

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

**SU ÖRNEKLERİNDEKİ METAL İYONLARININ TAYİNİ
İÇİN SİLİKA NANOPARTİKÜL KAPLI GRAFEN OKSİTİN
KATI FAZ EKSTRAKSİYON SORBENTİ OLARAK
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KADİR SEVAL

DENİZLİ, OCAK - 2021

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



**SU ÖRNEKLERİNDEKİ METAL İYONLARININ TAYİNİ
İÇİN SİLİKA NANOPARTİKÜL KAPLI GRAFEN OKSİTİN
KATI FAZ EKSTRAKSİYON SORBENTİ OLARAK
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KADİR SEVAL

DENİZLİ, OCAK - 2021

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 2019FEBE003 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.

KADİR SEVAL

ÖZET

**SU ÖRNEKLERİNDEKİ METAL İYONLARININ TAYİNİ İÇİN SİLİKA
NANOPARTİKÜL KAPLI GRAFEN OKSİTİN KATI FAZ
EKSTRAKSİYON SORBENTİ OLARAK KULLANIMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KADİR SEVAL
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. ABDULLAH AKDOĞAN)

DENİZLİ, OCAK - 2021

Son zamanlarda atık sular ve sulardaki toksik bileşenlerden dolayı meydana gelen kirlilik giderek ciddi bir problem haline gelmiştir. Bu problemin çözümüyle ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda katı faz ekstraksiyonu yöntemi önemli bir rol oynamıştır. Katı faz ekstraksiyonunda uygulanan yöntem kadar adsorbent olarak seçilen malzemede çok önemlidir. Araştırmacılar birçok sorbent malzeme geliştirmişleridir. Son zamanlarda sorbent malzeme olarak dikkat çeken ve üzerinde birçok araştırma yapılan grafen ve grafen oksittir. Çünkü grafen oksitin geniş yüzey alanı ve daha birçok özelliğinden dolayı, diğer malzemelere göre daha başarılı sonuçlar vermiştir. Bu çalışmada, literatürde olduğu gibi bazı farklı yöntemlerle silis nanopartikül kaplı grafen oksit (GO-SiO₂) nanohibrit malzemesi giderim ve katı faz ekstraksiyonunda kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Önerilen yöntem için optimum koşullarda bazı metallerin giderim ve geri kazanımlarının ölçümü için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (FAAS) kullanıldı. Katı fazın karakterizasyonu için alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve X-ışını kırınımıyla (XRD) analizleri yapıldı. Geliştirilen yöntem, adsorpsiyon kapasitesi için yüksek yüzey alanları ve düşük miktarda katı faz miktarı sunmaktadır. Giderim yüzdesi, Ni, Cr, Zn, Cu ve Co metal iyonları için pH 4, 8 ve 10 da yaklaşık %100 olarak gerçekleştirildi. Yöntemin doğruluk testi için sertifikalı referans malzemesi (BCR 715) kullanıldı ve Pb ile Cd hariç % 11,8'den daha düşük bağıl hata ile yüksek geri kazanım gözlemlendi. Deneysel sonuçlar ile sertifikalı referans malzemesi arasındaki karşılaştırma, yöntemin doğruluğunun %90'ın üzerinde olduğunu göstermiştir. Önerilen yöntem, gerçek su örneklerinde direkt ve standart ilaveli şekilde başarıyla uygulandı.

ANAHTAR KELİMELER: Grafen Oksit, Grafen oksit-Silica, Nanomalzeme, Adsorbant, Katı faz ekstraksiyonu

ABSTRACT

THE USE OF SILICA NANOPARTICLE COATED GRAPHEN OXIDE AS A SOLID PHASE EXTRACTION SORBENT FOR THE DETERMINATION OF METAL IONS IN WATER SAMPLES

**MSC THESIS
KADİR SEVAL**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY ENGINEERING**

(SUPERVISOR:DOÇ. DR. ABDULLAH AKDOĞAN)

DENİZLİ, JANUARY 2021

Recently, pollution caused by waste water and toxic components in water has become an increasingly serious problem. Many studies have been done on the solution of this problem. The method of solid phase extraction played an important role in these studies. The method used in solid phase extraction is as important as the material chosen as an adsorbent. Researchers have developed many sorbent materials. It is graphene and graphene oxide, which has attracted attention as sorbent materials recently and on which many researches have been made. Because of the large surface area of graphene oxide and many other properties, it has given more successful results than other materials. In this study, as in the literature, silica nanoparticle coated graphene oxide (GO-SiO₂) nanohybrid material was synthesized for use in removal and solid phase extraction using some different methods. Flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) was used to measure the removal and recovery of some metals under optimum conditions for the proposed method. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffraction (XRD) analyzes were performed for the characterization of the solid phase. The developed method offers high surface areas and low amount of solid phase for its adsorption capacity. Removal per cent was about 100% at pH 4, 8 and 10 for Ni, Cr, Zn, Cu and Co metal metal ions. Certified reference material (BCR 715) was used for the accuracy testing of the method, and high recovery was observed with a relative error of less than 11.8%, excluding Pb and Cd. Comparison between the experimental results and the certified reference material showed that the accuracy of the method is over 90%. The proposed method was successfully applied in real water samples with direct and standard addition.

KEYWORDS: Graphene Oxide, Graphene Oxide-Silica, Nanomaterial, Adsorbant, Solid Phase Extraction

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLO LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. Malzeme Bilimi Ve Malzemenin Tarihsel Süreci	3
3. NANO TEKNOLOJİ VE NANO MALZEMELER.....	4
3.1 Katı Faz Ekstraksiyonunda Nanomalzemelerin Önemi	6
4. KATI FAZ OLARAK GRAFEN VE GRAFEN OKSİT.....	7
4.1 Grafen ve Grafen Oksit	7
4.2 Katı Faz Olarak Grafen Oksidin Avantajları.....	8
5. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	10
5.1 Katı faz ekstraksiyonu nedir?	10
5.2 Katı Faz Ekstraksiyonu İşlemi (SPE)	11
6. LİTERATÜRDE KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDA GRAFEN VEYA GRAFEN OKSİT TABANLI MALZEMELERİN KULLANILMASINA DAİR ÇALIŞMALAR	13
7. DENEYSEL BÖLÜM	21
7.1 Ölçüm Sistemleri.....	21
7.2 Kimyasallar ve Çözeltiler.....	21
7.3 Çalışılan Gerçek Örnekler.....	22
7.4 Materyal ve Yöntem	22
7.4.1 GO-SiO ₂ Sentezi	23
7.5 Eser Metallerin Giderilmesi/Önderiştirilmesi ve Katı Faz Ekstraksiyonu 24	
8. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
8.1 Sentezlenmiş Silica Nanopartikül Kaplı Grafen Oksitin (GO-SiO ₂) Karakterizasyonu.....	26
8.2 Katı Faz Ekstraksiyonu için Giderim/Önderiştirme Koşullarının Optimizasyonu	29
8.3 Analitlerin Geri Kazanılmasında Katı Faz Miktarının Etkisi.....	29
8.4 Analitlerin Geri Kazanılmasında pH Etkisi	30
8.5 Analitlerin Geri Kazanılmasında Eluasyon Çözücü Türü Etkisi.....	32
8.6 Analitlerin Geri Kazanılmasında Eluasyon Çözücü Hacmi Etkisi.....	33
8.7 Analitlerin Geri Kazanılmasında Örnek Hacmin Etkisi	34
8.8 Analitlerin Geri Kazanılmasında Yabancı İyonların Etkisi	35
8.9 GO-SiO ₂ Katı Faz Ekstarksiyon Yöntem Geçerlilik Ölçütleri.....	36
8.10 Önerilen Yöntemin Gerçek Su Örneklerine Uygulanması.....	38
9. SONUÇ VE ÖNERİLER	41
10. KAYNAKLAR	43
11. ÖZGEÇMİŞ.....	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 5.1: Sıklıkla kullanılan örnek hazırlama yöntemleri (Majors 2002).....	12
Şekil 6.2: Çevresel sudan ftalat asit esterlerinin grafen dispersif katı faz ekstraksiyonu (Wu ve diğ. 2013).....	15
Şekil 7.3: GO-SiO ₂ nanohibrit yapının sentezini gösteren üç boyutlu yaklaşım gösterimi. (Guzman 2016)	23
Şekil 7.4: GO-SiO ₂ nanohibrit yapının kimyasal yapısının gösterimi (Hou ve diğ. 2017)	24
Şekil 8.5: GO-SiO ₂ 'nin XRD modeli	27
Şekil 8.6: Sırasıyla (a, b) GO x10000 ve x13000, (c, d) GO-SiO ₂ x10000 ve x30000 büyütmelelerinin FESEM görüntüleri	27
Şekil 8.7: (a) SiO ₂ , (b) GO ve (c) GO-SiO ₂ 'nin EDS spektrumu.....	28
Şekil 8.8: GO-SiO ₂ miktarının metal iyonlarının giderilmesine etkisi	29
Şekil 8.9: GO-SiO ₂ miktarının metal iyonlarının geri kazanıma etkisi (pH~7).....	30
Şekil 8.10: pH'ın metal iyonlarının giderilmesine etkisi.....	31
Şekil 8.11: pH'ın metal iyonlarının geri kazanılmasına etkisi.....	31
Şekil 8.12: Eluasyon çözücü türü ve derişiminin geri kazanıma etkisi	32
Şekil 8.13: Eluasyon çözücü hacminin geri kazanıma etkisi	33
Şekil 8.14: Örnek hacmin geri kazanıma etkisi.....	34

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1: Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması	7
Tablo 8.2: GO-SiO ₂ ile katı faz ekstraksiyonunda hedef analitlerin geri kazanımına yabancı iyonların etkisi	35
Tablo 8.3: Geliştirilen GO-SiO ₂ DSPE -FAAS yönteminin analitik başarımlar ölçütleri	37
Tablo 8.4: Sertifikalı Referans Malzemesi BCR 715 (Endüstriyel atık su) atıksu numunesinin analiz sonuçları	37
Tablo 8.5: Su örneklerindeki metal iyonlarının, GO-SiO ₂ DSPE -FAAS yöntemi ile tayini.....	38
Tablo 8.6: Mevcut yöntemin son yöntemlerle karşılaştırılması.	40

SEMBOL LİSTESİ

PAH	:	Aromatik Hidro Karbonlar
VOC	:	Uçucu Organik Bileşikler
nm	:	Nanometre
FET	:	Alan Etkili Transistör
AC	:	Aktif Karbon
HPLC	:	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
GC	:	Gaz Kromatografisi
GC-MS	:	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrisi
RIA	:	Radioimmün Assay
AA	:	Atomik Absorpsiyon
SPE	:	Katı Faz Ekstraksiyonu
UV	:	Ultraviyole Işın
CP	:	Klorofenol
RSD	:	Tekrarlanabilir Bağlı Standart Sapma
PAE	:	Fitalat Asit Ester
GO	:	Grafen Oksit
RGO	:	İndirgenmiş Grafen Oksit
MWCNT	:	Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler
DETA	:	Dietilentriamin
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskopisi
XRD	:	X-Işını Difraksiyonu
XPS	:	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
FT-IR	:	Fouier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FAAS	:	Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
MB	:	Metilen Blue
MO	:	Metil Oranj
TEM	:	Transmisyon Elektron Mikroskopisi
FESEM	:	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopu
rpm	:	Dakikadaki Devir Sayısı
mL	:	Mililitre
mg	:	Miligram
D	:	Partikül Boyutu
λ	:	X-Işınlarının Dalga Boyu
EDS	:	Enerji Dağılımlı Spektroskopisi
LOD	:	Tespit Limiti
LOQ	:	Ölçüm Limiti
σ	:	Boş Numunenin Norm Sapması

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında öncelikli olarak hayatta her zaman maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen ve hert türlü koşulda ve şartta yanımda olduğu gibi tez sürecim boyunca yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans sürecim boyunca bigi ve tecrübesiyle bana yol gösteren ve hiçbir zaman desteğini benden esirgemeyen ve bu süreç boyunca hep yanımda olan tez danışmanım olan Doç. Dr. Abdullah AKDOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu süreç boyunca Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi öğretim görevlilerinden Dr. Canan ONAÇ'a ve Dr. Duygu TAKANOĞLU BULUT teşekkürlerimi sunarım.

Yine bu süreç boyunca bana deneylerimde yardımlarını esirgemeyen Yunus KOÇYİĞİT'e ve analitik kimya laboratuvarındaki arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, çevrede artan kimyasal kirlenme global bir sorun oluşturmaya başlamıştır. Kimyasal kirleticiler yeterince toksik maddelerdir, çevre ve insan sağlığı için tehlike yaratmaktadırlar. İnorganik kirleticiler içlerinde metal iyonları, ağır metal iyonları ve inorganik metal türlerini bulundurur. Organik kirleticiler arasında uçucu organik bileşikler (VOC), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), organik çözücüler, pestisitler ve diğerleri bulunur (İbrahim ve diğ. 2015)

Ağır metaller, düşük konsantrasyonlarında bile yüksek toksisiteleri, organizmalarda veya gıda zincirinde birikme eğilimi ve kirliliği nedeniyle büyük endişe kaynağı olarak kabul edilir. Metalurji, madencilik, kimyasal imalat ve pil imalat endüstrileri gibi birçok endüstriden gelen atıksular, çok sayıda çeşitli toksik ağır metal iyonu içerir. Çok miktarda metalle kirlenmiş atık suyun deşarjı nedeniyle, Cr, Cu, Co, Pb, As ve Cd gibi ağır metaller kimyasal endüstriler arasında en tehlikelileridir (Barakat 2011). Bu nedenle, çevreye salınmadan önce metal iyonları ile toksitesi artan atık suların arıtılması gerekmektedir.

Ağır metal iyonlarının giderilmesi için geleneksel teknikler arasında çökelme, membran filtrasyonu, iyon değişimi, yüzdürme ve elektrokimyasal biriktirme sayılabilir. Bu tekniklerin, düşük adsorbent kapasitesi, yüksek enerji gereksinimleri ve toksik çamur üretimi gibi bazı dezavantajları vardır. Adsorpsiyon teknikleri, diğer tekniklere kıyasla, düşük maliyet oranları ve yüksek adsorbisyon kapasiteleri ile ağır metalleri atık sudan gideriminin ilgi çeken bir metot haline gelmiştir. Ağır metal iyonlarını gidermek için düşük sorpsiyon kapasitelerinden veya kendisinden istenilen verim alınamayan birçok sorbent malzeme detaylı bir şekilde incelenmiştir. (Arthi ve diğ. 2015)

Nanomalzemeler, geniş yüzey alanları, gelişmiş aktif bölgeleri ve yüzeylerdeki bol fonksiyonel grupları nedeniyle ideal bir sorbent malzeme olarak çok fazla ilgi görmektedir.

Sorbent olarak kullanılan nanomalzemeler, organik ve inorganik nanomalzemelerdir. Organik nanomalzemeler, organik polimer nanomalzemeler ve organik polimerle desteklenen nanokompozit maddelerden oluşan nanomalzemelerdir. İnorganik nanomalzemeler ise geçiş metali/oksit/sülfür nanopartikülleri ve karbon/silika bazlı nanomalzemelerdir. Birçok özellikleri nedeniyle, geçiş metali veya metal oksit nanopartiküller (NPs) demir, gümüş, altın, manyetik demir oksit, manganez oksit, titanyum oksit, magnezyum oksit, bakır oksit gibi atık sudaki ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmıştır.

Özellikle grafenin keşfiyle beraber, grafen ve grafen oksit tabanlı nanokompozitler son yıllarda adsorbent malzeme olarak üzerinde en fazla çalışma yapılan malzemelerin başında gelmektedir. (Ali 2018)

Sonuç olarak adsorpsiyon işleminde, en büyük rolü sorbent olarak seçilen malzeme büyük bir rol oynamaktadır.

2. Malzeme Bilimi Ve Malzemenin Tarihsel Süreci

Bir çağın malzeme seçimi, o çağın teknolojik ilerlemesinde ve o çağın adlandırılmasında önemli bir rol oynamıştır. Buna Taş Devri, Bronz Çağı, Demir Çağı gibi örnekler verilebilir. İlk insanların sivrilttiği taşlardan günümüzde kullanılan mikroçiplere kadar uzanan malzemeler, malzemenin gelişimiyle teknolojinin ilerlemesinin ne denli paralel olduğunu göstermektedir. İnsanoğlunun hep daha iyisini ve kendisine daha faydalı olanını üretme isteği taş, tunç gibi maddelerle başlayan malzeme tarihi bugün metaller, polimerler, seramikler ve bunların karışımlarından oluşan kompozit malzemelerin, hatta ve hatta çağımızın gözdesi olan nano malzemeler hayatımıza girmesiyle bu süreç hızla devam etmektedir.

Tarih boyunca üretilen malzemelerin hem özelliklerinin iyileştirilmesi hem de yeni ve farklı alternatiflerinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar “malzeme bilimi”nin çalışma alanlarındandır. Malzeme bilimi, sentetik veya doğal malzemeleri kullanarak polimerlerin, metallerin, seramik malzemelerinin yanında günümüzde kompozit ve nanomalzemenin tasarlanması, üretilmesi ve bunların özelliklerine göre ihtiyaç duyulan alanlarda kullanılmasını konu alır. (Kalemtaş 2010)

Ayrıca malzeme bilimi; fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilimlerle iç içe olan ve biyomedikal mühendisliğinden, uzay mühendisliğine kadar birçok farklı alanla yakından ilişkili olan disiplinler arası bir bilimdir.

Modern malzeme bilimi maden ve metalürji (metal ve alaşımlarla ilgilenen mühendislik dalı) mühendisliklerinden meydana gelmiştir. Metaller dışında seramik, polimer, kompozit ve nanomalzemeler gibi birçok malzeme bu bilim dalının çalışma alanına girmektedir. Bu bilim dalı, malzemelerin mekanik, optik, elektronik, manyetik özellikleriyle beraber fiziksel ve kimyasal özelliklerini de inceler. Malzeme biliminde, malzemelerin işlevsellikleri geliştirilip, daha sonra bu malzemelerin seri üretime geçmesi için gereken araştırmalar yapılır. Yanmaz kumaştan, ısıya ve ışığa duyarlı akıllı camlara, nano teknoloji ile çeşitli malzemelerin üretilmesini sağlayan bu bilim dalı sayesinde tenis raketi, yapay organ hatta uzay mekiği gibi pek çok farklı ürünü bugün hayatımızın birçok farklı alanında görmekteyiz.

3. NANO TEKNOLOJİ VE NANO MALZEMELER

Son yıllarda nanoteknoloji, Fizik, Kimya, Mühendislik ve Biyolojinin en önemli ve heyecan verici alanlarından biri haline geldi. Bu teknoloji çağımızda devrim olarak gösterilebilecek gelişmelerden biridir. "Nano", bilimsel birimlerde temel birimin milyarda birini (1×10^{-9}) belirtmek için kullanılır. Nanoteknoloji ise, maddenin 1 ile 100 nanometre boyutlarındaki davranışlarını saptama ve kontrol etme bilimidir. Böyle bir kontrol birçok alanda radikal yenilik ve gelişmelere yol açmaktadır. (Allhoff 2009).

Genellikle 100 nanometreden daha düşük ölçekte tasarlanan malzemeler, daha büyük ölçeklerdeki malzemelerde görülmeyen benzersiz özelliklere sahiptir. Kısaca "kuantum alanı" dediğimiz bu bölge, bize eşsiz uygulamalar sunmaktadır. Makro ölçekteki yalıtkan bir malzeme nano ölçekte iletken hale, çözünmeyen maddeler, çözünür hale gelebilir. Bir başka deyişle malzeme boyutu 100 nm'nin altına düştüğünde, malzemenin temel özellikleri çarpıcı biçimde değişmektedir. Bu örnekleri daha da çoğaltabiliriz (Gümüş 2018).

Nano yapıya sahip malzemeler, genellikle eşsiz optik, elektronik veya mekanik özelliklere sahip 1-100 nm arasında olan ürünlerdir. Bu ürünler doğal olarak meydana gelmiş de olabilir veya sonradan bir takım işlemlerle de elde edilebilir.

Nanomalzemeler, içyapılarına ve boyutlarına göre farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Nanomalzemelerin sınıflandırılması yapılırken sahip olduğu moleküler yapısı ve boyutları dikkate alınır. Şuanda kullanmış olduğumuz nanomalzemelere bakıldığında, farklı farklı boyutlarda elde edilen bu yapıların değişimin yalnızca boyutlarda değil, aynı zamanda diğer birçok özelliklerinde de değişiklik meydana geldiği görülmektedir. Nanomalzemelerin atomlarının son yörüngesinde bulunan serbest elektronların serbestlik derecesi malzemelerin boyutları üzerinde etkileyici bir rol oynadığı görülmektedir. Malzemelerin içyapıları, serbest elektronların hareket kabiliyetlerine göre değişime uğramaktadır. Atomların son yörüngesinde bulunan serbest elektronlar aksenal olarak üç yönde hareket

edebiliyorlar ise katı maddeli (Üç boyutlu) yapılar elde edilir. Serbest elektronlar aksenal olarak iki yönde hareket edebiliyorlar ise iki boyutlu malzemeler elde edilir. Serbest elektronlar aksenal olarak tek yönde hareket edebiliyorlar ise bir boyutlu nanotel ve nanotüp gibi yapılar elde edilir. Serbest elektronlar, aksenal olarak sınırlanmış bir hareket edebilme yeteneğine sahip değil ise sıfır boyutlu nanotop ve toprak gibi yapılar elde edilir (Baykara ve diğ. 2010).

Nano boyutta elde edilen malzemelerin yapısal özelliklerindeki değişimlerin nedenlerini iki farklı şekilde açıklanmaktadır.

1. Nano boyutlu malzemelerde, diğer malzemelere kıyasla yüzey/hacim oranı çok büyük değerlere ulaşmaktadır. Yüzey/hacim oranlarında meydana gelen değişim, malzeme yüzeyinde bulunan atom miktarının değişmesi ile meydana gelmektedir (Erkoç 2007). Atom miktarlarında yapılan değişimden dolayı yüzey/hacim oranında farklılık oluşmaktadır. Bir malzemenin yüzeyinde bulunan atom miktarında meydana gelen değişim aynı zamanda yüzey enerjisinde de birtakım değişimlere yol açmaktadır. Malzemenin yüzey enerjisindeki değişim ise ergime sıcaklığının değişmesine neden olur. Bu yüzden, yüzey/hacim oranındaki meydana gelen değişim, elde edilen malzemelerin laboratuvar ortamında kullanılmaya uygun hale gelmesine, ayrıca yüksek saflık derecesinde kimyasal bileşiğe sahip olmasına neden olur. Günümüzde kullanmış olduğumuz malzemelerin yüzey/hacim oranları, nanomalzemelerin yüzey/hacim oranlarına göre çok daha küçük değerlere sahip olmaktadır. Örneğin günümüzde leke tutmayan ve su geçirmeyen giysiler, kendi kendini temizleyen ürünler oldukça ilgi görmektedir.

2. Nano boyutlarda elde edilen malzemeler, boyutlarındaki değişimden dolayı farklı birçok yeni özellik elde etmiş olur. Elde edilen bu yeni özelliklerin bir araya gelmesi, meydana gelen malzemelerin özelliklerine de etki eder. Elde edilen yeni nano özelliklerde malzemenin özelliklerine hâkim olmaya başlar. (Erkoç 2007).

3.1 Katı Faz Ekstraksiyonunda Nanomalzemelerin Önemi

Katı faz ekstraksiyonu, toksik türlerin buldukları ortamdaki giderilmesi veya önderiştirilmesi amacıyla en çok kullanılan tekniklerden biridir. Adsorpsiyon işlemlerinde inorganik reçineler, aktif karbon, biyolojik materyaller ve çeşitli polimerik malzemeler adsorbent olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, karbon nanotüpler, mezopor nanomalzemeler, manyetik nanopartiküller, çevre kirliliğine neden olan türlerin uzaklaştırılması ve önderiştirilmesi amacıyla yeni nesil adsorbentler olarak önem kazanmıştır (Ngomsik ve diğ. 2005)

Katı faz ekstraksiyonunda sorbent malzeme olarak nanopartiküller yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bundan dolayı nanopartiküllerin sentezi ve uygulamaları üzerine çalışmalar hızla artmaktadır. Nanopartiküller farklı birçok yöntemlerle sentezlenmektedir. Sentezlenen bu nanopartiküllerin boyutları genelde 1-100 nm arasındadır. Küçük boyutları nedeniyle büyük yüzey alanına sahip olmaları, uygun fonksiyonel grupların modifiye edilebilmesi gibi uygulamalarından dolayı diğer katı faz olarak kullanılan malzemelere göre avantajlıdır (Chang ve Chen 2005).

4. KATI FAZ OLARAK GRAFEN VE GRAFEN OKSİT

4.1 Grafen ve Grafen Oksit

Hekzagonal kafes yapısına sahip tek katmanlı bir karbon levha olan grafen, sp² hibritleşmesi yaparak mevcut tüm karbon allotroplarının temel yapıtaşıdır. Grafen, bir atom kalınlığında nano boyutta olması, geniş yüzey alanı, iyi optik şeffaflık, yüksek Young modülü ve mükemmel termal iletkenliği gibi eşsiz birçok özelliğe sahiptir (Huang ve diğ. 2012)

Karbon atomu doğada dört farklı şekilde bulunmaktadır. Bunlar, fulleren, karbon nanotüp, grafit ve grafendir. Karbon allotroplarının özellikleri Tablo 4.1’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Choi ve diğ. 2012, Hsiao ve diğ. 2011).

Tablo 4.1: Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması

Özellik	Grafen	Karbon Nanotüp	Grafit	Fulleren
Yüzey alanı (m ² /g)	2630	1315	10	5
Termal iletkenlik (W/mK)	5000	>3000 (çok duvarlı knt)	3000	0,4
Mobility (cm ² /Vs)	15000 SiO ₂ üzerinde 200.000 serbest halde	100000	13000	0,56
Young modülü (TPa)	1	0,64	1,06	0,01
Optik geçirgenlik (%)	97,7	-	-	-

Grafenin üstün özellikleri bilim dünyası tarafından kanıtlanmıştır. Bu benzersiz özelliklerinden dolayı günümüzde birçok uygulama alanında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Fotokatalizörler, süper kapasitörler, lityum piller, membranlar, adsorbanlar, sensörler, saydam elektrotlar, fotodedektörler, güneş panelleri, enerji depolama aygıtları, polimer kompozitleri ve nanokompozitler,

hidrojen depolama, yakıt hücreleri, korozyona dayanıklı kaplama, ısı transfer malzemesi, tıp ve biyolojide, havacılıkta, otomotiv gibi geniş uygulama alanlarında yer alabilmektedir. (Gedikoğlu 2017).

Grafen oksit, grafenin aksine yapısında epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları gibi oksijen fonksiyonelleri barındıran grafenin bir türevidir. Yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupları taşıyan oksitlenmiş alanlar, karbon atomlarının çoğunun sp² hibridizasyonunu koruduğu ve oksitlenmemiş bölgelerle birlikte rastgele bir dağılım göstermektedir. Oksijen fonksiyonelleri, grafen oksite diğer molekül ve bileşiklerle bağlanma imkânı verir ve hidrofiliktir. Bu özelliklerinden dolayı grafen oksit birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

İndirgenmiş grafen oksit ise, çeşitli kimyasal yöntemlerle grafen oksit yapısındaki oksijen fonksiyonel gruplarının büyük oranda azaltılması ile elde edilen bir grafen türevidir. Grafene yakın özellikler gösterir ve hidrofobiktir.

4.2 Katı Faz Olarak Grafen Oksidin Avantajları

Adsorpsiyon, ağır metallerin çevreden uzaklaştırılması için uygun maliyetli bir teknolojidir (Demiral ve Güngör 2016). Düşük maliyet, verimlilik ve çok çeşitli adsorbanların kullanılabilirliği nedeniyle, adsorpsiyon önemli bir ilgi görmüştür (Ahmad ve diğ. 2016, Anastopoulos ve diğ. 2016). Ağır metallerin giderimi için kullanılacak birçok adsorban malzeme olmasına rağmen geniş yüzey alanı ve ticari kullanılabilirliği nedeniyle en yaygın olarak aktif karbon (AC) kabul edilir. Ancak aktif karbonlar ve polimerik adsorbanlar nispeten pahalıdır. Maliyeti düşük olan çeşitli malzemeler (üzüm küspesi, palmye kabuğu, bentonit kili vs... gibi), ağır metallerin adsorpsiyonunda düşük performans göstermişlerdir (Sherlala ve diğ. 2017).

Ancak grafenin keşfiyle, son adsorbanlar arasında, grafen tabanlı malzemeler, mükemmel elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı, ağır metal giderimi için umut vaadeden adsorbanlar olarak potansiyel göstermiştir (Chowdhury ve Balasubramania 2014).

Grafenin adsorbsiyon performansını arttıran diğer mükemmel özellikleri, katmanlı yapısı ve geniş yüzey alanıdır (Cortés ve Toro 2016).

Grafenin birçok avantajlarına rağmen bilim adamları, grafeni tek başına kullanmak yerine, daha iyi oksidan özellikler sergileyen grafen oksit (GO) şeklinde kullanmayı tercih etmişlerdir. Çünkü GO, hidroksil (-OH), karboksil (-COOH) ve epoksi (C-O-C) fonksiyonel gruplarının varlığından dolayı grafene göre daha kolay yayılır, böylece işlenmesi, sentezlenmesi ve uygulanması daha kolay hale getirilmiş olur.

GO'un diğer bir avantajı, bozulmayan hidrofilik özelliğinden dolayı içme suyu arıtması da dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanmak için diğer adsorbent malzemelere göre daha iyi bir malzeme olduğunu göstermiştir. Ayrıca GO geniş ve mükemmel bir yüzey alanına sahip olduğundan, çeşitli uygulamalara hitap edebilen çeşitli nanokompozitler yapmak için kompozit malzemenin matrisi olarak kullanılır (Lingamdinne ve diğ. 2019).

5. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

5.1 Katı faz ekstraksiyonu nedir?

Son yıllarda, çevresel ve biyolojik numunelerde önderiştirme ayrımı ve metal iyonlarının ve organik türlerin eser konsantrasyonunun belirlenmesi konuları ilgi kazanmıştır. Eser metalleri belirlemek için analitik yöntemlerde karşılaştığımız sorunlardan biri, matris numunelerinde istenmeyen başka bileşik türlerin bulunmasıdır (Namiešnik 2002). Bu da analitik tekniklerin daha az duyarlı olmasına neden olabilir.

Bu problemleri çözmek için, numunelerin doğasına bağlı olarak, birlikte çökeltme, adsorpsiyon, iyon değişimi, bulutlanma noktası, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu gibi birçok teknik uygulanmıştır. Bu teknikler bir nevi yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC), gaz kromatografisi (GC), gaz kromatografi-kütle spektrometrisi (GC-MS), radioimmün assay (RIA), atomik absorpsiyon (AA) gibi hassas analiz yapan cihazlara örnek hazırlamadır. Örnek hazırlama safhası bu analizlerden önce yapılan en önemli basamaklardan biridir. Katı faz ekstraksiyonu da bu safhada kullanılan tekniklerden biridir.

Katı faz ekstraksiyonunu diğer tekniklerden ayıran birçok avantajı vardır. Bu avantajlar;

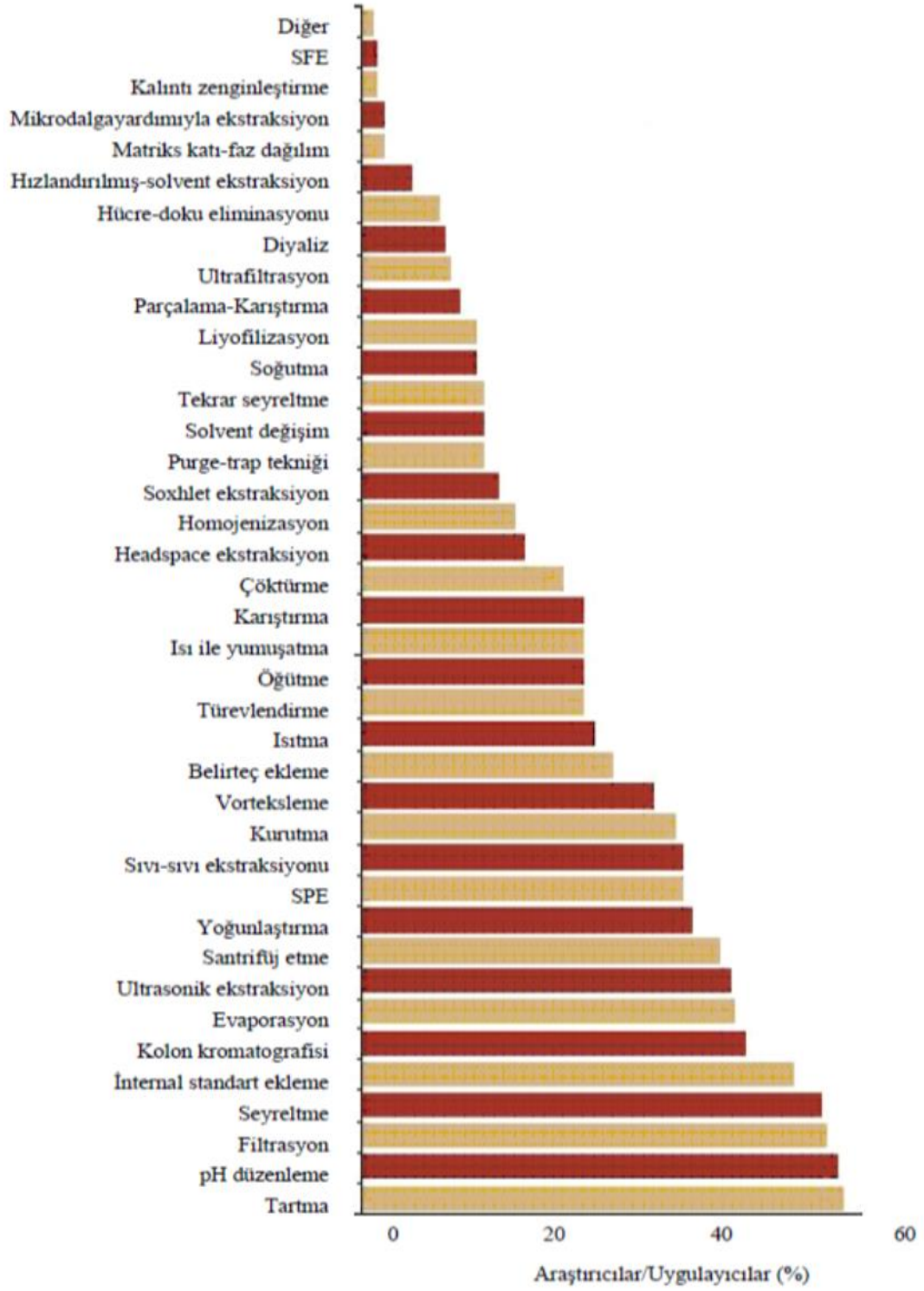
- Ayırma işlemi için daha aktif ve daha hızlı,
- Katı sorbentler için yüksek seçicilik,
- Güvenli prosedürler,
- Daha az çözücü ve ayıraç kullanımından dolayı düşük ekonomik maliyet,
- Basit ekstraksiyon ve pratik kullanım
- Yüksek geri kazanım ve ön deriştirme faktörü
- Daha fazla tespit tekniği ile yüksek otomasyon (Wan Ibrahim ve diğ. 2013)

5.2 Katı Faz Ekstraksiyonu İşlemi (SPE)

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), analitlerin gaz, sıvı veya sıvıdan (genellikle) akan numune akışından katı faza aktarılması ve tutulması (sorpsiyon) yoluyla izolasyonu ve konsantrasyonu için kullanılan bir yöntemdir. Yöntem, izolasyon, konsantrasyon, matris basitleştirme ve çözücü değişimi için numune hazırlamanın bir bileşeni olarak kullanılır. Endüstride, biyoanalizde, gıda güvenliğinde ve beslenmede ve çevresel izlemede çok sayıda uygulamaya sahiptir (Hennion 1999)

SPE teknolojisi, sıvı-katı faz kromatografisi teorisine dayanmaktadır. Örnekleri zenginleştirmek, ayırmak ve saflaştırmak için seçici adsorpsiyon ve seçici elüsyon kullanır. SPE'nin temel hedefleri, eser zenginleştirme (konsantrasyon), matris basitleştirme (numune temizleme) ve ortam değişimi yani numune matrisinden farklı bir çözücüye veya gaz fazına transferdir.

SPE prosedürlerinde, adsorban seçimi, analitlerin daha yüksek zenginleştirme verimliliği elde etmek için daha önemli bir faktördür. SPE kartuşu için adsorban olarak C18 bağlı silika, genişletilmiş grafit (EG), LiChrolut EN polistirend-DVB ve polimetakrilat gibi çeşitli tipte katı faz ekstraksiyon adsorbanları kullanılmıştır. Ayrıca grafenin keşfiyle, grafen ve grafen türlerinin hem organik bileşiklerle kuvvetli bir etkileşim içerisinde olması hem de metal iyonlarına karşı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasından dolayı son zamanlarda en gözde adsorbant malzeme haline gelmiştir (Zhou ve diğ. 2006).



Şekil 5.1: Sıklıkla kullanılan örnek hazırlama yöntemleri (Majors 2002)

6. LİTERATÜRDE KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDA GRAFEN VEYA GRAFEN OKSİT TABANLI MALZEMELERİN KULLANILMASINA DAİR ÇALIŞMALAR

Uluslararası yapılan çalışmaları incelediğimizde adsorbent olarak grafen veya grafen oksit tabanlı malzemelerin kullanıldığı birçok çalışma görmekteyiz. Özellikle ağır metal iyonlarının giderimi ile alakalı çalışmalara son yıllarda çok fazla ilgi duyulmaktadır. Bunun yanı sıra grafen oksit tabanlı nanokompozitlerin adsorban verimini arttırmak için çeşitli yapıların kullanıldığı da görülmektedir.

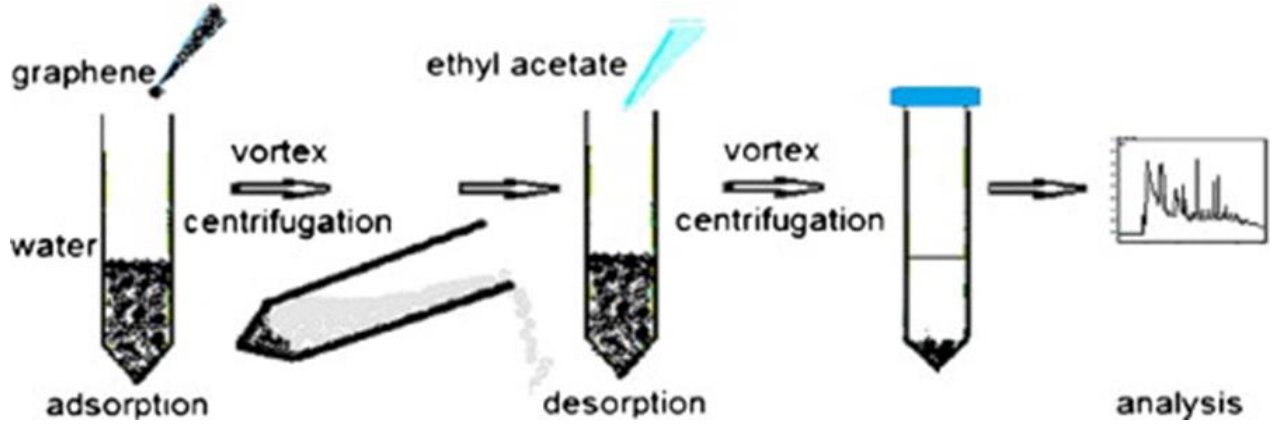
Liu ve diğ. (2011) bu çalışmada grafeni katı faz ekstraksiyonu (SPE) için yeni bir adsorban olarak kullanmışlardır. Model analitler olarak sekiz klorofenol (CP), grafen dolu bir SPE kartuşu üzerinde özümlendi ve daha sonra alkalik metanol ile yıkandı. Eluat içerisindeki konsantrasyonlar, HPLC-UV kullanılarak elde edildi. Optimize edilmiş koşullar altında yüksek hassasiyet (saptama sınırları 0,1-0,4 ng/mL) ve CP'lerin iyi tekrar üretilebilirliği (run to run deneyleri için %2,2-7,7 aralığında bir bağıl standart sapma (BSS) ile bulundu). Karşılaştırmalı çalışmalar, grafenin CP'lerin ekstraksiyonu için C18 silika, grafitik karbon, tek ve çok duvarlı karbon nanotüpleri içeren diğer adsorbanlardan daha üstün olduğunu göstermiştir. Önerilen yöntem, geri kazanımları %77,2-116,6 arasında değişen musluk ve nehir suyu örneklerinin analizinde başarıyla uygulanmıştır (Liu ve diğ. 2011)

Diğer bir çalışmada Han ve diğ. Fe_3O_4/GO nanokompozitlerini hazırlamak için elektrostatik kendiliğinden birleştirme yaklaşımı kullanmıştır. Çevresel örneklerden polisiklik aromatik hidrokarbonların manyetik katı faz ekstraksiyonu uygulamalarını araştırmıştır. Yüksek oranda hidrofilik grafen oksit tabakaları ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinin pozitif yüklü yüzeyi ile nanokompozitler sulu çözeltide elektrostatik etkileşim yoluyla sentezlenmiştir. Eşzamanlı olarak, Fe_3O_4 'ün grafen oksit üzerine farklı yükleme miktarları, ilk öncüllerin oranı değiştirilerek kolayca kontrol edilmiştir. Hibrid materyallerin kimliği, transmisyon elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve titreşimli bir örnek manyetometre kullanılarak doğrulanmıştır. Bir SPE sorbenti olarak Fe_3O_4/GO

nanokompozitinin ekstraksiyon performansını doğrulamak için model analitler olarak beş polisiklik aromatik hidrokarbon seçilmiştir. Koşullar optimize edildikten sonra sonuçlar, bu bileşiklerin geri kazanımlarının % 76,8-103,2 olduğunu ve bağıl standart sapmaların % 1,7 ile % 11,7 arasında değiştiğini ve tespit sınırları 0,09-0,19 ng mL⁻¹ elde edilmiştir (Han ve diğ. 2012)

Başka bir çalışmada Wang ve ark. grafenin sorbent olarak kullanarak, ön şelatlayıcı ditizon varlığında eser miktarda kurşunun (Pb) deriştirmiş ve alev atomik absorpsiyon spektrometrisi (ASS) ile tayin etmişlerdir. Ekstraksiyon ve kompleks oluşumu üzerindeki bazı etkili parametreler seçilip ve optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında, kalibrasyon grafiği 10,0- 600,0 µg L⁻¹ konsantrasyon aralığında, 0,61 µg L⁻¹ saptama limiti ile lineerdir. Karşılaştırmalı çalışmalar, grafenin Pb ekstraksiyonu için C18 silika, grafitik karbon ve tek ve çok duvarlı karbon nanotüpleri içeren diğer adsorbanlardan daha üstün olduğunu göstermiştir. % 95,3-100,4 aralığında iyi geri kazanımlar elde edilmiştir. Bu çalışma sadece ön numune konsantrasyonu için yararlı bir yöntem olmakla kalmaz, aynı zamanda analitik proseslerde mükemmel bir sorbent malzeme olarak grafenin büyük potansiyelini ortaya çıkarmıştır (Wang ve diğ. 2012)

Wu ve ark. çevresel sudan fitalat asit esterlerinin grafen-dispersif katı faz ekstraksiyon ile ilgili bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada, farklı su matrisleri (ultra saf su, nehir ve deniz) altında 15 fitalat asit esterinin (PAE) verimli zenginleştirilmesi için adsorban olarak grafen araştırılmıştır. Gaz kromatograf kütle spektrometresi (GC-MS) ile birleştirilmiş basit ve ucuz olan dağıtıcı katı faz ekstraksiyonu (DSPE) yöntemi kullanıldı ve genel ortalama geri kazanımları % 71-117 arasında olan çoğu fitalat asit esterler (PAE) için kabul edilebilir sonuçlar vermiştir. Grafen miktarı, desorpsiyon çözücüsü, adsorpsiyon süresi, desorpsiyon süresi ve çözelti pH'ı gibi ekstraksiyon koşulları optimize edilmiştir. Son olarak yöntem, Çin'deki 7 bölgeden 9 nehir ve 2 deniz dahil olmak üzere çevresel su örneklerinde fitalat asit esterlerin (PAE) belirlenmesi için uygulanmıştır (Wu ve diğ. 2013).



Şekil 6.2: Çevresel sudan ftalat asit esterlerinin grafen dispersif katı faz ekstraksiyonu (Wu ve diğ. 2013)

Başka bir çalışmada Sun ve diğ. yeni bir manyetik grafen oksit nanokompoziti, tek aşamalı bir çöktürme yöntemi ile sentezlemiş ve transmisyon elektron mikroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve titreşimli numune manyetometresi ile karakterize etmişlerdir. Nanokompozit, kimyasal kararlılık, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve süperparamanyetik de dahil olmak üzere birçok ilgi çekici özelliğe sahiptir. Analitik performansı etkileyen numune pH'ı, adsorban miktarları, numune hacimleri, elüsyon hacimleri ve bir arada var olan iyonlar gibi çeşitli parametreler ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Adsorbe edilen metal iyonları, pH durumunu kontrol ederek kolayca elüe edilmiş ve malzemelerin 20 kereden fazla tekrar kullanılabilmesi öngörülmüştür. Optimize edilmiş koşullar altında, sırasıyla Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} için $\mu\text{g L}^{-1}$. Gün içi nispi standart sapmalar ($n = 5$) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de % 1,8-5,5 aralığındadır. Önerilen yöntem biyolojik numune analizine başarıyla uygulanmış ve matris karmaşık olsa bile % 81–113 aralığında mükemmel geri kazanımlar elde edilmiştir (Sun ve diğ. 2015)

Ağır metallerin giderimi ile alakalı başka bir çalışmada Zhang ve diğ. (2014) yapmıştır. Grafen oksit / poliamidoamin dendrimerler (GO/PAMAM'lar) "aşılama" yöntemi ile hazırlanmıştır. Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Mn(II) için GO/PAMAM'ların adsorpsiyon davranışı araştırılmıştır. Çözelti pH'ı, adsorpsiyon süresi ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Kinetik süreçleri tanımlamak için sahte birinci derece ve sahte ikinci derece kinetik modeller kullanıldı ve sonuçlar, Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Mn(II) 'nin adsorpsiyonunun takip ettiğini gösterdi. ikinci dereceden bir tip reaksiyon kinetiği ve Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Mn(II)'nin GO/PAMAM'larla adsorpsiyon kimyasal bir adsorpsiyondur. GO/PAMAM'ların adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Mn(II) için sırasıyla 568.18, 253.81, 68.68 ve 18.29 mg/g olarak bulunmuştur. 60 dakika içinde adsorpsiyon dengeye ulaştı ve adsorpsiyon işleminin özellikleri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak değerlendirildi. Adsorpsiyon işlemleri Cu(II) ve Mn(II) için Langmuir modeline Pb(II) ve Cd(II) 'den

daha iyi uyum sağlar, Cu(II) ve Mn(II)'nin GO/PAMAM'lere adsorpsiyonu tipik bir monomoleküler tabaka adsorpsiyonudur (Zhang ve diğ. 2014).

Bir başka çalışma olarak Zhao ve diğ. (2011) modifiye edilmiş Hummers metodu kullanarak grafitten grafen oksit nano levha tabakalarını elde etmişlerdir ve Cd(II) ve Co(II) iyonlarının büyük miktarlarda sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için sorbentler olarak kullanmışlardır. İyonik kuvvet, pH ve hümik asitin Cd(II) ve Co(II) sorpsiyonuna etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, grafen oksit nano levhalar üzerinde Cd(II) ve Co(II) sorpsiyonunun kuvvetli bir şekilde pH'a ve zayıf bir şekilde iyonik güce bağlı olduğunu gösterdi. Grafen oksit nano levhaların yüzeylerinde bol miktarda oksijen içeren fonksiyonel gruplar Cd(II) ve Co(II) emiliminde önemli bir rol oynamıştır. Hümik asit varlığı, pH <8'de grafen oksit nano levhalar üzerinde Cd(II) ve Co(II) sorpsiyonunu azalttığı saptanmıştır. pH 6,0'da (0,1 ve T = 303 K) grafen oksit nanotabakalar üzerindeki Cd(II) ve Co(II) 'nin maksimum emme kapasiteleri (Xs Max), sırasıyla yaklaşık 106,3 ve 68,2 mg/g idi. Sıcaklığa bağlı sorpsiyon izoterminden hesaplanan termodinamik parametreler, grafen oksit nano levhalar üzerindeki Cd(II) ve Co(II) dizilerinin endotermik ve spontan süreçler olduğunu düşündürmüştür (Zhao ve diğ. 2011).

Li ve ark. bu çalışmada Kitosan/Sülfhidril ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit kompoziti (CS/GHOSH), kovalent modifikasyon ve elektrostatik kendi kendine montaj yoluyla başarıyla sentezlemiştir. Grafen oksit tabakalarına (GO) sülfidril bileşikleri sokularak sülfidrilfonksiyonlu grafen oksit (GO-SH) imal etmek için kolay bir diazonyum kimyasal işlemi geliştirildi ve GO-SH, bir elektrostatik etkileşim yoluyla kitosan ile kendi kendine bir araya getirmek için kullanıldı. CS/GOSH kompozitinin kimyasal yapısı ve morfolojisi, Fourier transforme kızılötesi, Raman spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi, X-ışını toz kırınımı ve termogravimetrik inceleme ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, CS/GO-SH'nin, -OH, -COOH, -SH ve -NH₂ gibi çok fonksiyonlu gruplara sahip yeni bir kompozit türü olduğunu gösterdi. Eşzamanlı olarak, kitosanın GO-SH tabakaları ile kendi kendine montajı, CS'nin bloklu yapısını grafen oksit tabakalarına benzer gevşek paketlenmiş yapıya dönüştürmüştür. Elde edilen CS/GO-SH, tek ve çok metalli iyon sistemlerinde Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) 'nin giderimi için bir adsorban malzeme olarak kullanılmıştır. GO-SH tabakalarının ara tabaka olarak tanıtılması, kitosan yapısına ekstra alan sunabilir ve spesifik yüzey alanını daha da artırabilir. Bunlar, metal iyonlarının ve aktif emilim bölgelerinin temasını kolaylaştırmanın yanı sıra, işlem sırasında hızlı denge adsorpsiyonuna da yarar sağlar. Ayrıca CS/GO-SH, Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) gibi metal iyonları için son derece yüksek bir adsorbe etme kabiliyeti sergilemiştir (Li ve diğ. 2015).

Zhu ve diğ. (2016) yapmış oldukları bir çalışmada farklı bir yöntem izlemişlerdir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler), dietilentriamin (DETA) ile daha da fonksiyonelleştirilmek üzere grafen oksit (GO) kolloidleri içinde dağıtıldı. Atık sudaki eser seviyelerinde Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ve analizi için GO-MCNT-DETA nanokompozitleri kullanılmıştır. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) yapılan analizlerde, bu yeni katı faz sorbentinin Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) için sırasıyla 5.4, 13.8, 6.6 ve 9.5 mg/g⁻¹ maksimum statik adsorpsiyon kapasitelerini kolaylaştırabildiğini ve yaklaşık 30 dakika içinde %95'e kadar adsorpsiyon kapasitesini gösterir. Ayrıca GO-CNT DETA tabanlı analiz yönteminin saptama limitlerinin Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonları için sırasıyla 0.16, 0.50, 0.24 ve 0.38 ng mL⁻¹ olduğu bulunmuştur [Bağıl standart sapması %3,0'dan düşük (n = 5)]. Önemli olarak, bir arada var olan ortak iyonlar, bu ağır metal iyonlarının pH= 4,0'da ayrılması ve ön deriştirme üzerinde önemli bir etkileşim göstermemiştir. Daha sonra, atık su numunelerinde 75 kat deriştirme faktörleri veren eser seviye Cr(III), Fe(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının ayrılması ve analizi için GO-MCNT-DETA sorbenti başarıyla kullanılmıştır (Zhu ve diğ. 2016).

Diğer bir çalışmada Shirkhanlooa ve ark. (2014) su numunelerindeki eser miktarlardaki Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının alev atomik adsorpsiyon spektrometresi ile belirlenmeden önce eşzamanlı ön deriştirme için hassas ve basit bir yöntem oluşturmuştur. Bu yöntem, bir adsorban olarak grafen oksit ile doldurulmuş bir mikro sütunun kullanılmasına dayanıyordu. Çözelti pH'ı, adsorban miktarı, eluent tipi ve hacmi, numune ve eluent akış hızları ve matris iyonları gibi çeşitli analitik parametrelerin metal iyonlarının geri kazanımları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Optimum koşulları kullanarak, kalibrasyon grafikleri kurşun ve nikel iyonları için sırasıyla 2,1 ve 1,4 µg L⁻¹ algılama limitleri [3Sb (Sb= boş rektifin 10 tekrar okumasının standart sapmasıdır)] ile 7–260 ve 5–85 µg L⁻¹ aralığında lineerdir. Kurşun ve nikel iyonlarının 50 µg L⁻¹'in 10 tekrar tayininde bağıl standart sapmalar sırasıyla % 4,1 ve % 3,8 dir. Zenginleştirme (deriştirme) faktörleri kurşun ve nikel iyonları için sırasıyla 102,5 ve 95'dir. Ayrıca adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Yöntem, gerçek su örneklerinde Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının eser miktarlarını belirlemek için başarıyla uygulanmıştır. Yöntemin validasyonu ayrıca standart referans materyali tarafından gerçekleştirilmiştir (Shirkhanlooa ve ark. 2014).

Grafen oksitin (GO) iki değerlikli metal iyonlarına (bakır, çinko, kadmiyum ve kurşun) karşı adsorptif özellikleri araştırıldı. Sitko ve ark. (2013), potasyum dikromat kullanılarak grafitin oksidasyonu yoluyla hazırlanan GO, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), toz X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile karakterize etmişlerdir. Alevli atomik adsorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile yapılan deneyler ve ölçümler, maksimum adsorpsiyonun geniş pH aralıklarında elde edilebildiğini göstermektedir. Bu pH aralıkları Cu(II) için 3-7, Zn(II) için 5-8, Cd(II) için 4-8, Pb(II) için 3-7. Grafen

oksidin (GO) pH =5'te Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 294, 345, 530, 1119 mg g⁻¹'dir. Adsorpsiyon deneyleri, Pb(II)> Cu(II)>Cd(II)>Zn(II) adsorpsiyon ilgisi olarak sırasıyla göstermiştir. Adsorpsiyon izotermi ve kinetik çalışmaları, GO nano tabakalar üzerindeki metal iyonlarının emiliminin tek tabakalı kapsama olduğunu ve adsorpsiyonun, metal iyonlarının GO yüzeyindeki oksijen içeren gruplarla güçlü yüzey kompleksleşmesini içeren kimyasal adsorpsiyon ile kontrol edildiğini göstermektedir. Kemisorpsiyon, adsorbe edilmiş metal iyonları ile GO'nun XPS (bağlanma enerjisi ve O1 ve C1 piklerinin şekli) ile doğrulanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, metal iyonlarının kompleksleşmesinden sonra sudaki GO'nun dağılılabirliğinin önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. Adsorpsiyondan sonra aglomerat ve çökeltme eğilimi gözlenir. GO'nun mükemmel dağılılabirliği ve güçlü GO-Me(II) çökeltme eğilimi, ağır metallerin sulu çözeltiden giderilmesine neden olur. Ayrıca, GO'nun maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, şu anda rapor edilen sorbentlerin herhangi birinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Sitko ve diğ. 2013).

Bu çalışmada ise Fu ve diğ. (2018) sentetik atık suda ağır metal iyonlarının Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) giderilmesi için ditiyokarbamat (DTC) ile modifiye edilmiş manyetik indirgenmiş grafen oksit (rGO-PDTC/Fe₃O₄) sentelemişlerdir. rGO-PDTC/Fe₃O₄ nanokompoziti, GO brominasyonu, polietilenimin (PEI) nükleofilik yer değiştirmesi, karbon disülfid (CS₂) ve Fe₃O₄ nanoparçacık yüklemesi içeren yeni bir sentez yolu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan rGO-PDTC/Fe₃O₄ nanokompozit, XPS, FTIR, TEM ve XRD ile karakterize edilmiş, bu da DTC fonksiyonel gruplarının rGO yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığı düşünülmüştür. Adsorpsiyon deneyleri, GO-PDTC/Fe₃O₄ nanokompozitinin, ağır adsorpsiyon kapasiteleri, hızlı kinetik ve katı sıvı ayrımı sergileyen ağır metal giderimi için mükemmel bir adsorban olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizmalarını ortaya çıkarmak için yalancı ikinci derece kinetik model ve Langmuir adsorpsiyon modeli kullanılmıştır. Langmuir modelinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) iyonları için sırasıyla 113.64, 116.28, 147.06 ve 181.82 mg/g idi. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işleminden sonra, harcanan rGO-PDTC/Fe₃O₄ nanokompozit, tek adımlı organik reaksiyon ile kolayca yeniden üretilmiştir. Rejenere rGO-PDTC/Fe₃O₄ kompoziti, beş adsorpsiyon-desorpsiyon-rejenerasyon döngüsünde farklı metaller için iyi adsorpsiyon kapasiteleri sergilemiştir (Fu ve diğ. 2018).

Grafen oksit ile ağır metal iyonlarının giderimi ilgili başka bir çalışmada Yan ve diğ. (2016) kitosan ve grafen oksitin (CS-GO) çok yönlü kompozit adsorban kombinasyonu, kendi kendine birleştirme yöntemi ile hazırlamışlardır. İyi bir şekilde elde edilen bu adsorban, pH ayarlı yüzey yükü ve morfolojisini gösteren amfoterik özelliklere sahiptir. Bu önemli özellikler esnek ve ayarlanabilir adsorpsiyon performansı gösterirler. CS-GO, farklı yük özellikleri olan çeşitli boyalar ve metal iyonları dahil olmak üzere birçok kirletici türünün sudan uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir: katyonik [metilen mavisi (MB) ve Cu(II)] ve anyonik türler [metil oranj

(MO) ve Cr(VI)]. Elektrostatik etkileşim, π - π istifleme ve kenetleme etkileri dahil olmak üzere birçok mekanizma, farklı kirletici özelliklerinin ve yapısal özellikleri nedeniyle dört kirleticinin adsorpsiyonunda rol oynamaktadır. Her iki kirletici de MB/Cu(II) ve MO/Cr(VI) ikili sistemlerinde uygun pH koşullarında verimli bir şekilde uzaklaştırılabilir. Buna ek olarak, CS-GO düşük pH seviyelerinde MB'nin Cu(II) üzerinde kuvvetli bir şekilde adsorpsiyon gösterirken, Cr(VI) üzerinde MO'nun çok az seçiciliği gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği sonuçlarına göre, her kirleticinin adsorpsiyonu için CS-GO'nun denge süresi 10 dakikadan azdır, bu da pratik kullanım için yeterince hızlı ve tatmin edicidir. Doymuş adsorpsiyondan sonra, CS-GO verimli bir şekilde yeniden üretilebilir ve azalım kaybı ile tekrar kullanılabilir. Bu nedenle, CS-GO, çeşitli kirleticileri sudan verimli bir şekilde uzaklaştıran çok yönlü bir adsorban olduğu öngörülmüştür (Yan ve diğ. 2016).

Diğer bir çalışmada Kumar ve diğ. (2014) manganez ferrit manyetik nanopartiküller içeren tek katmanlı grafen oksit hibritlerini sentezlemişlerdir. Çarpışma tekniği ile hazırlanan nanohibritler, atomik kuvvet ve taramalı elektron mikroskopileri, Fourier dönüştürülmüş kızılötesi spektroskopisi, Raman spektroskopisi, X-ışını kırınımı ve yüzey alanı ölçümleri kullanılarak karakterize edildi. Nano deneylerin adsorpsiyon kinetiklerini ve adsorpsiyon kapasitelerini ölçmek için toplu deneyler yapıldı ve $MnFe_2O_4$ nanopartikülleri ile $GO-MnFe_2O_4$ nanohibrit yapıları karşılaştırıldı. $MnFe_2O_4$ adsorbentinin adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II), As(III) ve As(V) iyonları için sırasıyla 488, 97, 136 mg/g dır. $GO-MnFe_2O_4$ adsorbentinin adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II), As(III) ve As(V) iyonları için sırasıyla 673, 146, 207 mg/g dır. $GO-MnFe_2O_4$ nanohibritlerinin adsorpsiyon kapasitesinin, şu ana kadar Pb(II), As(III), As(V) iyonlarının uzaklaştırılması için bildirilen tüm adsorbanlardan üstün olduğu gözlemlenmiştir. Bu mükemmel adsorpsiyon özelliği, hibrid sistemin benzersiz katmanlı yapısı (maksimum yüzey alanına izin veren) ve hem GO hemde $MnFe_2O_4$ nanopartikülün iyi adsorpsiyon özelliklerinin kombinasyonundan kaynaklandığını belirtmişlerdir (Kumar ve diğ. 2014).

Mukherjee ve ark. (2016) grafen oksit (GO) katkılanmış mixed matrix membrane (MMM), solventsiz uyarılmış faz ters çevirme yöntemi ile hazırlamışlardır. MMM, moleküler ağırlık kesme, gözeneklilik, geçirgenlik, ortalama gözenek boyutu, gözenek boyutu dağılımı, temas açısı, zeta potansiyeli ve mekanik mukavemet açısından karakterize edilmiştir. Membran oldukça geçirgen, hidrofilik hale gelmiş ve GO ilave edilmiştir. Yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü taramalı elektron ve atomik kuvvet mikroskopisi ile incelenmiştir. Ağır metallerin uzaklaştırılması için MMM'nin etkinliği, geliştirilen MMM kullanılarak araştırılmıştır. Ortam pH'ı 6.7, 6.5, 6.4 ve 3.5'de sırasıyla Pb^{2+} (79 mg/g), Cu^{2+} (75 mg/g), Cd^{2+} (68 mg/g) ve Cr^{6+} (154 mg/g) için yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdi. Kararlı durum permeat akısı, 414 kPa transmembran basınç düşüşünde ve 40 l/s çapraz akış hızında 50 mg/l besleme konsantrasyonu için 30 l/m²h civarındadır. Pb, Cu, Cd ve Cr'in giderilmesi, çeşitli çalışma koşulları için %90 ile %96 arasındadır ve farklı metal iyonları için kırılma süresi yaklaşık 10 saattir.

Adsorpsiyon, difüzyon ve konveksiyon etkileşimi nedeniyle ağırlıkça % 0,2 GO'ya sahip membranın optimum olduğu bulunmuştur. En iyi filtrasyon performansı, test edilen çalışma koşullarında pH=10, TMP 414 kPa, CFR 40 l/s'de gözlenmiştir (Mukherjee ve diğ. 2016)

GO ağır metal giderimi dışında adsorbent olarak üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bir tanesi ise Gao ve diğ. (2012) yapmış olduğu tetrasiklin antibiyotiklerin sulu çözeltiden grafen oksit tarafından adsorpsiyonu ve uzaklaştırılması ile ilgilidir. Son yıllarda su ortamlarındaki tetrasiklinler de dahil olmak üzere antibiyotiklerin kirletmesi konusunda önemli endişeler ortaya çıkmıştır. Mevcut çalışmada, grafen oksit, mükemmel hidrofilikliğı, özel yapısı ve yüksek yüzey alanı nedeniyle tetrasiklin antibiyotiklerin sulu çözeltiden giderilmesi için bir adsorban olarak kullanılmıştır. Tetrasiklinin grafen oksit üzerine adsorpsiyonu için mekanizmanın π - π etkileşimi ve katyon- π bağlanması ile olduğu belirlenmiştir. Tetrasiklin molekülündeki halka yapısı ve grafen oksidin altıgen hücreleri, aralarında π - π etkileşimini kolaylaştırır ve tetrasiklin C₄ halkası üzerindeki amino grubu ile grafen π -elektron bakımından zengin yapıların katyon- π bağlanması gerçekleşti. Adsorpsiyon kinetiğı, yalancı ikinci dereceden modele mükemmel uyum sağladığı saptanmıştır (Gao ve diğ. 2012).

Yapılan başka bir çalışmada Das ve Sharma (2020) metil oranj boyanın giderilmesinde GO tabanlı bir nanokompoziti adsorban olarak kullanmışlardır. Çeşitli endüstrilerde sık kullanılan metil oranj (MO) boyası, toksik yapısı nedeniyle çevre için bir tehdittir. Çevreye bırakılmadan önce çeşitli endüstrilerin atık sularının arıtılması gerekir. Burada, metil oranj boyanın giderilmesi için bir adsorban olarak Gd₂O₃/Bi₂O₃@GO nanokompozitini tek potlu hidrotermal yöntemiyle sentezlenmiştir. X-Işını kırınımı (XRD) çalışmasından GO tabakalarında hegzagonal Bi₂O₃ nanoparçacığı ve kübik Gd₂O₃ nanoparçacığı bulundu ve nanokompozitteki fonksiyonel gruplar da Fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi tekniğı ile doğrulanmıştır. Morfolojik olarak GO tabakalarında tanecik tipi Bi₂O₃ nanoparçacık ve granüler Gd₂O₃ nanoparçacık gözlenmiştir ve bunlar geçirilimli elektron mikroskopisi (TEM) tekniğı ile analiz edilmiştir. Optimize edilmiş temas süresi (45 dakika), miktar (5 mg), pH (6) ve sıcaklıkta (35°C) adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Bi₂O₃@GO, Gd₂O₃@GO ve Gd₂O₃/Bi₂O₃@GO nanokompozitinin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 308 mg g⁻¹ ve 392 mg g⁻¹ ve 544 mg g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Bi₂O₃@GO, Gd₂O₃@GO ve Gd₂O₃/Bi₂O₃@GO nanokompozitinin giderim verimi sırasıyla %72, %82,3 ve % 95'tir. MO boyasının giderilmesinde yer alan adsorpsiyon işlemi, Langmuir izotermini ve yalancı ikinci derece kinetik modunu takip etmiştir (Das ve Sharma 2020).

7. DENEYSEL BÖLÜM

7.1 Ölçüm Sitemleri

Sentezlenmiş silika nanopartikül kaplı GO'da eser metalin adsorpsiyon/desorpsiyon özellikleri için döteryum zemin düzeltmeli bir Perkin-Elmer Analyst 700 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) (Norwalk, CT, ABD) kullanıldı. Tüm ölçümler bir hava/asetilen alevinde gerçekleştirildi. Çalışma elemanları için işletim parametreleri (dalga boyu ve yarık genişliğine sahip oyuk katot lambası) üretici tarafından tavsiye edildiği gibi ayarlandı. Ölçülen tüm pH, elektrotlu bir WTW marka pH metre (Almanya) ile yapıldı. Tüm çalışma boyunca, hassas (İsveç) marka XB 220A model terazi, Nüve FN 055 model fırın (Türkiye), VWR marka orbital çalkalayıcı (ABD) ve ZX klasik model vorteks karıştırıcı (Velp Scientifica, Usmate, İtalya) sırasıyla tartmak, kurutmak, silika nanopartikül kaplı GO sentezlemek için ve uzaklaştırma-ön deriştirmede kullanılmıştır. Malzemenin santrifüjü ve testleri Nüve (NF400 model, Türkiye) marka cihaz ile yapılmıştır. Sentezlenmiş silika nanopartikül kaplı GO'nun karakterizasyonu için GNR marka, APD 2000 PRO model difraktometre (XRD, İtalya) ve Zeiss Supra 401 VP alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM, Almanya) kullanılmıştır. XRD sistemi, 0.1 tarama hızıyla CuK α radyasyonu (1.54059 Å) kullanılarak 40 kV ve 30 mA'da gerçekleştirildi. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri, 15 kV'de ölçülmüştür.

7.2 Kimyasallar ve Çözeltiler

Tüm yıkama, seyreltme ve çözelti hazırlamalarda, ters ozmoz sistemi ile elde edilen ultra saf (UP) (Human Corporation, Seoul, Korea) tip I su (direnç 18,2 M Ω cm⁻¹) kullanıldı. HNO₃ ve HCl suprapur kalitesinde kullanılmıştır (Merck Darmstadt). Dispersiv fazdaki GO (suda 8 g/ml) Nanografi-Türkiye'den temin edilmiştir. Silika nanopartikül kaplı GO (GO-SiO₂) sentezinde etil alkol (% 98 saflık,

Isolab), amonyak (%99, carlo-erba) ve % 98 saflık tetraetilortosilikat (TEOS, Evonik Industries AG-Almanya) kullanılmıştır. Tüm plastik ve cam eşyalar, seyreltik HNO₃ (1+9) ile yıkanarak temizlendi ve kullanımdan önce damıtılmış su ile durulandı. Elementlerin stok çözeltisi (1000 mg/L), %1 HNO₃ içinde uygun miktarlarda nitrat tuzlarından hazırlandı ve kullanımdan önce günlük olarak seyreltildi. Zn (II), Pb (II), Ni (II), Cu (II) ve Cd (II) 'nin kalibrasyon standart çözeltisi, ilgili analitin 1000 mg L⁻¹ stok çözeltisinin uygun seyreltmeleri yoluyla günlük olarak hazırlanmıştır (Carlo Erba). Analitlerin konsantrasyonları, kör çözelti sinyali için absorbanstın düzeltilmesinden sonra doğrudan kalibrasyon grafiklerinden elde edilmiştir. pH değişiklikleri, pH 4-6 için amonyum asetik asit türevi (CH₃COOH / CHCOONH₄, 0,1 mol L⁻¹), pH 7 için fosfat (Na₂HPO₄ / NaH₂PO₄, 0,1 mol L⁻¹) ve pH 8-10 için amonyum klorür (NH₃/NH₄Cl, 0,1 mol L⁻¹) dahil olmak üzere uygun tamponlar kullanılarak yapılmıştır.

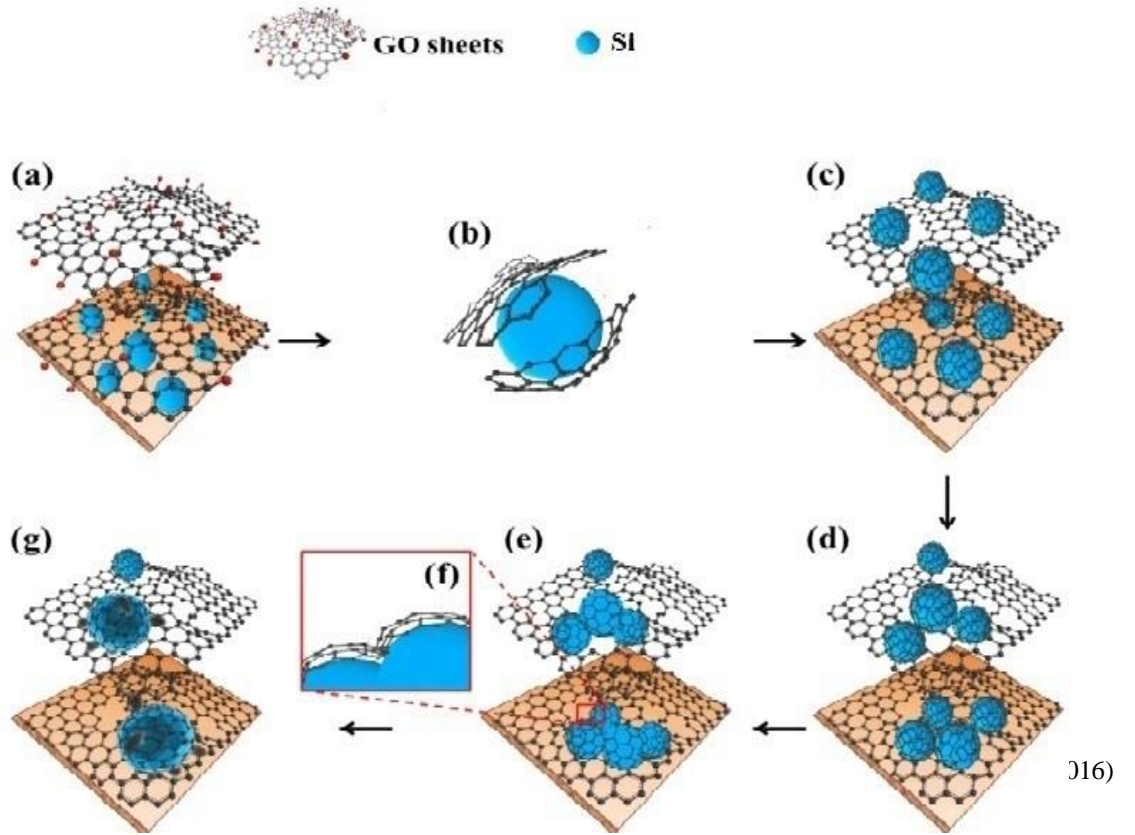
7.3 Çalışılan Gerçek Örnekler

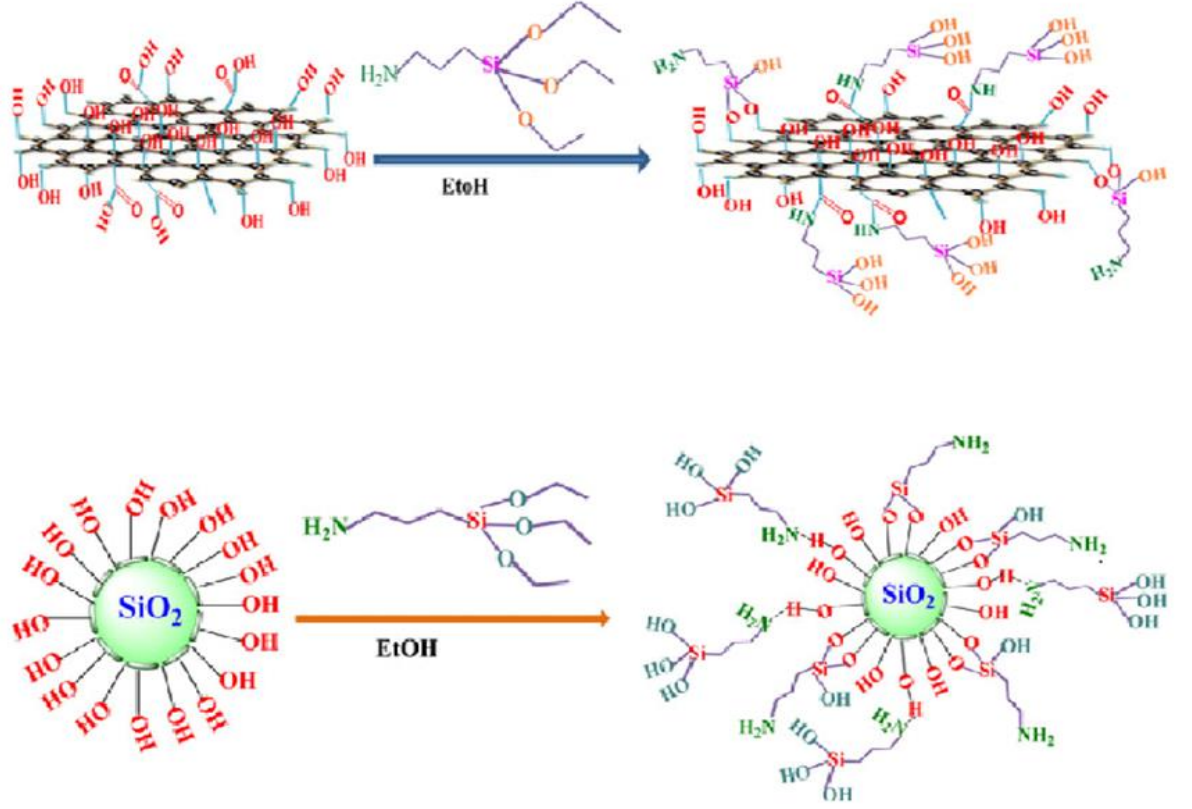
Optimize edilmiş giderim ve ön deriştirme yöntemi, musluk suyu (analitik kimya laboratuvarından), endüstriyel atık giriş ve iki çıkış (Denizli, Türkiye) ile iki termal su (Denizli, Türkiye'den, Karahayıt kırmızı su ve Pamukkale suyu) dahil olmak üzere beş gerçek su numunesi üzerinde denendi. Su analizinin tamamı, toplandıktan hemen sonra pH~2'ye konsantre HNO₃ ilavesi ile ayarlandı, herhangi bir partikül veya potansiyel olarak çözünmeyen malzemeleri gidermek için bir selüloz asetik asit türevli membran filtre (Millipore, 0,45 mm gözenek boyutu) ile süzöldü ve daha sonra önceden temizlenmiş polietilen şişeler içine kondu. Endüstriyel Atık Su için Sertifikalı Referans Malzemesi BCR 715 (Referans Malzemeler ve Ölçümler Enstitüsü, Geel, Belçika) 10 kat seyreltildi ve ardından tampon solüsyonu ile istenen pH'a ayarlandı.

7.4 Materyal ve Yöntem

7.4.1 GO-SiO₂ Sentezi

Silika nanopartikül kaplı GO'nun sentez aşamasında, Kou ve Gao (2011) tarafından yapılmış çalışmadaki katmanlı nanohibrit yapı elde etmek için sentez yönteminde yapılan bazı değişikliklerle malzeme sentezlenmiştir. Etil alkol (% 98), Su (18,3 µS) ve yaklaşık 14,4 g GO (suda dispersiyon 8 g/ml) 7:1 hacminde bir behere konup, pH'ı 10 civarında tutmak için 0,63 mol NH₄OH ve 5,6 mL %98 TEOS eklenerek çözelti 900 rpm'de 12 saat boyunca bir orbital çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Karışım içindeki TEOS-GO toplamlarının hacimce oranı 3:1'dir. Sentez tamamlandıktan sonra, karışım ortamı pH'ı 7 olana kadar UP su ve etil alkol ile yıkandı ve vakumlu kurutucuda kurutuldu. Sentezlenen GO-SiO₂ hibrit malzemenin atomik yapısı FESEM ve XRD analizleriyle karakterize edildi.





Şekil 7.4: GO-SiO₂ nanohibrit yapının kimyasal yapısının gösterimi (Hou ve diğ. 2017)

7.5 Eser Metallerin Giderilmesi/Önderiştirilmesi ve Katı Faz Ekstraksiyonu

Seçilen metallerin sulu çözeltiden giderimi prosedürü, vida kapaklı 15 mL polipropilen santrifüj tüpünde gerçekleştirildi. 10 mL model çözeltiye (1 mg L⁻¹ Ni, Zn, Co ve Cd; 2 mg L⁻¹ Cr ve Cu, 4 mg L⁻¹ Pb), 0,15 mg GO-SiO₂ adsorbantı tüpe eklenmiştir. Çözelti pH'ı ölçüldü ve yaklaşık 7 olduğu bulundu. Test tüpü 30 saniye süreyle hafifçe elle çalkalandı ve ardından 2 dakika 1600 rpm hızında vorteksle çalkalandı. Karışık çözeltiyi katı fazdan kolayca ayırmak için 5 dakika, 4000 rpm'de santrifüjleme yapıldı. Bu işlemten sonra, üst sulu faz katı fazdan pipetle alındı. Alınan üst faz, metal iyon derişimleri katı faz ekstraksiyon öncesi FAAS ile analizlendi. İkinci aşamada (metallerin ekstraksiyonu), GO-SiO₂ adsorbantına adsorplanan metal iyonlarının geri kazanım testleri yapıldı. Bunun için, üst faz alındıktan sonra geriye kalan metal iyonu yüklü GO-SiO₂ adsorbantına, eluasyon

çözültüsü olarak, 1 mL 2,0 M HNO₃, GO-SiO₂ adsorbantı test tüpüne ilave edildi ve 30 saniye süreyle hafifçe önce elle, daha sonra 2 dk 1600 rpm'de vorteksle çalkalandı. Son aşamada, GO-SiO₂ adsorbantından metallerin elüsyonu için 5 dakika, 4000 rpm'de santrifüj yapıldı. Elüat içindeki eser metallerin geri alınma yüzdeleri FAAS ile ölçülen absorpsiyon değerleri kalibrasyon grafiğinde yerine koyularak hesaplandı. Yapılan hesaplamada yöntem için deriştirme faktörünün yaklaşık 10 olduğu bulundu.

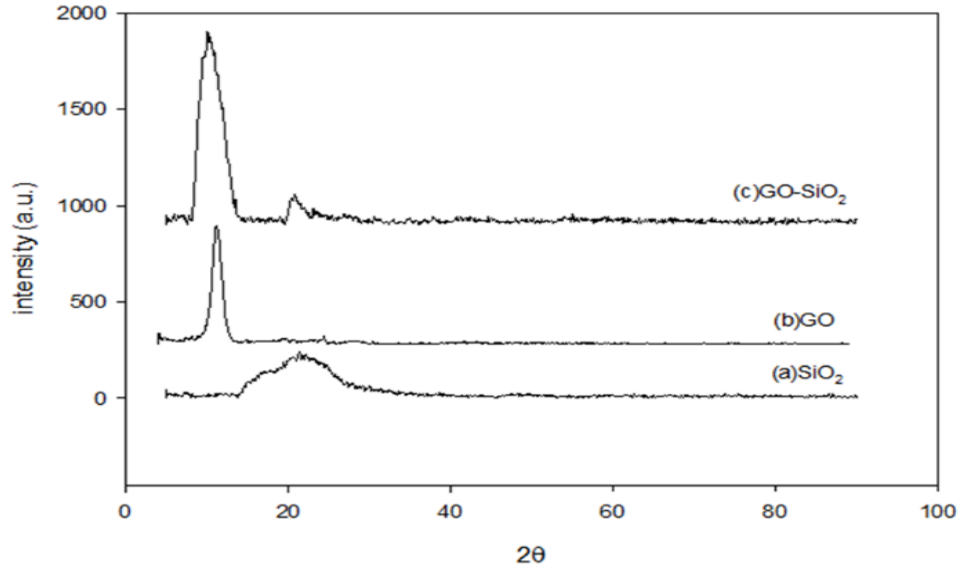
8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1 Sentezlenmiş Silica Nanopartikül Kaplı Grafen Oksitin (GO-SiO₂) Karakterizasyonu

X Işını Kırınımı (XRD) analizi, malzemenin yapısal karakterizasyonunu araştırmak için uygun bir tekniktir. Malzemenin kristalografik yönünü ve tane boyutunu belirlemek amacıyla XRD analizi ile incelenmiştir. Şekil 8.5’de, GO-SiO₂ malzemesinin X ışını kırınım modelini göstermektedir. GO'nun olası yapısı olan 10° civarında pikin ve bu değere karşılık gelen yönün (002) olduğu görülmektedir. GO'nun ara katman aralığı (d) Bragg yasasına göre hesaplanabilir ve grafen katmanları arasındaki mesafe 0,9 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, 2θ= 21° civarında zayıf bir şekilde gözlemlenen bir pikin, amorf silis nanopartiküllerine ait olduğu varsayılır. Kou ve diğ., GO'nun (002) düzlemlerinin X-ışını yansımaya karşılık gelen 2θ= 10.2°deki bezelye ve 2θ= 23°deki tepe noktasının esas olarak silis amorf silika nanopartiküllerinin yapısından kaynaklandığı belirtilmiştir. Diğer araştırmacılar tarafından da benzer sonuçlar bildirilmiştir (Kou ve diğ. 2011, Ghorbani ve diğ. 2015). GO-SiO₂'nin partikül boyutu (D) debye-Scherrer formülünden hesaplandı.

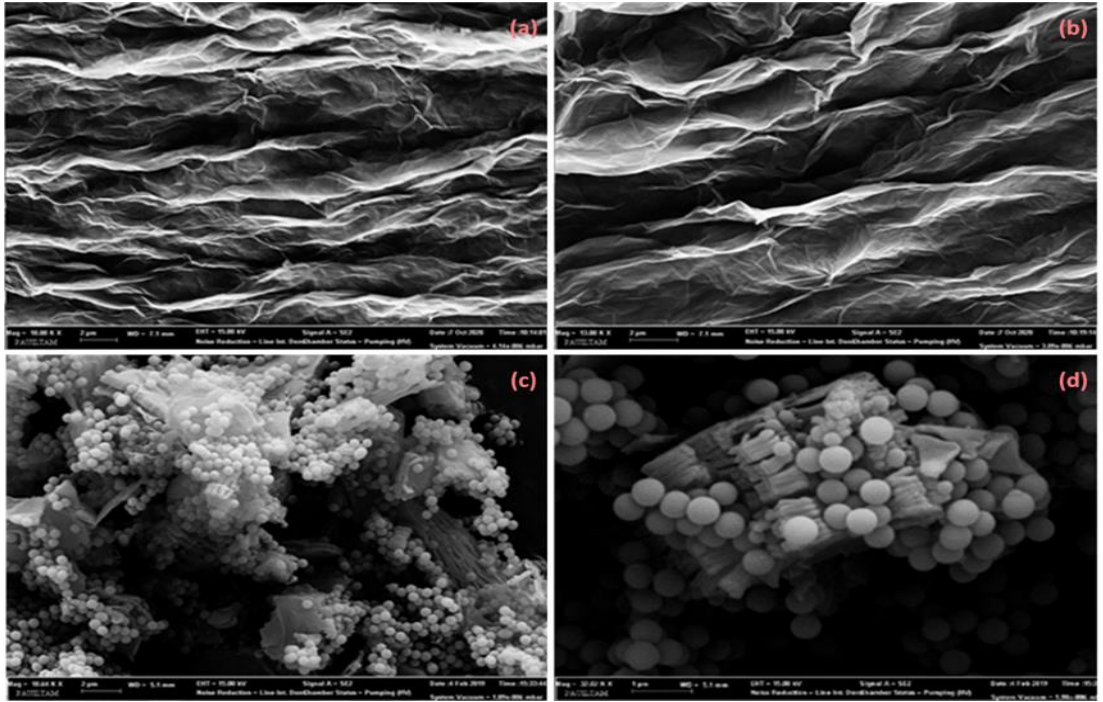
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Burada k sabiti, 0.94 yarı maksimumda (FWHM) tam genişlikte alınan şekil faktörüdür, λ X ışınlarının dalga boyu (Cuka için 1.5406 Å) ve Bragg açısıdır (Cullity 1978). GO-SiO₂'nin ortalama partikül boyutu 1.83 nm olarak hesaplandı.



Şekil 8.5: GO-SiO₂'nin XRD modeli

Stöber parçacığı indirgenmiş grafen oksidin (GO) morfolojisi ve yapısı, numunelerin mikro yapısını araştırmak için uygun bir yöntem olan Alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak analiz edildi. Şekil 8.6'da, GO-SiO₂ farklı büyütmelerinin morfolojis verilmiştir.

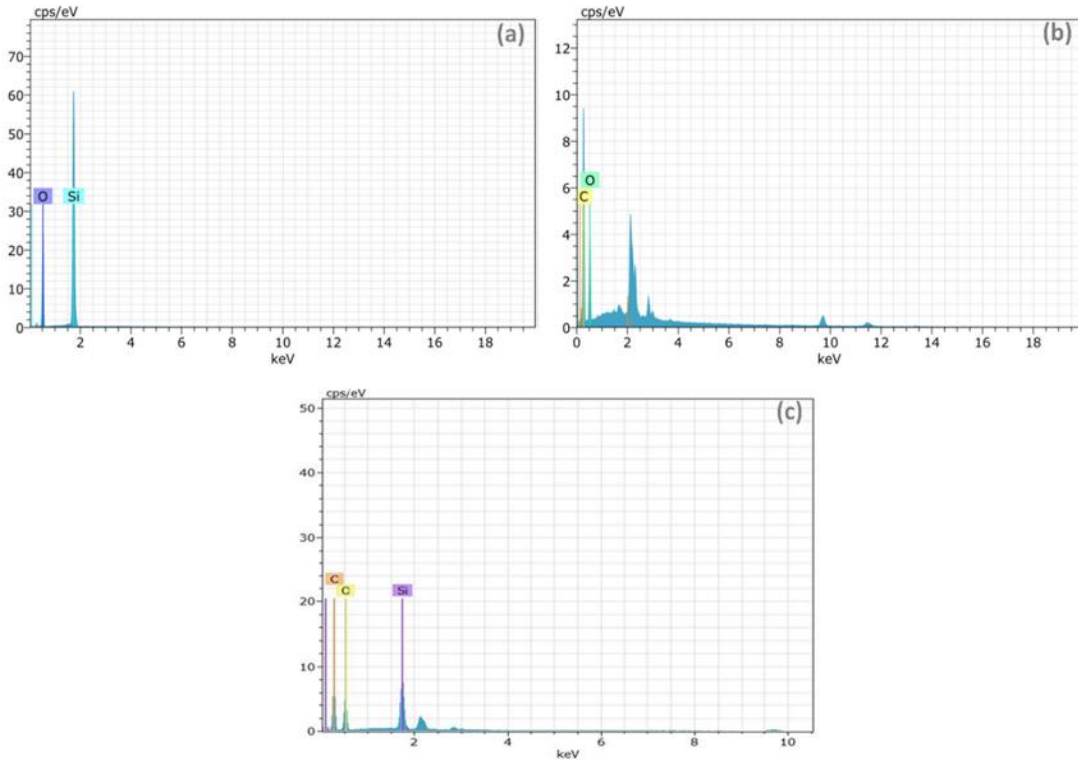


Şekil 8.6: Sırasıyla (a, b) GO x10000 ve x13000, (c, d) GO-SiO₂ x10000 ve x30000 büyütmelerinin FESEM görüntüleri.

Mikrograftan, GO'nun GO katmanları üzerinde yoğun olarak katmanlı yapı ve silika nanopartiküller bulunduğu görülüyor. GO-SiO₂ hibrit yapısının, katmanlı GO tabakalarının yüzeyinde silika nanopartiküllerin homojen bir dağılım gösterdiği gözlenmiştir. Elde etmiş olduğumuz SiO₂-GO yapıya benzer bir yapı, Wu ve diğ. (2013) tarafından modifiye edilmiş bir Hummers yöntemi ile hazırlandığı bildirilmiştir.

GO yüzeyine silikanın yapıldığı bildirilmektedir. Farklı bir çalışmada, SiO₂-GO nanohibritlerini iki aşamalı sol-jel yöntemiyle sentezledi. SiO₂ nanopartiküllerinin GO yüzeyinde çöktüğü ve GO tabakalarının silika nanopartiküller ile başarıyla kaplandığını belirtmişlerdir (Ramezanzadeh ve diğ. 2016).

GO-SiO₂ hibrit yapısının stokiyometrisi FESEM donanımlı EDS ünitesi ile incelendi. GO-SiO₂'nin EDS spektrumu Şekil 8.7'de gösterilmektedir. C, O ve Si



atom oranlarının sırasıyla %59.90, %34.96 ve %5.14 olduğu bulunmuştur.

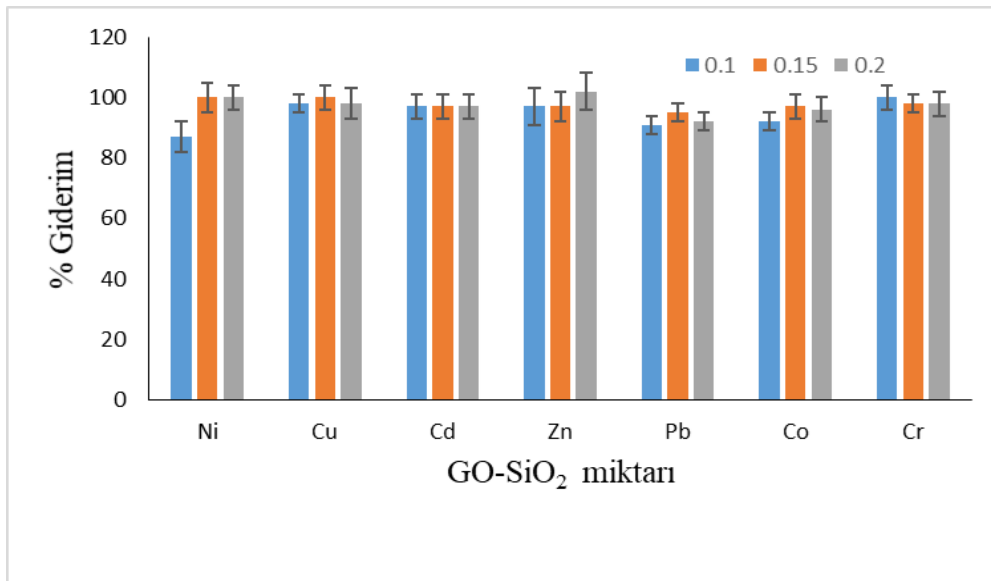
Şekil 8.7: (a) SiO₂, (b) GO ve (c) GO-SiO₂'nin EDS spektrumu

8.2 Katı Faz Ekstraksiyonu için Giderim/Önderiştirme Koşullarının Optimizasyonu

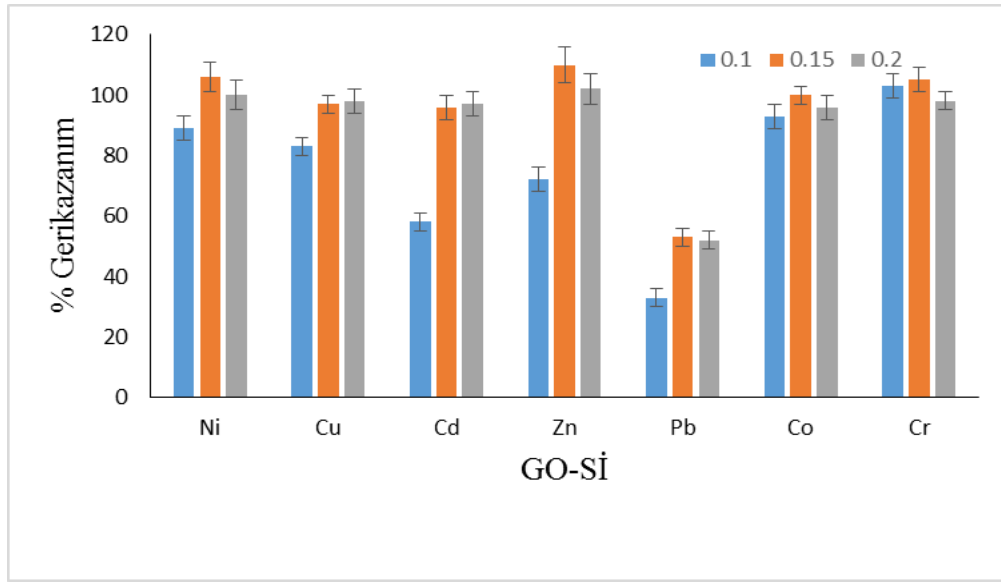
Bu çalışmada, metal iyonlarının sudan uzaklaştırılma/önderiştirme faktörünü etkileyen önemli faktör olan katı faz miktarı ve pH etkisi, birlikte optimize edilmiştir. Ayrıca eluent tipi, derşimi ve hacmi ile numune hacmi ve yeniden kullanılabilir faktörün etkisi, önderiştirme özellikleri için optimize edilmiştir. Aynı zamanda, optimize edilmiş yöntem için yöntem geçerlilik testleriyle, gerçek örneklerle uygulanması da çalışıldı.

8.3 Analitlerin Geri Kazanılmasında Katı Faz Miktarının Etkisi

Hedef iyonların giderimi ve geri kazanımı üzerindeki adsorban miktarının etkisini araştırmak için sentezlenmiş olan GO-SiO₂ farklı miktarları için deneylerimizde 0,1, 0,15 ve 0,2 g denenmiştir. Seçilen iyonların en iyi giderim %5,5'in üzerinde bağıl standart sapma ile (R>%92) 0,15 g ve 0,2 g GO-SiO₂ kullandığımızda gözlemlendi. Bu yüzden, 0,15g GO-SiO₂ optimum adsorban miktarı olarak tercih edilmiştir. Giderim sonuçları şekil 8.8'de verilmiştir. Giderim çalışmalarlarıyla eş zamanlı olarak geri kazanım deneyleride her üç katı faz miktarı için çalışılmış ve sonuçları şekil 8.9'da verilmiştir.



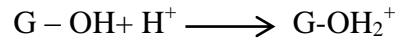
Şekil 8.8: GO-SiO₂ miktarının metal iyonlarının giderilmesine etkisi



Şekil 8.9: GO-SiO₂ miktarının metal iyonlarının geri kazanıma etkisi (pH~7)

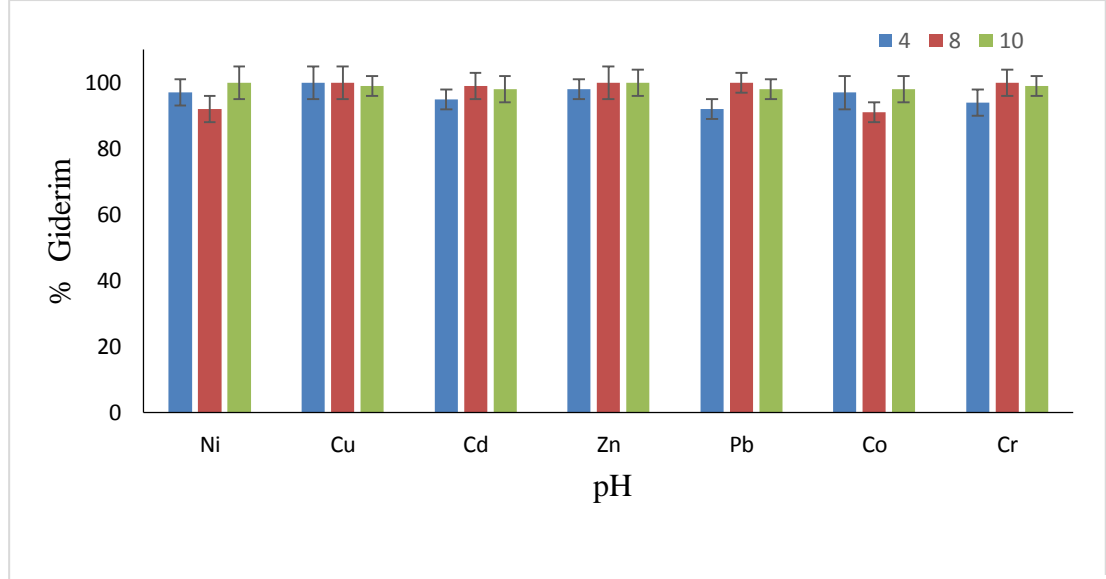
8.4 Analitlerin Geri Kazanılmasında pH Etkisi

Gerçek örnek analizlerinde pH değerinin etkisi, hedef iyonların giderimi ve geri kazanımı için çok önemli bir parametredir. pH, iyonlaşma derecesi, adsorbantın yüzey yükü ve adsorbant tipi üzerinde önemli bir rol oynar. Bu noktada, GO'nun -COOH ve -OH grupları hedef analit iyonları ile reaksiyona girerek yüzeyde adsorbe edilirler. pH değıştikçe GO'nun yüzeyinde protonasyon veya proton giderme reaksiyonu meydana gelebilir. GO'nun yüzey yükü, Zhao ve ark.'da (2011) bildirildiği gibi düşük pH değerlerinde (pH <4) protonasyon reaksiyonundan dolayı pozitifdir.

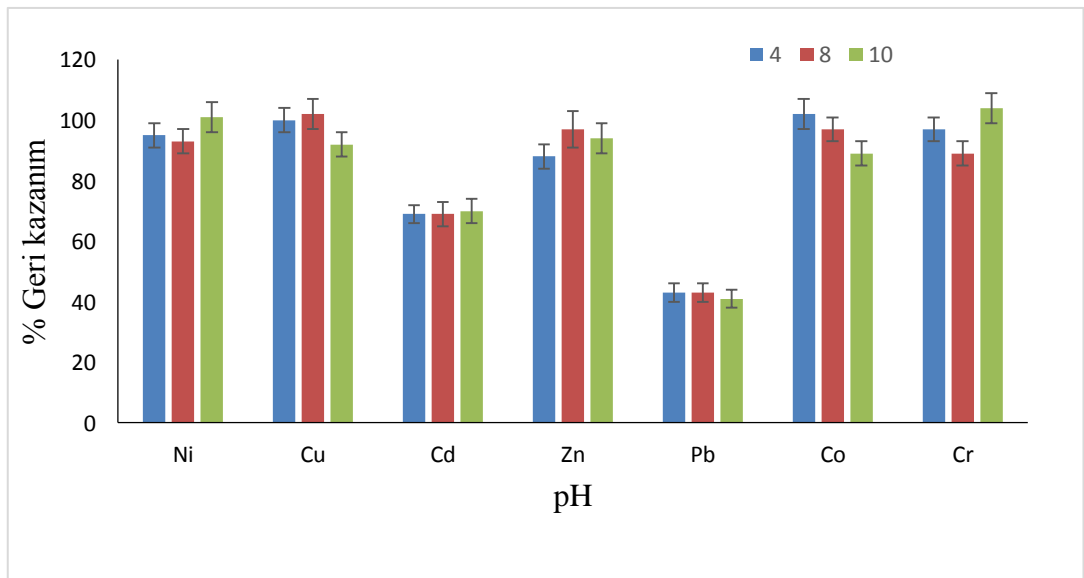


Analitlerin geri kazanılmasında pH etkisi asit ve baz çözeltileri yardımıyla sağlanmıştır. pH 4,8 ve 10 için 3 paralel çalışma yapılmıştır. Şekil 8.10'da pH'ın giderim üzerindeki etkisi görünmektedir. Sonuçlara göre, geliştirilen malzemenin dSPE (GO-SiO₂) için en iyi adsorpsiyon değeri çalışılan tüm pH değerlerinde %85 ve üzerinde bulunmuştur. Eş zamanlı gerçekleştirilen geri kazanım deneylerinde ise, en yüksek geri kazanım değerlerine Cd ve Pb metalleri dışında aynı pH aralığında %80 ve üzeri olarak ulaşılmıştır. Düşük pH değerlerinde geri kazanım değerlerinin %80'in altına düştüğü tespit edildi. Bunun, pozitif yüklü GO yüzeyi ile metal

iyonları arasındaki elektrostatik itmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 8.11'den görülebileceği gibi, hedef analitlerin geri kazanım değerleri, daha yüksek pH değerlerinde benzerdi. Hidroksil komplekslerinde çökelen hedef iyonların oluşması ve çökeltmenin artması bu durumun bir nedeni olabilir.



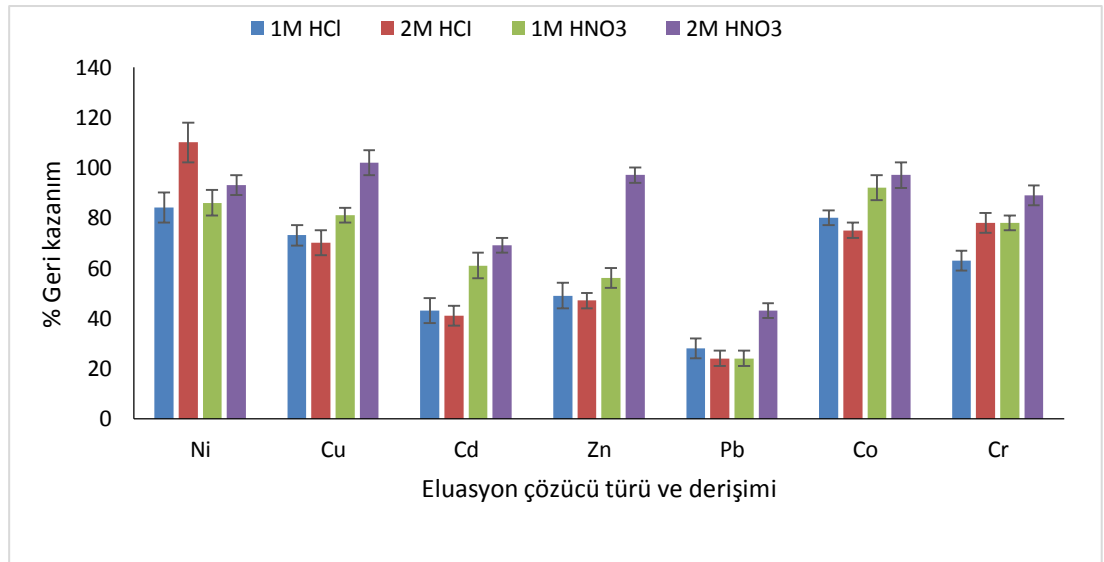
Şekil 8.10: pH'm metal iyonlarının giderilmesine etkisi



Şekil 8.11: pH'm metal iyonlarının geri kazanılmasına etkisi

8.5 Analitlerin Geri Kazanılmasında Eluasyon Çözücü Türü Etkisi

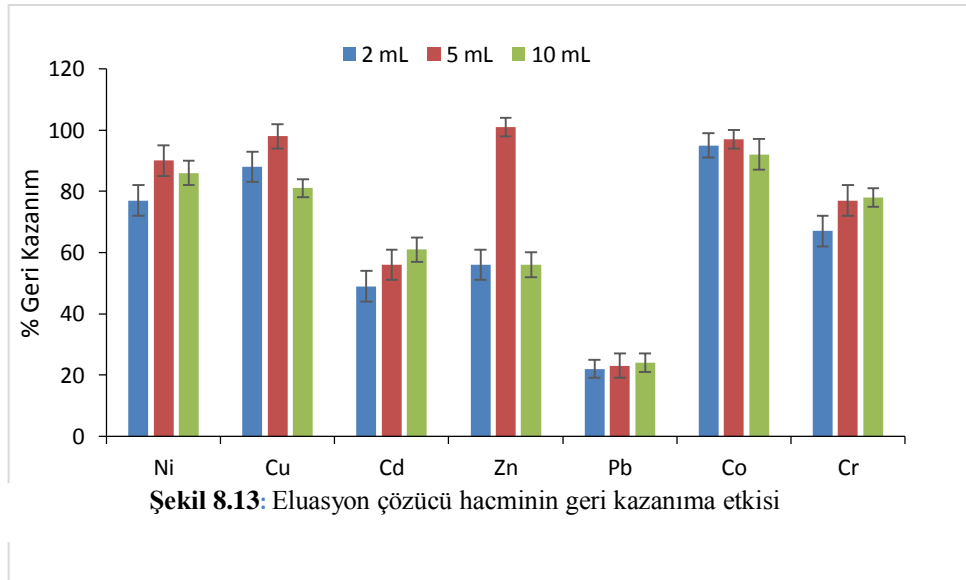
Katı faz ekstraksiyonu için geliştirilen malzeme (GO-SiO₂) aracılığıyla hedef analitlerin desorpsiyonu ve en verimli eluent tipini sağlamak için deneyler, iki farklı eluent tipi, HCl ve HNO₃ ile gerçekleştirildi. Düşük pH değerinde, hedef metal iyonları, metal iyonlarının adsorbent içindeki asit tarafından desorpsiyonuna bağlı olarak daha düşük geri kazanım ve adsorpsiyona sahiptir. Bu nedenle, hangi asit tipinin daha iyi geri kazanıma sahip olduğuna karar vermek için pH 7'de geri kazanma çalışması yapıldı. Bu amaçla 1 M ve 2 M derişimde HCl ile HNO₃ ile denemeler yapıldı. Şekil 8.12'deki sonuca göre HNO₃ (2 mol.L⁻¹), HCl'den daha yüksek geri kazanım verimine sahiptir, bu nedenle daha sonraki deneylerde elüent tipi ve derişimi 2 M HNO₃ olarak kullanılmasına karar verildi.



Şekil 8.12: Eluasyon çözücü türü ve derişiminin geri kazanıma etkisi

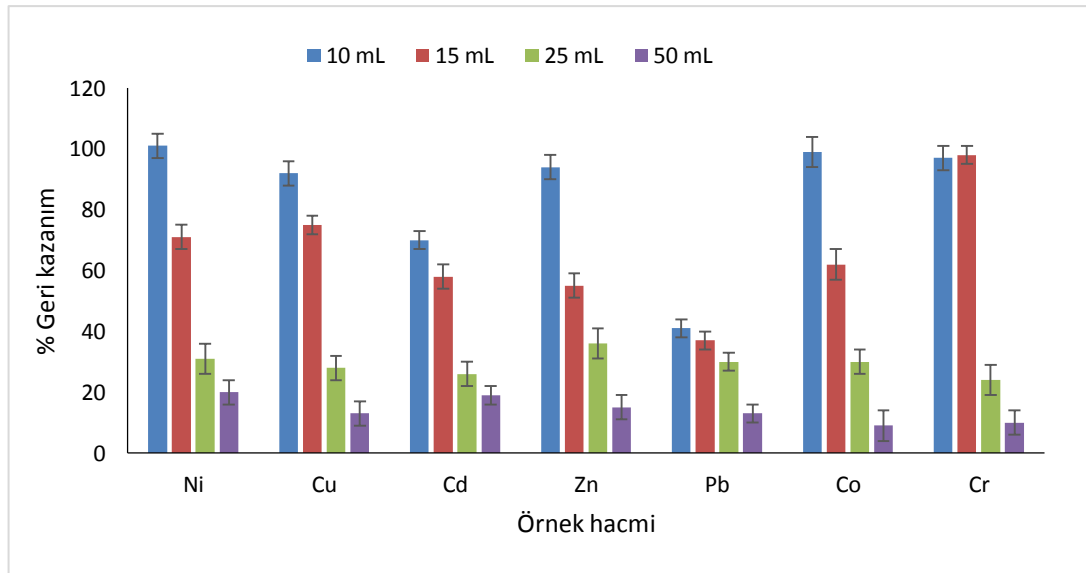
8.6 Analitlerin Geri Kazanılmasında Eluasyon Çözücü Hacmi Etkisi

Şekil 8.11, farklı HNO_3 konsantrasyonlarında her hedef iyon için geri kazanımları göstermektedir. Şekil 8.12'de görüldüğü gibi, HNO_3 hacimlerinin 2'den 10 ml'ye çıkmasıyla geri kazanım verimleri artmıştır. Ancak 10 mL elüent hacminde Zn için geri kazanım değerinin düştüğü, diğer metaller için ise 5 mL elüent hacmi ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Cd ve Pb için her üç hacim içinde kantitatif geri kazanımlar elde edilmedi ($R < 56$). Bu nedenle, sonraki çalışmalar için elüent hacminin, 5 ml 2 mol L^{-1} HNO_3 olmasına karar verildi. Katı faz ekstraksiyonunda, elüsyon hacmi, zenginleştirme faktörünün yüksek çıkması için mümkün olduğu kadar küçük olması istenen bir özelliktir. Bu amaçla, yüksek zenginleştirme faktörü için 5 mL elüsyon hacmi kuruluğa kadar buharlaştırılıp, son hacim 1 mL 2 M HNO_3 ile tamamlandı ve FAAS mikro-numune enjekte moduna göre enjekte edildi (Baig ve diğ. 2012).



8.7 Analitlerin Geri Kazanılmasında Örnek Hacmin Etkisi

Bu çalışmanın temel amacı, geliştirilen malzeme üzerine eser metal iyonlarının adsorbsiyonunun gerçek su örneklerine uygulanmasıdır. Bilindiği gibi su numunelerinde çok düşük konsantrasyonda metal iyonları bulunmaktadır. Bu nedenle, numune hacmi, düşük derişimli hedef iyonların derişimlerini zenginleştirmek ve en yüksek zenginleştirme faktörünü elde etmek için önemlidir. 10, 15, 25 ve 50 mL örnek hacim miktarları çalışıldı. Şekil 8.13'de görüldüğü gibi, örnek hacminin artmasıyla geri kazanım değerlerinde önemli oranda düşme olmuştur. Cr hariç, 10 mL örnek hacminde hedef analitlerin geri kazanımları en yüksek bulundu. Burada Cd ve Pb için tüm örnek hacimlerinde kantitatif geri kazanım değerlerine ulaşılamadı. Cr için örnek hacmi 15 mL olarak gözlemlendi. Örnek hacimlerindeki artış ile geri kazanım değerlerinin azalması, katı faz tarafından hedef iyonların tutulmasının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha yüksek numune hacimlerinde, hedef iyonlar sorbent ile daha az temas halinde olabilir veya bir eluent gibi davranabilir. Önderişime faktörü, numune hacminin eluent hacmine bölünmesiyle hesaplanmaktadır. Buna göre, önderişime faktörü Ni, Cu, Zn ve Co için 10 iken, Cr için bu değer 15 kat olarak hesaplanmıştır. Cd ve Pb için nicel geri kazanımlar %65'in altında bulundu.



Şekil 8.14: Örnek hacmin geri kazanıma etkisi

8.8 Analitlerin Geri Kazanılmasında Yabancı İyonların Etkisi

Sudaki yabancı iyonlar, metal iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayini için bir girişim etkisi gösterebilir. Bu çalışmada, gerçek su örnekleri özelinde matris iyonları incelenmiş, ayrıca GO-SiO₂'den metal iyonlarının geri kazanımına etkileri değerlendirildi. Tablo 8.2'de eklenen yabancı iyonların tuzları ve tolere edilebilir düzeyleri verildi. Model çözeltiler, 10 mL de 10 µg Ni, Zn, Co, Cd; 20 µg Cr ve Cu, 40 µg Pb iyonları olacak şekilde hazırlandı. Yabancı iyon taramasında, yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona doğru üç tekrarlı denemeler yapılarak Tablo 8.2 oluşturuldu. Cd ve Pb için geri kazanımlar %60'ın altında bulundu, düşük matris iyon konsantrasyonlarında benzer sonuçlar elde edildi. Bu nedenle, Pb ve Cd yöntem doğrulama adımlarında ve gerçek örnek analizlerinde değerlendirilmeye alınmamıştır. Diğer metaller için kantitatif geri kazanım sonuçları, %6 bağıl standart sapma ile % 88'in üzerinde hesaplandı.

Tablo 8.2: GO-SiO₂ ile katı faz ekstraksiyonunda hedef analitlerin geri kazanımına yabancı iyonların etkisi

Yabancı iyon	Eklenen iyon bileşiği	Tolere edilebilir derişim (mg L ⁻¹ , N=3)
Na ⁺	NaCl	12.000
K ⁺	KCl	600
Ca ²⁺	CaCl ₂	400
Mg ²⁺	MgSO ₄	500
Cl ⁻	NaCl	12.000
SO ₄ ²⁻	MgSO ₄	4.000
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	600

8.9 GO-SiO₂ Katı Faz Ekstarksiyon Yöntem Geçerlilik Ölçütleri

Yöntemin geçerlilik testleri optimize edilmiş şartlar altında yapılan deneyler ile sağlandı. Bu amaçla doğrusal aralık, gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ), kesinlik ve doğruluk test edildi. Kalibrasyon grafiklerinin doğrusal aralığı, tüm metal iyonları için %95 güven seviyesinde istatistiksel Mandel testi ile değerlendirildi. LOD ve LOQ, hesabında hedef iyonlar için 15 tane kör numuneyle model çalışmalar yapıldı. Kör numuneler optimize edilmiş şartlarda toplanan eluatlar FAAS ile absorbans değerleri ölçüldü. Ölçülen her absorbans değerinin ortalamasıyla sinyal-gürültü (S/N) oranının 3 katı standart sapması ile toplanarak LOD, 10 katı standart sapması ile toplanarak LOQ değeri kalibrasyon denkleminde yerine konarak hesaplandı. En düşük LOD Cu için 5,8 µg^L⁻¹ olarak gözlenirken, en yüksek LOD değeri Zn için 23,0 µg^L⁻¹ oldu. Önerilen yöntemin tekrarlanabilirliği ve ara kesinliği, beş farklı günde 100 ppm Ni, Zn ve Co ile 200ppm, Cr ve Cu standart ekleme ile geri kazanım değerleri hesaplanmış ve tek yönlü ANOVA istatistiki test ile hesaplandı. Tekrarlanabilirlik bağıl standart sapmalar (RSD_r) ve orta kesinlikte bağıl standart sapmalar (RSD_R) %2,5-4,6 aralığındadır. Yönteme ait tüm geçerlilik test sonuçları Tablo 8.3'de verilmiştir. Ayrıca, önerilen yöntemin doğruluğu için sertifikalı referans malzeme (SRM) (BCR 715 Endüstriyel Atık Su) çalışması yapıldı. Yapılan çalışma sonunda, referans malzeme için verilen değerler Pb ve Cd hariç % -1,5 ila % 11,4 bağıl hata aralığında bulundu. Pb ve Cd'nin geri kazanım değerleri için SRM de benzer sonuçlar elde edildi. (sırasıyla %52,4 ve LOQ'dan daha düşük). Tablo 8.4'de BCR 715 için elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

Tablo 8.3: Geliştirilen GO-SiO₂ DSPE -FAAS yönteminin analitik başarımlar ölçütleri

Analytik başarımlar ölçütü	Ni(II)	Pb(II)	Cr(III)	Zn(II)	Cd(II)	Cu(II)	Co(II)
kalibrasyon doğrusu denklemi	A=0,0092[Ni(II)]+0,0097	A=0,0023[Pb(II)]+0,0091	A=0,0076[Cr(III)]-0,0005	A=0,4637[Zn(II)]-0,0814	A=0,0609[Cd(II)]+0,0039	A=0,0236[Cu(II)]+0,0122	A=0,0253[Co(II)]+0,0012
R²	R ² =0,9802	R ² =0,9877	R ² =0,9951	R ² =0,9961	R ² =0,9945	R ² =0,9972	R ² =0,9997
Doğrusal çalışma aralığı, mg L⁻¹	0,5-5,0	2,0-16,0	0,5-4,0	0,25-1,0	0,2-2,0	0,5-4	0,5-3
% Geri Kazanım (%R)	93±4	43±3	89±4	97±3	69±3	102±5	97±5
DeneySEL zenginleştirme faktörü, EF	10	10	15	10	10	10	10
Gözlenebilirlik sınırı (LOD, µg L⁻¹) (3σ, n=10)	13,5	47,5	16,9	23,0	12,7	5,8	6,1
Tayin sınırı (LOQ, µg L⁻¹) (10σ, n=10)	36,7	151,4	38,1	32,5	36,2	16,0	16,1
Günler-içi (tekrarlanabilirlik)*	3,7	7,3	4,5	4,0	6,4	2,5	4,2
Günler-arası (doğruluk)*	4,6	6,6	4,3	3,9	5,8	2,9	3,2

Tablo 8.4: Sertifikalı Referans Malzemesi BCR 715 (Endüstriyel atık su) atıksu numunesinin analiz sonuçları

Analytler	Sertifikalı Derişim (µg L ⁻¹ ±U)	Bulunan Derişim (µg L ⁻¹ ±std.sapma)	Bağlı Hata (%)	BSS (%)	R (%)
Ni(II)	1200±90	1086±67	9,5	6,2	90,5
Pb(II)	490±40	257±37	47,5	14,4	52,4
Cr(III)	1000±90	882±55	11,8	6,2	88,2
Zn(II)	4000±400	4060±395	-1,5	9,7	101,5
Cd(II)	40±5	TSA			
Cu(II)	900±140	934±77	-3,8	8,2	103,8

^aortalama±standart sapma ^b Student t testi, %95 GS'de N:3 için, t_{kritik}= 4,303

8.10 Önerilen Yöntemin Gerçek Su Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen GO-SiO₂ katı faz hibrit malzeme ile gerçek numune çalışmaları yapıldı. Bu amaçla, bir musluk suyu, iki termal (Pamukkale suyu ve Karahayıt Kırmızı su) ve bir endüstriyel atık su (giriş ve çıkıştan olmak üzere) beş örnek için yöntem uygulanmıştır. Uygulamada seçilen tüm su örnekleri süzme işlemi yapılmadan direkt analizlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda, sadece Zn metaline endüstriyel atık su giriş ile Karahayıt Kırmızı suda sırasıyla 25,6 µg L⁻¹ ve 25 µg L⁻¹ ile gözlenebilme sınırı yakınında bulundu. Diğer tüm metal iyonları için değerler LOD'nin altında çıkmıştır. Ayrıca tüm su örneklerine tek derişimde standart ekleme yaparak (100 ppb Ni, Zn, Co için ve 200 ppb Cr, Cu) geri kazanım değerleri hesaplandı. Pb ve Cd hariç tüm metal iyonları için geri kazanım değerleri % 88,7 ile % 116 aralığında, % 15,3 ten düşük bağıl standart sapmayala (BSS) elde edildi. Pb ve Cd için elde edilen değerler, model çalışmalarda olduğu gibi kantitatif geri kazanım değerlerinde çıkmadı. Tüm sonuçlar Tablo 8.5'te verilmiştir. En düşük ve en yüksek geri kazanım değerlerindeki sapmaları matris etkisi ile açıklamak mümkündür.

Ayrıca önerilen yöntem ile literatürde yer alan benzer katı faz çalışmalarıyla olan karşılaştırma tablosu da Tablo 8.6'da verilmiştir. Tablodaki verilere göre, önerilen yöntemin geri kazanım, desorpsiyon süresi ve yeniden kullanılabilirlik açısından daha iyi olduğunu göstermektedir.

Tablo 8.5: Su örneklerindeki metal iyonlarının, GO-SiO₂ DSPE -FAAS yöntemi ile tayini

Analitler	Musluk Suyu			Endüstriyel Atık suyu Giriş			Endüstriyel Atık Suyu Çıkış		
	Eklenen, µg L ⁻¹	Bulunan ^a , µg L ⁻¹	%R	Eklenen, µg L ⁻¹	Bulunan ^a , µg L ⁻¹	%R	Eklenen, µg L ⁻¹	Bulunan ^a , µg L ⁻¹	%R
Ni(II)	0	TSA	-	0	TSA	-	0	TSA	-
	100	94,3 ± 4,5	94,3	100	88,7 ± 5,3	88,7	100	92,7 ± 3,6	92,7
Pb(II)	0	TSA	-	0	TSA	-	0	TSA	-
	400	263,2 ± 15,8	65,8	400	209,2 ± 14,3	52,3	400	235,6 ± 18,4	58,9
Cr(III)	0	TSA	-	0	TSA	-	0	TSA	-
	200	197,2 ± 14,1	98,6	200	192,2 ± 12,3	96,1	200	196,0 ± 13,6	98,0

Zn(II)	0	TSA	-	0	25,6 ± 2,4	-	0	TSA	-
	100	96,3 ± 5,8	96,3	100	117,3 ± 12,3	93,4	100	100,2 ± 9,8	100,2
Cd(II)	0	TSA	-	0	TSA	-	0	TSA	-
	100	68,2 ± 6,9	68,2	100	57,2 ± 5,6	57,2	100	63,5 ± 7,1	63,5
Cu(II)	0	TSA	-	0	TSA	-	0	TSA	-
	200	193,6 ± 21,0	96,8	200	190,0 ± 16,7	95,0	200	195,4 ± 21,3	97,7
Co(II)	0	TSA	-	0	TSA	-	0	TSA	-
	100	96,5 ± 9,8	96,5	100	93,7 ± 10,2	93,7	100	95,8 ± 8,9	95,8

Tablo 8.5: Su örneklerindeki metal iyonlarının, GO-SiO₂ DSPE-FAAS yöntemi ile tayini

Analitler	Karahayit Kırmızı Su			Pamukkale Termal Su		
	Eklenen, µg L ⁻¹	Bulunan*, µg L ⁻¹	%R	Eklenen, µg L ⁻¹	Bulunan*, µg L ⁻¹	%R
Ni(II)	0	TSA	-	0	TSA	-
	100	93,7 ± 5,6	93,7	100	109,8 ± 11,7	109,8
Pb(II)	0	TSA	-	0	TSA	-
	400	210,8 ± 22,8	52,7	400	177,6 ± 15,8	44,4
Cr(III)	0	TSA	-	0	TSA	-
	200	212,8 ± 23,5	106,4	200	192,4 ± 16,8	96,2
Zn(II)	0	25,1 ± 3,6	-	0	TSA	-
	100	121,7 ± 11,7	96,6	100	98,2 ± 8,7	98,2
Cd(II)	0	TSA	-	0	TSA	-
	100	47,7 ± 5,2	47,7	100	55,5 ± 6,2	55,5
Cu(II)	0	TSA	-	0	TSA	-
	200	232,0 ± 22,6	116,0	200	208,8 ± 21,8	104,4
Co(II)	0	TSA	-	0	TSA	-
	100	104,6 ± 10,5	104,6	100	96,2 ± 8,7	96,2

TSA: Tayin sınır altında, * ortalama ± standart sapma; N:3

Tablo 8.6: Mevcut yöntemin son yöntemlerle karşılaştırılması.

Katı faz malzemesi	Annalit	Giderim (%)	Desorpsiyon süresi	Geri kazanım (%)	Önderiştirme Faktörü	Yeniden Kullanılabilirlik	Kaynak
IL-tabanlı GO-SiO ₂ ^a	Pb, As	> 99.0	60 dk	-	-	4	[Barik ve diğ. 2019]
GO-OMS ^b	As, Cd, Cr, Hg, Pb	> 78.7	24 s	> 76.7	-	-	[Wang ve diğ. 2015]
Fe ₃ O ₄ -GO@SiO ₂ ^c	Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Ag	-		> 83.0	60	5	[Suo ve diğ. 2019]
GO-SiO ₂ ^d	Ni, Cu, Zn, Co, Cr, Cd, Pb	>92	7 dk	>88.7 Cd ve Pb hariç (>52.4 Cd ve Pb için)	Ni, Cu, Zn ve Co için 10; Cr için 15	7	[Bu Çalışma]

^a iyonik sıvı yardımcı mezogözenekli silika-grafen oksit

^b Sıralı mezogözenekli silikaya sahip grafen oksit (indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenir)

^c Silika kaplı manyetik grafen oksit (indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenir)

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Grafen oksitin önemli bir özelliği 2 boyutlu bal petek atom yapısı ve geniş yüzey alanıdır. Bu tezin amaçlarından biri, grafen oksidin bu özelliğinden dolayı adsorbent malzeme olarak kullanılmasıdır. Bu eşsiz atomsal yapısının yanında stöber partikülü ile birleştirilip, katmanlı bir nanohibrit yapı elde edilmesidir. Katmanlı GO-SiO₂ sentezinde, literatürde benzer yöntemler olsa da, uygulanmış yöntemlerden farklı, basit ve uygun maliyetli bir yöntem uygulanarak başarıyla nanohibrit malzemesi sentezlenmiştir.

Sentezlemiş olduğumuz nanohibrit malzeme, XRD ve FESEM analizi ile literatürde benzer yöntemlerle sentezlenen malzemelerle aynı sonuçlar göstermiştir. GO-SiO₂ nanohibrit malzemenin geniş yüzey alanı sayesinde su numunelerinden Ni, Cr, Pb, Zn, Cu ve Co'nun gideriminde, Ni, Cr, Zn, Cu ve Co'nun önderişiminde katı faz ekstraksiyonu olarak başarıyla kullanılmıştır. Katı faz ekstraksiyonun geniş bir pH aralığı (4-10) ve 0,15 g katı faz miktarı ile optimize edilip, giderim sonuçları %95'in üzerinde bulunmuştur. Metal iyonlarının geri kazanılmasında pH, eluent tipi, hacim ve konsantrasyon ile örnek hacmi parametreleri optimize edilerek, yöntem gerçek su örneklerine başarıyla uygulandı. Önderişim yöntemiyle pH 4-10 aralığında Pb ve Cd hariç kantitatif geri kazanımlar elde edildi. Optimize edilen şartlarda Pb ve Cd'nin geri kazanımı %60'ın altında gerçekleştiği gözlemlendi. Benzer sonuçlar sertifikalı referans madde analizleriyle de doğrulandı. Yöntem için en düşük LOD ve LOQ değerleri, Cu için 5,8 µg L⁻¹ ve 16,0 µg L⁻¹ olarak hesaplandı, en yüksek değerler Zn için 23,0 µg L⁻¹ ve 32,5 µg L⁻¹ olarak bulundu.

Katı faz ekstraksiyonu olarak önerilen GO-SiO₂-FAAS yöntemi, çevresel su örnekleri için ilgili metal iyonları için, yüksek doğruluk ve hassasiyetle hem giderim hem de önderişim-ayırma olarak kullanılabilir.

Önerilen yöntemin en büyük avantajları, katı fazın kolay sentezi, düşük katı faz miktarı, sorpsiyon kapasitesi için yüksek yüzey alanları ve FAAS'a göre düşük gözlenebilme değerleridir.

Önerilen yöntemin dezavantajları, düşük önderiştirme faktörü (mikro enjeksiyon tekniğıyle; Ni, Zn, Cu, Co için 10 kat ve Cr için 15 kat) ve katı fazın maksimum 7 defa kullanılmasıdır. Tekrar kullanılabilirlik değeri literatürdeki diğer çalışmalara göre ele alınırsa daha avantajlı görüldüğünde söylenebilir.

10. KAYNAKLAR

Ahmad M., Manzoor K., Venkatachalam P., Ikram, S., “Kinetic and thermodynamic evaluation of adsorption of Cu(II) by thiosemicarbazide chitosan”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 910–919 (2016).

Ali M., “Sudan Toksik Elementlerin Uzaklaştırması için Nanomalzemeler [online]”, (26 Mart 2018), <https://www.slideshare.net/Pure-man/sudan-toksik-elementlerin-karmas-iin-nanomalzemeler-revu-makele-2018>, (2018)

Allhoff, F., “The Coming Era of Nanomedicine”, *The American Journal of Bioethics*, 9, 3-11, (2009).

Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E.C., “ Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature”, *Journal of Molecular Liquids*, doi:10.1016/j.molliq., (2016).

Arthi, G., Rajasekar K., Sakthivel T., Gunasekaran, V., Kim S. J., “Removal of heavy metal ions from pharma-effluents using graphene-oxide nanosorbents and study of their adsorption kinetics”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 14–19 , (2015).

Baig, J. A., Hol, A., Akdogan, A., Kartal, A. A., Divrikli, U., Kazi, T. G., Elci, L., “A novel strategy for chromium speciation at ultra-trace level by microsample injection flame atomic absorption spectrophotometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(9), 1509, doi:10.1039/c2ja30107e, (2012).

Barakat, M. A., “New trends in removing heavy metals from industrial wastewater” *Arab. J. Chem.* 4, 361-377, (2011).

Barik, B., Kumar, A., Nayak, P. S., Achary, L. S. K., Rout, L., Dash, P., “Ionic liquid assisted mesoporous silica-graphene oxide nanocomposite synthesis and its application for removal of heavy metal ions from water”, *Materials Chemistry and Physics*, doi:10.1016/j.matchemphys, (2019).

Baykara T., Günay V., Musluoğlu E., “Nanoteknoloji ve Nano-Malzeme Süreçleri”, Tübitak Mam Malzeme Enstitüsü, Ankara, (2010).

Chang, Y.C., Chen D.H., “Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions”, *J. Colloid Interface Sci.*, 283, 446-451, (2005).

Cheng, G., He M., Peng H., Hu B., “Dithizone modified magnetic nanoparticles for fast and selective solid phase extraction of trace elements in environmental and biological samples prior to their determination by ICP-OES”, *Talanta*, 88, 507– 515, (2012).

Choi, H.-J., Jung, S.-M., Seo, J.-M., Chang, D.W., Dai, L. Ve Baek, J.-B. “Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors”, *Nano Energy* ,1(4), 534-551, (2012).

Chowdhury, S., Balasubramanian R., “Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 204, 35–56, (2014)

Cortés, A.D., and Toro L.A., “Aluminum and iron doped graphene for adsorption of methylated arsenic pollutants”, *Applied Surface Science*, 386, 84–95, (2016).

Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction* (Addison-Wesley series in metallurgy and materials), United States of America: Addison –Wesley, (1978)

Das., T.R., Sharma., P.K., “Bimetal oxide decorated graphene oxide (Gd₂O₃/Bi₂O₃@GO) nanocomposite as an excellent adsorbent in the removal of methyl orange dye”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 105, 104721, (2020)

Demiral, H., Güngör, C., “Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse”, *J. Clean. Prod*, 124, doi:10.1016/j.jclepro, (2016)

Ellison, S.L.R., “Implementing measurement uncertainty for analytical chemistry: the Eurachem Guide for measurement uncertainty” *Metrologia*, 51(4), 199–205, doi:10.1088/0026-1394/51/4/s199, (2014)

Erkoç Ş., “Nanobilim ve Nanoteknoloji”, ODTÜ Yayıncılık, 107s, Ankara, (2007).

Fu, W., & Huang, Z., “Magnetic dithiocarbamate functionalized reduced graphene oxide for the removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II), and Hg(II) ions from aqueous solution: Synthesis, adsorption, and regeneration”, *Chemosphere*, doi:10.1016/j.chemosphere, (2018).

Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S. M., Su, X., “Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide”, *Journal of Colloid and Interface Science*, doi:10.1016/j.jcis.2011.11.015, (2012).

Gedikoğlu H., “Grafen nedir? Grafen nasıl üretilir? Grafen nerelerde kullanılır?”, (2017), <https://malzemebilimi.net/grafen-uretimi-ve-kullanim-alanlari.html>, (2017)

Ghorbani, M., Abdizadeh, H. ve Golobostanfard, M.R., “Reduction of Graphene Oxide via Modified Hydrothermal Method”, *Procedia Materials Science*, 11, 326–330, (2015)

Guzman, M., Development of highly faceted reduced graphene oxide-coated copper oxide and copper nanoparticles on a copper foil surface, (2016), www.researchgate.net, (2016).

Gümüş, F., “Nano Malzeme Nedir?”, (27/11/2018), <https://www.muhendisbeyinler.net/nano-malzeme-nedir/>, (2018).

Haddad, P. R., “TrAC Trends in Analytical Chemistry”, *The Encyclopedia of Separation Science*, 23(9), III–IV, doi:10.1016/j.trac.2004.08.004, (2004)

Han, Q., Wang, Z., Xia, J., Chen, S., Zhang, X., Ding, M., “Facile and tunable fabrication of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples”, doi:10.1016/j.talanta, *Talanta*, (2012).

Hennion, M.C., “Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography”, *Journal of Chromatography A*, 856(1-2), 3–54, doi:10.1016/s0021-9673(99)00832-8, (1999).

Hou, X., Hu, Y., Hu, X., Jiang, D., “Poly (ether ether ketone) composites reinforced by graphene oxide and silicon dioxide nanoparticles”, *High Performance Polymers*, 30 (4), 406–417, doi: 10.1177 / 0954008317701549, (2017).

Hsiao, M.-C., Liao, S.-H., Lin, Y.-F., Wang, C.-A., Pu, N.-W., Tsai, H.-M., & Ma, C.-C. M., “Preparation and characterization of polypropylene-graft-thermally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite”, *Nanoscale*, 3, 1516-1522, (2011),

Huang, X., Qi, X., Boey, F., Zhang, H., “Graphane based composites”, *Chemical Society Reviews*, 41 (2), 666–686, doi:10.1039/c1cs15078b, (2012).

Ibrahim, W.A.W., Nodeh, H.R. ve Sanagi, M.M., “Graphene-based materials as solid phase extraction sorbent for trace metal ions, *Organic Compounds and biological sample preparation*”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, DOI: 10.1080/10408347.2015.1034354, (2015).

Kalemtaş, A., “İleri Kompozit Malzemeler [online]”, (2010), [http://depo.btu.edu.tr/dosyalar/metalurji/Dosyalar/Ayse_Kalemtas_Malzeme_Bilimi_Malzemelerin_Tarihsel_Gelisimi,\(2010\).](http://depo.btu.edu.tr/dosyalar/metalurji/Dosyalar/Ayse_Kalemtas_Malzeme_Bilimi_Malzemelerin_Tarihsel_Gelisimi,(2010).)

Kumar, S., Nair, R. R., Pillai, P. B., Gupta, S. N., Iyengar, M. A. R., Sood, A. K., “Graphene Oxide–MnFe₂O₄ Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(20), 17426–17436, (2014).

Kou, L., Gao, C., “Making silica nanoparticle-covered graphene oxide nanohybrids as general building blocks for large-area superhydrophilic coatings”, *Royal City Of Chemistry/Nanoscale*, DOI: 10.1039/c0nr00609b, (2011)

Li, X., Zhou, H., Wu, W., Wei, S., Xu, Y., Kuang, Y., “Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfdryl-functionalized graphene oxide composites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 448, 389–397, (2015).

Lingamdinne, L.P, Koduru, J.R., Karri, R.R., “A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification”, *Journal of Environmental Management*, Lingamdinne, L. P., Koduru, J. R., & Karri, R. R., 231, 622–634, (2019)

Liu, Q., Shi, J., Zeng, L., Wang, T., Cai, Y., Jiang, G., “Evaluation of graphene as an advantageous adsorbent for solid-phase extraction with chlorophenols as model analytes”, *Journal of Chromatography A*, doi:10.1016/j.chroma, (2011).

Liu, X., Ma, R., Wang, X., Ma, Y., Yang, Y., Zhuang, L., Wang, X., “Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review”, *Environmental Pollution*, doi:10.1016/j.envpol., (2019).

Majors, R.E., “Trends in sample preparation, *LCGC North America*, 20, 1098-1113, (2002)

Mukherjee, R., Bhunia, P., De, S., “Impact of graphene oxide on removal of heavy metals using mixed matrix membrane”, *Chemical Engineering Journal*, 292, 284–297, (2016).

Namieśnik, J., “Trace Analysis -Challenges and Problems, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, doi:10.1080/10408340290765579, (2002)

Ngomsik, A.F., Bee, A., Draye, M., Cote, G., Cabuil, V., “Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review”, *C. R. Chimie*, **8**, 963–970, (2005).

Ramezanzadeh, B., Haeri, Z., Ramezanzadeh, M., “A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO₂-GO); fabrication of SiO₂-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance”, *Chemical Engineering Journal*, 303, 511–528, (2016).

Sherlala, A.I.A., Raman, A.A.A., Bello, M.M. ve Asghar, A., “A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption”, *Chemosphere*, 193, 1004-1017, (2017).

Shirkhanloo, H., Khaligh, A., Mousavi, H. Z., Rashidi, A., “Graphene oxide-packed micro-column solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of lead (II) and nickel (II) in water samples”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95, 16–32, (2014).

Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., Wrzalik, R., “Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide”, *Dalton Transactions*, doi:10.1039/c3dt33097d, (2013).

Sun, J., Liang, Q., Han, Q., Zhang, X., Ding, M., “One-step synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposite and its application in magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from biological samples”, *Talanta*, doi:10.1016/j.talanta., (2015).

Suo, L., Dong, X., Gao, X., Xu, J., Huang, Z., Ye, J., Zhao, L., “Silica-coated magnetic graphene oxide nanocomposite based magnetic solid phase extraction of trace amounts of heavy metals in water samples prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Microchemical Journal*, 149, 104039, doi:10.1016/j.microc, (2019).

Yan, H., Yang, H., Li, A., Cheng, R., “pH-tunable surface charge of chitosan/graphene oxide composite adsorbent for efficient removal of multiple pollutants from water”, *Chemical Engineering Journal*, 284, 1397–1405, (2016).

Yazıcı M., Tiyek İ., Ersoy M.S., Alma M.H., Dönmez U., Yıldırım B., Salan T., Karataş Ş., Uruş S., Karteri İ., Yıldız K., “Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu”, *GU. J. Sci.*, 4(2), 43-50, (2016).

Zhang, F., Wang, B., He, S., Man, R., “Preparation of Graphene-Oxide/Polyamidoamine Dendrimers and Their Adsorption Properties toward Some Heavy Metal Ions”, *Journal of Chemical & Engineering*, doi:10.1021/je500219e, (2014).

Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C., Wang, X., “Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets As Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management”, *Environmental Science Technology*, doi:10.1021/es203439v, (2011).

Zhou, Q., Xiao, J., Wang, W., “Using multi-walled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbents to determine dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites at trace level in water samples by high performance liquid chromatography with UV detection”, *Journal of Chromatography A*, 1125(2), 152–158, doi:10.1016/j.chroma.2006.05.047, (2006).

Zhu, X., Cui, Y., Chang, X., & Wang, H., “Selective solid-phase extraction and analysis of trace-level Cr(III), Fe(III), Pb(II), and Mn(II) Ions in wastewater using diethylenetriamine-functionalized carbon nanotubes dispersed in graphene oxide colloids”, *Talanta*, doi:10.1016/j.talanta, (2016).

Wan Ibrahim, W. A., Abd Ali, L. I., Sulaiman, A., Sanagi, M. M., & Aboul-Enain, H. Y., “Application of Solid-Phase Extraction for Trace Elements in Environmental and Biological Samples: A Review”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, doi:10.1080/10408347., (2013)

Wang, Y., Gao, S., Zang, X., Li, J., Ma, J., “Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples”, *Analytica Chimica Acta*, 716, 112–118, (2012).

Wang, X., Pei, Y., Lu, M., Lu, X., Du, X., “Highly efficient adsorption of heavy metals from wastewaters by graphene oxide-ordered mesoporous silica

materials”, *Journal Of Materials Science*, 50, 2113-2121, doi:10.1007/s10853-014-8773-3, (2015).

Wu, Y., Luo, H., Wang, H., Wang, C., Zhang, J., Zhang, Z., “Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyltrimethylammonium bromide”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 183–191, (2013).

11. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Kadir SEVAL
Doğum Yeri ve Tarihi : DENİZLİ / 05.07.1992
Lisans Üniversite : Marmara Üniveritesi
Y. Lisans Üniversite (varsa) :Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta :kdr_svl@hotmail.com
İletişim Adresi :
Yayın Listesi :

Seval., K., Akdoğan., A., “Silica nanoparticle covered Graphene Oxide as solid-phase extraction sorbent coupled with FAAS for the determination of some of heavy metals in water sample”, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, DOI:10.1080/03067319.2020.1849656, (2020)

Konferans listesi :

Kadir Seval, Duygu Takanoglu Bulut, Abdullah Akdoğan, “Synthesis And Characterization Of Stöber Particulated Reduced Graphen Oxide”, 2nd International Turkish World Engineering and Science Congress, 2019, (Türkiye, Antalya)