

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

**MANYETİK NANOPARÇACIK KULLANIMIYLA CİVA
TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET ALPEREN ERGÜN

DENİZLİ, EYLÜL - 2022

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



**MANYETİK NANOPARÇACIK KULLANIMIYLA CIVA
TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET ALPEREN ERGÜN

DENİZLİ, EYLÜL - 2022

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2020FEBE010 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.

Mehmet Alperen ERGÜN

ÖZET

MANYETİK NANOPARÇACIK KULLANIMIYLA CIVA TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MEHMET ALPEREN ERGÜN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ÜMİT DİVRİKLİ)

DENİZLİ, EYLÜL - 2022

Bu tezde, Hg(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için manyetik katı faz ekstraksiyonuna (MSPE) dayanan bir yöntem geliştirildi. Cıva, sularda doğal olarak bulunabilen en zehirli elementlerden biridir. Çevresel ve biyolojik sistemlerde cıva üç durumda bulunur. Genel olarak inorganik Hg(II) iyonları su, toprak ve sedimentlerde yoğunken, metil cıva (MeHg(I)) biyotada yoğundur. Atmosferde ise Hg(0) en boldur. Su, cıvanın çevreye ve canlı organizmalara ulaştığı ve döngüye katıldığı yoludur. Bu nedenle sudaki cıva analizi, su kalitesinin ve bununla ilgili çevresel etkilerin izlenmesinde büyük önem taşımaktadır.

Hg(II) iyonları, sentezlenen polipirol kaplı demir(II,III) oksit (magnetit) nanoparçacıklarıyla zenginleştirilmiş ve akışa enjeksiyonlu soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresiyle (FI-CVAAS) ile analiz edilmiştir. Hazırlanan manyetik nanoparçacığın yüzey özellikleri ve olası bağlanma yerleri azaltılmış toplam yansıma sistemli kızılötesi spektroskopisi (ATR-IR) tekniği, X-ışını difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak değerlendirilmiştir. 125 mL örnek hacminde pH 5'te 50 mg Fe₃O₄@PPy ile alıkonulan Hg(II) iyonları, 3M 1 mL HCl ile elüe edilmiştir. Bu koşullar altında Hg(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanımı (>%95) ve zenginleştirilmesi sağlanmıştır. FI-CVAAS ile analiz için atomlaşma sıcaklığı 120 °C, taşıyıcı gaz olarak argon akış hızı 160 mL/dk, taşıyıcı çözelti olarak %3(V/V) HCl ve indirgen olarak %0,05 (w/V) NaOH içinde %0,2 (w/V) NaBH₄ olarak belirlenmiştir.

Hg(II) iyonları için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,028 µg/L ve 0,093 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğu NRCC-DORM4 Sertifikalı Referans Madde ile kontrol edilmiş; %1,25 bağıl hata ve %2,37 bağıl standart sapma hesaplanmıştır. Yöntemin zenginleştirme faktörü 125 ve kalibrasyon grafiğinin R² değeri 0,9992 olarak belirlenmiştir. Yöntem, çeşitli su ve balık örneklerinin analizine uygulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Cıva, Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu, Atomik Absorpsiyon, Soğuk Buhar, Akışa Enjeksiyon, Zenginleştirme, Önderiştirme

ABSTRACT

DETERMINATION OF MERCURY USING MAGNETIC NANOPARTICLES

MSC THESIS

MEHMET ALPEREN ERGÜN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. ÜMİT DİVRİKLİ)

DENİZLİ, SEPTEMBER 2022

In this thesis, a method based on magnetic solid phase extraction (MSPE) was developed for the enrichment of Hg(II) ions. Mercury is one of the most toxic elements that can be found in natural water bodies. In environmental and biological systems, mercury exists in three oxidation states. In general, inorganic Hg(II) ions predominate in water, soil, and sediment, while methyl mercury (MeHg(I)) predominates in biota. In the atmosphere Hg(0) is the primary type. Water is the main transport and transformation route of mercury to the environment and living organisms. Therefore, mercury analysis in water is of great importance for monitoring water quality and its associated environmental impacts.

Hg(II) ions were enriched with synthesized polypyrrole coated iron(II,III) oxide (magnetite) nanoparticles and analyzed by flow-injection cold vapor atomic absorption spectrometry (FI-CVAAS). The surface properties and possible binding sites of the prepared magnetic nanoparticle were evaluated using attenuated total reflection - infrared spectroscopy (ATR-IR), X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

Hg(II) ions retained with 50 mg Fe₃O₄@PPy at pH 5 in 125 mL sample volume were eluted with 3M 1 mL HCl. Under these conditions, quantitative recovery (>95%) and enrichment of Hg(II) ions was achieved. The parameters were determined for analysis with FI-CVAAS, atomization temperature is 120 °C, flow rate of argon as carrier gas is 160 mL/min, 3%(V/V) HCl as carrier solution and 0.05% (w/V) NaOH in %0,2 (w/V) NaBH₄ as reducing agent.

LOD and LOQ values for Hg(II) ions were calculated as 0.028 µg/L and 0.093 µg/L. In this method, the control was controlled with the NRCC-DORM4 Certified Reference Material; 1.25% relative error and 2.37% relative standard deviation were calculated. The enrichment factor of the method was determined as 125 and the R² value of the calibration chart was determined as 0.9992. The method was applied to the analysis of various water and fish samples.

KEYWORDS: Mercury, Atomic Absorption, Cold Vapor, Solid Phase Extraction, Flow Injection, Enrichment, Pre-Concentration

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOLE ve KISALTMA LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. CİVA.....	3
2.1 Cıva Toksisitesi	4
2.2 Cıva Tayini için Önderiştirme Yöntemleri.....	7
2.2.1 Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Yöntemi	9
2.2.1.1 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu (MSPE).....	10
2.2.1.2 Literatür Çalışmaları	12
3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ	19
3.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Bileşenleri.....	20
3.1.1 Işık Kaynakları.....	20
3.1.1.1 Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	20
3.1.2 Atomlaştırıcılar	21
3.1.3 Monokromatör	21
3.1.4 Dedektör.....	22
3.2 Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	22
4. NANOPARÇACIKLARIN KULLANIMI.....	25
5. DENEYSEL BÖLÜM	28
5.1 Aletler.....	28
5.2 Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler.....	28
5.3 Cam ve Plastik Malzemelerin Temizliği	29
5.4 Fe ₃ O ₄ @PPy Manyetik Nanoparçacık Sentezi ve Karakterizasyonu ..	30
5.4.1 Fe ₃ O ₄ Sentezi	30
5.4.2 Fe ₃ O ₄ @PPy Sentezi	31
5.4.3 Klorür Katkılı Polipirol Sentezi.....	33
5.4.4 Fe ₃ O ₄ @PPy Karakterizasyonu.....	34
5.5 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu	40
5.6 Su ve Balık Örneklerinin Analize Hazırlanması	41
5.7 Deney Sonuçları ve Optimizasyonu	42
5.7.1 Aletsel Parametrelerin Optimizasyonu	42
5.7.1.1 NaBH ₄ ve NaOH Derişiminin Etkisi	44
5.7.1.2 HCl Derişiminin Etkisi.....	46
5.7.1.3 Argon Gazının Akış Hızının Etkisi	47
5.7.1.4 Atomlaşma Sıcaklığının Etkisi.....	48
5.7.2 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Yönteminin Optimizasyonu ..	48
5.7.2.1 pH Etkisi	48
5.7.2.2 Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi.....	50
5.7.2.3 Fe ₃ O ₄ @PPy Üzerine Cıva(II) İyonlarının Adsorpsiyon Yöntem ve Sürelerinin Etkisi.....	50

5.7.2.4	Elüasyon Yöntem ve Sürelerinin Etkisi	51
5.7.2.5	Adsorban Miktarının Geri Kazanıma Etkisi	52
5.7.2.6	Numune Hacminin Etkisi	53
5.7.2.7	Yabancı İyonların Etkisi	53
5.8	Adsorpsiyon İzotermi ve Kapasitesi	55
5.8.1	Langmuir İzotermi	56
5.8.2	Freundlich İzotermi.....	57
5.9	Kalibrasyon Doğruları ve Zenginleştirme Faktörleri	57
5.10	Gözlenebilme ve Tayin Sınırı.....	59
5.11	Yöntemin Kesinliği	60
5.12	Yöntemin Doğruluğu.....	60
5.13	Gerçek Örnek Analizleri.....	61
6.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR	63
7.	KAYNAKLAR.....	68
8.	ÖZGEÇMİŞ	75

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Cıva	3
Şekil 2.2: Katı Faz Ekstraksiyonu Genel Akış Şeması	10
Şekil 3.1: Atomik Absorpsiyon ve Atomik Emisyon.....	19
Şekil 3.2: AAS Bileşenleri	20
Şekil 3.3: EDL Lamba ve Kısımları.....	21
Şekil 3.4: FI-CVAAS Cihazı Bileşenleri	24
Şekil 4.1: Nanomalzeme Boyutları	25
Şekil 4.2: Parçacıkların Boyut – Yüzey Alanı İlişkisi	26
Şekil 5.1: Fe ₃ O ₄ @PPy Sentez Aşamaları.....	30
Şekil 5.2: Fe ₃ O ₄ 'ün Yapısı	31
Şekil 5.3: Pirolün Polimerleşmesi	32
Şekil 5.4: Fe ₃ O ₄ @PPy Sentez Tepkimesi	32
Şekil 5.5: Pirolün Fe ₃ O ₄ 'e Bağlanma Mekanizması	33
Şekil 5.6: Fe ₃ O ₄ 'ün Polipirol Kaplanma Prosesi	33
Şekil 5.7: Fe ₃ O ₄ 'ün IR Spektrumu	34
Şekil 5.8: PPy-Cl'ün IR Spektrumu	35
Şekil 5.9: Fe ₃ O ₄ @PPy'ün IR Spektrumu.....	35
Şekil 5.10: Fe ₃ O ₄ 'ün FESEM Görüntüsü.....	36
Şekil 5.11: Klorür katkılı Polipirolün FESEM Görüntüsü.....	36
Şekil 5.12: Fe ₃ O ₄ @PPy'ün FESEM Görüntüsü.....	37
Şekil 5.13: Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ @PPy'in XRD Analizleri	38
Şekil 5.14: Fe ₃ O ₄ 'ün EDS Analizi	39
Şekil 5.15: PPy-Cl'ün EDS Analizi	39
Şekil 5.16: Fe ₃ O ₄ @PPy'ün EDS Analizi	40
Şekil 5.17: Manyetik Katı Faz ekstraksiyonu ile Cıva Tayini Deneysel Akış Şeması	41
Şekil 5.18: NaBH ₄ Derişiminin Absorbansa Etkisi	44
Şekil 5.19: NaOH Derişiminin Absorbansa Etkisi.....	45
Şekil 5.20: HCl Derişiminin Absorbansa Etkisi	46
Şekil 5.21: Argon Gazı Akış Hızının Absorbansa Etkisi.....	47
Şekil 5.22: Atomlaşma Sıcaklığının Absorbansa Etkisi	48
Şekil 5.23: pH'ın Geri Kazanıma Etkisi	49
Şekil 5.24: Adsorban Miktarının Geri Kazanıma Etkisi	52
Şekil 5.25: Numune Hacminin Geri Kazanıma Etkisi	53
Şekil 5.26: Hg(II) İyonları İçin Adsorpsiyon Kapasitesi	55
Şekil 5.27: Hg(II) İyonları İçin Doğrusallaştırılmış Langmuir İzotermi	56
Şekil 5.28: Hg(II) İyonları İçin Doğrusallaştırılmış Freundlich İzotermi.....	57
Şekil 5.29: Hg(II) İyonları İçin Kalibrasyon Doğruları	58

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1: Hazırlanan Tampon Çözeltiler ve İhtivaları	29
Tablo 5.2: FI-CVAAS Optimum Çalışma Koşulları	43
Tablo 5.3: Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Geri Kazanıma Etkisi.....	50
Tablo 5.4: Adsorpsiyon Yöntem ve Sürelerinin Geri Kazanıma Etkisi	51
Tablo 5.5: Elüasyon Yöntem ve Sürelerinin Geri Kazanıma Etkisi	51
Tablo 5.6: Yabancı İyon ve Derişimlerinin Geri Kazanıma Etkisi.....	54
Tablo 5.7: Hg(II) İyonları İçin Kalibrasyon Doğruları Verileri.....	59
Tablo 5.8: Yöntemin Kesinliği.....	60
Tablo 5.9: Sertifikalı Referans Madde (NRCC-DORM4) Analiz Sonuçları	61
Tablo 5.10: Bazı Su Örneklerinde Hg(II) Analizi.....	62
Tablo 5.11: Bazı Balık Örneklerinde Hg(II) Analizi	62

SEMBOL ve KISALTMA LİSTESİ

°C	:	Derece Celcius
μ	:	Mikro
μg	:	Mikrogram
A	:	Absorbans
Å	:	Angström
AAS	:	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	:	Atomik Emisyon Spektrometresi
AFS	:	Atomik Floresans Spektrometresi
ATR-IR	:	Azaltılmış Toplam Yansıma Sistemli Kızılötesi Spektroskopisi
BET	:	Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
BSS	:	Bağıl Standart Sapma
C	:	Derişim
cm	:	Santimetre
cm ⁻¹	:	Dalga Sayısı Birimi
cm ²	:	Santimetre kare
cm ³	:	Santimetre küp
CVAAS	:	Soğuk Buhar Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
CVAFS	:	Soğuk Buhar Oluşturmalı Atomik Floresans Spektrometresi
dk	:	Dakika
DLLME	:	Dağılımlı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
EDAX	:	Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi
EDL	:	Elektrotsuz Boşalım Lambası
EDS	:	Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi
ETAAS	:	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FDA	:	ABD Gıda ve İlaç Dairesi
FESEM	:	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FI ve CF	:	Akışa Enjeksiyon
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	:	Gram
GC	:	Gaz Kromatografisi
HG	:	Hidrür Oluşturmalı
Hg	:	Cıva
HGAAS	:	Hidrür Oluşumlu Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma
IR	:	Kızılötesi Spektroskopisi
iHg	:	İnorganik Cıva
K	:	Zenginleştirme Faktörü
kg	:	Kilogram
L	:	Litre
LOD	:	Gözlenebilme Sınırı
log	:	Doğal Logaritma
LOQ	:	Tayin Sınırı
M	:	Molarite
mA	:	MiliAmper
MeHg	:	Metil Cıva
mg	:	Miligram

MIS	:	Mikroenjeksiyon Sistemli
min	:	Dakika
mL	:	Mililitre
mm	:	Milimetre
MNP	:	Manyetik Nanoparçacık
MS	:	Kütle Spektrometresi
MSPE	:	Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu
N	:	Örnek (Ölçüm) Sayısı
NAA	:	Nötron Aktivasyon Analizi
ng	:	Nanogram
nm	:	Nanometre
OES	:	Optik Emisyon Spektrometresi
OKL	:	Oyuk Katot Lambası
ppb	:	Milyarda x kısım
ppm	:	Milyonda x kısım
ppt	:	Trilyonda x kısım
PPy	:	Polipirol
QTA	:	Kuvars Tüp Atomlaştırıcı
R	:	Geri Kazanım
R²	:	Korelasyon Katsayısı
rpm	:	Dakikada Devir Sayısı
s	:	Saniye
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPE	:	Katı Faz Ekstraksiyonu
SRM	:	Sertifikalı Referans Madde
t	:	t-test İstatistiği Değeri
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
T-Hg	:	Toplam Cıva
UN	:	Birleşmiş Milletler
UP	:	Ultra Saf
USEPA	:	ABD Çevre Koruma Ajansı
UV	:	Ultra Violet
V	:	Hacim
V/V	:	Hacimce
w/V	:	Kütle/Hacimce
w/w	:	Kütlece
WHO	:	Dünya Sağlık Örgütü
XPS	:	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	:	X-Işını Difraktometresi
σ ve s	:	Standart Sapma
Ω	:	Ohm
\bar{x}	:	Örnek (Ölçüm) Ortalaması

ÖNSÖZ

Çalışmam boyunca bana yol gösteren ve yardımını esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ'ye katkıları ve yönlendirmeleri için teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Abdullah AKDOĞAN'a, Dr. Öğr. Üyesi Şükrü Gökhan ELÇİ'ye ve Ezgi AKTÜRK'e, tez yazım sürecinde ve deneysel işlemlerde yardımını esirgemeyen Dr. Osman ÇAYLAK'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, sevgilerini, ilgilerini ve desteklerini bir an olsun esirgemeyen annem Sevgi ERGÜN'e, babam Muammer ERGÜN'e, kardeşlerim Ömer İleriş Kaan ve Melikşah Sencer'e ve biricik eşim Bilge DEĞERLİ ERGÜN'e sabırları için teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Eser (iz) element, örneklerde derişimi mg/L veya µg/L düzeyinde bulunan elementler olarak tanımlanabilir. Eser element tayini terimi ise genellikle bir örnekte bulunan ağır metallerin tayini için kullanılmaktadır. Bu elementler çok düşük derişimlerde bulduklarından ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilebilirler.

Dünyadaki her şey gibi insan vücudu da elementlerden oluşur, kimi elementler bol miktarda bulunurken (oksijen, karbon, hidrojen, azot gibi) kimisi de az miktarda bulunur ve vücudun bazı fonksiyonlarını yerine getirmesinde görev alır. Bazı elementler yaşam için gereklidir. Bakır, demir, mangan, kobalt, iyot, çinko, selenyum ve nikel gibi birçok metal eser miktarda gereklidir. Tüm bu eser elementler için temel ve toksik miktarları arasında oldukça küçük bir derişim aralığı bulunmaktadır. Normal vücut fonksiyonları için vazgeçilmez olan bir element, daha yüksek derişimlerde toksik olabilir (Florence 1982). Bu yüzden su, çevre, gıda, doku gibi örneklerde eser miktardaki metallerin tayininin yüksek doğruluk ve kesinlikle gerçekleştirilmesi önem arz etmektedir. Bu tayinler için yöntem geliştirilmesi de analitik kimyanın en önemli çalışma alanlarından birisidir.

Eser elementlerin tayinleri için çeşitli teknolojik yöntemler ve cihazlar bulunmakla birlikte bunlara erişim pahalı ve güç olduğundan analiz öncesi örnek üzerindeki işlemlere ülkemizdeki çalışmalarda ağırlık verilmiştir. Analiz öncesi ön işlemler; örneğin analize hazırlanması, girişimlerin giderilmesi veya azaltılması, tayin sınırının düşürülmesi için zenginleştirilmesi ve uygun ortama alınması gibi işlemlerdir.

Eser elementlerin analizi için genellikle atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılmakla beraber diğer spektrometrik yöntemler, potansiyometrik yöntemler, voltametrik yöntemler, x-ışını ve nükleer metodlar da kullanılmaktadır (Brown ve diğ. 2005).

Bu çalışmada manyetik katı faz ekstraksiyonu ile Hg(II) iyonlarının polipirol kaplı magnetit ($Fe_3O_4@PPy$) ile zenginleştirilmesi hedeflenmiştir. Katı faz ekstraksiyonu yönteminin optimizasyonu için pH, örnek çözeltisi hacmi, geri alma çözeltisi türü, derişimi ve hacmi gibi parametreler incelenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda, su ve balık örneklerindeki cıva, akışa enjeksiyonlu soğuk buhar oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi (FI-CVAAS) ile tayin edilmiştir.

2. CIVA

Cıva (Latince Hydrargyros, simgesi Hg) toksisitesi bilinen ve zaman zaman halk sağlığı felaketlerine de yol açmış bir ağır metaldir. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tek saf metaldir, bunun nedeni çok yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olmasıdır. Erime noktası $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve kaynama noktası $357\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dur. Yoğunluğu $13,5\text{ g/cm}^3$ 'tür, oldukça uçucu bir element olduğundan oda sıcaklığında sürekli buharlaşır. Cıva birkaç biçimde bulunabilir; metalik cıva, cıva buharı (Hg^0), cıva (Hg^{2+}) veya cıva tuzlarını içeren inorganik cıva (HgCl_2 ve Hg_2Cl_2) ve cıvanın karbon atomlarını (metil, etil, fenil gibi) içeren organik cıva.



şekil 2.1: Cıva

Hg(II) iyonlarının tespiti ve tayini için ICP-MS, ICP-OES, ICP-AES, NAA analizi gibi farklı analiz ekipman ve yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin büyük altyapı desteği, yüksek maliyet ve karmaşık prosedür içermeleri büyük dezavantajdır. Rutin Hg(II) analizi için basit, seçici ve hassas analiz son derece zordur. Bu yüzden optik sensörler, kromoforlar, grafen, proteinler, polimerler ve modifiye edilmiş nanoparçacıklar geliştirilmiştir. Ultra eser Hg(II) iyonlarının doğrudan analizi, bu yöntemlerin düşük seçiciliği ve duyarlığı sebebiyle hala zordur. Bu yüzden geliştirilen malzemeler ile zenginleştirme işlemi de yapılabilir.

2.1 Cıva Toksisitesi

Cıvanın çeşidi toksisitenin biyolojik davranışını, farmakokinetiğini ve klinik önemini etkiler. İnsan toksisitesi cıvanın formuna, dozuna ve maruziyet hızına göre değişir. Örneğin cıva buharı için öncelikli hedef beyin iken, cıva(I) ve metil cıva için bağırsak astarı ve böbrek hedefidir (Bernhoft 2012).

Cıva çevrede kalıcıdır. Yüksek oranda biyobirikimlidir ve nefrotoksisite, terotojenisite, kardiyovasküler sistemde hasar gibi çeşitli toksik etkileri olabilir. Endokrin bozucu ve immünotoksikolojik özellikleri bilimsel olarak hala tartışılmaktadır. Cıvanın farklı formlarına maruz kalmanın klinik semptomları mide bulantısı, karın ağrısı, titreme, felç, hafıza kaybı ve böbrek hasarı gibi farklılık gösterir. Hamilelik sırasında cıva bileşikleri plasenta bariyerini geçer ve fetüsün gelişimine müdahale ederek çocukluk döneminde dikkat eksikliğine ve gelişimsel gecikmelere sebep olabilir.

Cıva doğal olarak oluşan bir elementtir. Cıva içeren kayaların aşınması, orman yangınları, volkanik ve jeotermal faaliyetler gibi doğal yollardan veya insan faaliyetlerinden çevreye salınabilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün raporlarına göre (2021) her yıl yaklaşık 5500-8900 ton arası cıva atmosfere salınmakta ve cıva döngüsüne katılmaktadır.

Hava, su ve gıda kirliliğinin yanı sıra cıva içeren ürünler ve atıklar da dahil olmak üzere insanların cıvaya maruz kalmasının çeşitli kaynakları vardır. Hava kirliliğinin ana kaynakları; kömür yakma, cıva madenciliği, klor ve kostik soda üretimi, küçük ölçekli altın madenciliği, metal işleme, atık yönetimi. Yüzeydeki ve içme sularındaki cıva derişimi genellikle yüksek değıldir fakat su ortamındaki cıva varlığı balıklarda ve diğler organizmalarda biyotransformasyon ve metil cıva biyobirikiminden dolayı endişe vericidir. Kirilenmiş balıklar ve diğler deniz ürünleri organik cıva kaynaklarıdır. İnsanlar, diğ amalgamlarından ve cıva içeren kozmetiklerden gelen inorganik cıvaya da maruz kalmaktadırlar. Özellikle okul, hastane veya küçük çocuklara yönelik kurumlarda kasıtlı veya kasıtsız kimyasal dökülmelere ve yüksek derişimdeki metalik cıvaya olası akut maruz kalma olmaması için özel ihtimam gösterilmelidir (Clarkson ve Magos 2006).

WHO'nün raporlarına göre insanların cıvaya maruziyetlerinin çoğu dış amalgamlardan, kontamine balıklardan ve mesleki maruziyetten kaynaklanır ve en tehlikeli üçüncü element olarak belirtilmektedir. Cıva, doğada cıva veya sülfürü olarak bulunur ve yer kabuğunda 0,5 ppm civarındadır. Atmosferik (kayalar, volkanlar, madencilik vs. kaynaklı) elementel cıva, mikroorganizmalar tarafından organik cıvaya dönüştürülür ve büyük balıkların tükettiği daha küçük canlılar tarafından alınır. Besin zincirinin en üstündeki balık dokularında önemli miktarda cıva yoğunlaşabilir.

Ultra eser miktardaki Hg(II) iyonlarının bile toksikolojik ve kanserojen etkileri merkezi sinir sistemini tahrip edebilir ve olası ölüme neden olabilir. Hg(II) iyonları insan kromozomunun kırılmasına, hücre bölünmesiyle genetik kusurlar oluşmasına ve böylece de anormal kromozom dağılımına sebep olur.

Bu sebeplerle ham su kaynağını seçici ve hızlı biçimde arıtmak, gıdalardaki cıva düzeyini hızlı tayin edebilmek son derece önemlidir.

Son 15 yılda oksidasyon, kimyasal çökelme, iyon değişimi, sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi büyük hacimli örneklerden Hg(II) iyonlarını uzaklaştırmak için çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Fakat birçoğu zayıf afinite, düşük adsorpsiyon kapasitesi, zaman alması ve büyük ikincil atıklar üretmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden adsorpsiyon teknolojisi ağır metalleri örneklerden uzaklaştırmak veya düşük derişimlerini tayin etmek için en etkili yöntemlerden biri olmuştur. Kil mineralleri, kömür, kitosan, demir oksit nanomalzemeler ve zeolit gibi farklı materyaller adsorban olarak kullanılmıştır (Abbas ve diğ. 2018).

Metalik cıva gibi, kan dolaşımındaki cıva da eritrositler, metalotiyonin veya glutatyon üzerindeki sülfhidril gruplarına yapışır veya plazmada süspanse edilir. Hg²⁺ kan-beyin bariyerinden yüksek miktarda geçemez. Fakat, plasenta, fetal dokular ve amniyotik sıvıda önemli miktarda birikir. Ayrıca karaciğerde periportal olarak ve epitel dokuları, koroidal pleksus ve testislerde de birikim yapar. Cıvanın atılımı ise önemli miktarda idrar dışkı yoluyla olmak üzere, ter, gözyaşı, tükürük ve anne sütü ile de vücut dışına çıkar. Rahola ve arkadaşları yaptıkları çalışmaya göre alınan dozun %80'i 42 günde atılmakta, kalan %20'nin önemli bir atılım hızına sahip olmadığını belirtmişlerdir (Miettinen ve diğ. 1971.)

Cıva tuzlarının akut zehirlenmeleri genellikle gastrointestinal sistemi ve böbrekleri hedefler. Karın ağrısı, kusma, kanlı ishale bağırsak mukozasının nekrozuyla eritrositlerin yoğun şekilde çökmesi meydana gelir. Bu durum ya peritonitten veya septik, hipovolemik şoktan ölüme neden olabilir.

Kan, saç ve idrardaki cıva düzeyleri son maruziyeti göstermesine rağmen toplam maruziyeti belirtmez. Kan ve idrardaki cıva seviyeleri birbirleriyle oldukça iyi korelasyon göstermektedir (Bernhoft 2012).

Cıva ve cıva bileşiklerine maruz kalmak özellikle de fetüsler ve gelişimin erken evrelerindeki çocuklar için çok zararlıdır. 2013’de bu maruziyetlerin insan ve çevre üzerindeki etkilerini önlemek amacıyla Birleşmiş Milletler Çevre Programı kapsamında Minamata Cıva Sözleşmesi (Minamata Convention on Mercury)’ni 140’a yakın ülke delegesi imzalamıştır. Sözleşmenin amacı, insan sağlığını ve çevreyi antropojenik emisyonlardan ve cıva ve cıva bileşiklerinin salınımlarından korumaktır; cıvanın kullanıldığı, serbest bırakıldığı ve yayıldığı ürün, süreçleri ve endüstride kontroller ve azalmalar da dahil olmak üzere cıvanın tüm yaşam döngüsüyle ilgili hükümler içerir (Minamata Convention on Mercury).

Su ortamında cıva, antropojik faaliyetler veya jeolojik kaynaklardan gelebilir. Cıva içeren bitkiler ve küçük canlılar, dokularında cıva birikecek olan küçük balıklar tarafından yenir. Bu küçük balıklar da besin zincirinin bir üst basamağında yer alan diğer balıklar, avcı balıklar veya başka canlılar tarafından yenebilir. Besin zincirinde yukarı çıktıkça, her adımda cıva derişimi yükselir. Deniz ürünlerinde meydana gelen cıva biyobirikimi, bu ürünlerin tüketilmesiyle insan popülasyonuna taşınır ve bu da cıva zehirlenmesine neden olabilir.

25687 sayılı ve 31.12.2004 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği”ne göre kıtaçi su kaynaklarında belirli parametrelerle su kalite sınıflarına ayrılmıştır. Buna göre 1. kalite su 0,1 µg/L’a kadar, 2. kalite su 0,5 µg/L’a kadar, 3. kalite su 2 µg/L’a kadar ve 4. kalite su da 2 µg/L’den yüksek derişimde Hg içerenler olarak belirlenmiştir. Deniz suyu kalite kriterlerinde ise cıva limiti 0,004 mg/L olarak belirtilmiştir. Atıksu altyapı tesislerinde, tam arıtma ile sonuçlanan ve deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksularda toplam cıva miktarı 0,2 mg/L olarak belirtilmiştir. 28733 sayılı ve 12.08.2013 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan

“Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yöntemlik”e göre 8 saatlik referans süre için ölçülen veya hesaplanan zaman ağırlıklı “cıva oksit ve cıva klorür dahil olmak üzere cıva ve iki değerlikli inorganik cıva bileşikleri” mesleki maruziyet sınır değeri 0,02 mg/m³ olarak belirtilmiştir.

Cıva doğal olarak oluşan bir element olduğundan yok edilemez veya üretilemez. Birçok mineralde eser miktarda bulunur. Toprakta cıva derişimi bulunduğu yerin endüstrisine ve jeolojik özelliklerine göre değişmekle birlikte, tipik toprakların 0,01-0,5 ppm cıva içerdiği bildirilmektedir. Cıva ağırlıklı olarak Rusya, İspanya, Meksika ve Cezayir’de HgS olarak çıkarılmaktadır. Bitki dokularında 30-700 ppb aralığında, sularda ise değişkenlik göstermekle birlikte tatlı sularda 0,0001-2,8 µg/L, deniz sularında ise 0,01-0,22 µg/L arasında değiştiği bildirilmektedir. FDA balıklardaki cıva limitini 1000 µg/kg, USEPA ise sudaki organizmalarda ve suda 0,144 µg/kg veya µg/L olarak belirtmişlerdir. İçme sularında cıva için belirlenen limitler ise şu şekildedir; WHO 1,0 µg/L, USEPA 2,0 µg/L, Japonya 0,5 µg/L, Çin 1,0 µg/L ve Birleşik Krallık 1,0 µg/L (Anderson 2006). Balıklarda yaş ağırlıkta izin verilen cıva limitleri ise şu şekildedir; USEPA 0,5-1 mg/kg, AB Komisyonu 0,5 mg/kg, Japonya 0,3-0,4 mg/kg, WHO 0,5 mg/kg, Birleşik Krallık 0,3 mg/kg, Kore Cumhuriyeti 0,5 mg/kg, Kanada 0,2-05 mg/kg, Hindistan 0,5 mg/kg, Gürcistan 0,2-03 mg/kg, Çin 0,3 mg/kg, Hırvatistan 0,4-1,5 mg/kg ve FDA 1 mg/kg (Çaylak 2019).

2.2 Cıva Tayini için Önderiştirme Yöntemleri

Örnek hazırlama aşaması analizlerin en vakit alıcı kısımlarıdır. Bu aşamada meydana gelen hataların hepsi düzeltilemeyeceğinden aynı zamanda bir analizin en önemli kısmını da oluşturur.

Ekstraksiyon teknikleri analitik kimyada benzersiz bir rol oynamaktadır. Çoğu laboratuvarlarda onlarca yıllık ekstraksiyon prosesleri hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Ekstraksiyon işlemi genel olarak bir numune hazırlama işlemidir ve eser element tayinlerinde önemli rol oynamaktadırlar. Analitleri analiz için uygun derişime getirme ve numune bileşenlerinden ayırma işlemidir. Önderiştirme işleminde analit hem analiz tekniğine uygun ortama alınır hem de daha küçük hacimde toplanarak zenginleştirilir.

Önderiştirme yöntemleri ile analizlerde sağlanan üstünlükler şunlardır;

- Eser elementlerin derişimi artırılarak analiz yönteminin duyarlılığı artırılır.
- Analit için uygun ve bilinen bir ortama alındığı için, ortamdan gelebilecek girişimler ve zemin girişimleri önlenir.
- Ayırma işlemiyle eser elementler bilinen ortama alındığından, standartlar ile örnek ortamı benzetilebilir.
- Büyük hacimde çalışılabildiğinden örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.

Önderiştirmenin esas amacı, gözlenebilme sınırını düşürüp girişimlerden kurtulmak ve analitin derişimini artırmaktır. Derişim artırılması zenginleştirme faktörüyle (K) ilişkilidir. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün numuneye göre kaç kez derişik hale getirildiğini gösterir.

$$K = (C_A / C_M) / (m_A / m_M)$$

C_A ve C_M : Numunedeki analitin miktarı ve matriksin miktarı (g)

m_A ve m_M : Önderiştirme sonrası ortamdaki analitin miktarı ve matriksin miktarı (g)

Eser elementlerin deriştirilmesinde kullanılan önderiştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde kullanılan bir diğer ölçüt de geri kazanma verimidir (R). İdeal geri kazanım verimi %100 olmasına rağmen uygulamada %99'un üzerine çıkmak her zaman mümkün değildir. Geri kazanma veriminin %95 üzeri olması yeterlidir fakat bazı durumlarda kirlilik kaynaklı %100'ün üzerine çıktığı gözlenebilir (Mizuike 1986).

$$R = (m / m_0) \times 100$$

m_0 : Analitin önderiştirmeden önceki miktarı (g)

m : Analitin önderiştirmeden sonraki miktarı (g)

Eser element zenginleştirmede yaygın olarak kullanılan yöntemler şunlardır:

- Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi
- Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi
- Birlikte Çöktürme Yöntemi
- Uçuculaştırma Yöntemi
- İyon Değiştirme Yöntemi
- Elektrolizle Biriktirme Yöntemi

Bu çalışmada katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanıldığından sadece bu teknik hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir.

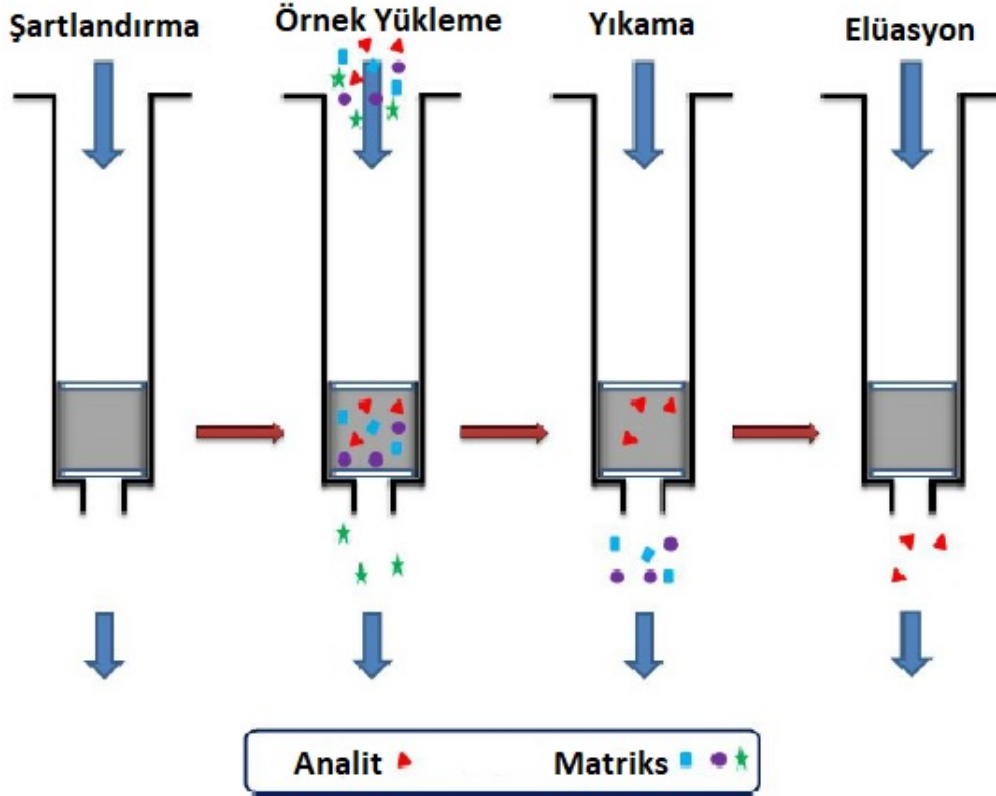
2.2.1 Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Yöntemi

Genel olarak SPE işlemi sırasında sabit (hareketsiz) fazdan sulu numune (hareketli faz) geçirilir ve daha sonra uygun şekilde genellikle organik çözücülerle ekstrakte edilir.

Katı faz ekstraksiyonu proses olarak kromatografik yöntemlere benzese de amaçları farklıdır. Ekstraksiyon işlemlerinde asıl amaç, numuneden analit harici istenmeyen maddeleri uzaklaştırmak ve analiti daha küçük hacimde toplayarak zenginleştirmektir.

Genel olarak SPE adımları şu şekildedir; adsorbanın şartlandırılması, örneğin adsorbana tutunması, adsorbanın yıkanarak diğer maddelerden temizlenmesi, elüent çözeltisi ile analitin geri alınması.

Katı faz ekstraksiyonunda sabit fazdan (adsorbandan) numunenin geçirilmesindeki amaç, analitlerin sabit fazda kalması ve safsızlıkların giderilmesidir. Bu yüzden sabit faz analite seçici olmalıdır. Sabit fazdan geçen kısım (atık), istenen analitleri veya istenmeyen safsızlıkları içerip içermediğine göre toplanır veya atılır. Sabit fazda tutulan kısım istenen analitleri içeriyorsa, sabit faz uygun elüent ile yıkandığında analitler sabit fazdan ayrılır ve analiz isteniyorsa toplanır. Sabit fazın analite uygun olup olmadığının kontrolü için atık kısmının da analizi yapılmalıdır.



Şekil 2.2: Katı Faz Ekstraksiyonu Genel Akış Şeması (Al-Karawi 2016)

Sabit fazın yani adsorbanın analiti tutabilmesi sadece seçici olmasıyla değil adsorpsiyon kapasitesiyle de ilgilidir. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbanın birim kütle başına adsorpladığı madde miktarı olarak ifade edilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın sadece kimyasal değil fiziksel yapısına da bağlıdır (Lucci ve diğ. 2012).

Son yıllarda nanoteknolojinin gelişmesiyle, hazırlanan nanomalzemeler adsorban olarak kullanılmış ve nano yapılarından dolayı sahip oldukları geniş yüzey alanı sayesinde normal boyuttaki adsorbanlara göre bazı üstünlükleri yapılan çalışmalarla ortaya koyulmuştur.

2.2.1.1 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu (MSPE)

SPE’de genellikle içerisinde çeşitli adsorbanların olduğu kartuş, kolon veya diskler kullanılır. Sıvı örneğin adsorbandan geçirilmesi kendiliğinden (yerçekimi etkisiyle) veya vakumlanarak yapılabilir. Son zamanlarda bu çalışmanın da konusu olan manyetik özellik gösteren adsorbanlar da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Manyetik adsorbanların doğal manyetiklik özelliğinden yararlanarak, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile adsorbandan örnek çözeltisini ve elüent çözeltisini ayırmak çok daha kolay ve hızlıdır.

Manyetik katı faz ekstraksiyonunun geleneksel katı faz ekstraksiyonuna göre bazı üstünlükleri vardır:

- Zaman alıcı kolon prosedürleri gerektirmez
- Filtrasyon veya santrifüjleme gerektirmez
- Manyetik sorbentler karmaşık matrislerde dahi yüksek afiniteye sahiptirler
- Numunedeki diamanyetik safsızlıkların çoğu kolayca uzaklaşır
- Rutin analizlerde otomasyona uygun ayırma ve zenginleştirme yöntemidir.

Manyetik katı faz ekstraksiyonunda, manyetik adsorban örnek çözeltisine eklenerek analitin manyetik parçacıklara adsorpsiyonu sağlanır. Adsorplama işlemi kendiliğinden olabileceği gibi karıştırma, çalkalama gibi basit dış müdahalelerle de süreç hızlandırılabilir. Analit/analitlerle yüklü adsorban, santrifüj veya filtrasyon işlemine gerek kalmadan adsorpsiyon kabının çeperine uygulanan manyetik alan (genellikle mıknatıs) ile çözeltiden kolayca ayrılır. Analitin adsorbandan desorpsiyonu (geri kazanılması), uygun elüent çözeltisi eklenerek gerçekleştirilir. Adsorbanın elüent çözeltisinden ayrılması yine kap çeperine mıknatıs yerleştirilmesi ile gerçekleştirilir ve elüentteki analitler uygun yöntemle analiz edilir.

2.2.1.2 Literatür Çalışmaları

Açikkapı ve diğ. (2019), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile selenyum iyonları için yeni bir analiz yöntemi geliştirmişlerdir. Manyetik katı faz mikroekstraksiyonuna dayanan yöntemde adsorban olarak Fe_3O_4 üzerine polistiren@polioleik asit@polietilen glikol kaplanarak elde edilen bir polimer kullanmışlardır. Optimizasyonu yapılan yöntemde adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi 11,5 mg/g, zenginleştirme faktörü 50 bulunmuştur. Gözlenebilme ve tayin sınırlarını sırasıyla 6,06 ng/L ve 20 ng/L, doğrusal çalışma aralığını 0,02-4 µg/L ve %BSS 3,2 olarak belirtmişlerdir. Yöntemin doğruluğunu SRM'ler ile test etmişler ve gerçek örneklerle (su ve gıda) uygulamışlardır.

Adlnasab ve diğ. (2014), ditizon (DT) ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 MNP ile çevresel örneklerden ultra eser düzeyde Hg(II) ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Analiz sonuçları CF-CVAAS ile ölçülmüştür. Yöntemin optimizasyonunda, ekstraksiyon 80 mg polimer ile bazik ortamda yapılmış ve elüent çözeltisi olarak %0,05 (w/w) tiyoüre içinde 0,1 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırı 0,05 ng/mL, tayin sınırı 0,2-2 ng/mL ve zenginleştirme faktörü 250 olarak bulunmuştur. Yöntemi sofr tuzu, yeşil çay, sebze, diş macunu ve su numunelerine uygulamışlar ve cıva içeriklerini 0,6 ile 15,72 ng/mL arasında bulmuşlardır.

Çaylak ve diğ. (2019), Amberlite XAD-4-NH₂ dolgulu kolon ile cıva önderiştirilmesi ve türlemesi çalışmışlar ve analizlerde soğuk buhar atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanmışlardır. Hg(II) ve MeHg(I) iyonları için gözlenebilme ve tayin sınırları sırasıyla 0,148 µg/L, 0,157 µg/L ve 0,494 µg/L ve 0,525 µg/L bulmuşlardır. Yöntemi sertifikalı referans madde ile doğrulamışlar ve Hg(II), MeHg(I) için bağıl hatayı %1,8 ve toplam cıva için bağıl hatayı %3,2 bulmuşlardır.

da Silva ve diğ. (2010), pirinç numunelerinde cıva tayini için soğuk buhar atomik floresans spektrometresini (CVAFS) kullanmışlar ve numuneleri mikrodalga çözünürleştirme yöntemiyle çözünürleştirmişlerdir. İndirgen olarak HCl içinde SnCl₂ kullanmışlar ve yöntemi sertifikalı referans madde ile doğrulamışlardır. Gözlenebilme sınırını 0,9 ng/L ve geri kazanım oranı %95±4 olan bu yöntemi 24 pirinç numunesinde denemişler ve 1,3-7,8 ng/L arasında değişen cıva derişimleri tespit etmişlerdir.

Elçi (2022), manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemini kullanarak polianilin ve politiyofen kaplı magnetiti (Fe₃O₄@coPANI-PTH) adsorban olarak kullanarak mikro enjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektroskopometresi (MIS-FAAS) ile Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve analizi için metod geliştirmiştir. Ni(II) ve Cu(II) için gözlenebilme sınırlarını sırasıyla 2,8 ve 1,2 µg/L olarak tespit emiş olup yöntemi SRM ile teyit ettiğinde her iki iyon için de %6'dan küçük bağıl hata ve standart sapma değerleri hesaplamıştır. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme katsayısı 100 olarak optimize edilmiş ve bazı baharatlarla alkolsüz içeceklere uygulanmıştır.

Elçi ve diğ. (2009), Alev kuarz atomizerli akışa enjeksiyonlu hidrür oluşumlu atomik absorpsiyon spektrometresi (FI-HGAAS) ile şarap ve rom örneklerinde doğrudan kurşun tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemde indirgeyici olarak sodyum borhidrür (NaBH₄), yükseltgen olarak potasyum ferrisiyanür (K₄Fe(CN)₆) kullanarak kurşun hidrür (PbH₄) oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar ICP-MS ile kıyaslanıp elde edilen sonuçların birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir. Yöntemde gözlenebilme sınırı 0,16 µg/L olarak saptanmış, R² değeri 0,998 olarak bulunmuş ve bağıl hata %4,58'den küçük hesaplanmıştır.

Falahian ve diğ. (2018), Hg(II) iyonlarının sudan ayrılması için PPy kaplı Fe₃O₄'ü manyetik adsorban olarak sentezleyip kullanmışlardır. Sentezlenen adsorbanın karakterizasyonunu FTIR, XRD, SEM, EDAX ve BET ile yapmışlar ve yüzeyde homojen polipirol tabakası oluştuğunu gözlemlenmiştir. Sentezledikleri adsorbanın benzer adsorbanların daha önceki sonuçlarına göre daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesi olduğunu bulmuşlardır; 173,16 mg/g Hg(II). Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmış, adsorpsiyon izoterm eğrileri çizilmiştir.

Faraji ve diğ. (2010), dekanonik asit kaplı Fe₃O₄'ü adsorban olarak kullanarak akışa enjeksiyonlu ICP-OES kullanarak su örneklerinde Cd, Co, Cr, Ni, Pb ve Zn analizi yapmışlardır. MNP'lerden metalleri geri almak için elüent çözeltisi olarak propanolde hazırlanmış 0,25M HCl kullanmışlardır. Optimize edilmiş koşullarda Cd, Co, Cr, Ni, Pb ve Zn için gözlenebilir sınırlarını sırasıyla 0,3, 0,7, 0,5, 0,6, 0,8 ve 0,2 µg/L olarak raporlamışlardır. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörleri 116 ile 150 arasında ve bağıl standart sapmalarını %3,5'un altında belirtmişlerdir.

Fátima Silva ve diğ. (2006), CVAAS ile balık numunelerindeki toplam cıva derişiminin belirlenmesi için çok yönlü akışa enjeksiyonlu bir akış sistemi geliştirmişler ve bu sistemde reaktif ve numune girişi için bağımsız olarak kontrol edilebilen valfleri kullanmışlardır. Bu valfler sayesinde çözeltiler şişelerine geri dönüyor ve böylece atık miktarını ve numune sarfiyatını azaltıyorlardı. Elde edilen sonuçlar referans alınan akışa enjeksiyonlu sistemle kıyaslamışlar ve atık miktarının %65, kullanılan numune miktarının ise %33 azaldığını belirtmişlerdir. Geliştirilen yöntemin gözlenebilir sınırı 0,24 µg/L, tayin sınırı 0,65 µg/L ve R² değeri 0,9995 olarak belirtilmiştir.

Ferrua ve diğ. (2006), çevresel ve biyolojik örneklerde cıva tayini için CVAAS sisteminin soğuk buhar kısmını aktif karbonla doldurulmuş kolonla birleştirerek on-line bir sistem geliştirmişlerdir. Analit, kolondan geçerken HNO₃ ile nicel olarak ayrılıp, sürekli akış sisteminde numune ve NaBH₄ tepkimeye sokularak uçucu cıva elde edilmiştir. Gaz haline gelen analit, argon gazı ile taşınarak atomizere ulaşır ve analiz gerçekleşir. Hem zenginleştirme hem de uçucu cıva oluşturma değişkenleri optimize edildiğinde 25 mL'lik numune için 13 katlık zenginleştirme gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilir sınırı 10 ng/L ve bağıl standart sapma %3,1 bulunmuş olup korelasyon katsayısı 0,9995 hesaplanmıştır.

Ghaedi ve diğ. (2006), 2-merkaptobenzoksazol ile modifiye edilmiş sodyum dodesilsülfat kaplı kromosorb-P ile Hg(II) iyonlarını zenginleştirmek, ayırmak ve analiz etmek için CVAAS kullanmışlardır. Hg(II) iyonlarını geri almak için asetonda hazırlanmış 2M HNO₃ kullanmışlar ve adsorbanın maksimum kapasitesini 40 mg adsorban için 498 ± 30 mg bulmuşlardır. Yöntemin gözlenebilir sınırı 0,01 ng/L ve zenginleştirme faktörünü yaklaşık 300 bulmuşlardır. Yöntemi gerçek numunelerde de başarıyla uygulamışlardır.

Gholami ve Ahmadi (2018), insan serumundaki atorvastatinin zenginleştirilmesi ve tayininde Fe₃O₄@PPy nanopartikülleri manyetik-dispersif katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanmışlardır. Ölçümlerde UV dedektörlü HPLC kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırı (LOD) 0,10 µg/L, tayin sınırı (LOQ) ise 0,38 µg/L olarak ölçülmüştür. Geri kazanımlar %92-98,1 arasındadır.

Haeri ve diğ. (2017), insan idrar örneklerinden metamfetanın ayrılması ve zenginleştirilmesi için manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) ile birleştirilmiş biyo-dağılımlı sıvı sıvı mikro ekstraksiyon (Bio-DLLME) tekniği geliştirmişlerdir. Bio-DLLME, metanol ve nano raminolipit biyosürafaktan oluşan bir sistemin kullanımına dayanmaktadır ve bu sistem ekolojik kabul edilmektedir. Manyetik katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak Fe₃O₄@PPy kullanılmıştır. Optimize edilmiş koşullar altında yöntemin zenginleştirme faktörü 310 ve R² değeri 0,9998 hesaplanmıştır.

Jiao ve diğ. (2017), atmosferde partikül haldeki beş farklı kinonun analizi için Fe₃O₄@PPy'yi adsorban olarak kullandıkları bir manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirmişlerdir. Adsorban, ultrasonik destekli mikrodalga yöntemiyle sentezlenmiş olup sentez 4 saat gibi bir sürede tamamlanmıştır. Kinonları adsorban yüzeyinde geri almak için 0,5 mL elüent çözeltisi yeterli olmuştur. Analizler GC-MS ile gerçekleştirilmiş olup yöntemin gözlenebilme sınırı 0,01-0,2 ng/L olarak elde edilmiştir. Geri kazanımların %71,5 ile %93,2 arasında olduğu bu yöntem numune hazırlama süresi ve solvent tüketim miktarını azaltmıştır.

Khalilian ve Yekta (2016), polianilin (PANI) kaplı Fe₃O₄'ü yedi farklı triazin için adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorbanın karakterizasyonunu FESEM, FT-IR, XRD ve TGA ile yapmışlardır. MSPE yöntem optimizasyonunu gerçekleştirdikten sonra triazinler için zenginleştirme faktörlerini 26 ile 49 arasında ve gözlenebilme sınırlarını 0,2 ve 0,9 µg/L olarak belirtmişlerdir. 10 µg/L derişimde %BSS'leri 3,1'den daha düşük olarak raporlamışlardır. Geliştirdikleri yöntemi çevresel örneklerde uygulamışlar ve geri kazanımların %80 ile %99 arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Madrid ve diğ. (1995), *Saccharomyces Cerevisiae* hücrelerini MeHg(I) ve Hg(II) iyonlarını ayırmak için kullanmışlar ve analiz için sürekli akışlı soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresini (CF-CVAAS) kullanmışlardır. MeHg(I) ve Hg(II)'nin biyosorpsiyon derecelerini ve bağlanma kinetiğini etkileyen parametreleri incelemişler ve Hg(II) iyonlarının maya hücrelerine afinitesinin daha düşük olduğunu görmüşlerdir.

Mehdina ve diğ. (2011), Fe₃O₄@PANI'ü adsorban olarak kullanarak sulu numunelerde MeHg analizi için GC-MS ile dispersif MSPE'na dayalı bir yöntem geliştirmişlerdir. Sentezlenen çekirdek-kabuk özelliği gösteren manyetik adsorbanın karakterizasyonunu SEM, EDS ve FT-IR ile gerçekleştirmişler ve adsorbanın 50-100 nm arasında çaplarda olduğunu gözlemlemişlerdir. MNP'lerin sulu numunelerde dağılması sonikasyon ile elüsyonu ise heksan ile gerçekleştirmişlerdir. Optimize edilen yöntemin doğrusal çalışma aralığını 0,5-300 ng/mL olarak ve gözlenebilme sınırını 0,1 ng/mL olarak bildirmişlerdir. Zenginleştirme faktörü 91 olan yöntemi deniz suyu numunelerinde uygulanmışlardır.

Miranda-Andrades ve diğ. (2020), cıva türlerinin fotobozunmasını CVAAS'de grafen kuantum dot ve TiO₂ nanopartiküllerden oluşan nanokompozit ile incelemişlerdir. UV fotobozunma kinetiğindeki farklılaşmadan yararlanarak kantitatif ayırma sağlanmıştır. GC-CVAFS ile fotobozunma sırasındaki reaksiyonları doğrulamak için kullanmışlar ve yöntemin gözlenebilme sınırını etilcıva için 10 ng/L, cıva(II) ve metilcıva için ise 7 ng/L olarak bulmuşlardır.

Shah ve diğ. (2012), 10 tatlı su balığında metil cıva ve inorganik cıva analizi için bir CVAAS yöntemi geliştirmişlerdir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon ile analize hazırlanan iHg ve MeHg sırasıyla SnCl₂ ve NaBH₄ ile indirgenmiştir. Gözlenebilme sınırı iHg ve MeHg için sırasıyla 0,133 ve 0,117 µg/kg ve balıklardaki derişimleri sırasıyla 3,01-8,11 ve 28,4-56,3 µg/kg olarak bulunmuştur. Yaptıkları çalışmada balıklarda MeHg derişiminin toplam Hg derişimi içinde %85,3 ile %91,1 arasında yer edindiğini ve en yüksek cıva derişimini 64,8 µg/kg ile Hint sazanında (*catla catla*) olduğunu belirtmişlerdir.

Sönmez ve diğ. (2010), klorür katkılı polipirolü Cu(II) zenginleştirilmesinde adsorban olarak incelemişler ve analizleri FAAS ile yapmışlardır. Yöntemi uyguladıkları gerçek örneklerde %95 üzerinde geri kazanım elde etmişlerdir. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı 0,87 g/L olarak bulunmuş, standart referans materyal ile yapılan karşılaştırmada bağıl hata %3,33 hesaplanmıştır.

Su ve diğ. (2008), jeolojik örnekler ppb seviyesinde cıva analiz etmek için CVAAS'ye dayalı bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, UV ışın altında formik asit kullanarak cıva soğuk buharı üretmişlerdir. Cıva soğuk buharları hızlıca matristen ayrılıp, absorbans ölçümü için bir T-hücre sine süpürülmüştür. Yöntemin R² değeri 0,9986 ve gözlenebilme sınırı 0,6 mg/L olarak bulunmuş ve bu sonuç jeolojik örnekler için ICP-OES ve ETAAS'den daha duyarlı bulunmuştur.

Tavousi ve diğ. (2019), atorvastatinin voltametrik oksidasyonunu Fe₃O₄@PPy ile modifiye edilmiş grafit elektrotta incelemişlerdir. Hazırladıkları Fe₃O₄@PPy nanopartiküllerin karakterizasyonunu FTIR, FESEM, EDX, XRD, XPS, BET ile analizlemişlerdir. Optimum koşullarda gözlenebilme sınırını (LOD) 0,0230 µM bulmuşlar ve geliştirdikleri yöntemle insan kan serumunda ve farmasötik preparatlarda ilaç ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir.

Türker ve diğ. (2013), Hg(II) ve MeHg(I) iyonlarını kolon katı faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirmiş ve soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresiyle analiz etmişlerdir. Cıva türlerinin geri kazanımı için pH, akış hızı, numune hacmi, elüent türü ve hacmini araştırmışlar ve her iki türü de pH 4'de tutmuşlar fakat farklı elüentlerle geri almışlardır. Hg(II) ve MeHg(I) için tayin sınırları sırasıyla 1,46 ve 1,87 µg/L bulmuşlardır.

Üstün Odabaşı ve diğ. (2018), Orta Karadeniz kıyılarında toplam cıva (T-Hg) miktarını analiz etmişlerdir. 2013 yılı boyunca 13 izleme istasyonu belirlemişler ve 4 mevsimde 3 farklı mesafeden örnek toplamışlardır. Bulduklar değerler 0,57-12,6 µg/L aralığındadır ve 5,24 µg/L olan izin verilen değer yer yer üzerine çıkmıştır. Cıva derişiminin yağışlı mevsimlerde ve sudaki bazikliğın arttığıında yükseldiğini belirtmişlerdir. Su kirliliği kaynakları olarak belediye ve endüstriye atık suları, tarım artıklarını ve petrol sızıntılarını göstermişlerdir.

Wuang ve diğ. (2007), $Fe_3O_4@PPy$ nanopartikülleri sentezleyerek kanser hedef hücrelerindeki potansiyel kullanımını araştırmışlardır. Fe_3O_4 partikülleri, polivinil alkol kullanarak emülsiyon polimerizasyonu ile polipirol ile kaplanmıştır. Kaplanan MNP yüksek manyetizasyon ve elektrik iletkenliği ile süperparamanyetik özellik göstermektedir. Nanoparçacık yüzeyleri folik asit ile hücre hedefleyici hale getirilmiş ve MCF-7 meme kanseri hücreleri tarafından alımının folik asit ile fonksiyonelleşmemiş olana göre belirgin ölçüde arttığı gözlenmiştir.

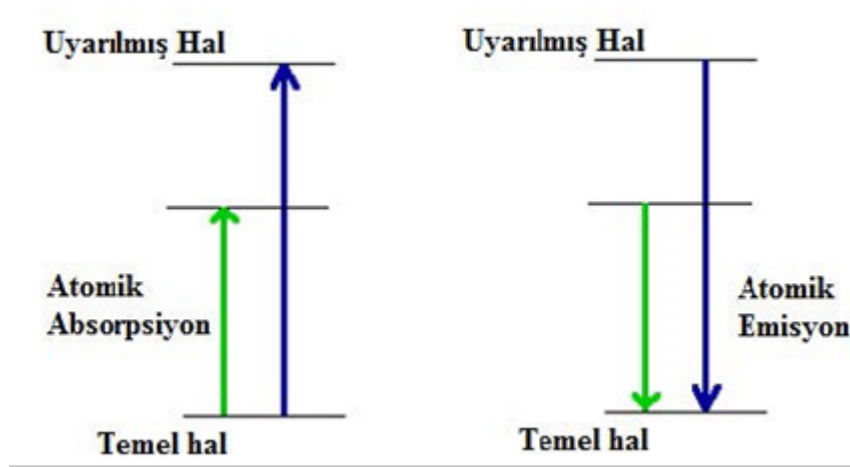
Wuilloud ve diğ. (2002), su numunelerinde cıva analizi için bir yöntem geliştirmişler, bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirdikten sonra akışa enjeksiyonlu soğuk buhar sistemli ICP-OES ile analiz etmişlerdir. Adsorban olarak 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol kullanmışlar. Cıva tayini, ICP-OES'e bağlı akışa enjeksiyon sistemi kullanılarak yüzey aktif maddece zengin fazdan soğuk buhar üretimi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin zenginleştirme faktörü 200 ve gözlenebilme sınırı 4 ng/L bulunmuştur.

Zhang ve diğ. (2013), cıva giderimi için $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ adsorbantı sentezlemişlerdir. Fe_3O_4 'ün SiO_2 ve $-SH$ grubuyla modifiyesinin yüzey analizi için TEM, EDS ve XPS kullanmışlardır. Analiz için hidrür oluşturmali atomik floresans spektrometresi (HG-AFS) kullanılmıştır. Cıva ile tiyol grupları arasındaki güçlü etkileşimden dolayı sentezlenen manyetik malzeme yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Adsorbana yüklene cıvayı geri kazanmak için %3 (w/w) tiyoüre içeren 1M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Analiz edilen doğal su numunelerinde 110 mg/g cıva tutulmuş olup, kontamine suların cıvadan arındırılmasında pratik ve etkili olduğunu göstermiştir.

Zhao ve diğ. (2016), PPy kaplı Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller (MNP) ile ftalik asit esterlerinin ayrılması ve analizi için bir katı faz ekstraksiyonu metodu geliştirmişlerdir. Kimyasal oksidasyon yöntemiyle pirol monomerlerini Fe_3O_4 ile kaplayarak çekirdek-kabuk yapısına sahip manyetik nanoparçacıklar sentezlemişlerdir. Geliştirilen yöntemde gözlenebilme sınırı 0,006 ile 0,021 ng/L ve tayin sınırı da 0,018 ile 0,068 ng/L arasında bulunmuştur. Geri kazanma oranları uygulanan örneklerde %80,4 ile %108,2 arasında olmuştur. 16 farklı ftalat ile denenen yöntemin gerçek örnek analizinde musluk suyunda yedi, göl suyunda beş çeşit ftalat tespit edilmiştir.

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ

Atomik absorpsiyon, ışın kaynağından çıkan elektromanyetik ışımının atomlar tarafından absorplanması temeline dayanır. Atomların elektromanyetik ışımayı absorplamasıyla temel halden (en düşük enerji düzeyinden) uyarılmış hale geçerken yaptığı olaya atomik absorpsiyon denir (Şekil 3.1). Elektromanyetik ışımayı absorplayarak uyarılmış hale geçen atomların temel hale dönerken yaydıkları ışımaya enerjisine de atomik emisyon denir.

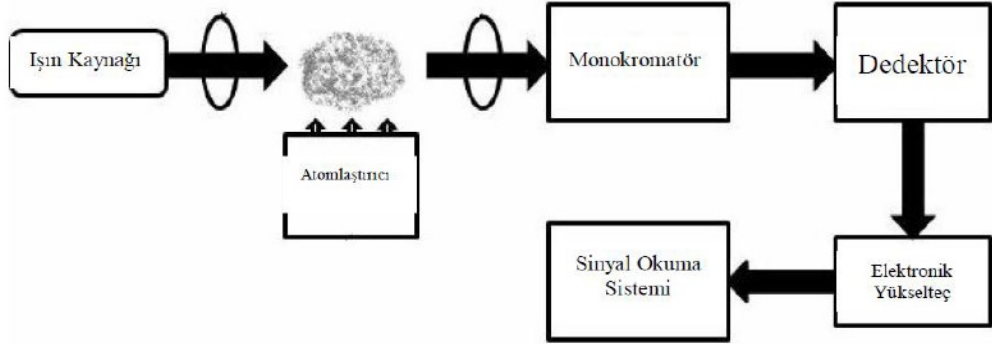


Şekil 3.1: Atomik Absorpsiyon ve Atomik Emisyon

Atomik spektroskopi, gaz halindeki atomların veya tek atomlu iyonların absorpsiyonunu inceleyen spektroskopi dalıdır. Atomik spektroskopiler, optik bölgede çalıştığından optik spektroskopidir.

AAS ile 70 kadar metalik ve az sayıda ametalik özellik gösteren elementin analizini yapmak mümkündür. Serbest haldeki element atomları, üzerilerine düşen kendilerine özgü dalga boyundaki elektromanyetik ışımayı absorplarlar. Kullanılan dalga boyu, elementin absorpsiyonunun en yüksek olduğu dalga boyudur. Temel halden uyarılmış hale geçen atomların absorpsiyon miktarı, temel haldeki atom sayısına bağlıdır.

3.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Bileşenleri



Şekil 3.2: AAS Bileşenleri

3.1.1 Işık Kaynakları

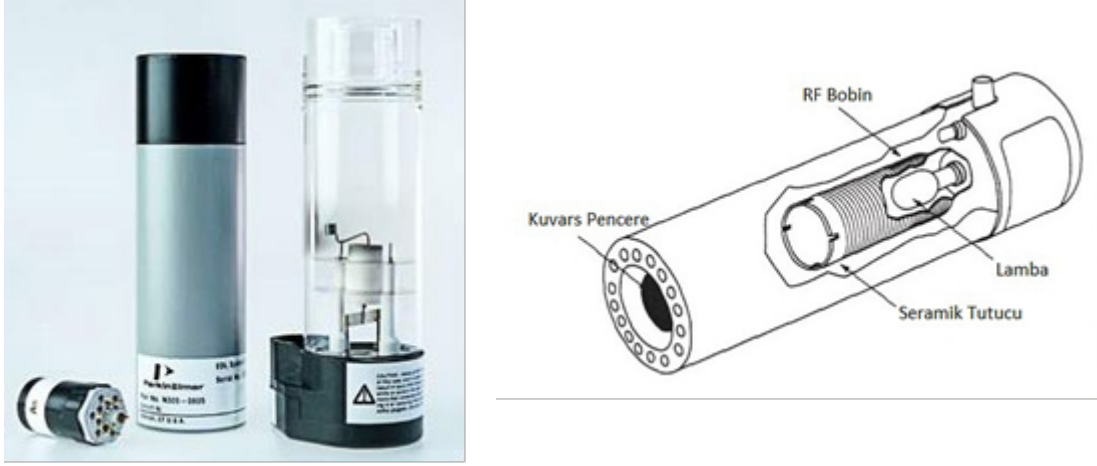
AAS'de analit elementi çok dar dalga boyunda absorpsiyon yapmaktadır. Bu sebeple, sürekli ışın kaynağı ile absorpsiyon hattını ayırmak yerine, absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren spektral kaynak kullanmanın uygulama açısından kolaylığı daha fazladır. AAS'de en çok kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambası (OKL) ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır (EDL). Ayrıca sürekli lambalar, buhar boşalım lambaları, yüksek ışımalı lambalar ve alev de kullanılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında cıva tayini için elektrotsuz boşalım lambası kullanıldığından sadece bununla ilgili bilgi verilmiştir.

3.1.1.1 Elektrotsuz Boşalım Lambaları

EDL'lerin ışık şiddetleri OKL'na göre daha yüksektir (10-100 kat). Isınma süreleri daha kısa ve kararlılıkları daha yüksektir. Analizi istenen metalin tuzu ile birlikte inert gaz içeren kuvars tüpten oluşmaktadırlar (Şekil 3.3) ve içlerinde elektrot yoktur. Elektrot yerine radyo frekansı ve mikrodalga ışınla atomlar uyarılır. İlk

olarak inert gaz atomları (genellikle argon) iyonlaşır ve iyonlaşan atomlar hızlandırılır. Hızlanan iyonlar, analizi istenen atomlara çarpıp uyarırlar.



Şekil 3.3: EDL Lamba ve Kısımları

3.1.2 Atomlaştırıcılar

Atomik spektroskopi analizlerinde, analit gaz halinde olması gerektiğinden atomlaştırma işlemi gereklidir. Analit, atomik gaz haline getirilir. Atomlaştırma işlemi ve verimi, yöntemin duyarlılığını, kesinliğini ve doğruluğunu doğrudan etkiler. AAS’de en çok kullanılan atomlaştırma yöntemi alevle atomlaştırmadır. Bunun yanında elektrotermal atomlaştırıcılar, hidrür sistemli, soğuk buhar oluşturmali atomlaştırmalar da spesifik analizler için kullanılmaktadır.

3.1.3 Monokromatör

Monokromatör, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıklardan monokromatik yani tek dalga boyunda ışık elde edilmesini sağlar. AAS’de oyuk katot lambasının yaydığı, analizi yapılan elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmakla görevlidir. AAS’de her elemente özgü dalga boyunda ışık yayan OKL kullanıldığından monokromatörlerin ayırım gücünün diğer spektroskopik yöntemlerdeki gibi kuvvetli olması gerekmez. Genelde 0,2 mm’lik bant genişliği AAS’de yeterli olduğundan, basit monokromatörler kullanılabilir.

3.1.4 Dedektör

Dedektörler, elektromanyetik ışık, sıcaklık, basınç, tanecik gibi analiz yöntemindeki değişkenlerin değişmesini algılayıp kaydeden ve mekanik, kimyasal veya elektriksel sinyale dönüşmesini sağlayan parçalardır. AAS'de elektromanyetik ışığı elektrik sinyaline dönüştüren dedektörler kullanılır. En yaygın kullanılan dedektör fotoçoğaltıcı tüptür.

Bu çalışma kapsamında cıvanın atomlaşması soğuk buhar yöntemiyle gerçekleştirilmiş olduğundan sadece bu konuda detaylı bilgi verilmiştir.

3.2 Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Soğuk buhar tekniği veya alevsiz atomik absorpsiyon (flameless atomic absorption), cıva buharının dedektör hücresine uçurulmasını temel alır ve bu zamana kadar çok çeşitli su, hava ve biyolojik materyallere uygulanmıştır. Soğuk buhar yöntemi sadece cıvaya özgüdür; cıva oda sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip tek metaldir. İlk olarak 1930'lu yıllarda ortaya çıkan "soğuk buhar" tekniği, cıva buharının 253,7 nm'deki absorpsiyonuna dayanan fiziksel bir yöntemdir. Numunedeki cıva bir indirgen ile (genellikle SnCl_2 veya NaBH_4 ile) elementel duruma indirgenir ve çözeltilerden buharlaşır. Cıva buharı, AAS'nin ışık yoluna yerleştirilmiş bir hücreden geçer ve absorbans cıva derişiminin bir fonksiyonu olarak ölçülür (Brandenberger ve Bader 1967).

1970'in başlarında ABD ve Kanada'nın çeşitli göl ve nehirlerinde cıvanın bulunması ABD'nin halk sağlığı kurumlarını endişelendirmiş ve rutin analiz için birçok endüstriyel atık laboratuvarı çalışma yürütmüştür. O günlerde kullanılan çeşitli kolorimetrik metodlar hem zaman alıcı hem de hassas değildi. Cıvaya olan bu ilginin ani yükselişi, cıva ölçümü için hızlı, güvenilir ve hassas bir yöntem ihtiyacı ortaya çıkarmıştır (Kopp ve diğ. 1972).

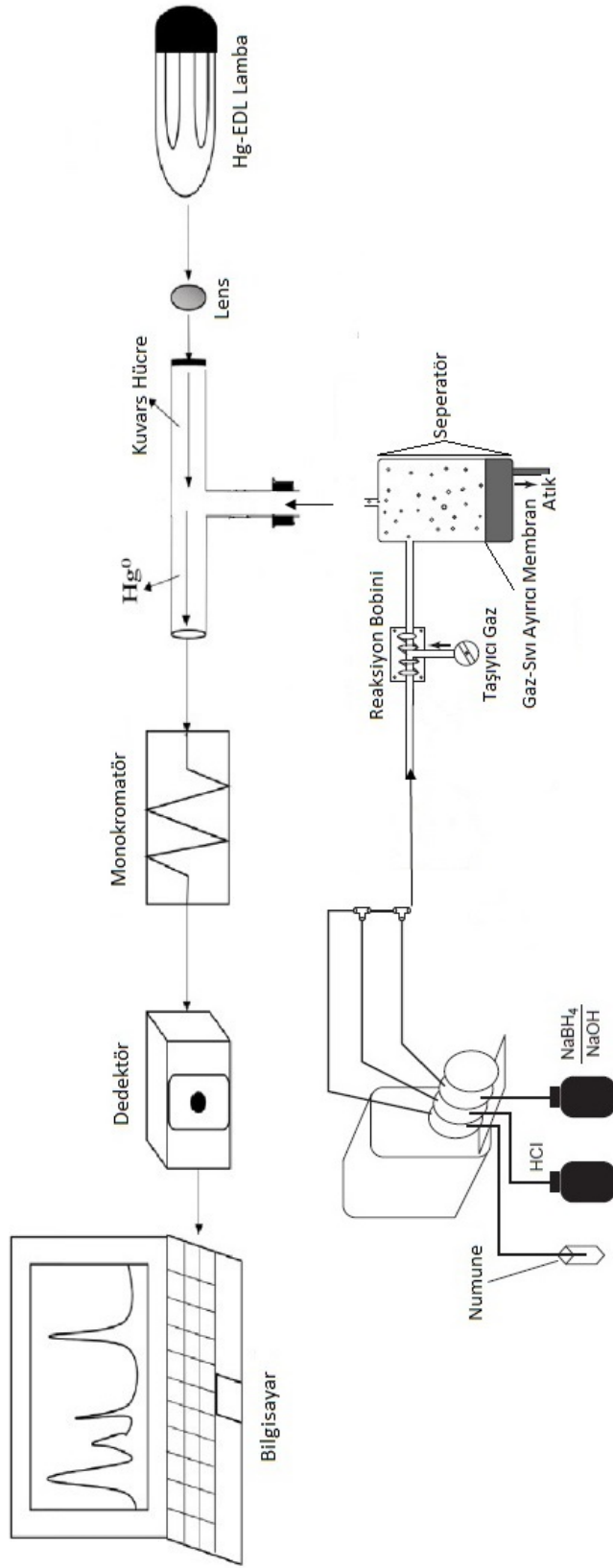
Günümüzde cıva tayini için en yaygın yöntemlerden biri soğuk buharlı atomik absorpsiyon spektrometresidir. Bunun başlıca sebepleri arasında analit matristen ayrıldığı için girişimlerin azalması, tayin doğruluğunun iyileşmesi ve seçiciliği

gelmektedir. CVAAS ile analizlerde gözlenebilme sınırı AAS'ye göre nispeten daha düşüktür. Fakat yöntemin dezavantajı diğer analitik prosedürlere göre daha fazla kimyasal reaktif tüketmesidir (Hossain ve diğ. 2021). Ayrıca CVAAS otomasyonu kolayca uygulanabilmektedir.

CVAAS'de cıva taşıyıcı çözeltiyle (HCl) bir karışma kabına (seperatöre) ulaşır. Bu kapta genellikle Sn^{2+} veya BH^{4-} iyonları ile indirgenerek elementel hale dönüşür. Elementel cıva taşıyıcı gazla reaksiyon kabından süpürülür. AAS'nin ışık yoluna yerleştirilmiş ve ısıtılan kuvars hücreye (T-cell) gelen elementel cıvanın absorbanı ölçülür.

CVAAS sistemleri çalkalama (batch) ve akışa enjeksiyon sistemleri olarak sınıflandırılabilir. Yüksek hacimde numune gerekmesi (10-50 mL arası) ve fazla zaman alması batch sistemlerin başlıca handikaplarıdır. CVAAS ile akışa enjeksiyona dayalı ilk analiz Andrade ve diğ. (1983) tarafından önerilmiş ve o tarihten beri analitik kimyacılar tarafından geniş çapta kullanım alanına sahip olmuştur (Silva ve diğ. 2006). FI-CVAAS'nin yüksek hassasiyet, düşük örnek hacmi gibi avantajları vardır.

Akışa enjeksiyon sisteminde taşıyıcı çözeltiyi, indirgen reaktifi ve analiti seperatöre taşıyan peristaltik pompalar bulunur. Seperatörden kuvars hücreye taşıyıcı gazın ve elementel cıvanın seçimli geçişi, gaz-sıvı ayırıcı membran sayesinde gerçekleşir. Seperatörden gaz-sıvı ayırıcı membrana gelen hidrür buharları, atomlaşmanın gerçekleşeceği kuvars hücreye taşıyıcı gaz ile (argon) taşınır.

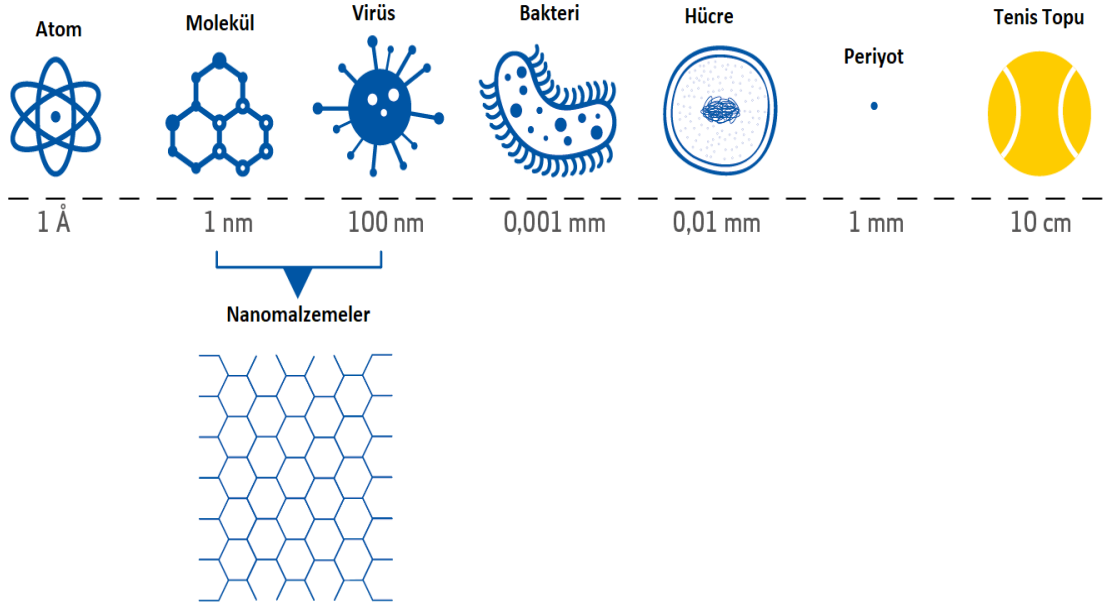


Şekil 3.4: FI-CV AAS Cihazı Bileşenleri

4. NANOPARÇACIKLARIN KULLANIMI

Nanoteknoloji; malzemelerin, cihazların, sistemlerin nano ölçekte şeklini ve ebatlarını kontrol ederek tasarımının, karakterizasyonunun, imalatının ve uygulamasının yapılmasına verilen isimdir (Abad ve diğ. 2006). Diğer bir deyişle nanometre ölçeğinde en az bir boyutta işlevsel düzene sahip malzemelerin, cihaz ve sistemlerin tasarımı, sentez ve karakterizasyonu ile uygulamalarını konu edinir.

Avrupa Komisyonu, nanomalzemeleri 1 ila 100 nanometre uzunluğunda parçacıklar içeren bir şey olarak tanımlamıştır. Bu tanım tehlike veya riskine bakılmaksızın, yalnızca bir malzemeyi oluşturan parçacıkların boyutuna dayalı olarak yapılmıştır. Yani bu küçük parçacıklar, laboratuvar ortamında elde edilebileceği gibi doğada kendiliğinden de bulunmakta (polen, toz, volkanik kül, ...) veya insan faaliyetlerinden de açığa çıkabilmektedir (araba egsozu, yanan mumlar, vs.).



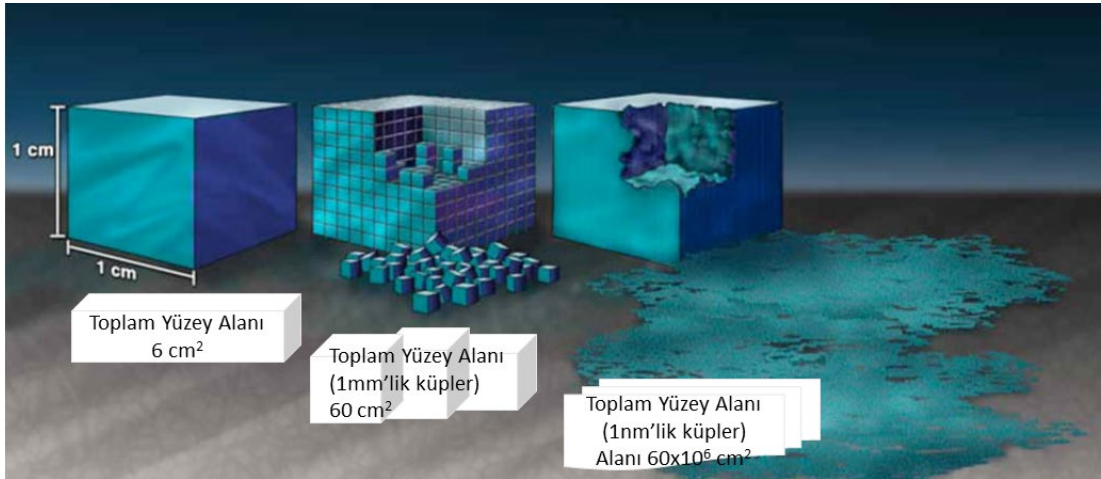
Şekil 4.1: Nanomalzeme Boyutları (EUON)

Boyutları nedeniyle nanomalzemeler, nanoformları olmayan (genellikle yığın olarak adlandırılan) aynı malzemeye kıyasla daha özgün kimyasal, fiziksel, elektriksel ve mekanik özelliklere sahip olabilirler. Bu özgünlük nanomalzemeleri

birçok uygulamada kullanmak için daha uygun hale getirebilir. Aynı nanomalzeme boyut farkına, şekillerine, yüzey modifikasyonuna veya yüzey işlemine bağlı olarak birçok nanoforma sahip olabilir. Nanometre ölçeğindeki malzemeleri üretmek, mikrometre ölçeğindeki malzemeleri üretmekten daha zor olmasına rağmen, insanlar nanomalzemelerin bu özelliğinden dolayı nano ölçeğe inmek gibi zahmetli bir çabaya girişmektedirler.

Nano ölçekte parçacıklar, karbon, metaller, metal oksitler ve polimerler gibi birçok farklı maddeden yapılabilir. Bu yüzden piyasada kaç tane nanomalzeme olduğuna dair sayı vermek ve kaç tane daha üretilebileceğine dair tahminde bulunmak zordur.

Madde atomlardan oluşur. Nesnenin sınırındaki atomların niteliksel olarak içerdekilerden daha farklı olduğu kabul edilmektedir. Atomlardan oluşan bir topağın (iki boyutlu düz bir alanda) sadece bir iç atomu vardır, daha küçük bir topak ise “tamamen yüzeyden” ibarettir. Bir kütle içindeki madde nanoölçek boyuttaki parçacıklara bölünerek artırıldığında, maddenin “tamamen yüzey” haline geldiğinde süresiz bir değişimin olduğu gözlenir.



Şekil 4.2: Parçacıkların Boyut - Yüzey Alanı İlişkisi (NNI)

Nanoparçacıklar genellikle parçalanma ve dağılma yöntemiyle elde edilmiştir. Yığın halindeki maddenin parçalara ayrılmasında kullanılan ezme ve öğütme işlemleri düşük teknoloji işlemlerdir. Bu yöntemler düşük maliyetli ve genel yöntemlerdir, dezavantajı ise ortaya çıkan parçacıkların malzeme içinde birden çok tipte dağılmaya sahip olması ve malzeme hatalarının oluşmasıdır.

Nanoparçacıklar kimyasal tepkimelerle de sentezlenebilir, bu yöntemde ana parametre ise karıştırma hızıdır (Ramsden 2011).

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1 Aletler

Analitler Perkin Elmer FIAS-100 akışa enjeksiyon sistemi ve elektrikle ısıtılan kuvars tüp atomlaştırıcı (QTA) bağlantılı Perkin Elmer AAS-700 atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edilmiştir. Cıvaya ait Perkin Elmer elektron boşalım lambası (EDL) ışın kaynağı 185 mA'de çalıştırılmış olup, 253,7 nm dalga boyunda ve 0,7 nm yarı genişliğinde sonuçlar alınmıştır.

Tartımlarda Precisa XB220A ($\pm 0,0001g$) marka analitik terazi ve ultra saf su eldesi için Human Power I marka saf su cihazı (18,2 M Ω /cm) kullanılmıştır. pH ölçümleri WTW 720 marka pH metre ve kurutma işlemleri Nüve FN055 marka etüv ile gerçekleştirilmiştir. Sentez ve adsorpsiyon/desorpsiyon işlemlerinde VWR marka mekanik çalkalayıcı, Bandelin Sonorex marka ultrasonik banyo ve Velp Scientifica marka vortex kullanılmıştır.

Fe₃O₄, Fe₃O₄@PPy ve PPy-Cl IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum Two AT-IR cihazı kullanılmış ve spektrumlar 450-4000 cm⁻¹ aralığında alınmıştır. Sentezlenen malzemelerin elektron mikroskop görüntüleri Zeiss Supra 40VP marka Schottky Field-Emission elektron tabancalı FESEM ile alınmıştır. Sentezlenen malzemelerin GNR marka XRD cihazı ile faz analizleri gerçekleştirilmiştir.

Manyetik katı faz ekstraksiyonu için neodimyum mıknatıs kullanılmıştır.

5.2 Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup sulu çözeltiler direnci 18,2 M Ω /cm olan ultra saf su ile hazırlanmıştır. Hg(II) çalışma çözeltileri, Merck marka 1000 mg/L Hg(II) stok çözeltileri ultra saf su ile uygun oranda seyreltilerek hazırlanmıştır. Manyetik nanoparçacık sentezi için FeSO₄ (IsoLab) ve FeCl₃ (Carlo Erba) tuzları, NaClO₄ (Fluka), pirol monomeri (Sigma-Aldrich) ve yıkama işlemi

için etanol (IsoLab) kullanılmıştır. FI-CVAAS’de kullanılan NaBH_4 (Merck) ve NaOH (Merck) çözeltileri UP su içinde günlük olarak hazırlanmıştır. Farklı derişimlerdeki HCl çözeltileri %36,5’luk derişik HCl (Merck) çözeltilisinden, HNO_3 çözeltileri derişik HNO_3 (IsoLab) çözeltilisinden ve NH_3 çözeltileri derişik NH_3 (Merck) çözeltilisinden hazırlanmıştır. Farklı iyonların gerekli çözeltileri de ilgili tuzlarının UP suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH’sını ayarlamak için hazırlanan tampon çözeltiler Tablo 5.1’de verilmiştir.

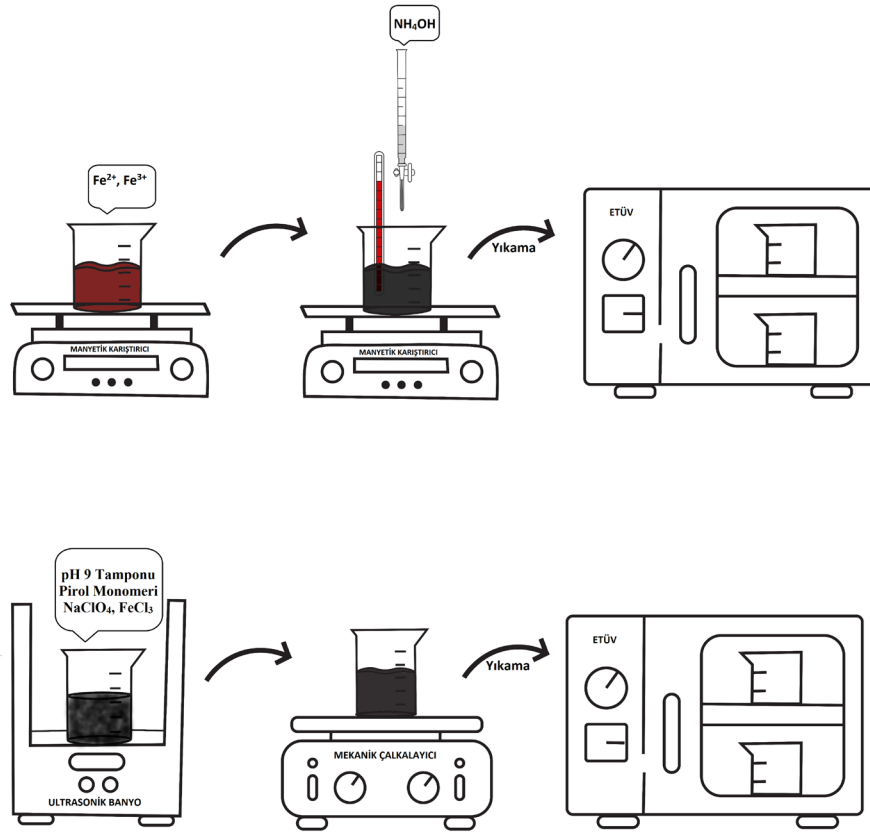
Tablo 5.1: Hazırlanan Tampon Çözeltiler ve İhtivaları

Tampon pH	Kullanılan Kimyasal Maddeler
2	NaH_2PO_4 ve H_3PO_4
3	NaH_2PO_4 ve H_3PO_4
4	NaH_2PO_4
5	Na_2HPO_4 ve NaH_2PO_4
6	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ve CH_3COOH
7	NaH_2PO_4 ve Na_2HPO_4
8	NH_4Cl ve NH_3
9	NH_4Cl ve NH_3
10	NH_4Cl ve NH_3

5.3 Cam ve Plastik Malzemelerin Temizliği

Cam ve plastik malzemeler önce saf suyla çalkalanıp, iki gün süresince plastik küvetlerde %50 (V/V)’lik HNO_3 çözeltisi içeren asit banyosunda bekletildi. Asit banyosundan çıkarılan malzemeler ultra saf su ile temizlenerek kurumaya bırakıldı.

5.4 Fe₃O₄@PPy Manyetik Nanoparçacık Sentezi ve Karakterizasyonu



Şekil 5.1: Fe₃O₄@PPy Sentez Aşamaları

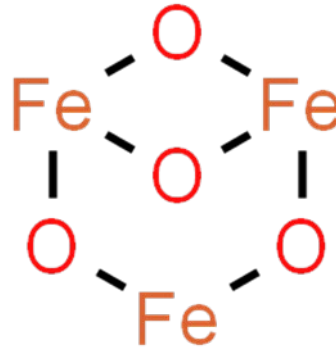
5.4.1 Fe₃O₄ Sentezi

Demir oksit manyetik nanotaneçiklerin sentezinde sol-jel yöntemi, hidrotermal yöntem, birlikte çöktürme yöntemi, elektrokimyasal yöntem, nanoreaktörler ve sonokimyasal ayırma yöntemi kullanılabilir. Tanecik boyutları, yöntemlerde deneysel değişkenlerin kontrolüyle ayarlanabilir. Sulu ortamda demir tuzlarının birlikte çöktürülmesine dayanan birlikte çöktürme yöntemi, demir MNP eldesinde basit ve etkili bir yoldur (Xu ve diğ. 2014).

Sentezde genel olarak, Fe²⁺ ve Fe³⁺ bileşiklerinin (2:3) stokiyometrik oranda bazik ortamda sıcaklık kontrolü ile Fe₃O₄ olarak çökmesi sağlanır. Reaksiyonun tamamlanması renk değişimi (kırmızıdan siyaha) ve süspansiyon haline gelmesiyle

anlaşılır. Sentezde zehirli reaktifler kullanılmadığından yöntem çevre dostudur ve tek seferde çok miktarda nanoparçacık sentezlenebilir. Fakat tanecik boyut dağılımının kontrolü sınırlıdır (Laurent ve diğ. 2008).

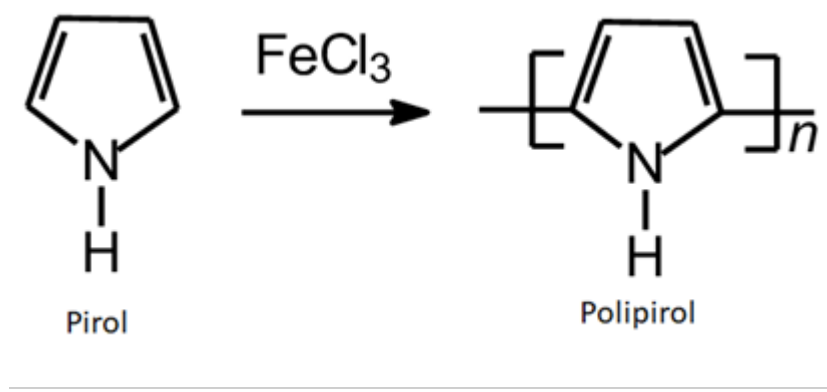
Bu çalışmada, FeCl₃ ve FeSO₄ (3:2) stokiyometrik oranda alınıp (~0,029 mol Fe³⁺ üzerinden denemeler yapılmıştır), yaklaşık 100mL ultra saf suda çözülür. Demir iyonlarını içeren bu çözeltiye manyetik balık atılıp, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 1000 rpm'de 70 °C'a kadar ısıtılır. Çözelti sıcaklığı 70 °C'a ulaştığında, 20 mL %25 (w/w)'lik NH₃ çözeltisi damla damla eklenir ve renk turuncudan siyaha doğru döner. Ekleme tamamlandıktan sonra 15 dakika daha karıştırılıp, soğumaya bırakılır. Süspansiyon soğuduktan sonra önce etanol ardından ultra saf su ile birkaç kez yıkanır. Yıkama işlemi oluşan siyah çökeleğin manyetiklik özelliğinden faydalanarak yapılır, süzme işlemine ihtiyaç duyulmaz. Ardından çökelek 70 °C'da ~5 saat etüvde kurumaya bırakılır. Kurumanın ardından havanda iyice dövülerek toz haline getirilir (Tavousi ve diğ. 2019).



Şekil 5.2: Fe₃O₄'ün Yapısı

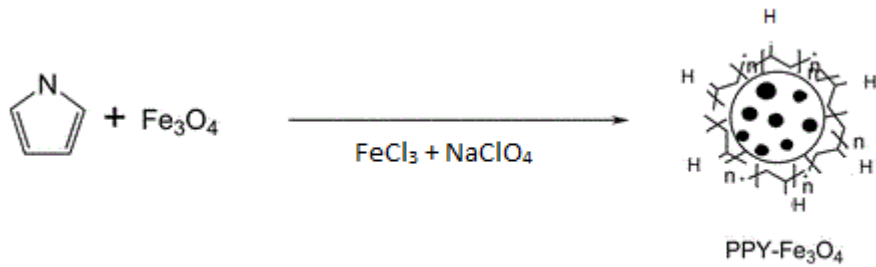
5.4.2 Fe₃O₄@PPy Sentezi

Pirol (C₄H₄NH), heterosiklik bir bileşiktir ve zayıf bazik özellik gösterir. Her atomunda hibritleşmiş p orbitali içerir ve azottaki bağ yapmayan elektronlar delokalizedir. Polipirol, pirolun polimerizasyonu ile oluşur ve iletken bir polimerdir.

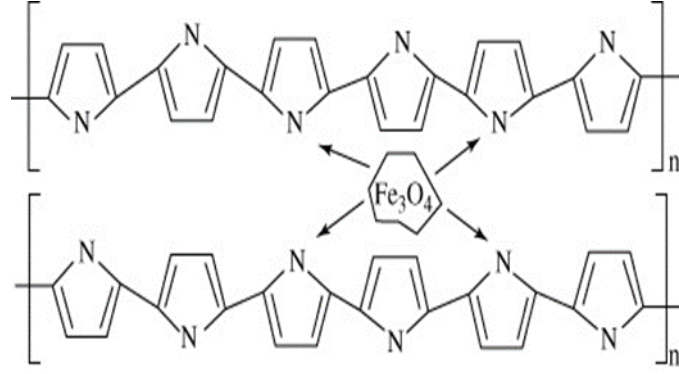


Şekil 5.3: Pirolün Polimerleşmesi

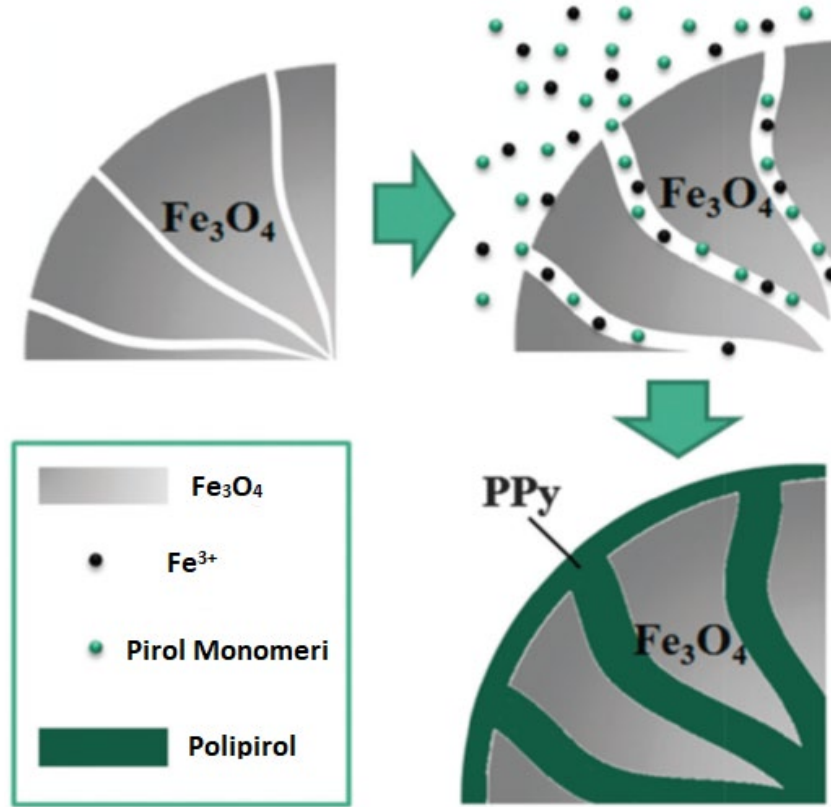
Elde edilen Fe_3O_4 'den 1 gram tartılarak, pH 9'a tamponlanmış ~150 mL ultra saf suya eklenir. Üzerine 0,5 mL pirol monomeri eklenerek, ultrasonik banyoda 2 saat muamele edilir. Bu süre sonunda numuneye 0,012 mol NaClO_4 eklenir ve 30dk daha ultrasonik banyoda muamele edilir. 30 dk sonunda numuneye $9,25 \cdot 10^{-3}$ mol FeCl_3 içeren çözeltiden damla damla ekleme yapılır. 30 dk daha ultrasonik banyoda muamele edildikten sonra, ~12 saat 480 rpm'de mekanik çalkalayıcıda çalkalanır. Sentezlenen maddenin manyetiklik özelliğinden yararlanarak saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilir ve $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'da etüvde ~5 saat kurumaya bırakılır. Kurumanın ardından havanda iyice dövülerek toz haline getirilerek analize hazırlanır (Asgharinezhad ve diğ. 2015).



Şekil 5.4: $\text{Fe}_3\text{O}_4@PPy$ Sentez Tepkimesi



Şekil 5.5: Prolün Fe_3O_4 'e Bağlanma Mekanizması



Şekil 5.6: Fe_3O_4 'ün Polipirol Kaplama Prosesi

5.4.3 Klorür Katkılı Polipirol Sentezi

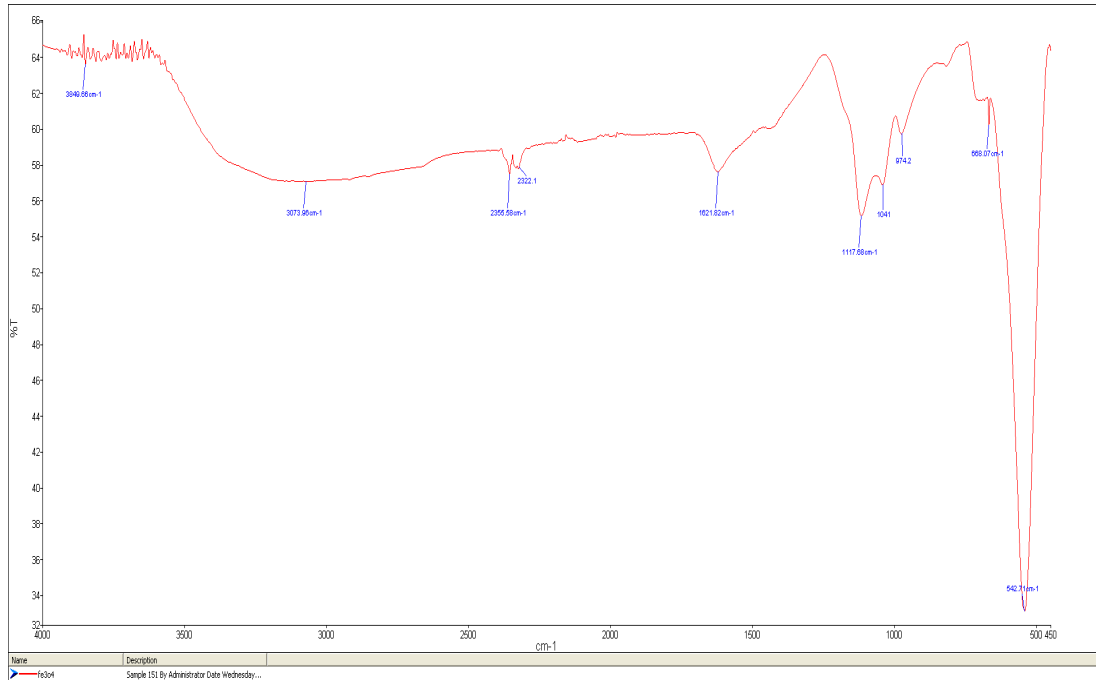
Klorür katkı polipirol bu çalışmada sentezin doğrulanması için karakterizasyon aşamasında kullanılmıştır. Polipirol sentezi pirol monomerinden kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş olup, Fe^{3+} oksidan olarak kullanılmıştır ve solvent olarak su kullanılmıştır. 150 mL 0,05 mol $FeCl_3$ çözeltisi üzerine 1,75 mL (0,025 mol) pirol monomeri eklenip manyetik karıştırıcıda

3 saat karıştırılır. Oluşan siyah tanecikler süzildükten sırasıyla saf su, metanol ve tekrar saf su ile yıkanır. Ardından 24 saat 40 °C’da etüvde kurutulur (Zhang ve diğ. 2006).

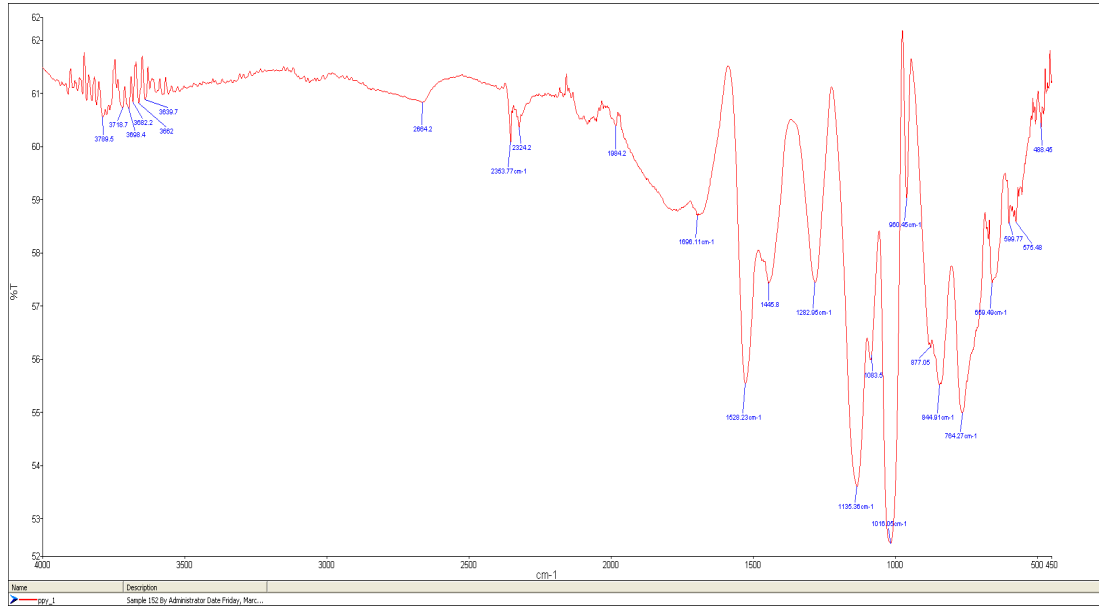
5.4.4 Fe₃O₄@PPy Karakterizasyonu

Polipirol kaplı Fe₃O₄ MNP’lerin sentezi, Fe₃O₄, Fe₃O₄@PPy ve PPy-Cl nanoparçacıkların ATR-IR spektrumları, FESEM, EDS ve XRD karşılaştırılmaları yapılmıştır.

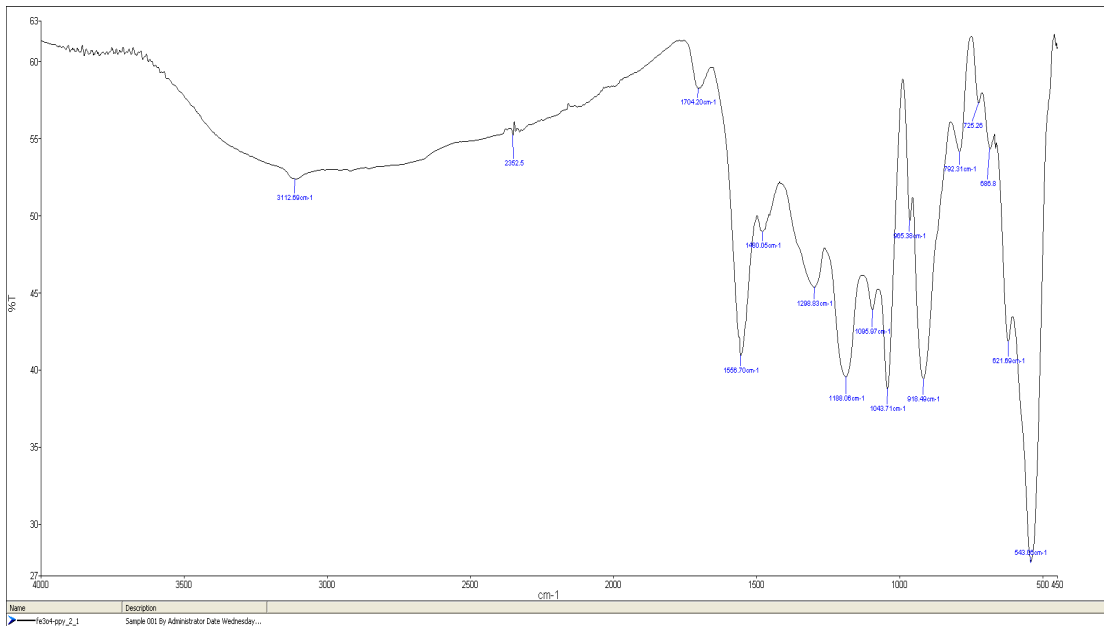
ATR-IR spektrumları Fe₃O₄ (Şekil 5.7), PPy-Cl (Şekil 5.8) ve Fe₃O₄@PPy (Şekil 5.9) için 400-4000 cm⁻¹ arasında ölçülmüştür. Fe₃O₄@PPy için 550 cm⁻¹’deki pik Fe-O gerilmesi olarak tanımlanabilir. 1045 cm⁻¹’deki absorpsiyon piki pirol halkasındaki C-H düzlem içi eğilmesine, 1188-1298 cm⁻¹’deki pik ise C-N gerilmesine aittir. Pirol halkasının C=C gerilme titreşimleri 1705 cm⁻¹’deki pik ile doğrulanmıştır. 1555 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹ ve 3110 cm⁻¹’deki pikler sırasıyla aromatikliği, C-H gerilmesini ve hidrojen bağlarını göstermektedir (Gholami ve Ahmadi 2018, Tavousi ve diğ. 2019).



Şekil 5.7: Fe₃O₄’ün IR Spektrumu

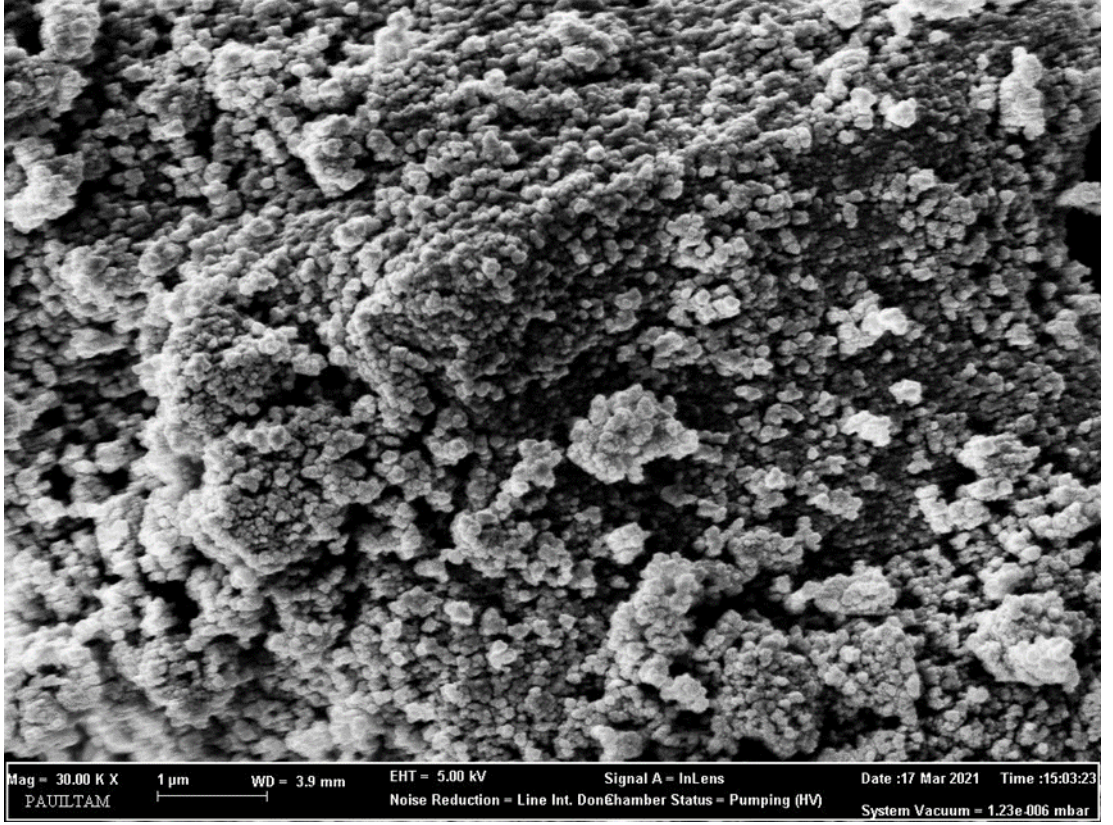


Şekil 5.8: PPy-Cl'ün IR Spektrumu

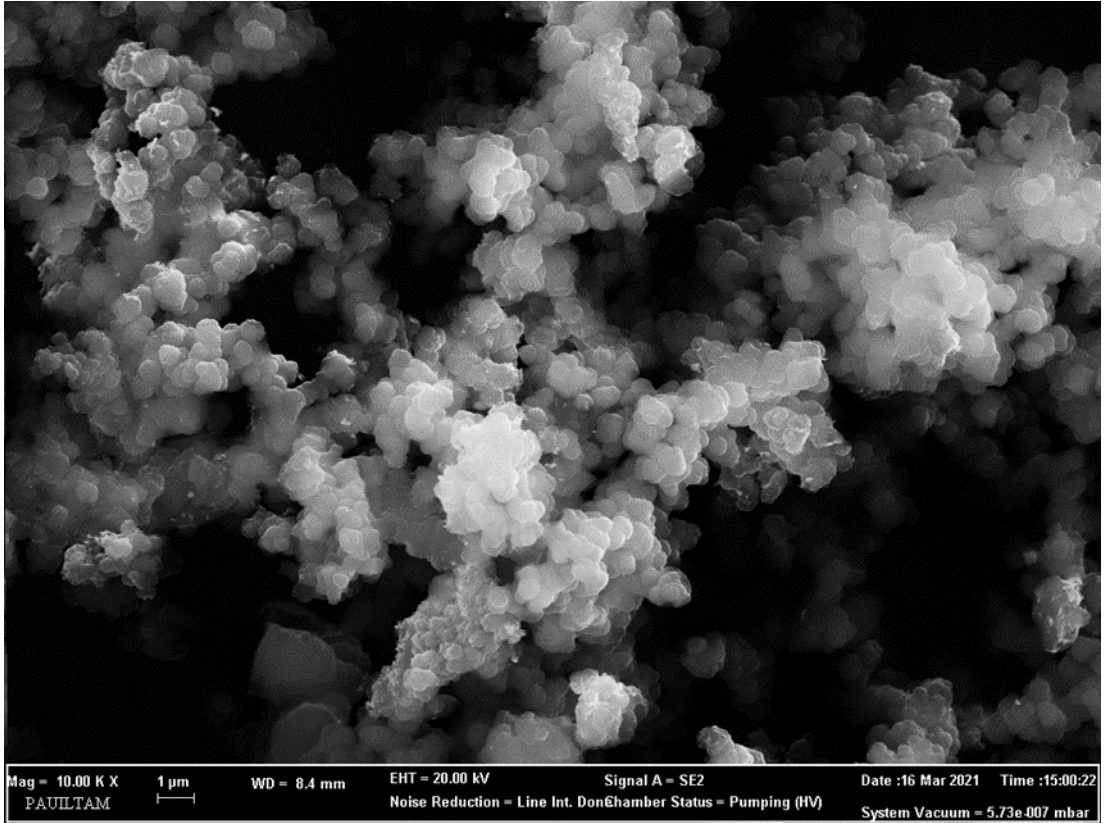


Şekil 5.9: Fe₃O₄@PPy'in IR Spektrumu

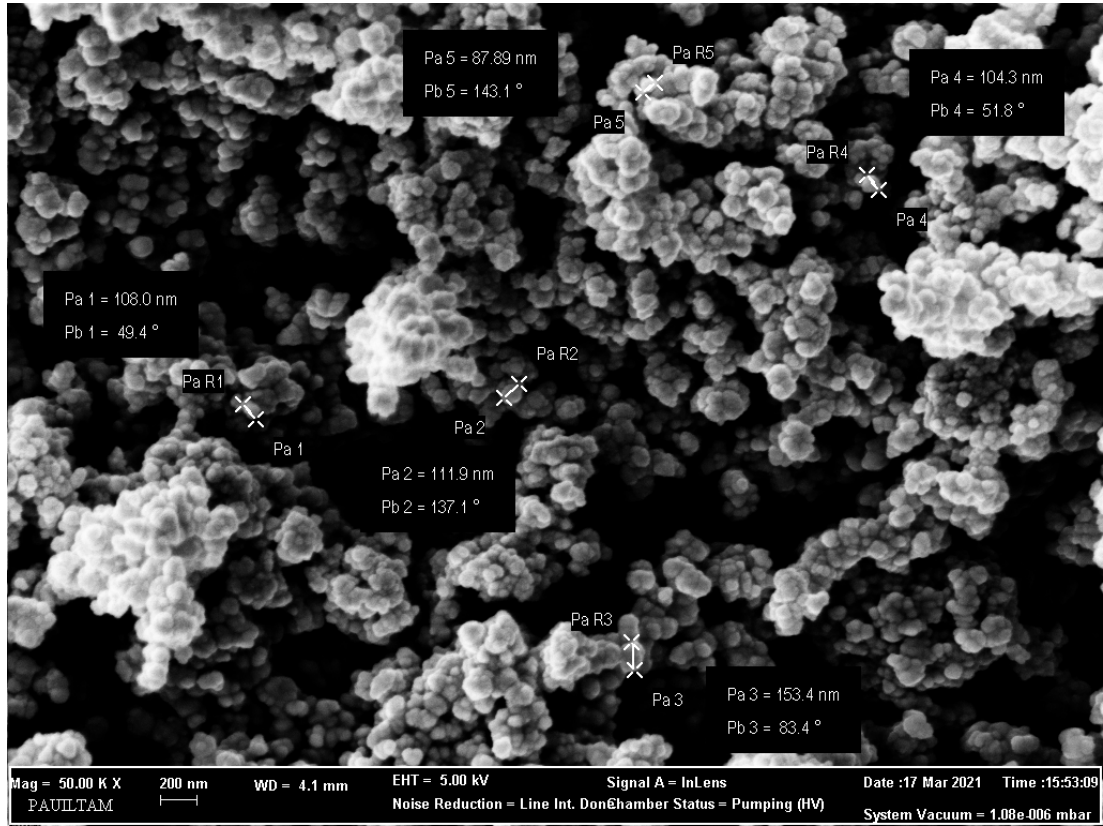
Hazırlanan Fe₃O₄, Fe₃O₄@PPy ve PPy-Cl'ün boyut ve yüzey morfolojisi Gemini marka alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile analiz edilmiştir (Şekil 5.10, 5.11 ve 5.12). Analiz sonucuna göre tek tip küresel boncukların toplanması kaplama sonrası gözlenmiştir. Homojen kabuklanma elde edilmiş fakat hazırlanan MNP'ler kümelenme eğilimi göstermiştir (Tavousi ve diğ. 2020).



Şekil 5.10: Fe_3O_4 'ün FESEM Görüntüsü



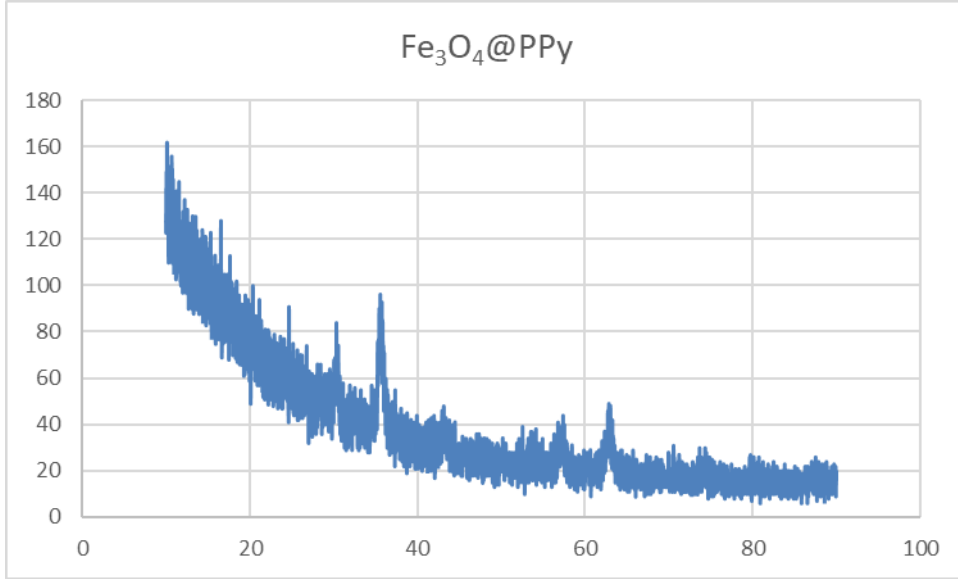
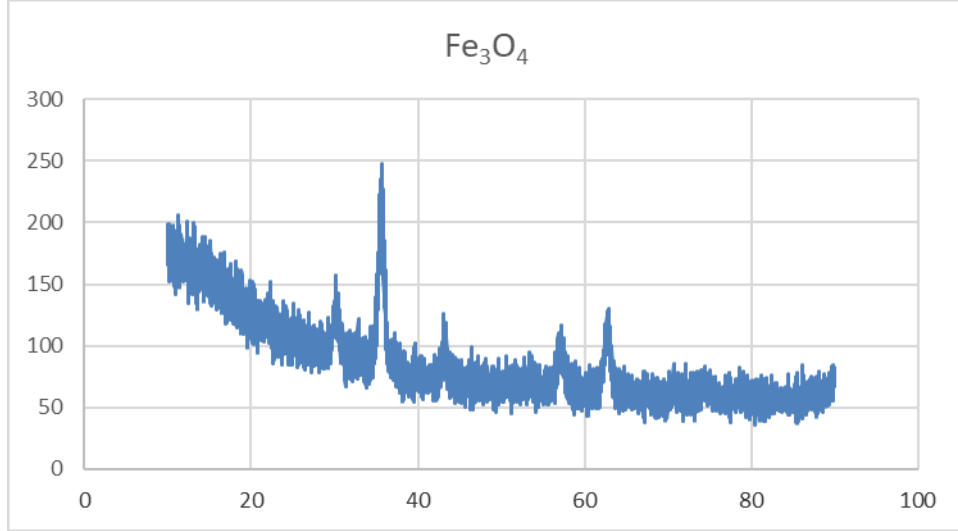
Şekil 5.11: Klorür Katkılı Polipirolün FESEM Görüntüsü



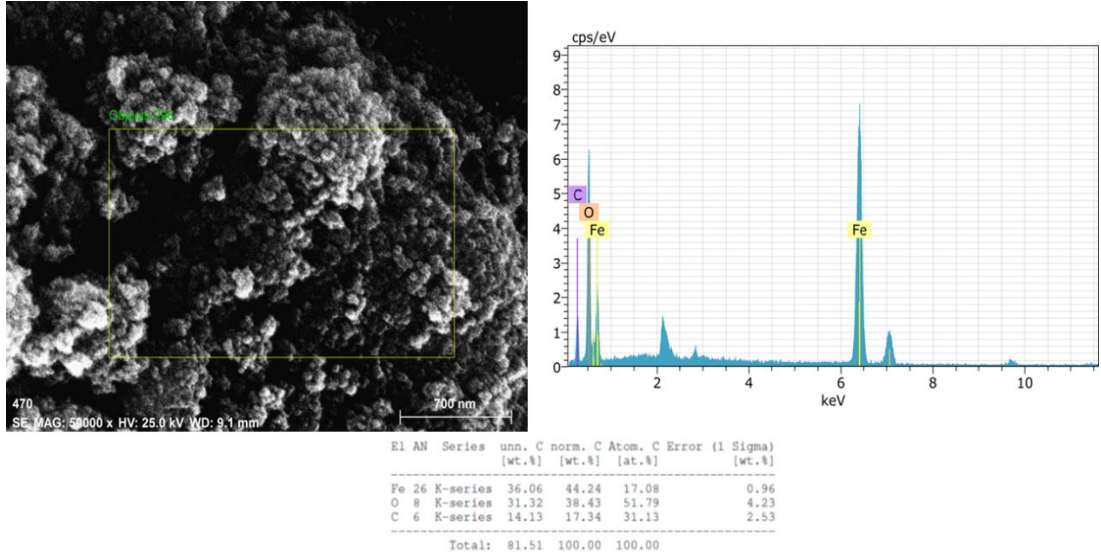
Şekil 5.12: Fe₃O₄@PPy'in FESEM Görüntüsü

Sentezlenen malzemenin yapı analizi GNR marka XRD Cihazı ile yapılmıştır. Elektron demetiyle bombardıman edilen katı numuneden yayılan x-ışını spektrumu kullanılarak kimyasal analiz ve elementel bileşim analiz edilmiştir. Fe₃O₄ (Şekil 5.14), PPy-Cl (Şekil 5.15) ve Fe₃O₄@PPy'in EDAX analizleri yapılmış ve Fe₃O₄@PPy'in EDAX analizinde (Şekil 5.16) N, O, C ve Fe elementleri adsorbanda bulunmaktadır.

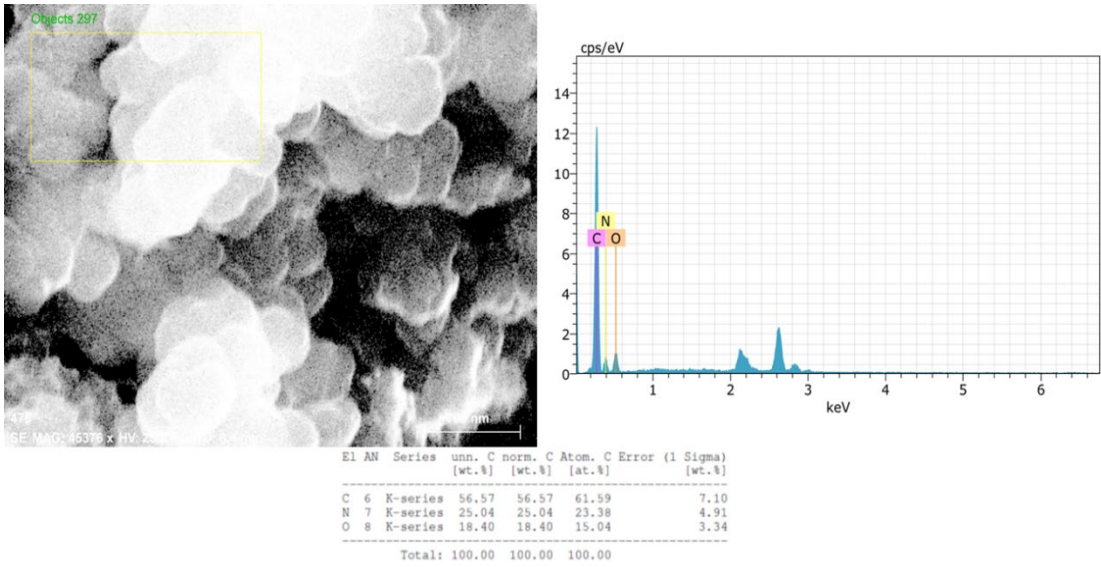
XRD analizinde (Şekil 5.13) sentez sonucunu destekleyen ve kristal yapıda olduğunu gösteren kırınımlar gözlenmiştir. $2\theta = 30.13, 35.67, 52.55, 57.52$ ve 63.00° 'daki pikler Fe₃O₄'ün karakteristik pikleridir. $2\theta = 24.67^\circ$ 'de gözlenen pik polipirolün karakteristik kırınımıdır (Jiao ve diğ. 2016). $2\theta = 35.67^\circ$ 'deki pik PPy'ün kristallik derecesini gösterir ve gözlemlenen en yüksek piktir. Amorf polipirolün MNP'lerin yüzeyinde olduğunu gösterir ve MNP'lerin kristalliği polipirolün mevcut amorf yüzeyi nedeniyle kaplamada azalmıştır. Bu yüzden pik yüksekliği kaplamadan sonra azalmıştır (Sani ve diğ. 2018).



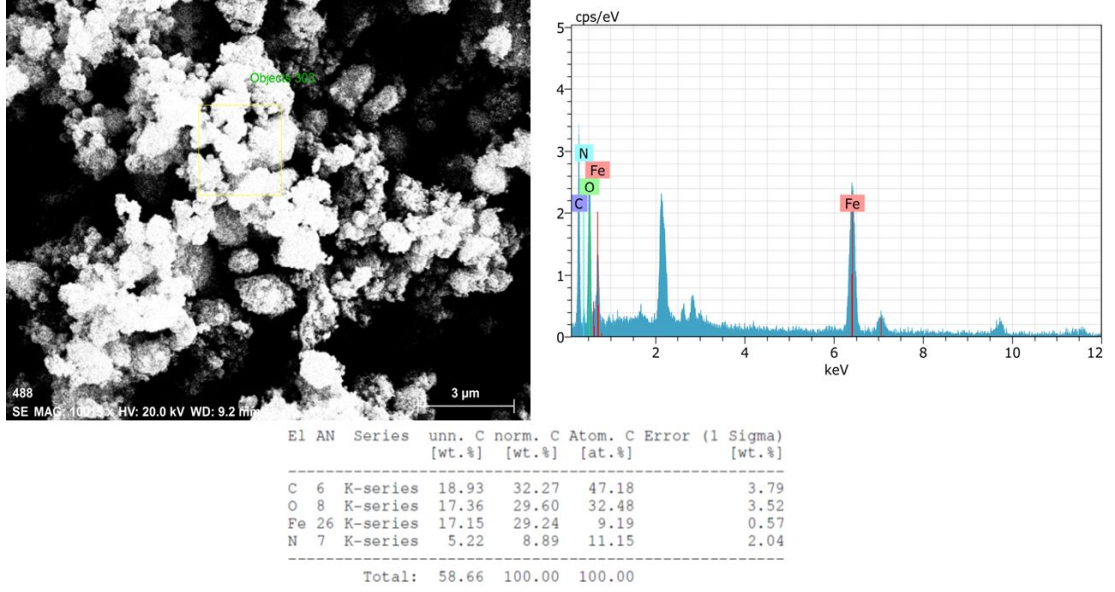
Şekil 5.13: Fe₃O₄ ve Fe₃O₄@PPy'in XRD Analizleri



Şekil 5.14: Fe₃O₄'ün EDS Analizi



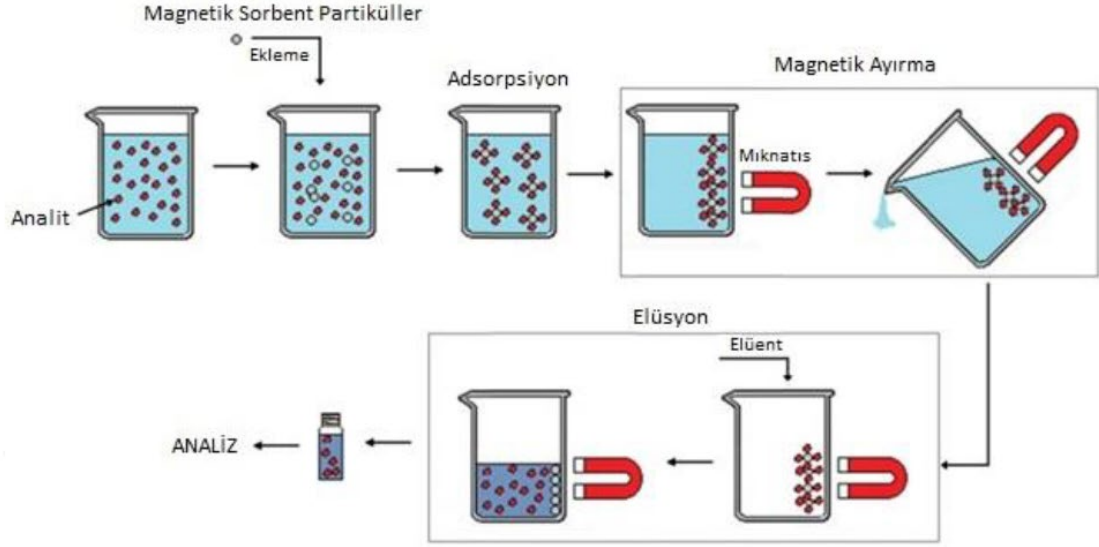
Şekil 5.15: PPy-Cl'ün EDS Analizi



Şekil 5.16: Fe₃O₄@PPy'in EDS Analizi

5.5 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu

Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE), genel olarak büyük örnek hacimlerindeki farklı organik ve inorganik analitlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için manyetik adsorbanların kullanımına dayalı bir yöntemdir. Manyetik adsorban, numune çözeltisine eklenerek analit manyetik adsorbanın yüzeyine adsorplanır. Analit/analitler ile yüklü manyetik adsorban, numunenin santrifüj veya filtresine gerek kalmadan ekstraksiyon kabının dışına yerleştirilen harici manyetik alan (mıknatıs) ile çözeltilen ayrılır. Manyetik nanoparçacık yüzeyinden analitin desorpsiyonu uygun elüent çözeltisiyle gerçekleştirilir. Adsorban ile elüentin ayrılması tekrar kap çeperine mıknatıs uygulanmasıyla gerçekleşir (Herrero-Laterre ve diğ. 2015, Wierucka ve Biziuk 2014).



Şekil 5.17: Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Deneysel Akış Şeması (Herrero-Latorre ve diğ. 2015)

5.6 Su ve Balık Örneklerinin Analize Hazırlanması

Su kirliliği, hem kendi havzasını hem de besin zincirine doğrudan etki ettiğinden diğer canlıları da etkilemektedir. Atık sulardaki cıva kirliliğinin yanı sıra yer altı suları çıktığı yerin kayaç yapısından dolayı cıva içerebilmektedir. Ayrıca deniz suları da gerek doğadaki cıva döngüsünden gerekse de kirlenmelerden kaynaklı cıva içerip, içinde bulundurduğu canlılarda da cıva birikimine sebep olmaktadır. Bu bağlamda çalışmada çeşitli su ve balık örneklerinde geliştirilen yöntemle Hg(II) analizi yapılmıştır.

Su analizleri için örnek alınan örnekler; Samsun ili Atakum ilçesi sahilinden, Samsun ili Yakakent ilçesi sahilinden, Mersin ili Anamur ilçesi Anemurium Antik Kenti sahilinden, Muğla ili ve Denizli ili Pamukkale Hierapolis Antik Kenti Kleopatra Havuzu'ndan kuyu suyudur. Su örnekleri ilk olarak Whatman No:42 süzgeç kağıdından, ardından VWR marka 0,45 µm gözenekli nylon şırınga ucu filtreden süzülmüştür. %1 (V/V)'lik olacak şekilde HNO₃ çözeltisi eklenerek kararlı kalmaları sağlanmıştır.

Balık analizleri için Denizli ili balık pazarından çinekop (*pomatomus saltarix*, menşe İzmir), çipura (*sparus aurata*, menşe İzmir), istavrit kıraca (*trachurus trachurus*, menşe İzmir Çeşme), palamut (*sarda sarda*, menşe İzmir), lüfer (*pomatomus saltatrix*, menşe İzmir), alabalık (*salmo trutta*, menşe İzmir çiftlik), levrek (*dicentrarchus labrax*, menşe İzmir deniz), kupes (*boops boops*) ve sardalya (*sardina pilchardus*) temin edilmiştir. Balıkların boyları ve ağırlıkları ölçülmüş ardından pulları, derisi, kafa ve kuyruğu, omurga ve kılçıkları ayrılmıştır. Balık dokuları, paslanmaz çelik bıçaklı mikser ile parçalandıktan sonra 40 °C'da ~60 saat etüvde kurutulmuştur. Yaş ve kuru ağırlıkları ayrı ayrı tartılmış olup kuruma işleminden sonra mikserde öğütülmüştür. Kuru örneklerden 0,4 g alınıp 10 mL 8,5 M HCl çözeltisiyle ultrasonik banyoda 1 saat muamele edilerek cıva iyonlarının çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. 15 dakika 10000 rpm'de santrifüjlenmiş, duru kısımları alınırken 0,45 µm'lik VWR marka nylon şırınga ucu filtreden süzülmüştür. Ardından son hacim 125 mL olacak şekilde seyreltilerek geliştirilen yöntem uygulanmıştır (Çaylak 2019).

5.7 Deney Sonuçları ve Optimizasyonu

5.7.1 Aletsel Parametrelerin Optimizasyonu

Akışa enjeksiyonlu soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi ile cıva tayini için duyarlı, doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar için çalışma koşulları optimize edilmiştir. Bu amaçla NaBH₄ (indirgen), NaOH, HCl (taşıyıcı çözelti), Argon gazı (taşıyıcı gaz) akış hızı ve atomlaşma sıcaklığının etkileri incelenmiştir.

Cıva tayini için aletsel çalışma bilgileri ve yapılan optimizasyon çalışmalarının birlikte değerlendirilmesiyle belirlenen FI-CVAAS optimum çalışma koşulları Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2: FI-CVAAS Optimum Çalışma Koşulları

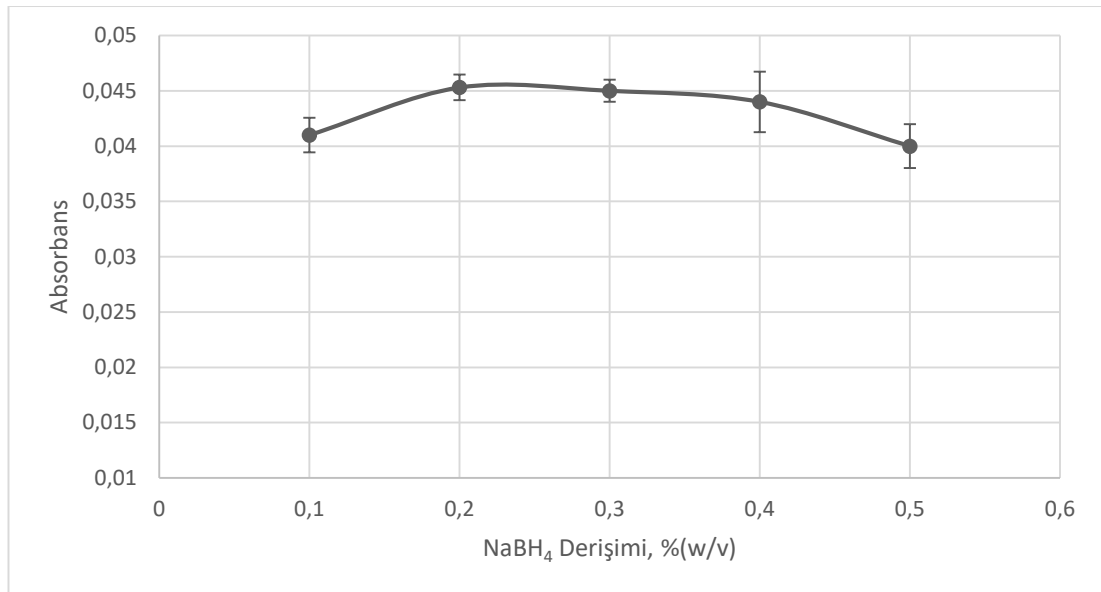
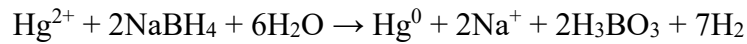
Spektrometre Değişkenleri (Perkin Elmer AAAnalyst 700)	Işın Kaynağı	Hg-EDL Lamba (Perkin Elmer)		
	Slit	0,7 nm		
	Işın Dalga Boyu	253,7 nm		
	Lamba Akımı	185 mA		
	Atomlaştırıcı	Elektrik Isıtmalı Kuvars Hücre		
	Kuvars Hücre Boyutları	Işın Yolu 15 cm; T bağlantı 6,5 cm		
	Kuvars Hücre Sıcaklığı	120 °C		
	Ölçüm Süresi	20 s		
	Ölçüm Modu	Pik Yüksekliği		
Taşıyıcı Gaz	Cinsi	Argon		
	Akış Hızı	160 mL/min		
Akışa Enjeksiyonlu Cıva Sistemi Değişkenleri (Perkin Elmer FIAS100)	Taşıyıcı Çözelti	%3 (V/V) HCl		
	İndirgen Reaktif	%0,05 (m/V) NaOH içinde %0,2 (m/V) NaBH ₄		
	Enjeksiyon Hacmi	500 µL		
Peristaltik Pompa Programı	Basamak	Pompa Hızı	Zaman	Enjeksiyon
	Ön Doldurma (Prefill)	120 v/min	15 s	Doldurma
	1	120 v/min	10 s	Doldurma
	2	120 v/min	15 s	Okuma

5.7.1.1 NaBH₄ ve NaOH Derişiminin Etkisi

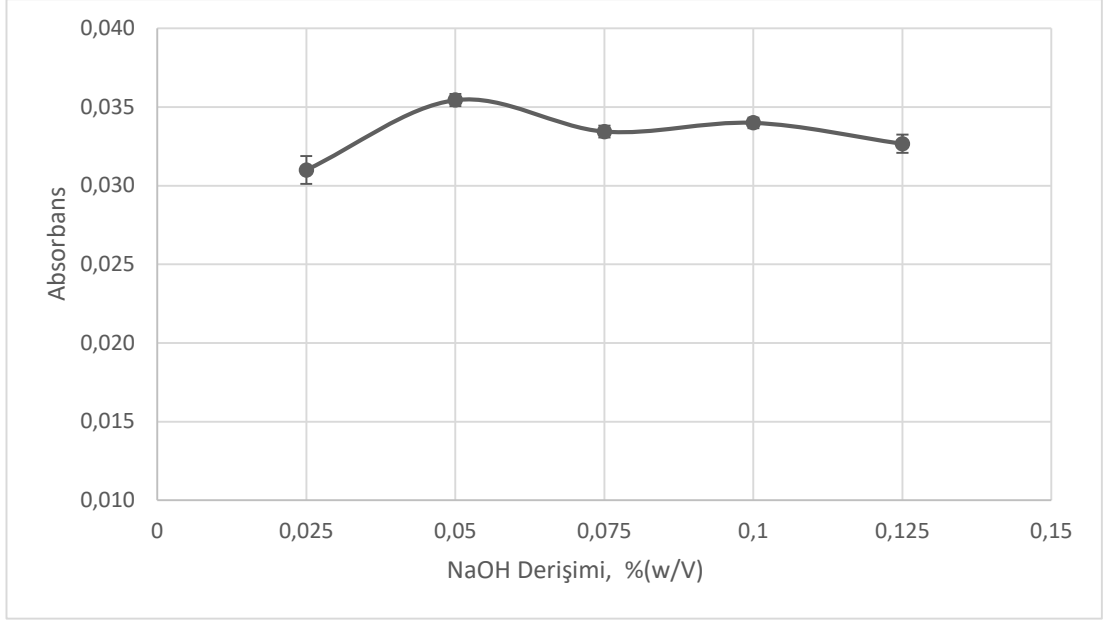
İndirgen reaktif olarak, sodyum borhidrür veya Kalay(II) klorür kullanılabilir. NaBH₄ reaktifinin bozunmaması için bazik ortamda hazırlanması gereklidir ve bu amaçla en çok NaOH tercih edilmektedir.

Kullanılan cihaz için indirgeyici ajan olarak, taze hazırlanan %0,5 (w/V) NaOH çözeltisi içinde %0,2 (w/V) NaBH₄'ün sulu çözeltisi önerilmektedir.

Hidroklorik asit çözeltisinin derişimi %3 (V/V) ve argonun akış hızı (100 mL/min) sabit tutularak artan NaBH₄ derişimleriyle, 10 µg/L'lik Hg(II) için elde edilen absorbans değerleri okunup, NaBH₄ derişimine karşı grafiğe geçirildiğinde %0,2 (w/V)'lik NaBH₄ derişiminin en yüksek absorbansını verdiği görülmüş (Şekil 5.18) ve çalışmalarda bu derişim kullanılmıştır.



Şekil 5.18: NaBH₄ Derişiminin Absorbansa Etkisi



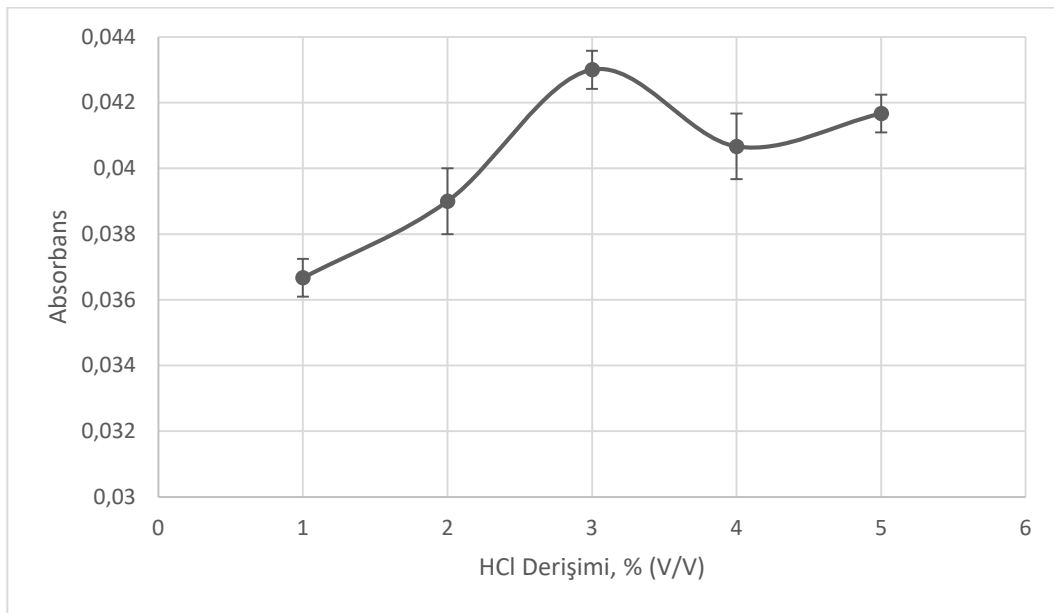
Şekil 5.19: NaOH Derişiminin Absorbansa Etkisi

%0,025-0,125 (w/V) aralığındaki NaOH çözeltileriyle hazırlanan %0,2 (w/V) NaBH₄ çözeltilerinin, 10 µg/L'lik Hg(II) çözeltilisiyle elde edilen absorbans değerlerine etkisi incelenmiş olup bu esnada HCl derişimi ve Argon akış hızı yukarıdaki şekilde sabit tutulmuştur. %0,05 (w/V) NaOH ile elde edilen absorbans değeri en yüksek değerdir ve çalışmalarda bu derişim kullanılmıştır (Şekil 5.19).

5.7.1.2 HCl Derişiminin Etkisi

FI-CV-AAS ile kalay ve cıva dışındaki elementler için taşıyıcı çözelti olarak %10 (V/V)'luk HCl çözeltisi önerilmektedir. Cıva için ise önerilen taşıyıcı çözelti %3 (V/V)'lük HCl çözeltisidir (Perkin Elmer 2007).

Çalışmalarda NaBH_4 derişimi %2 (w/V), argonun akış hızı 100 mL/min ve HCl akış hızı 6 mL/min olarak sabit tutulmuştur. En yüksek absorbands değeri, %3 (V/V) HCl ile elde edilmiş (Şekil 5.20) ve sonraki deneylerde bu HCl derişimi kullanılmıştır.

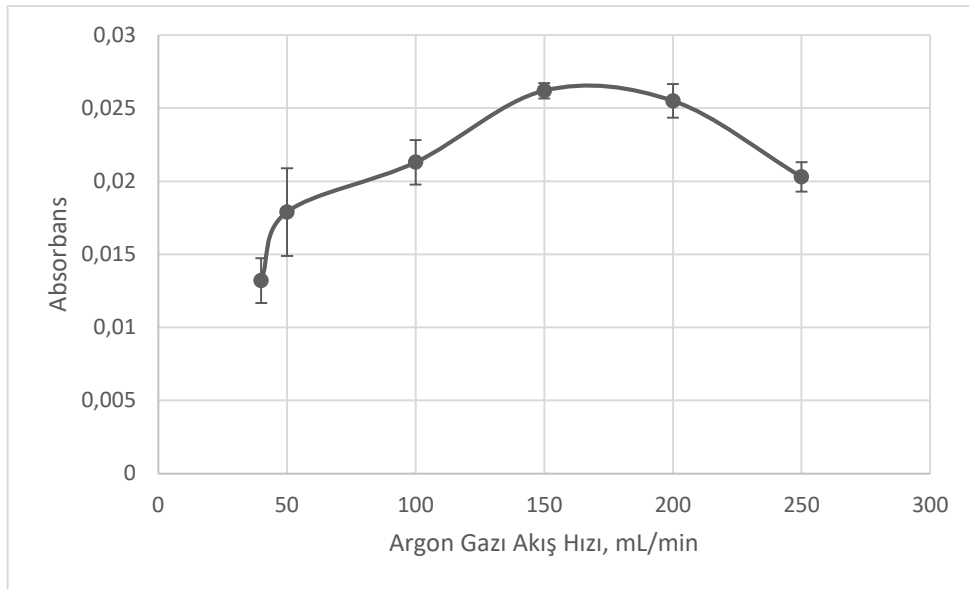


Şekil 5.20: HCl Derişiminin Absorbansa Etkisi

5.7.1.3 Argon Gazının Akış Hızının Etkisi

Taşıyıcı gaz akımının cihaz hassasiyeti üzerinde etkisi büyüktür. Akım çok yüksekse, hidrür bulutu çabuk dağılır; akım çok düşükse, sinyal ve duyarlılık düşer. En yüksek hassasiyetin eldesi için her yöntem için optimize edilmesi gereklidir.

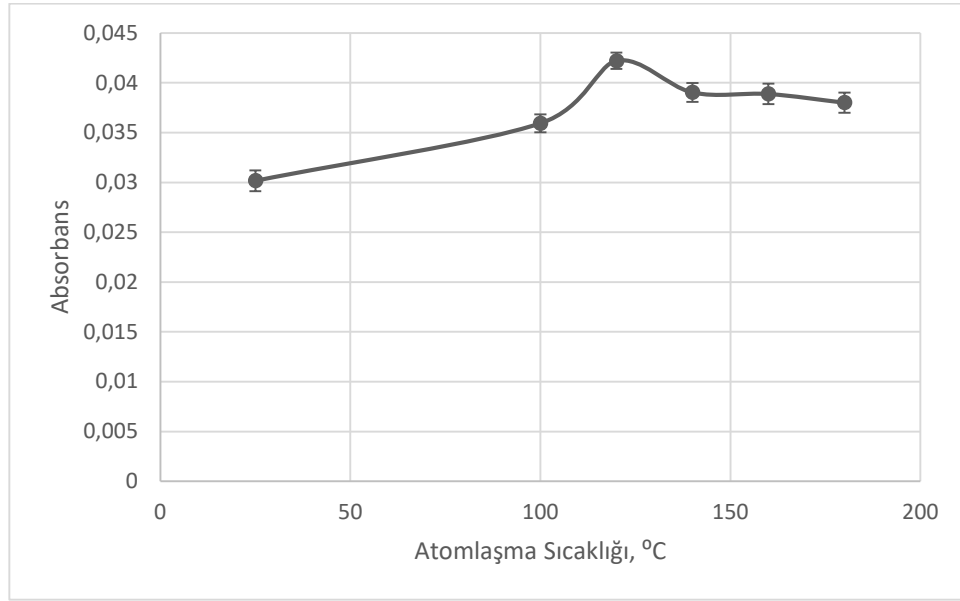
Cıva buharlarının kuvars tüpe taşınması amacıyla FI-CV-AAS sisteminde argon gazı kullanılır. Argon gazı akış hızı 50-250 mL/min aralığında, 10 µg/L'lik Hg(II) çözeltisinin absorbansına etkisi incelenmiştir. En yüksek absorbans değerine 150-170 mL/min argon akış hızında ulaşılmış olup (Şekil 5.21) sonraki deneylerde 160 mL/min akış hızı kullanılmıştır.



Şekil 5.21: Argon Gazı Akış Hızının Absorbansa Etkisi

5.7.1.4 Atomlaşma Sıcaklığının Etkisi

CV-AAS ölçümlerinde cıvayı atomlaştırmak için ısıtma gerekli olmamasına rağmen kuvars hücredeki su yoğunlaşmasını önlemek için ısıtma gerekli olabilir. Cihaz tarafından 100 °C önerilmesine rağmen 120 °C sıcaklık daha uygun bulunmuştur (Şekil 5.22).



Şekil 5.22: Atomlaşma Sıcaklığının Absorbansa Etkisi

5.7.2 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Yönteminin Optimizasyonu

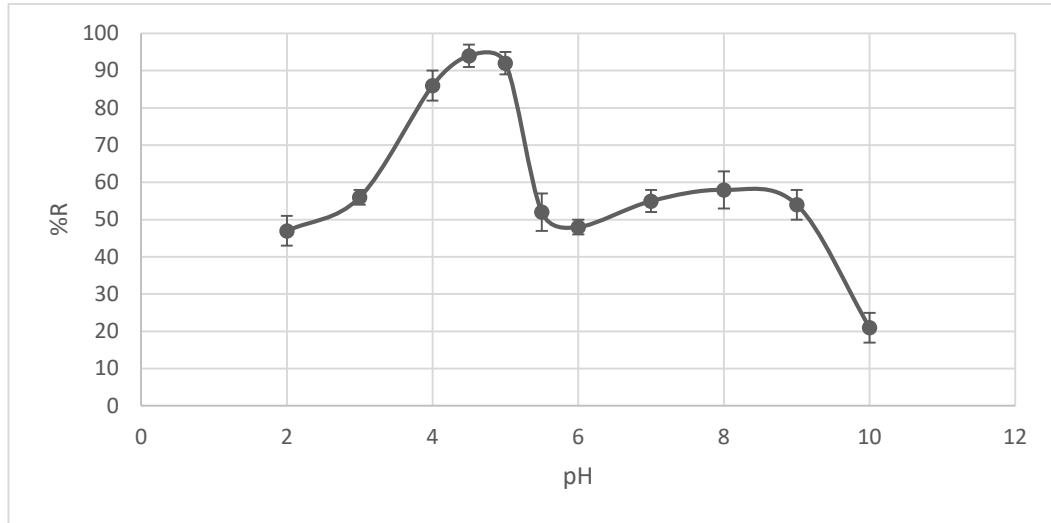
Cıva iyonlarının, Fe₃O₄@PPy kullanılarak zenginleştirilmesine etki eden faktörler olarak pH, elüent çözeltisinin cinsi, derişimi ve hacmi, numune hacmi, örnek çözeltisinin hacmi, elüasyon ve adsorpsiyon yöntem ve süreleri değerlendirildi.

5.7.2.1 pH Etkisi

Deneyde, 1000 ppm'lik Merck marka standart Hg(II) çözeltisinden uygun oranlarda ultra saf su ile seyreltme sonrası 100 ppb'lik ara stok çözelti hazırlanmıştır. Her bir pH için, 12'şer mL'lik kapaklı viallere üçer paralel örnek hazırlanmıştır. Model çözeltiler, 2 mL 100 ppb Hg(II), 3 mL ilgili tampon ve hacim 10 mL oluncaya kadar ultra saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

Hazırlanan örnek çözeltilerine 100'er mg manyetik nanotanecek eklenerek VWR marka mekanik çalkalayıcıda 800 rpm devirde 10 dakika çalkalanmıştır. Tüpler neodimyum mıknatısların üzerine alınıp yeterince çökme için 1 dakika kadar bekletilmiştir. Mıknatıslar yardımıyla dekantasyonla atık çözeltiler her bir pH için alınmıştır. Hg(II) tutunmuş MNP@PPy'lerin üzerine 3M HNO₃ çözeltisinden 10 mL eklenmiştir. 10 dakika ultrasonik banyoda oda sıcaklığında bekletildikten sonra mıknatıslar yardımıyla elüentlerimiz alınmıştır. Alınan atık ve analit içeren elüent çözeltileri FI-CVAAS için önerilen çalışma koşullarında enjekte edilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Örnek çözeltinin pH'ı analitlerin geri kazanımına etki eden başlıca faktörlerden biridir. Bu bağlamda optimizasyon çalışmalarına önce pH taraması ile başlanmıştır. Tarama aralığı pH 2-10 arasında değerlendirilmiştir. Ön denemelerde en iyi geri kazanımı elde ettiğimiz ve elüent olarak seçtiğimiz 3M 10 mL HNO₃ elüent çözeltisi olarak kullanılmıştır. pH'ı tampon çözeltiler ile ayarlanmış model çözeltiler üzerinde, analitin geri kazanıma pH'ın etkisi Şekil 5.23'te verilmiştir.



Şekil 5.23: pH'ın Geri Kazanıma Etkisi

Düşük pH'larda, polipirolün yapısındaki -NH grubunun protonlanması ile oluşan -NH₂⁺ grupların pozitif yüklü Hg(II) kanyonlarına tutunmasının rekabetçi bir reaksiyonla engellediği düşünülmektedir. pH arttıkça bu rekabet Hg(II) kanyonlarına lehine dönmüş ve maksimum geri kazanım pH 5'te elde edilmiştir. Bazikliğin artmasıyla geri kazanımda belirgin bir artış olması polimer yüzeyinde artan hidroksit derişimi nedeniyle oluşan negatif yüke bağlanabilir.

5.7.2.2 Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi

Seçilen pH'da 10'ar mL hacimli farklı elüentler kullanılarak bu pH'ta (pH 5) hemen hemen tamamı tutunan Hg(II) katyonlarının geri alınma yüzdeleri değerlendirilmiştir. Tablo 5.3'deki sonuçlardan görüldüğü gibi 1 mL 3M HNO₃ ile en verimli kantitatif geri kazanım elde edilmiştir.

Tablo 5.3: Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Geri Kazanıma Etkisi

Elüent Türü ve Hacmi	%R±s
10 mL %3HCl içinde % 0,1 Tiyoüre	63±5
10 mL %3HCl içinde % 0,2 Tiyoüre	64±5
10 mL 2M HCl içinde % 0,2 Tiyoüre	69±5
10 mL 2M H ₂ SO ₄	42±2
10 mL 2M HCl	48±3
10 mL 4M HCl	50±3
10 mL 1M HNO ₃	62±3
10 mL 2M HNO ₃	96±2
10 mL 3M HNO ₃	99±3
7,5 mL 3M H HNO ₃	103±6
5 mL 3M HNO ₃	98±5
2,5 mL 3M HNO ₃	97±4
1 mL 3M HNO ₃	97±3
0,75 mL 3M HNO ₃	88±6
0,5 mL 3M HNO ₃	80±4

5.7.2.3 Fe₃O₄@PPy Üzerine Cıva(II) İyonlarının Adsorpsiyon Yöntem ve Sürelerinin Etkisi

MSPE yönteminde temas süresi ve şekli, analitlerin adsorpsiyonunu etkileyen faktörlerden biridir. Analitlerin MNP üzerine adsorplanması için farklı sürelerde ultrasonik banyo, vortex, mekanik çalkalayıcı ve elle çalkalama ile maruziyetleri denenmiş olup sonuçlar Tablo 5.4'de verilmiştir. 4 dakika süreyle ve 575 rpm hızda mekanik çalkalayıcı maruziyetinde en iyi geri kazanıma ulaşılmıştır.

Tablo 5.4: Adsorpsiyon Yöntem ve Sürelerinin Geri Kazanıma Etkisi

Adsorpsiyon Süresi (min)	Ultrasonik banyo (%R)	Vortex (%R)	Çalkalayıcı (%R)	Elle çalkalama (%R)
1	66±4	58±2	63±3	60±2
2	66±5	67±3	80±1	70±3
3	68±3	70±3	90±2	72±2
4	70±3	74±2	94±2	79±3
4 ^a	-	-	98±4	-
5	72±4	78±3	93±4	81±2

Not: Çalkalayıcı 2 ve 4^a dakikada 575 rpm de diğer tüm testlerde 450 rpm de çalıştırılmıştır.

5.7.2.4 Elüasyon Yöntem ve Sürelerinin Etkisi

Adsorpsiyon aşamasında olduğu gibi elüasyon aşamasında da analitlerin geri kazanımı etkileyen faktörlerden biri elüasyon çözeltisiyle adsorbanın maruz kalma süresi ve şeklidir. Bunun araştırılması için yine ultrasonik banyo, vortex, mekanik çalkalayıcı (575 rpm) ve elle çalkalama yöntemleri farklı sürelerde denenmiş olup sonuçlar Tablo 5.5'te verilmiştir. Geri kazanım veriminin en iyi olduğu süre ve yöntemin ultrasonik banyoda 10 dakika muamele edilmesi olduğu görülmüştür.

Tablo 5.5: Elüasyon Yöntem ve Sürelerinin Geri Kazanıma Etkisi

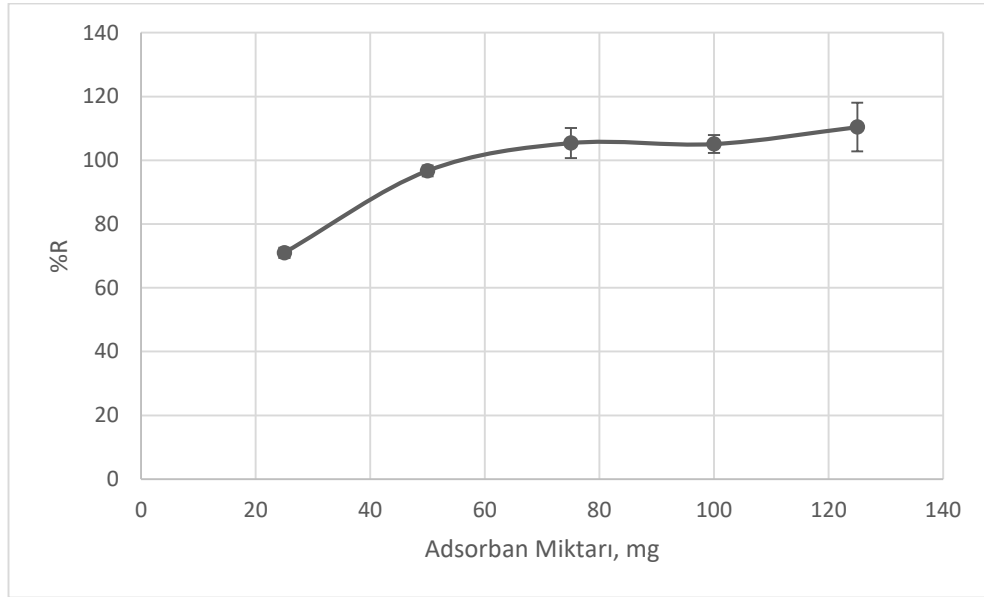
Elüasyon Süresi (min)	Ultrasonik banyo	Vortex	Çalkalayıcı (575 rpm)	Elle çalkalama
1	60±3	39±2	33±3	48±2
2,5	65±4	44±1	37±3	53±3
5	73±1	58±4	47±2	56±3
7,5	87±3	-	-	-
10	96±2	-	-	-
12,5	95±3	-	-	-

5.7.2.5 Adsorban Miktarının Geri Kazanıma Etkisi

Nanoparçacıkların adsorban olarak kullanılmasında, klasik adsorbanlara göre yüzey alanı/hacim oranının yüksek olması ve analitleri kısa sürede toplayabilmesi gibi avantajları vardır.

En az miktardaki adsorban ile hem daha az elüent hacmi gerekir hem de adsorbandan gelebilecek kirlilikler azalmış olur. Bu sebeple adsorbanın miktarı yöntem optimizasyonunda önemli bir parametredir (Parham ve diğ. 2009).

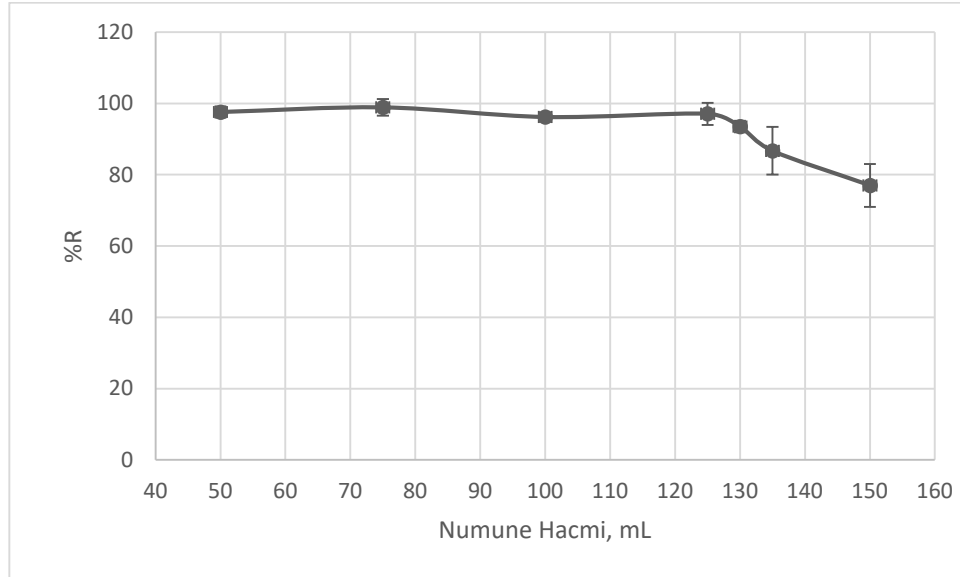
Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan $Fe_3O_4@PPy$ 'in miktarının geri kazanıma etkisi araştırılmış ve 0,05 g MNP'nin yeterli olduğu görülmüştür (Şekil 5.24).



Şekil 5.24: Adsorban Miktarının Geri Kazanıma Etkisi

5.7.2.6 Numune Hacminin Etkisi

Yüksek zenginleştirme faktörü için elüent hacminin küçük olması yanında örnek hacminin de büyük olması istenir. Numune hacmi etkisini incelemek için 50-150 mL arasındaki numune çözeltilerine optimizasyonu yapılan yöntem uygulanmış olup, geri kazanımlar için 125 mL veya daha az numuneye ihtiyaç duyulduğu görülmüştür (Şekil 5.25).



Şekil 5.25: Numune Hacminin Geri Kazanıma Etkisi

5.7.2.7 Yabancı İyonların Etkisi

Yöntemin seçiciliğinin olması için numune matriksinde yabancı iyonların varlığında da denenmesi gereklidir. Eser miktardaki analitin yanında ortamda bulunan yabancı iyonların da sadece varlığı değil miktarı da geri kazanıma etki etmektedir.

Optimum deneysel koşullar altında Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , As(III) , Pb^{2+} , Sb(V) , F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- ve CH_3COO^- iyonlarının Hg^{2+} iyonunun zenginleştirmesine girişim etkileri tek tek araştırılmış ve Tablo 5.6'daki sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 5.6: Yabancı İyon ve Derişimlerinin Geri Kazanıma Etkisi

Kullanılan Kimyasal Maddeler	İyon	Derişim (mg/L)	%R±s
NaCl	Na ⁺	1200	75±2
		1000	86±1
		750	94±3
KCl	K ⁺	1250	95±3
		1000	97±3
MgNO ₃	Mg ²⁺	1000	90±3
		750	93±4
Ca(NO ₃) ₂	Ca ²⁺	1000	80±2
		750	91±3
Fe(NO ₃) ₃	Fe ³⁺	50	70±3
		25	90±1
		10	91±2
Co(NO ₃) ₂	Co ²⁺	50	75±5
		25	82±5
		10	90±2
CuCl ₂	Cu ²⁺	75	85±2
		50	88±1
		25	92±1
MnSO ₄	Mn ²⁺	25	88±2
		10	93±1
Cr(NO ₃) ₃	Cr ³⁺	100	92±3
Ni(NO ₃) ₂	Ni ²⁺	100	71±4
		75	87±3
		50	94±2
Cd(NO ₃) ₂	Cd ²⁺	25	79±6
		10	84±4
		5	93±1
ZnNO ₃	Zn ²⁺	50	90±1
		25	92±2
Merck TraceCert Arsenic Standard for AAS	As(III)	10	83±4
		5	90±3
Pb(NO ₃) ₂	Pb ²⁺	200	90±3
Fluka Analytical TraceCert Antimony Standard for AAS	Sb(V)	10	84±3
		5	94±2
NaF	F ⁻	1000	75±7
		750	83±2
		500	95±4
NaCl	Cl ⁻	1000	77±4
		750	89±1
Na ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	500	94±1
		400	95±2
Na ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻	100	79±1
		75	93±4
NaNO ₃	NO ₃ ⁻	1000	89±2
CH ₃ COONa	CH ₃ COO ⁻	1000	92±4

5.8 Adsorpsiyon İzotermleri ve Kapasitesi

Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi tayini için 1, 2, 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm'lik Hg(II) içeren 50 mL'lik örnek çözeltileri pH 5'e tamponlanıp 100 mg Fe₃O₄@PPy içeren vida kapaklı erlenlere koyuldu. Oda şartlarında 24 saat mekanik çalkalayıcıda 525 rpm'de muamele edilerek sistemin dengeye gelmesi sağlandı. Numuneler adsorbanın manyetik özelliğinden yararlanılarak süzüldü. Süzüntüdeki Hg(II) iyonlarının miktarı FI-CVAAS ile analiz edildi (C_E). Adsorplanan Hg(II) miktarları (Q_E) hesaplandı.

$$Q_E = (C_0 - C_E) \cdot V / m$$

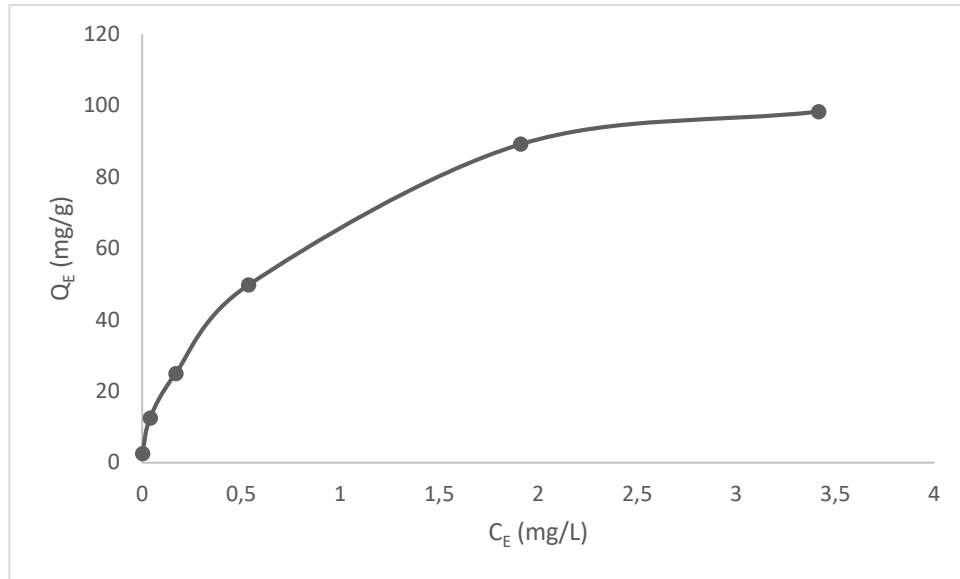
C₀; Numunedeki analitin başlangıç derişimi (mg/L)

C_E; Numuneyle adsorban arasında dengedeki analitin derişimi (mg/L)

V; Çözeltilinin hacmi (L)

m; Adsorbanın miktarı (g)

Hg(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi ve deneysel izotermler Şekil 5.26'da verilmiştir. Hg(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi 89,15 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 5.26: Hg(II) İyonları İçin Adsorpsiyon Kapasitesi

5.8.1 Langmuir İzotermi

Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için türetilen bu izoterm denklemini tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonda ve çözültiden adsorpsiyonda geçerlidir. Adsorpsiyonun tek tabakada olduğu kabul edilir. Langmuir izoterm denkleminde sapmalar olması, adsorban yüzeyinin homojen olmaması ve/veya adsorpsiyonun çok tabakalı olmasıyla ilgilidir. (Günhan 2006). Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi bağıntısı:

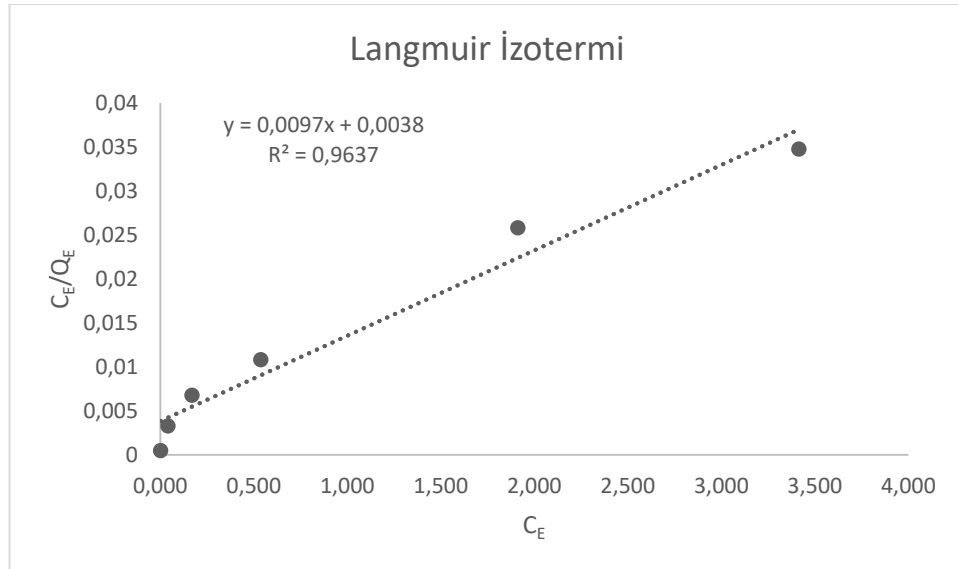
$$C_0/Q_E = (1/Q_M \cdot b) + (C_0/Q_M)$$

b: Sorpsiyon enerjisini belirten Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

Q_E : Birim kütle üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/m)

Q_M : Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Bu bağıntıya göre $C_E - (C_E/Q_E)$ grafiği çizildiğinde (Şekil 5.27), doğrunun eğimi Q_M 'yi ve kesim noktası da b Langmuir izoterm sabitini verir. Hesaplamalar yapıldığında Q_M ve b değerleri sırasıyla, 103,09 mg/g ve 2,55 L/mg çıkmaktadır.



Şekil 5.27: Hg(II) İyonları İçin Doğrusallaştırılmış Langmuir İzotermi

5.8.2 Freundlich İzotermi

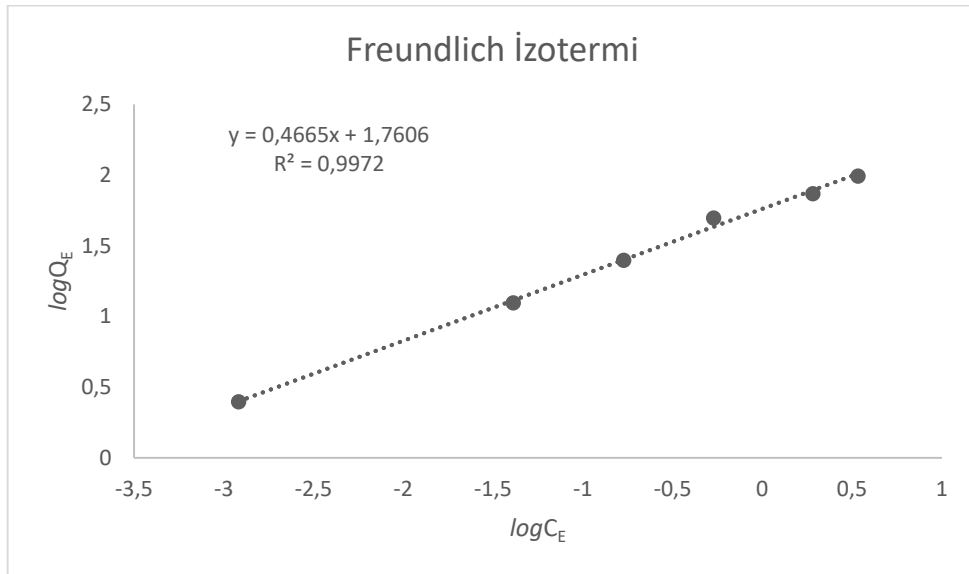
Herbert Max Freundlich, adsorbanın yüzey alanının heterojen olduğunu kabul edip adsorpsiyonun birden fazla katmanda olabileceğini öngörmüştür (Donat 2022). Adsorbandaki adsorbe edilen madde derişiminin, sistemdeki madde miktarı artmasıyla artacağını belirtmiş ve doğrusallaştırılmış Freundlich izoterm bağıntısını şu şekilde belirtmiştir:

$$\log Q_E = (\log K_F) + [1/n \cdot (\log C_E)]$$

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (şiddeti)

Bu bağıntıya göre $\log Q_E - \log C_E$ grafiğinin (Şekil 5.28) eğimi n sabitini, kesim noktası ise K_F 'yi verir. Hesaplamalar yapıldığında n ve K_F değerleri sırasıyla, 2,14 ve 57,6 L/g çıkmaktadır.



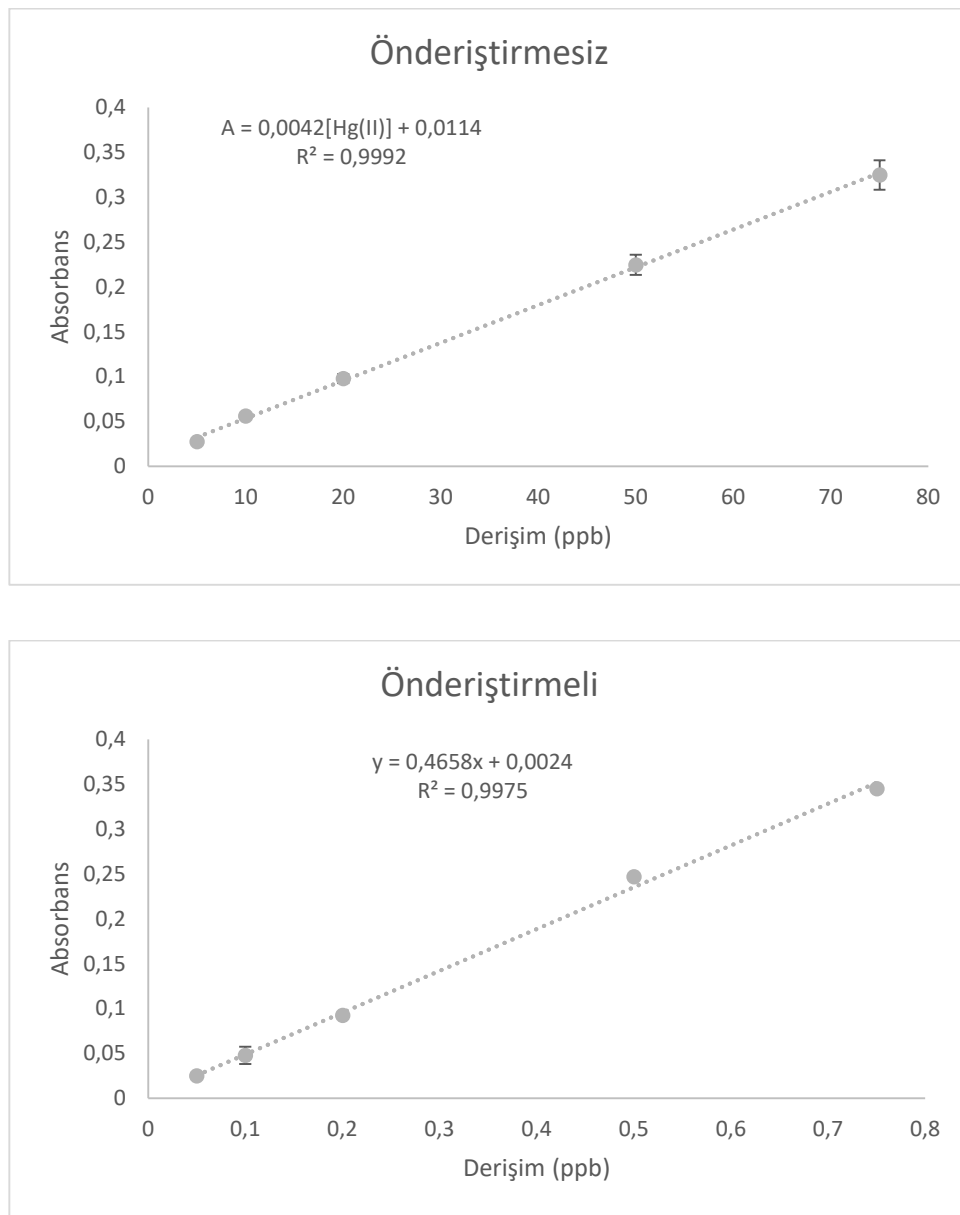
Şekil 5.28: Hg(II) İyonları İçin Doğrusallaştırılmış Freundlich İzotermi

5.9 Kalibrasyon Doğruları ve Zenginleştirme Faktörleri

Analizi istenen metallerin örnek içindeki derişimleri analizin yapılacağı aletin analiz yöntemine göre düşükse ve/veya örnekte girişime neden olabilecek türler

varsa doğrudan analiz yapmam mümkün olmaz. Bu durumda hem analitin derişiminin artırılması hem de girişim yapan türlerin uzaklaştırılması için zenginleştirme (önderiştirme) tekniklerine başvurulur. Zenginleştirme işlemlerinin en önemli parametrelerinden biri teorik ve deneysel zenginleştirme faktörleridir (Çaylak 2019).

Önderiştirmeli ve önderiştirmesiz Hg(II) iyonlarının FI-CVAAS ile elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 5.29'da verilmiştir. Kalibrasyon grafiği denklemleri, doğrusal derişim aralıkları ve R^2 değerleri Tablo 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.29: Hg(II) İyonları İçin Kalibrasyon Doğruları

Tablo 5.7: Hg(II) İyonları İçin Kalibrasyon Doğruları Verileri

Durum	Kalibrasyon Doğrusu Denklemi	Doğrusal Derişim Aralığı (ppb)	R ² Değeri
Önderiştirmesiz	A=0,0042[Hg(II)]+0,0114	2-75	0,9992
Önderiştirmeli	A=0,4658[Hg(II)]+0,0024	0,025-0,6	0,9975

Verilere göre deneysel ve teorik zenginleştirme faktörleri sırasıyla; 111 ve 125 olarak hesaplanmıştır.

5.10 Gözlenebilme ve Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırı (limit of dedection), zemin sinyalinden farklı olarak tespit edilebilen ancak miktarı tespit edilemeyen en küçük analit derişimidir. Tayin sınırı (limit of quantification) ise uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı tespit edilebilen en düşük analit derişimidir. Aşağıdaki bağıntıyla gözlenebilme sınırı hesaplanabilir. k değeri tercih edilen güven seviyesine göre seçilen sayısal faktördür ve 3 değeri kullanılması IUPAC (1976) tarafından önerilir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplamaları aşağıda gösterilmiştir.

$$A_{LOD} = A_0 + k\sigma$$

A: Sinyal (Absorbans)

A₀: Tanık (boş) çözeltinin sinyali

σ: Tanık çözeltinin standart sapması

m: Doğrunun eğimi

C: Derişim

Kalibrasyon grafiğinden; $A = m.C + n$

$$A_{LOD} = m.C_{LOD} + n$$

$$m.C_{LOD} = 3\sigma \quad \text{diğer bir deyişle } C_{LOD} = 3\sigma/m \quad C_{LOQ} = 10\sigma/m \quad (k=10 \text{ için})$$

Bu verilere göre 10 tane tanık çözeltinin absorbans değerleri baz alınarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme (LOD) ve tayin sınırları (LOQ) önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu denkleminde hesaplanmış ve sırasıyla 0,028 µg/L ve 0,093 µg/L olarak bulunmuştur.

5.11 Yöntemin Kesinliği

Kesinlik, bir sonucun tekrarlanabilirliğinin göstergesidir. Tekrarlanan ölçüm sonuçları birbirine ne kadar yakınsa ölçümler o kadar kesindir. Kesinliği yüksek sonuçların genelde doğrulukları da iyidir. Yapılan analizlerin kesinlik sonuçları verilmezse kantitatif anlam taşımaz. Kesinlik çeşitli şekillerle ifade edilebilir; standart sapma, bağıl standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısı.

Yöntem optimizasyonu sonucu belirlenen şartlara göre Fe₃O₄@PPy MNP'dan geri kazanma verimleri ve tekrarlanabilirlikleri 20 µg/L Hg(II) içeren 10 model çözeltiyle incelendi. Bulunan geri kazanma sonuçları ve bu sonuçların standart sapma ve bağıl standart sapmalarına göre kesinlik değerleri hesaplandı ve bu sonuçlar Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8: Yöntemin Kesinliği

Ölçüm Sayısı (N)	Geri Kazanım (%R ± t.s/√N)	% Bağıl Standart Sapma
10	%98,2±2,0	2,9

5.12 Yöntemin Doğruluğu

Doğruluk, deneysel yolla bulunan sonucun gerçek değere yakınlığıdır. Mutlak hata veya bağıl hata ile ifade edilebilir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu araştırmak için sertifikalı referans madde (CRM) analizi yapılmıştır. Sertifikalı referans madde olarak NRCC-DORM 4 köpek balığı kası kullanılmıştır. Hg(II) sertifika değeri 0,056 mg/kg'dır (T-Hg ve MeHg(I) sertifika değerleri farkından hesaplanmıştır). 0,5 g CRM, 10 mL 8,5 M HCl çözeltisi ile ultrasonik banyoda 1 saat muamele edilerek, cıva iyonlarının çözeltiye geçmesi

sağlanmıştır. Ardından 15 dk 10000 rpm’de santrifüjlenip duru kısımları alınırken 0,45 µm’lik nylon şırınga ucu filtreden süzölmüştür. Deneysel sonuçlar ve istatistiksel değeriendirmeleri Tablo 5.9’da verilmiştir (Çaylak 2019).

Tablo 5.9: Sertifikalı Referans Madde (NRCC-DORM4) Analiz Sonuçları

Sertifika Değeri (mg/kg)	Bulunan Değeri (mg/kg)	Bağıl Hata (%)	%R	%BSS	T _{test} Değeri
0,0560	0,0567	1,25	101,19±1,40	2,37	0,177

5.13 Gerçek Örnek Analizleri

Optimize edilen yöntem bazı su örneklerinde Hg(II) analizi için uygulanmıştır. Su örnekleri analize hazırlandıktan (Bölüm 5.6) sonra, geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır, son hacim 120 mL olarak uygulanmıştır. Bulunan Hg(II) değeri (Tablo 5.10), çevresel düzenleyicilerin limit değeri arasındadır.

Hg(II)’nin FI-CVAAS ile geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi bazı balık örneklerine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.11’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar çevresel düzenleyicilerin (WHO, USEPA, FDA vs.) limit değeri arasındadır. Sonuçlardan Hg(II) biyobirikiminin küçük balıklardan büyük balıklara gittikçe arttığı görölmektedir.

Tablo 5.10: Bazı Su Örneklerinde Hg(II) Analizi

Su Örneği	Eklenen Hg(II) (µg/L)	Bulunan Hg(II) (µg/L)	Geri Kazanım (%R)
Mersin Anamur Deniz Yüzey Suyu	-	0,30±0,03	-
	0,25	0,56±0,03	102,6±2,3
	0,5	0,81±0,02	102,3±2,2
	1	1,32±0,06	104,6±3,8
Muğla Akyaka Azmak Nehri	-	0,16±0,02	-
	0,25	0,41±0,02	100,0±3,6
	0,5	0,67±0,03	103,7±5,3
	1	1,16±0,05	98,1±4,7
Denizli Hierapolis Antik Kenti Kleopatra Havuzu	-	0,18±0,01	-
	0,25	0,42±0,03	95,5±5,7
	0,5	0,69±0,03	102,7±3,1
	1	1,18±0,05	98,3±4,2
Samsun Atakum Deniz Yüzey Suyu	-	0,18±0,02	-
	0,25	0,43±0,04	101,2±1,7
	0,5	0,68±0,02	102,8±4,8
	1	1,17±0,03	97,2±5,2
Samsun Yakakent Deniz Yüzey Suyu	-	0,24±0,03	-
	0,25	0,49±0,04	101,7±4,5
	0,5	0,73±0,02	99,1±1,4
	1	1,24±0,06	102,5±5,6

Tablo 5.11: Bazı Balık Örneklerinde Hg(II) Analizi

Balık Örneği	Nem (%)	Yaş Kütle, µg/kg Hg(II), ($\bar{x}\pm s$)	Kuru Kütle, µg/kg Hg(II), ($\bar{x}\pm s$)
Alabalık	65	25,3±0,9	71,6±1,5
Çinekop	72	8,2±0,7	29,7±1,5
Çipura	74	17,1±1,6	6,5±0,6
İstavrit Kıraca	77	11,8±1,0	50,7±2,6
Kupes	75	4,5±0,3	17,8±0,5
Levrek	77	14,4±0,9	62,2±1,2
Lüfer	77	6,1±0,5	26,1±1,9
Palamut	68	27,1±1,1	86,0±3,0
Sardalya	73	5,2±0,4	19,3±1,5

6. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Eser miktardaki maddelerin analizi günümüzde üzerinde durulan bir problemdir. Problem olmasının başlıca sebepleri, analitin eser düzeyde olmasından dolayı analiz yöntemlerinin tayin sınırı altında kalması ve/veya ortamda bulunan analit dışındaki maddelerin girişim yapmasıdır. Bu problemlerin önüne geçmek için cihaz geliştirilmesi gibi bir çözüm olmasına rağmen yine de girişimler tam olarak önlenemeyebilir. Ayrıca cihaz geliştirme aşamaları zahmetli maliyetli işlemlerdir. Buna alternatif olarak ekstraksiyon işlemleri hem uygun maliyetli hem de hızlı işlemler olmasıyla öne çıkmaktadır. Ekstraksiyon işlemi ile hem analit, analizde kullanılacak tayin cihazının tayin aralığına getirilebilir hem de analit harici maddelerden arındırılarak girişimler önlenir.

Katı faz ekstraksiyonu işleminde adsorban olarak kullanılan manyetik malzemeler, işlem süresini ve basamaklarını kısaltmaktadırlar. Manyetik adsorban kullanılan katı faz ekstraksiyonu işlemlerine manyetik katı faz ekstraksiyonu adı verilmektedir. Adsorban olarak manyetik malzemeler kullanıldığında, katı faz ekstraksiyonunun zaman alıcı kolon prosedürleri gerekmediği gibi filtrasyon ve santrifüj işlemlerine de gerek olmadan, manyetik alan uygulamasıyla analitlerin elüent çözeltisinden ve örnek çözeltisinden ayrılması hızlı ve kolaydır. Ayrıca, manyetik adsorbanlar genel olarak yüksek afiniteye sahiptirler ve diamanyetik safsızlıkların giderilmesi de çoğu zaman kendiliğinden gerçekleşir. Bu avantajlardan dolayı son zamanlarda sadece ağır metal analizlerinde değil biyokimyasal veya organik/inorganik analizlerde de manyetik katı faz ekstraksiyonu kullanımı artmıştır.

Nanomalzemeler, nanoteknolojinin gelişmesiyle bilimsel çalışmalarda önemli yer edinmeye başlamışlardır. Nanomalzemeler, aynı malzemelerin makro formlarına göre daha karakteristik mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olabilirler ve boyut özelliğinden dolayı daha farklı yüzey işlemlerine (yüzey modifikasyonu da dahil) pozitif cevap verebilirler. Nanomalzemelerin oluşumu genelde bir kütle içindeki maddenin nanoölçekte bölünmesiyle elde edildiğinden “tamamen yüzey” olarak kabul edilebilirler. Nanomalzemeler geniş yüzey alanına sahip olduklarından

adsorban olarak kullanılmaya son derece elverişlidirler. Aynı miktardaki bir reçine veya kolon dolgu maddesine oranla adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksektir.

AAS ile eser element analizlerinde, numune ortamında analit dışında farklı elementlerin bulunmasından dolayı ortaya çıkan girişimlere çokça rastlanmaktadır. Ancak soğuk buhar sistemli AAS ile, sadece cıva tayin edilebildiğinden girişimler alevli AAS'ye görece oldukça azdır. CVAAS ile ppb ($\mu\text{g/L}$) düzeyinde tayin yapılabildiği gibi zenginleştirme işlemleriyle ppt (ng/L) seviyelerine inilebilmektedir.

Bu çalışmada akışa enjeksiyonlu soğuk buhar oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresiyle Hg(II) analizi için, manyetik adsorban kullanılarak zenginleştirme yapılmış ve bir yöntem geliştirilmiştir. Manyetik adsorban olarak polipirol kaplı demir(II,III) oksit kullanılmıştır. Fe_3O_4 birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş, ardından pirolün polimerizasyonu sentezlenen magnetit üzerinde gerçekleştirilmiş, sentezlenen MNP nanoboyuta getirilerek adsorban sentezi tamamlanmıştır. Sentezlenen MNP'nin karakterizasyonu (Bölüm 5.4.4) ATR-IR, FESEM, XRD ve EDX ile yapılmış, sentezin ve kaplamanın başarılı olduğu görülmüştür.

Yöntemin optimizasyonu cihaz ve katı faz ekstraksiyonu olarak iki basamakta ele alınmıştır. FI-CVAAS cihaz (Perkin Elmer FIAS-100 ve Perkin Elmer AAnalyst-700) optimizasyonu için taşıyıcı gaz (argon) akış hızı (Şekil 5.21), taşıyıcı çözelti (HCl) derişimi (Şekil 5.20), indirgen reaktif (NaOH içinde NaBH_4) derişimleri (şekil 5.18 ve 5.19) ve atomlaşma sıcaklığı (Şekil 5.22) parametreleri belirlenmiştir. Hg-EDL lamba kullanılan spektrometrenin ışın dalga boyu $253,7 \text{ nm}$ 'ye, lamba akımı 185 mA 'e ayarlanmış ve atomlaştırıcı olarak elektrik ısıtmalı kuvars hücre kullanılmıştır. Kuvars hücre sıcaklığı $120 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiş ve ölçüm süresi 20 sn seçilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan argon gazının akış hızı 160 mL/min olarak belirlenmiştir. Akışa enjeksiyon sisteminde kullanılan taşıyıcı çözelti olarak HCl derişimi $\%3 \text{ (V/V)}$, indirgen reaktif derişimleri de $\%0,05 \text{ (m/V)}$ NaOH içinde $\%0,2 \text{ (m/V)}$ NaBH_4 olarak belirlenmiştir. Optimizasyon işleminde değişkenlerin cihazda verdiği absorbans farkları baz alınmıştır.

Eser element zenginleştirilmesi, analitin büyük hacimli örnek çözeltisinden küçük hacimli tayin çözeltisine alınmasıyla yapılır. Bu esnada da ortamdan girişim

yapabilecek türler uzaklaştırılmış olur. Sonuç olarak analit, içeriği bilinen tayin ortamına alınmış, girişimler uzaklaştırılmıştır. Zenginleştirme işleminde analitin geri kazanım verimi başarı kriteridir.

Geri kazanma verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri ortam pH'sıdır. pH'daki değişimle adsorbanın yapısı ve bağlayıcı grupların sayısı değişebilmektedir. Geliştirilen yöntemde Hg(II) analizi için maksimum geri kazanma verimi (> %95) pH 5'te (Şekil 5.23) elde edilmiştir. Bazı bölgede metal iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökme ihtimalinden ötürü asidik bölgede çalışılması ortam kararlılığı bakımından pozitifdir. Çökelek oluşup, adsorban veya analit üzerinde tutunma olasılıkları da ortadan kalkmıştır. Gerçek örnek çalışmalarında çözünürleştirme ve kararlı kalmasını sağlama işlemleri genellikle asit eklenerek yapıldığından, örnek ortamının ve çalışma ortamının birbirine benzemesi geliştirilen yöntemin avantajlarından biridir.

Zenginleştirme işleminde analitin adsorbana tutunma ve geri alma işlemleri hem geri kazanma verimini hem de yöntem süresine etki eder. Bu amaçla farklı adsorpsiyon/desorpsiyon süre ve yöntemleri (Tablo 5.3 ve 5.4) denenmiştir. Mekanik çalkalayıcıda 525 rpm'de 4 dakika muamele ile Hg(II) iyonları adsorbana tutunmuş, ultrasonik banyoda 10 dakika muamele ile de adsorbandan ayrılmışlardır. Her iki çalışmada da geri kazanma verimleri %95'ten büyüktür. Elüent çözeltisi olarak da farklı hacim ve derişimlerde farklı çözeltiler denenmiş, 1 mL 3M HCl çözeltisi ile Hg(II) iyonlarının adsorbandan yüksek verimle (> %95) geri alınabildiği görülmüştür. Elüent çözeltisinin de gerçek örnek ortamı ve adsorpsiyon ortamı gibi asidik çıkması tüm çalışma ortamlarının birbirine benzemesi açısından önemlidir. Farklı elüent çözeltileriyle çalışıldığında kararlılığının sağlanması için ortama asit eklemesi yapılabilmektedir, elüent çözeltisinin asidik olmasıyla buna da gerek kalmamaktadır.

Yapılan tüm çalışmalarda minimum madde/malzeme kullanımı, daha az atık çıkması açısından önemlidir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, az atık ve az kimyasal ile çalışılmaya dikkat edilmekte ve araştırmacılar bunlara teşvik edilmektedir. Az malzeme kullanımı çevrenin az kirletilmesi anlamına geldiği gibi ekonomik çalışma ortaya çıkması açısından da günümüzde önemli yer etmektedir. Bu amaçla adsorban miktarının geri kazanıma etkisi (Şekil 5.24) incelenmiş olup,

0,05g MNP'nin adsorban olarak kullanılmasının yeterli verime (> %95) sahip olduğu görülmüştür.

Zenginleştirme işlemlerinde ilk hacim ve son hacim yani numune hacmi ve elüent hacmi önemli parametrelerdir. Numune hacminin yüksek, elüent hacminin düşük olması istenir ki yüksek zenginleştirme katsayısına sahip olunsun. Bu amaçla numune hacmi miktarı (Şekil 5.25) çalışılmış olup 125 mL'ye kadar %95'ten fazla geri kazanma veriminin olduğu görülmüştür.

20 ppb Hg(II) içeren ortamlarda girişim çalışmaları yapılmıştır. Zenginleştirme işleminde, analiti cihazın tayin sınırları içine getirmenin yanında ortamını bilinen hale getirmek de başlıca amaçlardan biri olduğundan, zenginleştirme sonrasında girişimlerin önlenmiş olması istenir. Adsorbanın analite seçiciliği önemli olduğu gibi, çalışma koşulları (pH, adsorpsiyon yöntemi gibi) da her element için uygun değildir. Girişim çalışmaları sonucunda (Tablo 5.6), As(III), Sb(V) ve Cd²⁺'nin 5 ppm, Fe³⁺ ve Co²⁺ ve Mn²⁺'nin 10 ppm, Zn²⁺ ve Cu²⁺'nin 25 ppm derişime kadar ortamda bulunmaları sonuca girişim kaynaklı önemli etki yapmamaktadır.

Belirlenen optimum koşullar altında yöntemin gözlenebilme ve tayin sınırları sırasıyla 0,028 µg/L ve 0,093 µg/L olarak hesaplanmış ve zenginleştirme faktörü teorik ve deneysel olarak sırasıyla 125 ve 111 olarak bulunmuştur. Yöntemin kesinliği analit içeren 10 model çözeltiyle araştırılmış olup, sonuçların %95 güven aralığında geri kazanma verimleri ve bağıl standart sapmaları hesaplanmıştır. %R ve %BSS sırasıyla %98,2±2,0 ve %2,9 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu için ise sertifikalı köpek balığı kası (NRCC-DORM4) kullanılmış, sonuçların %95 güven seviyesinde geri kazanımları %101,19±1,40, %BSS'si 2,37 ve % bağıl hatası 1,25 olarak bulunmuştur. Gerçek örnek ortamında yapılan sertifikalı referans maddede yapılan analiz, yöntemin gerçek örneklerde girişim etkisi olmadan kullanılabileceğini göstermektedir.

Adsorban olarak kullanılan MNP'nin Hg(II) adsorplama yeteneğinin bir ölçüsü olan adsorpsiyon kapasiteleri, Langmuir ve Freundlich izotermiyle (Şekil 5.27 ve 5.28) deneysel değerlerin karşılaştırılması sonucunda yorumlanmıştır. Langmuir İzotermi'nden Q_M ve Freundlich İzotermi'nden K_F değerleri sırasıyla

103,09 mg/g ve 57,6 L/g olarak bulunmuş ve yüksek R^2 değerlerinin adsorpsiyon modelleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Geliştirilen Hg(II) analiz yöntemi çeşitli gerçek örneklere uygulanmıştır. Analiz sonucu bulunan Hg(II) değerleri (Tablo 5.10 ve Tablo 5.11) ulusal ve uluslararası limitlerde bulunmuş, küçük ebatlı balıkların büyük ebatlı ve avcı nitelendirilen balıklara göre daha düşük miktarda Hg(II) içerdiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak; $Fe_3O_4@PPy$ kullanılarak Hg(II) zenginleştirilmesi ve analizi için bir yöntem geliştirilmiş ve yöntemin rutin analizlerde kullanılabilir basitliğe ve ekonomikliğe, hızlı zenginleştirme ve analiz süresine, yüksek doğruluk ve kesinliğe sahip olduğu bulunmuştur.

7. KAYNAKLAR

Abad, E., *NanoDictionary*, Basel: Collegium Basilea, (2005).

Abbas, K.K., Znad, H. and Awual, M.R., “A ligand anchored conjugate adsorbent for effective mercury(II) detection and removal from aqueous media”, *Chemical Engineering Journal*, 334, 432-443, (2018).

Acikkapi, A.N., Tuzen., M. and Hazer, B., “A newly synthesized graft copolymer for magnetic solid phase microextraction of total selenium and its electrothermal atomic absorption spectrometric determination in food and water samples”, *Food Chemistry*, 284, 1-7, (2019).

Adlnasab, L., Ebrahimzadeh, H., Asgharinezhad, A.A., Aghdan, M.N., Dehghani, A. and Esmaeilpour, A.A., “A preconcentration procedure for determination of ultra-trace mercury(II) in environmental samples employing continuous-flow cold vapor atomic absorption spectrometry”, *Food Anal. Methods*, 7(3), 616-628, (2014).

Al-Karawi, D.H., “The investigation of the electrical control of hemimicelles and admicelles on gold for analyte preconcentration”, MSc Thesis, *Western Kentucky University*, Kentucky, (2016).

Anderson, K.A., “Mercury analysis in environmental samples by cold vapor techniques”, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., (2006).

Andrade, J.C., Pasquini, C., Baccan, N., and van Loon, J.C., “Cold vapor atomic absorption determination of mercury by flow injection analysis using a teflon membrane phase separator coupled to the absorption cell”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 38(10), 1329-1338, (1983).

Asgharinezhad, A.A, Karami, S., Ebrahimzadeh, H., Shekari, N. and Jalilian, N., “Polypyrrole/magnetic nanoparticles composite as an efficient sorbent for dispersive micro-solid-phase extraction of antidepressant drugs from biological fluids”, *International Journal of Pharmaceutics*, 49(1), 102-112, (2015).

Bensefa-Colas, L., Andujar, P. and Descatha, A., “Intoxication par le mercure”, *La Revue de Médecine Interne*, 32(7), 416-424, (2011).

Bernhoft R. A., “Mercury toxicity and treatment: a review of the literature”, *Journal of Environmental And Public Health*, 2012, 460508, (2012).

Brandenberger, H. and Bader, H., "The determination of nanogram levels of mercury in solution by a flameless atomic absorption technique", *Atomic Absorption Newsletter* 6, 101-103, (1967).

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

Buszewski, B. and Szultka-Mlynska, M., "Past, present, and future of solid phase extraction: a review", *Crit Rev Anal Chem*, 42(3), 198-213, (2012).

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

Çaylak, O., "Polimerik Reçine ile Cıva Türlemesi ve Manyetik Nanoparçacık Kullanımıyla Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu", Doktora, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2018).

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

da Silva, M.J., Paim, A.P., Pimentel, M.F., Cervera, M.L. and de la Guardia, M., "Determination of mercury in rice by cold vapor atomic fluorescence spectrometry after microwave-assisted digestion", *Analytica Chimica Acta*, 667(1-2), 43-8, (2010).

Deng, J., Peng, Y., He, C., Long, X., Li, P. and Chan, A. S. C., "Magnetic and conducting Fe₃O₄-polypyrrole nanoparticles with core-shell structure", *Polymer International*, 52(7), 1182-1187, (2003).

Donat, R., "Removal of Cd²⁺ metal ions from aqueous solutions by Na-alginate-containing composite biosorbent", *Turkish Journal of Chemistry*, 46(3), 754-765, (2022).

Elci, S.G., "A magnetic solid-phase extraction method using Fe₃O₄@coPANI-PTH for microsample injection system-flame atomic absorption spectrometric determination of nickel and copper in soft drinks and spice samples", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102, 2038-2052, (2022).

Elçi, L., Arslan, Z. and Tyson, J.F., "Determination of lead in wine and rum samples by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry", *Journal of Hazardous Materials*, 162, 880-885, (2009).

European Union Observatory for Nanomaterials, "Nanomaterials [online]", (05.03.2022), <https://euon.echa.europa.eu/general-information>.

Falahian, Z., Torki, F. And Faghihian, H., “Synthesis and application of polypyrrole/Fe₃O₄ nanosize magnetic adsorbent for efficient separation of Hg²⁺ from aqueous solution”, *Global Challenges*, 2, 1700078, (2018).

Faraji, M., Yamini, Y., Saleh, A., Rezaee, M., Ghambarian, M. and Hassani, R., “A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples”, *Analytica chimica acta*, 659(1-2), 172-7, (2010).

Ferrúa, N., Cerutti, S., Salonia, J., Olsina, R.A. and Martinez, L., “On-line preconcentration and determination of mercury in biological and environmental samples by cold vapor-atomic absorption spectrometry”, *Journal of hazardous materials*, 141, 693-9, (2006).

Florence, T.M., “The speciation of trace elements in water”, *Talanta*, 29(5), 345-364, (1982).

Ghaedi, M., Reza Fathi, M., Shokrollahi, A. and Shajarat, F., “Highly selective and sensitive preconcentration of mercury ion and determination by cold vapor atomic absorption spectroscopy”, *Analytical Letters*, 39(6), 1171-1185, (2006).

Gholami, S.G and Ahmadi, S., “Polypyrrole-modified magnetic nanoparticles for preconcentration of atorvastatin in human serum prior to its determination using high-performance liquid chromatography”, *Micro & Nano Letters*, 13(10), 1425-1430, (2018).

Günhan, G., “Bazı Boyar Maddelerin Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Yüksek Lisans, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İzmir, (2006).

Haeri, S.A., Abbasi, S. and Sajjadifar, S., “Bio-dispersive liquid liquid microextraction based on nano rhamin lipid aggregates combined with magnetic solid phase extraction using Fe₃O₄@PPy magnetic nanoparticles for the determination of methamphetamine in human urine”, *Journal of Chromatograph B*, 1063, 101-106, (2017).

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

Hossain, M., Karmakar, D., Begum, S.N., Ali, S.Y. and Patra, P.K., “Recent trends in the analysis of trace elements in the field of environmental research: A review”, *Microchemical Journal*, 165, 106086, (2021).

International Negotiating Committee, Minamata Convention on Mercury [online], (07.05.2022), <https://www.mercuryconvention.org/en>, (2013).

Jiao, Z., Bai, Y., Zeng, Y., Lv, S., Fan, H. and Huang, W., “Fabrication of polypyrrole-coated magnetic particles for quinone extraction from fine atmospheric particulate matter”, *Analytical Methods*, 9(2), 345-351, (2017).

Khalilian, F. and Yekta, A.A., “Magnetic solid phase extraction of triazine herbicides from environmental aquatic media using polyaniline/Fe₃O₄ nanocomposite”, *Quarterly Journal of Applied Chemical Research*, 10(3), 51-63, (2016).

Komisyon, *Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi*, Ankara: T.C. MEB, (2012).

Kopp, J.F., Longbottom, M.C. and Lobring, L.B., ““Cold Vapor” method for determining mercury”, *Journal - American Water Works Association*, 64, 20-25, (1972).

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

Lucci, P., Pacetti, D., Núñez, O. and Frega, N.G., *Chromatography - The Most Versatile Method of Chemical Analysis*, London: InTech Open, 126-164, (2012).

Madrid, Y., Cabrera, C., Perez-Corona, T. and Cámara, C., “Speciation of methylmercury and Hg(II) using baker's yeast biomass (*Saccharomyces Cerevisiae*) determination by continuous flow mercury cold vapor generation atomic absorption spectrometry”, *Analytical Chemistry*, 67(4), 750-754, (1995).

Mehdinia, A., Roohi, F. and Jabbari, A., “Rapid magnetic solid phase extraction with in situ derivatization of Methylmercury in seawater by Fe₃O₄/polyaniline nanoparticle”, *Journal of chromatography. A*, 1218(28), 4269-4274, (2011).

Miettinen, J.K., Rahola, T., Hattula, T., Rissanen, K. and Tillander, M., “Elimination of 203Hg-methylmercury in man”, *Annals of Clinical Research*, 3(2), 116-122, (1971).

Miranda-Andrades, J.R., Letichevsky, S., González Larrudé, D.R. and Aucelio, R.Q., “Photo-generation of mercury cold vapor mediated by graphene quantum dots/TiO₂ nanocomposite: On line time-resolved speciation at ultra-trace levels”, *Analytica Chimica Acta*, 1127, 256-268, (2020).

Mizuike, A., *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*, New York: Springer Verlag, (1983).

N. Ferrúa, S. Cerutti, J.A. Salonia, R.A. Olsina and L.D. Martinez, “On-line preconcentration and determination of mercury in biological and environmental samples by cold vapor-atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 693-699, (2007).

National Nanotechnology Initiative, “What’s So Special About the Nanoscale? [online]”, (06.03.2022), <https://www.nano.gov/nanotech-101/special>.

Parham H., Pourreza N. and Rahbar N., “Solid phase extraction of lead and cadmium using solid sulfur as a new metal extractor prior to determination by flame atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 588-592, (2009).

Perkin Elmer Inc., Recommended Analytical Conditions and General Informations for Flow Injection Mercury/Hydride Analyses Using the Perkin Elmer FIAS 100/400 [online], (10.10.2021), https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/tch_fiasanalyticalconditions.pdf, (2007).

Ramsden, J., *Nanoteknolojinin Esasları*, (Çev: Alper İnce), ODTÜ Yay., (2011).

Resmi Gazete, Mesleki Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik [online], (16.02.2022), <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=18709&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>, (2013).

Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği [online], (16.02.2022), <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7221&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>, (2004).

Sani, N.A.N.M., Mazlan, N.A., Mohamed, A.H., Sambasevam, K.P., Jantan, K.A., Ramachandran, M.R. and Mohamed Sapari, J., “Removal of 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP) by using magnetic nanoparticles (MNPs) coated with polypyrrole (PPy)”. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 458(1), 012007, (2018).

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

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

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

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

Su, Y., Xu, K., Gao, Y. And Hou, X., “ Determination of trace mercury in geological samples by direct slurry sampling cold vapor generation atomic absorption spectrometry”, *Microchim Acta*, 160, 191-195, (2008).

Tahmasebi, E., Yamini, Y., Seidi, S. and Reza zadeh, M., “Extraction of three nitrophenols using polypyrrole-coated magnetic nanoparticles based on anion exchange process”, *Journal of Chromatography. A*, 1314, 15-23, (2013).

Tavousi, A., Ahmadi, E., Mohammadi-Behzad, L., Riahifar, V. and Maghemi, F., “Sensitive electrochemical sensor using polypyrrole-coated Fe₃O₄ core-shell nanoparticles/multiwall carbon nanotubes modified graphite electrode for atorvastatin analysis”, *Microchemical Journal*, 158, 105159, (2020).

Tavousi, A., Ahmadi, S. and Zohrabi, P., “Polypyrrole-modified magnetic nanoparticles and high-performance liquid chromatography for determination of glibenclamide from biological fluids”, *IET Nanobiotechnology*, 13(5), 47-53, (2019).

Tokaloğlu, Ş., “Determination of trace elements in commonly consumed medicinal herbs by ICP-MS and multivariate analysis”, *Food Chemistry*, 134(4), 2504-2508,(2012).

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

Ustun Odabasi, S., Şentürk, İ., Maryam, B., Akbal, F., Bakan, G. and Büyükgüngör, H., “Temporal variation of mercury in Turkish Black Sea waters and associated risk assessment”, *Global Nest Journal*, 20(2), 345-354, (2018).

WHO , “Educational Course Mercury and Human Healt [Online]”, (13 April 2022), <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/345443/9789289055888-eng.pdf>, (2021).

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

Wolf, E.L. and Medikonda, M., *Nanoteknoloji Devrimini Anlamak*, (Çev: Beyza Sarıkavak Lişesivdin ve Sefer Bora Lişesivdin), Nobel Yay., (2014).

Wuang, S.C., Neoh, K.G., Kang, E., Pack, D.W. and Leckband, D., “Synthesis and functionalization of polypyrrole-Fe₃O₄ nanoparticles for application in biomedicine”, *J Mater Chem.*, 17, 3354-3362, (2007).

Wuilloud, J.C., Wuilloud, R.G., Silva, M.F., Olsina, R.A. and Martínez, L.D. “Sensitive determination of mercury in tap water by cloud point extraction pre-concentration and flow injection-cold vapor-inductively coupled plasma optical emission spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57, 365-374, (2002).

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

Yalçinkaya, Ö., “Bazı eser elementlerin Alüminyum Oksit/Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ve Zirkonyum Oksit/Bor Oksit Nano Malzemeleri Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilmesi ve Tayini”, Doktora, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2010).

Zhang, S., Zhang, Y., Liu, J., Xu, Q., Xiao, H., Wang, X., Xu, H. and Zhou, J., “Thiol modified Fe₃O₄@SiO₂ as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal”, *Chemical Engineering Journal*, 226, 30-38, (2013).

Zhang, X., Bai, R. and Tong, Y.W., “Selective adsorption behaviors of proteins on polypyrrole-based adsorbents”, *Separation and Purification Technology*, 52(1), 161-169, (2006).

Zhao, H., Huang, M., Wu, J., Wang, L. and He, H., “Preparation of Fe₃O₄@PPy magnetic nanoparticles as solid-phase extraction sorbents for preconcentration and separation of phthalic acid esters in water by gas chromatography-mass spectrometry”, *Journal Of Chromatograph B*, 1011, 33-44, (2016).