

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

**POLİPİROL KAPLI Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANOTANECİK KULLANIMIYLA  
ESER DÜZEYDEKİ BAZI ELEMENTLERİN  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS İLE TAYİNLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ELİF SAĞNAK**

**DENİZLİ, KASIM - 2023**

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



POLİPİROL KAPLI  $Fe_3O_4$  NANOTANECİK KULLANIMIYLA  
ESER DÜZEYDEKİ BAZI ELEMENTLERİN  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS İLE TAYİNLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF SAĞNAK

DENİZLİ, KASIM - 2023

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2022 FBE021 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.**

**ELİF SAĞNAK**

## ÖZET

**POLİPİROL KAPLI Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANOTANECİK KULLANIMIYLA ESER  
DÜZEYDEKİ BAZI ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE AAS  
İLE TAYİNLERİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ELİF SAĞNAK  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. AYŞEN HÖL)**

**DENİZLİ, KASIM - 2023**

Bu tez çalışmasında eser miktardaki bakır, kobalt, nikel, çinko, kurşun, kadmiyum ve krom iyonlarının tayinleri için yeni bir manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) metodu geliştirildi. Yöntemde adsorban olarak, 0,05 g sentezi yapılan polipireol ile kaplanmış Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıklar (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PPy MNP) kullanıldı. Manyetik katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirilen analitler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. 0,05 g polipireol kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katı faz materyali olarak kullanılmıştır. Pb(II), Cu(II), Cd(II), Cr(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) ve Co(II) iyonlarının kantitatif alıkonmaları pH 7,5’da elde edildi. Belirlenen iyonların tayini için maksimum örnek hacimleri sırasıyla, Cr(II), Cu(II), Pb(II) için 10 mL, Co(II), Zn(II) için 50 mL, Ni(II), Cd(II) 150 mL olarak hesaplandı. Bütün iyonlar 1M HNO<sub>3</sub> ile kantitatif olarak elüe edildi.

**ANAHTAR KELİMELELER :** Polipireol kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanotanecik, Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Ağır metal

## **ABSTRACT**

### **ENRICHMENT OF SOME TRACE ELEMENTS WITH THE USE OF Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANOPARTICLES COATED WITH POLYPYRROLE AND THEIR DETERMINATION BY AAS**

**MSC THESIS**

**ELİF SAĞNAK**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR:PROF DR. AYŞEN HÖL)**

**DENİZLİ, NOVEMBER 2023**

In this thesis study, a new magnetic solid phase extraction (MSPE) method was developed for the determination of trace amounts of copper, cobalt, nickel, zinc, lead, cadmium and chromium ions. In the method, 0,05 g of synthesized polypyrrole-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PPy MNP) were used as adsorbents. Analytes preconcentrated by magnetic solid phase extraction were determined by flame atomic absorption spectrometry. 0.05 g polypyrrole-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was used as solid phase material. Quantitative retentions of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Cr(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) and Co(II) ions were obtained at pH 7.5. Maximum sample volumes for the determination of the specified ions are respectively: 10 mL for Cr(II), Cu(II), Pb(II), 50 mL for Co(II), Zn(II), 150 mL for Ni(II), Cd(II). It was calculated in mL. All ions were eluted quantitatively with 1M HNO<sub>3</sub>.

**KEYWORDS:** Polypyrrole coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle, Magnetic Solid Phase Extraction, Atomic Absorption Spectrometry, Heavy Metal

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ</b> .....	<b>3</b>
2.1 Eser Element ve Önderiştirme .....	3
2.2 Tayini Yapılan Eser Elementler ve Özellikleri .....	3
2.2.1 Krom.....	3
2.2.2 Çinko .....	4
2.2.3 Kadmiyum .....	4
2.2.4 Kurşun .....	5
2.2.5 Bakır .....	6
2.2.6 Kobalt .....	7
2.2.7 Nikel .....	8
2.3 Eser Elementlerin Önderiştirilmesi .....	9
<b>3. MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU</b> .....	<b>10</b>
3.1 Manyetik Nanoparçacıklar.....	10
3.1.1 Manyetik Nanoparçacıkların Özellikleri .....	10
3.2 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu (MSPE) .....	12
3.3 Polipirölün Özellikleri .....	13
3.4 Literatür .....	15
<b>4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ</b> .....	<b>17</b>
4.1 Teorik Bilgi.....	17
<b>5. DENEYSEL BÖLÜM</b> .....	<b>19</b>
5.1 Kullanılan Aletler.....	19
5.2 Kullanılan kimyasallar ve çözeltiler .....	20
5.3 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Sentezi .....	21
5.4 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Polipiröl Manyetik Nanopartikül Sentezi .....	21
5.5 Karakterizasyon teknik sonuçları.....	22
5.5.1 FT-IR.....	22
5.5.2 SEM Analizi .....	24
5.6 pH Etkisi .....	27
5.7 Elüent Derişim Etkisi .....	28
5.8 Elüent Hacminin Etkisi .....	29
5.9 Örnek Hacmi Etkisi.....	30
5.10 MNP Miktarının Etkisi .....	31
5.11 Yabancı İyon Etkisi.....	32
5.12 YÖNTEMİN ANALİTİK DEĞERLENDİRİMESİ .....	33
<b>6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>36</b>

<b>7. KAYNAKLAR .....</b>	<b>38</b>
<b>8. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>46</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Kadmiyum elementi.....	5
Şekil 2.2: Kurşun elementi.....	6
Şekil 2.3: Bakırın elektrolitik rafinasyon işlemi sonrası katot levha hali .....	7
Şekil 3.1: Manyetik katı faz ekstraksiyonu şematize edilmiş hali .....	13
Şekil 3.2: Polipirol (PPy) kimyasal yapısı; (a) nötr, (b) düşük katkılamada kısmen oksitlenmiş, (c) ağır katkılamada yüksek oranda oksitlenmiş .....	14
Şekil 4.1 :Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı.....	18
Şekil 5.1: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Polipirol MNP sentez aşamaları.....	22
Şekil 5.2: (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> manyetik nanoparçacıkları ve (b) sentezlenmiş Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PPy manyetik nanoparçacıkların ATR-IR spektrumu .....	23
Şekil 5.3: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Manyetik Nanoparçacıkların SEM görüntüsü.....	24
Şekil 5.4: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Polipirol Manyetik Nanoparçacıkların SEM görüntüsü.....	25
Şekil 5.5: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 'ün EDS Spektrumu.....	26
Şekil 5.6: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Polipirol Manyetik Nanopartikülün EDS Spektrumu.....	26
Şekil 5.7: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Polipirol MNP ile Cu(II), Pb(II), Cr (II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi .....	27
Şekil 5.8: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Polipirol MNP ile Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına elüent derişim etkisi.....	28
Şekil 5.9: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Polipirol MNP ile Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına elüent hacminin etkisi.....	29
Şekil 5.10: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Polipirol MNP ile Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına örnek hacim etkisi...	30
Şekil 5.11: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Polipirol MNP ile Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına MNP miktarının etkisi.....	31
Şekil 5.12: Cu(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu.....	33
Şekil 5.13: Cr(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu .....	34
Şekil 5.14: Co(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu.....	34
Şekil 5.15: Ni(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu .....	35
Şekil 5.16: Zn(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu.....	35

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 5.1:</b> AAS ile tayin edilen elementlerinin absorpsiyon yaptıkları dalga boyları.....	19
<b>Tablo 5.2:</b> Tampon çözeltiler ve bileşimleri.....	20
<b>Tablo 5.3:</b> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MNP ile Cu(II), Pb(II), Cr(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımında yabancı iyonların tolerans sınırları.....	32

## SEMBOL LİSTESİ

<b>L</b>	: Litre
<b>mg</b>	: Miligram
<b>µg</b>	: Mikrogram
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>M</b>	: Molarite
<b>ppm</b>	: Milyonda bir kısım
<b>g</b>	: Gram
<b>cm<sup>3</sup></b>	: santimetreküp

## KISALTMALAR LİSTESİ

<b>ICP-OES</b>	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma-optik Emisyon Spektrometresi
<b>ICP-MS</b>	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma-kütle Spektrometresi
<b>MSPE</b>	:	Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon
<b>PPy</b>	:	Polipirol
<b>AAS</b>	:	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>MNP</b>	:	Manyetik Nanoparçacık
<b>SPE</b>	:	Katı Faz Ekstraksiyon
<b>NP</b>	:	Nanoparçacıklar
<b>FAAS</b>	:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi çalışma yöntemini kabul eden, çalışma konusu seçiminde ve tüm aşamalarda, çözüm üreten, deneyim ve tecrübesiyle, laboratuvar çalışmalarımın gerçekleşmesinde kısacası her konuda bana destekte bulunan danışman hocam, Prof. Dr. Ayşen HÖL'e verdiği emek ve çaba için çok teşekkür ederim.

Tez çalışma sürecimde bana maddi ve manevi destek sağlayan annem Medine ÇÖVÜT, babam Halil ÇÖVÜT ve canım kardeşim Gülsüm ÇÖVÜT'e teşekkür ederim. Ayrıca bana hep destek veren sevgili eşim Mahmut SAĞNAK'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışma sürecimde her konuda danışabildiğim beni destekleyen, birlikte çalıştığım, laboratuvar çalışma arkadaşlarım olan Ümmü SAYIN, Ezgi ERSİN ve Berivan SEVİNÇ'e çok teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

Günümüzde çeşitli çevre ve gıda örneklerinin içerdiği ağır metal derişimlerinin belirlenmesi ve insan sağlığı üzerinde etkilerinin incelenmesi çok önem arz etmektedir. Son zamanlarda ağır metal, kimyasal özelliklerine veya toksik özelliğine bağlı olarak farklı şekillerde tanımlanmıştır. Yoğunluğu 5 g/cm<sup>3</sup>'ün üzerinde olan metaller ağır metal olarak kabul edilir. "Ağır metal" terimi son yıllarda oldukça çok kullanılmaktadır (Özbolat ve Tuli 2016).

Ağır metaller; metalik özelliğe sahip olan, düşük konsantrasyonlarda toksik etki gösteren metallerdir. Bu sınıfta; bakır, kadmiyum, kurşun, kobalt, nikel, cıva, demir, krom, gibi 60' tan fazla metal vardır (Özbolat ve Tuli 2016).

Hayvanlarda ve insanlarda ağır metallerin gıda zincirine girmesiyle bir takım sağlık riskleri endişe oluşturmuştur. Toprakların metallerle kirlenmesinden dolayı, insanların ve otlayan hayvanların toprak ve tozu yutmasından sağlık sorunları oluşmaktadır (McBride 1994 ). Ağır metal birikimi, akciğer bozukluklarına, kansere, böbrek ve iskelet hasarına neden olabilir. (Mebrahtu ve Zerabruk 2011 ).

Genellikle, %0,01' in altında olan seviyeler mg/L veya µg/L cinsinden ifade edilir ve eser seviyeler olarak adlandırılır (Araslı 2020). Birçok organlar üzerinde Cd, As, Cr, Ni ve Pb gibi eser elementlerin zamanla vücutta birikme potansiyeli vardır ve bu da çeşitli olumsuz etkilere neden olur (Guzel ve diğ. 2012, Neslund-Dudas ve diğ. 2014).

Matris etkileri ve çok düşük analit konsantrasyonları, çeşitli atık, su, gıda ve birçok çevresel numunenin, hassas ve doğru şekilde eser element analizini gerçekleştirmeyi zorlaştırır. Enstrümental analizler çok gelişmiş olmalarına rağmen eser elementleri çok düşük konsantrasyonlarda analiz etmek oldukça güçtür. Bu nedenle enstrümental analiz öncesinde, eser elementlerin deriştirilmesinde zenginleştirme metodları kullanılmaktadır (Altun 2013).

Bu metodlardan bazıları Őu Őekildedir;

- o Birlikte oktürme
- o İyon Değiştirme
- o Uçurma
- o Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
- o Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu
- o Elektrolitik Biriktirme
- o Katı Faz Ekstraksiyon

Bu tez alıŐması, Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cr(II) ve Co(II)'nin tayinleri için polipirol kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>' ün adsorban olarak kullanıldığı yeni bir manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi sunmaktadır. Bu manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi optimizasyonunda çözelti hacmi, pH etkisi, elüent konsantrasyonu, elüent hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi parametreler incelendi. Yöntem optimizasyonundan sonra, geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile önderiştirilen metal iyonları mikroenjeksiyon örnekleme alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

## **2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ**

### **2.1 Eser Element ve Önderiştirme**

Eser element, katılarda mg/g, µg/g ve sıvılarda mg/L, µg/L gibi çok düşük konsantrasyonlardaki elementler olarak tanımlanır. İz elementler olarak da bilinirler.

Genel tanım olarak önderiştirme veya zenginleştirme, bir analitin orijinal matrisindeki oranının ve o analitin, tayinine uygun yeni bir matrise aktarılmasını ifade eder (Çakır 2015). Zenginleştirme ve önderiştirme yöntemleri, numunenin koşulları, konsantrasyonun cihazının gözlenebilme limitinin altında ve numunenin doğrudan ölçümü için uygun olmadığı durumlarda, eser element analizinde karşılaşılan sorunların etkilerini en aza indirmek için kullanılır (Arslan 2013). Önderiştirme yöntemleri, numunenin uygun bir ortamda minimum hacme ve minimum konsantrasyona sahip olması için uygulanır.

### **2.2 Tayini Yapılan Eser Elementler ve Özellikleri**

#### **2.2.1 Krom**

Krom, doğada genellikle demirli kromit olarak bulunur. Özellikle iki ve altı değerlikli halinde bulunur. Dört ve beş değerlikli halinde çok kararsız iken, genelde altı değerlikli olarak meydana gelir (Gad 2024).

Krom, metal alaşımlarında boya, kağıt, çimento ve çeşitli malzemeler için bir yardımcı olarak katılır. Minimum düzeyde krom etkisi olduğunda, deride ülser meydana gelir (Dağhan 2011). Bu etkileşim uzun bir süre devam ettiğinde böbreklerde ve karaciğerde zararlı etki gösterir.



Özellikle diyabetik rahatsızlığı olan kişilerin serumunda bulunan krom normal grupla karşılaştırıldığında miktarı daha azdır. Krom böbrekler tarafından iyi emilmez ve idrarla atılır. Hastalığın hafif atılması için diyabet hastalarının ek takviye alması önerilmektedir (Gürbüz ve Çelik 2019).

### **2.2.2 Çinko**

Çinko en önemli eser elementlerden biridir. Dünyadaki en yaygın elementlerden biridir. Kararlı bir yapıya sahip olan çinko yapısı kolayca değişebilir ve organik moleküllerle kompleksler oluşturabilirler. Bu nedenle özel proteinler, üç boyutlu yapıda hücre zarı ve nükleik asitlerin değişiklik yaparak pekçok enzimin katalitik özellikleri ve hücre sinyallerini etkileyebilir (Brown ve diğ. 2001).

Mavi-beyaz renkte, atom ağırlığı 65,4, atom numarası 30' dur. Geçiş elementi olarak bilinir ve biyolojik özellikleri kimyasal özelliklerinden kaynaklanır. Çinko, vücudumuzda demirden sonra en çok bulunan eser elementten biridir. Ortalama olarak yetişkin bir insanda 2-3 g çinko bulunmaktadır (Akdeniz ve diğ. 2016).

- Genellikle besin takviyesi olarak alınan temel bir eser mineraldir.
- Çinko, iki değerlikli en önemli mikro besinlerden biridir. 100' den fazla enzim çinkoya bağlıdır.
- Ticari olarak çinko, galvanizli demir ve çeşitli alaşımlarda kullanılmaktadır.
- Çinko çoğu bitki tarafından kolayca emilir ve bu nedenle çoğu gıdada bulunur. Çinko cildi tahriş edicidir (Gad 2014).

### **2.2.3 Kadmiyum**

Kadmiyum çevresel olarak en toksik kirleticilerdendir. Düşük konsantrasyonları bile suda yaşayan canlılar için zararlıdır. Özellikle çevre kirliliği olan denizlerde balıklar tarafından biriktiği ve farklı düzeylerde olumsuz toksik etkileri görülmüştür (Katalay ve Parlak 2002).

Kadmiyumun kirliliği toprakta yetişen bitkilere etki ettiğinde, bu bitkilerle beslenen hayvanlardan elde edilen hayvan yemleri ve içme suyuna karışan endüstriyel atıklar, insanların kadmiyuma maruz kalmasına neden olur.

İnsan hayatını tehlikeye atan kadmiyum kaynakları çay, işlenmiş gıdalar, baca gazları, nargile, kahve ve gübre kullanımınıdır (Aydoğdu ve diğ. 2007).



şekil 2.1: Kadmiyum elementi (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Kadmiyum>)

#### 2.2.4 Kurşun

Kurşun, 20. yüzyılda petrol, boya ve sıhhi tesisat gibi çeşitli uygulamalarda kullanılan doğal bir elementtir. Eski uygulamalardan türetilen antropojenik kurşun, artık Dünya çapında bir evre kirletici olarak bulunuyor.

Ne yazık ki kurşun zehirdir ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri vardır (Dong ve diğ. 2022). Kentsel altyapının hızlı gelişimi, kentsel ortamın geçirimsiz yüzeylerindeki besinler, ağır metaller ve hidrokarbonlar gibi kirleticilerin birikmesine neden olmuştur.

Kurşun toksisitesi, böbrek yetmezliğine, sinir sistemi hasarına ve kas işlev bozukluğuna neden olur (Efome ve diğ. 2018<sup>a,b</sup>, Gu ve diğ. 2021). Organik Pb uçucu

olup, inorganik Pb, atmosferde partiküller halinde bulunur. Genelde gıda maddeleri ve içme suyuna karışmaktadır. Canlı yaşamını organik Pb, inorganik Pb'ye göre daha fazla etkilemektedir. Çevre ve endüstriyel olarak yaygın kullanımı nedeniyle kurşun, önemli bir maruz kalma etkeni haline gelmektedir (Yapıcı ve diğ. 2002, Piomelli 2002).



Şekil 2.2: Kurşun elementi (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun>)

### 2.2.5 Bakır

Bakır, canlılarda hayati önem taşıyan bir eser elementtir. Bakır miktarı insan vücudunda 1,4 ile 2,1 mg/kg vücut kütlesine bağlı olarak değişir (Hassan ve diğ. 2013). İnsan vücudundaki bakırın kaynağı besindir. Baklagiller, çikolata, mantar, deniz ürünleri, fındık ve yeşil yapraklı sebzeler yüksek miktarda bakır içerir (Gromadzka ve diğ. 2020).

Bakır eksikliğinde, metabolizmayı glikoz, enfeksiyon oranını, kemik anormalliklerini ve kolesterol etkileyebilir. Anemi ve benzeri rahatsızlıklara neden olabilir. (Hassan ve diğ. 2013). Cu, hem bitkiler hem de hayvanlar için önemli bir eser elementtir. Ancak aşırı miktarlarda toksiktir. Deniz hayvanları için serbest bakır iyonlarının oldukça toksik olduğu bilinmektedir (Durukan ve diğ. 2011).



**Şekil 2.3:** Bakırın elektrolitik rafinasyon işlemi sonrası katot levha hali

Ağır metal kullanımının hızla artmasına bağlı olarak son yıllarda doğal su kaynaklarında, topraklarda ağır metallerin miktarının artışı görülmüştür. Doğada bulunması, biyolojik olarak parçalanamamaları ve toksik olması nedeniyle tehlike arz eder (Fernandez ve diğ. 2010).

Bakırın neden olduğu kalıtsal Wilson hastalığı ve Menkes hastalığı, genlerindeki mutasyon bozukluğundan kaynaklanır. Wilson hastalığı olan kişilerin klinik özellikleri, bakırın safra yolu ile atılmasından kaynaklı iken, Menkes hastalığı, bakırın vücutta bazı dokularda eksiklik, diğerlerinde aşırı birikim görülmesinden kaynaklanır (Ellingsen ve diğ. 2015).

### **2.2.6 Kobalt**

Kobalt, yüksek konsantrasyonlarda insanlar, kara ve suda yaşayan hayvanlar ve bitkiler için toksiktir. Tatlı su ortamlarında su yaşamını korumak için bir literatür taramasına ve toksisite çalışmalarına dayalı olarak kobalt seviyeleri maksimum düzey olarak 110 µg kobalt/L (ortalama 30 gün), minimum düzey olarak da 4 µg kobalt/L olarak belirlenmiştir.

Literatür gözden geçirildiğinde, kobaltın tatlı su organizmaları üzerindeki akut toksisitesinin,  $\text{CaCO}_3$  olarak 50-200 mg/L aralığındaki su sertliğinden kaynaklandığını, ancak kronik toksisitenin olmadığını ortaya koymuştur (Diamond ve diğ. 1992).

- Kobalt, periyodik tablonun 9. grubunun ilk geçiş sırasındaki sert, gümüş grisi bir metaldir. 25 µg/g civarındaki konsantrasyonları ile yer kabuğunda nispeten nadir bulunan bir elementtir (Hamilton 1994).

Kobalt, B12 vitamini kompleksinin ayrılmaz bir parçası olduğu için insanlar ve diğer memeliler için eser miktarlarda gereklidir. Kobaltın diatomlar, yeşil algler ve dinoflagellatlar dahil olmak üzere birçok alg türünün büyümesi için gerekli bir element olduğu rapor edilmiştir (Bruland ve diğ. 1991).

Kobalt büyük miktarlarda toksiktir ve küçük miktarlarda uzun süre maruz kalındığında, çeşitli doku ve organlar üzerinde olumsuz sağlık etkilerine neden olmaktadır (Simonsen ve diğ. 2012). Aşırı kobalt tüketiminin toksik etkileri olarak insanlarda ve hayvanlarda akciğer hastalığı, cilt hastalığı ve kronik kalp hastalığına yol açmaktadır (Zadeh ve İbrahimzadeh 2010).

### 2.2.7 Nikel

Saf nikel sert, gümüşü beyaz bir metaldir (Kerfoot 1995). Kombinasyon halinde oldukça arzu edilen özellikleri ile alaşımlar oluşturmak için diğer metallerle birleşir. Nikel ile alaşımlanabilen bazı metaller madeni para üretiminde, pillerin imalatı, vana, gemi pervanelerinde vb. imalatı için kullanılır (Mastromatteo 1986). Nikelin çoğu paslanmaz çelik üretiminde kullanılır (Chamberlain 1988).

Nikel, pillerde, seramiklerde, tuzlarda bir katalizör görevi görür (Tien ve Howson 1981, Eurométaux 1986). Nikel, en çok bulunan 24. elementtir (Grandjean 1984). Dünyanın çekirdeği de %8,5 nikelde oluşur (National Research Council 1975).

Birçok hayvan ve bitki türlerinin yaşamları boyunca eser elementlerden biri olan nikelin eksikliği ile oluşacak belirtiler hakkında kesin bilgi bulunmamaktadır. Nikelin atılması en fazla idrar yoluyla olur (Doğan 2002).

Katalizörlerin üretiminde, nikel pigmentlerinin imalatında, renkli camların hazırlanmasında, Ni ve bileşikleri nötrleştirici bir bileşik olarak elektrokaplama çözeltilerinde ve özel ürünlerin hazırlanmasında kullanılır (Antonsen 1981 ).

Uzun süre havada bulunan nikel maruz kalındığında insan sağlığına etkileri hakkında kanıtlar bulunmamışsa da, Ni ile çalışanlarda burun, gırtlak, astım, kanserlerine neden olduğu kanıtlanmıştır. Deride ise allerjik deri hastalıkları ortaya çıkar (Home Personalisation Discussions Search Site Map 2002).

### **2.3 Eser Elementlerin Önderiştirilmesi**

Eser elementlerin enstrümental analizleri öncesinde, ayırma ve zenginleştirme yönteminin kullanılması aşağıdaki avantajları sunar:

- Büyük numune hacimleri kullanıldığından, numune heterojenliğinden kaynaklanan hatalar önlenir.
- Konsantrasyon işlemi sonunda analit konsantrasyonunun artması yöntemin saptanabilirliğini artırır.
- Ayırma işlemi sırasında iz analitler bilinen ortamdan (matris) çıkarıldığı için fiziksel, kimyasal ve toprakla ilgili tehlikeler azaltılır.
- Seçimlilik artar (Saatci 2011).

Bu metodlardan katı faz özütleme metodu sık sık tercih edilmektedir. Katı faz özütleme metodu ile:

- ✓ Tekrardan kullanılabilir,
- ✓ Matriks etkisini en aza indirir
- ✓ Organik çözücüler tüketimi daha azdır,
- ✓ Atık üretimi azalır (Mirabi ve diğ. 2015, Wondracek ve diğ. 2016).

### 3. MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

#### 3.1 Manyetik Nanoparçacıklar

Manyetik nanoparçacıklar (MNP' ler), birçok uygulama için uygun olmalarını sağlayan benzersiz özelliklerinden dolayı, analitik kimya da dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerin gelişiminde son zamanlarda önemli bir rol oynar.

##### 3.1.1 Manyetik Nanoparçacıkların Özellikleri

MNP' ler, özellikle manyetit ( $Fe_3O_4$ ), nano-sıfır değerlikli demir (nZVI), ve maghemit ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), nanopartikülleri en yaygın kullanılan nanopartiküllerdir ve çevresel analizlerde büyük ilgi görmüştür. Demirin nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) formundaki doğal reaktivitesi, toprak ve yeraltı suyu kirliliğini azaltmak için kullanılır. Sonuç olarak, MNP' ler kirleticilerin ortamdaki zenginleştirilmesi, tespiti ve uzaklaştırılması için kullanılmaktadır (Hu ve diğ. 2020).

MNP' ler, geniş uygulama alanları nedeniyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Manyetik nanopartiküllerin ağır metaller, pestisitler, yüzey aktif maddeler, fosfatlar ve sülfatlar gibi temizlik amaçlı kullanımları üzerine yapılan araştırmalar, adsorpsiyona etki eden faktörler de dahil olmak üzere birçok inorganik ve organik kirleticinin uzaklaştırılmasında etkili olduklarını göstermektedir.

pH, sıcaklık, adsorpsiyon özellikleri, adsorban ve solvent özellikleri, polarite ve adsorbanlar, ortamın pH' ı, adsorpsiyon derecesini etkileyebilir. Güçlü bir şekilde adsorbe edilen hidronyum ve hidroksil iyonları, diğer iyonların çözelti pH' ından etkilenir. İyonlaşma derecesi asidik veya bazik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkiler (Bıyık 2013). Adsorpsiyon tipik olarak ekzotermik bir süreçtir. Tersine, sıcaklık düştükçe adsorpsiyon kapasitesi artar. Bu nedenle genellikle adsorbanın yüksek yüzey alanına sahip olması tercih edilir (Kroschwitz 1992).

Serbest bırakılan ısı miktarı, fiziksel adsorpsiyon için yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi seviyesi, kimyasal adsorpsiyon için kimyasal reaksiyon enerji seviyesi olarak bilinir. Özgül yüzey alanı, adsorpsiyon için mevcut toplam yüzey alanının yüzdesi olarak tanımlanabilir. Spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon boyutu ile orantılıdır. Genellikle suda idareli bir şekilde çözünen hidrofobik adsorbanlar için adsorpsiyon, çözünenlerin sudaki çözünürlüğü ile ters orantılıdır (Acklin ve Lautens 2012).

İnorganik bileşikler suda çözünebilen (hidrofilik) oldukları için adsorbe edilme olasılıkları daha düşüktür ve suda çözünemeyen (hidrofobik) maddeler tercihen daha çok adsorbe edilir. Adsorpsiyonu polarite cinsinden tanımlarsak, polar çözünenler daha polar adsorbanları tercih eder. Başka bir deyişle, polar maddeler daha kuvvetli adsorbe edilir (Tarım 2011, Noll ve diğ. 1992, McKay ve Ho 1999).

MNP' ler,

- Güçlü kombinasyonu sayesinde daha fazla uzaklaştırmak için çevreleyen sulu ortamdan manyetik olarak ayrılabilir.
- MNP' lerin kullanımı, bilim adamlarının ve mühendislerin araştırdığı tüm yeniliklerde ve çözümlerde giderek daha önemli bir rol oynamaktadır (El-Deen ve diğ. 2023).
- MNP' lerin kaplanması ve işlevselleştirilmesi nedeniyle, belirli kimyasal ve metalik safsızlıklar, olağanüstü seçicilik ve çok yüksek hassasiyet oluşturmaktadır (Hussain 2017).

MNP' ler için sürekli kullanılan sentez yöntemleri, tehlikeli bileşiklerin kullanılmasını, toksik yan ürünlerin üretilmesini ve başlangıç malzemelerinin oluşmasını gerektirir. Bu nedenle, MNP' lerin sentezi için güvenli, toksik olmayan ve çevre dostu süreçler oluşturmaya yönelik artan bir ihtiyaç vardır.

Uygulamaya bağlı olarak en uygun matris seçimi değişebilir, ancak organik polimerler yüksek işleme kabiliyetleri ve çeşitlilikleri nedeniyle genellikle uygun bir tercih olmuştur (El-Deen ve diğ. 2023). Manyetik parçacıkların polimerik bir matris içine çökeltilmesi, nanoparçacıkların ortalama boyut dağılımını kontrol etmek için mükemmel bir yöntemdir.

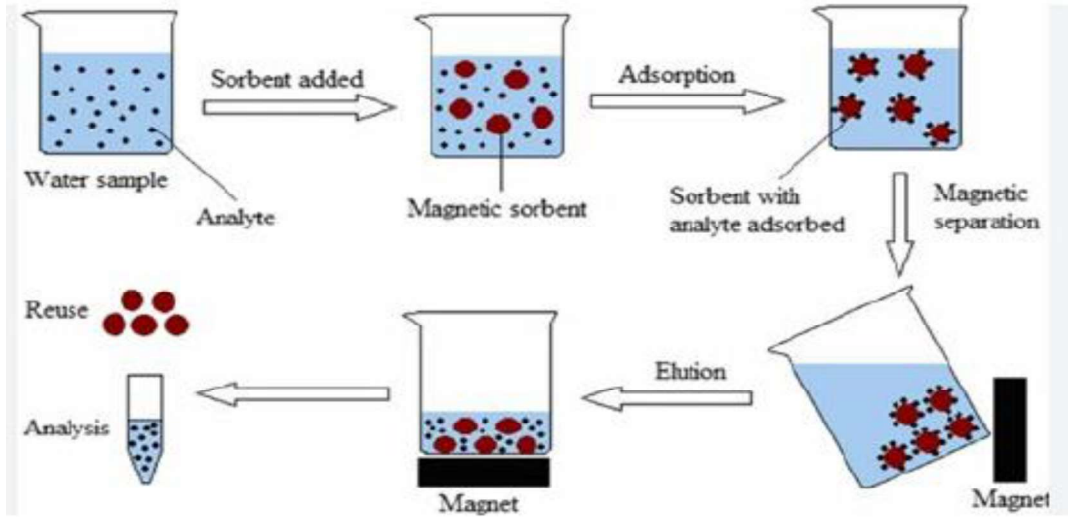


Manyetik nanoparçacıklar, ilaç dağıtımı, manyetik rezonans görüntüleme ve dizi tabanlı tahlil gibi ileri biyolojik ve tıbbi uygulamalar alanlarında büyük ilgi görmektedir. Organik bazlı manyetik nanopartiküller, son zamanlarda çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu alanlar arasında sulu çözeltilerden ağır metal iyonları ve toksik oksianyonların uzaklaştırılması için kullanılan ayırma kimyası, damar, beyin, glioma ve tümör tutulumunun kantitatif farmakokinetik analizi için kullanım gibi birçok ilgi çekici uygulama bulunmaktadır. Bu nanopartiküllerin suda çözünme özelliği, farklı alanlarda çeşitli uygulamalara uygun olanak tanınmaktadır (Acklin ve Lautens 2012).

### **3.2 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu (MSPE)**

Manyetik nanoparçacıkların (NP' ler) kullanıldığı manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE), geleneksel katı faz ekstraksiyonu (SPE) tekniklerine kıyasla manyetik ayırmanın avantajları nedeniyle önderiştirme ve ayırma için büyük potansiyele sahiptir. Birincisi, analitin çözeltilerden ayrılması, geleneksel SPE kolonlarının tıkanması ve yeniden etkinleştirilme riski olmadan saf manyetik ayırım kullanılarak gerçekleştirilir (Wang ve diğ. 2017). İkinci olarak ayrılma işlemi, katı faz mikroekstraksiyon yöntemlerine kıyasla daha kısa bir sürede ve daha düşük organik çözücü maliyetiyle hızlı bir şekilde tamamlanır (Suleiman ve diğ. 2009). Üçüncüsü, manyetik adsorbanın çözücü ile daha geniş bir temas alanı vardır, bu nedenle adsorpsiyon bölgesinin ve yüksek yüzey alanının avantajları daha etkin şekilde kullanılabilir. Ayrıca, adsorban kolayca geri kazanılabilir ve yeniden kullanılabilir (Li ve diğ. 2013).

Bu nedenle, MSPE artık çevresel, gıda ve biyolojik uygulamalarda yaygın olarak numune hazırlığı için kullanılmaktadır (Boontongto ve diğ. 2020, Xu ve diğ. 2022, Meng ve diğ. 2020, Feng ve diğ. 2022).

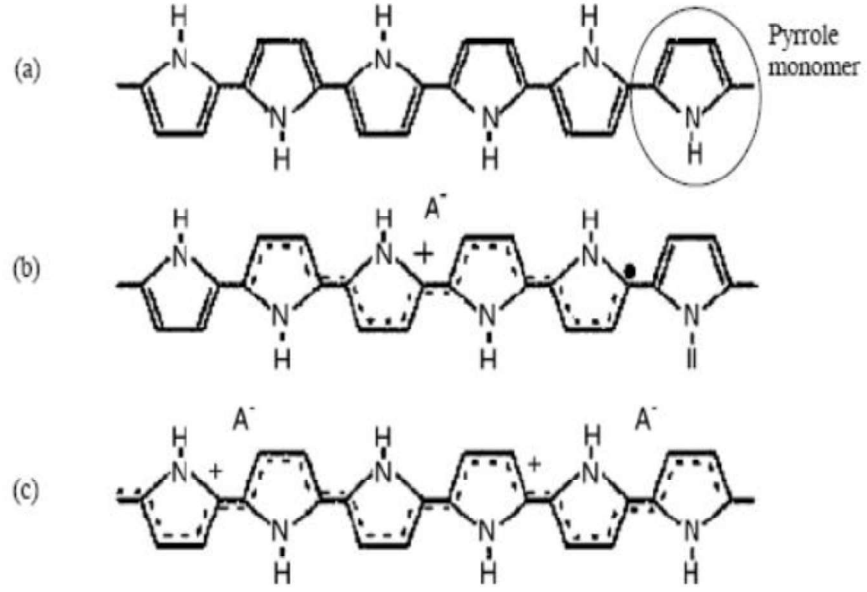


Şekil 3.1: Manyetik katı faz ekstraksiyonu şematize edilmiş hali (Safarik ve diğ. 2012).

### 3.3 Polipirolün Özellikleri

İletken polimerler, 1977' de katkılı poliasetilende yüksek elektrik iletkenliğinin keşfedilmesinden bu yana, inşaat ekipmanlarında silikon ve metallerin potansiyeli olarak büyük ilgi toplamıştır. O zamandan beri, birçok araştırmacı polimer transfer mekanizmalarına ve polimer sensörlerin ve mikroelektronik cihazların geliştirilmesine odaklandı (Weber ve Mason 2011).

PPy'nin sentez mekanizmaları arasında elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon, plazma polimerizasyonu ve kopolimerizasyon yer alır. PPy'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri katkılama ve polimerizasyon koşullarına göre değişir. PPy, nem, gaz sensörleri, biyosensörler ve mikroaktüatörler gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Çetiner 2011).



**Şekil 3.2:** Polipirol (PPy) kimyasal yapısı; (a) nötr, (b) düşük katkılamada kısmen oksitlenmiş, (c) ağır katkılamada yüksek oranda oksitlenmiş (Geetha ve diğ. 2006).

Uygulamalar arasında esnek ekranlar, biyolojik ve kimyasal sensörler, organik yarı iletkenler bulunur. Si bazlı cihazlarla karşılaştırıldığında, iletken polimer bazlı cihazların daha hafif ve daha fazla esneklik gibi bariz avantajları vardır ve karşılaştırılan Si bazlı cihazların yerini alabilir. PPy, bir tür heterosiklik iletken polimerdir. PPy'nin monomerine pirol denir. PPy'nin kimyasal yapısı Şekil 3.2.'de gösterilmiştir (Weber ve Mason 2011).

Polipirolün (PPy) özellikleri için,

- ✓ Düşük maliyeti ve yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle kullanışlı bir elektrot malzemesi olarak kullanılır (Frackowiak ve diğ. 2006, Lota ve diğ. 2004).
- ✓ Hafif ve esnek malzemelere yönelik sürekli talep nedeniyle PPy, düşük kütle yoğunluğu ve mekanik esnekliği nedeniyle dikkatleri üzerine çekmiştir.
- ✓ PPy'nin yüzey morfolojisi artan film kalınlığı ile değişir. Bu kalın küme morfolojisi, yüzey alanını sınırlar ve elektrolit iyon erişimini engeller.
- ✓ PPy'yi mekanik olarak desteklemek, PPy'nin elektrokimyasal performansını ve kararlılığını iyileştirebilir.

PPy'in iletkenlik, kararlılık ve işlenebilme olasılığı aşağıda belirtildiği gibidir:

- İletkenlik: 100 (S/cm)
- Kararlılık (katkılı hal): İyi
- İşlenebilme olasılığı: İyi

### 3.4 Literatür

Tez çalışmasında manyetik katı faz ekstraksiyonu yönteminde polipirol kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorban olarak kullanılmıştır. Eser element analizi için katı faz ekstraksiyon yöntemi birçok avantajı sayesinde araştırmacılar için büyük olanak sağlamıştır. Literatür incelemesinde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün başka reaktiflerle kaplanarak kullanıldığı bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir:

Rezvani ve diğ. (2014), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PANI kullanımıyla Cr(VI) iyonlarını deriştirmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi Cr(VI) 54 mg/g'dır. Cr(VI) iyonları difenilkarbazit ile şelatlandırılarak, HPLC ile 546 nm'de tayin edilmiştir. BSS % 6.3'den küçük ve gözlenebilme sınırı 0.1 µg L<sup>-1</sup> dir.

Mehdina ve diğ. (2011), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polianilin (50 ile 100 nm çapında) nanoparçacık kompozitleri ile deniz suyundan metilcivayı ekstraksiyon yöntemiyle, GC-MS' de tayin etmiştir. 0.5-300 ng mL<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>>0.993) derişim aralığında doğrusal olup, gözlenebilme sınırı 0.1 ng mL<sup>-1</sup>' dir. Bağlı standart sapma (%BSS) %4 (n=5) dir. Geri kazanım %98 olarak bulunmuştur.

Li ve diğ. (2018), eser miktarda bulunan bisfenol A, naproksen ve triklosanın atık su numunelerinde manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile adsorban olarak manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> grafen oksit kullanmışlardır. Optimum çalışma koşullarında kalibrasyon grafiği için 1-200 µg L<sup>-1</sup> aralığında (R<sup>2</sup>>0.9997) doğrusaldır ve gözlenebilme sınırları 0.5-0.8 µg L<sup>-1</sup> arasında bulunmuştur. Zenginleştirme faktörleri 81 - 89 ve bağlı standart sapmalar % 3.36 -%4.26 aralığında bulunmuştur.

Tahmasebi ve diğ. (2014), Ag(I), Au(II), Cu(II) ve Pd(II) iyonlarının önderiştirilmesinde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıkları, politiyofen ile modifiye edilerek, kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiği 0.75-100 µg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında (R<sup>2</sup>>0.998) doğrusaldır ve gözlenebilme sınırları 0.2 ile 2.0 µg L<sup>-1</sup> arasında bulunmuştur. % BSS'lar, % 4.2'den küçüktür .

## 4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ

### 4.1 Teorik Bilgi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, metalik ve metalik olmayan elementlerin varlığını ve miktarını belirlemek için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu yöntem, bir numunedeki atomların belirli dalga boylarında absorpsiyon yoluyla ölçülmesine dayanır. AAS, endüstriyel, çevresel, biyokimyasal ve klinik alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

AAS, numunedeki atomların gaz fazına girmesi ve bu atomların belirli dalga boylarındaki ışığı absorbe etmesi prensibiyle çalışır. Elde edilen absorbans miktarı analitin konsantrasyonu ile orantılı olduğu için kantifikasyon gerçekleşir. AAS'nin avantajları, yüksek hassasiyet, farklı elemanların eşzamanlı analizi ve basit cihaz tasarımıdır. Bununla birlikte, sınırlı örnek seçimi, örnek matris etkileri ve düşük hassasiyet gibi sınırlamalar da vardır.

AAS'ye ek olarak, ağır metal tespiti ve miktarının belirlenmesi için indüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP) ve (ICP-OES) gibi daha gelişmiş analitik yöntemler de kullanılır. Bu teknikler daha geniş bir öge yelpazesini kapsayabilir ve daha fazla doğruluk sağlayabilir. AAS tekniklerinin sınırlamalarına rağmen, çoklu element analizleri için uygun kabul edilebilir. Bu bağlamda, İndüktif Eşleştirilmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) gibi ileri analitik yöntemler öne çıkar. ICP-AES olarak da adlandırılan bu yöntem, endüktif olarak eşleştirilmiş plazma tekniklerinin bir örneğidir (Infante ve diğ. 2021). Ağır metal tespiti ve miktar tayini için en yaygın kullanılan analitik teknikler Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ve İndüktif Eşleştirilmiş Plazma spektroskopisi olarak bilinir (Botella ve diğ. 2023).

AAS uygulanırken dikkate alınması gereken önemli bir konu, doğruluk seviyesidir. Müdahalelerle, elde edilen konsantrasyonların güvenilirliğini olumsuz etkileyebilir ve yanıltıcı sonuçlara neden olabilir. Başka bir deyişle, matris bileşimi analitik sonuçları büyük ölçüde etkiler.

Bu nedenle, numune bileşimi, her bileşenin ölçülen absorbans üzerindeki etkisiyle birlikte dikkate alınmalıdır. AAS tayini için numune hazırlama sürecinde numunelerin kirlenmesini önlemek önemlidir.

Bu amaçla cam eşyalar veya polietilen tüpler nitrik aside daldırılabilir. Ardından, cihaz kullanılmadan önce su, distile su, deiyonize su, damıtılmış ve tekrar damıtılmış deiyonize sudan geçirilir. AAS tekniklerinin bazı sınırlamaları olmasına rağmen, element miktarlarının tayininde başarıyla kullanılmıştır.



Şekil 4.1 :Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı (Özcan 2023).

## 5. DENEYSEL BÖLÜM

### 5.1 Kullanılan Aletler

Bu çalışmada, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Cr(II), Ni(II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarının spektroskopik ölçümü için Perkin Elmer AAS 200 model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) kullanıldı. Spektrometrede hava/asetilen alevi kullanıldı. Metal iyonlarının tayini için, analitlerin AAS'ye verilmesinde mikroenjeksiyon ile örnekleme tekniği kullanıldı. AAS ile tayin edilen elementlerin absorpsiyon yaptıkları dalga boyları Tablo 5.1' de belirtilmiştir.

**Tablo 5.1 :** AAS ile tayin edilen elementlerin absorpsiyon yaptıkları dalga boyları

Element	Dalga boyu, nm
Co	240.7
Pd	244.8
Cu	324.8
Zn	213.9
Pb	283.3
Cr	357.9
Cd	228,8

Çözeltilerin pH'ı WTW pH 700 (Almanya) marka pHmetre ile ölçüldü. Her pH ölçümünden önce pH metrenin kalibrasyonu ayarlanıp, uygun tampon çözeltiler ile ölçüm yapıldı.

Tüm kullanılan kimyasal maddelerin tartımı için Precisa XB 220A (İsviçre) marka analitik terazi ve kurutma işlemleri için Nüve dry air sterilizer (kuru hava sterilizasyonu) FN 055 model etüv kullanıldı.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPy'nin IR ile karakterizasyon işleminde, Agilent marka Cary 630 FT-IR spektrometresi kullanıldı.



## 5.2 Kullanılan kimyasallar ve çözeltiler

Pb(II), Cu(II), Cd(II), Cr(II), Ni(II), Zn(II) ve Co(II)'nin çalışma çözeltileri, 100 ppm'lik sertifikalı standart çözeltilerinden (Fluka Analytical, Switzerland) seyreltilerek hazırlandı.

0,1 mol L<sup>-1</sup> NaOH çözeltisi, katı NaOH (Sigma-Aldrich, Czech Republic) kullanılarak hazırlanmıştır.

0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisi Sigma-Aldrich (Almanya) marka (d:1,37 g mL<sup>-1</sup>) %65 lik derişik HNO<sub>3</sub> çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sentezi için FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, USA), FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (Panreac, Barcelona, Madrid) ve derişik %25'lik NH<sub>3</sub> (Merck, Almanya, d:0,903 g/cm<sup>3</sup>) kullanılmıştır.

Human Power I (Seoul, Kore) marka saf su cihazı ultra saf su (UP) elde etmek için kullanıldı.

Çalışma yönteminin farklı optimizasyonunda kullanılan tampon çözeltiler hazırlamak için kullanılmış olan kimyasallar ve miktarları Tablo 5.2'de belirtilmiştir.

**Tablo 5.2:** Tampon çözeltiler ve bileşimleri

Tampon Çözelti	Bileşenler
pH 2 tamponu	3,12 g NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O ve 0,245 mL %85'lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
pH 3 tamponu	3,12 gr NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O ve 0,135 mL %85'lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
pH 4 tamponu	3,12 g NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
pH 5 tamponu	0,05 g NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O ve 1,48 g NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
pH 6 tamponu	11,7 g CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ve 0,5g CH <sub>3</sub> COOH
pH 6,5 tamponu	1 g NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O ve 0,8 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
pH 7 tamponu	1,24 g NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O ve 0,712 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
pH 7,5 tamponu	1,5 g NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O ve 4,5 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
pH 8 tamponu	10,7 gr NH <sub>4</sub> Cl ve 0,8 mL NH <sub>3</sub>
pH 9 tamponu	0,1 M 500 mL NH <sub>4</sub> Cl ve 0,1 M 250 mL NH <sub>3</sub>
pH 10 tamponu	7 gr NH <sub>4</sub> Cl ve 5,7 mL NH <sub>3</sub>

### 5.3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Sentezi

8,48 g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (FeCl<sub>3</sub>:5.1 g) ve 3,15 g FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O tartıldı. 600 mL'lik behere konularak karıştırıldı. 400 ml saf su maddelerin çözünmesi için ilave edildi. Hazırlanan demir iyonlarını içeren çözelti içine manyetik balık tutuldu. 80°C'ye kadar manyetik karıştırıcı ısıtıcı ile ısıtıldı.

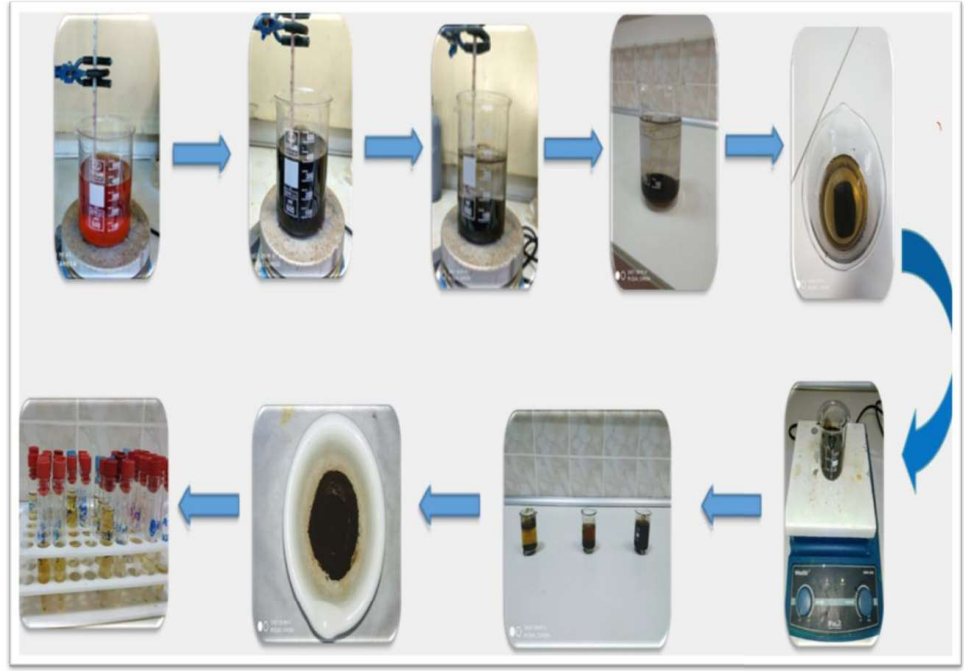
Çözeltinin sıcaklığı 80°C olduğunda, üzerine 20 mL %25'lik amonyak çözeltisi ilave edildi. Karıştırma hızı 1000 rpm'i aşmayacak şekilde 5 dakika daha karıştırma işlemine devam edildi. Daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Numune renginin sentez aşamasında sırasıyla sarı, kahverengi ve siyah renge dönüştüğü görüldü. En son olarak siyah çökelti elde edildi.

Oluşan siyah çökeltinin mıknatısa doğru hareket ederek magnetik özellik gösterdiği saptandı. Bu çökelti mıknatıs yardımıyla 4 defa 100 mL hacminde ultra saf suyla yıkandı. 70°C'da 10 saat etüvde kurutuldu. Sentez sonrasında yaklaşık 3,3 gram Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> elde edildi.

### 5.4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol Manyetik Nanopartikül Sentezi

Yaklaşık 1 gram Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tartıldı. Üzerine 10 mL susuz asetonitril ilave edildi. Karışım ultrasonik banyoda 10 dakika bekletildi. Sonra bu karışım üzerine 1,7 mL pirol eklendi ve 15 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Diğer taraftan başka yerde 6 mM KMnO<sub>4</sub> çözeltisinden (susuz asetonitrille hazırlanmış) 50 mL hazırlandı. Daha sonra karışım üzerine, 50 mL 6 mM KMnO<sub>4</sub> çözeltisi oda sıcaklığında ve karıştırma hızı 500 rpm'i geçmeyecek şekilde damla damla ilave edildi.

KMnO<sub>4</sub> çözeltisi ilavesinden sonra karışım oda sıcaklığında karıştırma hızı 500 rpm'i geçmeyecek şekilde 3 saat boyunca karıştırıldı. Kahverengi çökelti elde edildi. Oluşan kahverengi çökeltinin mıknatısa doğru hareket ederek magnetik özellik gösterdiği saptanmıştır. Elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol Manyetik Nanopartikül (MNP) mıknatıs yardımıyla üç kez 100 mL hacminde önce ultra saf su, sonra etil alkol ile yıkandı. Manyetik nanopartikül 70°C'da 5 saat etüvde kurutuldu.

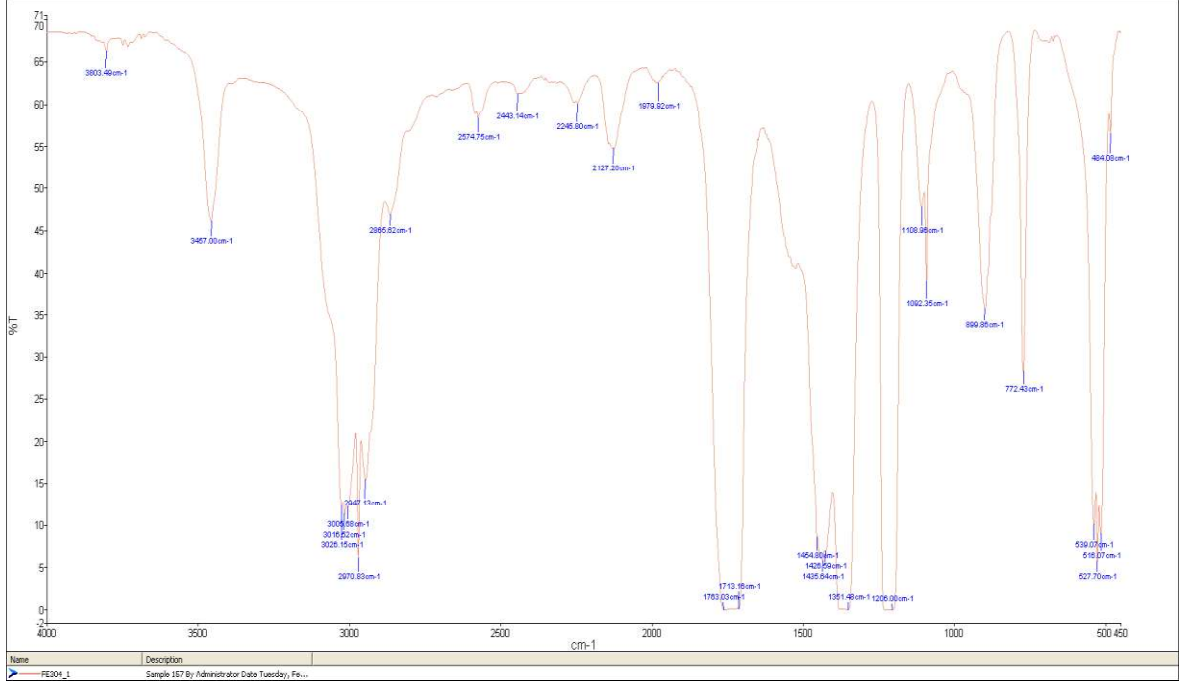


**Şekil 5.1:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP sentez aşamaları

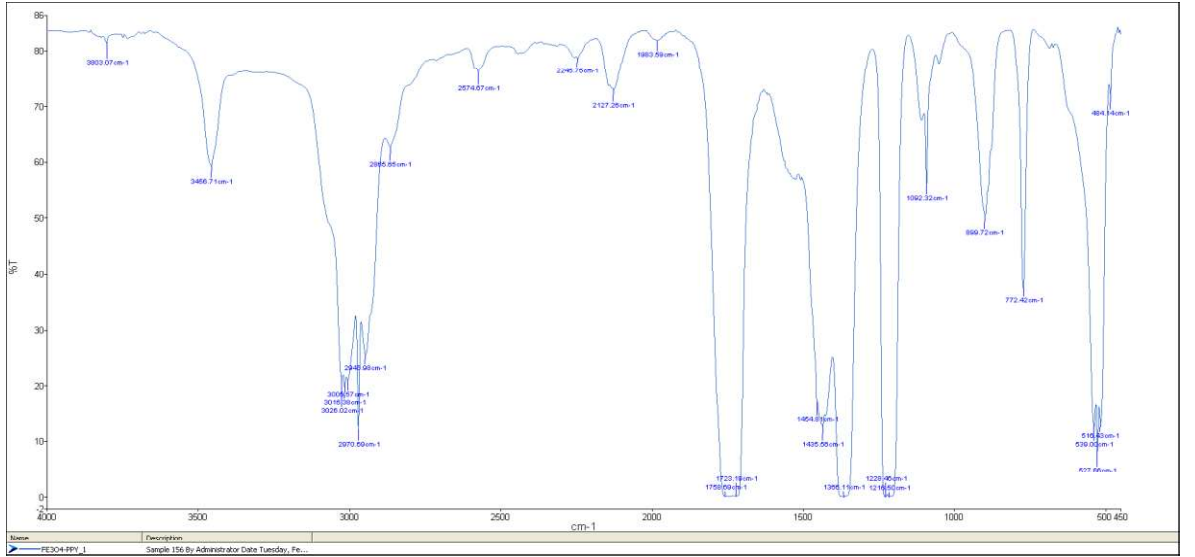
## 5.5 Karakterizasyon teknik sonuçları

### 5.5.1 FT-IR

Bu çalışmada sentezlenen maddelerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR kullanılmış ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPy nanoparçacıklarının spektrumları Şekil 5.2 a ve b'de spektrum karşılaştırılması ile gösterilmiştir.



(a)



(b)

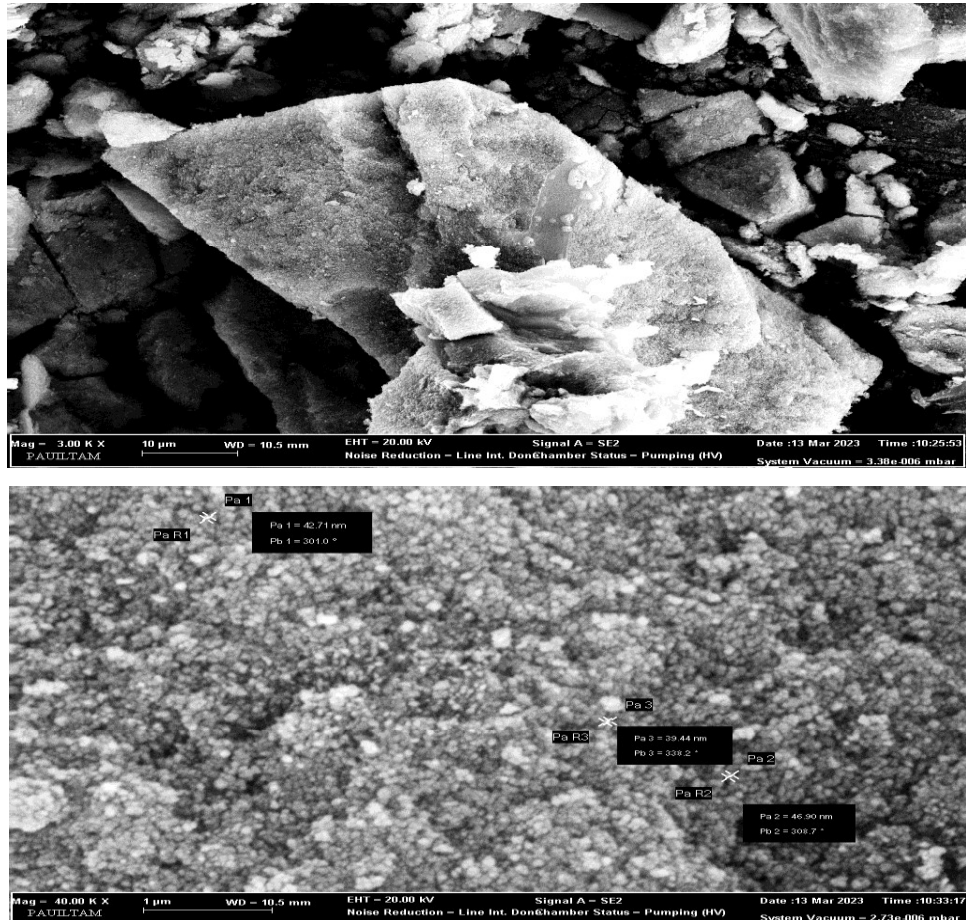
**Şekil 5.2:** (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıkları ve (b) sentezlenmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PPy manyetik nanoparçacıkların ATR-IR spektrumu

Şekil 5.2 a'da görülen 1092 cm<sup>-1</sup> dalga =C-H gerilme titreşimine aittir. 527-539 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler Fe-O gerilmelerini gösterir. Şekil 5.2 b'de gösterilen FTIR spektrumunda 1723-1759 cm<sup>-1</sup> 'deki (1566 normalde) benzen ve pürol halkalarının konjuge C=C çift bağlarının titreşimleridir (Li ve diğ. 2013).

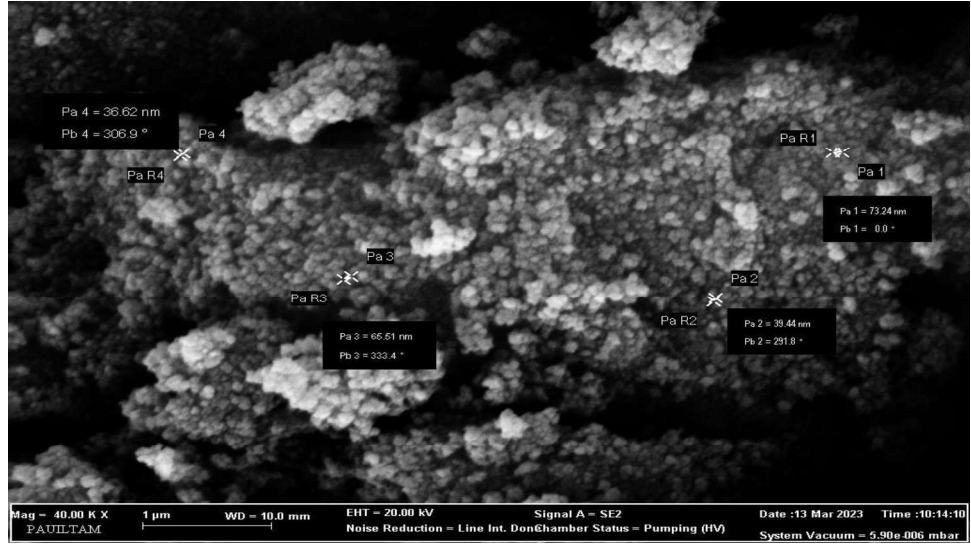
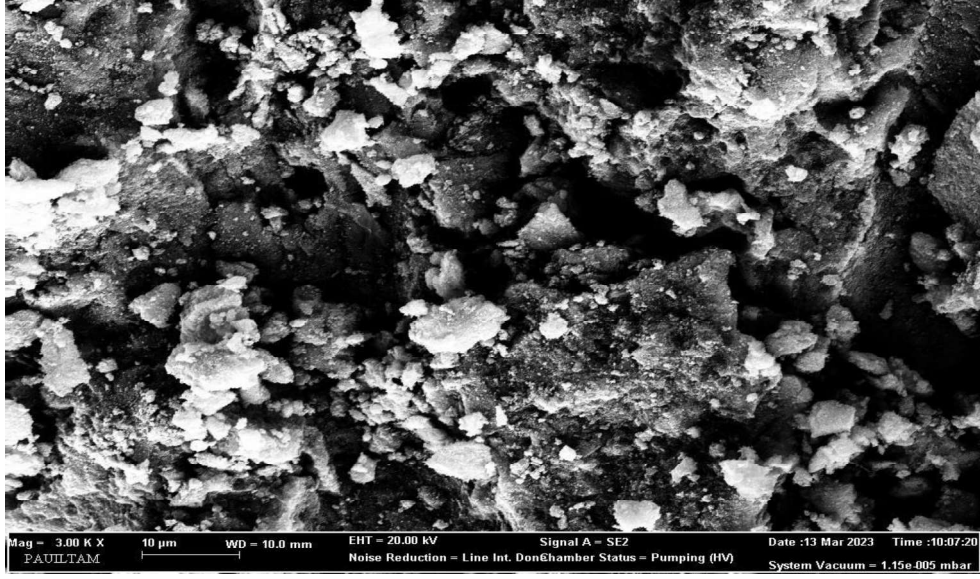
Spektrumda  $1468\text{ cm}^{-1}$  de görülebilen pik, simetrik ve asimetrik halka şekil değiştirme modlarından dolayı tipik bir polipirol göstergesi olup, dolayısıyla pirol polimerizasyonunun kanıtıdır (Duan ve diğerleri, 2013). Pirol için  $3456\text{ cm}^{-1}$  civarında karakteristik  $\text{-N-H-}$  gerilmelerini görülmektedir.  $1092\text{ cm}^{-1}$  'deki pik ise N-H grubunun gerilmesini göstermektedir. C-H ve C-O bantlarının yoğunluğu azalmaktadır. Sonuç olarak IR spektrumlarının karşılaştırılmasından  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün polipirol ile kaplandığı düşünülmüştür.

### 5.5.2 SEM Analizi

Bu çalışmada sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PPy nanoparçacıklarının yüzey parçacıklarını görüntülemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementel bileşimi için de EDS kullanıldı. Şekil 5.3, 5.4, 5.5 ve 5.6'da SEM görüntüleri karşılaştırmalı halde gösterilmiştir.

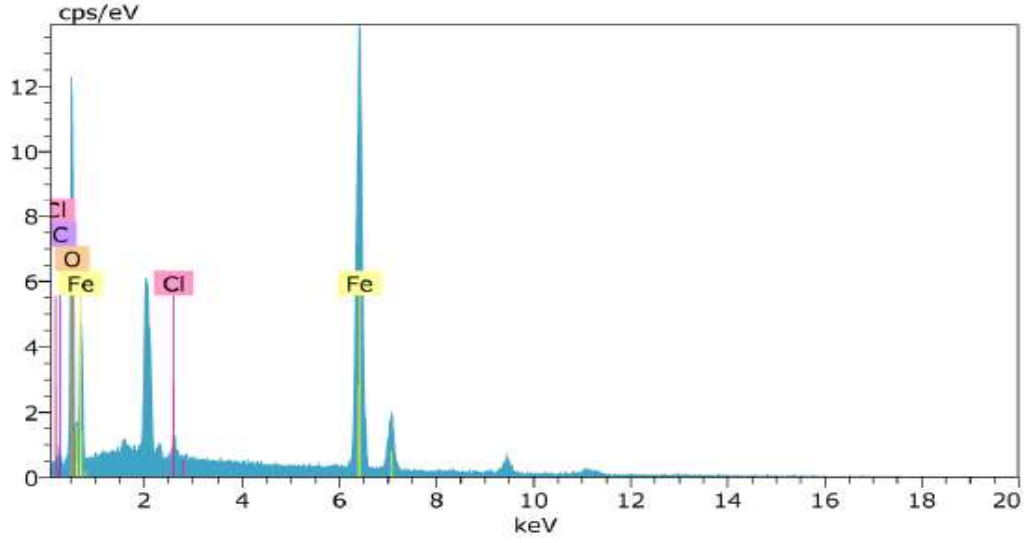


Şekil 5.3:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Manyetik Nanoparçacıkların SEM görüntüsü

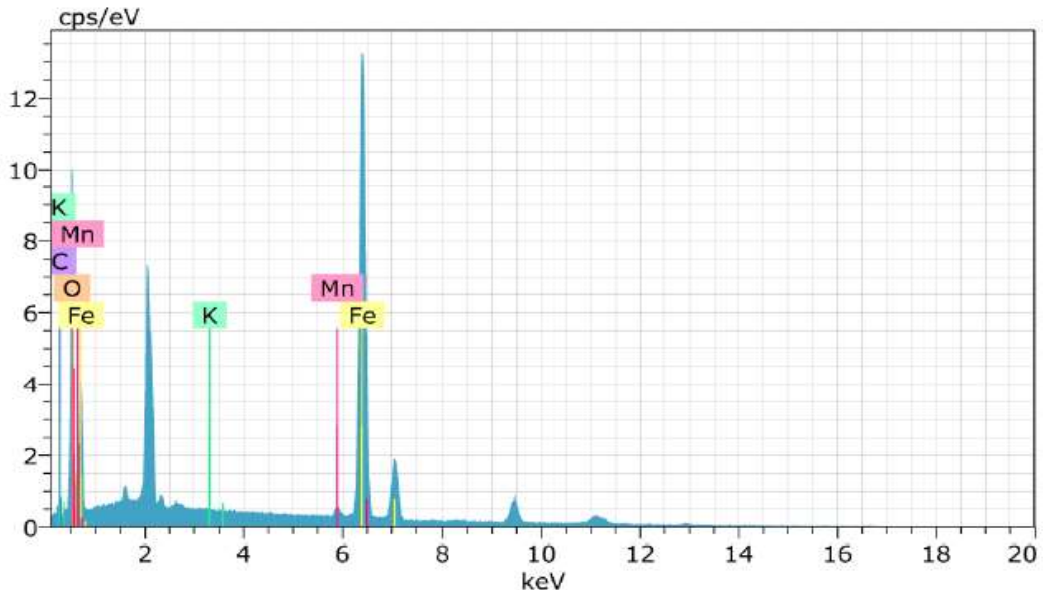


Şekil 5.4: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol Manyetik Nanoparçacıkların SEM görüntüsü

Polipirolün morfolojisini sentez koşulları çok etkilemektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda PPy küre (Deivanayaki ve diğ. 2013), poroz (Omastova ve diğ. 2004), plaka (Wang ve diğ. 2011), gibi bir çok farklı morfolojik yapılar da sentezlenmiştir. SEM görüntüsünden de anlaşılacağı üzere Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPy küre şeklinde varlığından söz edilebilir.



Şekil 5.5: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün EDS Spektrumu



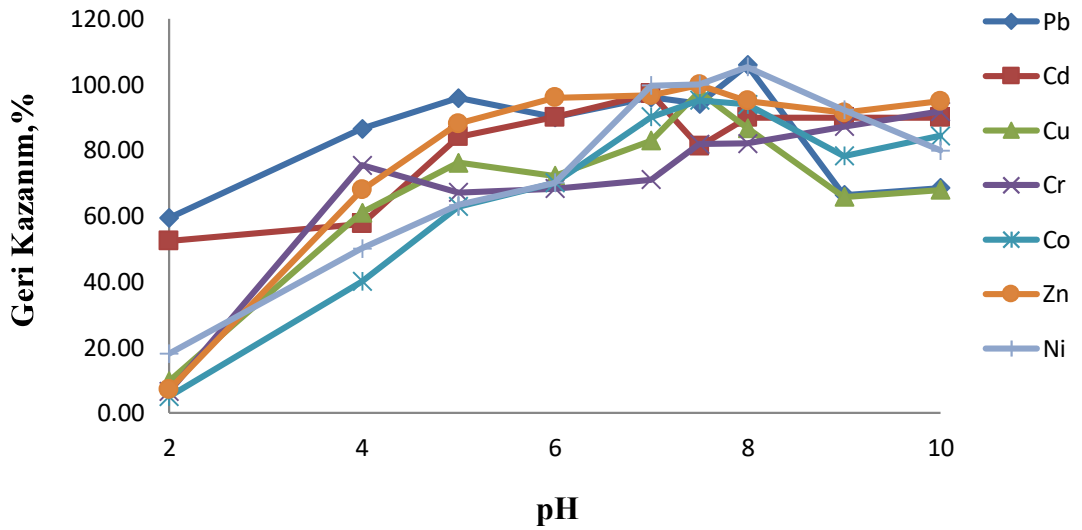
Şekil 5.6: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol Manyetik Nanopartikülün EDS Spektrumu

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polipirol MNP'nin EDS spektrumunda görülen K ve Mn'a ait pikler, kaplama esnasında kullanılan potasyum permanganattan kaynaklanmaktadır. Elde edilen bu sonuçlardan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün polipirol ile başarılı bir şekilde kaplandığı düşünülmektedir.

## 5.6 pH Etkisi

Cu(II), Cr(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Zn(II) iyonunun Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP metoduyla zenginleştirilmesinde, pH'ın etkisi incelendi. pH değeri 2-10 arasında olan tampon çözeltiler hazırlandı. 10 mL'lik model çözeltilerle çalışıldı.

Bu amaçla model çözeltiler (7,6 mL model çözelti+2 mL çalışılan tampon+0,4 mL metal=10 mL) tampon ortamında, derişimi 2 ppm Cu(II), Cr(II) , 4 ppm Pb(II), 1 ppm Co(II), Cd(II), Ni (II) ve Zn (II) olacak şekilde hazırlandı. Yapılan çalışmalarda şelatlaştırıcı bir ligant kullanılmadı. Oluşan metal-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP reçinesi yüzeyinde alıkonan Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) 5 mL 1M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile elüe edildi. Elde edilen atık ve elüent çözeltilerindeki Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co (II), ve Zn (II) FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.7'de verilmiştir.



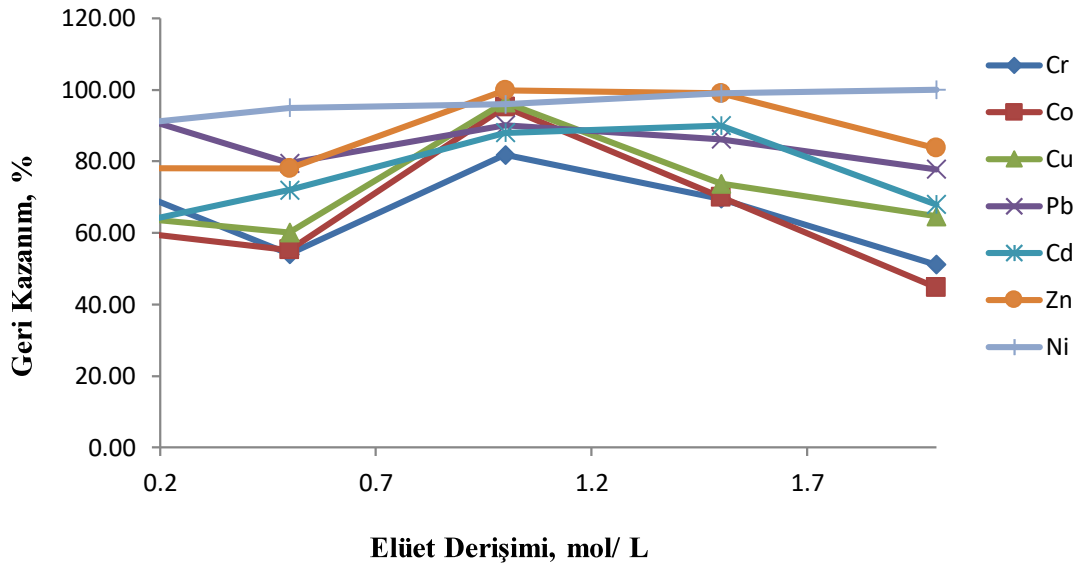
Şekil 5.7: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP ile Cu(II), Pb(II), Cr (II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi (N=3)

Şekil 5.7' de görüldüğü gibi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP Cu(II), Pb(II), Cr (II), Cd(II), Ni(II), Co(II), ve Zn (II) iyonlarının tayininde pH 7 ile pH 8 arasında geri kazanım değeri kantitatifdir. Bundan sonraki deneylerde optimum pH 7,5 olarak belirlenmiştir.



## 5.7 Elüent Derişim Etkisi

Cu(II), Pb(II), Cr (II), Cd(II), Ni(II), Co(II), ve Zn (II) iyonlarının Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Polipirol MNP yöntemiyle zenginleştirilmesinde, elüent derişim etkisi incelendi. 0,1 M – 2 M HNO<sub>3</sub> aralığında çözeltiler hazırlandı. 10 mL' lik model çözeltilerle çalışıldı. Derişimi 2 ppm Cu(II), Cr(II) ,4 ppm Pb(II), 1 ppm Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) olacak şekilde çözeltiler hazırlandı. Cu(II), Pb(II), Cr(II) Cd(II), Ni(II), Co(II), ve Zn(II) benzer hacim ve farklı derişimlerde HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile elüe edildi. Elde edilen atık ve elüent çözeltilerindeki Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.8' de verilmiştir.

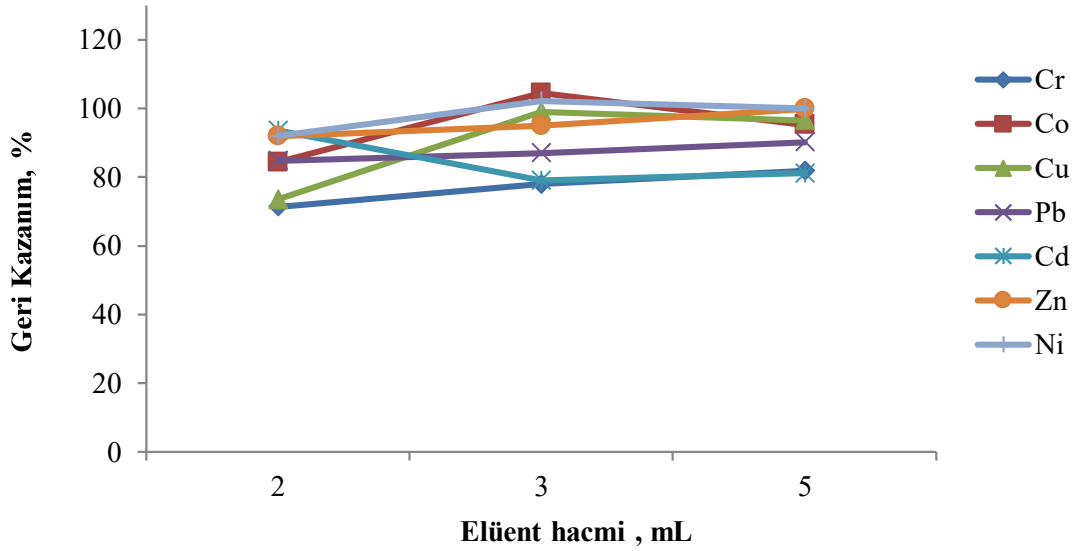


Şekil 5.8: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP ile Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına elüent derişim etkisi (N=3)

Şekil 5.8' den anlaşılacağı gibi, 0,1-2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> aralığındaki asit derişimleri değiştirildiğinde, Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonları için kantitatif geri kazanım 1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> kullanıldığında elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre optimum elüent derişimi 1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> olarak belirlenmiş ve sonraki deneylere 1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile devam edilmiştir.

## 5.8 Elüent Hacminin Etkisi

Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonunun Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol-MNP yöntemiyle zenginleştirilmesinde, elüent hacminin etkisi incelendi. Örnek hacmi sabit tutularak, elüent hacmi 2, 3 ve 5 mL değişen hacimlerde çalışma yapıldı. 10 mL'lik model çözeltilerle çalışıldı ve bu çözeltilerde analit derişimleri 2 ppm Cu(II), Cr(II), 4 ppm Pb(II), 1 ppm Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) olacak şekilde deneyler gerçekleştirildi. Elüasyondan sonra çözeltideki analitler FAAS'de tayin edildi. Sonuçlar Şekil 5.9' da verilmiştir.

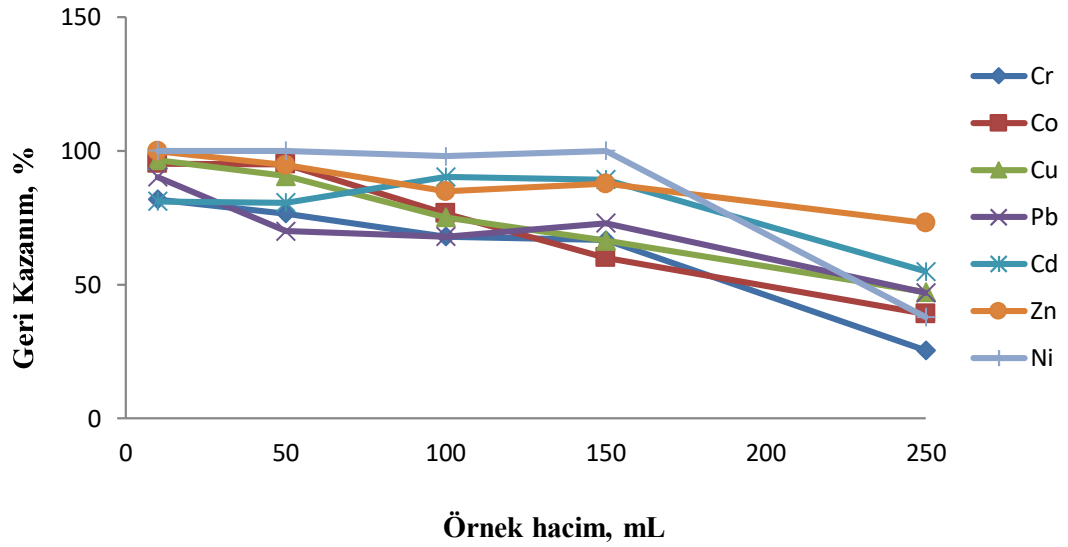


Şekil 5.9: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP ile Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına elüent hacminin etkisi (N=3)

Şekil 5.9'da görüldüğü gibi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP'nin adsorban olarak kullanıldığı manyetik katı faz ekstraksiyonu yönteminde analitlerin kantitatif geri kazanımı için optimum elüent Co, Cu, Ni ve Zn için 3 mL; Cr, Cd ve Zn için ise optimum elüent hacmi 5 mL olarak belirlenmiştir. Cr için en yüksek geri kazanım değeri %82 ile, 5 mL elüent kullanımında elde edilmiştir. Diğer metal iyonları belirlenen optimum elüent miktarlarında kantitatif olarak elüe edilmiştir.

## 5.9 Örnek Hacmi Etkisi

Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonunun Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP yöntemiyle zenginleştirilmesinde, örnek hacim etkisi incelendi. Elüent hacmi sabit tutularak, örnek hacmi 10, 50, 100, 150 ve 250 mL aralığında değişen hacimlerde çalışma yapıldı. Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) 5 mL 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile elüe edildi. Elde edilen elüent çözeltilerindeki Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) FAAS' de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.10' da verilmiştir.



Şekil 5.10: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP ile Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına örnek hacim etkisi (N=3)

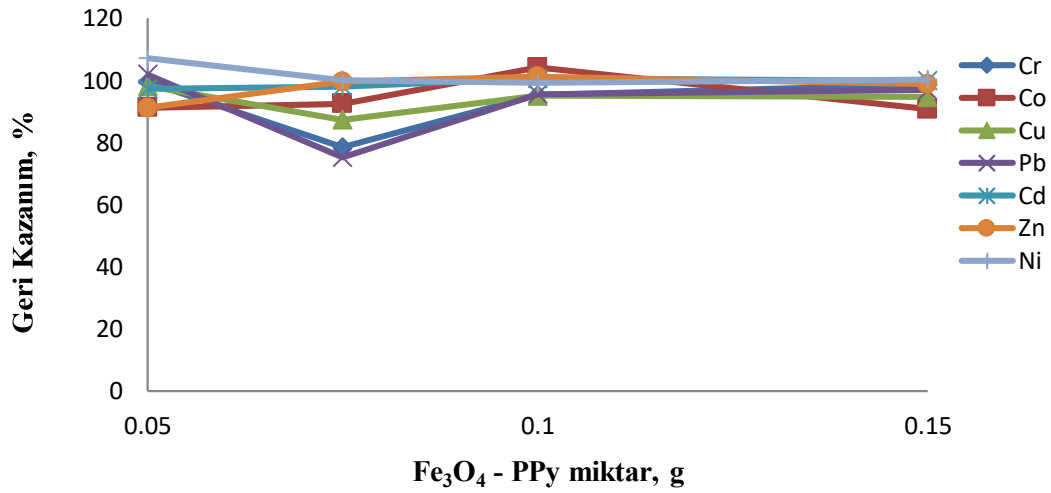
Örnek hacmi Şekil 5.10'da görüldüğü gibi Cr(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonları için 10 mL, Co(II) ve Zn(II) için 50 mL, Ni(II) ve Cd(II) için 150 mL olarak belirlenmiştir.

### 5.10 MNP Miktarının Etkisi

Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonunun Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP yöntemiyle zenginleştirilmesinde, MNP miktarının etkisi incelendi. Optimizasyon parametrelerinin tamamı sabit tutularak, sadece MNP miktarı değiştirilerek çalışmalar yapıldı.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP'den sırasıyla 0.05 ve 0.15 gram arası değerler alınarak deneyler yapıldı. 10 mL' lik model çözeltilerle çalışıldı. 2 ppm Cu(II), Cr(II), 4 ppm Pb(II), 1 ppm Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) derişimi olacak şekilde hazırlandı. Çalkalama yöntemi ile tutunma ve elüasyon süresi 5 dakika olarak çalışma yapıldı.

Oluşan metal-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP reçinesi yüzeyinde alıkonan Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) 5 ml 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile elüe edildi. Elde edilen atık ve elüent çözeltilerindeki Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) FAAS'de tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP ile Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımına MNP miktarının etkisi (N=3)

Şekil 5.11'de görüldüğü üzere 0,05-0,15 g aralığında adsorban miktarı değiştirildiğinde Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn (II) iyonlarının geri kazanım değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır.

0,075 g adsorban kullanıldığında görülen geri kazanımdaki düşüşün deneysel hatadan kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Buna bağlı olarak en küçük Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNP miktarı 0,05 g olarak seçilmiştir.

### 5.11 Yabancı İyon Etkisi

Cu(II), Pb(II), Cr(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonunun Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polipirol MNP yöntemiyle zenginleştirilmesinde, geri kazanım değerlerinde tuzların etkisi incelenmeye başlandı. Optimizasyon parametrelerinin tamamı sabit tutularak, sadece MNP miktarı değiştirilerek çalışmalar yapıldı. Yabancı iyon olarak sadece NaCl tuzu şeklinde kullanılan sodyum ve klor iyonlarının etkisi incelenebilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.3'de verilmiştir.

**Tablo 5.3:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MNP kullanılan ekstraksiyon yöntemi ile Cu(II), Pb(II), Cr(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının geri kazanımında yabancı iyon olarak Na<sup>+</sup> iyonunun etkisi

Na <sup>+</sup> Miktarı	Geri Kazanım, %					
	Cr	Co	Cu	Pb	Zn	Ni
1000 ppm	55,87	99,46	88,12	97,86	97,92	94,42
2000 ppm	96,17	94,71	95,6	çalışılmadı	92,56	95,47
5000 ppm	82,8	96,95	85,26	çalışılmadı	96,9	79,21
7000 ppm	86,93	102,32	88,1	96,60	99,41	83,71

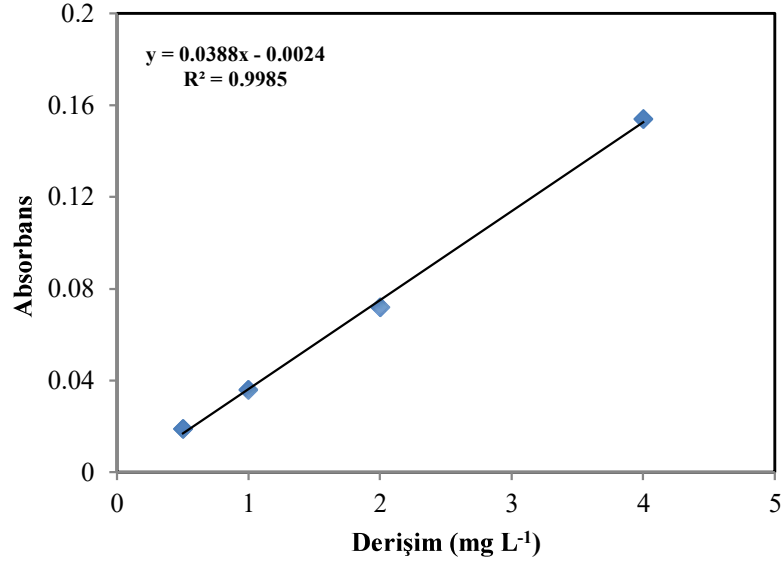
Tablo 5.3 incelendiğinde, ortamda 7000 ppm Na<sup>+</sup> olduğunda, Co, Pb ve Zn iyonları kantitatif olarak tayin edilebilirken, Cr, Cu ve Ni iyonlarının geri kazanım değerleri ortamda 2000 ppm den fazla sodyum iyonu olduğunda düşmektedir.

Bu sonuçlara göre Cr, Cu ve Ni için tolere edilebilir maksimum Na iyonu derişimi 2000 ppm olarak belirlenebilirken, Co, P ve Zn iyonları için 7000 ppm den daha yüksek derişimlerde analitlerin tayininin nasıl etkileneceğinin incelenmesi gerekmektedir.

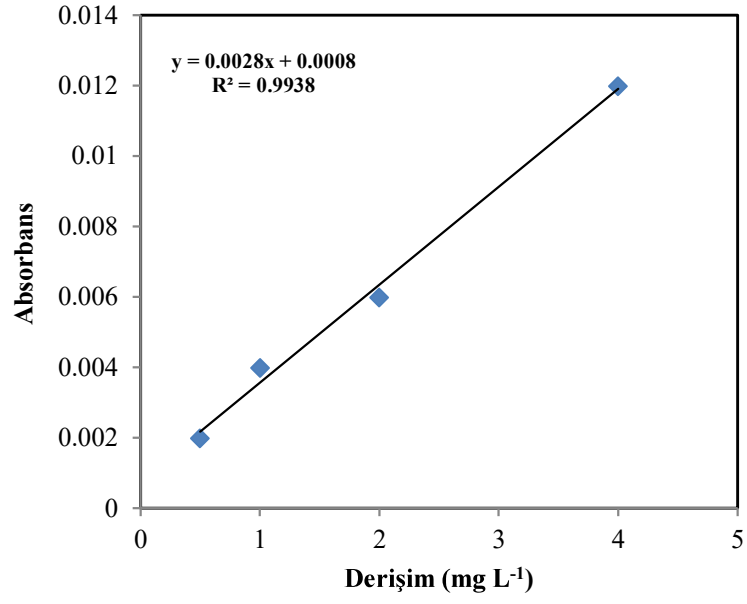
## 5.12 YÖNTEMİN ANALİTİK DEĞERLENDİRİMESİ

Manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirilen Cu(II), Cr(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Zn(II) iyonlarının tayinleri alevli AAS ile gerçekleştirildi. AAS’de analitlerin kalibrasyon eğrileri, Cu(II), Cr(II) için 0,5-4 mg L<sup>-1</sup>, Co(II) için 0,5-3 mg L<sup>-1</sup>, Ni(II) 0,5-5 mg L<sup>-1</sup>, Zn(II) 0,25-1 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında çözeltiler hazırlanarak oluşturuldu.

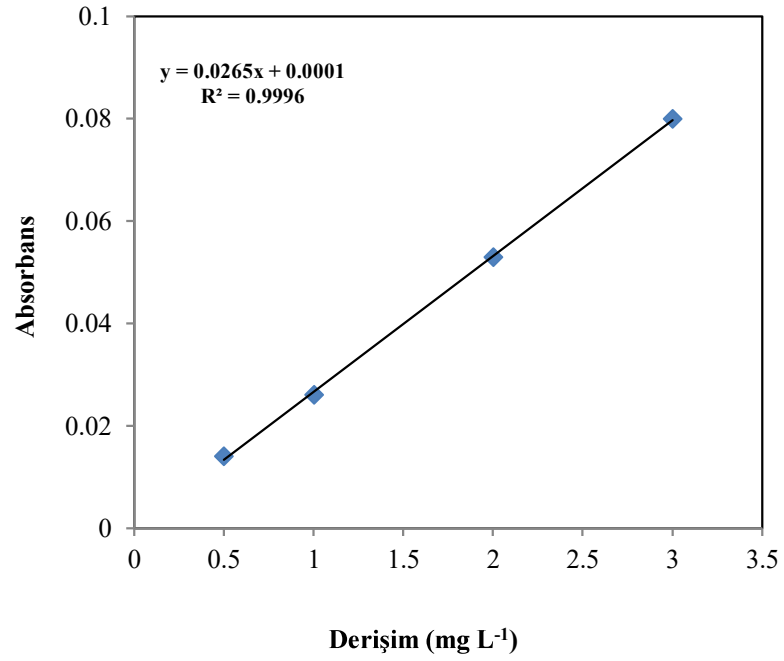
Çalışılan analit iyonları için elde edilen önderiştirmesiz kalibrasyon doğruları Şekil 5.12-5.16’da verilmiştir.



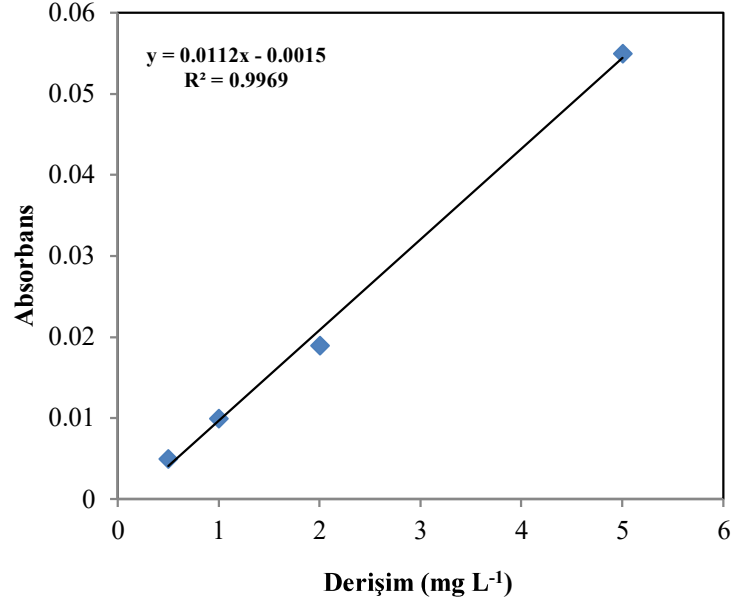
Şekil 5.12: Cu(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu (N=3)



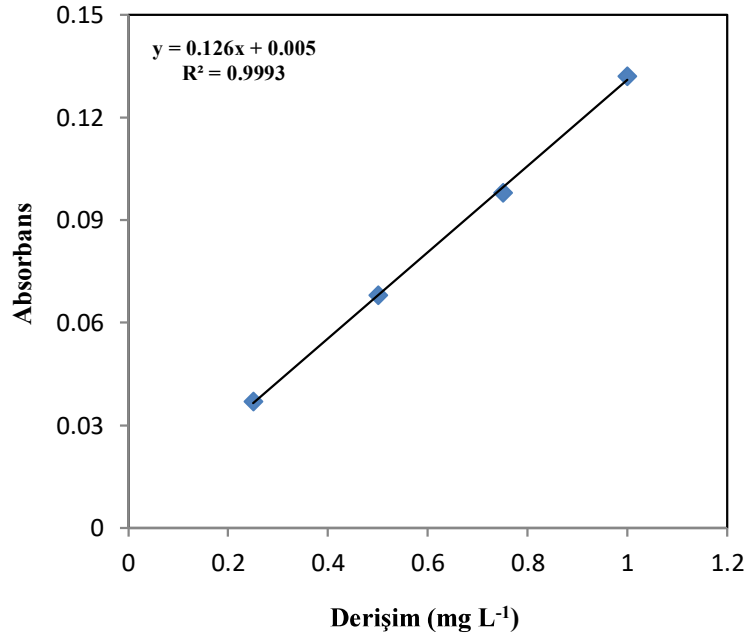
Şekil 5.13: Cr(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu (N=3)



Şekil 5.14: Co(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu (N=3)



Şekil 5.15: Ni(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu (N=3)



Şekil 5.16: Zn(II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu (N=3)



## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Cu, Cr, Co, Ni, Cd Pb ve Zn elementlerinin AAS'de eş zamanlı tayinleri için katı faz adsorbanı olarak polipirol kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MNP kullanılabilirliği araştırılmıştır. Polipirol, çevresel kararlılığı, çözünürlük özellikleri ve yüksek iletkenliği nedeniyle dikkat çeken, endüstriyel uygulamalar için en umut verici iletken polimerlerden biridir (Zhang ve diğ. 2010, Li ve diğ. 2011). PPy ayrıca elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla farklı ortamlarda çeşitli iletken yüzeyler üzerine kaplanmıştır (Park ve diğ. 2008, Turhan ve diğ. 2011, Du ve diğ. 2013). Bu çalışmada Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PPy ile kaplama yapılarak sentez yapılmıştır..Adsorban olarak polipirol kaplı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün kullanıldığı manyetik SPE – mikro enjeksiyon örnekleme AAS yöntemi ile 7 element eş zamanlı olarak kantitatif olarak tayin edilebildiği görülmüştür. Yöntem optimizasyonunda tayin edilen değerlere göre optimum pH 7,5 olarak belirlendi. Elüent türü ve hacmi 1M HNO<sub>3</sub> ve 5 mL olarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara bakılarak örnek hacmi Cr<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup> için 10 mL, Co<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> için 50 mL, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> için 150 mL olduğunda kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. MNP miktarı 50 miligram olarak belirlenmiştir.

Ölçümlerin yapıldığı AAS'de analitlerin kalibrasyon doğruları Cu, Cr için 0,5-4 mg L<sup>-1</sup>, Co için 0,5-3 mg L<sup>-1</sup>, Ni 0,5-5 mg L<sup>-1</sup>, Zn 0,25-1 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında çözeltiler hazırlanarak oluşturuldu. Cu(II), Cr(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) için sırasıyla oluşturulan önderiştirmesiz kalibrasyon doğruları Şekil 5.12-5.16'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, örnek hacmi Cr, Cu ve Pb için 10 mL, Co ve Zn için 50 mL, Ni, Cd için 150 mL, elüent hacmi de Co, Cu, Ni, Pb ve Zn için 3 mL; Cr, Cd için ise optimum elüent hacmi 5 mL olarak belirlenmişti.

Böylelikle teorik zenginleştirme faktörleri Cr için 10/5=2, Cd için 150/5=3, Ni için 150/3=50, Zn ve Co için 50/3=16.7, Pb ve Cu için 10/3= 3.3 olarak bulunmuştur. Bundan sonraki süreçte, analitlerin geri kazanımına diğer yabancı iyonların etkisi incelenecek, yöntem için LOD ve LOQ hesaplamaları yapılacak ve önderiştirmeli kalibrasyon doğruları çizilecek ve yöntem gerçek örneklere uygulanacaktır.

Bu tez çalışması ile geliştirilen bu yöntemin ana dezavantajı, katı fazın yalnızca bir kez kullanılabilmesidir. Sonuç olarak, harici bir manyetik alan (mıknatıs) kullanılarak katı faz ve çözelti ayrımı, geleneksel kolon tekniklerine kıyasla hızlı ve kolaydır.

## 7. KAYNAKLAR

- Acklin, B., Lautens, E., “Magnetic Nanoparticles: Properties, Synthesis and Applications”, *Nova Science Publishers*, New York, (2012).
- Akdeniz, V., Kınık, Ö., Yerlikaya, O., Akan, E., “İnsan Sağlığı ve Beslenme Fiziyojisi Açısından Çinkonun Önemi”, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir, (2016).
- Altun, F., “Zenginleştirme Yöntemleri ile Bazı Ağır Metalleri Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2013).
- Antonsen, D.H., “Nickel compounds”, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, New York, 801–819, (1981).
- Arslan, T., “Değerli Metal İyonlarının Önderiştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Tayinleri,” Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2013).
- Araslı, Ö., “Polipirol Kaplı Manyetit Krom Türlemesinde Kullanımı”, *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2020).
- Aydoğdu, N., Erbaş, H., Kaymak, K., “Taurin, Melatonin ve N-Asetilsisteinin Kadmiyuma Bağlı Akciğer Hasarındaki Antioksidan Etkileri”, Trakya Üniversitesi, *Tıp Fak. Dergisi*, 24(1),43-48, (2007).
- Bruland, K.W., Donat, J.R., Hutchins, D.A., “Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters”, *Limnology and Oceanography*, 36(8),1555-1577, (1991).
- Brown, K.H., Wuehler, S.E., Peerson, J.M., “The importance of zinc in human nutrition and estimation of the global prevalence of zinc deficiency”, *Food and Nutrition Bulletin*, 22,113-125, (2001).
- Bıyık, N., “Süstitüe Edilmiş Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Konya, (2013).
- Boontongto, T., Burakham, R., “Simple magnetization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> for a rapid vortex-assisted dispersive magnetic solid-phase extraction of phenol residues in water samples”, *J. Sep. Sci.* 43,3083–3092, (2020).

- Botella, L., Sanchez, A., Paul R., Aizpurua, R., Torres J., Todoli-Torro, M.J., Luis, J., "Analytical Determination of Heavy Metals in Human Seminal Plasma—A Systematic Review", *Life (Basel)*, 13(4),925, (2023).
- Chamberlain, P.G., "Nickel. In: *Minerals Yearbook 1986* (Preprint from Bulletin 675), Vol. I, *Metals and Minerals*, Washington DC, Bureau of Mines, US Government Printing Office, 1–17, (1988).
- Çakır, B., "Dikobalt Nikel Borat İnorganik Tuzu Kullanılarak Bazı Metallerin Önderiştirilmesi", *Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2015).
- Çetiner, S., "Polipirol-poli(akrilonitril-ko-vinil Asetat) Kompozit İnce Film Ve Nanolif Oluşumu Ve Karakterizasyonu", *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2011).
- Dağhan, H., "Doğal kaynaklarda ağır metal kirliliğinin insan ve sağlığı üzerine etkileri", *Ziraat Fakültesi Dergisi*, 16(2),15-25, (2011).
- El-Deen, A.K., Hussain, C. M., "Recent developments in green magnetic nanoparticles for extraction and preconcentration of pollutants from environmental samples", *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, Volume 39, doi: 10.1016/j.teac.2023.e00211, (2023).
- Diamond, J.M., Winchester, E.L., Mackler, D.G., Rasnake, W.J., Fanelli, J.K., Gruber, D., "Toxicity of cobalt to freshwater indicator species as a function of water hardness", *Aquatic Toxicology*, 22,163-179, (1992).
- Doğan M., "Sağlıklı Yaşamın Kimyası", *Popüler Bilim Dergisi*, 32-34, (2002).
- Dong, C., Liu, J., Harvey, P., Yan C., "Characteristics and sources of Pb exposure via household dust from the urban area of Shanghai", *Science of The Total Environment*, Volume 811, China, (2022).
- Du, X., Hao, X., Wang, Z., Ma, X., Guan, G., Abuliti, A., Ma, G., Liu, S., "Highly stable polypyrrole film prepared by unipolar pulse electro-polymerization method as electrode for electrochemical supercapacitor", *Synthetic Metals*, 175,138– 145, (2013).
- Duan, F., Zhang, Q., Shi, D., Chen, M., "Enhanced visible light photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> via modification with polypyrrole", *Applied Surface Science*, 268,129– 135, (2013).

- Durukan, İ., Şahin, Ç.A., Bektaş, S., “Determination of copper traces in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using a novel solidified floating organic drop microextraction method”, *Microchemical Journal*, 98, 215-219, (2011).
- Efome, J.E, Rana, D., Matsuura, T., Lan, C.Q., “Insight studies on metal-organic framework nanofibrous membrane adsorption and activation for heavy metal ions removal from aqueous solution”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10,18619-18629, (2018 a).
- Efome, J.E, Rana, D., Matsuura, T., Lan, C.Q., “Metal–organic frameworks supported on nanofibers to remove heavy metals”, *J. Mater. Chem.*, 6,4550-4555, (2018 b).
- Ellingsen, D. G., Møller, L.B., Aaseth, J., “Chapter 35 – Copper”, Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition), *Academic Press*, 765-786, doi:10.1016/B978-0-444-59453-2.00035-4, (2015).
- Eurométaux, “Data Relating to Nickel Production”, *Consumption and Application in Europe*, Brussels, (1986).
- Feng, S., Zhang, A., Wu, F., Luo, X. Zhang, J., “In-situ growth of boronic acid-decorated metal-organic framework on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres for specific enrichment of cis-diol containing nucleosides”, *Anal. Chim. Acta*, 1206, 339772, (2022).
- Fernandez, F.J.H., Rios, A.P., Ginesta, A., Segado, S.S., Lozano, L.J., Moreno, J.I., “Use of ionic liquids as green solvents for extraction of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions”, *Chemical Engineering Transactions*, 21, 631-636, (2010).
- Frackowiak, E., Khomenko, V., Jurewicz, K., Lota, K. and Béguin, F. “Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites”, *Journal of Power Sources*, 153(2), 413-418, (2006).
- Gad, S.C., “Zinc”, *Encyclopedia of Toxicology*, 997-999, (2014).
- Gad, S. C., “Chromium, Encyclopedia of Toxicology (Fourth Edition)”, *Academic Press*, 53-57, (2024).
- Geetha, S., Rao, C. R. K., Vijayan M., Trivedi, D. C., "Biosensing and drug delivery by polypyrrole," *Analytica Acta*, 568,119-125, (2006).
- Grandjean, P., “Human exposure to nickel”, *Nickel in the Human Environment (IARC Scientific Publications No. 53)*, Lyon, IARC, pp. 469–485, (1984).

- Gromadzka, G.; Tarnacka, B.; Flaga, A.; Adamczyk, A., “Copper Dyshomeostasis in Neurodegenerative Diseases—Therapeutic Implications”, *Int. J. Mol. Sci.*, 21(23), 9259, doi:10.3390/ijms21239259, (2020).
- Gu, S., Boase, E.M., Lan C.Q., “Enhanced Pb(II) removal by green alga *Neochloris oleoabundans* cultivated in high dissolved inorganic carbon cultures”, *Chemical Engineering Journal*, 416, (2021).
- Guzel, S., Kiziler, L., Aydemir, B., Alici, B., Ataus, S., Aksu, A., Durak, H., “Association of Pb, Cd, and Se concentrations and oxidative damage-related markers in different grades of prostate carcinoma”, *Biol. Trace Elem. Res.*, 145,23-32, doi: 10.1007/s12011-011-9162-2, (2012).
- Gürbüz M., Çelik M., “Mineraller ve Diabetes Mellitus” , *Türkiye Klinikleri Journal of Internal Medicine*, 4(2):71-83, doi: 10.5336/intermed.2018-64388, (2019).
- Hussain, C.M., “Magnetic nanomaterials for environmental analysis”, *RSC Detect. Sci.*, doi: 10.1039/9781782629139-00001, (2017).
- Hamilton, E.I. “The geobiochemistry of cobalt”, *Science of the Total Environment*, 150: 7-39, (1994).
- Hassan, N.U., Mahmood, Q., Waseem, A., Irshad, M., Pervez, A., “Assessment of heavy metals in wheat plants irrigated with contaminated wastewater”, *Pol. J. Environ. Stud.*, 22,115-123, (2013).
- Hu, B., He, M., Chen, B., “Magnetic nanoparticle sorbents, *Solid-Phase Extraction*, 235-284, doi: 10.1016/B978-0-12-816906-3.00009-1, (2020).
- Home Personalisation Discussions Search Site Map, Exposure standart cadmium and compounds. Contact HISTORY home >OHS Information >Databases >Exposure Standart, (2002).
- Infante, H.G.; Warren, J.; Chalmers, J.; Dent, G.; Todoli, J.L.; Collingwood, J.; Telling, N.; Resano, M.; Limbeck, A.; Schoenberger, T., “Glossary of methods and terms used in analytical spectroscopy”, (IUPAC Recommendations 2019). *Pure Appl. Chem.* 93, 647–776, (2021).
- Katalay, S ve Parlak, H., “Su Kirliliğinin *Gobius niger* Linn., 1758 (Pisces:Gobiidae)’in Kan Parametreleri Üzerine Etkileri”, *Su Ürünleri Dergisi*, 19(1-2),115-121, (2002).
- Kerfoot, Derek GE.,"Process for the Separation of Cobalt from Nickel", U.S. Patent No. 5,468,281, (1995).

- Kroschwitz, J.I., "Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology", *John Wiley&Sons, Fourth Edition*, 4, 1015-1035, (1992).
- Li, Q., Zhang, C., Li, J., "Photocatalytic and microwave absorbing properties of polypyrrole/Fe- doped TiO<sub>2</sub> composite by in situ polymerization method", *Journal of Alloys and Compounds*, 509,1953–1957, (2011).
- Li, X.; Zhu, G.; Luo, Y.; Yuan, B.; Feng, Y., "Synthesis and Applications of Functionalized Magnetic Materials in Sample Preparation", *TrAC Trends Anal. Chem.*, 45, 233–247, (2013).
- Li, G., Deng, R., Peng, G., Yang, C., He, Q., Lu, Y. & Shi, H., "Magnetic solidphase extraction fort he analysis of bisphenol a, naproxen and triclosan in wastewater samples", *Water Science & Technology*, 77.9, 2220-2227, (2018).
- Lota, K., Khomenko, V., Frackowiak, E., "Capacitance properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) /carbon nanotubes composites", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3), 295-301, (2004).
- Mastromatteo E. "Nikel. Am. ind. Hyg. Assoc. J.", 47,589–601, doi: 10.1080/15298668691390304, (1986).
- McBride, Murray B. "So LS' nin Çevresel Kimyası", Çevrenin Ental Kimyası, LS (1994).
- Mckay, G., Ho, V.S., "Process Biochemistry", 34, 451-65, (1999).
- Meng, J.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Chen, J.; Wei, X.; Ni, R.; Liu, Z.; Xu, F. A composite consisting of a deep eutectic solvent anddispersed magnetic metal-organic framework (type UiO-66-NH<sub>2</sub>) for solid-phase extraction of RNA.Microchim", 187, 58, (2020).
- Mehdinia, A., Roohi, F. & Jabbari, A., "Rapid magnetic solid phase extraction with in situ derivatization of methylmercury in seawater by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Polyaniline nanoparticle", *Journal of Chromatography*, 1218, 4269-4274, (2011).
- Mebrahtu, G., Zerabruk, S., "Concentration and health implication of heavy metals in drinking water from urban areas of Tigray region, Northern Ethiopia," *Momona Ethiopian journal of science*, 3,1 ,105-121, (2011).
- Mirabi, A., Dalirandeh, Z., Rad, A. S., "Preparation of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for the preconcentration and determination of cadmium ions in food and environmental water samples prior to flame atomic absorption spectrometry", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381,138-144, (2015).

- National Research Council, “Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants. Nickel”, Washington DC, Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants, *National Academy of Sciences*, (1975).
- Neslund-Dudas, C., Kandegedara, A., Kryvenko, O.N., Gupta, N., Rogers, C., Rybicki, B.A., Dou, Q.P., Mitra, B., “Prostate tissue metal levels and prostate cancer recurrence in smokers”, *Biol. Trace Elem. Res.*, 157,107-112, doi:10.1007/s12011-013-9874-6, (2014).
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W.S., “Adsorption technology for air and water pollution control”, *lewis publishers, inc.*, (1992).
- Omastova, M., Trchova, M., Pionteck, J., Prokes, J., Stejskal, J., “Effect of polymerization conditions on the properties of polypyrrole prepared in the presence of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate”, *Synthetics Metals*, 143, 153-161 (2004).
- Özbolat, G., Tuli, A., “Ağır Metal Toksikitesinin İnsan Sağlığına Etkileri”, doi:10.17827/253562, *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4): 502-521, (2016).
- Özcan, S., “Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Cihazı AAS [online]”, “<https://asubtam.aksaray.edu.tr/atomik-absorpsiyon-spektrometresi--aas>”, (2023).
- Park, H., Kim, K., Lee, S., Park, D., Hong, Y., Joo, J., “Electrochemical polymerization of polypyrrole (PPy) and poly(3-hexylthiophene) (P<sub>3</sub>HT) using functionalized single-wall carbonnanotubes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313–314, 72–76, (2008).
- Piomelli S. “Childhood lead poisoning”, *Pediatr Clin North Am.*, 49:1285-304 (2002).
- Rezvani M., Asgharinezdah A.A., Ebrahimzadeh H. & Shekari N., “A polyanilinemagnetite as an anion exchange sorbent for solid-phase extraction of Chromium (VI) ions”, *Microchim Acta*, 181, 1887-1895, (2014).
- Saatçı, A.D., “Eser Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayininde Modifiye Edilmiş Nano Malzemelerle Ayrılması Ve Zenginleştirilmesi” *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul*, (2011).
- Safarik, I., Horska, K., Zelena Pospiskova, K.Z., Safarikova, M., “Magnetic techniques for the detection and determination of xenobiotics and cells in water”, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 404(4), 1257-73, (2012).



- Simonsen, L.O., Harbak, H., ve Bennekou, P., “Cobalt metabolism and toxicology- A brief update”, *Science of the Total Environment*, 432,210–215, (2012).
- Suleiman, J., Hu, B., Peng, H., Huang, C., “Separation/preconcentration of Trace Amounts of Cr, Cu and Pb in Environmental Samples By Magnetic Solid-phase Extraction with Bismuthiol-ii-immobilized Magnetic Nanoparticles and Their Determination By ICP-OES”, *Talanta*, 77, 1579–1583. (2009).
- Tahmasebi, E., Yamini, Y., “Polythiophene-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a selective adsorbent for magnetic solid-phase extraction of Silver (I), Gold (III), Copper (II) and Palladium (II)”, *Microchim Acta*, 181, 543-551, (2014).
- Tarım, E., “Kitosan İle Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırması”, *Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta*, (2011).
- Tien, J.K., Howson, T.E., “Nickel and nickel alloys”, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 787–801, (1981).
- Turhan, M.C., Weiser, M., Jha, H., Virtanen, S., “Optimization of electrochemical polymerization parameters of polypyrrole on Mg–Al alloy (AZ91D) electrodes and corrosion performance”, *Electrochimica Acta*, 56, 5347–5354, (2011).
- Wang, X., Yang, C., Liu, P., “Well-defined polypyrrole nanoflakes via chemical oxidative polymerization in the presence of sodium alkane sulfonate”, *Materials Letters*, 65,1448-1450, (2011).
- Wang, T., Liu, S., Gao, G., Zhao, P., Lu, N., Lun, X., Hou, X., “Magnetic Solid Phase Extraction of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs From Water Samples Using a Metal Organic Framework of Type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101(Cr), and Their Quantitation By UPLC-MS/MS”, *Microchim. Acta*,184, 2981–2990, (2017).
- Weber, A. P., Mason, E. C., “ Polypyrrole: Properties, Performance and Applications”, *New York: Nova Science Publishers*, ( 2011).
- Wikipedia katılımcıları. “Kurşun [online]”, (4 Kasım 2023), <https://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun>, (2023).
- Wikipedia katılımcıları., “Kadmiyum [online]”, (20 Aralık 2023), <https://tr.wikipedia.org/w/index.php?title=Kadmiyum&oldid=30811357>, (2023).
- Wondracek, M. H. P., Jorgetto, A. O., Silva, A. C. P., Ivasschen J. R., Schneider, J. F., Saeki, M. J., Pedrosa, V. A., Yoshito, W. K., Colauto, F., Ortiz, W. A., Castro, G. R., “Synthesis of mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles modified

with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole and its application as Cu(II) adsorbent from aqueous samples”, *Applied Surface Science*, 367: 533-541, (2016).

Xu, Y., Li, Z., Yang, H., Ji, X., Zhang, H., Li, Y., Zhou, M., Wang, J., Qian, M., “A magnetic solid phase extraction based on UiO-67@GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coupled with UPLC-MS/MS for the determination of nitroimidazoles and benzimidazoles in honey”, *FoodChem.*, 373, 131512, (2022).

Yapıcı, G., Can, G., Şahin, Ü., “Çocuklarda Asemptomik Kurşun Zehirlenmesi”, *Cerrahpaşa Tıp Dergisi*, 33:197-204, (2002).

Zadeh, H. A., İbrahimzadeh, E., “Determination of cobalt in water samples by atomic absorption spectrometry after pre-concentration with a simple ionic liquid-based dispersive liquid-liquid micro-extraction methodology”, *Central European Journal of Chemistry*, 8 (3), 617-625, (2010).

Zhang, C., Li, Q., Li, J., “Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> composite by in situ polymerization method”, 160, 1699–1703, (2010).