 0,005	1,20 ± 0,08	4,0 ± 0,4
	Bulunan, mg L ⁻¹	0,86 ± 0,02	-	0,038 ± 0,001	1,16 ± 0,03	3,94 ± 0,05
	% Geri Kazanma	96	-	95	97	99
	% RSD	3	-	2	3	2
	t _{hesaplanan}	2,65 ^b	-	3,50	2,00	1,89
SPS-WW2 Batch 114 Atıksu	Sertifikalı, mg L ⁻¹	2,00 ± 0,01	0,300 ± 0,002	0,100 ± 0,001	5 ± 0,025	3,0 ± 0,0002
	Bulunan, mg L ⁻¹	1,93 ± 0,04	0,29 ± 0,01	0,095 ± 0,004	4,84 ± 0,14	2,88 ± 0,06
	% Geri Kazanma	97	97	95	97	96
	% RSD	2	3	4	3	2
	t _{hesaplanan}	3,25	1,73	2,00	2,00	3,75
Tibet Toprağı	Sertifikalı, mg L ⁻¹	24,6 ± 2,8	13,1 ± 1,1	0,081 ± 0,015	31,1 ± 1,6	58,0 ± 6,6
	Bulunan, mg L ⁻¹	23,19 ± 0,98	12,55 ± 0,54	0,078 ± 0,003	29,86 ± 0,62	54,98 ± 1,90
	% Geri Kazanma	94	96	96	95	95
	% RSD	3	4	3	2	3
	t _{hesaplanan}	2,50	1,73	2,00	4,00	3,55
Çilek Yaprağı	Sertifikalı, mg L ⁻¹	10 ^c	0,47 ± 0,11	0,17 ± 0,04	2,6 ± 0,7	24,0 ± 5,0
	Bulunan, mg L ⁻¹	9,09 ± 0,32	0,46 ± 0,02	0,16 ± 0,01	2,51 ± 0,15	22,95 ± 0,48
	% Geri Kazanma	91	97	94	97	96
	% RSD	4	4	3	4	2
	t _{hesaplanan}	5,01	1,00	2,00	1,00	3,78
Multi Vitamin Tablet	Sertifikalı, mg L ⁻¹	-	0,87	-	-	-
	Bulunan, mg L ⁻¹	-	0,86 ± 0,04	-	-	-
	% Geri Kazanma	-	99	-	-	-
	% RSD	-	5	-	-	-
	t _{hesaplanan}	-	0,40	-	-	-

^aOrtalama±standard sapma; ^bStudent t-testi, t_{kritik}=4,30 at 95% güven seviyesi (n=3); ^csertifikalı değer değil tahmini değer

Tekrarlanabilirlik (gün içi) ve tekrarüretilebilirlik (günler arası) için geliştirilen yöntemin kesinliği belirlendi. Bu alışmalar, dört farklı günde, her bir günde üç paralel halinde analit eklenmiş örnek analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Tüm deneysel veriler tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirildi (Miller 2010, Akdoğan ve diğ. 2016). Bağıl standart sapmalar olarak tekrarlanabilirlik ve tekrar

üretilebilirlik (%RSD) sırasıyla % 1,01-7,71 ve % 1,12-9,14 aralığındadır. İstatistiksel bulguların verileri Tablo 3.7’de verilmiştir. Buna göre, varyans analizi sonucunda hesaplanan F_{ratio} değerlerinin $F_{critical}$ ’den ($F_{ratio} < F_{critical}$) daha küçük olduğu bulunmuştur. Ayrıca hesaplanan P değeri de 0,05’ten büyüktür. ANOVA sonuçlarına göre, varyanslar arasında anlamlı bir fark olmadığı yorumu yapılabilir.

Tablo 3.7: Geliştirilen yöntemin kesinliği

	$^bF_{ratio}$	cP	% Kesinlik ^a (n=3, Gün=4)	
			Günlüğü	Günlerarası
Musluk Suyu				
Cu(II)	1,91	0,21	1,35	1,94
Co(II)	1,89	0,21	1,57	1,99
Cd(II)	1,71	0,24	1,33	1,49
Ni(II)	2,52	0,13	1,82	2,42
Zn(II)	0,88	0,49	1,27	1,42
Şişe Suyu				
Cu(II)	0,99	0,45	1,19	1,78
Co(II)	1,74	0,24	1,24	1,19
Cd(II)	2,13	0,17	1,32	1,27
Ni(II)	3,27	0,08	1,21	1,91
Zn(II)	1,51	0,28	1,01	1,15
Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Suyu				
Cu(II)	1,28	0,35	1,55	1,77
Co(II)	1,27	0,35	1,57	1,61
Cd(II)	0,45	0,73	1,26	1,37
Ni(II)	3,41	0,07	1,26	1,93
Zn(II)	0,32	0,81	1,27	1,30
Kaplıca Suyu (Karahayıt)				
Cu(II)	0,24	0,87	2,33	2,46
Co(II)	0,24	0,87	1,45	1,51
Cd(II)	0,53	0,67	1,33	1,52
Ni(II)	0,97	0,45	1,31	1,37
Zn(II)	1,19	0,37	1,02	1,12
Termal Su (Pamukkale)				
Cu(II)	0,07	0,98	2,09	2,35
Co(II)	0,23	0,87	1,47	1,75
Cd(II)	0,12	0,94	1,38	1,55
Ni(II)	0,13	0,94	1,68	1,96
Zn(II)	0,82	0,52	1,30	1,48

Siyah Turp Kökü				
Cu(II)	3,32	0,08	2,45	3,35
Co(II)	0,12	0,94	5,94	6,24
Cd(II)	0,51	0,68	4,44	5,05
Ni(II)	0,86	0,50	2,68	2,93
Zn(II)	0,08	0,97	6,08	6,30
Maydanoz				
Cu(II)	0,13	0,94	4,06	5,45
Co(II)	0,51	0,68	4,89	5,22
Cd(II)	0,56	0,65	6,13	7,36
Ni(II)	0,85	0,51	3,26	4,95
Zn(II)	1,37	0,32	2,57	3,64
Ayva				
Cu(II)	0,12	0,95	4,87	6,03
Co(II)	1,30	0,34	7,22	8,10
Cd(II)	0,07	0,98	7,71	9,14
Ni(II)	1,12	0,40	2,97	4,44
Zn(II)	2,02	0,19	2,90	4,61

^akesinlik, RSD % tek yönlü ANOVA ile hesaplandı; ^bF_{critical}=4,062 tablodan, hesaplanan F_{ratio}; ^chesaplana P değeri

3.2.7.9 Gerçek Örneklerin Analizleri

Geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyon yönteminin seçiciliğini değerlendirmek için, gerçek örnekler analit ekleme uygulanarak yöntem uygulandı. Gerçek örnek olarak çevresel su, sebze ve meyve örnekleri alındı. Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarından musluk suyu, Denizli'deki yerel bir süpermarketten satın alınan şişe suyu, Denizli Merkezi Atıksu Arıtma Tesislerinden atıksu, Pamukkale'den termal su ve Karahayıt'tan kaplıca suyu örnekleri toplandı. Örnekler, 0,45 µm gözenek büyüklüğünde bir selüloz nitrat membran filtre kâğıdından (Sartorius, Almanya) süzüldü ve 250 mL'lik bir behere aktarılan filtre edilmiş su örneklerinin 50-150 mL'lik örnekleri, fosfat tamponuyla pH 7'ye tamponlandı. Yukarıda 3.2.5 bölümünde açıklanan yöntem, hazırlanan su örneklerine uygulandı. Sonuçlar Tablo 3.8'de verilmiştir. Elde edilen kantitatif geri kazanma değerleri (≥95%), geliştirilen yönteminin bu numuneler için matriksden etkilenmediği, dolayısı ile yöntem seçici olup doğru sonuçlar vermektedir.

Siyah turp, maydanoz ve ayva da dahil olmak üzere meyve/sebze örnekleri Denizli’de bulunan semt pazarından satın alındı ve bölüm 3.2.5’de belirtilen şekilde analize hazırlandı. Sonuçlar Tablo 3.9’da verilmiştir. Meyvelerde müsaade edilen sınır değerler Cd ve Cu için AB standartları sırasıyla 0,2 mg/kg ve 20 mg/kg’dır (Muchuweti ve diğ. 2006). Zn için hem AB hem de İngiltere standartlarında müsaade edilen sınır değerler 50 mg/kg’dır (EC. Commission Regulation (EC) 466 2001, Union E. Commission Regulation (EC) No. 1881 2006, Turkdogan ve diğ. 2003). Sebzelerde Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn standart müsaade edilen sınır değerler <0,5, 0,1-1, 2-20, 1-10 ve 5-100 ppm’dir (Manahan 2001). Bu çalışmanın sonuçları, analiz edilen tüm meyve ve sebze örneklerinde tayin edilen ağır metal derişimlerinin, standartlarda verilen seviyelerden daha düşük olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.8: Çevresel Su Örneklerinin Analiz Sonuçları (n=3)

Analit	Çeşme Suyu			Şişe Suyu		Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi Tesis Çıkış Suyu		Kaplıca suyu (Karahayıt)		Termal Su (Pamukkale)	
	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan ^a , $\mu\text{g L}^{-1}$	% Geri Kazanma	Bulunan ^a , $\mu\text{g L}^{-1}$	% Geri Kazanma	Bulunan ^a , $\mu\text{g L}^{-1}$	% Geri Kazanma	Bulunan ^a , $\mu\text{g L}^{-1}$	% Geri Kazanma	Bulunan ^a , $\mu\text{g L}^{-1}$	% Geri Kazanma
Cu(II)	0	< LOQ ^b	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-
	10	9,53 ± 0,26	95	9,61 ± 0,15	96	9,48 ± 0,27	95	9,58 ± 0,26	96	9,70 ± 0,40	97
	20	18,87 ± 0,26	94	19,13 ± 0,26	96	18,78 ± 0,54	94	18,96 ± 0,30	95	19,13 ± 0,45	96
Co(II)	0	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-
	10	9,42 ± 0,18	94	9,82 ± 0,18	98	9,42 ± 0,18	94	9,42 ± 0,18	94	9,62 ± 0,30	96
	20	18,72 ± 0,30	94	19,43 ± 0,46	97	18,72 ± 0,30	94	18,82 ± 0,18	94	19,02 ± 0,30	95
Cd(II)	0	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-
	10	9,46 ± 0,15	95	9,68 ± 0,20	97	9,37 ± 0,13	94	9,46 ± 0,15	95	9,42 ± 0,00	94
	20	18,82 ± 0,20	94	19,18 ± 0,10	96	18,60 ± 0,20	93	18,64 ± 0,10	93	18,69 ± 0,13	94
Ni(II)	0	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-
	20	19,07 ± 0,51	95	19,40 ± 0,51	97	18,74 ± 0,51	94	18,63 ± 0,51	93	18,96 ± 0,38	95
	40	37,73 ± 0,69	94	38,34 ± 0,52	96	37,47 ± 0,40	94	37,21 ± 0,54	93	37,65 ± 0,54	94
Zn(II)	0	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-
	10	9,48 ± 0,07	95	9,75 ± 0,10	97	9,35 ± 0,13	94	9,40 ± 0,10	94	9,53 ± 0,10	95
	20	18,84 ± 0,20	94	19,28 ± 0,10	96	18,71 ± 0,19	94	18,74 ± 0,14	94	18,65 ± 0,12	93

^aOrtalama ± standart sapma, ^bTayin sınırı altında

Tablo 3.9: Meyve/Sebze Örneklerinin Analiz Sonuçları (n=3)

Analit	Eklenen	Siyah Turp Kökü		Maydanoz		Ayva	
		Bulunan ^a , µg g ⁻¹	% Geri Kazanma	Bulunan ^a , µg g ⁻¹	% Geri Kazanma	Bulunan ^a , µg g ⁻¹	% Geri Kazanma
Cu(II)	0	0,55 ± 0,03	-	1,87 ± 0,08	-	2,55 ± 0,10	-
	0,5	1,00 ± 0,08	95	2,24 ± 0,06	94	2,90 ± 0,07	95
Co(II)	0	0,65 ± 0,06	-	0,94 ± 0,11	-	0,13 ± 0,02	-
	0,5	1,08 ± 0,07	95	1,36 ± 0,10	94	0,60 ± 0,06	96
Cd(II)	0	0,11 ± 0,01	-	0,24 ± 0,02	-	0,15 ± 0,01	-
	0,4	0,49 ± 0,03	96	0,61 ± 0,04	95	0,52 ± 0,03	94
Ni(II)	0	2,33 ± 0,08	-	1,93 ± 0,12	-	1,13 ± 0,06	-
	0,5	2,80 ± 0,12	99	2,30 ± 0,10	95	1,55 ± 0,10	95
Zn(II)	0	3,00 ± 0,12	-	3,26 ± 0,10	-	2,82 ± 0,07	-
	0,5	3,46 ± 0,11	99	3,58 ± 0,08	95	3,18 ± 0,05	96

^a Ortalama ± standart sapma

Bir yöntemde sonuçların belirsizliğini hesaplamadan önce, uygun belirsizlik hesaplama yönteminin seçilmesi gerekmektedir. Sonra, seçilen yönteme göre, doğru belirsizlik kaynaklarını seçmek gerekir. Bu belirsizlik kaynakları uygulanan yönteme, analizciye, çalışılan örnek matrisine ve laboratuvara göre farklılık gösterebilir. Bu çalışmada, belirsizlik hesaplama yöntemi olarak GUM olarak da bilinen balık kılıcı (fishbone) yöntemi seçilmiştir (Eurachem Guide 2014). Seçilen bu yönteme göre yapılan analize göre ölçüm belirsizliğine etki eden bileşenler belirlendi. Ölçüm belirsizliğinin formülü,

$$U = k \cdot \sqrt{U_{(kalibrasyonstd)}^2 + U_{(kalibrasyoneğrisi)}^2 + U_{(M_0)}^2 + U_{(hacim)}^2 + U_{(tekrarlanabilirlik)}^2}$$

şeklindedir. Birleştirilmiş ölçüm belirsizliği, kalibrasyon standardının belirsizliği ($U_{kalibrasyonstd}$), kalibrasyon eğrisinin belirsizliği ($U_{kalibrasyoneğrisi}$), adsorbent tartımının belirsizliği (U_{M_0}), hacim belirsizliği (U_{hacim}) ve tekrarlanabilirlik belirsizliği ($U_{repeatability}$) kullanılarak her bir metal ile ayrı ayrı hesaplanmıştır. U olarak ifade edilen genişletilmiş ölçüm belirsizliği, kapsama faktörü (k) ($k=2$) ile birleştirilmiş ölçüm belirsizliğinin çarpımı ile belirlendi (Eurachem Guide 2014, Miller 2010). Tüm veriler Tablo 3.10'da verilmiştir. Buna göre, bu yöntemin ölçüm belirsizliği % 1,64–6,25 aralığındadır.

Tablo 3.10: Gerçek numune analizleri için ölçüm belirsizliği

Analit	Ölçüm Belirsizliği, % (n=3)							
	Çeşme Suyu	Şişe Suyu	Atıksu Arıtma Tesis Çıkış Suyu	Kaplıca Suyu (Karahayıt)	Termal Su (Pamukkale)	Siyah Turp Kökü	Maydanoz	Ayva
Cu(II)	3,40	2,21	3,56	4,89	2,87	4,49	4,54	5,09
Co(II)	6,07	6,25	6,16	6,06	5,88	6,13	6,14	6,08
Cd(II)	2,31	2,78	2,12	2,84	2,31	5,75	6,08	5,03
Ni(II)	2,26	3,29	3,38	2,68	3,40	4,50	5,18	5,86
Zn(II)	1,85	1,64	2,09	1,82	1,84	2,07	2,46	2,16

3.2.7.10 Geliştirilen Yöntemin Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması

Geliştirilen yöntem, literatürde yakın zamanda yayınlanan çeşitli zenginleştirme yöntemleri ile karşılaştırılmıştır (Tablo 3.11). Metot, pH 7'ye bağlı olarak daha kabul edilebilir çalışma şartları, daha yüksek zenginleştirme faktörleri ve daha kısa ekstraksiyon süreleri (adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri) nedeniyle diğerlerinden daha uygundur. Yöntemin kesinliği diğerlerinden daha iyidir. Bununla birlikte, bu çalışmada kullanılan düşük maliyetli analitik ekipmanlar (MIS-FAAS gibi) nedeni ile LOD değerleri daha düşüktür. Yöntemin bir başka avantajı, gerçek çevresel su, meyve ve sebze örneklerinden eser metallerin eşzamanlı olarak ayırma ve zenginleştirme yeteneğidir.

Tablo 3.11: Geliştirilen yöntemin diğer yöntemler ile karşılaştırılması

Zenginleştirme Sistemi	Metal	pH	Adsorpsiyon Süresi	Desorpsiyon Süresi	Sistem	ZF ^a	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	RSD %	Referans
Politiyofen kaplı Fe ₃ O ₄ MNP	Cd	8	10	2	GF-AAS	200	3,3	4,70	(Iranzad ve diğ. 2018)
Politionin kaplı Fe ₃ O ₄ MNP	Co	8	10	5	FAAS	50	0,3	1,90	(Shegefti ve diğ. 2016)
Politiyofen kaplı Fe ₃ O ₄ MNP	Cu	4	8	1	FI-ICP-OES	129	0,5	2,90	(Tahmasebi ve Yamini 2014)
Karbon kaplı Fe ₃ O ₄ MNP	Co	5	10	5	ICP-MS	37,5	0,001	9,40	(Habla ve diğ. 2017)
	Cd	5	10	5	ICP-MS	37,5	0,055	6,20	
	Zn	5	10	5	ICP-MS	37,5	0,066	8,60	
Fe ₃ O ₄ @C nanoparçacık TAN	Cu	4	25	1	FAAS	50	1,5	2,60	(Samadi ve Amjadi 2015)
Eşzamanlı Politiyofen kaplı Fe ₃ O ₄ MNP	Cu	7	3	3	MIS-FAAS	125	1	2,37	Bu çalışma
	Co	7	3	3	MIS-FAAS	125	3	2,38	
	Cd	7	3	3	MIS-FAAS	75	1	1,68	
	Ni	7	3	3	MIS-FAAS	125	10	2,31	
	Zn	7	3	3	MIS-FAAS	150	1	1,49	

^aZenginleştirme Faktörü

3.2.7.11 Sonuç

Tezin bu b6l6m6nde eser d6zeyde çoklu ağır metal iyonları eş zamanlı tayinleri için katı faz olarak politiyofen kaplı Fe₃O₄ kullanılarak hızlı, kolay ve çevreci bir y6ntem 6nerilmiŐtir. Optimum koşullar altında, y6ksek doğruluk, iyi kesinlik, tekniğin su, atıksu ve gıda numuneleri gibi karmaşık numunelere uygulanabilmesi b6y6k avantajlara sahip olduğunu g6stermektedir. Geliştirilen y6ntemin geçerliliği, sertifikalı referans maddelere ve analit ekleme numune analizi ile doğrulanmıştır. Sunulan çalışmada bulunan sonuçlar ve literat6rdeki bazı çalışmaların karşılaştırması Tablo 3.11’de verilmiştir. Y6ntemin daha b6y6k zenginleştirme fakt6r6, daha kısa ekstraksiyon s6resi ve deneysel adımlarda daha az reaktif t6ketimi nedeniyle çok verimli olduğunu g6stermektedir.

4. KROM TÜRLEMESİ İÇİN POLİTİYOFEN KAPLI Fe₃O₄ NANOPARÇACIK KULLANIMI

4.1 Genel Bilgiler ve Çalışmanın Amacı

Krom ve krom bileşikleri elektrokaplama, deri tabaklama, metal temizleme, boyama, fotoğrafçılık ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu endüstriyel faaliyetlerin katı atık ve atık suları vasıtasıyla krom türleri çevredeki toprak ve su alanlarına ulaşarak çevreyi kirletmektedir. Kromun en yaygın ve kararlı iyonları üç ve altı değerli kromdur. Suda çözünen Cr(VI), aşırı derecede tahriş edicidir. Bu iyon, biyolojik membranlardan geçme ve onları oksitlenme potansiyeli nedeniyle insan vücudu için toksiktir. Cr(VI)'nın toksik etkisi en çok kronik ülser, dermatit, nazal septumdaki korozif reaksiyon ve akciğerlerdeki lokal değişmelerde görülür (Aroua ve diğ. 2007). Cr(VI) bileşikleri, Cr(III) tuzlarından yaklaşık 100 kat daha toksiktir. EPA, içme suyu için 0,1 mg L⁻¹ toplam krom konsantrasyonunu “maksimum kirletici seviye” olarak belirlemiştir. Dünya Sağlık Örgütü, Cr(VI)'nın 50 µg L⁻¹ düzeyindeki derişimini toksik olarak ifade etmektedir (Narin ve diğ. 2008).

Cr(III), insan, bitki ve hayvan metabolizması için temel bir mikro besin maddesi olarak, yağ, karbonhidrat ve protein yapısına katkı sağlar ve nispeten toksik değildir. İnsanlarda kan glukozu, kolesterol ve trigliserit yüksekliği ile yüksek yoğunluklu lipoprotein (HDL) eksikliğine Cr(III) eksikliğinin neden olduğu bilinir (Anderson 1998). Halk dilinde hiperglisemi adı ile bilinen tip 2 diabetes mellitus (DM), insülin aktivitesinin eksikliği nedeniyle karbonhidrat, yağ ve protein metabolizmasının bozukluklarına bağlı kan glikozunun yüksekliğinin görüldüğü kompleks bir hastalıktır. Bu hastalığın, sabah aç karnına yapılan 75 gramlık ağızdan alınan glikoz çözeltisi ile yapılan yükleme testi ile, açlık kan glukozu >140 mg/dL (>7.7 mmol/L) ve postprandial glikoz >200 mg/dL (>11.1 mmol/L) sonuçları ile tanı koyulur. Diyabetli hastalarda eser elementlerin nasıl bir çalışmalar henüz tam olarak açığa kavuşmamış olmakla birlikte özellikle krom metalinin karbonhidrat metabolizmasında önemli bir rol oynadığı kanıtlanmıştır (Gürbüz ve Çelik 2019). Özellikle bu hastalardan alınan saç, idrar, serum ve tırnak örneklerinde krom

iyonlarının miktarları ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda özellikle normal grupla karşılaştırıldığında diyabetik bireylerde serumda bulunan krom miktarının daha az olması, kromun böbreklerden iyi emilememesi ve idrarla krom atımının daha fazla olduğu görülmüştür. Tüm bu bilgiler ışığında diyabetli bireylerde hastalığın hafifletilebilmesi için krom desteği önerilmektedir (Gürbüz ve Çelik 2019). Bu faktörler nedeniyle, çevresel örneklerde her iki krom iyonunun, doğru ve kolay belirlenmesi önemlidir. Bu yüzden, $\mu\text{g L}^{-1}$ düzeyinde toplam krom ile Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının birbiri yanında tayinleri için hızlı, hassas ve güvenilir analitik metotların geliştirilmesi hala önemli bir analitik kimya problemidir.

Analitik kimyada, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), indüktif olarak eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) ve indüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle spektrum spektrometresi (ICP-MS) gibi geleneksel aletler ile elementlerin farklı değerlikli formlarının analizi doğrudan mümkün değildir. Çünkü element seçimli olan bu aletlerle, numunelerdeki eser elementlerin toplam derişimi ölçülür. Bu yüzden herhangi bir elementin farklı türlerini bu aletlerle tayin etmek için seçimli örnek hazırlama önışlemlerine ihtiyaç vardır. Bu önışlemler sadece farklı analit türlerini ayırmakla kalmaz, aynı zamanda analiti bozucu ortam bileşenlerinden kurtararak daha uygun analiz ortamına taşır. Büyük hacimli örnekten küçük hacimli uygun analiz ortamına alma ile deriştirme de sağlanır. Bu amaçla katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) (Wu ve diğ. 2012), kapiler mikroekstraksiyon (CME) (Hu ve diğ. 2008), dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DLLME) (López-García ve diğ. 2012), birlikte çöktürme (Uluözlü ve diğ. 2009), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) (Ezoddin ve diğ. 2010) ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) (Saçmacı ve diğ. 2012) gibi yöntemler kullanılır. Bu yöntemler arasında SPE, yüksek geri kazanım, kısa analiz süresi, yüksek zenginleştirme faktörü ve düşük organik çözücü tüketimi gibi avantajları nedeniyle çok güçlü ve etkili bir ön işlem yöntemi haline gelmiştir. SPE ile önderiştirme ve türleme işlemlerinde uygun katı faz seçimi önemlidir. Seçilecek katı faz maddesi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasının yanısıra bir analitin farklı iyonları veya bileşikleri arasında seçimli de davranabilmelidir. Bunun için farklı fonksiyonel gruplara sahip olmalıdır. Seçilen katı faz, adsorpsiyon ve elüasyon basamaklarını kolaylaştırmalı ve hızlandırmalıdır. Küçük örnek ve elüent hacimleri ile yüksek önderiştirme faktörü sağlamalıdır.

Günümüzde özellikle bazı yarı iletken polimerlerle kaplanan manyetit (Fe_3O_4), maghemit (Fe_2O_3) ve kobalt ferrit ($CoFe_2O_4$) gibi mıknatıs özelliğine sahip inorganik demir oksitler, aranan bu özellikleri sağlandığı görülmüştür. Bu manyetik nanoparçacıklar (MNP) katı faz olarak bir harici mıknatıs yardımıyla örnek ve elüent çözeltisinden kolayca da uzaklaştırılabilmektedir. MNP'lerin kullanıldığı katı faz ekstraksiyon yöntemi önceleri organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve değiştirilmesi amacıyla kullanılmışsa da son yıllarda eser ağır metallerin değiştirilmesi ve türlenmesi amacıyla yoğun olarak kullanılmaktadır (Jiang ve diğ. 2013). Bu amaçla manyetik nanoparçacıkların belirli bazı ligantlar ile yüzey iyileştirmeleri yapılarak, eser ağır metallerin önderiştirilmesi ve türlemesi için seçici, kısa, etkili olacağı kanıtlanmıştır (Cui ve diğ. 2014, Wu ve diğ. 2012, Munonde ve diğ. 2017, İslam ve diğ. 2016). Polipirol (Mehdinia ve diğ. 2015), polianilin (Su ve diğ. 2014) ve politiyofen (Tahmasebi ve Yamini, 2013) gibi yarı iletken polimerlerin manyetik nanoparçacıklar üzerine kaplanması ile elde edilen ve adsorban olarak kullanılan yeni nesil manyetik nanokompozitler, özellikle eser düzeydeki ağır metallerin değiştirilmesinde kullanılsa da, literatür araştırmaları bugüne kadar türleme çalışmalarında kullanım alanının olmadığını göstermiştir.

Tezin ikinci bölümünde adsorban katı faz olarak $Fe_3O_4@PTh$ manyetik nanoparçacıklar ile krom türlemesi için yeni bir manyetik katı faz ekstraksiyon (MSPE) yöntemi geliştirilmiştir. Bu yeni yöntemde krom iyonları, mikroenjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle (MIS-FAAS) tayin edilmiştir. Amaçlanan MSPE'da adsorban olarak kullanılan $Fe_3O_4@PTh$ manyetik nanoparçacıklarının, Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının seçimli olarak değiştirilmelerine etki eden deneysel değişkenler optimize edilmiştir. Cr(VI) ve Cr(III) iyonları için $Fe_3O_4@PTh$ 'ın, pH 6,5-10,0 aralığında seçimli davrandığı bulundu. Bu aralıkta çalışma pH'ı olarak seçilen pH 7'de Cr(III) %95'in üzerinde geri kazanılırken, Cr(VI) iyonları için geri kazanma verimi, %5'in altındaydı. 100 mg $Fe_3O_4@PTh$ MNP adsorban olarak kullanıldı. 3 mol L⁻¹ HCl'in 1 mL'si kantitatif eluasyon yeterlidir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon (eluasyon) sürelerinin toplamı olarak tanımlanan ekstraksiyon süresi 16 dakikadır. En fazla 125 mL örnek hacminden 1,0 mL eluent içine kantitatif ekstrate edilen Cr(III) için, zenginleştirme faktörü 125 olarak bulundu. Toplam krom miktarının tayini için hidroksilamin hidroklorür ile Cr(VI), Cr(III) iyonlarına indirgendikten sonra yöntem uygulandı. Geliştirilen

yöntemin doğruluğu sertifikalı referans maddelerin (SPS-WW2 Batch 114 Atıksu, NCS DC 78302 Tibet Toprağı, LGC 7162 Çilek Yaprağı ve Solgar marka Chromium Picolinate, bitkisel besin takviyesi) analizi ile kontrol edildi. Analiz sonuçlarının, sertifikalı derişimlerle farklı olmadığı t-testi ile belirlendi. Yöntem çeşitli su, atık su ve biyolojik örneklere uygulanmıştır.

4.2 Deneysel Bölüm

Bölüm 3’de çoklu eser metal önderiştirilmesinde kullanılan aletsel bilgiler, reaktifler ve çözeltiler gerektiğçe bu bölümde de kullanılmıştır.

4.2.1 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi ile Krom Türlemesi

Manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle Cr(VI) varlığında, Cr(III) iyonunun seçimli ekstraksiyonu için, 5 µg Cr(III) ve 5 µg Cr(VI) içeren ve pH’si fosfat tamponu ile 7’ye ayarlanan, 25 mL’lik model çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilere, 100 mg Fe₃O₄@PTh MNP eklendi. Karışım 1 dakika boyunca elle çalkalandı. Cr(III) iyonları ile yüklü manyetik nanoparçacık fazı neodyum mıknatısı ile ayrıldı. Politiyofen kaplı Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklar üzerine adsorbe edilmiş Cr(III) iyonları, 1 mL 3 mol L⁻¹ HCl kullanılarak 15 dakika elle çalkalama yardımıyla elüe edildi. Fe₃O₄@PTh MNP bir neodyum mıknatısı ile tutulurken effluent (veya süpernatant) dekante edildi. Dekante edilen efluentteki Cr(III) iyonları, MIS-FAAS ile tayin edildi. Yapılan çalışmalar sonunda, pH 7’de Cr(III) kantitatif olarak geri kazanılabilirken, Cr(VI) %5’in altında kaldığı görülmüştür.

Manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile toplam krom miktarı, Cr(VI)’nın asidik ortamda hidroksilamin hidroklorür reaktifi ile Cr(III) iyonlarına indirgenmesi ve yöntemin uygulanması ile tayin edildi. Toplam krom tayini için 25 µg Cr(III) ve 25 µg Cr(VI) içeren çözeltideki Cr(VI) iyonlarının, Cr(III) iyonlarına indirgemek için bu çözelti pH’si 2 mol L⁻¹ H₂SO₄ ile 1’e ayarlandı ve üzerine %5 (w/v)’lik hidroksilamin hidroklorür çözeltilisinden 10 mL ilave edildi. Karışım, 30 dakika manyetik ısıtıcı üzerinde kaynatıldıktan sonra, oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve

NaOH ile pH 7 oluncaya kadar n t rleştirildi. Sonra  nceki paragraftaki Cr(III) için verilen manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulandı. Bulunan toplam krom derişimi ile Cr(III) derişimi arasındaki fark Cr(VI) olarak hesaplandı.

4.2.2 Gerçek  rneklerin Hazırlanması ve Analizleri

SPS-WW2 Batch 114 Atıksu, NCS DC 78302 Tibet Toprağı, LGC 7162 ilek Yaprağı ve Solgar marka Chromium Picolinate bitkisel besin takviyesi sertifikalı referans malzeme örneklerine uygulanarak yöntemin doğruluğu teyit edildi. Ayrıca geliştirilen yöntem gerçek örnek olarak su, atıksu ve biyolojik örneklere uygulandı.

Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarından musluk suyu, Denizli’de bulunan bir süpermarketten satın alınan şişe suyu ve Uşak Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesislerinden gelen atıksu örnekleri toplandı. Örnekler, 0,45  m gözenek büyüklüğünde bir selüloz nitrat membran filtre kâğıdından (Sartorius, Almanya) süzüldü ve 250 mL’lik bir behere aktarılan filtre edilmiş su örneklerinin 50-150 mL’lik örnekleri, fosfat tamponu kullanılarak pH 7’ye ayarlandı. Yukarıda 4.2.1’de bahsi geçen yöntem, hazırlanan örneklere uygulandı.

Manyetik katı faz ekstraksiyonu ile yapılan zenginleştirme yönteminin doğruluğunu teyit etmek için, geliştirilen yöntem sertifikalı referans maddelere uygulanmıştır. Sertifikalı referans madde olarak SPS-WW2 Batch 114 Atıksu örneğinin 2 mL’ne, 4.2.1’de tarif edilen yöntem uygulandı.

Toprak ve ilek yaprağı analizi için numune hazırlamada literatürde verilen bir yöntem küçük değişikliklerle kullanıldı (Tüzen 2003). Bu amaçla, 50 mL’lik bir behere alınan 0,5 g NCS DC 78302 Tibet Toprağı, kral suyu (8 mL) (Kral suyu oldukça korozif ve aşırı dikkat edilerek kullanıldı) ve derişik HClO₄ (3 mL) ile 90 C’de 6 saat boyunca  z n rleştirildi. Ayrıca, 1,0 g LGC 7162 ilek Yaprağı küçük bir behere koyuldu ve üzerine kral suyu (3 mL derişik HNO₃ ve 1 mL derişik HCl, v:v) eklendi. Bu karışım, numunenin  z n rleştirilmesi tamamlanıncaya kadar 85 C’de 3 saat ısıtıldı. ilek yaprağı ve Tibet Toprağı numunelerinin kalıntıları, ayrı

ayrı selüloz nitrat membran filtre içeren şırıngadan süzüldü ve sırasıyla saf su ile 5 ve 10 mL'ye seyreltildi. Daha sonra yukarıda 4.2.1'de açıklanan edilen yöntem, bu çözeltilere uygulandı.

Manyetik katı faz ekstraksiyonu ile krom türlemesi yönteminin doğruluğunu test etmek için, 200 µg elementel krom içeren Solgar marka Chromium Picolinate bitkisel besin takviyesi kullanıldı. 0,5 gram Solgar marka Chromium Picolinate tablet tozu bir beher içine tartıldı, üzerine 20 mL derişik HNO₃ ilave edilerek 120°C'de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Beher oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üzerine 15 mL derişik HNO₃ ve 5 mL H₂O₂ karışımı eklendi ve tekrar 120°C'de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı oda sıcaklığına kadar soğutuldu, üzerine 5 mL saf su eklenip, selüloz nitrat membran filtresi bulunan şırınga kullanılarak süzüldü ve 50 mL'ye seyreltildi. Bu çözelti, bölüm 4.2.1'de tarif edilen yöntem kullanılarak analiz edildi (Arain ve diğ 2016).

Biyolojik örnek olarak, tip 2 diyabetli ve sağlıklı bireylerden saç ve idrar örnekleri toplandı ve literatürde önerilen yöntem küçük değişikliklerle numune hazırlamada kullanıldı (Kazı ve diğ. 2008). Buna göre, 0,5 g saç örneği ile 0,5 mL idrar örneği ayrı ayrı doğrudan teflon numune şişelerine alındı. Her bir şişeye, 2 mL taze hazırlanmış derişik HNO₃-H₂O₂ (2: 1, v/v) karışımı ilave edildi. Bu karşım 10 dakika boyunca oda sıcaklığında bekletildi, daha sonra şişeler, mikrodalga cihazı içine yerleştirildi. Bu daha sonra toplam gücün % 80'inde (900 W) tek aşamalı bir parçalama programı izlenerek ısıtıldı. Parçalama tamamlandıktan sonra, şişeler soğutuldu ve elde edilen çözeltiler, fazla asidinin uçurulması için kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Saç ve idrar numunelerinin her bir kalıntısı üzerine 5 mL 0.1 M HNO₃ eklendi, selüloz nitrat membran filtresi bulunan şırınga kullanılarak süzüldü ve saf su ile 10 mL'ye tamamlandı. Sonra bölüm 4.2.1'de tarif edilen yöntem ile analiz edildi.

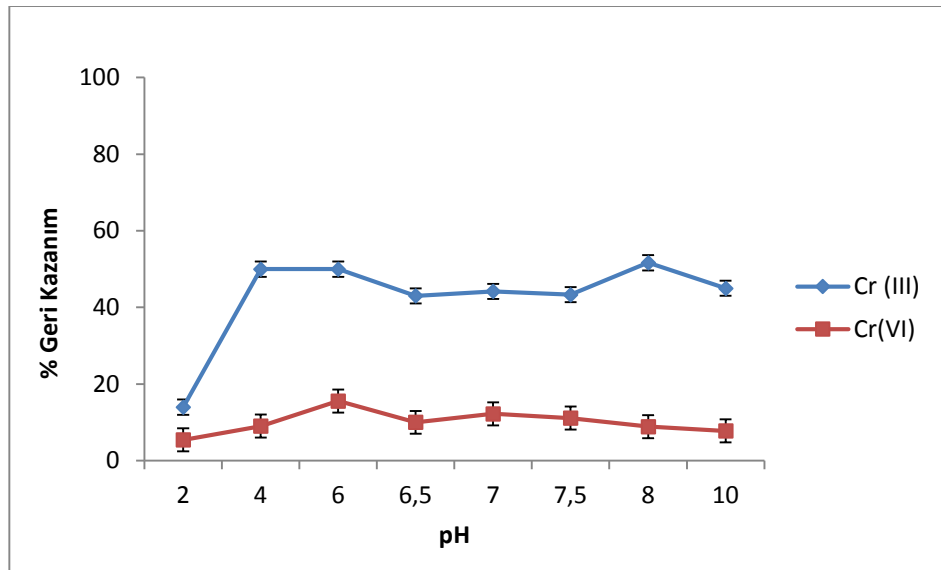
4.3 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu

Bu bölümde krom iyonlarının Fe₃O₄@PTh nanoparçacıkları üzerinde önderiştirilmesi ve türlemesine etki eden pH, elüent türü, derişimi ve hacmi,

adsorban miktarı ve tekrar kullanılabilirliği, ekstraksiyon süresi, örnek hacmi ve matriks iyon etkileri faktörleri incelendi.

4.3.1 Çözelti pH'sı

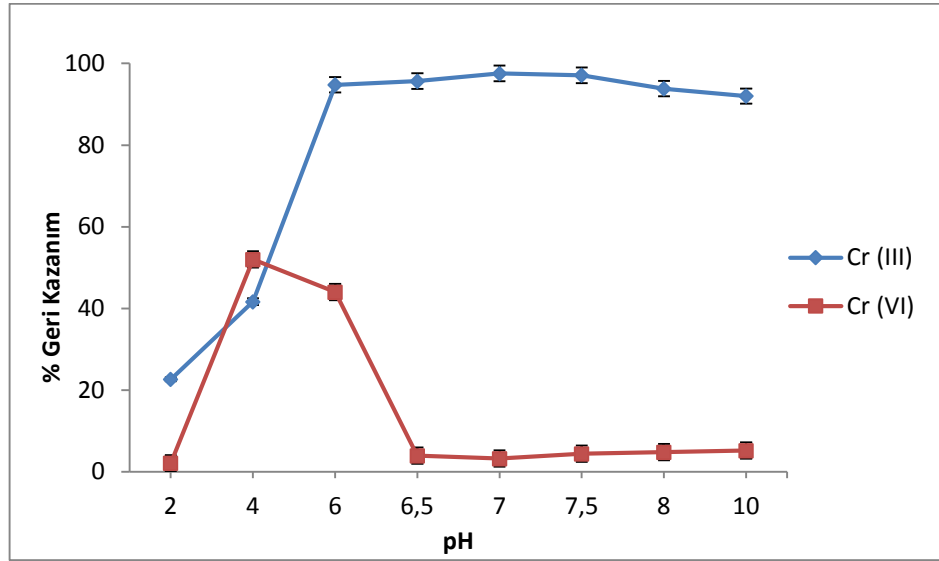
Katı faz ekstraksiyon yöntemi ile eser elementlerin önderiştirilmesinde, pH, son derece önemli bir değişkendir. Uygun pH seçimi, adsorpsiyon verimini artırır, istenmeyen ortam bileşenlerini uzaklaştırır ve türleme için önemli olan analit bileşenleri arasında seçimlilik sağlar. Fe₃O₄@PTh MNP ile manyetik katı faz ekstraksiyon (Fe₃O₄@PTh MSPE) yöntemi ile Cr(III)'ün deriştirilmesinde, geri kazanım üzerine pH etkisi pH 2-10 aralığında, önce pH'nin 1 mol L⁻¹ NaOH ve 1 mol L⁻¹ HNO₃ kullanımıyla ayarlandığı tamponsuz test çözeltileriyle incelendi (Şekil 4.1). Tamponlanmamış çözeltilerle pH 4-10 aralığında Cr(VI) için %10 geri kazanım elde edilirken Cr(III) için %50 civarında geri kazanılmıştır.



Şekil 4.1: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine pH'nın etkisi (tamponsuz çalışma)

Deneyle pH 2-10 aralığında pH'nin tamponlar kullanımıyla tekrarlandı (Şekil 4.2). Cr(III) iyonları pH 6-7,5 aralığında kantitatif ($\geq 95\%$) geri kazanılmıştır. Buna karşılık çalışılan tüm pH aralığında Cr(VI) iyonları için geri kazanma kantitatif değildir. Cr(III) iyonlarının kantitatif geri kazanıldığı pH 6-7,5 aralığında Cr(VI) iyonları için geri kazanma %5'in altındadır. Bu bulgular, H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ çözelti ile

pH 7'ye tamponlanmış çözeltilerden ve numunelerden Cr(VI) varlığında Cr(III) seçimli olarak özütlenebileceğini göstermiştir.



Şekil 4.2: Metal iyonlarının geri kazanımı üzerine pH'nın etkisi (Örnek Hacmi: 50 mL, Cr(III) ve Cr(VI) derişimi: 20 µg L⁻¹; Elüent: 1 mL 3 mol L⁻¹ HCl; n=3)

Şekil 4.2 incelendiğinde, pH 2'den 6'ya doğru geçerken, Cr(III) iyonlarının geri kazanımı hızla artarken, Cr(VI) iyonlarının geri kazanımı, önce pH 2'den 4'e geçerken hızla artarken, bu küçük bir artış pH 4'den 6,5'a doğru hızla düşmektedir. Cr(III) iyonları için geri kazanım verimi kantitatif olarak ($\geq 95\%$), pH 6-10 aralığında hemen hemen sabit kalmaktadır. Cr(VI) iyonları için pH 6,5'daki ani düşüşle pH 6,5-10 aralığında geri kazanma değerleri % 5'in altında hemen hemen sabit kalmaktadır. pH 6'dan 2'ye kadar pH'larda, Cr(III)'ün ekstraksiyon verimindeki azalma muhtemelen, kinetik olarak eylemsiz olan sulu çözeltideki $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ ile $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh}$ üzerindeki protonlanmış sülfür atomları arasındaki elektrostatik itmeye bağlıdır. pH 6'nın üzerine ise, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ içindeki koordine edilmiş H_2O , daha reaktif OH^- grupları tarafından yer değiştirir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PTh}$ yüzeyinin kükürt atomlarıyla kompleks oluşumuna izin verebilen daha kararsız bir forma ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})^{2+}$ ve $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2^+$) dönüştürülür. pH 6,5-10 aralığında Cr(VI) iyonları için geri kazanım değeri yaklaşık % 5 idi ve bu değer ihmal edilebilir düzeydeydi. pH 2 ile 6 arasında Cr(VI)'nin adsorpsiyon davranışı, protonlanmış politiyofen ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} gibi anyonik forma sahip Cr(VI) arasındaki etkileşimle açıklanabilir (Ali ve diğ 2016, Wang ve diğ 2013). $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} anyonlarının politiyofen yüzeyi ile etkileşimi, bu anyonlar ile

hidroksit iyonları arasındaki adsorpsiyon rekabeti nedeniyle pH 6'nın üzerindeki pH'larda azalır (Hena 2010). Ayrıca, pH'nın artması ile protonlanmanın azalarak, artan yüksüz kükürt atomları Cr(III) iyonları ile kompleks oluşturmaktadır. Cr(III) iyonları, böylelikle katı faza tutunmaktadır. Ayrıca Cr(III) iyonları sert bir asit olarak sınıflandırılır, kullanılan adsorbanla sert-sert etkileşimi ile Cr(VI) iyonlarına göre daha kuvvetli kompleks oluşturabilirler (Mohan ve Pittman 2006).

4.3.2 Elüent Türü, Hacmi ve Konsantrasyonu

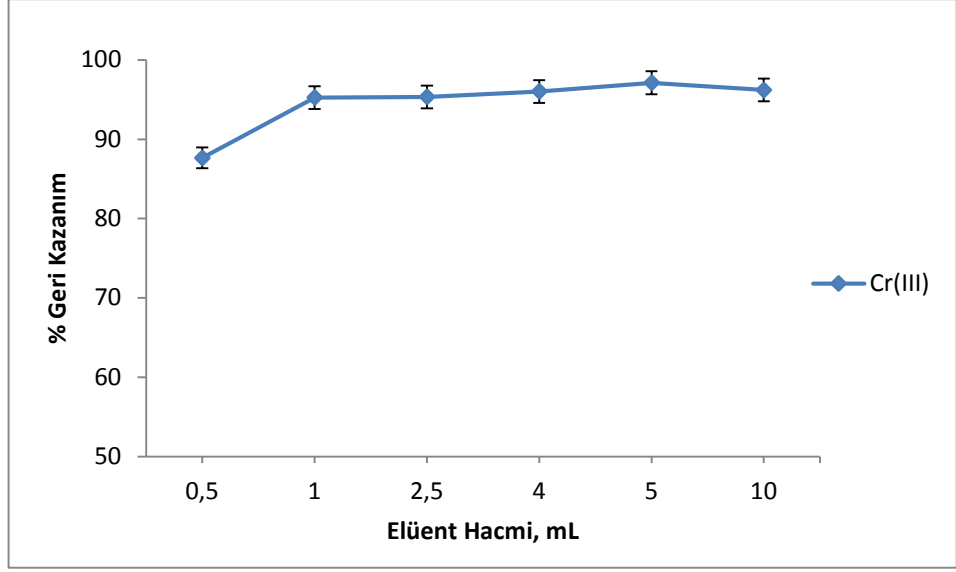
Cr(III) iyonlarının $Fe_3O_4@PTh$ -MSPE ile yöntemi ile önderiştirilmesinde, elüent türü ve derişimi etkisi incelendi. 20 μg Cr(III) içeren fosfat tamponu ile pH 7'ye ayarlanan, 25 mL'lik test çözeltilerine $Fe_3O_4@PTh$ MSPE yöntemi uygulandı. $Fe_3O_4@PTh$ üzerinde tutunan Cr(III) iyonlarının geri kazanılabilirliği farklı çözeltilerle test edildi. Tablo 4.1'de verilen sonuçlar, 3 M HCl ve 0,05 M HCl+0,5 M HNO_3 karışımları ile kantitatif elüasyon sonuçlarına ulaşılmıştır. Bu bağlamda çalışmalar, 3 mol L^{-1} HCl ile devam edilmiştir.

Tablo 4.1: Cr(III) iyonlarının geri kazanımına elüent türü ve derişimi etkisi

(Elüent hacmi: 10 mL; n=3)

Elüent Türü	Cr(III)
1 M HNO_3	72,8 \pm 2,5
2 M HNO_3	76,7 \pm 2,9
4 M HNO_3	85,2 \pm 1,6
5 M HNO_3	89,0 \pm 1,6
2 M HCl	89,4 \pm 2,6
3 M HCl	98,6 \pm 2,5
0,05 M HCl+1 M HNO_3	96,6 \pm 1,9
0,05 M HCl+0.5 M HNO_3	96,1 \pm 2,0
0,05 M HCl+0.1 M HNO_3	91,0 \pm 2,3

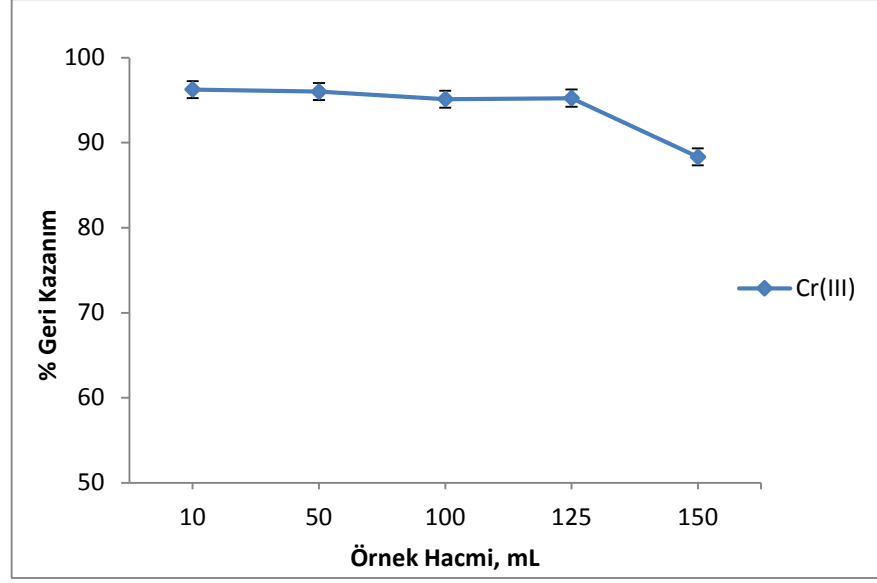
Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine eluent hacminin etkisi, 0,5-10 mL aralığında 3 mol L^{-1} HCl ile araştırıldı (Şekil 4.3). Sonuçlar, Cr(III) iyonlarının kantitatif elüasyonu için, en az 1 mL 3 mol L^{-1} HCl gerektiğini göstermektedir.



Şekil 4.3: Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine elüent hacminin etkisi
(Elüent:3 mol L⁻¹ HCl; n=3)

4.3.3 Örnek Hacmi

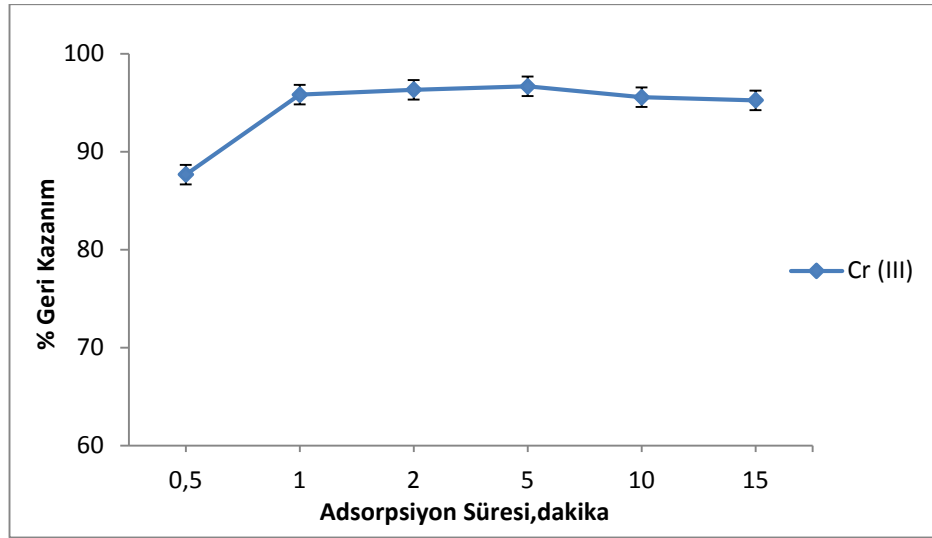
Örnek hacmi, katı faz ekstraksiyon yöntemi ile metal iyonlarının ekstraksiyonlarında büyük zenginleştirme faktörü elde etmek için önemli bir değişkendir. Bu çalışmada, 20 µg L⁻¹ Cr(III) iyonları içeren, 10-150 mL aralığındaki örnek çözeltilerinden Cr(III) iyonlarının ekstraksiyonları, 1 mL 3 mol L⁻¹ HCl elüenti ile incelenmiştir. Şekil 4.4’de gösterildiği gibi, 125 mL numune hacminde, Cr(III) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabileceği bulunmuştur. Bu durumda, zenginleştirme faktörü Cr(III) için 125 olarak hesaplanmıştır.



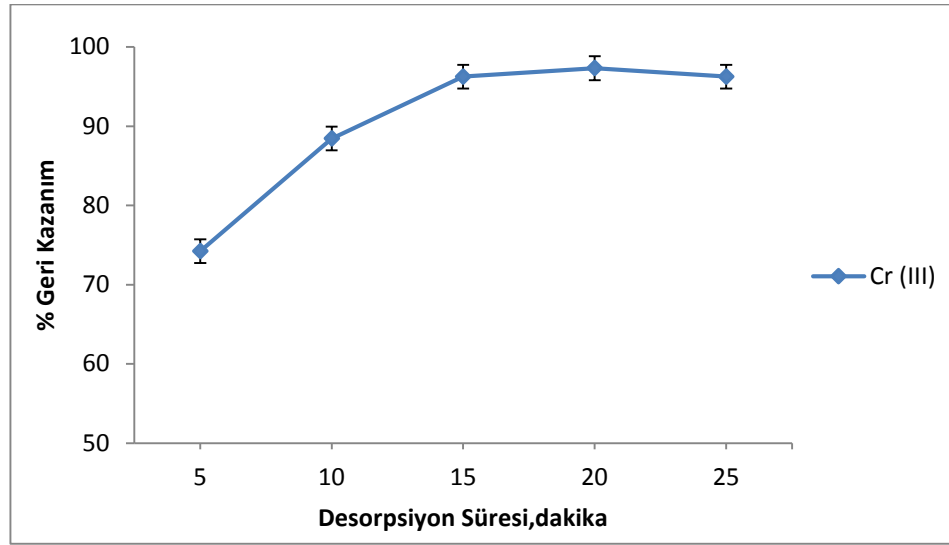
Şekil 4.4: Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine örnek hacminin etkisi (Elüent: 1 mL 3 mol L⁻¹ HCl; n=3)

4.3.4 Ekstraksiyon Süresi

Ekstraksiyon süresi, adsorpsiyon ve desorpsiyon sürelerinin toplamı olarak tanımlanır. Ekstraksiyon süresi, yöntemin hızı açısından önemlidir. Bu nedenle, adsorpsiyon süresi 0,5-15 dakika ve desorpsiyon süresi 5-25 dakika aralığında incelenmiştir. Sonuçlar, adsorpsiyon süresi (1 dakika) ve desorpsiyon süresinin (15 dakika) toplamı olan ekstraksiyon süresi 16 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 4.5 ve 4.6)



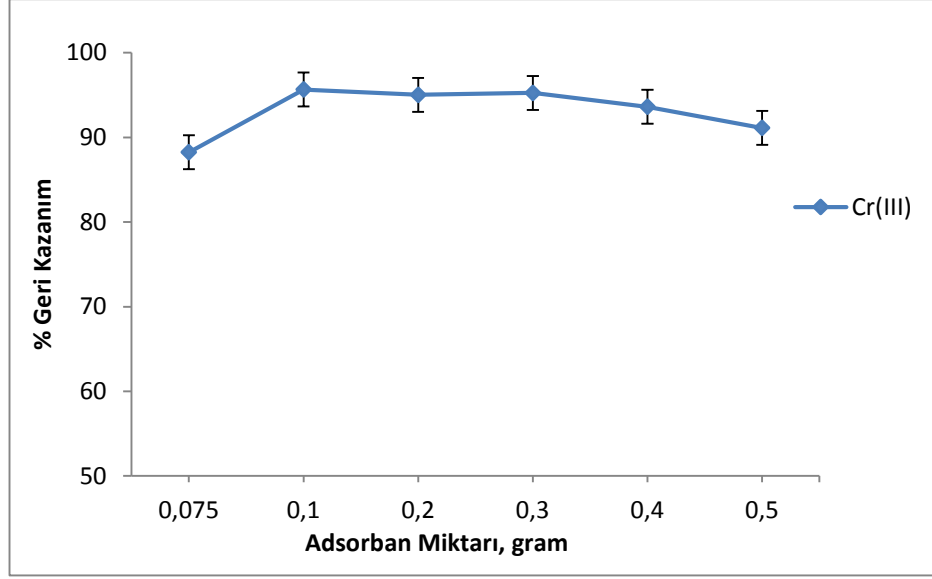
Şekil 4.5: Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine adsorpsiyon süresi etkisi (n=3)



Şekil 4.6: Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine desorpsiyon süresi etkisi (n=3)

4.3.5 Fe₃O₄@PTh Miktarı ve Tekrar Kullanılabilirlik

Fe₃O₄@PTh MNP miktarının Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerindeki etkisi 20 µg L⁻¹ Cr(III) iyonları içeren 50 mL'lik örnek çözeltilerine, 75-500 mg aralığında değişen miktarlardaki Fe₃O₄@PTh MNP eklenerek incelendi.



Şekil 4.7: Fe₃O₄@PTh miktarı etkisi (n=3)

Şekil 4.7’de verilen deney sonuçlarına göre, Cr(III) iyonlarının geri kazanım değerleri 75-500 mg Fe₃O₄@PTh aralığında kantitatif olarak bulundu. Bundan sonraki deneysel çalışmalara, gerekli en az miktar olan 100 mg Fe₃O₄@PTh ile devam edilmiştir.

Ayrıca, adsorbanı yeniden kullanımını değerlendirmek için, optimum koşullar altında katı faz yenilenmeksizin birkaç ardışık analiz gerçekleştirildi. Fe₃O₄@PTh MNP’nin ikinci kez kullanımında, Cr(III) iyonlarının geri kazanım değerleri % 5’in altında olduğu bulunmuş olup, reçinenin bir kereden fazla kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır. Bu deneysel sonuca göre, ortama ilave edilen asidik elüasyon çözeltisi, muhtemelen Fe₃O₄ yüzeyindeki politiyofeni, Fe₃O₄ yüzeyinden sıyırılmaktadır. Bu yüzden adsorbanın ikinci kez kullanımında analitin geri kazanımının azaldığı söylenebilir. Bu durum, önerdiğimiz manyetik katı faz ekstraksiyon yönteminin en önemli dezavantajlarından biridir.

4.3.6 Girişimler

Geliştirilen yöntemin gerçek numune analizlerinde kullanımı için, gerçek numunelerde bulunabilecek olası yabancı iyonların, yöntem üzerinde girişim etkileri incelendi. Bunun için Fe₃O₄@PTh MSPE yöntemi ile Cr(III) tayini yapılacak gerçek numunelerdeki bazı olası katyon ve anyonların varlığında, yöntemin seçiciliği

kontrol edilmiştir. Matriks iyonlarının derişimleri artırılarak hazırlanan 20 µg L⁻¹ 25 mL'lik Cr(III) test çözeltilerine yöntem uygulanmıştır (Tablo 4.2).

Tablo 4.2: Yabancı iyonların Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi (n=3)

İyon	Eklenen Tuz	İzin verilen derişim (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım ^a
Na ⁺	NaCl	4000	96 ± 2
K ⁺	KCl	4000	96 ± 2
Mg ²⁺	MgSO ₄	1500	96 ± 2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ 2H ₂ O	750	95 ± 2
Ba ²⁺	BaCl ₂ 2H ₂ O	600	97 ± 2
Cl ⁻	NaCl	6168	96 ± 2
NO ₃ ⁻	Ca(NO ₃) ₂ 2H ₂ O	4650	95 ± 2
SO ₄ ²⁻	MgSO ₄	3000	96 ± 2
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COONa 3H ₂ O	4000	95 ± 2
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	2500	95 ± 2
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	400	95 ± 2
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	300	96 ± 2
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	400	96 ± 2
Cu ²⁺	CuCl ₂ 2H ₂ O	400	95 ± 3
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	400	96 ± 3
Ni ⁺	Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	400	96 ± 2
Mn ²⁺	MnSO ₄ H ₂ O	200	95 ± 2
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	80	94 ± 2

^aOrtalama±standart sapma

Analitlerin geri kazanımında en fazla % 6'lık bir sapmaya yol açan yabancı iyon derişimi, kabul edilebilir (tolerable) matriks iyon derişimi olarak öngörülerek bulunan, kabul edilebilir yabancı iyon derişimleri Tablo 4.2'de gösterilmiştir. İncelenen analitlerden özellikle Fe³⁺ iyonunun 80 mg L⁻¹'yi aştığı takdirde olumsuz etki yapmaktadır. Yani demir toleransı diğer metal katyonlarına göre daha azdır. Bu durum, ortamdaki adsorbanın yapısından gelen ilave Fe³⁺ iyonlarından ileri geldiği sanılmaktadır. Tüm bu deneysel sonuçlara göre, ortama eklenen yabancı iyonların, Cr(III) iyonlarının üzerinde minimum etkisi olduğu görülmektedir. Önerilen prosedürün, çevresel su örneklerine Cr(III)'ün manyetik katı faz mikroekstraksiyonu yöntemi başarıyla uygulanabileceği sonucuna varılabilir.

4.3.7 Toplam krom tayini ve krom türlemesi

Fe₃O₄@PTh MSPE yöntemiyle, optimum koşullar altında Cr(III) seçimli olarak geri kazanılırken, Cr(VI) geri alınamamaktadır. Türleme için bu çalışmada, Cr(VI) derişimi, tayin edilen toplam krom derişimi ile Cr(III) iyonları derişimi arasındaki farktan bulunmuştur. Bu bağlamda, toplam krom, Cr(III) iyonları varlığında, Cr(VI) iyonlarının Cr(III)'e indirgenerek Cr(III) olarak tayin edildi. Cr(VI) iyonlarının Cr(III)'e indirgenmesi için farklı indirgenler test edildi (Aydın 2008). Bunun için önce 20 µg Cr(VI) içeren çözeltilere, sülfürik asit/etanol, askorbik asit, hidroksilamin hidroklorür (HONH₂·HCl), potasyum iyodür ve sodyum sülfid gibi farklı indirgeyici reaktifler eklenerek, Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgedikten sonra elde edilen çözeltilere Fe₃O₄@PTh MSPE yöntemi uygulandı. Bunun için test çözeltilerinin pH'si 2 mol L⁻¹ H₂SO₄ ile 1'e ayarlandıktan sonra, her birine %5 (w/v)'lik olarak hazırlanmış olan indirgeyici reaktif çözeltilerinden ayrı ayrı 10 mL ilave edildi. Çözelti manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 30 dakika bu çözeltiler kaynatıldı ve daha sonra oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Soğuyan çözeltinin pH'si, 2 mol L⁻¹ NaOH ile nötrleştirildikten sonra yöntem uygulandı (Tablo 4.3). En uygun indirgeyici reaktif olarak hidroksilamin hidroklorür bulunmuştur. Bu reaktif varlığında Cr(VI), Cr(III)'e kantitatif olarak indirgenmiş ve özütlenmiştir.

Tablo 4.3: Farklı indirgeme reaktiflerinin Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi (n=3)

İndirgeyici Reaktifler	% Geri Kazanma ^a
H ₂ SO ₄ /Etanol ^b	15,2 ± 2,0
Potasyum İyodür	33,3 ± 3,1
Hidroksilamin hidroklorür	97,4 ± 2,2
Askorbik Asit	40,4 ± 2,8
Sodyum Sülfid	72,7 ± 2,4

^aOrtalama±standart sapma, ^b Derişik H₂SO₄

Hidroksilamin hidroklorür en uygun indirgeyici reaktif olarak belirlendikten sonra, toplam krom derişimi, miktarı 20 µg L⁻¹ olan ve farklı derişimlerde Cr(III) ve Cr(VI) içeren model çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltideki Cr(VI) iyonları, hidroksilamin hidroklorür ile indirgenerek, önderişirme yöntemi uygulandı. Sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

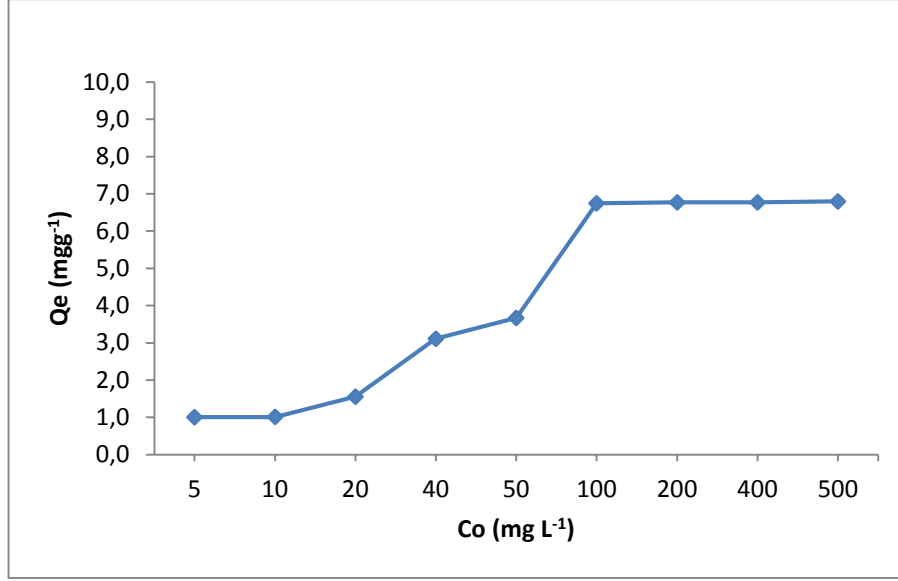
Tablo 4.4: Cr(III), Cr(VI) ve toplam krom (T-Cr) için edilen % geri kazanma değerleri (Örnek hacmi:50 mL, n=3)

Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Bulunan/Hesaplanan ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Geri Kazanma (%)		
Cr (III)	Cr(VI)	Cr(III) ^b	Cr(VI) ^c	T-Cr ^b	Cr(III)	Cr(VI)	T-Cr
0	20	-	$18,90 \pm 1,09$	-	-	95	-
20	20	$19,08 \pm 1,26$	$18,99 \pm 0,95$	$38,07 \pm 1,32$	95	95	95
20	0	$19,30 \pm 0,88$	-	$19,30 \pm 0,88$	97	-	97

^aOrtalama \pm standart sapma, ^b Deneysel bulundu, ^c Fark olarak hesaplandı

4.3.8 Fe₃O₄@PTh MNP'nin Adsorpsiyon Kapasitesi ve İzotermi

Fe₃O₄@PTh MNP'nin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için, başlangıç derişimleri (C_o) 5-500 mg L⁻¹ aralığında Cr(III) iyonları içeren pH 7'ye fosfat tamponu ile tamponlanmış 10 mL'lik çözeltilere 100 mg Fe₃O₄@PTh MNP eklendi, oda sıcaklığında 24 saat boyunca çalkalandı. 24 saat sonra adsorban neodyum mıknatısı yardımı ile dipte toplandı, üstte kalan çözelti uygun oranlarda seyreltilerek Cr(III) derişimleri (C_e), FAAS ile tayin edildi. Fe₃O₄@PTh üzerinde adsorplanan Cr(III) derişimi (Q_e), C_o , C_e ve Fe₃O₄@PTh miktarı dikkate alınarak hesaplandı. Fe₃O₄@PTh MNP'nin Cr(III) için adsorpsiyon davranışına ait deneysel izoterm, Şekil 4.8'de verilmiştir. İzotermdeki platoya karşılık gelen Q_e değeri adsorpsiyon kapasitesi (Q_m) olarak alınmıştır.



Şekil 4.8: Cr(III) iyonu için Fe₃O₄@PTh'nin adsorpsiyon izotermi

Ayrıca, deneysel izoterm verileri, bölüm 3.2.7.7'de verilen Langmuir, Freundlich, Scatchard, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izotermine uygulanmış ve değerlendirilmiştir (Tablo 4.5).

Langmuir izoterm denklemini, $C_e / Q_e = 1 / (Q_m \times K_b) + C_e$ olarak formüle edilir, burada K_b , C_e ve Q_e , sırasıyla Langmuir denge sabiti, çözeltideki analit iyonlarının (mg L^{-1}) ve katı fazdaki (mg g^{-1}) denge derişimleri olarak tanımlanır. Bu izoterm, adsorbanın özdeş adsorpsiyon bölgelerine sahip homojen bir dış yüzey üzerinde bir analitin tek tabakalı bağlanma özelliklerini tarif eder. R_L ayırma faktörü, Langmuir izotermine göre bir özelliği olup, $0 < R_L < 1$ (0,0116 (minimum)-0,5405 (maksimum)) aralığında bulunan R_L değerleri, incelenen Cr(III) iyonunun adsorpsiyonunun Langmuir izotermine göre uygun olduğu ve manyetik materyal üzerindeki Cr(III) iyonunun, adsorpsiyonu tek katmanlı bir adsorpsiyon prosesi olduğu ve adsorpsiyon alanlarının tekdüze olarak dağıldığı yorumu yapılabilir. (Eagleton ve diğ. 1966, Liu ve diğ. 2011). Bu adsorpsiyon izotermi ile elde edilen maksimum denge adsorpsiyon kapasitesi ($6,90 \text{ mg g}^{-1}$) ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi ($6,77 \text{ mg g}^{-1}$) olarak hesaplanan Q_m değerleri birbirini desteklemektedir.

Freundlich izoterm eşitliği, $\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e$ olarak verilir. Eşitlikte, K_f ve $1/n$, sırasıyla katı faz adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetiyle ilgili Freundlich sabitleridir. Tablo 4.5'deki $1/n$ ($0,3387 < 1$) ve K_f 'nin değerleri, düşük

değişimlerde Cr(III) iyonunun Fe₃O₄@PTh tarafından adsorpsiyonun beklediğini göstermektedir (Eagleton ve diğ. 1966).

Tablo 4.5: Fe₃O₄@PTh MNP tarafından incelenen Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

İzoterm	Değişkenler	Cr(III)
Adsorpsiyon Kapasitesi	Q _m , mg g ⁻¹	6,77
Langmiur	Q _m , mg g ⁻¹	6,90
	K _b , L mg ⁻¹	0,17
	R _L	0,0116-05405
	R ²	0,9988
Freundlich	K _f , (L g ⁻¹)	1,1954
	1/n	0,3387
	R ²	0,8741
Scatchard	Q _m , mg g ⁻¹	6,88
	K _b , L mg ⁻¹	0,0815
	R ²	0,9817
Temkin	A _T (L g ⁻¹)	2,39
	b _T (J mol ⁻¹)	2172,17
	B	1,1406
	R ²	0,8878
Dubinin - Radushkevich	Q _m (mg g ⁻¹)	6,83
	K _{ad} (mol ² /kJ ²)	0,0031
	E (KJ mol ⁻¹)	12,70
	R ²	0,9767

Metal iyonlarının adsorpsiyon enerjisini kullanan adsorban-metal etkileşimleri, $Q_e = A \times \ln K_T + A \times \ln C_e$ ($A = RT / b$) denklemi ile formüle edilen Temkin izotermiyle açıklanır, burada sabit b (j mol⁻¹) sorpsiyon enerjisinin değişmesidir ve K_T (L g⁻¹), maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabitidir. Bu izotermden elde edilen veriler ile, yüksek bağlanma sabitleri

ve yüksek adsorpsiyon enerjileri, Cr(III) iyonları ve Fe₃O₄@PTh MNP arasında güçlü bir kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının varlığını desteklemektedir.

Dubinin-Radushkevich izoterm denklemi, $\ln Q_e = \ln Q_m - K \varepsilon^2$ olarak verilir, burada ε değeri, $\varepsilon = RT \ln (1 + 1 / C_e)$ 'den hesaplanır. $\ln Q_e$ ve ε^2 arasındaki ilişki, $R^2=0,9767$ değerleri ile oldukça doğrusal olduğu görüldü (Tablo 4.5). $E = (- 2K) -1/2$ formülünden serbest enerji değeri (E) hesaplanır ve bu serbest enerjiye bağlı olarak adsorpsiyon mekanizmasının özelliğini (0-8 kJ mol⁻¹ fiziksel adsorpsiyon; 8–16 kJ mol⁻¹ kimyasal (veya iyon değiştirme) adsorpsiyon) tahmin etmek için kullanılır. Cr(III) iyonlarının adsorpsiyon enerjisinin 12,70 kJ mol⁻¹ olarak bulunması, Fe₃O₄@PTh MNP'nin üzerindeki adsorpsiyonun kimyasal özellikte olduğu şeklinde yorumlanabilir (Islam ve diğ. 2016; Andal ve Sakthi 2010). Ayrıca bu mekanizma ile elde edilen Q_m (6.83 mg g⁻¹) ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi olarak hesaplanan Q_m (6.77 mg g⁻¹) değerlerinin yakınlığı görülmüştür (Tablo 4.5).

Scatchard izoterm denklemi $Q_e / C_e = Q_m \times K_b - Q_e \times K_b$ olarak ifade edilir, burada K_b Scatchard izoterm sabitidir. İzotermin şekli, adsorban yüzeyi üzerindeki bağlanma bölgelerinin tipini açıklar. Doğrusallıktan sapma, birden fazla tipte bağlanmanın varlığına işaret ederken, doğrusallık, bağlanma yerlerinin bağımsız, fakat eşdeğer olduğunu gösterir. Cr(III) 'ün Q_e / C_e 'ye karşı Q_e grafiği, eşdeğer ve bağımsız bağlanma yerlerini gösteren tek bir doğrusal eğridir (Yordanova ve diğ. 2014). Deneysel olarak hesaplanan Scatchard izoterminin uyumu, deneysel izotermelerden elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine yakın olması ile desteklenmektedir (Tablo 4.5).

Sonuç olarak, uygulanan izotermeleri karşılaştırarak, Langmuir, Dubinin-Raushkevich ve Scatchard izotermelerinden elde edilen R^2 ve adsorpsiyon kapasitelerinin, deneysel verilere iyi bir şekilde uygunluk gösterdiği, Freundlich ve Temkin izotermelerinin R^2 değerleri diğerlerine göre nispeten küçük olduğu söylenebilir.

4.3.9 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

3.2.7.8 bölümünde verilen açıklamalar doğrultusunda, geliştirilen bu ikinci yöntemin analitik değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu yöntemde belirlenen metod validasyon parametreleri, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), uygulamalı tayin sınırı (PQL), lineer aralık, kesinlik, seçicilik, geri kazanım ve ölçüm belirsizliğidir. Önerilen yöntemin analitik özellikleri optimize edilmiş koşullar altında belirlendi. Analitik karakterizasyon verileri Tablo 4.6'da görülmektedir.

Tablo 4.6: Optimum şartlar altında önerilen metoda ait analitik veriler

Analitik Ölçütler	Cr(III)
Önderiştirmeli Lineer Aralık ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4-60
Önderiştirmesiz Lineer Range ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,5-7,5
Önderiştirmesiz Kalibrasyon Eşitliği	$y = 0,0088x + 0,0015$
Önderiştirmeli Kalibrasyon Eşitliği	$y = 1,0973x + 0,0017$
R^2	0,9962
Deneysel Zenginleştirme Faktörü	124,69
Teorik Zenginleştirme Faktörü	125
Zenginleştirme Faktörü Hatası (%)	-0,25
Teorik Gözlenebilme Sınırı (LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$) (3σ , $n=10$)	1,33
Teorik Tayin Sınırı (LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$) (10σ , $n=10$)	3,91
Uygulamalı Tayin Sınırı (PQL, $\mu\text{g L}^{-1}$) ($n=4$)	4
Tekrarlanabilirlik (RSD %) ($n=10$)	2,25
Örnek Hacmi (mL)	125
Elüent Hacmi (mL)	1
Tüketim İndeksi (mL)	1,00

Toplam krom iyonlarının tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğu, sertifikalı atık su (*SPS WW2 Batch 114*), toprak (*NCS DC 78302 Tibet Toprağı*), bitki (*LGC7162 Çilek Yaprağı*) ve bitkisel besin takviyesi tablet (*Solgar Chromium Picolinate Tablet*) örneklerinin analizleri ile test edilmiştir. Bölüm 4.2.1'de açıklandığı gibi örnek çözeltilere önderiştirme yöntemi uygulandı. Sonuçlar Tablo

4.7’de verilmiştir. Geri kazanım ve bağıl standart sapma değerleri sırasıyla % 96-97 ve % 2-3 arasında hesaplandı.

Tablo 4.7: Sertifikalı referans maddelerdeki toplam krom tayini

Referans Maddeler	Sertifikalı Değer (mg L ⁻¹)	Bulunan Değer ^a (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanma	% Bağıl Hata	% RSD
Atık su	1,000 ± 0,005	0,974 ± 0,012	97	-3	1,23
Çilek Yaprağı	2,15 ± 0,34	2,07 ± 0,04	96	-4	1,89
Tibet Toprağı	60,80 ± 3,6	58,91 ± 1,08	97	-3	1,78
Bitkisel Besin Takviyesi	0,3807	0,3638 ± 0,0085	96	-4	2,33

^aortalama ± standart sapma

Sertifikalı değerler ile deneysel olarak elde edilen değerlerin karşılaştırılması için Student t-testi kullanıldı (Miller 2010). Sonuçlar Tablo 4.8’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda student t-testi, sertifikalı değer ile yapılan analiz sonucunda elde edilen değer arasında % 95 güven düzeyinde anlamlı bir fark olmadığını göstermiştir.

Tablo 4.8: Sertifikalı referans madde örneğinden elde edilen deney sonuçlarının student t testi kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmesi

Referans Maddeler	s	Xr	X	Xr-X	ts/karekök N ^a	Karşılaştırma
Atık su	0,012	1,00	0,974	0,026	0,030	0,026<0,030 (benzer)
Çilek Yaprağı	0,039	2,15	2,072	0,078	0,097	0,078<0,097 (benzer)
Tibet Toprağı	1,081	60,80	58,91	1,892	2,683	1,892<2,683 (benzer)
Bitkisel Besin Takviyesi	0,0085	0,3807	0,3638	0,0169	0,0221	0,0169<0,0211 (benzer)

^aortalama ± standart sapma, t=4,30 (%95 güven aralığında), n=3, s=standart sapma, Xr= Sertifikalı Değer, X=Bulunan Değer

4.3.10 Gerçek Örneklerde Krom Türlemesi

Bu tez kapsamında önerilen Fe₃O₄@PTh MSPE yöntemi gerçek örnek analizlerine, analit ekleme ile uygulandı. Analit eklemeli su, atık su ve biyolojik örnekler, önerilen yöntem ile analiz edildi. Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarından musluk suyu, Denizli’de bulunan bir süpermarketten satın alınan şişe suyu, Uşak Organize Sanayi Bölgesinden gelen endüstriyel atık su örnekleri toplandı. Örnekler, 0,45 µm gözenek büyüklüğünde bir selüloz nitrat membran filtre kâğıdından (Sartorius, Almanya) süzüldü ve 250 mL’lik bir behere aktarılan filtre edilmiş su örneklerinin 50-150 mL’lik örnek çözeltileri, fosfat tamponuyla pH 7’ye tamponlandı. Bölüm 4.2.1’de verilen yöntem, hazırlanan su ve atık su örneklerine uygulandı (Tablo 4.9). Elde edilen sonuçlara göre, geliştirilen yöntem üzerinde herhangi bir matriks etkisinin olmadığı, bu yüzden yöntemin seçiciliği ve doğruluğu oldukça iyi olduğu söylenebilir.

Tablo 4.9: Gerçek su ve atık su örneklerinin analizleri (n=3)

Örnek	Eklenen (µg L ⁻¹)		Bulunan/Hesaplanan (µg L ⁻¹) ^a			Geri Kazanma (%)		
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	T-Cr	Cr(III)	Cr(VI)	T-Cr
Şişe Suyu	0	0	5,22 ± 0,85	<LOQ ^b	5,22 ± 0,85	-	-	-
	10	10	14,93 ± 1,10	9,79±0,87	24,07 ± 1,20	99	98	95
Çeşme Suyu	0	0	4,87 ± 0,66	<LOQ	4,87 ± 0,66	-	-	-
	10	10	14,55 ± 0,89	9,48 ± 0,92	23,69 ± 1,36	98	95	95
Endüstriyel Atıksu	0	0	8,26 ± 0,33	26,85±1,22	35,11 ± 1,25	-	-	-
Tesis Girişi	5	5	12,83 ± 0,52	30,35±1,34	43,87 ± 1,75	97	95	97

^a ortalama ± standart sapma, ^b Tayin sınırı altında

Biyolojik örnekler sağlıklı normal bireylerden ve tip II diyabetli bireylerden saç ve idrar örneği olmak üzere iki tip örnek numuneleri toplanarak çalışmalar yapıldı. 4.2.2 bölümünde belirtilen şekilde analize hazırlandı. Bölüm 4.2.1 verilen yöntem, hazırlanan saç ve idrar örneklerine uygulandı (Tablo 4.10).

Tablo 4.10: Biyolojik örnek analizleri (n=3)

Örnek	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Bulunan/Hesaplanan ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a			Geri Kazanma (%)		
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	T-Cr	Cr(III)	Cr(VI)	T-Cr
İdrar (Sağlıklı Birey)	0	0	$3,92 \pm 0,32$	<LOQ ^b	$3,92 \pm 0,32$	-	-	-
	5	5	$8,60 \pm 0,88$	$4,74 \pm 0,44$	$13,34 \pm 1,12$	94	95	94
İdrar (Diyabetli Birey)	0	0	$7,25 \pm 0,70$	<LOQ	$7,25 \pm 0,70$	-	-	-
	5	5	$12,10 \pm 1,04$	$4,71 \pm 0,40$	$16,81 \pm 1,18$	97	94	96
Saç (Sağlıklı Birey)	0	0	$3,45 \pm 0,48$	<LOQ	$3,45 \pm 0,48$	-	-	-
	5	5	$8,28 \pm 0,76$	$4,78 \pm 0,44$	$13,06 \pm 0,95$	97	96	96
Saç (Diyabetli Birey)	0	0	$2,18 \pm 0,22$	<LOQ	$2,18 \pm 0,22$	-	-	-
	5	5	$6,85 \pm 0,51$	$4,76 \pm 0,40$	$11,71 \pm 0,92$	95	95	95

^a ortalama \pm standart sapma, ^b Tayin sınırı altında

Yapılan araştırmalarda, tip II diyabetlilerde bulunan insülin direnci, böbrekteki filtrasyon hızında artışa bağlı olarak, idrarla krom iyonlarının atılımını arttırmaktadır. İnsan vücudu için hayati önem taşıyan Cr(III) iyonlarının sağlıklı bireylere kıyasla diyabetik bireylerde böbreklerden iyi emilememekte ve böbrek fonksiyonlarının iyileşmesi için krom içerikli besin takviyesi alımı önerilmektedir (Gürbüz ve Çelik 2019). Buna ilave olarak, sağlıklı bireylerin saç örneklerinde bulunan Cr(III) iyonlarının miktarının, diyabetli bireylere nazaran daha yüksek olduğu bilinmektedir. Tablo 4.10'da verilen sonuçlar, bu verilen örnekler ile uyumlu olduğunu göstermiştir.

4.3.11 Ölçüm Belirsizliği

Yapılan bu ikinci çalışmada da, ölçüm belirsizliği hesaplama çalışması yapılmıştır. Belirsizlik hesaplama yöntemi olarak balık kılçığı (fishbone) yöntemi seçilmiştir. Seçilen bu yonteme göre ölçüm belirsizliğine etki eden bileşenler belirlendi. Ölçüm belirsizliğinin formülasyonu aşağıda verilmiştir:

$$U = k \cdot \sqrt{U_{(kalibrasyonstd)}^2 + U_{(kalibrasyoneğrisi)}^2 + U_{(M_6)}^2 + U_{(hacim)}^2 + U_{(tekrarlanabilirlik)}^2}$$

Ölçüm belirsizliğine ait tüm veriler Tablo 4.11’de verilmiştir. Buna göre, bu yöntemin ölçüm belirsizliği % 2,23–5,24 aralığındadır.

Tablo 4.11: Gerçek numunelerin analizi için ölçüm belirsizliği

Analit	% Ölçüm Belirsizliği (n=3)			
	Musluk Suyu	Şişe Suyu	Endüstriyel Atıksu Tesisi Giriş Suyu	
Cr(III)	4,00	3,37	3,52	
Cr(VI)	2,23	2,96	3,45	
T-Cr	4,73	3,75	3,94	
	Saç (Normal Birey)	Saç (Diyabetli Birey)	İdrar (Normal Birey)	İdrar (Diyabetli Birey)
Cr(III)	4,24	5,12	3,76	4,28
Cr(VI)	3,75	4,05	2,98	3,45
T-Cr	4,82	5,24	4,17	4,94

4.3.12 Geliştirilen Yöntemin Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması

Geliştirilen yöntem, literatürde yakın zamanda yayınlanmış olan sınırlı sayıda bulunan çeşitli ayırma/zenginleştirme ve türleme yöntemleri ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.12). Metot, pH 7’ye bağlı olarak nötral ortamda çalışma kolaylığı, yüksek zenginleştirme faktörü, kısa ekstraksiyon süresi, düşük LOD değeri nedeniyle

diğerlerine göre kesinliği daha iyidir. Yöntemin bir başka avantajı ise gerçek çevresel su örneklerine ek olarak, biyolojik örneklere de uygulanabilir olmasıdır.

Tablo 4.12: Geliştirilen yöntemin diğer yöntemler ile karşılaştırılması

Metal İyonu	Zenginleştirme Yöntemi	pH	Adsorpsiyon Süresi	Desorpsiyon Süresi	Sistem	ZF ^a	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	Referans
Cr(III)'ün adsorpsiyonu/ Toplam Krom	Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂	8-9	15	5	FAAS	Cr(III) 25	Cr(III) 0,69	(Wu ve diğ. 2012)
Cr(III)'ün adsorpsiyonu/ Toplam Krom	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Chitosan	9	2	4	ICP-OES	Cr(III) 100	Cr(III) 0,02	(Cui ve diğ. 2014)
Cr(III)'ün ve Cr(VI)'nın adsorpsiyonu	SPE amino@Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ CPE TAR	5	45+15	1	FAAS	Cr(III) 12 Cr(VI) 16	Cr(III) 3,2 Cr(VI) 1,1	(Diniz ve Tarley 2015)
Cr(III)'ün adsorpsiyonu/ Toplam Krom	Aktif Karbon	6	30	-	FAAS	Cr(III) 50	Cr(III) 0,27	(Duran ve diğ. 2011)
Cr(III)'ün adsorpsiyonu/ Toplam Krom	Fe ₃ O ₄ @PTh	7	1	15	MIS- FAAS	Cr(III) 125	Cr(III) 1,3	Bu çalışma

4.3.13 Sonuç

Tezin ikinci bölümünde mikroenjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayininden önce toplam krom tayini için kolay ve hassas bir türlenme yöntemi oluşturulmuştur. Bu yöntemde katı faz olarak politiyofen kaplı Fe_3O_4 kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemin geçerliliği, sertifikalı referans maddeler ile doğrulanmıştır.

Yöntem su, atıksu ve biyolojik örneklerle başarı ile uygulanmıştır. Sunulan çalışmada bulunan sonuçlar ve literatürdeki bazı çalışmaların karşılaştırması Tablo 4.12'de verilmiştir. Yöntemin daha yüksek zenginleştirme faktörü, düşük LOD değeri ve maliyetinidaha kısa ekstraksiyon süresi ve deneysel adımlarda daha az reaktif tüketimi nedeniyle çok verimli olduğunu göstermektedir.

Optimum koşullar altında, yüksek doğruluk, iyi kesinlik, tekniğin su, atıksu ve gıda numuneleri gibi karmaşık numunelere uygulanabilmesi büyük avantajlara sahip olduğunu göstermektedir.

Sunulan çalışmada, yöntem çevresel su ve biyolojik numunelere başarıyla uygulandı. Çeşitli yabancı iyonlardan interferik etki gözlenmedi. Önerilen yöntem, su, toprak, bitki ve bitkisel besin takviyesi tablet içerikli sertifikalı referans materyali için toplam krom seviyelerinin belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır.

5. GENEL DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Bu doktora tez çalışması temel olarak, manyetik katı faz ekstraksiyon yönteminde adsorban olarak politiyofen kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıkların ($Fe_3O_4@PTh$) kullanımıyla yeni yöntemlerin geliştirilmesini amaçlamıştır. Tez iki bölümden oluşur. Birinci bölümde, bazı eser elementlerin eş zamanlı olarak politiyofen kaplı Fe_3O_4 nanoparçacık kullanımıyla manyetik katı faz ekstraksiyonu, ikinci bölümde politiyofen kaplı Fe_3O_4 nanoparçacık kullanımıyla manyetik katı faz ekstraksiyonuyla krom türlemesi çalışmaları yer alır.

Tezin birinci bölümü, eser düzeyde bulunan Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorban olarak $Fe_3O_4@PTh$ kullanılarak manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi ile önderiştirilmesini MIS-FAAS ile tayinini içermektedir. Geliştirilmesi önerilen manyetik katı faz ekstraksiyonunun optimizasyonu için, pH, elüasyon çözeltisinin derişimi ve hacmi, örnek hacmi, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri, adsorban miktarı, adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve matriks etkisi araştırıldı.

İlk olarak en uygun pH'ın belirlenmesi için, model çözeltiler pH 2-10 aralığında tampon çözeltiler kullanılarak ayarlanmış ve Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonların geri kazanım değerleri incelenmiştir. İncelenen hedef iyonların kantitatif geri kazanımı için en iyi pH'nın 7 olduğu bulunmuştur.

$Fe_3O_4@PTh$ üzerinde tutunan analitlerin kantitatif geri kazanımına elüentin derişimi ve hacmi etkisini incelendi. Bunun için değişen derişimlerde nitrik asit çözeltisi kullanıldı. 1 mL 1 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi ile Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları kantitatif olarak geri kazanıldı.

Manyetik katı faz ekstraksiyon yönteminde kullanılan adsorban miktarı, ekstraksiyon verimini etkileyen değişkenlerden biridir. Adsorban madde miktarı, 30-250 mg aralığında test edildi. En uygun $Fe_3O_4@PTh$ miktarı 100 mg olarak belirlendi. Adsorbanın yeniden kullanımını değerlendirmek için, optimum koşullar altında 100 mg $Fe_3O_4@PTh$ kullanımıyla ardışık birkaç analiz ile gerçekleştirildi. $Fe_3O_4@PTh$ 'nin ikinci kez kullanımında, tüm analitlerin geri kazanım değerleri %

5'in altında olduğu bulundu ve reçinenin bir kereden fazla kullanılamayacağı tespit edildi.

Geliştirilen yöntem ile çalışılması en uygun örnek hacimleri sırasıyla, Zn(II) iyonları için 150 mL, Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları için 125 mL ve Cd (II) iyonları için 75 mL olduğunda analit iyonları kantitatif olarak Fe₃O₄@PTh adsorbantı tarafından alıkonduğu belirlendi. Örnek hacmi çalışmalarında elüent hacmi 1 mL alınması durumunda, zenginleştirme faktörleri Cd(II) için 75, Cu(II), Co(II) ve Ni(II) için 125 ve Zn(II) için 150 olarak hesaplandı.

Manyetik katı faz ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresi, adsorpsiyon ve desorpsiyon sürelerin toplamı olarak tanımlanır. Geliştirilen yöntemin hızlı ve pratik olabilmesi için önem arz eden bir parametredir. Bu nedenle, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri 1-20 dakika aralığında değerlendirildi. Adsorpsiyon süresi 3 dakika, desorpsiyon süresi 3 dakika olmak üzere toplam ekstraksiyon süresi 6 dakika olarak belirlendi. Bu geliştirilen yöntem için oldukça hızlı olduğu söylenebilir.

Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının, model çözeltilere artan derişimlerde ilave edilen anyon, katyon ve metal girişimci iyonların varlığındaki geri kazanım etkisi incelendi. Her bir analit için elde edilen geri kazanım değerlerinin hedef iyonlar üzerinde minimum etkisi olduğu tespit edildi. Buna göre önerilen yöntemin çevresel örneklerde başarı ile uygulanabileceği sonucuna varılabilir.

Optimum koşullar sağlandıktan sonra yöntem analitik olarak değerlendirildi. Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için önderiştirmeli ve önderiştirmesiz kalibrasyon doğruları çizildi ve eğimler birbiri ile oranlanarak deneysel zenginleştirme faktörü hesaplandı. Teorik olarak elde edilen zenginleştirme faktörü ile deneysel zenginleştirme faktörü kıyaslandı ve zenginleştirme faktörü hataları sırasıyla Cu(II) ve Co(II) için % 2 Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) için % 4 olarak hesaplandı. Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için, gözlenebilme sınırları sırasıyla, 1; 3; 1; 10 ve 1 µg L⁻¹, tayin sınırları 4; 5; 2; 12 ve 3 µg L⁻¹, uygulamalı tayin sınırları ise 4; 8; 3; 13 ve 3 µg L⁻¹ olarak bulundu.

Geliştirilen yöntemin kesinliği gün içi ve günler arasında yapılan analizler ile belirlenerek, elde edilen analiz sonuçları istatistiki testler ile değerlendirildi.

İstatistiki değerlendirme için tek yönlü varyans analizi (ANOVA) kullanıldı. Yapılan varyans analizi sonucuna göre hesaplanan F_{ratio} değerlerinin $F_{critical}$ 'den ($F_{ratio} < F_{critical}$) daha küçük olduğu bulundu ve varyanslar arasında anlamlı bir fark olmadığı tespit edildi.

Manyetik katı faz ekstraksiyon yönteminde katı faz olarak kullanılan $Fe_3O_4@PTh$ 'nin adsorpsiyon davranışları incelendi. Elde edilen tüm deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Scatchard, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izotermlerine uygulandı. İncelenen tüm analitler için elde edilen izotermlerin R^2 değerlerinin yüksek olması ve adsorpsiyonun Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Raduskevich izoterm modelleri ile iyi bir uyum içinde olduğu tespit edildi. $Fe_3O_4@PTh$ adsorpsiyon kapasiteleri, Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) ait deneysel adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 4,59, 4,88, 4,45, 2,85 ve 9,76 mg g⁻¹ olarak bulundu.

Yöntemin doğruluğu, BCR 715 Endüstriyel Atıksu, SPS-WW2 Batch 114 Atıksu, NCS DC 78302 Tibet Toprağı ve LGC 7162 Çilek Yaprağı sertifikalı referans malzeme örnekleri ile kontrol edildi. Bulunan sonuçlar, istatistiksel olarak t testi ile değerlendirildi. Çalışılan her bir analit için hesaplanan t değeri, t_{kritik} değerinden küçük olduğu ve sertifika değerleri ile bulunan değerler arasında anlamlı bir fark olmadığı bulunmuştur.

Geliştirilen yöntemin seçiciliği, gerçek örnek çalışması ve gerçek örneklere analit ekleme uygulaması ile belirlendi. Gerçek örnek olarak çeşme suyu, şişe suyu, atık su, kaplıca suyu (Karahayıt), termal su (Pamukkale) gibi çevresel su örnekleri ile birlikte; siyah turp kökü, ayva ve maydanoz gibi sebze ve meyve örneklerine de uygulandı. Ayrıca gerçek örnek analizlerinden elde edilen sonuçlardan ölçüm belirsizliği hesaplandı.

Nötral ortamda çalışılabilirliği, yüksek zenginleştirme faktörleri, kısa ekstraksiyon süreleri, düşük maliyetli analitik aletlerin kullanımı, ayrıca gerçek çevresel su, meyve ve sebze örneklerinden eser metallerin eşzamanlı olarak ayırma ve zenginleştirme yeteneğine sahip olması geliştirilen yeni manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemini avantajlı hale getirmiştir.

Tezin ikinci bölümünde ise, Cr(VI) varlığında Cr(III) iyonunun seçimli ekstraksiyonu adsorban olarak Fe₃O₄@PTh kullanılarak manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile yeni bir yöntem geliştirilmesi ve MIS-FAAS ile tayinini kapsar.

Geliştirilmesi önerilen bu yöntemin optimizasyonu için, pH, elüasyon çözeltisinin türü, derişimi ve hacmi, örnek hacmi, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri, adsorban miktarı, adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve matriks etkisi araştırıldı.

İlk olarak ekstraksiyon verimi için son derece önemli olan pH parametresinin etkisi incelendi. En uygun pH'nın belirlenebilmesi için tampon çözeltilerle pH 2-10 aralığında olacak şekilde model çözeltiler hazırlanmış ve Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının geri kazanım değerleri incelenmiştir. Elde edilen değerler ışığında, Cr(III) iyonları adsorbanda seçimli olarak tutunabildiği ve Cr(VI) iyonlarının tutunmadığı pH'nın seçilmesi gerektiği ve bunun için en uygun pH'nın 7 olduğu bulundu.

Fe₃O₄@PTh üzerinde tutunan analitlerin kantitatif geri kazanımına elüasyon çözeltisinin türü, derişimi ve hacmi etkisi incelendi. Farklı türlerde asit çözeltileri (HCl, HNO₃) ve asit çözeltisi karışımları (HCl + HNO₃) kullanıldı. En uygun asit çözeltisinin hidroklorik asit olduğu tespit edildi. Bir sonraki aşamada elüasyon çözeltisinin derişiminin belirlenmesi idi. Farklı derişimler hazırlanan HCl çözeltisi ile analizler sürdürüldü. Yapılan çalışmalar sonucunda 3 mol L⁻¹ HCl çözeltisi ile çalışmalara devam edildi. En son olarak optimize edilen elüasyon çözeltisi türü ve derişimi kullanılarak, elüasyon hacmi çalışması yapıldı. 1 mL 3 mol L⁻¹ HCl çözeletisi ile Cr(III) iyonları kantitatif olarak geri kazanıldı.

Manyetik katı faz ekstraksiyon yönteminde kullanılan adsorban miktarı ile birlikte adsorbanın yeniden kullanımı değerlendirildi. Adsorban madde miktarı, 75-500 mg aralığında test edildi. En uygun Fe₃O₄@PTh miktarı 100 mg olarak belirlendi. Adsorbanın yeniden kullanımını değerlendirmek için, optimum koşullar altında 100 mg Fe₃O₄@PTh kullanımıyla ardışık analizler yapıldı. Fe₃O₄@PTh 'nin ikinci kez kullanımında, tüm analitlerin geri kazanım değerleri % 5'in altında olduğu bulundu ve reçinenin bir kereden fazla kullanılamayacağı tespit edildi.

Geliştirilen yöntem ile Cr(III) iyonları için en uygun örnek hacminin 125 mL olduğunda belirlendi. Örnek hacmi çalışmalarında elüent hacmi 1 mL alınması durumunda, zenginleştirme faktörü 125 olarak hesaplandı.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon sürelerinin toplamı olarak tanımlanan ekstraksiyon süresi, kantitatif ekstraksiyon verimini elde etmek için kullanılan en önemli değişkenler arasındadır. Bu nedenle adsorpsiyon süresi 0,5-15 dakika ve desorpsiyon süresi 5-20 dakika aralığında incelenmiş olup, adsorpsiyon süresi (1 dakika) ve desorpsiyon süresinin (15 dakika) olmak üzere, ekstraksiyon süresi 16 dakika olarak belirlenmiştir.

Cr(III) iyonlarının, model çözeltilere artan derişimlerde ilave edilen anyon, kation ve metal girişimci iyonların varlığındaki geri kazanım değerleri incelendi. Cr(III) iyonları için elde edilen geri kazanım değerlerinin hedef girişimci iyonlar üzerinde etkisinin minimum düzeyde olduğu tespit edildi. Buna göre önerilen yöntemin gerçek örnek analizlerinde başarı ile uygulanabileceği sonucuna varılabilir.

Fe₃O₄@PTh MSPE yöntemi ile, uygun şartlar altında Cr(III) seçimli olarak geri kazanılırken, Cr(VI) geri alınamaması ve her bir türün ayrı ayrı ve toplam tür analizinin tespitinin yapılabilmesi türleme çalışmasını gerektirir. Bu çalışmada türleme için Cr(VI) derişimi, tayin edilen toplam krom derişimi ile Cr(III) iyonları derişimi arasındaki farktan bulundu. Bu bağlamda, toplam krom tayini için Cr(III) iyonları varlığında Cr(VI) iyonlarının indirgenerek toplam krom, Cr(III) olarak tayin edildi. Bunun için birçok farklı indirgeyici reaktif kullanıldı. En uygun indirgeyici reaktifin hidrosilaminhidroklorür olduğu bulundu.

Optimizasyon çalışması tamamlandıktan sonra, metot validasyonu ile analitik değerlendirmesi yapılmıştır. Bu yöntemde belirlenen metot validasyon parametreleri, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), uygulamalı tayin sınırı (PQL), lineer aralık, hassasiyet, kesinlik, seçicilik, geri kazanım ve ölçüm belirsizliğidir. Cr(III) iyonları için önderiştirmeli ve önderiştirmesiz kalibrasyon doğruları çizildi ve eğimler birbiri ile oranlanarak deneysel zenginleştirme faktörü hesaplandı. Teorik olarak elde edilen zenginleştirme faktörü ile deneysel zenginleştirme faktörü kıyaslandı ve zenginleştirme faktörü hatası % -0,25 olarak hesaplandı. Cr(III) iyonu için teorik gözlenebilme sınırı 1,3 µg L⁻¹, teorik tayin sınırı 4 µg L⁻¹, uygulamalı

tain sınırı ise 4 µg L⁻¹ olarak hesaplandı. Önderiştirmeli kalibrasyondan sonra elde edilen lineer aralık 4-60 µg L⁻¹ olarak bulundu.

Manyetik katı faz ekstraksiyon yönteminde katı faz olarak kullanılan Fe₃O₄@PTh'nin adsorpsiyon davranışları incelendi. Elde edilen tüm deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Scatchard, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izotermlerine uygulandı. İncelenen Cr(III) iyonları için elde edilen izotermilerin R² değerlerinin yüksek olması ve adsorpsiyonun Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Raduskevich izoterm modelleri ile iyi bir uyum içinde olduğu tespit edildi. Fe₃O₄@PTh adsorpsiyon kapasiteleri, Cr(III) iyonlarına ait deneysel adsorpsiyon kapasitesi 6,77 mg g⁻¹ olarak hesaplandı.

Geliştirilen yöntemin doğruluğu, SPS-WW2 Batch 114 Atıksu, NCS DC 78302 Tibet Toprağı, LGC 7162 Çilek Yaprağı ve Solgar marka Chromium Picolinate bitkisel besin takviyesi sertifikalı referans malzeme örnekleri ile kontrol edildi. Bulunan sonuçlar, istatistiksel olarak t testi ile değerlendirildi. Krom iyonları için hesaplanan t değeri, t_{kritik} değerinden küçük olduğu ve sertifika değerleri ile analiz sonunda bulunan değerler arasında anlamlı bir fark olmadığı bulunmuştur.

Geliştirilen yöntemin seçiciliği, gerçek örnek çalışması ve gerçek örneklere analit ekleme uygulaması ile belirlendi. Gerçek örnek olarak çeşme suyu, şişe suyu ve atık su gibi çevresel su örnekleri ile birlikte; idrar ve saç gibi biyolojik örneklere uygulandı. Ayrıca gerçek örnek analizlerinden elde edilen sonuçlardan ölçüm belirsizliği hesaplandı.

Geliştirilen yeni manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi ile krom türlemesi çalışması, yüksek zenginleştirme faktörü, kısa ekstraksiyon süresi, düşük maliyetli analitik aletlerin kullanımı ile LOD değerinin küçüklüğü, ayrıca çevresel su örnekleri ile birlikte, biyolojik örneklere uygulanabilirliği özellikleri ile avantajlı hale gelmiştir.

6. KAYNAKLAR

Abolhasani, J., Khanmiri, R.H., Ghorbani-Kalhor, E., Hassanpour, A., Asgharinezhad, A.A., & et al, “An $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ @polypyrrole magnetic nanocomposite for the extraction and preconcentration of Cd(II) and Ni(II)”, *Analytical Methods*, 7, 313-320 (2015).

Abolhasani, J., Khanmiri, R.H., Babazadeh, M., Ghorbani-Kalhor, E., Edjlali, L., & Hassanpour, A., “Determination of Hg(II) ions in sea food samples after extraction and preconcentration by novel $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ @polythiophene magnetic nanocomposite”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 554-565 (2015).

Akdoğan, A., Buttinger, G. & Wenzl, T., “Single-laboratory validation of a saponification method for the determination of four polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by HPLC-fluorescence detection”, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 33, 215-224 (2016).

Altundag, H., & Tuzen, M., “Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES”, *Food and Chemical Toxicology*, 49(11), 2800-2807 (2011).

Andal, N.M. & Sakthi, V.A., “Comparative study on the sorption characteristics of Pb(II) and Hg(II) onto activated carbon”, *E Journal of Chemistry*, 7(3) 967-974 (2010).

Anderson, R. A., “Chromium, Glucose Intolerance and Diabetes”, *Journal of the American College of Nutrition*, 17(6), 548–555 (1998).

Antoniadis, V., Shaheen, S.M., Levizou, E., & et al, “A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment? - A review”, *Environment International*, 127, 819-847 (2019).

Arain, M.B., Ali, I., Yılmaz, E., & Soylak, M., “Nanomaterial's based chromium speciation in environmental samples: A review”, *Trends in Analytical Chemistry*,103, 44-55 (2018).

Arain, M.B., Yılmaz, E., & Soylak, M., “Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phasemicroextraction for the FAAS determination of cobalt”, *Journal of Molecular Liquids*,224, 538-543 (2016).

Aroua, M.K., Zuki, F.M., & Sulaiman N.M., “Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration”, *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 752-758 (2007).

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, 1509-1517, (2012).

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

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, 289-293 (2008).

Chowdhury, R., Ramond, A., & O’Keeffe, A.M., “Environmental toxic metal contaminants and risk of cardiovascular disease: systematic review and meta-analysis”, *BMJ Journal*, (2018).

Cui, C., He, M., Chen, B., & Hua, B., “Chitosan modified magnetic nanoparticles based solid phase extraction combined with ICP-OES for the speciation of Cr(III) and Cr(VI)”, *Analytical Methods*, 21, 8577-8583 (2014).

Devrim, E., “Eser ve Toksik Elementler”, <https://docplayer.biz.tr/32032880-Eser-elementler-prof-dr-erdinc-devrim-ankara-universitesi-tip-fakultesi-tibbi-biyokimya-ad.html> (2017).

Diniz, K. M., & Tarley, C. R. T., “Speciation analysis of chromium in water samples through sequential combination of dispersive magnetic solid phase extraction using mesoporous amino-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles and cloud point extraction”, *Microchemical Journal*, 123, 185-195 (2015).

Duran, C., Özdeş, D., Gündoğdu, A., İmamoğlu, M., & Şentürk, H.B., “Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium”, *Analytica Chimica Acta*, 688(1), 575-83, (2011).

Eagleton, K.R., Acrivers, L.C., & Vermeulen, T., “Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212-223 (1966).

Ebrahimpour, B., Yamini, Y., Seidi, S., & Tajik, M., “Nano polypyrrole-coated magnetic solid phase extraction followed by dispersive liquid phase microextraction for trace determination of megestrol acetate and levonorgestrel”, *Analytica Chimica Acta*, 885, 98–105 (2015).

EC. Commission Regulation (EC) 466/2001, Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official J Eur Commun (2001).

EPA Region III Quality Assurance, “MDL Factsheet IDL- MDL- PQL: What the "L" is Going On? What Does All This Alphabet Soup Really Mean?”, <https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/201506/documents/whatthel.pdf>, (2006).

Ernstberger, H., & Neubauer, K., “Chromium Speciation in Drinking Water by LC-ICP-MS”, Perkin Elmer, (2003)

Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics Second Edition (2014).

Eurochem Guides, EURACHEM/CITAC Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third Edition (2012).

Ezoddin, M., Shemirani, F., & Khani, R., “Application of mixed-micelle cloud point extraction for speciation analysis of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Desalination*, 262 (1-3), 183-187 (2010).

Golbabaie, F., Seyedsomea, M., Ghahri, A, H Shir Khanloo, H., Khadem, M., Hassani, H., Sadeghi, N., & Dinari, B., “Assessment of Welders Exposure to Carcinogen Metals from Manual Metal Arc Welding in Gas Transmission Pipelines”, *Iranian Journal of Public Health*, 41(8), 61-70 (2012).

Gürbüz, M., & Çelik, M.N., “Mineraller ve Diabetes Mellitus”, *Türkiye Klinikleri Journal of Internal Medicine*, 4 (2), 71-83 (2019).

Habila, M.A., ALothman, Z.A., El-Toni, A.M., Al-Tamrah, S.A., Soylak, M. & Labis, J.P., “Carbon-coated Fe₃O₄ nanoparticles with surface amido groups for magnetic solid phase extraction of Cr(III), Co(II), Cd(II), Zn(II) and Pb(II) prior to their quantitation by ICP-MS”, *Microchimica Acta*, 184 (8), 2645-2651 (2017).

Hennion, M.C., “Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography”, *Journal of Chromatography A*, 856, 3-54 (1999).

Hol, A., Akdogan, A., Kartal, A.A., Divrikli, U., & Elci, L., “Dispersive Liquid-Liquid Microextraction of Nickel Prior to Its Determination by Microsample Injection System-Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Analytical Letters*, 47(13), 2195-2208 (2014).

Hol, A., Kartal, A.A., Akdogan, A., Elçi, A., Arslan, T., & Elçi, L., “Ion Pair-Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled to Microsample Injection System-Flame Atomic Absorption Spectrometry For Determination of Gold at Trace Level in Real Samples”, *Acta Chimica Slovenica*, 62, 196–203 (2015).

Hu, W., Zheng, F., & Hu, B., “Simultaneous separation and speciation of inorganic As(III)/As(V) and Cr(III)/Cr(VI) in natural waters utilizing capillary microextraction on ordered mesoporous Al₂O₃ prior to their on-line determination by ICP-MS”, *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 58-64, (2008).

Iranzad, F., Gheibi, M., & Eftekhari, M., “Synthesis and application of polythiophene-coated Fe₃O₄ nanoparticles for preconcentration of ultra-trace levels of cadmium in different real samples followed by electrothermal atomic absorption spectrometry”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98(1), 16-30 (2018).

Islam, A., Ahmad, H., Zaidi, N., & Kumar, S. “A graphene oxide decorated with triethylenetetramine-modified magnetite for separation of chromium species prior to their sequential speciation and determination via FAAS”, *Microchimica Acta*, 183 (1), 289-296 (2016).

ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, International Organisation for Standardization, Geneva (2017).

Jalilian, N., Ebrahimzadeh, H., Asgharinezhad A.A., & Molaei, K., “Extraction and determination of trace amounts of gold(III), palladium(II), platinum(II) and silver(I) with the aid of a magnetic nanosorbent made from Fe₃O₄-decorated and silica-coated graphene oxide modified with a polypyrrole-polythiophene copolymer”, *Microchimica Acta*, 184 (7), 2191-2200 (2017).

Jiang, C., He, Q., Wang, & Hu, W., “Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies”, *Nanoscale Research Letters*, 3, 397-415 (2008).

Jiang, H., Yang, T., Wang, Y., Lian, H., & Hu, X., “Magnetic solid-phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental waters”, *Talanta*, 116, 361-367 (2013).

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., & Timur, S., “Metallerin Çevresel Etkileri-I”, *Metalurji Dergisi*, 136, 47-53 (2013).

Kazi T.G., Arain, M.B., Jalbani, N. & Kandhro, G.A., “Copper, chromium, manganese, iron, nickel, and zinc levels in biological samples of diabetes mellitus patients”, *Biological Trace Element Research*, 122, 1-18 (2008).

Kundu, S., & Gupta, A.K., “Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization”, *Chemical Engineering Journal*, 122 (1-2), 93-106 (2006).

Le, T.H., Kim, Y. & Yoon, H., “Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers”, *Polymer*, 9(4), 150 (2017).

Liu, Y., Liu, Z., Wang, Y., Dai, J., Gao, J., Xie, J., & et al., “A surface ion-imprinted mesoporous sorbent for separation and determination of Pb(II) ion by flame atomic absorption spectrometry”, *Microchimica Acta*, 172 (3-4), 309-317 (2011).

López-García, I., Vicente-Martínez, Y., & Hernández-Córdoba, M., “Determination of very low amounts of chromium(III) and (VI) using dispersive liquid–liquid microextraction by in situ formation of an ionic liquid followed by electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(5), 874-880 (2012).

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).

Maity, D. & Agrawal, D.C., “Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(1),46-55(2007).

Manahan, S.E., *Fundamental of environmental chemistry*: Boca Raton: CRC Press, LLC (2001).

Maquieira, A., Elmahadi, H.A.M., & Puchades, R., “Preconcentration and determination of some lanthanide elements with immobilized bacteria by flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,11(2),99-106 (1996).

Mehdinia, A., Asiabi, M., & Jabbari, A., "Trace analysis of Pt (IV) metal ions in roadside soil and water samples by Fe₃O₄/graphene/polypyrrole nanocomposite as a solid-phase extraction sorbent followed by atomic absorption spectrometry", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95(12), 1099-1111 (2015).

Mehdinia, A., Khodaei, N. & Jabbari, A., "Fabrication of graphene/Fe₃O₄@polythiophene nanocomposite and its application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples", *Analytica Chimica Acta*, 868,1-9 (2015).

Miller, J.N. & Miller J.C., "Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry", 6th Edition, Pearson Education Limited 2000 (2010).

Minczewski, J., Chwastowska, J., & Dybezyński, R., "Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis", John Wiley and Sons, New York, (1982).

Mohan, D. & Pittman, C.U., "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water-Review", *Journal of Hazardous Materials*, B137,762-811 (2006).

Molaei, K., Bagheri, H., Asgharinezhad, A.A., Ebrahimzadeh, H., & Shamsipur, M., "SiO₂-coated magnetic graphene oxide modified with polypyrrole-polythiophene: A novel and efficient nanocomposite for solid phase extraction of trace amounts of heavy metals", *Talanta*, 167, 607-616 (2017).

Muchuweti, M., Birkett, J., Chinyanga, E., Zvauya, R., Scrimshaw, M., & Lister, J., "Heavy metal content of vegetables irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: Implications for human health", *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 112 (1), 41-48 (2006).

Munonde, T.S., Nobanathi W. Maxakato, N.W., & Nomngongo, P.N., "Preconcentration and speciation of chromium species using ICP-OES after ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction with an amino-modified

magnetic nanocomposite prepared from Fe₃O₄, MnO₂ and Al₂O₃”, *Microchimica Acta*, 184 (4), 1223-1232 (2017).

Narin, İ., Kars, A., & Soylak, M., “A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples”, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2), 453-458 (2008).

Nordstrom, D.K. “Worldwide occurrences of arsenic in ground water” *Science*, 296 (21), 2143-2145 (2002).

Nunez, C. M., Klitzman, S., & Goodman, A., “Lead exposure among automobile radiator repair workers and their children in New York City”, *American Journal of Industrial Medicine*, 23 (5), 763-777 (1993).

Poyraz, O., “Eser Elementler, Önemleri ve Analiz Yöntemleri” (2016).

Pu, X., Jiang, Z., Hu, B., & Wang, H., “ γ -MPTMS modified nanometer-sized alumina micro-column separation and preconcentration of trace amounts of Hg, Cu, Au and Pd in biological, environmental and geological samples and their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 984-989 (2004).

Saçmacı, Ş., Kartal, Ş., Yılmaz, Y., Saçmacı, M., & Soykan, C., “A new chelating resin: Synthesis, characterization and application for speciation of chromium (III)/(VI) species”, *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 746-753 (2012).

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

Samadi, A., & Amjadi, M., “Magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles modified with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol as a novel solid-phase extraction sorbent for preconcentration of copper (II)”, *Microchimica Acta*, 182 (1-2), 257-264 (2015).

Seven, T., Can, B., Darendeliler, N., & Ocak, S., “Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği”, *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1(2), 91-103 (2018).

Shegefti, S., Mehdinia, A., & Shemirani, F., “Preconcentration of cobalt(II) using polythionine-coated Fe₃O₄ nanocomposite prior its determination by AAS”, *Microchimica Acta*, 183(6), 1963–1970 (2016).

Sivakumar, P. & Palanisamy, P.N., “Adsorption Studies Of Basic Red 29 by a Nonconventional Activated Carbon Prepared From Euphorbia Antiquorum L”, *International Journal of ChemTech Research*, 1(3), 502-510 (2009).

Smith, A.H., Lingas, E.O., & Rahman, M., “Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency”, *Bull World Health Organization*, 78(9),1093-103 (2000).

Soylak, M., Aydin, A., & Kizil, N., “Multi-Element Preconcentration/Separation of Some Metal Ions in Environmental Samples by Using Co-precipitation” *Journal of AOAC International*, 1(6), 273-278 (2016).

Sönmez, S., Divrikli, U., & Elci, L., “New use of polypyrrole-chloride for selective preconcentration of copper prior to its determination of flame atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 82(3), 939-944 (2010).

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 Fe₃O₄@SiO₂@polyaniline–graphene oxide composite”, *Talanta*, 119, 458-466 (2014).

Sun, J., Zhou, S., Hou, P., Yang, Y., Weng, J., Li, X. & Li, M., “Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles”, *Journal Biomedical Materials Research*, 80, 333-341 (2007).

Tahmasebi, E., & Yamini, Y., “Polythiophene-coated Fe₃O₄ nanoparticles as a selective adsorbent for magnetic solid-phase extraction of silver(I), gold(III), copper(II) and palladium(II)”, *Microchimica Acta*, 181(5-6), 543-551 (2014).

Tahmasebi, E., Yamini, Y., Moradi, M. & Esrafil, A., “Polythiophene-coated Fe₃O₄ superparamagnetic nanocomposite: Synthesis and application as a new sorbent for solid-phase extraction”, *Analytica Chimica Acta*, 770(3), 68-74 (2013).

Tavallali, H., Deilamy-Rad, G., & Peykarimah, P., “Preconcentration and speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water and soil samples by spectrometric detection via use of nanosized alumina-coated magnetite solid phase”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 7723-7738 (2013).

Taylan Z.S., & Özkoç H.B., “Potansiyel ağır metal kirliliğinin belirlenmesinde akuatik organizmaların biokullanılabilirliği”, *Journal of Balikesir University*, 9(2), 17-33 (2007).

Tsuji, M., Shibata, E., Morokuma, S., & Tanaka, R., & et al, “The association between whole blood concentrations of heavy metals in pregnant women and premature births: The Japan Environment and Children’s Study (JECS)”, *Environmental Research*, 166, 562-569 (2018).

Turkdogan, M.K., Kilicel, F., Kara, K., Tuncer, I., & Uygan, I., “Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey”, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 13(3),175-179 (2003).

Tuzen, M., “Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry”, *Microchemical Journal*, 74, 289-297 (2003).

Uluözlü, O.D., Tüzen, M., Mendil, D., Kahveci, B. & Soylak, M., “3-Ethyl-4-(p-chlorobenzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one (EPHBAT) as precipitant for carrier element free coprecipitation and speciation of chromium(III) and chromium(VI)”, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (1), 395-399, (2009).

Union E. Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 of 19 December 2006 Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in foodstuffs. Off J Eur Union L (2006).

Ure, A.M., & Davidson, C.M., *Chemical Speciation in the Environment*, 1-59, Chapman and Hall, London, (1995).

Uzun, H., Demir, Çinko, Mangan, Krom”, <https://slideplayer.biz.tr/slide/2963139/> (2015).

Wen, T., Zhu, W., Xue, C., Wu, J., Han, Q., Wang, X., Zhou, X., & Jiang, H., “Novel electrochemical sensing platform based on magnetic field-induced self-assembly of Fe₃O₄@Polyaniline nanoparticles for clinical detection of creatinine”, *Biosensors and Bioelectronics*, 56, 180-185 (2014).

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

Wu, Y., Jiang, Y., Han, D., Wang, F. & Zhu, J., “Speciation of chromium in water using crosslinked chitosan-bound FeC nanoparticles as solid-phase extractant, and determination by flame atomic absorption spectrometry”, *Microchemica Acta*, 59, 333-339 (2007).

Wu, W., He, Q., & Jiang, C., “Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies”, *Nanoscale Research Letters*, 3, 397-415 (2008).

Wu, Y.W., Zhang, J., Liu J.F., Chen, L., Deng Z. L., Mu-Xian Han M.X., Wei X.S., Yu A.M., & Zhang H. L., “Fe₃O₄@ZrO₂ nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples”, *Applied Surface Science*, 258 (18), 6772-6776 (2012).

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

Yüksel, B., Soylemezoglu, T., Kayaalti, Z., & Türksoy, V.A., “GFAAS Determination of Arsenic Levels in Biological Samples of Workers Occupationally Exposed to Metals: An Application in Analytical Toxicology”, *Atomic Spectroscopy -Norwalk Connecticut-*, 36 (2), 171-176 (2015).

EKLER

7. EKLER

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nilgün ELYAS SODAN

Doğum Yeri ve Tarihi : Denizli/25.08.1986

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite (varsa) : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : nlg_n_elys@hotmail.com

İletişim Adresi : Değirmenönü Mahallesi 1385 Sokak Hacı Kadir Meriç Evleri A Blok No:14 Kat:1 Daire:3 Merkezefendi/DENİZLİ

Yayın Listesi :

• Nilgün Elyas Sodan, Ayşen Höl, Osman Çaylak and Latif Elçi, Use of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Coated with Polythiophene for Simultaneous Preconcentration of Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) Ions Prior to Their Determination by MIS-FAAS, Acta Chimica Slovenica, 2020, 67, Baskıda (DOI: 10.17344/acsi.2018.4636)

Konferans listesi :

• Nilgün Elyas, Ümit Divrikli, Latif Elçi, “Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi İle Antimon Zenginleştirilmesi” II. Eser Analiz Çalıştayı, 2012 (Karadeniz Teknik Üniversitesi)

• Ümit Divrikli, Nilgün Elyas, Mustafa Soylak, Latif Elçi “Optimisation of Dispersive Liquid-Liquid Micro-Extraction for The Selective Determination of Trace Amounts of Antimony by Flame Atomic Absorption Spectrometry” The 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC 37), 2012 (Belgium)

- Nilgün Elyas Sodan, Latif Elçi, “Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Ağır Metallerin Ön Deriştirilmesinde Politiyofen Kullanımı” IV. Eser Analiz Çalıştayı, 2016 (Sakarya Üniversitesi)
- Nilgün Elyas Sodan, Latif Elçi, “Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu ile Gıda ve Çevresel Su Örneklerinden Bazı Ağır Metallerin Önderiştirilmesi ” V. Eser Analiz Çalıştayı, 2018 (Cumhuriyet Üniversitesi)
- Latif Elçi, Nilgün Elyas Sodan, “Preconcentration of Cu(II), Pb(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) Ions using Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Coated with Polythiophene” V.International Multidiciplinary Congress of Eurasia, 2018 (Pompeu Fabra Üniversitesi)
- Nilgün Elyas Sodan, Latif Elçi, “Speciation analysis of chromium in environmental water samples by magnetic solid phase extraction coupled with MIS-FAAS determination” 4th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 2018 (Sakarya Üniversitesi)