

**Metal ve Organometallerin Katı Faz Mikro Ekstraksiyon
(SPME) ve Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Yöntemleriyle
Türlendirilmesi ve Kromatografik/Atomik Spektrometrik
Tekniklerle Tayini**

Proje No: 108T798

Prof.Dr. Ahmet E. EROĞLU
Yrd. Doç.Dr. Ali ÇAĞIR
Ezel BOYACI
Esen DÖNERTAŞ
Merve DEMİRKURT

NİSAN 2011
İZMİR

ÖNSÖZ

TÜBİTAK tarafından ‘1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı’ kapsamında 108T798 koduyla desteklenmiş olan Projede, çeşitli metal ve organometalin katı faz mikroekstraksiyon (SPME) ve katı faz ekstraksiyon (SPE) metotlarıyla türlendirilmesi ve sonrasında kromatografik/atomik spektrometrik tekniklerle tayin edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, arsenik/organo-arsenik, kalay/organo-kalay, selenyum/organo-selenyum, kurşun/organo-kurşun bileşiklerinin ayrı ayrı belirlenmesi için analitik metotlar geliştirilmiştir.

ÖZET

METAL VE ORGANOMETALLERİN KATI FAZ MİKRO EKSTRAKSİYON (SPME) VE KATI FAZ EKSTRAKSİYON (SPE) YÖNTEMLERİYLE TÜRLENDİRİLMESİ VE KROMATOĞRAFİK/ATOMİK SPEKTROMETRİK TEKNİKLERLE TAYİNİ

Katı Faz Ekstraksiyon yöntemiyle yapılan metal türleme çalışmaları için çeşitli sorbentler sentezlenmiş ve tayin metodu olarak indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri (ICP-MS) ve hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri (HGAAS) gibi atomik spektrometrik teknikler kullanılmıştır. As(III)/As(V), Se(IV)/Se(VI) ve V(IV)/V(V) türleme çalışmalarında kullanılmak üzere amino-, merkaptto- ve her iki fonksiyonel grubu içeren (bifonksiyonel) silika bazlı sorbentlerle sorpsiyonun optimizasyon çalışmaları, desorpsiyon ve metod validasyonu gerçekleştirilmiştir. As(III)/As(V) türleme çalışmalarında, sıfır değerlikli demir ile yüklenmiş ticari reçineler Amberlite IRA 458, Amberlite IRA 67 ve Amberlite IRA 400'e de başvurulmuştur. Se(IV)/Se(VI) türleme çalışmalarında, ticari serya ve zirkonya yanında, hidrotermal ve sol-jel yöntemleriyle sentezlenen serya ve zirkonya da kullanılmıştır. Devamında, aljinat matriksine immobilize edilen serya ya da zirkonya ile kolon tipi sorpsiyonla inorganik Se(IV) ve Se(VI) ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan tüm sorbentler, taramalı elektron mikroskopi (SEM), katı-hal NMR spektroskopisi, termo gravimetrik analiz (TGA), elementel analiz ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi gibi çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Projenin ikinci kısmı, katı faz mikroekstraksiyon (SPME) fiberlerinin geliştirilmesini, karakterizasyonunu ve çeşitli metal/organometal türleme çalışmalarında kullanılmasını kapsamaktadır. SPME fiber hazırlanmasında sol-jel sentezi ve nanoparçacık immobilizasyonu olmak üzere iki farklı fiber kaplama stratejisi takip edilmiştir. Sol-jel metodu ile sentezlenen fiberler amino- fonksiyonel grupları içermekte olup As(III), As(V), monometil arsonik asit (MMA) ve dimetil arsenik asit (DMA) türlemesinde kullanılmıştır. Bu çalışmalarda tayin metodu olarak HPLC-HGAAS kullanılmıştır. Ayrıca, As türlerinin ayırımı sıfır değerlikli demir nanoparçacıklarıyla kaplanan fiberlerle de gerçekleştirilmiş ve arsenik derişimi HPLC-ICPMS ile tayin edilmiştir. Se(IV), Se(VI) ve selenosistin (SeCys) türlemesi agaroz bazlı nZVI ve serya

nanoparçacıklarıyla kaplanmış fiberle yapılmış, selenyum derişimleri HPLC-ICPMS ile belirlenmiştir. Projede ayrıca, nZVI-agaroz fiberleriyle tributil kalay (TBT), monobutil kalay (MBT), tripropil kalay (TPT) ve dibutil kalay (DBT) türlemesi gerçekleştirilmiş, Pb^{2+} ve tetraetil kurşun (TeEL) türlemesi için ön çalışmalar yapılmıştır.

ABSTRACT

SPECIATION OF METALS AND ORGANOMETALS BY SOLID PHASE MIKROEXTRACTION (SPME) AND SOLID PHASE EXTRACTION (SPE) AND DETERMINATION BY CHROMATOGRAPHIC/ATOMIC SPECTROMETRIC TECHNIQUES

A variety of sorbents has been synthesized for the speciation of metals by solid phase extraction prior to their determination by atomic spectrometric methods such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and hydride generation atomic absorption spectrometry (HGAAS).

Amino-, mercapto- and bifunctional silica-based sorbents have been prepared and utilized for the speciation of As(III)/As(V), Se(IV)/Se(VI) and V(IV)/V(V) after optimization of sorption/desorption parameters. Commercial resins, namely, Amberlite IRA 458, Amberlite IRA 67 and Amberlite IRA 400 have been modified with zero valent iron and the novel resins were employed for the speciation of As(III)/As(V). Both commercial and synthesized ceria and zirconia have been used for the speciation of Se(IV) and Se(VI). Ceria and zirconia immobilized in alginate matrix were also used in the extraction of Se(IV) and Se(VI) by column type sorption. All sorbents were characterized by scanning electron microscopy (SEM), solid state NMR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement.

Second part of the project includes development and characterization of solid phase microextraction (SPME) fibers, and use of them for the speciation of various metallic and organometallic compounds. SPME fiber coatings have been prepared by two routes, namely, sol-gel synthesis and nanoparticle immobilization. Fibers having amino functionality synthesized through the sol-gel process were used in the speciation of As(III), As(V), monomethyl arsonic acid (MMA) and dimethyl arsinic acid (DMA). HPLC-HGAAS was the method of choice in these determinations. Speciation of arsenic compounds were also realized using fibers coated by zero valent iron nanoparticles and the arsenic concentrations in the solutions were determined by HPLC-ICPMS. Speciation of Se(IV), Se(VI) and selenocysteine

(SeCys) was carried out utilizing SPME fibers coated by nZVI-ceria-embedded agarose, and their concentrations were determined by HPLC-ICPMS. In addition to As and Se, organotin speciation have been realized with the same type of SPME fibers. Some preliminary results were also obtained for the speciation of inorganic and tetraethyl lead.

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
TABLO LİSTESİ.....	xix
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
1.1. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) ve Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME).....	2
1.2. SPME çeşitleri.....	4
1.3. SPME'nin avantajları ve dezavantajları.....	5
1.4. Ticari fiberler.....	6
1.5. Literatürde geliştirilen fiber kaplamalar.....	6
1.6. SPME'nin teorisi.....	10
1.7. Çeşitli Parametrelerin Etkisi.....	11
1.7.1. Kaplama kalınlığı.....	11
1.7.2. Kaplama türü.....	11
1.7.3. Analit matriksinin türü.....	11
1.7.4. Çözelti pH'sı.....	12
1.7.5. Ekstraksiyon süresi.....	12
1.7.6. İyon şiddeti.....	13
1.8. SPME metodlarında kullanılan tayin yöntemleri.....	13
1.9. Termal kararlı kaplamalar için sol-jel kimyası.....	14
1.9.1. Sol-jel kaplama basamakları.....	14
1.9.1.1. Hidroliz.....	14
1.9.1.2. Polikondansasyon.....	15
1.9.1.3. Kondansasyon.....	15
1.9.1.4. Yüzeye bağlanma.....	16
1.10. Metal ve organometaller.....	19
1.10.1. Arsenik türleri.....	19
1.10.2. Selenyum türleri.....	20
1.10.3. Vanadyum türleri.....	20
1.10.4. Kalay türleri.....	21
1.10.5. Kurşun türleri.....	21

1.11. SPME'nin Organometaller ile Uygulamaları.....	22
1.12. Çalışmanın amacı.....	23
BÖLÜM 2. GEREÇ VE YÖNTEM.....	24
2.1. Enstrumantasyon.....	24
2.2. SPE sorbentlerinin sentezi.....	25
2.2.1. Silika yüzeyinin işlevselleştirilmesi.....	25
2.2.2. Demir immobilize edilmiş sorbentlerin sentezi.....	26
2.2.3.1. CeO ₂ ve ZrO ₂ nanoparçacıkların sentezi.....	27
2.2.3.1.1. Sol-jel yöntemiyle CeO ₂ ve ZrO ₂ sentezi.....	27
2.2.3.1.2. Hidrotermal yöntemiyle CeO ₂ ve ZrO ₂ sentezi.....	28
2.2.3.2. nZVI modifiye edilmiş ZrO ₂ sentezi.....	28
2.2.3.3. CeO ₂ ve ZrO ₂ 'nin immobilizasyonu.....	29
2.3. SPME fiberlerinin sentezi.....	30
2.3.1. Kapilari tüp kalıplama yöntemiyle nanoparçacık immobilize edilmiş fiber kaplamalar.....	30
2.3.2. Elektrospin yöntemiyle nanoparçacık immobilize edilmiş fiber kaplamalar.....	32
2.3.3. Daldırarak kaplama yöntemiyle sol-jel bazlı fiber kaplamalar.....	33
2.4. SPE sorbentleri ile sorpsiyon çalışmaları.....	34
2.4.1. Yüzeyi işlevselleştirilmiş silika ile arsenik sorpsiyon çalışmaları.....	34
2.4.2. Yüzeyi işlevselleştirilmiş silika ile selenyum sorpsiyon çalışmaları.....	36
2.4.3. Yüzeyi işlevselleştirilmiş silika ile vanadyum sorpsiyon çalışmaları.....	37
2.4.4. Demir immobilize edilmiş sorbentlerle arsenik sorpsiyon çalışmaları.....	37
2.4.5. CeO ₂ ve ZrO ₂ bazlı sorbentlerle selenyum sorpsiyonu.....	38
2.4.5.1. CeO ₂ ve ZrO ₂ ile selenyum sorpsiyonu.....	38
2.4.5.2. nZVI ve nZVI-ZrO ₂ ile selenyum sorpsiyonu.....	40
2.4.5.3. Ticari reçinelerle selenyum sorpsiyonu.....	40
2.4.5.4. CeO ₂ -aljinat ve ZrO ₂ - aljinat ile selenyum sorpsiyonu.....	41
2.5. SPME ile ekstraksiyon çalışmaları.....	41
2.5.1. SPME-HPLC-HG-AAS ile As Çalışmaları.....	41
2.5.1.1. HPLC ve HG-AAS optimizasyonları.....	41
2.5.1.2. Sol-jel bazlı SPME fiberlerle arsenik ekstraksiyonu.....	42

2.5.2. SPME-HPLC-ICP-MS ile As Çalışmaları.....	43
2.5.2.1. HPLC –ICP-MS optimizasyonu.....	43
2.5.2.2. Arsenik türlerinin ekstraksiyonu.....	45
2.5.3. SPME-HPLC-ICP-MS ile Se Çalışmaları.....	45
2.5.3.1. HPLC –ICP-MS optimizasyonu.....	45
2.5.2.2. Selenyum türlerinin ekstraksiyonu.....	46
BÖLÜM 3. BULGULAR VE TARTIŞMA SİLİKA BAZLI SORBENTLER.....	47
3.1. Sorbentlerin karakterizasyonu.....	47
3.2. Silika bazlı sorbentlerle As(V)/As(III) türleme çalışmaları.....	50
3.2.1. As(V) sorpsiyon çalışmaları.....	52
3.2.1.1. Sorbent miktarının As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	52
3.2.1.2. Çalkalama süresinin As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	54
3.2.1.3. Sıcaklığın As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	56
3.2.2. As(III) sorpsiyon çalışmaları.....	57
3.2.2.1. Sorbent miktarının As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	58
3.2.2.2. Çalkalama süresinin As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	58
3.2.2.3. Sıcaklığın As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	58
3.2.3. As(III)/As(V) için geri alma çalışmaları.....	63
3.2.4. Metot validasyonu.....	67
3.2.4.1. Geliştirilen metodun gerçek sulara uygulanması.....	67
3.2.4.2. Standart referans madde ile validasyon çalışması.....	68
3.3. V(IV)/V(V) türleme çalışmaları.....	68
3.4. Se(IV)/Se(VI) türleme çalışmaları.....	70
3.4.1. Silika bazlı sorbentler ile Se(IV)/Se(VI) türleme çalışmaları.....	70
3.4.2. Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyon çalışmaları.....	72
3.4.2.1. Sorbent miktarının Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyonuna etkisi.....	72
3.4.2.2. Çalkalama süresinin Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyonuna etkisi.....	75
3.4.2.3. Sıcaklığın Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyonuna etkisi.....	77
3.4.3. Tekrarlı Yükleme (Sıralı).....	77
3.4.4. Başlangıç derişiminin sorpsiyona etkisi.....	80
3.4.5. Se(IV) ve Se(VI) için geri alma çalışmaları.....	81
3.4.6. Metot Validasyonu.....	82

BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA DEMİR BAZLI SORBENTLER.....	85
4.1. ZVI-IRA 458 sorbentinin karakterizasyonu.....	85
4.2. Demir bazlı sorbentlerle As(III)/As(V) türleme çalışmaları.....	89
4.3. As(III)/As(V) sorpsiyon çalışmaları.....	91
4.3.1. Sorbent miktarının As(III)/As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	91
4.3.2. Çalkalama süresinin As(III)/As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	92
4.3.3. As(III)/As(V) derişiminin sorpsiyona etkisi.....	94
4.4. Geliştirilen diğer demir bazlı reçinelerle As(III)/As(V) sorpsiyon çalışmaları.....	95
4.4.1. As(III)/As(V) derişiminin sorpsiyona etkisi.....	95
4.5. ZVI- IRA 458 sorbent optimizasyonu çalışmaları.....	100
4.6. Bor giderme çalışmaları.....	102
4.7. Çeşitli su numuneleriyle metod validasyonu.....	103
BÖLÜM 5. BULGULAR VE TARTIŞMA CeO ₂ VE ZrO ₂ BAZLI SORBENTLER.....	105
5.1. CeO ₂ ve ZrO ₂ bazlı sorbentlerinin karakterizasyonu.....	105
5.2. CeO ₂ ve ZrO ₂ ile Se(IV)/Se(VI) sorpsiyon çalışmaları.....	108
5.2.1. Ticari CeO ₂ ve ZrO ₂ ile Se(IV)/Se(VI) sorpsiyon çalışmaları.....	108
5.2.2. Hidrotermal ve sol-jel yöntemiyle sentezlenen CeO ₂ ve ZrO ₂ ile Se(IV)/Se(VI) sorpsiyonu.....	110
5.3. Selenyum sorpsiyon optimizasyonu	111
5.3.1. Çalkalama süresinin Se(IV)/Se(VI) sorpsiyonuna etkisi.....	111
5.3.2. Sorbent miktarının Se(IV)/Se(VI) sorpsiyonuna etkisi.....	113
5.3.3. Sıcaklığın Se(IV)/Se(VI) sorpsiyonuna etkisi.....	114
5.3.4. Tekrarlı selenyum yüklemesi.....	116
5.4. Selenyum (IV)/Se(VI) kolon tipi çalışma.....	117
5.5. nZVI, ZrO ₂ ve nZVI-ZrO ₂ ile selenyum sorpsiyonu.....	125
5.6. Katyon değiştirici reçine (IR-120) ile selenyum sorpsiyonu.....	127
5.7. CeO ₂ ve ZrO ₂ 'den selenyum geri alma çalışmaları.....	128
5.7.2. nZVI ve nZVI-ZrO ₂ 'den selenyum geri alma çalışmaları.....	129
5.8. Metot validasyonu.....	130

BÖLÜM 6. BULGULAR VE TARTIŞMA GELİŞTİRİLEN SPME FİBERLERİNİN KARAKTERİZASYONU.....	132
6.1. Kapilari tüp kalıplama yöntemiyle nanoparçacık immobilize edilmiş fiber kaplamalar.....	132
6.2. Elektrospin yöntemiyle nanoparçacık immobilize edilmiş fiber kaplamalar.....	138
6.3. Daldırarak kaplama yöntemiyle sol-jel bazlı fiber kaplamalar.....	141
BÖLÜM 7. BULGULAR VE TARTIŞMA SOL-JEL METODU İLE SPME ÇALIŞMALARI.....	146
7.1. HPLC kromatografik ayırım ve hidrür oluşturma optimizasyonu.....	146
7.2. Sol-jel yöntemiyle işlevselleştirilmiş fiberler ile arsenik türlemesi.....	148
7.2.1. pH'nın ekstraksiyona etkisi.....	149
7.2.2. Temas süresinin ekstraksiyona etkisi.....	151
7.2.3. İyon şiddetinin ekstraksiyona etkisi.....	153
7.2.4. Arsenik derişiminin ekstraksiyona etkisi.....	155
BÖLÜM 8. BULGULAR VE TARTIŞMA NANOPARÇACIK İLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMİŞ SPME ÇALIŞMALARI.....	158
8.1. SPME ile arsenik ekstraksiyonu.....	158
8.1.1. Kromatografik parametrelerin optimizasyonu.....	158
8.1.2. Arsenic türlerinin desorpsiyonu.....	160
8.1.3. Ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonu.....	164
8.1.3.1. Çözelti pH'sının arsenik türlerinin ekstraksiyonuna olan etkisi.....	164
8.1.3.2. Karıştırma hızı ve süresinin arsenik türlerinin ekstraksiyonuna etkisi.....	165
8.1.3.3. Arsenik türlerinin ekstraksiyonuna tuz derişiminin (iyon şiddetinin) etkisi.....	168
8.1.4. Geliştirilen metodun analitik performansı.....	169
8.1.5. Metod validasyonu.....	171
8.2. SPME ile selenyum ekstraksiyonu.....	177
8.2.1. Kromatografik parametrelerin optimizasyonu.....	177
8.2.2. Geliştirilen SPME fiberleriyle selenyum ekstraksiyonu.....	178

.....8.2.3. Karıştırma hızı ve süresinin selenyum türlerinin ekstraksiyonuna etkisi.....	183
8.3. SPME ile kalay ekstraksiyonu.....	185
8.4. SPME ile kurşun ekstraksiyonu.....	186
BÖLÜM 9. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	188
TEŞEKKÜR.....	196
REFERANSLAR.....	197

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Genel olarak mikroekstraksiyon teknikleri.....	4
Şekil 1.2. Tipik bir SPME aparatı.....	4
Şekil 1.3. SPME ekstraksiyon modları.....	5
Şekil 1.4. Hidroliz reaksiyonu.....	15
Şekil 1.5. Polikondansasyon reaksiyonu.....	15
Şekil 1.6. Kondansasyon reaksiyonu.....	16
Şekil 1.7. Silika ağının yüzeye bağlanması.....	16
Şekil 1.8. Deaktivasyon prosesi.....	17
Şekil 2.1. Silika yüzeyinin işlevselleştirilmesi.....	25
Şekil 2.2. Hidrotermal sentezi sırasında kullanılan otoklav.....	28
Şekil 2.3. Fiberlerin kaplama prosedürü.....	32
Şekil 2.4. Elektrospin için kullanılan düzenek.....	32
Şekil 2.5. Daldırarak kaplama yöntemi.....	34
Şekil 2.6. Akışa enjeksiyonlu HPLC-HG-AAS şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.7. HPLC-ICP-MS genel görüntüsü.....	44
Şekil 3.1. Sorbentlerin TGA grafikleri.....	48
Şekil 3.2. Sentezlenen maddelerin ¹³ C NMR spektrumları ve önerilen yapıları.....	49
Şekil 3.3. Çözelti pH'sının As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	51
Şekil 3.4. Çözelti pH'sının As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	51
Şekil 3.5. Sorbent miktarının As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	53
Şekil 3.6. (NH ₂)silika miktarının As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	53
Şekil 3.7. Çözelti pH'sının, farklı (NH ₂)silika miktarları için çalkalama süresine bağlı değişimi.....	54
Şekil 3.8. Çalkalama süresinin As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	55
Şekil 3.9. Çalkalama süresinin (NH ₂)silika ile As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	56
Şekil 3.10. Çalkalama sıcaklığının As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	57
Şekil 3.11. Çözelti pH'sı 1,0 iken sorbent miktarının As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	59
Şekil 3.12. Çözelti pH'sı 3,0 iken sorbent miktarının As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	59
Şekil 3.13. Çözelti pH'sı 9,0 iken sorbent miktarının As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	60

Şekil 3.14. Çözelti pH'sı 1,0 iken çalkalama süresinin As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	60
Şekil 3.15. Çözelti pH'sı 3,0 iken çalkalama süresinin As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	61
Şekil 3.16. Çözelti pH'sı 9,0 iken çalkalama süresinin As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	61
Şekil 3.17. Çözelti pH'sı 1,0 iken sıcaklığın As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	62
Şekil 3.18. Çözelti pH'sı 3,0 iken sıcaklığın As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	62
Şekil 3.19. Çözelti pH'sı 9,0 iken sıcaklığın As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	63
Şekil 3.20. Sorpsiyon pH'sına bağlı As(III)'ün geri alımına etkisi.....	64
Şekil 3.21. Sorpsiyon pH'sına bağlı As(III)'ün geri alımına etkisi.....	65
Şekil 3.22. Eluent türünün As(V)'in geri alımına etkisi.....	66
Şekil 3.23. Çözelti pH'sının V(IV) sorpsiyonuna etkisi.....	69
Şekil 3.24. Çözelti pH'sının V(V) sorpsiyonuna etkisi.....	70
Şekil 3.25. Çözelti pH'sının Se(IV) sorpsiyonuna etkisi.....	71
Şekil 3.26. Çözelti pH'sının Se(VI) sorpsiyonuna etkisi.....	72
Şekil 3.27. Sorbent miktarının Se(IV) sorpsiyonuna etkisi.....	73
Şekil 3.28. Sorbent miktarının Se(IV) sorpsiyonuna etkisi.....	74
Şekil 3.29. Sorbent miktarının Se(VI) sorpsiyonuna etkisi.....	74
Şekil 3.30. Çalkalama süresinin Se(IV) sorpsiyonuna etkisi.....	75
Şekil 3.31. Çalkalama süresinin Se(IV) sorpsiyonuna etkisi.....	76
Şekil 3.32. Çalkalama süresinin Se(VI) sorpsiyonuna etkisi.....	76
Şekil 3.33. Çalkalama sıcaklığının Se(IV) sorpsiyonuna etkisi.....	78
Şekil 3.34. Çalkalama sıcaklığının Se(VI) sorpsiyonuna etkisi.....	78
Şekil 3.35. Tekrarlı (sıralı) yüklemenin Se(IV) sorpsiyonuna etkisi.....	79
Şekil 3.36. Tekrarlı (sıralı) yüklemenin Se(VI) sorpsiyonuna etkisi.....	79
Şekil 4.1. SEM görüntüleri (a), (b) IRA 458; (c), (d) ZVI-IRA 458 (batch tipi modifikasyon); (e), (f) ZVI-IRA 458 (kolon tipi modifikasyon).....	87
Şekil 4.2. SEM görüntüleri $FeCl_4^-$ (8.0 M HCl içinde) formunda gerçekleştirilen yükleme sonrası elde edilen ZVI-IRA 458.....	87
Şekil 4.3. SEM görüntüleri (a) IRA 67, (b) IRA 67M-OH, (c) IRA 67M-BH ₄ ; (d) IRA 400, (e) IRA 400-OH, (f) IRA 400-BH ₄ , (g) IRA 458, (h) IRA 458-OH ve (i) IRA 458-BH ₄	88
Şekil 4.4. Çözelti pH'sının As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	90
Şekil 4.5. Çözelti pH'sının As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	90
Şekil 4.6. Sorbent miktarının As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	91
Şekil 4.7. Sorbent miktarının As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	92

Şekil 4.8. Çalkalama süresinin As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	93
Şekil 4.9. Çalkalama süresinin As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	93
Şekil 4.10. As(III) derişiminin sorpsiyona etkisi.....	94
Şekil 4.11. As(V) derişiminin sorpsiyona etkisi.....	95
Şekil 4.12. As(III) derişiminin sorpsiyona etkisi. (a) IRA 67, (b) IRA 400 ve (c) IRA 458...	96
Şekil 4.13. As(V) derişiminin sorpsiyona etkisi. (a) IRA 67, (b) IRA 400 ve (c) IRA 458...	98
Şekil 4.14. NaBH ₄ derişiminin As(III) sorpsiyonuna etkisi.....	101
Şekil 4.15. NaBH ₄ derişiminin As(V) sorpsiyonuna etkisi.....	102
Şekil 5.1. Sentezlenen CeO ₂ 'in SEM görüntüleri (a) hidrotermal (b) sol-jel yöntemi.....	105
Şekil 5.2. Sentezlenen CeO ₂ 'in XRD profilleri.....	106
Şekil 5.3. Sentezlenen ZrO ₂ 'in SEM görüntüleri (a) hidrotermal (b) sol-jel yöntemi.....	106
Şekil 5.4. Sentezlenen ZrO ₂ 'in XRD profilleri.....	107
Şekil 5.5. Sorbentlerin SEM görüntüleri (a) nZVI , (b) ZrO ₂ ve (c) Nzvı-ZrO ₂	107
Şekil 5.6. XRD grafikleri (a) nZVI, (b) ZrO ₂ ve (c) nZVI-ZrO ₂	108
Şekil 5.7. Aljinat içine immobilize edilmiş sorbentlerin SEM görüntüleri (a) aljinat, (b) CeO ₂ -aljinat ve (c) ZrO ₂ -aljinat.....	108
Şekil 5.8. pH'nın CeO ₂ ile gerçekleştirilen Se sorpsiyonuna etkisi.....	109
Şekil 5.9. pH'nın ZrO ₂ ile gerçekleştirilen Se sorpsiyonuna etkisi.....	110
Şekil 5.10. Çalkalama süresinin CeO ₂ ile gerçekleştirilen Se sorpsiyonuna etkisi.....	112
Şekil 5.11. Çalkalama süresinin ZrO ₂ ile gerçekleştirilen Se sorpsiyonuna etkisi.....	112
Şekil 5.12. CeO ₂ miktarının Se sorpsiyonuna etkisi.....	113
Şekil 5.13. ZnO ₂ miktarının Se sorpsiyonuna etkisi.....	114
Şekil 5.14. Çalkalama sıcaklığının CeO ₂ ile gerçekleştirilen Se sorpsiyonuna etkisi.....	115
Şekil 5.15. Çalkalama sıcaklığının ZrO ₂ ile gerçekleştirilen Se sorpsiyonuna etkisi.....	115
Şekil 5.16. Sıralı yüklemenin sorpsiyona etkisi, (a) CeO ₂ ve (b) ZrO ₂	117
Şekil 5.17. Çeşitli pH'larda CeO ₂ -alginat (Metod I) ile Se(IV) sorpsiyonu.....	119
Şekil 5.18. Çeşitli pH'larda CeO ₂ -alginat (Metod I) ile Se(VI) sorpsiyonu.....	119
Şekil 5.19. Çeşitli pH'larda ZrO ₂ -alginat (Metod I) ile Se(IV) sorpsiyonu.....	120
Şekil 5.20. Çeşitli pH'larda ZrO ₂ -alginat (Metod I) ile Se(VI) sorpsiyonu.....	120
Şekil 5.21. Çeşitli pH'larda CeO ₂ -alginat (Metod II) ile Se(IV) sorpsiyonu.....	121
Şekil 5.22. Çeşitli pH'larda CeO ₂ -alginat (Metod II) ile Se(VI) sorpsiyonu.....	121
Şekil 5.23. Çeşitli pH'larda ZrO ₂ -alginat (Metod II) ile Se(IV) sorpsiyonu.....	122
Şekil 5.24. Çeşitli pH'larda ZrO ₂ -alginat (Metod II) ile Se(VI) sorpsiyonu.....	122

Şekil 5.25. Çeşitli pH'larda CeO ₂ -alginat (Metod III) ile Se(IV) sorpsiyonu.....	123
Şekil 5.26. Çeşitli pH'larda CeO ₂ -alginat (Metod III) ile Se(VI) sorpsiyonu.....	123
Şekil 5.27. Çeşitli pH'larda ZrO ₂ -alginat (Metod III) ile Se(IV) sorpsiyonu.....	124
Şekil 5.28. Çeşitli pH'larda ZrO ₂ -alginat (Metod III) ile Se(VI) sorpsiyonu.....	124
Şekil 5.29. pH'nın nZVI ile selenyum sorpsiyonuna etkisi.....	125
Şekil 5.30. pH'nın ZrO ₂ ile selenyum sorpsiyonuna etkisi.....	126
Şekil 5.31. pH'nın nZVI-ZrO ₂ ile selenyum sorpsiyonuna etkisi.....	126
Şekil 5.32. pH'nın IR-120 ile selenyum sorpsiyonuna etkisi.....	127
Şekil 6.1. (a) kaplanmamış silika fiber (b) ve (c) agaroz kaplı silika fiberlerin çeşitli büyütme-lerde alınmış SEM görüntüleri.....	133
Şekil 6.2. Fiberlerin EDX grafikleri. (a) kaplanmamış silika fiber ve (b) agaroz fiber.....	133
Şekil 6.3. Agaroz matrisine immobilize edilen çeşitli nanoparçacıkların SEM görüntüleri. (a) CeO ₂ , (b) ZrO ₂ ve (c) nZVI.....	134
Şekil 6.4. nZVI-agaroz fiberlerin çeşitli büyütme-lerde alınmış SEM görüntüleri.....	135
Şekil 6.5. XRD motifleri a) agaroz tozu, b) nZVI, c) öğütölmüş silica fiber ve d) öğütölmüş nZVI-agaroz fiber.....	136
Şekil 6.6. ZrO ₂ -Agaroz fiberlerin çeşitli büyütme-lerde alınmış SEM görüntüleri.....	137
Şekil 6.7. CeO ₂ -Agaroz fiberlerin çeşitli büyütme-lerde alınmış SEM görüntüleri.....	137
Şekil 6.8. Fiberlerin EDX grafikleri. (a) ZrO ₂ -agaroz fiber, (b) CeO ₂ -agaroz fiber ve (c) nZVI-agaroz fiber.....	138
Şekil 6.9. Kalsinasyon önceki elektrospin yöntemiyle kaplanmış fiberler (a) çelik fiber, (b), (c) ve (d) PVA, (e), (f) ve (g) Çinko asetat-PVA, (h) ve (i) Çinko asetat-seryum nitrat-PVA.....	140
Şekil 6.10. Kalsinasyon sonrası elektrospin yöntemiyle kaplı fiberler. (a), (b) ve (c) ZnO-CeO ₂ , (d), (e) ve (f) ZnO.....	141
Şekil 6.11. Sol-jel yöntemiyle yapılan çeşitli kaplamalar (el ile yapılan kaplamalar). (a) ve (b) amino- işlevselleştirilmiş, (c) ve (d) kloro- işlevselleştirilmiş fiberler.....	142
Şekil 6.12. Dip coater ile amino-ışlevselleştirilmiş kaplamaların çeşitli büyütme-lerde alınmış SEM görüntüleri. (10 mm/dk hızla çözeltiden sıyrılmış, tek kat kaplama).....	143
Şekil 6.13. Dip coater ile amino-ışlevselleştirilmiş kaplamaların çeşitli büyütme-lerde alınmış SEM görüntüleri. (10 mm/dk hızla çözeltiden sıyrılmış, iki kat kaplama).....	143
Şekil 6.14. Dip coater ile amino-ışlevselleştirilmiş kaplamaların çeşitli büyütme-lerde alınmış SEM görüntüleri. (1 mm/dk hızla çözeltiden sıyrılmış, tek kat kaplama).....	144

Şekil 6.15. Dip coater ile amino-işlevselleştirilmiş kaplamaların çeşitli büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri. (1mm/dk hızla çözeltiden sıyrılmış, iki kat kaplama).....	145
Şekil 6.16. Dip coater ile amino-işlevselleştirilmiş kaplamaların çeşitli büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri. (1mm/dk hızla çözeltiden sıyrılmış, tek kat kaplama, yüksek viskozitede PDMS ile).....	145
Şekil 6.17. Amino işlevselleştirilmiş fiberin EDX grafiği.....	145
Şekil 7.1. Arsenik türlerinin hidrür oluşturma optimizasyonu.....	147
Şekil 7.2. pH'nın As(V) ekstraksiyonuna etkisi.....	150
Şekil 7.3. pH'ın DMA ekstraksiyonuna etkisi.....	150
Şekil 7.4. pH'nın MMA ekstraksiyonuna etkisi.....	151
Şekil 7.5. Temas süresinin As(V) ekstraksiyonuna etkisi.....	152
Şekil 7.6. Temas süresinin DMA ekstraksiyonuna etkisi.....	152
Şekil 7.7. Temas süresinin MMA ekstraksiyonuna etkisi.....	153
Şekil 7.8. NaCl derişiminin As(V) ekstraksiyonuna etkisi.....	154
Şekil 7.9. NaCl derişiminin DMA ekstraksiyonuna etkisi.....	154
Şekil 7.10. NaCl derişiminin MMA ekstraksiyonuna etkisi.....	155
Şekil 7.11. As(V) derişiminin ekstraksiyona etkisi.....	156
Şekil 7.12. DMA derişiminin ekstraksiyona etkisi.....	156
Şekil 7.13. MMA derişiminin ekstraksiyona etkisi.....	157
Şekil 8.1. Kromatografik koşulların optimizasyonu.....	160
Şekil 8.2. Desorpsiyon çözelti derişiminin arsenik piklerine etkisi.....	162
Şekil 8.3. Desorpsiyon koşullarının optimizasyonu.....	163
Şekil 8.4. Ardarda desorpsiyon.....	163
Şekil 8.5. Çözelti pH'sının As türlerinin ekstraksiyonuna olan etkisi.....	165
Şekil 8.6 . a) Karıştırma hızının ve b) karıştırma süresinin As türlerinin ekstraksiyonuna olan etkisi.....	166
Şekil 8.7. İyon şiddetinin As türlerinin ekstraksiyonuna olan etkisi.....	169
Şekil 8.8. Çeşme suyu ekstraktı a) çeşme suyu ve b) 1,0 µg/L arsenik türlerinden eklenmiş çeşme suyu.....	172
Şekil 8.9. Şişe suyu ekstraktı a) şişe suyu ve b) 2,0 µg/L arsenik türlerinden eklenmiş şişe suyu.....	173
Şekil 8.10. SRM 1643e ekstraktı a) seyreltilmiş SRM 1643e ve b) 10,0 µg/L arsenik eklenmiş seyreltilmiş SRM 1643e.....	173

Şekil 8.11. Jeotermal su ekstraktı a) seyreltilmiş jeotermal su ve b) 10,0 µg/L arsenik eklenmiş seyreltilmiş jeotermal su.....	174
Şekil 8.12. Urin örneği ekstraktı a) seyreltilmiş ürün örneği ve b) seyreltilmiş SRM 2669...	174
Şekil 8.13. Selenyum türlerinin kromatografik ayrımı.....	178
Şekil 8.14. Agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonu.....	179
Şekil 8.15. nZVI-agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonu.....	181
Şekil 8.16. ZrO ₂ -agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonu.....	182
Şekil 8.17. nZVI-CeO ₂ -agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonu.....	183
Şekil 8.18. nZVI-ZrO ₂ -agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonu.....	183
Şekil 8.19. Karışma hızının selenyum ekstraksiyonuna etkisi.....	184
Şekil 8.20. Ekstraksiyon süresinin selenyum ekstraksiyonuna etkisi.....	185
Şekil 8.21. Organokalay türlerinin nZVI-agaroz ile çeşitli pH'larda ekstraksiyonu.....	186
Şekil 8.22. Pb ve TeEL'in nZVI-agaroz ile çeşitli pH'larda ekstraksiyonu.....	187

TABLolar LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1. Literatürde geliştirilen SPME fiber kaplamaları.....	8
Tablo 1.2. Sol-jel bazlı fiber kaplamalarında kullanılan kimyasallar.....	18
Tablo 2.1. Sentezlenen sorbentler ve kısaltmaları.....	26
Tablo 2.2. As optimizasyonunda çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları.....	35
Tablo 2.3 Se optimizasyonunda çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları.....	36
Tablo 2.4. As sorpsiyonunda çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları.....	38
Tablo 2.5. Se sorpsiyonunda çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları.....	39
Tablo 2.6. As türlemesinde HPLC-HG-AAS çalışma koşulları.....	42
Tablo 2.7. As türlemesinde HPLC-ICP-MS çalışma koşulları.....	44
Tablo 2.8. Se türlemesinde HPLC-ICP-MS çalışma koşulları.....	46
Tablo 3.1. Elementel analiz sonuçları.....	47
Tablo 3.2. Yüzey alanı sonuçları.....	48
Tablo 3.3. Farklı sulardan As(III) sorpsiyonu.....	68
Tablo 3.4. Farklı sulardan As(V) sorpsiyonu.....	68
Tablo 3.5. Se(IV)'ün başlangıç derişiminin sorpsiyona olan etkisi.....	80
Tablo 3.6. Se(IV)'ün başlangıç derişiminin sorpsiyona olan etkisi.....	80
Tablo 3.7. Se(IV) ve Se(VI) başlangıç derişiminin sorpsiyona olan etkisi.....	81
Tablo 3.8. Se(IV) and Se(VI) için geri alma (%) sonuçları.....	82
Tablo 3.9. İçine Se(IV) katılmış içme ve çeşme sularının sorpsiyon (%) sonuçları.....	83
Tablo 3.10. İçine Se(VI) katılmış içme ve çeşme sularının sorpsiyon (%) sonuçları.....	83
Tablo 3.11. İçine Se(IV) katılmış içme ve çeşme sularının geri alma (%) sonuçları.....	83
Tablo 3.12. İçine Se(VI) katılmış içme ve çeşme sularının geri alma (%) sonuçları.....	84
Tablo 4.1. Farklı modifikasyon yöntemleri ile elde edilen demir yüklü IRA 458.....	86
Tablo 4.2. Farklı modifikasyon yöntemleri ile elde edilen demir yüklü reçinelerdeki Fe miktarları.....	89
Tablo 4.3. NaBH ₄ derişiminin ZVI-IRA 458'e yüklenen demir miktarına etkisi.....	100
Tablo 4.4. Farklı yöntemlerle denenen As sorpsiyonu çalışmaları.....	103
Tablo 4.5. Farklı yöntemlerle denenen bor giderme çalışmaları.....	103
Tablo 4.6. Çeşitli su örneklerinden ZVI-IRA 458 ile As(III)/As(V) sorpsiyonu.....	104

Tablo 5.1. Satın alınan ve sentezlenen CeO ₂ ve ZrO ₂ ile Se(VI) /Se(VI) sorpsiyon çalışmaları.....	111
Tablo 5.2. ZrO ₂ ve CeO ₂ için çeşitli elüentlerle Se(IV) geri alımı.....	129
Tablo 5.3. ZrO ₂ ve CeO ₂ için çeşitli elüentlerle Se(VI) geri alımı.....	129
Tablo 5.4. nZVI ve nZVI-ZrO ₂ 'den selenyum geri alma çalışmaları.....	130
Tablo 5.5. Gerçek su numunelerinden Se(IV)/Se(VI) sorpsiyonu.....	130
Tablo 5.6. Gerçek sularından Se(IV) ve Se(VI) geri alımı.....	131
Tablo 5.7. Gerçek sularından Se(IV) ve Se(VI) geri alımı.....	131
Tablo 7.1. Kullanılan arsenik türleri ve pKa değerleri.....	148
Tablo 8.1. Hazırlanan SPME fiberlerle elde edilen tipik kalibrasyon grafikleri.....	170
Tablo 8.2. Gün içi ve günler arası ekstraksiyon bağıl standart sapması.....	170
Tablo 8.3. Geliştirilen fiberlerle metod validasyonu.....	172
Tablo 8.4. Jeotermal örneklerin elementel bileşimi.....	175
Tablo 8.5. Jeotermal örneklerin katyon içeriği.....	176
Tablo 8.6. Jeotermal örneklerin anyon içeriği.....	176
Tablo 8.7. Kullanılan selenyum türleri ve pKa değerleri	180

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Analitik kimyanın önemli çalışma alanlarından biri, çeşitli numunelerdeki ağır metal, metalloit ve bunların organik bileşiklerinin belirlenmesi üzerinedir. Genel tanımıyla ağır metal, yüksek yoğunluğa sahip, toksik etkileri olan metalik elementleri ifade eder. Bu metallere örnek olarak Pb, Hg, Cd verilebilir. Çok sayıda araştırmacı, toksik özelliklerinden dolayı As ve Sb gibi bazı metalloit elementleri de ağır metaller arasında sayar. Doğal yollarla olduğu kadar endüstriyel atıklarla da yeraltı ve yerüstü sularına karışan ağır metallere maruziyet, kirlenmiş içme suları, kirlenmiş kaynakların çevresindeki atmosfer ve besin zinciri yoluyla olabilir. Çinko, selenyum gibi bazı ağır metallerin düşük derişimleri insan vücudundaki çeşitli metabolik faaliyetlerin sürdürülebilmesi için gerekli iken yüksek derişimleri zehirlenmeye neden olur. Ağır metaller biyolojik birikme eğiliminde olduklarından, canlı dokularda çevredeki derişimlerine kıyasla daha yüksek miktarlarda bulunabilir.

Metaller, yer altı ve yüzey sularında, atık sularda, çeşitli biyolojik numunede farklı oksidasyon basamakları ve anorganik formlarda bulunur. Endüstriyel kullanım alanlarının yaygınlaşması sonucunda, çevresel numuneler, anorganik formlarına ek olarak organometalik bileşikler de içermektedir. Öyle ki, çevresel, biyolojik, jeolojik vb. bir çok numunede herhangi bir analitin sadece toplam derişiminin belirlenmesi artık yeterli değildir; hatta bu yanlış yorumlara bile yol açabilir.

Metal ve organometallerin çoğunluğu, çeşitli çevresel ve biyolojik numunede eser seviyelerdedir. Bu durumda yapılması gereken ya bahsedilen düşük derişimleri doğrudan belirleyebilecek duyarlığa sahip teknikler kullanmak ya da analit derişimini ön-deriştirme yöntemleriyle var olan tekniklerle belirlenebilecek seviyeye yükseltmektir. Ön-deriştirme/matriksten arındırma işleminin diğer bir yararı, numune matriksinin tamamen veya kısmen ortadan kaldırılması sayesinde olası girişim etkilerinin de azaltılmasıdır. Yaygın şekilde kullanılan klasik ön-deriştirme/matriksten arındırma yöntemleri için çeşitli kitaplara

başvurulabilir (Alfassi ve Wai 1992, Mitra 2003, Ebdon ve diğ. 2001). Söz konusu yöntemler ayırma/türleme amacıyla da kullanılabilir. Ancak, son yıllarda daha etkin türleme yöntemleri literatürde yerini almıştır. Bu yöntemler arasında birlikte çöktürme, iyon değiştirici/şelatlayıcı reçine kullanımı, adsorpsiyon kolonu ile ayırma, elektroanalitik yöntemler, sıvı-sıvı ekstraksiyon sayılabilir (Alfassi ve Wai 1992, Mitra 2003, Ebdon ve diğ. 2001, Ure ve Davidson 2002). Superkritik akışkan ile ekstraksiyon, basınç altında sıvı ekstraksiyonu, mikrodalga ile ekstraksiyon, ultrasonik prob ile ekstraksiyon gibi gelişmiş yöntemler için çeşitli inceleme makalelerine başvurulabilir (Gomez-Ariza 2001, Dietz ve diğ. 2007). Burada belirtilmesi gereken diğer bir konu, gaz ve sıvı kromatografi gibi çeşitli kromatografik yöntemlerin her geçen gün daha sıklıkla kullanılmakta olduğudur.

Son zamanlarda metal ve organometal türlemesinde en sık kullanılan yöntemler arasında katı faz ekstraksiyon (SPE) ve katı faz mikroekstraksiyon (SPME) sayılabilir. Katı faz ekstraksiyon, katı-sıvı ekstraksiyon olarak da bilinir ve kesikli (batch) veya kolonlu olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir. Kesikli yöntemde, belirlenen ağırlıkta adsorban (analite seçici davranması beklenen iyon değiştirici/şelatlayıcı reçine, anorganik adsorban vb.) numune içine katılır ve karıştırılır. Katı ve sıvı fazların bir süzme işlemiyle birbirinden ayrılmasından sonra sıvı faz analiz edilir. Kolonlu yöntemde ise sıvı (veya gaz) numune seçilen katı adsorban ile doldurulmuş mini/mikro kolondan geçirilir. Uygun bir yıkama çözeltisi ile yıkandıktan sonra, kolonda alıkonan analit(ler) bir eluent ile çözeltiye alınarak tayin edilir.

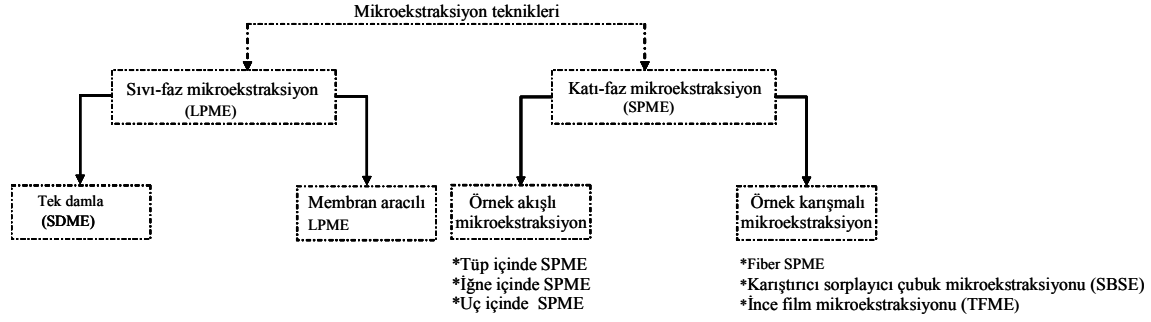
Katı faz mikroekstraksiyon (SPME), bazı yönleriyle katı faz ekstraksiyona (SPE) benzese de iki teknik arasında çok önemli bir fark vardır. SPE’de analitin katı faz tarafından tamamen alıkonması istenirken, aksi özellikle amaçlanmadığı takdirde, SPME denge koşullarında gerçekleştirilir (Pawliszyn 1997, Pawliszyn 1999, Mester ve diğ. 2001, Mester ve Sturgeon 2005). İki yöntem arasındaki farklılıklar ve gelişim süreçleri aşağıda verilmektedir.

1.1. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) ve Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME)

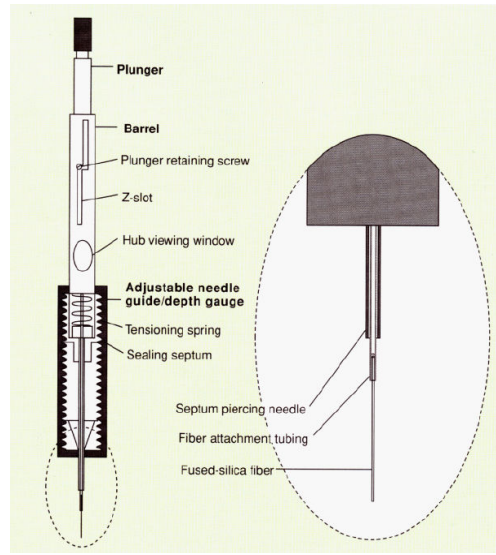
Katı faz ekstraksiyon (SPE) yaygın olarak kullanılan örnek hazırlama metodudur. SPE çalışma mekanizması analitin aktif faz ile örnek matrisi arasında dağılımına dayanmaktadır. Metot, uzun ekstraksiyon süresi, yüksek miktarlarda organik çözgen kullanımı ve bazen tamamlanmayan ekstraksiyon gibi dezavantajlara sahip olan sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna

oldukça benzemektedir. SPE, 1970'li yılların başlarında sıvı-sıvı ekstraksiyonunda anılan sıkıntılıların önüne geçmek için kullanılmaya başlanmıştır (Fritz 1999). Metodun en önemli avantajları arasında düşük seviyelerdeki analitleri önderiştirerek tayin sınırlarına çekmek, karmaşık matrikse sahip numunelerde örnek temizleme, saflaştırma, değerli maddelerin zenginleştirilmesi ve zehirli maddelerin sorpsiyonu ile çevresel örneklerden uzaklaştırılması sayılabilir (Huck ve Bonn 2000). Her ne kadar klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon sırasında karşılaşılan problemleri gidermek için kullanılmaya başlanmış olsa da daha az zehirli solvent kullanımı ve solvent kullanımını azaltma gibi ihtiyaçlara cevap verememesinin yanı sıra çok basamaklı ekstraksiyon ve elüsyon aşamaları metodun, çevreyle dost yeni yöntemlerle değiştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bu amaçla katı faz mikroekstraksiyon (SPME) 1990'ların başında kullanılmaya başlamıştır. SPME, örnekleme, örnek hazırlama, ekstraksiyon, önderiştirme ve örneğin cihaza verilmesi gibi pek çok basamağı tek bir adımda birleştirmektedir (Kataoka 2010, Zang ve diğ. 1994). Zamandan tasarruf sağlayan bu avantajlarının yanı sıra çözgen kullanımının hiç olmaması (gaz kromatografide desorpsiyon durumunda) ya da çok az kullanılması diğer önemli avantajı olarak göze çarpmaktadır. Genelde iki temel basamaktan oluşmaktadır; analitin numune matriksi ile fiber kaplaması arasında dağılımı ve ekstrakte edilen analitin bir analitik enstrümana desorbe edilmesi (Zang ve diğ. 1994). Katı faz mikroekstraksiyonla birlikte bu teknolojide kaydedilen ilerlemelerle diğer ilişkili mikroekstraksiyon yöntemleri de geliştirilmiştir. Mikroekstraksiyon ile ilişkili tüm yöntemler Şekil 1.1'de özetlenmektedir.

SPME ile ilk çalışmalar Janus Pawliszyn tarafından uçucu organik maddelerin çözgensiz katı faz ekstraksiyon metodu geliştirme denemeleriyle başlamıştır. Alışıl gelmiş katı faz ekstraksiyon sırasında karşılaşılan tıkanma sorunları, çalışmaları 'headspace' (çözelti üzerindeki üst boşluktan) ekstraktif sorbentlere yöneltmiştir. Bu yaklaşım tıkanma sorunlarından etkilenmemektedir. Ticari GC kapiler kolon kaplamaları geliştirilen ilk SPME aktif fazlarındandır (Lord ve Pawliszyn 2000). Tipik bir SPME fiber ve fiber tutucusunun genel görünümü Şekil 1.2'de gösterilmektedir. Fiber, aktif fazla kaplanmış silika çekirdekten oluşmaktadır. Ekstraksiyon fazı paslanmaz çelik iğne içinde saklanarak çoklu kullanımlar için korunmuştur. Paslanmaz çelik iğne özel olarak tasarlanmış şırınga benzeri bir fiber tutucusuna yerleştirilerek SPME aparatı elde edilmektedir.



Şekil 1.1. Genel olarak mikroekstraksiyon teknikleri (Kaynak: Kataoka 2010)

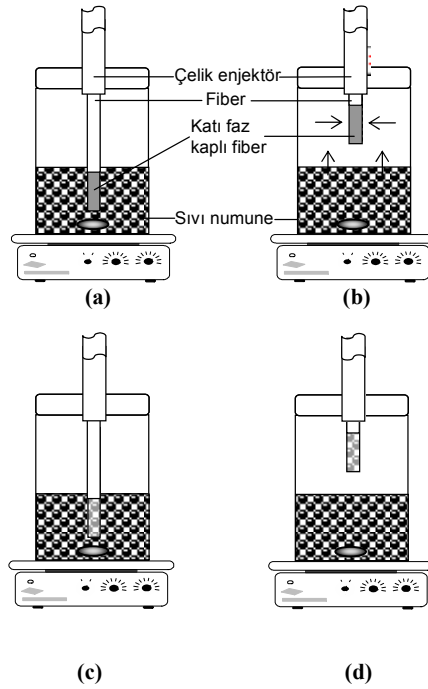


Şekil 1.2. Tipik bir SPME aparatı (Kaynak: Zang ve diğ. 1994)

1.2. SPME çeşitleri

SPME, iki genel yaklaşımda kullanılmaktadır, doğrudan (direkt) ve gaz fazı (headspace) modu (Koning ve diğ. 2009). Direkt mod (Şekil 1.3a) fiber aktif fazının uçucu olmayan analit içeren numuneye doğrudan daldırılmasına dayanmaktadır. Denge durumuna ulaşıncaya deriştirilen analitler ya HPLC, ICP-MS ve CE gibi analitik enstrümanların örnek verme bölgesine desorbe edilmekte ya da önce uygun bir çözücü ile küçük bir hacme desorbe edildikten sonra anılan cihazlara verilmektedir. Genellikle headspace modu uçucu analit uygulamaları için kullanılmaktadır. Bu yöntemde aktif faz numune ile doğrudan temas etmemektedir; numunenin hemen üzerinden gaz fazına geçmiş olan analitlerin aktif faz ile gaz

fazı arasında distribüsyonunun dengeye gelmesiyle ekstraksiyon sağlanmaktadır (Şekil 1.3b ve d). Statik olarak ekstrakte edilen analitler termal olarak GC'ye desorbe edilmektedir. Bu şekilde yapılan çalışmalardan hem nicel hem de nitel sonuçlara ulaşılabilmektedir (Mester ve diğ. 2001). Headspace modunda gerçekleştirilen ekstraksiyon ve GC'ye yapılan desorpsiyonlarda eluent solvent gereksinimi tamamen ortadan kalkmaktadır. Ticari olarak temin edilebilen türevlendirme ajanları sayesinde pek çok uçucu olmayan ve yarı uçucu analitler polaritelerinin değişimleriyle uçucu hale getirilmekte ve headspace modunda tayin edilmektedir. Türevlendirmenin diğer bir yararı analitlerin kromatografik ayırımına olumlu etkide bulunmasıdır.



Şekil 1.3. SPME ekstraksiyon modları a) doğrudan ekstraksiyon, b) headspace ekstraksiyon c) doğrudan modunda denge hali, d) headspace modunda denge hali.

1.3. SPME'nin avantaj ve dezavantajları

Çözgensiz bir teknik olması SPME'nin en önemli avantajlarından biridir. Bununla birlikte zamandan tasarruf sağlaması, analiti deriştirme özelliğine sahip olması ve tayin sınırlarını iyileştirmesi, bir fiberin yaklaşık 100 ekstraksiyon için kullanılabilmesi, seçiciliği, mikrolitre seviyesinde örneğin bile yeterli olması ve hava, katı, gıda ve sulu örnekler gibi geniş örnek çeşitlerine uygulanabilmesi diğer önemli avantajları arasında sayılabilir (Risticovic 2009).

Bütün bu avantajlarına karşın yöntemin en önemli eksikliği analit-spesifik fiber kaplamalarının olmaması olarak göze çarpmaktadır. Ticari olarak satılan fiberler polar, apolar ve yarı polar maddelerin ekstraksiyonu ile sınırlıdır. Benzer maddelere karşı ekstraksiyon özellikleri seçici değildir (Nerin ve diğ. 2009, Zang ve diğ. 1994). Diğer dezavantajları ise fiber üretimi ve analizlerdeki tekrarlanabilirliğin düşük oluşudur (Dietz ve diğ. 2006).

1.4. Ticari fiberler

Ticari fiberler üç ayrı kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar; polar, yarı polar ve apolar fiber kaplamalarıdır. Kaplamalar, gaz kromatografi kapiler kolonlarının dolgu malzemesinden esinlenerek üretilmiştir. Polidimetilsiloksan (PDMS) en yaygın olarak bilinen apolar SPME fiber kaplamasıdır. Polidimetilsiloksan/Divinilbenzen (PDMS/DVB) yarı polar olan kaplamalardandır. Poliakrilat (PA) ve Karbovaks/Divinilbenzen (CW/DVB) polar kaplamalardandır (Mester ve diğ. 2001, 2005). Spesifik kaplamalı fiberler ekstraksiyon seçiciliği ve olası ekstraksiyon girişimlerinin azaltılması gibi avantajlara sahiptir. Bir diğer sınıflandırma ise kaplama homojenliğine dayanmaktadır. Bu kaplamalardan birincisi saf homojen kaplamalardır (Pawliszyn 1999). PDMS ve PA homojen kaplamalara örnek olarak verilebilir. Bu kaplamaların organik çözenlere karşı stabilitesi polimerin çapraz bağlanmasıyla sağlanmaktadır. İkinci tür kaplamalar gözenekli parçacık immobilize edilmiş kısmi çapraz bağlı polimer fazlardır. Bu kaplamalar homojen kaplamalar kadar dayanıklı olmamalarına karşın daha seçicidirler. PDMS/DVB, CW/DVB ve PDMS/Karboksen bu tür harmanlanmış kaplamalara örnek teşkil etmektedirler. Polimer harmanlama, fiber kaplamasının toplam kapasitesini fiber kaplamasındaki gözeneklerin artmasıyla geliştirmektedir.

Buna ek olarak fiber üzerindeki polimerin gözenekliliğin artışı analitin fiber üzerindeki alıkonmasını artırırken, gözenek çapı da fiberin analit seçiciliğini arttırmaktadır (Pawliszyn 1999).

1.5. Literatürde geliştirilen fiber kaplamalar

Yeni tür fiber kaplamalarının geliştirilmesi SPME ile ilişkili alanlarda önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle uygulama alanlarının, matrikslerin ve analitlerin çeşitliliğinin genişletilmesi çalışmaları için yeni fiber kaplamaları denenmektedir. Ticari fiberler genellikle

GC uygulamaları için elverişlidir; ancak desorpsiyon sırasında yüksek sıcaklık uygulamaları kaplamaların termal stabilitesi açısından sorun teşkil etmektedir. Bazı fiberler (PDMS), HPLC uygulamaları için de uygundur. Fakat HPLC'ye desorpsiyon için fiber yüzeyine de zarar veren belli tip çözümlere ihtiyaç duyulmaktadır. Yeni fiber kaplamaları ile ilgili yapılan çalışmalar, termal ve çözümler dayanıklı kaplamaların geliştirilmesinin yanı sıra fiberlerin mekanik olarak dayanıklılıklarının da geliştirilmesi yönünde genişlemektedir. Ayrıca, yeni fonksiyonel grupların geliştirilmesi kaplamaların belirli bir analite seçiciliğini de arttırmaktadır. Bu bağlamda özellikle sol-jel yöntemi çeşitli işlevsel grupların silika fibere siloksan bağlarıyla bağlanarak hem seçiciliğini hem de dayanıklılığını sağlamaktadır. Bu yöntemle daha ince kaplamaların eldesi ve bunun sonucunda da daha kısa süren ekstraksiyonlara imkan sağlanmaktadır. Son zamanlarda SPME fiber kaplaması olarak geliştirilen aktif fazlar ve uygulama alanları Tablo 1.1'de verilmektedir. Analit spesifik kaplamalar için sıklıkla moleküler kalıplama yöntemi kullanılmaktadır. Ayrıca çeşitli nanoparçacık immobilize edilmiş fiberler özellikle karbon nanotüp temelli SPME kaplamaları oldukça umut verici görünmektedir (Augusto ve diğ. 2010).

Tablo 1.1. Literatürde geliştirilen SPME fiber kaplamaları

Kaplama	Analit	Tayin Yöntemi	Referans
Sol-jel yöntemiyle titanya kaplı (anodize edilmiş) alumina fiber (Tetrabutylortotitanat, PEG)	BTEX	GC-FID	Farhadi, et al.2009
ZrO ₂ kaplı NiTi alaşımı (elektrodepozisyon)	BTEX, çeşitli alkoller ve trihalometanlar	GC-FID	Budziak, et al. 2007
İyonik sıvı kaplı silika kapileri (1-butil-3-metilimidazoliyum heksaflorofosfat)	PAH	GC-FID	Huang, et al. 2009
Fizksel olarak tutturulmuş (PDMS) kaplama 3% vinil, metiltrimetoksisilan, Poli(metilhidrosiloksan)	BTX, organofosfor pestisitleri	GC-FID, GC-TDS	Liu, et al. 2006
Membran spme (PEG, PDMS)	Fenoller	GC-FID	Kloskowski and Pilarczyk 2009
İyonik sıvı kaplı bis[(3-metildimetoksisilil)propil] polipropilen oksit-bazlı polar sol-jel kaplaması	Polar ve apolar analitlerin direkt ekstraksiyonu	GC-FID	Shearrow, et al. 2009
Çeşitli türlerde kaplı silika (oktadesil, polar immobilize edilmiş (RP-Amid C16 (RPA)) ve siyano) parçacıklar	İlaç analizleri	LC-MS/MS	Vuckovic, et al. 2009
Titanyum yüzeyinde nanoyapıda titanya kaplaması	Diklorodifeniltrikloroetan (DDT) ve bozunma ürünleri	GC-ECD	Cao, et al. 2008
Poli(etilen glikol) ile modifiye edilmiş ormosil (Carbowax 20M ormosil) gözenekli SPME fiber kaplaması	BTEX	GC-FID	Silva and Augusto 2005
Çok duvarlı karbon nanotüpler / Nafyon kaplama	polar aromatik bileşikler	GC-FID	Chen, et al. 2009
Sol-jel bazlı C8-TEOS ve MTMOS kaplamalar	Difenilcıva, Trifenilarsin, Trimetilfenilkalay	HPLC-UV	Gbatu, et al. 1999
Sol-jel bazlı bisbenzo taç eter/hidroksi termine edilmiş silikon yağı (OH-TSO)	organofosfor pestisitleri	GC-FPD	Yu, et al. 2004
Stiren ve divinilbenzen polimer ve dodekanol porojenli karbon monoliti	Fenoller	GC-MS	Shi, et al. 2009
3-(trimetoksisililpropil) amin, PDMS, PMHS ile işlevselleştirilmiş fiber	organofosfor pestisitleri	GC-MS	Bagheri, et al. 2009
Headspace SPME için sol-jel ile amino işlevselleştirilmiş fiber	Fenoller ve klorofenoller	GC-MS	Bagheri, et al. 2008
OH/TSO hidroksi termine edilmiş silikon yağı-PMHS fiber	antiestrogenler	GC-MS	Liu, et al. 2009
(C8-TEOS): metiltrimetoksisilan (MTMOS) kaplı fiber	Arson	GC-FID	Ahmad, et al. 2008
ZrO ₂ kaplı NiTi alaşımı (elektrodepozisyon)	Haloanisoller	GC-ECD	Budziak, et al. 2009
Poliakrilonitril bazlı biyoyumlu kaplamalar	verapamil, loperamid, diazepam, nordiazepam ve warfarin	HPLC	Musteata, et al. 2007

Kaplama	Analit	Tayin Yöntemi	Referans
Sol-jel bazlı karbon nanotüp kaplı metal fiber	BTEX ve Fenoller, PAH	GC-MS	Jiang, et al. 2009
Silika HDK20, SC16, Silika kserojel, Silika aerojel kaplamalar	izoamil asetat, etil heksanoat, feniletil alkol, etil oktanoat, 2-feniletil asetat ve etil dekanat	GC-MS	Biazon, et al. 2009
Boronat ilgili elektrokimyasal yüklenmiş ekstraksiyon fazı (poli-3-aminofenilboronat (poliAPBA))	cis-diol biyomolekül	HPLC-UV	He, et al. 2009
Mikro gözenekli polipropilen membran	Halojene edilmiş toluen	GC-ECD, GC-MS	Carpinteiro, et al. 2009
Metal-organik iskelet 199 Filmi	Benzen homologları	GC-FID	Cui, et al. 2009
Moleküler kalıplanmış polimer kaplı SPME fiber	Askorbik asit	Preanodize MIP-modifiye HMDE sensor	Prasad, et al. 2008
2,2- bitiyofen işlevselleştirilmiş elektropolimerize moleküler reseptör	BTEX ve klorobenzenler	GC-MS	Mattarozzi, et al.-2009
Sol-jel bazlı polimer-işlevselleştirilmiş tek duvarlı karbon Nanotüpleri	Polibromlanmış Difenil Eterler	GC-ECD	Zhang, et al. 2009
Polifosfatlanmış polipirol kaplanmış çelik fiber	Organokolin pestisitleri	GC-ECD	Mollahosseini and Noroozian 2009
Ametrin-kalıplanmış polimer	triazin herbisitleri	GC-MS	Djozan, et al. 2009
Moleküler kalıplanmış SPME fiber	Bisfenol A	HPLC	Tan, et al. 2009
(HO-PDMS, TEOS, VTEOS C-18) parçacık kaplı NiTi fiber	benzaldehit, asetofenon, dimetilfenol ve BTEX	GC-FID	Azenha, et al. 2009
Poli(pirol) film kaplı fiber	Antidepresanlar	HPLC-UV	Chaves, et al. 2009
Amino Etil- işlevselleştirilmiş nanogözenekli fiber	Esansiyel yağlar	GC-MS	Hashemi, et al. 2009

1.6. SPME'nin teorisi

SPME, analitin tümünün ekstrakte edilmesi yerine denge koşullarının sağlanmasına dayanan bir yöntemdir. SPME'de temelde üç faz dengesi oluşmaktadır. Bunlar, fiber kaplamasında (c), gaz fazında (h) ve örnek matrisindedir (s). Analit bu üç fazda da dengeye ulaşana kadar dağılmaktadır (Mester ve Sturgeon 2005).

$$C_0V_0 = C_cV_c + C_hV_h + C_sV_s \quad (1)$$

Eşitlik 1 analitin toplam miktarının fazlardaki dağılımını ifade etmektedir. C_0 ve V_s , sırasıyla analitin numunedeki başlangıç derişimini ve numune hacmini göstermektedir. Fiber tarafından ekstrakte edilen analit miktarı Eşitlik 2'de tanımlanmaktadır. Bu eşitlikte K_{hs} ve K_{ch} , sırasıyla gaz fazı- örnek ve kaplama- gaz fazı dağılım katsayılarını ifade etmektedir.

$$n = \frac{K_{ch}K_{hs}V_cC_0V_s}{K_{ch}K_{hs}V + K_{hs}V_h + V_s} \quad (2)$$

Kaplama-örnek için dağılım katsayısının tanımı Eşitlik 3 ile gösterilmiştir. Eşitlik 4'te gaz fazında (headspace'te) analitin ekstrakte edilen miktarı için ve Eşitlik 5'te doğrudan ekstraksiyonlardaki analit miktarı için basitleştirilmiştir. Gaz fazı çalışmalarında ekstrakte edilen analit miktarını ilişkilendirmek için kullanılan eşitlik ekstrakte edilen analit miktarının fiber pozisyonundan bağımsız olduğunu göstermektedir (K_{ch} yer almamakta).

$$K_{cs} = K_{ch}K_{hs} \quad (3)$$

$$n = \frac{K_{cs}V_cC_0V_s}{K_{cs}V_c + K_{hs}V_h + V_s} \quad (4)$$

$$n = \frac{K_{cs}V_cC_0V_s}{K_{cs}V_c + V_s} \quad (5)$$

Genellikle, kaplama hacmi örnek hacminden oldukça küçüktür ve Eşitlik 5, Eşitlik 6'ya sadeleşmektedir. Bu da ekstrakte edilen analitin örnek miktarından bağımsız olması nedeniyle örnek hacminin kesin olarak bilinmesini gereksiz kılmaktadır. Sadeleşmiş eşitlik ekstrakte edilen analit ile kaplama hacmi, analitin numune içindeki başlangıç derişimi ve kaplama ile numune matriksinin analite olan ilgisinin ilişkilerini açıkça göstermektedir.

$$n = K_{cs} V_c C_0 \quad (6)$$

1.7. Çeşitli Parametrelerin Ekstraksiyona Etkisi

1.7.1. Kaplama kalınlığı

Aktif fazın hacmi SPME metodunun duyarlılığını doğrudan etkilemektedir. Kaplama kalınlığı artışıyla birlikte kütle transferi yavaşlamakta ve bu ekstraksiyon süresinin uzaması anlamına gelmektedir. Öte yandan kalın ya da uzun kaplama ekstrakte edilen analit miktarını arttırmaktadır. Bu ise geliştirilen yöntemin duyarlılığını olumlu yönde etkilemektedir (Zang ve diğ. 1994).

1.7.2. Kaplama türü

Analitin ekstraksiyonu sırasında hem numune matriksinin hem de fiber kaplamasının analite olan ilgisi önem taşımaktadır. Yeterli analit ekstraksiyonları için büyük dağılım katsayıları, K_{cs} bu tür çalışmalarda temel oluşturmaktadır. Bu sonuca ulaşmak için basit ve yaygın olarak kullanılan *benzer benzeri çözer* kuralı kullanılır (Pawliszyn 1999). Bunun yanı sıra, seçici tanıma gruplarına sahip yeni fiber kaplamaları SPME uygulamaları için geliştirilmektedir.

1.7.3. Analit matriksinin türü

Numune matriksinin özellikleri analit ekstraksiyonunda oldukça önem teşkil etmektedir. Ayrıca analit uçuculuğunun önemi de göz ardı edilmemelidir. Uçucu analit durumunda headspace ekstraksiyon yöntemi oldukça başarılı sonuçlar verirken, uçuculuğu düşük olan analitler için kütle transferinin kinetiğini aşmak için numunenin ısıtılması gerekmektedir (Zang ve diğ. 1994). Uçucu olmayan analitlerin headspace metoduyla tayini

için uçucu ürün oluşumu ile sonuçlanan türevlendirme yöntemlerine başvurulmaktadır (Lambropoulou 2007). Göreceli temiz örneklerde doğrudan ekstraksiyon modu kullanılarak hızlı kütle transferi sağlanabilmektedir. Karmaşık matrikse sahip olan numune durumlarında ise anılan yöntem çalışmamakta ve headspace örnekleme gerektirmektedir.

1.7.4. Çözelti pH'sı

Ayarlanmış çözelti pH'sında çalışmak metodun duyarlılığını geliştirmektedir (Zang ve diğ. 1994). İyonik olmayan polimer fiber kaplamaları durumunda, analitin nötral formunun fiber üzerindeki dağılım ilgisi daha yüksektir. Asidik ya da bazik özelliklere sahip analitlerle çalışılırken bu tür kaplamalarda analitin nötral formunun elde edildiği pH'larda çalışılması gerekmektedir.

1.7.5. Ekstraksiyon süresi

SPME fiberler ile gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda süre kütle transferi tarafından kontrol edilmektedir. Genellikle kütle transferi, analitin numune matriksinden difüzyonu ile kaplama içerisine difüzyonuna bağlıdır. Genellikle mükemmel karıştırma analitin örnek matriksinden kısıtlanmadan difüzyonunu sağlamaktadır (Zang ve diğ. 1994). Bu durumda kütle transferi örnekten fiber kaplamasına olan difüzyon ile sıkı ilişki içindedir. Analitin kütle transfer hızını belirleyen tek etkenin analit difüzyonu olduğu durumlarda ince fiber kaplamaları ile ekstraksiyonda denge durumuna çok daha hızlı ulaşılmaktadır. Ekstraksiyon süresinin belirlenmesinde en yaygın yaklaşım, analitin ekstrakte edildiği miktarda artışın durduğu zamana kadar yani denge durumuna ulaşılan kadar ekstraksiyona devam etmektir. Nicel analizlerin söz konusu olduğu durumlarda dengeye ulaşılmamış şartlarda ekstrakte edilen analit miktarında önemli değişiklikler görülebileceği sebebiyle dengeye ulaşmak çalışmanın tekrarlanabilirliği açısından hayati önem taşımaktadır. Buna ek olarak ajitasyon koşulları da ekstraksiyon dengesini etkilemektedir. Sonikasyon ile dengeye ulaşma süresi manyetik karıştırıcı ile ulaşılan dengeye ulaşma süresinden oldukça kısadır. Ayrıca sıcaklığın yüksek olduğu durumlarda kütle transferi de hızlanacağı için denge daha hızlı elde edilecektir. Bu, çözelti sıcaklığının da ekstraksiyon süresini etkilediğini göstermektedir.

1.7.6. İyon şiddeti

SPME çalışmaları için büyük dağılım katsayıları (K) gerekmektedir. Analitin K değeri analitin fiberle ve numune matrisiyle arasındaki etkileşime bağlıdır. Genelde matrisle yapılan modifikasyonlar analitin matrisle olan etkileşimini azaltmakta böylece büyük dağılım katsayıları elde edilmektedir. Numune matrisinin iyon şiddeti artırılınca polar organik maddelerin matrisle olan etkileşimi azalmakta ve yüksek miktarlarda ekstrakte edilebilmektedir (Zang ve diğ. 1994). Bu durum iyonik bileşikler için genellikle geçerli değildir.

1.8. SPME metotlarında kullanılan tayin yöntemleri

Optimize edilmiş bir deteksiyon sistemine SPME'nin bağlanması ile desorpsiyon önemlidir. SPME ile deteksiyon sistemi arasında etkin bağlantı için özel dikkat gerekmektedir. Genelde SPME deteksiyon sistemleri kütle detektörlü ya da alev iyonlaştırıcı detektörlü gaz kromatografi cihazlarıdır ve uçucu organik bileşiklerin headspace ekstraksiyonu sonrası tayinleri için kullanılmaktadır (Farhadi ve diğ. 2009, Ahmad ve diğ. 2008, Mester ve Sturgeon 2005). Uçucu analitler GC enjektör odacığında termal olarak desorbe edilmektedir. Uçuculuğu az olan ya da uçucu olmayan analitlerde ise türevlendirme ajanları ile analit uçucu hale getirilmektedir (Kaur ve diğ. 2006). Ayrıca HPLC ve ICP-MS direkt modda yapılan çalışmalar için yaygın olarak kullanılan ayırma ve tayin yöntemleridir (Gbatu ve diğ. 1999). Metaller ve organometaller türevlendirildikten sonra çeşitli detektör sistemleriyle tayin edilmekte olup, bunlara GC, ICP-MS, GC-PFPD ve HPLC (Mester ve Sturgeon 2005) örnek olarak verilebilir. Bunların dışında uçucu organometalik bileşikler özel bağlantılarla doğrudan ICP-MS veya AAS'ye verilebilmektedir (Dietz ve diğ. 2003). Kapiler elektroforez, SPME çalışmalarında uygulanabilen diğer bir metottur (Pawliszyn 1999). Daha iyi tayin sınırlarına ulaşabilmek için yukarıda anılan metotlara ek olarak pek çok yeni tekniklerden de yararlanılmaktadır. ESI-MS (Mester ve Pawliszyn 1999), HPLC-ESI-MS (Wu ve diğ. 2001), MALDI-TOF-MS (Bail ve diğ. 2009) ve MALDI-IMS (Tong ve diğ. 2002) bu yöntemlere örnek verilebilir.

1.9. Termal kararlı kaplamalar için sol-jel kimyası

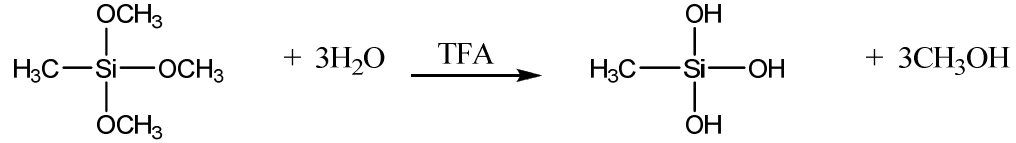
Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi ticari SPME fiberlerinin ortaya çıkışı GC kapiler dolgu maddelerine dayanmaktadır. Kapiler kolon içindeki aktif faz kimyasal olarak bağlanmamış ve fiziksel olarak yüzeye tutturulmuştur. SPME fiber kaplamaları olarak kullanılmaları durumunda ise termal stabilite problemi oluşturmaktadır (Pawliszyn 1999). Bu da ince bir kaplamanın oluşmasına ve çoklu kullanımlarda bu tabakanın fiber yüzeyinden sıyrılarak uzaklaşmasına sebep olmaktadır. Tekrarlı kullanımı engelleyen bu durumu ortadan kaldırmanın en etkili yolu aktif fazı kimyasal bağlarla yüzeye bağlamaktır. Bu amaçla sol-jel bazlı metotlar en uygun yaklaşım olarak görünmektedir (Bagheri ve diğ. 2010). Sol-jel kaplama metotları fiber silika yüzeye kaplamanın sıkıca bağlanmasını sağlamaktadır ki, bu da çözgen ve ısıtmalara karşı kaplama stabilitesini artırmaktadır. Ayrıca silika matriksinin gözenekli yapısı geniş yüzey alanı ve geniş yüzey alanı da yüzey aktif gruplarının analit tarafından kolay ulaşılabilir olmasını sağlamaktadır. Buna ek olarak fiber seçiciliği fiber fonksiyonel gruplarının değiştirilmesiyle kolaylıkla sağlanmaktadır (Yu ve diğ. 2002, Alhooshani ve diğ. 2005). Genellikle sol-jel bazlı kaplamalar koruyucu kaplamasından sıyrılmış silika fiberin asit katalizörlü alkoksit bazlı sol-jel başlatıcısına daldırılmasıyla kaplanmaktadır. Çözeltide sol-jel hidrolizi sağlanarak yüzeyde silanol kondansasyonu ve siloksan bağları oluşumuna dayalı silika polimer ağ örgüsü oluşumu fiberin kaplanmasında önemli basamaklardır (Gbatu ve diğ. 1999, Kumar ve diğ. 2008). Hidroksi termine edilmiş sol-jel aktif polimeri kaplama çözeltisine eklenerek reaksiyon durdurulmakta ve kimyasal olarak yüzeye bağlı organik-anorganik hibrit örgü fiber üzerinde elde edilmektedir. Analit türüne bağlı olarak silika yüzeyindeki işlevsel gruplar çeşitlilik göstermektedir. Kaplama kalınlığı ise fiberin kaplama çözeltisi içinde kalma süresi ya da tekrarlı kaplamalarla kontrol edilmektedir.

1.9.1 Sol-jel kaplama basamakları

1.9.1.1. Hidroliz

Sol-jel prosesinin ilk basamağı alkoksit ile su arasında yeterli homojenliği sağlamak için eklenen alkol varlığında gerçekleşen hidrolizdir. Hidroliz reaksiyonunun sonucunda silanol grupları oluşmaktadır. Bu karışımda ara ürün olarak silanoller, etoksi silanoller ve düşük moleküler ağırlıklı oligomerler oluşmaktadır. Hidroliz reaksiyonu asit ya da baz

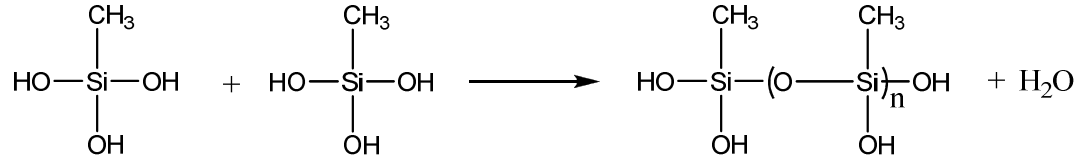
katalizörü kullanılarak gerçekleştirilebilir. İki hidroliz yöntemi yapısal ve morfolojik olarak iki ayrı silika ağı ile sonuçlanmaktadır; asit katalizörü lineer zayıf çapraz bağlı örgü oluştururken, baz katalizörü hızlı gerçekleşen hidroliz basamağı nedeniyle oldukça dallanmış silika ağı örgüsüne neden olmaktadır (Brinker ve diğ. 1990). Şekil 1.4 alkoksi bazlı başlatıcılarla asit katalizörlüğünde gerçekleşen hidroliz reaksiyonunu göstermektedir.



Şekil 1.4. Hidroliz reaksiyonu

1.9.1.2. Polikondansasyon

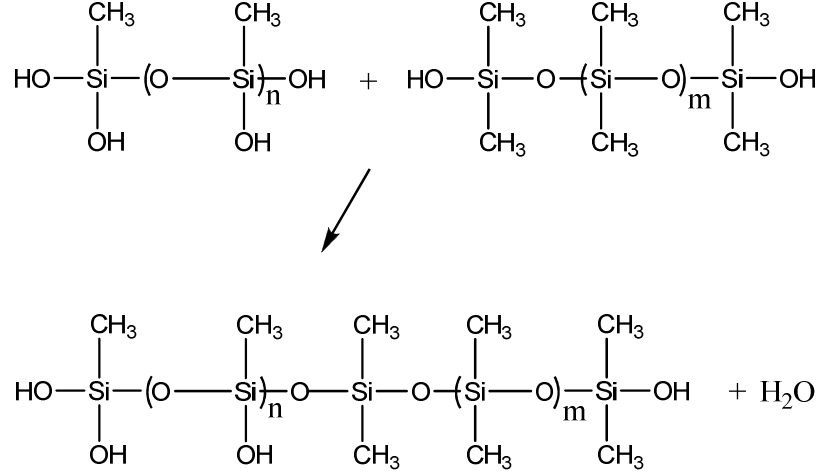
Sol-jel sentezinin ikinci basamağı iki silanol grup ya da bir silanol ile alkoksit grubu arasında gerçekleşen kondansasyon reaksiyonlarıdır. Anılan bu basamaklarda sırasıyla su ya da alkol ortaya çıkmaktadır. (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Polikondansasyon reaksiyonu

1.9.1.3. Kondansasyon

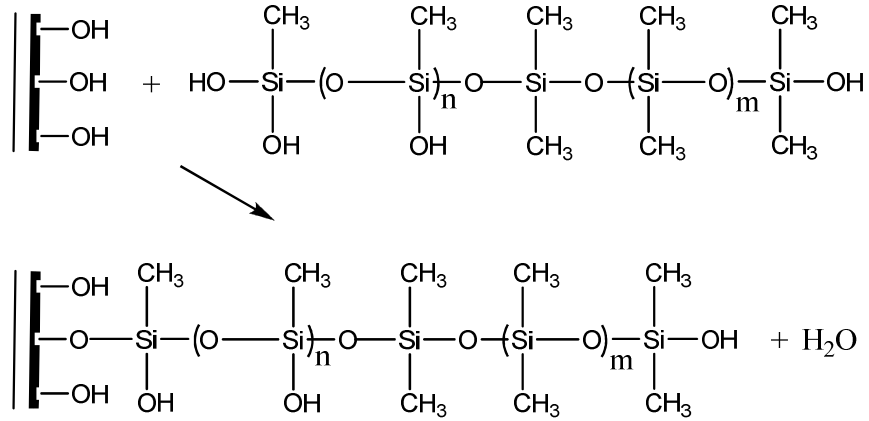
Sol-jel aktif hidroksi termine edilmiş organik polimer ile silika ağı arasında oluşan ileri kondansasyon organik-anorganik bir silika ağı ile sonuçlanmaktadır (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Kondansasyon reaksiyonu

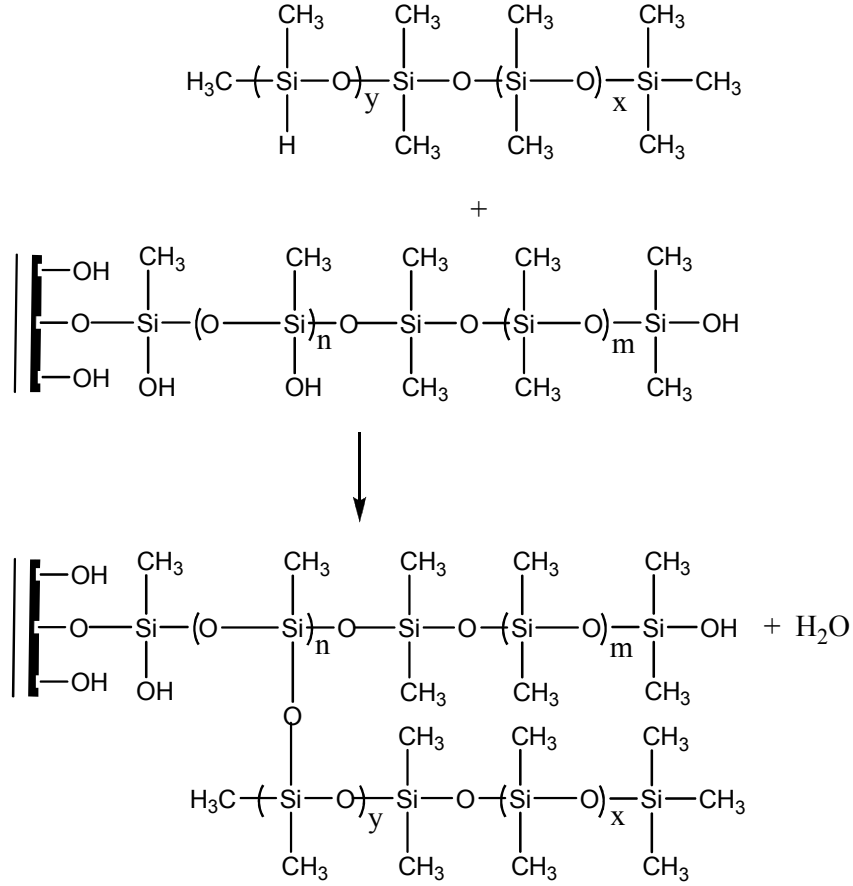
1.9.1.4. Yüzeğe bağlanma

Silika fiberin oluşan viskoz sol-jel çözeltisine daldırılmasıyla yüzeğe silanol ya da siloksan grupları ile silika ağı üzerindeki aktif hidroksi terminalleri arasında kimyasal olarak kondansasyon reaksiyonu gerçekleşmekte ve su molekülü ortaya çıkmaktadır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Silika ağının yüzeğe bağlanması

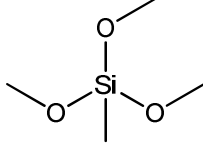
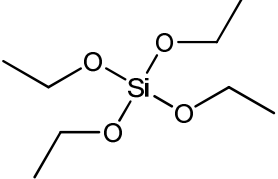
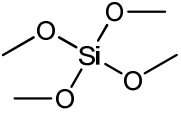
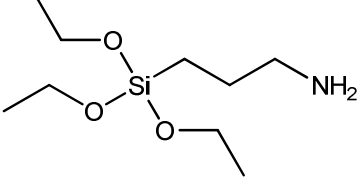
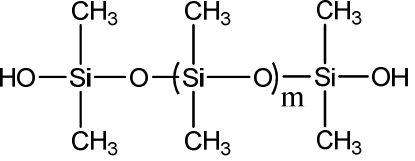
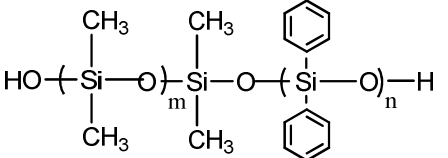
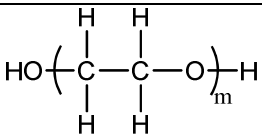
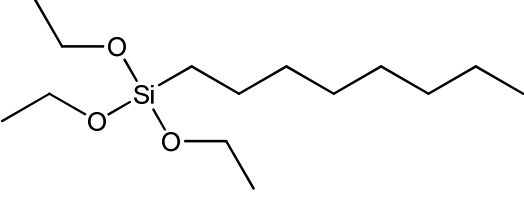
Bu prosesin son basamağı silanol gruplarının poli(metilhidrosiloksan) (PMHS) ile deaktive edilmesidir (Şekil 1.8). Deaktivasyon basamağı termal şartlandırma sonrası tamamlanmaktadır. Deaktivasyon özelliğinin yanı sıra PMHS oluşan fiber kaplamasının polaritesini de kontrol etmektedir.



Şekil 1.8. Deaktivasyon prosesi

Literatürde çok sayıda sol-jel bazlı kaplama yer almaktadır (Bagheri ve diğ. 2008, Bianchi ve diğ. 2008, Yu ve diğ. 2004, Zeng ve diğ. 2001, Wang ve diğ. 2000). En yaygın olarak kullanılan yöntem organik-inorganik bazlı sol-jel yaklaşımıdır. Ayrıca sadece çeşitli fonksiyonel gruplara sahip inorganik sol-jel bazlı kaplamalar da bu alanda yapılan çalışmalar arasında yerini almaktadır. Yaygın olarak kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları Tablo 1.2’de özetlenmiştir.

Tablo 1.2. Sol-jel bazlı fiber kaplamalarında kullanılan kimyasallar

	Kimyasal adı	Yapısı	İşlevi
Sol-jel başlatıcısı	Trimetoksi(metil)silan		Silika örgüsünün anorganik componentini oluşturmakta, aktif silanol gruplarını sağlamaktadır.
	TEOS		
	TMOS		
	APTES		
Sol-jel aktif terminalli organik polimer	Hidroksi termine edilmiş PDMS		Hibrit silika örgüsünde organik componenti sağlamaktadır.
	Hidroksi termine edilmiş PDMDPS		
	PEG		
	n-Oktiltrietoksisilan		
	OH-TSO	$C_{60}-(OH)_n$	

Deaktivasyon aşamı	PMHS	$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right)_y-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})-\text{O}\right)_x-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$	Fiber polaritesini kontrol eder, silanol gruplarını deaktive eder.
Sol-jel katalizörü	TFA	$\text{F}-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Sol-jel prosesini katalizler.
	HCl		
Çözgen	Metilen klorür	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	Sol-jel prosesinde homojenlik sağlar.
	Metanol	—OH	

1.10. Metal ve organometaller

1.10.1. Arsenik türleri

Arsenik, yer kabuğunda 20, deniz sularında 14, ve insan vücudunda 12. sırada bulunma sıklığına sahip bir metaloidtir (EPA 1999). Arsenik doğada organik ve inorganik formları halinde -3, 0, +3 ve +5 oksidasyon basamaklarında bulunmaktadır (Mohan ve Pittman 2007). Başlıca organik formları monometil arsenik asit (MMA), dimetil arsenik asit (DMA) trimetilarasin oksit (TMAO), tetrametilarsoniyum iyonu (TeMA), arsenobetain (AB), arsenokolin (AC) ve arseno-şekerlerdir. İnorganik arsenik türleri sularda arsenat As(V) ve arsenit As(III) olarak bulunur (EPA 1999). Özellikle anaerobik ve indirgen sularda arsenik daha çok trivalent halde bulunurken oksijence zengin aerobik sulardaki baskın formu pentavalent halidir. Organik türleri daha çok biyoakümülyasyon sebebiyle deniz ürünleri kaynaklı gıdalarda bulunmaktadır. Arsenik her ne kadar en zararlı maddelerden biri olarak bilinse de toksisitesi oksidasyon seviyesine ve metilasyon derecesine bağlıdır. Arsenik bileşiklerinin insan sağlığı ve çevre üzerindeki zararlı etkileri uzun yıllardır bilinmektedir. Arsenik ile kirlenmiş suların tüketilmesi ile akut rahatsızlıklar (kanlı ishal ve kusma) ortaya çıktığı gibi, uzun vadeye yayılan tüketim sonucunda pek çok kanser (cilt, karaciğer, dalak,

böbrek, akciğer) türünün oluştuğu, keratozis ve kangrene sebep olduğu da klinik olarak saptanmıştır (Mohan ve Pittman 2007, EPA 1999). Bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularındaki arsenik üst sınırını 10 µg/L olarak belirlemiştir (Choong ve diğ. 2007). Doğada arsenik doğal ve insan kaynaklı olmak üzere iki ana sebeple bulunmaktadır. Maden işleme, pestisit kullanımı, ağaç koruyucuları, yarı iletkenler gibi pek çok insan kaynaklı endüstriyel aktivitenin yanı sıra sediment ve kayaçlarda bulunması, volkanik aktiviteler ve mevsimsel yağışlardaki azalma yüzey ve yeraltı sularındaki arsenik derişimini doğal seviyelerin üzerine çıkarmaktadır (Ebdon ve diğ. 2001, Dambies ve diğ. 2002). Arseniğin doğal kaynaklarına insan kaynaklı aktivitelerin katkısı ile izin verilen sınırların üzerine çıkması sıklıkla karşılaşılan bir durumdur.

1.10.2. Selenyum türleri

Yapılan çalışmalarda pek çok elementin insan sağlığına olan zararlı etkileri belirlenmekle beraber bazı elementlerin ise insan vücudu için gerekli olduğu ve biyolojik sistemler tarafından sentezlenmesinin mümkün olmadığı ve bu nedenle belli seviyelerde sular ile alınmasının gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Selenyum da bu elementlerin arasındadır. Selenyum önemli bir oksiyon olarak bilinmektedir. Antropojenik selenyum kaynakları; kömür yakımı, madencilik ve sülfid madenleri olarak özetlenebilir. Çevresel örneklerde inorganik türleri elementel selenyum, selenit and selenat iyonları, organik türleri ise metillenmiş bileşikler, selenoamino asitler, selenoproteinler ve türevleri olarak bulunmaktadır. Bu iki grup içerisinde inorganik türleri daha zehirli olarak bilinmektedir ve doğal sularda sıklıkla rastlanmaktadır (Ebdon ve diğ. 2001). Selenyumun yüksek derişimlerde toksik etki gösterirken düşük derişimlerde insan vücudu için gerekli temel eser elementlerden biri olması bu elementin türlerinin hassas bir şekilde belirlenmesini gerektirmektedir (Sabarudin ve diğ. 2005).

1.10.3. Vanadyum türleri

Canlı organizmalarda oynadığı rol ile son zamanlarda üzerinde oldukça fazla çalışılan elementlerden biri de vanadyumdur. Yüksek derişimlerinin zehirli olduğu, düşük derişimlerinin ise vücutta çeşitli görevler üstlendiği rapor edilmektedir (Ebdon ve diğ. 2001). Vanadyum pek çok doğal mineralin yapısında bulunmakla beraber yer kabuğunda 5. en

yaygın bulunan geçiş elementidir. Fosfor madenlerinde fosforik asit üretiminin yan ürünü olması ve genellikle kömür ve fuel oil gibi ürünlerin bileşiminde yer alması bu maddelerin yakımı ile zehirli yanma ürünleri oluşturması doğadaki vanadyum kirliliğinin başlıca nedenleri arasında yer almaktadır (Tracey ve diğ. 2007, Guzman ve diğ. 2002). İnsan kaynaklı bu aktivitelerin sonucunda yeraltı suları kirlenmektedir. Sularda vanadyum biyolojik önem taşıdığı bilinen +3, +4 ve +5 oksidasyon basamakları halinde bulunmaktadır (Tracey ve diğ. 2007). Vanadyumun doğrudan alımı ile anoreksiya, kilo kayıpları ve mide rahatsızlıkları görünmektedir (Kofuji ve diğ. 2005). Bilinen bu toksik etkilerinin yanı sıra diyabet hastalıklarında insülin mimikleyicisi olarak kullanımı vanadyum türlemesi ve sorpsiyonunun önemini göstermektedir (Tracey ve diğ. 2007, Kofuji ve diğ. 2005).

1.10.4. Kalay türleri

Organokalay bileşikleri plastik endüstrisinde stabilizör ve katalizör olarak sıklıkla kullanımının yanı sıra insektisit, fungusit ve biyosit olarak zirai kullanım alanlarına da sahiptir. Organokalay bileşikleri de zehirli olarak bilinmekte ve toksisiteleri kovalent bağlı olan organik grup sayısı ve cinsine bağlı olarak değışkenlik göstermektedir. Toksisiteleri trialkil, dialkil, monoalkil sırasıyla azalmaktadır. Plastik kullanımının yaygın olması sebebiyle plastik gıda ambalajları ve su boruları gibi pek çok kaynak organokalay bulaşmasına sebep olmaktadır (Ou ve diğ. 2006). Çalışmalar, özellikle organokalay bileşiklerinin direkt ya da indirekt yolla suya geçerek deniz canlıları için ciddi ekotoksik risk taşıdığını göstermektedir. Endokrin kesici özelliklerinin yanı sıra deniz canlılarında ng/L mertebesinde bulunması halinde bile zarar vermektedir. İnsan vücuduna da besin zinciriyle (deniz ürünlerinin tüketimiyle) girmektedir. Bütün organokalay türleri arasında triorganokalaylar en zehirli ve biyolojik olarak aktif olan form olarak bilinmekte, genellikle doku ve hücrelerde mitokondri fonksiyonlarını bozmaktadır (Xiao ve diğ. 2008).

1.10.5. Kurşun türleri

Kurşun yaygın olarak bilinen önemli bir eser metaldir. Ağır metal olarak bilinmesinin yanı sıra zehirli özelliğı de uzun yıllardır bilinmektedir. Organokurşun yakıtlarda vuruğu karştı olarak kullanılmakta, inorganik formu ise pillerde kullanılmaktadır. Anılan kullanım alanları bu elementin ve türlerinin çevrede hızla artmasına sebep olmuştur (Mester ve

Pawliszyn 1999). Bu organometalik bileşiklerin içinde yüksek alkilasyon derecesi ve düşük karbon zincirine sahip olanları daha zehirli formlarını oluşturmaktadır. Şöyle ki tetrametilkurşun, tetrafenilkurşun ve trimetilkurşundan daha zehirlidir. Bilinen en zehirli formları organo bileşiklerin bozunmasıyla oluşan pozitif yüklü (R_3Pb^+) katyonik bileşikleridir (Gonzalez et al. 2009). Toksik özelliği oldukça yüksek olan tetraalkilkurşunlar sularda stabilitesini koruyamamakta ve daha da zehirli aynı zamanda da kararlı olan iyonik alkilkurşun bileşiklerine dönüşmektedir.

1.11. SPME'nin Organometaller ile Uygulamaları

Organometaller, geçiş metali ile karbon arasında en az bir bağa sahip olan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin önemi toksik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. İlgili metallerin canlı organizmalar tarafından biyoakümülyasyonu ana kaynaklarını oluşturmakla birlikte endüstriyel tabanlı bazı uygulamalar sonucunda oluşan çevresel kirlilik diğer nedenini teşkil etmektedir. En önemli organometallik bileşikler; organoarsenikler, organoselenyumlar, organokurşunlar, organokalaylar ve organocivalar olarak sıralanabilir. Bu bileşiklerin toksisitesi ve davranışları kimyasal yapılarına bağlıdır ve her bir türün tek tek belirlenmesi oldukça önemlidir. Şöyle ki organoarsenik bileşiklerinde metillenme derecesi arttıkça zehirlilik özellikleri azalmakta fakat organokalaylarda tam tersi davranış gözlenmektedir. Ticari SPME fiberleri çeşitli organometallerin türlenme çalışmalarında kullanılmaktadır. Etkin bir ekstraksiyon için organometalik türlerin iyonik olmayan formlarına ihtiyaç olması headspace analizlerinde en önemli problem olarak ortaya çıkmaktadır. Bu sorun genellikle türevlendirme için kullanılan alkilleme ajanları, $NaB(C_2H_5)_4$ ile çözülmektedir. Direkt mod ekstraksiyonu ise, organometallerin fiberden HPLC'ye desorbe edilmesi için ticari fiberlere zarar verecek çözgen gereksinimleri sebebiyle yaygın kullanım alanı bulamamaktadır. Bu sorunun, çözgenlere dayanıklı sol-jel bazlı fiber kaplamalarının geliştirilmesiyle aşılabileceği düşünülmektedir. Sınırlı sayıda sol-jel bazlı fiberler ile organometal tayini çalışmaları bulunmaktadır. Gbatu ve arkadaşları trifenilarsin (Ph_3As), difenilcıva (Ph_2Hg) ve trimetilfenilkalay'ın (TMPPhT) HPLC-UV ile tayini için n-oktiltrietoksisilan kaplı fiber kullanımını göstermişlerdir. Ulaşılan tayin sınırları ticari SPME fiberler ile elde edilenler ile örtüşmekle birlikte organik solventlere ve değişken pH'lara dayanıklı kaplama elde edilmiş olması avantajını taşımaktadır (Gbatu ve diğ. 1999). Diğer bir organometal çalışması da tek duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş SPME ile deniz suyundaki düşük seviyeli

butilkalay tayinidir (Rastkari ve diğ. 2009). Hazırlanan SPME fiberlerinin ticari Karboksen/PDMS fiberlerden daha uzun ömürlü oldukları ve termal dayanıklılıklarının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bir diğer ticari SPME fiberlerine alternatif kaplama da polipirol kaplı kapillerlerdir. Bu teknikle HPLC-ESI-MS kullanılarak organoarsenik türlemesi yapılmıştır (Wu ve diğ. 2001). Yapılan kaplamaların ticari fiberlerden daha etkin ekstraksiyon performansı gösterdikleri bulunmuştur. Sonuç olarak yapılan literatür taramalarında organometallerin ticari fiberlerle ağırlıklı olarak örnek türevlendirmesi ve çevresel uygulamalarına rastlanmıştır (Gonzalez ve diğ. 2009, Jitaru ve diğ. 2004, Gac ve diğ. 2003). Bu alanda önemli bir açık bulunduğu gözlenmektedir.

1.12. Çalışmanın amacı

Bu proje birçok bölümden oluşmaktadır. İlk olarak silika yüzey modifikasyonları ile SPE sorbentleri elde edilmiş ve Se(IV)/Se(VI), As(III)/As(V) ve V(IV)/V(V) türlemeleri için kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında çeşitli nano parçacıklar sentezlenmiş (Fe, CeO₂ ve ZrO₂) ve bu parçacıklar doğrudan ya da belli bir matrikse immobilize edilerek As(III)/As(V) ve Se(IV)/Se(VI) yanı sıra bazı organometalik selenyum sorpsiyonu için kullanılmıştır. Sol-jel bazlı fiber kaplamaları ile organometal çalışmalarının eksikliği, bu yöntemle fiber kaplamaları geliştirilmesi ve inorganik ve organometalik arsenik türlemesi için kullanım yolu açmıştır. Çözgen dayanıklı ve nispeten daha kalın kaplamalar Fe⁰, CeO₂ ve ZrO₂ nanoparçacıklarının fiber yüzeyine kaplanması ile elde edilmiştir. Anılan fiberler, As(III)/As(V)/DMA/MMA türlemesi, Se(IV)/Se(VI)/SeCys türlemesi, TBT/MBT/DBT/TPT türlemesi ve Pb(II)/TeEL türlemesinde kullanılmıştır.

Çalışmanın bir diğer kolu fiber kaplama yöntemleri geliştirmektir. Bunlar, doğrudan çözeltiye daldırılarak kaplama, dip coater kullanılarak kaplama, elektrospin yöntemiyle kaplama ve kalıplama ile kaplama yöntemleridir.

Çalışmada daha iyi tayin sınırlarına ulaşılabilmek için HPLC-HGAAS ve HPLC-ICPMS gibi tandem metotlara başvurulmuş ve bu bağlamda oldukça önemli yol alınmıştır.

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

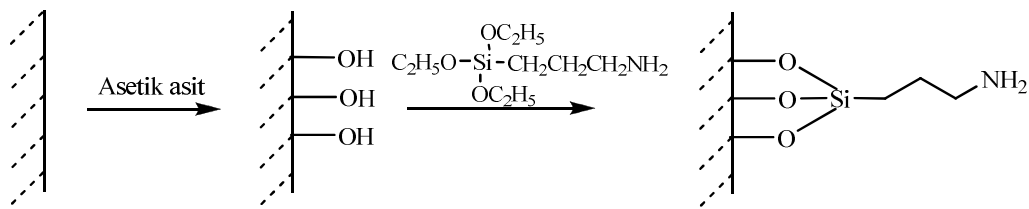
2.1. Enstrümantasyon

Element tayinlerinde indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometre (ICP-MS, Agilent 7500ce Serisi, Tokyo, Japonya) ve hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometre (HGAAS, Thermo Elemental Solaar M6 Serisi, Cambridge, UK) kullanılmıştır. HGAAS sisteminde hava-asetilen alevi ve ilgili oyuk katot lambaları ve zemin düzeltme için D₂ lambası kullanılmıştır. Selenyum ve arsenik metal ve ilgili organometallerin SPME ekstraksiyonu sonrası kromatografik ayırımları yüksek performans sıvı kromatografi (HPLC, Agilent 1200 Serisi) ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözeltilerin pH ayarlamaları Ino Lab Level 1 (Weilheim, Germany) pH metre kullanılarak yapılmıştır. SPME fiber ekstraksiyonları için RO 10 power IKAMAG çoklu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Kesikli sorpsiyon çalışmaları GFL 1083 (Burgwedel, Germany) termostatlı çalkalamalı su banyosu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen SPE ve SPME sorbent ve kaplamalarının mikro görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL-30S FEG Eindhoven, The Netherlands) kullanılarak elde edilmiştir. Sorbentlerin elementel analizleri (LECO-CHNS-932 Mönchengladbach, Germany) elementel analizörü ile yapılmıştır. Yüzey alanı ve termal özellikleri sırasıyla yüzey alanı analizörü (Micromeritics Gemini V Serisi, Norcross, USA) ve Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA (Boston, MA, USA) kullanılarak belirlenmiştir. Sorbentlerin kristalografik özellikleri X-ışınları difraktometre (Philips X'Pert Pro X-R Eindhoven, The Netherlands) ile incelenmiştir.

2.2. SPE sorbentlerinin sentezi

2.2.1. Silika yüzeyinin işlevselleştirilmesi

Silika yüzeyi, amino- veya merkaptto- fonksiyonel gruplarını içeren silan bileşikleri (silane coupling agents) ve silika jelin toluenli ortamda refluks edilmesi ile işlevselleştirilmiştir. İşlevselleştirme sırasında silika yüzeyinde meydana gelen değişimler Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Silika modifikasyonunun ilk basamağı silikanın aktive edilmesidir. Bu aşamada 5,0 g silika jel, 50,0 mL 0,010 M asetik asit ile bir saat boyunca muamele edilmiş ve silika yüzeyinden asit tamamen uzaklaşınca kadar su ile yıkanmıştır. Aktivasyon işlemi silikanın 120 °C’de 24 saat tutulmasıyla tamamlanmıştır. Aktive edilen silika yüzeyinde siloksan bağları kimyasal bağ oluşumunda daha reaktif olan silanol bağlarına dönüşmektedir. Modifikasyonun ikinci basamağında, 5,0 g aktive edilmiş silika, 3,0 mL aminopropil trietoksi silan (APTES) ve 9,0 mL toluen, 25 mL’lik yuvarlak dipli iki boyunlu balona eklenmiş ve buyunlarından birine geri soğutucu bağlanarak refluks düzeneği kurulmuştur. Balonun açık kalan diğer boynundan reaksiyon ortamına N₂ gazı verilerek inert ortam oluşturulmuştur. Geri soğutucunun ucuna kurutma tüpü bağlanarak reaksiyona 110 °C’de 24 saat devam edilmiştir. Süre sonunda amino grupları bağlı silika sırasıyla aseton ve toluen ile yıkanarak reaktiflerden arındırılmış ve elde edilen ürün 50 °C’de gece boyunca kurutulmuştur. Merkaptto grubu ile işlevselleştirilen silika için de aynı prosedür APTES yerine aynı hacimde merkaptopropil trimetoksi silan (MPTMS) eklenerek gerçekleştirilmiştir. Adı geçen iki fonksiyonel grup silika yüzeyine ayrı ayrı olduğu gibi birlikte de bağlanmıştır. Fonksiyonel grupların etkisini daha sağlıklı kıyaslayabilmek amacıyla, tek fonksiyonel gruplu silika sorbentler mekanik olarak da karıştırılmış ve aynı amaçla kullanılmıştır.



Şekil 2.1. Silika yüzeyinin işlevselleştirilmesi

Hazırlanan sorbentler ve her biri için kullanılan kısaltmalar Tablo 2.1’de verilmektedir. Kör (blank) deneyleri için silika kullanılmıştır. Sorbentlerin karakterizasyonu termal gravimetrik analiz, elementel analiz, BET yüzey alanlarının belirlenmesi ve katı hal-NMR (^{29}Si ve ^{13}C) ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.1. Sentezlenen sorbentler ve kısaltmaları

silika	Aktive edilmiş silika (kör)
(NH ₂)silika	3-APTES ile modifiye edilmiş silika
(SH)silika	3-MPTMS ile modifiye edilmiş silika
(NH ₂ +SH)silika	3-APTES ve 3-MPTMS ile aynı anda modifiye edilmiş silika
(NH ₂)silika+(SH)silika	3-APTES ile ve 3-MPTMS ile modifiye edilmiş silikanın mekanik karışımı

2.2.2. Sıfır değerlikli demir immobilize edilmiş sorbentlerin sentezi

Sıfır değerlikli demir (ZVI) içeren sorbentlerin geliştirilmesi kapsamında ticari anyon değiştirici reçine Amberlite IRA 458 demir çözeltisi ile muamele edilmiş ve NaBH₄ ile indirgenerek sıfır değerlikli demir içeren sorbentler hazırlanmıştır. Bu sorbentlerin sentezinde demir, anyonik ve katyonik formlarda iki ayrı yöntem ile yüklenmiştir. Demirin katyonik olarak (Fe(III)) reçineye yüklenmesi kesikli (batch) ve kolon tipi etkileşim olmak üzere iki ayrı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Batch tipi etkileşim olarak gerçekleştirilen demir yüklemesinde IRA 458 reçinesi 1,0 M Fe(III) çözeltisi ile 24 saat karıştırılmış ve süre sonunda yüzeydeki serbest demir saf su ile yıkanarak NaBH₄ muamelesi sonucunda sıfır değerlikli demir içeren ZVI-IRA 458 elde edilmiştir. Kolon tipi etkileşim olarak gerçekleştirilen demir yüklemesinde kolon içine doldurulan reçinenin üzerinden 50,0 mL 1,0 M Fe(III) çözeltisi 3 kez geçirilerek demir yüklenmiş ve NaBH₄ ile indirgeme kolonda gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde NaBH₄ indirgemesi sırasında ortaya çıkan H₂ gazı nedeniyle kolon içinde indirgemenin oldukça zor olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu yöntemle immobilize edilen sıfır değerlikli demir nanoparçacıklarının reçine yüzeyinde homojen olarak dağılmadığı gözlenmiştir. Anyonik formda gerçekleştirilen demir yüklemelerinde Fe(III) 8,0 M HCl içinde hazırlanmış ve kolon içine doldurulan anyon değiştirici reçineye FeCl₄⁻ formunda yüklenmiştir. Demir yüklenen reçineler NaBH₄ ile batch tipi karıştırılarak indirgenmiştir. Sıfır değerlikli demir yüklü reçineler ile eş zamanlı olarak ticari ürün haline dönüşen literatürdeki

demir oksit bazlı reçinelerin sentez yöntemi de denenmiş ve karşılaştırılmıştır. Bu yöntemde IRA 458 anılan anyonik demir yükleme yönteminde olduğu gibi demir çözeltisi 8,0 M HCl içinde hazırlanmış ve reçineye yüklenmiştir. Demir yüklü reçine NaOH/NaCl çözeltisiyle muamele edilmiş ve demir oksit parçacıkları oluşturulmuştur. Bu iki immobilizasyon yöntemi Amberlite IRA 67 (zayıf anyon değiştirici) ve Amberlite IRA 400 (kuvvetli anyon değiştirici) reçinelere de uygulanmıştır. Demir ile modifiye edilmiş ve edilmemiş ticari anyon değiştirici reçinelerin morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.3. CeO₂ ve ZrO₂ bazlı sorbentler

2.2.3.1. CeO₂ ve ZrO₂ nanoparçacıkların sentezi

Çalışmada selenyum türlemesinde sorbent olarak kullanılması hedeflenen serya ve zirkonya sol-jel ve hidrotermal olmak üzere iki ayrı yöntemle sentezlenmiştir. Anılan iki sentez yöntemindeki yaklaşım farklılıkları, farklı morfolojide parçacıkların oluşmasını sağlamıştır.

2.2.3.1.1. Sol-jel yöntemiyle CeO₂ ve ZrO₂ sentezi

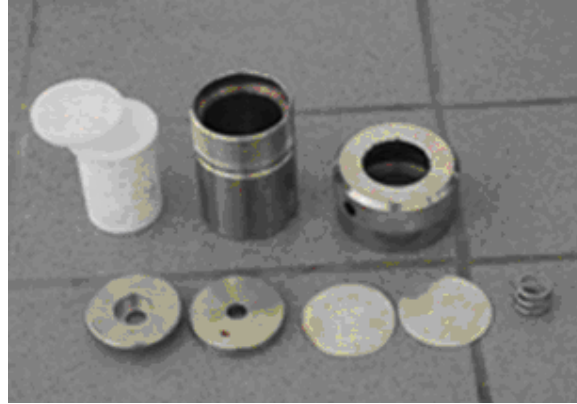
Bu metot ile gerçekleştirilen CeO₂ sentezi için 3,00 g seryum nitrat, Ce(NO₃)₃.6H₂O, 250,0 mL etilen glikol içinde çözünmüş ve 6,00 g CTAB (sesil trimetil amonyum bromür) ve 2,20 g üre eklenerek 500 mL'lik yuvarlak dipli balona doldurularak refluks düzeneği kurulmuştur. Reaksiyona 180 °C'de sabit refluks ile 12 saat devam edilmiştir. Süre sonunda oluşan seryum oksit nanoparçacıkları nötral filtrat elde edilene kadar saf su ile yıkanarak reaksiyon ortamındaki kalan maddelerden arındırılmış ve 120 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. 500 °C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi ile parçacıkların yüzeyinde kalan CTAB uzaklaştırılmıştır.

ZrO₂ sentezi için de benzer bir prosedür takip edilmiştir. Bu amaçla 3,00 g ZrCl₄ 150,0 mL etanol/su karışımında çözünmüş, 6,00 g CTAB ve %12,5 NH₃ eklenerek serya sentezinde anlatılan refluks düzeneği kurulmuş ve reaksiyona 110 °C'de 12 saat devam edilmiştir.

Uygulanan yıkama işlemi sonrasında nanoparçacıklar 50 °C’de kurutularak 500 °C’de kalsine edilmiştir.

2.2.3.1.2. Hidrotermal yöntemle CeO₂ ve ZrO₂ sentezi

Bu yöntemle gerçekleştirilen serya sentezinde 0,50 g Ce(NO₃)₃.6H₂O ve 1,50 g CTAB, 3,0 mL %5,0 amonyak içinde çözülmüş ve yarım saat oda koşullarında karıştırılmıştır. Süre sonunda karışım Şekil 2.2’de gösterilmiş olan otoklav kaplarına aktarılmıştır. Otoklav kaplarının 160 °C’de 16 saat boyunca etüvde bekletilmesiyle hidrotermal yöntemle sentez gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda otoklav kapları oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutulmuş ve oluşan nanoparçacıklar saf su ile yıkanmıştır. Kurutma ve kalsinasyon işlemleri sırasıyla 60 °C ve 500 °C’de gerçekleştirilmiştir. ZrO₂ sentezinde de prosedür, aynı miktarlardaki reaktiflerle Ce(NO₃)₃.6H₂O yerine ZnCl₄ kullanılarak takip edilmiştir.



Şekil 2.2. Hidrotermal sentezde kullanılan otoklav

2.2.3.2. nZVI ile modifiye edilmiş ZrO₂ sentezi

Sıfır değerlikli demir nanoparçacıkları (nZVI) ile modifiye edilmiş zirkonya parçacıklarının sentezi için 5,34 g FeCl₂.4H₂O, 30,0 mL 4/1 etanol/su içinde çözülmüş ve karışıma 3,00 g ZrO₂ eklenerek 24 saat karıştırılmıştır. Süre sonunda demir tutturulmuş zirkonya, demir çözeltisinden süzülerek ayrılmış ve yüzeydeki serbest demirlerin uzaklaşması

için saf su ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Yıkanan sorbente damla damla %3,0 (m/v) NaBH_4 çözeltisi eklenerek sorbent yüzeyindeki demir sıfıra indirgenmiştir. Oluşan parçacıklar vakum filtrasyon düzeneği yardımıyla çözeltiden ayrılmış ve etanol ile yıkandıktan sonra 50 °C’de kurutulmuştur.

2.2.3.3. CeO_2 ve ZrO_2 'nin immobilizasyonu

Serya ve zirkonya bazlı sorbentlerin nano boyutta elde edilmesi bu parçacıkların büyük yüzey alanlarına sahip olmasını sağlamaktadır. Genellikle büyük yüzey alanları yüksek sorpsiyon kapasiteleri ile ilişkilendirilmektedir. Öte yandan küçük parçacıkların kolon çalışmalarında tıkanmalara ve kolonda yüksek basınç oluşumuna sebep olması bu parçacıkların kolon çalışmalarına uygun hale getirilmesini gerekli kılmaktadır. Bu amaçla daha büyük parçacıkların sentezlenmesi ya da parçacıkların belli bir immobilizasyon matriksinde sabitlenmesi akla gelmektedir. Bu çalışmada serya ve zirkonya nanoparçacıklarının immobilizasyonu için matriks olarak aljinat seçilmiştir. Şeker yapısına sahip olan aljinat su ile karıştırılarak çözünmekte, elde edilen sodyum aljinat çözeltisi kalsiyum klörür çözeltisine şırınga yardımıyla damlatıldığında aljinatın yapısındaki sodyum ile çözelti içindeki kalsiyum yer değiştirmekte ve aljinat kürecikleri sertleşmektedir. Serya ve zirkonyanın aljinat matriksine immobilizasyonu için en uygun yöntemin bulunması amacıyla üç ayrı yaklaşım denenmiştir.

Metot I: İlk yaklaşımda 1,0 g aljinat 50,0 mL suda çözülmüş ve elde edilen çözeltiye 1,00 g CeO_2 ya da ZrO_2 eklenmiş, oluşan karışım 0,15 M CaCl_2 içine şırınga yardımıyla damlatılarak 24 saat bekletilmiştir. Süre sonunda elde edilen kürecikler saf su ile yıkanarak 50 °C’de kurutulmuştur.

Metot II: 1,0 g aljinat 50,0 mL suda çözülmüş ve elde edilen çözelti şırınga yardımıyla 0,15 M CaCl_2 çözeltisine damlatılmış ve oluşan kürecikler 12 saat bu çözeltide bekletildikten sonra saf su ile yıkanmıştır. Oluşturulan aljinat kürecikleri $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlanan 0,50 M Ce(III) ya da ZrCl_4 kullanılarak hazırlanan 0,50 M Zr(IV) çözeltisinde 12 saat bekletilmiştir. Süre sonunda çözelti içinden çıkarılan küreciklerin yüzeyindeki serbest iyonlar saf su ile yıkanarak uzaklaştırılmış ve kürecikler 24 saat 2.0 M NH_3 içinde bekletilmiştir. Süre sonunda serya ve zirkonya ile işlevselleştirilmiş aljinat kürecikleri 50 °C’de 24 saat kurutulmuştur.

Metot III: Kullanılan son immobilizasyon yönteminde aljinat çözeltisi 0,50 M Ce(III) ya da 0,50 M Zr(IV) çözeltisine şırınga ile damlatılmış ve oluşan kürecikler 24 saat bu çözeltilerde bekletilmiştir. Süre sonunda kürecikler 24 saat 2,0 M amonyak içinde bekletilmiş, yıkanmış ve 50 °C’de kurutulmuştur.

2.3. SPME fiberlerinin sentezi

SPME fiber sentezlerinde sol-jel bazlı fiber kaplamaları ve nanoparçacık immobilize edilmiş fiber kaplamaları olmak üzere iki ayrı strateji takip edilmiştir. Sol-jel bazlı yapılan kaplamalarda hazırlanan sol-jel karışımına doğrudan daldırılan fiber reaksiyonun gerçekleşmesi için beklenen sürenin sonunda karışımdan çıkarılarak kurutulmuştur. Sol-jel temelli diğer bir kaplama yönteminde ise anılan sol-jel çözeltisi hazırlanmış fakat kaplama işlemi daldırarak kaplama işleminin gerçekleştiği ‘dip coater’ cihazıyla yapılmıştır. İkinci kaplama yöntemiyle daha homojen ve kontrol edilebilir kalınlığa sahip kaplama eldesi hedeflenmiştir. Çalışmanın bu aşamasında kullanılan ‘dip coater’ İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Makine Mühendisliği Bölümünde tasarlanmış ve üretilmiştir. Kaplama yöntemleri arasında aktif çözeltiliye daldırarak kaplamanın yanı sıra, kalıp kapiler tüp kullanılarak kaplama ve elektrodokuma yöntemiyle kaplamalar denenmiştir. Kullanılan yöntemlerin ayrıntıları aşağıda verilmektedir.

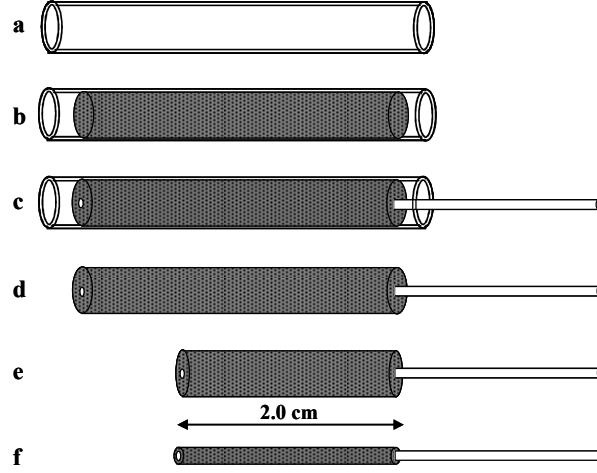
2.3.1. Kapiler tüp kalıplama yöntemiyle nanoparçacık immobilize edilmiş fiber kaplamalarının hazırlanması

HES kablodan temin edilen fiber optik kablolar 7 cm uzunluğunda kesilmiş, asetona daldırılarak yarım saat bekletilmiş ve böylece yüzeydeki poliamit kaplama uzaklaştırılmıştır. Çıplak silika fiberler ultra saf su ile yıkandıktan sonra yüzeyinin işlevselleştirilmesi iki basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk olarak fiber kaplamasındaki asıl işlevsel yapı olan demir nanoparçacıkları (nZVI) sentezlenmiştir. Bu amaçla, 220,0 mL %4,0 (w/v) NaBH₄ çözeltisi, 50,0 mL 1/4 (hacimce, su/etanol) içinde hazırlanmış 1,0 M Fe(II) çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. Bu işlem sırasında demir çözeltisi manyetik bar yardımıyla karıştırılarak eklenen tüm NaBH₄’ün reaksiyona girmesi sağlanmıştır. NaBH₄ çözeltisinin tamamının eklenmesinden sonra karıştırma işlemine 20 dakika daha devam edilmiş ve oluşan siyah sıfır

değerlikli demir nanoparçacıkları (nZVI) etanol ile yıkanarak safsızlıklarından arındırılmıştır. Elde edilen nZVI gece boyunca 75 °C’de kurutulmuştur.

nZVI nanoparçacıklarının silika fibere immobilizasyonu, anoparçacıkların agaroz matriksi içine dağıtılması ve elde edilen karışımın fibere kaplanması ile sağlanmıştır (Şekil 2.3). Agaroz immobilizasyon matriksi için 50 mL’lik beher içine 0,400 g agaroz ve 20,0 mL saf su eklenmiş, kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmış ve bu işleme berrak bir çözelti elde edilene kadar devam edilmiştir. 37 °C’lerde donduğu bilinen agaroz çözeltisi 50 °C’lere kadar soğutulmuş ve içine 0,250 g nZVI ilave edilmiştir. Homojen bir karışım elde etmek için karışım 10 dk daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışım, tüm fiberlerin homojen olmaları için kaplama süresi boyunca yüksek devirde karıştırılmıştır. Yaklaşık olarak 3 cm boyunda kesilmiş olan kapiler tüplerin içine (çap, 1 mm) 50 °C’de bekletilen nZVI-agaroz karışımı çekilmiştir. İçine nZVI-agaroz karışımı doldurulan kapiler tüpün ortasına silika fiber yerleştirilmiş ve birkaç dakika bırakılarak tüp içindeki karışımın donması beklenmiştir. Bir tel yardımıyla fiberin daldırıldığı ucun ters yönünden fiber yüzeyinde katılaştıran karışım itilerek tüpten çıkarılmıştır. Fiberlerin üzerindeki kaplama uzunluklarının eşitliği (2,0 cm) kaplamanın uç kısmından kesilmek suretiyle sağlanmıştır. Boyutlandırılan fiberler kurumaları için gece boyunca oda koşullarında bırakılmıştır. Kör denemeleri için nZVI eklenmemiş agaroz çözeltisi kullanılarak agaroz fiberleri elde edilmiştir. Hazırlanan SPME fiberlerin karakterizasyonu SEM, EDX ve XRD ile gerçekleştirilmiştir.

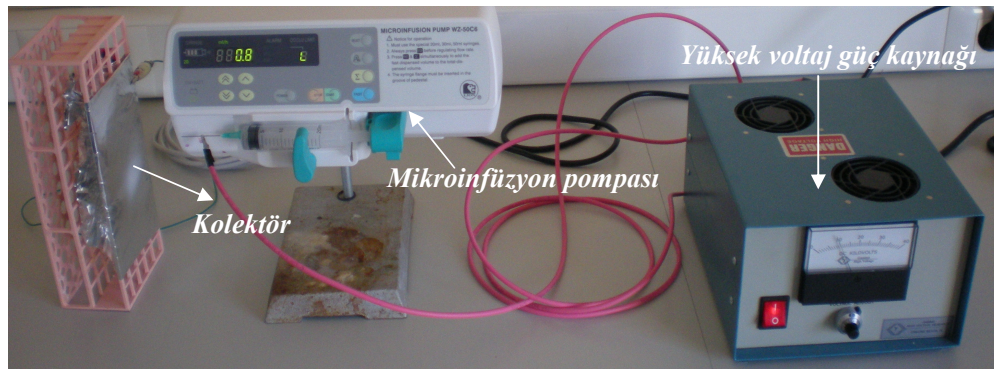
Benzer şekilde CeO₂-agaroz, ZrO₂-agaroz, nZVI-CeO₂-agaroz ve nZVI-ZrO₂-agaroz fiberleri serya yada zirkonya nanoparçacıkları kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 2.3. Fiberlerin kaplama prosedürü; (a) boş kapiler tüp *ca* 3 cm, (b) nZVI-agaroz karışımı ile doldurulmuş kapiler tüp (50 °C), (c) kapiler tüp içine silika fiberin daldırılması ve çözeltinin donması için beklenmesi, (d) kapiler tüpün içinden kaplamalı fiberin çıkarılması, (e) 2 cm kaplama uzunluğu için boyutlandırma işlemi ve (f) elde edilen fiberin kurutulması.

2.3.2. Elektrodokuma yöntemiyle nanoparçacık immobilize edilmiş fiber kaplamalar

Bu yöntemde elektrotlardan biri polimer çözeltisinin içine daldırılmakta diğeri ise topraklanmış kolektör tabakasına bağlanmaktadır. Yüksek voltaj uygulamasıyla (genellikle 10-30 kV) sıvının yüzeyindeki yük itmesi sonucunda bir kuvvet oluşmaktadır. Bu kuvvet sıvının yüzey geriliminin ters yönünde gerçekleşmektedir.



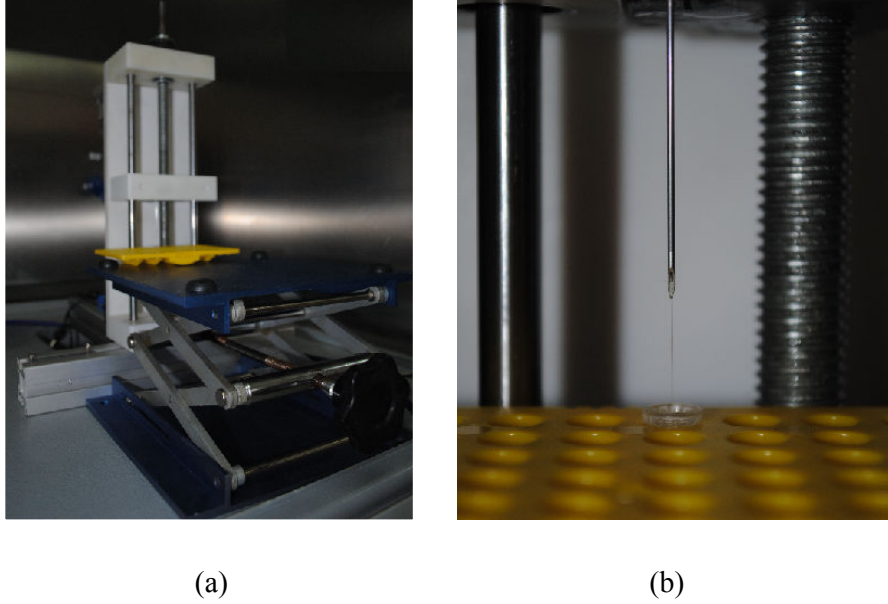
Şekil 2.4. Elektrodokuma için kullanılan düzenek

ZnO kaplı fiberlerin sentezinde 2,5 g $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, 4,0 g %18 ağırlıkça suda çözülmüş polivinil alkol (PVA) ile karıştırılmış ve 5 saat süreyle 60 °C’de su banyosunda bekletilmiştir. Elektrodokuma işlemi için çözelti şırıngaya doldurulmuş ve şırınga iğnesinin ucuna 15 kV’luk potansiyel farkı uygulanmıştır. Metal şırınga ile çelik telin (SPME fiberi) sabitlendiği kolektör arasındaki mesafe 6 cm olarak ayarlanmıştır. Kaplanmış fiberler vakum altında 70 °C’de 8 h kurutulmuş ve 4 °C/dk’lık artışla 500 °C’ye kadar ısıtılarak bu sıcaklıkta 5 h bekletilerek kalsine edilmiştir. Elektrodokuma çözeltisine 2,0 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenerek fiberlerin ZnO-CeO₂ ile kaplanması sağlanmıştır. Fiberlerin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.3. Daldırarak kaplama yöntemiyle sol-jel bazlı fiber kaplamalar

Fiber optik kablolar 7 cm uzunluğunda kesilmiş ve asetona daldırılıp yarım saat bekletilerek yüzeyini kaplayan poliamit kaplama uzaklaştırılmıştır. Ortaya çıkan silika çekirdeğin yüzey aktivasyonu için sırasıyla 1,0 M NaOH (60 dk), saf su ile yıkama, 0.10 M HCl (30 dk), saf suyla yıkama basamakları uygulanmıştır. Tüm işlemlerden sonra fiberler 120 °C’de 24 saat bekletilerek aktivasyon işlemi tamamlanmıştır. Fiberlerin kaplama işlemi için sol-jel çözeltisi hazırlanmış ve içine asıl işlevselliği katması beklenen amino, merkaptto gibi bir ucunda işlevsel grup olan diğer ucu ise sol-jel aktif olan APTES, MPTMS ya da her ikisi birlikte eklenmiştir. Kaplama çözeltisi 100 mg PDMS (hidroksi termine edilmiş), 150 µL diklorometan (DCM), 50 µL APTES, 25 µL PMHS, 50 µL trifloro asetik asit (TFA) (95%) eklenerek elde edilmiştir. Oluşan çözelti 10 dk yüksek devirde santrifujlenmiş ve ısıl işlemle ucu kapatılan 200 µL’lik mikro pipet uçlarına doldurulmuştur. Kaplama çözeltisine daldırılan fiberler 30 dk bu çözeltide bekletilmiş ve süre sonunda çıkarılarak 60 °C’de 30 dk kurutulmuştur. İkinci kat kaplamalara taze sol-jel çözeltisiyle devam edilmiştir. Son kaplama sonrası 60 °C’de 24 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Kaplama çözeltisi içindeki DCM su fazı ile organik fazı buluşturarak homojen bir çözelti eldesi için gereklidir. TFA, sol-jel reaksiyonlarındaki asit katalizörü, PDMS ise sol-jel aktif organik bazlı komponenttir ve silika örgüsünde kırılabilirliği azaltmaktadır. Poli(metilhidrosiloksan), (PMHS) reaksiyonun son basamağında aktif kalan silanol grupları ile reaksiyona girerek sonlandırıcı olarak görev yapmaktadır. Daha önce de bahsedildiği gibi sol-jel bazlı kaplamalarda direkt olarak kaplama çözeltisine daldırılarak ya da ‘dip coater’ kullanılarak kontrollü olarak fiber çözeltiden

çekilerek kaplama yapılmıştır. Kaplama kalınlığı ve homojenliğine etki eden parametreler araştırılmıştır. Karakterizasyon için kaplanmış fiberlerin SEM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 2.5. Daldırarak kaplama yöntemi (a) cihazın genel görünüşü ve (b) sol-jel yöntemiyle fiber kaplama işlemi.

2.4. SPE sorbentleri ile sorpsiyon çalışmaları

2.4.1. Yüzeyi işlevselleştirilmiş silika ile arsenik sorpsiyon çalışmaları

Sorpsiyon çalışmaları kesikli (batch tipi) olarak sentezlenen tüm sorbentlerle, (SH)silika, (NH₂)silika, (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika, gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon çalışmaları çözelti pH'sı ayarlanarak 25 °C'de her bir sorbent ile ayrı ayrı ve her iki inorganik arsenik türü ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH'sı ayarlandıktan sonra, 50,0 mg sorbent 50 mL'lik santrifüj tüpüne eklenmiş ve 20,0 mL 100,0 µg/L As(V) ya da 100,0 µg/L As(III) eklenerek çalkalayıcı su banyosunda 30 dk çalkalanmıştır. Süre sonunda sorbentler mavi bantlı filtre kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Filtrattaki arsenik miktarı ICP-MS ile belirlenmiştir. ICP-MS öncesi filtrat %1 HNO₃ içerecek şekilde asitlendirilmiştir. Sorbent miktarı, çalkalama süresi, çözelti sıcaklığı ve sorbentlerin tekrar kullanılabilirliği gibi

parametreler optimize edilmiştir. Çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları Tablo 2.2’de özetlenmiştir.

Tablo 2.2. As optimizasyonunda çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları

Çalışılan parametre	Çalışma aralığı
Çözelti pH	1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 7,0, 8,0 ve 9,0
Sorbet miktarı (mg)	5,0, 10,0, 25,0, 50,0 ve 100,0
Çalkalama süresi (dk)	1, 5, 15, 30, 60 ve 120
Çözelti sıcaklığı (°C)	25, 50, 75

Desorpsiyon çalışmalarında As(III)’ü As(V)’e oksitleyerek desorbe etmesi beklenen 0,050 M KIO₃ 2,0 M HCl içinde oksitleyici eluent olarak seçilmiştir. As(V) desorpsiyonu için benzer bir strateji geliştirilmiş ve %1,0 (w/v) L-Cysteine çözeltisi pH’sı 3,0’e ayarlandıktan sonra redükleyici eluent olarak denenmiştir. Yükseltgen-indirgen eluentlere ek olarak 0,50 M HNO₃ ve 0,50 M NaOH çözeltileri denenmiştir. Bu çalışmalarda matriks uyumlu standartlar kullanılmıştır. Tipik bir desorpsiyon çalışmasında öncelikle optimize edilen koşullarda sorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve örnek süzülmüştür. Filtrat asitlendirilerek sorpsiyon sonrası arsenik derişimi belirlenmiştir. Filtre kağıdında kalan sorbent eluent yardımıyla (20,0 mL) santrifüj tüpüne geri alınmış ve 60 dk çalkalandıktan sonra süzülmüştür. Filtrattaki arsenik derişimi asitlendirme işleminden sonra belirlenmiştir. Sorpsiyon aşamasında As(III) için arsenit derişimi 100,0 µg/L, çözelti hacmi 20,0 mL, sorbent miktarı 50,0 mg, çalkalama süresi 30 dk, çalkalama sıcaklığı 25 °C ve çözelti pH’sı 1,0, 3,0, 5,0 ve 8,0 olarak kullanılmıştır. As(V) durumunda benzer parametreler çözelti pH’sı sadece 3,0’e ayarlanarak uygulanmıştır.

Önerilen metodun validasyonu standart referans madde (SRM, NIST, Natural Water – Trace Elements, Cat. No. 1640) analizi ve gerçek su numunelerine eklenen arseniğin geri kazanım yüzdesinin belirlenmesi yoluyla gösterilmiştir. Standart referans madde içindeki arseniğin oksidasyon basamağı bilinmediğinden, metod validasyon çalışmalarında stratejik olarak her iki arsenik türünü de tuttuğu bilinen (NH₂+SH)silika kullanılmıştır. Sorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları öncesinde 5,0 mL SRM içindeki asit kuruluğa kadar teflon beher içinde ısıtılarak uzaklaştırılmıştır. Beher içinde kalan çökelek su ile yıkanarak 50 mL’lik santrifüj tüpüne alınmış ve sonrasında pH’sı 3,0’e ayarlanarak 15,0 mL’ye

seyreltilmiştir. Bu işlemlerden sonra seyreltik çözeltilerdeki As derişiminin 8,89 µg/L olması beklenmektedir. SRM ile yapılan sorpsiyon/desorpsiyon çalışmalarına ek olarak şişelenmiş içme suyuna 30.0 µg/L As eklenmiş ve optimize edilen koşullarda desorpsiyon prosedürü uygulanmıştır.

2.4.2. Yüzeyi işlevselleştirilmiş silika ile selenyum sorpsiyon çalışmaları

Sorpsiyon çalışmaları kesikli (batch tipi) olarak sentezlenen tüm sorbentlerle, (SH)silika, (NH₂)silika, (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika ile gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon çalışmaları çözelti pH'sı ayarlanarak 25 °C'de her bir sorbent ile ayrı ayrı Se(IV) ve Se(VI) ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH'sı ayarlandıktan sonra, 50,0 mg sorbent 50 mL'lik santrifüj tüpüne eklenmiş ve 20,0 mL 100,0 µg/L Se(IV) ya da 100,0 µg/L Se(VI) eklenerek çalkalayıcı su banyosunda 30 dk çalkalanmıştır. Süre sonunda sorbentler mavi bantlı filtre kağıdı kullanılarak süzölmüştür. Filtrattaki selenyum miktarı ICP-MS ile belirlenmiştir. ICP-MS öncesi filtrat %1 (v/v) HNO₃ içerecek şekilde asitlendirilmiştir. Sorbent miktarı, çalkalama süresi, çözelti sıcaklığı ve başlangıç derişimi gibi parametreler optimize edilmiştir. Çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları Tablo 2.3'te özetlenmiştir.

Tablo 2.3. Selenyum optimizasyonunda çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları

Çalışılan parametre	Çalışma aralığı
Çözelti pH'sı	2,0 M ve 0,50 M HCl, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 8,0, 10,0
Sorbent miktarı (mg)	5,0, 10,0, 25,0, 50,0 ve 100,0
Çalkalama süresi (dk)	1, 5, 15, 30, 60 ve 120
Çözelti sıcaklığı (°C)	25, 50, 75
Başlangıç derişimi (mg/L)	0,1, 1,0, 10,0, 50,0 ve 100,0

Selenyum için desorpsiyon çalışmalarında Se(IV)'ün geri alınması için kuvvetli bir oksidant olan potasyum iyodat (KIO₃) kullanılırken, Se(VI) için 2,0 M HCl kullanılmıştır. Se(IV) içeren çözeltiler optimize edilmiş koşullarda ilgili sorbentlere tutturulduktan sonra bir saat boyunca 1,0 M HCl içerisinde hazırlanmış %0,2 (w/v) KIO₃ çözeltilinde çalkalanmıştır. Sonrasında süzme işlemiyle katı maddeler çözeltilerden ayrılmıştır. Filtrat içindeki Se derişimi

HGAAS ile tayin edilmiştir. Benzer bir prosedürle Se(VI) 2,0 M HCl kullanılarak desorbe edilmiştir. Sorpsiyon koşulları Se(IV) ya da Se(VI) derişimi 100,0 µg/L, çalkalama süresi 30 dk, çözelti hacmi 20,0 mL, sıcaklık 25 °C ve çözelti pH'sı 2,0 olarak seçilmiştir. Se(IV) için kullanılan sorbentler (SH)silika, (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika olurken, Se(IV) için (NH₂)silika, (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika kullanılmıştır.

Sentezlenen sorbentlerin gerçek numunelerde çalışıp çalışmadığını göstermek amacıyla içme ve çeşme suyu örneklerine selenyum (100,0 µg/L Se(IV) ya da Se(VI)) katılarak sorpsiyon ve desorpsiyon yüzdelere bakılmıştır.

2.4.3. Yüzeysel işlevselleştirilmiş silika ile vanadyum sorpsiyon çalışmaları

Sentezlenen silika bazlı sorbentlerin çözelti pH'sına göre sorpsiyonları selenyum ve arsenik çalışmalarında izlenen yol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH'sının V(V) ve V(IV) sorpsiyonuna etkisinin araştırıldığı çalışmaları çalışmaları, vanadyum derişimi 100,0 µg/L, çözelti hacmi 20,0 mL, çalkalama süresi 30 dk, sorbent miktarı 50,0 mg, sıcaklık 25,0 °C olarak seçilmiştir. Mavi bant filtre kağıdından süzülen çözelti filtratındaki vanadyum derişimi ICP-MS ile belirlenmiştir. ICP-MS öncesi filtrat %1 (v/v) HNO₃ içecek şekilde asitlendirilmiştir.

2.4.4. Demir immobilize edilmiş sorbentlerle arsenik sorpsiyonu

As(III)/As(V) sorpsiyonu için geliştirilen diğer bir sorbent tipi üzerine sıfır değerlikli demir nanoparçacık immobilize edilmiş ticari anyon değiştirici reçinelerdir. Sorbent sentezi optimizasyon basamaklarında geliştirilmiş olan tüm sorbentlerle (ZVI-IRA 458, ZVI-IRA 400 ve ZVI-IRA 67) ve modifiye edilmemiş reçinelerle (IRA 458, IRA 400 ve IRA 67) kesikli tip sorpsiyon çalışılmıştır. Başlangıç sorpsiyon koşulları, As derişimi 10,0 mg/L ya da 0,10 mg/L, çözelti pH'sı 7,0, çözelti hacmi 20,0 mL, çalkalama süresi 60 dk, sorbent miktarı 50,0 mg, sıcaklık 25,0 °C olarak seçilmiştir. Mavi bant filtre kağıdından süzülen çözelti filtratındaki arsenik miktarı ICP-MS ile belirlenmiştir. ICP-MS öncesi filtrat %1 (v/v) HNO₃ içecek şekilde asitlendirilmiştir. ZVI-IRA 458 ile sorpsiyon optimizasyonu As(III) ve As(V) için gerçekleştirilmiştir. Çalışılan parametreler Tablo 2.4'te özetlenmiştir.

Tablo 2.4. As sorpsiyonunda çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları

Çalışılan parametre	Çalışma aralığı
Çözelti pH'sı	1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 ve 10,0
Sorbent miktarı (mg)	5,0, 10,0, 25,0, 50,0 ve 100,0
Çalkalama süresi (dk)	1, 5, 15, 30, 60 ve 120
Başlangıç derişimi (mg/L)	0,01, 0,1, 1,0, 10,0, ve 100,0

Geliştirilen metodun validasyonu ZVI-IRA458 ile gerçek numunelerle uygulamalar olarak gösterilmiştir. Bu amaçla yağmur suyu, İYTE kampüsü sınırları içinde bulunan şelaleden alınan su, Gülbahçe Köyü şebeke suyu, İYTE kampüsü şebeke suyu ve deniz suyu örneklerine 100,0 µg/L derişimindeki As(III) yada As(V) eklenerek sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2.4.5. CeO₂ ve ZrO₂ bazlı sorbentlerle selenyum sorpsiyonu

2.4.5.1. CeO₂ ve ZrO₂ ile selenyum sorpsiyonu

Bu çalışmada Se(IV), Se(VI), Seleno-L-methionine ve Seleno-L-cystine sorpsiyonu için ticari CeO₂ ve ZrO₂ sorbent olarak kullanılmıştır. Kesikli tip sorpsiyon çalışmaları anılan sorbentler ile çeşitli pH'lara ayarlanmış selenyum çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. 50,0 mg sorbent 50 mL'lik santrifüj tüpüne eklenmiş ve 20,0 mL 100,0 µg/L selenyum çözeltisi eklenerek çalkalayıcı su banyosunda 30 dk çalkalanmıştır. Süre sonunda sorbentler mavi bant filtre kağıdı kullanılarak süzölmüştür. Örnekler %1 (v/v) HNO₃ içerecek şekilde asitlendirilmiş ve selenyum derişimleri ICP-MS ile belirlenmiştir. Sorbentlerin selenyumun organometalik formlarını (SeCys ve SeMet) tutmaması sebebiyle pH taraması dışındaki optimizasyon çalışmalarına Se(IV) ve Se(VI) ile devam edilmiştir. Sorbent miktarı, çalkalama süresi, çözelti sıcaklığı ve sorbetlerin tekrar kullanılabilirliği gibi parametreler incelenmiştir. Çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları Tablo 2.5'te özetlenmiştir.

Tablo 2.5. Se sorpsiyonunda çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları

Çalışılan parametre	Çalışma aralığı
Çözelti pH'sı	1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 8,0, 10,0, 11,0, 12,0
Sorbent miktarı (mg)	5,0, 10,0, 25,0, 50,0 ve 100,0
Çalkalama süresi (dk)	1, 5, 15, 30, 60 ve 120
Çözelti sıcaklığı (°C)	25, 50, 75
Başlangıç derişimi (mg/L)	0,1, 1,0, 10,0, 50,0 ve 100,0

Ticari serya ve zirkonya ile Se(IV)/Se(VI) türleri için desorpsiyon çalışmaları çeşitli asidik (1,0 M HCl, 1,0 M HNO₃ ve 1,0 M Asetik asit), bazik (0,10 ve 0,50 M NH₃ ve NaOH) ve tuz (0,10 M KH₂PO₄ ve 0,10 M NH₄Cl) çözeltileri kullanılarak denenmiştir. Se(IV)'ü Se(VI)'ya yükseltgediği bilinen %0,2 (m/v) KIO₃ 1,0 M HCl içinde hazırlanarak oksitleyici eluent olarak denenmiştir. Tipik bir desorpsiyon çalışmasında öncelikle selenyum sorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon koşulları, selenyum derişimi 100,0 µg/L, çözelti hacmi 20,0 mL, çözelti pH'sı 2,0, sorbent miktarı 50,0 mg, sorpsiyon sıcaklığı 25 °C olarak seçilmiştir. Sorpsiyon işlemi sonrasında filtre kağıdından süzülerek sorbentten ayrılan filtrattaki selenyum derişimi belirlenmiştir. Desorpsiyon çalışmalarında filtre kağıdından alınan sorbent 20,0 mL eluent ile 30 dk çalkalandıktan sonra eluentteki selenyum derişimi belirlenmiştir. Se(IV)'ü geri almak için kullanılan NaOH derişiminin yüksek olması ICP-MS ile gerçekleştirilen tayinlerde konilerde tuz birikimine sebep olabileceğinden tayin için HGAAS kullanılmıştır. Tüm desorpsiyon çalışmalarında selenyum tayinlerinde matriks uyumlu standartlar kullanılmıştır.

Ticari CeO₂ ve ZrO₂ ile yapılan sorpsiyon çalışmalarının yanı sıra CeO₂ ve ZrO₂ hidrotermal ve sol-jel yöntemleriyle sentezlenmiş ve anılan sorbentlerin maksimum sorpsiyon gösterdiği pH 2,0 ve 8,0'de selenyum sorpsiyonları gerçekleştirilmiştir. Burada ticari serya ve zirkonya ile laboratuvarında sentezlenen serya ve zirkonyanın selenyum tutma davranışları karşılaştırılmıştır.

2.4.5.2. nZVI ve nZVI-ZrO₂ ile selenyum sorpsiyonu

Bu çalışmada Se(IV), Se(VI), SeMet ve SeCys sorpsiyonu için sıfır değerlikli demir (nZVI) ve nZVI modifiye edilmiş ZrO₂ kullanılmıştır. Çözelti pH'sının selenyum türlerinin sorpsiyonuna olan etkisi pH 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0'da araştırılmıştır. Sorpsiyon koşulları, Se(IV), Se(VI), SeMet ya da SeCys derişimi 100,0 µg/L, çözelti hacmi 20,0 mL, çalkalama süresi 30 dk, sorbent miktarı 50,0 mg, sıcaklık 25 °C olarak seçilmiştir. Sorpsiyon işlemi sonrasında mavi bant filtre kağıdından süzölen çözelti filtratı %1 (v/v) HNO₃ içerecek şekilde asitlendirilmiş ve selenyum derişimi ICP-MS ile belirlenmiştir.

Anılan sorbentler ile selenyum desorpsiyon çalışmaları 0,10 M NaOH ile gerçekleştirilmiştir. Geri alma çalışmaları öncesinde sorpsiyon ZrO₂ için optimize edilmiş koşullarda ve çözelti pH'sı 8,0'de gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon koşulları, eluent hacmi 20,0 mL, çalkalama süresi 30 dk olarak kullanılmıştır.

2.4.5.3. Ticari reçinelerle selenyum sorpsiyonu

Geliştirilen sorbentlerden CeO₂ ve ZrO₂'nin Se(IV) ve Se(VI)'ya duyarlı olmaları ve nZVI'nin Se(IV), Se(VI) ve SeCys'ne duyarlı olması, SeMet için alternatif bir sorbent gerektirmiştir. Bu amaçla kuvvetli katyon değiştirici reçine (IR 120) kullanılarak kesikli tip sorpsiyon Se(IV), Se(VI), SeMet ve SeCys türleri ile denenmiştir. Sorpsiyon koşulları, Se(IV), Se(VI), SeMet ya da SeCys derişimi 100,0 µg/L, çözelti hacmi 20,0 mL, çalkalama süresi 30 dk, sorbent miktarı 50,0 mg, sıcaklık 25,0 °C olarak seçilmiştir. Sorpsiyon işlemi sonrasında mavi bant filtre kağıdından süzölen çözelti filtratı %1 (v/v) HNO₃ içerecek şekilde asitlendirilmiş ve selenyum derişimi ICP-MS ile belirlenmiştir.

Ger i alma çalışmalarında kuvvetli katyon değiştirici reçine için önerilen rejenerasyon çözeltisi (HCl) kullanılmıştır. Sorpsiyon pH 8,0'de batch tipi gerçekleştirilmiş, filtrat asitlendirilmiş ve selenyum derişimi ICP-MS ile belirlenmiştir. Desorpsiyon çalışmalarına filtre kağıdının üzerinde kalan reçinenin tekrar santrifüj tüpüne geri konması ve 20,0 mL 0,10 M HCl ilave edilerek 30 dk çalkalanması ile devam edilmiştir. Süre sonunda reçineler ve eluent filtre kağıdından süzölmüş ve filtrattaki (desorpsiyon eluenti) selenyum derişimi ICP-MS ile tayin edilmiştir.

2.4.5.4. CeO₂-aljinat ve ZrO₂- aljinat ile selenyum sorpsiyonu

Aljinat matrisine CeO₂ ve ZrO₂ parçacıklarının immobilize edilmesinin temel amacının, sorbentin kolon tipi çalışmalara uygun hale getirilmesi olduğu daha önceki ilgili sentez bölümünde de ifade edilmiştir. Üç ayrı metot ile hazırlanan CeO₂ ya da ZrO₂-immobilize edilmiş aljinat kürecikleri ile mini kolonlar hazırlanmıştır. Bu amaçla, cam pastör pipetinin ucu küçük bir sünger yardımıyla kapatılmış ve su içinde bekletilen kürecikler kolon dolgu malzemesi olarak pipet içine 5 cm yüksekliğe sahip olacak şekilde doldurulmuştur. Kolon tipi sorpsiyonda 50,0 mL, 100,0 µg/L Se(IV) ya da Se(VI) çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla 1,0 mL/dk hızla kolondan geçirilmiştir. Çözeltiler kolon çıkışında 5,0 mL'lik fraksiyonlar halinde toplanmıştır. Çalışmada kullanılan selenyum çözeltilerinin pH'ları 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0 ve 8,0'e ayarlanmıştır.

2.5. SPME ile ekstraksiyon çalışmaları

Geliştirilen fiberlerle Se ve As ekstraksiyon çalışmaları iki ana konfigürasyon altında denenmiştir. Arsenik çalışmalarında sol-jel ile geliştirilen fiberler HPLC-HGAAS ile çalışılırken, nanoparçacık immobilize edilen fiberlerle HPLC-ICPMS konfigürasyonunda çalışılmıştır. Selenyum türlerinin hidrür oluşturma özellikleri arseniğe göre daha zor koşullar gerektirdiğinden, anılan element ile çalışmalar sadece HPLC-ICPMS'te gerçekleştirilmiştir.

2.5.1. SPME-HPLC-HGAAS ile As Sorpsiyon Çalışmaları

Bu alandaki çalışmalar iki ana kolda ilerlemiştir. İlkinde, HGAAS'de her bir arsenik türünün sinyali optimize edilmiş ve arsenik türlerinin kolonda alıkonma sıra ve süreleri belirlenmiştir. İkinci kısımda ise SPME fiberlerinin ekstraksiyon ve desorpsiyon parametreleri incelenmiştir.

2.5.1.1. HPLC ve HGAAS optimizasyonları

Çalışmada, öncelikle, her bir arsenik türünün HPLC anyon değiştirici kolonda alıkonma süreleri belirlenmiştir. HPLC kolonunda ayrılan arsenik türleri HGAAS ile tayin

edilmiştir. Arsenik türlerinin hidrür oluşturma koşulları farklılık gösterdiğinden, kolon çıkış çözeltilerinin HGAAS ile tayin koşulları da optimize edilmiştir. Hidrür oluşumu optimizasyon basamağında çeşitli derişimlerde L-Cysteine ve HCl denenmiştir.

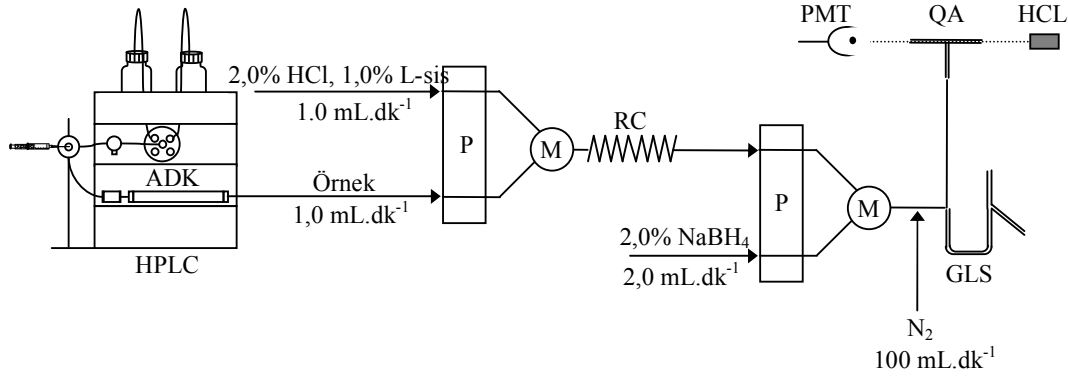
2.5.1.2. Sol-jel bazlı SPME fiberlerle arsenik ekstraksiyonu

Sentezlenen NH₂- gruplu, SH- gruplu ve her ikisinin de birlikte olduğu NH₂-SH-gruplu fiberler As(III), As(V), monometil arsonat (MMA) ve dimetil arsenat (DMA) türlemesi için kullanılmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarında 15,0 mL, 1,0 mg/L dört arsenik türü (As(III), As(V), DMA ve MMA) karıştırılmış ve fiberler doğrudan çözeltilere daldırılarak 60 dk ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sırasında çözeltiler 200 rpm'de oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Fiberlerde toplanan analitler 50 µL 0,10 M fosfat tamponu içine desorbe edilmiştir. Desorbe edilen analitler HPLC'de anyon değiştirici kolona enjekte edilmiş ve kolon çıkışında 1 mL'lik fraksiyonlar toplanmıştır. Toplanan fraksiyonların Tablo 2.6'da verilen HGAAS koşullarında absorbanları takip edilmiştir. SPME fiberleriyle çözeltiler pH'sı, ekstraksiyon süresi, iyon şiddetinin etkisi ve arsenik derişiminin etkisi gibi çeşitli parametreler optimize edilmiştir.

Tablo 2.6. As türlemesinde HPLC-HGAAS çalışma koşulları

HPLC (Agilent 1200 Serisi)		HG-AAS (Thermo Elemental Solaar M6)	
Analitik kolon	PRP- X100 (250 mm x 4.1 mm, 10 µm)	Taşıyıcı gaz (N ₂) akış hızı	200 mL/dk
Mobil faz	25 mM fosfat tamponu (pH 5,85)	HCl akış hızı	6,1 mL/dk
Akış hızı	1 mL/dk	NaBH ₄ derişimi	1,0% (w/v), 0,10% (w/v) NaOH ile stabilize edilmiş
Kolon sıcaklığı	25 °C	NaBH ₄ akış hızı	3,0 mL/dk
Örnek lupu	20 µL	Örnek akış hızı	6,0 mL/dk

Bu çalışmada kullanılan HPCL-HGAAS ile kesikli çalışılmış fakat sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere iki analitik cihaz arasında akışa enjeksiyon sistemi yardımıyla bağlantı sağlanmıştır. Optimize edilen doğrudan (on-line) bağlantı çalışma koşulları Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Akışa enjeksiyonlu HPLC-HGAAS'nin şematik gösterimi. (ADK: anyon değiştirici kolon, M: karıştırma parçası, PMT: fotoğoğaltıcı tp, QA: kuvars atomlaştırıcı, GLS: gaz sıvı seperatörü, HCL: oyuk katot lambası, RC, reaksiyon sarmalı, P: peristaltik pompa, HPLC: yüksek performans sıvı kromatograf)

2.5.2. SPME-HPLC-ICPMS ile As alışmaları

Bu alışmada Türkiye'de ilk defa HPLC doğrudan ICP-MS'e bağlanmış ve arsenik türlemesi için kullanılmıştır. nZVI-agaroz SPME fiberleri kullanılarak arsenik ekstraksiyonları denenmiştir. Kromatografik ayrımları ve ekstraksiyon parametreleri optimize edilmiştir.

2.5.2.1. HPLC-ICPMS alışma parametrelerinin optimizasyonu

İlk olarak As(III), AsB, As(V), DMA ve MMA, 10 mM (1-4 dk) ve 30 mM (4-13 dk) amonyum karbonat (pH 8,50) mobil faz olarak kullanılarak HPLC'de anyon değiştirici (Hamilton, PRP-X100, 250 mm x 4.1 mm, 10µm) kolon ile türlerine ayrılmıştır. Her bir arsenik türü gerçek zamanlı analiz ile ICP-MS (Agilent 7500ce) ile saptanmıştır. Bu amaçla, HPLC kolon çıkışı doğrudan ICP-MS sisleştiricisine 67 cm uzunluğundaki bir kapiler tüp ile bağlanmıştırdır (SPME-HPLC-ICPMS) (Şekil 2.7). İki cihaz arasındaki bağlantı anyon değiştirici kolonda ayrılan arsenik piklerinin dağılımını engellemek için olabilecek en kısa mesafede tutulmuştur. Beş arsenik türünün ayrılmaması için değişik akış hızları, mobil faz derişimleri ve organik matriks değiştirici etkisi araştırılarak optimize edilmiştir.



Şekil 2.7. HPLC-ICPMS genel görüntüsü

Tablo 2.7. As türlemesinde kullanılan HPLC-ICPMS çalışma koşulları

HPLC		Agilent 1200	
Analitik kolon		PRP- X100 (250 mm x 4,1 mm, 10 µm)	
Mobil faz		10 mM ve 30 mM (NH ₄) ₂ CO ₃ çözeltisi pH= 8,50	
Akış hızı		1 mL/dk	
Kolon sıcaklığı		25 °C	
Örnek lupu		100 µL	
ICP-MS		Agilent 7500CE	
Rf çıkış gücü	1550 W	Arayüzey	Ni numune alıcı koni (1 mm)
Frekans	27 MHz		Ni kevgir koni (0,4 mm)
Plazma gazı akış hızı	15 L/dk	Sprey haznesi sıc.	2 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	0,85 L/dk	Nebulizör	Konsantrik
Çarpışma gaz akış hızı	4,5 mL/dk	Bekleme süresi	100 msn
Oktopol reaksiyon sistemi	+	Tayin edilen izotop	⁷⁵ As
Çarpışma gazı	He	İntegrasyon modu	Pik alanı

2.5.2.2. Arsenik türlerinin ekstraksiyonu

Arsenik türlerinin katı faz mikroekstraksiyonu nZVI-agaroz ve agaroz fiberleriyle gerçekleştirilmiştir. 20 mL'lik çözelti kaplarına 15,0 mL olmak üzere arsenik türleri (AsB, As(III), DMA, MMA ve As(V)) eklenmiş ve manyetik karıştırıcı ile ekstraksiyon boyunca karıştırılmıştır. Belirlenen ekstraksiyon süresinin sonunda çözülden çıkarılan fiberler tarafından ekstrakte edilen analitler ucu kapatılmış 200 µL'lik pipet ucuna doldurulan desorpsiyon matrisinin içine daldırılması ile fiberden geri alınmıştır. Ekstraksiyon için seçilen başlangıç koşulları, çözelti pH'sı 7,0, arsenik derişimi 10,0 µg/L, karıştırma hızı 300 rpm, ekstraksiyon süresi 30 dk, ekstraksiyon sıcaklığı oda sıcaklığı olacak şekilde ayarlanmıştır. Başlangıç desorpsiyon koşulları, desorpsiyon süresi 10 dk, desorpsiyon hacmi 150,0 µL, desorpsiyon sıcaklığı oda sıcaklığı, eluent 50.0 mM KH₂PO₄ çözeltisi şeklindedir. HPLC mobil fazları ve desorpsiyon çözeltileri 0,20 µm selüloz asetat filtre kağıdından süzöldükten sonra kullanılmıştır. Çalışmada ekstraksiyon parametreleri, ekstraksiyon pH'sı, ekstraksiyon süresi, karıştırma hızı, iyon şiddeti ve desorpsiyon parametreleri optimize edilmiştir. Buna ek olarak, fiberden fibere tekrar, tekrarlı kullanım ve bazı analitik parametreler belirlenmiştir.

Geliştirilen metodun validasyonu standart referans madde (Arsenic Species in Frozen Human Urine, NIST SRM 2669) ve Trace Elements in Natural Waters, NIST SRM 1643e) testleri ve gerçek numunelere (şişe suyu, çeşme suyu ve jeotermal su) yapılan uygulamalarla denenmiştir.

2.5.3. SPME-HPLC-ICP-MS ile Se Çalışmaları

2.5.3.1. HPLC-ICPMS optimizasyonu

Arsenik çalışmasında kullanılan amonyum karbonat (pH 8,50) mobil fazı ve PRP-X100 kolonu kullanılarak denenen selenyum türlerinin kromatografik ayrımında SeCys'nin kolondan çıkışının gözlenememesi sebebiyle yeni bir mobil faz denenmiştir. Se(IV), Se(VI) ve SeCys'nin silika bazlı anyon değiştirici kolonda (Ionosphere 5A, 200 mm x 3.1 mm, 5 µm) ammonyum sitrat mobil fazı kullanılarak kromatografik ayrımı optimize edilmiştir. 2 mM (1-2,5 dk), 2 mM-10 mM arası gradient geçiş (2,5-5 dk) ve 10 mM (5-9 dk) ammonyum sitrat

(pH 5,00) ile HPLC’de türlerine ayrılan selenyum, gerçek zamanlı analiz ile ICP-MS’de tayin edilmiştir. Cihazlar arasındaki bağlantılar arsenik çalışmasındaki gibidir.

Tablo 2.8. Se türlemesinde kullanılan HPLC-ICPMS çalışma koşulları

HPLC		Agilent 1200	
Analitik kolon		Ionosphere 5A (200 mm x 3,1 mm, 5 µm)	
Mobil faz		2 mM ve 10 mM Amonyum sitrat çözeltisi pH= 5,00	
Akış hızı		1 mL/dk	
Kolon sıcaklığı		25 °C	
Örnek lupu		20 µL	
ICP-MS		Agilent 7500CE	
Rf çıkış gücü	1550 W	Arayüzey	Ni numune alıcı koni (1 mm)
Frekans	27 MHz		Ni kevgir koni (0,4 mm)
Plazma gazı akış hızı	15 L/dk	Sprey haznesi sıc.	2 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	0,85 L/dk	Nebulizör	Konsantrik
Çarpışma gaz akış hızı	4,5 mL/dk	Bekleme süresi	100 msn
Oktopol reaksiyon sistemi	+	Tayin edilen izotop	⁷⁸ Se
Çarpışma gazı	He	İntegrasyon modu	Pik alanı

2.5.2.2. Selenyum türlerinin ekstraksiyonu

Selenyum türlerinin (Se(IV), Se(VI) ve SeCys) katı faz mikroekstraksiyonu agaroz, nZVI-agaroz, CeO₂-agaroz, ZrO₂-agaroz, nZVI-CeO₂-agaroz ve nZVI-ZrO₂-agaroz fiberleri kullanılarak denenmiş ve en uygun fiber seçilerek optimizasyon çalışmalarına devam edilmiştir. 20 mL çözelti kaplarına 15,0 mL, 20,0 µg/L Se(IV), Se(VI), SeCys ve SeMet çözeltileri pH ayarlandıktan sonra eklenmiş ve 60 dk ekstraksiyon, 700 rpm’de gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon işlemi için arsenik ile gerçekleştirilen çalışmalardaki koşullar dikkate alınarak başlangıç desorpsiyon koşulları, desorpsiyon süresi 30 dk, desorpsiyon hacmi 150,0 µL, desorpsiyon sıcaklığı oda sıcaklığı, eluent 50,0 mM amonyum sitrat çözeltisi olarak seçilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tüm çözeltiler 0,20 µm selüloz asetat membran filtre kağıdından süzülmuş ve ultrasonik banyoda degaz işleminden geçirilerek kullanılmıştır.

BÖLÜM 3

BULGULAR VE TARTIŞMA

SİLİKA BAZLI SORBENTLER

3.1. Sorbentlerin karakterizasyonu

Sentezlenen silika bazlı sorbentlerin elementel analiz sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir. Azot ve kükürt yüzdeleri, silika yüzeyine bağlanan amino ve merkaptto gruplarının göstergesidir. (NH₂+SH)silikadaki S ve N yüzdeleri, ayrı ayrı değerlendirildiğinde, tek fonksiyonel gruplu silika sorbentlerdeki S ve N yüzdelerine göre daha küçük olsa da, toplamları yani S+N=3.55, (NH₂)silikadaki N değerinden daha büyük, (SH)silikadaki S değerine ise yakındır.

Tablo 3.1. Elementel analiz sonuçları (%)

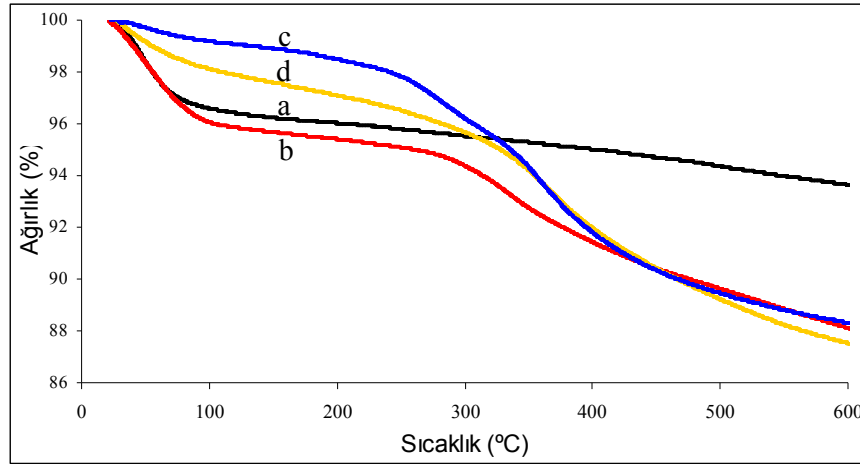
	C	H	N	S
(NH ₂)silika	6,03	1,63	2,14	-
(SH)silika	5,62	1,31	-	3,73
(NH ₂ +SH)silika	6,48	1,51	1,03	2,52
silika	-	-	-	-

Sentezlenen sorbentlerin yüzey alanları Tablo 3.2’de verilmektedir. Silikanın yüzey alanı ve gözenek boyutundaki küçülme, Tablo 3.1’deki S ve N sonuçları da göz önüne alındığında, yüzeyin fonksiyonel gruplarla başarıyla modifiye edildiğini göstermektedir. Modifiye silika sorbentlerin termal davranışları ise Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Tüm sorbentler 25-100 °C arasında %1-4 ağırlık kaybına uğramıştır. Bu, sorbent yüzeyinde adsorplanan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Silika yüzeyinde fazla

farkedilmeyen 250-500 °C arasındaki ağırlık kaybı ise modifiye sorbentlerin yüzeyindeki fonksiyonel grupların bozunmasıyla ilişkilidir.

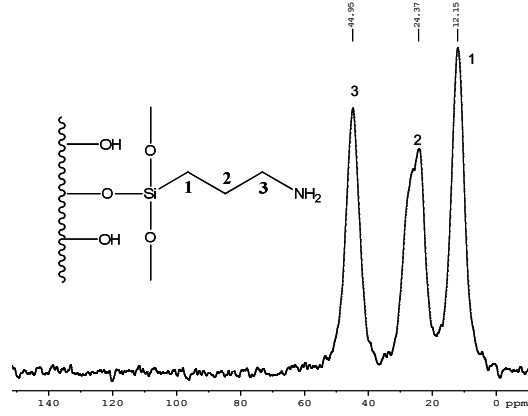
Tablo 3.2. Sorbentlerin yüzey alanı sonuçları

	BET yüzey alanı (m ² /g)	Averaj gözenek boyutu (Å)
silika	253,9	17,3
(NH ₂)silika	168,9	14,1
(SH)silika	189,6	14,1
(NH ₂ +SH)silika	183,9	14,1

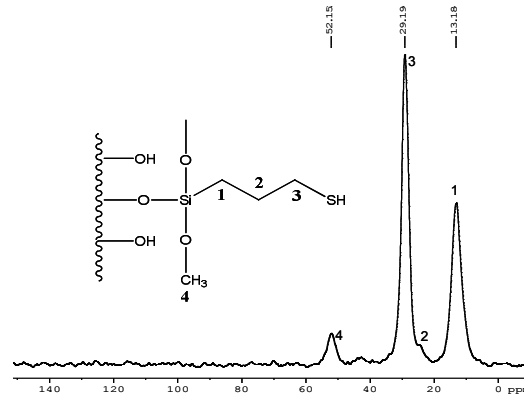


Şekil 3.1. Sorbentlerin TGA grafikleri (a) silika, (b) (NH₂)silika, (c) (SH)silika, (d) (NH₂+SH)silika

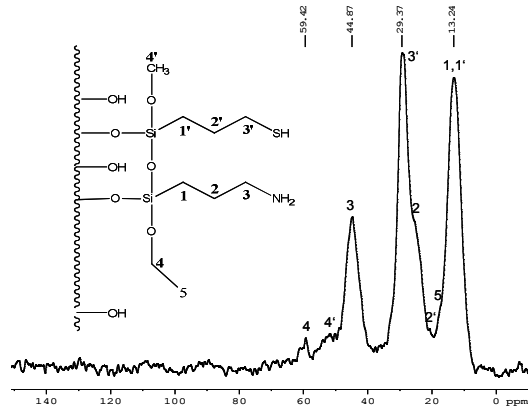
Fonksiyonel grupların silika yüzeyine hangi yolla bağlandıkları katı hal-NMR (²⁹Si ve ¹³C) ile incelenmiş ve bu grupların yüzeye bağlanma mekanizmaları aydınlatılmıştır (Şekil 3.2). NMR spektrumları, fonksiyonel gruplu silan bileşiklerinin silika yüzeyine kimyasal olarak bağlandığını göstermektedir. Spektrumların yanında verilen kimyasal yapılar, çalışılan silan bileşiklerinin yüzeye bağlanabilecekleri aktif üç metoksi ya da etoksi grubu içermelerine karşın, uygulanan sentez koşullarında yüzeye genellikle tek bir siloksan bağı oluşturduğunu göstermektedir.



(a)



(b)

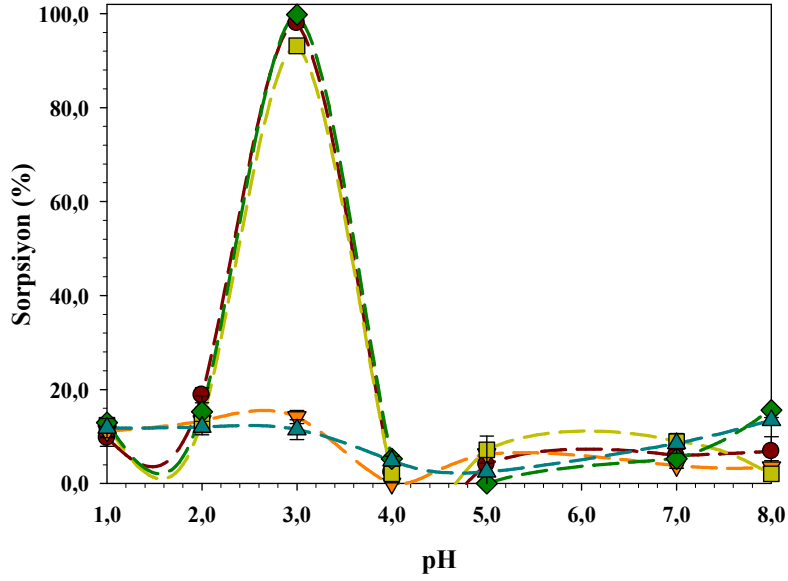


(c)

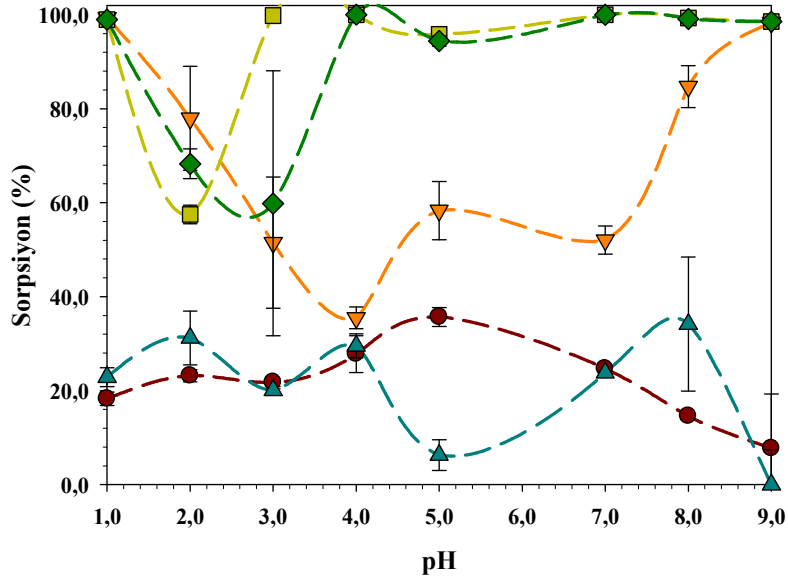
Şekil 3.2. Sentezlenen maddelerin ^{13}C NMR spektrumları ve önerilen yapıları (a) (NH_2) silika, (b) (SH) silika, (c) (NH_2+SH) silika. (Katı hal-NMR analizleri Tuebingen Üniversitesi Organik Kimya Enstitüsü'nde, Dr. Ozan Gökay ve Prof.Dr. Klaus Albert tarafından gerçekleştirilmiştir.)

3.2. Silika bazlı sorbentlerle As(V)/As(III) türleme çalışmaları

Sentezlenen sorbentlerin, çözelti pH'sına göre As(V) ve As(III)'e olan sorpsiyonu sırasıyla Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te gösterilmektedir. Şekil 3.3'ten görüleceği gibi, amino fonksiyonel grup içeren sorbentler pH 3,0'de As(V)'e maksimum sorpsiyon göstermektedir. Sadece merkaptto grubu içeren sorbent ile silika ise As(V)'i tutmamaktadır. Bu bulgu, pH 3,0'de protone olan yüzey amino grupları ile bu pH'da çözeltide %85 oranında bulunması beklenen $H_2AsO_4^-$ arasındaki elektrostatik çekim gücüyle açıklanabilir. Sorbentlerin As(III) sorpsiyon özelliği de çözelti pH'sı ile değişmektedir (Şekil 3.4). Sadece amino grubu içeren sorbent ve silika As(III)'ü tutmamaktadır. Uygulanan deney koşullarında sadece merkaptto gruplu sorbent ((SH)silika) As(III)'ü pH 1,0 ve pH 9,0'da %100 tutmakta, diğer pH'lardaki sorpsiyon %40-80 arasında değişmektedir. As(III), pH 1,0'da H_3AsO_3 , pH 9,0'da ise yaklaşık olarak %60/40 oranında olmak üzere $H_3AsO_3/H_2AsO_3^-$ formundadır. Sorpsiyon sonuçları, bifonksiyonel sorbentin As(III)'ü çok daha geniş bir pH aralığında tuttuğunu göstermektedir. Sorbentlerin çözelti pH'sına göre farklı As(V) ve As(III) sorpsiyonuna sahip olması, her formun ayrı ayrı belirlenebileceğine işaret etmektedir. Bu özellik, farklı amaçlar için farklı sorbentlerin kullanılabilmesini; hatta bifonksiyonel sorbentin ((NH₂+SH)silika) sadece çözelti pH'sının değiştirilmesiyle, hem As(V) hem de As(III) sorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.3. Çözelti pH'sının As(V) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (SH)silika, (■) (NH₂+SH)silika, (◆) (NH₂)silika+(SH)silika, (▲) silika. (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

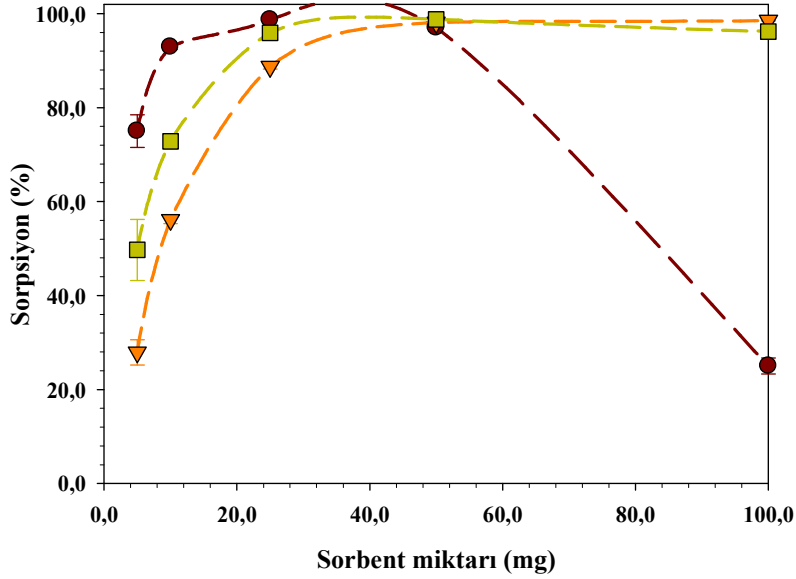


Şekil 3.4. Çözelti pH'sının As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (SH)silika, (■) (NH₂+SH)silika, (◆) (NH₂)silika+(SH)silika, (▲) silika. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

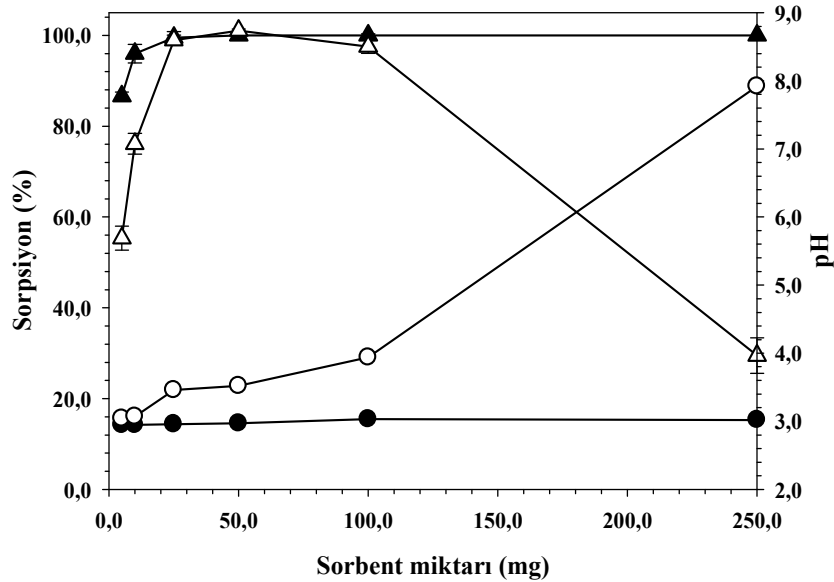
3.2.1. As(V) sorpsiyon çalışmaları

3.2.1.1. Sorbent miktarının As(V) sorpsiyonuna etkisi

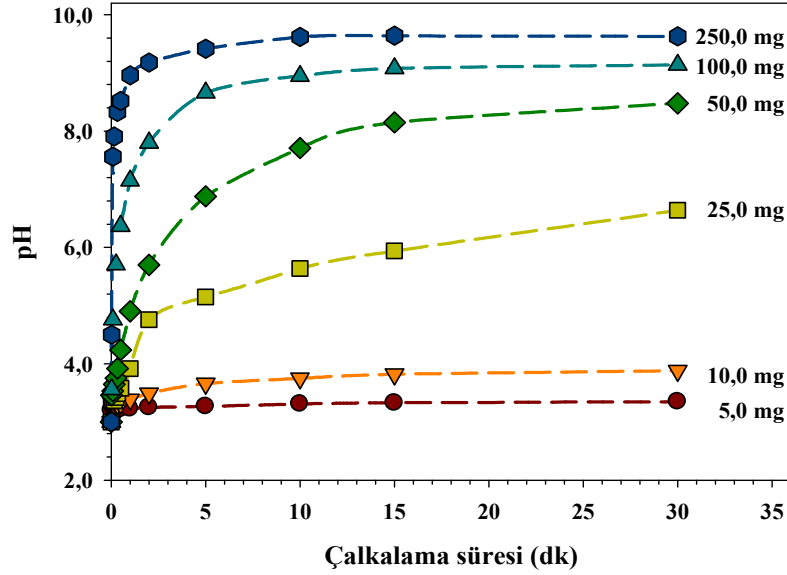
Sorbent miktarının As(V) sorpsiyonuna etkisi Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Sorbent miktarının artırılmasıyla, çalışılan tüm sorbentlerin As(V) sorpsiyonunda artış gözlenmiş ve belirtilen çalışma koşullarında maksimum sorpsiyona 50,0 mg ile ulaşılmıştır. Miktarın 50,0 mg üzerine çıkarılmasıyla (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika'nın As(V) sorpsiyonunda önemli bir değişiklik gözlenmezken, (NH₂)silika ile gerçekleştirilen çalışmalarda sorbent miktarının artırılması ile birlikte sorpsiyon yüzdelerinin düştüğü bulunmuştur. (NH₂)silikada gözlenen düşüşün sebebini açıklayabilmek için aynı çalışmalar, pH 3,0'e ayarlanan (tamponsuz) ve pH 3,0'e tamponlanmış iki ayrı As(V) çözeltisi ile yenilenmiştir. Elde edilen bulgular tamponlanmış çözelti ile gerçekleştirilen sorpsiyon çalışmalarında sorpsiyonun tamponlanmamış çözeltideki gibi düşüş göstermediği yönündedir (Şekil 3.6). Sorpsiyon sonrası çözeltilerin pH'ları ölçülmüş ve tamponlanmış çözeltilerde sorbent miktarının artması ile pH'nın değişmediği ve sorpsiyonda düşme olmadığı bulunmuştur. Aynı zamanda 50,0 mg'dan daha fazla sorbent kullanıldığında, tamponlanmamış çözeltilerin sorpsiyon sonrası pH'larının hızla bazik bölgelere kaydığı bulunmuştur. Bulgular, As(V) sorpsiyonu için pH'nın en önemli etken olduğunu göstermektedir. Amino grupları, asidik koşullar altında çözeltiden hidronyum iyonu olarak protonlanmakta ve bu sebeple çözelti pH'sı artarak As(V) sorpsiyonunun gerçekleşmediği yüksek pH'lara kaymaktadır. Şekil 3.7'de (NH₂)silika miktarının artışının çözelti pH'sına olan etkisi zamana bağlı olarak verilmiş ve pH'nın saniyeler içinde arttığı gözlenmiştir. Bu bulgu, (NH₂)silikanın pH 3,0'e ayarlanmış çözeltiye konmasıyla gerçekleşen pH artış kinetiğinin As(V) sorpsiyon kinetiğinden daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.5. Sorbent miktarının As(V) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 3,0, çalkalama süresi: 30 dk, sıcaklık: 25,0 °C)



Şekil 3.6. (NH₂)silika miktarının As(V) sorpsiyonuna etkisi, (Δ) tamponlanmamış ve (▲) tamponlanmış çözelti ((○) tamponlanmamış ve (●) tamponlanmış çözeltilerin pH değışimi). (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 3,0, çalkalama süresi: 30 dk, sıcaklık: 25,0 °C)

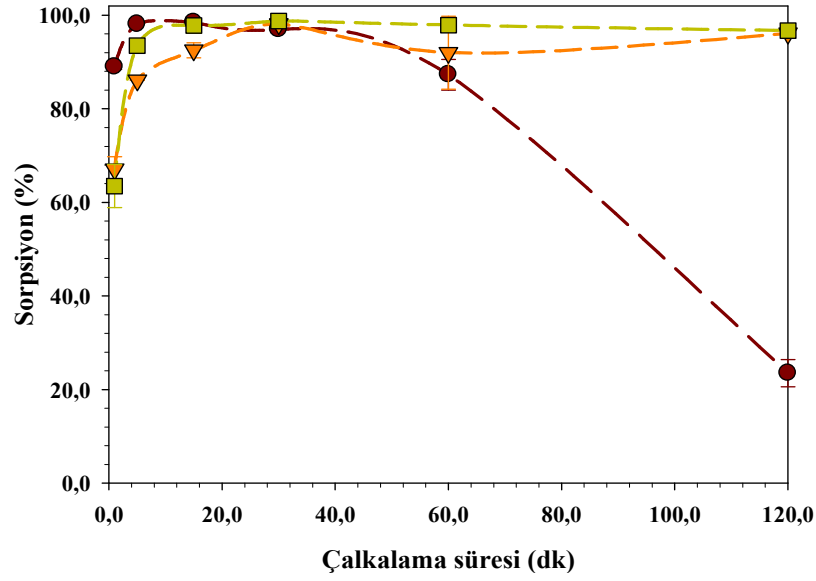


Şekil 3.7. Çözelti pH'sının, farklı (NH₂)silika miktarları için çalkalama süresine bağlı değişimi

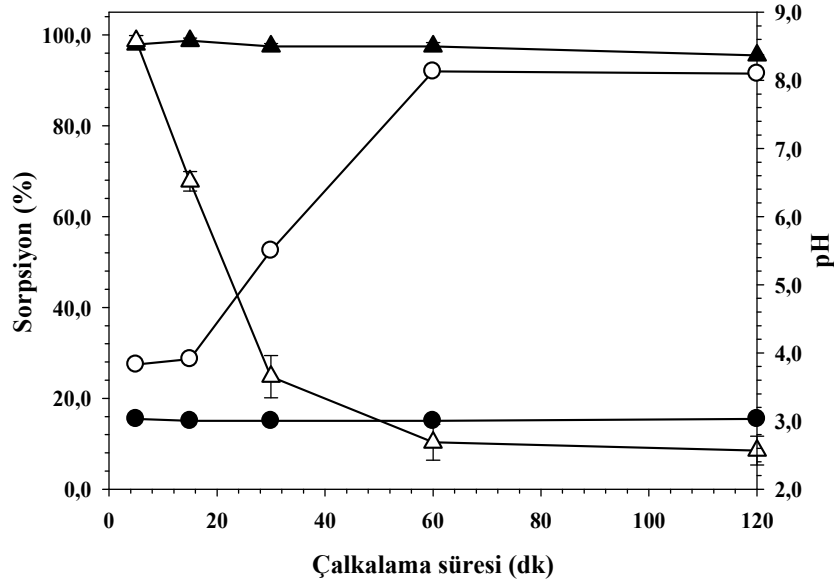
3.2.1.2. Çalkalama süresinin As(V) sorpsiyonuna etkisi

Seçilen sorbentlerle gerçekleştirilen çalkalama süresi deney sonuçları Şekil 3.8'de gösterilmektedir. Sonuçlar, sorpsiyon kinetiğinin tüm sorbentler için oldukça hızlı olduğuna işaret etmektedir; güvenli sürenin ise 30 dk olduğuna karar verilmiştir. Burada belirtilmesi gereken ilginç nokta, (NH₂)silikanın sorpsiyonunun, 120 min çalkalama süresi sonunda %30'un altına, sorbent miktarındaki bulguları destekler nitelikte, düşmesidir. pH 3,0'e ayarlanan (tamponsuz) ve pH 3,0'e tamponlanmış As(V) çözeltileri ile paralel olarak yürütülen çalkalama süresinin As(V) sorpsiyonuna olan etkisi çalışmaları yinelenmiş ve sorpsiyon yüzdeleri ile birlikte sorpsiyon sonrası çözelti pH'ları ölçülmüştür. Bulgular, sorbent miktarının As(V) sorpsiyonuna olan etkisinin incelendiği çalışmaların sonuçları ile örtüşmektedir (Şekil 3.9). Tamponlanmış As(V) çözeltisiyle gerçekleştirilen sorpsiyon çalışmalarında sorpsiyon yüzdesinde 120 dk'da bile düşüş gözlenmemiş, çözelti pH'sı 3,0'te sabit kalmıştır. Öte yandan, tamponlanmamış As(V) çözeltisi ile yapılan sorpsiyon çalışmalarında sorpsiyonun 5 min çalkalama süresinin ardından hızla düştüğü bununla birlikte pH'nın aynı ölçüde arttığı gözlenmiştir. Bu bulgu, sorbent yüzeyinin protonlanmasının As(V) sorpsiyonuna göre daha hızlı gerçekleştiği fikrini desteklemektedir. Bu arada, söz konusu

deneylerde kullanılan (NH₂)silikanın sentezden senteze değişkenlik gösterdiği ve bunun sorpsiyon yüzdelere de yansıdığı belirtilmelidir. Bu sonuçlar, aynı zamanda, bifonksiyonel (NH₂+SH)silikanın tek fonksiyonel gruplu (NH₂)silikaya olan üstünlüğünü bir kez daha göstermektedir.



Şekil 3.8. Çalkalama süresinin As(V) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 3,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

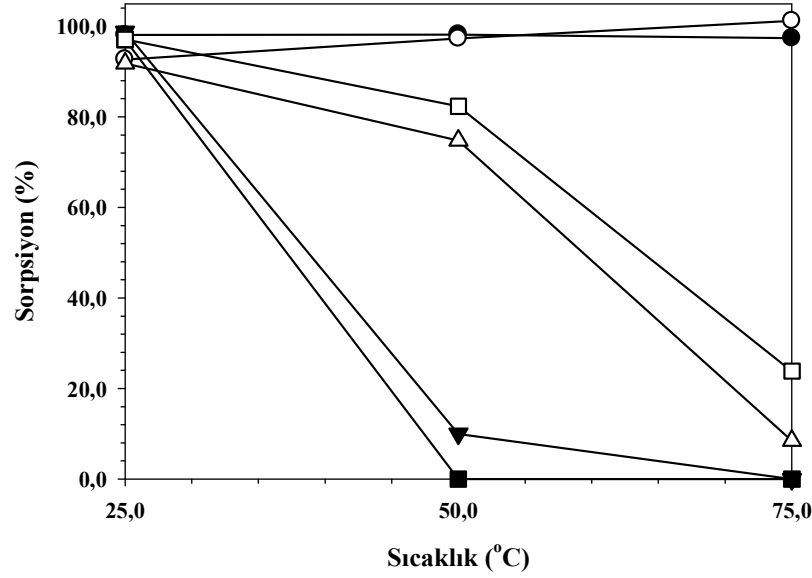


Şekil 3.9. Çalkalama süresinin (NH₂)silika ile As(V) sorpsiyonuna etkisi, (Δ) tamponlanmamış ve (▲) tamponlanmış çözelti ((○) tamponlanmamış ve (●) tamponlanmış çözeltilerin pH değişimi). (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 3,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

3.2.1.3. Sıcaklığın As(V) sorpsiyonuna etkisi

Çözelti sıcaklığının seçilen sorbentlerin As(V) sorpsiyonuna olan etkisi Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Bu çalışmalarda da çözelti pH'sının tamponlanmasının sorpsiyonu doğrudan etkilediği belirlenmiştir. Tamponlanmamış As(V) çözeltisiyle gerçekleştirilen sorpsiyon çalışmalarında sıcaklık artışının (NH₂)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika sorbentlerinin sorpsiyonunda önemli ölçüde azalmaya neden olduğu, ancak (NH₂+SH)silikanın sorpsiyonunun 75 °C'de bile etkilenmediği gözlenmiştir. Sıcaklığın artması sorbentler arasında önemli fark yaratmaktadır. Sadece sorpsiyon açısından düşünüldüğünde bifonksiyonel sorbentin avantajı ortadadır. Ancak, diğer iki sorbentin sorpsiyonunun 50 °C'nin üzerinde %10'un altına düşmesinin, geri alma (elasyon) açısından önemli bir avantaj oluşturabileceği değerlendirilmektedir. Tamponlanmış As(V) çözeltisi ile gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı sorpsiyon çalışmalarında tamponlamanın sorpsiyona olan olumlu etkisi yine gözlenmiş, ancak (NH₂+SH)silika ile elde edilen sorpsiyon değerlerine ulaşamamıştır. Tamponlanmış çözeltiler ile yapılan çalışmalar As(V) sorpsiyonundaki azalmanın

açıklanmasında oldukça önemli bilgi sağlamıştır. Sonuçlar, sadece (NH₂)silikanın kullanılmasının planlandığı durumlarda, numunenin mutlaka tamponlanması gerektiğini göstermektedir.



Şekil 3.10. Çalkalama sıcaklığının As(V) sorpsiyonuna etkisi, (■) (NH₂)silika, tamponlanmamış çözelti, (□) (NH₂)silika, tamponlanmış çözelti, (▼) (NH₂)silika+(SH)silika, tamponlanmamış çözelti, (Δ) (NH₂)silika+(SH)silika, tamponlanmış çözelti, (●) (NH₂+SH)silika, tamponlanmamış çözelti, (○) (NH₂+SH)silika, tamponlanmış çözelti. (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 3,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, çalkalama süresi: 30 dk)

3.2.2. As(III) sorpsiyon çalışmaları

Çeşitli sorbentlerin As(III) sorpsiyonu çözelti pH'sıyla önemli değişiklik gösterdiğinden, ilgili deneyler As(V)'te olduğu gibi tek bir pH'da değil, 1,0, 3,0 ve 9,0 olmak üzere üç farklı pH'da gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.1. Sorbent miktarının As(III) sorpsiyonuna etkisi

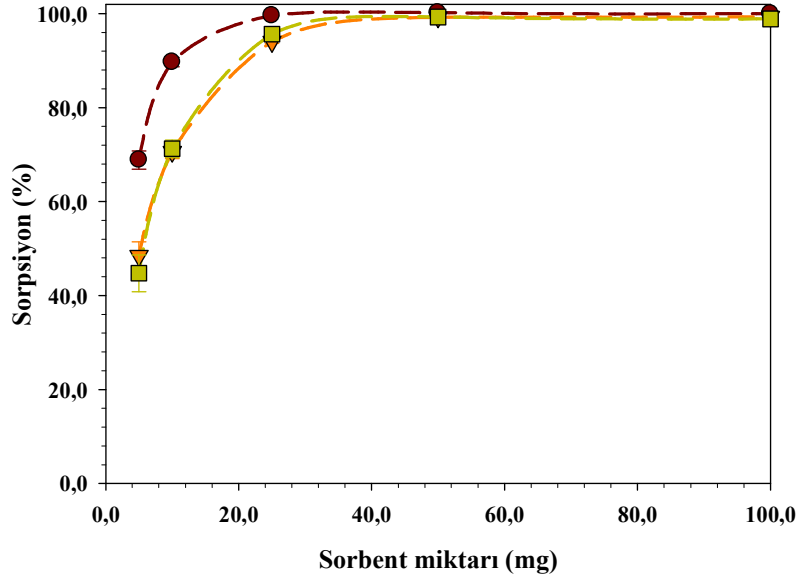
Seçilen sorbentlerin miktarının farklı çözelti pH'larında As(V) sorpsiyonuna olan etkisi, pH 1,0, 3,0 ve 9,0 için sırasıyla Şekil 3.11, 3.12 ve 3.13'te gösterilmektedir. Çözelti pH'sı 1,0 iken, seçilen tüm sorbentlerin 25 mg'ı %90'ın üzerinde sorpsiyon göstermekte, maksimum sorpsiyona 50 mg'da ulaşılmaktadır. Benzer davranış pH 9,0 için de geçerlidir. pH 3,0'un farklı davranış göstermesinin nedeni, sorbent miktarından ziyade, sorpsiyonun pH'ya bağlı değişimidir.

3.2.2.2. Çalkalama süresinin As(III) sorpsiyonuna etkisi

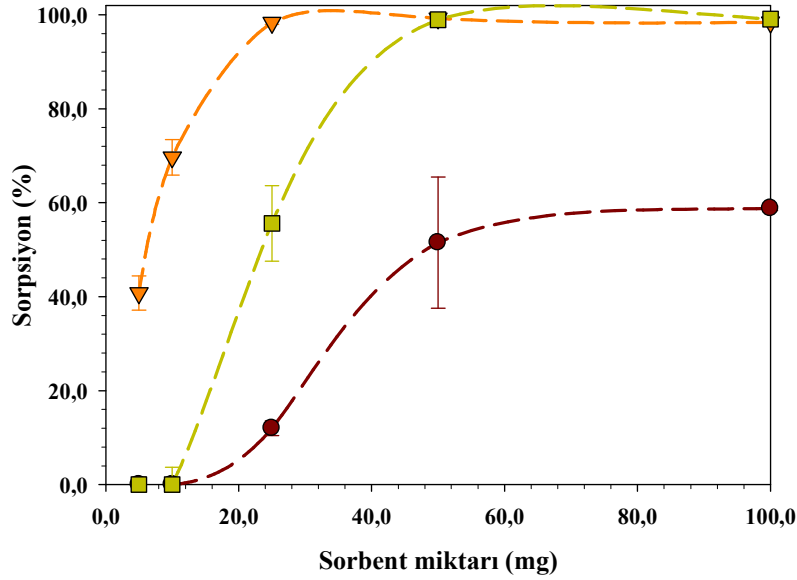
Seçilen sorbentlerle gerçekleştirilen çalkalama süresi deney sonuçları, pH 1,0, 3,0 ve 9,0 için sırasıyla Şekil 3.14, 3.15 ve 3.16'da gösterilmektedir. Sorpsiyon kinetiği pH 1,0 ve 9,0'da çalışılan tüm sorbentler için oldukça hızlı görünmektedir. Çözelti pH'sı 3,0 iken bifonksiyonel sorbent ((NH₂+SH)silika) yine oldukça hızlı bir kinetiğe sahipken, diğer sorbentlerin maksimum sorpsiyon göstermesi için 120 dk gerekmiştir.

3.2.2.3. Sıcaklığın As(III) sorpsiyonuna etkisi

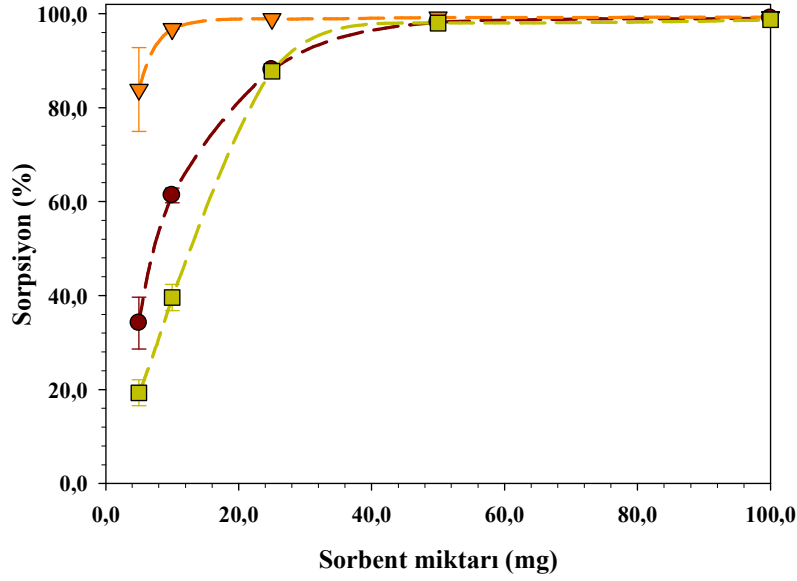
Çözelti sıcaklığının seçilen sorbentlerin As(III) sorpsiyonuna etkisi, pH 1,0, 3,0 ve 9,0 için sırasıyla Şekil 3.17, 3.18 ve 3.19'da gösterilmektedir. Bifonksiyonel sorbent ((NH₂+SH)silika) ve karışık sorbent ((NH₂)silika+(SH)silika) tüm pH'lar ve tüm sıcaklıklarda %100'e yakın sorpsiyon göstermiştir. (SH)silika ise pH 1,0 ve pH 9,0'da tüm sıcaklıklarda, pH 3,0'da ise sadece 75 °C'de %100'e yakın sorpsiyona sahiptir. Çözelti pH'sı 3,0 iken 25 °C ve 50 °C için sorpsiyon sırasıyla %50 ve %80 civarındadır.



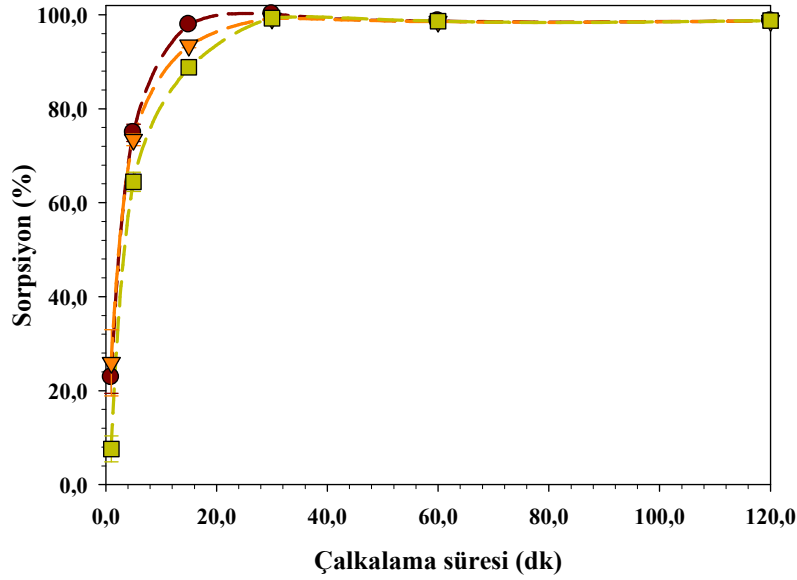
Şekil 3.11. Çözelti pH'sı 1,0 iken sorbent miktarının As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sıcaklık: 25,0 °C)



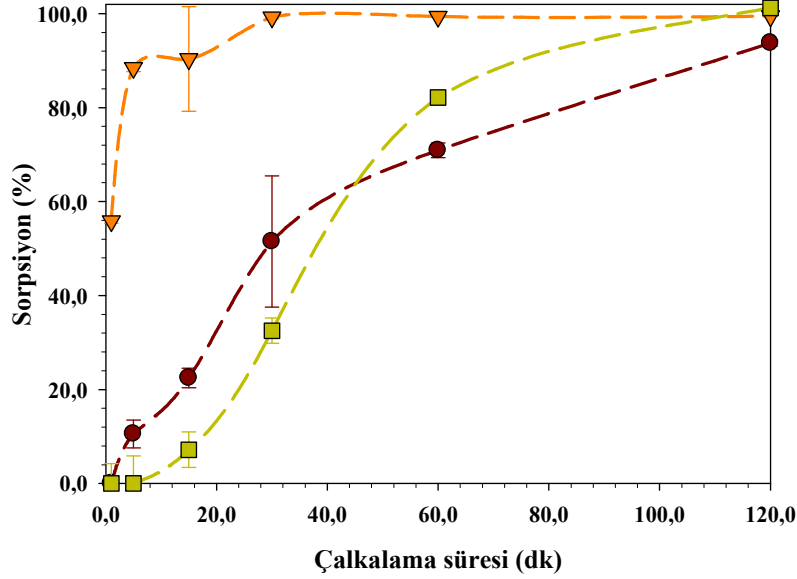
Şekil 3.12. Çözelti pH'sı 3,0 iken sorbent miktarının As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sıcaklık: 25,0 °C)



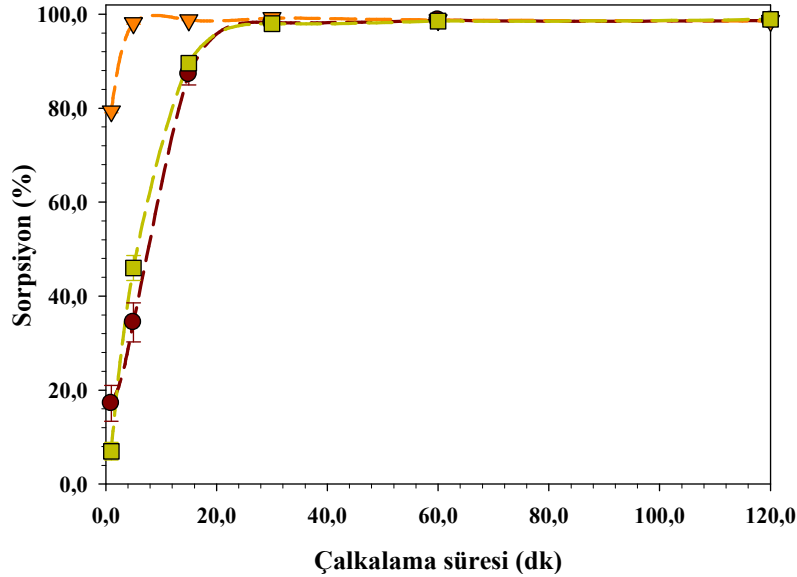
Şekil 3.13. Çözelti pH'sı 9,0 iken sorbent miktarının As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sıcaklık: 25,0 °C)



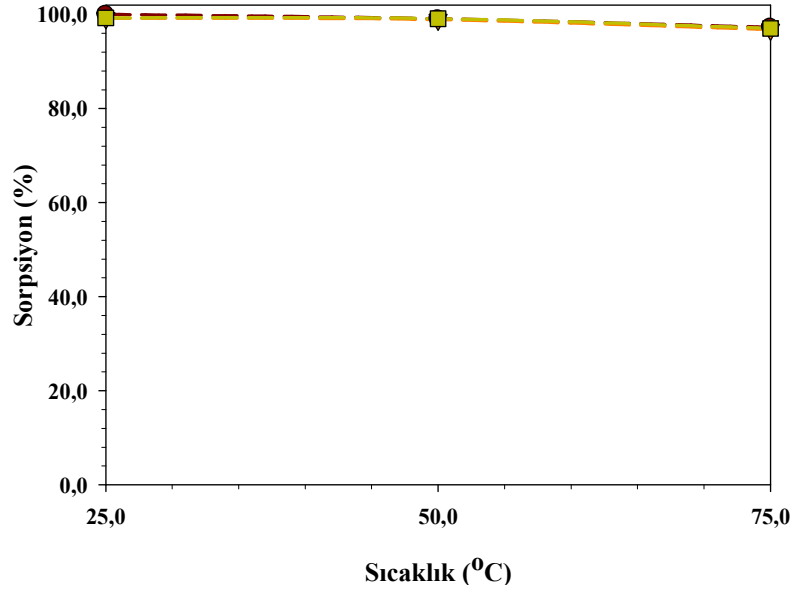
Şekil 3.14. Çözelti pH'sı 1,0 iken çalkalama süresinin As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)



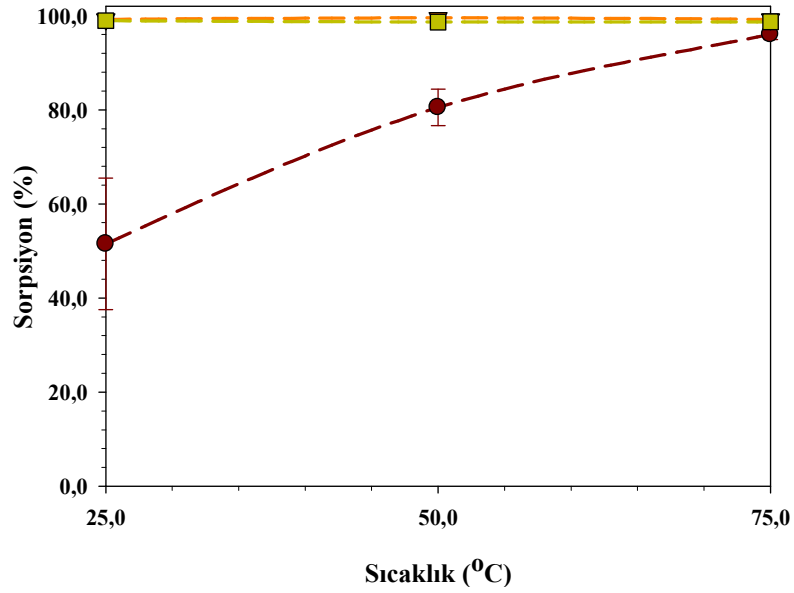
Şekil 3.15. Çözelti pH'sı 3,0 iken çalkalama süresinin As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)



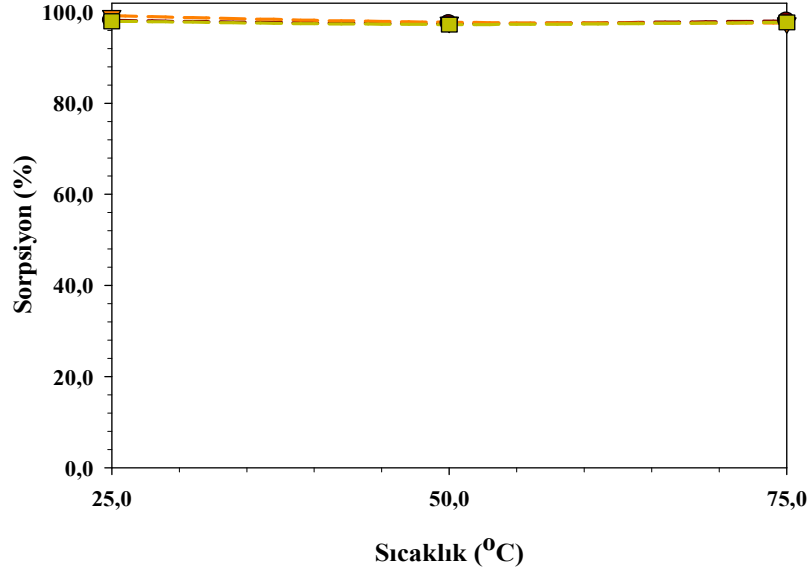
Şekil 3.16. Çözelti pH'sı 9,0 iken çalkalama süresinin As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)



Şekil 3.17. Çözelti pH'sı 1,0 iken sıcaklığın As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg)



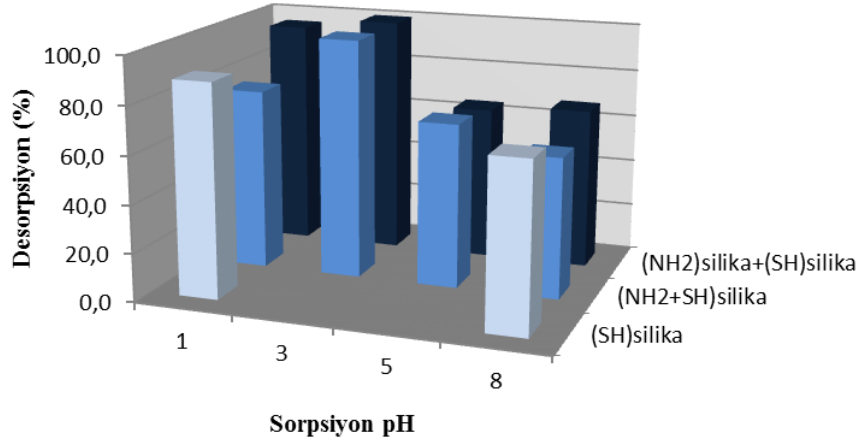
Şekil 3.18. Çözelti pH'sı 3,0 iken sıcaklığın As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg)



Şekil 3.19. Çözelti pH'sı 9,0 iken sıcaklığın As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg)

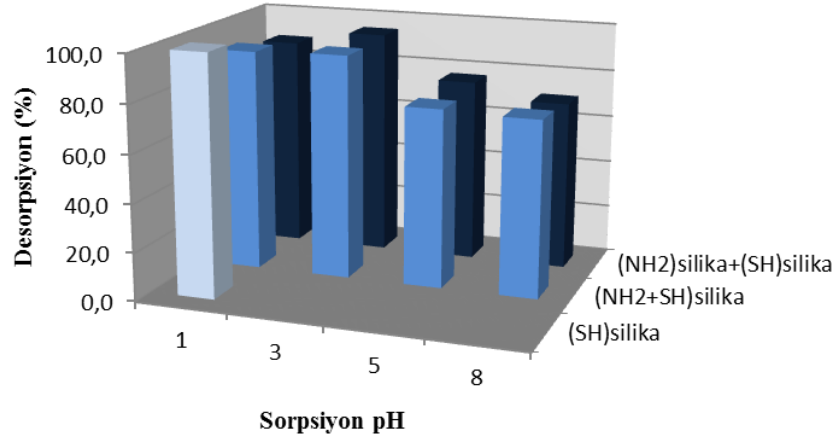
3.2.3. As(III)/As(V) için geri alma çalışmaları

(SH)silika, (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika ile yapılan sorpsiyon çalışmalarının ardından, arseniğin geri alınması çalışmalarına devam edilmiştir. Sorpsiyon, (SH)silika ile pH 1,0 ve 8,0'de, her iki fonksiyonel grubu içeren silika sorbentlerle ise % 100 sorpsiyon gözlenen pH 1,0, 3,0, 5,0 ve 8,0'de gerçekleştirilmiştir. 0,5 M NaOH ile desorpsiyon çalışmalarının sonuçları Şekil 3.20'de verilmektedir. NaOH ile gerçekleştirilen tüm desorpsiyon çalışmalarında geri alma yüzdesi 60 ile 115 arasında değişmektedir. Sorpsiyon asidik bölgelerde yapıldığında desorpsiyonun daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Özellikle pH 3,0'te gerçekleştirilen sorpsiyon sonrasında desorpsiyon en yüksek değerine ulaşmıştır. 0,5 M NaOH ile muamele edilen sorbentlerin elementel analiz sonuçları, bu sorbentlerdeki karbon, azot ve kükürt yüzdelerinin modifikasyon sonrası elde edilen elementel analiz sonuçlarından oldukça düşük olduğunu göstermiştir. Bulgular, fonksiyonel grupların sorbent yüzeyinden uzaklaştığını ve geriye kalan silikanın As(III)/As(V) türlerine ilgisi olmaması nedeniyle desorbe edildiğini göstermektedir.



Şekil 3.20. As(III)'ün 0,5 M NaOH ile desorpsiyonunun sorpsiyon pH'sına bağlı değişimi. (Sorpsiyon koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 min, sorbent miktarı: 50,0 mg. Dedorpsiyon koşulları, eluent: 0,5 M NaOH, eluent hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 60 dk).

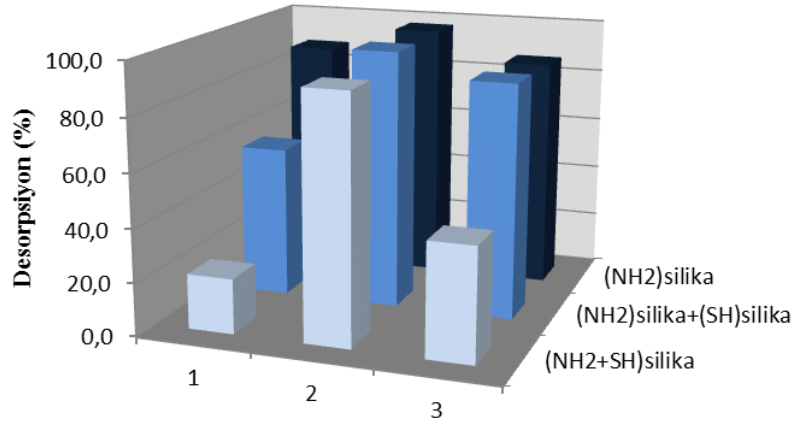
As(III) desorpsiyonu için denenen diğer bir eluent 2,0 M HCl içinde hazırlanmış 0,05 M KIO₃ çözeltisidir. Bu oksitleyici çözelti ile As(III)'ün As(V)'e dönüşeceği; merkaptto gruplarının sadece As(III)'e seçici davranması nedeniyle oksitlenen arseniği tutmayacağı düşünülmüştür. Amino gruplarının ise arseniğin yüksek oksidasyon basamağına duyarlı oldukları bilinmekle birlikte sadece pH 3,0'te sorpsiyon göstermesi, çalışılan 2,0 M HCl'in desorpsiyon için uygun olduğunu düşündürmüştür. Sonuçlar Şekil 3.21'de verilmektedir. Yapılan çalışmada desorpsiyon %70 ile %100 arasında değişmektedir. Bir önceki çalışmada olduğu gibi, asidik pH'larda yapılan sorpsiyon çalışmalarının ardından yapılan desorpsiyonun daha yüksek seviyelerde olduğu burada da gözlenmektedir. Bunun sebebinin sorpsiyon mekanizmalarının sorpsiyon pH'sına bağlı olarak farklılık göstermesi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.21. As(III)'ün 0.05 M M KIO₃ ile desorpsiyonunun sorpsiyon pH'sına bağlı değişimi. (Sorpsiyon koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, Desorpsiyon koşulları, Eluent: 2,0 M HCl içinde 0,05 M KIO₃, eluent hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 60 dk).

As(V) desorpsiyon çalışmalarında, (NH₂)silika, (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika kullanılmış ve sorpsiyon sadece pH 3,0'te gerçekleştirilmiştir. As(V)'in geri alınması için As(III)'teki duruma benzer stratejiler geliştirilmiştir. İlk olarak As(V) As(III)'e indirgenerek alınmaya çalışılmıştır. Bu sebeple As(V)'i As(III)'e indirgediği bilinen L-Cysteine kullanılmıştır. Şekil 3.22'de %1,0 (w/v) L-Cysteine ile alınan desorpsiyon sonuçları verilmektedir. (NH₂)silika için %90 seviyelerinde gerçekleşen desorpsiyon, (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika için sırasıyla %20 ve %60 seviyelerindedir. Sadece amino içeren sorbentten geri alım yüzdesinin yüksek olması As(V)'in As(III)'e indirgenmediğini göstermektedir. Her iki fonksiyonel grubun ortamda olduğu durumlarda ise olası açıklama, indirgenen arsenik türünün merkaptto grupları ile etkileşime girerek tam olarak geri alınamamasıdır. Bu, amino grupları ile gerçekleştirilen çalışmalarda indirgeyici kullanılarak desorpsiyon yapılabileceğine, ancak her iki işlevsel grubun bulunduğu durumlarda ise farklı eluent gerektiğine işaret etmektedir. Bu doğrultuda 0,5 M NaOH ve 0,5 M HCl alternatif eluent olarak denenmiştir. 0,5 M NaOH ile yapılan çalışmalarda çalışılan tüm sorbentler ile %90'ın üzerinde desorpsiyon elde edilmiştir. 0,5 M HCl ile yapılan geri alım çalışmaları, (NH₂)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika ile desorpsiyon yüzdelерinin NaOH ile elde edilenler kadar yüksek olmadığını (sırasıyla %87 ve %88), ancak

(NH₂)silika+(SH)silikaya göre daha yüksek olduğunu (%43) göstermiştir. Bu bulgu, iki fonksiyonel grubun aynı anda yüzeye bağlanması ile oluşan sorbentin, mekanik olarak 1:1 oranında karıştırılmış, amino ve merkapto içeren silika ile elde edilen sorbentten farklı sorpsiyon özellikleri gösterdiği gibi, desorpsiyon özelliklerinin de farklı olduğunu kanıtlamaktadır. As(V) ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarında en etkin eluent 0,5 M NaOH'dir. İşlevsel grupların yüzeyden ayrılması ile sonuçlanan bu desorpsiyonun en önemli dezavantajı sorbentin tekrar kullanılabilirliğinin ortadan kalkmasıdır.



Şekil 3.22. Eluent türünün As(V)'in desorpsiyonuna etkisi. (Sorpsiyon koşulları, As(V) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 3,0, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg; Desorpsiyon koşulları, Eluent: 1) %1,0 L-Cysteine, 2) 0,5 M NaOH, 3) 0,5 M HCl, eluent hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 60 dk).

Desorpsiyon çalışmaları ile elde edilen bilgiler doğrultusunda geliştirilen sorbentlerin tekrar kullanılıp kullanılmayacakları araştırılmıştır. As(V) için (NH₂)silika, (NH₂)silika+(SH)silika ve (NH₂+SH)silika ile pH 3,0'te sorpsiyon gerçekleştirilmiş, sorbent tarafından alıkonan arsenik 0,5 M HCl, 0,5 M NaOH ve %1,0 (w/v) L-Cysteine ile muamele edilerek desorbe edilmiş, saf su ile yıkanan sorbent ile tekrar sorpsiyon yapılmış ve bu sorpsiyon/desorpsiyon işlemi her sorbent için beş kez tekrar edilmiştir. Sonuçlar, kullanılan eluente bağlı olarak oldukça farklılık göstermektedir. 0,5 M NaOH ile muamele edilen sorbentlerin elementel analiz sonuçları, sorbent üzerinde artık fonksiyonel grup olmadığını gösterdiğinden tekrar kullanılması mümkün değildir. Diğer eluentler kullanıldığında aynı sorbentin %80'in üzerinde sorpsiyon göstermeye devam ettiği bulunmuştur. Sorbentlerin

As(III) sorpsiyonu için tekrar kullanılabilirlikleri (NH₂)silika+(SH)silika ve (NH₂+SH)silika ile pH 3,0'te incelenmiştir. Sorpsiyon gerçekleştirilmiş, sorbent tarafından alıkonan arsenik 0,5 M HCl, 0,5 M NaOH ya da 2,0 M HCl içinde hazırlanan 0,050 M KIO₃ çözeltileriyle desorbe edilerek As(V)'tekine benzer sorpsiyon/desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar, 0,50 M NaOH ya da 2,0 M HCl içinde hazırlanan 0,050 M KIO₃ çözeltileriyle muamaele edilen sorbentlerin tekrar kullanılmadığını, ancak 0,5 M HCl ile çalışılması durumunda sorpsiyonun devam ettiğini göstermektedir.

3.2.4. Metot validasyonu

3.2.4.1. Geliştirilen metodun gerçek sulara uygulanması

Optimizasyon çalışmalarında elde edilen bilgiler kullanılarak, sorbentlerin gerçek sulardaki As(III)/As(V)'e olan sorpsiyon davranışları incelenmiştir. Bu uygulama için şişelenmiş su ve İYTE kampüsü çeşme suyu seçilmiştir. As(III) eklenmiş sulardaki sorpsiyon sonuçları Tablo 3.3'te verilmektedir. Çalışılan tüm pH'larda elde edilen sonuçlar, geliştirilen sorbentlerin gerçek sulardan As giderimi için başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir. As(V) eklenmiş sularla yapılan çalışmalarda sorpsiyon pH'sı olarak yine sadece pH 3,0 kullanılmıştır. Tablo 3.4'te verilen sonuçlar, sorpsiyonun As(III) için olduğu kadar yüksek değerlere ulaşmadığını göstermiştir. Şişe suyu ile yapılan sorpsiyon çalışmaları, denenen tüm sorbentlerle %90 seviyelerinde arsenik giderimi gerçekleştiğine, çeşme suyundaki arsenik sorpsiyonunun ise daha düşük seviyelerde kaldığına işaret etmektedir. Çeşme suyundaki çözünmüş madde miktarının şişe suyuna göre yüksek olduğu düşünüldüğünde, As(V) sorpsiyonunun As(III) sorpsiyonuna göre matriks etkisinden çok daha fazla etkilendiği söylenebilir. Özellikle yeraltı sularında arsenik düşük oksidasyon basamağında, daha zehirli olduğu bilinen arsenit şeklinde bulunmaktadır. Arsenitin geniş bir pH aralığında bifonksiyonel sorbent tarafından alıkonması, söz konusu sorbentin etkili bir giderme metodu olarak kullanılabilmesinin göstergesidir.

Tablo 3.3. Farklı sulardan As(III) sorpsiyonu. (Çalışma koşulları, As derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

pH	Çeşme Suyu Sorpsiyon (%)			Şişe suyu Sorpsiyon (%)		
	(SH)silika	(SH+NH ₂)sil	(SH)sil+(NH ₂)sil	(SH)silika	(SH+NH ₂)sil	(SH)sil+(NH ₂)sil
1,0	98,1 ± 0,3	95,4 ± 0,6	98,1 ± 0,1	99,5 ± 0,1	97,4 ± 0,3	99,9 ± 0,0
3,0		99,7 ± 0,2	88,4 ± 4,6		101,3 ± 0,1	97,6 ± 2,2
5,0		101,1 ± 0,0	101,1 ± 0,0		98,5 ± 3,9	100,1 ± 0,0
6,0		100,4 ± 0,0	100,1 ± 0,7		100,2 ± 0,0	100,2 ± 0,1
8,0	99,7 ± 0,1	99,7 ± 0,2	100,0 ± 0,1	99,8 ± 0,0	99,1 ± 0,1	100,0 ± 0,1

Tablo 3.4. Farklı sulardan As(V) sorpsiyonu. (Çalışma koşulları, As derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

pH	Çeşme Suyu Sorpsiyon (%)			Şişe suyu Sorpsiyon (%)		
	(NH ₂)silika	(SH+NH ₂)sil	(SH)sil+(NH ₂)sil	(NH ₂)silika	(SH+NH ₂)sil	(SH)sil+(NH ₂)sil
3,0	85,1 ± 1,0	51,0 ± 2,6	86,2 ± 0,8	91,5 ± 4,7	93,4 ± 0,4	89,6 ± 0,5

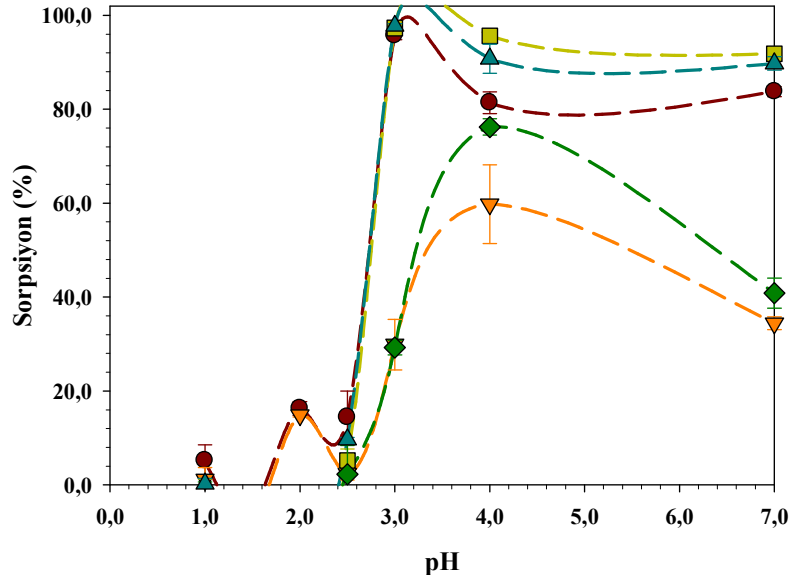
3.2.4.2. Standart referans madde ile validasyon çalışması

Arsenik tayini için geliştirilen metodun doğruluğu standart referans madde SRM 1640 ile de incelenmiştir. Bu çalışma arseniğin her iki türünü de tuttuğu belirlenen bifonksiyonel (NH₂+SH)silika ile gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon çalışma koşulları çözelti hacmi: 15,0 mL, çözelti pH: 3,0, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg olarak belirlenmiştir. Desorpsiyon için ise, daha önceki çalışmalar doğrultusunda 0,5 M NaOH (eluent hacmi: 15,0 mL, çalkalama süresi: 60 dk) seçilmiştir. Uygulanan sorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları sonucunda, geliştirilen metodun oldukça iyi çalıştığı ve bulunan değer (27,53 ± 0,37 µg/L) sertifika değeri (26,67 µg/L) ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

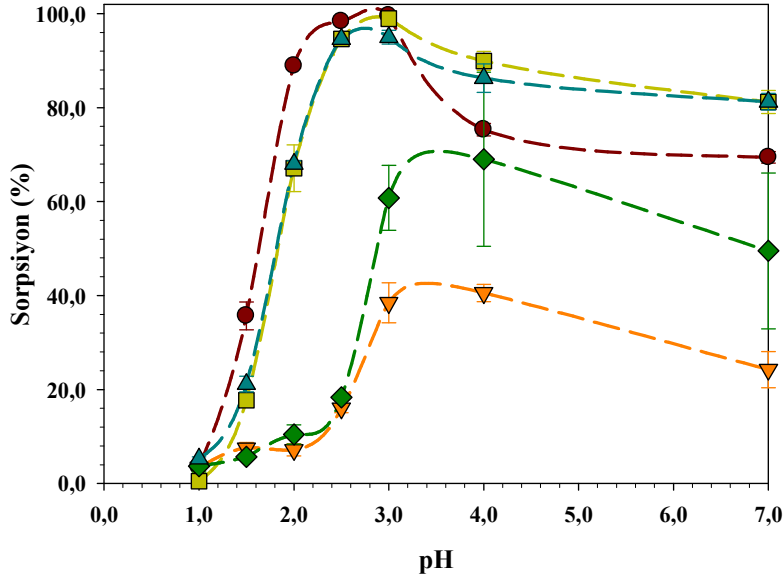
3.3. V(IV)/V(V) türlenme çalışmaları

Sentezlenen silika bazlı sorbentlerin, çözelti pH'sına göre V(IV) ve V(V)'e olan sorpsiyonu sırasıyla Şekil 3.23 ve Şekil 3.24'te gösterilmektedir. Sonuçlar, her iki formun sorpsiyonunda da amino gruplarına gereksinim olduğunu göstermektedir. Amino gruplu

sorbentlerin türleme becerisi pH 2.0-2.5 arasında ortaya çıkmaktadır. Özellikle, (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika sorbentlerin pH 2.5’da V(V) sorpsiyonu %100’e yakınken, V(IV) sorpsiyonu %10’un altındadır. İki formun (V(IV) ve V(V)) birlikte sorpsiyonu için pH 3.0 uygun görünmektedir. Sorbentlerin iki forma farklı sorpsiyon özelliği gösterdiği pH 2.5 ve her iki formu da tuttuğu pH 3.0’te, vanadyum, çözeltide pozitif yüklü iyonlar halinde bulunmaktadır: V(IV) için VO²⁺ ve V(V) için VO₂⁺ baskın formlardır. Bu iki pH’da sorbent yüzeyindeki amino grupları protonlanmış haldedir. Hem vanadyum oksiiyonunun hem de yüzey fonksiyonel gruplarının pozitif yüklü olması, sorpsiyon mekanizmasının elektrostatik yolla gerçekleşmediğini göstermektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda vanadyum sorpsiyonunun protonlanmış amino grupları ile ortamda oluşan ve yüksek iyon yüklerine sahip polinükleer vanadat türleri arasındaki etkileşim sonucu olduğu belirtilmektedir.



Şekil 3.23. Çözelti pH'sının V(IV) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (SH)silika, (■) (NH₂+SH)silika (◆) silika, (▲)(NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, V(IV) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)



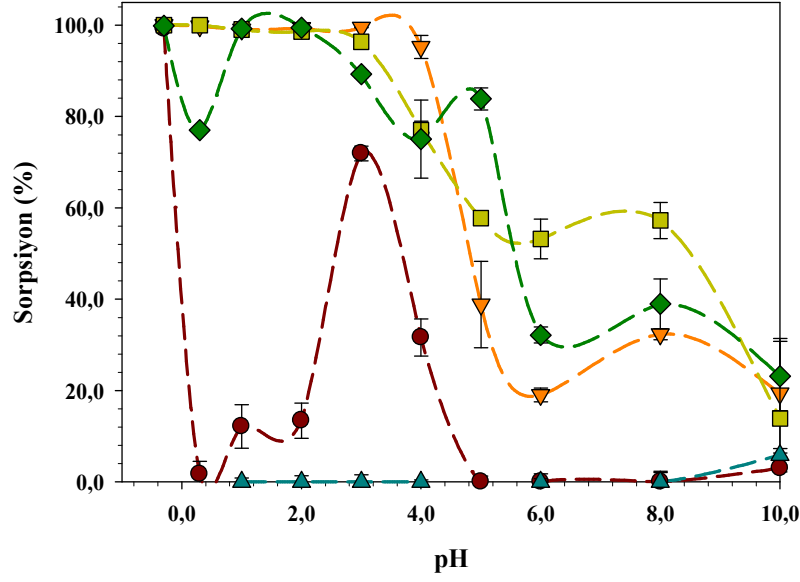
Şekil 3.24. Çözelti pH'sının V(V) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (SH)silika, (■) (NH₂+SH)silika, (◆) silika, (▲) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, V(V) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

3.4. Se(IV)/Se(VI) türleme çalışmaları

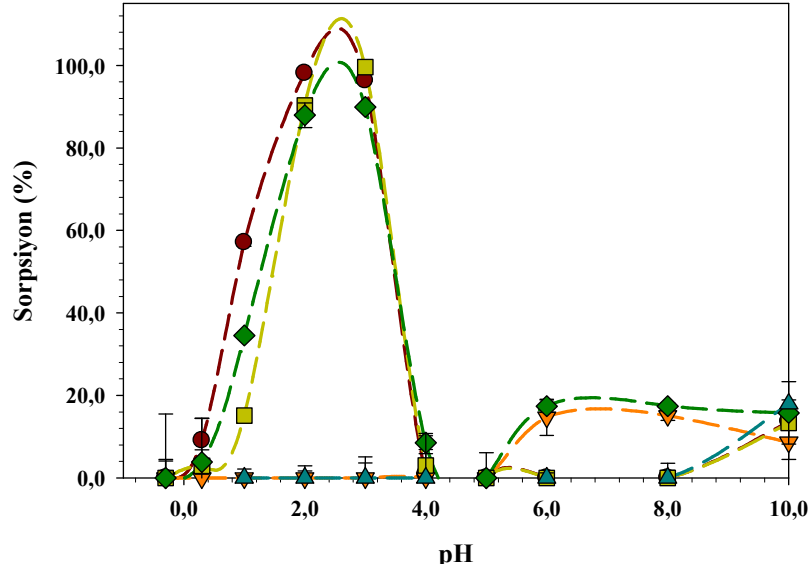
3.4.1. Silika bazlı sorbentler ile Se(IV)/Se(VI) türleme çalışmaları

Seçilen sorbentlerin, çözelti pH'sına göre Se(IV) ve Se(VI)'ya olan sorpsiyonu sırasıyla Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da gösterilmektedir. Sonuçlar, uygun sorbent seçimiyle, istenildiğinde sadece Se(IV), sadece Se(VI) veya her iki selenyum formunun birlikte tayin edilebileceğini göstermektedir. Örneğin, sadece merkaptto grubu içeren sorbent pH 1,0–4,0 aralığında Se(IV)'ü %100'e yakın oranda (Şekil), Se(VI)'yı ise %10'un altında tutmaktadır. Bu sorbent sadece Se(IV) tayininde kullanılabilir. Burdaki etkileşim silika yüzeyinde bulunan merkaptto gruplarının selenyum formlarıyla şelat oluşturması olarak açıklanabilir. Diğer taraftan, amino fonksiyonel grup içeren sorbentin, pH 2,0'de Se(VI)'yı %100'e yakın oranda, Se(IV)'ü %20'nin altında tutması, bu sorbentin Se(VI) türlemesinde kullanılabileceğini göstermektedir. Sorpsiyon mekanizması, silika yüzeyinde bulunan protone olmuş amino gruplarıyla negatif yüklü Se(VI) formları arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklandığı

şeklinde açıklanabilir. Bifonksiyonel (NH₂+SH)silika sorbentin avantajı ise pH 2,0–3,0 arasında her iki selenyum formunu da %100'e yakın oranda tutmasıdır. Bu özelliği, bifonksiyonel sorbentin toplam selenyum tayininde kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.25. Çözelti pH'sının Se(IV) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (SH)silika, (■) (NH₂+SH)silika, (◆) (NH₂)silika+(SH)silika, (▲) silika. (Çalışma koşulları, Se(IV) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)



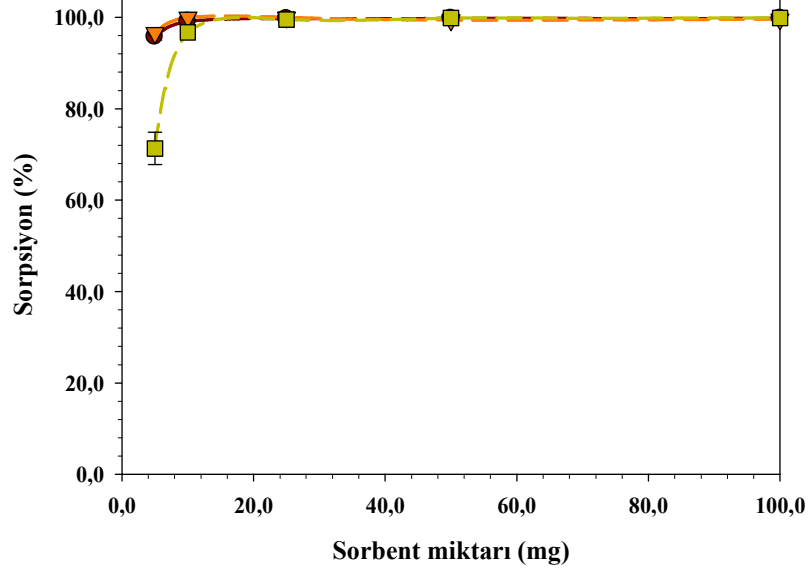
Şekil 3.26. Çözelti pH'sının Se(VI) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (SH)silika, (■) (NH₂+SH)silika, (◆) (NH₂)silika+(SH)silika, (▲) silika. (Çalışma koşulları, Se(VI) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

3.4.2. Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyon çalışmaları

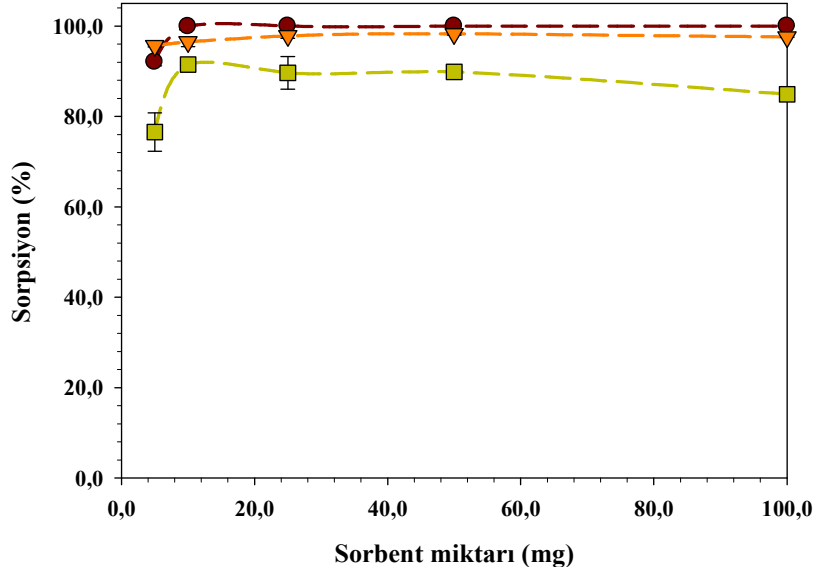
3.4.2.1. Sorbent miktarının Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyonuna etkisi

Maksimum sorpsiyon için gerekli sorbent miktarını bulmak amacıyla birçok deney yapılmıştır. Şekil 3.27, Se(IV)'ün pH 2,0'deki sorpsiyon sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlar 5,0 mg (SH)silika ya da (NH₂+SH)silikanın etkin sorpsiyon (>%95) için yeterli olduğunu, 10,0 mg sorbentin ise kantitatif sorpsiyon için gerekli olduğunu göstermiştir. (NH₂)silika+(SH)silika sorbentinin etkin sorpsiyon için gerekli minimum miktarı 10,0 mg'dır. Bu sorbentin pH 3,0'teki sorpsiyon performansının ise kullanılan miktarın artmasıyla azaldığı gözlemlenmiştir. (Şekil 3.28). Bu durum daha fazla açıklama gerektirmesine rağmen Se(IV)'ün merkapto grupları yerine amino gruplarıyla kinetik olarak daha fazla etkileşime geçmesi olarak açıklanabilir. Se(VI)'nın pH 2,0'deki sorpsiyon grafiği incelendiğinde sorpsiyonun kullanılan madde miktarındaki artışla birlikte arttığı gözlemlenmektedir (Şeki

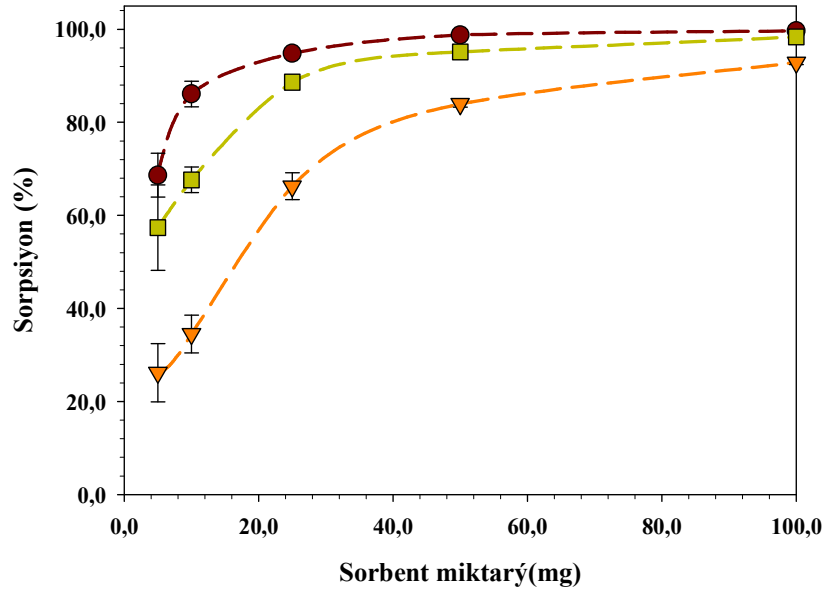
3.29). Sonraki deneylerde kantitatif sorpsiyonu garantilemek için 50,0 mg sorbent kullanılmıştır.



Şekil 3.27. Sorbent miktarının Se(IV) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, Se(IV) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, pH: 2,0, sıcaklık: 25,0 °C)



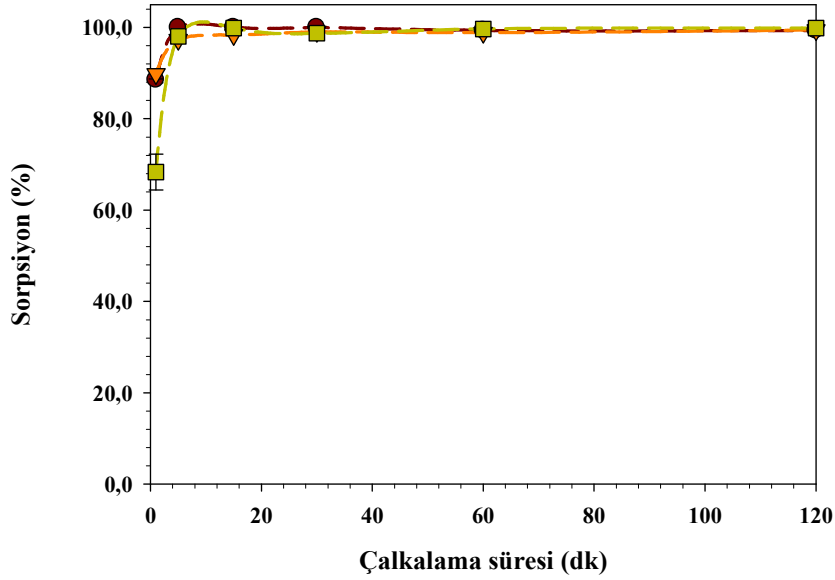
Şekil 3.28. Sorbent miktarının Se(IV) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, Se(IV) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, pH: 3,0, sıcaklık: 25,0 °C)



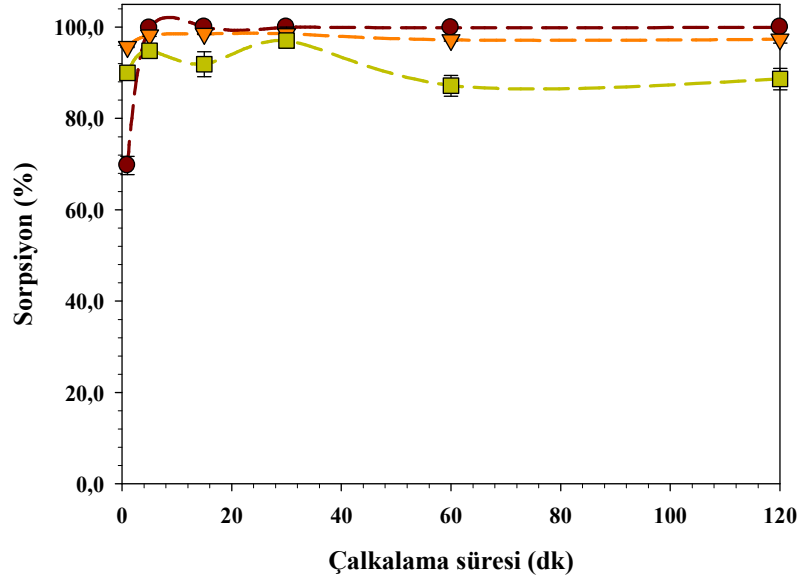
Şekil 3.29. Sorbent miktarının Se(VI) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, Se(VI) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, pH: 2,0, sıcaklık: 25,0 °C)

3.4.2.2. Çalkalama süresinin Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyonuna etkisi

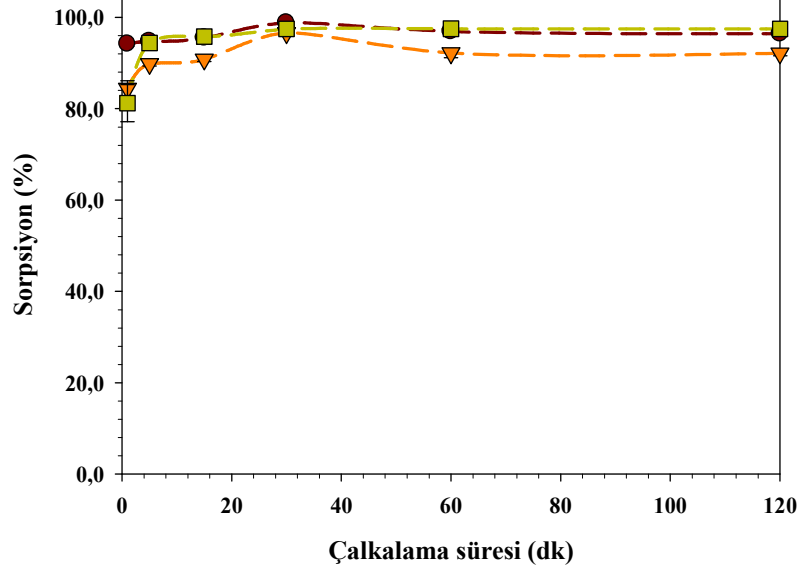
Çalkalama süresinin Se(IV) sorpsiyonuna etkisi pH 2,0 ve pH 3,0'te (SH)silika, (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika için incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.30 ve Şekil 3.31'de verilmiştir. Genel bir yorumla, bütün sorbentlerin Se(IV)'ü kısa sürede tuttuğu, 5 dakikanın altında bile tutunmanın %95'in üzerinde olduğu söylenebilir. Grafiğe bakıldığında (NH₂)silika+(SH)silika'nın özellikle pH 3,0'te bifonksiyonel sorbent kadar dayanıklı olmadığı anlaşılmıştır. Hızlı bir sorpsiyon gerçekleşmesine rağmen küçük parçacık boyutuna sahip sorbentler kolon uygulamalarına izin vermemektedir. Şekil 3.32 ilgili sorbentlerle çalkalama süresinin Se(VI) sorpsiyonunu nasıl etkilediğini göstermektedir. Se(IV)'te olduğu gibi Se(VI) için de, 5 dakika içerisinde >%90 sorpsiyon elde edilmiş, maksimum sorpsiyona 30 dakikada ulaşılmıştır. Sonraki deneylerde yüksek tutunma verimi elde edebilmek için iki tür için de çalkalama süresi olarak 30 dakika seçilmiştir.



Şekil 3.30. Çalkalama süresinin Se(IV) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, Se(IV) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, sorbent miktarı: 50,0 mg, pH: 2,0, sıcaklık: 25,0 °C)



Şekil 3.31. Çalkalama süresinin Se(IV) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, Se(IV) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, sorbent miktarı: 50,0 mg, pH: 3,0, sıcaklık: 25,0 °C)



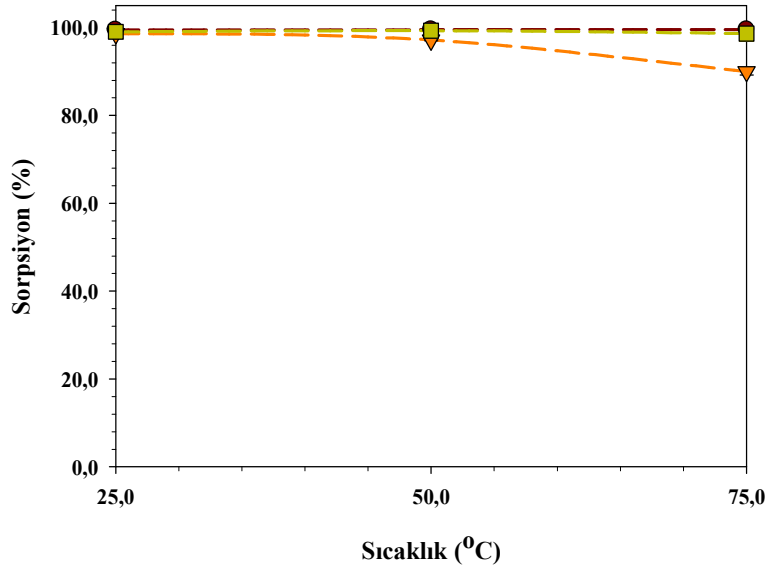
Şekil 3.32. Çalkalama süresinin Se(VI) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, Se(VI) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, sorbent miktarı: 50,0 mg, pH: 2,0, sıcaklık: 25,0 °C)

3.4.2.3. Sıcaklığın Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyonuna etkisi

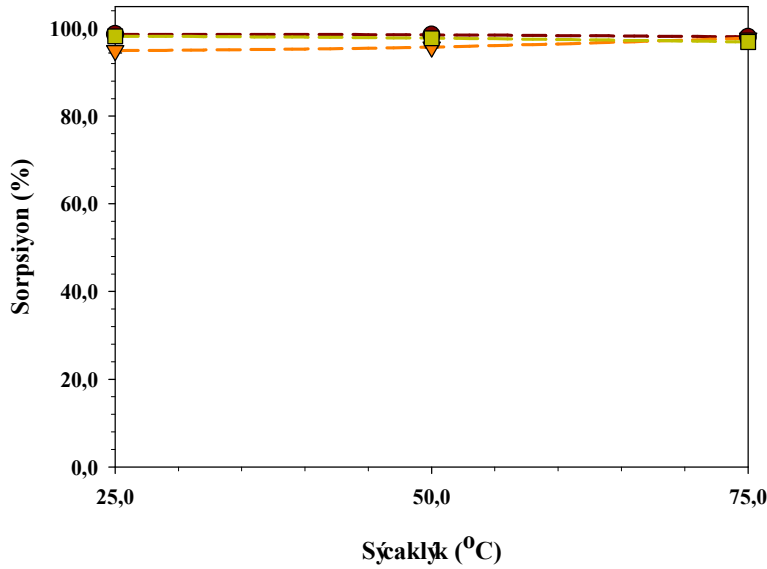
Sıcaklığın sorpsiyona etkisini incelemek amacıyla Se(IV) ve Se(VI) için ilgili sorbentlerle farklı sıcaklıklarda sorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 3.33'te görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla (SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silikanın Se(IV) sorpsiyonunda herhangi bir değişim gözlenmezken, (NH₂+SH)silika için sorpsiyonun egzotermik olması nedeniyle %90'a varan bir düşüş görülmüştür. Se(VI) ile yapılan çalışmalarda ise, artan sıcaklıkla birlikte (NH₂)silika ve (NH₂)silika+(SH)silikanın Se(VI) sorpsiyonunda küçük bir düşüş gözlenirken (NH₂+SH)silika tam tersi bir davranış sergilemiştir (Şekil 3.34). Bu sonuçlar sıcaklığın yakın kontrol altında tutulması gerektiğini gösterip, sonraki çalışmalar için sıcaklık 25,0 °C'de sabit tutulmuştur.

3.4.3. Tekrarlı Yükleme (Sıralı)

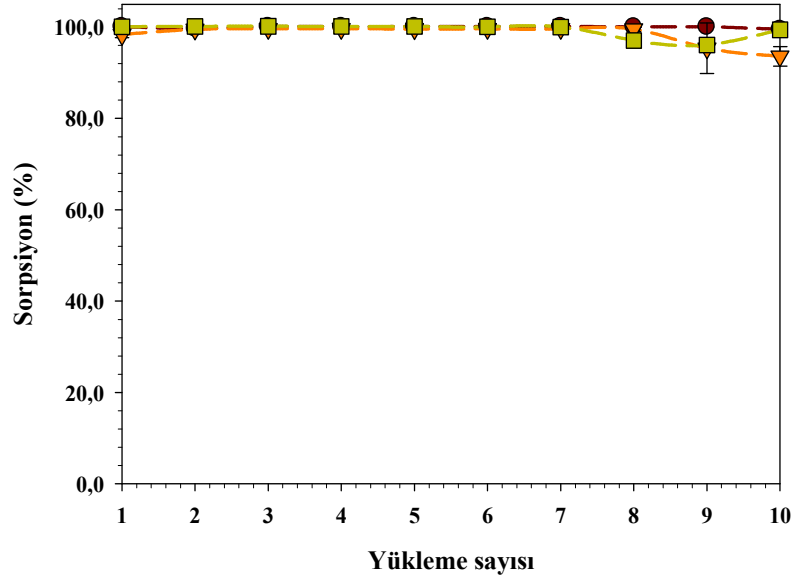
Sentezlenen sorbentlerin tekrar kullanılabilirliğini ölçmek amacıyla sıralı sorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 3.35'te görüldüğü gibi, ilgili sorbentler farkedilir bir azalma olmadan en az 10 kez Se(IV) sorpsiyonunda kullanılabilir. Diğer yandan, (NH₂)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika ile yapılan deneylerde Se(VI) sorpsiyonundaki azalma 10. kullanımdan sonra bile %10 civarında kalırken, (NH₂+SH)silikanın Se(VI) sorpsiyonu sürekli azalarak %60 seviyelerine inmiştir(Şekil 3.36).



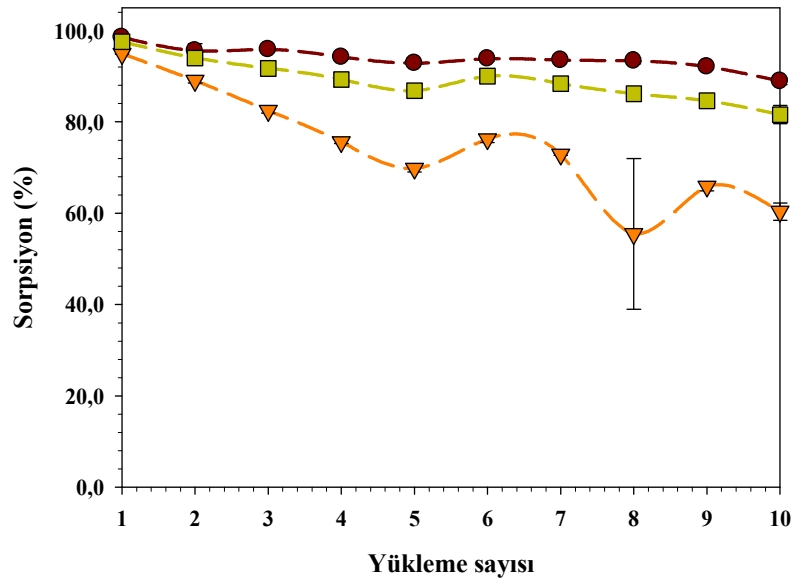
Şekil 3.33. Çalkalama sıcaklığının Se(IV) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, Se(IV) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, sorbent miktarı: 50,0 mg, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk)



Şekil 3.34. Çalkalama sıcaklığının Se(VI) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, Se(VI) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, sorbent miktarı: 50,0 mg, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk)



Şekil 3.35. Tekrarlı (sıralı) yüklemenin Se(IV) sorpsiyonuna etkisi. (●) (SH)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, Se(IV) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, sorbent miktarı: 50,0 mg, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk, sıcaklık: 25,0 °C)



Şekil 3.36. Tekrarlı (sıralı) yüklemenin Se(VI) sorpsiyonuna etkisi. (●) (NH₂)silika, (▼) (NH₂+SH)silika, (■) (NH₂)silika+(SH)silika. (Çalışma koşulları, Se(VI) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, sorbent miktarı: 50,0 mg, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk, sıcaklık: 25,0 °C)

3.4.4. Başlangıç derişiminin sorpsiyona etkisi

(SH)silika, (NH₂)silika ve (NH₂+SH)silikanın sorpsiyon verimliliği, seçilen pH'larda farklı başlangıç derişimlerinde, sadece Se(IV) için ve Se(IV)+Se(VI)'nın birlikte olduğu çözeltiler için test edilmiştir. Se(IV) derişiminin yükselmesiyle birlikte sorpsiyonda azalma görülmüştür (Tablo 3.5). 50,0 mg/L derişimde küçük bir azalma gözlemlenirken, 100,0 mg/L başlangıç derişimi (SH)silika'nın tutma kapasitesinin yaklaşık olarak %50'ye düşmesine sebep olmuştur. Diğer bir çalışmada Se(IV)'ün (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika kullanılarak 2,0 M HCl içerisindeki sorpsiyon yüzdelerine bakılmıştır (Tablo 3.6). Bifonksiyonel silika 10,0 mg/L başlangıç derişiminde bile kantitatif sorpsiyon gösterirken, (NH₂)silika'nın sorpsiyon yüzdesi 1,0 mg/L derişimde bile %26'ya düşmüştür. Bu sonuç bifonksiyonel silikanın monofonksiyonel silika sorbentlere göre daha etkin verimli olduğunu göstermektedir. Tablo 3.7 ise aynı çözeltide birlikte bulunan Se(IV) ve Se(VI) türlerinin pH 2,0 ve 3,0'de (NH₂+SH)silika tarafından sorpsiyon yüzdelerini vermektedir. Veriler 10,0 mg/L'nin üstündeki başlangıç derişimlerinde sorpsiyonda kademeli bir azalma olduğunu göstermiştir.

Tablo 3.5. Se(IV)'ün başlangıç derişiminin sorpsiyona olan etkisi. (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C, çözelti pH'sı: 2,0, (SH)silika)

Derişim (mg/L)	Sorpsiyon (%)
0,10	99,4 ± 0,1
1,0	98,5 ± 0,1
10,0	99,7 ± 0,2
50,0	88,2 ± 1,7
100,0	51,4 ± 5,5

Tablo 3.6. Se(IV)'ün başlangıç derişiminin sorpsiyona olan etkisi. (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C, 2,0 M HCl, (NH₂)silika, (NH₂+SH)silika)

Derişim (mg/L)	(NH ₂ +SH)silika	(NH ₂)silika
0,10	99,9 ± 0,1	99,3 ± 0,8
1,0	99,7 ± 0,1	25,6 ± 0,1
10,0	97,9 ± 0,1	~ 0
50,0	~ 0	~ 0
100,0	~ 0	~ 0

Tablo 3.7. Se(IV) ve Se(VI) başlangıç derişiminin sorpsiyona olan etkisi. (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C, çözelti pH'sı 2,0 ve 3,0, (NH₂+SH)silika)

Derişim (mg/L)		Sorpsiyon (%)	
Se(IV)	Se(VI)	pH 2,0	pH 3,0
0,10	0,10	94,3 (± 0,3)	98,2 (± 0,2)
1,0	1,0	95,8 (± 0,2)	99,3 (± 0,1)
10,0	10,0	85,8 (± 0,5)	97,9 (± 0,1)
50,0	50,0	59,3 (± 2,7)	34,9 (± 0,6)
100,0	100,0	56,5 (± 1,9)	20,7 (± 1,5)

3.4.5. Se(IV) ve Se(VI) için geri alma çalışmaları

Se(IV)'nın desorpsiyonunda kuvvetli bir oksitleyici olan potasyum iyodat (KIO₃) kullanılırken, Se(VI) için çözelti pH'sı düşürülmüş, eluent olarak 2,0 M HCl kullanılmıştır. Se(IV) içeren çözeltiler optimize edilmiş koşullarda ilgili sorbentlere tutturulduktan sonra, fonksiyonel sorbentler bir saat boyunca 1,0 M HCl içerisinde hazırlanmış %0,20 (w/v) KIO₃ çözeltilinde çalkalanmıştır. Süzme işleminden sonra filtrat içindeki Se miktarları HG-AAS ile tayin edilmiştir. Benzer bir prosedürle Se(VI) 2,0 M HCl kullanılarak desorbe edilmiştir. Sorpsiyon koşulları şu şekildedir; 100,0 µg/L Se(IV) ya da Se(VI) derişimi, 30 dk çalkalama süresi, 20,0 mL çözelti hacmi, 25,0 °C sıcaklık ve 2,0 çözelti pH'sı. Se(IV) için kullanılan sorbentler (SH)silika, (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika iken, Se(VI) için (NH₂)silika, (NH₂+SH)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika kullanılmıştır. Desorpsiyon yüzdeleri Tablo 'da görülmektedir. Desorpsiyon öncesi ve sonrası yapılan elemental analiz sonuçları amino ve merkaptto gruplarının silika yüzeyinde hala mevcut olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, KIO₃ kullanıldığında Se(IV)'ün Se(VI)'ya yükseltgendiği ve sorbentten desorbe edildiği şeklinde yorumlanmıştır. Diğer yandan, sorpsiyon çalışmaları ilgili sorbentlerin yüksek asitliklerde Se(VI)'yı tutmadığını gösterdiğinden, desorpsiyon için özellikle 2,0 M HCl ortamı seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılan eluentlerin başarısına işaret etmektedir.

Tablo 3.8. Se(IV) and Se(VI) için geri alma (%) sonuçları. (Sorpstyon alışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, özelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg. Geri alım çalışma koşulları, elüent: elüent hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 60 dk).

	Sorbent	Elüent	Geri Alma (%)
Se(IV)	(SH)silika	0,2% (m/v) KIO ₃ 1 M HCl içinde	90,4 (±4,6)
Se(VI)	(NH ₂)silika	2,0 M HCl	83,8 (±5,7)
Se(IV)	(NH ₂ +SH)silika	0,2% (m/v) KIO ₃ 1 M HCl içinde	84,5 (±1,2)
Se(VI)	(NH ₂ +SH)silika	2,0 M HCl	83,4 (±4,2)
Se(IV)	(NH ₂)silika+(SH)silika	0,2% (m/v) KIO ₃ 1 M HCl içinde	95,9 (±5,5)
Se(VI)	(NH ₂)silika+(SH)silika	2,0 M HCl	86,4 (±2,5)

3.4.6. Metot Validasyonu

Hazırlanan sorbentlerin gerçek sularda çalışıp çalışmadığını belirlemek amacıyla içme ve eşme suyu örneğine selenyum (100,0 µg/L Se(IV) ya da Se(VI) derişimi) katılarak sorpstyon ve desorpstyon yüzdelerine bakılmıştır. Sorpstyon çalışmalarının sonuçları Se(IV) ve Se(VI) için sırasıyla Tablo 3.9 ve 3.10'da verilmiştir. Se(IV) deneylerinin sonuçları, ilgili sorbentlerin belirtilen pH'larda %98'in üzerinde bir etkinlikle çalıştığını göstermektedir. Se(VI) için durum daha karmaşıktır. Tablo incelendiğinde sorbent seçimini pH'ya göre yapma zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Buna göre pH 2,0'de (NH₂)silika daha uygun görünürken, pH 3,0'de bifonksiyonel silika iki su örneği için de daha iyi sonuçlar vermektedir. Diğer yandan, (NH₂)silika+(SH)silika iki pH'da da iki tip su örneği için diğer sorbentlere oranla daha yüksek bir performans sergilemiştir. Desorpstyon alışmalarında Se(IV) için kullanılan 3 sorbent için de kabul edilebilir veriler elde edilmiştir. Tablo 3.11'de görüldüğu gibi yüzdeler 82,2 ± 7,1 and 109,4 ± 3,6 arasında değişmektedir. (NH₂)silika+(SH)silika hem Se(IV) hem de Se(VI) için daha iyi sonuçlar vermiştir (Tablo 3.12). Bifonksiyonel silikanın daha düşük sorpstyon yüzdesine sahip olmasının nedeni gerçek sularda girişim yapabilecek diğer türlerin bulunmasıyla açıklanabilir.

Tablo 3.9. Se(IV) katılmış içme ve çeşme sularının sorpsiyon sonuçları. (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

Se(IV) Sorpsiyonu (%)						
pH	İçme Suyu			Çeşme Suyu		
	(NH ₂ +SH)sil.	(NH ₂)sil.+(SH)silika	(SH)sil.	(NH ₂ +SH)sil.	(NH ₂)sil.+(SH)sil.	(SH)sil.
1,0	98,6±0,1	97,7±0,1	97,8±0,3	101,6±0,1	99,9±0,8	100,9±0,1
2,0	98,7±0,1	97,9±0,3	98,4±0,1	101,5±0,1	100,9±0,4	101,4±0,1
3,0	98,9±0,1	92,3±1,0	99,2±2,0	100,9 ±0,1	100,2±0,3	101,6±0,1

Tablo 3.10. Se(VI) katılmış içme ve çeşme sularının sorpsiyon sonuçları. (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

Se(VI) Sorpsiyonu (%)						
pH	İçme Suyu			Çeşme Suyu		
	(NH ₂)sil.	(NH ₂ +SH)sil.	(NH ₂)sil.+(SH)sil.	(NH ₂)sil.	(NH ₂ +SH)sil.	(NH ₂)sil.+(SH)sil.
2,0	95,5±0,2	69,6±0,3	92,4±0,3	91,3±0,2	21,5±4,2	83,4±0,5
3,0	65,0±8,1	99,1±0,1	98,2±0,4	58,4±0,9	81,4±0,3	82,2±1,3

Tablo 3.11. Se(IV) katılmış içme ve çeşme sularının desorpsiyon sonuçları. (Sorpsiyon koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg. Desorpsiyon koşulları, eluent: eluent hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 60 dk).

Se(IV) Desorpsiyonu (%)						
pH	İçme Suyu			Çeşme Suyu		
	(SH)silika	(NH ₂ +SH)silika	(NH ₂)silika+(SH)silika	(SH)silika	(NH ₂ +SH)silika	(NH ₂)silika+(SH)silika
2,0	93,2±5,8	86,8±2,4	109,4±3,6	95,5±2,8	90,5±1,3	82,2±7,1

Tablo 3.12. Se(VI) katılmış içme ve çeşme sularının desorpsiyon sonuçları. (Sorption koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg. Desorpsiyon koşulları, eluent: eluent hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 60 dk).

Se(VI) Desorpsiyonu (%)						
pH	İçme Suyu			Çeşme Suyu		
	(NH ₂)silika	(NH ₂ +SH)silika	(NH ₂)silika+(SH)silika	(NH ₂)silika	(NH ₂ +SH)silika	(NH ₂)silika+(SH)silika
2,0	75,8±3,9	57,3±20,4	87,1±3,6	73,5±2,6	52,6±9,1	74,5±6,6

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

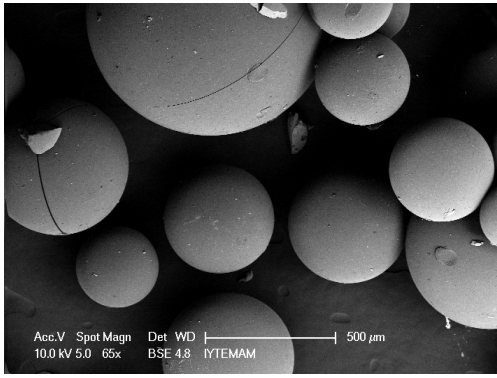
DEMİR BAZLI SORBENTLER

4.1. ZVI-IRA 458 sorbentinin karakterizasyonu

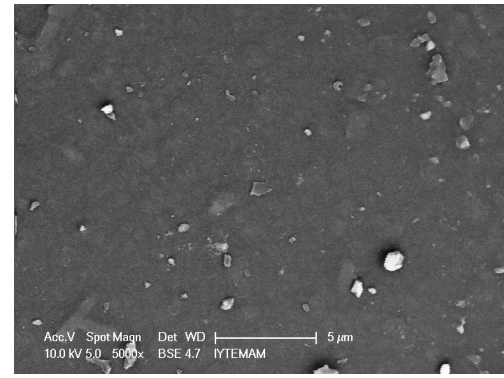
Amberlite IRA 458 kuvvetli anyon değiştirici reçinenin modifiye edilmeden önce ve sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmektedir. Deneysel bölümde de açıklandığı gibi, bu çalışmalarda demir, reçineye Fe^{3+} şeklinde yüklenmiş ve sonra $NaBH_4$ ile indirgenmiştir. “Batch” tip etkileşimde, Fe^{3+} çözeltisi içinde çalkalanan reçine üzerine damla damla $NaBH_4$ eklenmiştir. “Kolon” tipi etkileşimde ise, cam kolona doldurulan reçine üzerinden önce Fe^{3+} sonra $NaBH_4$ geçirilmiştir. Görüntülerdeki parlak beyaz noktalar yüzeydeki demir parçacıklarına aittir. Kolon tipi modifikasyon ile elde edilen reçinelerde (e ve f) kürelerin birbirine olan temas noktalarında halka şeklinde daha yoğun demir parçacık oluşumu gözlenmektedir. Şekil 4.2’de demirin anyonik formda yüklenmesi ve sonrasında $NaBH_4$ ile indirgenmesi sonucunda elde edilen reçineler görünmektedir. Modifiye edilen sorbentlerdeki yüklenmiş demir miktarı, reçinelerin nitrik asit ile muamele edilmesi sonucunda çözeltiliye geçen demir iyonu derişiminin atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) ile tayini sonucunda belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.1’de verilmektedir. Kuvvetli anyon değiştirici özelliğe sahip olan Amberlite IRA 458 reğinesinin anyonik formdaki demiri daha yüksek oranda tutması beklenmektedir. Sonuçlar, anyonik ($FeCl_4^-$) formdaki demirin, reçineye, katyonik formuna (Fe^{3+}) göre iki kat daha fazla yüklendiğini göstermektedir. Bulgular SEM görüntüleri ile de uyuşmaktadır. Sonraki çalışmalara anyonik formda gerçekleştirilen yükleme yöntemleriyle devam edilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı modifikasyon yöntemleri ile elde edilen demir yüklü IRA 458

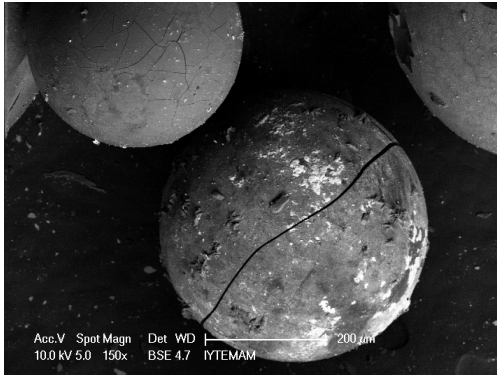
Sorbent	mgFe/g sorbent	Sorpsiyon (%)			
		As(III)		As(V)	
		0,1 ppm	10,0 ppm	0,1 ppm	10,0 ppm
ZVI-IRA 458 Batch (Fe^{3+} formu)	29,0	96,8	84,0	98,8	99,7
ZVI-IRA 458 Kolon (Fe^{3+} formu)	37,9	95,6	95,6	99,0	99,9
ZVI-IRA 458 (FeCl_4^- formu)	69,2				



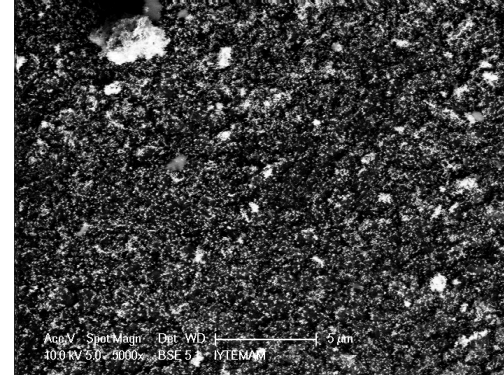
(a)



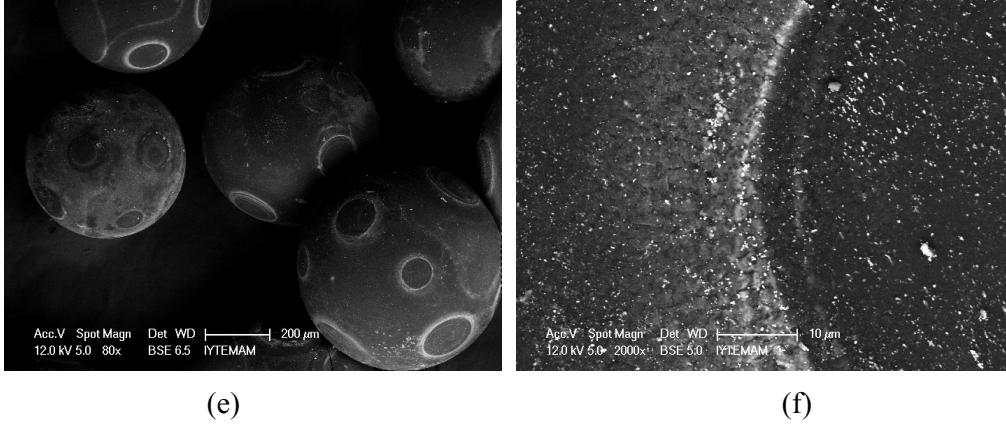
(b)



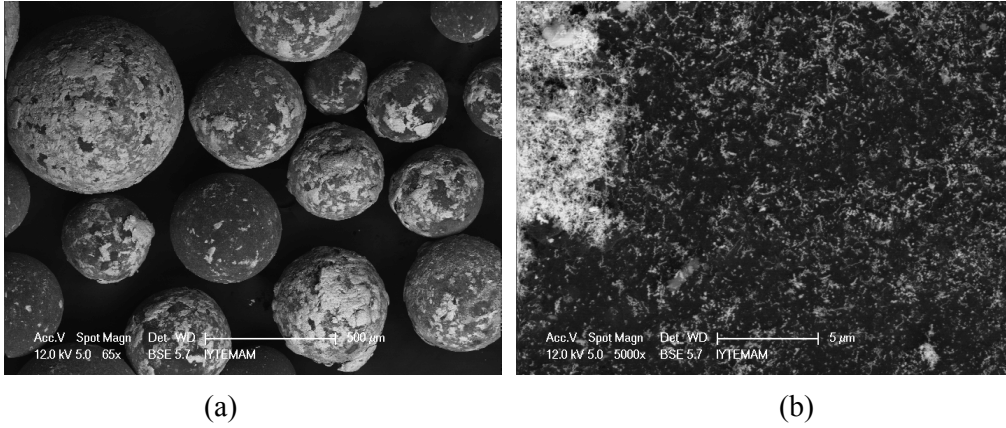
(c)



(d)



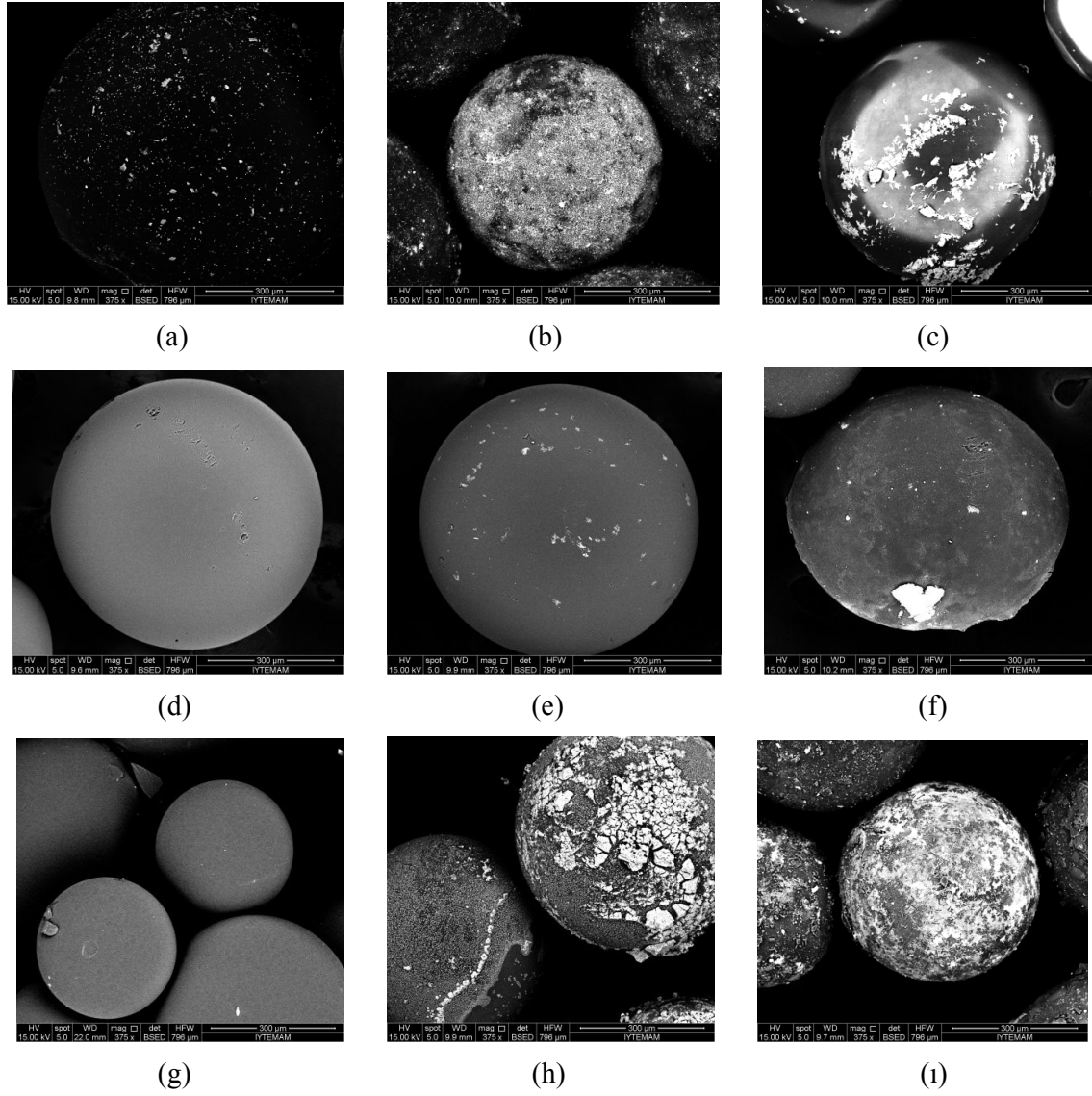
Şekil 4.1. SEM görüntüleri (a) ve (b) IRA 458; (c) ve (d) ZVI-IRA 458 (batch tipi modifikasyon); (e) ve (f) ZVI-IRA 458 (kolon tipi modifikasyon).



Şekil 4.2. SEM görüntüleri FeCl_4^- (8.0 M HCl içinde) formunda gerçekleştirilen yükleme sonrası elde edilen ZVI-IRA 458.

Sıfır değerlikli demir (zero valent iron, ZVI) yüklü reçineler ile birlikte, ticari ürün haline dönüşen literatürdeki demir oksit bazlı reçinelerin sentez yöntemi de denenmiş ve karşılaştırılmıştır. Deneysel kısımdan da hatırlanacağı gibi bu yöntemde anyonik formda yüklenen demir NaOH/NaCl çözeltisiyle oksitlenerek demir oksit parçacıkları oluşturulmaktadır. İki yöntem farklı ticari reçinelerde denenmiştir (Amberlite IRA 458 (kuvvetli anyon değiştirici), Amberlite IRA 67 (zayıf anyon değiştirici) ve Amberlite IRA 400 (kuvvetli anyon değiştirici)). Söz konusu reçinelerin demir ile muamele edilmemiş ve muamele edilerek üzerinde ZVI ya da demir oksit parçacıkları oluşturulmuş hallerinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi kuvvetli anyon

değiştirici reçinelere yüksek oranda demir yüklenebilirken, zayıf anyon değiştirici reçineye yüklenen miktar sınırlıdır.



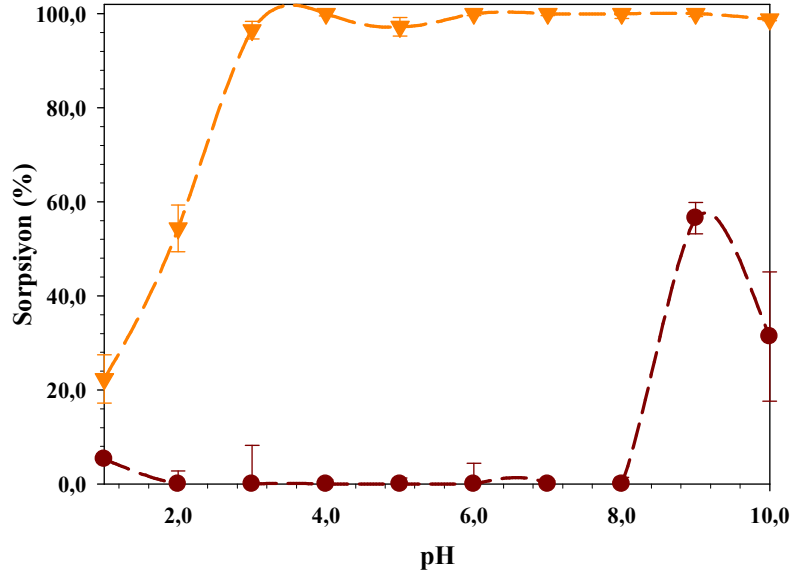
Şekil 4.3. SEM görüntüleri (a) IRA 67, (b) IRA 67M-OH, (c) IRA 67M-BH₄; (d) IRA 400, (e) IRA 400-OH, (f) IRA 400-BH₄, (g) IRA 458, (h) IRA 458-OH ve (i) IRA 458-BH₄.

Tablo 4.2. Farklı modifikasyon yöntemleri ile elde edilen demir yüklü reçinelerdeki Fe miktarları

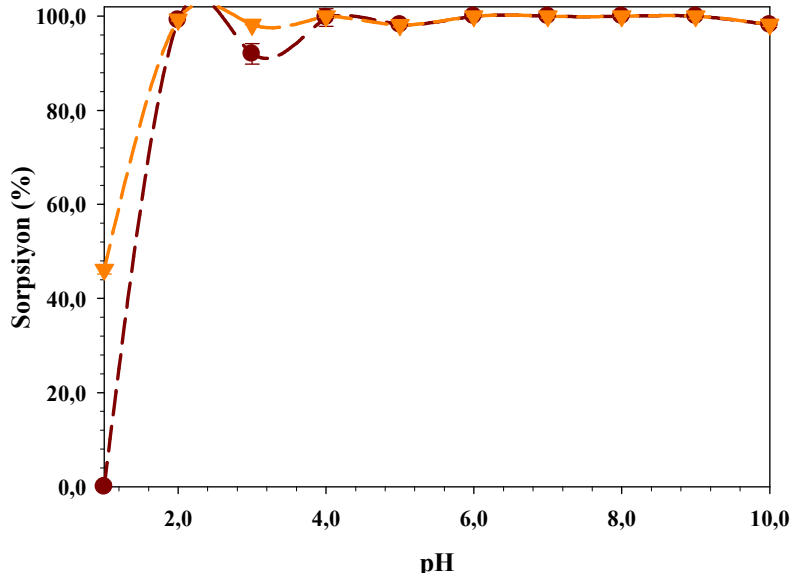
Sorbent	mg Fe/g sorbent	mg Fe/50mg sorbent
IRA 67M-BH ₄	58,4	2,9
IRA 67M-OH	55,2	2,8
IRA 400M-BH ₄	31,0	1,6
IRA 400M-OH	35,8	1,8
IRA 458M-BH ₄	69,2	3,5
IRA 458M-OH	83,0	4,2

4.2. Demir bazlı sorbentlerle As(III)/As(V) türleme çalışmaları

IRA 458 ve ZVI-IRA 458 reçinelerinin çözelti pH'sına bağlı türleme performansı Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmektedir. Her iki sorbentin de pH 2,0-10,0 aralığında As(V)'i >%99 tuttuğu bulunmuştur. Yapılan çalışmalar, IRA 458'in arsenit iyonuna ilgisinin olmadığını, ancak ZVI-IRA 458'in pH 3,0 ile 10,0 arasında arseniti >%95 tuttuğunu göstermiştir. Reçine üzerindeki ZVI pH 3.0'ün altında çözülmesi için bu pH'nın altında As(III) sorpsiyonu düşmektedir. As(V) ile yapılan sorpsiyon çalışmalarında da pH 3.0'ün altında reçine üzerinde ZVI kalmamakta; ancak reçinenin fonksiyonel grupları (quaternary ammonium) As(V)'i tutmaya devam etmektedir.



Şekil 4.4. Çözelti pH'sının As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) IRA 458, (▼) ZVI-IRA 458. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 120 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

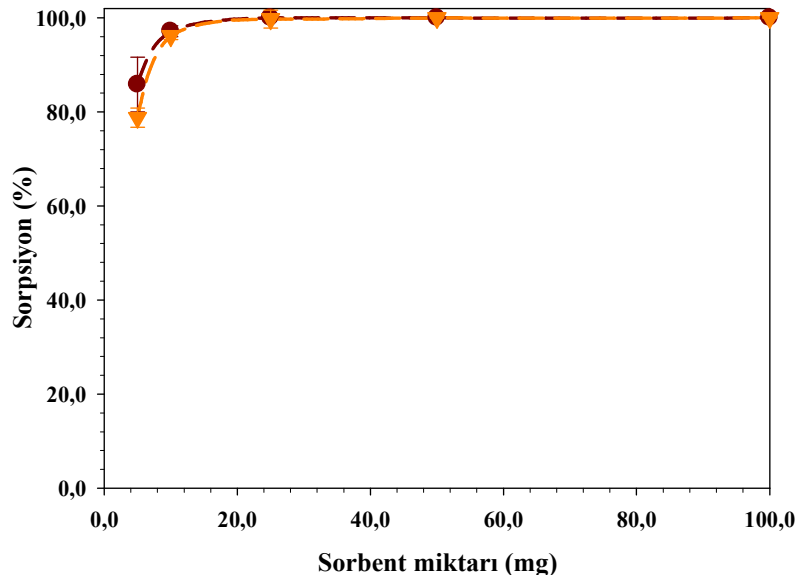


Şekil 4.5. Çözelti pH'sının As(V) sorpsiyonuna etkisi. (●) IRA 458, (▼) ZVI-IRA 458. (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 120 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C).

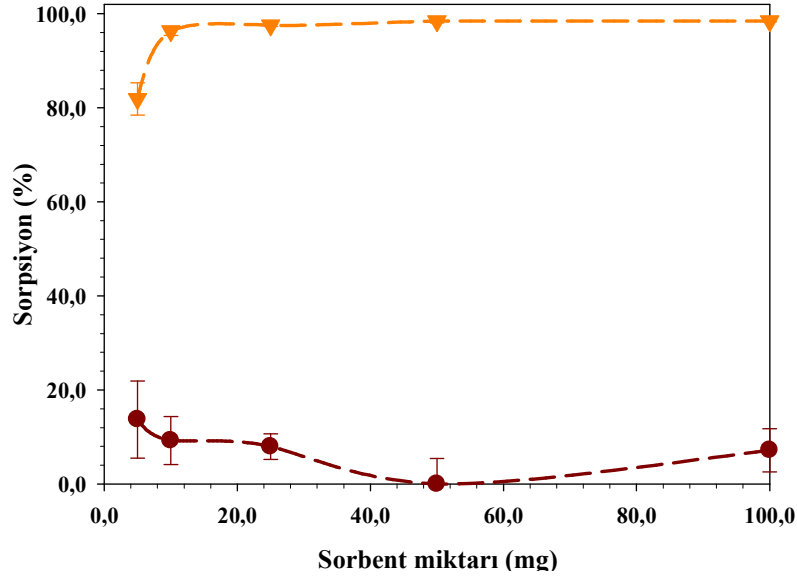
4.3. As(III)/As(V) sorpsiyon çalışmaları

4.3.1. Sorbent miktarının As(III)/As(V) sorpsiyonuna etkisi

Sorbent miktarının As(V) sorpsiyonuna etkisi Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Uygulanan çalışma koşullarında, her iki sorbent için de (IRA 458 ve ZVI-IRA 458) maksimum sorpsiyona 25 mg ile ulaşılmıştır; ancak sonraki çalışmalar için güvenli miktar 50 mg olarak belirlenmiştir. Bulgular sorbentlerin oldukça yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduklarını göstermektedir; 5 mg sorbentle bile %80 oranında As(V) sorpsiyonuna ulaşılmaktadır. As(III) ile gerçekleştirilen sorbent miktarı çalışmaları Şekil 4.7'de verilmektedir. Modifiye edilmeyen reçine, sorbent miktarı arttırılsa da, As(III)'ü tutmamaktadır. ZVI ile modifiye edilen reçine ile yapılan çalışmalar ise, 5 mg sorbentin bile %80 sorpsiyon gösterdiğine işaret etmektedir. Burada dikkat çekilmesi gereken husus 5,0 mg modifiye reçinenin sadece 0,145 mg Fe içermesidir. Bu, modifiye sorbentteki demir parçacıklarının reçine yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığının göstergesidir. Bu sayede etkin yüzey alanı ve böylece sorpsiyon yüzdesi artmıştır.



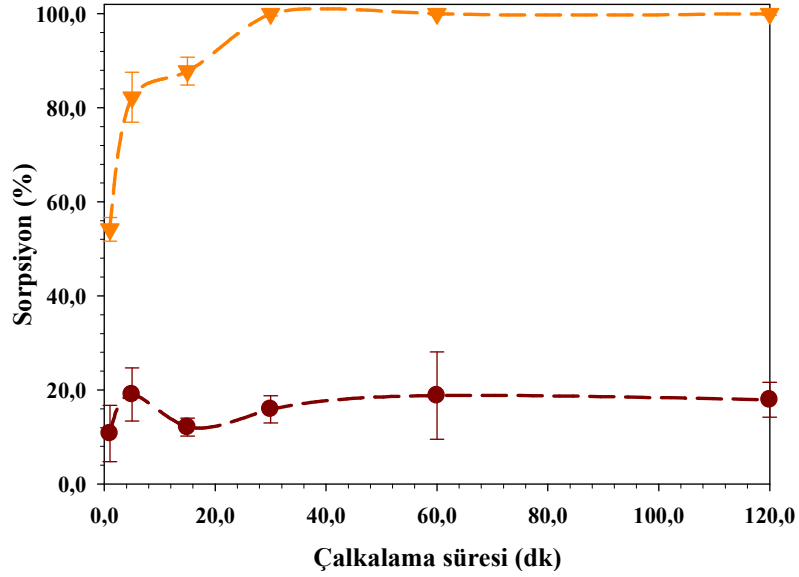
Şekil 4.6. Sorbent miktarının As(V) sorpsiyonuna etkisi. (●) IRA 458, (▼) ZVI-IRA 458. (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 120 dk, çözelti pH: 7,0, sıcaklık: 25,0 °C).



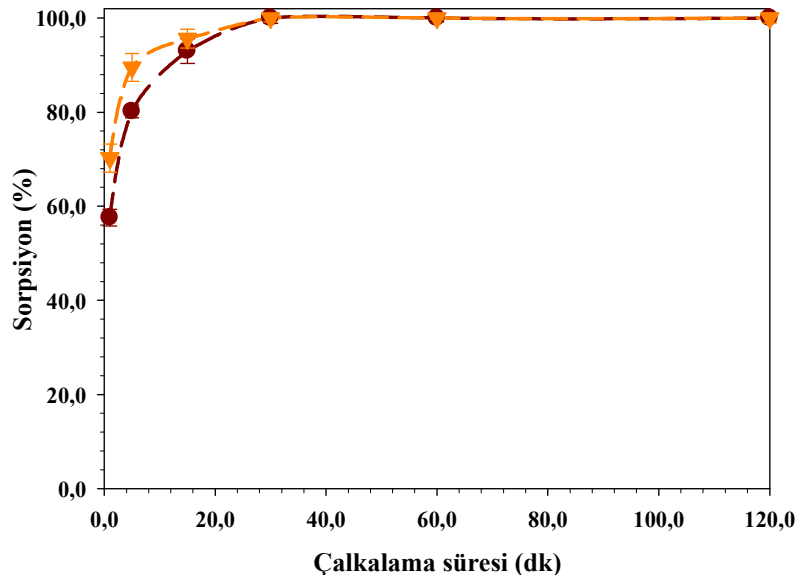
Şekil 4.7. Sorbent miktarının As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) IRA 458, (▼) ZVI-IRA 458. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 120 dk, çözelti pH: 7,0, sıcaklık: 25,0 °C)

4.3.2. Çalkalama süresinin As(III)/As(V) sorpsiyonuna etkisi

As(III) ve As(V) için gerçekleştirilen çalkalama süresi deney sonuçları sırasıyla Şekil 4.8 ve 4.9’da gösterilmektedir. Sonuçlar, sorpsiyon kinetiğinin her iki sorbent için de oldukça hızlı olduğuna işaret etmektedir. 30 dakikada >%99 sorpsiyona ulaşılsa da güvenli süre 60 dk olarak belirlenmiştir.



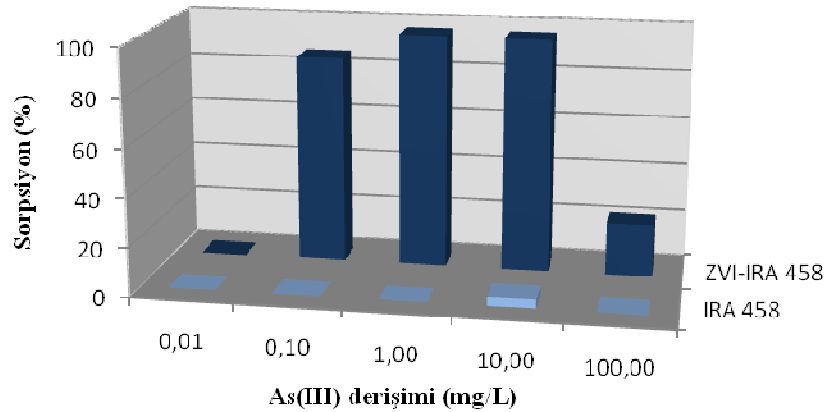
Şekil 4.8. Çalkalama süresinin As(III) sorpsiyonuna etkisi. (●) IRA 458, (▼) ZVI-IRA 458. (Çalışma koşulları, As(III) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)



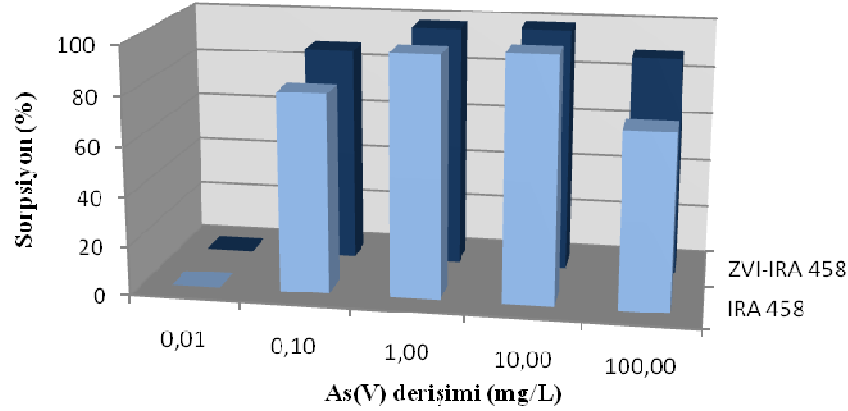
Şekil 4.9. Çalkalama süresinin As(V) sorpsiyonuna etkisi. (●) IRA 458, (▼) ZVI-IRA 458. (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C).

4.3.3. As(III)/As(V) derişiminin sorpsiyona etkisi

Farklı derişimlerdeki As(III) için sorpsiyon sonuçları Şekil 4.10’da verilmektedir. 10,0 µg/L derişimde iki sorbent de sorpsiyon göstermediği ve geliştirilen reçinenin düşük derişimlerde etkili olmadığı düşünülse de, daha olası açıklama, ICP-MS okumaları sırasında yapılan seyreltmeler sonucu, çözeltideki As derişimlerinin belirleme sınırının altına düşmesidir. Daha yüksek derişimlerde ise IRA 458 sorpsiyon göstermezken ZVI-IRA 458’in As(III)’e ilgisi oldukça yüksektir. 10,0 mg/L derişimde bile modifiye edilen reçine >%95 sorpsiyon göstermektedir. Derişimin 100,0 mg/L’ye çıkarılmasıyla sorpsiyon %16’ya düşmektedir; bu, uygulanan deney koşullarında sorbent doyum kapasitesinin aşıldığına işaret etmektedir. Burada dikkat edilecek husus, deneylerde kullanılan reçine miktarının 50,0 mg ve bu miktardaki reçinenin içerdiği demirin sadece 1,45 mg olmasıdır. Şekil 4.11’de As(V) ile gerçekleştirilen deney sonuçları verilmektedir. Her iki sorbent de 10,0 mg/L’ye kadar olan derişimlerde As(V)’i %90’ın üzerinde tuttuğu saptanmıştır. 100,0 mg/L derişim için sorpsiyonda düşme gözlenmesine rağmen elde edilen değerler IRA 458 ve ZVI-IRA 458 için sırasıyla %71 ve %89 olarak bulunmuştur. As(III) sorpsiyon davranışından oldukça farklı olan bu sonuçlar, As(V) ile gerçekleştirilen sorpsiyon çalışmalarında daha çok kuvvetli anyon değiştirici reçinedeki “quaternary ammonium” fonksiyonel gruplarının etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10. As(III) derişiminin sorpsiyona etkisi. (Çalışma koşulları, çalkalama süresi:60 dk, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)



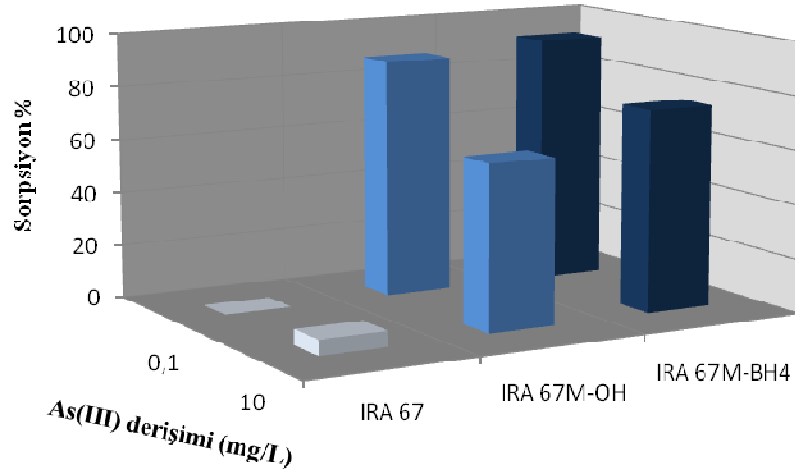
Şekil 4.11. As(V) derişiminin sorpsiyona etkisi. (Çalışma koşulları, çalkalama süresi:60 dk, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

4.4. Geliştirilen diğer demir bazlı reçinelerle As(III)/As(V) sorpsiyon çalışmaları

4.4.1. As(III)/As(V) derişiminin sorpsiyona etkisi

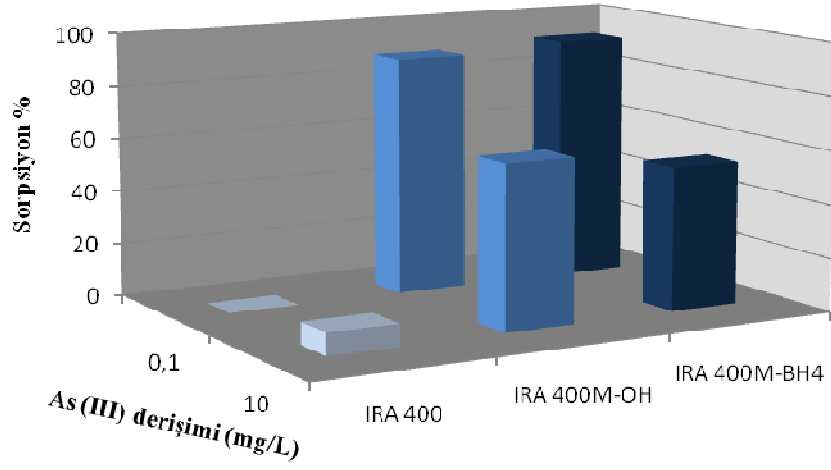
ZVI yüklü anyon değiştirici reçineler (IRA 458, IRA 400 ve IRA 67) ile paralel olarak ticari ürün haline dönüşen literatürdeki demir oksit bazlı reçinelerin sentez yöntemi de denenmiş ve sorpsiyon özellikleri karşılaştırılmıştır. Sorpsiyon çalışmalarında modifiye edilmemiş reçineler, ZVI ile modifiye edilmiş ve demir oksit ile modifiye edilmiş reçineler iki ayrı derişimde (0,10 mg/L ve 10,0 mg/L) As(III) ve As(V) sorpsiyonu için kullanılmış ve metotlar arasında karşılaştırma yapılmıştır. Sonuçlar As(III) ve As(V) için sırasıyla Şekil 4.12 ve 4.13'te verilmektedir. Modifiye edilmeden kullanılan üç reçine de çalışılan her iki derişimde As(III) sorpsiyonu göstermemiştir. Her iki modifikasyon yöntemiyle elde edilen reçineler 0,10 mg/L arsenit derişiminde benzer As(III) sorpsiyon özellikleri göstermektedir ve %90'ın üzerinde sorpsiyon değerlerine ulaşılmıştır. IRA 67 ve IRA 400'ün modifiye edilmesiyle elde edilen ZVI ve demir oksit yüklü reçineler 1,0 mg/L arsenit için sırasıyla %61-%75 (IRA 67 için) ve %61-%54 (IRA 400 için) sorpsiyon göstermiştir. Karakterizasyon kısmından da hatırlanacağı üzere en yüksek demir yüklemesi IRA 458 kuvvetli anyon

değiştirici reçine üzerinde gerçekleşmiştir. As(III) ile yapılan sorpsiyon denemelerinden elde edilen bulgular ZVI ile modifiye edilen IRA 458'in arsenik derişiminin 10,0 mg/L olduğu çözeltilerde bile oldukça yüksek sorpsiyon değerlerine ulaştığını göstermekte ve demir yüklemesinin daha çok olduğu bilgisini desteklemektedir. Bu değerler ZVI ve demir oksit içeren reçineler için sırasıyla %92-%94 olarak bulunmuştur. Sözü edilen her iki reçinenin de kuvvetli anyon değiştirici (quaternary ammonium) gruplara sahip olmasına rağmen yüklenen demir miktarı ve buna bağlı olarak arsenik sorpsiyonunun farklılık göstermesinin sebebinin, kullanılan polimer matrikslerindeki farklılık olabileceği düşünülmektedir. IRA 458 hidrofilik özelliğe sahip akrilik polimer matriksine sahiptir ki, bu demir çözeltisi ile fonksiyonel gruplar arasında daha kolay etkileşim sağlamaktadır. Öte yandan IRA 400 nispeten daha hidrofobik olan stiren/divinilbenzen matriksine sahiptir. Göreceli hidrofobik yapının fonksiyonel gruplarla demir çözeltisinin etkileşimini ve böylece demirin yüzeye yüklenme olasılığını azalttığı ileri sürülebilir.

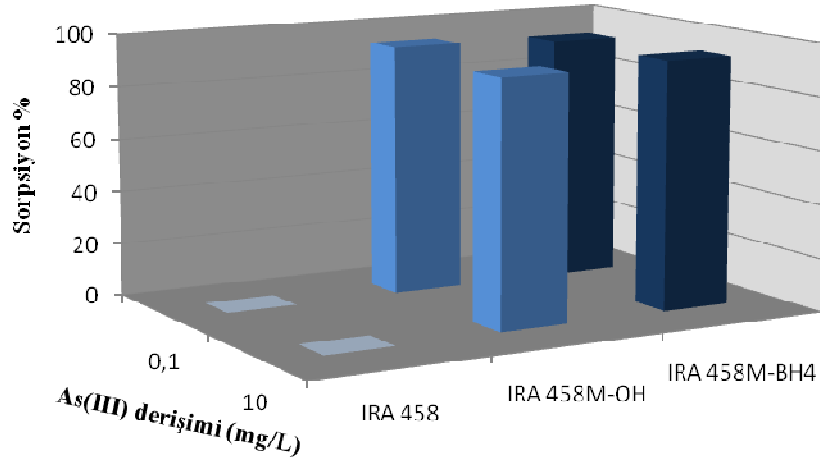


(a)

Şekil 4.12. As(III) derişiminin sorpsiyona etkisi. (a) IRA 67, (b) IRA 400 ve (c) IRA 458 (Çalışma koşulları, çalkalama süresi:60 dk, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25 °C).



(b)

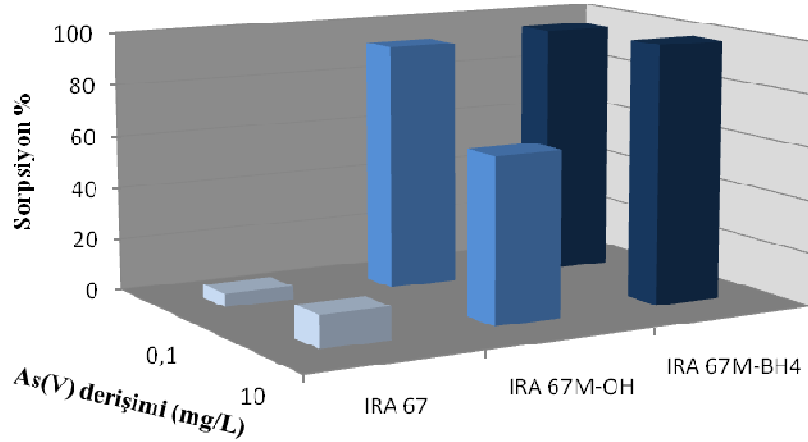


(c)

Şekil 4.12. As(III) derişiminin sorpsiyona etkisi. (a) IRA 67, (b) IRA 400 ve (c) IRA 458 (Çalışma koşulları, çalkalama süresi:60 dk, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25 °C).

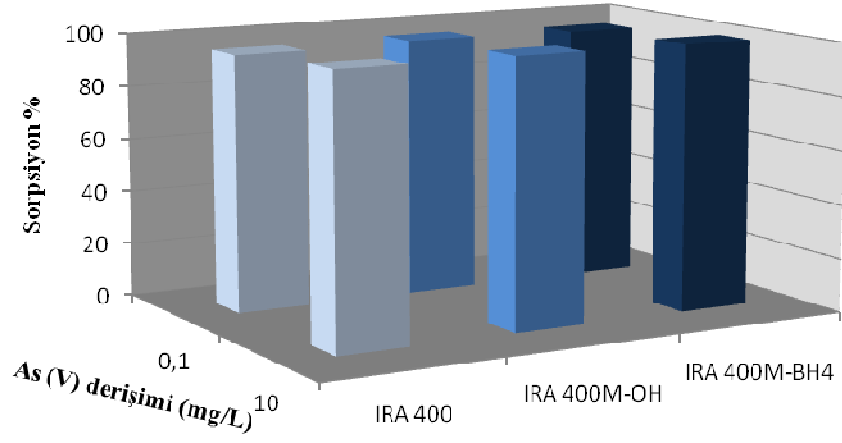
Bir önceki paragrafta özetlenen çalışmalar As(V) için tekrarlanmış ve modifiye edilmeyen IRA 458 ve IRA 400 kuvvetli anyon değiştirici reçinelerin çalışılan her iki derişimde de oldukça yüksek sorpsiyon gösterdiği (%95); buna karşın zayıf anyon değiştirici özelliğe sahip IRA 67'nin ise sorpsiyon göstermediği bulunmuştur. Her iki yöntemle modifiye

edilen kuvvetli anyon değiştirici reçineler (IRA 400 ve IRA 458) modifiye edilmemiş reçineler ile benzer sorpsiyon özelliği göstermiştir. Bu aşamada demir yüklemenin As(V) sorpsiyonu için önem taşımadığı fakat temizlenmesi hedeflenen sulardaki arseniğin düşük oksidasyon basamağında olduğu durumlarda özellikle modifikasyon gerektiği söylenebilir. Arsenik ile kirlenmiş yer altı sularından giderme yapılacağı durumlarda, arseniğin özellikle oksijensiz ortamlarda yani anaerobik koşullarda düşük oksidasyon basamağında bulunduğu bilgisi göz önünde bulundurulduğunda modifikasyonun önemi ortaya çıkmaktadır. ZVI ya da demir oksit ile modifiye edilen zayıf anyon değiştirici reçine 0,10 mg/L arsenat iyonunun sorpsiyonunda önemli farklılıklar göstermezken, 10,0 mg/L derişimde iki reçine arasında önemli bir fark ortaya çıkmaktadır; ZVI yüklü reçine çok daha yüksek sorpsiyon göstermektedir. As(III) sorpsiyon davranışından oldukça farklı olan bu sonuçlar, As(V) ile geręekleřtirilen sorpsiyon çalışmalarında daha çok kuvvetli anyon değiştirici reçinedeki “quaternary ammonium” fonksiyonel gruplarının etkin olduğunu göstermektedir. “Quaternary ammonium” gruplarına sahip olmayan reçinelerde (IRA 67) ise ZVI ya da demir oksit parçacıklarının sorpsiyonda etkin olduğu söylenebilir.



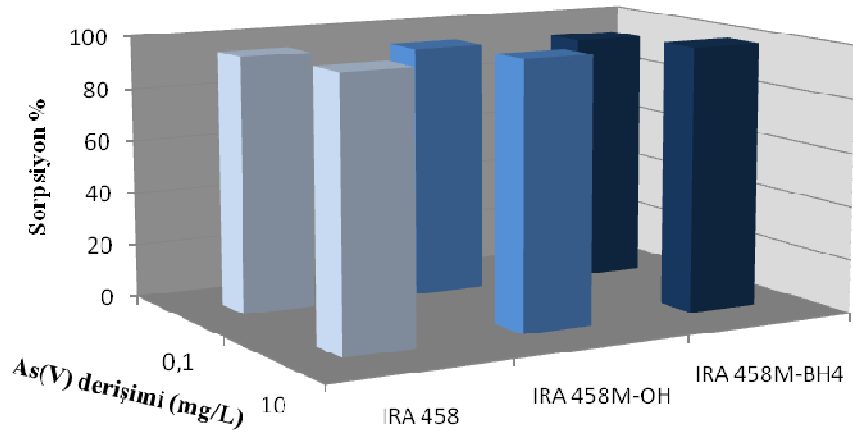
(a)

şekil 4.13. As(V) derişiminin sorpsiyona etkisi. (a) IRA 67, (b) IRA 400 ve (c) IRA 458 (Çalışma koşulları, çalkalama süresi:60 dk, çözeltili hacmi: 20,0 mL, çözeltili pH: 7,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25 °C).



(b)

Şekil 4.13. As(V) derişiminin sorpsiyona etkisi. (a) IRA 67, (b) IRA 400 ve (c) IRA 458 (Çalışma koşulları, çalkalama süresi:60 dk, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25 °C).



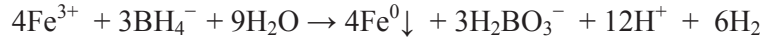
(c)

Şekil. As(V) derişiminin sorpsiyona etkisi. (a) IRA 67, (b) IRA 400 ve (c) IRA 458 (Çalışma koşulları, çalkalama süresi:60 dk, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25 °C).

Üç farklı anyon değiştirici reçinenin farklı derişimlerdeki As sorpsiyonuna bakılarak, daha sonraki deneylerde en iyi sorpsiyon veren ZVI-IRA 458 reğinesinin kullanılmasına karar verilmiştir.

4.5. ZVI-IRA 458 hazırlanmasında kullanılan NaBH₄ derişiminin optimizasyonu

Önceki çalışmalardan elde edilen bulgular doğrultusunda, ZVI yüklemesi için Amberlite IRA 458 reçinesi seçilmiş; reçine üzerinde sıfır değerlikli demir sentezinde indirgen olarak kullanılan NaBH₄'ün en uygun derişiminin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla, öncelikle reçineye yüklenen demir miktarı AAS ile belirlenmiş ve uygulanan deney koşullarında, aşağıda verilen reaksiyon doğrultusunda, stokiyometrik olarak 0,050 M NaBH₄ kullanılması gerektiği bulunmuştur. Değişen NaBH₄ derişimine karşı reçinelerdeki demir miktarları Tablo 4.3'te verilmektedir.

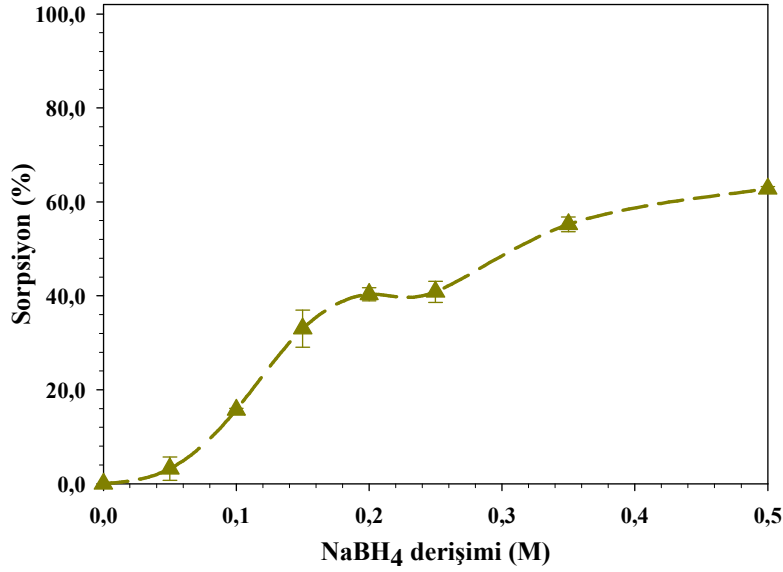


Tablo 4.3. NaBH₄ derişiminin ZVI-IRA 458'e yüklenen demir miktarına etkisi

NaBH ₄ (M)	mg Fe/g sorbent	mg Fe/50 mg sorbent
0,05	15,7	0,8
0,10	25,0	1,2
0,15	16,6	0,8
0,20	30,1	1,5
0,25	29,0	1,5
0,35	31,7	1,6
0,50	38,9	1,9

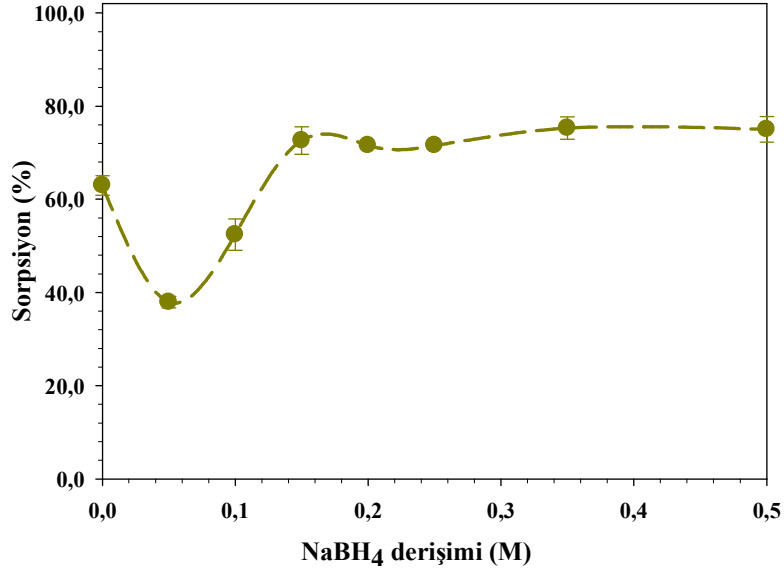
şekil 4.14'te farklı NaBH₄ derişimleri ile ZVI yüklenen reçinelerin As(III) sorpsiyon sonuçları verilmektedir. Sonuçlarda görüldüğü gibi artan NaBH₄ derişimi ile arsenit iyonunun sorpsiyonu da artmıştır. İlk nokta olan sıfır noktasında modifiye edilmemiş reçine kullanılmış ve sorpsiyon gözlenmemiştir. En yüksek derişim olan 0,50 M NaBH₄ ile indirgeme yapılarak modifiye edilen reçinenin arsenite ilgisi %60 civarındadır. Burada göz önünde bulundurulması gereken nokta, çalkalama sonrasında çözültide kalan As derişimi üzerinden hesap yapılabilmesi için deneylerin oldukça yüksek bir başlangıç derişimiyle gerçekteşirilmif

olduğudur. Örneğin, söz konusu deneyler 50,0 mg/L As(III) ile gerçekleştirilmiştir. İçme suları için izin verilen maksimum As derişimi ise 0,010 mg/L'dir. Bu hususlar göz önünde bulundurularak, daha sonraki çalışmalarda stokiometrik faktörün 3 katı olan 0,15 M NaBH₄ ile çalışmaya karar verilmiştir (BH₄⁻ / Fe⁺³ oranı yaklaşık 2,5).



Şekil 4.14. NaBH₄ derişiminin As(III) sorpsiyonuna etkisi. (Çalışma koşulları, çalkalama süresi:60 min, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, As(III) derişimi: 50,0 mg/L, sıcaklık: 25,0 °C)

Şekil 4.15'te farklı NaBH₄ derişimleri ile ZVI yüklenen reçinelerin As(V) sorpsiyon sonuçları verilmektedir. Grafikte görüldüğü gibi ilk noktadaki modifiye edilmemiş IRA 458 reçinesi %60 civarında sorpsiyon göstermiştir. Stokiometrik faktöre göre hesaplanan değer olan 0,05 M NaBH₄ kullanıldığında, reçine yüzeyinde ZVI oluşumunun kantitatif olmadığı ve bu nedenle sorpsiyonun düşük olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon veriminin artması için NaBH₄ derişiminin artırılması gerekmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 0,15 M NaBH₄ kullanıldığında ZVI yüklü reçinenin arsenat sorpsiyon yüzdesi %70'lere çıkmış ve sonrasında sabit kalmıştır. Bu sonuç reçinenin artık doygunluğa ulaştığını ve 0,15 M derişimin sıfır değerlikli demir oluşumu için uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.15. NaBH₄ derişiminin As(V) sorpsiyonuna etkisi. (Çalışma koşulları, çalkalama süresi:60 min, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, As(V) derişimi: 100,0 mg/L, sıcaklık: 25,0 °C)

4.6. Bor giderme çalışmaları

Sıfır değerlikli demir yüklü sorbent hazırlanmasında önemli hususlardan birinin çözeltiye geçen bor miktarının kontrol edilmesi olduğu anlaşılmıştır. İndirgeme sırasında kullanılan NaBH₄, reçinede borat tuzlarının oluşmasına ve bu tuzlar arsenik sorpsiyon çalışmaları sırasında reçineden çözeltiye geçerek bor seviyesinin artmasına neden olmaktadır. Bulgular suya geçen bor seviyesinin izin verilen maksimum seviyelerin üzerine çıktığını göstermektedir. Çözeltiye geçen fazla boru gidermek amacıyla borik asit ve borat iyonuna seçicilik gösteren Amberlite IRA 743 reçinesiyle denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada üç ayrı yöntem ile bor giderimi optimize edilmeye çalışılmıştır. İlk yöntemde, numune sırasıyla, ZVI-IRA 458 ile (batch tipi) ve IRA 743 ile (kolon tipi) muamele edilmiştir (Yöntem 1). İlk reçine ile arseniğin giderilmesi, çözeltiye geçen borun ise ikinci reçine ile uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Diğer yöntemde, kolon tipi sorpsiyon denenmiş, kolon eşit miktarlarda ZVI-IRA 458 ve IRA 743 ile doldurulmuştur. Burada çözelti önce ZVI-IRA 458, sonra IRA 743 ile etkileşmektedir (Yöntem 2). Denenen son yöntemde ise eşit miktarlardaki ZVI-IRA 458 ve IRA 743 homojen olarak karıştırılarak kolona doldurulmuştur (Yöntem 3).

Tablo 4.4'te yukarıda anlatılan 3 farklı yöntemle elde edilen As sorpsiyon sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre, As giderme işleminin kolonda yapılması halinde sorpsiyon yaklaşık %10 artmaktadır. Aynı çalışmalardaki bor seviyeleri de Tablo 4.5'te özetlenmektedir. Kullanılan her üç yöntemle de bor seviyesinde düşüş sağlanmış, ancak yasal sınır olan 1,0 mg/L seviyesinin altına kolon tipi çalışmalarla ulaşılmıştır (Yöntem 2 ve 3).

Tablo 4.4. Farklı yöntemlerle denenen As sorpsiyonu çalışmaları (Çalışma koşulları, akış hızı: 1,0 mL/min, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 100,0 mg, As derişimi: 100,0 mg/L)

	<i>Sorpsiyon %</i>	
	<i>As(III)</i>	<i>As(V)</i>
<i>1.Yöntem</i>	89,0	74,3
<i>2.Yöntem</i>	100,0	100,0
<i>3.Yöntem</i>	99,0	100,0

Tablo 4.5. Farklı yöntemlerle denenen bor giderme çalışmaları (Çalışma koşulları, akış hızı: 1,0 mL/min, çözelti hacmi: 20,0 mL, çözelti pH: 7,0, sorbent miktarı: 100,0 mg)

	<i>B derişimi (mg/L)</i>	
	<i>0,10 mg/L As(III)</i>	<i>0,10 mg/L As(V)</i>
<i>1.Yöntem</i>	8,4	6,8
	9,0	8,6
	10,5	9,8
<i>2.Yöntem</i>	11,7	9,3
	2,2	1,9
	0,9	1,0
<i>3.Yöntem</i>	4,8	5,6
	1,0	0,9
	0,5	0,4

4.7. Çeşitli su numuneleriyle metot validasyonu

ZVI-IRA-458 reçinesi çeşitli matrikse sahip su numunelerinden arsenik giderimi için denenmiştir. As(V) sorpsiyon sonuçlarına bakıldığında yağmur suyu hariç tüm gerçek

numunelerde sorpsiyon sonuçları oldukça iyidir (Tablo 4.6). Fakat yağmur suyu gibi nispeten temiz sayılabilecek bir sudan As sorpsiyonunun yaklaşık % 60, diğer daha ağır matrikse sahip sulardan sorpsiyonun ise %100 olması şaşırtıcıdır. Benzer sonuçlar As(III) sorpsiyonunda da gözlenmiştir. Bu sonuçlar çeşitli sulardaki inorganik As türlerinin giderilebileceğini, deniz suyunda ise As türlemesi yapılabileceğini göstermektedir. İlgili çalışmalar devam etmektedir.

Tablo 4.6. Çeşitli su örneklerinden ZVI-IRA 458 ile As(III)/As(V) sorpsiyonu. (Çalışma koşulları, As derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 60 dk, sorbent miktarı: 50 mg, sıcaklık: 25 °C)

	% Sorpsiyon	
	As(III)	As(V)
Yağmur Suyu	59,1 (±0,5)	61,5 (±0,2)
Şelale Suyu	92,8 (±0,9)	100,0 (±0,8)
Köy Çeşme Suyu	100,0 (±4,3)	100,0 (±0,9)
İYTE Çeşme Suyu	100,0 (±1,1)	100,0 (±2,7)
Deniz Suyu	~0	100,0 (±2,4)

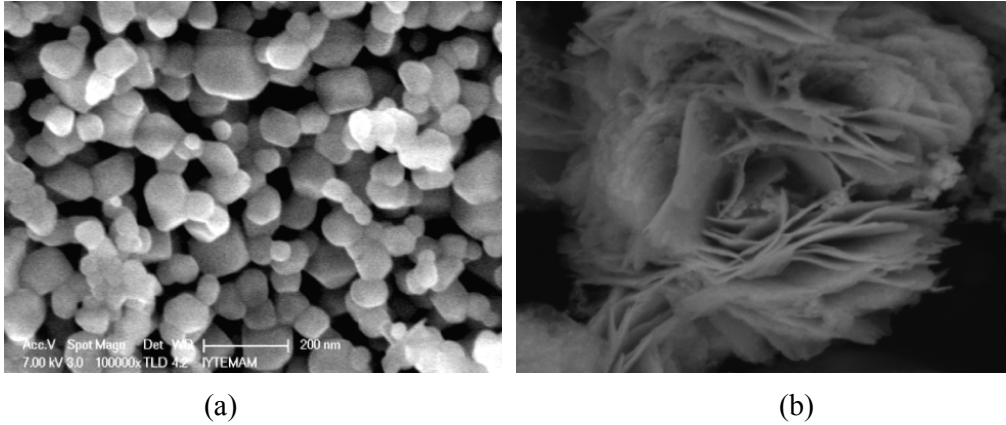
BÖLÜM 5

BULGULAR VE TARTIŞMA

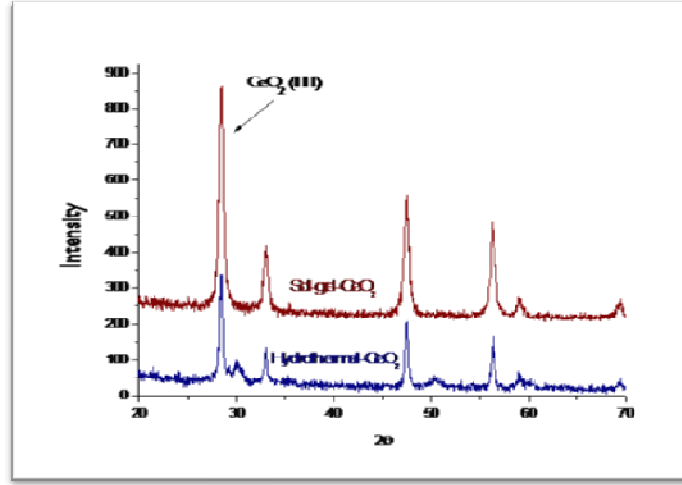
CeO₂ VE ZrO₂ BAZLI SORBENTLER

5.1. CeO₂ ve ZrO₂ bazlı sorbentlerin karakterizasyonu

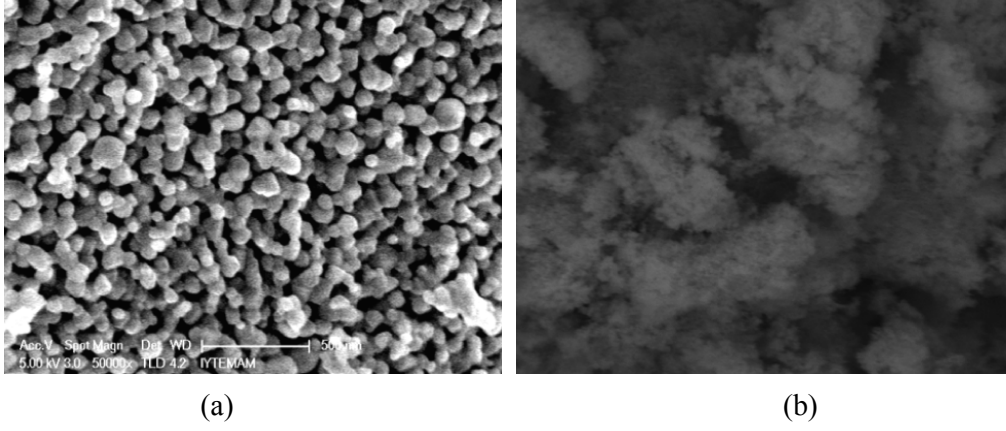
Projenin SPE ile ilgili kısmında, silika yüzeyine çeşitli işlevsel gruplar takılarak elde edilen silika bazlı ve ticari reçine üzerine yüklenen ZVI bazlı sorbentlerin yanı sıra, CeO₂ (seryum oksit, serya) ve ZrO₂ (zirkonyum oksit, zirkonya) bazlı sorbentler de geliştirilmiştir. Bu amaçla ilk önce ticari CeO₂ ve ZrO₂ ile çeşitli denemeler yapılmış ve sonraki aşamalarda benzer sorbentler grubumuzca sentezlenmiştir. CeO₂ ve ZrO₂ hidrotermal ve sol-jel olmak üzere iki ayrı metot ile sentezlenmiştir. Her iki yöntemle sentezlenen CeO₂'in SEM görüntüleri Şekil 5.1'de, XRD grafikleri ise Şekil 5.2'de verilmiştir. Farklı sentez yöntemleri farklı morfolojilere sahip parçacıklar elde edilmesine neden olmuştur. Aynı şekilde ZrO₂ sentezi sırasında da tamamen farklı kristal yapılar elde edilmiştir (Şekil 5.3). ZrO₂ için karakteristik XRD grafikleri Şekil 5.4'te verilmektedir.



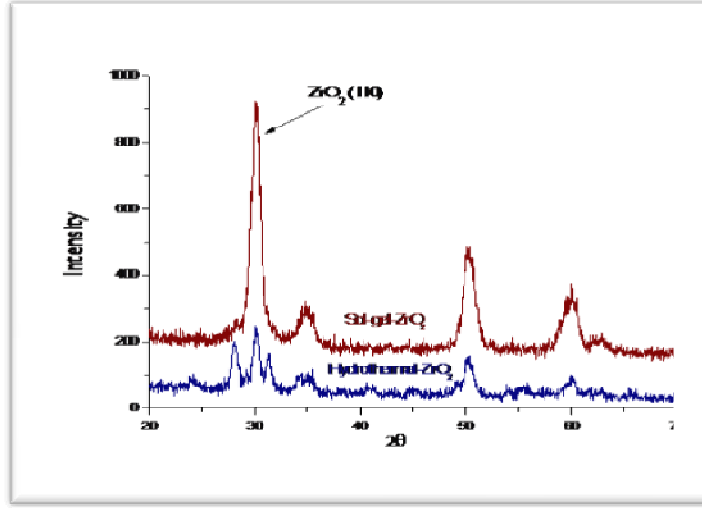
Şekil 5.1. Sentezlenen CeO₂'in SEM görüntüleri (a) hidrotermal (b) sol-jel yöntemi



Şekil 5.2. Sentezlenen CeO_2 'in XRD profilleri

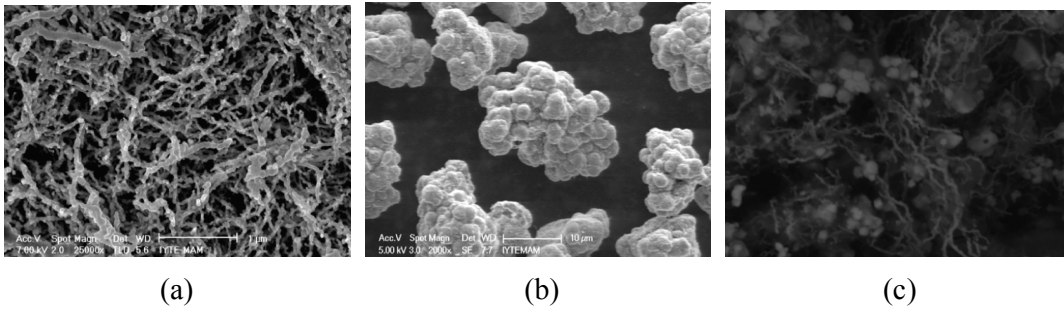


Şekil 5.3. Sentezlenen ZrO_2 'in SEM görüntüleri (a) hidrotermal (b) sol-jel yöntemi

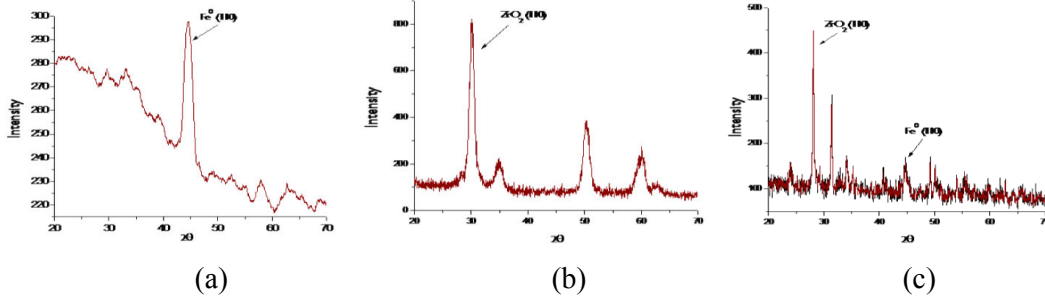


Şekil 5.4. Sentezlenen ZrO_2 'in XRD profilleri

Sıfır değerlikli demirin immobilize edilmesi amacıyla ticari ZrO_2 yüzeyi kullanılmıştır. Bu sayede ZVI'nın zincir yapısının dağıtılması ve daha geniş yüzey alanı elde edilmesi hedeflenmiştir. Alınan SEM görüntüleri Şekil 5.5'te verilmektedir. nZVI parçacıklarının uzun zincirler, ZrO_2 parçacıklarının ise kümeler oluşturduğu görülmektedir. Sentezlenen hibrit sorbentin (nZVI- ZrO_2) SEM görüntüleri hem nZVI hem de ZrO_2 parçacıklarının daha iyi dağıldığını ve sorbentin yüzey alanının artmış olabileceğini göstermektedir. Şekil 5.6'da adı geçen sorbentlerin XRD grafikleri verilmiş ve karakteristik pikleri belirlenmiştir.

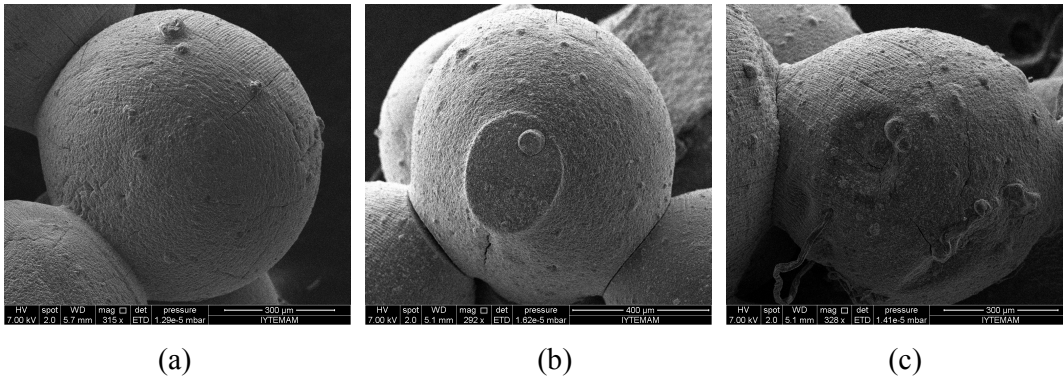


Şekil 5.5. Sorbentlerin SEM görüntüleri (a) nZVI , (b) ZrO_2 ve (c) nZVI- ZrO_2



Şekil 5.6. XRD grafikleri (a) nZVI, (b) ZrO₂ ve (c) nZVI-ZrO₂

Kolon çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanan aljinat, CeO₂-aljinat ve ZrO₂-aljinat küreciklerinin mikroskop görüntüleri Şekil 5.7’de verilmektedir. SEM görüntülerinde küreciklerin yaklaşık 600 µm çapa sahip oldukları görülmektedir.



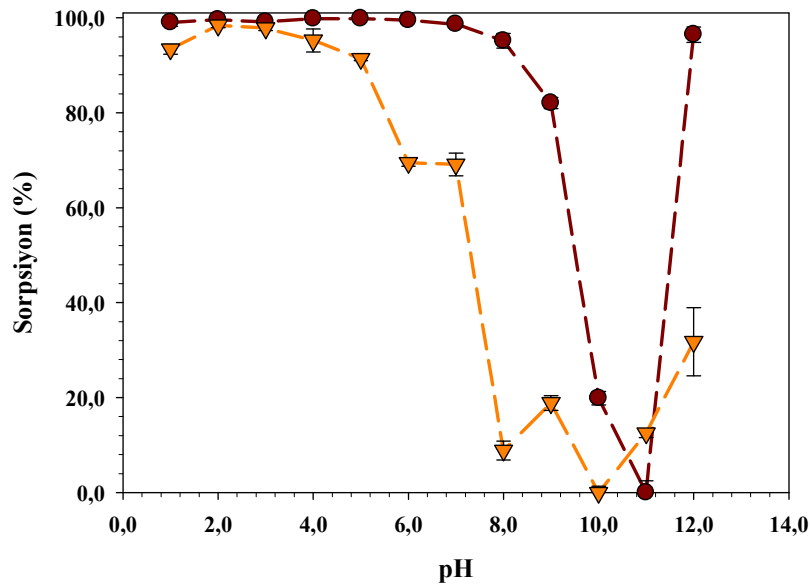
Şekil 5.7. Aljinat içine immobilize edilmiş sorbentlerin SEM görüntüleri (a) aljinat, (b) CeO₂-aljinat ve (c) ZrO₂-aljinat.

5.2. CeO₂ ve ZrO₂ ile Se(IV)/Se(VI) sorpsiyon çalışmaları

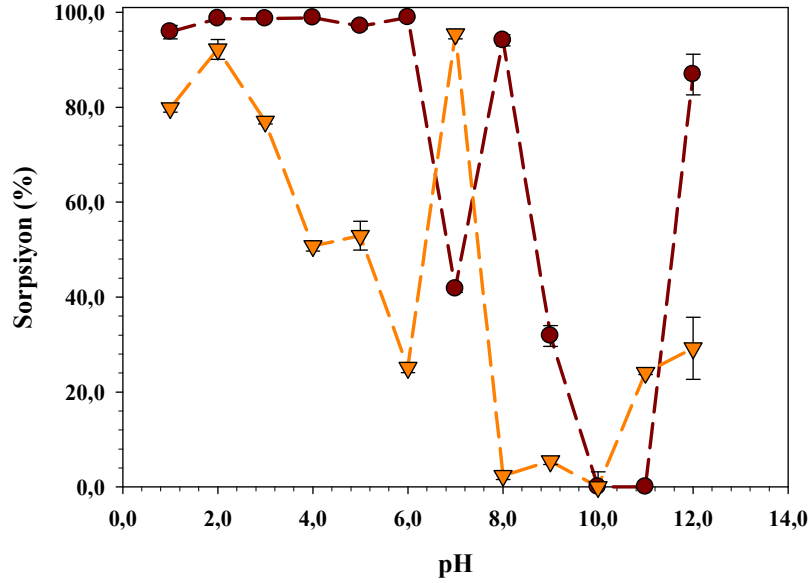
5.2.1. Ticari CeO₂ ve ZrO₂ ile Se(IV)/Se(VI) sorpsiyon çalışmaları

Sorpsiyon parametrelerinin optimizasyonuna, çözelti pH’sının incelenmesi ile başlanmıştır. Şekil 5.8’de ticari CeO₂ ile yapılan sorpsiyon çalışmaları gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar pH 5.0’in altında Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyonunun \geq %95 olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada pH’nın artmasıyla sorpsiyonun düştüğü ve özellikle pH 11,0’de %10’un altında olduğu saptanmıştır. pH’nın 12,0’ye yükseltilmesiyle birlikte Se(IV)

sorpsiyonunda tekrar artış gözlenirken Se(VI) için bu artış önemli değerlere ulaşmamıştır. Düşük pH'larda toplam Se miktarının belirlenebileceği, pH 8,0'de ise sadece Se(IV)'ün alıkonmasından hareketle, CeO₂'nin selenyum türlemesinde kullanılabileceği gösterilmiştir. ZrO₂ ile gerçekleştirilen Se(IV)/Se(VI) sorpsiyon çalışmalarında, her iki türün de sorpsiyonunun pH 2,0'de gerçekleştiği, pH 1,0-6,0 aralığında Se(IV)'ün sorpsiyonunun en yüksek seviyesine ulaştığı görülmektedir (Şekil 5.9). Çözelti pH'sına bağlı sorpsiyon çalışmaları, pH 8,0'in türleme amaçlı kullanılabileceği sonucunu ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 5.8. pH'nın CeO₂ ile gerçekleştirilen Se sorpsiyonuna etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI). (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)



Şekil 5.9. pH'nın ZrO₂ ile gerçekleştirilen Se sorpsiyonuna etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI). (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

5.2.2. Hidrotermal ve sol-jel yöntemiyle sentezlenen CeO₂ ve ZrO₂ ile Se(IV)/Se(VI) sorpsiyonu

İnorganik selenyum türlerinin sorpsiyonunda ticari CeO₂ ve ZrO₂'nin yanı sıra hidrotermal ve sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş CeO₂ ve ZrO₂ de incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.1'de verilmektedir. Optimizasyon sonuçlarına göre her iki türün maksimum sorpsiyon gösterdiği pH 2,0 ve türlemenin gerçekleştiği pH 8,0'de çalışılmıştır. pH 2,0'de elde edilen Se(IV) ve Se(VI) sonuçları, ticari ve sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş CeO₂'nin %95'ten büyük, buna karşın hidrotermal yöntem ile sentezlenen sorbentin ise özellikle Se(VI) sorpsiyonunda diğerlerine kıyasla düşük sorpsiyon gösterdiğine işaret etmektedir. ZrO₂ ile yapılan sorpsiyon çalışmalarının sonuçlarına göre göre Se(IV) için bütün ZrO₂ çeşitleri yüksek sorpsiyon gösterirken, hidrotermal ve sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş sorbentlerin sorpsiyon değerleri ticari ZrO₂'e göre düşük seviyelerde kalmıştır. Türlemenin gerçekleştiği pH 8,0'de elde edilen bulgulara göre hidrotermal yöntemle sentezlenmiş CeO₂ dışındaki tüm sorbentler %90 sorpsiyon göstermektedir. Sentezlenen sorbentlerin karakterizasyon çalışmalarının anlatıldığı bölümdeki SEM görüntülerinden de hatırlanacağı gibi (Şekil 5.1 ve

5.3) anılan yöntemler ile sentezlenen sorbentlerin morfolojileri birbirinden oldukça farklıdır. Morfolojik farklılıkların yüzey alanlarını da etkileyeceği göz önünde bulundurulduğunda, sorpsiyonlar arasındaki farklılıkların bahsedilen noktadan kaynaklanmış olabileceği düşünülebilir.

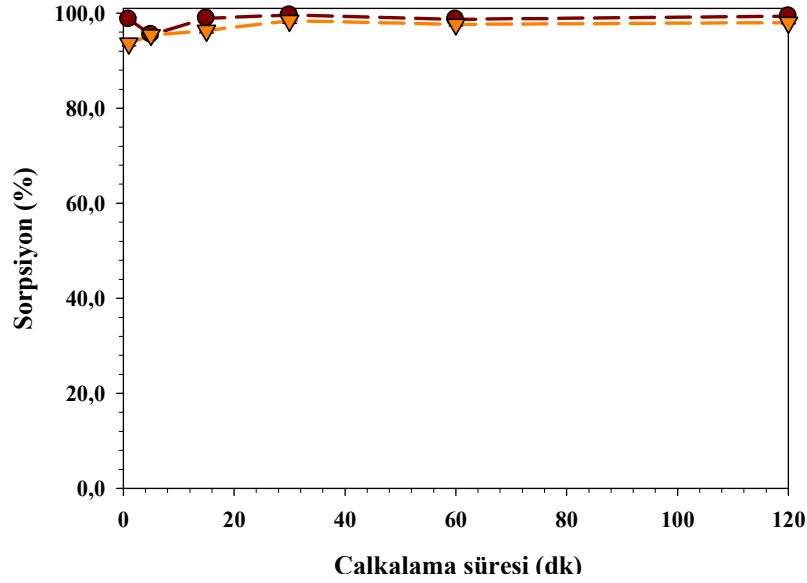
Tablo 5.1. Ticari ve sentezlenen CeO₂ ve ZrO₂ ile Se(IV)/Se(VI) sorpsiyon çalışmaları, (●) Ticari sorbent, (▲) hidrotermal metotla sentezlenmiş sorbent ve (■) sol-jel metoduyla sentezlenmiş sorbent. (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

pH		% Sorpsiyon (CeO ₂)			% Sorpsiyon (ZrO ₂)		
		●	▲	■	●	▲	■
2,0	Se(IV)	99,6±0,3	97,6±0,1	99,2±1,1	97,4±5,2	94,1±0,1	96,7±2,5
2,0	Se(VI)	98,4±0,5	73,3±3,8	98,2±2,0	92,2±2,1	80,8±3,8	89,3±3,5
8,0	Se(VI)	95,1±1,5	78,9±0,3	96,4±0,5	94,1±1,2	92,8±2,4	97,3±0,2

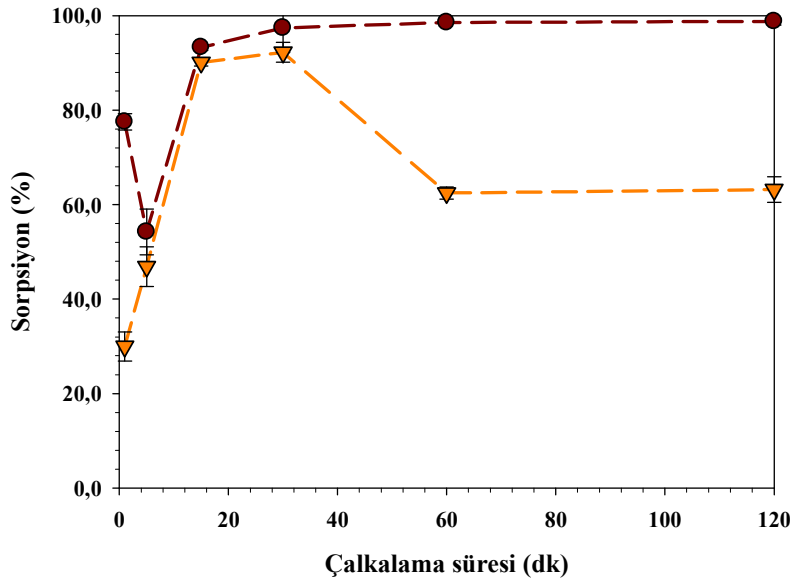
5.3. Selenyumun sorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu

5.3.1. Çalkalama süresinin Se(IV)/Se(VI) sorpsiyonuna etkisi

Optimizasyon çalışmaları her iki sorbent için çalkalama süresi, sıcaklık ve sorbent miktarlarının belirlenmesi ile devam etmiştir. Se(IV) ve Se(VI) için maksimum sorpsiyon gözlenen pH 2,0'de gerçekleştirilen çalkalama süresi optimizasyonu çalışmalarının sonuçları, CeO₂ ve ZrO₂ için sırasıyla Şekil 5.10 ve 5.11'de verilmektedir. CeO₂ ile gerçekleştirilen deneylerde 1 dakika gibi çok kısa bir sürede bile her iki selenyum türü için de maksimum sorpsiyona ulaşılması sorpsiyon kinetiğinin oldukça hızlı olduğunu göstermektedir. ZrO₂ ile yapılan çalışmada maksimum sorpsiyona 30 dakikada ulaşılmıştır. Çalkalama süresinin uzatılması Se(VI) sorpsiyonunda azalmaya sebep olurken Se(IV) sorpsiyonunda azalma gözlenmemiştir. Sonuç olarak CeO₂'nin ZrO₂'dekinden farklı olarak daha hızlı sorpsiyon kinetiğine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca Se(VI) sorpsiyonunda ZrO₂'deki gibi sorpsiyon düşüşleri olmamaktadır. Bulgular CeO₂'nin Se(IV)/Se(VI) türlemesi ve sorpsiyonunda daha kararlı olduğunu göstermektedir.



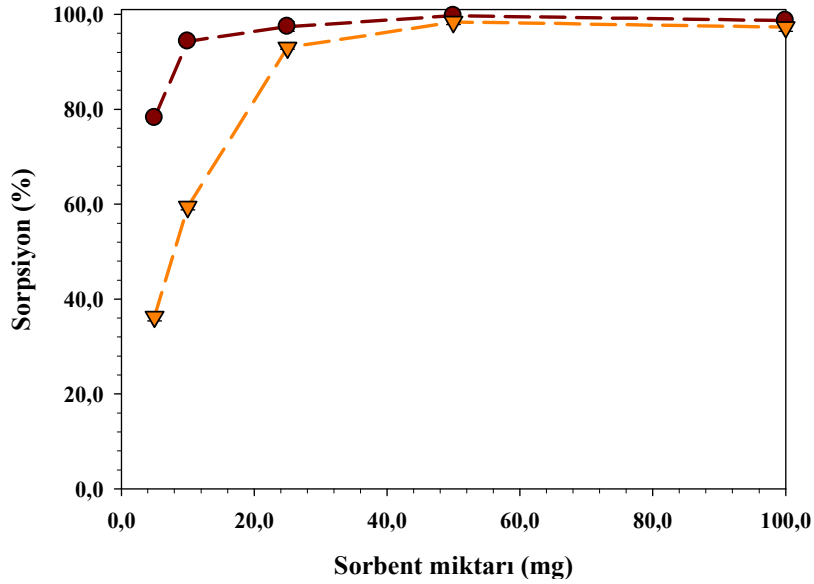
Şekil 5.10. Çalkalama süresinin CeO₂ ile gerçekleştirilen Se sorpsiyonuna etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI). (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 2,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)



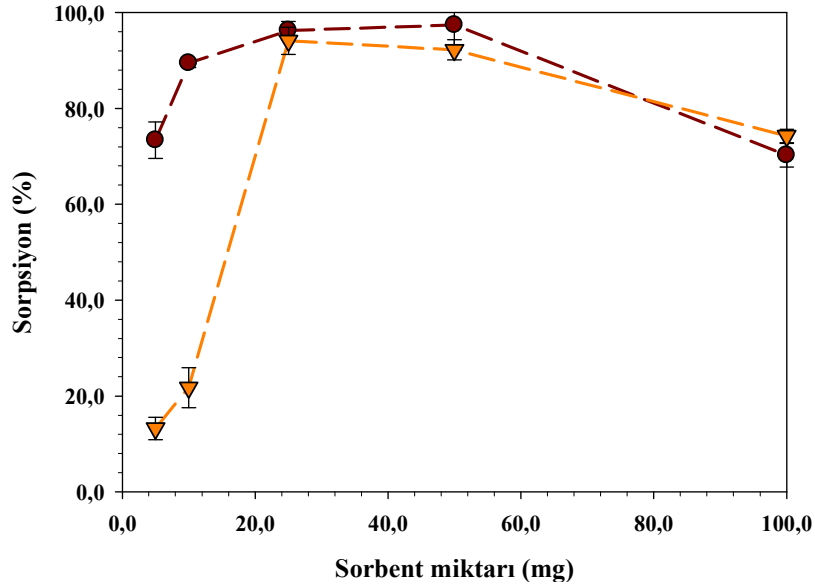
Şekil 5.11. Çalkalama süresinin ZrO₂ ile gerçekleştirilen Se sorpsiyonuna etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI). (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 2,0, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

5.3.2. Sorbent miktarının Se(IV)/Se(VI) sorpsiyonuna etkisi

CeO₂ ile yapılan çalışmalarda her iki tür için de en uygun sorbent miktarının 50 mg olduğu ve sorbent miktarının daha fazla artırılmasına gerek olmadığı belirlenmiştir (Şekil 5.12). ZrO₂ ile yapılan sorpsiyon çalışmalarında (Şekil 5.13) ise 25 mg sorbent ile maksimum sorpsiyona ulaşıldığı, ayrıca 50 mg sorbent ile de çalışılabileceği bulunmuştur. Sorbent miktarının 100 mg'a çıkarılması ise, sorpsiyonun hem Se(IV) hem de Se(VI) için %70 seviyelerine inmesine neden olmaktadır. Nedeni henüz bilinmeyen bu bulgunun aydınlatılması için çalışmalar sürmektedir. Daha önceki bölümlerde açıklanan, (NH₂)silika ile gerçekleştirilen As(V) sopsiyonu sırasında çözelti pH'sındaki değişimin sorpsiyonu doğrudan etkilediği hususunun burada da geçerli olabileceği düşünülmektedir.



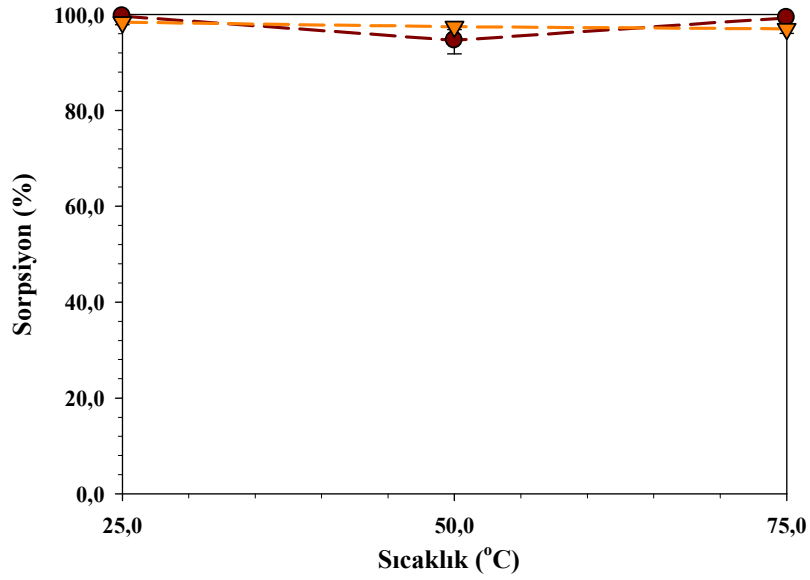
Şekil 5.12. CeO₂ miktarının Se sorpsiyonuna etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI). (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk, sıcaklık: 25,0 °C)



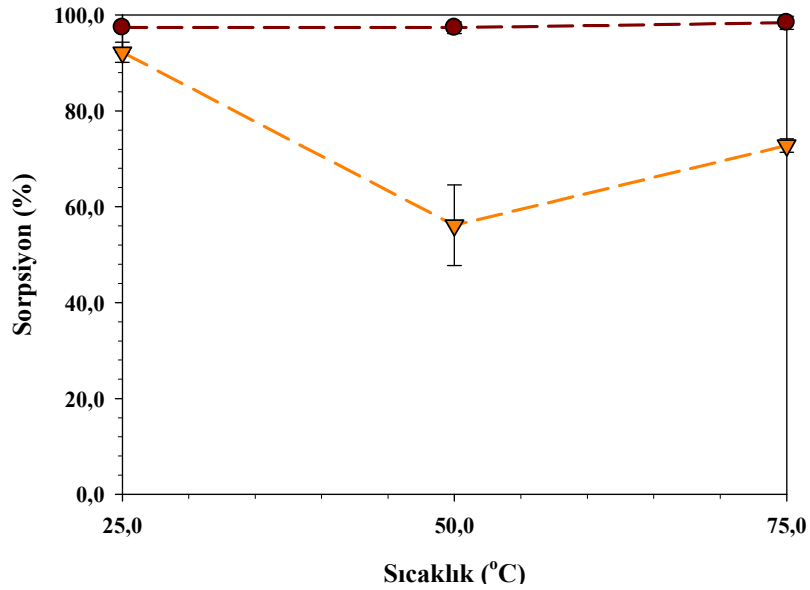
Şekil 5.13. ZnO₂ miktarının Se sorpsiyonuna etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI). (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk, sıcaklık: 25,0 °C)

5.3.3. Sıcaklığın Se(IV)/Se(VI) sorpsiyonuna etkisi

Çözelti sıcaklığının, CeO₂ ve ZrO₂'nin Se(IV)/Se(VI) sorpsiyonuna olan etkisi sırasıyla Şekil 5.14 ve 5.15'te gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, CeO₂ ile gerçekleştirilen selenyum sorpsiyonunda çalışılan tüm sıcaklıklarda %95'in üzerinde sorpsiyon gözlenmektedir. Bu, CeO₂ ile elde edilen sorpsiyonun sıcaklıktan bağımsız olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Öte yandan, daha önceki sorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu sırasında gözlenen ZrO₂ ile Se(VI) sorpsiyonundaki dalgalanmalar sıcaklık çalışmalarında elde edilen bulgularla da örtüşmektedir.



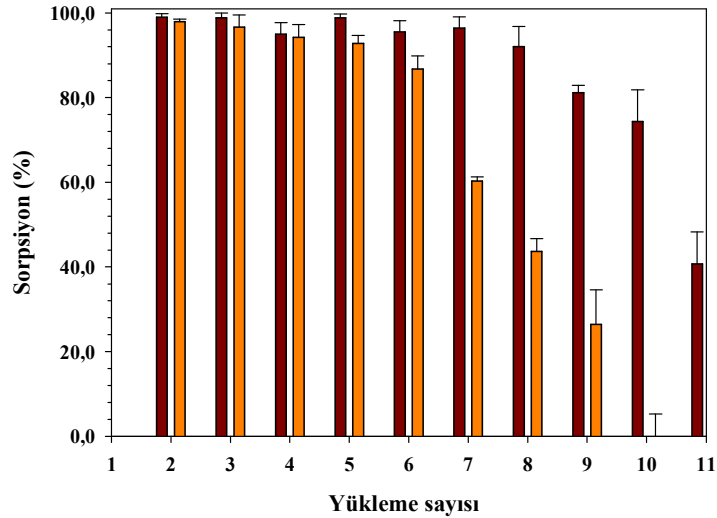
Şekil 5.14. Reaksiyon sıcaklığının Se'nin CeO₂ tarafından tutunmasına etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI). (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg)



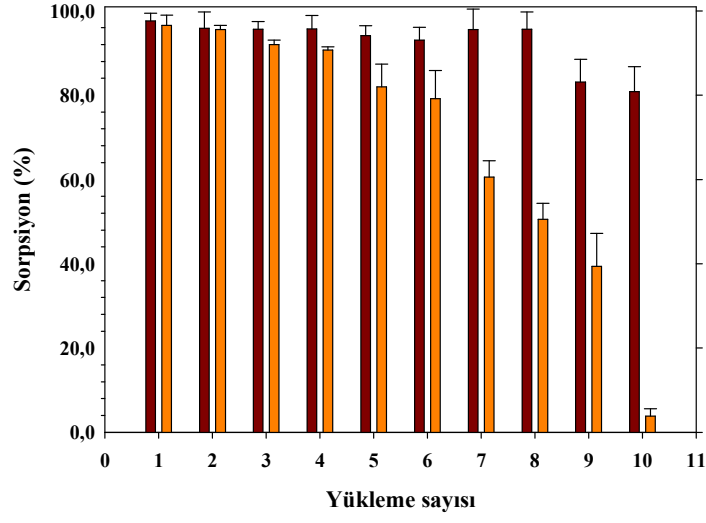
Şekil 5.15. Reaksiyon sıcaklığının Se'nin ZrO₂ tarafından tutunmasına etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI). (Çalışma koşulları, Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg)

5.3.4. Tekrarlı selenyum yüklemesi

Selenyumun serya ve zirkonya tarafından sorpsiyonu ile ilgili çalışmalara tekrarlı inorganik selenyum yüklemesi ile devam edilmiştir. Optimize edilen koşullarda sorpsiyon gerçekleştirilmiş, sorbent ve filtrat süzülerek ayrılmış, sorbentin üzerine yeni selenyum çözeltisi eklenmiş ve sorpsiyon tekrarlanmıştır. Tekrarlı yükleme, her iki sorbent için Se(IV) ve Se(VI)'nın 20,0 mL'lik çözeltilerinin ayrı ayrı olmak üzere 10'ar kez yüklenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.16'daki sonuçlar her iki sorbentin benzer özellikler taşıdığını, Se(IV) sorpsiyonunun 8. yüklemede bile oldukça yüksek olduğunu, Se(VI) sorpsiyonunun ise 6. yüklemeden sonra kademeli olarak azaldığını göstermektedir. Bulgular, her selenyum yüklemesinden sonra sorbent yüzeyindeki pozitif yükün alıkonan selenyum iyonlarının etkisiyle perdelenerek azalmakta olduğunu ve bunun sonuçlara sorpsiyonda azalma şeklinde yansıdığını düşündürmektedir. Sorpsiyonun azalmasının diğer bir nedeni ise sorbentin sorpsiyon kapasitesinin aşılmış olabileceğidir.



(a)



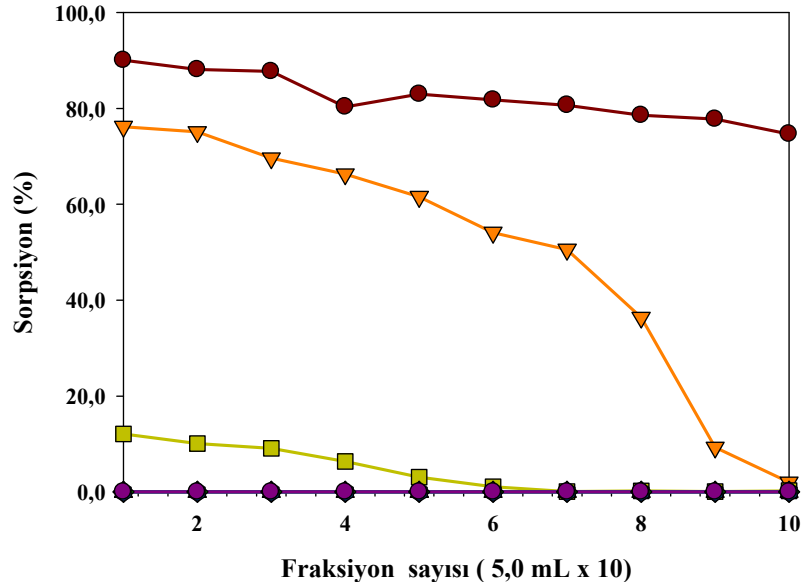
(b)

Şekil 5.16. Sıralı yüklemenin sorpsiyona etkisi ((—) Se(IV) ve (—) Se(VI)), (a) CeO₂ ve (b) ZrO₂. (Sorpsiyon koşulları; Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)

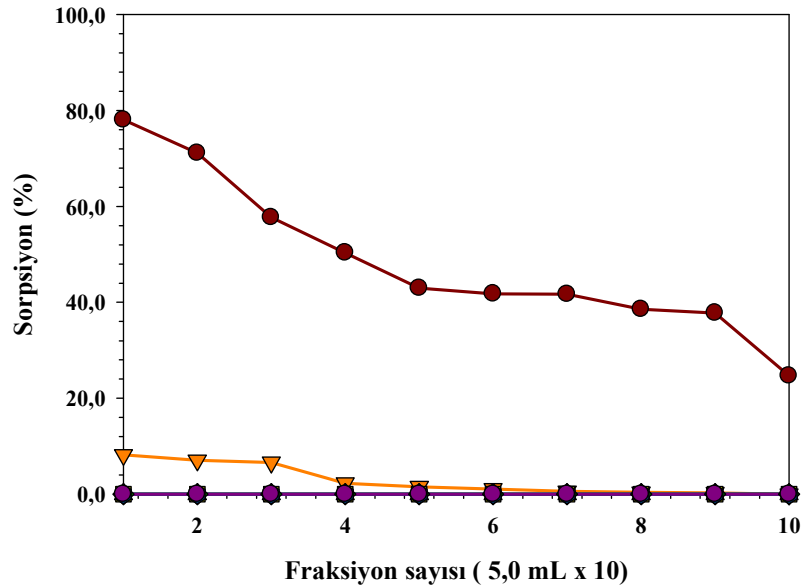
5.4. Selenyum (IV)/Se(VI)'nın kolonda sorpsiyonu

Deneysel bölümde de belirtildiği gibi, üç ayrı yöntemle aljinat matriksine immobilize edilen serya ya da zirkonya ile kolon hazırlanmış ve hazırlanan kolon Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyonunda kullanılmıştır. 5,0 cm'lik serya-aljinat ya da zirkonya-aljinat ile doldurulmuş kolondan peristaltik pompa yardımıyla sabit akış hızında 50,0 mL Se(IV) veya Se(VI) çözeltisi geçirilerek 5.0 mL'lik fraksiyonlar toplanmış ve her fraksiyondaki selenyum derişimi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.17 ile 5.28 arasında verilmektedir. Hatırlanacağı üzere Metot 1, ticari serya ya da zirkonyanın aljinat ile karıştırılarak CaCl₂ çözeltisinde kürecikler oluşturulmasına dayanan immobilizasyon yöntemidir. Bu metotla elde edilen malzeme ile yapılan kolon çalışmalarında çözelti pH'sı, ticari serya ya da zirkonya ile yapılan çalışmalardan farklı sonuçlar vermiştir. Sorpsiyon sadece pH 2,0'de maksimum seviyede gerçekleşmekte ve pH'nın artırılmasıyla düşmektedir. Kolon tipi sorpsiyon ile kesikli sorpsiyon arasındaki bu önemli farkın, serya ve zirkonyanın aljinat matriksine immobilize edilmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sorpsiyonun azalmasının diğer nedeni, hazırlanan kolonun nispeten kısa olması ve bu kolonda analitlerin kolon dolgu

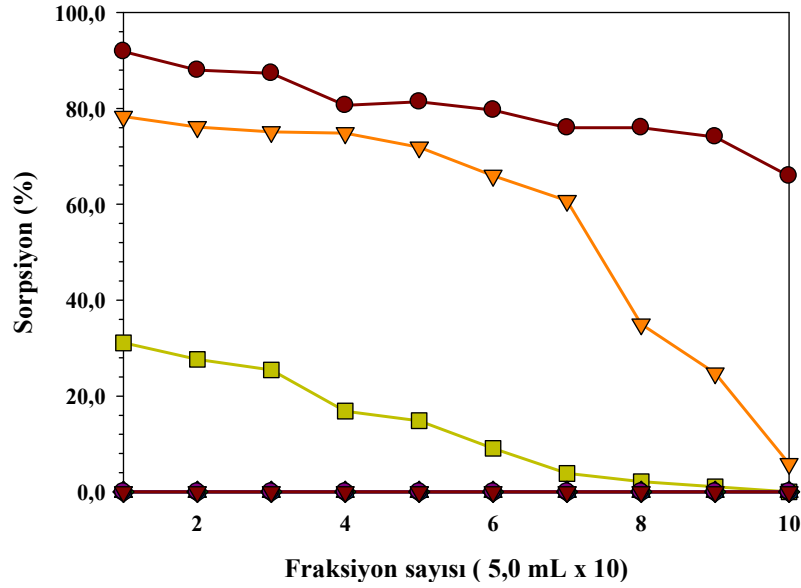
malzemesi içindeki serya ve zirkonya parçacıkları ile yeterli seviyede etkileşime girememesidir. Kolondan geçen çözeltinin akış hızı yavaşlatılarak kesikli tip sorpsiyona daha çok benzeyen sorpsiyon davranışlarının gözlenebileceği öngörülmektedir. Üç ayrı yöntemle geliştirilen serya ya da zirkonya immobilizasyon yöntemleri selenyum sorpsiyonu açısından karşılaştırıldığında, Metot III ile elde edilen sorbentin Metot II ile elde edilene göre daha geniş bir pH aralığında sorpsiyon gösterdiği ve Metot II yönteminin Metot I yöntemine göre daha yüksek sorpsiyon gösteren sorbent ürettiği söylenebilir. Üç metodun da ortak özelliği, pH'nın 2,0 olduğu durumda en yüksek sorpsiyona ulaşılmasıdır. Bu noktada uygulanan metotların hatırlatılmasında yarar görülmektedir. Metot I'de elde edilen ZrO_2 -aljinat ya da CeO_2 -aljinat sadece ticari serya ve zirkonyanın matriks içinde dağıtılması sonucunda hazırlanmaktadır. Burada nanoparçacıkların tüm matriks içinde ve yüzeyinde kümeleşmeden dağılmaları kontrol edilememekte ve parçacıkların işlevselliği aljinat matriksi tarafından engellenmektedir. Şöyle ki, selenyum içeren çözelti kolondan geçerken sadece parçacık yüzeyindeki serya ve zirkonya ile etkileşebilecek süreye sahiptir; aljinat içine gömülmüş olan parçacıkların çok az bir kısmı yani sadece yüzeye yakın ve matriks tarafından örtülmemiş kısmı bu etkileşime girebilmektedir. Bu, en çok yüzey protonlanmasının hızlı olduğu pH 2,0'de olmaktadır. Metot II'de geliştirilen kürecikler için önce aljinat $CaCl_2$ 'de sertleştirilmekte ve seryum ya da zirkonyum çözeltisinde bekletilmektedir. Aljinat küreciklerinin sertleştirilmesi basamağında katyon değiştirme işlemi uygulanmakta ve aljinat yapısındaki sodyum iyonu çözelti içindeki kalsiyum iyonu ile yer değiştirmektedir. Oluşan Ca-aljinat küreciklerinin Ce(III) ya da Zr(IV) çözeltilerine daldırılmasıyla yine bir katyon değiştirme işlemi gerçekleşmekte fakat +2 yüklü kalsiyum +1 yüklü sodyum kadar kolay yer değiştirememektedir. Ayrıca sertleşmiş olan aljinat matriksinde seryum ya da zirkonyum iyonlarının ilerlemesi oldukça zordur. Gerçekleşen katyon değiştirme işleminin sonunda bazik ortamda yüzeyde oluşturulan serya ve zirkonya Metot I'e göre daha homojen olarak ve yüzeyde de olmak üzere dağılmakta ve bu daha yüksek sorpsiyon sağlamaktadır. Metot III'de sodyum aljinat çözeltisi doğrudan Ce(III) ya da Zr(IV) çözeltisi içine damlatılarak kürecikler elde edilmektedir. Bu aşamada gerçekleşen sodyum-seryum ya da sodyum-zirkonyum yer değiştirmesi bir önceki metotta gerçekleştirilen kalsiyum-seryum ya da kalsiyum-zirkonyum yer değiştirme işlemine göre daha etkindir. Sonuçta, daha çok Ce ya da Zr iyonu aljinat matriksinde sodyum ile yer değiştirmekte ve böylece hem yüzeyde hem de matriks içinde serya ya da zirkonya parçacıkları oluşmaktadır.



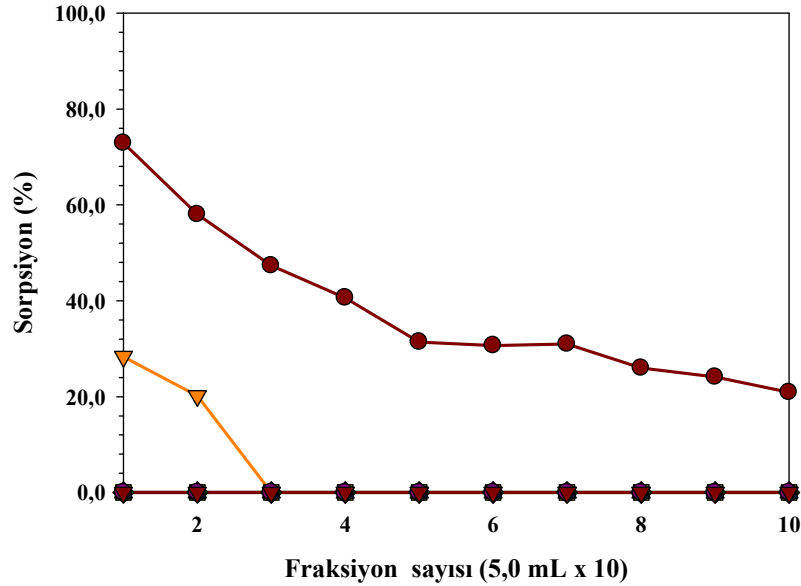
Şekil 5.17. Metot I ile elde edilen CeO₂-aljinat küreciklerinin Se(IV) sorpsiyonunun çeşitli pH'larda fraksiyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.



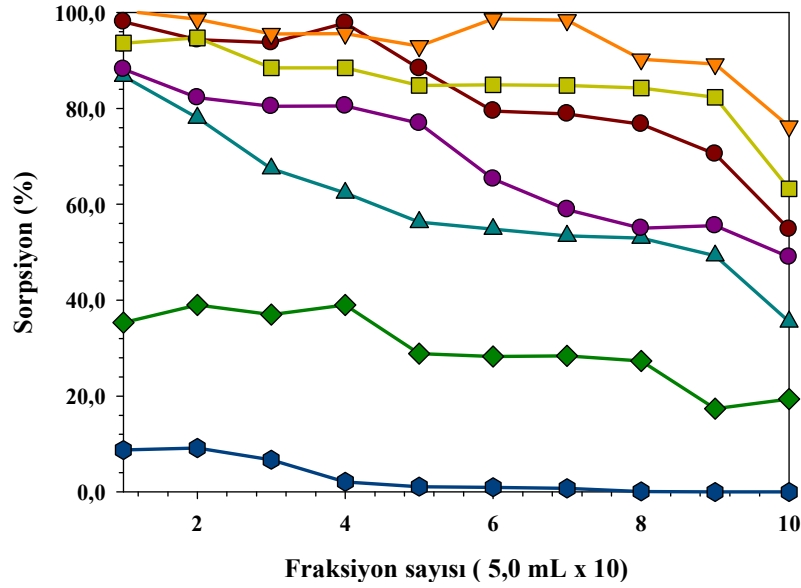
Şekil 5.18. Metot I ile elde edilen CeO₂-aljinat küreciklerinin Se(VI) sorpsiyonunun çeşitli pH'larda fraksiyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.



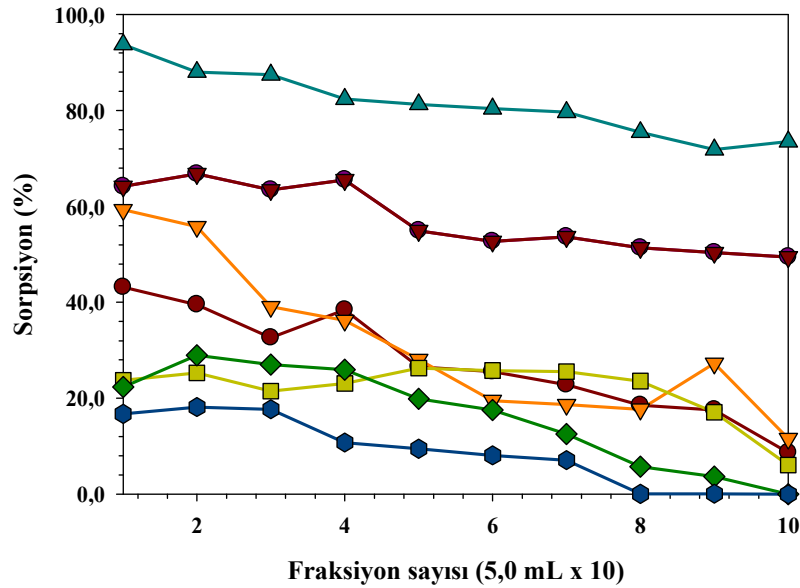
Şekil 5.19. Metot I ile elde edilen ZrO_2 -aljinat küreciklerinin Se(IV) sorpsiyonunun çeşitli pH'larda fraziyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.



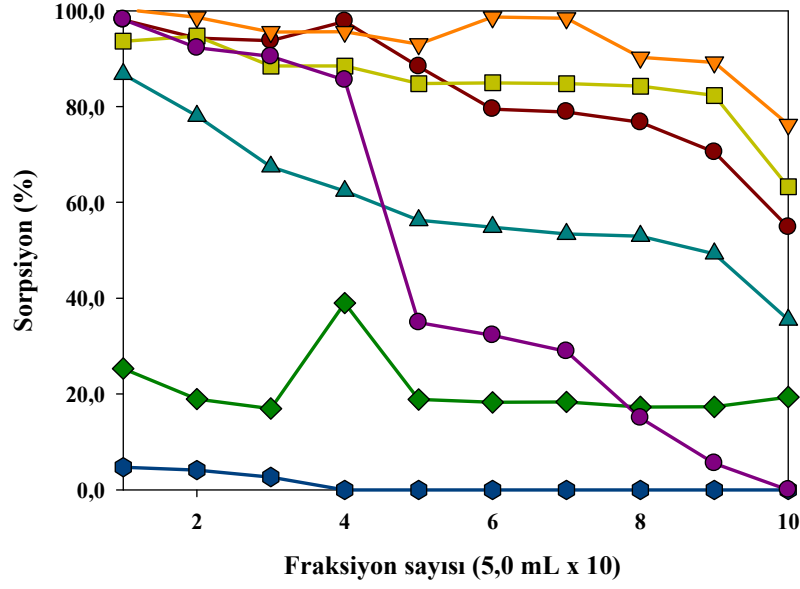
Şekil 5.20. Metot I ile elde edilen ZrO_2 -aljinat küreciklerinin Se(VI) sorpsiyonunun çeşitli pH'larda fraziyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.



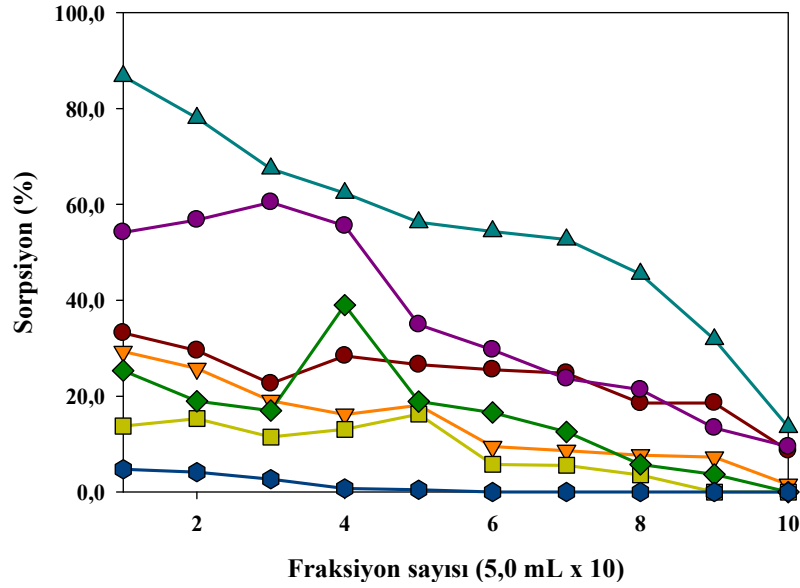
Şekil 5.21. Metot II ile elde edilen CeO₂-aljinat küreciklerinin Se(IV) sorpsiyonunun çeşitli pH'larda fraksiyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.



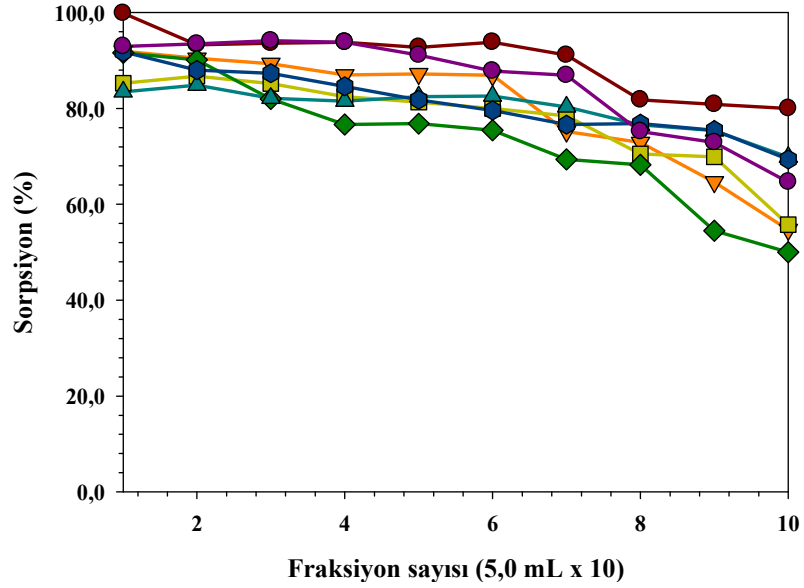
Şekil 5.22. Metot II ile elde edilen CeO₂-aljinat küreciklerinin Se(VI) sorpsiyonunun çeşitli pH'larda fraksiyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.



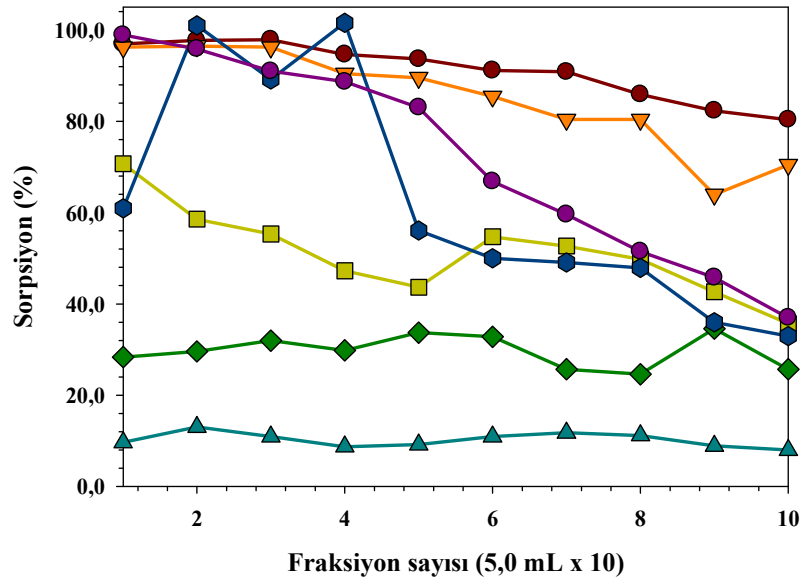
Şekil 5.23. Metot II ile elde edilen ZrO_2 -aljinat küreciklerinin Se(IV) sorpsiyonunun çeşitli pH'larda fraksiyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.



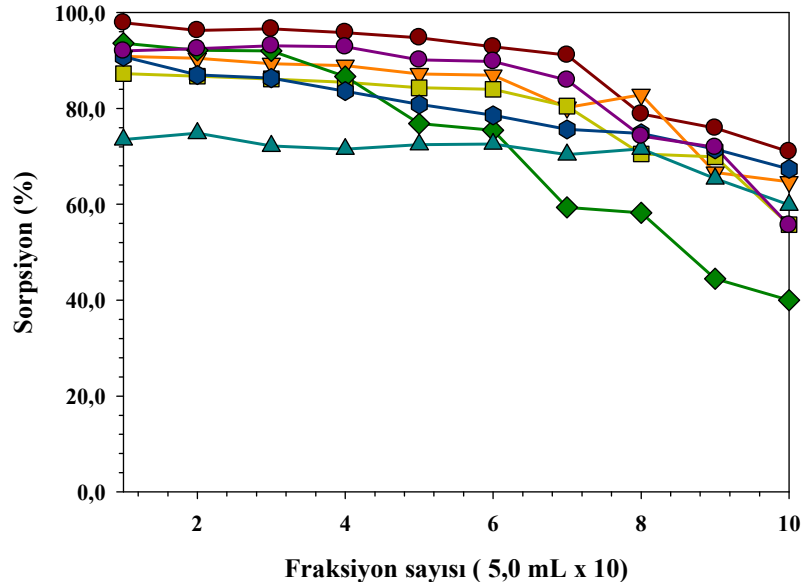
Şekil 5.24. Metot II ile elde edilen ZrO_2 -aljinat küreciklerinin Se(VI) sorpsiyonunun çeşitli pH'larda fraksiyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.



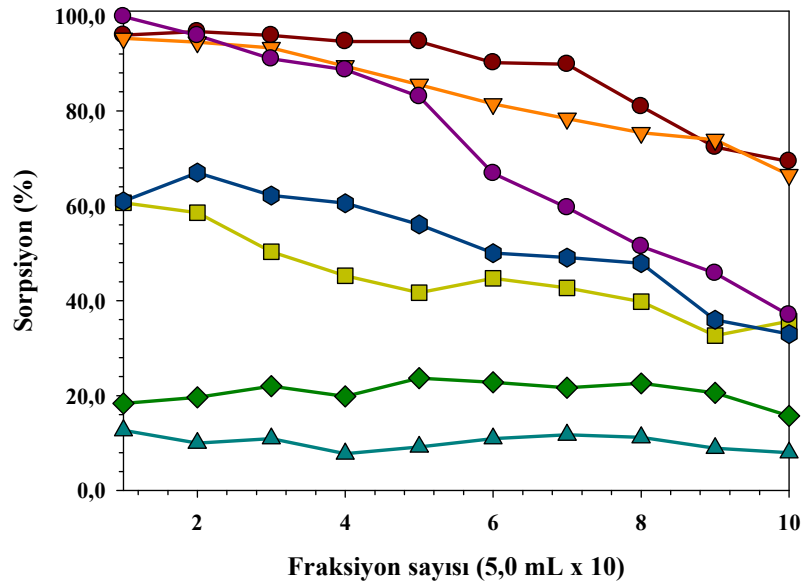
Şekil 5.25. Metot III ile elde edilen CeO₂-aljinat küreciklerinin Se(IV) sorpsiyonununun çeşitli pH'larda fraksiyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.



Şekil 5.26. Metot III ile elde edilen CeO₂-aljinat küreciklerinin Se(VI) sorpsiyonununun çeşitli pH'larda fraksiyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.



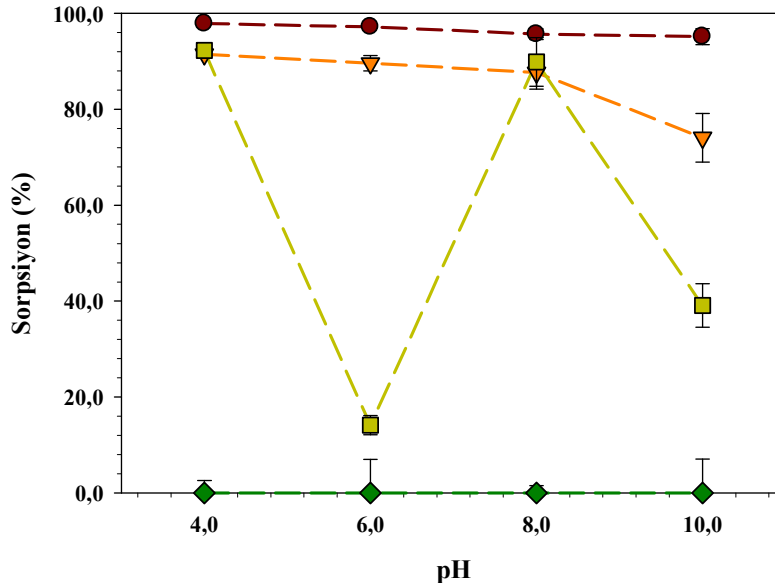
Şekil 5.27. Metot III ile elde edilen ZrO_2 -aljinat küreciklerinin Se(IV) sorpsiyonununun çeşitli pH'larda fraksiyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.



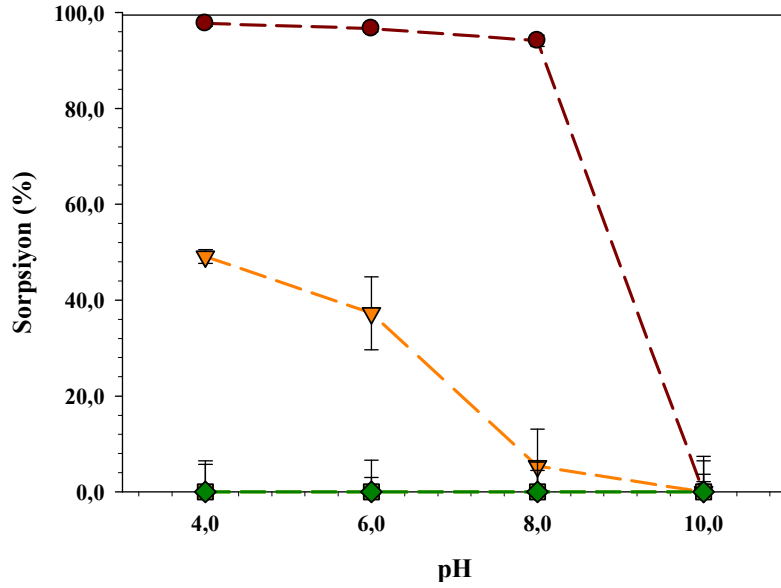
Şekil 5.28. Metot III ile elde edilen ZrO_2 -aljinat küreciklerinin Se(VI) sorpsiyonununun çeşitli pH'larda fraksiyona göre değişimi. (●) pH 2,0, (▼) pH 3,0, (■) pH 4,0, (◆) pH 5,0, (▲) pH 6,0, (●) pH 7,0, (●) pH 8,0.

5.5. nZVI, ZrO₂ ve nZVI-ZrO₂ ile selenyum sorpsiyonu

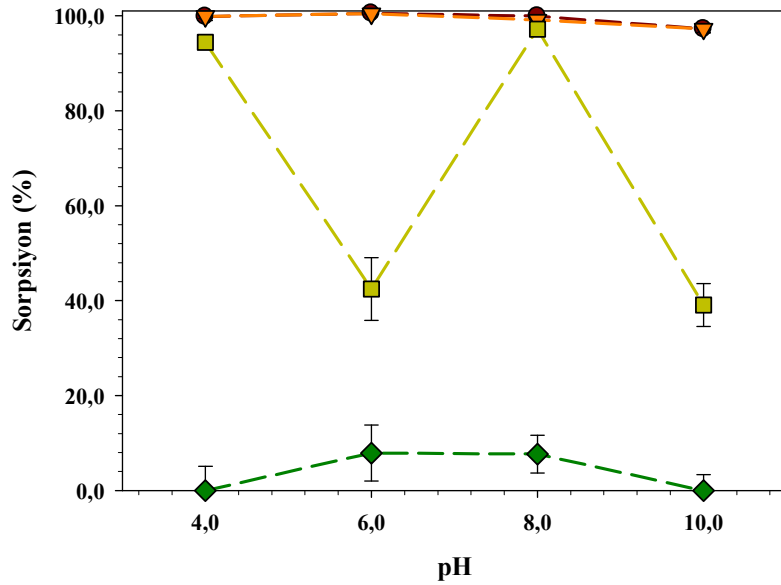
Çalışmanın bu bölümünde ilk olarak üç farklı sorbent ile, pH'nın Se(IV), Se(VI), Se-L-Cystine (SeCys) ve Seleno-L-methionine (SeMet) sorpsiyonuna olan etkisi incelenmiştir. nZVI'nin pH'ya bağlı sorpsiyon grafiğine bakıldığında (Şekil 5.29), nZVI'nin Se(IV) ve Se(VI)'yı geniş bir pH aralığında (4,0-8,0) %90'ın üzerinde tuttuğu görülmektedir. Öte yandan, SeCys sorpsiyonunda, çalışılan pH'lardan sadece 4,0 ve 6,0'da %90'ın üzerinde sorpsiyon elde edilmektedir. Çalışılan hiçbir pH'da SeMet sorpsiyonu gözlenmemiştir. ZrO₂ ile yapılan pH çalışmaları, bu sorbentin iki organoselenyum türünü de tutmadığını, Se(VI) sorpsiyonunun çalışılan aralıkta düşük seviyelerde kaldığını ve sadece Se(IV)'ün kantitatif olarak uzaklaştırıldığını göstermektedir (Şekil 5.30). Elde edilen hibrit sorbent (nZVI-ZrO₂) ile gerçekleştirilen pH'ya bağlı sorpsiyon çalışmaları Şekil 5.31'de gösterilmektedir. Söz konusu sorbentin sorpsiyon özelliklerinin nZVI ile oldukça benzerlik gösterdiği bulunmuştur.



Şekil 5.29. pH'nın nZVI ile selenyum sorpsiyonuna etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI), (■).SeCys ve (◆) SeMet (Çalışma koşulları; Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C)



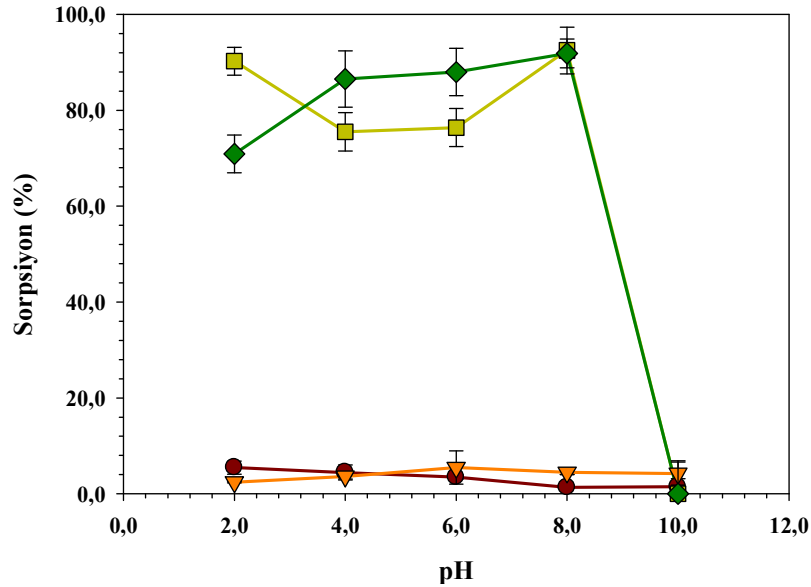
Şekil 5.30. pH'nın ZrO_2 ile selenyum sorpsiyonuna etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI), (■).SeCys ve (◆) SeMet (Çalışma koşulları; Se derişimi: 100,0 $\mu\text{g/L}$, çözeltili hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25 °C).



Şekil 5.31. pH'nın nZVI- ZrO_2 ile selenyum sorpsiyonuna etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI), (■).SeCys ve (◆) SeMet (Çalışma koşulları; Se derişimi: 100,0 $\mu\text{g/L}$, çözeltili hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C).

5.6. Katyon değiştirici reçine (IR-120) ile selenyum sorpsiyonu

Selenyum çalışmalarının ilgili bölümlerinden de anımsanacağı gibi ZrO_2 ve CeO_2 sadece inorganik Se türlerini, yani Se(IV) ve Se(VI)'yı alıkoymaktadır. Buna karşın nZVI, inorganik türler yanında SeCys'yi de etkin olarak tutmaktadır. Çalışılan sorbentlerin SeMet'e karşı sorpsiyon göstermemeleri bu organoselenyum türünün diğerlerinden oldukça farklı bir strateji ile incelenmesini gerektirmektedir. Organoselenyum bileşiklerinin yapısına bakıldığında amino gruplarının bu maddelere bazik özellik kattığı söylenebilir. Bu bağlamda asidik özellik gösteren sorbentlerin bu analitlerin sopsiyonunda kullanılabileceği öngörülmüştür. Geliştirilen stratejinin uygulaması, kuvvetli bir katyon değiştirici reçine olan Amberlite IR 120 ile gerçekleştirilmiştir. Söz konusu reçine sulfonik asit grupları ile işlevselleştirilmiş polistirenden oluşmaktadır. Bu sorbentin çeşitli selenyum bileşiklerine olan pH'ya bağlı sorpsiyonu şekil 5.32'de verilmektedir. Sonuçlar, katyon değiştirici reçinenin Se(IV) ve Se(VI)'yı tutmadığını, SeCys ve SeMet'i ise pH 2,0 ile 8,0 arasında değişen oranlarda alıkoymuğunu göstermektedir.



şekil 5.32. pH'nın IR-120 ile selenyum sorpsiyonuna etkisi, (●) Se(IV), (▼) Se(VI), SeCys(■) SeMet(◆). (alışma koşulları; Se derişimi: 100,0 $\mu\text{g/L}$, zelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25 $^{\circ}\text{C}$)

Elde edilen sorpsiyon sonuçları doğrultusunda desorpsiyon çalışmalarına yüksek sorpsiyon gösteren SeMet ve SeCys ile devam edilmiştir. Sorpsiyon koşulları şöyledir; SeMet ya da SeCys derişimi: 100,0 µg/L, çözelti pH'sı: 8,0, çözelti hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25 °C. Alıkonan organik selenyumun desorpsiyonu, sorbentin 20,0 mL 0,1 M HCl çözeltisi içinde 60 dk çalkalanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, SeCys ve SeMet için sırasıyla %86,4 (±4,6) ve %80,8 (±3,7) desorpsiyon elde edildiğini göstermektedir.

5.7. CeO₂ ve ZrO₂'den selenyum geri alma çalışmaları

Alıkonan Se(IV)'ün ticari serya ve zirkonyadan desorpsiyonu için çeşitli asidik (1,0 M HCl, 1,0 M HNO₃ ve 1,0 M Asetik asit), bazik (0,10 ve 0,50 M NH₃ ve NaOH) ve tuz (0,10 M KH₂PO₄ ve 0,10 M NH₄Cl) çözeltileri denenmiştir. Se(IV)'ü Se(VI)'ya yükseltgediği bilinen %0,20 (m/v) KIO₃, 1,0 M HCl içinde hazırlanarak oksitleyici eluent olarak kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.2'de özetlenmektedir. Bulgular, kullanılan asidik çözelti ve tuzların selenyumun ne serya ne de zirkonyadan desorpsiyonunda etkili olduğuna işaret etmektedir. Etkin desorpsiyon için sadece bazik eluentler uygun görünmektedir. Kullanılan bazın derişimi ve kuvveti arttıkça Se(IV)'ün ZrO₂ ve CeO₂'den desorpsiyonu artarak %98 seviyelerine ulaşmaktadır. Selenyum(IV) ile gerçekleştirilen çalışmaların ışığında Se(VI) desorpsiyonu da araştırılmıştır. Bu aşamada 0,10 M ve 0,50 M NH₃, 0,10 M ve 0,50 M NaOH ve 0,10 M NH₄Cl desorpsiyon için kullanılmıştır. Sonuçlar, çalışılan tüm eluentlerin Se(VI)'yı %85'in üzerinde geri aldığını ve 0,10 M NH₄Cl çözeltisinin her iki sorbent için de en yüksek desorpsiyon sağladığını göstermektedir (Tablo 5.3).

Tablo 5.2. ZrO₂ ve CeO₂ için çeşitli elüentlerle Se(IV) geri alımı

Eluent	% Geri alım	
	ZrO ₂	CeO ₂
%0,2 (m/v) KIO ₃ 1,0 M HCl içinde	36,6 (±1,2)	20,6 (±4,2)
1,0 M HCl	~ 0	~ 0
1,0 M HNO ₃	17,4 (±3,1)	1,5 (±0,8)
1,0 M CH ₃ COOH	24,7 (±0,9)	19,3 (±2,7)
0,1 M KH ₂ PO ₄	~ 0	4,5 (±0,3)
0,1 M NH ₃	80,6 (±0,1)	74,8 (±1,1)
0,5 M NH ₃	85,8 (±3,1)	89,8 (±4,6)
0,1 NaOH	90,8 (±2,7)	89,8 (±1,1)
0,5 M NaOH	98,3 (±4,2)	97,8 (±7,1)
0,1 M NH ₄ Cl	20,4 (±1,8)	16,8 (±2,1)

Tablo 5.3. ZrO₂ ve CeO₂ için çeşitli elüentlerle Se(VI) geri alımı

Eluent	% Geri alım	
	ZrO ₂	CeO ₂
0,1 M NH ₃	88,4 (±1,9)	85,1 (±2,2)
0,5 M NH ₃	87,8 (±3,1)	84,8 (±1,1)
0,1 NaOH	83,5 (±4,8)	88,5 (±3,8)
0,5 NaOH	87,3 (±2,7)	89,3 (±5,7)
0,1 M NH ₄ Cl	92,5 (±0,1)	96,2 (±0,8)

5.7.2. nZVI ve nZVI-ZrO₂'den selenyum geri alma çalışmaları

nZVI ve nZVI-ZrO₂ ile gerçekleştirilen selenyum sorpsiyon çalışmalarından da hatırlanacağı gibi bu sorbentler oldukça yüksek Se(IV), Se(VI) ve SeCys sorpsiyonu göstermektedir. Eluent olarak 0,10 M NaOH çözeltisi seçilmiştir. Tablo 5.4'te her iki sorbentle elde edilen desorpsiyon yüzdeleri verilmektedir. Sonuçlar önceki bölümlerdeki bulgularla birlikte değerlendirildiğinde, desorpsiyonun daha yüksek derişime sahip NaOH çözeltisi ile gerçekleştirilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Tablo 5.4. Selenyumun nZVI ve nZVI-ZrO₂'den desorpsiyonu (Sorpisyon koşulları; Se derişimi: 100,0 µg/L, çözeltili hacmi: 20,0 mL, pH: 8,0, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25 °C, Desorpsiyon koşulları: eluent hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 60 dk, eluent: 0,10 M NaOH)

Analit	% Desorpsiyon	
	nZVI	nZVI-ZrO ₂
Se(IV)	83,4 (±3,0)	85,4 (±0,2)
Se(VI)	76,8 (±4,3)	73,1 (±3,9)
SeCys	80,5 (±3,2)	79,6 (±4,1)

5.8. Metot validasyonu

Laboratuvar ortamında geliştirilen metotların işlevselliği ve önemi gerçek numunelerle yapılan çalışmalarla ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada da selenyum sorpsiyonu ve tayini için geliştirilen metodun validasyonu, gerçek su numunelerine eklenen Se(IV) ya da Se(VI)'nın sorpsiyon/desorpsiyon işlemi sonucunda yapılmıştır. Saf suyla yapılan sorpsiyon çalışmalarındaki optimum koşullar kullanılarak şişelenmiş suya ve İYTE kampüsünden alınan çeşme suyuna 100,0 µg/L Se(IV) ya da Se(VI) eklenmiş ve sorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.5'te verilmektedir. İçme suyu ve çeşme suyunda CeO₂ ve ZrO₂ ile gerçekleştirilen Se(IV) sorpsiyon sonuçları saf su ile elde edilen sonuçlarla oldukça iyi bir korelasyon içinde görünmektedir. Öte yandan, içme suyu ve çeşme suyundan Se(VI) sorpsiyonu, saf suya göre çok önemli ölçüde düşmüştür. Bu sonuçlar, numune matriksinin sorpsiyonda önemli olabileceğini, selenyum türlerinin tutunmayan bir forma dönüşebileceğini ve geçerli sorpsiyon mekanizmasının detaylı bir şekilde araştırılması gerektiğini göstermiştir.

Tablo 5.5. Gerçek su numunelerinden Se(IV)/Se(VI) sorpsiyonu. (Çalışma koşulları; Se derişimi: 100,0 µg/L, çözeltili hacmi: 20,0 mL, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25 °C)

	% Sorpsiyon (CeO ₂)		% Sorpsiyon (ZrO ₂)	
	Se(IV)	Se(VI)	Se(IV)	Se(VI)
Saf su	99,6 (±0,3)	99,8 (±3,1)	97,4 (± 5,2)	98,4 (±0,5)
Şişe suyu	99,0 (±0,2)	18,2 (±1,1)	98,1 (±0,2)	10,9 (±0,7)
Çeşme suyu	98,5 (±0,9)	~0	96,2 (±0,6)	~0

Selenyum formunun sorpsiyonu nasıl etkilediğini belirlemek için anılan sulara sadece Se(IV) ya da Se(IV) ve Se(VI) birlikte eklenmiş ve her iki türün birlikte eklendiği sulardaki Se(VI) Se(IV)'e indirgenmiştir. Se(VI)→Se(IV) indirgeme işlemi için sulara 6,0 M HCl olacak şekilde derişik HCl eklenmiş ve çözelti 30 dakika süreyle ~100 C°'de kaynatılmıştır. İşlem sonrası çözelti hacmi tekrar eski seviyesine tamamlanarak pH'sı ayarlanmış ve sonrasında hem serya hem de zirkonya ile sorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon/desorpsiyon işlemi sonrasında eluent (0,50 M NaOH) içindeki selenyum derişimi, asitlendirme işleminden sonra matris benzeşimli standartlar kullanılarak HGAAS ile belirlenmiştir. İki farklı Se derişimi (10,0 µg/L ve 100,0 µg/L) için elde edilen geri kazanım sonuçları sırasıyla Tablo 5.6 ve 5.7'de verilmektedir. Sonuçlar indirgeme işleminin işe yaradığını ve geri kazanım değerlerinin her iki tür için de %90'ın üzerinde olduğunu göstermektedir. Bu aynı zamanda, söz konusu sulardaki Se(IV) derişiminin doğrudan belirlenebileceğini, toplam selenyum derişiminin belirlenmesi için bir indirgeme işlemine gerek olduğunu, Se(VI) derişiminin ise farktan bulunabileceğini göstermektedir.

Tablo 5.6. Gerçek sulardan Se(IV) ve Se(VI) geri alımı. (Sorpsiyon koşulları; Se derişimi: 10,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C. Desorpsiyon koşulları: eluent hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 60 dk, eluent: 0,50 M NaOH)

	Geri alım (µg/L) (CeO ₂)		Geri alım (µg/L) (ZrO ₂)	
	Se(IV)	Se(VI)+Se(IV)	Se(IV)	Se(IV)+Se(VI)
Şişe suyu	9,7 (±0,6)	19,5 (±1,7)	9,4 (±3,1)	18,7 (±0,8)
Çeşme suyu	9,4 (±3,2)	18,9 (±2,2)	9,1 (±2,6)	19,4 (±1,9)

Tablo 5.7. Gerçek sulardan Se(IV) ve Se(VI) geri alımı. (Sorpsiyon koşulları; Se derişimi: 100,0 µg/L, çözelti hacmi: 20,0 mL, pH: 2,0, çalkalama süresi: 30 dk, sorbent miktarı: 50,0 mg, sıcaklık: 25,0 °C. Desorpsiyon koşulları: eluent hacmi: 20,0 mL, çalkalama süresi: 60 dk, elüent: 0,50 M NaOH)

	Geri alım (µg/L) (CeO ₂)		Geri alım (µg/L) (ZrO ₂)	
	Se(IV)	Se(VI) +Se(IV)	Se(IV)	Se(IV) +Se(VI)
Şişe suyu	110,8 (±1,6)	196,4 (±3,7)	107,8 (±3,1)	198,5 (±2,8)
Çeşme suyu	102,7 (±2,2)	198,9 (±1,2)	113,0 (±2,6)	194,9 (±5,9)

BÖLÜM 6

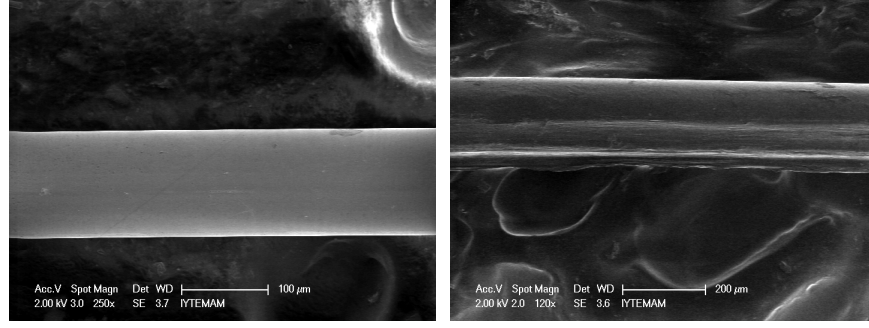
BULGULAR VE TARTIŞMA

GELİŞTİRİLEN SPME FİBER KAPLAMALARININ KARAKTERİZASYONU

Deneysel bölümden de hatırlanacağı gibi, SPME fiber kaplamaları sol-jel yöntemi ve nanoparçacık immobilizasyonu olmak üzere iki farklı strateji ile hazırlanmıştır. Sol-jel bazlı kaplamalarda fiber, hazırlanan sol-jel içine doğrudan daldırılmakta ve reaksiyon süresi sonunda karışımdan çıkarılarak kurutulmaktadır. Sol-jel bazlı diğer kaplama yönteminde ise fiber sol-jel çözeltisi içine ‘dip coater’ ile daldırılmıştır. Uygulanan yöntemler arasında, kapiler tüpün kalıp olarak kullanıldığı ve elektrodokuma (electrospinning) yöntemiyle yapılan kaplamalar da vardır. Karakterizasyon sonuçları aşağıda özetlenmektedir.

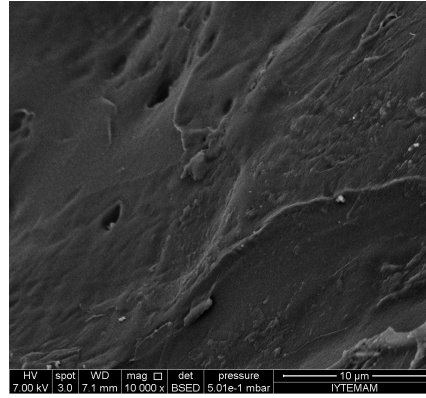
6.1. Kapiler tüp kalıplama yöntemiyle nanoparçacık immobilize edilmiş fiber kaplamalar

Kaplamasız silika ve agaroz kaplı fiberlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.1’de verilmiştir. Silika fiberin ve agaroz kaplı fiberin çapları sırasıyla 125 µm ve 230 µm olarak ölçülmüştür. Kaplama yüzeyde hem kalınlaşma hem de püzlü bir görüntü ile kendini belli etmektedir. Bu yöntemle yaklaşık olarak 50 µm’lik kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Ayrıca fiber yüzeyinden yapılan EDX ölçümlerinde de (Şekil 6.2) agaroz kaplamanın varlığı yüksek oranda karbon piki ile desteklenmiştir.



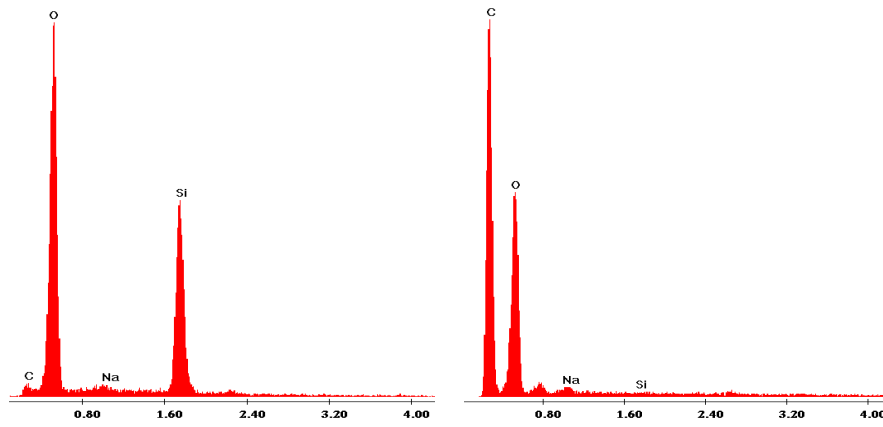
(a)

(b)



(c)

Şekil 6.1. (a) kaplanmamış silika fiber (b) ve (c) agaroz kaplı silika fiberlerin çeşitli büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri.

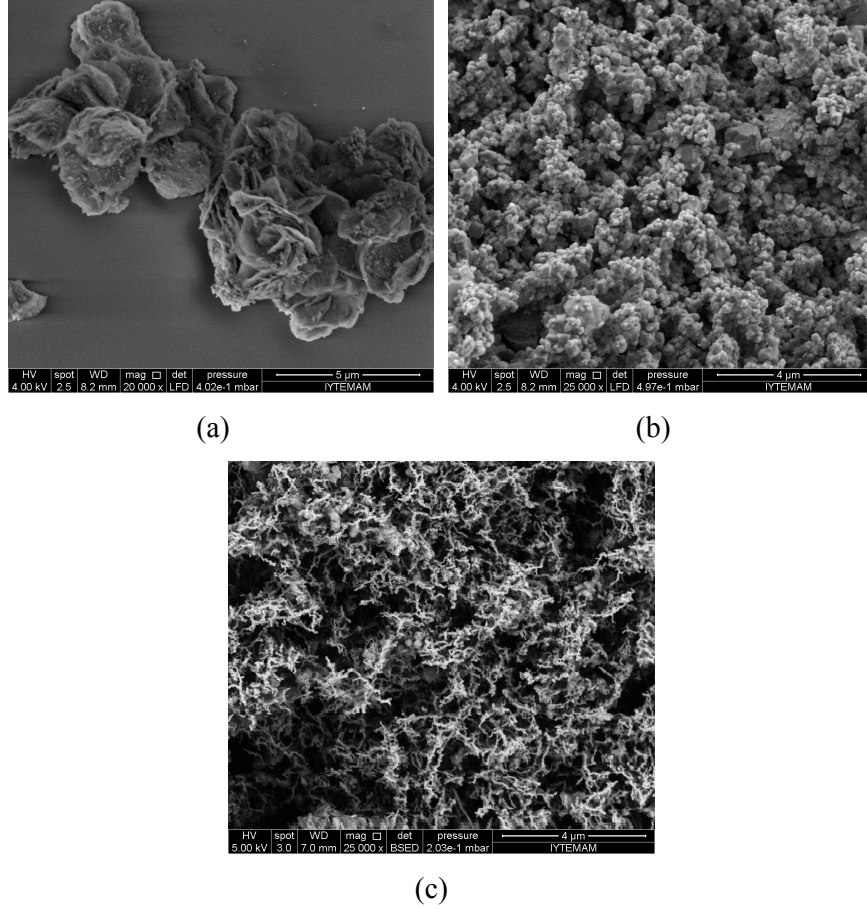


(a)

(b)

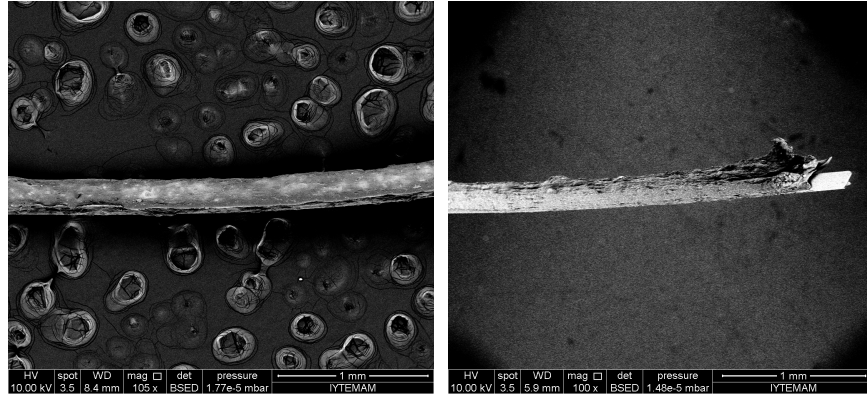
Şekil 6.2. Fiberlerin EDX grafikleri. (a) kaplanmamış silika fiber ve (b) agaroz fiber.

Kapiler tüp kalıplama yönteminde kullanılan nanoparçacıkların (nZVI, CeO₂ ve ZrO₂) SEM görüntüleri Şekil 6.3'te verilmiştir. Nanoparçacıkların morfolojik yapıları, dolayısıyla yüzey alanları arasındaki farklılıklar oldukça dikkat çekicidir.



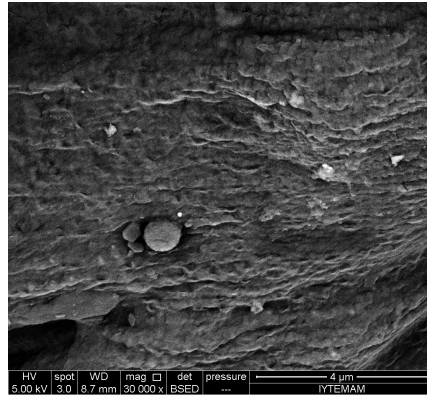
Şekil 6.3. Sentezlenen nanoparçacıkların agaroz matriksine immobilize edilmeden önceki SEM görüntüleri. (a) CeO₂, (b) ZrO₂ ve (c) nZVI

nZVI-agaroz fiberlerin SEM görüntüleri Şekil 6.4'te verilmektedir. Küçük büyütme oranlarında alınan mikroskop görüntülerinde nZVI nanoparçacıklarının karakteristik zincir yapıları fiber kaplamalarında görünmemekte; 30000x büyütmede alınan görüntülerde ise demir parçacıkları agaroz polimer matriksinin altında belli olmaktadır. Ayrıca fiber yüzeyinden alınan EDX spektrumları yüksek oranda demir içeriğine işaret etmektedir (%47,3). SEM görüntüleri, fiber kaplamasının kalınlığının 220 µm olduğunu göstermektedir.



(a)

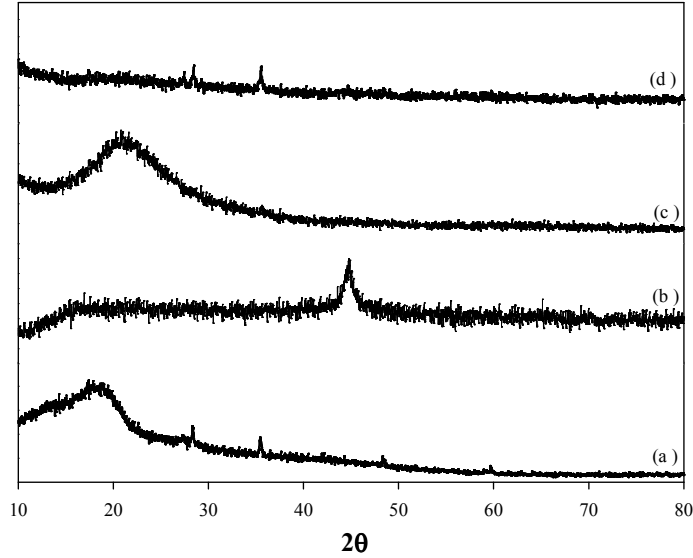
(b)



(c)

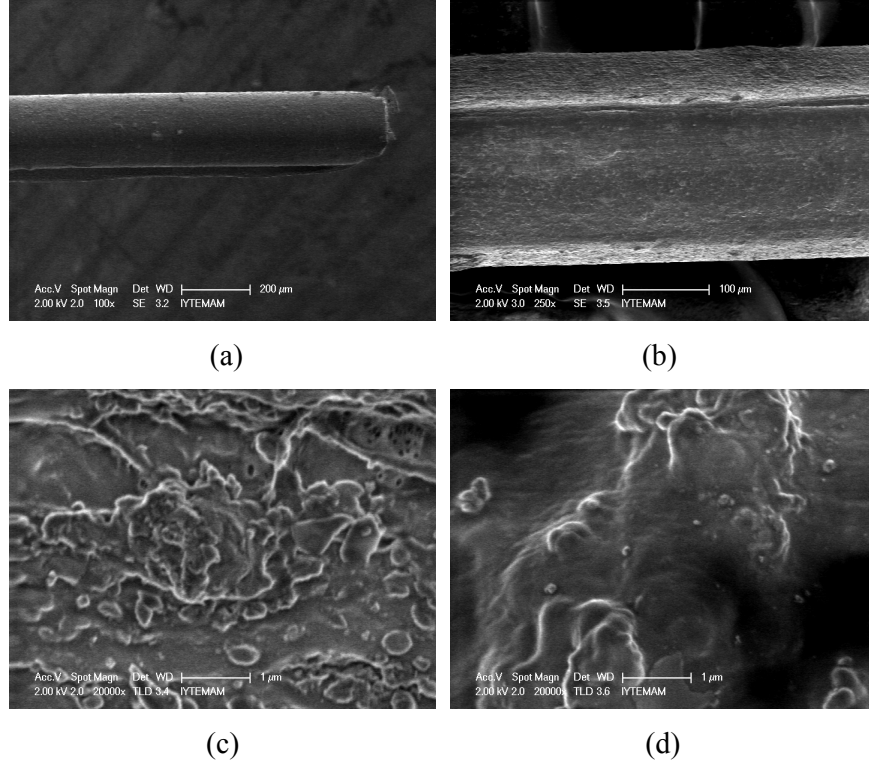
Şekil 6.4. nZVI-agaroz fiberlerin çeşitli büyütmelede alınmış SEM görüntüleri (a) 105x, (b) 100x, (c) 30000x

Hazırlanan fiberlerden alınan X-ışını kırınım grafikleri Şekil 6.5'te verilmektedir. Agaroz 28, 35, 48 ve 59, 2-theta değerlerinde pik vermekte, nZVI parçacıkları ise en şiddetli piki 45 2-theta'da göstermektedir. Bu sonuç, yüzeydeki demirin sıfır değerliğe sahip (Fe^0) olduğunu ve oksitlenmediğinin işaretidir. Kaplanmış fiberlerde Fe^0 'ın 2-theta=45'deki karakteristik piki kaybolmuştur. Bulgular, demirin immobilizasyon sırasında (ısıtıl işlem basamağı) oksitlendiğini ya da agaroz matriksi tarafından perdelendiğini düşündürmektedir.

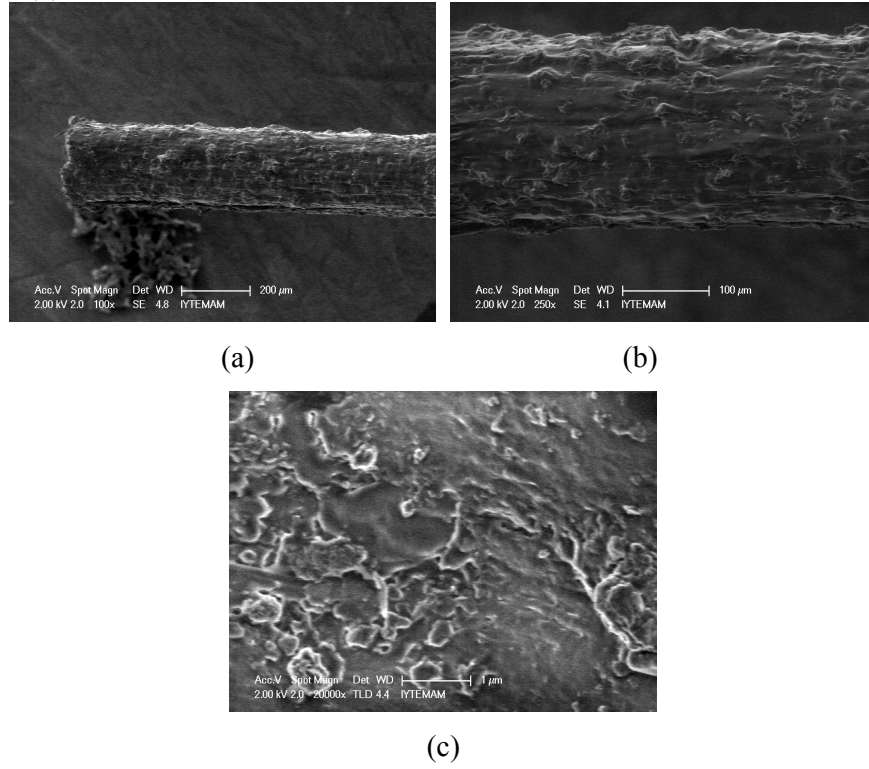


Şekil 6.5. XRD motifleri a) agaroz tozu, b) nZVI, c) öğütülmüş silika fiber ve d) öğütülmüş nZVI-agaroz fiber

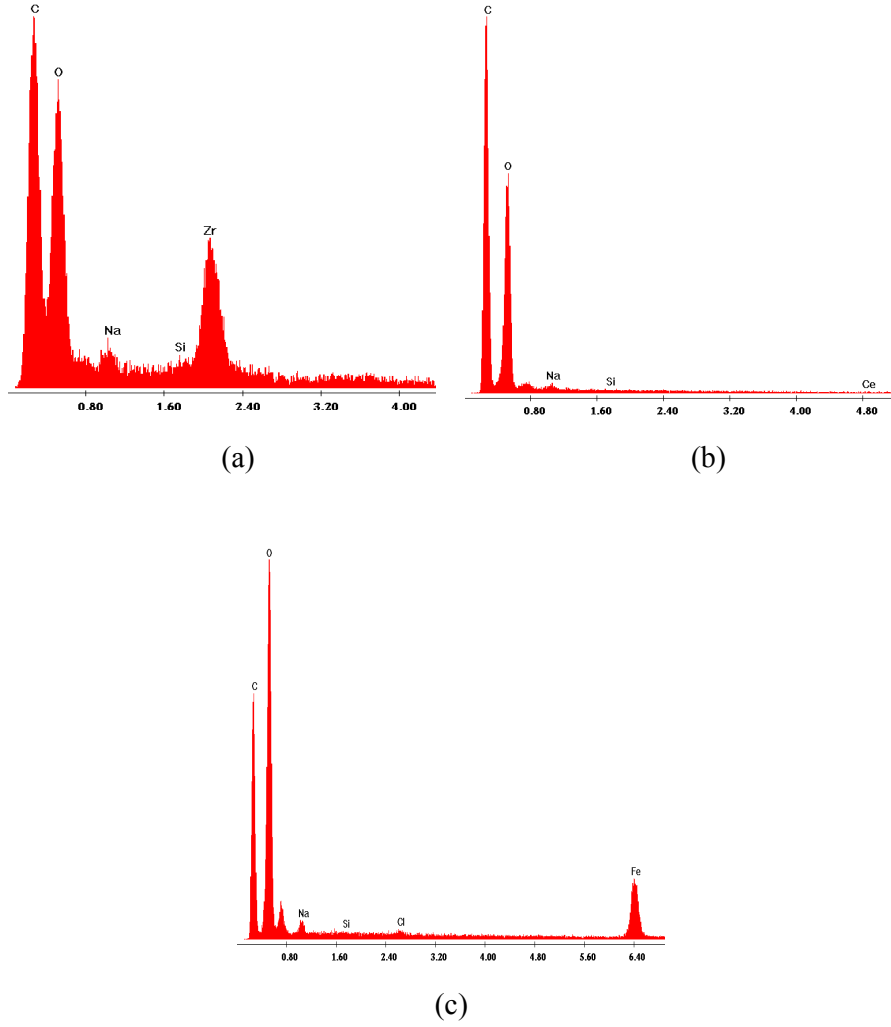
ZrO₂-agaroz ve CeO₂-agaroz fiberlerin çeşitli büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.6 ve 6.7'de verilmektedir. ZrO₂ parçacıkları ile işlevselleştirilen fiber yüzeyi CeO₂ ile işlevselleştirilen fiber yüzeyinden daha düzgün bir yapıya sahiptir. Bunun, ZrO₂ naoparçacıklarının daha küçük ve yuvarlak, CeO₂ parçacıklarının ise daha büyük ve yaprak şeklinde olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. SEM görüntülerinden, ZrO₂-agaroz ve CeO₂-agaroz fiberlerin çapları sırasıyla 254 µm ve 235 µm olarak belirlenmiştir. Ayrıca fiberlerin yüzeyinden alınan EDX ölçümlerinde (Şekil 6.8) demir ve zirkonyumun yüksek miktarlarda bulunduğu belirlenmiştir. Seryum için benzer bulguların gözlenmemesi, yapının morfolojisi (yüzey alanının daha küçük oluşu) ile açıklanabilir. Ayrıca sözü edilen parçacıkların agaroz matrisi ile tamamen kaplanmış olması yüzeyden alınan seryum sinyalini etkilemektedir.



Şekil 6.6. ZrO_2 -agaroz fiberlerin çeşitli büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri (a) 100x, (b) 250x, (c) ve (d) 20000x



Şekil 6.7. CeO_2 -agaroz fiberlerin çeşitli büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri (a) 100x, (b) 250x, (c) 20000x

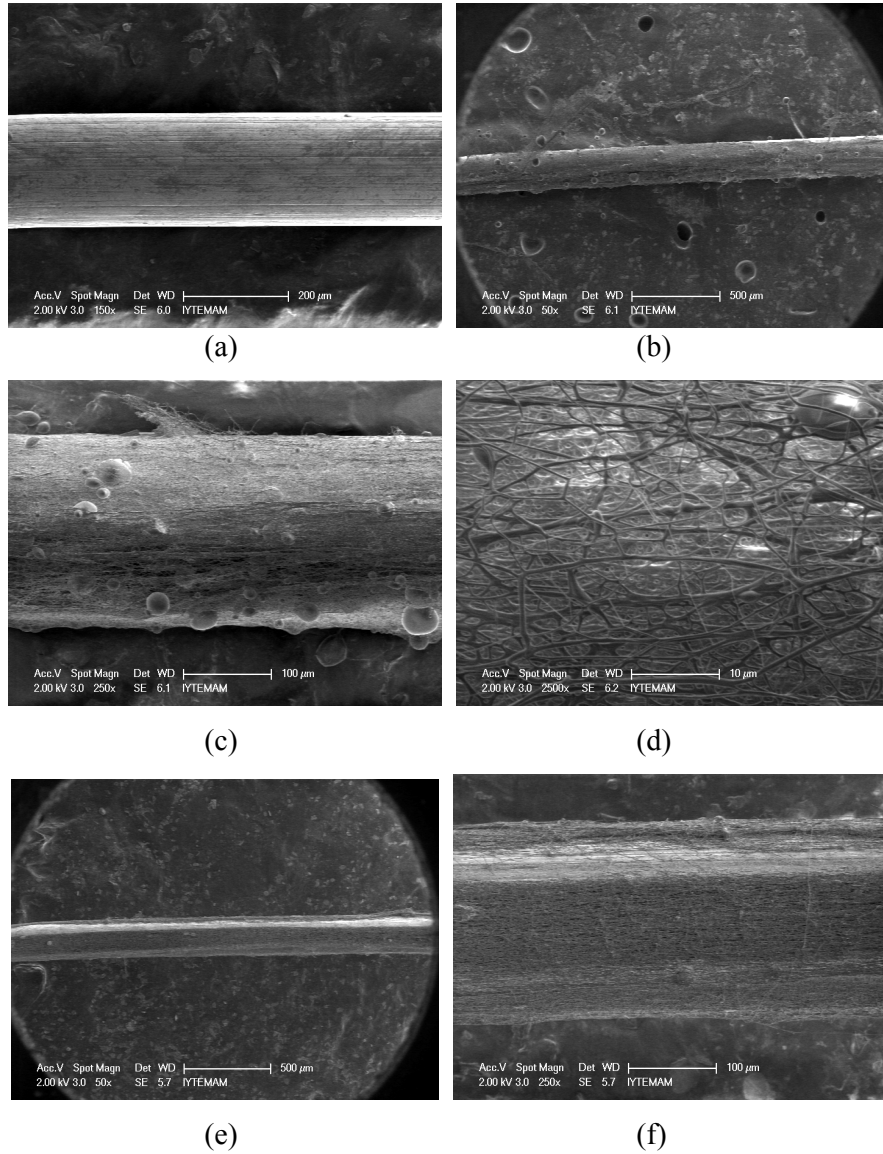


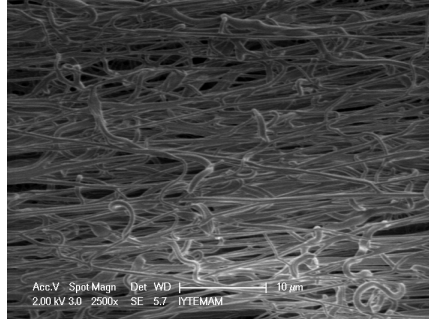
Şekil 6.8. Fiberlerin EDX spektrumları. (a) ZrO₂-agaroz fiber, (b) CeO₂-agaroz fiber ve (c) nZVI-agaroz fiber

6.2. Elektrodokuma yöntemiyle nanoparçacık immobilize edilmiş fiber kaplamalar

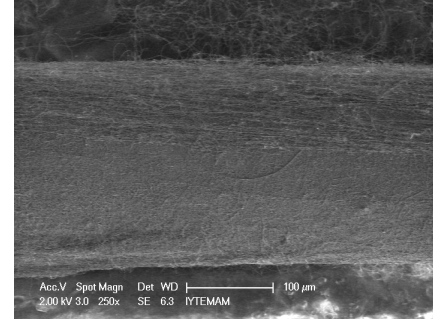
Elektrodokuma yöntemiyle elde edilen fiberlerin çeşitli büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri Şekil 6.9 ve 6.10'da verilmektedir. Çalışmanın bu kısmında elektrodokuma yönteminin gereği olan iletken yüzey, çelik fiber kullanılarak sağlanmıştır. Çelik fiberin çapı 200 µm'dir (Şekil 6.9a). Şekil 6.9 (b,c,d)'de polivinil alkol (PVA) nanofiberleri ile kaplanan çelik fiberlerin görüntüleri yüzeyin bir ağ örgüsü ile tamamen sarıldığını göstermektedir. PVA içine eklenen çinko asetat ya da çinko asetat-seryum nitrat çözeltileri ile elde edilen fiber görüntülerinde sadece PVA ile yapılan kaplamalara göre önemli bir farklılık gözlenmemiştir.

Fiberlerin kalsine edilmesi sırasında PVA tamamen yanmakta ve ZnO ya da ZnO-CeO₂ nano fiberler ile kaplanmış SPME fiberleri oluşmaktadır (Şekil 6.10). ZnO devamlı nano fiberlerin yüzeylerinde oluşan nano boyuttaki CeO₂ parçacıkları Şekil 6.10 c’de açıkça görülmektedir. Bu yöntemle elde edilen kaplamaların yüzeyindeki işlevsel grupların tamamı kullanılabilir açıklıktadır. Bu sayede “erişilebilir” durumdaki fonksiyonel gruplar ile analit arasındaki dengeğin kısa sürede oluşması beklenebilir. Öte yandan, yüzeydeki ağ örgüsünün tam olarak homojen bir kaplama oluşturmamış olması, bu fiberlerle yapılacak ekstraksiyonlarda yüksek standart sapmaya yol açabilecektir.

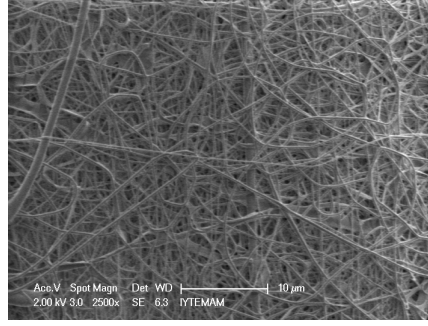




(g)

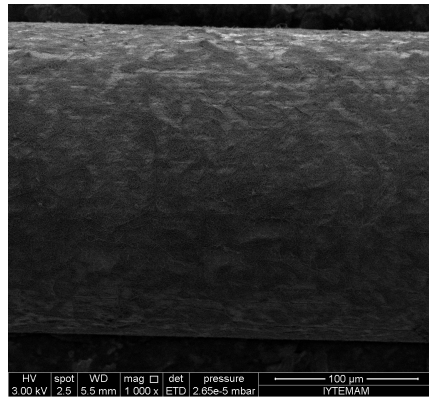


(h)

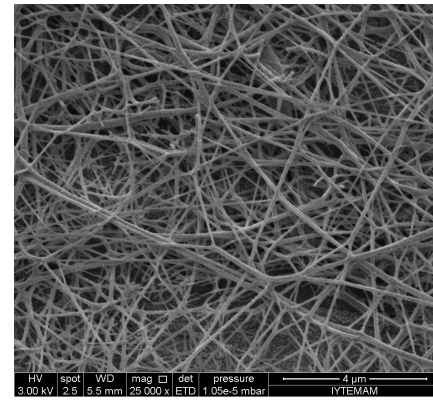


(i)

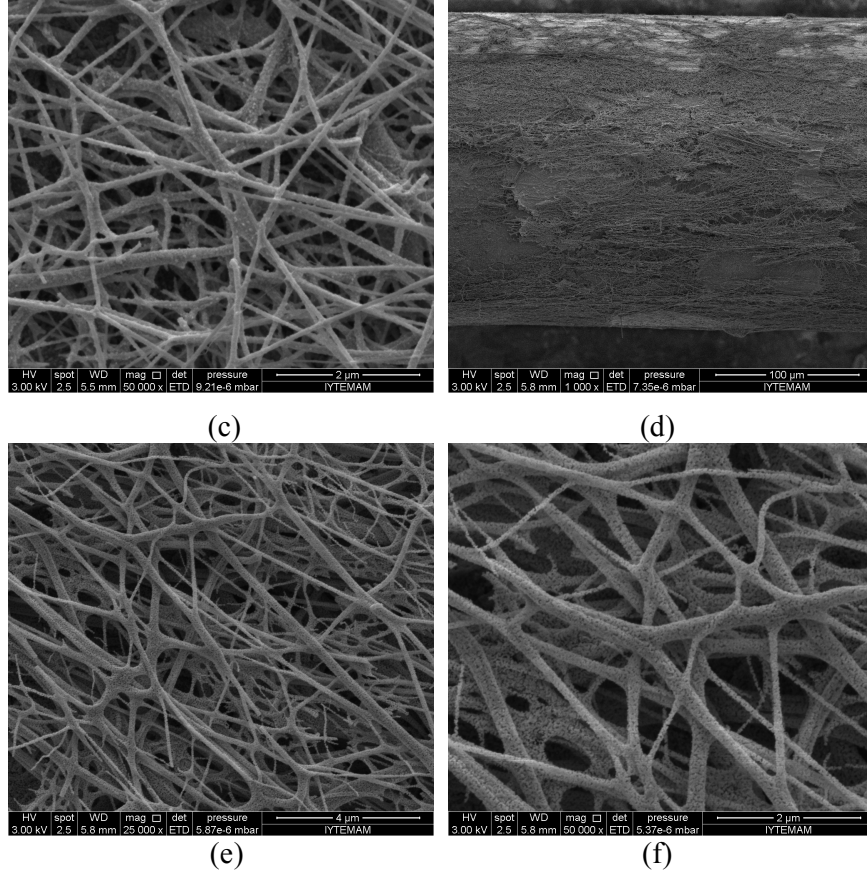
Şekil 6.9. Elektrodokuma yöntemiyle kaplanmış fiberlerin kalsinasyon öncesi SEM görüntüleri (a) çelik fiber, (b), (c) ve (d) PVA, (e), (f) ve (g) Çinko asetat-PVA, (h) ve (i) Çinko asetat-seryum nitrat-PVA



(a)



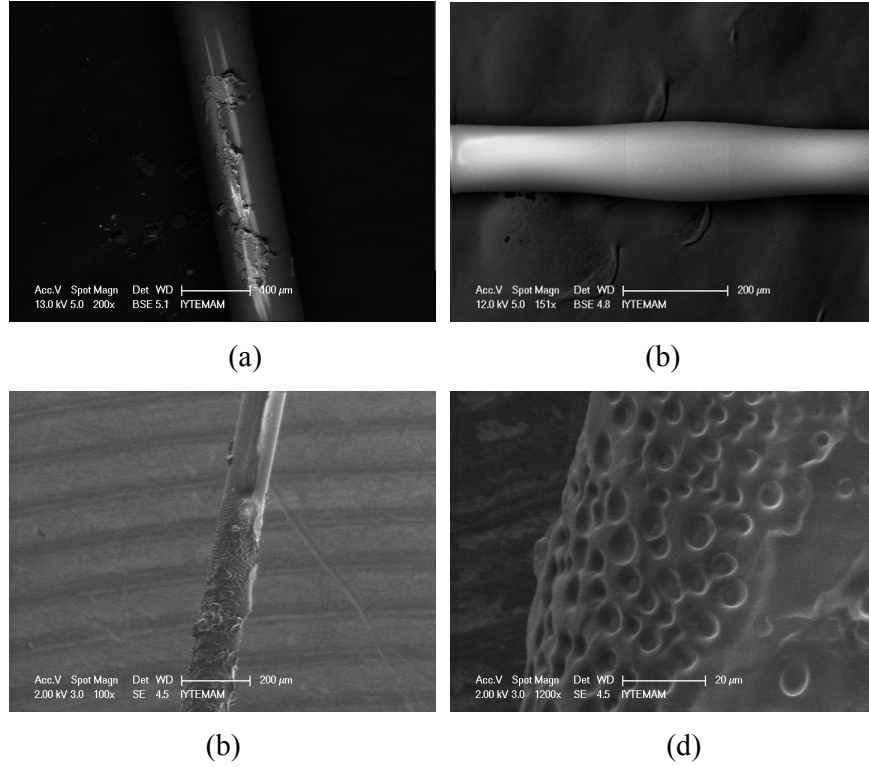
(b)



Şekil 6.10. Elektrodokuma yöntemiyle kaplanmış fiberlerin kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri (a), (b) ve (c) ZnO-CeO₂, (d), (e) ve (f) ZnO.

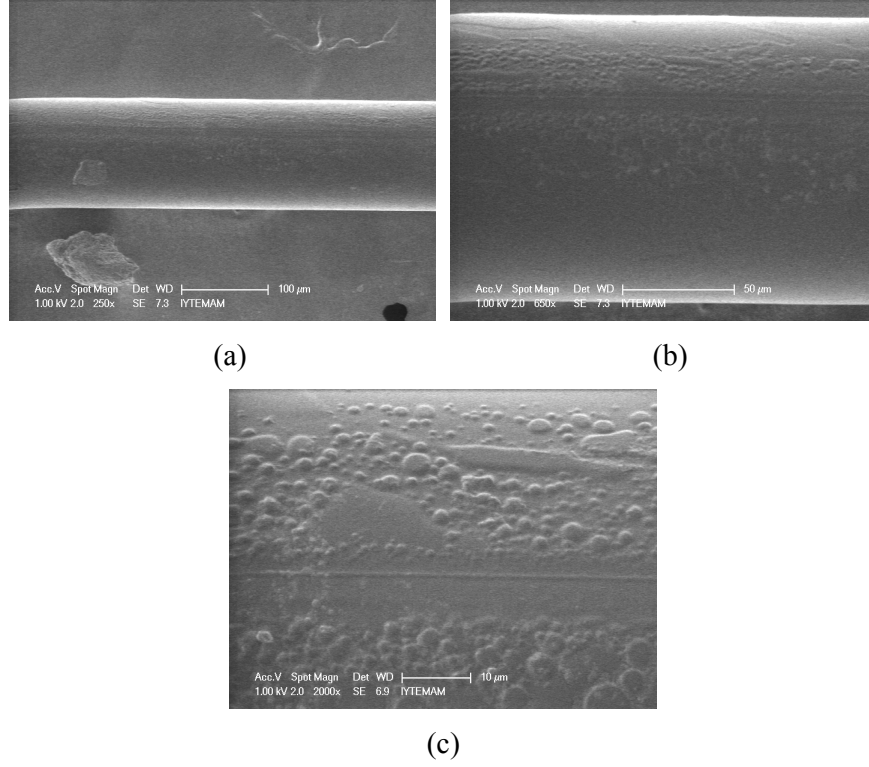
6.3. Daldırarak kaplama yöntemiyle sol-jel bazlı fiber kaplamalar

Deneysel kısımda da anlatıldığı gibi sol-jel bazlı kaplamalarda daldırarak kaplama işlemi de uygulanmıştır. Bu yöntemde, fiber, hazırlanan sol-jel içine manüel olarak daldırılmış ve belirlenen sürenin sonunda çıkarılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sol-jel çözeltisine inorganik-organik hibrit oluşturacak olan PDMS'nin ilave edilmediği durumlarda kaplamanın oldukça kırılgan olduğu ve yüzeyden kolaylıkla sıyrılabileceği görülmektedir (Şekil 6.11). Sonraki tüm çalışmalarda sol-jel çözeltisine PDMS ilave edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen kaplamalara örnek Şekil 6.11 b, c ve d'de verilmiştir. Elektron mikroskobu görüntülerinden fiber üzerindeki kaplamanın kalınlığının bölgeden bölgeye değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Kaplamanın homojen bir kalınlığa sahip olması fiberden fibere tekrarlanabilirlik açısından önem teşkil etmektedir. Bu sebeple yüzeyde homojen ve kontrollü bir kaplama kalınlığı elde etmek için 'dip coater' kullanılmıştır.

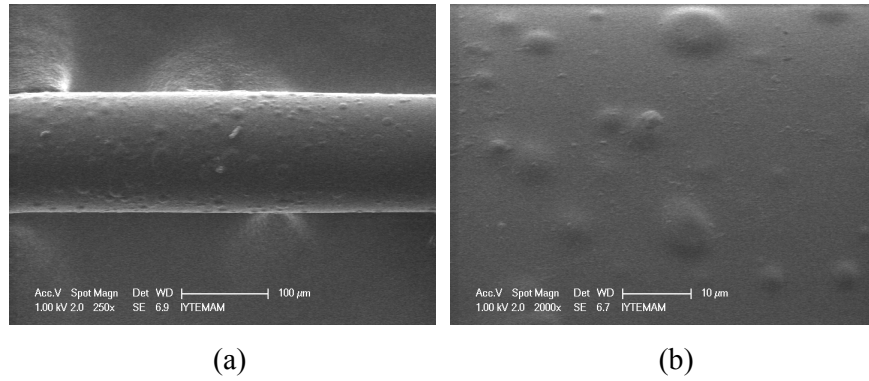


Şekil 6.11. Sol-jel yöntemiyle yapılan çeşitli kaplamalar (manüel kaplamalar). (a) ve (b) amino-işlevselleştirilmiş, (c) ve (d) kloro-işlevselleştirilmiş fiberler

Dip coater ile elde edilen kaplama optimizasyonlarına amino grupları ile işlevselleştirilmiş fiber kaplamaları ile devam edilmiştir. Bu amaçla fiberin sol-jel çözeltiden çıkarılma hızı dip coater ile kontrol edilmiştir. Çekme hızının kaplamaya olan etkisi 10 mm/dk ve 1 mm/dk olarak tek kat ve çift kat kaplamalarda incelenmiştir. Şekil 6.12 ve 6.13’de 10 mm/dk hızla çözeltiden çekilen fiberlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Kaplama kalınlıkları tek kat ve çift kat kaplamalarda sırasıyla 126 µm ve 140 µm olarak ölçülmüştür. Bu yöntemle oldukça homojen kalınlığa sahip kaplamalar elde edilebileceği görülmüştür.

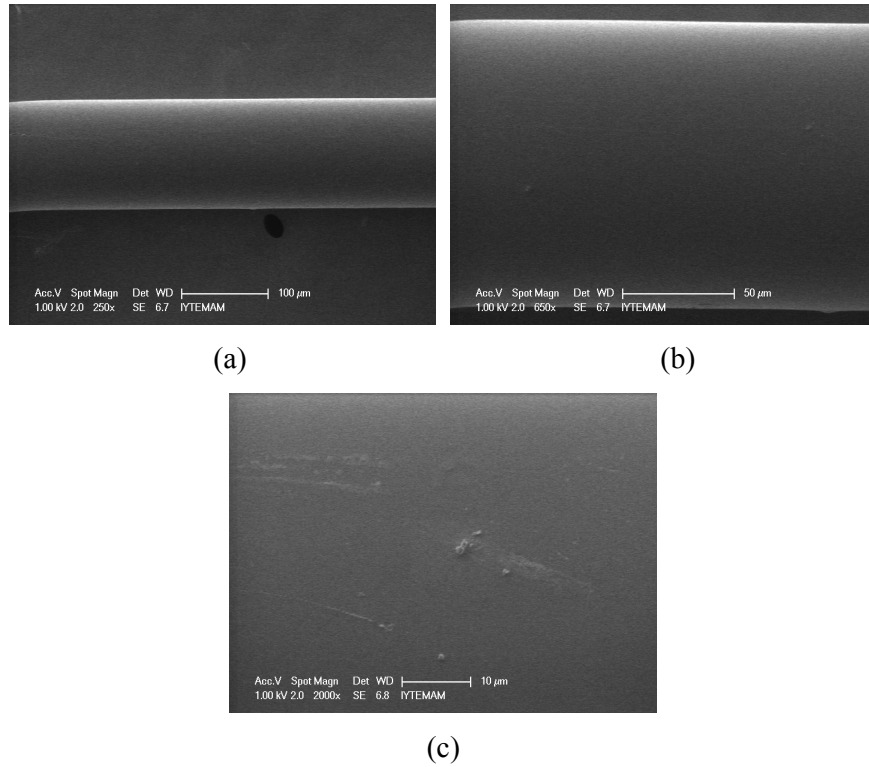


Şekil 6.12. Dip coater ile amino-işlevselleştirilmiş kaplamaların çeşitli büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri. (10 mm/dk hızla çözeltiden sıyrılmış, tek kat kaplama) (a) 250x, (b) 650x, (c) 2000x



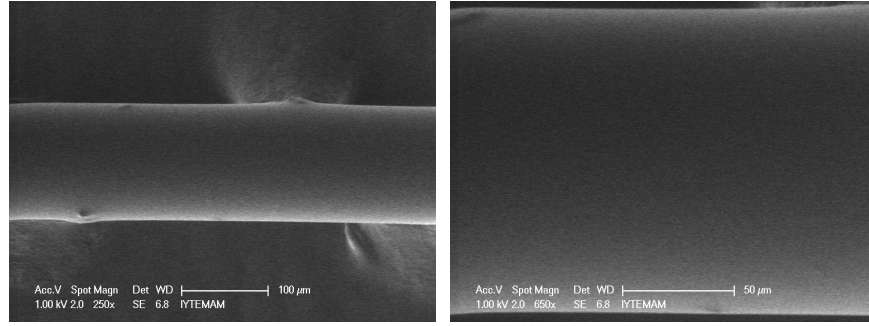
Şekil 6.13. Dip coater ile amino-işlevselleştirilmiş kaplamaların çeşitli büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri. (10 mm/dk hızla çözeltiden sıyrılmış, çift kat kaplama) (a) 250x, (b) 2000x

Şekil 6.14 ve 6.15'te 1 mm/dk hızla çözeltilerden çekilen fiberlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Kaplama kalınlıkları tek kat ve çift kat kaplamalarda sırasıyla 127 μm ve 134 μm olarak ölçülmüştür. Bu yöntemle 10 mm/dk hızla çekerek çözeltilerden sıyırma işlemi ile kıyaslandığında kaplama kalınlığı açısından önemli farklılıklar gözlenmemiştir. Kaplamanın homojenliği açısından değerlendirildiğinde ise 1 mm/dk hızda daha düzgün sonuç elde edilmiştir.



Şekil 6.14. Dip coater ile amino-işlevselleştirilmiş kaplamaların çeşitli büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri. (1 mm/dk hızla çözeltilerden sıyırılmış, tek kat kaplama) (a) 250x, (b) 650x, (c) 2000x

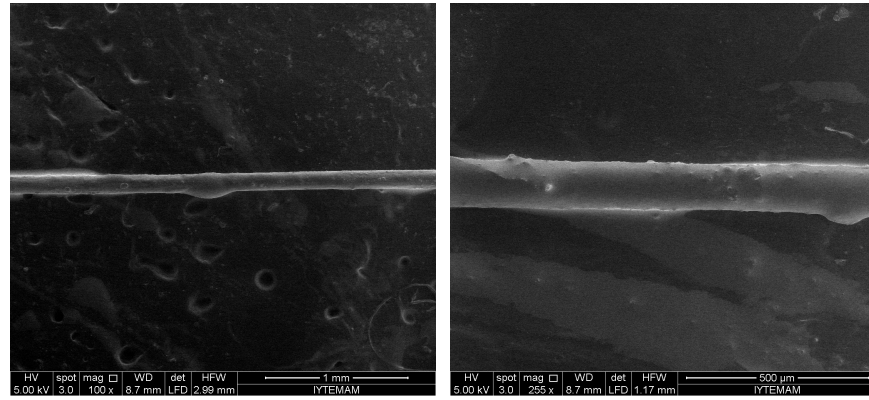
Çalışma boyunca kullanılan düşük viskoziteye sahip PDMS yüksek viskoziteli PDM ile değiştirilmiş ve bu değişikliğin kaplama kalınlığına olan etkisi incelenmiştir. Alınan SEM görüntüleri Şekil 6.16'da verilmektedir. Yüksek viskoziteye sahip PDMS kullanımı kaplama kalınlığını artıracak bir etki göstermemiş, ayrıca yüzeyde boğumlar halinde toplanarak kaplama homojenliğini bozmuştur.



(a)

(b)

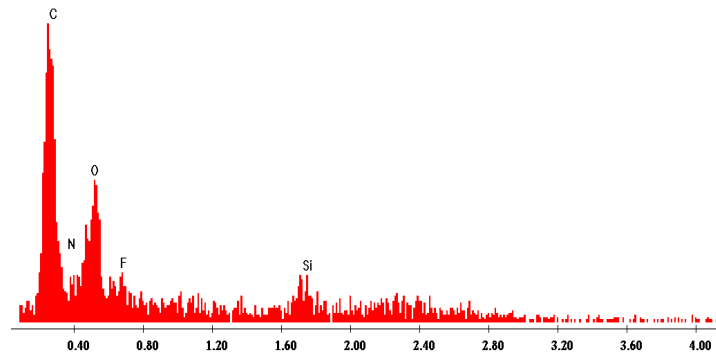
Şekil 6.15. Dip coater ile amino-işlevselleştirilmiş kaplamaların çeşitli büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri. (1mm/dk hızla çözeltiden sıyrılmış, çift kat kaplama) (a) 250x, (b) 650x



(a)

(b)

Şekil 6.16. Dip coater ile amino-işlevselleştirilmiş kaplamaların çeşitli büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri. (1mm/dk hızla çözeltiden sıyrılmış, tek kat kaplama, yüksek viskozitede PDMS ile) (a) 100x, (b) 255x



Şekil 6.17. Amino işlevselleştirilmiş fiberin EDX spektrumu

BÖLÜM 7

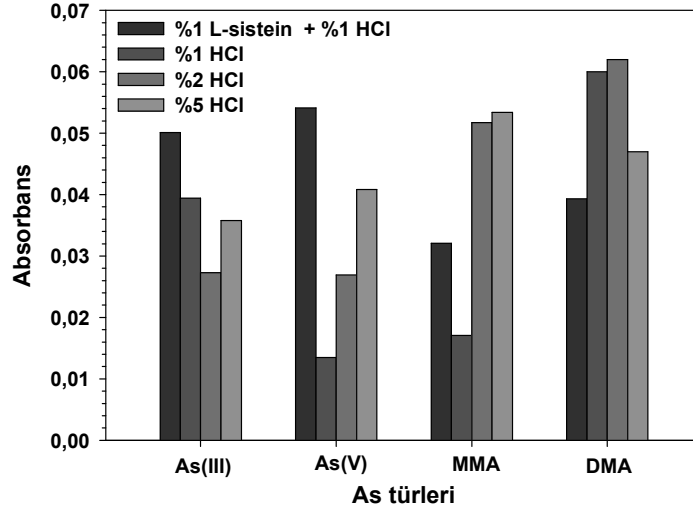
BULGULAR VE TARTIŞMA

SOL-JEL METODU İLE SPME ÇALIŞMALARI

7.1. HPLC kromatografik ayırım ve hidrür oluşturma optimizasyonu

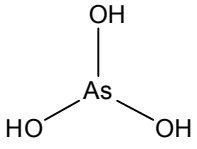
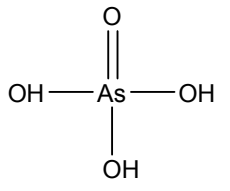
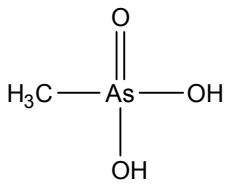
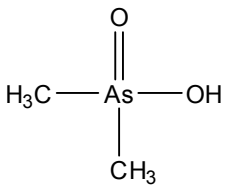
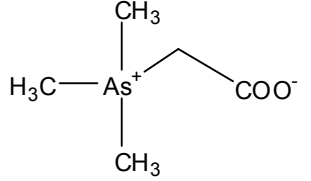
Arsenik türlerinin birbirlerinden ayrılarak tayin edilmesinde, bu türlerin iyonik karakterleri nedeniyle anyon ve katyon değiştirici kolonlu HPLC yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Arsenik türleri ayrıca iyon çifti oluşturularak ters faz HPLC ile de ayrılmaktadır. Bu yöntemde anyonik arsenik türleri ile nötral bileşik oluşturacak katyonik yapıda bir bileşene ihtiyaç duyulmaktadır. Organik çözügen içeren mobil fazların ICP-MS konilerinde karbon birikmesine sebep olması ve bunu engellemek için pahalı organik çözügen kitlerine ihtiyaç duyulması bu yöntemin dezavantajlarından biridir. Bu çalışmada “quaternary ammonium” gruplarına sahip, 10 µm çaplı polistiren anyon değiştirici kolon ve As(III), As(V), monometil arsonat (MMA) ve dimetil arsinat (DMA) türlemesi için sol-jel yöntemiyle işlevselleştirilmiş fiberler kullanılmıştır. Çalışmada, öncelikle, her bir arsenik türü HPLC’de anyon değiştirici kolon ile ayrılmış ve türlerin alıkonma süreleri belirlenmiştir. Kullanılan arsenik türlerinin yapıları ve pKa değerleri Tablo 7.1’de verilmektedir. HPLC kolonunda ayrılan arsenik türleri hidrür oluşturmaya atomik absorpsiyon spektrometri (HGAAS) ile tayin edilmiştir. Analiz sırasında kullanılan parametreler Deneysel bölümde özetlenmiştir. Arsenik türleri anyon değiştirici kolondan As(III), DMA, MMA ve As(V) sırası ile çıkmaktadır. Bu türlerin hidrür oluşturma koşulları farklılık gösterdiğinden, kolon çıkış çözeltilerinin HGAAS ile tayin koşulları optimize edilmiştir (Şekil 7.1). Şekilden de görüldüğü gibi As(III) ve As(V) için en yüksek absorbans, %1,0 (m/v) L-Cysteine içeren %1,0 (v/v) HCl ile asitlendirilmiş çözeltiden alınmıştır. L-Cysteine’in kuvvetli indirgen özelliği As(V)’in As(III)’e indirgenmesi ve elde edilen absorbansın artmasına yol açmaktadır. DMA ile gerçekleştirilen çalışmalar, en

yüksek hidrür sinyalinin %2 (v/v) HCl ile asitlendirilmiş çözeltilerden alındığını göstermektedir. MMA'nın hidrür oluşumunun diğerlerinden farklı olarak çözelti asitliğinden daha fazla etkilendiği ve %1'den %2 (v/v) HCl oranına çıktığında bile alınan absorpsiyon değerinin iki kattan daha fazla arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.1. Arsenik türlerinin hidrür oluşturma parametrelerinin optimizasyonu (As derişimi 5,0 µg/L).

Tablo 7.1. Kullanılan arsenik türleri ve pKa değerleri

As türü	Yapısı	pKa
Arsenit As(III)		9,1 12,1 13,4
Arsenat As(V)		2,1 6,7 11,2
Monometilarsonik asit MMA		2,6 8,2
Dimetilarsonik asit DMA		6,3
Arsenobetain AsB		2,2

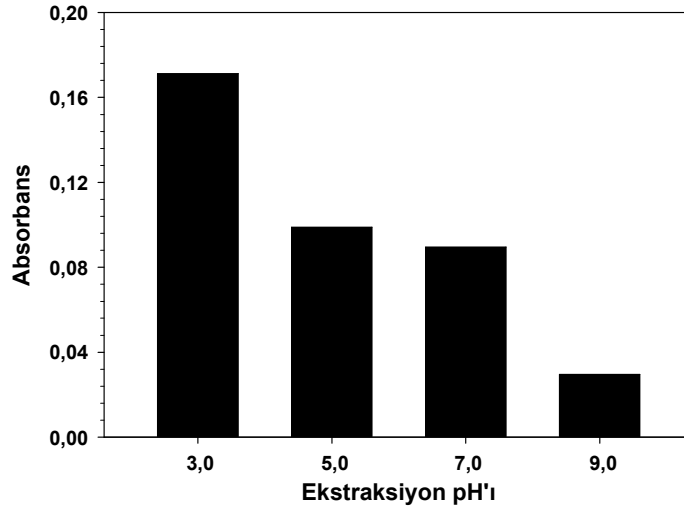
7.2. Sol-jel yöntemiyle işlevselleştirilmiş fiberler ile arsenik türlemesi

HPLC-HGAAS parametrelerinin optimizasyonu çalışmalarına, amino- ile, merkaptto ile ve amino-merkaptto- birlikte iken modifiye edilen SPME fiberlerinin her bir arsenik türüne olan ekstraksiyon davranışının araştırılması ile devam edilmiştir. Uygulanan deneysel koşullar altında sadece amino- ile işlevselleştirilen fiberler ile As(V), DMA ve MMA ekstrakte

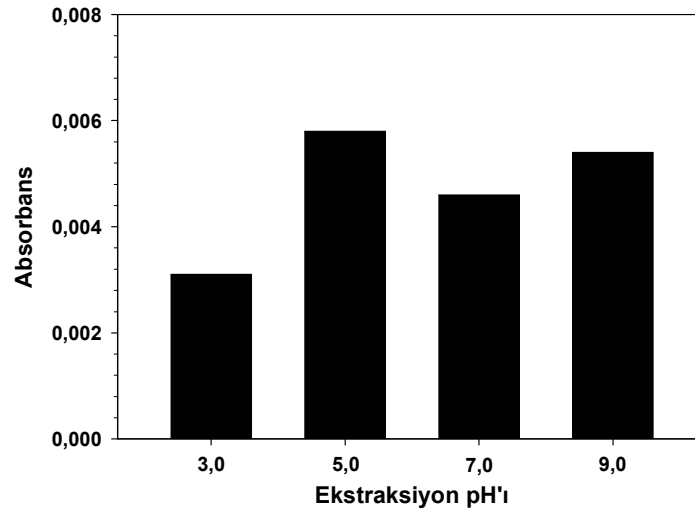
edilmiştir. Çalışmalara amino-SPME fiber ile ekstraksiyon koşullarının optimize edilmesi ile devam edilmiştir. Fosfat tamponu içinde şartlanan SPME fiberinin, farklı arsenik türleri içeren çözeltilere daldırılmasıyla sorpsiyon gerçekleştirilmiş ve ekstrakte edilen arsenik türleri yine önceden hacmi belirlenen fosfat tamponu içinde desorbe edilmiştir. Toplanan ekstrakt HPLC kolonuna enjekte edilmiş ve kolon çıkış çözeltisi 1,0 mL'lik fraksiyonlar halinde toplanmıştır. Fraksiyonlardaki arsenik derişimi HGAAS ile belirlenmiştir.

7.2.1. pH'nın ekstraksiyona etkisi

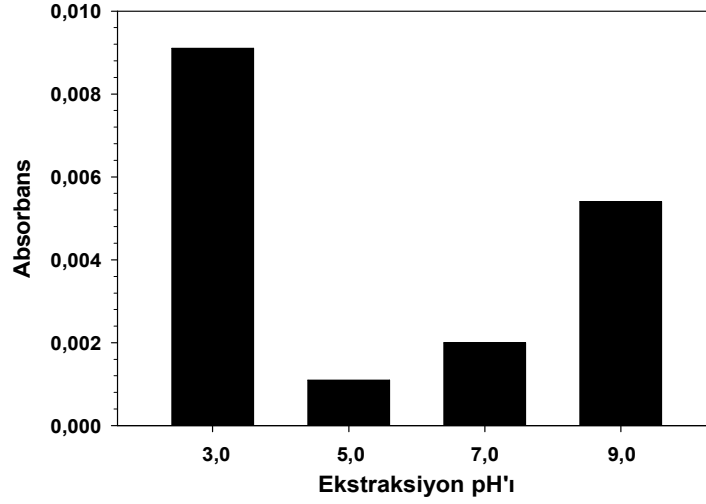
Optimizasyon çalışmalarına öncelikle maksimum ekstraksiyonun gerçekleştiği pH'nın belirlenmesiyle başlanmıştır (Şekil 7.2-7.4). Şekil 7.2'den görüleceği gibi maksimum As(V) ekstraksiyonu için en uygun pH 3,0'dır. Bu sonuç, bir önceki gelişme raporundaki SPE sorbent sonuçlarıyla uyumludur. pH 3,0'te SPME fiber üzerindeki amino gruplarının protonlanmış olması ve arseniğin $H_2AsO_4^-$ formunda bulunması, fiber üzerindeki sorpsiyonun elektrostatik olarak gerçekleştiği fikrini desteklemektedir. Amino gruplu fiberin As(III)'ü tutmaması, Projenin SPE kısmında elde edilen verilerle örtüşmektedir. En yüksek dimetil arsinat ekstraksiyonuna As(V)'ten farklı olarak pH 5,0'te ulaşılmış, çalışılan diğer pH'lardaki ekstraksiyon değerlerinin pH'dan bağımsız olduğu belirlenmiştir. Monometil arsonat ise As(V)'e benzer pH-ekstraksiyon özelliği göstermiştir.



Şekil 7.2. pH'nın As(V) ekstraksiyonuna etkisi (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 1,0 mg/L, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, ekstraksiyon süresi: 60 dk, sıcaklık: 25 °C, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)



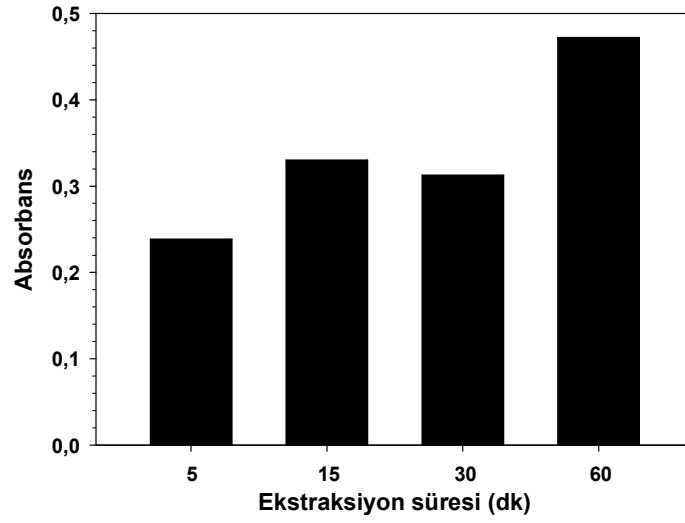
Şekil 7.3. pH'nın DMA ekstraksiyonuna etkisi (Çalışma koşulları, DMA derişimi: 1,0 mg/L, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, ekstraksiyon süresi: 60 dk, sıcaklık: 25 °C, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)



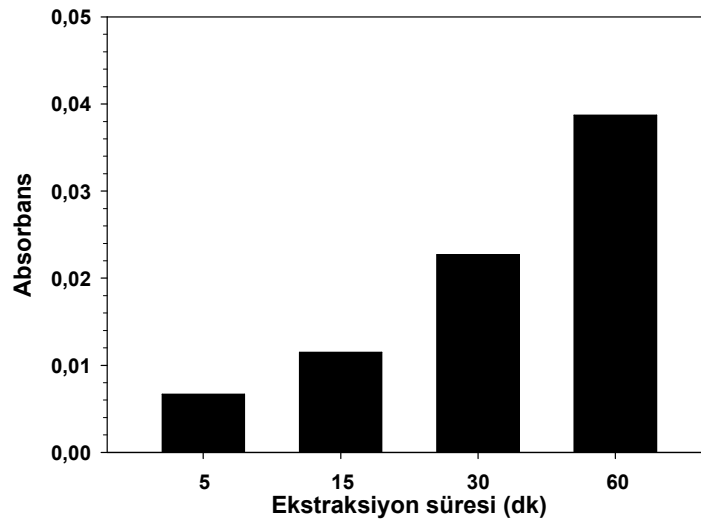
Şekil 7.4. pH'nın MMA ekstraksiyonuna etkisi (Çalışma koşulları, MMA derişimi: 1,0 mg/L, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, ekstraksiyon süresi: 60 dk, sıcaklık: 25 °C, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)

7.2.2. Temas süresinin ekstraksiyona etkisi

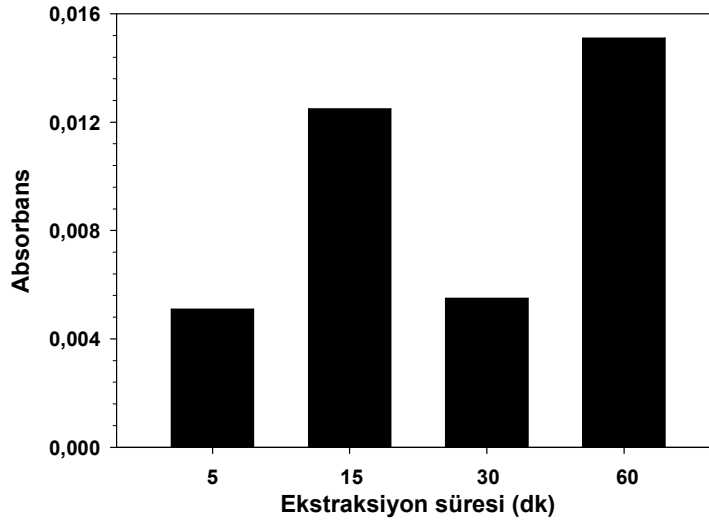
Ekstraksiyon süresinin her bir arsenik türü üzerindeki etkisi Şekil 7.5-7.7'de verilmektedir. Çalışılan tüm arsenik türlerinin ekstraksiyon yüzdeleri temas süresinin artışıyla doğru orantılıdır. As(V) 5 dk gibi kısa bir temas süresinde bile oldukça yüksek oranda ekstrakte edilmektedir. Organoarsenik bileşiklerinde ise ekstraksiyon süresinin en önemli parametrelerden biri olduğu ve ekstrakte edilen miktarın As(V)'e göre daha az olması nedeniyle daha uzun temas süreleri gerektiği belirlenmiştir. Çok uzun süreli ekstraksiyonun pratik zorluklarından dolayı, daha etkin karıştırma hızı, sıcaklık etkisi gibi yeni parametrelerin denenmesi planlanmıştır.



Şekil 7.5. Temas süresinin As(V) ekstraksiyonuna etkisi (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 1,0 mg/L, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'ı: 3,0, sıcaklık: 25 °C, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)



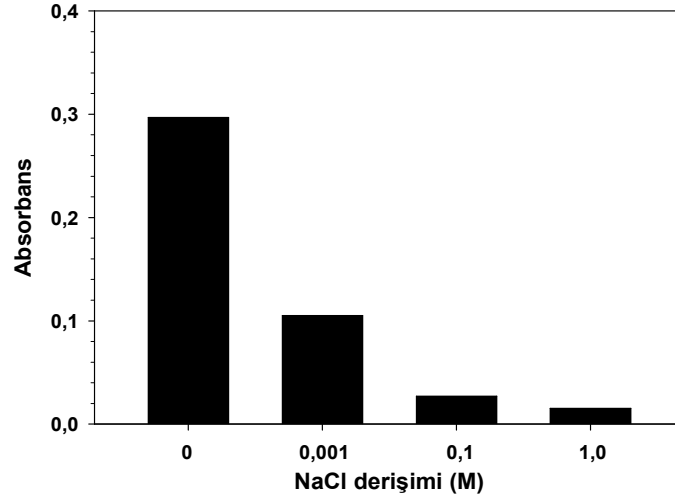
Şekil 7.6. Temas süresinin DMA ekstraksiyonuna etkisi (Çalışma koşulları, DMA derişimi: 1,0 mg/L, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'ı: 3,0, sıcaklık: 25 °C, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)



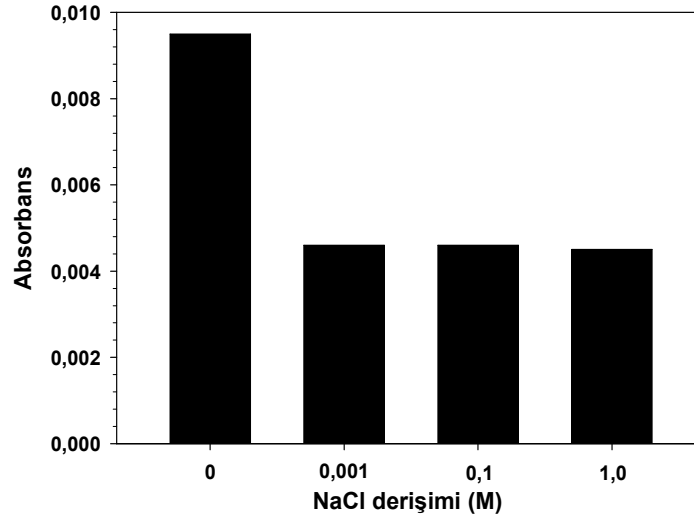
Şekil 7.7. Temas süresinin MMA ekstraksiyonuna etkisi (Çalışma koşulları, MMA derişimi: 1,0 mg/L, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'ı: 3,0, sıcaklık: 25 °C, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)

7.2.3. İyon şiddetinin ekstraksiyona etkisi

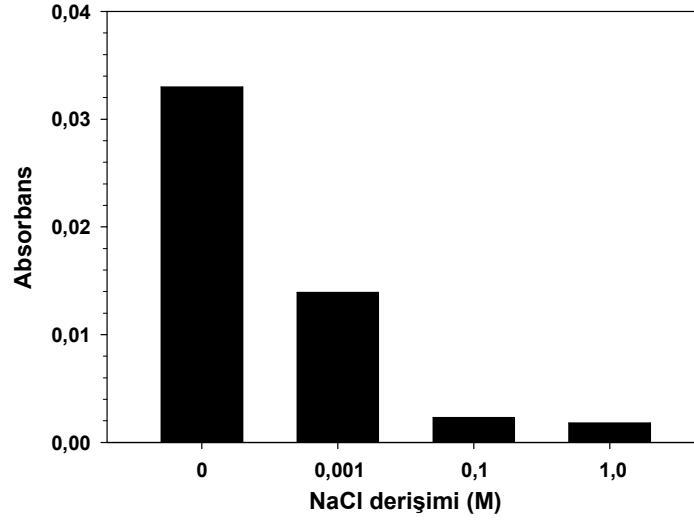
İyon şiddetinin ekstraksiyona etkisi incelenmiş, farklı derişimlerde NaCl içeren çözeltilerden arsenik türlerinin hangi oranda ekstrakte edildiği belirlenmiştir. Literatür kaynakları, yüksek iyon şiddetinin, genellikle organik bileşiklerin sulu numunelerden ekstrakte edilen miktarının artmasına yol açtığını belirtmektedir. Bu çalışmada ise, beklentinin tersine, NaCl derişiminin artmasıyla tüm arsenik türlerinin ekstraksiyonunun azaldığı bulunmuştur (Şekil 7.8-7.10).



Şekil 7.8. NaCl derişiminin As(V) ekstraksiyonuna etkisi (Çalışma koşulları, As(V) derişimi: 1,0 mg/L, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'ı: 3,0, sıcaklık: 25 °C, ekstraksiyon süresi: 60 dk, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)



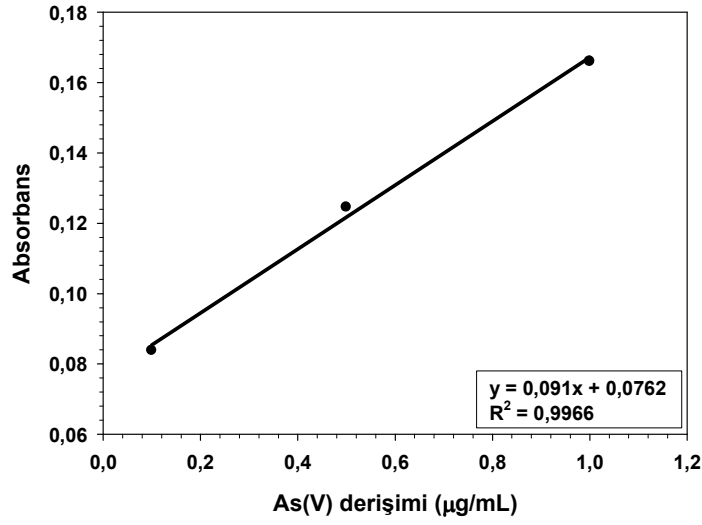
Şekil 7.9. NaCl derişiminin DMA ekstraksiyonuna etkisi (Çalışma koşulları, DMA derişimi: 1,0 mg/L, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'ı: 3,0, sıcaklık: 25 °C, ekstraksiyon süresi: 60 dk, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)



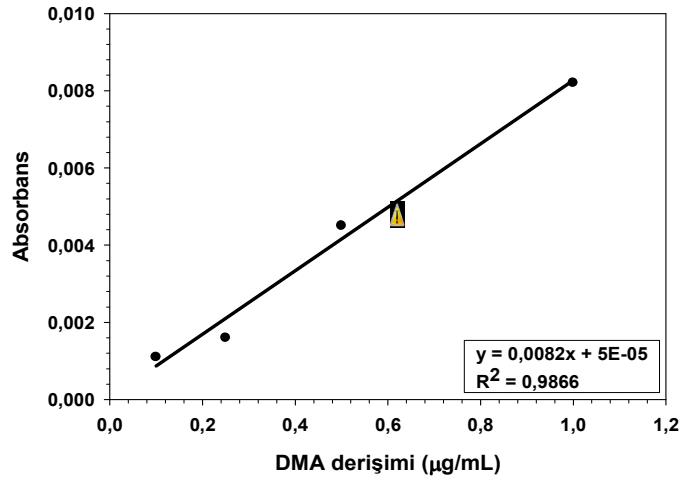
Şekil 7.10. NaCl derişiminin MMA ekstraksiyonuna etkisi (Çalışma koşulları, MMA derişimi: 1,0 mg/L, çözeltili hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, çözeltili pH'ı: 3,0, sıcaklık: 25 °C, ekstraksiyon süresi: 60 dk, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)

7.2.4. Arsenik derişiminin ekstraksiyona etkisi

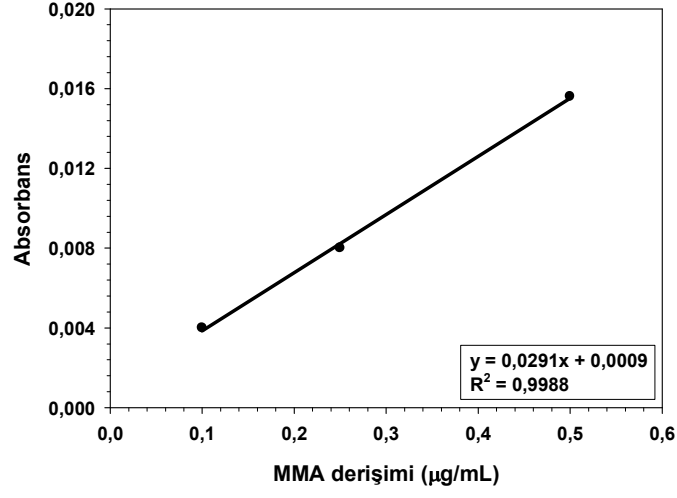
Optimize edilen parametreler kullanılarak arsenik türlerinin derişimlerinin ekstrakte edilen miktara olan etkisi araştırılmıştır. Şekil 7.11-7.13'te verilen sonuçlar, 100,0 µg/L civarındaki As derişimlerinden anlamlı sonuçlar alınabileceğini göstermektedir. Kalibrasyon grafikleri, lineer aralığın yeterince geniş olduğuna, elde edilen absorbans değerleri de As(V) için çok daha düşük derişimlere inilebileceğine işaret etmektedir. Her tür için daha düşük derişimlerin denenmesine devam edilecektir. Özellikle HPLC ve HGAAS'nin birbirine doğrudan bağlanmasıyla birlikte daha düşük derişimlere inilebileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 7.11. As(V) derişiminin ekstraksiyona etkisi (Çalışma koşulları, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı: 3,0, sıcaklık: 25 °C, ekstraksiyon süresi: 60 dk, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)



Şekil 7.12. DMA derişiminin ekstraksiyona etkisi (Çalışma koşulları, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı: 3,0, sıcaklık: 25 °C, ekstraksiyon süresi: 60 dk, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)



Şekil 7.13. MMA derişiminin ekstraksiyona etkisi (Çalışma koşulları, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı: 3,0, sıcaklık: 25 °C, ekstraksiyon süresi: 60 dk, desorpsiyon hacmi: 50 µL, desorpsiyon süresi 60 dk)

BÖLÜM 8

BULGULAR VE TARTIŞMA

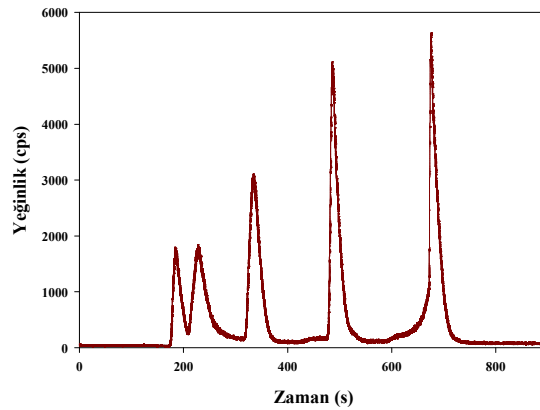
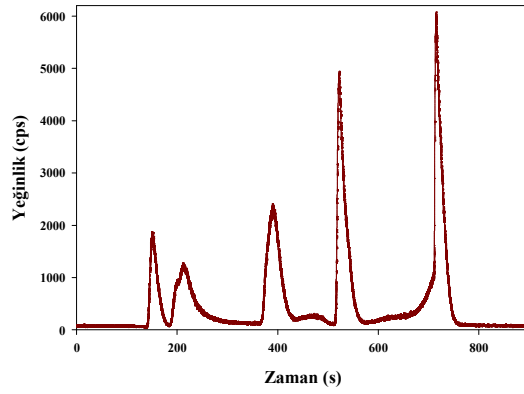
NANOPARÇACIK İLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMİŞ SPME ÇALIŞMALARI

8.1. SPME ile arsenik ekstraksiyonu

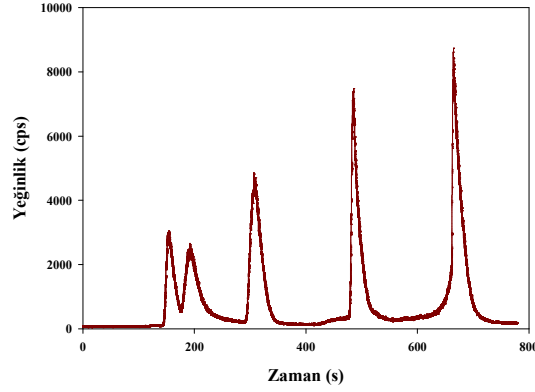
8.1.1. Kromatografik parametrelerin optimizasyonu

Bu çalışmada “quaternary ammonium” gruplarıyla işlevselleştirilmiş 10 µm çaplı polistiren bazlı anyon değiştirici kolon kullanılmıştır. Anyon değiştirici kolonlar ile yapılan çalışmalarda kullanılan tampon çözeltiler genellikle ICP-MS konilerinde tuz birikmesine sebep olduğundan seçilen tampon çözelti büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada ısı işlem ile minimum tuz birikmesine sebep olan ve CO₂, N₂ gibi gazlara dönüşen amonyum karbonat kullanılmıştır. Çalışmada ilk olarak beş arsenik türünün (AsB, As(III), DMA, MMA ve As(V)) kromatografik olarak ayrılma koşulları optimize edilmiştir. 30 mM derişimdeki amonyum karbonat ile gerçekleştirilen kromatografik ayrımın AsB, As(III) ve DMA için yeterli olmaması ayırım için gradient elüsyon uygulanması gerektiğini göstermektedir. Bu amaçla 10 mM (0-4 dk) ve 30 mM (4-13 dk) gradient elüsyon programı uygulanmıştır. Uygulanan gradientin As(III) ve DMA'yı tamamen ayırdığı gözlenirken AsB ve As(III) arasında çok küçük bir birleşim noktasının kaldığı görülmüştür. Tampon çözeltisinin derişiminin 10 mM'dan 5 mM'a indirilmesi bu iki pik arasındaki ayrımı iyileştirmeye yetmemiştir. Kromatografik optmizasyon aşamasında değişik akış hızlarının ayırma olan etkisinin yanı sıra organik matriks değiştirici ilavesinin pik şiddetine ve ayırımına olan etkisi de incelenmiştir. Bazı sonuçlar Şekil 8.1'de gösterilmektedir. Akış hızı 0,6 mL/dk ile 1,0

mL/dk aralığında değiştirilmiş fakat AsB ile As(III) arasındaki ayırımı iyileşmemiştir. Ayrıca, akış hızının azaltılmasıyla pik şiddetinin azaldığı ve piklerin daha yayvan hale geldiği gözlenmiştir. Bu olumsuz gözlemlerin yanı sıra beş türün kolondan çıkma süresi de oldukça uzamıştır. En yüksek pik şiddetinin 1 mL/dk ile elde edilmesi sebebiyle bu akış hızı sonraki çalışmalar için seçilmiştir. 10 mM amonyum karbonat tamponuna %2 metanol ilavesi, AsB ve As(III) piklerinin daha iyi ayrılmasına, ancak As(III) pikinin omuzlanmasına sebep olmaktadır. Metanol oranının %1 ve %0,5 olarak kullanımıyla omuzlanmanın ortadan kalktığı fakat ayrılma ile ilgili elde edilen bulguların tekrarlanır olmadığı gözlenmiştir. Fiberlerle yapılan ilk ekstaksiyon çalışmalarından elde edilen bulgular, geliştirilen fiberin AsB'ye duyarlı olmadığını göstermektedir. Bu nedenle AsB ile As(III) pikleri arasındaki ayırımın iyileştirilmesi çalışmalarına devam edilmemiştir. Elde edilen bulgular doğrultusunda sonraki çalışmalar için kromatografik koşullar, 1 mL/min akış hızı, 10 mM (NH₄)₂CO₃, (pH 8.50, ilk 4 dk) ve 30 mM (NH₄)₂CO₃, (pH 8.50, 4-13 dk) olarak seçilmiştir.



(b)



(c)

Şekil 8.1. Kromatografik koşulların optimizasyonu a) %2 Metanol eklenmiş amonyum karbonat 1 mL/dk akış hızı, b) amonyum karbonat 0,7 mL/dk akış hızı ve c) amonyum karbonat 1 mL/dk akış hızı.

Çalışılan koşullar altında arsenik türlerinin kolondan çıkış sırası AsB, As(III), DMA, MMA ve As(V) olarak gözlenmiştir. Türlerin anyon değiştirici kolonda alıkonma süreleri mobil fazın pH'sı ve arsenik türlerinin iyonlaşma dereceleri ile ilişkilidir. Yüzey yükü pozitif olan AsB, pozitif yüklü “quaternary ammonium” gruplar tarafından itilmekte ve bu nedenle kolondan en az tutunmayla çıkmaktadır. Çalışılan pH'da As(III) nötral formdadır ve bu nedenle kolon ile etkileşime çok az girmektedir. En yüksek negatif yüke sahip olan As(V) pozitif yüklü kolon dolgu maddesiyle en yüksek etkileşime girmekte ve kolondan son olarak ayrılmaktadır.

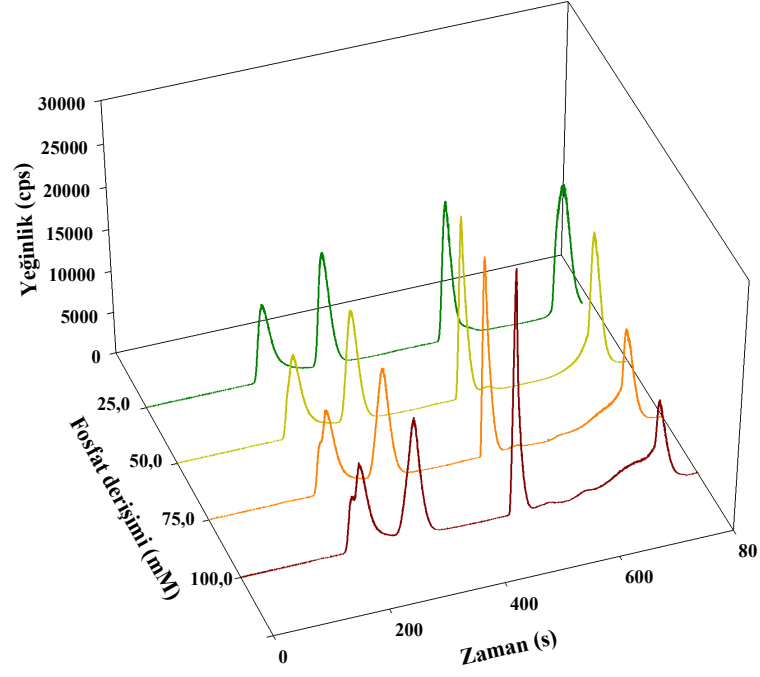
8.1.2. Arsenik türlerinin desorpsiyonu

Çalışmalara, geliştirilen fiber ile ekstrakte edilen arsenik türlerini fiberden geri alacak en uygun eluentin seçimi çalışmaları ile devam edilmiştir. Bu amaçla 0,100 M NaOH, 0,100 M $(NH_4)_2CO_3$ ve 0,100 M KH_2PO_4 çözeltileri eluent olarak denenmiştir. En iyi desorpsiyonun 0,100 M NaOH çözeltisiyle elde edilmiş olmasına rağmen anyon değiştirici kolonda bu eluentin pik dağılmasına sebep olduğu görülmüştür. Kromatografik ayırım için kullanılan $(NH_4)_2CO_3$ tamponu 0,100 M derişimde kullanılarak eluent olarak denenmiş ve bu çözeltinin

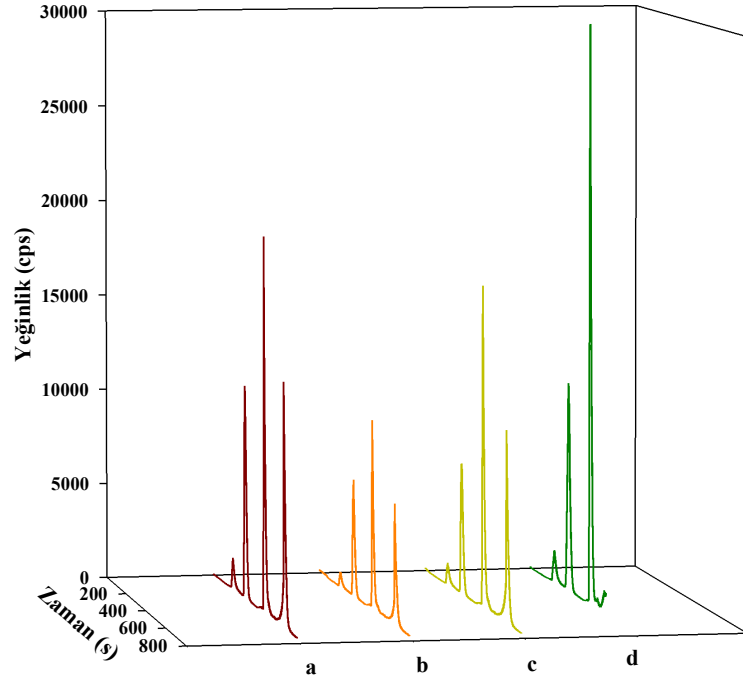
fiberden oldukça az oranda arsenik türlerini desorbe ettiği bulunmuştur. 0,100 M KH_2PO_4 çözeltisi yüksek desorpsiyon sağladığı gibi, kromatografik ayırım ve pik genişlemesine önemli bir bozucu etkiye bulunmamıştır. Bu nedenle daha sonraki desorpsiyon çalışmalarına en uygun eluent olarak belirlenen KH_2PO_4 ile devam edilmiştir. Seçilen eluent çözeltisiyle desorpsiyon süresi incelenmiş, 5, 10, 15, ve 30 dk'lık statik desorpsiyonun yanı sıra ultrasonik banyoda çalkalamalı desorpsiyon denemeleri de yapılmıştır. Ultrasonik desorpsiyon sırasında fiber üzerindeki sıfır değerlikli demir nanoparçacıklarının çözeltiye geçtiği gözlenmiştir. Aynı zamanda çözelti sıcaklığı da artmıştır. Bu sıcaklık artışının kontrol edilmesinin oldukça zor olması nedeniyle ultrasonik desorpsiyona devam edilmemiştir. Yapılan çalışmada 10 dk statik desorpsiyon ile bir defada alınabilecek en yüksek arsenik miktarına ulaşıldığı görülmüş ve sonraki çalışmalarda bu süre kullanılmıştır.

0,100 M fosfat çözeltisiyle HPLC'ye yapılan arsenik enjeksiyonu sonrasında, As(V) pikinde genişleme ve asimetri meydana gelmiştir. Bunun nedeninin, arsenat ve fosfat iyonlarının kolonun aktif fonksiyonel grupları için yarışlı etkileşim göstermesi olduğu düşünülmektedir. Çalışmalar, pik şekillerinde bozulmaya sebep olmadan arsenik türlerini desorbe etmeye yetecek en uygun fosfat derişiminin bulunması yönünde devam etmiştir. Şekil 8.2, pik bozulmasına sebep olmayan en yüksek fosfat derişiminin 50 mM olduğunu göstermektedir. 50 mM ve 100 mM fosfat çözeltileri arasındaki arsenik desorpsiyon şiddeti araştırılmış (Şekil 8.3) ve 100 mM fosfat çözeltisinin 50 mM fosfat çözeltisinden daha iyi desorpsiyon sağladığı bulunmuştur. 100 mM fosfatın piklerde sebep olduğu deformasyon nedeniyle 50 mM fosfat kolona verilecek sınır derişim olarak belirlenmiştir. Bu nedenle 100 mM fosfat ile yapılan desorpsiyon sonrası eluent iki kez seyreltilmiş ve elde edilen kromatogram 50 mM fosfat ile yapılan desorpsiyon sonucunda elde edilen kromatogram ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, 100 mM kullanılarak seyreltme ile elde edilen pik şiddetinin, doğrudan 50 mM ile elde edilen kromatografik pik şiddetinden daha düşük olduğunu göstermektedir. Desorpsiyonda kullanılan eluent hacmi 150,0 μL 'den 300,0 μL 'ye çıkarılmış ve elde edilen kromatogramlar karşılaştırılmıştır. 150,0 μL ile daha iyi ön derişirme elde edildiği ve bunun da kromatografik pik şiddetlerini artırdığı bulunmuştur. Optimize edilen desorpsiyon koşulları; 150,0 μL , 50 mM fosfat çözeltisiyle 10 dk statik desorption olarak belirlenmiştir. Optimize edilen desorpsiyon sonuçları ile fiberden ekstrakte edilen arsenik türlerinin kantitatif olarak desorpsiyonu için gerekli sıralı desorpsiyon denenmiştir. Şekil 8.4'te verilen kromatogramlardan da görüldüğü gibi beşinci desorpsiyondan sonra bile eser

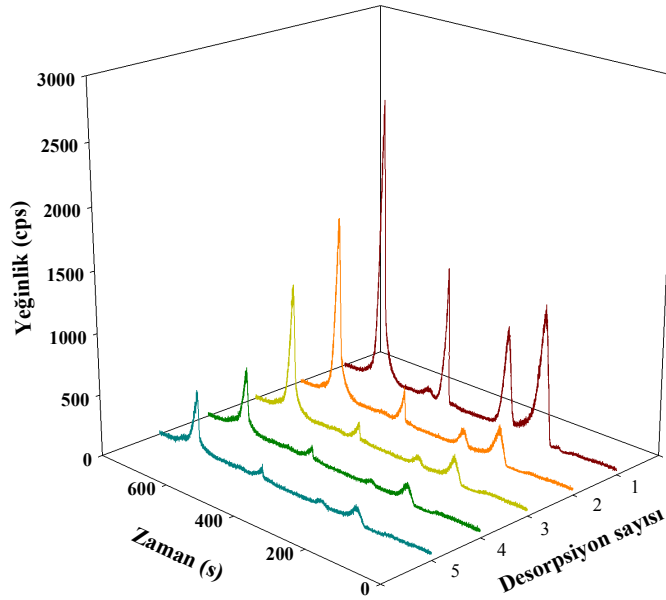
miktarda arsenik kolonda kalmaktadır. Bu, desorpsiyonun denge halinde olduğunu göstermektedir. Bulgular, aynı fiberin tekrar kullanılması öncesi mutlaka uygun bir temizleme basamağı gerektirdiğini göstermektedir.



Şekil 8.2. Desorpsiyon çözeltisi derişiminin arsenik piklerine etkisi.



Şekil 8.3. Desorpsiyon koşullarının optimizasyonu (a) 150 μ L 50 mM fosfat, (b) 300 μ L 50 mM fosfat, (c) 150 μ L 100 mM fosfat iki kez seyreltilmiş ve (d) 150 μ L 100 mM fosfat



Şekil 8.4. Art arda desorpsiyon (Ekstraksiyon koşulları; çözelti pH: 7,0 ekstraksiyon süresi: 30 dk, çözelti hacmi: 15,0 mL, arsenik derişimi: 10,0 μ g/L, karıştırma hızı: 700 rpm. Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 10 dk, desopsiyon hacmi: 150 μ L, eluent derişimi: 50 mM fosfat)

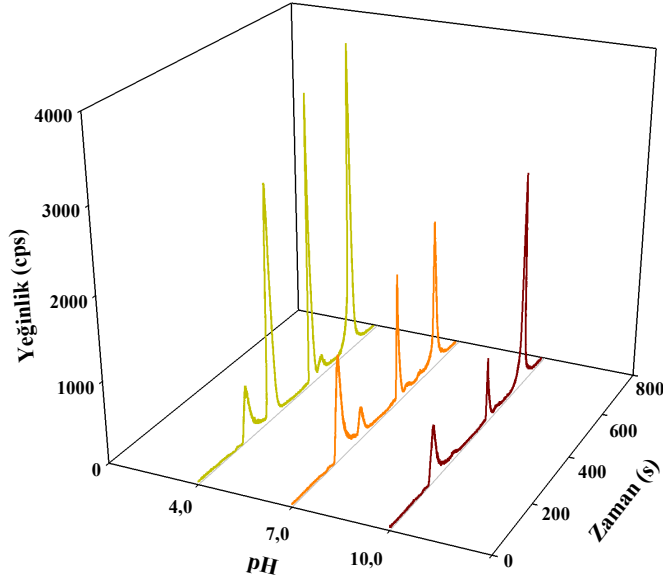
8.1.3. Ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonu

Geliştirilen SPME fiberle ekstraksiyon pH'sı, ekstraksiyon süresi, karıştırma süresi ve iyon şiddetinin ekstraksiyona olan etkisi araştırılmış ve optimize edilmiştir. Optimize edilen koşullarda fiberden fibere olan tekrarlanabilirlik ve aynı fiberin tekrarlı kullanımı incelenmiştir.

8.1.3.1. Çözelti pH'sının arsenik türlerinin ekstraksiyonuna etkisi

SPME fiberleriyle elde edilen arsenik duyarlılığı ekstraksiyon pH'sının incelenmesi ile geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla nZVI-agaroz ve agaroz fiberlerin arsenik ekstraksiyon özellikleri pH 4,0, 7,0 ve 10,0'da incelenmiştir. Temsili asidik, bazik ve nötral pH'lar arsenik türlerinin asidik karakter taşımaları sebebiyle seçilmiştir. Şekil 8.5'de nZVI-agaroz fiberleriyle pH'ya bağlı As(III), As(V), DMA ve MMA ekstraksiyonları gösterilmektedir. As(V), DMA ve MMA için en yüksek ekstraksiyon pH 4,0'te gözlenirken As(III) için pH 7,0'de en uygun ortamı sağlamaktadır. Geliştirilen fiberler pH 10,0'da, çalışılan analitlerin hiç birini önemli ölçüde ekstrakte etmemiştir. Bunun sebebi, çözelti pH'sı 10,0 iken, hem fiber yüzeyi (nZVI için PZC değeri 8,1-8,2) hem de çözeltideki tüm arsenik türlerinin eksi yüklü olmasıdır. Bunun yanı sıra geliştirilen fiberlerle, denenen pH'larda AsB'nin ekstraksiyonu gözlenmemiştir. pH 7,0 olduğunda nZVI'nin yüzey yükü artı olmakta ve eksi yüklü As(V), DMA ve MMA ile elektrostatik etkileşim meydana gelmektedir. Nötral pH'larda As(III)'ün tamamına yakını nötral (H_2AsO_3) formdadır. pH'nın daha da azaltılmasıyla (4,0), As(III) tamamen ve kararlı halde nötral formuna dönüştüğü için pozitif yüklü demir yüzeyiyle etkileşimi azalmaktadır. Bu, pH 4,0'te arsenit sorpsiyonunun azalması olarak sonuçlara yansımaktadır. Diğer taraftan, DMA, MMA ve As(V) türleri pH 4,0'te çözeltide halen eksi yüklü formları halinde bulunmaktadır. Bu pH'da nZVI yüzeyindeki artı yük iyice artmakta ve bu da anyonik formdaki arsenik türleriyle daha kuvvetli bir etkileşim sağlamaktadır. Literatürde sıfır değerlikli demir nanoparçacıkları ile değişik analitlerle yapılan sorpsiyon çalışmalarında sorpsiyon mekanizmaları verilmektedir. Ağırlıklı olarak öne sürülen mekanizmalar, analitin indirgenerek çözeltiden uzaklaştırılması ve demir oksit tabakasına adsorpsiyon şeklinde verilmektedir. Bu çalışmada ekstrakte edilen analitler HPLC kolonuna desorpsiyon sonrası verilmekte ve doğrudan enjekte edilen analitler ile aynı alıkonma özellikleri göstermektedir. Bulgular sorpsiyonun daha çok elektrostatik olarak gerçekleştiğini

desteklemektedir. Ticari SPME fiberleri ile yapılan çalışmalar, asidik ya da bazik analitlerin nötral halleriyle daha iyi ekstrakte edildiklerini göstermektedir. Bu çalışmada ise ekstraksiyonun daha çok elektrostatik etkileşim ile gerçekleştiği, bu nedenle ticari fiberlerden farklı bir mekanizmanın söz konusu olduğu değerlendirilmektedir.

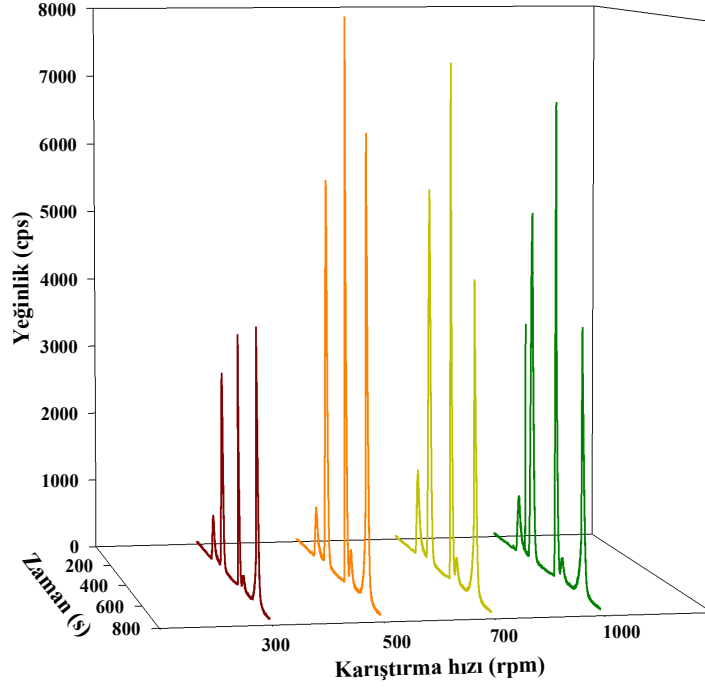


Şekil 8.5. Çözelti pH'sının As türlerinin ekstraksiyonuna etkisi (Ekstraksiyon koşulları; ekstraksiyon süresi: 60 dk, çözelti hacmi: 15,0 mL, arsenik derişimi: 10,0 µg/L, karıştırma hızı: 300 rpm. Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 10 dk, desorpsiyon hacmi: 150 µL, eluent derişimi: 50 mM fosfat)

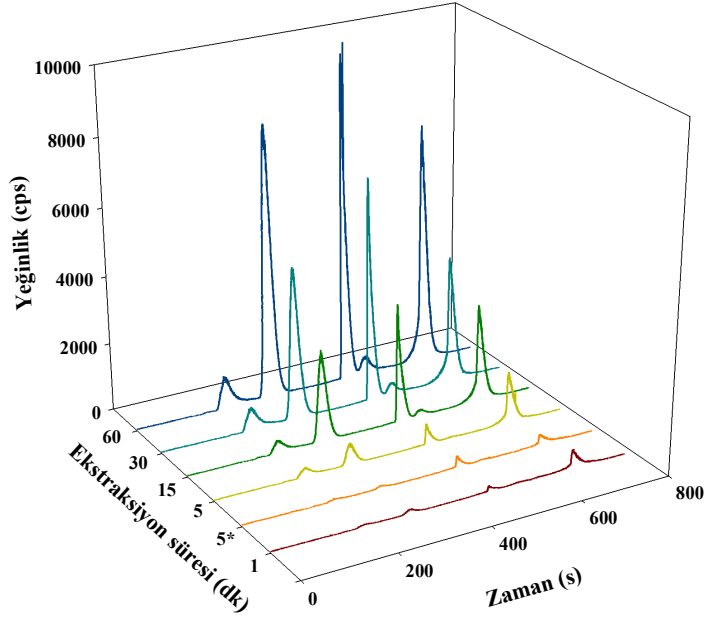
8.1.3.2. Karıştırma hızı ve süresinin arsenik türlerinin ekstraksiyonuna etkisi

SPME metotlarının ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonu aşamasında en önemli parametrelerden biri karıştırma hızıdır. Anılan arsenik türlerinin ekstraksiyonu için en uygun karıştırma hızının belirlenmesi çalışmalarında arsenik içeren çözeltilere daldırılan fiberler 300, 500, 700 ve 1000 rpm'de karıştırılmıştır. Süre sonunda fiberler çözeltilerden alınarak desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Bu çalışmada diğer parametreler; çözelti pH'sı: 4,0, As derişimi: 10,0 µg/L, çözelti hacmi: 15,0 mL ve ekstraksiyon süresi: 30 dk olarak

seçilmiştir. Sonuçlar Şekil 8.6(a)'da verilmektedir. Literatürdeki pek çok SPME çalışmasından da bilindiği üzere karıştırma hızının artması ekstrakte edilen analit miktarını artırmaktadır. Bu çalışmada en uygun karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlenmiştir. Daha yüksek karıştırma hızlarında analit pik yüksekliklerinde görülen azalmanın, bu hızlarda çözelti içinde oluşan girdabın fiber-çözelti etkileşimini azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 8.6. (a) Karıştırma hızının ve (b) karıştırma süresinin As türlerinin ekstraksiyonuna etkisi. (Ekstraksiyon koşulları; çözelti pH: 4,0, çözelti hacmi: 15,0 mL, arsenik derişimi: 10,0 µg/L. Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 10 dk, desorpsiyon hacmi: 150 µL, eluent derişimi: 50 mM fosfat)

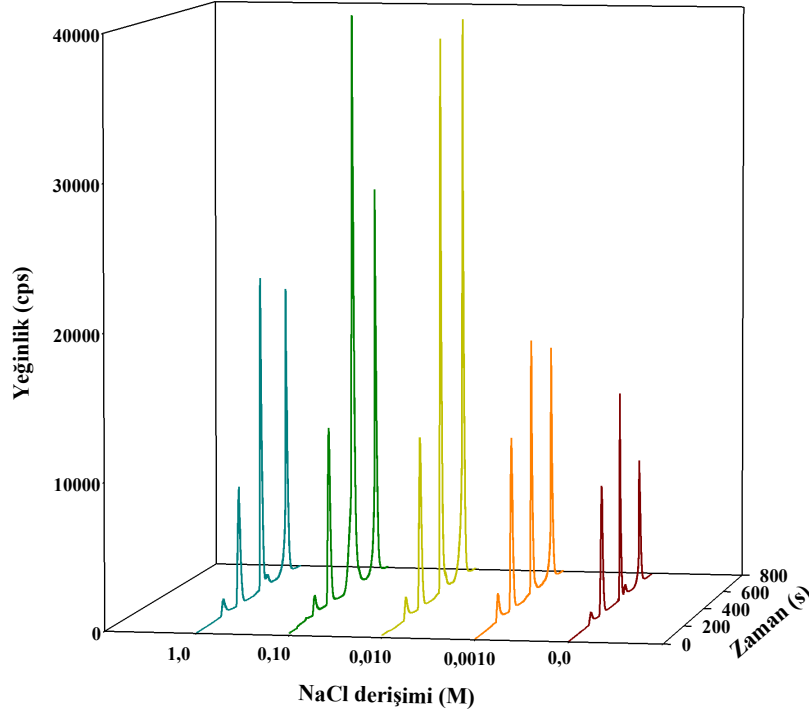
En uygun ekstraksiyon süresinin belirlenmesi için 1, 5, 15, 30 ve 60 dk karıştırma süreleri denenmiştir. Diğer parametreler, önceki optimizasyon basamaklarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda, çözelti pH'sı 4,0, As derişimi 10,0 µg/L, çözelti hacmi 15,0 mL ve karıştırma hızı 700 rpm olarak seçilmiştir. Bu çalışmaya ek olarak 5 dk statik ekstraksiyon da diğer parametreler sabit tutularak denenmiştir. Şekil 8.6(b)'de gösterilen sonuçlardan da anlaşıldığı gibi ekstraksiyon süresinin arttırılmasıyla ekstrakte edilen arsenik miktarlarında önemli artış olmaktadır. Hatta, 60 dk ekstraksiyon sonunda bile denge koşullarına ulaşamamaktadır. Bulgular, literatürdeki pek çok çalışmadan farklı olarak, özellikle gaz fazından (headspace) ekstraksiyon çalışmaları ile örtüşmeyen uzun ekstraksiyon sürelerine işaret etmektedir. Bu çalışmada geliştirilen fiberler doğrudan çözelti içine daldırılmakta ve

analit ekstraksiyonu bu yolla gerçekleştirilmektedir. Gaz fazı çalışmalarında analitin uçuculuğunu arttırmak için kullanılan türevlendirme ajanlarına başvurulmaması, kullanılan yöntemin önemli avantajlarından biridir. SPME fiberleri ile gerçekleştirilen ekstraksiyon sürelerine, kaplama kalınlığı, difüzyon katsayısı, analitin fiber kaplama ve çözelti arasındaki dağılım katsayısı gibi parametreler etki etmektedir. Bu çalışmada da ekstraksiyon için uzun süreye ihtiyaç olması fiber kalınlıkları ile ilişkilendirilmiştir. SEM görüntüleri, kaplama sonrası fiber çapının 220 µm olduğunu göstermektedir. Ancak, çözeltiliye daldırılan fiberler birkaç dakika içinde, fiber üzerindeki agarozun şişmesi ile yaklaşık iki katı çapa ulaşmaktadır. Kalın kaplamanın iç kesimlerinde yer alan nanoparçacıkların da çözelti içindeki denge koşullarına ulaşması için uzun süre gerekmektedir. Uzun karıştırma sürelerinin yöntemin pratik kullanımı üzerinde olumsuz etki teşkil edeceği düşüncesiyle, sonraki çalışmalarda ekstraksiyon süresi 60 dk olarak seçilmiştir. Reaksiyon dengeye ulaşmamış olsa da, ekstraksiyon işlemi çok kesin bir şekilde 60 dk sonunda durdurulmuş ve bu sayede ekstrakte edilen analit miktarında görülebilecek olası sapmaların önüne geçilmeye çalışılmıştır.

8.1.3.3. Arsenik türlerinin ekstraksiyonuna tuz derişiminin (iyon şiddetinin) etkisi

İyon şiddetinin ekstraksiyona etkisi farklı derişimlerdeki NaCl varlığında incelenmiştir. 1,0 M, 0,10 M, 0,010 M ve 0,0010 M NaCl çözeltilerine 10,0 µg/L arsenik eklenmiş ve çözelti pH'sı 4,0'e ayarlanmıştır. Diğer ekstraksiyon parametreleri, çözelti hacmi 15,0 mL, ekstraksiyon süresi 60 dk, karıştırma hızı 700 rpm olarak seçilmiştir. Bu çalışma için seçilen anyon değiştirici kolondan Cl⁻ iyonları da sıyrılmaktadır. Bilindiği üzere ICP-MS ile gerçekleştirilen arsenik tayin çalışmalarında poliatomik girişim sıklıkla karşılaşılan sorunlardan biridir. Klor iyonları ile plazmadaki argon birleşmekte (Ar⁴⁰Cl³⁵) ve tek izotopa sahip arsenik (As⁷⁵) ile aynı kütlede sinyal vermektedir. Bu, çözeltideki arsenik derişiminin olduğundan daha yüksek görünmesine sebep olmaktadır. Bu çalışmada poliatomik girişim etkisinin bertaraf edilmesi için ICP-MS cihazının "octopole reaksiyon hücresi" kullanılmıştır. Bunun yanı sıra 100,0 mg/L derişimde hazırlanan NaCl çözeltilisinin pH'sı ayarlanarak optimize edilen koşullarda fiberler ile ekstraksiyon yapılmış, desorpsiyon sonrası çözelti HPLC-ICPMS'e enjekte edilerek kromatogramda olası bir klor piki aranmıştır. Bulgular, geliştirilen fiberin çözeltideki klor iyonlarına duyarlı olmadığı yönündedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda iyon şiddeti çalışmalarında girişim düzeltme eşitliklerine ihtiyaç

olmadığına karar verilmiştir. İyon şiddeti ile ilgili sonuçlar Şekil 8.7’de gösterilmektedir. Sonuçlar, tuzlu çözeltilerde saf suya göre daha fazla arsenik ekstrakte edildiğini desteklemektedir. Benzer bulgular literatürde özellikle organik analitlerle gerçekleştirilen pek çok çalışmada da gözlenmiştir.



Şekil 8.7. İyon şiddetinin As türlerinin ekstraksiyonuna etkisi. (Ekstraksiyon koşulları; ekstraksiyon süresi: 60 dk, çözelti hacmi: 15,0 mL, arsenik derişimi: 10,0 µg/L, karıştırma hızı: 700 rpm, çözelti pH: 4,0. Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 10 dk, desorpsiyon hacmi: 150 µL, eluent derişimi: 50 mM fosfat)

8.1.4. Geliştirilen metodun analitik performansı

nZVI-agaroz fiberleri ile optimize edilen koşullarda elde edilen karakteristik kalibrasyon grafik değerleri, her bir arsenik türü için ultra saf su ve 0,010 M NaCl için olmak üzere Tablo 8.1’de verilmektedir. Elde edilen regresyon katsayıları, özellikle 0,010 M NaCl içinde gerçekleştirilen çalışmalarda, pik alanı ile arsenik derişimi arasında oldukça iyi bir

korelasyon olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte deteksiyon limiti (LOD_{3s}) ve kantitasyon limiti de (LOQ_{10s}) hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 8.1’de verilmektedir. Ulaşılan LOQ ve LOD değerleri metodun oldukça başarılı bir noktada olduğuna işaret etmektedir. Diğer taraftan geliştirilen metodun analitik performansı gün içi ve günler arası analitlerin ekstraksiyonu için bağıl standart sapmaları (sırasıyla 10 ve 4 fiber için) belirlenerek araştırılmıştır. DMA dışında çalışılan tüm arsenik türleriyle daha düşük bağıl standart sapmalar belirlenmiştir (Tablo 8.2).

Tablo 8.1. Hazırlanan SPME fiberlerle elde edilen tipik kalibrasyon grafikleri (Ekstraksiyon koşulları; ekstraksiyon süresi: 60 dk, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 700 rpm, çözelti pH’sı: 4,0. Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 10 dk, desorpsiyon hacmi: 150 μ L, eluent derişimi: 50 mM fosfat)

Tür	Ultra-saf su				0,010 M NaCl	
	Eşitlik	R^2	LOD μ g/L	LOQ μ g/L	Eşitlik	R^2
As(III)	$y= 20171x + 5792,7$	0,9769	0,030	0,101	$y= 28767x + 3072,2$	0,9938
DMA	$y= 243729x + 660,3$	0,9991	0,003	0,009	$y= 221457x - 5081,4$	0,9994
MMA	$y= 75657x + 28958$	0,9843	0,112	0,373	$y= 450683x + 22158$	0,9984
As(V)	$y= 296373x + 2408$	0,9999	0,075	0,251	$y= 468509x + 53620$	0,9984

Tablo 8.2. Gün içi ve günler arası ekstraksiyon bağıl standart sapması

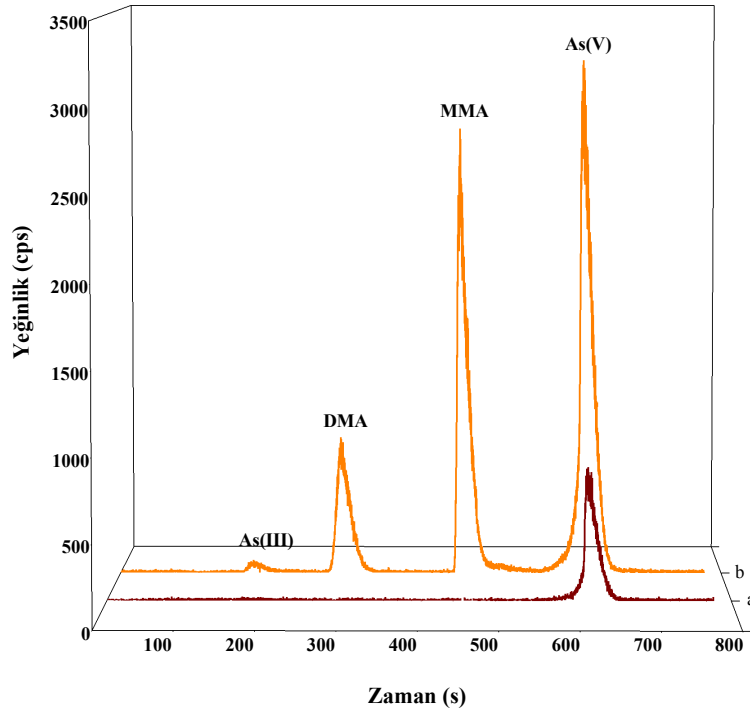
As Türü	Gün içi RSD (%)	Günler arası RSD (%)
As(III)	15,5	16,4
DMA	8,3	6,4
MMA	7,3	10,6
As(V)	6,5	14,0

8.1.5. Metot validasyonu

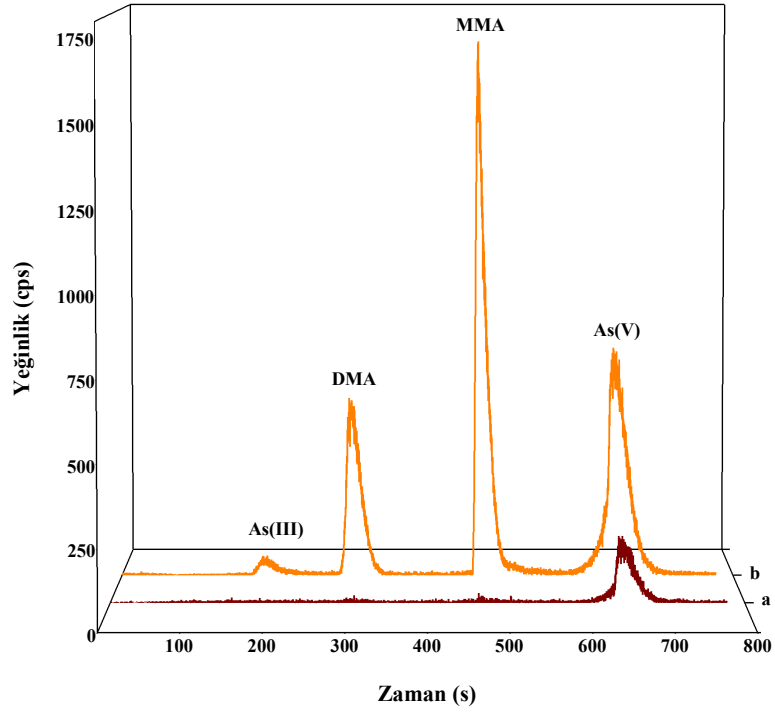
Önerilen metodun validasyonu, çeşitli sıvı numunelerin oldukları halde ve arsenik katkılıandıktan sonraki arsenik tür ve derişimlerinin belirlenmesi (Şekil 8.8, 8.9 ve 8.10) ve standart referans madde uygulamaları ile (Şekil 8.11 ve 8.12) gerçekleştirilmiştir. İYTE kampüsü çeşme suyu (Şekil 8.8), şişelenmiş içme suyu (Şekil 8.9) ve Kızıldere/Aydın Jeotermal Tesislerinden alınan jeotermal su numunelerinin (Şekil 8.10) arsenik miktar ve türleri tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.3'te özetlenmektedir. Çeşme ve şişelenmiş sulara arseniğin yüksek oksidasyon basamağında olması beklenmektedir. Bulgular, anılan sulardaki arseniğin beklendiği gibi As(V) formunda olduğunu, ayrıca çeşme ve şişe sularındaki arsenik derişiminin sırasıyla 0,99 µg/L ve 1,57 µg/L olduğunu göstermektedir. Jeotermal sular ile gerçekleştirilen çalışmalar ise bu sulardaki arseniğin inorganik bileşikler halinde, hem As(III) hem de As(V) formunda bulunduğuna işaret etmektedir. Jeotermal sular az oksijenli-indirgeyici özellikte olduğundan, yüzey sularından oldukça farklı bir şekilde yüksek As(III)/As(V) oranına sahiptir (Şekil 8.10). Kromatogramda, 750 s civarında, bu iki inorganik arsenik türünün haricinde üçüncü bir pik daha görülmüştür. Çalışılan organoarsenik türlerinden herhangi birinin alıkonma süresiyle örtüşmeyen bu pikin özellikle kükürt oranı yüksek sulara gözlenen tiyoarsenata ait olduğu düşünülmektedir. Analiz edilen jeotermal sudaki sülfat derişiminin 600-1000 mg/L olması, tiyoarsenat olasılığını desteklemektedir. Jeotermal suların kimyasal bileşimleri Tablo 8.4-8.6'da gösterilmektedir. Oldukça yüksek toplam çözünmüş madde varlığında bile, yeni geliştirilen SPME fiberler ile üç arsenik türünün belirlenmiş olması uygulanan metodun başarısını göstermektedir. Gerçek numunelerin yanında standart referans maddeler de (SRM, NIST, Natural Water – Trace Elements, Cat. No. 1643e ve Arsenic Species in Frozen Human Urine, Cat. No. 2669) metodun validasyonu için denemiştir. Dondurulmuş insan idrarındaki arsenik türlerinin sertifika değerleri ile uygulanan metodoloji ile bulunan değerler arasında oldukça iyi bir korelasyon olduğu söylenebilir. SRM 1643e'deki arseniğin sertifika değeri (60 µg/L) ile bulunan 59 µg/L değeri, geliştirilen metodun gerçek numune uygulamaları için oldukça başarılı olduğunun göstergesidir.

Tablo 8.3. Geliştirilen fiberlerle metot validasyonu (Ekstraksiyon koşulları; ekstraksiyon süresi: 60 dk, çözelti hacmi: 15,0 mL, karıştırma hızı: 700 rpm, çözelti pH: 4,0. Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 10 dk, desorpsiyon hacmi: 150 μ L, eluent derişimi: 50 mM fosfat)

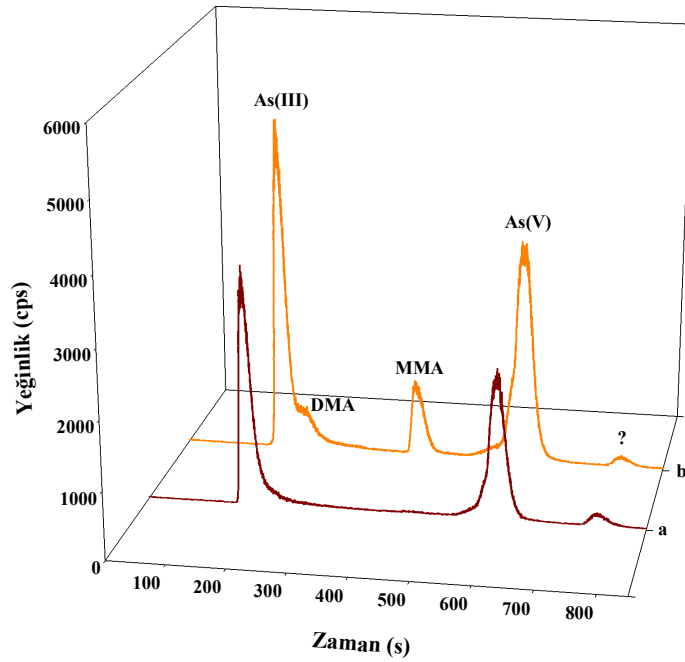
As Türü	Şişelenmiş Su μ g/L	Çeşme Suyu μ g/L	SRM 1643e μ g/L	SRM 2669 μ g/L
As(III)	-	-	-	5,27
DMA	-	-	-	-
MMA	-	-	-	-
As(V)	1,57 (\pm 0,09)	0,99 (\pm 0,14)	59,00 (\pm 1,23)	5,99



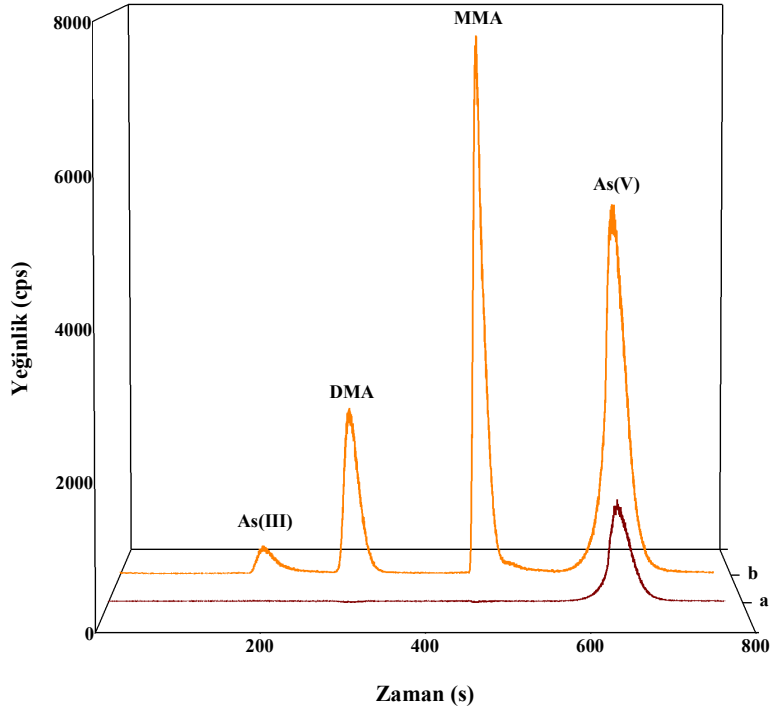
Şekil 8.8. Çeşme suyu ekstraktı (a) çeşme suyu ve (b) 1,0 μ g/L arsenik türlerinden eklenmiş çeşme suyu (2 kez seyreltilmiş örnek).



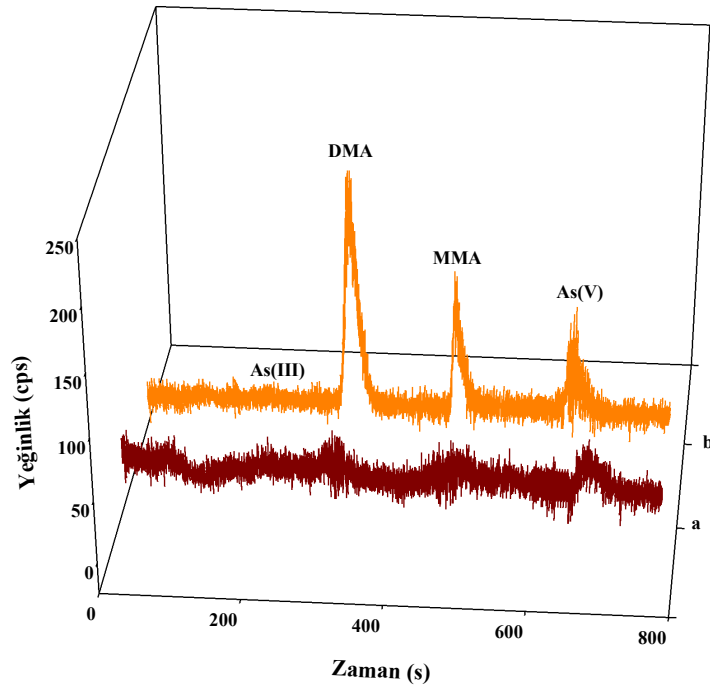
Şekil 8.9. Şişe suyu ekstraktı (a) şişe suyu ve (b) 2,0 µg/L arsenik türlerinden eklenmiş şişe suyu (2 kez seyreltilmiş örnek).



Şekil 8.10. Jeotermal su ekstraktı (a) seyreltilmiş jeotermal su ve (b) 10.0 µg/L arsenik eklenmiş seyreltilmiş jeotermal su (50 kez seyreltilmiş örnek).



Şekil 8.11. SRM 1643e ekstraktı (a) seyreltilmiş SRM 1643e ve (b) 10.0 µg/L arsenik eklenmiş seyreltilmiş SRM 1643e (10 kez seyreltilmiş örnek).



Şekil 8.12. İdrar örneği ekstraktı (a) seyreltilmiş idrar örneği ve (b) seyreltilmiş SRM 2669 (25 kez seyreltilmiş örnek).

Tablo 8.4. Jeotermal örneklerin elementel bileşimi

Element	Sr	B	In	Ba	Tl	Pb	Co
Örnek	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
KD20 savak	1,46	19,67	0,45	71,50	0,27	0,81	*
KD20 savak öncesi	1,24	16,62	0,01	60,45	*	2,31	*
KD20 savak sonrası	1,31	17,94	0,28	69,75	*	1,52	*
R3 savak	2,43	16,02	*	59,70	1,44	4,83	*
R3 savak öncesi	2,18	13,86	*	54,10	0,31	1,70	*
R3 savak sonrası	2,21	14,49	*	52,15	*	3,59	*
KD13 savak sonrası	1,90	15,80	*	109,25	0,41	10,31	*
KD13 savak öncesi	1,91	15,66	*	78,85	*	13,81	*
KD13 savak	1,96	17,77	*	85,45	0,97	0,02	*

Tablo 8.4. Jeotermal örneklerin elementel bileşimi

Element	Ga	Ag	Cd	As	Cu	Zn
Örnek	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
KD20 savak	7,54	*	*	675,50	22,73	*
KD20 savak öncesi	6,01	*	*	465,45	35,27	*
KD20 savak sonrası	7,55	*	*	538,50	23,75	*
R3 savak	5,82	*	*	768,00	35,76	*
R3 savak öncesi	4,72	*	*	645,50	31,23	*
R3 savak sonrası	4,33	*	*	624,50	16,37	*
KD13 savak sonrası	13,98	*	*	560,50	62,75	38,33
KD13 savak öncesi	9,46	*	*	542,50	13,94	*
KD13 savak	10,34	*	*	634,50	17,21	*

Tablo 8.4 Jeotermal örneklerin elementel bileşimi

Element	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Bi
Örnek	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
KD20 savak	537,00	1,78	*	49,70	*	*
KD20 savak öncesi	508,50	90,20	0,66	322,55	22,23	*
KD20 savak sonrası	551,50	13,31	9,30	123,65	42,98	*
R3 savak	425,15	3,46	1,71	184,40	4,30	*
R3 savak öncesi	340,70	5,29	10,78	503,50	0,24	*
R3 savak sonrası	393,85	2,49	*	215,25	*	*
KD13 savak sonrası	504,00	4,27	15,56	759,00	4,94	*
KD13 savak öncesi	343,55	2,64	*	8,64	1,79	*
KD13 savak	367,70	1,12	*	49,43	*	*

Tablo 8.5. Jeotermal örneklerin katyon içeriği

Element	Katyon Derişimi (mg/L)				
Örnek	Li	Na	K	Mg	Ca
R3 savak	3,14	1408,78	93,82	1,23	24,30
R3 separatör öncesi	2,69	1235,78	79,70	1,08	21,20
R3 separatör sonrası	2,83	1175,68	84,51	1,04	21,77
KD13 savak	3,92	1302,07	136,14	0,54	12,67
KD13 Separatör öncesi	3,49	1172,64	114,40	0,36	11,38
KD13 Separatör sonrası	3,53	1174,26	120,00	0,43	11,52
KD20 savak	3,81	1352,81	138,45	0,34	9,43
KD20 separatör öncesi	3,14	1162,91	118,67	0,29	7,84
KD20 separatör sonrası	3,41	1223,57	124,75	0,30	8,57

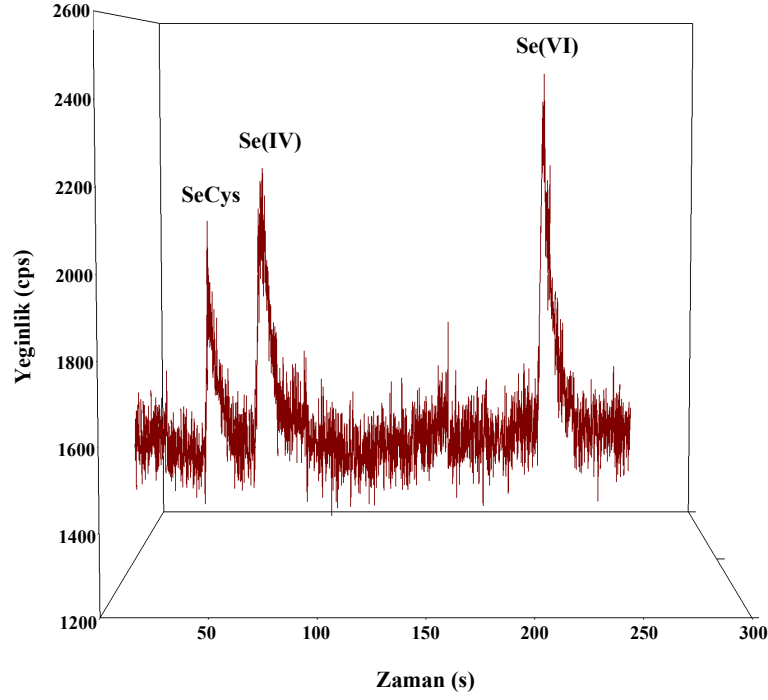
Tablo 8.6. Jeotermal örneklerin anyon içeriği

Element	Anyon Derişimi (mg/L)					
Örnek	Flor	Klor	Brom	Nitrat	Fosfat	Sulfat
R3 savak	10,98	117,81	0,48	0,15	---	909,07
R3 separatör öncesi	10,80	110,55	0,59	---	0,13	845,67
R3 separatör sonrası	10,88	108,63	0,49	0,11	---	834,38
KD13 savak	21,92	116,96	0,48	1,18	0,17	1005,77
KD13 Separatör öncesi	18,95	88,43	0,43	0,87	---	670,98
KD13 Separatör sonrası	19,50	96,54	0,42	---	---	713,11
KD20 savak	31,28	120,28	0,55	0,27	0,41	995,42
KD20 separatör öncesi	26,69	102,04	0,44	0,05	0,45	836,94
KD20 separatör sonrası	28,59	104,37	0,49	0,06	0,79	877,28

8.2. SPME ile selenyum ekstraksiyonu

8.2.1. Kromatografik parametrelerin optimizasyonu

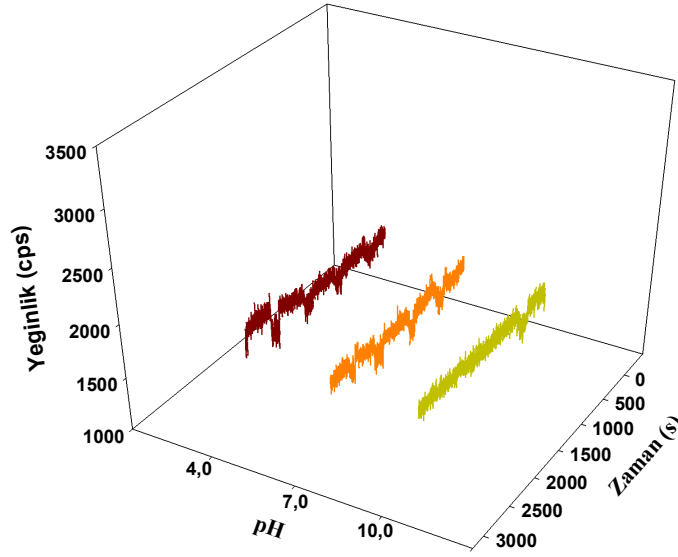
Selenyum türlerinin kromatografik ayrımları silika bazlı kuvvetli anyon değiştirici kolon Ionosphere 5A (200 mm x 3.0 mm, 5 µm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen fiber kaplamalarındaki fonksiyonel nanoparçacıklar (ZrO₂, CeO₂ ve nZVI), projenin katı faz ekstraksiyon (SPE) kısmında da selenyum ve organoselenyum sorpsiyonunda kullanılmıştır. İlgili bölümlerden de hatırlanacağı gibi bu sorbentler ile etkin SeMet sorpsiyonu gerçekleşmemektedir. Bu nedenle SPME fiber kaplamaları olarak değerlendirilmesi aşamasında kromatografik optimizasyon işlemi sadece Se(IV), Se(VI) ve SeCys'i ayırmak için yapılmıştır. Kuvvetli anyon değiştirici kolonda ayrımı gerçekleşen selenyum türleri, kurulan online bağlantı sayesinde ICP-MS'e gönderilmiş ve 'time resolved analysis' modunda ⁷⁸Se izotopu takip edilmiştir. HPLC-ICPMS bağlantısı, arsenik türlemesi kısmında gösterildiği gibidir. Arsenik türleri ile gerçekleştirilen kromatografik çalışmalardaki ilgili tartışma kısmından hatırlanacağı üzere, anyon değiştirici kolonlarda özellikle ICP-MS'in detektör olarak kullanılması durumunda, HPLC'de kullanılan mobil fazların ICPMS konilerinde tuz birikimine yol aması olasıdır. Bu nedenle selenyum ayrımı için ICP-MS konilerinde tuz birikimine sebep olmayacağı düşünülen amonyum sitrat taşıyıcı faz olarak seçilmiştir. Se(IV), Se(VI) ve SeCys'in birlikte enjekte edildiği kolonda 1 mL/dk akış hızıyla 10 mM amonyum sitrat (pH: 5,0) mobil faz olarak kullanıldığında Se(IV) ile SeCys piklerinin birbirine karıştığı görülmüştür. Akış hızı 0,6 mL/dk'ya kadar düşürüldüğünde bile bu iki pik arasında ayrımın yeterli olmadığı gözlenmiştir. Se(IV) ve SeCys piklerini ayırmak için gradient elüsyon programı uygulanmış ve en iyi ayrım 2 mM (1-2,5 dk), 2 mM-10 mM arası gradient geçiş (2,5-5 dk) ve 10 mM (5-8 dk) ammonyum sitrat (pH 5,0) ile sağlanmıştır. Elde edilen kromatogram Şekil 8.13'te gösterilmiştir.



Şekil 8.13. Selenyum türlerinin kromatografik ayrımı

8.2.2. Geliştirilen SPME fiberleriyle selenyum ekstraksiyonu

Kapiler tüp kalıplama yöntemiyle geliştirilen agaroz, nZVI-agaroz, ZrO₂-agaroz, nZVI-ZrO₂-agaroz ve nZVI-CeO₂-agaroz fiberleri asidik, nötral ve bazik pH'lar seçilerek Se(IV), Se(VI) ve SeCys ekstraksiyonu için denenmiştir. Şekil 8.14'te gösterilen kromatogramlar, agaroz matrisinin (kör) selenyum türlerine duyarlı olmadığını göstermektedir.

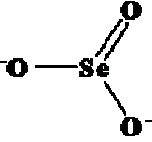
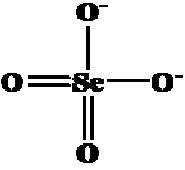
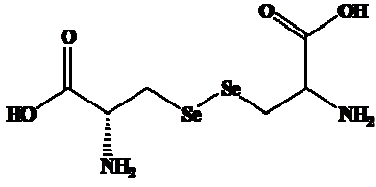


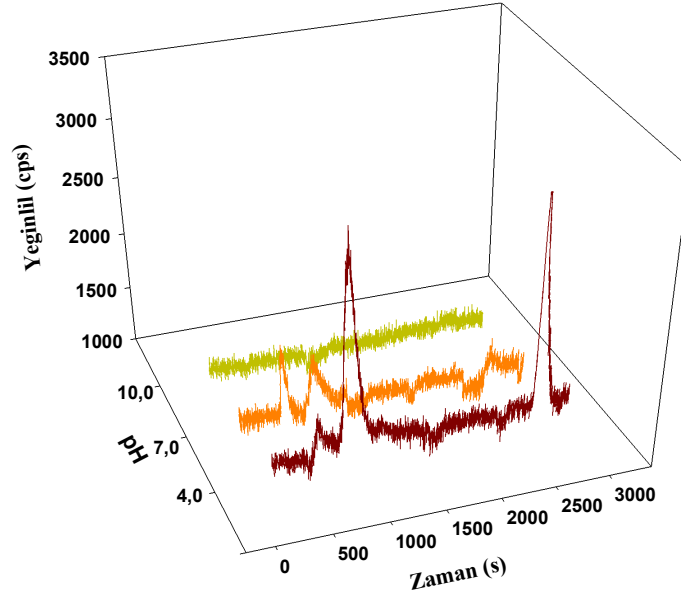
Şekil 8.14. Agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonu (Ekstraksiyon koşulları; ekstraksiyon süresi: 60 dk, çözelti hacmi: 15,0 mL, selenyum derişimi: 20,0 µg/L, karıştırma hızı: 700 rpm, Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 30 dk, desorpsiyon hacmi: 150 µL, eluent derişimi: 50 mM sitrat)

Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi nZVI parçacıklarının izo-elektrik noktası 8,1-8,2 arasındadır. Sorbent yüzeyi, pH'nın 8'in altında olduğu durumlarda artı, pH'nın 8'in üstünde olduğu durumlarda ise eksi yüküdür. Kullanılan selenyum türleri ve pKa değerleri Tablo 8.7'de gösterilmiştir. nZVI-agaroz fiberleriyle yapılan selenyum ekstraksiyonları Şekil 8.15'te verilmektedir. Sonuçlar, bu fiberin selenyum türlerini pH 10,0'da ekstrakte etmediğini; Se(IV) ve Se(VI) için pH 4,0'ün, SeCys için ise pH 7,0'nin en uygun pH değerleri olduğunu göstermektedir. pH 10,0'da Se(IV) ve Se(VI) (-2), SeCys ise (-) yüküdür. SPME fiberinin yüzeyi de eksi yüklü olduğu için elektrostatik etkileşime dayalı ekstraksiyon gerçekleşmemektedir. pH'nın 8'in altına düşmesiyle (4,0 ve 7,0 durumunda) fiber yüzeyinin artı, selenyum türlerinin ise eksi yüke sahip olmaları, elektrostatik etkileşime sebep olmakta ve ekstraksiyon gözlenmektedir. Çözelti pH'sı 4,0 iken Se(IV) ve Se(VI) için ekstraksiyonun artması şu şekilde açıklanabilir: pH 4,0'te her iki selenyum türü pH 7,0'deki gibidir. Yani yüzey yükleri her iki pH'da da aynıdır. Fakat pH'nın 7,0'den 4,0'e inmesiyle fiber yüzeyindeki artı yük ve böylece yüzey ile analitler arasındaki elektrostatik etkileşim artmıştır.

SeCys pH 4,0 civarında (-2) yüklüdür; ancak pH 7,0'de (-3) yüklü formu da kısmi olarak bulunmaktadır. Bu, elektrostatik etkileşimin bu pH'da daha yüksek olmasını sağlamaktadır.

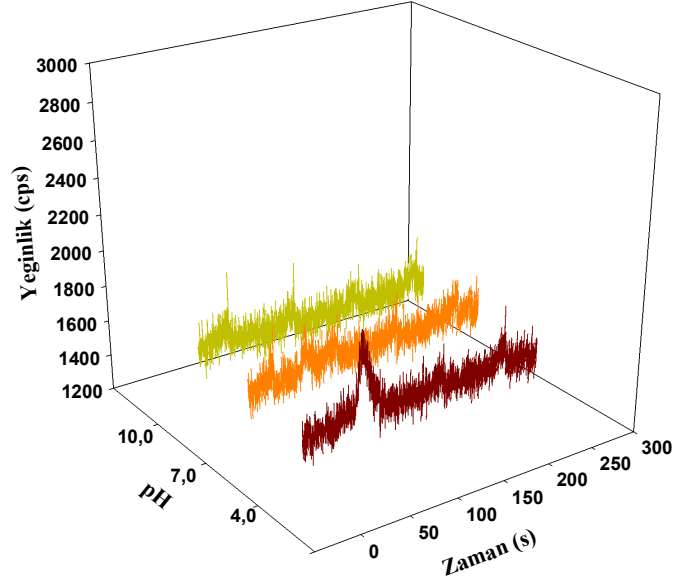
Tablo 8.7. Kullanılan selenyum türleri ve pKa değerleri

Se türü	Yapısı	pKa
Selenit Se(IV)		2,5 7,3
Selenat Se(VI)		1,9
Selenosistin SeCys		1,7 2,3 7,9 9,8



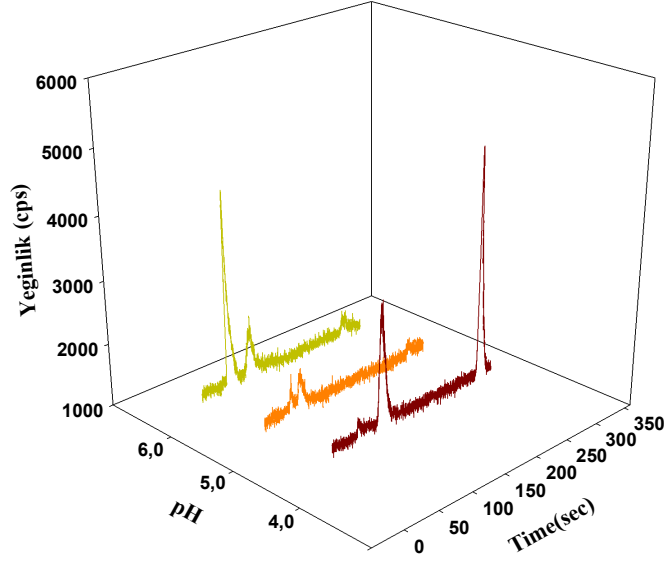
Şekil 8.15. nZVI-agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonu (Ekstraksiyon koşulları; ekstraksiyon süresi: 60 dk, çözelti hacmi: 15,0 mL, selenyum derişimi: 20,0 µg/L, karıştırma hızı: 700 rpm, çözelti pH: 4,0. Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 30 dk, desorpsiyon hacmi: 150 µL, eluent derişimi: 50 mM sitrat)

ZrO₂-agaroz fiberleriyle gerçekleştirilen ekstraksiyon sonuçları Şekil 8.16'da verilmektedir. Ekstraksiyonun sadece pH 4,0'te gerçekleşmesi ve sadece Se(IV) ile Se(VI) piklerinin gözlenmesinden dolayı bu fiberler ile çalışmaya devam edilmemiştir. Benzer bulgular CeO₂-agaroz fiberleriyle de gözlenmiştir.

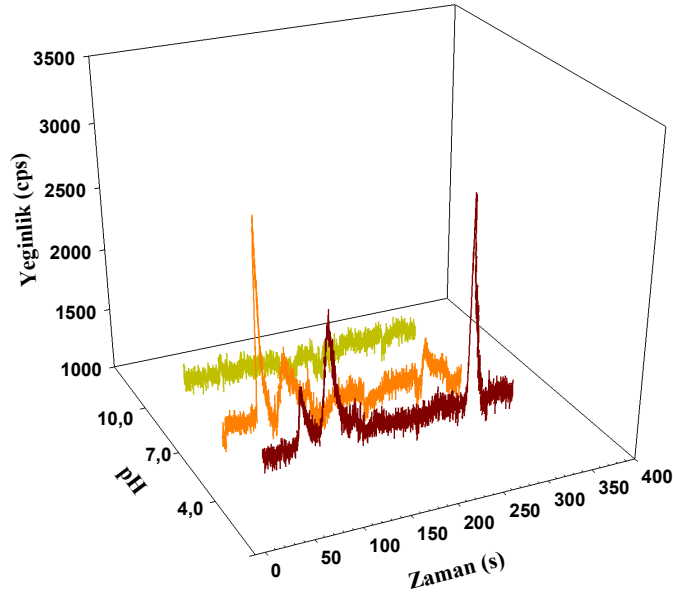


Şekil 8.16. ZrO₂-agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonu (Ekstraksiyon koşulları; ekstraksiyon süresi: 60 dk, çözelti hacmi: 15,0 mL, selenyum derişimi: 20,0 µg/L, karıştırma hızı: 700 rpm, Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 30 dk, desorpsiyon hacmi: 150 µL, eluent derişimi: 50 mM sitrat)

nZVI-CeO₂-agaroz ve nZVI-ZrO₂-agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonu sırasıyla Şekil 8.17 ve 8.18’de verilmektedir. Nötral pH’larda SeCys oldukça iyi ekstrakte edilirken Se(IV) ve Se(VI) için en uygun pH 4,0’tür. Bulgular nZVI-agaroz fiberleriyle benzerlikler göstermektedir. SeCys ekstraksiyonunun yüzeydeki nZVI parçacıkları ile gerçekleştiği Se(IV) ve Se(VI) ekstraksiyonlarında her iki parçacık türünün etkin olduğu söylenebilir. nZVI-ZrO₂-agaroz fiberleriyle elde edilen piklerin daha büyük alanlara sahip olmaları sonraki sorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere seçilmelerinde en büyük etkindir.



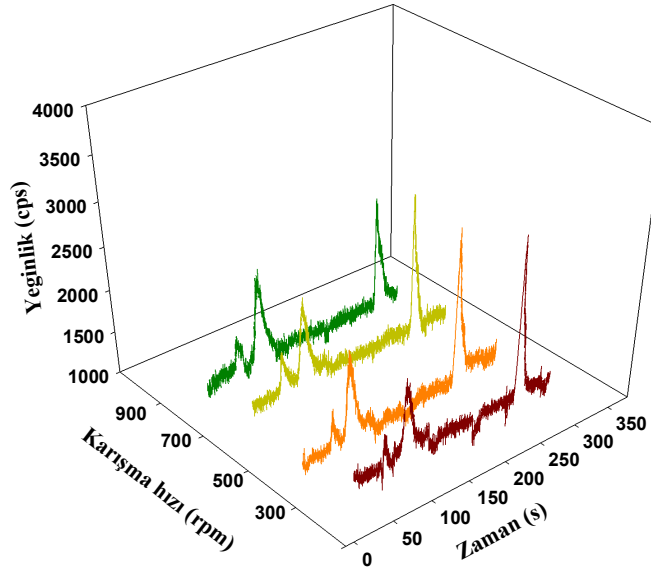
Şekil 8.17. nZVI-CeO₂-agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonu (Ekstraksiyon koşulları; ekstraksiyon süresi: 60 dk, çözelti hacmi: 15,0 mL, selenyum derişimi: 20,0 µg/L, karıştıırma hızı: 700 rpm, Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 30 dk, desorpsiyon hacmi: 150 µL, eluent derişimi: 50 mM sitrat)



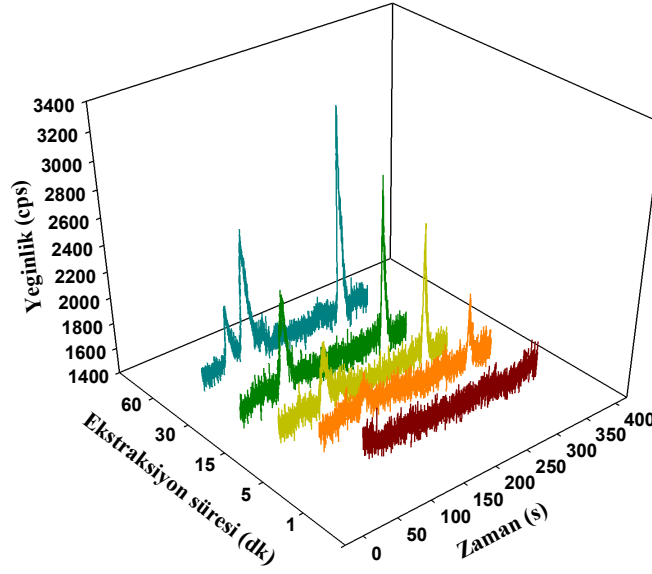
Şekil 8.18. nZVI-ZrO₂-agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonu (Ekstraksiyon koşulları; ekstraksiyon süresi: 60 dk, çözelti hacmi: 15,0 mL, selenyum derişimi: 20,0 µg/L, karıştıırma hızı: 700 rpm, Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 30 dk, desorpsiyon hacmi: 150 µL, eluent derişimi: 50 mM sitrat)

8.2.3. Karıştırma hızı ve süresinin selenyum türlerinin ekstraksiyonuna etkisi

Çözeltinin karıştırma hızının nZVI-ZrO₂-agaroz fiberler ile selenyum ekstraksiyonuna etkisi 300, 500, 700 ve 900 rpm’de denenmiştir. Karıştırma hızının artışıyla ekstrakte edilen selenyum miktarlarının da arttığı gözlenmekle birlikte, bu parametrenin arsenik ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında olduğu kadar önemli olmadığı gözlenmiştir (Şekil 8.19) ve 700 rpm sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir. Fiberle çözelti etkileşim süresinin ekstrakte edilen selenyum için oldukça önemli olduğu Şekil 8.20’de görülmektedir. 1, 5, 15, 30 ve 60 dk ekstraksiyon süreleri denenmiş ve 60 dk’da en yüksek ekstraksiyona ulaşılmıştır. Eğilim, uzun ekstraksiyon sürelerinin ekstrakte edilecek analit miktarını artıracığı yönünde olsa, daha uzun ekstraksiyon süreleri, pratik olmayacağı için denenmemiştir. Ekstraksiyonun uzun sürelerde dengeye ulaşmasının nedeni, agaroz matriksinin içine gömülü fonksiyonel nanoparçacıkların çözeltideki selenyum türleriyle etkileşime girebilmesinin difüzyon ile sınırlı olmasıdır.



Şekil 8.19. Karıştırma hızının selenyum ekstraksiyonuna etkisi (Ekstraksiyon koşulları; çözelti pH: 4,0, çözelti hacmi: 15,0 mL, selenyum derişimi: 20,0 µg/L. Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 30 dk, desorpsiyon hacmi: 150 µL, eluent derişimi: 50 mM sitrat)

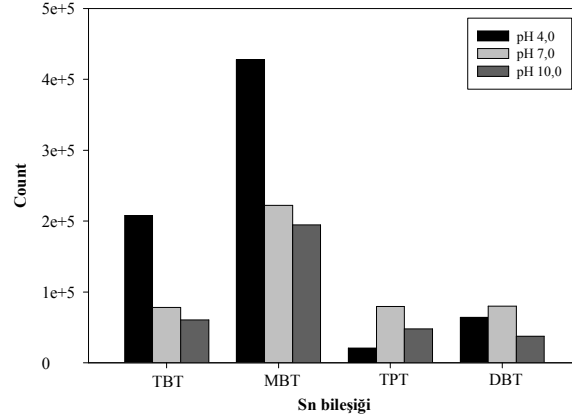


Şekil 8.20. Ekstraksiyon süresinin selenyum ekstraksiyonuna etkisi (Ekstraksiyon koşulları; çözelti pH: 4,0, çözelti hacmi: 15,0 mL, selenyum derişimi: 20,0 µg/L. Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi: 30 dk, desorpsiyon hacmi: 150 µL, eluent derişimi: 50 mM sitrat)

8.3. SPME ile organokalay ekstraksiyonu

nZVI-agaroz fiberleriyle tributilkalay (TBT), monobutilkalay (MBT), tripropilkalay (TPT) ve dibutilkalay (DBT) ekstraksiyonları temsili olarak seçilen nötral, asidik ve bazik pH'larda denenmiştir. Ekstraksiyon, arsenik ve organoarsenik bileşikleri için nZVI-agaroz fiberleriyle yapılan optimizasyon çalışmalarından elde edilen bilgilerin ışığında gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon koşulları, çözelti hacmi 15,0 mL, karıştırma hızı 700 rpm, ekstraksiyon süresi 60 dk ve organo kalay derişimi 250,0 µg/L Sn olarak uygulanmıştır. Desorpsiyon için fiberler 30 dk boyunca 150 µL 0,50 M NaOH çözeltisi içinde bekletilmiştir. Desorbe edilen kalay derişimi, çözeltinin HNO₃ ile asitlendirilerek 1,0 mL'ye seyreltilmesinden sonra ICP-MS ile belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 8.21'de gösterilmektedir. Çalışılan dört organokalay bileşiği için de fiberlerin kullanılabileceği bilgisinin yanı sıra özellikle TBT ve MBT için pH 4,0'te ekstraksiyonun diğer pH'lara göre çok daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Sonuçlar, TBT bileşiğinin en zehirli organokalay türü olduğu

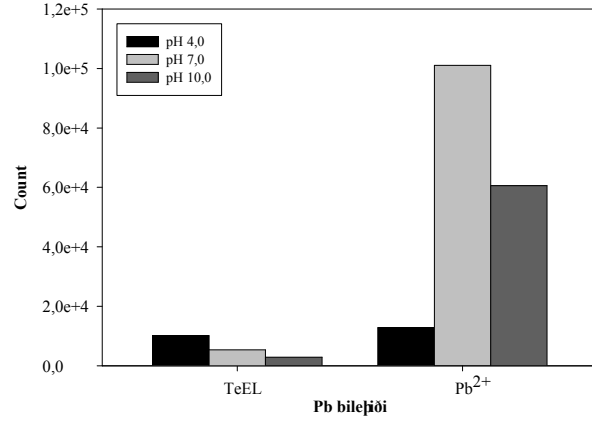
düşünüldüğünde oldukça anlamlı görünmektedir. Kullanılan ekstraksiyon metodunun diğer avantajı, desorbe edilen analitlerin örnekleme yapıldıktan sonra herhangi bir türevlendirme aşamasına gerek olmadan belirlenmesidir. Literatürde genellikle organokalay bileşikleri daha uçucu olan bileşiklerine dönüştürülmekte ve ticari fiberler ile gaz fazından ekstrakte edildikten sonra GC-MS ile tayin edilmektedir. Bu, hem zaman açısından dezavantajlı, hem de zehirli türevlendirici maddelerin kullanımını gerektirdiğinden oldukça tehlikelidir.



Şekil 8.21. Organokalay türlerinin nZVI-agaroz ile çeşitli pH'larda ekstraksiyonu

8.4. SPME ile kurşun ekstraksiyonu

nZVI-agaroz fiberleriyle Pb^{+2} ve tetraetilkurşun (TeEL) ekstraksiyonu pH 4,0, 7,0, ve 10,0'da denenmiştir. Ekstraksiyon, organokalay çalışmalarında kullanılan deney koşullarında, çözelti hacmi 15,0 mL, karıştırma hızı 700 rpm, ekstraksiyon süresi 60 dk, Pb^{2+} ya da TeEL derişimi 250,0 $\mu\text{g/L}$ Pb olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon için fiberler 30 dk boyunca 150 μL 0,50 M NaOH çözeltisi içinde bekletilmiştir. Desorbe edilen kurşun derişimi, çözeltinin HNO_3 ile asitlendirilerek 1,0 mL'ye seyreltilmesinden sonra ICP-MS ile belirlenmiştir. Şekil 8.22'de verilen sonuçlar, hazırlanan SPME fiberlerinin inorganik kurşun ekstraksiyonunda etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 8.22. Pb ve TeEL'in nZVI-agaroz ile çeşitli pH'larda ekstraksiyonu

BÖLÜM 9

TARTIŞMA VE SONUÇ

İlk olarak belirtilmesi gereken Proje kapsamında planlanan hedeflere ulaşılmış olduğudur. Öneride de ayrıntılarıyla açıklandığı şekilde, Proje, katı faz ekstraksiyon (SPE) ve katı faz mikroekstraksiyon (SPME) sorbentlerinin geliştirilmesi anlamında iki ana koldan ilerlemiştir. SPE kısmında, silika yüzeyinin işlevselleştirilmesi ile elde edilen fonksiyonel malzemeler, çeşitli sentez metotlarıyla hazırlanan nanoparçacıklar ve nanoparçacık immobilizasyonu ile elde edilmiş farklı sorbentler geliştirilmiştir. Proje süresince geliştirilen SPE sorbentleri, inorganik selenyum/organoselenyum, inorganik arsenik/organoarsenik ve vanadyum (IV)/(V) türlemesinde kullanılmış ve oldukça ümit verici sonuçlar elde edilmiştir.

Silika yüzeyinin işlevselleştirilmesi ile elde edilen sorbentler; (SH)silika, (NH₂)silika, her iki fonksiyonel grubun birlikte bağlandığı bifonksiyonel (NH₂+SH)silika ve bifonksiyonel silika sentezine alternatif (SH)silika ve (NH₂)silikanın yarı yarıya mekanik olarak karıştırılmasıyla elde edilen karışım sorbent (SH)silika+(NH₂)silika olarak sıralanabilir. Sorbent karakterizasyonunda kullanılan metotlardan elementel analiz sonuçları, silika yüzeyine %1 ile %4 oranları arasında değişen miktarlarda kükürt ya da azot bağlandığını göstermektedir. Sorbentlerin termal analiz grafikleri, yüzeydeki organik fonksiyonel grupların 260 °C'den sonra yanmaya başlayarak bozunduğunu göstermektedir. Sorbent yüzeyinden alınan katı hal NMR sonuçları, fonksiyonel gruba sahip organosilan bileşiklerinin yüzeye daha çok tek siloksan bağı ile bağlandıklarını desteklemektedir. Elde edilen sorbentlerin detaylı karakterizasyon işlemleri sonrasında türleme amaçlı kullanımları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

As(III) sorpsiyonunda merkaptto, As(V) sorpsiyonunda ise amino gruplarının etkili olduğu görülmüştür. Yapılan ayrıntılı pH taraması, (NH₂)silikanın sadece As(V)'i tuttuğu, bunu da sadece çözelti pH'sı 3,0 iken gerçekleştirdiğini göstermiştir. (SH)silikanın en yüksek As(III) sorpsiyonunu pH 1,0 ve 9,0'da gösterdiği bulunmuştur. Öte yandan her iki işlevsel grubu birlikte içeren (NH₂+SH)silikanın, sadece merkaptto ile işlevselleştirilen silikaya

nazaran geniş bir pH aralığında As(III) sorpsiyonu gösterdiği, As(V)'e olan sorpsiyon davranışının ise (NH₂)silikaya benzediği belirlenmiştir. Modifiye silika sorbentlerin oldukça önemli bir türleme özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrı ayrı işlevselleştirilen tek fonksiyonel gruplu silika kullanılarak As(III)/As(V) türlemesi yapılabildiği gibi, türlemenin (NH₂+SH)silika kullanılarak sadece pH değişimiyle de yapılabileceği görülmüştür. Optimizasyon çalışmalarında, 50,0 mg sorbent ve 30 dk çalkalama süresinin tüm sorbent ve arsenik türleri için ortak kullanılabilir koşullar olduğu belirlenmiştir. As(V) sorpsiyonunda çalkalama süresinin uzaması ve sorbent miktarının artması ile görülen azalma, tampon çözelti kullanımı ile giderilmiştir. Düşük sorpsiyona, amino gruplarının protonlanarak çözelti pH'sını değiştirmesinin neden olduğu bulunmuştur. Çözelti sıcaklığının sorpsiyona etkisinin araştırılması sırasında As(III) sorpsiyonunun çözelti sıcaklığından bağımsız olduğu, buna karşın sıcaklık artışıyla birlikte (NH₂)silika ve (NH₂)silika+(SH)silika ile gerçekleştirilen As(V) sorpsiyonunda düşme olduğu gözlenmiştir. Bu bulgunun türleme amaçlı kullanılabilirliği öngörülmüş ve bu öngörü yapılan çalışmalarla desteklenmiştir. Sorbentlerin tekrar kullanılabilirlikleri araştırılmış, kullanılan eluente bağlı olarak değişkenlik gösterdiği bulunmuştur. As(III) ve As(V)'i desorbe etmekte 0,50 M'lık NaOH çözeltisinin oldukça etkili olduğu fakat sorbent yüzeyindeki siloksan bağlarını kırarak işlevsel grupların yüzeyden sıyrılmasına sebep olduğu anlaşılmıştır. 0,50 M NaOH ya da 2,0 M HCl içinde hazırlanan 0,050 M KIO₃ çözeltileriyle muamele edilen sorbentlerin tekrar kullanılmadığı gösterilmiştir. Bunun yerine 0,50 M HNO₃ ya da L-Cysteine ile yapılan desorpsiyon işlemlerinin ardından sorbentlerin en az 5 kez daha sorpsiyon için kullanılabilirliği görülmüştür. Arsenik sorpsiyonu için geliştirilen metodun geçerliliği çeşitli su numunelerine eklenen arseniğin geri kazanımı ve standart referans madde analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar geri kazanımın %85 ile %105 arasında değiştiğini göstermektedir.

Yukarıda anılan silika bazlı sorbentlerle Se(IV)/Se(VI) türleme çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Arsenik gibi çeşitli oksiyonlara sahip olan selenyumun türlemesi de bu sorbentlerle yapılmış, ancak sonuçlar pek çok açıdan arsenikten farklılık göstermiştir. Amino-gruplarıyla modifiye edilen silikanın pH 2,0 ve 3,0'da Se(VI)'ya seçici davrandığı bulunurken, merkapto- ile modifiye edilen silikanın asidik bölgelerden pH 4.0'a kadar geniş bir aralıkta Se(VI)'yı tuttuğu belirlenmiştir. Çift fonksiyonlu silika ise her iki sorbentin de iyi özelliklerine sahiptir; sadece Se(IV)'ün veya Se(IV) ve Se(VI)'nın birlikte sorpsiyonunda kullanılabilir. Asidik pH'lar (<1,0) sadece Se(IV) sorpsiyonu için uygundur; Se(VI) sorpsiyonu gözlenmemektedir. Diğer yandan, çözelti pH'sı 2,0 veya 3,0'a ayarlandığında

Se(IV) ve Se(VI) birlikte tutulabilir. Selenyum türlerinin sorbent yüzeyinden desorpsiyonu iki farklı eluent ile gerçekleştirilmiştir; Se(IV) için 1 M HCl içinde hazırlanmış % 0,2 (m/v) KIO₃, Se(VI) içinse 2.0 M HCl kullanılmıştır. Önerilen sorbentlerin yetkinliği, şişelenmiş içme suyu ve musluk suyuna katım/geri kazanım testleriyle gösterilmiş, geri kazanım yüzdelерinin Se(IV) için $82,2 \pm 7,1$ ve $109,4 \pm 3,6$ arasında değiştiği bulunmuştur. Se(VI) için en iyi performansı, sadece amino- ve sadece merkapto- gruplarıyla modifiye edilmiş silikaların (1:1) mekanik karışımıyla elde edilen sorbent göstermiş, geri kazanım yüzdeleri, katılanmış şişeli içme suyu ve musluk suyu için sırasıyla $87,1 \pm 3,6$ ve $74,5 \pm 6,6$ olarak belirlenmiştir.

Vanadyum türlerinin sorpsiyonu için de denenen bu sorbentler V(IV)/V(V) türlemesi için mutlaka amino gruplarına ihtiyaç olduğunu göstermiştir.

SPE sorbentlerinin ikinci kolunu sıfır değerlikli demir (ZVI) ile modifiye edilmiş ticari reçineler oluşturmaktadır. Kuvvetli anyon değiştirici reçine yüzeyine yapılan demir yüklemesi ardından reçine yüzeyinde yapılan indirgeme işlemi ile elde edilen sorbentlerin As(III) ve As(V) sorpsiyonu için kullanılabileceği görülmüştür. Anılan sorbentle yapılan sorpsiyon çalışmaları sonucunda bu sorbentin türleme amaçlı kullanılabilmesi için modifiye edilmemiş sorbentle birlikte kullanılması gerektiği bulunmuştur. Ticari anyon değiştirici reçine sadece As(V) sorpsiyonu gösterirken ZVI ile işlevselleştirilmiş reçine hem As(III) hem de As(V)'i alıkoymaktadır. Özellikle arsenik türünün bilinmediği sularda türe göre ayarlama yapılmasına ihtiyaç duyulmaması ya da oksitleme gibi çeşitli ön işlemler gerektirmemesi geliştirilen bu sorbentlerin en önemli avantajıdır. Metodun çeşitli su numunelerine uygulanmasıyla bu sorbentlerin deniz suyu gibi ağır matrikse sahip örnekler haricinde arsenik giderilmesi için oldukça etkili olabileceği belirtilebilir.

Diğer bir katı faz ekstraksiyon sorbent adayı serya ve zirkonya nanoparçacıklarıdır. Ticari serya ve zirkonya ile yapılan Se(IV)/Se(VI) çalışmaları bu parçacıkların selenyum türlemesi için oldukça etkili olabileceklerini göstermiş ve anılan parçacıkların hidrotermal ve sol-jel metotlarıyla sentezi gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri sentez yöntemine göre sorbent morfolojisinin değiştini göstermektedir. Sentezlenen serya ve zirkonyanın sorpsiyon performansı ticari olanların performansı ile kıyaslandığında selenyum sorpsiyonu açısından önemli fark gözlenmemiştir. Öte yandan, ticari CeO₂'nin yapısı mikrometre ölçüsünde gül yaprakları şeklindedir. Bu, fiber yüzeylerinin oldukça pürüzlü görünmesine sebep olmaktadır. Özellikle hidrotermal yöntemle sentezlenen parçacıkların nano boyutta ve küresel yapıda olmasının, SPME fiber kaplamalarının daha homojen olmasına yol açacağı tahmin

edilmektedir. ZrO_2 ve CeO_2 ile gerçekleştirilen deneyler, Se(IV) ve Se(VI) için en yüksek sorpsiyonun her iki sorbent için de pH 2,0'de elde edildiğini göstermiştir. Çözelti pH'sı 8,0 iken Se(IV) hala yüksek oranda tutulurken, Se(VI) iki sorbent tarafından da tutulmamaktadır. Sonuçlar her iki sorbentle de selenyum türlemesi yapılabileceğini göstermektedir. Optimizasyon çalışmaları, CeO_2 ile 1 dk gibi kısa bir sürede maksimum sorpsiyona ulaşıldığını, ZrO_2 ile sorpsiyonda ise hem sorbent miktarı hem de sorpsiyon süresinde farklılıklar olduğuna işaret etmektedir. ZrO_2 ile ilgili sorpsiyon çalışmalarına devam edilecektir.

Serya ve zirkonya nanoparçacıklarının inorganik selenyum türleri için umut verici sonuçlar vermesi, bu sorbentlerin organoselenyum türlerinin sorpsiyonu için de uygun olabileceğini düşündürmüştür. Ancak, ZrO_2 'nin organometallerin sorpsiyonu için uygun olmadığı belirlenmiştir. Arsenik çalışmalarında da kullanılan sıfır değerlikli demir nanoparçacıkları ise Se(IV), Se(VI) ve SeCys için yüksek sorpsiyon göstermektedir. Bulgular, ZrO_2 ve nZVI'nin her ikisinin kullanımıyla iki ayrı pH'ta çalışılarak inorganik ve organometalik selenyum türlemesi yapılabileceği yönündedir. Şöyle ki, Se(VI), Se(IV), SeMet ve SeCys içeren çözelti pH'sı 2,0 iken ZrO_2 ile Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyonu gerçekleşmekte, pH 8,0'de ise sadece Se(IV) tutulmaktadır. Çözelti pH'sı 4,0 veya 8,0'a ayarlandığında ise nZVI ile SeCys, Se(IV) ve Se(VI) sorpsiyonu gerçekleşmektedir. Süzüntüde kalan SeMet doğrudan tayin edilebilir. Serya ve zirkonya nanoparçacıkları ile geliştirilen metotların validasyonu çeşitli su numunelerine eklenen selenyumun sorpsiyon/desorpsiyon deneyleri ile yapılmıştır. Sonuçlar, Se(IV) sorpsiyonunun oldukça iyi, Se(VI) sorpsiyonunun ise şişelenmiş su gibi yumuşak sayılabilecek matrisli numunelerde bile düşük olduğunu göstermektedir. Bu, gerçek su numunelerindeki yarışlı sorpsiyonu veya Se(VI) iyonlarının su içindeki kararlılığının yeterli olmadığını akla getirmektedir. Ancak, karşılaşılan bu sorun Se(VI)'nın Se(IV)'e indirgenmesi ile çözülmüştür. Sudaki Se(IV) doğrudan, toplam selenyum ise Se(VI) Se(IV)'e indirgendikten sonra belirlenmiş, aradaki farktan Se(VI) derişimi hesaplanmıştır. Sonuçlar, 10,0 $\mu\text{g/L}$ selenyum eklenmiş sular için geri kazanım değerlerinin %91 ile %97, 100,0 $\mu\text{g/L}$ selenyum eklenmiş sular için ise %97 ile %113 arasında değiştiğini göstermektedir.

Katı faz mikro ekstraksiyon fiber kaplamaları da sol-jel yöntemiyle elde edilen kaplamalar ve nanoparçacık immobilize edilerek elde edilen kaplamalar olmak üzere iki ayrı koldan ilerlemiştir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen fiber kaplamalarındaki kalınlık kontrolü amino gruplarıyla işlevselleştirilmiş silika fiberlerin dip coater ile kaplanmasıyla sağlanmıştır.

Dip coater cihazı ile kaplama kalınlığı kontrol edilebildiği için, bu fiberlerle alınan sonuçların standart sapma değerlerinin daha kabul edilebilir olması beklenmektedir. Aynı zamanda yüzeyin pürüzlülüğü de fiberin dip coater'dan daldırma/çekilme hızıyla kontrol edilebilmektedir. Bu alanda edinilen deneyimin yeni kaplama çalışmalarında da faydalı olacağı değerlendirilmektedir.

Nanoparçacık kaplı fiberler elektrodokuma ve kapiler kalıplama yöntemiyle de hazırlanmıştır. Çalışmanın amacına göre her iki yöntemin de faydalı olacağı öngörülmektedir. Elektrodokuma yöntemiyle elde edilen nanofiber kaplı SPME fiber adayları kaplamalar oldukça ince olmakla birlikte, nanofiber yüzeyin tamamının analit ile temas edebilecek olması, kısa sürede ekstraksiyon(desorpsiyon becerisi gösterecekleri konusunda umut vaat etmektedir. Bu fiberler ile kaplama çalışmalarına devam edilmektedir. Kapiler kalıplama yöntemi sentezlenen pek çok nanoparçacığı fiberlere kaplamak için kullanılabilir oldukça basit bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Bu yöntemin en önemli avantajı fiber kaplamanın kalıp içinde gerçekleştirilmesi nedeniyle tekrarlanabilir kaplama kalınlıklarının kolaylıkla elde edilmesidir. Sol-jel yönteminde kaplama, jelleşme, kurutma basamakları oldukça uzun sürmekte, istenen kalınlığa ulaşılan dek defalarca tekrar yapılmaktadır. Bazı durumlarda istenen kaplama kalınlığına ulaşılan kadar birkaç gün geçmektedir. Kalıplama yönteminde ise hazırlanan nanoparçacıklar agaroz çözeltilerinde birkaç dakika içinde sertleştirilmekte ve kısa sürede kurutulup kullanılabilir hale getirilmektedir. Ayrıca çeşitli çaplarda kapiler borular kullanılarak istenen kaplama kalınlığı elde edilebilmektedir. Sıralanan avantajları yanında bu fiber kaplamalarının bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin, agaroz içine immobilize edilen işlevsel nanoparçacıklar ile analit arasındaki etkileşimin dengeye ulaşması uzun zaman gerektirmektedir. Sulu çözeltilere daldırılan fiberlerin kaplama kalınlığı agaroz matriksinin şişmesiyle artmaktadır. Sonuç olarak, avantaj ve dezavantajları birlikte düşünüldüğünde, hazırlanan SPME fiber kaplamalarının analitik açıdan oldukça doyurucu performans gösterdiği söylenebilir.

Projede ilk olarak amino gruplarıyla işlevselleştirilmiş silika SPME fiberleri geliştirilmiştir. Amino gruplarının As(V)'e duyarlı olduğu Projenin SPE kısmından da bilinmektedir. Çalışmalar bu fiberlerin bahsedilen organoarsenik türlerini de ekstrakte edebildiğini göstermektedir. Fiber ile yapılan ekstraksiyon sonrasında arsenik bileşiklerini HPLC'de anyon değiştirici kolon kullanılarak türlerine ayrılmış ve HGAAS ile tayin edilmişlerdir. Her bir arsenik türünün hidrür oluşturma becerisi incelenmiş ve çalışma koşulları optimize edilmiştir. Kesikli çalışmalarda DMA ve MMA için %2 HCl içerecek

şekilde asitlendirmenin ve As(III) ve As(V) için ise 1% L-Cysteine ve 1% HCl içeriğinin optimum sinyal eldesi için gerekli olduğu bulunmuştur. Amino işlevselleştirilmiş fiberlerle yapılan deneylerde iyon şiddetinin artışıyla arsenik ekstraksiyonunun azaldığı görülmektedir. Optimizasyon çalışmalarında ekstraksiyon süresi olarak 60 dk seçilmiştir. Çözelti pH'sının ekstraksiyona etkisi incelenmiş, As(V) ve MMA için asidik pH'ların daha uygun olduğu, DMA ekstraksiyonunun ise pH'dan fazla etkilenmediği belirlenmiştir.

Kapiler kalıplama yöntemiyle elde edilen nZVI-agaroz kaplamaları As(III), DMA, MMA ve As(V) ekstraksiyonu için kullanılmıştır. HPLC ve ICP-MS cihazları gerçek zamanlı birleştirilmiş ve kromatografik koşullar optimize edilmiştir. Dört arsenik türünün ayrılması için en uygun eluentin amonyum karbonat olduğuna karar verilmiş ve kromatografik ayırım pH'sı 8,50'e ayarlanmış $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltileriyle 10 mM-30 mM arasında gradient uygulanarak elde edilmiştir. Optimizasyon parametreleri As(III) için en uygun ekstraksiyon pH'sının 7,0, As(V), DMA ve MMA için ise 4,0 olduğunu göstermektedir. Bulgular ilgili kısımda ayrıntılı olarak tartışılmış ve fiberlerle gerçekleşen arsenik ekstraksiyonunun elektrostatik etkileşime dayandığı saptanmıştır. Diğer bir optimizasyon parametresi olan ekstraksiyon süresinin belirlenmesi çalışmalarında elde edilen sonuçlar, çalışılan tüm arsenik türleri için 60 dk gibi uzun sayılabilecek ekstraksiyon süresinde bile denge oluşmadığını, ancak daha uzun ekstraksiyon sürelerinin pratik olmaması nedeniyle 60 dk ekstraksiyon süresinin yeterli olduğunu göstermektedir. İyon şiddetinin ekstrakte edilen analit miktarında genel olarak iyileştirici etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Geliştirilen fiberlerle yapılan gerçek numunelerdeki arsenik tayini, çeşme ve şişelenmiş sularda bu yöntemin kolaylıkla ve güvenle kullanılabileceğini göstermiştir. İYTE çeşme suyunda 0,99 ($\pm 0,14$) $\mu\text{g/L}$ As(V), şişelenmiş içme suyunda da 1,57 ($\pm 0,14$) $\mu\text{g/L}$ As(V) olduğu belirlenmiştir. Standart referans maddenin (SRM-1643e) geliştirilen yöntemle analiz edilmesi sonucunda bulunan 59,00 ($\pm 1,23$) $\mu\text{g/L}$ As(V) değeri, sertifika değeriyle (60,0 $\mu\text{g/L}$ As) ile oldukça iyi bir korelasyon göstermiştir. Ayrıca, Proje önerisinde de belirtildiği gibi, arsenik bileşiklerinin bir çoğunun zehirli olduğu bilinmekle birlikte zehirlilik derecesi doğrudan bulunduğu formla ilişkilidir. Bu nedenle, arseniğin toplam derişiminden ziyade her bir formunun derişiminin ayrı ayrı belirlenmesi numunenin daha gerçekçi değerlendirilmesini sağlayacaktır. Bu bağlamda, Proje kapsamında geliştirilen fiberler ve uygulanan yöntemin önemi ortaya çıkmaktadır. Örneğin, jeotermal su örneklerinin analizi sırasında, yeraltı sularındaki anaerobik koşullardan dolayı akışkan içindeki arseniğin iki farklı inorganik formda, As(III) ve As(V) şeklinde bulunduğu belirlenmiştir. Oysa, yüzey suları gibi aerobik ortamlarda baskın form As(V)'tir. Ayrıca bu

sularda üçüncü bir arsenik türüne daha rastlanmıştır. Jeotermal akışkanın yüksek oranda kükürt içermesi bu bileşiğin büyük olasılıkla tiyoarsenat olduğunu akla getirmektedir.

Kapiler kalıplama yöntemiyle elde edilen fiberlerle Se(IV), Se(VI) ve SeCys ekstraksiyonları CeO₂-agaroz, ZrO₂-agaroz, nZVI-agaroz, nZVI-CeO₂-agaroz, nZVI-ZrO₂-agaroz ve sadece agaroz fiberleriyle denenmiş ve pH'ya bağlı olarak oldukça farklı sorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Sadece inorganik selenyumun tayin edileceği numunelerde geliştirilen tüm fiberlerin kullanılabilmesi, SeCys'in de belirleneceği numunelerde ise mutlaka nZVI içeren bir fiber kaplamasına ihtiyaç olduğu anlaşılmaktadır. Anılan fiberlerle çeşitli pH'larda gerçekleştirilen deneyler, ekstraksiyon için en uygun ortamın Se(IV) ve Se(VI) için pH 4,0, SeCys için ise nötrale yakın pH'lar olduğunu göstermektedir. Ekstraksiyon süresi ve karıştırma hızının ekstraksiyon verimine etkisinin incelendiği çalışmalarda, arsenik için bulunan sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Süre olarak 60 dk kullanıldığında bile dengeye ulaşamadığı, ancak sürenin kesin kontrolü ile bu dezavantajın ortadan kaldırılabilmesi saptanmıştır. Gerçek numunelere yapılan selenyum eklemeleri ile elde edilen kromatogramlar, geliştirilen SPME fiberlerinin çeşitli numunelerde selenyum tayinine uygulanabileceği konusunda ümit vericidir.

Organokalay ve kurşun/organokurşun bileşikleriyle yapılan çalışmalarda nZVI-agaroz fiberleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen SPME fiberlerinin özellikle organokalay bileşiklerinin tayininde kullanılabilmesi yönündedir. Proje önerisinde de belirtildiği gibi, Projenin kapsamı oldukça geniştir. Bu bağlamda çeşitli kaplama malzemesi geliştirilmiş ve birçoğu metal ve organometallerin tayini için denenmiştir. Sonuçlar, geliştirilen fiber kaplamalarının özellikle sıvı fazdan doğrudan örnekleme için uygun olduğunu göstermektedir. Bu alandaki bilimsel literatürde, SPME ile metal ve organometal tayinlerinde doğrudan örnekleme ile sıvı kromatografik ayırım çalışmalarına sık rastlanmamaktadır. Ticari fiberler daha çok uçucu organik maddelerin tayinine yönelik çalışmalarda kullanılmaktadır. Söz konusu çalışmalarda fiber ile ekstrakte edilen analitler genellikle gaz kromatografi ile tayin edilmektedir. Uçuculuğu düşük analitler için ise sıklıkla türevlendirme işlemlerine başvurulmaktadır. Ticari SPME fiberlerin sıvı kromatografik çözgenlere dayanıklılık göstermemesi ve daha spesifik kaplamalar gerektirmesi, bu alanda önemli bir bilimsel boşluk oluşmasının en önemli sebepleridir. Bu Proje kapsamında yapılan çalışmaların öncelikle bu alana önemli bir katkıda bulunacağı beklenmektedir.

Proje önerisindeki "Başarı Ölçütleri ve B Planı" altında yazılanları hatırlatmakta yarar görülmektedir.

“Metal ve organometaller doğal sularda, çeşitli gıda numunelerinde ve biyolojik ortamlarda farklı oksidasyon basamakları ve anorganik formlarda bulunur. Çevresel, biyolojik, jeolojik vb. bir çok numunede herhangi bir analitin sadece toplam derişiminin belirlenmesi artık yeterli değildir; hatta bu yanlış yorumlara bile yol açabilir. Bu nedenle, türleme konusundaki analitik metod geliştirme çalışmaları gittikçe önem kazanmaktadır.

Ülkemizde, SPME metodu ile organometal tayinleri konusunda (yurtdışında gerçekleştirilen, arsenobetain tayini ile ilgili bir çalışma dışında) önemli bir eksiklik söz konusudur. Önerilen projede, metal ve organometal türlerinin belirlenmesi için analitik metotlar geliştirilmesi hedeflenmektedir. Ticari SPME fiberleriyle gerçekleştirilecek çalışmaların başarıya ulaşması halinde projenin de başarılı sayılabileceği söylenebilir. Ancak, SPME fiberleri için yeni analitik yüzey malzemesi geliştirildiği takdirde bu çok önemli bir başarı sayılmalıdır.

Bilindiği gibi, bir çok analitik çalışmada, sentetik çözeltilerde, temiz sularda etkin bir şekilde çalışan tayin metotları, gerçek numunelerde yetersiz kalmaktadır. Bu projede geliştirilecek analitik metotlarla gerçek numunelerle de doğru sonuç elde edilmesi önemli bir başarı unsuru olacaktır.

“B Planı” olarak zaman zaman gerçekçi olmayan, zorlama yorumlara başvurulduğu gözlene de, önerilen projenin B Planı'nın, İzmir çevresindeki bir çok noktada adı geçen metallerin anorganik formlarının belirlenmesi olabileceği belirtilebilir.”

Öneride Başarı Ölçütü ve B Planı olarak gösterilen, alıntılanan bölümde de altı çizilen hedeflere ulaşıldığı düşünülmektedir. Şu ana kadar elde edilen sonuçlar, kazanılan deneyim, somut çıktıları ve ileride elde edilmesi beklenen sonuçlarıyla Projenin başarılı olduğu değerlendirilmektedir.

TEŞEKKÜR

Projede geliştirilen sorbentlerin ve fiber kaplamaların karakterizasyonunda kullanılan SEM, BET, TGA, ve XRD sonuçları İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Araştırma Merkezi'ne

Silika bazlı sorbentlerin Katı-hal NMR spektrumları için Prof.Dr. Klaus Albert'e

Dip coater cihazının yapım ve tasarımı için Dr. Erkin Gezin'e

Elektrodokuma yöntemiyle SPME fiber kaplamalar için Doç.Dr. Mustafa M. Demir ve Nesrin Horzum Polat'a

ICP-MS analizleri için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Araştırma Geliştirme Merkezi'ne

SPME çalışmalarını için gerekli fiber optik kablolarını sağlayan HES Kablo'ya

Nanoparçacık sentezlerindeki yorumları için Doç.Dr. Mehtap Eanes'e

Sıfır değerlikli demir çalışmalarındaki desteği için Doç.Dr.Talal Shahwan'a teşekkür edilmektedir.

REFERANSLAR

AHMAD U.K., Yacob A.R., Selvaraju G., A home-made SPME fiber coating for arson analysis, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 12(1), 32-38, (2008).

ALFASSÌ, B.Z., Wai, C.M., *Preconcentration techniques for trace elements*, CRC Press, Florida, (1992).

ALHOOSHANI K., Kim T.Y., Kabir A., Malik A., Sol-gel approach to in situ creation of high pH-resistant surface-bonded organic-inorganic hybrid zirconia coating for capillary microextraction, *J Chromatogr A*, 1062, 1-14, (2005).

ARAKAKI L.N.H., Airoidi C., Ethyleneimine in the synthetic routes of a new silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel, *Polyhedron*, 19, 367-373, (2000).

AUGUSTO F., Carasek E., Silva R.G.C., Rivellino S.R., Batista A.D., Martendal E., New sorbents for extraction and microextraction techniques, *J Chromatogr A*, 1217, 2533-2542, (2010).

AZENHA M., Ornelas M., Silva A.F., Solid-phase microextraction Ni-Ti fibers coated with functionalised silica particles immobilized in a sol-gel matrix, *J Chromatogr A*, 1216, 2302-2306, (2009).

BAGHERI H., Babanezhad E., Khalilian F., A novel sol-gel-based amino-functionalized fiber for headspace solid-phase microextraction of phenol and chlorophenols from environmental samples, *Anal Chim Acta*, 616, 49-55, (2008).

BAGHERI H., Ayazi Z., Babanezhad E., A sol-gel-based amino functionalized fiber for immersed solid-phase microextraction of organophosphorus pesticides from environmental samples, *Microchem J*, 94, 1-6, (2010).

BAIL P., Stuebiger G., Unterweger H., Buchbauer G., Krist S., Characterization of volatile compounds and triacylglycerol profiles of nut oils using SPME-GC-MS and MALDI-TOF-MS, *Eur J Lipid Sci Technol*, 111, 170-182, (2009).

BIANCHI F., Bisceglie F., Careri M., Bernardino S.D., Mangia A., Musci M., Innovative sol-gel coatings for solid-phase microextraction development of fibers for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons at trace level in water, *J Chromatogr A*, 1196-1197, 15-22, (2008).

BIAZON C.L., Brambilla R., Rigacci A., Pizzolato T.M., Santos J.H.Z., Combining silica-based adsorbents and SPME fibers in the extraction of the volatiles of beer: an exploratory study, *Anal Bioanal Chem*, 394, 549-556, (2009).

BUDZIAK D., Martendal E., Carasek E., Preparation and application of NiTi alloy coated with ZrO₂ as a new fiber for solid-phase microextraction, *J Chromatogr A*, 1164, 18-24, (2007).

BUDZIAK D., Martendal E., Carasek E., Application of an NiTi alloy coated with ZrO₂ solid-phase microextraction fiber for determination of haloanisoles in red wine samples, *Microchim Acta*, 164, 197-202, (2009).

CAO D., Lu J., Liu J., Jiang G., In situ fabrication of nanostructured titania coating on the surface of titanium wire: A new approach for preparation of solid-phase microextraction fiber, *Anal Chim Acta*, 611, 56-61, (2008).

CARPINTEIRO M.I., Rodríguez I., Cela R., Ramil M., Headspace solid-phase microextraction of halogenated toluenes in environmental aqueous samples with polypropylene microporous membranes, *J Chromatogr A*, 1216, 2825-2831, (2009).

CHAVES A.R., Chiericato G., Queiroz M.E.C., Solid-phase microextraction using poly(pyrrole) film and liquid chromatography with UV detection for analysis of antidepressants in plasma samples, *J Chromatogr B*, 877, 587-593, (2009).

CHEN W., Zeng J., Chen J., Huang X., Jiang Y., Wang Y., Chen X., High extraction efficiency for polar aromatic compounds in natural water samples using multiwalled carbon nanotubes/Nafion solid-phase microextraction coating, *J Chromatogr A*, 1216, 9143-9148, (2009).

CHOONG T.S.Y., Chuah T.G., Robiah Y., Koay F.L.G., Azni I., Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination*, 217, 139-166, (2007).

CUI X.Y., Gu Z.Y., Jiang D.Q., Li Y., Wang H.F., Yan X.P., In Situ Hydrothermal Growth of Metal-Organic Framework 199 Films on Stainless Steel Fibers for Solid-Phase Microextraction of Gaseous Benzene Homologues, *Anal Chem*, 8, 9771-9777, (2009).

DAMBIES L., Vincent T., Guibal E., Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives : uptake mechanism and sorption performances, *Water Res*, 36, 3699-3710, (2002).

DIETZ C., Corona T.P., Albarran Y.M., Camara C., SPME for on-line volatile organo-selenium speciation, *J Anal At Spectrom*, 18, 467-473, (2003).

DIETZ C., Sanz J., Camara C., Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques, *J Chromatogr A*, 1103, 183-192, (2006).

DIETZ C., Sanz J., Sanz E., Muñoz-Olivas R., Cámara C., Current perspectives in analyte extraction strategies for tin and arsenic speciation, *J Chromatogr A*, 1153, 114-129, (2007).

DJOZAN D., Mahkam M., Ebrahimi B., preparation and binding study of solid-phase microextraction fiber on the basis of ametryn-imprinted polymer Application to the selective

extraction of persistent triazine herbicides in tap water, rice, maize and onion, *J Chromatogr A*, 1216, 2211-2219, (2009).

EBDON, L., Pitts, L., Cornelis, R., Crews, H., Donard, O.F.X., Quevauviller, P., ed. *Trace element speciation for environment, food and health*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2001).

FARHADI K., Tahmasebi R., Maleki R., Preparation and application of the titania sol-gel coated anodized aluminum fibers for headspace solid phase microextraction of aromatic hydrocarbons from water samples, *Talanta*, 77, 1285-1289, (2009).

FRITZ, J.S., *Analytical Solid-Phase Extraction*, John Wiley & Sons, Danvers, (1999).

GAC M.L., Lespes G., Gautier M.P., Rapid determination of organotin compounds by headspace solid-phase microextraction, *J Chromatogr A*, 999, 123-134, (2003).

GBATU T.P., Sutton K.L., Caruso J.A., Development of new SPME fibers by sol-gel technology for SPME-HPLC determination of organometals, *Anal Chim Acta*, 402, 67-79, (1999).

GOMEZ-ARÍZA J.L., Morales E., Giráldez I., Sánchez-Rhodas D., Velasco A., Sample treatment in chromatography-based speciation of organometallic pollutants, *J Chromatogr A*, 938, 211-224, (2001).

GONZALEZ E.B., Guimaraes A., Alpendurada M.F., Optimisation of a headspace-solid-phase micro-extraction method for simultaneous determination of organometallic compounds of mercury, lead and tin in water by gas chromatography-tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 1216, 5563-5569, (2009).

GUZMAN J., Saucedo I., Navvaro R., Revilla J., Guibal E., Vanadium Interactions with Chitosan: Influence of Polymer Protonation and Metal Speciation, *Langmuir*, 18, 1567-1573, (2002).

HASHEMI P., Shamizadeh M., Badiei A., Poor P.Z., Ghiasvand A.R., Yarahmadi A., Amino ethyl-functionalized nanoporous silica as a novel fiber coating for solid-phase microextraction, *Analytica Chimica Acta*, 646, 1-5, (2009).

HASHEMI P., Shamizadeh M., Badiei A., Ghiasvand A.R., Azizi K., Study of the Essential Oil Composition of Cumin Seeds by an Amino Ethyl-Functionalized Nanoporous SPME Fiber, *Chromatographia*, 70 (7/8), 1147-1151, (2009).

HE J., Liu Z., Dou P., Liu J., Ren L., Chen H.Y., Electrochemically deposited boronate affinity extracting phase for covalent solid phase microextraction of cis-diol biomolecules, *Talanta*, 79, 746-751, (2009).

HUANG K.P., Wang G.R., Huang B.Y., Liu C.Y., Preparation and application of ionic liquid-coated fused-silica capillary fibers for solid-phase microextraction, *Anal Chim Acta*, 645, 42-47, (2009).

HUCK C.W., Bonn G.K., Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction, *J Chromatogr A*, 885, 51-72, (2000).

JIANG R., Zhu F., Luan T., Tong Y., Liu H., Ouyang G., Pawliszyn J., Carbon nanotube-coated solid-phase microextraction metal fiber based on sol-gel technique, *J Chromatogr A*, 1216, 4641-4647, (2009).

JITARU P., Infante H.G., Adams F.C., Simultaneous multi-elemental speciation analysis of organometallic compounds by solid-phase microextraction and multicapillary gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma-time-of-flight-mass spectrometry, *J Anal Atom Spectrom*, 19, 867-875, (2004).

KATAOKA H., Recent developments and applications of microextraction techniques in drug analysis, *Anal Bioanal Chem*, 396, 339-364, (2010).

KAUR V., Malik A.K., Verma N., Applications of solid phase microextraction for the determination of metallic and organometallic species, *J Sep Sci*, 29, 333-345, (2006).

KLOSKOWSKI A., Pilarczyk M., Membrane Solid-Phase Microextractions A New Concept of Sorbent Preparation, *Anal Chem*, 81, 7363-7367, (2009).

KOFUJI K., Qian C.J., Murata Y., Kawashima S., The controlled release of insulin-mimetic metal ions by the multifunction of chitosan, *J Inorg Biochem*, 99(6), 1329-1334, (2005).

KONING S., Janssen H.G., Brinkman U.A., Modern Methods of Sample Preparation for GC Analysis, *J Chromatogr A*, (2009).

KUMAR A., Gaurav, Malik A.K., Tewary D.K., Singh B., A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications, *Anal Chim Acta*, 610, 1-14, (2008).

LAMBROPOULOU D.A., Konstantinou I.K., Albanis T.A., Recent developments in headspace microextraction techniques for the analysis of environmental contaminants in different matrices, *J Chromatogr A*, 1152, 70-96, (2007).

LI M.K.Y., Lei N.Y., Gong C., Yu Y., Lam K.H., Lam M.H.W., Yu H., Lam P.K.S., An organically modified silicate molecularly imprinted solid-phase microextraction device for the determination of polybrominated diphenyl ethers, *Anal Chim Acta*, 633, 197-203, (2009).

LIU W., Hu Y., Zhao J., Xu Y., Guan Y., Physically incorporated extraction phase of solid-phase microextraction by sol-gel technology, *J Chromatogr A*, 1102, 37-43, (2006).

LIU W., Zhang L., Chen S., Duan H., Chen X., Wei Z., Chen G., A method by homemade OH/TSO-PMHS fibre solid-phase microextraction coupling with gas chromatography-mass spectrometry for analysis of antiestrogens in biological matrices, *Anal Chim Acta*, 631, 47-53, (2009).

LORD H., Pawliszyn J., Evolution of solid-phase microextraction technology, *J Chromatogr A*, 885, 153-193, (2000).

MATTAROZZI M., Giannetto M., Secchi A., Bianchi F., Novel coating for solid-phase microextraction: Electropolymerization of a molecular receptor functionalized with 2,2-bithiophene for the determination of environmental pollutants at trace levels, *J Chromatogr A*, 1216, 3725-3730, (2009).

MESTER Z., Pawliszyn J., Electrospray Mass Spectrometry of Trimethyllead and Triethyllead with In-tube Solid Phase Microextraction Sample Introduction, *Rapid Commun Mass Spectrom*, 13, 1999-2003, (1999).

MESTER Z., Sturgeon R., Pawliszyn J., Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation, *Spectrochim Acta B*, 56, 233-260, (2001).

MESTER Z., Sturgeon R., Trace element speciation using solid phase microextraction. *Spectrochim Acta B*, 60, 1243-1269, (2005).

MITRA, S., *Sample preparation techniques in analytical chemistry*, John Willey&Sons, New Jersey, (2003).

MOHAN D., Pittman C.U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, *J. Hazard. Mater.*, 142, 1-53, (2007).

MOLLAHOSSEINI A., Noroozian E., Polyphosphate-doped polypyrrole coated on steel fiber for the solid-phase microextraction of organochlorine pesticides in water, *Anal Chim Acta*, 638, 169-174, (2009).

MUSTEATA M.L., Musteata F.M., Pawliszyn J., Biocompatible Solid-Phase Microextraction Coatings Based on Polyacrylonitrile and Solid-Phase Extraction Phases, *Anal Chem*, 79, 6903-6911, (2007).

NERIN C., Salafranca J., Aznar M., Batlle R., Critical review on recent developments in solventless techniques for extraction of analytes, *Anal Bioanal Chem*, 393,809-833, (2009).

OU Q.R., Whang C.W., Determination of butyltin and octyltin stabilizers in poly(vinyl chloride) products by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with flame-photometric detection, *Anal Bioanal Chem*, 386, 376-381, (2006).

PAWLISZYN, J., *Solid Phase Microextraction. Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York, (1997).

PAWLISZYN, J., *Application of Solid Phase Microextraction*, Royal Society of Chemistry, Carnwall, UK, (1999).

PRASAD B.B., Tiwari K., Singh M., Sharma P.S., Patel A.K., Srivastava S., Molecularly imprinted polymer-based solid-phase microextraction fiber coupled with molecularly imprinted polymer-based sensor for ultratrace analysis of ascorbic acid, *J Chromatogr A*, 1198-1199, 59-66, (2008).

RASTKARI N., Ahmadkhanh R., Yunesian M., Single-walled carbon nanotubes as an effective adsorbent in solid-phase microextraction of low level methyl *tert*-butyl ether, ethyl

tert-butyl ether and methyl *tert*-amyl ether from human urine, *J Chromatogr B*, 877, 1568-1574, (2009).

RISTICEVIC S., Niri V.H., Vuckovic D., Pawliszyn J., Recent developments in solid-phase microextraction, *Anal Bioanal Chem*, 393, 781-795, (2009).

SABARUDIN A., Oshita K., Oshima M., Motomizu S., Synthesis of chitosan resin possessing 3,4-diamino benzoic acid moiety for the collection/concentration of arsenic and selenium in water samples and their measurement by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Anal Chim Acta* 542, 207-215, (2005).

SHEARROW A.M., Bhansali S., Malik A., Ionic liquid-mediated bis[(3-methyldimethoxysilyl)propyl] polypropylene oxide-based polar sol-gel coatings for capillary microextraction, *J Chromatogr A*, 1216, 6349-6355, (2009).

SHI Z.G., Chen F., Xing J., Feng Y.Q., Carbon monolith: Preparation, characterization and application as microextraction fiber, *Journal of Chromatography A*, 1216, 5333-5339, (2009).

SILVA R.G.C., Augusto F., Highly porous solid-phase microextraction fiber coating based on poly(ethylene glycol)-modified ormosils synthesized by sol-gel technology, *J Chromatogr A*, 1072, 7-12, (2005).

TAN F., Zhao H., Li X., Quan X., Chen J., Xiang X., Zhang X., Preparation and evaluation of molecularly imprinted solid-phase microextraction fibers for selective extraction of bisphenol A in complex samples, *J Chromatogr A*, 1216, 5647-5654, (2009).

TONG H., Sze N., Thomson B., Nacson S., Pawliszyn J., Solid phase microextraction with matrix assisted laser desorption/ionization introduction to mass spectrometry and ion mobility spectrometry, *Analyst*, 127, 1207-1210, (2002).

TRACEY, S.A., Willsky, G.R., Takeuchi, E.S., ed., *Vanadium Chemistry, Biochemistry, Pharmacology and Practical Application*, CRC Press, Boca Raton, (2007).

URE, A.M., Davidson, C.M., *Chemical speciation in the environment*, Blackwell Science Ltd., UK, (2002).

United States Environmental Protection Agency, USEPA, Doc. EPA 815-P-01-001, (1999).

VUCKOVIC D., Shirey R., Chen Y., Sidisky L., Aurand C., Stenerson K., Pawliszyn J., *In vitro* evaluation of new biocompatible coatings for solid-phase microextraction: Implications for drug analysis and *in vivo* sampling applications, *Anal Chim Acta*, 638, 175-185, (2009).

WANG Z., Xiao C., Wu C., Han H., High-performance polyethylene glycol-coated solid-phase microextraction fibers using sol-gel technology, *J Chromatogr A*, 893, 157-168, (2000).

WU J., Mester Z., Pawliszyn J., Speciation of organoarsenic compounds by polypyrrole-coated capillary in-tube solid phase microextraction coupled with liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry, *Anal Chim Acta*, 424, 211-222, (2000).

XIAO Q., Hu B., He M., Speciation of butyltin compounds in environmental and biological samples using headspace single drop microextraction coupled with gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 1211, 135-141, (2008).

YU J., Dong L., Wu C., Wu L., Xing J., Hydroxyfullerene as a novel coating for solid-phase microextraction fiber with sol-gel technology, *J Chromatogr A*, 978, 37-48, (2002).

YU J., Wu C., Xing J., Development of new solid-phase microextraction fibers by sol-gel technology for the determination of organophosphorus pesticide multiresidues in food, *J Chromatogr A*, 1036, 101-111, (2004).

ZENG Z., Qiu W., Huang Z., Solid-Phase Microextraction Using Fused-Silica Fibers Coated with Sol-Gel-Derived Hydroxy-Crown Ether, *Anal Chem*, 73, 2429-2436, (2001).

ZHANG Z., Yang M.J., Pawliszyn J., Solid-Phase Microextraction, *Anal Chem*, 66 (17), 844-853, (1994).

ZHANG W., Sun Y., Wu C., Xing J., Li J., Polymer-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes as a Novel Sol-Gel Solid-Phase Microextraction Coated Fiber for Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Water Samples with Gas Chromatography-Electron Capture Detection, *Anal Chem*, 81, 2912-2920, (2009).